

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜPERKRİTİK METANOL ORTAMINDA HİNT FISTIĞI (*Jatropha curcas*) YAĞINDAN BİYODİZEL ÜRETİMİ İÇİN KATALİZÖR
GELİŞTİRİLMESİ VE BİYODİZEL VERİMLİLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI

Velid DEMİR

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Danışman

Prof. Dr. Mesut AKGÜN

Mart, 2023

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SÜPERKRİTİK METANOL ORTAMINDA HİNT FISTIĞI (*Jatropha curcas*) YAĞINDAN BİYODİZEL ÜRETİMİ İÇİN KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ VE BİYODİZEL VERİMLİLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Velid DEMİR tarafından hazırlanan tez çalışması 20.03.2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Kimya Mühendisliği Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mesut AKGÜN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mesut AKGÜN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Gülin Selda POZAN SOULU, Üye
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Doç. Dr. Elçin YILMAZ, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Sinan KUTLUAY, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Halit Eren FİGEN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Danışmanım Prof. Dr. Mesut AKGÜN sorumluluğunda tarafımda hazırlanan Süperkritik Metanol Ortamında Hint Fıstığı (*Jatropha curcas*) Yağından Biyodizel Üretimi için Katalizör Geliştirilmesi ve Biyodizel Verimliliğinin Araştırılması başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Velid DEMİR

İmza



Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün FDK-2020-3736 numaralı projesi ile desteklenmiştir. Desteğinden dolayı Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederiz.



Geniş Aileme
ve
Biricik Eşime

TEŞEKKÜR

Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Doktora Programında kabul aldığım yıldan itibaren, ders aşaması ve Doktora tez çalışması süreçleri boyunca, bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendiren, her anımda yardım ve destekleriyle yanımda olan ve beni daima teşvik eden değerli danışman hocam Prof. Dr. Mesut AKGÜN'ün katkılarından dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne de desteklerinden dolayı ayrıca teşekkür ederim. Tezimin her aşamasında, bilgilerini bana açan ve çalışmalarına katkı sağlayan, İstanbul Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi kıymetli hocam Prof. Dr. Gülin Selda POZAN SOYLU ve Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Öğretim Üyesi kıymetli hocam Doç. Dr. Elçin YILMAZ'a saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, sevgi, saygı ve sabırlarıyla ihtiyaç duyduğum her zaman yanımda olan, beni destekleyen sevgili AİLEM, babam Osman SHASHOUG, annem Manal SHASHOUG, kardeşlerime, akrabalarım ve eşimin ailesine en içtenlikle teşekkür ederim.

Yıldız Teknik Üniversitesi, Davutpaşa kampüsünde tanıdığım ilk günden itibaren, hayatımda pozitif etkilerin arttığına şahit olduğum, kaderinde bana yer veren, kalbinin kapılarını bana açan ve doktora tez çalışmaları boyunca desteklerini hiç esirgemeyen kıymetli eşim Rumeysa Belsem DEMİR'e en içten sevgilerimle teşekkür ederim.

Velid DEMİR

İSTANBUL 2023

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	vii
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT	xv
1 GİRİŞ	17
1.1 Literatür Özeti	17
1.2 Hint Fıstığı (<i>Jatropha curcas</i>)	19
1.3 Tezin Amacı	21
1.4 Hipotez	21
2 BİYODİZEL ÜRETİM TEKNİKLERİ	23
2.1 Giriş.....	23
2.2 Homojen katalizörler	24
2.3 Heterojen katalizörler	28
2.4 Enzim Katalizli Transesterifikasyon	34
3 SÜPERKRİTİK AKIŞKAN TEKNOLOJİLERİ	35
3.1 Süperkritik Akışkan.....	35
3.2 Süperkritik Akışkanların Avantajları	37
3.3 Süperkritik Alkol Ortamında Biyodizel Üretimi.....	38
4 DENEYSEL ÇALIŞMALAR	41
4.1 Kullanılan Hammadde ve Malzemeler	41
4.2 Heterojen Katalizörlerin Sentezlenmesi	43
4.3 Katalizör Karakterizasyonu	44
4.4 Süperkritik Metanol Ortamında Katalitik Biyodizel Üretimi için Deney Düzenegi	54
5 SONUÇLAR VE TARTIŞMA	57
5.1 Katalizör kullanmadan biyodizel üretimi	57
5.2 Sentezlenen Katalizörler Kullanılarak Biyodizel Üretimi.....	58
6 SONUÇ VE ÖNERİLER	78
KAYNAKÇA	79
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	89

SİMGE LİSTESİ

F_T	Toplam besleme debisini (mL/dk)
τ	Reaktörde kalma zamanı (reaksiyon süresi, dk)
V_{bosluk}	Dolgulu yatak reaktör boşluk hacmi (mL)
$\rho_{\text{yağ_Lab}}$	Laboratuvar koşullarda yağ yoğunluğu (g/mL)
$\rho_{\text{yağ_scf}}$	Süperkritik koşullarda yağ yoğunluğu (g/mL)
$\rho_{\text{MeOH_Lab}}$	Laboratuvar koşullarında MeOH yoğunluğu (g/mL)
$\rho_{\text{MeOH_scf}}$	Süperkritik koşullarda MeOH yoğunluğu (g/mL)
ρ_{kat}	Katalizör yoğunluğu (g/mL)
γ	Gama
V_{\neq}	Aktivasyon hacmi
θ	Teta
%	Yüzde
°	Derece

KISALTMA LİSTESİ

EASAC	Avrupa Akademileri Bilim Danışma Konseyi
TL	Türk Lirası
ÖTV	Özel Tüketim Vergisi
YAME	Yağ Asidi Metil Esteri
YAAE	Yağ Asidi Alkil Esteri
AME	Asit Metil Ester
MG	Monogliserid
DG	Diğliserid
TG	Trigliserid
FFA	Serbest Yağ Asidi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	Enerji Dağılım Spektroskopisi
FTIR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
XRD	X-Işını Difraksiyonu
BET	Brunauer-Emmett-Teller Yüzey Alanı Analizi
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
PBR	Dolgulu Yataklı Reaktör
PID	Oransal-İntegral-Türevsel Kontrol edici
rpm	Dakikadaki Devir Sayısı
CO ₂	Karbondioksit
THF	Tetrahidrofur
SCF	Süperkritik Akışkan
He	Helyum
Sr	Stronsiyum
La	Lantan
Zn	Çinko
Al	Alüminyum
O	Oksijen
H	Hidrojen
Ca	Kalsiyum

dk	Dakika
MPa	Megapaskal
mL	Mililitre
mm	Millimetre
μm	Mikrometre
g	Gram
cm^3	Santimetre kp
kg	Kilogram
L	Litre
ha	Hektar
m	Metre
cm	Santimetre
T	Sıcaklık
T_c	Kritik Sıcaklık
P	Basınç
P_c	Kritik Basınç
v	Hacim
g	Yoğunluk
m	Kütle

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. Hint fıstığı (<i>Jatropha curcas</i>): (A) Hint fıstığı ağacı, (B) ağacın meyvesi, (C) meyvenin yeşil-kuru halı ve (D) yağ içeren tohumlar.....	20
Şekil 2.1. Trigliseritlerin alkoller ile transesterifikasyon reaksiyonu. R1, R2 ve R3, yağ asitlerinin hidrokarbon zincirlerinin sembolleridir.....	23
Şekil 2.2. Fazla miktarda alkali katalizör ile istenmeyen sabunlaşma reaksiyonu.	25
Şekil 2.3. İstenmeyen yan reaksiyon: su moleküllerinin trigliseritlerle etkileşimi.	25
Şekil 2.4. Trigliseridlerin homojen alkali katalizörlü transesterifikasyon reaksiyonu mekanizması.....	26
Şekil 2.5. Trigliseridin homojen asit katalizli transesterifikasyon mekanizması..	27
Şekil 2.6. CaO ve gliserolün reaksiyonu sonucunda oluşan kalsiyum digliseroksit ve su.....	30
Şekil 2.7. Heterojen alkali katalizörün (CaO) transesterifikasyon reaksiyonu yoluyla mekanizması.....	31
Şekil 2.8. Heterojen katalizör (SO ₄ ²⁻ /TiO ₂) üzerinde transesterifikasyon reaksiyonunun mekanizması.....	33
Şekil 3.1. Saf bir maddenin faz diyagramı.....	35
Şekil 4.1. (A) Etanol (boş)'a ait iyon kromatogramı, (B) Yağ numunesine ait iyon kromatogramı.....	41
Şekil 4.2. Katalizör hazırlama şematik gösterimi.....	43
Şekil 4.3. Katalizör destek ünitesi γ -Al ₂ O ₃ 'in SEM görüntüleri.....	44
Şekil 4.4. SrO/ γ -Al ₂ O ₃ Katalizörün SEM görüntüleri: (A) %2 SrO/ γ -Al ₂ O ₃ , (B) %6 SrO/ γ -Al ₂ O ₃ ve (C) %10 SrO/ γ -Al ₂ O ₃	44
Şekil 4.5. La ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ Katalizörün SEM görüntüleri: (D) %2 La ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ (E) %6 La ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ ve (F) %10 wt La ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	45
Şekil 4.6. ZnO/ γ -Al ₂ O ₃ Katalizörün SEM görüntüleri: (G) %2 ZnO/ γ -Al ₂ O ₃ , (H) %6 ZnO/ γ -Al ₂ O ₃ ve (I) %10 ZnO/ γ -Al ₂ O ₃	45
Şekil 4.7. Katalizör destek ünitesi γ -Al ₂ O ₃ 'in EDS analizi.....	45
Şekil 4.8. SrO/ γ -Al ₂ O ₃ katalizörün EDS görüntü ve analizleri: (A) %2 SrO/ γ -Al ₂ O ₃ , (B) %6 SrO/ γ -Al ₂ O ₃ ve (C) %10 SrO/ γ -Al ₂ O ₃	46
Şekil 4.9. La ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ katalizörün EDS görüntü ve analizleri: (D) %2 La ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ , (E) %6 La ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ ve (F) %10 La ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	47
Şekil 4.10. ZnO/ γ -Al ₂ O ₃ katalizörün EDS görüntü ve analizleri: (G) %2 ZnO/ γ -Al ₂ O ₃ , (H) %6 ZnO/ γ -Al ₂ O ₃ ve (I) %10 ZnO/ γ -Al ₂ O ₃	48
Şekil 4.11. SrO/ γ -Al ₂ O ₃ katalizörlerin FTIR analiz sonuçları.....	49

Şekil 4.12. ZnO/ γ -Al ₂ O ₃ katalizörlerin FTIR analiz sonuçları.	49
Şekil 4.13. La ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ katalizörlerin FTIR analiz sonuçları.	50
Şekil 4.14. Al ₂ O ₃ ve La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ katalizörlerinin FTIR spektrumları.	50
Şekil 4.15. CaO/Al ₂ O ₃ FTIR spektrumu.	51
Şekil 4.16. SrO/ γ -Al ₂ O ₃ katalizörlerin XRD analiz sonuçları.	53
Şekil 4.17. ZnO/ γ -Al ₂ O ₃ katalizörlerin XRD analiz sonuçları.	53
Şekil 4.18. La ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ katalizörlerin XRD analiz sonuçları.	54
Şekil 4.19. Süperkritik metanol ortamında katalitik biyodizel üretimi şematik gösterimi.	55
Şekil 5.1. Katalizör kullanmadan ve γ -Al ₂ O ₃ kullanılması ile YAME verim grafiği.	58
Şekil 5.2. %6 SrO/ γ -Al ₂ O ₃ ve %10 SrO/ γ -Al ₂ O ₃ katalizörleri kullanarak çeşitli yağ/metanol mol oranları ile elde edilen YAME verim grafiği.	60
Şekil 5.3. %10 SrO/ γ -Al ₂ O ₃ katalizörü kullanarak çeşitli reaksiyon sıcaklıkları ile elde edilen YAME verim grafiği.	61
Şekil 5.4. %10 SrO/ γ -Al ₂ O ₃ katalizörü kullanarak çeşitli reaksiyon süreleri ile elde edilen YAME verim grafiği.	62
Şekil 5.5. %10 SrO/ γ -Al ₂ O ₃ katalizörü kullanarak çeşitli reaksiyon basınçları ile elde edilen YAME verim grafiği.	63
Şekil 5.6. Çeşitli basınç değerlerinde (90, 110, 130, 150 ve 170 bar) biyodizel ve gliserin faz ayırımının gösterimi.	64
Şekil 5.7. %6 La ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ ve %10 La ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ katalizörleri kullanarak çeşitli Yağ/metanol mol oranları ile elde edilen YAME grafiği.	65
Şekil 5.8. %10 La ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ katalizörü kullanarak çeşitli reaksiyon sıcaklıkları ile elde edilen YAME grafiği.	66
Şekil 5.9. %10 La ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃ katalizörü kullanarak çeşitli reaksiyon süreleri ile elde edilen YAME grafiği.	67
Şekil 5.10. %6 ZnO/ γ -Al ₂ O ₃ ve %10 ZnO/ γ -Al ₂ O ₃ katalizörü kullanarak çeşitli yağ/metanol mol oranları ile elde edilen YAME grafiği.	69
Şekil 5.11. %10 ZnO/ γ -Al ₂ O ₃ katalizörü kullanarak çeşitli reaksiyon sıcaklıkları ile elde edilen YAME grafiği.	70
Şekil 5.12. %10 ZnO/ γ -Al ₂ O ₃ katalizörü kullanarak çeşitli reaksiyon süreleri ile elde edilen YAME grafiği.	71
Şekil 5.13. YAME veriminin karşılaştırma grafiği.	71
Şekil 5.14. GC-MS ile biyodizel analiz sonuçları: (A) %10 SrO/ γ -Al ₂ O ₃ , (B) %10 ZnO/ γ -Al ₂ O ₃ ve (C) %10 La ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	73
Şekil 5.15. Katalizörlerin aktivasyonu ve yeniden kullanım grafiği.	75
Şekil 5.16. %10 ZnO/ γ -Al ₂ O ₃ aktivitesi. (A) XRD analizi ve (B) FTIR analizi.	76

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1. Türkiye’de biyodizel için yerli tarım ürünleri arz-talep değerleri.	18
Tablo 1.2. Türkiye’deki yağ bitkileri ekim alanları.....	19
Tablo 3.1. Bazı akışkanların kritik özellikleri.	36
Tablo 4.1. GC-MS cihazının analiz parametreleri.	41
Tablo 4.2. Yağ asidi bileşenleri.....	42
Tablo 4.3. BET analizine göre katalizörlerin yüzey alanı.....	51
Tablo 5.1. Deneysel şartlar ve biyodizel verimi: (A) Katalizör kullanmadan ve (B) γ - Al_2O_3	57
Tablo 5.2. Çeşitli yağ/metanol mol oranları ile diğer deneysel şartlar ve biyodizel verimi: (C) %6 SrO/ γ - Al_2O_3 ve (D) %10 SrO/ γ - Al_2O_3	59
Tablo 5.3. Çeşitli reaksiyon sıcaklıkları ile diğer deneysel şartlar ve biyodizel verimi: (E) %10 SrO/ γ - Al_2O_3	60
Tablo 5.4. Çeşitli reaksiyon süreleri ile diğer deneysel şartlar ve biyodizel verimi: (F) %10 SrO/ γ - Al_2O_3	61
Tablo 5.5. Çeşitli reaksiyon basınçları ile diğer deneysel şartlar ve biyodizel verimi: (G) %10 SrO/ γ - Al_2O_3	62
Tablo 5.6. Çeşitli yağ/metanol mol oranları ile diğer deneysel şartlar ve biyodizel verimi: (H) %6 La_2O_3 / γ - Al_2O_3 ve (I) %10 La_2O_3 / γ - Al_2O_3	65
Tablo 5.7. Çeşitli reaksiyon sıcaklıkları ile diğer deneysel şartlar ve biyodizel verimi: (J) %10 La_2O_3 / γ - Al_2O_3	66
Tablo 5.8. Çeşitli reaksiyon süreleri ile diğer deneysel şartlar ve biyodizel verimi: (K) %10 La_2O_3 / γ - Al_2O_3	67
Tablo 5.9. Çeşitli yağ/metanol mol oranları ile diğer deneysel şartlar ve biyodizel verimi: (L) %10 ZnO/ γ - Al_2O_3 ve (M) %10 ZnO/ γ - Al_2O_3	68
Tablo 5.10. Çeşitli reaksiyon sıcaklıkları ile diğer deneysel şartlar ve biyodizel verimi: (N) %10 ZnO/ γ - Al_2O_3	69
Tablo 5.11. Çeşitli reaksiyon süreleri ile diğer deneysel şartlar ve biyodizel verimi: (O) %10 ZnO/ γ - Al_2O_3	70
Tablo 5.12. %10 SrO/ γ - Al_2O_3 , %10 La_2O_3 / γ - Al_2O_3 ve %10 ZnO/ γ - Al_2O_3 katalizörleri ile elde edilen YAME dönüşümleri.....	72
Tablo 5.13. Biyodizel üretimi için farklı hammaddelerle heterojen katalizörlerin karşılaştırılması.	77

Süperkritik Metanol Ortamında Hint Fıstığı (*Jatropha curcas*) Yağından Biyodizel Üretimi için Katalizör Geliştirilmesi ve Biyodizel Verimliliğinin Araştırılması

Velid DEMİR

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Mesut AKGÜN

Dünya enerji tüketiminin hızlı bir şekilde artması, özellikle enerji üretimi açısından kendine yetmeyen ve dışa bağımlı olan ülkelerin bu konuda daha çok araştırma ve kaynak yaratma çabasında olmasını zorunlu kılmaktadır. 1970'li yıllarda petrol darboğazı ve yeni dönemde çevre bilincinin oluşması, petrol kökenli yakıtların rezervlerindeki azalma ile yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelik çalışmaları hızlandırmıştır. Başta nehirlerden sağlanan hidrolik enerji olmak üzere, güneş, rüzgâr, hidrojen, jeotermal ve tarıma dayalı yenilenebilir enerji kaynaklarının Türkiye için önemli olduğu görülmüştür. Yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan biyodizel, motorlarda doğrudan kullanılamayacak kadar viskoz olan bitkisel yağların, metil veya etil esterlerine dönüştürülmüş halidir. Başka bir ifadeyle biyodizel, bitkisel yağlardan, kullanılmış atık kızartma yağlarından, hayvansal yağlardan ve her türlü biyolojik kökenli yağlardan transesterifikasyon reaksiyonu sonucu oluşan yağ asitlerinin mono alkol esteridir. Biyodizel, petrol türevi motorine alternatif olarak dizel motorlarda yakıt olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, hint fıstığı (*Jatropha Curcas*) yağından heterojen katalizör varlığında metanolün süperkritik koşullarında (Tc: 239°C; Pc: 80.84 bar) biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir. Katalizör olarak Alümina destekli Stronsiyum oksit (SrO/ γ -Al₂O₃), Lantan oksit (La₂O₃/ γ -Al₂O₃), ve Çinko oksit (ZnO/ γ -Al₂O₃) katalizörü sentezlenmiş ve elde edilen heterojen katalizörler ile dolgulu yatak reaktörde süperkritik metanol ortamında hint fıstığı yağından biyodizel üretilmiştir. Böylelikle, elde edilen biyodizel'in ester içeriği ve verimi üzerine, reaksiyon koşullarının ve çeşitli içeriklerde üretilen heterojen katalizörün etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak, 1:40 yağ/metanol mol oranı, 300°C reaksiyon sıcaklığı, 90 bar basınç ve 3 dk reaksiyon süresi koşulları altında, ağırlıkça %10 ZnO/ γ -Al₂O₃ kullanarak süperkritik ortamında gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonu sonucunda, %97,49 biyodizel verimi elde edilmiş, en uygun katalizörün ZnO/ γ -Al₂O₃ olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyodizel, Heterojen Katalizör, *Jatropha Curcas*, Süperkritik Metanol

Developing Catalyst for Biodiesel Production from *Jatropha Curcas* Oil, and Investigation of Biodiesel Efficiency in Supercritical Methanol Environment

Velid DEMİR

Department of Chemical Engineering

Doctor of Philosophy Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Mesut AKGÜN

The rapid increase in world energy consumption necessitates that countries that are not self-sufficient and dependent on foreign energy production should make more research and resource creation efforts in this regard. The oil bottleneck in the 1970s and the emergence of environmental awareness in the new era accelerated the studies on new and renewable energy sources with the decrease in the reserves of petroleum-based fuels. It has been seen that renewable energy sources based on solar, wind, hydrogen, geothermal and agriculture, especially hydraulic energy obtained from rivers, are important for Turkey. Biodiesel, one of the new and renewable energy sources, is the form of methyl or ethyl esters of vegetable oils, which are too viscous to be used directly in engines. In other words, biodiesel is the mono alcohol ester of fatty acids formed as a result of trans-esterification reaction from vegetable oils, used waste frying oils, animal fats and all kinds of biological origin oils. Biodiesel is used as a fuel in diesel engines as an alternative to petroleum-derived diesel fuel.

In this study, biodiesel was produced from *Jatropha Curcas* oil in the presence of heterogeneous catalyst under supercritical conditions of methanol (Tc: 239°C; Pc: 80.84 bar). Alumina supported Strontium oxide (SrO/ γ -Al₂O₃), Lanthanum oxide (La₂O₃/ γ -Al₂O₃), and Zinc oxide (ZnO/ γ -Al₂O₃) catalysts were synthesized as catalysts and biodiesel was produced from *Jatropha Curcas* oil in supercritical methanol medium in a packed bed reactor with the obtained heterogeneous catalysts. Thus, the effect of reaction conditions and heterogeneous catalyst produced in various compositions on the ester content and yield of the obtained biodiesel was investigated. As a result, 97.49% biodiesel yield was obtained in the transesterification reaction carried out in supercritical medium using 10w% ZnO/ γ -Al₂O₃ under the conditions of 1:40 oil/methanol molar ratio, 300°C reaction temperature, 90 bar pressure and 3 min reaction time. It was determined that the suitable catalyst was ZnO/ γ -Al₂O₃.

Keywords: Biodiesel, Heterogeneous Catalyst, *Jatropha Curcas*, Supercritical Methanol

1.1 Literatür Özeti

Yıllar boyunca fosil yakıtların kullanımı (kömür, doğal gaz, petrol vb.), endüstrileşme ve ekonomik kalkınma, refahın artması ve temel ihtiyaçların karşılanması için bir zorunluluk olmuştur. İklim değişikliğinin esas sorumlusu olarak kabul edilen çevreye zararlı karbondioksit emisyonları, ham petrol rezervlerinin tükenmesi, endüstriyel enerji talebindeki istikrarlı artış, artan maliyetler ve yüksek nüfus artış hızı nedeniyle, birtakım araştırmacılar piyasanın taleplerini karşılamak için fosil yakıtlara alternatif yakıt kaynaklarına yönelmiştir [1][2][3]. Ayrıca, biyoyakıt (yağ asidi alkil esterleri), jatropha, atık yağlar, camelina sativa [4], aspir [5], ayçiçeği [6], kolza tohumu [7], soya fasulyesi, hint yağı [8], yer fıstığı [9], keten tohumu [10], jojoba [11], hurma [12], kanola [13], pamuk tohumu [14] gibi hammaddelerin mevcudiyetine bağlı olarak fosil yakıtlara bağımlılığı azaltmak için en iyi dizel alternatiflerinden biridir [15]. Hammadde türü ile ilgili olarak, Avrupa Akademileri Bilim Danışma Konseyi (EASAC), biyoyakıtları dört grup altında sınıflandırmıştır. Bunlar, yenilebilir hammaddeler, yenmeyen hammaddeler, mikro algler ve atık yağ kaynaklarıdır [16]. Biyoyakıt, bitkisel ve hayvansal yağların kısa zincirli alkoller (metanol, etanol) ile katalizör varlığında transesterifikasyon yöntemi ile elde edilmektedir [17]. Çeşitli yağ ve lipitlerden biyoyakıt üretimi için dört ana yöntem vardır. Bunlar, baz katalizörlü transesterifikasyon, asit katalizörlü transesterifikasyon, yağın yağ asitlerine dönüştürülmesi sonrası enzimatik katalizör ile biyoyakıtı dönüştürülmesi ve alkol veya alkol/yardımcı çözücü kullanılarak katalitik olmayan transesterifikasyon yöntemidir [18]. Biyodizel, karbondioksit ve diğer emisyonların düşük olması, yüksek parlama noktası, yenilenebilir verimliliği, toksik olmaması, biyolojik olarak parçalanabilirliği ve yanma işlemi sırasında patlayıcı olmayan dumanları nedeniyle güvenli bir yakıt olarak sınıflandırılmıştır [19][20].

1.1.1 Türkiye bitkisel yağ kapasitesi

Biyodizel genellikle yağlı tohumlu bitkilerden üretilmektedir. Bitkisel yağların ve

atıklarının motor yakıtı olarak kullanılabilir duruma gelmesiyle, tarımsal alandaki yağ bitkisi üretiminin artırılması gerekmektedir. Ülkemiz için bu konudaki sayısal değerler Tablo 1.1’de verilmiştir.

Tablo 1.1. Türkiye’de biyodizel için yerli tarım ürünleri arz-talep değerleri [22].

Üretim	Miktar (ton)
Toplam Yurtiçi Üretim (A)	497100
Toplam Talep (B)	1293100
Açık (B-A)	796000
Toplam İthalat	798600

Gelişmekte ve sanayileşmekte olan ve hâlâ bir tarım ülkesi sayılan Türkiye'mizde çeşitli Sanayi yağları üretiminde kapasite olmasına rağmen gıdasal yağların üretimine öncelik verilmektedir. Buna rağmen üretilen gıdasal yağlar ihtiyacı karşılayacak düzeyde değildir. Biyodizelin temel hammaddesini teşkil eden bitkilerin Türkiye'deki üretimi, ekim alanları, yağ oranları ve verimi Tablo 1.2’de sunulmuştur. Otel ve restoranlarda kullanılan gıdasal yağların atık kısmı yılda 300 bin tonu geçmektedir. Oysa biyodizel üretiminde bitkisel yağlar hammadde olarak kullanılabilirdiği gibi, bu atık yağlardan da pekala istifade edilebilir [21].

Resmi gazetede yayımlanan 25 Şubat 2011 tarih ve 27857 tarihli Bakanlar Kurulu Kararı ile Oto Biyodizel ve Yakıt Biyodizeline 0.91 TL/L ÖTV uygulaması getirilmiştir. Biyodizel üretiminde maliyetin büyük bölümünü hammadde oluşturmaktadır. Üreticiler tarafından ÖTV uygulamasının getirilmesi ile biyodizel üretiminin maliyeti kurtarmadığı belirtilmiştir. Halihazırda da ülkemizde bu sektör duraklamış vaziyettedir. Çoğu üretici lisanslarını iptal ettirmiş, lisansı olanlarda üretim yapamaz duruma gelmiştir. Biyodizel üretimine yönelik hammadde maliyetlerini düşürmek için gıda amaçlı yağ bitkileri yerine alternatif yağ bitkilerine yönelmek gerekmektedir. Tohumlarındaki yağ içeriği % 30-40 arasında değişen Hint fıstığı (*Jatropha Curcas*) alternatif bir ham madde kaynağı olarak ön plana çıkmaktadır.

Tablo 1.2. Türkiye'deki yağ bitkileri ekim alanları [23].

Yağ bitkisi adı	Ekim alanı (ha)	Yağ oranı (%)	Üretim verimi (kg/ha)	Üretim miktarı (ton)
Yer fıstığı	28.000	35-55	2.679	75.000
Soya	24.000	13-25	2.750	66.000
Kanola	187	40-45	1.765	330
Aspir	50	9-28	1.000	50
Ayçiçeği	595.000	40-50	1.597	950.000
Keten tohumu	385	30-40	590	227
Susam	51.000	45-59	549	28.000
Haşhaş	55.000	44-50	570	899.117
Pamuk tohumu	731.362	16-24	1.798	1.314.660
Mısır	518.000	17-18	4.434	2.297.000
Kenevir tohumu	536	-	103	55
Türkiye toplamı	2.003.520	-	-	5.630.439

1.2 Hint Fıstığı (*Jatropha curcas*)

Jatropha, Yunanca jatr'os (doktor) ve troph'e (food) kelimesinden türetilmiştir. Hint fıstığı (*Jatropha curcas*) uzun ömürlü bir bitkidir ve euphorbiaceae familyasına aittir. Orta Amerika ve batı Asya bölgelerinde yetiştirilmekte olan *jatropha* ağacının dalları yumuşaktır ve 50 yıla varan bir yaşam süresi ile 5-7 m yüksekliğe kadar küçük bir ağaç veya büyük bir çalı olarak bilinmektedir [24][25][26][27]. Yılda 250 mm'den 1200 mm'ye kadar geniş bir yağış ortamında yetişebilmekle beraber, Hint fıstığının, havalandırılmış ve iyi drenlendirilmiş topraklarda yetiştirilmesi tercih edilmektedir. Aynı zamanda düşük besin içeriğine sahip topraklara da iyi adapte olabilmektedir [24]. Ekim alanlarında, yağışa veya sulamaya bağlı olarak 2m × 2m (2500 bitki ha⁻¹), 2,5m x 2,5m (1600 bitki ha⁻¹) veya 3m x 3m (1111 bitki ha⁻¹) aralığında ekilebilir. Ağaçlar 2-3 yaşına geldikten sonra ağaç başına yılda 1-2 kg

tohum üretmekte ve meyvelerin boyutları genellikle 2-4 cm arasında değişmektedir [28]. Hint fıstığı ağcının meyvesi ve tohumu Şekil 1.1'de gösterilmektedir.

Oleik (C18: 1) ve linoleik (C18: 2) asitlerin bileşenleri, miktar olarak *Jatropha* yağındaki en yüksek yağ asit kompozisyonlarıdır [29]. Bununla birlikte, tohumun içerdiği yağ miktarı bitkinin yetiştiği ortama göre değişmektedir. Rao vd. [30] tarafından Hint fıstığı tohumlarındaki yağ içeriğinin %29.8-%37.1 arasında değiştiğini raporlanmıştır. Farklı çalışmalarda ise %17.1-%38.8 [31] ve %28.0-%38.8 [32] aralıklarında değiştiği belirtilmiştir. Hint fıstığının çok yıllık bir çalı bitkisi türü olması, kolay yetiştirilmesi, yağlı tohumlarının kurkumin (curcina), ferropol (phorbol) esterleri ve alerjenler gibi toksik bileşikler içermesinden dolayı yenmez olmaları, biyoyakıt üretiminde başarılı bir alternatif olarak sınıflandırılmıştır [33].



