

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**DOĞAL CaO KAYNAKLARININ BİYODİZEL ÜRETİMİNDE
KATALİZÖR OLARAK KULLANILMASININ İNCELENMESİ**

GİZEM NUR ÇETİN

KOCAELİ 2018

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


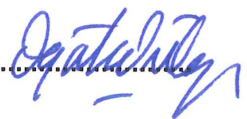
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DOĞAL CaO KAYNAKLARININ BİYODİZEL ÜRETİMİNDE
KATALİZÖR OLARAK KULLANILMASININ İNCELENMESİ

GİZEM NUR ÇETİN

Prof. Dr. Ayşe Nilgün AKIN
Danışman, Kocaeli Üniversitesi
Prof. Dr. Şeyma AYDINOĞLU
Jüri Üyesi, Beykent Üniversitesi
Doç. Dr. Oğuzhan İLGEN
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi


.....
S. Ögürhan
.....

.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 07.06.2018

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜRLER

Tez çalışmam sırasında kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan, kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için elinden gelenden fazlasını sunan her sorun yaşadığımda yanına çekinmeden gidebildiğim, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyen değerli danışman hocam sayın Prof. Dr.Ayşe Nilgün AKIN'a, ilgisini ve önerilerini göstermekten kaçınmayan, arkadaşlığı ve samimiyetiyle lisans ve yüksek lisans öğrenimim boyunca bilgileri ile her zaman bana yol gösteren değerli hocam Araştırma Görevlisi Emel Çakırca'ya, yüksek lisans tezimde analizler konusunda yardımını esirgemeyen değerli hocam Araştırma Görevlisi Dr. Murat Efgan Kibar'a ve lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca yardım, bilgi ve tecrübeleri ile bana sürekli destek olan Kimya Mühendisliği bölümündeki tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca benden desteğini ve sevgisini hiç esirgemeyen, her zaman yanımda olan ve tez aşamam boyunca bana ev sahipliği yapan manevi ailem olan değerli arkadaşlarım Zehra Sezer ve Atacan Sezer'e teşekkür ederim.

Hayatımın her evresinde yanımda olan, zorluklar karşısında güçlü durmayı ve sabretmeyi öğreten, maddi ve manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan değerli annem Fatma Tekin ve değerli babam Refik Tekin'e; okul hayatım boyunca yaptığım tüm çalışmalarımda arkamda olan ve her zaman destekleyen sevgili eşim Gürkan Çetin'e de sonsuz teşekkürler ederim.

Mayıs-2018

Gizem Nur ÇETİN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ	iii
TABLolar DİZİNİ.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	vi
GİRİŞ.....	1
1. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI	3
1.1. Dünyada ve Türkiye’de Biyodizel Kullanımı	3
1.2. Biyodizelin Avantajları ve Dezavantajları	7
1.3. Biyodizel ve Transesterifikasyon Reaksiyonu	9
1.4. Dizel Yakıt Üretim Yöntemleri	11
1.5. Biyodizel Üretiminde Kullanılan Yağlar.....	15
1.6. Biyodizel Üretiminde Katalizör Seçimi	25
2. MALZEME VE YÖNTEM.....	36
2.1. Kullanılan Kimyasallar	36
2.2. Deneysel Sistemler ve Yöntemler	37
2.2.1. Katalizör hazırlama sistemi.....	37
2.2.2. Transesterifikasyon reaksiyonu Sistemi	39
2.2.3. Reaksiyon ve katalizör analiz sistemleri	40
2.2.3.1. Yağ kompozisyonu analizi.....	40
2.2.3.2. Katalizör karakterizasyonları.....	41
2.2.3.3. Ürün analizleri	41
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	43
3.1. Dolomit Katalizör ile Yapılan Çalışmalar	45
3.1.1. Dolomit katalizör karakterizasyon analizleri	45
3.1.2. Katalizör türünün ve yağ cinsinin FAME verimine etkisi.....	53
3.2. Yumurta Kabuğunun Katalizör Olarak Kullanıldığı Çalışmalar	55
3.2.1. Yumurta kabuğu karakterizasyon analizleri	55
3.2.2. Kurutma sıcaklığının biyodizel verimine etkisi	57
3.2.3. Katalizör türü ve alkol / yağ oranına göre Sıcaklık parametresinin incelenmesi	58
3.3. Katalizör Tipinin FAME Verimine etkisi	59
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	61
KAYNAKLAR.....	63
EKLER	68
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER	72
ÖZGEÇMİŞ.....	73

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	2000-2016 yılları arası biyodizel üretim durumu.....	4
Şekil 1.2.	Türkiye'nin biyodizel üretimi.....	6
Şekil 1.3.	Biyodizel CO ₂ döngüsü.....	8
Şekil 1.4.	Petro dizel CO ₂ döngüsü.....	8
Şekil 1.5.	Transesterifikasyon reaksiyonu ve adımları.....	11
Şekil 1.6.	Biyodizel üretim akışı	13
Şekil 1.7.	Ülke bazlı atık yağ üretimi	21
Şekil 1.8.	Hammaddeye harcanan yağ türü bazlı ortalama maliyet.....	21
Şekil 1.9.	Atık yağların Türkiye'de geri dönüşüm oranları.....	23
Şekil 1.10.	Biyodizel üretiminde kullanılan katalizörlerin Sınıflandırılması.....	26
Şekil 1.11.	Atık organik kabukların CaO dönüşümü akışı.....	31
Şekil 1.12.	Atık organik kabukların aktif metaller ile desteklenerek CaO dönüşümü akışı.....	31
Şekil 1.13.	Yumurta kabuğu kalsinasyon prosesi	33
Şekil 2.1.	Atık yumurta kabuk örnekleri.....	38
Şekil 2.2.	Kalsinasyon işlemi sonrası atık yumurta kabuğu	38
Şekil 2.3.	DeneySEL biyodizel üretim düzeneği	40
Şekil 2.4.	Gaz kromatografisi	42
Şekil 3.1.	Katalizör türlerine göre yüzey alanları grafiği.....	45
Şekil 3.2.	DOL1 katalizörü izoterm eğrisi	46
Şekil 3.3.	DOL2 katalizörü izoterm eğrisi	47
Şekil 3.4.	DOL3 katalizörü izoterm eğrisi	47
Şekil 3.5.	DOL4 katalizörü izoterm eğrisi	48
Şekil 3.6.	IUPAC izoterm sınıflandırması.....	49
Şekil 3.7.	DOL5 katalizörü izoterm eğrisi	49
Şekil 3.8.	Histeriz tipleri	50
Şekil 3.9.	DOL1 katalizörü XRD grafiği.....	50
Şekil 3.10.	DOL2 katalizörü XRD grafiği.....	51
Şekil 3.11.	DOL3 katalizörü XRD grafiği.....	51
Şekil 3.12.	DOL4 katalizörü XRD grafiği.....	52
Şekil 3.13.	DOL5 katalizörü XRD grafiği.....	52
Şekil 3.14.	Farklı Ca tuzları emdirilmiş dolomit katalizörlerin dönüşümleri.....	54
Şekil 3.15.	Kalsine edilmemiş yumurta kabuğu TGA grafiği.....	55
Şekil 3.16.	Yumurta kabuğu katalizörleri XRD grafiği.....	56

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1.	Dünyada biyodizel üretim yapan ülkeler ve üretim miktarları.....	5
Tablo 1.2.	Biyodizel standartları	9
Tablo 1.3.	Farklı parametreler kullanılarak üretilmiş biyodizel	14
Tablo 1.4.	Biyodizel üretiminde kullanılan yağ türlerinin yağ içeriği	16
Tablo 1.5.	Hammaddelerine göre fosil yakıtlar ve yenilenebilir yakıtların karşılaştırılması	17
Tablo 1.6.	Yenilebilir ve yenilemez yağların asit kompozisyonları.....	19
Tablo 1.7.	2011- 2016 yılları arası Türkiye yağlı tohum üretim adetleri.....	22
Tablo 1.8.	Atık bitkisel yağların fiziksel ve kimyasal özellikleri	23
Tablo 1.9.	Standart biyodizel ve atık bitkisel yağlardan elde edilmiş biyodizelin karşılaştırılması.....	24
Tablo 1.10.	Atık bitkisel yağ ile alkali ve asidik homojen katalizörlerin % YAME değeri.....	24
Tablo 1.11.	Katalizör türlerinin avantajları ve dezavantajları.....	27
Tablo 1.12.	Asit heterojen katalizörler ile yapılan çalışmalar.....	29
Tablo 1.13.	CaO katalizörü ile gerçekleştirilen reaksiyon verimleri.....	30
Tablo 1.14.	Atık kabuklar kullanılarak biyodizel üretim çalışmaları.....	35
Tablo 2.1.	Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar.....	36
Tablo 2.2.	Hazırlanan katalizörler ve hazırlama koşulları.....	39
Tablo 2.3.	Reaksiyon parametreleri	40
Tablo 3.1.	Deneysel çalışmada kullanılan katalizör türleri ve karakterizasyonları.....	44
Tablo 3.2.	Deneysel çalışmada kullanılan katalizörler ile yapılan reaksiyonlar	44
Tablo 3.3.	Dolomit katalizörlerin Hammett indikatörleri ile tayin edilmiş baziklik değerleri	53
Tablo 3.4.	Kurutma sıcaklığının biyodizel verimine etkisi (Reaksiyon koşulları, 12/1 alkol / yağ oranı, 65 °C, 3 sa reaksiyon süresi).....	57
Tablo 3.5.	12/1 ve 6/1 Alkol yağ oranında, 3 saat reaksiyon süresinde reaksiyon sıcaklığının biyodizel verimine etkisi.....	58
Tablo 3.6.	CaO içeren farklı katalizör çeşitlerinin %YAME etkisi.....	59

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

μm	: Mikron
$^{\circ}\text{C}$: Santigrat

Kısaltmalar

ASTM	: American Society for Testing Materials (Amerikan Test Materyalleri Topluluğu)
BET	: Brunauer–Emmett–Teller (Yüzey Analizi)
DOL	: 900 $^{\circ}\text{C}$ 'de Kalsine Edilmiş Dolomit
DOL1	: Kalsine Dolomit
DOL2	: 30% CaO Olacak Şekilde CaAst Emdirilmiş Kalsine Edilmiş Dolomit (CaAc)
DOL3	: 30% CaO Olacak Şekilde CaNitrat Emdirilmiş Kalsine Edilmiş Dolomit(CaNO ₃)
DOL4	: 30% CaO Olacak Şekilde CaHidroksit Emdirilmiş Kalsine Edilmiş Dolomit(Ca(OH) ₂)
DOL5	: 30% CaO Olacak Şekilde CaKlorür Emdirilmiş Kalsine Edilmemiş Dolomit (CaCl ₂)
DOL – Öİ	: Ön İşlem Görmüş Kalsine Edilmiş Dolomit
EN	: European Standards (Avrupa Standartları)
EPDK	: Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu
FFA	: Free Fatty Acids (Serbest yağ asidi)
HFRR	: High Frequency Reciprocating Rig (Yüksek Frekanslı Git Gel Tezgah Testi)
Rpm	: Revulation per Minutes (Dakikadaki Devir Sayısı)
SEM	: Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TGA	: Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)
TSE	: Türk Standardları Enstitüsü
YAME	: Yağ Asidi Metal Esteri
YK	: Kalsine Edilmiş Yumurta Kabuğu
YK – DOL	: Kalsine Edilmiş Dolomit ve Yumurta Kabuğu
YK – DOL – Öİ	: Ön İşlem Görmüş Kalsine Edilmiş Dolomit ve Yumurta Kabuğu
YK- Öİ	: Ön işlem Görmüş Kalsine Edilmiş Yumurta Kabuğu
U-YK	: Kalsine Edilmemiş Yumurta Kabuğu
XRD	: X-ray Diffraction (X Işını Kırınım Cihazı)

DOĞAL CaO KAYNAKLARININ BİYODİZEL ÜRETİMİNDE KATALİZÖR OLARAK KULLANILMASININ İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışmada, kalsiyum oksit içeriğine sahip farklı koşullarda hazırlanmış heterojen katalizörler üzerinden kanola, Ayçiçek ve atık yağın metanol ile transesterifikasyonu incelenmiştir. Bu kapsamda incelenmek üzere, dolomit katalizörüne farklı kalsiyum tuzları emdirilmiştir. Ayrıca yumurta kabuğu katalizörünün etkinliğinin ön işleme bağılı olarak değişimi yapılan reaksiyonlarda gözlemlenmeye çalışılmıştır.

Çalışmada %30 CaCl₂ emdirilmiş dolomit destekli katalizör ile 6:1 alkol yağ oranında, 3 saat reaksiyon süresinde ve metanol reflux (geri akış) sıcaklığında kanola ve ayçiçek yağı için en yüksek biyodizel verimi elde edilmiştir. Atık yumurta kabuğu katalizörleri ile atık yağ farklı reaksiyon koşullarında incelendiğinde ise, yağ ağırlığı baz alınarak %3 yumurta kabuğu katalizörü 12:1 alkol / yağ oranında ve metanol reflux sıcaklığında 3 saatte %100 dönüşüm elde edilmiştir. Atık yumurta kabuğuna; metanol ile 1,5 saat ön işlem yapıldığında ise oda sıcaklığında gerçekleştirilen reaksiyonlarda daha başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Katalizöre uygulanan ön işlemin oda sıcaklığı koşullarında metanolün geri akış sıcaklığından daha etkili olduğu tespit edilmiştir.

Bu çalışmada heterojen katalizör olarak kullanılan doğal CaO kaynaklarının biyodizel üretim reaksiyonunda yüksek verimlere ulaştığı tespit edilmiştir. Doğada kolay bulunabilen doğal kalsiyum kaynaklarının transesterifikasyon reaksiyonunda katalizör olarak kullanılması biyodizel üretiminde katalizör maliyetlerinin düşürülmesine olanak sağlamıştır.

Anahtar kelimeler : Atık yağ, Atık yumurta kabuğu, Biyodizel, Metanol ile Ön işlem, Dolomit.

INVESTIGATION OF USING NATURAL CaO RESOURCES AS CATALYST IN BIODIESEL PRODUCTION

ABSTRACT

In this study, CaO based heterogeneous catalysts were developed for transesterification reaction of sunflower, canola and waste cooking oils. Within this scope, different Ca precursors were impregnated on dolomite catalysts. Effect of pretreatment of eggshell catalysts on biodiesel yield were also investigated at different reaction conditions.

The highest conversion was obtained with 30% CaCl₂ impregnated on dolomite catalyst at the reaction conditions were methanol reflux temperature for reaction temperature, 6:1 molar ratio of alcohol to oil and reaction time of 3 hours for canola and sunflower oil. 100% conversion was achieved for waste cooking oil by using waste eggshell where the reaction conditions were 12:1 molar ratio of methanol to oil, 3% catalyst according to the weight of oil and at the reflux temperature of methanol. More effective results were obtained by pre-treatment catalysts with methanol for 1,5 hours at room temperature and also results show that the more effective was prepared by the pretreatment at room temperature than the methanol reflux temperature.

In this study, natural CaO based heterogeneous catalysts achieved high conversion for biodiesel production. The use of natural CaO as a catalyst in the transesterification reaction provides to reduce the cost of catalysts in the biodiesel production.