Şekil 1.1. Hint fıstığı (*Jatropha curcas*): (A) Hint fıstığı ağcı, (B) ağcın meyvesi, (C) meyvenin yeşil-kuru halı ve (D) yağ içeren tohumlar.

1.3 Tezin Amacı

Süperkritik metanol ortamında çeşitli katalizörler kullanılarak biyodizel üretilmesi bu çalışmanın en temel amacıdır. Tez kapsamında gerçekleştirilen hedefler ise:

- Jatropha bitkisi ile ilgili genel olarak bilgi vermek,
- Çeşitli heterojen katalizörlerin hazırlanması ve karakterizasyonları ile ilgili detaylı bilgiler vermek,
- Süperkritik metanol ortamında, heterojen katalizörler kullanılarak, transesterifikasyon yöntemiyle jatropha yağından biyodizel üretiminin avantajlarını belirlemek,
- Jatropha yağı içeren yağ asidi bileşenlerini ve miktarları belirlemek,
- Çeşitli çalışma koşullarında biyodizel üretimi ve elde edilen sonuçların değerlendirmesini yapmak,
- Heterojen katalizörleri jatropha (Hint fıstığı) yağındaki serbest yağ asitlerine ve aynı zamanda jatropha yağındaki diğer safsızlıklara karşı yüksek bir tolerans gösterip gösteremediğini belirlemek,
- Son olarak, bu çalışma için hazırlanmış çeşitli katalizörlerden en uygun olanı belirlemektir.

1.4 Hipotez

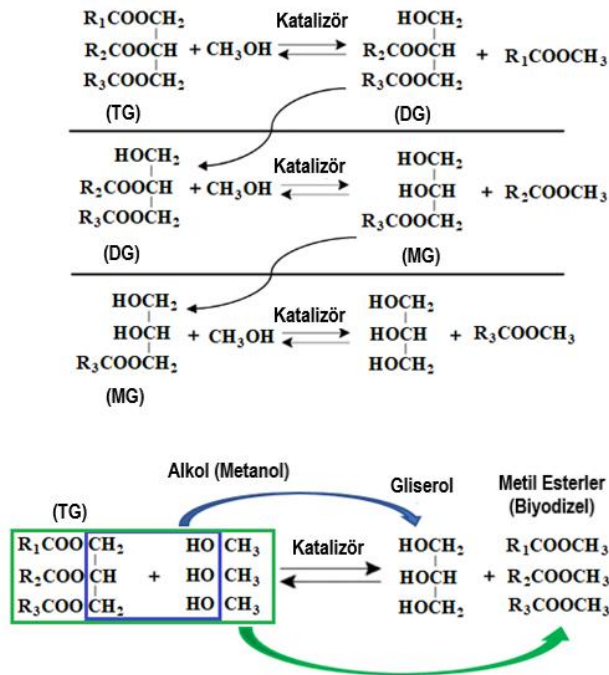
Bütün dünya, fosil yakıtların çevremiz üzerindeki olumsuz etkileri ve bu etkileri azaltabilecek mükemmel çözümün yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesi olduğunun farkına varmakta ve kabul etmektedir. Bitkisel yağlardan üretilen biyodizel direkt ya da uluslararası karıştırma standartları gereğince fosil yakıtlara eklenerek kullanılabilir. Bu süreç motor ömrünü uzatmakta ve fosil yakıt tüketimini azaltmaktadır. Diğer taraftan, en önemli yararlarından birisi de karbondioksit emisyonu ve fosil yakıtların çevreye zararlı etkileri sorunlarının çözümüne katkı sağlamasıdır.

Yağ ithal eden ülkeler biyodizel üretimini verimsiz topraklarda yetiştirilen hint fıstığından (*Jatropha Curcas*) elde etmeyi düşünmektedirler. Hint fıstığı ağacı Güney Amerika kökenlidir ama aynı zamanda Orta Amerika, Afrika ve Asya'da geniş çapta ekilmektedir. Yüksek sıcaklıklara uygundur ve kuraklığa karşı toleranslıdır. Bu ağaç

verimi az, besin değeri düşük içerikli toprağa iyi uyum sağlar. Yetiştirilmesi teknolojik olarak kolaydır ve oldukça düşük bir sermaye yatırımı gerektirir. Hint fıstığı (*Jatropha Curcas*) yağından biyodizel etimi, hektar başına soya fasulyesi yağından dört kat, mısırözü yağından elde edilenden on kat daha fazladır. Gıda olarak yenmeyen bir yağ sınıfına girdiğinden, biyodizel üretimine en uygun yağlardan bir tanesidir. Hint fıstığı bitkisi sert ve kurak koşullarda yetişebildiği için lkemizde Akdeniz ve kıyı Egede, özellikle verimsiz kır ve meyilli arazilerde yetiştirilebileceği, zirai yetiştiricilere alternatif bir ürün ve ek gelir imkanı sağlayacağı düşünülmektedir. Hint fıstığı (*Jatropha Curcas*) yağından biyodizel üretimi için, süperkritik metanol ortamının kullanılmasının yanı sıra literatürde daha önce uygulanmamış heterojen katalizörlerin kullanılıyor olması bu çalışmanın özgünlüğünü oluşturmaktadır. Üretim yöntemi olarak heterojen katalizörlü dolgulu yatak reaktör kullanılması, biyodizel üretimi için bir süreklilik kazandıracaktır

2.1 Giriş

Bitkisel yağların yüksek viskozite, donma ve yapışkanlık özelliklerinden dolayı herhangi bir işlem görmeden dizel motorlarda doğrudan kullanılmamaktadır. Günümüzde bitkisel yağlar katalizör varlığında çeşitli alkollerle (metanol, etanol, propanol vb.) biyodizel (monoalkil ester) ve ham gliserol'e dönüştürülebilmektedir. Bu sayede ham yağların viskozitesi düşürülebilmekte ve yakıt teknolojisi alanlarında kullanılabilir. Yeni yakıt teknolojileri kapsamında, ham yağların biyodizele dönüştürülmesini sağlayan yöntem transesterifikasyon olarak adlandırılmıştır. Bu yöntemle, 1853 yılı başlarında bilim adamları Duffy ve Patrick tarafından gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonu ile bitkisel veya hayvansal yağlar biyodizele dönüştürülmüştür [34]. Transesterifikasyon reaksiyonu gerçekleşme aşamaları Şekil 2.1'de gösterildiği gibidir.



Şekil 2.1. Trigliseritlerin alkoller ile transesterifikasyon reaksiyonu. R1, R2 ve R3, yağ asitlerinin hidrokarbon zincirlerinin sembolleridir.

Transesterifikasyon yöntemiyle metil esterleri ve etil esterleri elde etmek için ham yağ ile reaksiyona giren en etkili alkoller sırasıyla metanol ve etanol olarak bilinmektedir [35]. Prosesin önemi daha yüksek miktarda ve kalitede alkil esterler elde etmek olduğundan, alkoldeki artış nedeniyle, transesterifikasyon reaksiyonu tersine çevrilebilir ve ürüne doğru önemli bir denge kaymasından etkilenebilir [17]. Öte yandan, transesterifikasyon işleminin etkinliğini artıran faktörlerden biri de çeşitli katalizörlerin eklenmesidir.

2.2 Homojen katalizörler

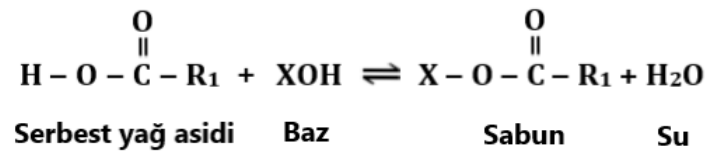
Genel olarak iki çeşit homojen katalizör vardır, bunlar alkali (baz) katalizörler ve asit katalizörlerdir.

2.2.1 Homojen alkali (baz) katalizörler

Günümüzde, transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılan alkali katalizörler yaygın olarak bulunabilmesi, maliyetinin uygun olması, kolay uygulanması, normal basınç altında ve düşük reaksiyon sıcaklıklarında uygulanabilir olmasından dolayı biyodizel üretiminde kullanılan en yaygın katalizör türüdür [37][38]. Çeşitli çalışmalarda, sodyum hidroksit (NaOH) ve potasyum hidroksit (KOH) sıklıkla uygulanan homojen alkali katalizörler olarak bildirilmiştir [38]. Dorado vd. [39], KOH tarafından katalizlenen transesterifikasyon reaksiyonunun NaOH tarafından katalizlenenden daha hızlı davrandığını belirtmişlerdir. Ayrıca, Rashid ve Anwar [40] sodyum metoksit (NaOCH₃), potasyum metoksit (KOCH₃), NaOH ve KOH katalizörleriyle aynı şartlarda yaptıkları transesterifikasyon reaksiyonunda, NaOCH₃ katalizörünün diğer katalizörlerden daha yüksek bir metil ester verimi gösterdiğini raporlamışlardır.

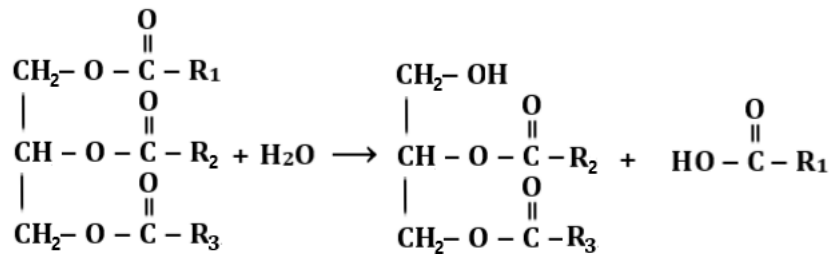
Biyodizel üretimi, trigliseritlerin bileşimine, alkol ve katalizör tipine ve reaksiyon koşullarına bağlıdır. Math ve Chandrashekhara [36], homojen alkali katalizörlü transesterifikasyon işleminin, serbest yağ asitleri (FFA) seviyesinin 4'ün altında olması durumunda trigliseritlere pozitif olarak uygulanabilir olduğunu, bu seviyenin üzerindeki FFA seviyelerinde homojen asit katalizörlü transesterifikasyon işleminin daha uygun olacağını bildirilmiştir. Ayrıca, çok düşük katalizör konsantrasyonları, faz ayrılmasını olumsuz etkileyen emülsifikasyon

nedeniyle ürünlere yönelik reaksiyonu hızlandıramayabilirler. Bu noktayı doğrulamak için Hsiao vd. [41], kullandıkları NaOH katalizörünü ağırlıkça % 0,2'den % 0,4'e arttırdıklarında, biyodizel dönüşüm oranınının %16,3'ten %91,4'e ulaştığını raporlanmıştır. Buna karşın, yüksek katalizör konsantrasyonları (> %1 ağırlıkça), FFA'ların (Şekil 2.2'de gösterildiği gibi) aşırı miktarda alkali katalizör ile etkileşimlerinden kaynaklanan, istenmeyen bir reaksiyon olarak sabunlaşmaya neden olabilir, burada ayrıca ürünlerin sabit bir şekilde karıştırılmasında da engeller oluşturabilir.



Şekil 2.2. Fazla miktarda alkali katalizör ile istenmeyen sabunlaşma reaksiyonu.

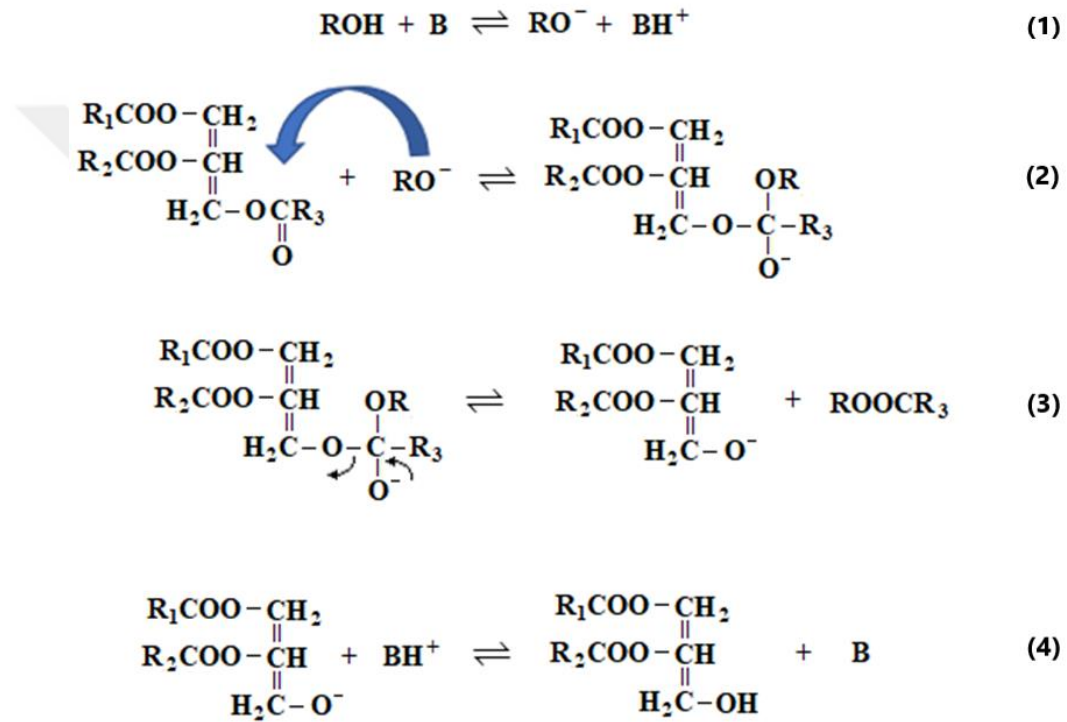
Gao vd.'nin [42] yaptıkları çalışmada, ağırlıkça %2 KOH katalizörü ile 30 dk'lık sürekli reaksiyondan sonra, sabunlaşma ve diğer yan reaksiyonlar nedeniyle transesterifikasyon veriminin %95,3'ü geçmediğini fark etmişlerdir. Ayrıca, su moleküllerinin trigliseritlerle etkileşimi (Şekil 2.3'teki gibi), nihai üründeki istenilmeyen ürünü arttırdığından dolayı, kaliteyi olumsuz olarak etkilediğini göstermişlerdir.



Şekil 2.3. İstenmeyen yan reaksiyon: su moleküllerinin trigliseritlerle etkileşimi.

Şekil 2.4, dört aşamadan oluşan alkali katalizörlü transesterifikasyon reaksiyonunun mekanizmasını göstermektedir. İlk aşamada, alkali katalizör, bir

alkoksit ve protonlanmış alkali katalizörü üretmek için alkol ile reaksiyona girer, ardından alkoksit nükleofilik, trigliserit üzerindeki karbonil grubuna saldırır ve ikinci bir adım olarak bir tetrahedral ara ürün oluşumu ile sonuçlanır. Üçüncü adım, bir alkil esterin (biyodizel) ve ilgili digliserit anyonunun oluşumunu içerir. Daha sonra, aktif türlerin yeni bir alkol molekülü ile reaksiyona girebilmesi için rejenere edilerek son aşamada katalitik deprotonasyon uygulanır. Yukarıdaki adımların iki kez tekrarlanmasıyla, nihai biyodizel ve gliserol ürünleri elde edilir [43].

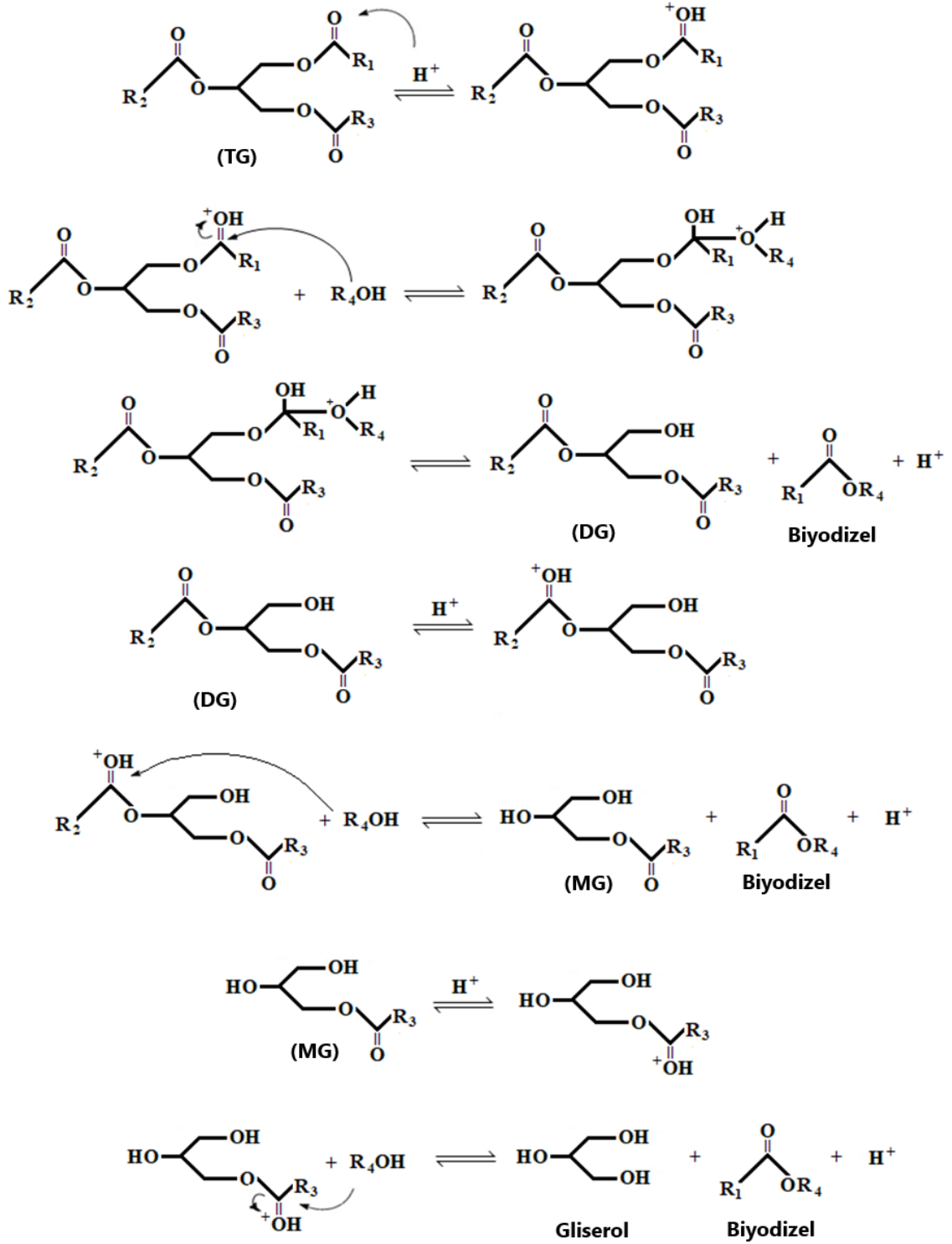


Şekil 2.4. Trigliseridlerin homojen alkali katalizörlü transesterifikasyon reaksiyonu mekanizması.

2.2.2 Homojen Asit Katalizörü

Homojen alkali katalizörün trigliseritler'deki FFA içeriğine hassasiyetini ortadan kaldırmanın en iyi çözümü asit katalizör kullanmaktır. Sonuç olarak, sabun oluşumu daha azaltılmış olur, ürünün ayrılması ve saflaştırılması kolaylaştırılır. Asit katalizörün verimliliği, hammaddedeki FFA'ların miktarı ile ilgilidir ve bunlar da molar alkol oranına duyarlıdır. Alkolün FFA'lar ile reaksiyona girmesi nedeniyle,

mono-esterlerle birlikte suyun düşük konsantrasyonda bile (ağırlıkça %0,1'i) bulunması ve ester hidrolizinin meydana gelmesi biyodizel verimini olumsuz etkileyebilirken, ağırlıkça %5'i reaksiyonu tamamen engelleyebilir [44][45][46][47].



Şekil 2.5. Trigliseridin homojen asit katalizli transesterifikasyon mekanizması.

Genel olarak, sülfürik asit (H_2SO_4) ve hidroklorik asit (HCl), transesterifikasyon işleminde en yaygın ve geniş ölçüde uygulanan asit katalizörleri olarak sınıflandırılmıştır. Ticari olarak, bu işlemin uygulanmamasının nedenleri: (i) aşırı alkol kullanımı; (ii) daha büyük reaktörlere gereksinim duyulması; (iii) reaksiyonda asit katalizörünün neden olduğu korozyon nedeniyle paslanmaz çelik bazlı reaktörlerin gerekliliği; (iv) ekipman maliyetlerinin yüksek olması; (v) reaksiyon süresinin uzaması ve (vi) reaksiyon sıcaklığının yüksek olmasıdır [38][48]. Çanakçı ve Van Gerpen [49], katalizör olarak ağırlıkça %3 H_2SO_4 ve 6:1 metanol/yağ molar oranı varlığında, 96 saatlik reaksiyon süresi sonunda %91,5 bitkisel yağ dönüşümü elde etmişlerdir. Freedman ve Pryde [50], $65^\circ C$ 'de 30:1 alkol/soya fasulyesi yağı, %1 H_2SO_4 mol oranı ve 50 saat reaksiyon süresi koşulları altında, %99 yağ asidi alkil ester dönüşümünün elde edildiğini raporlanmıştır. Trigliseridlerin homojen asit katalizörlü transesterifikasyon reaksiyon mekanizması Şekil 2.5'te gösterilmektedir.

Şekil 2.1'de gösterildiği gibi, trigliserit'lerin (TG) asit/baz katalizörleri ile transesterifikasyonunun üç ardışık ve geri dönüşümlü reaksiyonu, TG'lerin digliseritlere (DG) dönüştürülmesiyle başlar, ardından DG'lerin sırayla monogliseritlere (MG) dönüştürülmesi ve her bir ayrı adımda serbest bırakılan ester ile gliserol oluşumu ile sona ermektedir. Şekil 2.5'de gösterildiği gibi, yağ asidi alkil esterleri (YAAE) elde etmek için trigliseritlerin transesterifikasyonuna yönelik homojen asit katalizörlü reaksiyon mekanizmasını göstermektedir. İlk adım olarak, karbonil grubu, bitişik karbon atomunun elektrofilikliğini artıran asit katalizörü ile protonlanmaktadır. Protonlanmış karbonil grubu, alkol tarafından nükleofilik olarak tetiklenip, ikinci aşamada tetrahedral ara ürünün oluşmasına neden olmakta ve son olarak, ara maddenin çökmesine yol açan proton transferi gerçekleştirilmektedir. Nihai ürünleri elde etmek için, serinin devamı iki kez tekrarlanmaktadır [51].

2.3 Heterojen katalizörler

Trigliseritlerin yüksek verimlerle biyodizel'e dönüşümü, metanol/yağ molar oranı, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve özellikle katalizör konsantrasyonu gibi transesterifikasyon reaksiyon parametrelerinin optimizasyonuna bağlıdır [19].

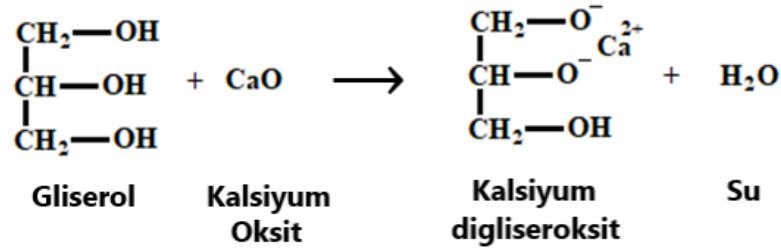
Katalizör seçiminde homojen katalizör kullanımı yerine heterojen katalizörlerin kullanılmasının bazı avantajları vardır. Bunlar, yeniden kullanılabilirlik, korozif olmayan yapısı, ürün ve katalizörün kolay ayrılabilmesi, yüksek saflıkta ve verimde ürün elde edilebilmesi sayılabilir. Ayrıca, hammaddelerdeki suya ve FFA'lara karşı daha yüksek tolerans'a sahiptir [52][53]. Hem heterojen alkali, hem de heterojen asit katalizörlü transesterifikasyon reaksiyonu hakkında daha kapsamlı detay aşağıda tartışılacaktır.

2.3.1 Heterojen alkali (baz) katalizörler

Literatürde heterojen alkali katalizörlü transesterifikasyon reaksiyonu ile ilgili birçok çalışma rapor edilmiştir. Santoso vd. [54] kalsiyum oksit (CaO) ve magnezyum oksit (MgO) ayrı ayrı 700°C'de kalsinasyon işleminden sonra, bu maddelerin (1:1) oranındaki karışımını katalizör olarak hazırlamış, mikrodalga kullanarak 5-15 dk aralığındaki reaksiyon sürelerinde transesterifikasyon reaksiyonuyla, Jatropha yağından yüksek biyodizel verimleri elde etmiştir. Sonuçlara göre, katalizör miktarının ağırlıkça %5'ten %7,5'a çıkarılması durumunda, 10 dakikalık reaksiyon süresi sonunda biyodizel veriminde yaklaşık %11 artış elde etmişlerdir. Ayrıca CaO ve MgO katalizör miktarını %10 olarak uyguladıklarında, %92,39 olan en yüksek biyodizel veriminin azaldığını gözlemlemişlerdir. Bunun nedeni, transesterifikasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen nihai biyodizel ürünü ile yan ürün olan sabun arasında istenmeyen reaksiyonların oluşmasıdır.

Kaur ve Ali [55], hint fıstığı yağı ve metanol/etanol Transesterifikasyon reaksiyonuyla yüksek biyodizel verimi elde etmek için, Zirkonyum katkılı CaO heterojen katalizör hazırlamıştır. Hazırlanan katalizörlerin konsantrasyonları ağırlıkça %5-%20 arasında değişirken, kalsinasyon sıcaklığı 300-900°C aralıklarında uygulanmıştır. Sonuç olarak, 700°C kalsinasyon sıcaklığında, ağırlıkça %15 Zr emdirilmiş CaO'ün, diğer katalizör konsantrasyonlarına göre en aktif alkali katalizör olduğu görülmüştür. Ayrıca hazırlanan katalizör, ağırlıkça %6-15 nem oranı ve FFA içeren ham maddede yüksek bir tolerans göstermiştir. Ağırlıkça %5 katalizör miktarı kullanarak, 65°C'de 15:1 metanol/yağ molar oranı ve 75°C'de 21:1 etanol/yağ molar oranı reaksiyon koşullarında %99'un üzerinde yağ asidi metil ve etil esteri verimi elde edilmiştir.

Birçok heterojen alkali katalizör, çeşitli yağlardan biyodizel üretimini arttırmak için başarılı olmasına rağmen, ticari uygulamalarının önünde bazı engeller vardır. Örneğin, reaksiyon performansları homojen alkali katalizörler ile kıyaslandığında daha yavaş gerçekleşmektedir. Ayrıca, kalsinasyon işlemi yüksek sıcaklık (900°C'ye ulaşabilir) değerlerinde uygulanmaktadır [56]. Bu dezavantajlı yönlerinden farklı olarak Tan vd. [57], biyodizel üretiminde kullanılan heterojen katalizörleri değerlendirirken, katalizörün çevresel etkisini ve düşük maliyetini de dikkate almışlardır. 1000°C kalsinasyon sıcaklığı altında devekuşu yumurta kabuklarından üretilmiş CaO katalizörü hazırlandıktan sonra, 65°C'de %1,5 yükleme miktarı, 10:1 metanol/yağ molar oranı ve 2 saatlik reaksiyon süresi şartları uygulayarak, %97'lik bir biyodizel verimi elde edilmiştir. Buna karşılık, aynı sıcaklık ve reaksiyon süresinde ağırlıkça %0,75'lik KOH miktarı, 1:6 yağ/metanol molar oranıyla, bir önceki sonuca göre biyodizel veriminde %1'lik bir artış elde edilmiştir. Şekil 2.6'da gösterildiği gibi, CaO katalizörü ve gliserol'ün yan reaksiyonları kalsiyum digliseroksit'in üretilmesine neden olmuştur [38]. Ayrıca, kalsiyum digliseroksit oluşumu, katalizörün de-aktivasyonunu arttırmasının yanı sıra, üretilen biyodizelin Ca ile kirlenmesine neden olmuştur. Bu nedenle, gliserol'e nazaran biyodizel için daha fazla inorganik kalıntı içeriği nedeniyle, CaO ile kıyaslandığında kalsiyum digliseroksit daha fazla çözünürlüğe sahiptir [58].



Şekil 2.6. CaO ve gliserolün reaksiyonu sonucunda oluşan kalsiyum digliseroksit ve su.

Heterojen CaO katalizörünün kullanıldığı transesterifikasyon reaksiyonu mekanizması, Şekil 2.7'de gösterildiği gibi Lam ve arkadaşları [57] tarafından dört aşamada gösterilmiştir. İlk olarak, katalizör, alkoksit anyonunu oluşturmak için protonu alkolden uzaklaştırır.

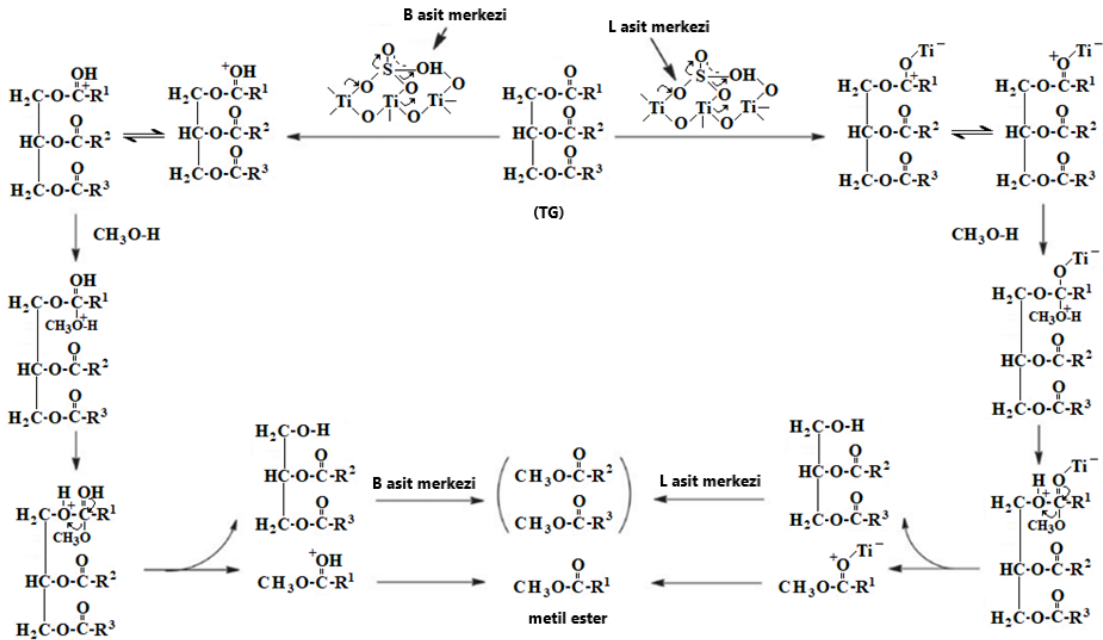
2.3.2 Heterojen asit katalizörleri

Son zamanlarda yapılan birçok çalışmada uygulandığı gibi, yağların transesterifikasyonu ile biyodizel üretimi için yeni ve sürdürülebilir katı katalizörlerin geliştirilmesine yönelik heterojen asit katalizörlerin bazı özellikleri vardır. Homojen asit katalizörlerden farklı olarak heterojen katı asit katalizörlerin, (i) alkol ve katalizör miktarlarını düşürerek transesterifikasyon reaksiyonunun hızını arttırması, (ii) toksinleri azaltması, (iii) reaktörlerde paslanmayı azaltması, (iv) ham madde içeriğindeki serbest yağ asitlerine karşı duyarsız olması, (v) biyodizel yıkama aşamasını ortadan kaldırarak çevre sorunlarını azaltması, (vi) katalizörün reaksiyon ortamından basit bir şekilde ayrılması nedeniyle nihai ürünlerdeki kontaminasyon seviyesinin azaltılması, ve (vii) katalizör re-jenerasyonu ve geri dönüşümde kolaylık sağlaması sayılabilir [59][60][61]. Bu olumlu özelliklerinin aksine, daha yüksek biyodizel verimi elde etmek için reaksiyon süresinin uzun olması, yüksek reaksiyon basıncı ve yüksek reaksiyon sıcaklığı gereksinimi gibi dezavantajları vardır [62].

Literatürde transesterifikasyon prosesi üzerindeki etkilerini incelemek için çok sayıda heterojen asit katalizör üzerinde çalışılmıştır. Chen vd.'nin [63] yaptığı bir çalışmada, Hint fıstığı yağının transesterifikasyonu ile biyodizel üretiminde nano boyutlu bir heterojen katalizör olan SO_4^{2-} katkılı TiO_2 'nin etkinliği incelenmiştir. 120°C reaksiyon sıcaklığı, 0,12 g katalizör miktarı ($1,5 \text{ SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$), (3:1:1) yağ/metanol/petrol eteri oranı, 600 rpm karıştırma hızı ve 24 saat reaksiyon süresi koşullarında yapılan reaksiyonda, %73,1 Hint fıstığı yağ dönüşümü olduğunu raporlamışlardır. Aynı reaksiyon koşullarında, saf TiO_2 katalizörü ile gerçekleştirilen reaksiyonda, üç kat daha düşük (%24,8) dönüşüm elde etmişlerdir. Şekil 2.8, heterojen katalizör ($\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$) ile transesterifikasyon reaksiyonunun mekanizmasını göstermektedir.

Sülfonik iyon değiştirici reçineler de katı asit katalizörleri olarak biyodizel üretiminde etkin rol oynamaktadır. Avantajlarından bahsetmek gerekirse, ham madde bünyesinde muhtemel su ve serbest yağ asitleri ile uyum sağlamakla beraber, esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonlarını aynı anda katalize edebilmektedir. Ayrıca, katalizörün büyük partikül boyutu nedeniyle ürün biyodizelden kolayca ayrılabilir. Dezavantajları ise, düşük transesterifikasyon

aktivitesi olması, yüksek reaksiyon sıcaklığı gerektirmesi, ve ayrıca alkol ve gliserol eterifikasyonu gibi yan reaksiyonların ortaya çıkmasıdır [64][65]. Keneni vd. [66], katalitik transesterifikasyon yoluyla heterojen bir iyon değişim reçinesi olarak ıslak Amberlyst A26 (OH) kullanarak hint fıstığı yağında biyodizel üretimini incelenmiştir. Yüksek katalizör konsantrasyonunda kütle transferi sınırlaması nedeniyle, katalizör içeriğinin %15'ten fazla olması durumunda, hint fıstığı yağının dönüşümünü ve yağ asidi etil esterlerinin verimini azalttığını gözlemlemişlerdir. 55°C'de etanol/yağ molar oranı 35:1, katalizör miktarı %15, 9 saatlik reaksiyon süresi için karıştırma hızı 200 rpm çalışma koşullarında hint fıstığı yağı dönüşümü %37,63 ve yağ asidi etil esteri verimi %36,31 olarak elde edilmiştir.



Şekil 2.8. Heterojen katalizör ($\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$) üzerinde transesterifikasyon reaksiyonunun mekanizması.

Biyodizel üretiminin verimini artırmak için, Umar vd. [67], su kabağı (*Lageneria vulgaris*) tohumu yağının transesterifikasyonuna katı bir heterojen asit katalizörü olan Amberlyst 15 iyon değiştirici reçinesine kalsiyum oksit (yumurta kabuğu atığı) ilave edilmesini önermiştir. Sonuç olarak, 60°C reaksiyon sıcaklığında 1:40 yağ/metanol mol oranı, ağırlıkça %5 hazırlanmış katalizör miktarı ve 2400 saniye reaksiyon süresi koşullarında %95,07 biyodizel verimi elde edilmiştir.

2.4 Enzim Katalizli Transesterifikasyon

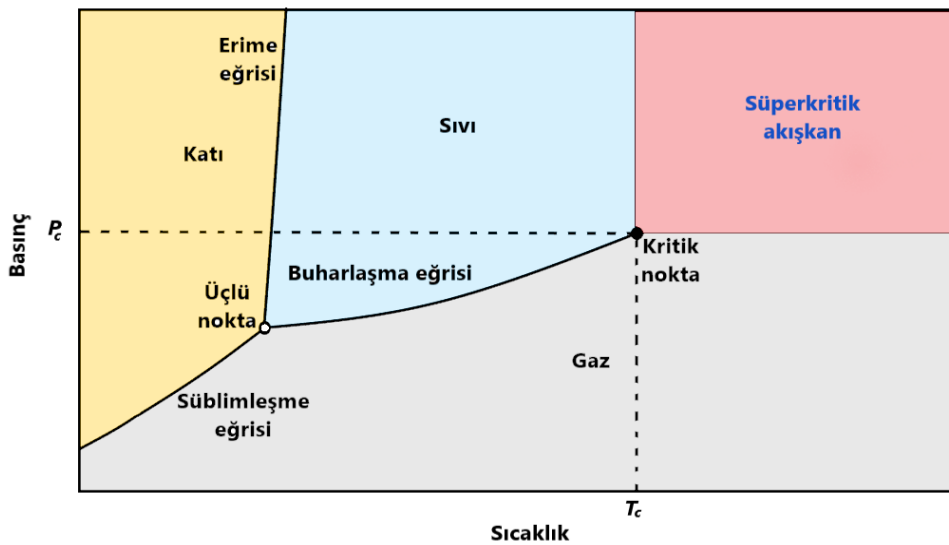
Önceki kısımlarda anlatıldığı gibi, biyodizel'den yüksek verim elde etmek için katalizör kullanımı birincil amaç olmakla beraber, katalizör kullanımının getirdiği birçok kimyasal ve teknik kısıt vardır. Bunlar, katalizör ve gliserol için geri kazanım ve saflaştırma işlemlerinin yüksek maliyeti, gliserol'den safsızlıkları gidermek için yıkama adımından atık suyun arıtılması ve sabun sentezlenmesidir [68]. Bu problemlerin giderilmesi için aşağıdakileri özelliklerinden dolayı enzim katalizörleri önerilmiştir: (i) katı veya sıvı yağdaki serbest yağ asidini tamamen alkil estere dönüştürme esnekliği, (ii) yüksek kaliteli ve saf ürünler üretmesi, (iii) ılımlı reaksiyon koşulları nedeniyle nispeten daha düşük işletme maliyetleri, (iv) 35-45°C'de gerçekleştirilecek enzimatik transesterifikasyon reaksiyonunun sıcaklığa olan duyarlılığı, (v) düşük alkol/yağ mol oranı gerektirmesi, (vi) gliserol geri kazanım kolaylığı, (vii) substrat'a karşı yüksek özgüllüğü, (viii) geniş substrat çeşitliliği ile uygulanabilmesi, (ix) sabunlaşmanın olmaması, ve (x) atık su oluşumunun olmamasıdır [68][69][70]. Öte yandan, dezavantajlar şunları içerir: (i) geleneksel kimyasal katalizörlere kıyasla enzimlerin daha yüksek maliyeti, (ii) enzimin alkol veya yan ürün tarafından inhibisyonu, (iii) düşük reaksiyon hızı, (iv) uzun reaksiyon süresi, (v) reaksiyondan sonraki 100 gün içinde katalizör aktivitesinin kaybolması ve (vi) reaksiyonu tamamlamak için yüksek bir katalizör konsantrasyonu gerektirmesidir [69][70][71][72].

3.1 Süperkritik Akışkan

Genel olarak, tüm saf maddeler için, sıcaklık ve basıncın etkisi altında faz geçişlerinin gözlemlendiği bir faz diyagramı vardır (Şekil 3.1). Madde katı, sıvı veya gaz olmak üzere üç fazda bulunur. Ek olarak, Şekil 3.1'de görülen faz geçiş çizgileri ikili fazlardır (katı-sıvı, gaz-katı ve gaz-sıvı). Tüm saf maddelerin kritik noktaları olduğu gibi, maddenin üç fazdaki fiziksel hali olan üçlü noktalara da sahiptirler.

İşlem sırasında, saf maddelerin faz ayırımının oluşmadığı nokta da kritik nokta olarak tanımlanır ve bu noktanın üzerindeki koşullardaki saf maddeye süperkritik akışkan denir. Literatürde süperkritik akışkanın anlamı genellikle gaz veya yoğun akışkan olarak bildirilmiştir [73].

On sekizinci yüzyılda Baron Charles, bir maddenin belirli bir sıcaklığın üzerinde ısıtıldığında gaz veya sıvı özellik göstermediğini belirtmiş ve bu nokta kritik nokta olarak tanımlanmıştır. Ayrıca, 1879 yılında Hannay ve Hogarth tarafından katıların süperkritik sıvılarda çözülebileceği gözlemlenmiştir [74]. Villard ise, 1898 yılında süperkritik sıvı kullanılarak iyodinden iyodoetanı elde etmiştir [75]. Tablo 3.1, süperkritik akışkan teknolojisinde kullanılan bazı akışkanların kritik özelliklerini göstermektedir.



Şekil 3.1. Saf bir maddenin faz diyagramı.

Tablo 3.1. Bazı akışkanların kritik özellikleri [76][77][78][79].

Akışkan	T_c (°C)	P_c (bar)	ρ_c (g/cm³)
Su	374,3	220	0,32
Karbondioksit	31,2	70,38	0,47
Metanol	239,6	80,09	0,27
Etanol	243,2	60,38	0,28
Propanol	263,7	50,17	0,28
2-Propanol	235,3	40,76	0,28
Etilen	9,4	50,04	0,22
Triflormetan	26,1	40,88	0,53
Etan	32,4	40,88	0,20
Azotoksit	36,6	70,24	0,5
Sülfürhekzaflor	45,7	30,76	0,7
Propan	96,8	40,24	0,22
1,1-Difloretan	113,6	40,5	0,37
Amonyak	132,6	110,3	0,24
n-Bütan	152,2	30,8	0,23
Metilamin	157	70,46	0,20
1-Hekzen	231	30,17	0,24
t-Bütanol	233,2	30,97	0,27
n-Hekzan	234,4	30,03	0,23
Aseton	235,1	40,7	0,28
Toluen	318,7	40,11	0,29
p-Ksilen	343,2	30,52	0,3
Metan	-83,6	40,6	0,16
Klorotriflormetan	29	30,92	0,58
Propilen	92	40,62	0,23
Dietileter	194,7	110,3	0,27
n-Pentan	196,6	30,37	0,24
Benzen	289,1	40,89	0,30
Piridin	347	50,6	0,31

3.2 Süperkritik Akışkanların Avantajları

Süperkritik akışkanların üstün özellikleri, geniş bir alanda uygulamalarının artmasında büyük rol oynamıştır. Örneğin, oksidasyon, gazlaştırma, reaksiyon, ekstraksiyon ve destilasyon gibi süperkritik akışkan özelliklerinden yararlanan başlıca mühendislik uygulamalarıdır. Süperkritik akışkanların önemli özelliklerinden bazıları aşağıdaki gibi sıralanabilir [74][80][81][82][83]:

- Distilasyon gibi uygulamalarda enerji maliyeti arttıkça, alternative olarak süperkritik akışkan teknolojisi daha değerli hale gelmiştir.
- Süperkritik akışkan ortamında gerçekleştirilen reaksiyon hızları çok yüksektir.
- Ekstraksiyon işlemin sonunda çözücü tamamen ve kolay bir şekilde ayrılabilir.
- Süperkritik CO₂ ekstraksiyonu, ilaç ve gıda maddeleri gibi sıcaklığa duyarlı alanlarda sıvı ekstraksiyondan daha uygundur.
- Süperkritik, sıvılara benzer yüksek yoğunluğu ve çözme gücü, gazlara benzer düşük viskozitesi ve difüzyonu nedeniyle kütle transferi sınırlaması yoktur.
- Süperkritik akışkanın yüzey geriliminin olmaması, mikro-gözenekli yapılara kolaylıkla difüze olmasını sağlar.
- Süperkritik akışkan yoğunluğunun küçük sıcaklık ve basınçla değişimleriyle ayarlanabilir olması, organik maddelerin çözünürlüğünün ve seçiciliğinin istenildiği gibi ayarlanabilmesini olanak sağlar.
- Organik maddeleri sıvı çözücülere göre daha kolay çözer.
- Çevre kirliliğine neden olmaz (Süperkritik CO₂ ve Süperkritik H₂O uygulamalarında).
- Özellikle süperkritik H₂O oksidasyonu ile toprak ve su kirliliğinin giderilmesi sırasında, yakma sistemleriyle kıyaslandığında daha düşük sıcaklıklarda çalışma imkanı sunar.
- Geleneksel reaksiyon ve ayırma yöntemleri ile kıyaslandığında, süperkritik akışkan uygulamaları daha düşük birim maliyeti ve daha kısa işlem süresi imkanı sunar.

- Özellikle süperkritik CO₂ uygulamalarında işlem gören madde ile etkileşimi yoktur, reaksiyona katılmaz.
- Süperkritik akışkan uygulamalarında ayrıca bir karıştırmaya ihtiyaç yoktur.
- Geleneksel yöntemlerle kıyaslandığında, kalıntı, atık ve yan ürün açığa çıkarma ihtimali yoktur.
- Bazı reaksiyon uygulamalarında, reaksiyon hızının çok yüksek olmasından dolayı ayrıca bir katalizör kullanılması ihtiyacını ortadan kaldırır.
- Reaksiyon uygulamalarında, sıcaklık ve basınç değişimleriyle süperkritik akışkanların fiziksel özelliklerinde küçük değişiklikler yapılarak, reaksiyon verimi ve seçiciliği üzerinde değişik sonuçlar elde edilebilir.
- Özellikle süperkritik CO₂ uygulamalarında, üründen çözücünün ayrılması veya ürünün kurutması gibi extra işlem gerektirmez.
- Süperkritik CO₂ uygulamalarında, geleneksel metotlarla yapılan işlemlerden daha az enerji tüketilir.
- Süperkritik akışkan uygulaması için proses kurulum maliyetinin yüksek olmasına karşın, işletme giderleri düşüktür.
- Süperkritik akışkan uygulaması modüler ve taşınabilir sistemlere uygun hale getirilebilir.

3.3 Süperkritik Alkol Ortamında Biyodizel Üretimi

Biyodizel üretiminde kullanılan alkoller ve bu alkollerin sıcaklık ve basınç olarak kritik noktaları (T_c ve P_c) sırasıyla, metanol (T_c = 239,3°C, P_c = 8,1 MPa), etanol (240,8°C; 6,1 MPa), 1-propanol (263,6°C; 5,2 MPa), 2-propanol (235,1°C; 4,8 MPa), 1-butanol (288,8°C; 4,5 MPa), 1-pentanol (306,8°C; 3,9 MPa), 1-heksanol (337,3°C; 3,4 MPa)'dır [84]. Bu teknik, (i) transesterifikasyon reaksiyon süresi kısa olması, (ii) yağ/alkol karışımının çapraz karışmasını sağlaması, (iii) serbest yağ asitlerinin esterifikasyonu ve trigliseritlerin alkol ile transesterifikasyonu adımlarını tek adımda kısaltarak biyodizel ile reaksiyon hızının iyileştirilmesi, (iv) süperkritik ortamında tek faz olması nedeniyle, karıştırmayı gerek duyulmaması, (v) serbest yağ asitleri ve su gibi safsızlıklara karşı oldukça toleranslı olması, (vi) üründen

ayrılma kolaylığı, (vii) ayrıca ürün saflaştırmasına gerek kalmaması, (viii) alkoller için (polar çözücü olarak) OH oksijen ve OH hidrojen arasındaki hidrojen bağı derecesi artan sıcaklıkla azaldığından, sıcaklık ve basıncı ayarlayarak çözücünün polaritesini kontrol ederek, süperkritik durumunda alkolün polaritesini azaltması ve tek faz oluşturmak için polar olmayan trigliseritlerin süperkritik alkolle çözünürlüğünün artması, (ix) daha iyi kütle ve ısı transferi, ve (x) çevresel koruma gibi avantajlarından dolayı, transesterifikasyon reaksiyonu ile çeşitli hammaddelerden biyodizel üretimi için uygulanmaktadır [85][86][87][88][89][90][91][92].

Diğer geleneksel yöntemlere göre SCF'nin avantajlarına rağmen, zorlu reaksiyon koşulları, yüksek enerji tüketimi (yüksek sıcaklık ve basınç), yüksek alkol/trigliserit mol oranı ve yüksek maliyetli olması gibi birçok engelle karşı karşıyadır. Bir çok çalışmada, daha yüksek biyodizel verimi elde etmek ve ayrıca ısı değiştiriciler gibi enerji entegrasyon işlemi uygulayarak ısının geri kazanımı artırmak için süperkritik alkol reaksiyonunda yardımcı çözücüler ve/veya katalizörler kullanılması, ve reaksiyon parametrelerinin azaltılması önerilmiştir [19][93]. Aboelazayem vd. [94] tarafından süperkritik metanol kullanarak atık yağdan yüksek biyodizel verimi elde etmek için temel reaksiyon parametrelerini (sıcaklık, basınç ve zaman) azaltmak için sayısal iyileştirmelere sahip bir model geliştirilmiştir. Sonuç olarak, 253,5°C, 19,85 MPa, 37:1 metanol/yağ mol oranı ve 14,8 dakika reaksiyon süresi şartları altında %91 yağ asidi metil ester verimi elde edildiğini gösterilmiştir. Biyodizel üretimi için proses tasarımı simüle edilmiş ve literatür ile karşılaştırılmıştır. Isı değiştirici tasarımına göre, ısıtma ve soğutma için gereken enerji gereksinimi sırasıyla %32,3 ve %23,8 oranlarında sağlanmıştır.

Genel olarak, literatürdeki kullanılan yardımcı çözücüler arasında etan, propan, izopropil alkol, n-pentan, toluen, n-heksan, n-heptan, tetrahidrofuran (THF), aseton, karbon dioksit ve azot gazı bulunmaktadır [95]. Jomtib vd. [96] tarafından benzen, toluen ve heksan yardımcı çözücüleri kullanılarak süperkritik metanol ortamında hurma yağından biyodizel üretimi araştırılmıştır. Hurma yağı ve metanol karışımına ek çözücü olarak benzen veya toluen eklendiğinde (çözücülerden yağa %10 v/v), 300°C ve 45:1 metanol/yağ mol oranı şartlarında hurma yağının biyodizel'e dönüşümünün sırasıyla %89,4'ten %92,1'e ve %95,1'e yükseldiğini farketmişlerdir.

Ayrıca, hekzan ilavesinin anti-çözücü özelliklerinden dolayı dönüşümü azaltmıştır. Han vd. [97] tarafından, soya fasulyesi yağından biyodizel üretimini incelemek için süperkritik metanol ortamına CO₂ yardımcı çözücü olarak eklenmiştir. Metanol'e CO₂ eklenmesiyle, gerekli reaksiyon enerjisi ve basıncının önemli ölçüde azalmasıyla beraber, 24:1 metanol/yağ mol oranı, 280°C, 14.3 MPa ve 10 dakika reaksiyon süresi koşullarında biyodizel veriminin %98 olduğunu belirtmişlerdir.

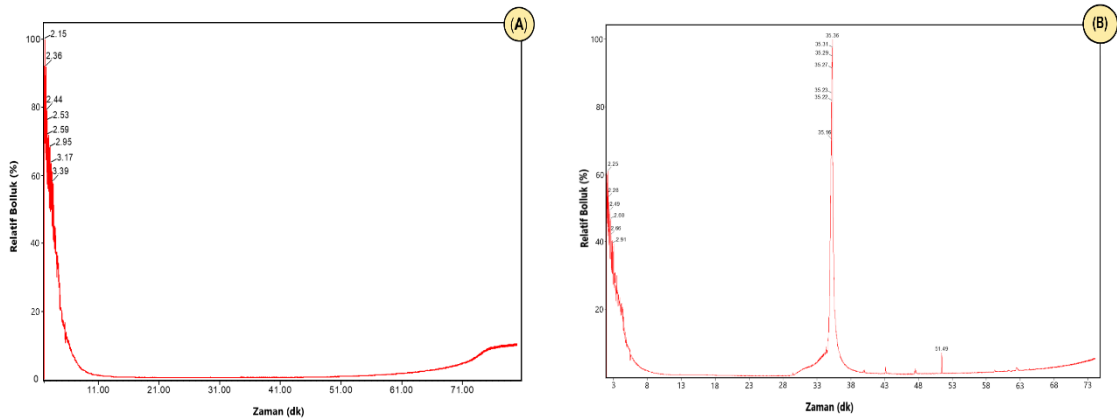
Ayrıca, süperkritik metanol ortamında gerçekleşen transesterifikasyon reaksiyonunu katalize edildiğinde, uygulanan katalizörün biyodizel verimini artırmada önemli bir rol oynamaktadır. Bu bağlamda, bir sonraki bölümde süperkritik alkol ortamında biyodizel üretimi için yeni sentezlenen katalizörler detaylı olarak anlatılacaktır.

4.1 Kullanılan Hammadde ve Malzemeler

Bu çalışmada kullanılan Hint fıstığı (*Jatropha curcas*) yağı Sudan ülkesinden getirilmiştir. Yağda bulunan yağ asidi bileşenleri Gaz kromatografi-Kütle spektroskopisi (GC-MS) analizi ile kalitatif olarak belirlenmiştir. GC-MS cihazı çalışma parametreleri Tablo 4.1'deki gibi uygulanmıştır ve ölçüm sonucu elde edilen kromatogramlar Şekil 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. GC-MS cihazının analiz parametreleri.

Kolon	Taşıyıcı Gaz, Akış Hızı	Sıcaklık Programı	Artış hızı, °C/dk	Sıcaklık, °C	Bekleme, dk
Elite-5ms C kılcal kolon 30 m x 0,25 mm I.D. x 0,25 µm	He 1,30 ml/dk	Başlangıç 1 2	0 5 3	100 150 330	3 2 5



Şekil 4.1. (A) Etanol (boş)'a ait iyon kromatogramı, (B) Yağ numunesine ait iyon kromatogramı.

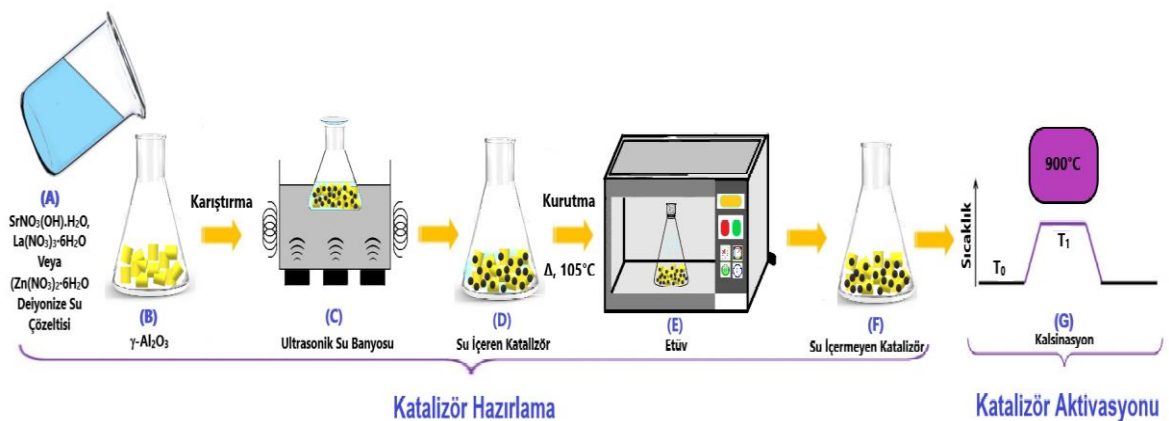
Hint fıstığı yağının içerisinde bulunan yağ asidi bileşenleri Tablo 4.2'de sunulmuştur. Bunların dışında toksik ve kanserojen bir madde olan *z,z-6,28-Heptatriactontadien-2-one* (C₃₇H₇₀O), GC-MS analiz sonucunda gözükmiştir. Mallikadevi vd. [98] tarafından yapılan çalışmada, bu maddenin farmakolojik olarak vazodilatör olduğu (kan damarlarını genişleten), ve aynı zamanda toksik, kanserojen ve diüretik (idrar söktürücü) bir madde olduğu tespit edilmiştir. Bu özelliklerinden dolayı gıda sektöründe kullanılmayan ve genel olarak tüketilmeyen bir yağ olduğundan, biyodizel üretiminde en uygun bitkisel yağlardan birisi olarak değerlendirilmiştir.

Tablo 4.2. Yağ asidi bileşenleri.

Yağ Asidi	Formül	Sistematik	Yapı
Undecylic	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	Hendecanoic acid	C11:0
Myristic	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	Tetradecanoic	C14:0
Palmitoleic	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	Cis-9-Hexadecanoic	C16:1
Hydnocarpic	C ₁₆ H ₂₈ O ₂	2-Cyclopentene-1-undecanoic acid	C16:1
Oleic	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	Cis-9-Octadecanoic	C18:1
Linoleic	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	Cis-9,cis-12-Octadecadienoic	C18:2
Paullinic	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	(13Z)-Icos-13-enoic acid	C20:1
Arachidic	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	Eicosanoic	C20:0
Brassicic	C ₂₂ H ₄₂ O ₂	Trans-13-Docosenoic acid	C22:1
Adrenic	C ₂₂ H ₃₆ O ₂	2,6,10,14-hexadecatetraenoic acid, 3,7,1	C22:4
Nervonic	C ₂₄ H ₄₆ O ₂	(Z)-14-tricosenyl formate	C24:1
Turbinaric acid	C ₂₇ H ₄₄ O ₂	(E,E,E,E)-4,8,13,17,21-Pentamethyldocosa-4,8,12,16,20-pentaenoic acid	C27:5

4.2 Heterojen Katalizörlerin Sentezlenmesi

Katalizör hazırlama aşamasında kullanılan kimyasallar $\text{SrNO}_3(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) ve destek ünitesi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Alfa-Aesar) satın alma yoluyla temin edilmiştir. Katalizörler, Şekil 4.2'de gösterilen prosedüre göre hazırlanmıştır. Bu proje kapsamında, kullanılan $\text{SrO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörleri, kapiler emdirme veya kuru emdirme olarak adlandırılan "Incipient wetness impregnation" yöntemiyle sentezlenmiştir. Başlangıç olarak, $\text{SrNO}_3(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Metal nitratlardan (Sr, Zn ve La) metal içeriği %2, %6 ve %10 (ağırlıkça) olacak şekilde hesaplandıktan sonra, ortam sıcaklığında de-iyonize su içinde tamamen çözünene kadar de-iyonize su eklenmiştir. Stronsiyum, çinko ve lantan nitratları tamamen çözüldükten sonra, aktif metal içeren sulu çözelti (hacim olarak toplam 10 mL) aynı hacme sahip olan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kürecikleri üzerine eklenmiştir. Aktif metal içeren çözeltinin, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ gözenekleri içine taşınımı ve difüzyonunu sağlamak için, 120 dakika boyunca ultrason su banyosunda işleme tabi tutulmuştur. Daha sonra, metal katalizörlerin yüzeyinde çökecek şekilde, karışımın içindeki uçucu bileşenleri ve elde edilen karışımdan suyu da tamamen uzaklaştırmak için, katalizörleri 105°C 'de etüvde kurutulmuştur. Daha sonra katalizörleri aktifleştirmek için 4 saat boyunca 900°C 'de kül fırınında kalsine edilmiştir. Maksimum yükleme, başlangıç organometal maddenin çözeltideki çözünürlüğü ile sınırlıdır. Emdirilen bileşiğin konsantrasyon profili, emdirme ve kurutma sırasında gözeneklerin içindeki kütle transfer koşullarına bağlı olduğu unutulmamalıdır.