Key words : Waste oil, Waste egg shells, Biodiesel, Pre – treatment with methanol, Dolomite

GİRİŞ

Dünyada enerji ihtiyacı fosil yakıtlar olarak bildiğimiz petrol, doğalgaz ve kömür gibi geçmiş birkaç yüzyıldır kullanılan yakıt türleri ile karşılanır. Ancak yıldan yıla artan enerji ihtiyacı araştırmacıları klasik yakıtlardan farklı olarak temiz, çevreci, yenilenebilir ve tekrardan kullanılabilir, emisyon oranı düşük yakıt arayışına yönlendirmiştir. Biyodizel yenilenebilir, emisyon özelliklerinin düşük olması sebebiyle doğa dostu olarak bilinen bir yakıttır.

Biyodizel, bitkisel ve hayvansal yağların kısa zincirli alkollerle reaksiyona girerek tek alkil esterlere dönüşümü ile B100 olarak adlandırılan ve ASTM D 6751 standardına uyan dizel yakıt olarak tanımlanmıştır. Biyodizel üretim prosesi, kimyasal reaksiyon olarak transesterifikasyon reaksiyonu ile gerçekleştirilir. Transesterifikasyon reaksiyonu; yenilebilen ve yenilemeyen bitkisel, hayvansal ve atık yağların bir alkol ve katalizör eşliğinde reaksiyona girerek biyodizel ve gliserin oluşum reaksiyonudur [1,2]. Sürdürülebilirliğinin dışında biyodizel fosil yakıtlara göre toksik olmayışı, biyolojik olarak doğada bozunabilir oluşu, çevreci ve iyi yanma verimliliğine sahip olması ile üstün özellikleri bünyesinde barındıran bir yakıt türüdür [3].

Biyodizel üretim prosesinde kullanılan katalizörler genellikle homojen ve heterojen katalizörlerdir. Uzun yıllardır en çok kullanılan katalizör çeşidi homojen katalizörler olup, reaksiyonu hızlı gerçekleştirmeleri sonucu tercih edilmiştir. Homojen katalizörlerden en bilinenleri ise, sodyum hidroksit, potasyum hidroksit ve sodyum metoksittir. Ancak reaksiyonu hızlı gerçekleştirmelerine rağmen yan ürün olarak sabunlaşma reaksiyonunun olması ve yan ürünün biyodizel formundan ayrılma sürecinde çok fazla su kullanılması sonucu atık su oluşumunun fazla olması ve bunun da çevresel olarak olumsuz bir etkiye sahip olması homojen katalizörlerin kullanımına alternatif farklı ve çevreci katalizör arayışını başlatmıştır. Heterojen katalizörler, yan ürünün kolay ayrılabilir olması, tekrar kullanılabilir olması, sabunlaşma reaksiyonun görülmemesi enerji ve atık su tüketimini azaltmıştır. Maliyet açısından da kazanç sağlayan heterojen katalizörler günümüzde araştırmacıların ilgi odağı olmuştur. Aynı zamanda heterojen katalizörler kabuk, kemik, kaya ve kül gibi insan yaşamında tüketim ürünü olmayan çevresel atıklardan elde edilebilir özelliğe sahiptir. Yumurta kabuğu, yengeç kabuğu, midye gibi çevresel atıklardan günümüzde biyodizel elde

edilmesi için araştırmalar hızla devam etmektedir. Çevresel atıklardan elde edilen bu katalizörler maliyeti daha fazla düşürmektedir. Biyodizel üretiminde kanola yağı, ayçiçek yağı, soya yağı, palmiye yağı, atık yağ, hayvansal yağlar ve alg yağları gibi birçok çeşitli yağlar kullanılabilir. Gıda tüketimi olarak kullanılan yağların enerji üretiminde kullanılması artan dünya nüfusu ve kıtlığın başlamasına sebep oluşturabilme potansiyeli olmasından dolayı tercih edilmemektedir. Atık yağların biyodizel üretiminde kullanılması bu açıdan avantaj oluşturmaktadır. Alkol türü olarak ise genellikle ucuz ve kolay bulunabilirliği açısından metanol kullanılır.

Bu çalışmanın amacı, çevreci ve alternatif yakıt olarak biyodizelin atık yağ ve atık yumurta kabuğu kullanılarak metanol eşliğinde elde edilmesi ve hammaddelerinin atık olmasıyla maliyetin indirgenmesi ve kullanımı insan yaşamında mümkün olmayan atıkların enerjiye dönüştürülerek değerlendirilmesi aşamasının araştırılmasıdır. Katalizör olarak atık yumurta kabuğu 900 °C'de kalsinasyon işlemi yapılarak kullanılmıştır. Kalsine edilmiş yumurta kabuğu metanol ile ön işlem yapılarak ve yapılmayarak kullanılmış ve sonuçlar değerlendirilmiştir. Ayrıca alternatif olarak dolomit minerali de yumurta kabuğu ile birlikte veya modifiye edilerek incelenmiştir. Elde edilen katalizörler, XRD (X ışınımı kırınımı analizi) ile karakterize edilmiştir. Transesterifikasyon reaksiyonunda katalizör türleri, reaksiyon sıcaklığı, alkol yağ oranı, ön işlemin katalizör türüne etkisi ve reaksiyon zamanının etkisi incelenmiştir.

Bölüm 1 de literatür çalışması verilmiş olup, biyodizelin genel özellikleri, biyodizel üretiminde kullanılan yağlar, katalizör türleri, atık yumurta kabuğu ve atık yağların ayrıntılı özellikleri ve literatürdeki yapılan çalışmalar sunulmuştur. Bölüm 2'de tez çalışmasında kullanılan deneysel yöntem ve materyaller, biyodizel üretimi prosesi ve katalizör hazırlama prosesi sunulmuş olup, elde edilen bulgular Bölüm 3'te tartışılmıştır. Sonuçlar ve öneriler ise Bölüm 4'te verilmiştir.

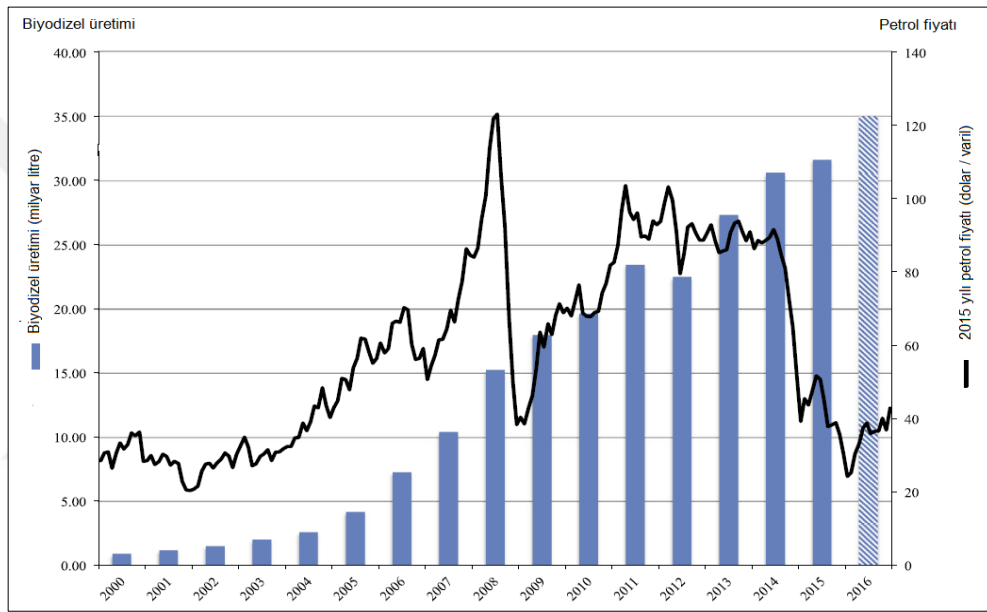
1. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ÇALIŞMASI

1.1. Dünyada ve Türkiye’de Biyodizel Kullanımı

Artan nüfus ve enerji ihtiyacı ile beraber fosil yakıtların hızla tüketimi ve yenilenebilir olmaması, enerji üretimi için artan maliyetler ve sera etkisi arttırması sebebiyle çevresel kaygıların oluşumu araştırmacıları yenilenebilir, temiz ve düşük maliyetli yakıt üretimi için alternatif enerji kaynaklarına yöneltmiştir. Ayrıca fosil yakıtların tüketiminden kaynaklanan zehirli gazların atmosfere salınımı, CO₂ emisyonunun artışı ve çevreye olan zararlı etkilerinden dolayı bu enerji kaynaklarına sıcak bakılmamaya başlanmıştır.

Fosil yakıtlar; petrol, kömür, doğal gaz vb. gibi dünya üzerinde bulunan ve sınırlı rezervleri olan enerji kaynaklarıdır. Günümüzde enerji piyasasının 105 trilyon dolara sahip kısmını fosil yakıtlar oluşturmaktadır. Yapılan hesaplamalara göre 35 yıl sonra sadece fosil yakıtlardan kömür enerji ihtiyacını karşılamak için kalacağı ve diğer fosil yakıtlar 2042 yılında tükenmesi beklenmektedir. Global yakıt piyasasındaki verilere göre fosil yakıtların tüketim oranı 0,6 milyon varil artış gösterdi ve varil başına maliyet 111,26\$'a yükseldi. Yapılan hesaplamalara göre 2011 yılında %40 oranında daha artış gösterdi ve bu duruma göre 2023 yılında fosil yakıtlar mevcut rezervleri oranında enerji piyasası ihtiyacına yeterli olmayacaktır [4]. Bununla birlikte petrol türevli yakıtların kullanılması sebebiyle 2013 yılında CO₂ emisyonunun artışı 35 milyar tona ulaşmıştır. 2014 yılı verilerine göre, fosil yakıtların tüketimi ise 2013 'dan 2014 yılına %1,2 'den %2,6 ya artış göstermiştir. Bu durum ise araştırmacıları farklı ve temiz enerji arayışına yöneltmiştir. Üretiminin kolay ve petrol türevli yakıtlara benzerliği ile biyodizel alternatif yakıtların başında gelmektedir. Çin ve Amerika Birleşik Devletleri başta olmak üzere biyoyakıt üretimi giderek artmaya başladı. Ayrıca, hammadde kaynağı olarak Brezilya'da tarım alanının %8,5'i, yaklaşık %0,9 oranında biyoyakıt üretimine hammadde kaynağı sağlamak için, şeker kamışı yetiştiriciliğine ayrılmıştır. Son zamanlarda biyodizelin fosil yakıtlara göre kullanımını avantajlı kılmasının başlıca sebepleri vardır. Bunlardan birincisi yakıt piyasasında kendine büyük alan oluşturmaktır. Normalde etanolden yakıt üretimi, biyodizele göre fazla olmasına ve benzin fiyatlarının bu aralıklarda düşmesine rağmen biyodizel üretimindeki artış Şekil 1.1'de gösterilmiştir.

Bunun yanında, yerli enerji kullanımının artırılması ve yaygınlaştırılması ile beraber yenilenebilir enerji kaynaklarının artırılması ve yerini alması, küresel iklim değişikliklerinin azaltılması, çevre dostu yakıtların kullanımının artırılması ve atık, bitkisel yağ gibi hammaddelerin kullanımı ile kırsal kesimlerin geliştirilmesi ve kullanılmayan atıkların değerlendirilmesinin sağlanması gibi sebeplerin olması araştırmacıları bu alana yöneltmiştir. 21. Yüzyılda artışa geçen biyodizel piyasası, 2015 yılında 31,6 milyar litreye ulaşmıştır. Amerika Birleşik Devletleri, Brezilya, Almanya, Endonezya ve Arjantin büyük biyodizel üreticilerinden olup, Tayland, Kolombiya, Malezya ve Kanada'da önemli pazar paylarına sahiptir [5,6].



Şekil 1.1. 2000-2016 yılları arası biyodizel üretim durumu [6]

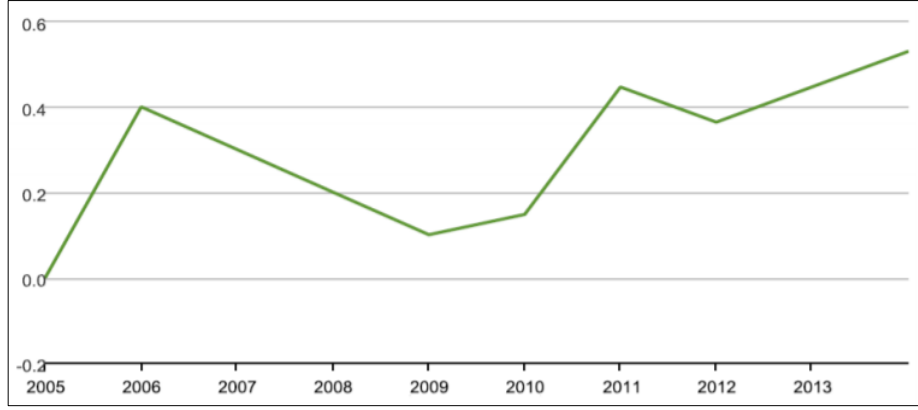
Biyodizel üretimi coğrafyadan coğrafyaya değişkenlik göstermesine rağmen 2017 yılı Yenilenebilir Enerji Global Durum Raporuna göre, en çok biyodizel üretim yapılan ülkeler globalde %18 ile Amerika olup, onu takip eden ülkeler ise %12 ile Brezilya ve toplamda %10 paya sahip, Almanya, Endonezya ve Arjantin olarak belirlenmiştir. Aynı raporda 2015 yılına ait verilere göre üretim %6,5'tan 28,7 milyon litreye; 2016 verilerine göre ise %7,5 'tan 30,8 milyon litreye ulaşmıştır. 2016 yılında yeni finansal düzenlemeler ile biyorafineri ve Arge teknolojileri desteklenmiş olup, Arjantin'de biyodizel kullanımı için muafiyetler, İsveç ve Tayland'da vergi indirimleri sağlanmıştır.

Tablo 1.1'de 2017 Dünya Yenilenebilir Enerji raporuna göre 2016 yılı dünya biyodizel üretiminde liderlik eden ülkeler ve üretim miktarları verilmiştir [7].

Tablo 1.1. Dünyada biyodizel üretim yapan ülkeler ve üretim miktarları [7]

Ülkeler	Biyodizel (milyar / litre)
Amerika	5,5
Brazilya	3,8
Almanya	3,0
Arjantin	3,0
Çin	0,3
Endonezya	3,0
Tayland	1,4
Fransa	1,5
İngiltere	0,2
Kanada	0,4
İspanya	1,1
Singapur	0
Polonya	0,9
Belçika	0,5
Kolombiya	0,5
Hindistan	0
Avrupa Total	8,0
Dünya Total	30,8

Şekil 1.2'de görüldüğü gibi Türkiye'de biyodizel üretimi 2006 ile 2011 yılları arasında dalgalı bir değişim göstermiştir. 2012 yılında ise düşen biyodizel üretimi 2013 yılı ile beraber artan bir trende girmiştir [8].



Şekil 1.2 Türkiye'nin biyodizel üretimi (Gün bazlı bin varil cinsinden) [8]

Günümüzde ise durum, 16 Haziran 2017 yılında resmi gazetede yayınlanan habere göre, harmanlama yükümlülüğü kapsamında Enerji Piyasası Düzenleme Kurumu'nun (EPDK) motorin veya mazot olarak bilinen akaryakıt türüne, en az yüzde 5 biyodizel harmanlanmasını 2018 başından itibaren zorunlu hale getirmesi planlanmaktadır. Karar resmi gazetede MADDE 5 – (1) olarak şeklinde yayınlanmıştır.