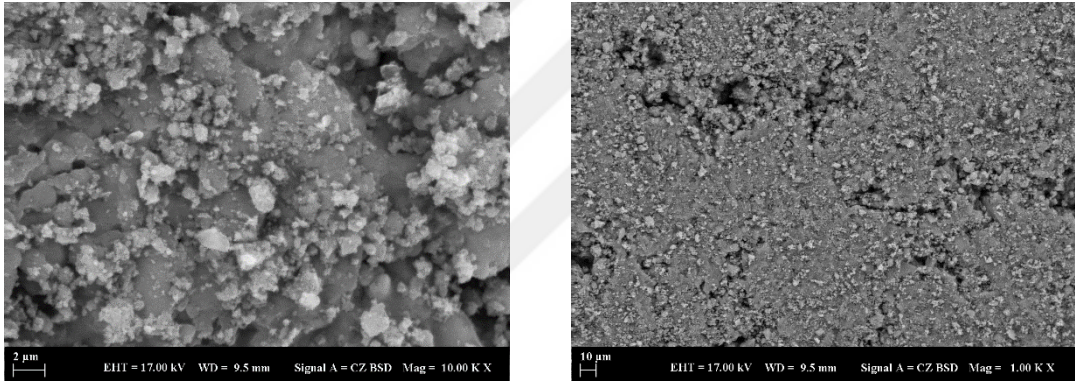


Şekil 4.2. Katalizör hazırlama şematik gösterimi.

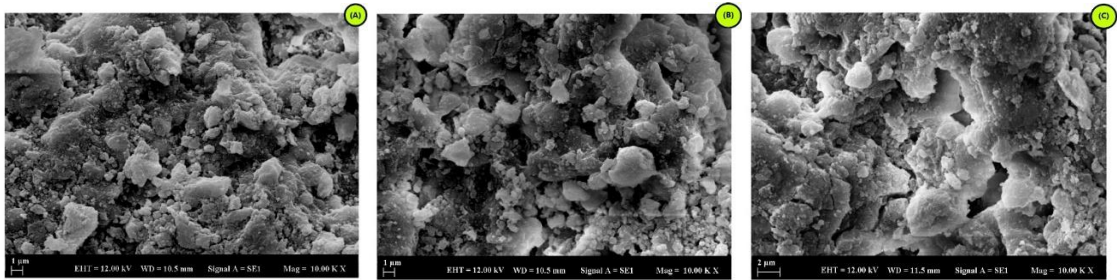
4.3 Katalizör Karakterizasyonu

4.3.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri

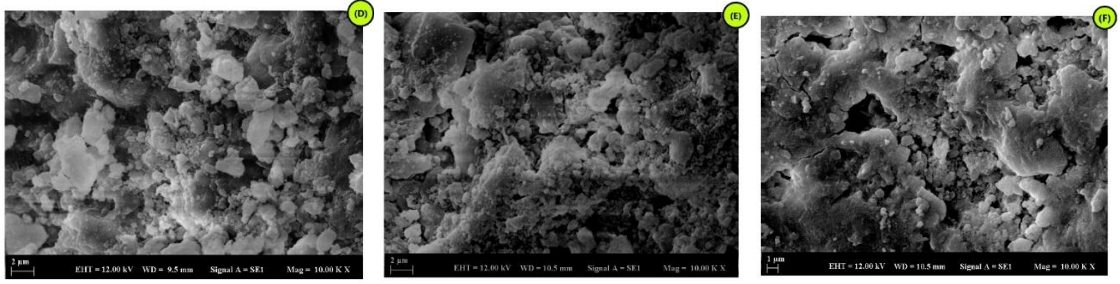
Her bir katalizörün yüzey morfolojisini ve bileşimini belirlemek için taramalı elektron mikroskobu tekniği uygulanmıştır. Şekil 4.3, kaya benzeri şekillere sahip γ - Al_2O_3 parçacıklarına herhangi bir metal yüklemesi öncesi görüntülerini göstermektedir. Öte yandan, Şekil 4.4-6, sentezlenen katalizör malzemelerinin 900°C kalsinasyon sıcaklığında Sr, La ve Zn yüklemesinin alüminanın yüzey morfolojisi üzerindeki etkisini göstermektedir. SEM analiz sonucunda, tüm katalizörlerin görüntüleri gözenekli, yapıları ise granül şeklindedir. Buna dayanarak, katalizörlerin gözenekliliği, beslemeden gelen metanol/yağ karışımının katalizörlerin içine daha kolay ve hızlı bir şekilde difüze olmasını sağlar.



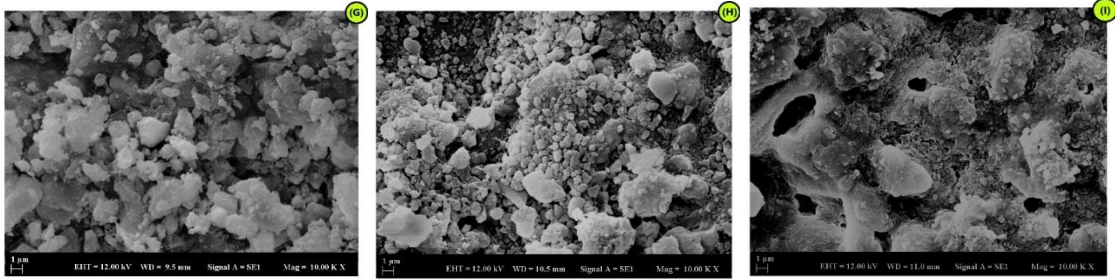
Şekil 4.3. Katalizör destek ünitesi γ - Al_2O_3 'in SEM görüntüleri.



Şekil 4.4. SrO/ γ - Al_2O_3 Katalizörün SEM görüntüleri: (A) %2 SrO/ γ - Al_2O_3 , (B) %6 SrO/ γ - Al_2O_3 ve (C) %10 SrO/ γ - Al_2O_3 .



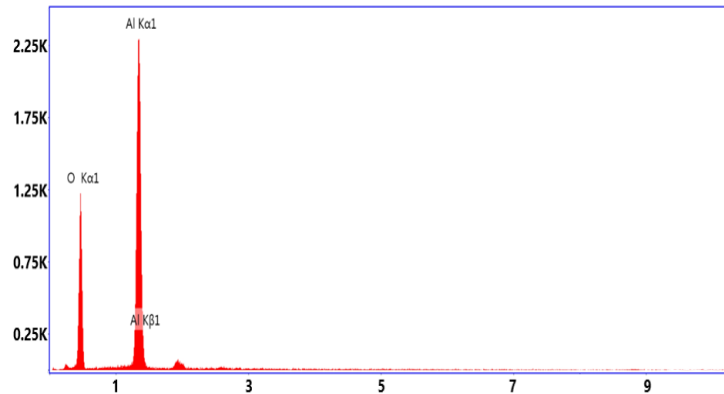
Şekil 4.5. $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalizörün SEM görüntüleri: (D) %2 $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (E) %6 $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve (F) %10 wt $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



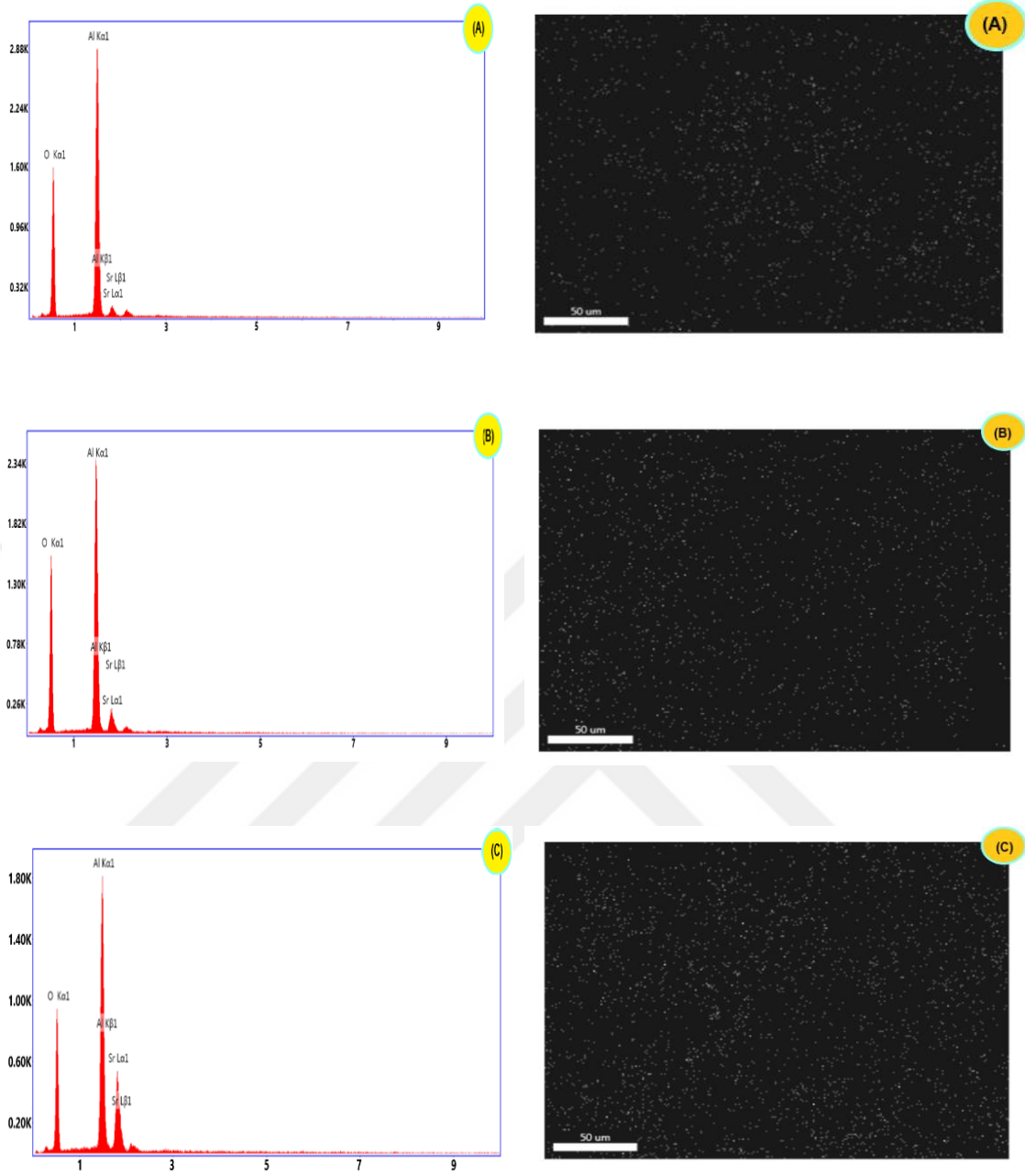
Şekil 4.6. $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Katalizörün SEM görüntüleri: (G) %2 $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (H) %6 $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve (I) %10 $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4.3.2 Enerji dağılım spektroskopisi (EDS) analizi

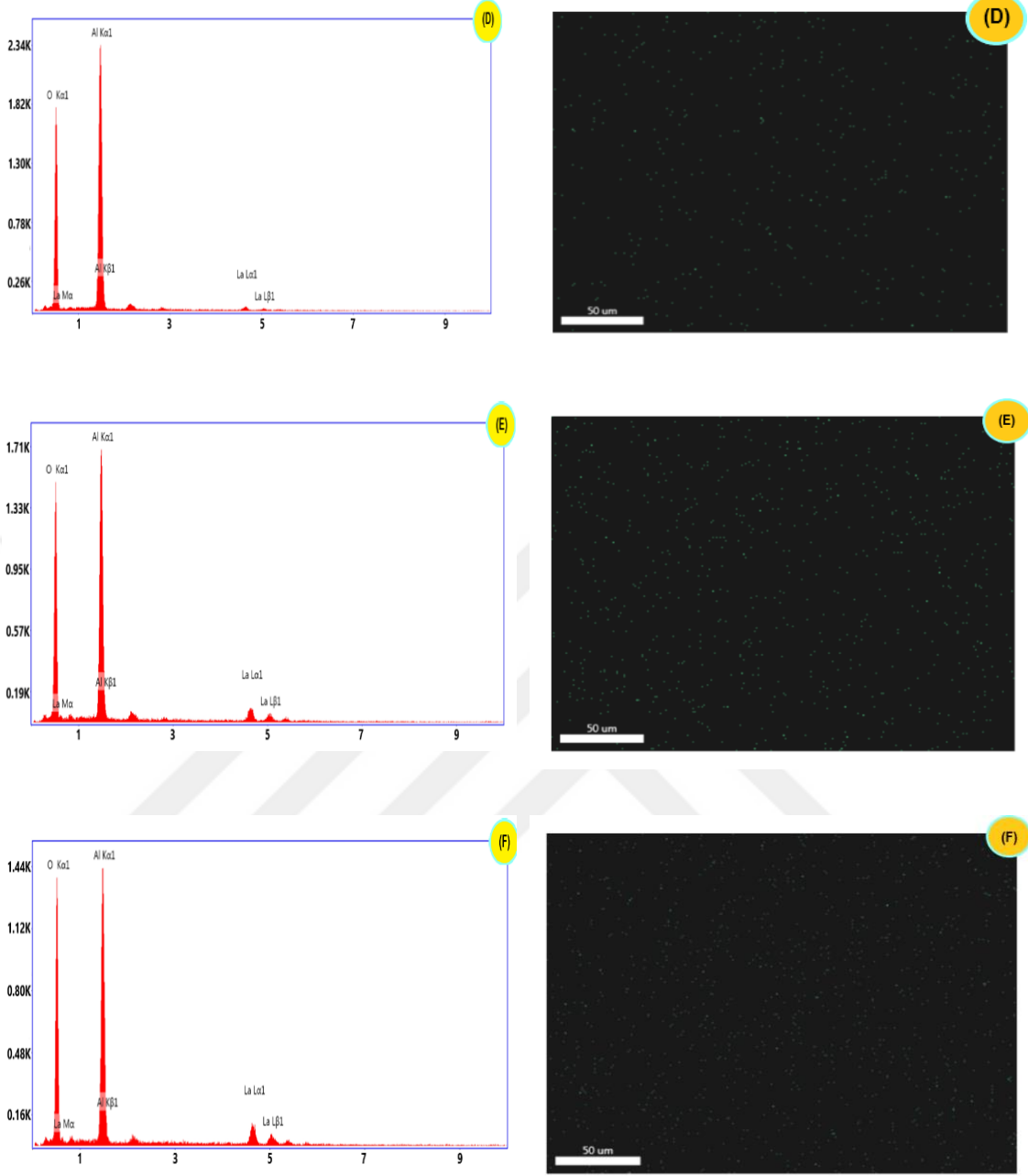
Şekil 4.7’de destek ünitesi olarak kullanılan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ’in EDS analiz sonuçları görülmektedir. Şekil 4.8-10’daki EDS görüntülerinde ise, 900 °C’de kalsine edilen katalizörlerin yüzeyindeki Sr, Zn, La, Al ve O dağılımları incelenmiştir. Analiz sonucunda, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yüzeyindeki her element net ve homojen bir şekilde dağılmıştır. Aynı zamanda, şekillerde metallerin noktasal dağılımı yüzde miktarlarına göre, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ üzerine homojen bir şekilde yayılmıştır.



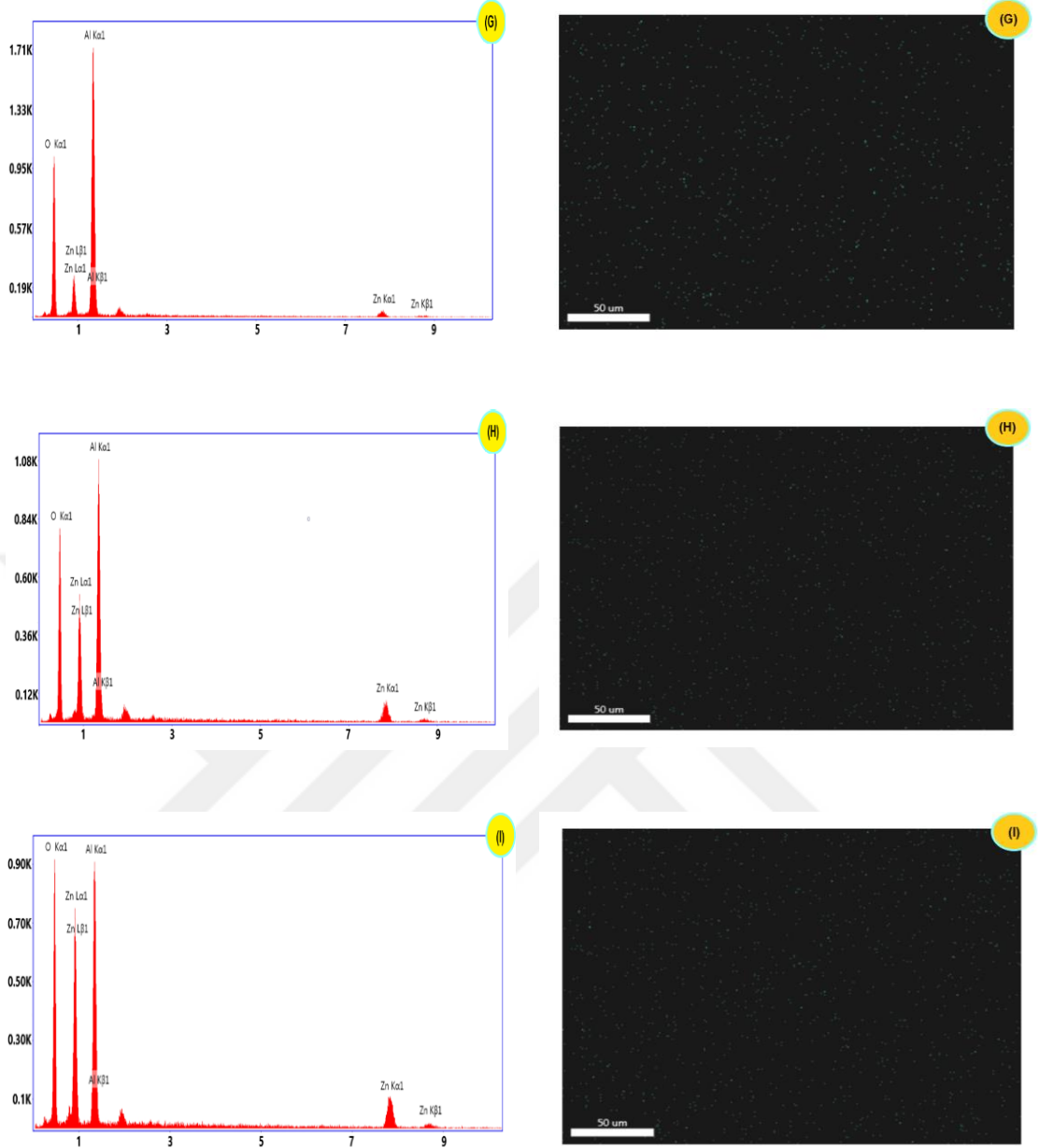
Şekil 4.7. Katalizör destek ünitesi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ’in EDS analizi.



Şekil 4.8. SrO/γ-Al₂O₃ katalizörün EDS görüntü ve analizleri: (A) %2 SrO/γ-Al₂O₃, (B) %6 SrO/γ-Al₂O₃ ve (C) %10 SrO/γ-Al₂O₃.



Şekil 4.9. La₂O₃/γ-Al₂O₃ katalizörün EDS görüntü ve analizleri: (D) %2 La₂O₃/γ-Al₂O₃, (E) %6 La₂O₃/γ-Al₂O₃ ve (F) %10 La₂O₃/γ-Al₂O₃.

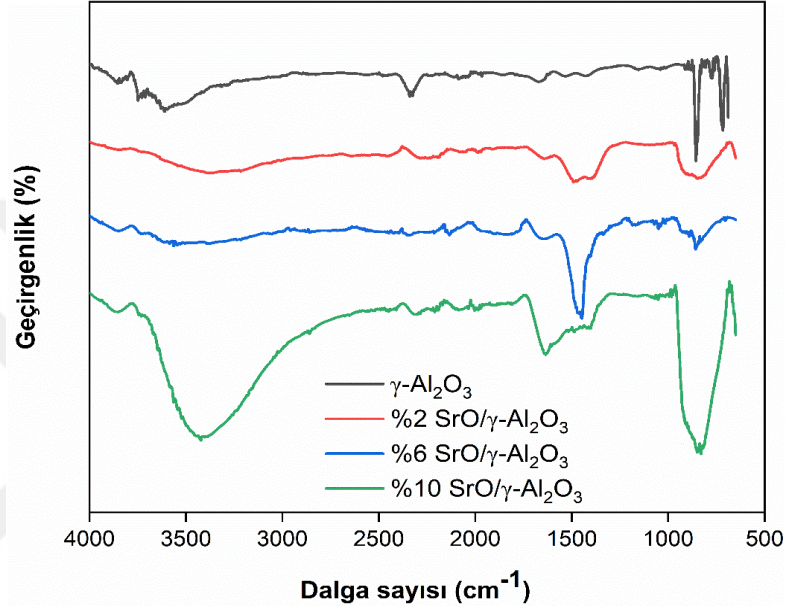


Şekil 4.10. ZnO/γ-Al₂O₃ katalizörün EDS görüntü ve analizleri: (G) %2 ZnO/γ-Al₂O₃, (H) %6 ZnO/γ-Al₂O₃ ve (I) %10 ZnO/γ-Al₂O₃.

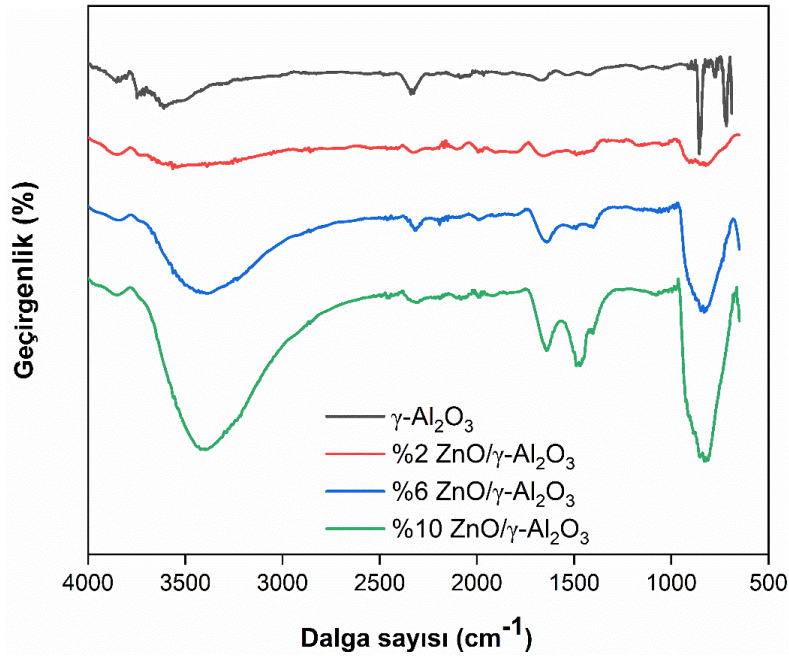
4.3.3 Fourier-dönüşümü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) analizi

Katalizörlerin FTIR analizindeki frekans aralığı 4000-500 cm⁻¹'de gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.11'deki gibi, sırayla %2 SrO/γ-Al₂O₃, %6 SrO/γ-Al₂O₃ ve %10 SrO/γ-Al₂O₃ 3562 cm⁻¹, 3390 cm⁻¹ ve 3417 cm⁻¹'deki adsorpsiyon pikleri, γ-Al₂O₃ üzerine adsorbe edilmiş su moleküllerinin O-H bükülme titreşimine göstermektedir. 2000-2500 cm⁻¹'de gözlemlenen pikler, γ-Al₂O₃'in varlığını gösteren Al-O bağına göstermektedir. Ayrıca, 1448, 1453, 1446 cm⁻¹ ve 856, 857,

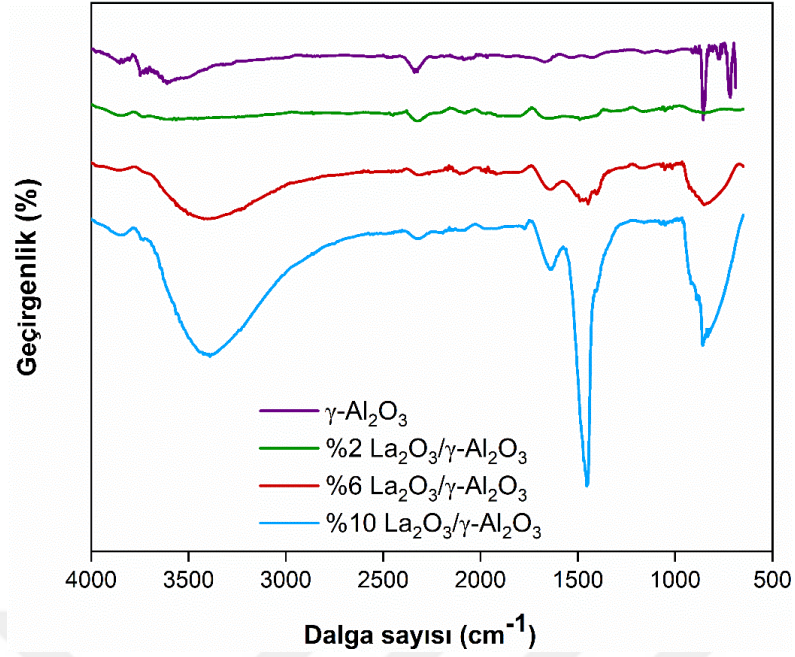
856 cm^{-1} 'deki piklerin oluşumu, Sr-O bağının gerilme titreşiminden kaynaklandığını, dolayısıyla sentezlenen katalizörün SrO içerdiğini göstermektedir. Chroma vd.'nin [99] yaptıkları bir çalışmada, FTIR spektrum analizi kullanarak, 875-850 cm^{-1} civarında ve 1448 cm^{-1} bölgesinde olan piklerin, Sr-O titreşimleri ile tutarlı olduğu gözlemlenmiştir. Benzer şekilde, Zn-O ve La-O bağları için sırasıyla Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'teki oluşan pikler, Şekil 4.11'deki dalga sayılarına göre görülen piklerin yorumlarına benzerdir.



Şekil 4.11. SrO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerin FTIR analiz sonuçları.

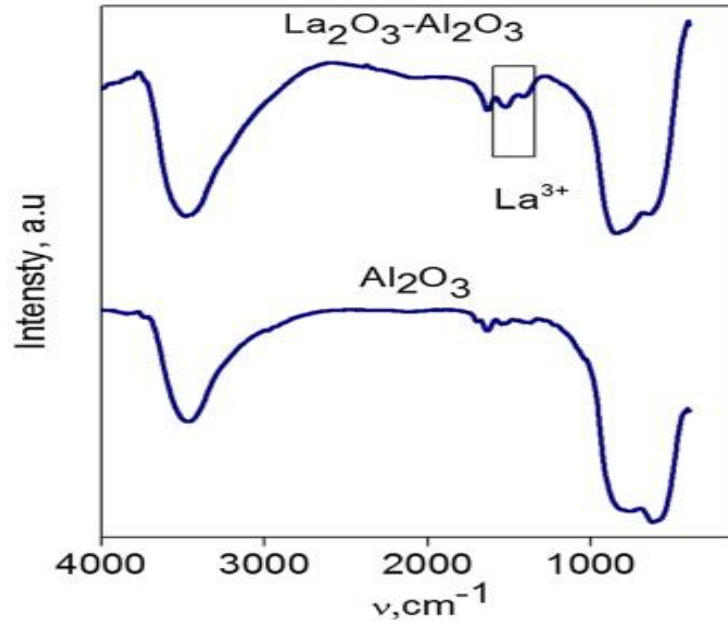


Şekil 4.12. ZnO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerin FTIR analiz sonuçları.



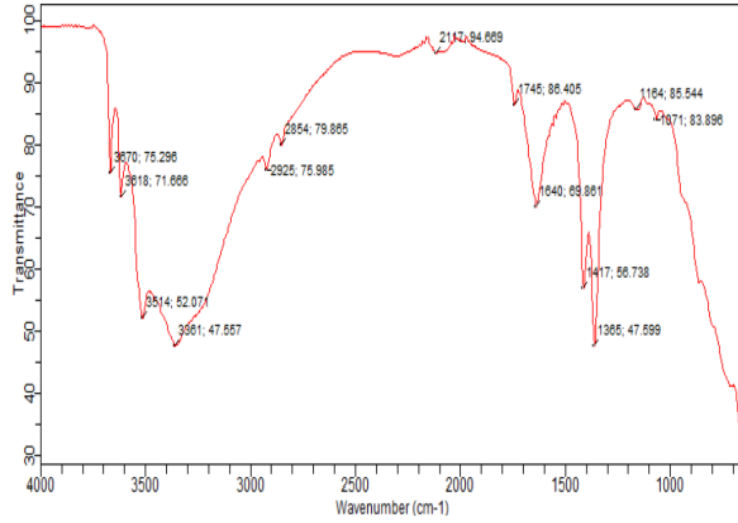
Şekil 4.13. $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerin FTIR analiz sonuçları.

Şekil 4.14'de gösterildiği gibi, Salinas vd.'in [100] yaptıkları çalışmada Al_2O_3 için, 3460 cm^{-1} ve 1640 cm^{-1} 'deki piklerin, alümina yüzeyine adsorbe edilmiş suyun hidroksil gruplarından ve/veya H-O-H'nin titreşim bantlarından kaynaklı olduğunu ifade edilmiştir. $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörü için, 1528 cm^{-1} ve 1403 cm^{-1} 'de görünen karbonat türlerine atfedilen iki titreşim bandı, lantan yüklemesi ile artan yüzey monodentat karbonat türlerinden kaynaklandığını bildirilmiştir.



Şekil 4.14. Al_2O_3 ve $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerinin FTIR spektrumları [100].

Farklı bir katalizörden elde edilen sonuçları incelemek için Garba vd.'nin çalışması incelenmiştir [101]. 3420 cm^{-1} 'deki adsorpsiyon piki, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ üzerine adsorbe edilmiş su moleküllerinin O-H bükülme titreşimine gösterdiğini, 2117 cm^{-1} 'de gözlemlenen pikler ise, Al_2O_3 'in varlığını gösteren Al-O bağına kabul edilmiştir. Ayrıca, 1417 cm^{-1} ve 877 cm^{-1} 'deki pikler, Ca-O bağının gerilme titreşiminden kaynaklandığını ve hazırlanmış katalizörü CaO'ın varlığını gösteren piklerdir (Şekil 4.15).



Şekil 4.15. CaO/ Al_2O_3 FTIR spektrumu [101].

4.3.4 Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı analizi

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ üzerine emdirilen farklı SrO, ZnO ve La_2O_3 ağırlık oranları ile 900°C kalsinasyon sıcaklığında sentezlenen katalizörlerin BET analiziyle belirlenen spesifik yüzey alanı Tablo 4.3'de listelenmiştir.

Tablo 4.3. BET analizine göre katalizörlerin yüzey alanı.

METAL OKSİT YÜKLEME MİKTARI	KATALİZÖRLERİN YÜZEY ALANLARI (m^2/g)			
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	SrO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	ZnO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
0	249	-	-	-
%2	-	152.258	134.577	118.677
%6	-	133.402	110.241	93.095
%10	-	99.589	77.394	60.758

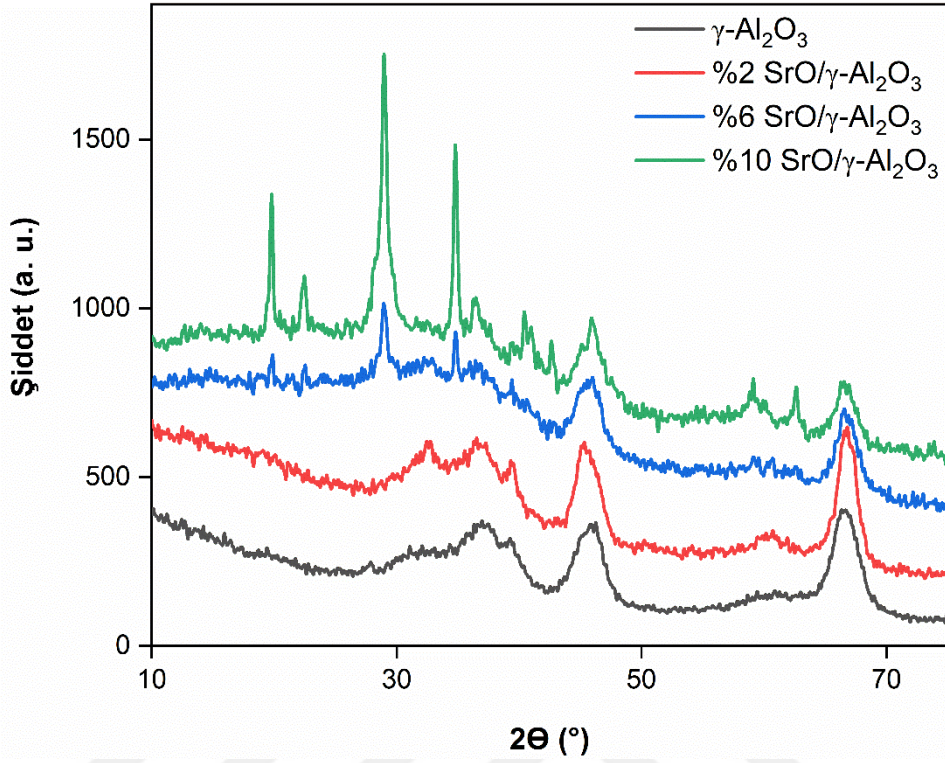
Yüzey alanı sonuçları, γ - Al_2O_3 üzerine metal oksit iyonlarının yüklenmesiyle, katalizörlerin spesifik yüzey alanlarında önemli azalmaların meydana geldiğini göstermektedir. Böylelikle, emdirilen metal oksit tarafından, γ - Al_2O_3 yüzeyindeki gözeneklerde aktif noktalar oluştuğu anlaşılmıştır. Tablo 4.3'teki sonuçlar katalizör aktivitesinin sadece yüzey alanına bağlı olmadığını, alumina yüzeyindeki stronsiyum, çinko ve lantan metal aktif bölgelerine de bağlı olduğunu göstermektedir. Yan vd.'nin yaptıkları çalışmada, hazırladıkları $\text{ZnO-La}_2\text{O}_3$ bazlı katalizörlerin spesifik yüzey alanları $12.2 \text{ m}^2/\text{g}$ - $16.8 \text{ m}^2/\text{g}$ aralığında olduğunu raporlamışlardır [102].

4.3.5 X-ışını difraksiyonu (XRD) analizi

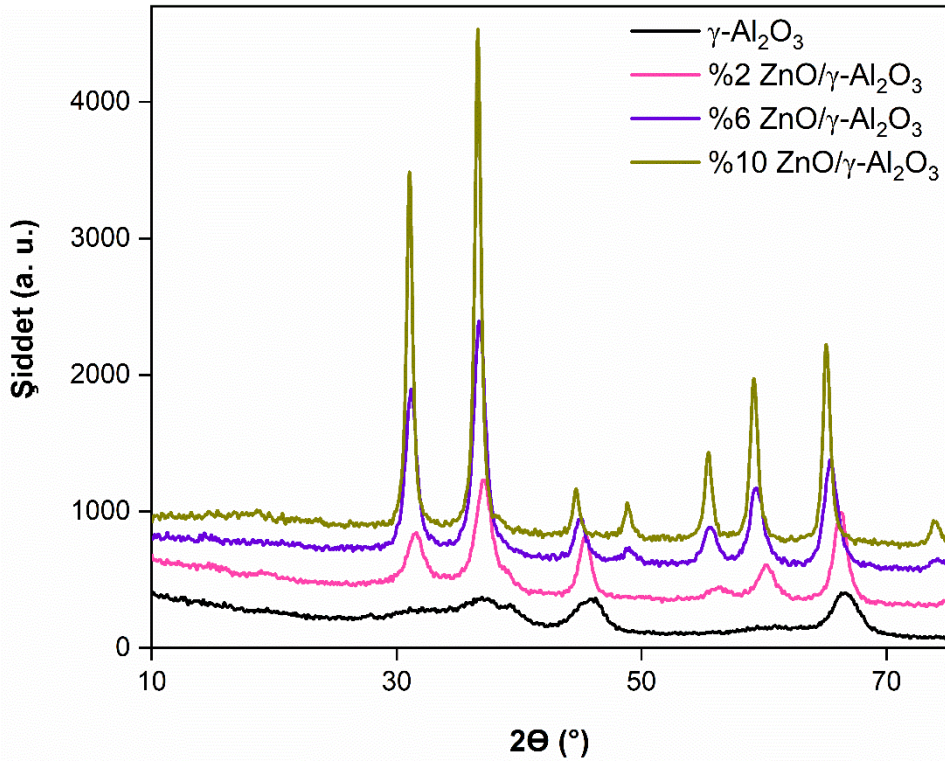
Şekil 4.16'de XRD ile sunulan desenler, her katalizör numunesinde oksit fazının varlığını göstermektedir. Ağırlıkça %2 SrO içeren $\text{SrO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'in X-ışını kırınım desenlerinin SrO fazına karşılık gelen $32,8^\circ$ ve $60,8^\circ$ 'deki pik noktalarını göstermektedir. Bu katalizörde SrO oranı düşük olduğundan, analiz sonucundaki pik noktaları az olup alanı küçük ve keskin değildir. Ağırlıkça %6 SrO içeren katalizörün pik noktaları $19,8^\circ$, $22,5^\circ$, $28,9^\circ$, $34,8^\circ$, $59,0^\circ$, $62,6^\circ$ ve $73,8^\circ$ değerlerinde çıkmaktadır. Elde edilen veriler, %2 SrO içeren $\text{SrO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'in X-ışını kırınım desenleri ile kıyaslandığında, SrO piklerinin nispeten daha büyük ve yaygın olduğu gözükmektedir. Ağırlıkça %10 SrO içeren $\text{SrO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'in X-ışını kırınım desenleri pik noktaları $19,8^\circ$, $22,5^\circ$, $26,1^\circ$, $28,9^\circ$, $34,8^\circ$, $42,6^\circ$, $59,0^\circ$, $62,7^\circ$ ve $73,8^\circ$ olarak gözükmektedir ve buradaki pikler, diğer yüklemeler ile belirtilen pik noktalarından geniş alanlı ve keskindir. Amusa vd.'nin yaptıkları çalışmada, 2θ açılarındaki ana piklerin 25° , $30,3^\circ$, 42° , $50,5^\circ$, 59° , 71° ve 82° 'deki piklerin SrO'e ait olduğunu ifade etmişlerdir. 37° , 45° ve 67° 'deki piklerin ise $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 'e ait olduğunu raporlamışlardır [103].

Benzer şekilde, ağırlıkça %2, %6 ve %10 ZnO içeren $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerinin XRD analiz sonuçları Şekil 4.17'de görülmektedir. Yapılan analiz sonucunda, gama alüminyum oksit üzerine emdirilen çinko oksitin aktif noktaları en çok ağırlıkça %10 yüklemeli olan katalizörde gözükmektedir. En büyük pik noktalarının $31,0^\circ$ ve $36,6^\circ$ değerlerinde görülmekle beraber, $48,9^\circ$, $55,5^\circ$, $59,1^\circ$, $73,8^\circ$ ve $77,2^\circ$ değerlerinde de ZnO pikleri çıkmaktadır. Navas vd.'nin yaptıkları çalışmada, ZnO ve

ZnO/ γ -Al₂O₃ için XRD analiz sonucunda, 31,8° ve 36,3°'de pikler gösterdiğini raporlanmışlardır [8].

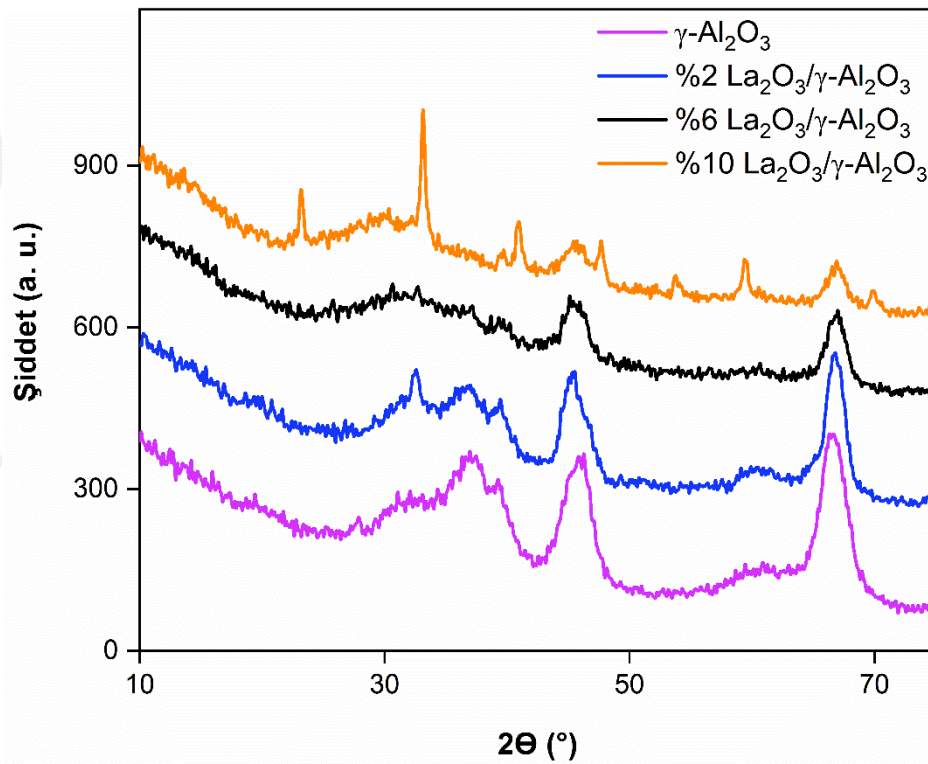


Şekil 4.16. SrO/ γ -Al₂O₃ katalizörlerin XRD analiz sonuçları.



Şekil 4.17. ZnO/ γ -Al₂O₃ katalizörlerin XRD analiz sonuçları.

$\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörü için yapılan XRD analizinde de benzer sonuçlar alınmıştır. Şekil 4.18'de sunulan farklı katalizör yüklemeleri arasında, ağırlıkça %10 $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörü, emdirilmiş lantan oksit metali ile en aktif yüzey noktalarına sahip olduğu görülmektedir. Salinas vd.'nin yaptıkları çalışmada, lantan oksit ilavesiyle alümina kristalleşmesindeki azalmanın sadece tepe noktalarının genişlemesine yardımcı olabileceğini ve yapısal değişikliklerin saptanmasına izin vermediğini belirtilmiştir [104]. Sonuç olarak, gama alüminyum oksit üzerine emdirilen stronsiyum, çinko ve lantan (metal oksitleri), polar yüzeylerinden dolayı transesterifikasyon reaksiyonları için aktif bölgeler sağlayabilmektedir.



Şekil 4.18. $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerin XRD analiz sonuçları.

4.4 Süperkritik Metanol Ortamında Katalitik Biyodizel Üretimi için Deney Düzenegi

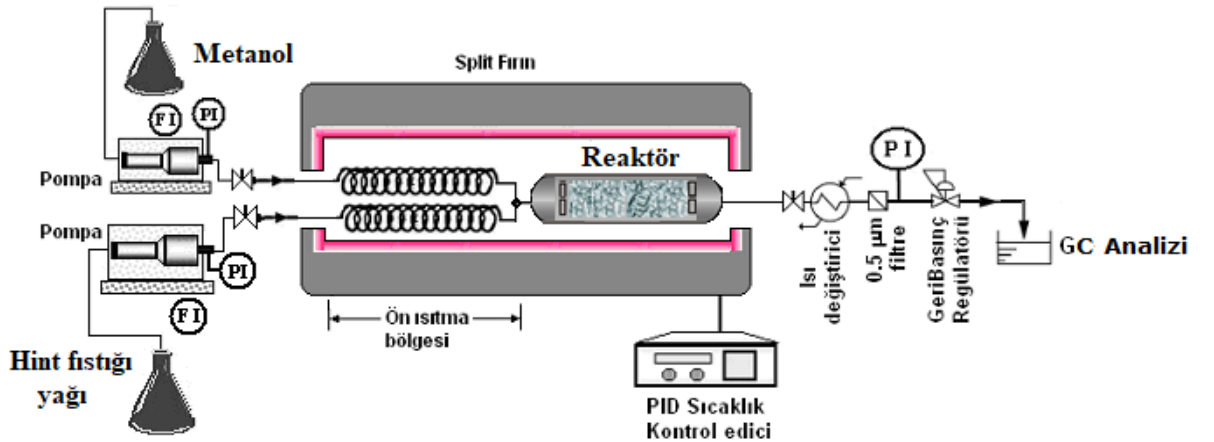
Süperkritik metanol ortamında Hint fıstığı (*Jatropha Curcas*) yağından katalitik biyodizel üretimi Şekil 4.19'de şematik olarak gösterilen sistemde gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda önceden sentezlenen katalizörlerin içine yerleştirildiği dolgulu yatak reaktör kullanılmıştır. Reaktör 1,95 cm çap ve 20 cm boyundadır. Bu boyutlardaki silindirik bir reaktör yaklaşık 40 g katalizör almaktadır. Sentezlenen katalizörler reaktöre yüklenmeden önce, 3 mm çap, 3 mm

yüksekliğindeki silindirik katalizör destek ünitesinin yoğunluğu (ρ_{kat}) yaklaşık olarak $1,961 \text{ g/cm}^3$ olarak bulunmuş, bu değere göre dolgulu yatak reaktör boşluk hacmi hesaplanmıştır. Eşitlik 4.1 kullanılarak, hesaplanan boşluk hacmi ve belirlenen reaktörde kalma süreleri ($\tau=1, 3, 5, 7$ ve 9 dk) için toplam besleme debisi hesaplanmış, çalışılacak çeşitli yağ/metanol oranları kullanılarak, yağ ve metanol besleme debileri bulunmuştur.

$$F_T = \frac{V_{\text{bosluk}}}{\tau \cdot \left(\frac{\rho_{\text{yag_Lab}}}{\rho_{\text{yag_scf}}} + \frac{\rho_{\text{MeOH_Lab}}}{\rho_{\text{MeOH_scf}}} \right)} \quad (4.1)$$

Burada F_T : Toplam besleme debisini (mL/dk); τ : Reaktörde kalma zamanını (reaksiyon süresi, dk); V_{bosluk} : Dalgulu yatak reaktör boşluk hacmini (mL); $\rho_{\text{yag_Lab}}$ ve $\rho_{\text{yag_scf}}$: Laboratuvar ve süperkritik koşullarda yağ yoğunluğunu (g/mL); $\rho_{\text{MeOH_Lab}}$ ve $\rho_{\text{MeOH_scf}}$: Laboratuvar ve süperkritik koşullarda metanol yoğunluğunu (g/mL) göstermektedir.

Yüksek saflıkta metanol ve hint fıstığı yağı, yüksek basınçlara pompalayabilen dozaj pompalarıyla ayrı hatlardan çeşitli yağ/metanol oranları (1:3, 1:10, 1:20, 1:30 ve 1:40 ağırlık/hacim oranı) olacak şekilde fırın içinde yer alan dolgulu yatak reaktöre beslenmektedir. Metanol ve hint fıstığı yağı reaktöre girmeden önce, ayrı ayrı bir ön ısıtma kısmından geçmektedir. Buradaki amaç, her bir reaktanın reaksiyon sıcaklığına ulaşmasını sağlamaktır.



Şekil 4.19. Süperkritik metanol ortamında katalitik biyodizel üretimi şematik gösterimi.

Reaksiyon, metanolün kritik noktası (80,8 bar basınç ve 239°C sıcaklık) civarı ve üzerinde olacak şekilde, 90-170 bar basınç ve 240-300°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Reaktör çıkışındaki geri basınç regülatörü sistem basıncını sabit tutacak şekilde ayarlanmış ve deneyler sırasında dijital gösterge ile izlenmiştir. Split fırın içine yerleştirilen reaktör sıcaklığı PID control edici ile sabit tutulmuştur. Reaktör çıkışındaki yüksek sıcaklıktaki akım ısı değıştirici tarafından oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve geri basınç regülatörü ile atmosfer basıncına düşürülmüştür. Basınç regülatöründen çıkan akışkan uygun bir kaptan toplanarak bir ayırma hunisinde gliserol ve biyodizel fazının ayrılması sağlanmıştır. Biyodizel fazı GC (Gaz Kromatografi) ile analiz edilmiştir. Hazırlanan her bir katalizörün belirlenmiş çeşitli yağ/metanol oranlarında, reaksiyon sürelerinde, reaksiyon sıcaklıkları ve basınçlarında biyodizel verimine olan etkileri incelenmiştir.

5.1 Katalizör kullanmadan biyodizel üretimi

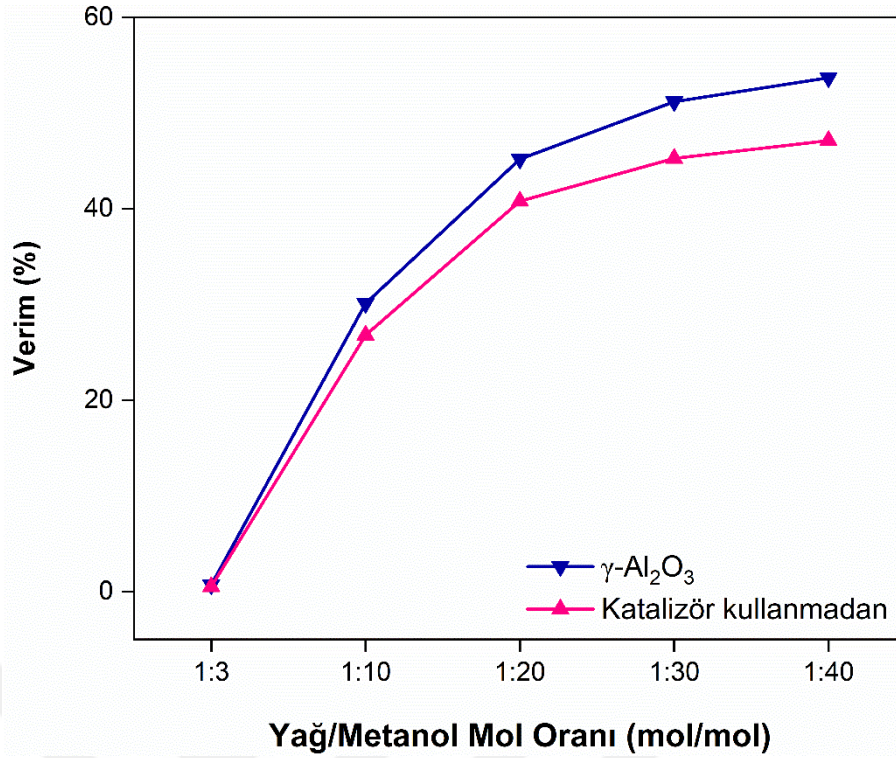
Süperkritik metanol ortamında heterojen katalizör kullanmadan biyodizel verimini incelemek için Hint Fıstığı yağının biyodizel'e dönüşümü gerçekleştirilmiştir. Sürekli çalışan deney sisteminde, deney koşulları kararlı hale geldikten sonra analiz için numuneler alınmıştır. 240°C reaksiyon sıcaklığı, 90 bar reaksiyon basıncı ve 1 dk reaksiyon süresi parametreleri sabit tutarak, çeşitli yağ/metanol mol oranları (1:3, 1:10, 1:20, 1:30 ve 1:40 mol/mol) incelenmiştir. Deneyler bu koşullar altında gerçekleştirilmiş ve her bir yağ/metanol mol oranı deneyinde PBR'den çıkan akışkan uygun bir kaptan toplanmıştır. Elde edilen akışkan ayırma hunisinde kısa sürede gliserol ve biyodizel fazları oluşturularak ayrıştırılmıştır. Biyodizel fazının verimi %47,13 (en yüksek Yağ Asidi Metil Esteri "YAME") olarak hesaplanmıştır. Bu aşamadan sonra γ -Al₂O₃ üzerine metal oksit emdirilmeden reaktöre yüklenmiş ve aynı koşullarda deneyler yapılmıştır. Sonuç olarak γ -Al₂O₃ yüklemesi ile biyodizel verimlerinde bir miktar artış gözlemlenmiştir. Sonuçlar Tablo 5.1 ve Şekil 5.1'de gösterilmiştir.

Tablo 5.1. Deneysel şartlar ve biyodizel verimi: (A) Katalizör kullanmadan ve (B) γ -Al₂O₃.

Deney No.	Yağ/ Metanol (mol/mol)	Basınc (bar)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	(A) Verim (%)	(B) Verim (%)
1	01:03	90	240	1	0,52	0,72
2	01:10	90	240	1	26,8	30,12
3	01:20	90	240	1	40,8	45,2
4	01:30	90	240	1	45,27	51,19
5	01:40	90	240	1	47,13	53,7

• Yağın yoğunluğu = 0.93292 g/cm³

• $m=q*v=0.93292 \text{ g/cm}^3 * 1 \text{ ml/dk} = 0.93292 \text{ g/dk}$



Şekil 5.1. Katalizör kullanmadan ve $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kullanılması ile YAME verim grafiği.

5.2 Sentezlenen Katalizörler Kullanılarak Biyodizel Üretimi

5.2.1 Süperkritik metanol ortamında SrO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kullanarak biyodizel üretimi

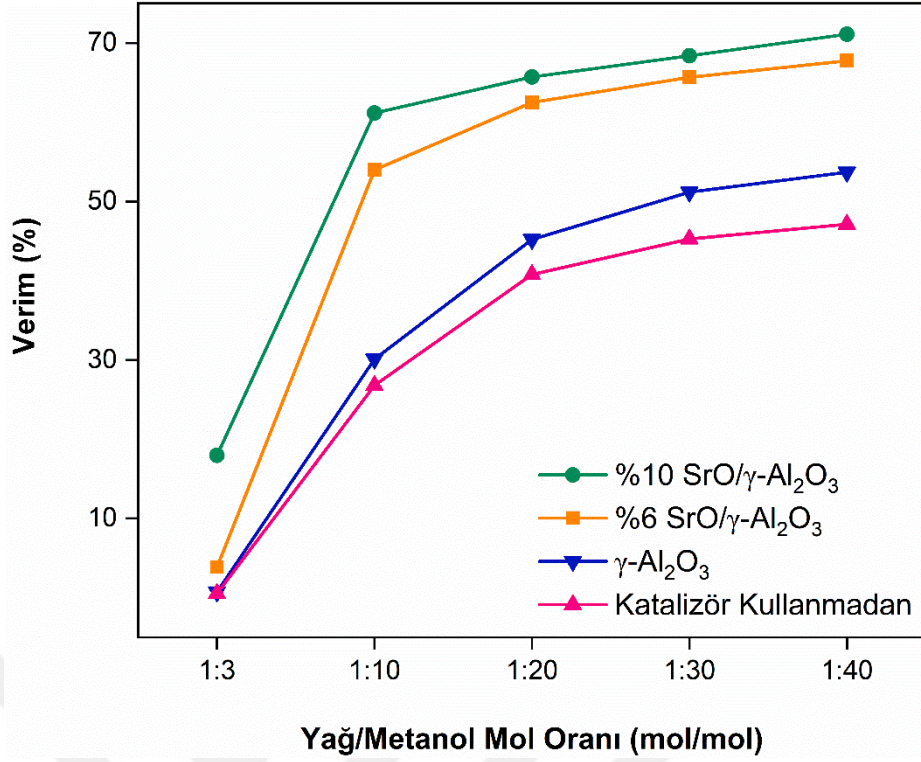
Sentezlenen SrO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, karakterizasyon işlemleri ile doğrulamadan sonra biyodizel üretiminde kullanılacak dolgulu yatak reaktöre yüklenmiştir. Yükleme işleminde katalizörün kapladığı hacim dikkate alınarak reaktörün boşluk hacmi hesaplanmış ve sırasıyla ağırlıkça %6 SrO ve %10 SrO içeren SrO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörlerin biyodizel verimine etkisi araştırılmıştır. Yüksek saflıkta olan metanol ve Hint fıstığı yağı, çeşitli yağ/metanol mol oranlarında (1:3, 1:10, 1:20, 1:30 ve 1:40) yüksek basınçlı bir dozaj pompası ile split fırını içine yerleştirilmiş dolgulu yatak reaktöre beslenmiştir. Metanol ve yağ akımı reaktöre ulaşmadan önce ayrı bir ön ısıtma bölümünden geçirilerek reaksiyon sıcaklığına ulaşmaları sağlanmıştır.

Deneyler metanolün kritik noktasının (82,2 bar ve 242,2°C) üzerindeki koşullarda, 90, 110, 130, 150 ve 170 bar basınç ve 240, 250, 265, 280 ve 300°C sıcaklıklarda deneyler gerçekleştirilmiştir. İlk etapta, reaksiyon basıncı 90 bar, sıcaklığı 240°C, reaktörde kalma zamanı 1 dk olacak şekilde sabit tutularak metanol/yağ oranının biyodizel verimine etkisi araştırılmıştır. Deneyler sırasında sistem basıncı dijital

gösterge ile izlenmiş, geri basınç regülatörünün el ile kontrolüyle sabit kalması sağlanmıştır. Split fırınındaki dolgulu yatak reaktör sıcaklığı PID kontrol edici ile 240 °C'de sabit tutulmuştur. Daha sonra reaktörden çıkan akım ısı değiştirici yardımıyla laboratuvar koşullarına soğutularak geri basınç regülatöründe atmosfer basıncına düşürülmüştür. Tablo 4.2'de görüldüğü gibi ağırlıkça %6 SrO/ γ -Al₂O₃ ve %10 SrO/ γ -Al₂O₃ katalizörleri ile, 240°C sıcaklık, 90 bar basınç ve 1 dk reaksiyon süresi koşullarında, çeşitli yağ/metanol mol oranları ile elde edilen en yüksek biyodizel verimleri, 1:40 yağ/metanol mol oranında sırasıyla %67,76 ve %71,11 değerlerine ulaşmıştır (Şekil 5.2). Yukarıdaki sonuçlara dayanarak, kullanılan katalizörler ile elde edilen biyodizel verim sonuçları karşılaştırıldığında, ağırlıkça %10 SrO içeren SrO/ γ -Al₂O₃ katalizörünün yağın metil esterlere dönüştürülmesinde daha etkili olduğu ve bu nedenle %2 SrO içeren SrO/ γ -Al₂O₃ katalizörü kullanarak deney yapılmasına gerek görülmemiştir. Bir sonraki adımda, 1:40 yağ/metanol mol oranı ve %10 SrO/ γ -Al₂O₃ katalizörü kullanılarak reaksiyon sıcaklığının YAME verimi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Deneysel koşullar ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.3 ve Şekil 5.3'te gösterilmektedir. Sonuç olarak, %10 SrO/ γ -Al₂O₃ katalizör kullanımı, 1:40 yağ/metanol mol oranı, 1 dakika reaksiyon süresi, 90 bar reaksiyon basıncı ve 300°C reaksiyon sıcaklığı koşullarında YAME verimi %76,70'e ulaşmıştır.

Tablo 5.2. Çeşitli yağ/metanol mol oranları ile diğer deneysel şartlar ve biyodizel verimi: (C) %6 SrO/ γ -Al₂O₃ ve (D) %10 SrO/ γ -Al₂O₃.