“ MADDE 5 – (1) Dağıtıcı lisansı sahipleri tarafından, bir takvim yılı içerisinde, ithal edilen ve kara tankeri dolun üniteleri hariç rafinericiden temin edilen motorininin toplamına, en az %0,5 (V/V) oranında yerli tarım ürünlerinden ve/veya bitkisel atık yağlardan üretilmiş biodizelin harmanlanmış olması zorunludur. “

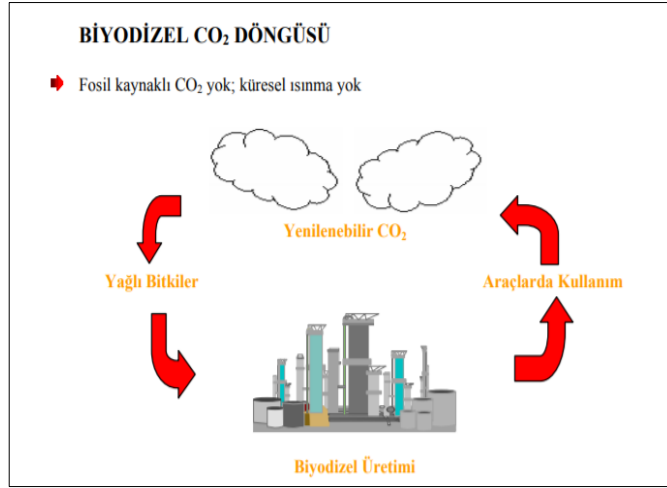
Yapılan düzenlemeler sonucu ithal veya rafinericiden temin edilen motorin yakıtın toplamına, en az binde 5 yerli tarım ürünlerinden veya bitkisel atık yağlardan üretilmiş biyodizel harmanlanması gerekmektedir. Kısaca, akaryakıt piyasasında her 200 litre motorininin, en az 1 litre biyodizel içermesi sağlanacaktır. Biyodizel üretiminin gıda güvenliğini tehdit etmeyecek şekilde artırılmasını dikkate alan EPDK, yeni düzenlemelerle biyodizel üretim kapasitesinin etkin olarak kullanılmasını, bu konuda yeni yatırımların teşvik edilmesini, yerli tarımın desteklenmesini ve bitkisel atık yağ toplayıcılığının teşvik edilmesini amaçlamaktadır. Bu uygulamanın 2018 başı itibariyle zorunlu hale gelmesi hedeflenmektedir. Türkiye'de toplam akaryakıt satışlarının yüzde 84'ünü oluşturan motorin türleri tüketimi, 2016'da bir önceki yıla göre yüzde 8,5 artarak 22,3 milyon tona yükselmiştir. Söz konusu satış miktarına uygulanacak binde 5'lik biyodizel harmanlanması zorunluluğuyla 2018'de yıllık yaklaşık 115 bin ton biyodizel üretilmesi de hedeflenmektedir [9].

1.2. Biyodizelin Avantajları ve Dezavantajları

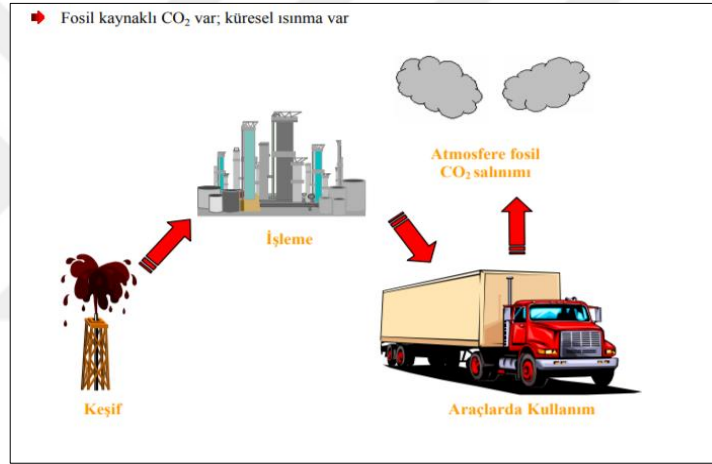
Biyodizel fosil yakıtlara alternatif olarak, toksik olmayan, yenilenebilir, biyolojik açıdan parçalanabilir, aromatik olmayan temiz yanıcı yakıt olarak kullanılabilir özelliktedir. [10] Biyodizelin fosil yakıtlara göre birçok avantajı vardır. En önemli özelliği ise petrol türevli yakıtlara teknik açıdan benzerliği ile yerine alternatif bir yakıt oluşturabilmesidir. Biyodizelin fosil yakıtlara göre avantajları aşağıda sıralanmıştır [11,12].

- Doğada yenilenebilir ve yerel tüketim yakıtı olarak kullanılabilir.
- Biyodizelin kullanımı kolaydır çünkü kaynama noktası petrol türevleri ürünlerden daha yüksektir.
- Biyodizel, fosil yakıt türlerine göre düşük zehirli gaz emisyonlarına sahiptir, yakıt içerisindeki oksijen (O₂) içeriği %10 üzerindedir. (kütle itibarıyla ~% 11) Buna ek olarak, hidrokarbonlar, CO, partiküler madde, polisiklik aromatik hidrokarbonlar, SO₂ ve duman da petrol türevli dizel ile karşılaştırıldığında biyodizel için daha düşüktür. Biyodizelin petrol türevli yakıtlara alternatif olarak kullanılması sera gazı etkisini %30-71 azaltmaktadır.
- Kayganlık özelliğinin fazla olması sebebiyle yakıt enjeksiyon ömrünü dolaylı olarak motor ömrünü uzatmaktadır.
- Biyodizel petrol türevli yakıtlar ile birlikte karıştırılarak ya da kendi başına yakıt olarak kullanılabilir.
- Biyodizel doğada parçalanabilen, anti – toksik ve düşük emisyonlu oluşuyla çevreci bir yakıttır. Doğada biyolojik olarak hızlı ve kolay bozunabildiği için birikerek toksik etki yaratmamaktadır. Yapılan çalışmalar, biyodizelin suda 28 günde %95'inin, dizelin ise %40'ının bozunabildiğini gösterilmiştir
- Düşük kükürt içeriği olması sebebiyle çevreci ve aynı zamanda sera gazı emisyonuna da bitkilerin kullandığı karbon kaynağına pozitif etki eden döngüye sahip olması ile petrol türevli yakıtlara alternatif olmaktadır.
- Güvenli depolama ve taşıma koşullarına sahip olmasıdır.

Şekil 1.3 ve Şekil 1.4'te biyodizel ve petro dizel kullanımından dolayı ortaya çıkan CO₂ salınımı verilmiştir. Biyodizelin saldığı CO₂ yenilenebilir ve tekrar kullanılabilir olmasına rağmen petrodizel türevli yakıtlarda sera gazı etkisi oluşturmaktadır.



Şekil 1.3. Biyodizel CO₂ döngüsü [13]



Şekil 1.4. Petrodizel CO₂ döngüsü [13]

Çevreci bir yakıt olan biyodizel birçok avantajının olmasına rağmen, zayıf depolama durumu, soğuk akış özelliği, iç püskürme durumu ve düşük ısı içeriğinin olması dezavantajlarındandır. Ancak bu dezavantajların biyodizel üretiminde doğru hammadde seçimiyle giderilmesi mümkündür. Biyodizel karışımli yakıtların kullanılması, petrol türevli yakıtlara göre daha düşük azot oksit, NO_x ve kükürtdioksit SO₂ emisyonlarına sahiptir. Saf biyodizel kullanımı, CO₂ emisyonunu petrol türevli yakıtlara göre %75 azaltır [13].

Biyodizelin fiziksel özellikleri Amerika, Avrupa ve Türk Standartlarına göre karşılaştırılmış olup, Tablo 1.2'de verilmiştir. Ester içeriği, yoğunluk, vizkozite, parlama noktası gibi teknik özellikleri dünyada ve Türkiye'de kullanılan farklı standartlar ile karşılaştırılmıştır [14,15]. Biyodizelin yakıt olarak kullanılabilmesi için, standartları özellikleri bakımından karşılaması gerekmektedir.

Tablo 1.2. Biyodizel standartları [14,15]

Özellik	Birim	A.B.D. Standardı (ASTM D6751 - 07a)	Avrupa Standardı (EN 14214)	TSE EN 14214
Ester içeriği	% (m/m)	-	96,5	> 96,5
Yoğunluk, 15 °C	g/cm ³	-	0,86–0,90	0,86–0,9
Kinematik viskozite, 40 °C	mm ² /s	1,9–6,0	3,5–5,0	3,5-5,0
Parlama Noktası	°C	en az 93	en az 120	> 101
Toplam Sülfür	mg/kg	en çok 500	en çok 10	-
Karbon kalıntısı	% kütle	en çok 0,05	en çok 0,30*	< 0,03
Setan sayısı	-	en az 47	en az 51	> 51
Sülfat kül içeriği	% kütle	en çok 0,02	en çok 0,02	0,02
Su içeriği	mg/kg	-	en çok 500	< 500
Toplam kirlilik	mg/kg	-	en çok 24	< 24
Asit değeri	mg KOH/g	en çok 0,8	en çok 0,5	-
İyot değeri	mg KOH/g	-	en çok 120	-
Metanol içeriği	% kütle	en çok 0,2	en çok 0,2	< 0,2
Serbest gliserol	% kütle	en çok 0,02	en çok 0,02	< 0,02
Toplam gliserol	% kütle	en çok 0,24	en çok 0,25	< 0,25
Fosfor içeriği	mg/kg	en çok 10	en çok 10	< 10

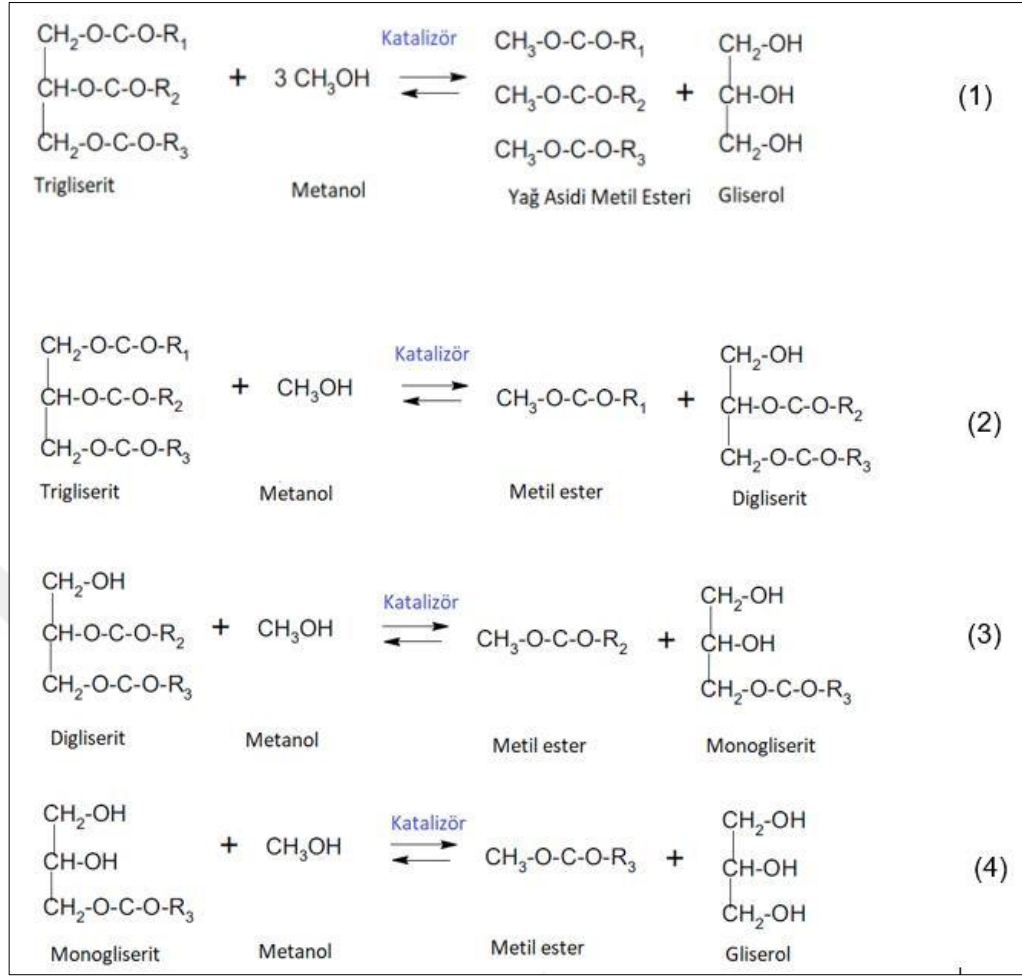
* %10 distilasyon kalıntısında

1.3. Biyodizel ve Transesterifikasyon Reaksiyonu

Biyodizel, dizel motorlarda kolaylıkla petrol türevli dizel yakıtlar gibi kullanılabilen yakıttır. Dizel motorlar yapı olarak iki zamanlı ve dört zamanlı olan ve havayı sıkıştırarak yüksek basınç altında yakıtın bu basınç altında kimyasal enerji ile dönüşerek yanma gazlarının oluşması sonucunda çalışırlar. [16] Bitkisel kaynaklı yakıtlar ile ilgili olarak, dizel motorun tasarımcısı Rudolph Diesel, 1893 yılında Almanya'da ilk dizel motorun denemesini gerçekleştirmiştir. Rudolph Diesel, 1898 yılında Paris Dünya Fuarı'nda yer fıstığı yağını yakıt olarak kullandığı ilk dizel motorunu sergilemiştir [17].

İlk resmi patent ise Brazilyalı araştırmacı Expedito Parente tarafından alınmıştır. Başlangıç olarak birçok hataya sahip olan motorlar bitkisel ve mineral yağlar üretilen farklı yakıtlarla çalışabilen motorlardır. Bu süreçten sonra teknolojinin giderek gelişmesi ile bu motorlar için dizel ve alternatif birçok yakıt tipi geliştirilmeye başlanmıştır [18]. Dizel motorlar, yolcu araçları, ağır taşımacılık, tarım araçları, yük kamyonları, tren ve gemi gibi farklı birçok taşımacılık sektöründe kullanılmaktadır.

Genellikle biyodizel, bitkisel ya da hayvansal yağlar ile bir alkol ve katalizör eşliğinde transesterifikasyon reaksiyonu sonucu oluşan ana ürün çıktısına denir. Son ürünler kullanılan alkolün türüne bağlı olarak metil ya da etil ester (biyodizel) ve gliseroldür. (sabun, yan ürün). Biyodizel üretim reaksiyon yaygın olarak transesterifikasyon reaksiyonu olarak bilinmektedir ve homojen, heterojen ve enzimatik katalizörler ile farklı yağ ve farklı alkol türleri ile gerçekleştirilir [19]. Transesterifikasyon reaksiyonu kimyasal olarak üç adımdan meydana gelmektedir. Her bir adım tersinir olduğu için transesterifikasyon reaksiyonunda dönüşüm için alkol / yağ oranı önemli bir parametredir. Şekil 1.5'te verilen denklem (1), (2), (3) ve (4)' te transesterifikasyon reaksiyonu ve reaksiyon basamakları gösterilmektedir. Bir trigliserit molekülü, bir gliserol ve üç yağ asidi metil esteri molekülünden oluşmaktadır. Denklem (1) 'de transesterifikasyon reaksiyonu toplu denklemi verilmiş olup, aynı şekilde denkem (2), (3) ve (4)'te ise metil esterin dönüşüm reaksiyonları adım adım verilmiştir. Transesterifikasyon reaksiyonun dönüşüm basamakları ise sırasıyla, trigliseritin digliserite, digliseritin monogliserite ve monogliseritin metil ester ve gliserole dönüşmesi olarak açıklanabilir [20]. Transesterifikasyon reaksiyonunda genellikle metanol ve etanol alkol türü tercih edilir. Araştırmalara göre ticari biyodizel üretiminde alkol türü olarak metanol tercih edilmiştir.



Şekil 1.5. Transesterifikasyon reaksiyonu ve adımları [20]

1.4. Dizel Yakıt Üretim Yöntemleri

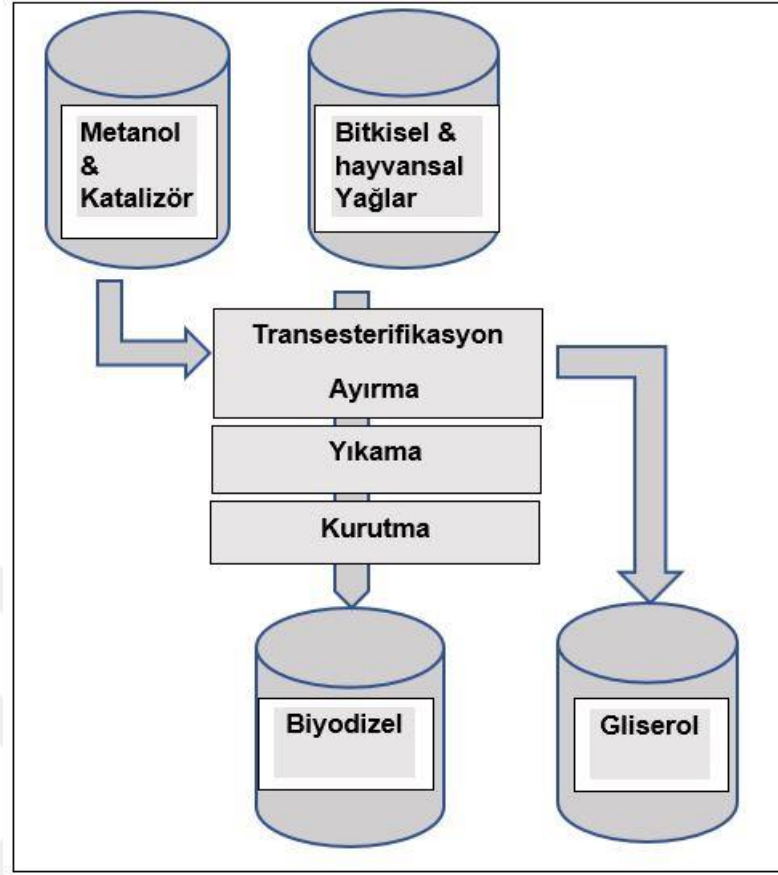
Dizel yakıt üretiminde kullanılan yöntemler; direkt karıştırma, mikroemülsiyon, piroliz ve transesterifikasyon yöntemi olarak dörde ayrılır. Literatürde bu yöntemler, aşağıda açıklandığı gibi kısaca özetlenmiştir.

1. Direkt karıştırma: Dizel ile yağın belirli oranlarda karıştırılması yöntemidir. Uygulaması kolay olmasına rağmen, vizkozite, asit değeri ve yağ asidi içeriğinin yüksek olması aynı zamanda motor içinde yapışkan bir durum sergilemesi ile motor ömrünü kısalttığı için ticari olarak tercih edilmemektedir [21].
2. Mikroemülsiyon: Mikroemülsiyon yönteminde, karışmayan iki sıvı ile iyonik ya da iyonik olmayan organik karışımların (1-150 nm boyutlarında) kendi arasında oluşturduğu koloidal bir çözelti oluşturmasıdır. Örneğin hammadde olarak kullanılan yağın, uygun alkoller ile örneğin çoğunlukla metanol olmasına rağmen, butanol, etanol ve propanol gibi emülsiyonlar ile sıvı dengesi oluşturmasıdır.

Ancak bu yöntem, uzun süreli reaksiyon süresi, ayrılma problemleri ve sabun oluşumundan dolayı tercih edilen yöntemlerden değildir. Bu yöntem ile düşük vizkozite sağlanabiliyor olsa da pratik olmaması, düşük setan sayısı ve düşük enerji içeriğinden dolayı tercih edilmez [21].

3. Termal parçalanma (Pirroliz): Pirroliz yöntemi ile kullanılan yağların ısı işlem sonucu küçük moleküllere ayrılarak bozunması işlemine dayanır. Moleküller hava ve oksijen olmadan katalizör ve ısı yardımı ile reaksiyonu gerçekleştirir ve biyodizel dönüşümünü sağlarlar. Bu yöntemle elde edilen biyodizelin motor ve yakıt standartlarına uygun olması, farklı hammaddeler için kullanılabilir olması avantajlarındandır ancak yüksek enerji gereksinimi ve yüksek ısı ve basınç gereksiniminden kaynaklı maliyetlerin oluşması dezavantajlarındandır. Pirroliz yönteminde, sülfür, nem oluşumu ve karbon kalıntıları oluşur [22].
4. Transesterifikasyon ya da esterifikasyon: Bitkisel ya da atık yağların, asit veya baz türevli homojen ya da heterojen katalizörler eşliğinde alkol kullanılarak gliserol ve metil ester oluşturmasıdır. Biyodizel üretiminde ucuz bir yöntem olmasından dolayı en çok tercih edilen yöntemdir. En çok kullanılan katalizörler, NaOH ve KOH'tur ve reaksiyonu 3 adımdan oluşmaktadır. Şekil 1.5'te verilen denklemlerde (1), (2), (3) ve (4)'te biyodizel üretim reaksiyonu verilmiştir [23].

Literatürde, transesterifikasyon reaksiyonu ile ilgili çok fazla çalışma mevcuttur. Ancak daha çevreci ve ekonomik üretim için, uygun hammadde ve katalizör arayışı çalışmaları hala devam etmektedir. Şekil 1.6'da şematik olarak biyodizel üretim akışı verilmiştir. Transesterifikasyon yöntemi de kendi içerisinde farklı proseslerden oluşmaktadır. Bunlar; ultrasonik, mikrodalga metodu, direkt transesterifikasyon, reaktif distilasyon ve superkritik transesterifikasyon olarak sıralanabilir [24]. Bu yöntemler ile ilgili literatür çalışmalarından bazı örnekler Tablo 1.3'te gösterilmiştir.



Şekil 1.6. Biyodizel üretim akışı [24]

Tablo 1.3. Farklı parametreler kullanılarak üretilmiş biyodizel [25,26,27]

Yağ Türü	Üretim Tekniği	Katalizör Türü	Alkol / Yağ Oranı	R. Sıcaklığı (°C)	Karıştırma Hızı (rpm)	R.Zaman (dk/sa)	%YAME
Atık tavuk yağı	Geleneksel Transesterifikasyon	KOH/ 0,5	1:6	60	-	1 sa	67
	Geleneksel Transesterifikasyon	NaOH/1	1:6	25	-	4 sa	71,3
	Geleneksel Transesterifikasyon	KOMe/0,5	1:6	60	-	1 sa	85,5
	Geleneksel Transesterifikasyon	KOH/0,8	1:6	60	60	2 sa	76,8
	Geleneksel Transesterifikasyon	NaOMe/1	1:1	70	600	3 sa	98,1
	Geleneksel Transesterifikasyon	H2SO4/ 1,25 (g)	1:30	50	130	24 sa	99,01
	Ultrasonik	-	1:7	45	-	9 dk	94,8
	Superkritik metanol	-	1:6	400	-	6 dk	88
Koyun yağı	Geleneksel Transesterifikasyon	MgO-KOH/20	1:22	65	-	20 dk	98
Kuzu yemeği yağı	Enzimatik	Superkritik CO2	1:10	50	-	1 sa	53,5
Domuz derisi yağı	Geleneksel Transesterifikasyon	TMAH/ 1,5	1:6	70	-	2 sa	99,6
Ördek yağı	Geleneksel Transesterifikasyon	KOH/ 1	1:6	65	-	3 sa	97
Atık yağ	Geleneksel Transesterifikasyon	Kalsine CaO/ 1,5	1:12	65	250	2 sa	94
Jatropha yağı	Geleneksel Transesterifikasyon	Kalsine ZnO-CaO/ 5	1:12	65	500	1 sa	98,2
Karanj yağı	Geleneksel Transesterifikasyon	Kalsine ZnO-CaO/ 5	1:12	65	500	1.5 sa	95,8
Soya yağı	Geleneksel Transesterifikasyon	Kalsine CaO/ 3	1:9	65	-	3 sa	95
Rafine edilmiş pamuk yağı	21%,1200 W 0,11% FFA / Mikrodalga reaktör	KOH %1.5	6:1	60	-	7	92,4
Jatropha yağı	1200 W, 3.1% FFA mikrodalga reaktör	KOH %1,5	1:7,5	65	-	2	97,4
Atık bitkisel yağ	Mikrodalga reaktör, 100 W, 1.7% FFA	BaO %0,75	6:1	-	-	2	91
Palm yağı	1200 W, 750 W , mikrodalga reaktör	CH3ONa NaOH /0,75	6:1	65	600	3	99,5 99,0
Atık kızartma yağı	1200 W, 750 W , mikrodalga reaktör	CH3ONa NaOH /0,75	6:1	65	600	3	97,9 96,2
Palm yağı	900 W, mikrodalga reaktör	Yumurta kabuğu 15	18:1	122	-	4	96,7

Tablo 1.3. (Devam) Farklı parametreler kullanılarak üretilmiş biyodizel

Yağ Türü	Üretim Yöntemi	Kataliz ör Türü	Alkol / Yağ Oranı	R. Sıcaklığı (°C)	Karış tırma Hızı (rpm)	R.Zamanı (dk)	%YAME
Bitkisel yağ	Ultrasonik / 60% (720 W), 28 kHz	NaOH / 0,5	1:6 / Metanol	30	-	40	98
Jatropha Yağı	Ultrasonik / 60% (240 W), 20 kHz	HPA/A C / 3,5	1:25 / Metanol	65	-	40	91
İşlem görmüş balık yağı	Ultrasonik / 100% (400 W), 20 kHz	KOH / 1	1:6 / Metanol	55	-	30	79,86
Bitkisel yağ	Ultrasonik/ 75% (150 W), 19,7 kHz	KOH / 1	1:6 / Metanol	45	-	10	85
Atık bitkisel yağ	Ultrasonik, 50% (375 W), 22 kHz	K ₃ PO ₄	1:6 / Metanol	50	-	90	92
Atık bitkisel yağ	Ultrasonik, 60% (450 W), 22 kHz	CH ₃ O K	1:12 / Metanol	40	-	30	90
Atık bitkisel yağ	Ultrasonik, 55% (400 W), 20 kHz	Hidrot alsit / 0,08	1:15 / Metanol	57	-	60	96,6
Alg yağı	Direkt transesterifikasyon	CaO / 1,25	9:1 / Metanol	55	-	-	96,3
Atık bitkisel yağ	Direkt transesterifikasyon	CaO-MgO	7:1 / Metanol	-	-	360	98,95
Ayçiçek yağı	Direkt transesterifikasyon	Cs/Al/ Fe ₃ O ₄ / 4	14:1 / Metanol	58	-	120	94,8
Nim ağacı yağı	Direkt transesterifikasyon	Cu-Zn /10	10 /1 Metanol	55	-	60	97,18
Soya yağı	Direkt transesterifikasyon	Lipaz Fe ₃ O ₄ @poli-dopa-min	1 :1 / Metanol	37	-	720	93

1.5. Biyodizel Üretiminde Kullanılan Yağlar

Biyodizel üretiminde hammadde olarak kullanılan yağlar literatürde üretim teknolojilerine göre 4 sınıfa ayrılır. Bunlar; yenebilen tohumlardan elde edilen yağlar, yenemeyen tohumlardan elde edilen yağlar ve atık yağlar, algler ve genetiği oynanmış tohumlardan elde edilen yağlardır [28]. Bazı araştırmacılar ise, yenebilen tohumlardan elde edilen yağlar, yenemeyen tohumlardan elde edilen yağlar ve diğer yağ kaynakları olarak sınıflandırmıştır [29]. Tablo 1.4'te bu sınıflandırmaya göre yer alan yağlık tohum çeşitleri ve tohumların yağ yüzdeleri görülmektedir.

Tablo 1.4. Biyodizel üretiminde kullanılan yağ türlerinin yağ içeriği [30]

Yağ Tipi	Hammadde Kaynağı	Yağ İçeriği %(w/w)
Yenilebilir Yağlar	Soya tohumu	15–20
	Kolza tohumu	38–46
	Ayçekirdeği	25–35
	Fıstık	45–55
	Hindistan cevizi	63–65
	Palmiye	30–60
Yenilemeyen Yağlar	Jatropha tohumu	35–40
	<i>Pongamia pinnata</i>	27–39
	Nim ağacı	20–30
	Kastor	53
Diğer Yağlar	Kauçuk tohumu	40–50
	Deniz mangosu	54
	Pamuk tohumu	18–25
	Mikroalgler	30–70

Tablo 1.5. Hammaddelerine göre fosil yakıtlar ve yenilenebilir yakıtların karşılaştırılması [30]

Hammaddelerine göre Yakıt Türleri	Özellikleri
Fosil yakıtlar	<ul style="list-style-type: none"> • Asit yağmurlarına sebep olur. • Toksik maddeler içerir. • Fosil yakıt rezervleri tükenme aşamasındadır. • Sera gazı etkisinin en dip seviyede gözlenmesi
Birinci Nesil Biyodizel (Yenilebilir Tohumlar)	<ul style="list-style-type: none"> • Sera gazı etkisinin görülmesi • Tarım arazi kullanımının değişmesi • Gıda maddesi tüketimi, gıda fiyatlarının yükselmesi • Biyodizel hammaddesi olarak yüksek maliyete sahip olması • Su ve gübre kullanımının artması
İkinci Nesil Biyodizel (Yenilemez Tohumlar)	<ul style="list-style-type: none"> • Gübre ve suni ilaç kullanımı • Sera gazı etkisinin görülmesi • Yer ve su kullanımı
Üçüncü Nesil Biyodizel (Atık yağlar)	<ul style="list-style-type: none"> • Sera gazı emisyonları görülmez • Su ve alan kullanımına gerek duyulmaz. • Yenilebilir gıda kaynağı değildir. • Düşük maliyet ve hammadde sürekliliği sağlanır. • Atıkların kullanımı için güzel bir çözüm yolu ve aynı zamanda enerji eldesidir.
Dördüncü Nesil Biyodizel (Alg yağları)	<ul style="list-style-type: none"> • Sera gazı emisyonları görülmez. • Su, alan ve yemeklik gıdaların kullanımını içermez. • Uzun süreli sürekli hammadde ihtiyacını karşılar özelliğindedir.
Beşinci Nesil Biyodizel (Genetiği Değiştirilmiş Yağlı Tohumlar)	<ul style="list-style-type: none"> • Sera gazı emisyonları görülmez. • Su, alan ve yemeklik gıdaların kullanımını içermez. • Uzun süreli sürekli hammadde ihtiyacını karşılar özelliğindedir. • Yüksek biyodizel verimi

Biyodizel fiyatlarının belirlenmesinde hammadde büyük rol oynamaktadır. Literatür araştırıldığında hammaddelerine göre fosil yakıtlardan elde edilen petrodizel ve biyodizel yakıtların kullanılan hammaddelerine göre avantaj ve dezavantajlarının karşılaştırılması Tablo 1.5'te belirtilmiştir. Biyodizel üretiminde kullanılan hammaddelerden, yenilebilir tohumlar ilk çalışmalarda sıklıkla kullanılmıştır. Bununla beraber gıda için tüketilen tohumların kullanılmasının ve tarım arazilerinin gıda dışında farklı alanlara hizmet etmesinin globalleşen dünya koşullarında kıtlık ve açlık gibi sorunlara yol açması nedeniyle şuanki süreçte tercih edilmemektedirler. Bu grupta ayçiçek, fındık, kanola, hindistan cevizi yağı gibi yağlar sıralanabilir. İkinci nesil yakıtlar ise, yenilemez yağlı tohumlardan üretilen yakıtlardır. Birincil nesle göre açlık ve gıda tüketimine etkisi olmadığı için tercih edilir ancak tarım arazisi kullanımı, gübre ve su tüketiminin olması dezavantajlarındandır. Üçüncü nesil yakıtlar ise atık olarak bildiğimiz kullanılmış mutfak yağlarıdır. Kısaca atık ürünlerin farklı bir amaç için değerlendirilmesi ve dönüşümünün yapılması en önemli avantajdır. Ayrıca tarım alanı, su ve gübre tüketimi bu nesil yakıtlarda bulunmaz. Çevre ve iklim koşullarından etkilenmemesi hammadde için sürekliliği sağlar ve birinci ve ikinci nesil yakıtlara göre maliyet açısından ucuzdur. Dördüncü nesil yakıtlar ise alglerden biyodizel üretimidir. Algler uzun süreli hammadde ihtiyacını karşılayabilecekleri için hammadde sürekliliği bakımından önemlidir. Aynı zamanda insan hayatında gıda maddesi olarak tüketilmediği için gözde ve gelişime açık araştırmaların devam ettiği bir biyodizel hammadde kaynağıdır. Bu konu ile ilgili araştırmalar hızla sürmektedir. Beşinci nesil yakıtlar ise tamamen verim ve ihtiyaca yönelik yağlı tohumların genetiğinin oynanması ile elde edilen yakıt türüdür. Bitkinin yapısı ile genetik olarak oynandığı için yüksek verim elde edilmesi sağlanır ancak araştırmalar, kullanılan aparatlar bu yakıtların maliyetinin oldukça fazla ve ticari açıdan uygun olmadığını göstermektedir.