Deney No.	Yağ/Metanol (mol/mol)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Basınç (bar)	(C) Verim (%)	(D) Verim (%)
1	01:03	240°C	1	90	3,84	17,96
2	01:10	240°C	1	90	54,00	61,16
3	01:20	240°C	1	90	62,50	65,72
4	01:30	240°C	1	90	65,67	68,4
5	01:40	240°C	1	90	67,76	71,11

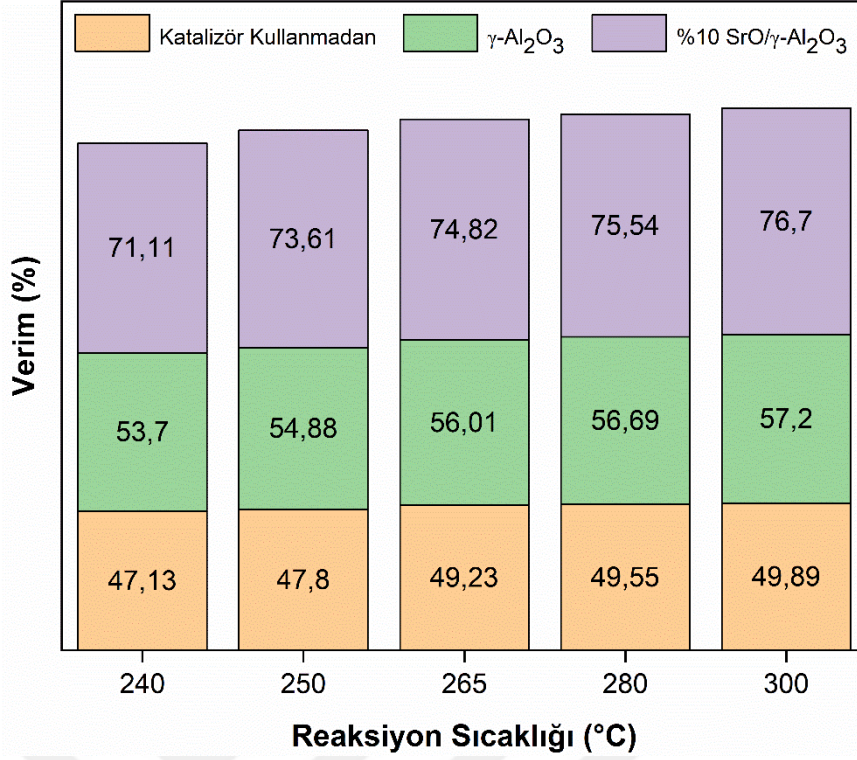


Şekil 5.2. %6 SrO/γ-Al₂O₃ ve %10 SrO/γ-Al₂O₃ katalizörleri kullanarak çeşitli yağ/metanol mol oranları ile elde edilen YAME verim grafiği.

Tablo 5.3. Çeşitli reaksiyon sıcaklıkları ile diğer deneysel şartlar ve biyodizel verimi: (E) %10 SrO/γ-Al₂O₃.

Deney No.	Yağ/ Metanol (mol/mol)	Katalizör (Ağırlıkça)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Basınç (bar)	(E) Verim (%)
1	01:40	10	240	1	90	71,11
2	01:40	10	250	1	90	73,61
3	01:40	10	265	1	90	74,82
4	01:40	10	280	1	90	75,54
5	01:40	10	300	1	90	76,7

%10 SrO/γ-Al₂O₃ katalizör kullanımında belirlenen 1:40 yağ/metanol mol oranı ve 300°C reaksiyon sıcaklığı sabit tutularak, çeşitli reaksiyon sürelerinin YAME verimine etkisi incelenmiştir. Deney koşulları ve sonuçları Tablo 5.4 ve Şekil 5.4'te görüldüğü gibidir. 3 dk reaksiyon sürelerinin üzerindeki sürelerde YAME veriminin %100 olduğu görülmüştür.

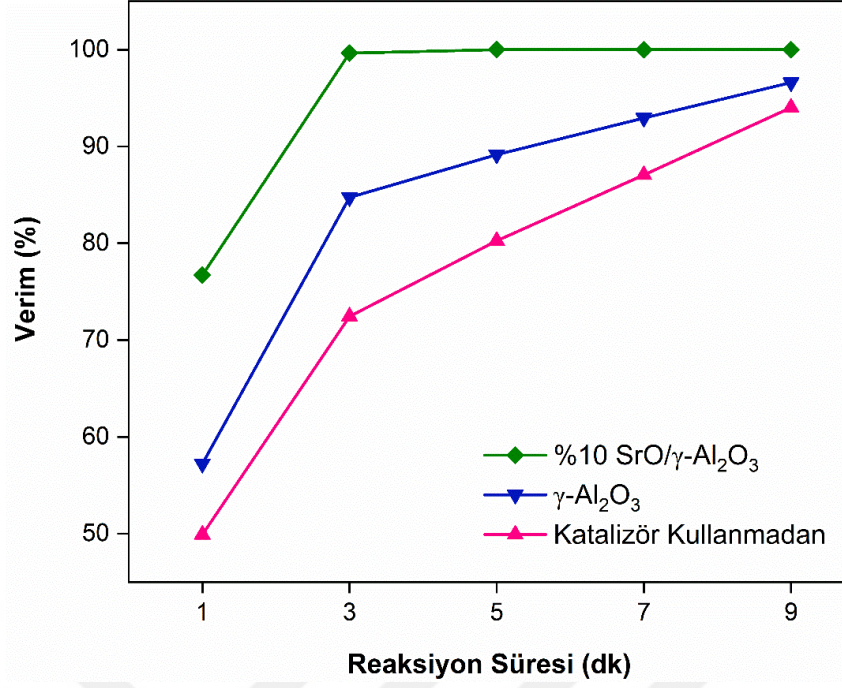


Şekil 5.3. %10 SrO/ γ -Al₂O₃ katalizörü kullanarak çeşitli reaksiyon sıcaklıkları ile elde edilen YAME verim grafiği.

Mierczynski vd.'nin yaptıkları çalışmada, transesterifikasyon reaksiyonu sonucunda en yüksek trigliserid (TG) dönüşümü ve YAME verimini sağlayan katalizörün %10 Sr/(SrO-Al₂O₃) olduğu belirlenmiştir. %10 Sr katalizörün yüksek aktivitesi, düşük toplam alkaliniteye sahip olması ve yüksek stabilitesinden dolayı biyodizel üretimi için uygun görüldüğünü ifade edilmiştir [105].

Tablo 5.4. Çeşitli reaksiyon süreleri ile diğer deneysel şartlar ve biyodizel verimi: (F) %10 SrO/ γ -Al₂O₃.

Deney No.	Yağ/ Metanol (mol/mol)	Katalizör (Ağırlıkça)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Basınç (bar)	(F) Verim (%)
1	01:40	10	300	1	90	76,70
2	01:40	10	300	3	90	99,64
3	01:40	10	300	5	90	100
4	01:40	10	300	7	90	100
5	01:40	10	300	9	90	100

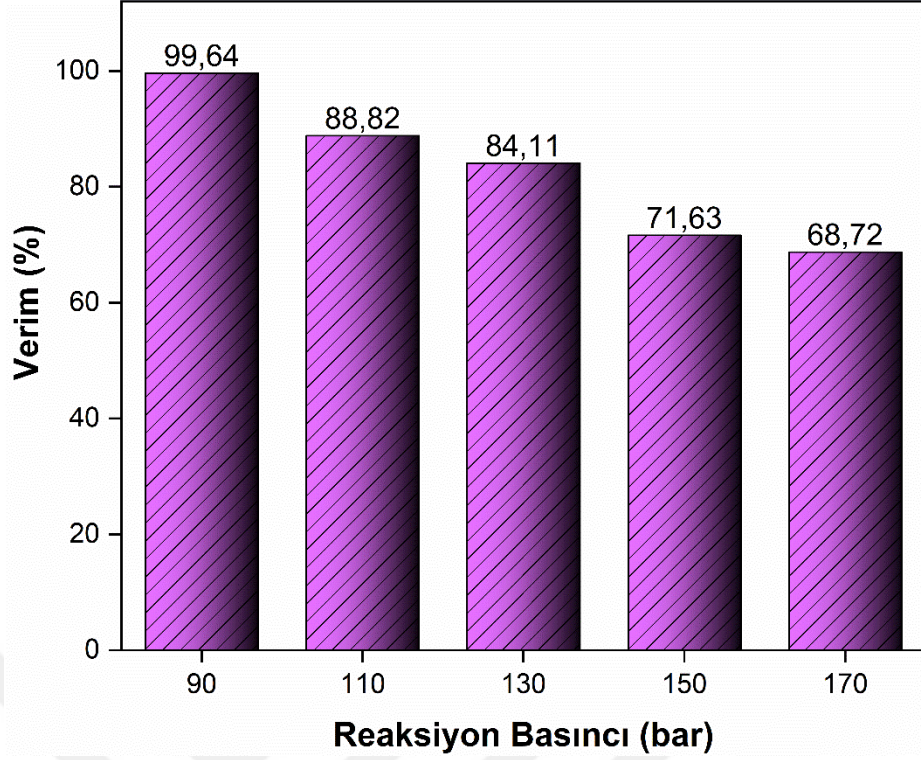


Şekil 5.4. %10 SrO/γ-Al₂O₃ katalizörü kullanarak çeşitli reaksiyon süreleri ile elde edilen YAME verim grafiği.

Bir sonraki aşamada, %10 SrO/γ-Al₂O₃ katalizörü kullanarak 1:40 yağ/metanol mol oranı, 300°C reaksiyon sıcaklığı ve 3 dk reaksiyon süresi sabit tutularak, reaksiyon basıncının YAME verimine olan etkisi incelenmiştir. 90 bar basınçta gerçekleştirilen deneyler sonrasında dolgulu yatak reaktör çıkışındaki geri basınç regülatörü ayarlanarak sistem basınçları sırasıyla 110, 130, 150 ve 170 bar değerlerinde sabit tutularak deneyler gerçekleştirilmiştir. Buradaki amaç, sürekli üretim sırasında reaksiyon basıncının biyodizel verimine etkisini incelemektir.

Tablo 5.5. Çeşitli reaksiyon basınçları ile diğer deneysel şartlar ve biyodizel verimi: (G) %10 SrO/γ-Al₂O₃.

Deney No.	Yağ/ Metanol (mol/mol)	Katalizör (Ağırlıkça)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Basınç (bar)	(G) Verim (%)
1	01:40	10	300	3	90	99,64
2	01:40	10	300	3	110	88,82
3	01:40	10	300	3	130	84,11
4	01:40	10	300	3	150	71,63
5	01:40	10	300	3	170	68,72



Şekil 5.5. %10 SrO/ γ -Al₂O₃ katalizörü kullanarak çeşitli reaksiyon basınçları ile elde edilen YAME verim grafiği.

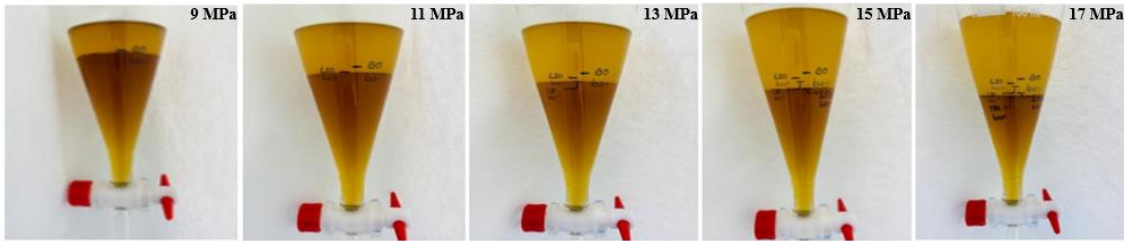
Belirtilen deney koşulları sabit tutarak, sistem basıncındaki artışla birlikte biyodizel veriminin azaldığını gözlemlenmiştir (Tablo 5.5 ve Şekil 5.5). Dolayısıyla diğer katalizör çeşitleriyle yapılan çalışmalarda basıncın biyodizel verimine olan etkisini incelemeye gerek görülmemiş, 90 bar reaksiyon basıncıyla devam edilmiş.

Biyodizel veriminin reaksiyon basıncıyla azalması, reaksiyon sırasında reaktanların oluşturduğu aktifleşmiş kompleks aktivasyon hacminin (V^\ddagger) basınçla negatif etkilenmesiyle izah edilir. Reaksiyon hızı sabiti, varsayımsal geçiş durumu (X^\ddagger) ile reaktanlar (A ve B) arasında, tersine çevrilebilir bir denge öneren "geçiş hali teorisine" göre, gaz fazındaki yüksek basınçlı reaksiyonlardaki basınçtan etkilenir. Atomların, reaktanlar üzerindeki başlangıç konumlarından ürünler üzerindeki son konumlarına doğru, karşılık gelen moleküller üzerindeki göreceli konumlarını kademeli olarak değiştirdiği kabul edilir. Her ardışık adımda molekül yapıları ve ilgili kimyasal bağlar değiştikçe, sistemin iç enerjisinin değeri de buna göre değişir. Reaktör içindeki ortalama iç enerji, geçiş durumunda maksimum değerine kadar yükselir ve ürünler oluşurken tekrar azalır. Aktivasyon hacmi (V^\ddagger), basınca göre kısmi türev alınarak elde edilir. Eşitlik 5.1'de verilen V^\ddagger , reaktanların kısmi

hacimleri ile geçiş durumu arasındaki bir fonksiyondur ve hız sabiti ile basınç arasında bir korelasyon verir [106].

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad (5.1)$$

Sonuç olarak, %10 SrO/ γ -Al₂O₃ katalizörü kullanıldığında en yüksek YAME veriminin, 300°C reaksiyon sıcaklığı ve 90 bar reaksiyon şartlarında, 1:40 yağ/metanol mol oranı ve 3 dk reaksiyon süresi koşullarında %100'e yakın YAME verimi elde edilmiştir. Şekil 5.6, çeşitli basınçlarda üretilen biyodizel ve gliserinin faz ayrımını göstermektedir.



Şekil 5.6. Çeşitli basınç değerlerinde (90, 110, 130, 150 ve 170 bar) biyodizel ve gliserinin faz ayrımının gösterimi.

5.2.2 Süperkritik Metanol ortamında La₂O₃/ γ -Al₂O₃ kullanarak biyodizel üretimi

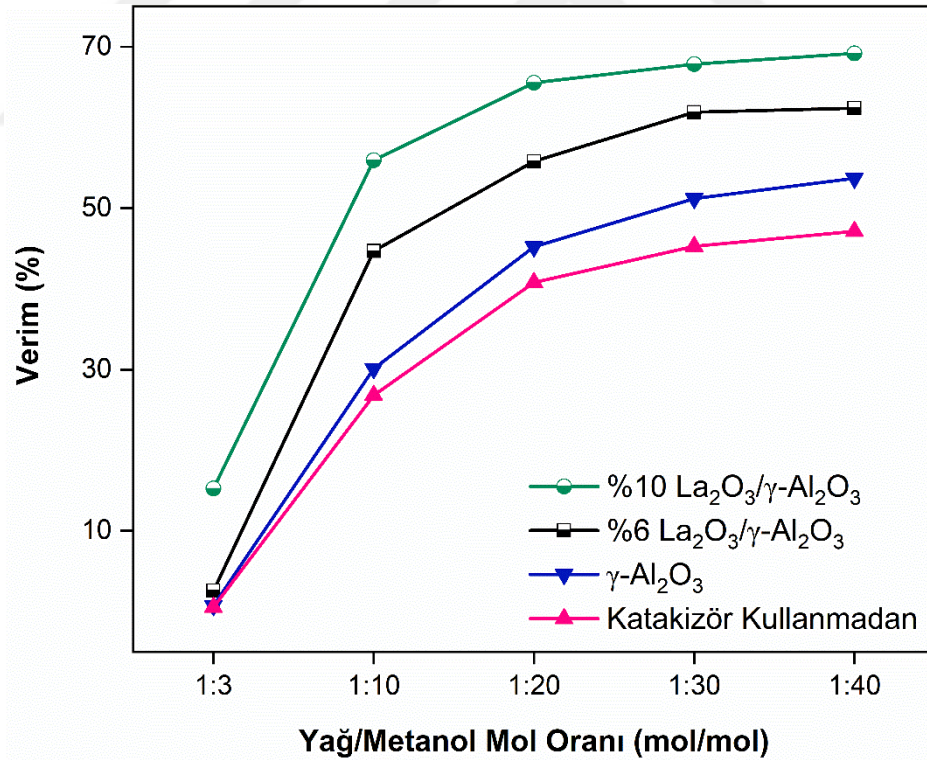
Bir önceki SrO/ γ -Al₂O₃ katalizörü uygulamasında yapılan tüm aşamalar benzer şekilde La₂O₃/ γ -Al₂O₃ katalizörü için tekrarlanmıştır. Başlangıçta, sırasıyla %6 La₂O₃ ve %10 La₂O₃ (ağırlıkça) içeren La₂O₃/ γ -Al₂O₃ katalizörleri, 240°C reaksiyon sıcaklığında, 90 bar reaksiyon basıncında ve 1 dk reaksiyon süresi koşullarında gerçekleştirilen reaksiyonlar çeşitli yağ/methanol mol oranlarında gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak, her iki katalizör ile en yüksek biyodizel verimi 1:40 yağ/methanol mol oranı ile elde edilmiş ve sırayla %62,4 ve %69,18 olmuştur. Sonuçlar Tablo 5.6 ve Şekil 5.7'de gösterilmektedir.

Bu aşamadan sonra, biyodizel verimini arttırmak için, %10 La₂O₃/ γ -Al₂O₃ katalizörü kullanılarak, 90 bar reaksiyon basıncı, 1:40 yağ/metanol mol oranı ve 1 dk reaksiyon süresi koşullarında çeşitli reaksiyon sıcaklıklarında deneyler gerçekleştirilmiştir. En yüksek biyodizel verimine 300 °C reaksiyon sıcaklığı ile

ulaşımış ve %74.67 verim elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.7 ve Şekil 5.8'da görüldüğü gibidir.

Tablo 5.6. Çeşitli yağ/metanol mol oranları ile diğer deneysel şartlar ve biyodizel verimi: (H) %6 $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve (I) %10 $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

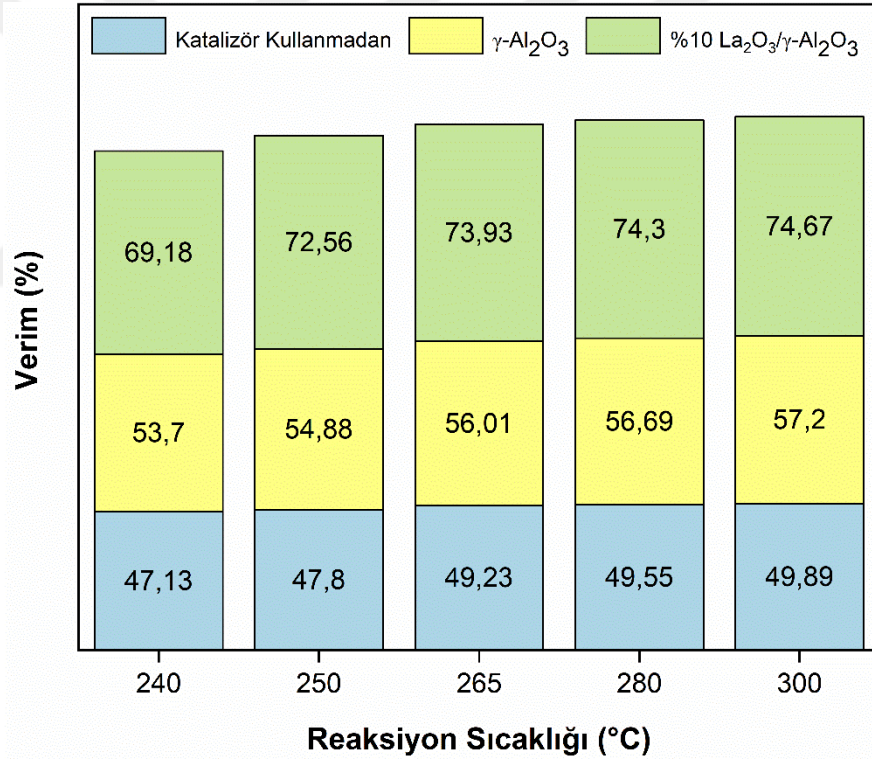
Deney No.	Yağ/ Metanol (mol/mol)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Basınç (bar)	(H) Verim (%)	(I) Verim (%)
1	01:03	240	1	90	2,57	15,23
2	01:10	240	1	90	44,69	55,93
3	01:20	240	1	90	55,81	65,53
4	01:30	240	1	90	61,89	67,84
5	01:40	240	1	90	62,4	69,18



Şekil 5.7. %6 $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve %10 $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörleri kullanarak çeşitli Yağ/metanol mol oranları ile elde edilen YAME grafiği.

Tablo 5.7. Çeşitli reaksiyon sıcaklıkları ile diğer deneysel şartlar ve biyodizel verimi: (J) %10 La₂O₃/γ-Al₂O₃.

Deney No.	Yağ/ Metanol (mol/mol)	Katalizör (wt%)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Basınç (bar)	(J) Verim (%)
1	01:40	10	240	1	90	69,18
2	01:40	10	250	1	90	72,56
3	01:40	10	265	1	90	73,93
4	01:40	10	280	1	90	74,3
5	01:40	10	300	1	90	74,67



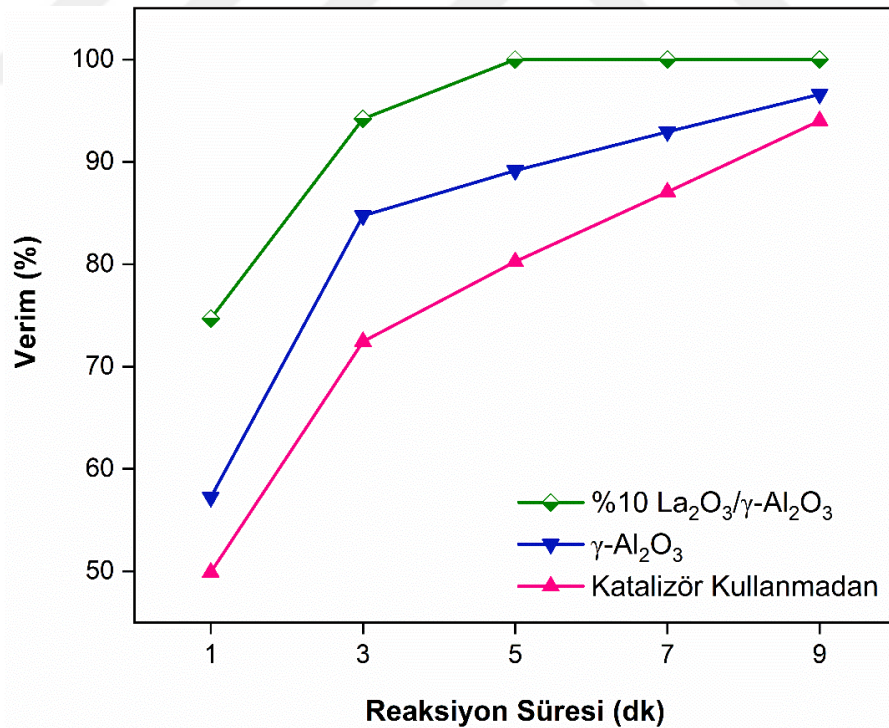
Şekil 5.8. %10 La₂O₃/γ-Al₂O₃ katalizörü kullanarak çeşitli reaksiyon sıcaklıkları ile elde edilen YAME grafiği.

En iyi biyodizel verimi 300°C reaksiyon sıcaklığında elde edildiğinden bir sonraki adımda reaksiyon koşulları 300°C reaksiyon sıcaklığı, 90 bar reaksiyon basıncı ve 1:40 yağ/metanol mol oranı sabit tutularak çeşitli reaksiyon sürelerinin biyodizel verimine etkisi incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda 3 dk reaksiyon süresinde

biyodizel verimi %94,2 olarak elde edilmiştir. Ayrıca, 5 dk ve üzeri reaksiyon sürelerinde en yüksek biyodizel verimi elde edilmiş ve %100'e ulaşmıştır. Sonuçlar Tablo 5.8 ve Şekil 5.9'da gösterilmektedir. Bu aşamadan sonra yapılacak çalışmalarda diğer değişkenlerin etkisinin gözlemlenebilmesi için reaksiyon süresi 3 dakika olarak sabit tutulmuştur.

Tablo 5.8. Çeşitli reaksiyon süreleri ile diğer deneysel şartlar ve biyodizel verimi:
(K) %10 La₂O₃/γ-Al₂O₃.

Deney No.	Yağ/ Metanol (mol/mol)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Basınç (bar)	(K) Verim (%)
1	01:40	300	1	90	74,67
2	01:40	300	3	90	94,2
3	01:40	300	5	90	100
4	01:40	300	7	90	100
5	01:40	300	9	90	100



Şekil 5.9. %10 La₂O₃/γ-Al₂O₃ katalizörü kullanarak çeşitli reaksiyon süreleri ile elde edilen YAME grafiği.

5.2.3 Süperkritik Metanol ortamında ZnO/ γ -Al₂O₃ kullanarak biyodizel üretimi

Benzer şekilde, 240°C reaksiyon sıcaklığı, 90 bar reaksiyon basıncı ve 1 dk reaksiyon süresi koşullarında %6 ZnO ve %10 ZnO içeren ZnO/ γ -Al₂O₃ katalizörleri ile çeşitli yağ/metanol mol oranlarının biyodizel verimine etkisi incelenmiştir. 1:40 yağ/metanol mol oranı ile %6 ZnO/ γ -Al₂O₃ katalizörü için en yüksek biyodizel verimi %61,4 olurken, %10 ZnO/ γ -Al₂O₃ katalizörü için elde edilen verim %68,11'e ulaşmıştır (Tablo 5.9 ve Şekil 5.10). Bundan sonraki deneylerde %10 ZnO/ γ -Al₂O₃ katalizörü kullanılarak 1:40 yağ/metanol mol oranı ile deneyler gerçekleştirilmiş ve diğer parametrelerin etkileri incelenmiştir.

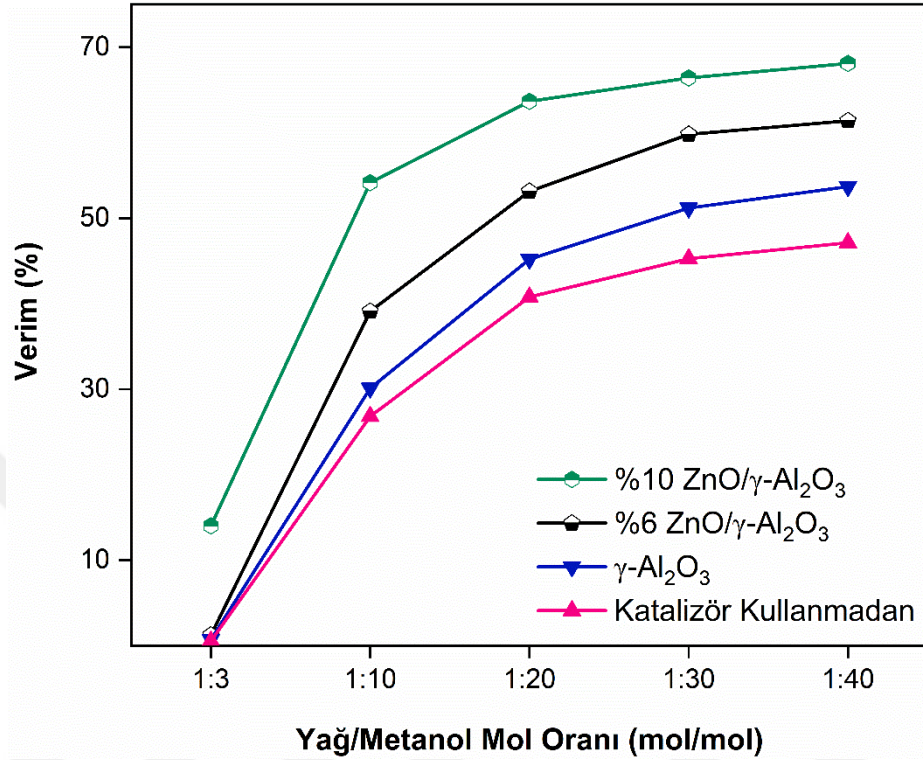
Tablo 5.9. Çeşitli yağ/metanol mol oranları ile diğer deneysel şartlar ve biyodizel verimi: (L) %10 ZnO/ γ -Al₂O₃ ve (M) %10 ZnO/ γ -Al₂O₃.

Deney No.	Yağ/ Metanol (mol/mol)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Basınc (bar)	(L) Verim (%)	(M) Verim (%)
1	01:03	240	1	90	1,23	14,01
2	01:10	240	1	90	39,12	54,16
3	01:20	240	1	90	53,14	63,67
4	01:30	240	1	90	59,81	66,4
5	01:40	240	1	90	61,4	68,11

Reaksiyon sıcaklığının biyodizel verimine etkisini incelemek için, %10 ZnO/ γ -Al₂O₃ katalizörü kullanılarak, 90 bar reaksiyon basıncı, 1:40 yağ/metanol mol oranı ve 1 dk reaksiyon süresinde çeşitli reaksiyon sıcaklıklarında deneyler gerçekleştirilmiştir. En yüksek biyodizel verimine 300 °C reaksiyon sıcaklığında ulaşılmış ve %72,55 verim elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 5.10 ve Şekil 5.11'da görülmektedir.