Biyodizel hammaddesi olarak kullanılan yağların verimliliği ve fizibilitesi içerisinde bulunan serbest yağ asidi (FFA) içeriğine bağlıdır. Bu asitler doymuş ve doymamış asitler olarak iki gruba ayrılır. Doymuş asitler; stearik, palmitik ve dihidroksitstearik asit iken doymamış asit grubu ise; oleik, linoleik, risinoleik, palmitoleik ve ekisonoleik asit olarak sıralanabilir [30].

Tablo 1.6'da yenilebilir ve yenilemez yağların doymuş ve doymamış yağ asitleri kompozisyonları verilmiştir. Her yağın içerdiği yağ asidi kompozisyon dağılımı farklı olduğu için biyodizelin karakteristiği de farklı olmaktadır. Örneğin kolza tohumu genel olarak palmioleik asit içeriğine sahipken, kastor yağı risinoleik yapısında yağ asidi içeriğine büyük oranda sahiptir

Tablo 1.6. Yenilebilir ve yenilemez yağların asit kompozisyonları [30]

Serbest Asit Kompozisyonu	Moleküler Formülü	Yenilemez Yağlar						Yenilebilir Yağlar		
		Jatropha	Kauçuk tohumu	Kastor yağı	Karanj yağı	Bitkisel Atık yağ	Deniz Mangosu	Soya Tohumu Yağı	Palmiye Yağı	Kolza Tohumu
Palmiöleik	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	0,1
Palmitik	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	14,2	10,2	1,0	3,7-7,9	13,62	20,2	10,0	45,0	3,5
Linolenik	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	-	16,3	0,3	-	0,58	-	7,0	-	-
Linoleik	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	34,3	39,6	4,2	10,8-18,3	33,63	16,3	51,0	10,0	22,3
Oleik	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	43,1	24,6	3,0	44,5-71,3	43,36	54,2	23,0	40,0	64,1
Risinoleik	C ₁₈ H ₃₄ O ₃	-	-	89,5	-	-	-	-	-	-
Stearik	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	6,9	8,7	1,0	2,4-8,9	5,72	6,9	4,0	5,0	0,9
Dihidroksitstearik	C ₁₈ H ₃₆ O ₄	-	-	0,7	-	-	-	-	-	-
Ekisonoleik	C ₂₀ H ₃₈ O ₂	-	-	0,3	9,5-12,4	-	-	-	-	-

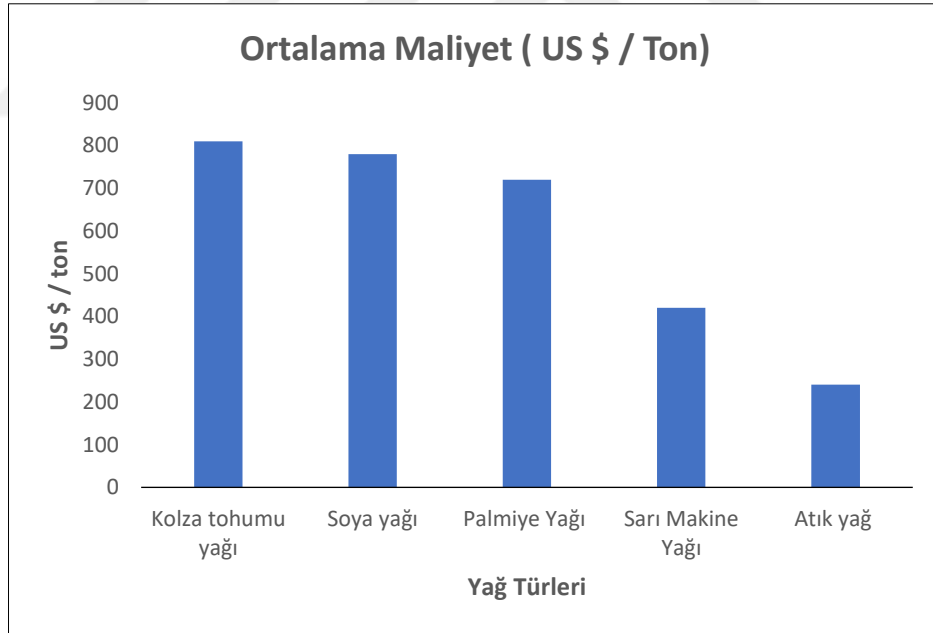
Dünyada biyodizel üretimine bakıldığında Almanya ve Avusturya'da kanola yağı, güney Fransa ve İtalya'da ayçiçek yağı, ABD'de soya yağı ve Malezya'da da palmye yağı kullanılan hammaddeler olarak farklılık göstermektedir [31].

Biyodizelin yağlı tohumlardan eldesi gibi yakıt performansına sahip olan aynı zamanda atık dönüşümünü ve atıkların değerlendirilmesini sağlayan politikalar atık yağların biyodizel üretiminde kullanılmasını ve değerlendirilerek enerjiye dönüşmesini sağladı. Araştırmacılar atık yağlardan biyodizel üretirken hem atık yağların değerlendirilmesini ve kullanılabilir olarak dönüşümünün sağlanmasını hem de biyodizel hammaddesi sağlanması konusunda maliyetin düşürülmesini hedeflemektedirler. Üretim prosesinin hammadde açısından maliyetinin düşürülmesi sağlanırken aynı zamanda çevrenin atıklar tarafından kirlenmesinin önüne geçilmiş olur [32]. Atık yağların bir süre sonra elden çıkarılması hemen hemen tüm ülkelerde problem oluşturmaktadır. İçerisindeki saf olmayan maddeler ve koku problemlerinden dolayı kanalizasyona dökülmesi çevreyi olumsuz olarak etkiler. Bu sebeple atık yağların değerlendirilerek ve farklı yararlı bir maddeye dönüşümünün sağlanması ülke politikalarının da bu açıdan çözüme kavuşmasını sağlayacaktır. Atık yağların hammadde olarak kullanılması hammadde arayış stabilitesinin düzenli olmasını sağlamıştır. Bunun sebebi atık yağların, halkın yemeklik olarak kullanılan yağların sonrasında çıkması aynı zamanda otel, restoran gibi büyük kuruluşların atık çıktılarının bir ürünü olmasından dolayı kolaylık sağlamıştır. En büyük atık yağ üreticileri olarak oteller ve restoranlar sayılabilir.

Dünyada biyodizel üretiminde atık yağları kullanan biyodizel firmaları başta Amerika olmak üzere, Kanada, Avustralya ve Singapur olarak sıralanır. Şekil 1.7'de 2014 yılı ülke bazlı atık yağ üretim oranları gösterilmiştir. Şekil 1.8'de ise atık yağların maliyeti düşürmesi konusunda diğer yağların ortalama fiyatı ile karşılaştırılarak hammadde maliyetini düşüreceğine ilişkin veriler bulunmaktadır. Kolza tohumu, soya yağı, palmye yağı gibi yağların hammadde olarak kullanılmasının maliyeti atık yağın maliyetinden oldukça fazladır. Aynı zamanda bu yağlı tohumları yetiştirmek için kullanılan tarım arazisi, gübre ve sulama maliyetleri atık yağ kullanıldığında ortadan kalkmaktadır [33].



Şekil 1.7. Ülke bazlı atık yağ üretimi [33]



Şekil 1.8. Hammaddeye harcanan yağ türü bazlı ortalama maliyet [33]

Türkiye’de üretilen yağlı tohumlar başta ayçiçek olmak üzere, soya fasulyesi, mısır, fındık, kanola, zeytin, aspir gibi tohumlardır. Türkiye’de yağlı tohum üretim adetleri 2,3- 2,7 ton arasında değişim göstermektedir [34]. Tablo 1.7’de Türkiye’de 2011 ve 2016 yılları arasında üretilen yağlı tohum çeşitleri verilmiştir.

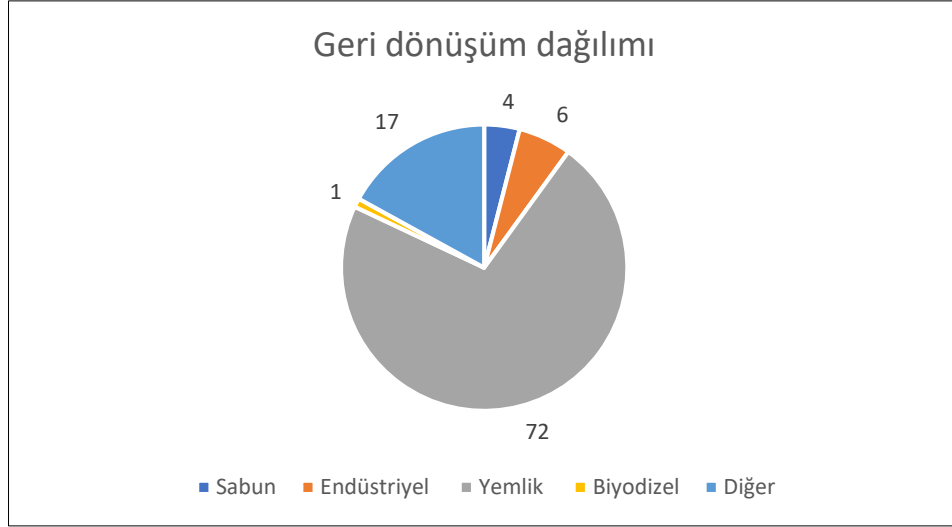
Tablo 1.7. 2011- 2016 yılları arası Türkiye yağlı tohum üretim adetleri [34]

Türkiye Yağlı Tohum Üretimi (Bin ton)						
	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Ayçiçek Tohumu	950	1050	1400	1200	1200	1250
Pamuk Tohumu	1500	1250	950	1200	1000	1100
Soya Fasulyesi	75	112	180	153	161	165
Kolza Tohumu	88	100	102	112	120	125
Aspir Tohumu	18	20	45	76	70	58
Toplam	2631	2532	2677	2741	2551	2698

Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığının Ulusal Geri Dönüşüm Strateji Belgesi ve Eylem Planı 2014-2017 raporuna göre 2012 yılında atık yağ toplanma miktarı 95 000 ton olmuştur. Raporda aşağıdaki gibi açıklanmıştır.

'2014-2017 Bitkisel Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği'nin 19.04. 2005 tarih ve ve 25791 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanarak yürürlüğe girmesi ile birlikte kayıt altına alınan rafinerilerden (soapstock, tank dibi tortu ve yağlı toprak) ve mutfaklardan kaynaklanan (kullanılmış kızartmalık yağ) bitkisel atık yağların toplanma miktarı 2005 yılında 65.110 ton iken, 2012 yılı sonu itibarıyla bu rakam 95.000 tona yaklaşmıştır.'

Aynı rapora göre bitkisel atık yağların geri dönüşümü ise %72 lik büyük oranla hayvan yemi için kullanımlarda, %6 lık endüstriyel tesislerde değerlendirilmesinde ve %1 lik oranla ise biyodizel üretiminde kullanılmaktadır. Biyodizel üretiminin fosil yakıtlara ve yakıt kaynaklı dış ülkelere olan bağımlılığın azaltılması için Türkiye'de geliştirilmesi ve önünün daha fazla açılması gerekmektedir. Biyodizel aynı zamanda yenilenebilir çevreci yakıt olmasından dolayı ülkemizde kullanımının artırılması ve bu konuda araştırmaların önem kazanması çevrenin korunması açısından önemli rol oynayacaktır. Şekil 1.9'da atık yağların Türkiye'de geri dönüşüm oranları verilmiştir [34].



Şekil 1.9. Atık yağların Türkiye’de geri dönüşüm oranları [34]

Atık yağlardan elde edilen biyodizelin en önemli avantajı biyodizel maliyetini düşürmek ve atık yağların değerlendirilmesinin sağlanması ile doğa dostu yakıt olmasıdır.

Atık bitkisel yağlar; palmiye, ayçiçek ve mısır gibi yağların birden çok kez kızartma olarak kullanılması sonrasında elde edilen yağlardır. Bu yağlar kızartma işlemi gördüğü için taze bitkisel yağlardan farklı özelliklere sahiptir. Tablo 1.8’de atık bitkisel yağların fiziksel ve kimyasal özellikleri örnek olarak verilmiştir. Biyodizelin atık yağlardan elde edilmesinden dolayı asit içeriği %3 ün üzerinde bulunmuştur. İçinde safsızlıktan kaynaklanan kimyasalların olması diğer bir olumsuz özelliğidir. [35]

Tablo 1.8. Atık bitkisel yağların fiziksel ve kimyasal özellikleri [35]

Özellik	Birim	Değer
Stearik	ağırlıkça%	8,5
Palmitik	ağırlıkça%	3,1
Linolenik	ağırlıkça%	21,2
Linoleik	ağırlıkça%	55,2
Oleik	ağırlıkça%	5,9
Diğerleri	ağırlıkça%	4,2
Su İçeriği	ağırlıkça%	1,9
Yoğunluk	cm ³ /g	0,91
Kinematik Vizkozite (40°C)	mm ² /s	4,2
Sabunlaşma Değeri	mgKOH/g	207
Asit değeri	mgKOH/g	3,6
İyot Numarası	gl ² 100 g ⁻¹	83
Sodyum İçeriği	mg/kg	6,9
Peroksit Değeri	mg/kg	23,1

Atık yağlardan elde edilen biyodizel, petrol türevli dizeller ile karşılaştırıldığında birçok üstün özelliğe sahiptir. Biyodizel doğada parçalanabilir, toksik kimyasallar içermez, zehirli gaz emisyonları ve kükürt içeriği düşüktür. İçerisinde aromatik bileşenler az miktardadır, kayganlık özelliği ve parlama noktası yüksektir. Tablo 1.9'da biyodizelin standart özellikleri ile atık yağlardan elde edilmiş biyodizelin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin karşılaştırılması yapılmıştır.