%10 ZnO/ γ -Al₂O₃ katalizörü kullanılarak en iyi verim 300°C reaksiyon sıcaklığında elde edildiğinden, reaksiyon sıcaklığı 300°C, reaksiyon basıncı 90 bar ve yağ/metanol mol oranı 1:40'ta sabit tutularak çeşitli reaksiyon sürelerinin biyodizel verimine etkisi incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda 3 dk reaksiyon süresinde

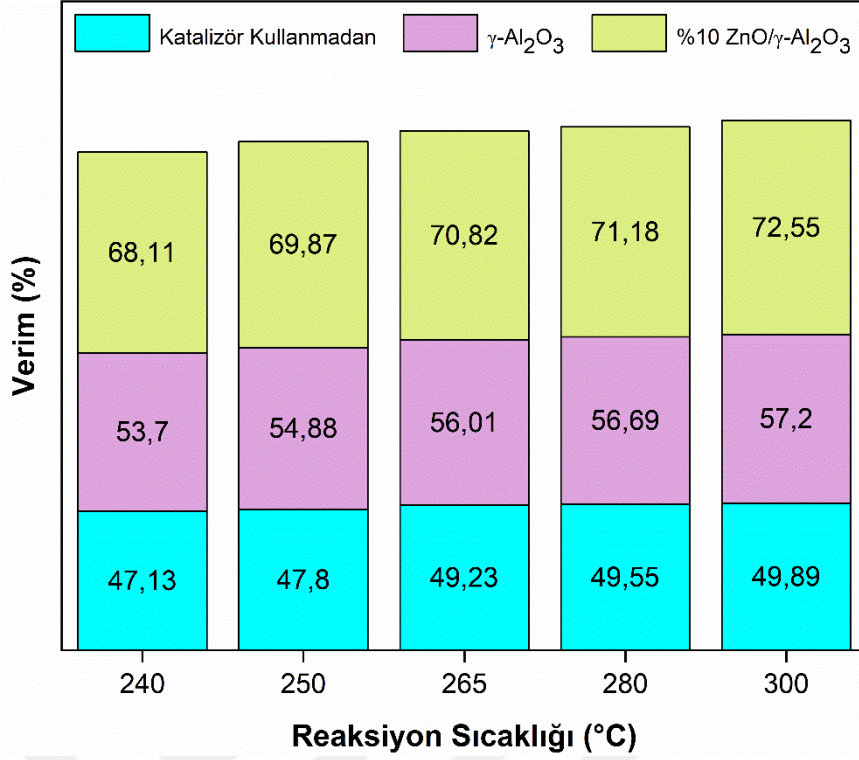
biyodizel verimi %96,96 olarak bulunmuştur. Ayrıca, 5 dk ve üzeri reaksiyon süresinin en yüksek verim olduğu ve %100'e ulaştığı görülmüştür. Sonuçlar Tablo 5.11 ve Şekil 5.12'de gösterilmektedir.



Şekil 5.10. %6 ZnO/γ-Al₂O₃ ve %10 ZnO/γ-Al₂O₃ katalizörü kullanarak çeşitli yağ/metanol mol oranları ile elde edilen YAME grafiği.

Tablo 5.10. Çeşitli reaksiyon sıcaklıkları ile diğer deneysel şartlar ve biyodizel verimi: (N) %10 ZnO/γ-Al₂O₃.

Deney No.	Yağ/Metanol (mol/mol)	Katalizör (wt%)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Basınç (bar)	(N) Verim (%)
1	01:40	10	240	1	90	68,11
2	01:40	10	250	1	90	69,87
3	01:40	10	265	1	90	70,82
4	01:40	10	280	1	90	71,18
5	01:40	10	300	1	90	72,55

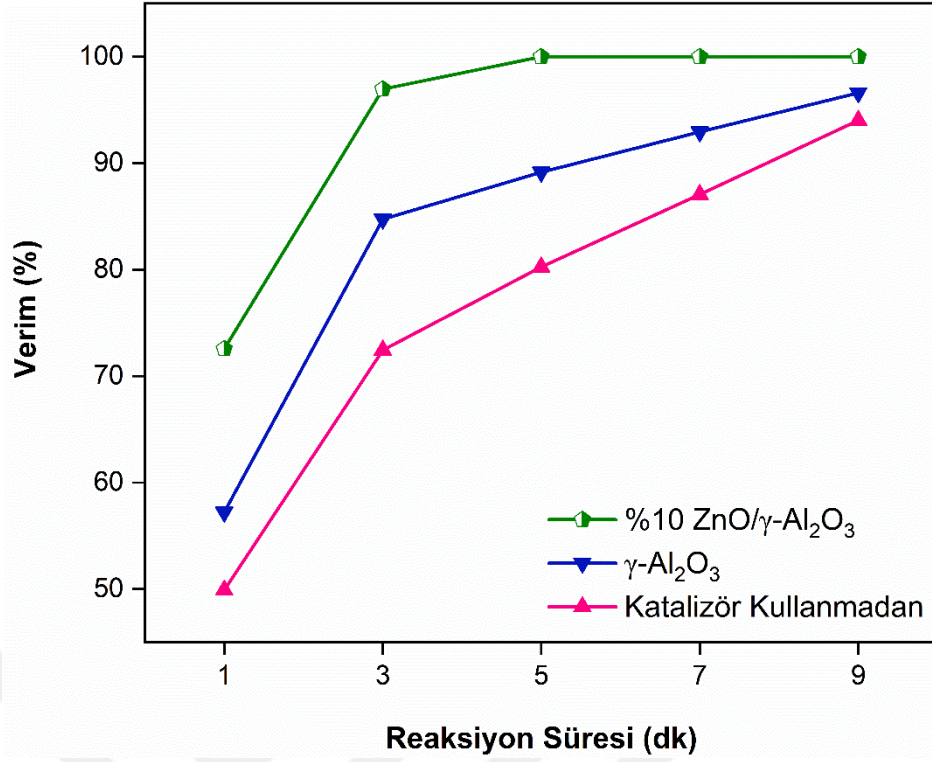


Şekil 5.11. %10 ZnO/ γ -Al₂O₃ katalizörü kullanarak çeşitli reaksiyon sıcaklıkları ile elde edilen YAME grafiği.

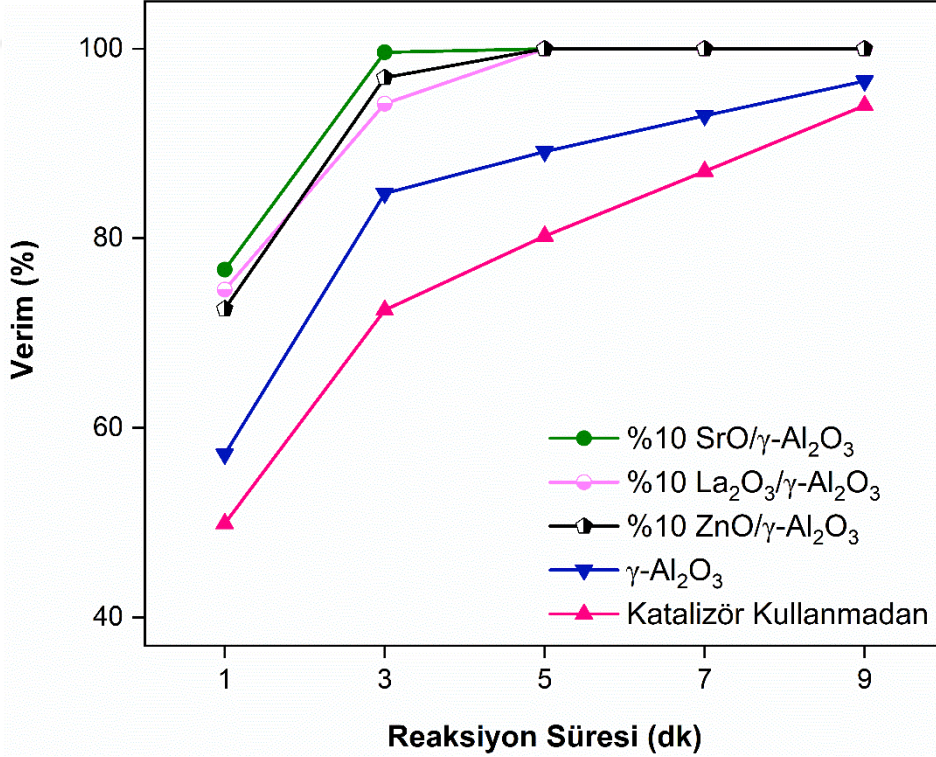
Şekil 5.13 herhangi bir katalizör kullanılmadan ve geliştirilen katalizörler kullanılarak süperkritik metanol koşulları altında biyodizel verimlerinin karşılaştırmasını göstermektedir. Karşılaştırma sonucunda SrO içeren SrO/ γ -Al₂O₃ Hint fıstığı yağının biyodizele dönüştürmek için en etkili katalizör olduğu görülmektedir.

Tablo 5.11. Çeşitli reaksiyon süreleri ile diğer deneysel şartlar ve biyodizel verimi: (O) %10 ZnO/ γ -Al₂O₃.

Deney No.	Yağ/Metanol (mol/mol)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Basınç (bar)	(O) Verim (%)
1	01:40	300	1	90	72,55
2	01:40	300	3	90	96,96
3	01:40	300	5	90	100
4	01:40	300	7	90	100
5	01:40	300	9	90	100



Şekil 5.12. %10 ZnO/γ-Al₂O₃ katalizörü kullanarak çeşitli reaksiyon süreleri ile elde edilen YAME grafiği.

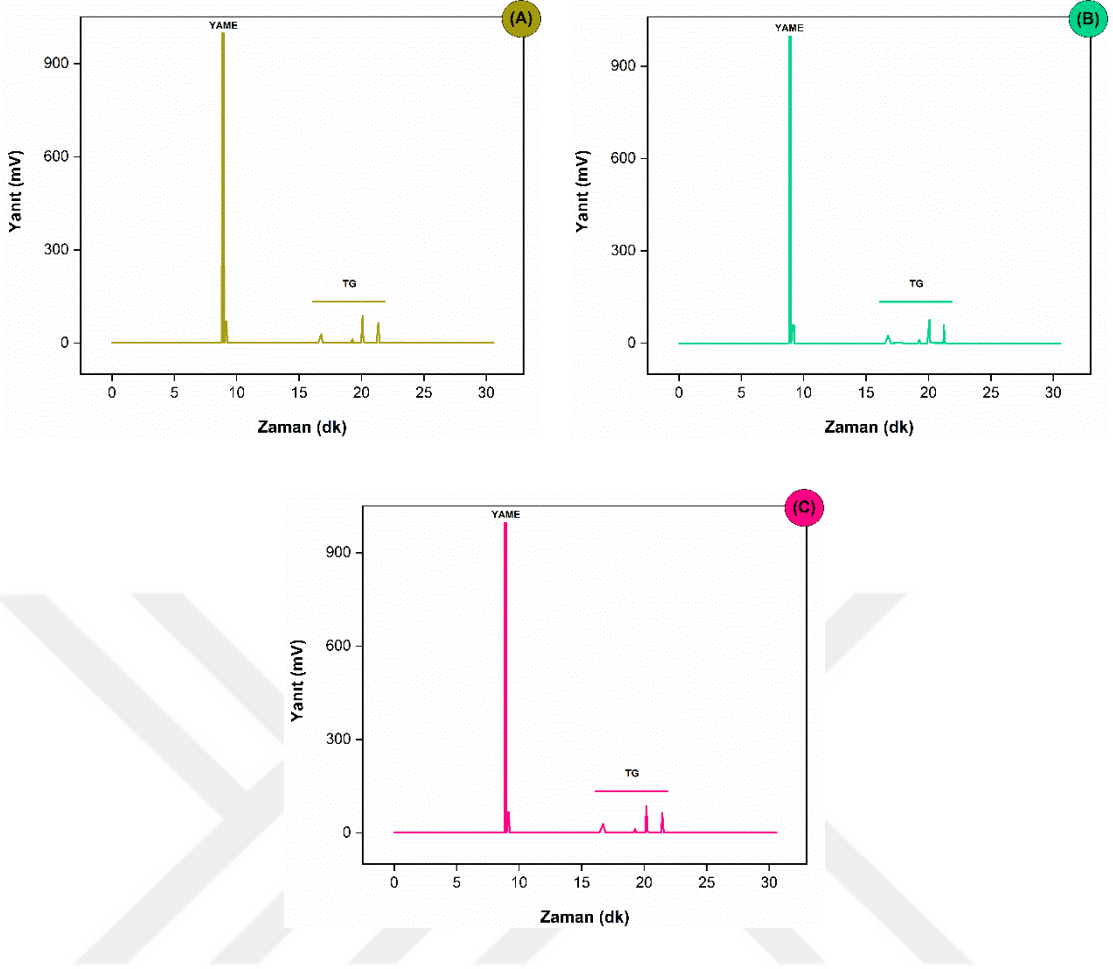


Şekil 5.13. YAME veriminin karşılaştırma grafiği.

Şekil 5.13'de 3 farklı katalizörden teorik olarak elde edilen biyodizelin verim yüzdelerini doğrulamak için 3 dakikalık reaksiyon süresine sahip numunelerin GC-MS cihazı ile kantitatif analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda yağ asidi metil esterlerinin (YAME, biodizel) bileşen bazındaki verimleri sırasıyla %97,54 SrO/ γ -Al₂O₃ > %97,49 ZnO/ γ -Al₂O₃ > %97,36 La₂O₃/ γ -Al₂O₃ olarak bulunmuştur (Tablo 5.12). Ayırma işlemleri kullanılarak elde edilen biyodizel sonuçları ve GC-MS analiz cihazı ile elde edilen sonuçlar arasındaki fark küçük olduğundan, ayırma işleminden elde edilen tüm veriler doğru olarak kabul edilmiştir.

Tablo 5.12. %10 SrO/ γ -Al₂O₃, %10 La₂O₃/ γ -Al₂O₃ ve %10 ZnO/ γ -Al₂O₃ katalizörleri ile elde edilen YAME dönüşümleri.

Yağ Asit Metil Esterleri	SrO/ γ -Al ₂ O ₃	ZnO/ γ -Al ₂ O ₃	La ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃
	YAME (%)	YAME (%)	YAME (%)
Kaprilik AME (C8:0)	0,01	-	-
Miristik AME (C14:0)	0,06	-	0,05
Pentadekanoik AME (C15:0)	0,01	0,01	0,01
Palmitik AME (C16:0)	13,93	13,95	14,00
Palmitoleik AME (C16:1)	0,74	0,73	0,74
Heptadekanoik AME (C17:0)	0,08	0,08	0,08
Stearik AME (C18:0)	6,46	6,48	6,50
Elaidik AME (C18:1n9t)	0,01	0,07	0,01
Oleik AME (C18:1)	43,25	42,92	43,06
Linolelaidik AME (C18:2n6t)	0,01	-	0,02
Linoleik AME (C18:2)	32,25	32,50	32,22
Araşidik AME (C20:0)	0,27	0,27	0,27
γ -Linolenik AME (C18:3)	0,01	-	-
Gondoic AME (C20:1)	0,08	0,07	0,07
α -Linolenik AME (C18:3n3)	0,12	0,13	0,11
Heneikosanoik AME (C21:0)	0,02	-	-
Behenik AME (C22:0)	0,14	-	0,14
Lignoseerik AME (C24:0)	0,09	0,08	0,08
Dönüşüm	97,54	97,49	97,36



Şekil 5.14. GC-MS ile biyodizel analiz sonuçları: (A) %10 SrO/ γ -Al₂O₃, (B) %10 ZnO/ γ -Al₂O₃ ve (C) %10 La₂O₃/ γ -Al₂O₃.

Tüm GC kromatogramları için, yüksek oranda YAME bulunmasına rağmen, Şekil 5.14'da gösterildiği gibi palmitik asit, stearik asit, oleik asit ve linoleik asidin trigliserit bileşenlerinin izleri mevcuttur. Reaksiyon koşulu olarak 300°C reaksiyon sıcaklığı, 90 bar reaksiyon basıncı, 1:40 yağ/metanol mol oranı ve %10 aktif metal oksit içeren katalizörler ile 3 dakika reaksiyon süresi sonucunda elde edilen biyodizelin GC analizi yapılmıştır. Analiz sonucunda, yağ asit metil esterleri sırasıyla %97,54 (SrO/ γ -Al₂O₃), %97,49 (ZnO/ γ -Al₂O₃) ve %97,36 (La₂O₃/ γ -Al₂O₃) olarak çıkmıştır. Bunlarla birlikte, eser miktarda diğer bileşenler ve gliserol türevleri gözlemlenmiştir. Böylece kullanılan her bir katalizörde sırasıyla %2,1, %0,53 ve %3,16 reaksiyona girmemiş yağ asitleri olarak hesaplanmıştır. Sürekli reaksiyon koşulunda yukarıdaki parametreler uygulandığında beslemedeki metanol miktarının (40 mol/3 dk) yaklaşık olarak yağ miktarına (1 mol/3 dk) eşdeğer

olduğu ifade edilebilir. Bu nedenle, az miktarda metanol geri kazanım sırasında enerji tüketimini önemli ölçüde etkilemeyecektir.

Metal nitratlardan hazırlanan katalizörlerin maliyetleri göz önüne alındığında, $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ biyodizel üretimi için verimli bir katalizör olmasına rağmen, süperkritik methanol ortamında gerçekleştirilen Hint fıstığı yağı transesterifikasyonu sonucunda en maliyetli katalizör olduğundan dolayı bu proses için uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca, $\text{SrO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörü ile elde edilen biyodizel en yüksek verime sahip olmasına rağmen, stronsiyum oksit bazlı katalizörün maliyeti çinko oksit bazlı katalizöre göre iki kat fazladır. Bu nedenle bu çalışmada en uygun katalizörün $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ olduğu düşünülmüştür.

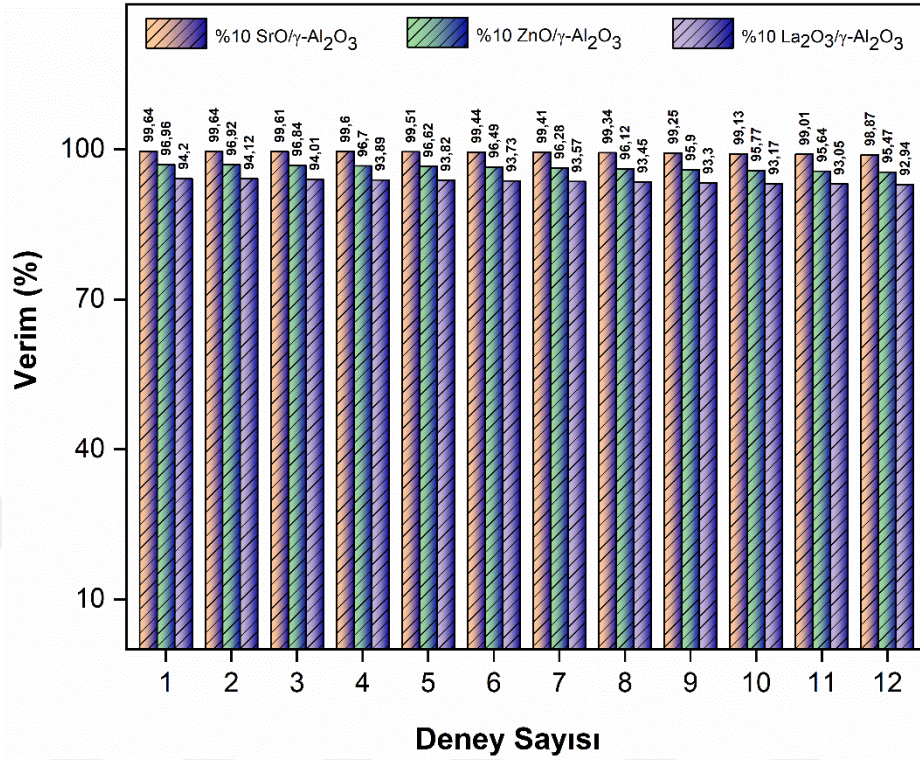
Mazanov vd. [17] tarafından yürütülen bir çalışmada, kolza yağından biyodizel üretimi için ağırlıkça %2 $\text{SrO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve %5 $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörleri ile aynı koşullarda yaklaşık olarak aynı verimin elde edildiği raporlanmıştır. Bu çalışmada, $\text{SrO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ verim ve performans açısından en iyi katalizör olarak değerlendirilmiştir. Ayrıca, hint fıstığı yağındaki serbest yağ asidi bileşimi kolza yağındakinden daha yüksek olduğundan [107], biyodizel üretimi için daha fazla miktar $\text{SrO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizörü gerekir.

5.2.4 Katalizör aktivitesi ve yeniden kullanılması

Katalizörlerin zorlu reaksiyon koşullarına direncini ve aktivasyonunu incelemek için en iyi biyodizel verimlerinin elde edildiği reaksiyon koşullarında tekrar kullanılabilirlik testleri yapılmıştır. Katalizörün yapısı, üzerine emdirilmiş metalin aktivasyonu üzerindeki etkisiyle birlikte değerlendirilmiştir. Toplam 12 deneme sonucunda katalizörün şekline ve rengine bağlı olarak zehirlenme, yanma, kırılma ve gözle görülür sorunlar meydana gelmemiştir. Ayrıca, Şekil 5.15'deki aktivasyon deneylerinde gösterildiği gibi uygulanan her katalizör için indirgemenin biyodizel verimliliği üzerindeki etkisini göstermiştir. İlk kullanım ile son kullanım arasındaki verim kayıpları $\text{SrO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ve $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ için sırasıyla %0,77, %1,26 ve %1,49 olmuştur.

Roschat ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, SrO heterojen katalizörü kullanılarak hurma yağının etanoliziyle biyodizel üretimi araştırılmıştır. 1200°C sıcaklığında kalsine edilmiş katalizör ile yapılan ilk denemelerde biyodizel verimi

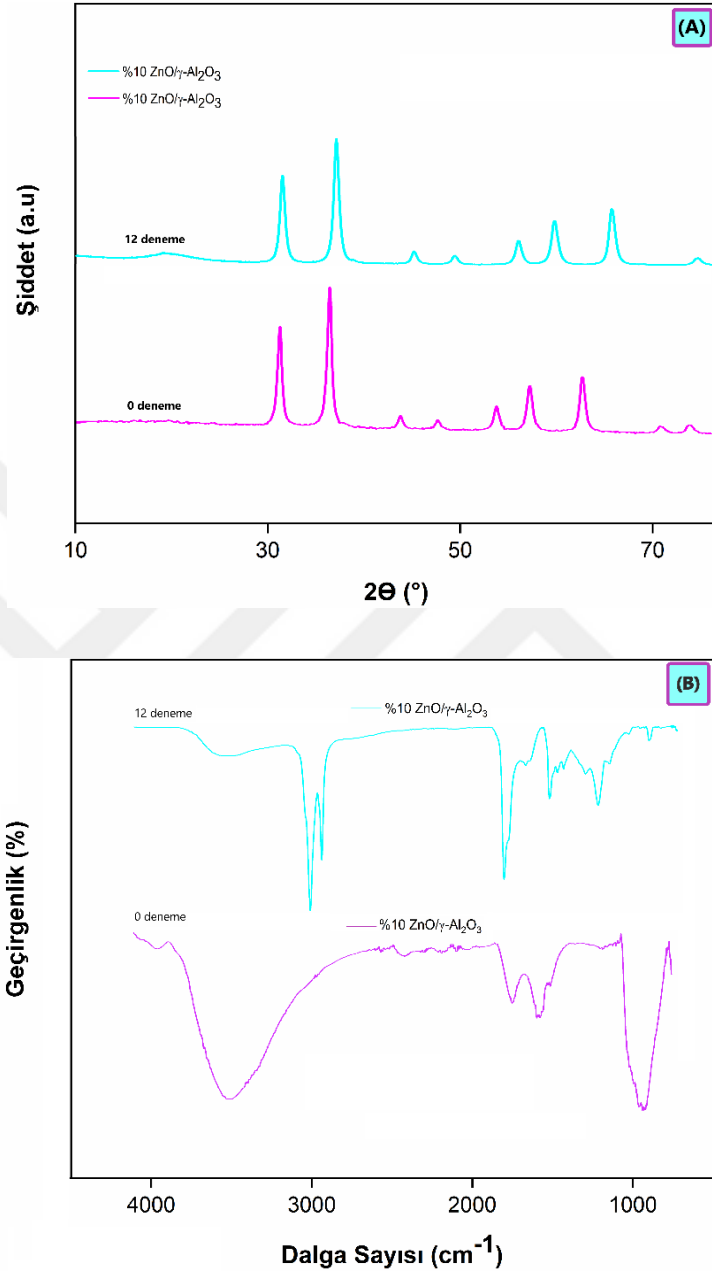
%98,2 olarak hesaplanmıştır. Toplam 5 deneysel çalışma sonunda %90 verim elde edildiği bildirilmiştir [108].



Şekil 5.15. Katalizörlerin aktivasyonu ve yeniden kullanım grafiği.

Farklı bir çalışmada, SrO heterojen katalizör kullanılarak transesterifikasyon yoluyla soya fasulyesi yağından biyodizel üretimi araştırılmıştır. İlk denemede biyodizel veriminin %95 olduğu ve katalizörün 10 devirden sonra yüksek aktivite gösterdiği bildirilmiştir [109]. Başka bir çalışmada, La₂O₃/Al₂O₃ katalizöründeki aktif metalin alüminyuma oranının 6 ve 32 saat kullanım sonrasında sabit kalmıştır. CaO/Al₂O₃ katalizörü ise 6 saate kadar sabit kalmış ancak 32 saatten sonra biyodizel verimi %70'e azaldığı bildirilmiştir [12].

%10 ZnO/γ-Al₂O₃ en uygun katalizör olarak kabul edildiğinden, bu çalışmada katalizör aktivitesini incelemek için XRD ve FTIR analizleri ile katalizör karakterizasyonu yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda katalizörün aktif olduğu (Şekil 5.16) ve bu çalışmanın endüstriyel ölçekte biyodizel üretimine önemli katkı sağlayacağı düşünülmüştür. Literatürde biyodizel üretimi için heterojen katalizörlerin farklı hammaddelerle karşılaştırılması Tablo 5.13'te sunulmaktadır.



Şekil 5.16. %10 ZnO/ γ -Al₂O₃ aktivitesi. (A) XRD analizi ve (B) FTIR analizi.

Tablo 5.13. Biyodizel üretimi için farklı hammaddelerle heterojen katalizörlerin karşılaştırılması.

Yağ	Katalizör	Alkohol	Yağ/Alkol (mol/mol)	Sıcaklık (°C)	Basınç (MPa)	Kalsinasyon (°C/saat)	Süre (dk)	Verim (%)	Ref.
Kolza	%10 SrO-SrO/ γ -Al ₂ O ₃	Metanol	1:25	400	1,013	900/4 ve 600/4	60	95	[105]
Kolza	%5 ZnO/Al ₂ O ₃	Etanol	1:12	350	30	500/4	30	97,45	[17]
Kolza	%2 SrO/Al ₂ O ₃	Etanol	1:12	350	30	500/4	30	97,46	[17]
Hurma	La ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	Etanol	1:30	285	20	550/2	4,85	97,4	[12]
Mısır	SrO-ZnO/Al ₂ O ₃	Etanol	1:10	75	-	900/6	300	95,7	[110]
Soya	%1 SrO/Al ₂ O ₃	Metanol	1:10	60	-	900/15	360	-	[111]
Kanola	%7 La ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	Metanol	1:36	65	-	600/6	-	45	[104]
Hint Fıstığı	%5 La ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	Metanol	1:6	60	-	600/3	180	11,9	[112]
Kesambi	%4 ZnO/Al ₂ O ₃	Metanol	1:12	65	-	500/6	360	92,29	[113]
Hint Fıstığı	%10 SrO/ γ -Al ₂ O ₃	Metanol	1:40	300	9	900/4	3	97,54	Bu çalışma
Hint Fıstığı	%10 La ₂ O ₃ / γ -Al ₂ O ₃	Metanol	1:40	300	9	900/4	3	97,49	Bu çalışma
Hint Fıstığı	%10 ZnO/ γ -Al ₂ O ₃	Metanol	1:40	300	9	900/4	3	97,36	Bu çalışma

Bu çalışmada süperkritik metanol ortamında Hint fıstığı (*Jatropha curcas*) yağından biyodizel üretimi için katalizör geliştirilmiş ve biyodizel verimliliği araştırılmıştır. Biyodizel üretiminde süperkritik akışkan teknolojisinin uygulanması, birtakım avantajlar sunmaktadır. Bunlar arasında maliyetlerin düşürülmesi, kalitenin yükseltilmesi, araştırma ve geliştirmenin teşvik edilmesi gibi geniş bir uygulama alanı da sağlamıştır. Ayrıca, bu çalışmada, süperkritik metanol ortamında kullanılan heterojen katalizörler, biyodizelin reaksiyon süresini kısaltarak yağ asidi metil esterlerinin nihai verimlerini önemli ölçüde arttırmıştır.

Öte yandan, geliştirilen üç çeşit katalizörün 12 defa tekrar kullanımı test edilmiş, her seferinde yüksek performans göstermiştir. Diğer taraftan kullanılan heterojen katalizörler, yağdaki serbest yağ asitleri ve diğer safsızlıklara karşı yüksek derecede tolerans göstermiştir. Hint fıstığı yağının yüksek FFA değerlerini tolere edebilmesi için, γ -Al₂O₃ üzerine emdirilen SrO miktarının artırılması gerektiği sonucuna varılmış, ancak bu ilave katalizör maliyetini artıracığı için elenmiştir. Sonuç olarak, SrO/ γ -Al₂O₃ daha düşük FFA sahip olan ham yağlar için daha uygun olduğu değerlendirilmiştir. Bu çalışmada katalizör maliyeti dikkate alındığında ZnO/ γ -Al₂O₃'ün diğer katalizörlere göre daha uygun bir katalizör olduğu sonucuna varılmıştır.

Öneri

İleride yapılması önerilen çalışmalar aşağıdaki gibi belirtilmiştir:

- Katalizörde farklı aktif noktalar oluşturmak için, birden fazla düşük ağırlıklı metal oksit kullanılarak, γ -Al₂O₃ üzerine emdirilebilir.
- Güncellenmiş gerçek veriler kullanılarak maliyet analiz çalışması yapılabilir.

- [1] A. E. F. Abomohra, M. Elsayed, S. Esakkimuthu, M. El-Sheekh, D. Hanelt, "Potential of fat, oil and grease (FOG) for biodiesel production: A critical review on the recent progress and future perspectives", *Prog. Energy Combust. Sci.*, 81, 100868, 2020, doi: 10.1016/j.pecs.2020.100868.
- [2] M. Athar, S. Zaidi, "A review of the feedstocks, catalysts, and intensification techniques for sustainable biodiesel production", *J. Environ. Chem. Eng.*, 8(6), 104523, 2020, doi: 10.1016/j.jece.2020.104523.
- [3] G. A. Ewunie, J. Morken, O. I. Lekang, Z. D. Yigezu, "Factors affecting the potential of *Jatropha curcas* for sustainable biodiesel production: A critical review", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 137, 110500, 2021, doi: 10.1016/j.rser.2020.110500.
- [4] P. D. Patil, V. G. Gude, S. Deng, "Biodiesel production from *jatropha curcas*, waste cooking, and *camelina sativa* oils", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 10850–10856, 2009, doi: 10.1021/ie901146c.
- [5] P. Mihaela, R. Josef, N. Monica, and Z. Rudolf, "Perspectives of safflower oil as biodiesel source for South Eastern Europe (comparative study: Safflower, soybean and rapeseed)", *Fuel*, vol. 111, pp. 114–119, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.fuel.2013.04.012.
- [6] L.M. Correia, R.M.A. Saboya, N. de Sousa Campelo, J.A. Cecilia, E. Rodríguez-Castellón, C.L. Cavalcante, R.S. Vieira, "Characterization of calcium oxide catalysts from natural sources and their application in the transesterification of sunflower oil", *Bioresour. Technol.*, 151, 207–213, 2014, doi: 10.1016/j.biortech.2013.10.046.
- [7] J.M. Encinar, A. Pardal, G. Martínez, "Transesterification of rapeseed oil in subcritical methanol conditions", *Fuel Process. Technol.*, 94 (1), 40–46, 2012, doi: 10.1016/j.fuproc.2011.10.018.
- [8] M.B. Navas, J.F. Ruggera, I.D. Lick, M.L. Casella, "A sustainable process for biodiesel production using Zn/Mg oxidic species as active, selective and reusable heterogeneous catalysts", *Bioresour. Bioprocess.*, 7, 4, 2020, doi: 10.1186/s40643-019-0291-3.
- [9] A. Shalmashi, F. Khodadadi, "Ultrasound-assisted synthesis of biodiesel from peanut oil by using response surface methodology", *Energy Environ.*, 30 (2), 272–291, 2019, doi: 10.1177/0958305X18790952.
- [10] F. Ullah, A. Bano, S. Ali, "Optimization Of Protocol For Biodiesel Production Of Linseed (*Linum Usitatissimum* L.) Oil", *Polish J. Chem. Technol.*, 15, 74–77, 2013, doi: 10.2478/pjct-2013-0013.

- [11] W. Abdelmoez, A.M. Tayeb, A. Mustafa, M. Abdelhamid, "Green Approach for Biodiesel Production from Jojoba Oil Supported by Process Modeling and Simulation", *Int. J. Chem. React. Eng.*, 14 (1), 185–193, 2016, doi: 10.1515/ijcre-2015-0070.
- [12] R. Sawangkeaw, P. Tejvirat, C. Ngamcharassrivichai, S. Ngamprasertsith, "Supercritical transesterification of palm oil and hydrated ethanol in a fixed bed reactor with a CaO/Al₂O₃ Catalyst", *Energies*, 5 (4), 1062–1080, 2012, doi: 10.3390/en5041062.
- [13] O. Farobie, K. Sasanami, Y. Matsumura, "A novel spiral reactor for biodiesel production in supercritical ethanol", *Appl. Energy*, 147, 20–29, 2015, doi: 10.1016/j.apenergy.2015.02.033.
- [14] A. Demirbas, "Studies on cottonseed oil biodiesel prepared in non-catalytic SCF conditions," *Bioresour. Technol.*, 99(5), 1125–1130, 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2007.02.024.
- [15] D. Singh, D. Sharma, S.L. Soni, C.S. Inda, S. Sharma, P.K. Sharma, A. Jhalani, "A comprehensive review of physicochemical properties, production process, performance and emissions characteristics of 2nd generation biodiesel feedstock: *Jatropha curcas*", *Fuel*, 285, 119110, 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2020.119110.
- [16] D. Singh, D. Sharma, S. L. Soni, S. Sharma, P. Kumar Sharma, A. Jhalani, "A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel", *Fuel*, 262, 116553, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116553.
- [17] S.V. Mazanov, A.R. Gabitova, R.A. Usmanov, F.M. Gumerov, S. Labidi, M.B. Amar, J.P. Passarello, A. Kanaev, F. Volle, B.L. Neindre, "Continuous production of biodiesel from rapeseed oil by ultrasonic assist transesterification in supercritical ethanol", *J. Supercrit. Fluids*, 118, 107–118, 2016, doi: 10.1016/j.supflu.2016.07.009.
- [18] A. Demirbas, "Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification," *Energy Convers. Manag.*, 50(4), 923–927, 2009, doi: 10.1016/j.enconman.2008.12.023.
- [19] I. Raheem, M.N.B. Mohiddin, Y.H. Tan, J. Kansedo, N.M. Mubarak, M.O. Abdullah, M.L.Ibrahim, "A review on influence of reactor technologies and kinetic studies for biodiesel application", *J. Ind. Eng. Chem.*, 91, 54–68, 2020, doi: 10.1016/j.jiec.2020.08.024.
- [20] E. PC Lai, "Biodiesel: Environmental Friendly Alternative to Petrodiesel", *J. Pet. Environ. Biotechnol.*, 05(01), 1–2, 2014, doi: 10.4172/2157-7463.1000e122.
- [21] A. Keskin, M. Özcanlı, Y.U. Yılmaz, A. Abdulvahitoğlu, K. Aydın, D. Altıparmak,

Ülkemizdeki Kullanılmış Atık Yağı Potansiyeli, Çevreye Olan Etkileri ve Biyodizel Üretiminde Kullanılması. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyum Kitabı, Kayseri, 2006.

- [22] A. Sabancı, İçten Yanmalı Motorlarda Biyodizel Kullanımı. Ç.Ü. Ziraat Fakültesi Tarım Makinaları Bölümü Seminerleri, 12 Şubat 2006.
- [23] Y. Ulusoy, K. Alibaş, Dizel Motorlarında Biyodizel Kullanımının Teknik ve Ekonomik Olarak İncelenmesi. Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi, 16, 37-50, 2002.
- [24] H.F. Abdelraheem, A.Lang, M.E.A. Elsayed, "Jatropha curcas: A viable alternative source of clean energy to meet Sudan's growing energy demand", Int. Conf. on Computing, Electrical and Electronic Eng. (ICCEEE), 2013, doi: 10.1109/ICCEEE.2013.6633949.
- [25] B.N. Divakara, H.D. Upadhyaya, S.P. Wani, C.L.L. Gowda, "Biology and genetic improvement of Jatropha curcas L.: A review", *Applied Energy*, 87(3), 732–742, 2010, doi: 10.1016/j.apenergy.2009.07.013.
- [26] J. Heller, *Physic nut Jatropha curcas L.*, IPGRI, Rome, 1996.
- [27] D.O. Ribeiro, E.M.S. Souza, "Genetic variability in Jatropha curcas L. from diallel crossing", *Genet. Mol. Res.*, 16(2), 1–13, 2017.
- [28] P. Mukherjee, A. Varshney, T.S. Johnson, T.B. Jha, "Jatropha curcas : A review on biotechnological status and challenges", *Plant Biotechnol Rep.*, 5, 197–215, 2011, doi: 10.1007/s11816-011-0175-2.
- [29] W. ACHTEN, "Sustainability evaluation of biodiesel from Jatropha curcas L. A life cycle oriented study", PhD Dissertation, Bioscience engineering, Katholieke Universiteit Leuven, Heverlee, Belçika, 2010.
- [30] G.R. Rao, G.R. Korwar, A.K. Shanker, Y.S. Ramakrishna, "Genetic associations, variability and diversity in seed characters, growth, reproductive phenology and yield in Jatropha curcas (L.) accessions", *Trees - Struct. Funct.*, 22(5), 697–709, 2008, doi: 10.1007/s00468-008-0229-4.
- [31] Á. Cañadas-López, D. Rade-Loor, M. Siegmund-Schultze, M. Iriarte-Vera, J. Domínguez-Andrade, J. Vargas-Hernández, C. Wehenkel, "Productivity and Oil Content in Relation to Jatropha Fruit Ripening under Tropical Dry-Forest Conditions," *Forests*, 9(10), 611, 2018, doi: 10.3390/f9100611.
- [32] N. Kaushik, K. Kumar, S. Kumar, N. Kaushik, S. Roy, "Genetic variability and divergence studies in seed traits and oil content of Jatropha (Jatropha curcas L.) accessions", *Biomass and Bioenergy*, 31(7), 497–502, 2007, doi: 10.1016/j.biombioe.2007.01.021.
- [33] T.F.S. Barros, N.H.C. Arriel, M.F. Queiroz, P.D. Fernandes, S. Mendonça, J.A.A. Ribeiro, E.P. Medeiros, "Fatty acid profiles of species of Jatropha curcas L.,

- Jatropha mollissima* (Pohl) Baill. and *Jatropha gossypifolia* L.”, *Ind. Crops Prod.*, 73, 106–108, 2015, doi: 10.1016/j.indcrop.2015.04.003.
- [34] G. Knothe, J.H. Van Gerpen, J. Krahl, *The Biodiesel Handbook*, vol. 2, AOCS Press, Illinois, 2005.
- [35] M.F.M. Yusoff, X. Xu, Z. Guo, “Comparison of fatty acid methyl and ethyl esters as biodiesel base stock: A review on processing and production requirements”, *JAACS, J. Am. Oil Chem. Soc.*, 91(4), 525–531, 2014, doi: 10.1007/s11746-014-2443-0.
- [36] M.C. Math, K.N. Chandrashekhara, “Optimization of alkali catalyzed transesterification of safflower oil for production of biodiesel”, *J. Eng. (United Kingdom)*, 2016, 1-7, 2016, doi: 10.1155/2016/8928673.
- [37] O. Farobie, Y. Matsumura, “State of the art of biodiesel production under supercritical conditions”, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 63, 173–203, 2017, doi: 10.1016/j.pecs.2017.08.001.
- [38] W.A. Kawentar, A. Budiman, “Synthesis of biodiesel from second-used cooking oil,” *Energy Procedia*, 32, 190–199, 2013, doi: 10.1016/j.egypro.2013.05.025.
- [39] M.P. Dorado, E. Ballesteros, M. Mittelbach, F.J. López, “Kinetic parameters affecting the alkali-catalyzed transesterification process of used olive oil”, *Energy and Fuels*, 18(5), 1457–1462, 2004, doi: 10.1021/ef034088o.
- [40] U. Rashid, F. Anwar, “Production of Biodiesel through Base-Catalyzed Transesterification of Safflower Oil Using an Optimized Protocol”, 7, 1306–1312, 2008.
- [41] M.-C. Hsiao, P.-H. Liao, N. V. Lan, S.-S. Hou, “Enhancement of Biodiesel Production from High-Acid-Value Waste Cooking Oil via a Microwave Reactor Using a Homogeneous Alkaline Catalyst”, *Energies*, 14(2), 437, 2021, doi: 10.3390/en14020437.
- [42] M. Gao, C.B. Guo, X. Lin, “Alkali-catalyzed transesterification of waste cooking oil to prepare biodiesel by ultrasonication”, *Adv. Mater. Res.*, 803, 17–20, 2013, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.803.17.
- [43] P.M. Ejikeme, I.D. Anyaogu, C.L. Ejikeme, N.P. Nwafor, C.A.C. Egbuonu, K. Ukogu, J.A. Ibemesi, “Catalysis in Biodiesel Production by Transesterification Process-An Insight,” *E-Journal Chem.*, 7(4), 1120–1132, 2010, doi: 10.1155/2010/689051.
- [44] N.S. Talha, S. Sulaiman, “Overview of catalysts in biodiesel production”, *ARPN J. Eng. Appl. Sci.*, 11(1), 439–442, 2016.
- [45] S.N. Gebremariam, J.M. Marchetti, “Biodiesel production through sulfuric acid catalyzed transesterification of acidic oil: Techno economic feasibility of different process alternatives”, *Energy Convers. Manag.*, 174, 639–648, 2018,

doi: 10.1016/j.enconman.2018.08.078.

- [46] Z. Helwani, M.R. Othman, N. Aziz, W.J.N. Fernando, J. Kim, "Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review", *Fuel Process. Technol.*, 90(12), 1502–1514, 2009, doi: 10.1016/j.fuproc.2009.07.016.
- [47] C.Y. Lin, L. Ma, "Influences of water content in feedstock oil on burning characteristics of fatty acid methyl esters", *Processes*, 8(9), 1130, 2020, doi: 10.3390/PR8091130.
- [48] M. Canakci, H. Sanli, "Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties", *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 35(5), 431–441, 2008, doi: 10.1007/s10295-008-0337-6.
- [49] M. Canakci, J. Van Gerpen, "Biodiesel production via acid catalysis", *Trans. Am. Soc. Agric. Eng.*, 42(5), 1203–1210, 1999, doi: 10.13031/2013.13285.
- [50] B. Freedman, R.O. Butterfield, E.H. Pryde, "Transesterification kinetics of soybean oil 1," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 63(10), 1375–1380, 1986, doi: 10.1007/BF02679606.
- [51] E. Lotero, Y. Liu, D.E. Lopez, K. Suwannakarn, D.A. Bruce, J. G. Goodwin, "Synthesis of biodiesel via acid catalysis," *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44(14), 5353–5363, 2005, doi: 10.1021/ie049157g.
- [52] M.O. Faruque, S.A. Razzak, M.M. Hossain, "Application of heterogeneous catalysts for biodiesel production from microalgal oil-a review", *Catalysts*, 10(9), 1–25, 2020, doi: 10.3390/catal10091025.
- [53] E.L. Dall'Oglio, P.T. de Sousa Jr., P.T. de J. Oliveira, L.G. de Vasconcelos, C.A., Parizotto, C.A. Kuhnen, "Use of heterogeneous catalysts in methylic biodiesel production induced by microwave irradiation", *Química Nova*, 37(3), 411–417, 2014 doi:10.5935/0100-4042.20140081.
- [54] A. Santoso, Sumari, D. Sukarianingsih, R.M. Sari, "Optimization of Synthesis of Biodiesel from *Jatropha curcas* L. with Heterogeneous Catalyst of CaO and MgO by Transesterification Reaction Using Microwave", *J. Phys. Conf. Ser.*, 1093(1), 012047, 2018, doi: 10.1088/1742-6596/1093/1/012047.
- [55] N. Kaur, A. Ali, "Kinetics and reusability of Zr/CaO as heterogeneous catalyst for the ethanolysis and methanolysis of *Jatropha curcas* oil", *Fuel Process. Technol.*, 119, 173–184, 2014, doi: 10.1016/j.fuproc.2013.11.002.
- [56] H. Mazaheri, H.C. Ong, Z. Amini, H.H. Masjuki, M. Mofijur, C.H. Su, I.A. Badruddin, T.M.Y. Khan, "An overview of biodiesel production via calcium oxide based catalysts: Current state and perspective", *Energies*, 14(13), 1–23, 2021, doi: 10.3390/en14133950.
- [57] Y.H. Tan, M.O. Abdullah, C.N. Hipolito, "Comparison of Biodiesel Production

- between Homogeneous and Heterogeneous Base Catalysts,” *Appl. Mech. Mater.*, 833, 71–77, 2016, doi: 10.4028/www.scientific.net/amm.833.71.
- [58] M. Catarino, S. Martins, A.P. Soares Dias, M.F. Costa Pereira, J. Gomes, “Calcium diglyceroxide as a catalyst for biodiesel production”, *J. Environ. Chem. Eng.*, 7(3), 103099, 2019, doi: 10.1016/j.jece.2019.103099.
- [59] M.K. Lam, K.T. Lee, A.R. Mohamed, “Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review”, *Biotechnol. Adv.*, 28(4), 500–518, 2010, doi: 10.1016/j.biotechadv.2010.03.002.
- [60] J. Alcañiz-Monge, B. El Bakkali, G. Trautwein, S. Reinoso, “Zirconia-supported tungstophosphoric heteropolyacid as heterogeneous acid catalyst for biodiesel production”, *Appl. Catal. B Environ.*, 224, 194–203, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.10.066.
- [61] M.K. Bharti, S. Chalia, P. Thakur, S.N. Sridhara, A. Thakur, P.B. Sharma, “Nanoferrites heterogeneous catalysts for biodiesel production from soybean and canola oil: a review”, *Environ. Chem. Lett.*, 19(5), 3727–3746, 2021, doi: 10.1007/s10311-021-01247-2.
- [62] J. Zhang, S. Chen, R. Yang, Y. Yan, “Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst”, *Fuel*, 89(10), 2939–2944, 2010, doi: 10.1016/j.fuel.2010.05.009.
- [63] C. Chen, L. Cai, X. Shangguan, L. Li, Y. Hong, G. Wu, “Heterogeneous and efficient transesterification of *Jatropha curcas* L. seed oil to produce biodiesel catalysed by nano-sized $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ ”, *R. Soc. Open Sci.*, 5(11), 181331, 2018, doi: 10.1098/rsos.181331.
- [64] N.M. Cabral, J.P. Lorenti, W. Plass, J.M.R. Gallo, “Solid Acid Resin Amberlyst 45 as a Catalyst for the Transesterification of Vegetable Oil”, *Front. Chem.*, 8, 305, 2020, doi: 10.3389/fchem.2020.00305.
- [65] E.V.A. Oliveira, L.C. Costa, D.M. Thomaz, M.A.S. Costa, L.C. Santa Maria, “Transesterification of soybean oil to biodiesel by anionic and cationic ion exchange resins”, *Rev. Virtual Quim.*, 7(6), 2314–2333, 2015, doi: 10.5935/1984-6835.20150138.
- [66] Y.G. Keneni, A.K. (Trine) Hvoslef-Eide, J.M. Marchetti, “Optimization of the production of biofuel from *Jatropha* oil using a recyclable anion-exchange resin”, *Fuel*, 278, 118253, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.118253.
- [67] A. Umar, A. Uba, M.L. Mohammed, M.N. Almustapha, C. Muhammad, J. Sani, “Microwave assisted biodiesel production from *Lagenaria vulgaris* seed oil using amberlyst 15 ion exchange resin and eggshell as catalysts”, *Niger. J. Basic Appl. Sci.*, 26(2), 88–96, 2018, doi: 10.4314/njbas.v26i2.13.
- [68] B. Norjannah, H.C. Ong, H.H. Masjuki, J.C. Juan, W.T. Chong, “Enzymatic

- transesterification for biodiesel production: A comprehensive review”, *RSC Adv.*, 6(65), 60034–60055, 2016, doi: 10.1039/c6ra08062f.
- [69] G. Sandoval, L. Casas-Godoy, K. Bonet-Ragel, J. Rodrigues, S. Ferreira-Dias, F. Valero, “Enzyme-Catalyzed Production of Biodiesel as Alternative to Chemical- Catalyzed Processes: Advantages and Constraints”, *Curr. Biochem. Eng.*, 4(2), 109-141, 2017, doi: 10.2174/2212711904666170615123640.
- [70] H. Taher, S. Al-Zuhair, A.H. Al-Marzouqi, Y. Haik, M.M. Farid, “A review of enzymatic transesterification of microalgal oil-based biodiesel using supercritical technology”, *Enzyme Res.*, 2011, 125, 2011, doi: 10.4061/2011/468292.
- [71] L. Fjerbaek, K.V. Christensen, B. Norddahl, “A review of the current state of biodiesel production using enzymatic transesterification”, *Biotechnol. Bioeng.*, 102(5), 1298-1315, 2009, doi: 10.1002/bit.22256.
- [72] A.E. Ghaly, D. Dave, M.S. Brooks, S. Budge, “Production of biodiesel by enzymatic transesterification: Review”, *Am. J. Biochem. Biotechnol.*, 6(2), 54–76, 2010, doi: 10.3844/ajbbbsp.2010.54.76.
- [73] M. Akgün, O.Ö. Söğüt, “Süperkritik Su Ortamında Tekstil Atık Sularının Arıtılması”, Rapor, Proje No:104M214, Ankara: TÜBİTAK, 2008.
- [74] M. Kulazynski, M. Stolarski, H. Faltynowicz, B. Narowska, L. Swiatek, M. Lukaszewicz, “Supercritical Fluid Extraction of Vegetable Materials”, *Chemistry & Chemical Technology*, 10(4), 637-643, 2016.
- [75] T. Arslan, “Tekstil Atıksularının Süperkritik Su Ortamında Gazlaştırılması”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010.
- [76] S. Dinçer, N.B. Acaralı, İ.N. Uzun, S. Deniz, “A Second Option in Special Separation Operations: Supercritical Fluid Processes”, *Sigma J. Eng. Nat. Sci.*, 25(2), 106-128, 2007.
- [77] S.S.H. Rizvi, J.A. Daniels, A.L. Benado, J.A. Zollweg, “Supercritical Fluid Extraction: Operating Principles and Food Applications”, *Food Tech.*, 40(7), 55-65, 1986.
- [78] A. Baiker, “Supercritical Fluids in Heterogeneous Catalysis”, *Chem. Rev.*, 99(2), 453-473, 1999, doi:10.1021/cr970090z.
- [79] K. Onart, “Kabak Çekirdeği Yağının Süperkritik CO₂ Ortamında Ekstraksiyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2011.
- [80] M.E. Yener, “Gıdaların ve Biyolojik Maddelerin Süperkritik Akışkanlarla İşlenmesi: 1. Ekstraksiyon, Fraksiyonasyon, Reaksiyon”, *Gıda*, 25(3), 203-211, 2000.

- [81] M. Ünal, "Gıda Sanayiinde Süperkritik Ekstraksiyon ve Uygulama Alanları", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1995.
- [82] S. Saito, "Research Activities on Supercritical Fluid Science and Technology in Japan-A Review", *J. Supercrit. Fluids*, 8, 177-204, 1995.
- [83] H. Erkonak, "Süperkritik Su Ortamında Zeytin Karasuyunun Arıtımı", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007.
- [84] V.I. Anikieev, "Transformations of Organic Compounds in Supercritical Fluid Solvents: From Experiments to Kinetics, Thermodynamics, Simulation, and Practical Applications", *Kinetics and Catalysis*, 50(2), 284–296, 2009.
- [85] C. Slostowski, S. Marre, O. Babot, T. Toupance, C. Aymonier, "Near- and supercritical alcohols as solvents and surface modifiers for the continuous synthesis of cerium oxide nanoparticles", *Langmuir*, 28(48), 16656–16663, 2012, doi: 10.1021/la303265t.
- [86] D. Wen, H. Jiang, K. Zhang, "Supercritical fluids technology for clean biofuel production", *Prog. Nat. Sci.*, 19(3), 273–284, 2009, doi: 10.1016/j.pnsc.2008.09.001.
- [87] F. J. Gutiérrez Ortiz, "Techno-economic assessment of supercritical processes for biofuel production", *J. Supercrit. Fluids*, 160, 1–15, 2020, doi: 10.1016/j.supflu.2020.104788.
- [88] S. Bensaid, D. Hoang, P. Bellantoni, G. Saracco, "Supercritical fluid technology in biodiesel production: Pilot plant design and operation", *Green Process. Synth.*, 2(5), 397–406, 2013, doi: 10.1515/gps-2013-0065.
- [89] A.O. Esan, A.D. Adeyemi, S. Ganesan, "A review on the recent application of dimethyl carbonate in sustainable biodiesel production", *J. Clean. Prod.*, 257, 120561, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120561.
- [90] D. Hoang, S. Bensaid, G. Saracco, "Supercritical fluid technology in biodiesel production", *Green Process. Synth.*, 2(5), 407–425, 2013, doi: 10.1515/gps-2013-0046.
- [91] B. Thangaraj, P.R. Solomon, B. Muniyandi, S. Ranganathan, L. Lin, "Catalysis in biodiesel production-A review", *Clean Energy*, 3(1), 2–23, 2019, doi: 10.1093/ce/zky020.
- [92] S. Karki, N. Sanjel, J. Poudel, J.H. Choi, S.C. Oh, "Supercritical transesterification of waste vegetable oil: Characteristic comparison of ethanol and methanol as solvents", *Appl. Sci.*, 7(6), 632, 2017, doi: 10.3390/app7060632.
- [93] C.S. Singh, N. Kumar, R. Gautam, "Supercritical transesterification route for biodiesel production: Effect of parameters on yield and future perspectives", *Environ. Prog. Sustainable Energy*, 40, e13685, 2021.

- [94] O. Aboelazayem, M. Gadalla, I. Alhajri, B. Saha, "Advanced process integration for supercritical production of biodiesel: Residual waste heat recovery via organic Rankine cycle (ORC)", *Renew. Energy*, 164, 433–443, 2021, doi: 10.1016/j.renene.2020.09.058.
- [95] S.D. Manjare, K. Dhingra, "Supercritical fluids in separation and purification: A review", *Mater. Sci. Energy Technol.*, 2(3), 463–484, 2019, doi: 10.1016/j.mset.2019.04.005.
- [96] N. Jomtib, C. Prommuak, M. Goto, M. Sasaki, A. Shotipruk, "Effect of co-solvents on transesterification of refined palm oil in supercritical methanol", *Eng. J.*, 15(3), 49–58, 2011, doi: 10.4186/ej.2011.15.3.49.
- [97] H. Han, W. Cao, J. Zhang, "Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO₂ as co-solvent", *Process Biochem.*, 40(9), 3148–3151, 2005, doi: 10.1016/j.procbio.2005.03.014.
- [98] T. Mallikadevi, S. Paulsamy, S. Jamuna, K. Karthika, "Analysis for phytoceuticals and bioinformatics approach for the evaluation of therapetic properties of whole plant methanolic extract of *Mukia maderaspatana* (L.) M.Roem. (Cucurbitaceae)- A traditional medicinal plant in Western districts of Tamil Nadu, I", *Asian J. Pharm. Clin. Res.*, 5(4), 163–168, 2012.
- [99] M. Chroma, J. Pinkas, I. Pakutinskiene, A. Beganskiene, A. Kareiva, "Processing and characterization of sol-gel fabricated mixed metal aluminates", *Ceram. Int.*, 31(8), 1123–1130, 2005, doi: 10.1016/j.ceramint.2004.11.012.
- [100] D. Salinas, N. Escalona, G. Pecchi, J.L.G. Fierro, "Lanthanum oxide behavior in La₂O₃-Al₂O₃ and La₂O₃-ZrO₂ catalysts with application in FAME production", *Fuel*, 253, 400–408, 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.05.015.
- [101] A.A. Garba, B. Usman, "Optimization and evaluation of biodiesel quality produced from cattel fat using CaO/Al₂O₃ as catalyst", *Mor. J. Chem.*, 9(1), 132–141, 2021.
- [102] S. Yan, S.O. Salley, K.Y. Simon Ng, "Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts", *Appl. Catal. A Gen.*, 353(2), 203–212, 2009, doi: 10.1016/j.apcata.2008.10.053.
- [103] H.K. Amusa, S. Adamu, I.A. Bakare, A.S. Arjah, S.A. Al-Bogami, S. Al-Ghamdi, S.A. Razzak, M.M. Hossain, "High-performance VO_x on SrO-γAl₂O₃ catalyst for oxidative cracking of n-hexane to light olefins under anaerobic environment", *J. Ind. Eng. Chem.*, 89, 339–350, 2020, doi: 10.1016/j.jiec.2020.06.001.
- [104] D. Salinas, C. Sepulveda, N. Escalona, G. Pecchi, "Environmentally friendly heterogeneous sol-gel La₂O₃-Al₂O₃ mixed oxides for transesterification reaction", *Chem. Pap.*, 72(9), 2353–2362, 2018, doi: 10.1007/s11696-018-0471-1.
- [105] P. Mierczynski, R. Ciesielski, A. Kedziora, W. Maniukiewicz, O. Shtyka, J.

- Kubicki, J. Albinska, T.P. Maniecki, "Biodiesel Production on MgO, CaO, SrO and BaO Oxides Supported on (SrO)(Al₂O₃) Mixed Oxide," *Catal. Letters*, 145(5), 1196–1205, 2015, doi: 10.1007/s10562-015-1503-x.
- [106] M. Akgün, O.Ö.Söğüt, "Supercritical Water Oxidation (SCWO) for Wastewater Treatment", In: "Near-critical and Supercritical Water and Their Applications for Biorefineries", Fang Z., Xu C. (Eds), Springer-Verlag, New-York, pp.261-298, 2014.
- [107] M. Mathiyazhagan, A. Ganapathi, B. Jaganath, N. Renganayaki, N. Sasireka, "Production of Biodiesel from Non-edible Plant Oils having High FFA Content", *Int. J. Chem. Environ. Eng.*, 2(2), 119-122, 2011.
- [108] W. Roschat, S. Phewphong, J. Khunchalee, P. Moonsin. "Biodiesel production by ethanolysis of palm oil using SrO as a basic heterogeneous catalyst", *Mater Today Proc.*, (5), 13916-13921, 2018.
- [109] X. Liu, H. He, Y. Wang, S. Zhu. "Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst", *Catal Commun.*, (8), 1107-1111, 2007.
- [110] A. Al-Saadi, B. Mathan, Y. He. "Biodiesel production via simultaneous transesterification and esterification reactions over SrO-ZnO/Al₂O₃ as a bifunctional catalyst using high acidic waste cooking oil", *Chemical Engineering Research and Design*, 162, 238-248, 2020.
- [111] G. J. Pereira, F. S. Ortega. "Synthesis and Characterization of SrO-Supported Al₂O₃ Applied as Heterogeneous Catalysts", *Materials Science Forum*, 1108-1112, 2012.
- [112] A. K. Endalew, Y. Kiros, R. Zanzi. "Heterogeneous catalysis for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil (JCO)", *Energy*, 36, 2693-2700, 2011.
- [113] N. P. Asri, S. Soe'eib, B. P. Suprpto. "Alumina supported zinc oxide catalyst for production of biodiesel from kesambi oil and optimization to achieve highest yields of biodiesel", *Euro-Mediterr J Environ Integr*, 1-7, 2018.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Konferans Bildirileri

1. V. Demir and M. Akgün, "Supercritical Methanol for Biodiesel Production from Jatropha Oil in the presence of Heterogeneous Catalysts," *ICBB 2023: 17. International Conference on Biofuels and Bioenergy*, Rome, Italy, 25-28, 2023.

Makaleler

1. V. Demir and M. Akgün, "New Catalysts for Biodiesel Production under Supercritical Conditions of Alcohols: A Comprehensive Review," *ChemistrySelect*, 7(21), 1-20, 2022, doi: 10.1002/slct.202104459.

Projeler

1. Süperkritik metanol ortamında hint fıstığı (*Jatropha curcas*) yağından biyodizel üretimi için katalizör geliştirilmesi ve biyodizel verimliliğinin araştırılması, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğü, Normal Araştırma Projesi (NAP), Proje No: FBA-2020-3736.