Tablo 1.9. Standart biyodizel ve atık bitkisel yağlardan elde edilmiş biyodizelin karşılaştırılması [36]

Dizel Özellikleri	Birim	Atık bitkisel yağlardan elde edilen biyodizel	Biyodizel
Kinematik Vizkozite (40°C)	mm ² /s	5,3	1,9-4,1
Yoğunluk	cm ³ /g	0,897	0,075-0,840
Parlama Noktası	K	469	340-358
Kaynama Noktası	K	262	254-260
Setan Numarası		54	40-46
Kül İçeriği	%	0,004	0,008-0,010
Sülfür İçeriği	%	0,06	0,35-0,55
Karbon Kalıntısı	%	0,33	0,35-0,40
Su İçeriği	%	0,04	0,02-0,05
Üst Isıl Değeri	MJ/kg	42,65	45,62-46,48
Serbest Yağ Asidi İçeriği	Mg KOH/g	0,10	-

Atık yağlardan biyodizel üretimiyle alakalı olarak üretim yöntemleri, kullanılan katalizörler bakımından literatürde pek çok araştırma yapılmıştır. Tablo 1.10'da bu çalışmaların özeti verilmiştir.

Tablo 1.10. Atık bitkisel yağ ile alkali ve asidik homojen katalizörlerin % YAME değeri [37,38]

Katalizör Türü	Alkol / Yağ Oranı (metanol)	% Katalizör Miktarı (yağ ağırlığı baz alınır)	Reaksiyon Zamanı (sa)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	% YAME
Mo-Mn/γ-Al ₂ O ₃ -15 ağırlıkça % MgO	27:1	4 g	4	100	91,4
Mn _{3.5} Zr _{0.5} Al _x O ₃	14:1	2,5	5	150	>93
Cs-Zr/Al ₂ O ₃	20:1	3	3	65	90
CaO-ZrO ₂	30:1	10	2	65	92,1
SO ₄ 2-/SnO ₂ -SiO ₂	15:1	4	3	150	>92,3
NaOH	7:1	1,1	0,33	60	88,8
KOH	9:1	6	2	87	87
KOH aracılığı ile Demir sülfat (iki adımlı)	Asit : 10:1 Baz : 6:1	Asit : 2 Baz : 1	Asit : 2 Baz : 1	Asit : 95 Baz : 65	97

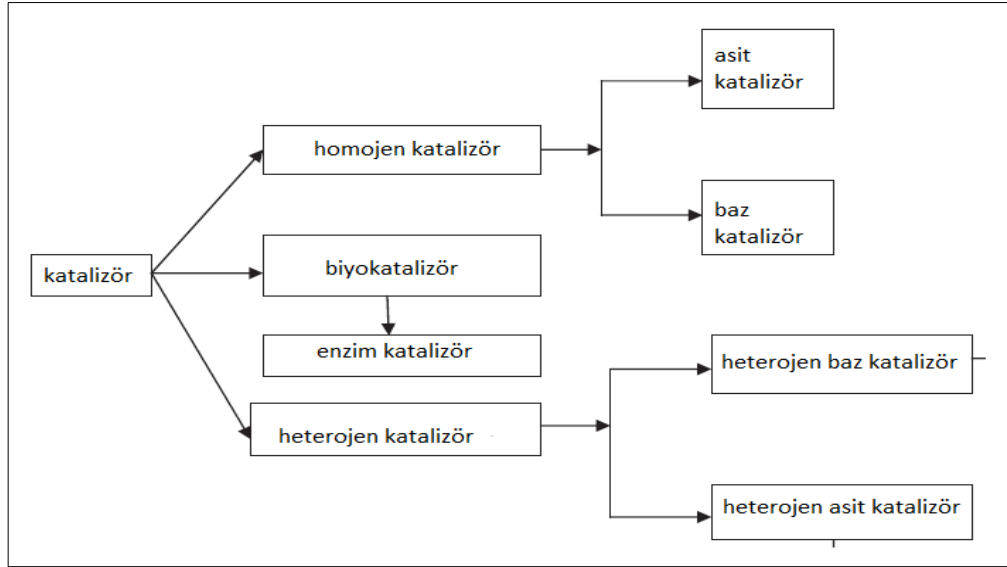
Tablo 1.10. (Devam) Atık bitkisel yağ ile alkali ve asidik homojen katalizörlerin % YAME değeri [37,38]

Katalizör Türü	Alkol / Yağ Oranı (metanol)	% Katalizör Miktarı (yağ ağırlığı baz alınır)	Reaksiyon Zamanı (sa)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	% YAME
CaO	12:1	0,85	1	60–65	66
K ₃ PO ₄	6:1	4	2	60	97,3
Zeolite Y (Y756)	6:1	-	0,37	460	26,6
<i>Pseudomonas cepacia</i> (PS 30)	6.6:1	13,7	2,47	38,4	96
Novozym 435	4:1	4	12	40	88
Bacillus subtilis manyetik kapsül	1:1	3	72	40	90

Araştırmacılar geleneksel üretim yöntemlerinin dezavantajı olan atık yönteminden sıyrılmak ve proste maliyet iyileştirmesi yapabilmek için atık bitkisel yağlar ile heterojen bazik katalizörleri çalışmışlar ve çoğunlukla %90'dan büyük biyodizel verimi elde etmişlerdir. Bu tezde yapılan çalışmada da atık yağlar ile heterojen katalizörlerden yumurta kabuğu çalışılmıştır. Aynı zamanda doğal cevher olan dolomit katalizörlere farklı kalsiyum tuzları emdirilerek, kanola ve ayçiçek yağı kullanılarak gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonu çıktıları incelenmiştir. Heterojen katalizörler ile ilgili detaylı literatür çalışması Bölüm 1.6'da verilecektir.

1.6. Biyodizel Üretiminde Katalizör Seçimi

Biyodizel üretiminde katalizör seçimi reaksiyonunu verimliliği ve yüksek değerde dönüşüm elde etmek için oldukça önemlidir. Biyodizel üretiminde katalizörler, homojen, heterojen ve enzim katalizörler olarak başlıca üç gruba ayrılır. Heterojen ve homojen katalizörler ise kendi içinde asidik ve bazik katalizörler olmak üzere iki ayrı gruba ayrılır. Genel olarak incelendiğinde homojen baz katalizörlerin biyodizel üretiminde sıklıkla kullanıldığı görülmüştür. Bunların en bilindik olanları ise sodyum hidroksit, NaOH, potasyum hidroksit, KOH ve sodyum metoksit, NaOCH₃, olarak sıralanabilir. Homojen baz katalizörler, asit homojen katalizörlere göre daha hızlı reaksiyona girerler ve korozif etkiye sahip olmamalarından dolayı tercih edilirler. Asit veya baz homojen katalizörlerle gerçekleştirilen reaksiyonların başlıca dezavantajları ise yüksek atık su kullanımı, nihai ürünü saflaştırma prosesinin olması ve tekrar kullanılabilirliğinin olmamasıdır. Şekil 1.9'da transesterifikasyon reaksiyonlarında kullanılan katalizörlerin sınıflandırılması şema şeklinde verilmiştir.



Şekil 1.10. Biyodizel üretiminde kullanılan katalizörlerin sınıflandırılması [39]

Heterojen katalizörler ile ilgili çalışmalar 1984 yılı itibari ile başlamış olup, günümüzde de devam etmektedir. 2010 yılında heterojen katalizörler ile superkritik koşullarda ilk reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Bu durum biyodizel ile ilgili yeni teknolojilerin kullanılabilirliğinin sinyalini vermiştir. 2000'li yıllardan itibaren atık yağlar ile ilgili biyodizel üretim çalışmalarına ağırlık verilmeye başlanmıştır. Günümüzde de atık yağlar ve atık heterojen katalizörler ile ilgili çalışmalar devam etmektedir. Heterojen katalizörler, homojen katalizörlerin dezavantajlarına sahip olmamasından dolayı tercih edilmektedir. Heterojen katalizörler tekrar kullanılabilirlik, yüksek biyodizel verimi proste enerji kullanımının minimum olması ve metil ester ile gliserolün kolay ayrılabilmesi ve bu süreçte fazla atık su oluşturmamasından dolayı avantajlı durumdadır ve daha çok reaksiyonda kullanılır. Bununla beraber bu özelliklerinden dolayı genel maliyetin düşürülmesi ise tercih edilmesinde en büyük etkenlerden biridir.

Homojen, heterojen asit – baz ve enzim katalizörler, geleneksel ve en bilinen transesterifikasyon reaksiyonunda çoğunlukla kullanılan katalizörlerdir. Her bir katalizör türünün kendine özgü avantajları ve dezavantajları vardır. Tablo 1.11'de homojen, heterojen ve enzim katalizörlerin avantaj ve dezavantajları verilmiştir. Yeni geliştirilen katalizör türlerinden biri olan enzim katalizörler ise biyodizel üretiminde en çok kullanılan alkol olan metanol ile tepkiye girdiğinde yapısının bozulma olasılığından dolayı ve reaksiyon hızının heterojen katalizörlerden daha yavaş olmasından dolayı heterojen katalizörlere göre kullanımını kısıtlamaktadır.

Katalizörlerin homojen, heterojen ve enzim olarak sınıflandırılmasının başlıca sebepleri vardır. Homojen katalizörler dendiğinde reaksiyonda tüm girdilerin aynı fazda olduğu (örneğin hepsi sıvı fazdadır), heterojen katalizörlerde ise alkol ve yağ sıvı fazda olmasına rağmen katalizörün katı olarak reaksiyona girdiği ifade edilmektedir [40]. Enzim katalizörler ise, serbest olarak kullanıldığında homojen, katı destek üzerinde tutuklu olarak kullanıldıklarında ise heterojen katalizör olarak isimlendirilebilir.

Tablo 1.11. Katalizör türlerinin avantajları ve dezavantajları [39]

Katalizör Türü	Avantajlar	Dezavantajlar
Homojen baz katalizör	<ul style="list-style-type: none"> • Çok hızlı tepkime – asit katalizli transesterleşmeden 4000 kez hızlı • Tepkime ılımlı koşullarda gerçekleşebilir • Katalizörler (KOH, NaOH) ucuz ve kolay bulunabilir 	<ul style="list-style-type: none"> • Yağ içindeki serbest yağ asidine duyarlı • Yağın serbest yağ asidi içeriği kütlece % 2'den fazlaysa sabun oluşur • Fazla miktarda sabun oluşumu biyodizel verimini düşürür, ürün saflaştırmada sorunlara sebep olur özellikle fazla miktarda atık su oluşur
Heterojen baz katalizör	<ul style="list-style-type: none"> • Asit katalizli transesterifikasyona göre daha hızlı • Tepkime ılımlı koşullarda gerçekleşebilir • Katalizörün üründen ayrılması kolaydır • Katalizörün tekrar kullanımı mümkündür 	<ul style="list-style-type: none"> • Bazik özeliğinden dolayı yağın serbest yağ asidi içeriğine duyarlı • Yağın serbest yağ asidi içeriği kütlece % 2'den fazlaysa sabun oluşur • Fazla miktarda sabun oluşumu biyodizel verimini düşürür, ürün saflaştırmada sorunlara sebep olur

Tablo 1.11. (Devam) Katalizör türlerinin avantajları ve dezavantajları [39]

Katalizör Türü	• Avantajlar	Dezavantajlar
Homojen asit katalizör	<ul style="list-style-type: none"> Yağın serbest yağ asidi ve su içeriğinden etkilenmez Kalitesiz yağ kullanıldığında tercih edilen katalizördür Eş zamanlı olarak esterleşme ve transesterleşme tepkimeleri gerçekleşir Tepkime ılımlı koşullarda gerçekleşebilir 	<ul style="list-style-type: none"> Çok yavaştır H₂SO₄ gibi katalizörler reaktör ve boru hattında korozyona sebep olur Katalizörün üründen ayrılması zordur
Heterojen asit katalizör	<ul style="list-style-type: none"> Yağın su ve serbest yağ asidi içeriğinden etkilenmez Kalitesiz yağ kullanıldığında tercih edilen katalizördür Eş zamanlı olarak esterleşme ve transesterleşme tepkimeleri gerçekleşir Katalizörün üründen ayrılması kolaydır Katalizörün tekrar kullanımı mümkündür 	<ul style="list-style-type: none"> Katalizör sentezinin karmaşıklığı yüksek maliyete sebep olur Normalde, yüksek tepkime sıcaklığı, yüksek alkol/yağ mol oranı ve uzun tepkime süresi gerekir
Enzim	<ul style="list-style-type: none"> Yağın serbest yağ asidi ve su içeriğinden etkilenmez Kalitesiz yağ kullanıldığında tercih edilen katalizördür Transesterifikasyon tepkimesi düşük sıcaklıkta gerçekleşir-homojen baz katalizörlü tepkimeden daha düşük sıcaklık Ürün saflaştırma kolaydır 	<ul style="list-style-type: none"> Tepkime hızı yavaştır-asit katalizli transesterifikasyondan daha yavaştır Yüksek maliyet Alkole duyarlıdır-metanol enzimin bozunmasına sebep olur

Asidik heterojen katalizörler transesterifikasyon reaksiyonundan önce esterifikasyon reaksiyonu ile serbest asit değerlerinin düşürülmesinde potansiyel katalizörlerdir. Ancak reaksiyon hızının yavaş olması, yüksek sıcaklık değerlerinde gerçekleşmesi ve düşük katalitik aktiviteye sahip olmasından dolayı tercih edilmemektedir. Asit heterojen katalizörler ile ilgili yapılan çalışmalar Tablo 1.12'de örnekler verilmiştir.

Tablo 1.12. Asit heterojen katalizörler ile yapılan çalışmalar [41]

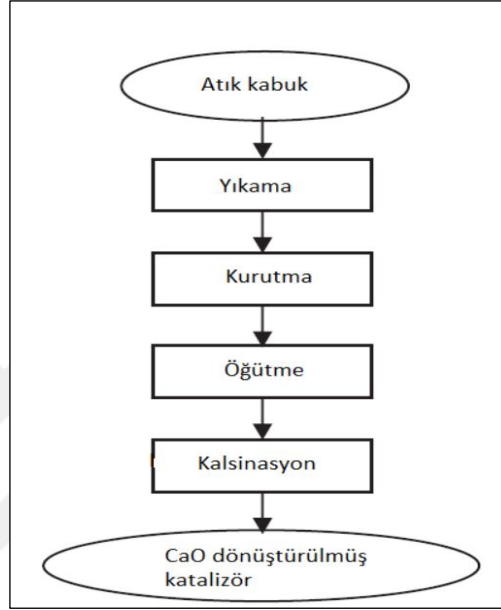
Yağ Türü	Katalizör Türü	Reaksiyon Koşulları	%YAME
Jatropha curcas	TiO /SiO 2 4	1:20, 4% (ağırlıkça),90 °C, 2sa	>97
Jatropha curcas	SiO • HF	1:12,10% (ağırlıkça) ,60 °C, 2sa	96
Pongamia pinnata	Amberlit IR 120H	1:6, 0.8% (ağırlıkça) ,60 °C, 25 dk	95
Pongamia pinnata	Amberlit IR 1200H	1:6, 1% (ağırlıkça) ,60 °C, 25 dk	96

Biyodizel üretiminde kullanılan heterojen bazik katalizörler CaO, MgO, SrO, Al₂O₃, ZnO, TiO₂, ZrO ve hidrotalsitler olarak sıralanabilir. Bu katalizörler arasından toprak alkali metal oksitler (MgO, CaO ve SrO) düşük basınç ve düşük sıcaklık parametrelerinde biyodizel üretimi için yüksek verim elde edilen katalizörlerdir. Tablo 1.13'te CaO katalizörler ile gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonu koşulları ve verimleri gösterilmiştir [42]

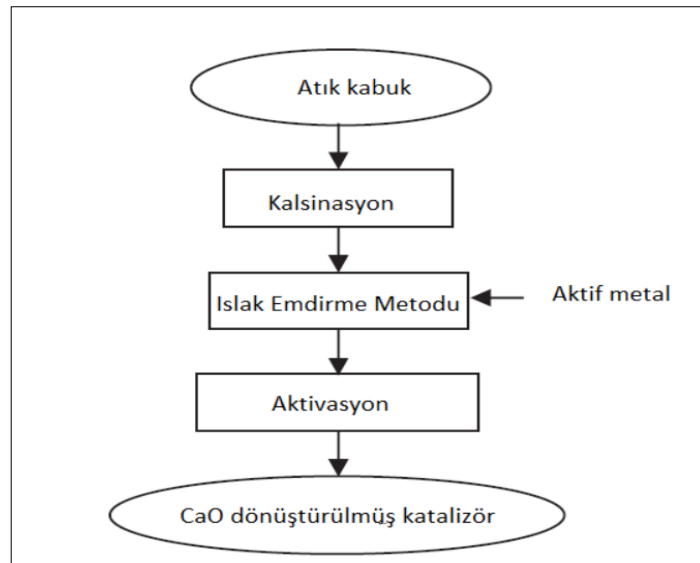
Tablo 1.13. CaO katalizörü ile gerçekleştirilen reaksiyon verimleri [42]

Yağ Türü	Katalizör Türü	Alkol / Yağ Oranı (metanol)	% Katalizör Miktarı (yağ ağırlığı baz alınır)	Reaksiyon Zamanı (dk)	Reaksiyon Sıcaklığı (°K)	% YAME
Atık bitkisel yağ	CaO	15:1	3,39	32	Kaynama sıcaklığı	99,5
Domuz yağı	Kalsiyum magnezyum oksit	21:1	1	480	333	99,6
Palmiye yağı	CaO/Al ₂ O ₃ /1-8	12.1:1	6,0	300	337,4	97,5
Soya yağı	CaO/zeolitesj/0.5-5.0	9:1	3	180	338	95
Pamuk yağı	Li/CaO/1-8	12:1	5	150	338	98
Ayçiçek yağı Kolza tohumu Soya yağı	Mikro kristal yapıda CaO	4:1	1,5	120	348	93 90 89
Atık bitkisel yağ	Ticari CaO (393 K gece boyu kurutma)	12:1	5	240	333	87
Soya yağı	CaCO ₃ kalsine edilmiş	12:1	0,85	60	-	93
Kolza yağı	CaO metanol ile ön işlem yapılmış (298K, 1sa karıştırma)	10.8:1	0,7	180	333	90
Soya yağı	Ticari nano kristal CaO	27:1	1,25	12 sa	298	>99
Soya yağı	CaO / Mezopor silika	16:1	5	8 sa	333	95,2
Ayçiçek	Mg / Ca Oksit	12:1	2,5	180	333	92,4
Palmiye yağı	Dolomit	30:1	6	180	333	98,6
Kolza yağı	Manyetik CaO halka fiberleri	12:1	5	120	333	95,7

Aynı zamanda CaO, çevrede bulunan atık ya da kalsiyum içeren farklı materyallerden elde edilebilir. Doğal olarak, organik bileşik atıklar, yüksek miktarda karbon (C) ve oksijen (O), potasyum (K), sodyum (Na), magnezyum (Mg) ve kalsiyum (Ca) içerir. Atık organik kabuklar, tek başına katalizör olarak kullanılabilirdiği gibi aktif metaller ile desteklenerek de kullanılabilir. Şekil 1.10 ve Şekil 1.11'de atık organik kabukların CaO'e dönüşüm akışları verilmiştir.



Şekil 1.11. Atık organik kabukların CaO dönüşümü akışı [43]

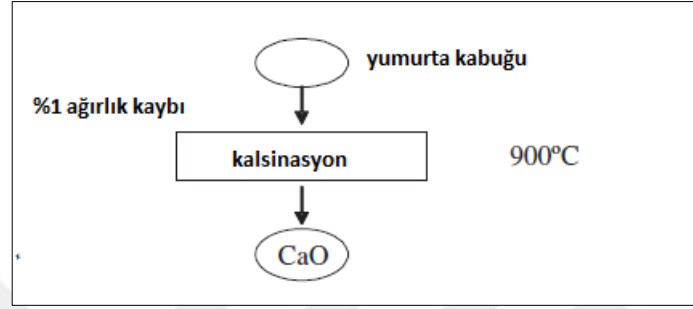


Şekil 1.12. Atık organik kabukların aktif metaller ile desteklenerek CaO dönüşümü akışı [43]

Yumurta kabuğu, yumuşakça kabuğu, kemik ve kireçte dönüşüm sonrası zengin CaO miktarı içerir. Katalizörün doğada bulunabilirliği örneğin, atık yumurta kabuğu gibi materyallerden elde edilebilir olması proses maliyetlerini düşürür ve avantaj oluşturmaktadır. Atık yumurta kabuklarının biyodizel üretiminde kullanılması hem atık maddelerin kullanılabilir bir yakıt türüne dönüştürülmesi ile değerlendirilmesine hem de proses maliyetlerinin düşürülmesi açısından olumlu etki uyandıracaktır. Wei ve arkadaşları, atık yumurta kabuğundan CaO elde ettiler ve bunu transesterifikasyon reaksiyonunda kullanarak %95 verim elde ettiler. 2009 yılında yapılan bu çalışma ile atık biyolojik kabuklardan CaO elde edilerek, biyodizel üretiminde kullanılabileceği ve bunun hem proses maliyetini düşürebileceği hem de atık oluşumunun önüne geçilerek çevreci bir politikada yakıt üretiminin gerçekleşeceği tespit edildi [44,46]. Atık kabuklardan yapılan benzer diğer çalışma ise, Viriya Emprikul ve arkadaşlarının yaptığı çalışmadır. 800°C'de 2 – 4 saat arasında kalsinasyon işlemine girmiş, yumurta kabuğu, salyangoz kabuğu ve midye kabuğu 60°C'de %10 katalizör varlığında 12 / 1 alkol yağ oranında transesterifikasyon reaksiyonuna tabi tutulmuş ve sırasıyla yüzde verim 94,1 >93,2 >92,3 olarak bulunmuştur [45]. Yumurta kabuğu farklı reaksiyon sıcaklıklarında veriminin artırılması amacıyla katalizör reaksiyona girmeden önce metanol ile ön işleme tabi tutulmuştur ve farklı reaksiyon parametrelerinde katalizörün etkinliği araştırılmıştır. Literatürde bu konuda sınırlı sayıda araştırmalar mevcuttur, Piker ve arkadaşlarının yaptığı çalışma buna örnek verilebilir. Piker ve ekibi, yumurta kabuğu safsızlıklarından arındırılmak için yıkayıp, kurutur ve ezer. 900 °C'de 3 saat boyunca kalsinasyon yaptıktan sonra, oda sıcaklığında 11 saat boyunca alkol ile karıştırır. Alkol ile ön işlem yapılan katalizörün, kristal yapısının değişmesinden dolayı oda sıcaklığında daha iyi verim elde etmesi beklendiğinden, palmye ve atık yağ ile yapılacak reaksiyonlar yapılmıştır ve verimler sırasıyla %98 ve %97 olarak bulunmuştur. Ön işleme tabi tutulan katalizörün 24 saat içinde verimi, %81, 72 saat içinde ise %95 olmuştur [47]. Tablo 1.14'te literatürde atık kabuklar kullanılarak yapılan biyodizel üretimi çalışmaları verilmiştir.

Yumurta kabuğu yapısında protein lifleri, kalsiyum karbonat kristalleri (kabuk ağırlığının %96'sı), magnezyum karbonat (%1), kalsiyum fosfat (%1), organik maddeler ve su içerir. Ana maddesi kalsiyum karbonattır ve kristal bir amorf yapısı vardır. Bu kristallerin hegzagon yapısı olması sebebiyle düşük su içinde çözünebilirler. Yumurta kabuğu kimyasal olarak 2 iç membran yapıdan oluşur: Proteinlerin ve glikoproteinlerin oluşturduğu kabuk kısım ve uç kısım olarak bilinmektedir. Membran yapısının yaklaşık %70-75'inde desmosin ve izodesmosin gibi proteinlerden oluşur geri kalan kısım maddeler ise lizin, kollajen (%10) ve

glikoproteinlerdir. Yumurta kabuğunun biyodizel üretiminde katalizör olarak kullanılması CaO formuna dönüştürüldükten sonradır. Transesterifikasyon reaksiyonunda aktif faz CaO 'tir. Yumurta kabuğu ise ısı etkisiyle CaO formuna kolayca dönüştürülebilmektedir. Bu dönüşüme ise kalsinasyon adı verilir. Şekil 1.12'de yumurta kabuğunun kalsinasyon prosesi tanımlanmıştır. Kalsinasyon sıcaklığı ise 800 °C ile 1000 °C arasında değişmektedir [48,49].



Şekil 1.13. Yumurta kabuğu kalsinasyon prosesi [48]

Atık kabuklar kullanılarak literatürde biyodizel üretimi ile ilgili çalışmalar Tablo 1.15'te verilmiştir. Dolomit; kalsiyum karbonat (CaCO₃) ve magnezyum karbonat (MgCO₃) karışımından oluşmaktadır. Dolomitin bozunma süreci iki aşamadan oluşur. Denklem (1.1)'de dolomitin dönüşüm reaksiyonu verilmiştir [50].

1. Magnezyum karbonatın (MgCO₃) magnezyum oksite (MgO) dönüşümü, 350–545 °C'de gerçekleşir.
2. Kalsiyum karbonatın (CaCO₃) kalsiyum oksite dönüşü ise 825 °C'de gerçekleşir.



Dolomit ayrıca, çevrede bulunabilen doğal bir cevherdir ve çimento ve beton üretim proseslerinde de kullanılır. Doğal bir CaO cevheri olmasından dolayı CaO formuna dönüştürülerek transesterifikasyon reaksiyonunda da kullanılmaktadır. Dolomitin katalizör olarak kullanılmasının en büyük sebepleri ucuz, kolay doğada bulunabilir ve çevre dostu olmasıdır [51]. Literatüre bakıldığında İlgen'in yaptığı çalışmada, kanola yağı ile yağ ağırlığı baz alınarak, %3 ağırlıkça katalizör yüklemesi yapılan kalsine dolomit katalizörün 6:1 alkol / yağ oranında gerçekleştirilen reaksiyonunda en yüksek verimi %91,78 olarak bulunmuştur. İlgen yaptığı çalışmada, aynı zamanda reaksiyon parametreleri ve katalizörün tekrar kullanılabilirliği de incelenmiş olup, 850°C'de kalsine edilen dolomitin 3 kez kullanımında biyodizel verimini düşürmediği tespit edilmiştir [50]. İlgen'in yaptığı farklı bir çalışmada ise, kanola yağı ile kuruluğa kadar emdirme metodu kullanılarak kalsine edilmiş dolomite farklı miktarlarda kalsiyum

asetat tuzu emdirilmiştir. Yağ ağırlığı baz alınarak, %7,5 kalsiyum asetat tuzu yüklemesinin yapıldığı 6:1 alkol / yağ oranının kullanıldığı ve reaksiyon sıcaklığının 67,5°C olan reaksiyon koşullarında en yüksek verim %93,8 olarak bulunmuştur [56]. Korkut ve arkadaşlarının yaptığı kalsine dolomit ve kanola yağı ile yapılan çalışmada ultrases metodu (200 W, 20 kHz) ile transesterifikasyon reaksiyonu koşulları ise, alkol yağ oranı 1:4 ve 1:15 oranlarında, katalizör miktarı ise yağ miktarı baz alınarak %4-7 arasında, reaksiyon zamanı 1 ve 2 sa aralığında ve reaksiyon sıcaklığı 25–60 °C'de olacak şekilde gerçekleştirilmiş olup, maksimum verim %97,4 olarak bulunmuştur [52]. Marques Correia ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ise kalsine edilmiş dolomit kanola ve ayçiçek yağlarında metanol eşliğinde farklı katalizör yükleme miktarları ile transesterifikasyon reaksiyonuna sokulmuş olup maksimum verim ise kanola ve ayçiçek yağı için alkol yağ oranları ve katalizör yüklemeleri sırasıyla 1:6, 1 %; 1:9, 2 olacak şekilde % 98,11 ve %96,52 bulunmuştur [53]. Dolomit ayrıca modifiye edilerek de transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılabilir. Shajaratun Nur ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, palm yağı ve SnO₂ ile modifiye edilmiş kalsine dolomit, 1:15 alkol / yağ oranında, 65 °C'de %1 katalizör yüklemesi ile 4 saat reaksiyon süresinde transesterifikasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiş olup, biyodizel dönüşümü %100 bulunmuştur [54]. Çakırca ve Tekin'in yaptığı çalışmada, kalsine edilmiş dolomit katalizör üzerine ıslak emdirme metodu ile farklı oranlarda kalsiyum asetat tuzu emdirilmiştir. Hazırlanan katalizörler farklı reaksiyon parametrelerinde denenmiştir ve %3 yağ ağırlığı baz alınarak yapılmış katalizör yüklemesinde, 6:1 alkol / yağ oranında, 65°C'de ve 3 saat reaksiyon süresinde en yüksek verim %93 olarak bulunmuştur [61].

Tablo 1.14. Atık kabuklar kullanılarak biyodizel üretim çalışmaları [49]

Yağ Türü	Katalizör Türü	Alkol / Yağ Oranı (metanol)	% Katalizör Miktarı (yağ ağırlığı baz alınır)	Reaksiyon Zamanı (dk)	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	% YAME
Hardal yağı	<i>Turbonilla striatula</i> atık kabuğu	9:1	3	180	65	93,3
Palmiye yağı	<i>Anadara granosa</i> atık kabuğu	0,54:1	4,9	180	-	97,4
Soya yağı	<i>Labeo rohita</i> atık balık iskeleti kabuğu	6,27:1	1,1	300	70	97,7
Soya yağı	Atık istiridye kabuğu	10:1	1 mm mol/g	240	50	85
Palmiye yağı	Atık salyangoz kabuğu (<i>golden apple</i>)	18:1	10	120	60	93,2
Pamiye yağı	Atık salyangoz kabuğu (<i>meretrix venus</i>)	18:1	10	120	60	92,3
Pamiye yağı	<i>Amusium cristatum</i> atık kabuğu (deniz kabuğu)	8:1	3	6sa	60	93
Palmiye yağı	Atık deniz kabuğu	9:1	10	180	65	95,4
Ayçiçek yağı	Atık yengeç kabuğu	6:1	3	240	60	83,1
Bitkisel yağ	Atık mercan parçaları	15:1	100	120	65	98
Palmiye yağı	Atık yumurta kabuğu	18:1	10	120	60	94,1
Palmiye yağı	Atık ördek yumurta kabuğu	9:1	20	240	60	92,9
Palmiye yağı	Atık tavuk yumurtası kabuğu	9:1	20	240	60	94,4
Ayçiçek yağı	Yumurta kabuğu	9:1	3	180	60	97,8

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasallar

Tez çalışmasında katalizör hazırlama ve reaksiyon aşamalarında kullanılan kimyasallar Tablo 2.1'de verilmiştir. Yumurta kabuğu Bursa'da bulunan bir kafeden, atık yemeklik yağ ise yine Bursa'da bulunan bir fabrika yemekhanesinden temin edilmiştir.

Tablo 2.1. Tez çalışmasında kullanılan kimyasallar

Kimyasal	Formülü	Uygulaması	Katalog Numarası	Marka
Atık yemeklik yağ	-	Hammadde	-	-
Ayçiçek yağı	-	Hammadde	-	-
Kanola yağı	-	Hammadde	-	-
Yumurta kabuğu	-	Katalizör hammaddesi	-	-
Dolomit	CaMg (CO ₃) ₂	Katalizör hammaddesi	-	Rızalar Dolomit
Kalsiyum asetat	CaAc	Katalizör Yardımcı Malzemesi	109325	Merck
Kalsiyum nitrat	CaNO ₃	Katalizör Yardımcı Malzemesi	102121	Merck
Kalsiyum hidroksit	Ca(OH) ₂ ,	Katalizör Yardımcı Malzemesi	102047	Merck
Kalsiyum klorür	CaCl ₂	Katalizör Yardımcı Malzemesi	102378	Merck
Metanol	CH ₃ OH	Hammadde	106009	Merck
Metilheptadekonat	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	GC Analizi	1731-92-6	Sigma Aldrich
Heptan	C ₇ H ₁₆	GC Analizi	104379	Merck
Helyum	He	GC Analizi	Yüksek saflıkta	Linde Gaz
Hidrojen	H ₂	GC Analizi	Yüksek saflıkta	Linde Gaz
Kuru hava	N ₂ -O ₂ karışımı	GC Analizi	Yüksek saflıkta	Linde Gaz
Sıvı azot	N ₂	BET Analizi	-	Linde Gaz

2.2. Deneysel Sistemler ve Yöntemler

Tez çalışmasında kullanılan deneysel sistemler ve yapılan deneysel çalışmalar katalizörlerin hazırlaması, transesterifikasyon reaksiyonları ve ürün analizleri ve katalizör karakterizasyon analizleri olarak üç gruba ayrılmıştır

2.2.1. Katalizör hazırlama sistemi

Dolomit ve yumurta kabuğundan elde edilmiş katalizörler için ayrı metotlar hazırlandığından iki ayrı katalizör sistemi kullanılmıştır. Dolomit katalizör için emdirme metodu, yumurta kabuğu için ise metanol ile ön işlem uygulanarak katalizörler hazırlanmıştır.

- Dolomit katalizörler: Islak emdirme metodu ile hazırlanan dolomit katalizörler, 1 adet beher, manyetik karıştırıcı (Heidolph MR Hei – standard) ve içindeki nemi atmak için etüv (Memmert UN55) ve kalsinasyon işlemi için kül fırını (Protherm PLF 120 /05) kullanılarak hazırlanmıştır. Kalsiyum içeren tuzlar saf su içerisinde belirli bir miktarda konularak çözülür. Hazırlanan çözeltiler belirli bir miktar (0,75 g) dolomit üzerine %30 oranında CaO olacak şekilde manyetik karıştırıcı yardımıyla 3 saat boyunca 700 rpm hızda karıştırılarak ıslak emdirme metoduyla hazırlanmış olur. Gece boyu 110 °C’de etüvde nem uçurma işlemi gerçekleştirilir. Daha sonra kuruyan katalizörler 850 °C’de kül fırınında 2 saat boyunca kalsinasyon işlemine tabi tutulur. Daha önce laboratuvarımızda yapılmış başka bir çalışmada, dolomit katalizörler için 850 °C’de 2 saat süre ile kalsine edilmiş ve % YAME ise 91,78 olarak bulunmuştur. Yapılan çalışma referans alınarak aynı süre ve sıcaklık değeri bu çalışmada da uygulanmıştır. [56]
- Yumurta kabuğu katalizörler: Yumurta kabuğu ile katalizörlerin hazırlaması genel olarak, yıkama, ezme (Sinbo SHB-3028) ve kül fırını kullanılarak kalsinasyon işlemlerinden (Protherm PLF 120 /05) oluşmaktadır. Ön işlem yapılarak hazırlanan katalizörler için ise yukarıdaki işlemler ile birlikte ön işlem uygulamak için reaksiyon sistemi düzeneği kullanılmıştır. Reaksiyon sistemi, reaksiyon sistemi bölümünde anlatılacaktır. Atık yumurta kabukları şebeke suyu ile yıkanır, oda sıcaklığında kurutulur ve blender yardımı ile kırılarak toz haline getirilir. Bu çalışmada kullanılan atık yumurta kabuk örnekleri Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Toz halindeki yumurta kabuğuna 100 °C’de gece boyu etüvde (Memmert UN55) kurutma işlemi uygulanmıştır. Ardından 900 ° C’de 3 saat kalsinasyon yapılmıştır.

Şekil 2.2'de kalsinasyon işlemi görmüş yumurta kabukları gösterilmiştir. Ön işlem için ise 12 gr metanol ve 0,75 g katalizör (DOL, YK, YK-DOL) 1,5 saat boyunca 25 °C 'de geri soğutma altında reaksiyon sistemi düzeneğinde karıştırılır. Bu işlemden sonra sıcaklık yükseltılarak reaksiyon sıcaklığına geldiğinde (65 °C) yağ eklenerek reaksiyon başlatılır.



Şekil 2.1. Atık yumurta kabuk örnekleri



Şekil 2.2. Kalsinasyon işlemi sonrası atık yumurta kabuğu (900 ° C'de 3 sa)

Yumurta kabuğu ve dolomit karıştırılarak kullanılan katalizörlerde kütlece 1:1 oranında dolomit ve ezilmiş yumurta kabukları karıştırılmış, ardından 900 ° C'de 3 saat kalsinasyon işlemi gerçekleştirilerek kalsine edilmiş olarak kullanılmak üzere katalizörler hazırlanmıştır. (YK -DOL) Ön işlem uygulanan katalizörler ise aynı işlemlerin takip edilmesi ve kalsinasyon sonrasında reaksiyon sistemi üzerinde ön işlem uygulanması ile hazırlanmıştır. (YK-DOL-Öİ) Tablo 2.2'de hazırlanan katalizörler ve hazırlama koşulları görülmektedir.

Tablo 2.2. Hazırlanan katalizörler ve hazırlama koşulları

Katalizör Türü	Katalizör Özelliği	Katalizör Kodu
Kalsine edilmiş dolomit	Orijinal mineral	DOL1
30% CaO olacak şekilde CaAst emdirilmiş kalsine edilmiş dolomit	850 °C'de 2 sa kalsinasyon yapılmış dolomit üzerine kalsiyum asetat tuzu ile ıslak emdirme	DOL2
30% CaO olacak şekilde CaNitrat emdirilmiş kalsine edilmiş dolomit	850 °C'de 2 sa kalsinasyon yapılmış dolomit üzerine kalsiyum nitrat tuzu ile ıslak emdirme	DOL3
30% CaO olacak şekilde CaHidroksit emdirilmiş kalsine edilmiş dolomit	850 °C'de 2 sa kalsinasyon yapılmış dolomit üzerine kalsiyum hidroksit tuzu ile ıslak emdirme	DOL4
30% CaO olacak şekilde CaKlorür emdirilmiş kalsine edilmemiş dolomit	850 °C'de 2 sa kalsinasyon yapılmış dolomit üzerine kalsiyum klorür tuzu ile ıslak emdirme	DOL5
Kalsine edilmemiş Yumurta Kabuğu	x	U-YK
Kalsine edilmiş Yumurta Kabuğu	900 °C'de 3 sa kalsinasyon	YK
Ön İşlem Görmüş Kalsine Edilmiş Yumurta Kabuğu	900 °C'de 3 sa kalsinasyon ve metanol ile ön işlem	YK- Öİ
Kalsine edilmiş dolomit	900 °C'de 3 sa kalsinasyon	DOL
Ön İşlem Görmüş Kalsine Edilmiş Dolomit	900 °C'de 3 sa kalsinasyon ve metanol ile ön işlem	DOL-Öİ
Kalsine Edilmiş Dolomit & Yumurta Kabuğu (1:1 oranında)	900 °C'de 3 sa kalsinasyon	YK - DOL
Ön İşlem Görmüş Kalsine Edilmiş Dolomit & Yumurta Kabuğu (1:1 oranında)	900 °C'de 3 sa kalsinasyon ve metanol ile ön işlem	YK- DOL-Öİ

2.2.2. Transesterifikasyon reaksiyon sistemi

Reaksiyon, her bir yağ türü için (ayçiçek, kanola ve atık yağ) ısıtıcılı manyetik karıştırıcı (Heidolph MR Hei – standard) ve geri soğutucu kullanılarak 3 saat sürede gerçekleştirilmiştir. Isıtıcılı manyetik karıştırıcı istenilen hızda ve istenilen sıcaklıkta ürünün karıştırılmasını sağlamaktadır. Elde edilen biyodizel yan ürün olan gliserinden ve katalizör fazlarından ayrılması için süzgeç kağıdından geçirilerek yaklaşık 1 gün boyunca süzölmeye bırakılmıştır. Şekil 2.3'te reaksiyon sisteminin düzeneği bulunmaktadır.



Şekil 2.3. DeneySEL biyodizel üretim düzeneği (1. Reaksiyon düzeneği, 2. Süzme düzeneği)

Reaksiyon koşulları ise incelenen parametrelere göre değişkenlik gösterip, reaksiyon sıcaklığı 65 °C ve oda sıcaklığı (25 °C), reaksiyon zamanı 3 sa ve 1 sa, alkol / mol oranı ise 12/1 ve 6/1 olmak üzere farklı parametre değerleri çalışılmıştır. Yağ ağırlığı 25 g baz alınarak alkol miktarı hesaplanmıştır. Katalizör miktarı ise yağ ağırlığının %3 ü olacak şekilde (0,75 g) hesaplanarak kullanılmıştır. Reaksiyon parametreleri ile ilgili özet açıklamalar Tablo 2.3'te verilmiştir.

Tablo 2.3. Reaksiyon parametreleri

Reaksiyon Parametresi	Parametre Değerı
Alkol / Yağ Oranı	6/1, 12/1
Zaman	3 sa, 1 sa
Sıcaklık	65 °C ,25 °C
Kullanılan Alkol	Metanol
Katalizör Miktarı	%3 (Yağ ağırlığı baz alınarak hesaplanmıştır.)

2.2.3. Reaksiyon ve katalizör analiz sistemleri

2.2.3.1. Yağ kompozisyonu analizi

Kullanılan atık yağın serbest yağ içeriği kompozisyonu, Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Biyoteknoloji laboratuvarındaki gaz kromatografisi Agilent 6890 cihazı kullanılarak yaptırılmıştır. Yağ asidi analizi, biyodizel reaksiyonunda kullanılacak yağın yağ asit fraksiyonlarının belirlenmesi için yaptırılmıştır. Atık yağ numunesi analizi için HP – 88 kolonu kullanılmıştır. Dedektör olarak Agilent 5973 MSD, kolon olarak ise A (100m X 0,25 mm ID, 0,2 µm) ve B (60m X 0,25 mm ID, 0,2 µm) olmak üzere iki farklı kolon kullanılmıştır. Yapılan analizde kullanılan dedektör sıcaklığı 280°C, giriş sıcaklığı 250 °C, enjeksiyon hacmi 1µL ve besleme oranı 1/50

olacak şekilde analiz koşullarında gerçekleştirilmiştir. EK A'da çalışmada kullanılan atık yağ serbest yağ asidi içeriği analizi verilmiştir.

2.2.3.2. Katalizör karakterizasyonları

Hazırlanan katalizörlere TGA, XRD, BET ve Hammett yöntemi ile baziklik analizleri yapılmıştır. Yumurta kabuğunun içeriğindeki bileşenlerin belirlenmesi için TGA analizi Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde yapılmış olup, Perkin Elmer TGA 4000, USA) cihazı kullanılmıştır ve 10°C/min oranında ısı artışı sağlanarak gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan katalizörlerin X-Işınları Kırınımı (X-Ray Diffraction-XRD) analizleri Kocaeli Üniversitesi Alternatif Yakıtlar Araştırma-Geliştirme ve Uygulama Merkezindeki Rigaku X-Ray Diffraction spektrofotometresi (Rigaku, Miniflex 2, Japan) kullanılarak yapılmıştır. XRD kırınım desenleri $2\theta=10^\circ-80^\circ$ açı aralığında, CuK alfa ışınması ($\lambda = 0,15418$ nm) altında, 0,02°/dak hızında alınmıştır.

Aynı araştırma merkezinde bulunan Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanları ölçümü Micromeritics ASAP 2020 cihazı ile yapılmıştır. Yaklaşık 1g numuneye, analiz banyo sıcaklığı 77.4 K, sıcak boşluk alanı 16,6 cm³ ve soğuk boşluk alanı 48,3 cm³ olacak şekilde analiz gerçekleştirilmiştir. Cihazın yüzey alanı ölçüm aralığı 0.005-5000m²/g, ölçülebilir gözenek çapı aralığı ise 3,5 – 5000(Å)'dur.

Katalizörlerin baziklik analizi Hammett metodu ile yapılmıştır. Baziklik kuvveti brotmol mavi ($H_- =7,2$), fenolfitalein ($H_- =9,8$), 2,4- dinitroaniline ($H_- =15,0$) ve 4-nitroanilin ($H_- =18,4$) indikatörlerinin her birinden 10 mg alınıp 10 ml metanol ilave edilerek çözeltiler elde edilir ve bu çözeltiler, belirli miktar katalizör üzerine damlatılarak 2 saat sonunda renk değişimi verip vermediğine bakılarak baziklik kuvvetleri hesaplanır.

2.2.3.3. Ürün analizleri

YAME (Yağ Asidi Metil Eteri) içeriği gaz kromatografisi cihazı Agilent 6890 ile (GC) EN 14103 metoduna göre yapılmıştır. EN 14103 metodu, ester içeriği olarak yağ asidi metil ester (YAME) değerinin hesaplanmasında kullanılan analiz metodudur. Şekil 2.4'te görülen Kocaeli Üniversitesi Reaksiyon Mühendisliği Laboratuvarında bulunan cihaz ile metil ester analizleri yapılmıştır. YAME değerinin hesaplanabilmesi için seçilen kolon 30m X 0,32 mm, 0,25 µm boyutlarındadır. 1 µL enjeksiyon hacmi kullanılarak analizler gerçekleştirilir. 250 °C'de full kontrol sistemine sahip detektör

kullanılmaktadır. Fırın sıcaklığı ise 210 °C'dir. 83 kPa'da helium gazı taşıyıcı gaz olarak kullanılır. Hesaplamalar ile ilgili detaylı bilgiler EK B'de verilmiştir.



Şekil 2.4. Gaz kromatografisi

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Literatürde CaO temelli katalizörlerin transesterifikasyon reaksiyonunda etkin olduğu bilinmektedir. Daha önceki çalışmalarımızda, doğal dolomit kalsiyum asetat tuzu ile farklı oranlarda zenginleştirilerek transesterifikasyon reaksiyonunda alg yağı ile yapılan reaksiyonların etkinliği incelenmiştir. Ancak, alg yağı teminininde yaşanan sıkıntılar sebebiyle dolomit cevherinin farklı kalsiyum tuzları ile zenginleştirilmesi ve bitkisel yağlar (kanola ve ayçiçek yağı) ve atık yağlar ile reaksiyonu bu tez kapsamında araştırılmıştır.

Ayrıca literatürde yapılan araştırmalar sonucunda, doğal ve atık maddelerden yararlanılarak hazırlanan katalizörlerin biyodizel reaksiyonunda kullanılabilirliğinin araştırılmasının önemli olduğu görülmüş ve bu amaçla da yumurta kabuğunun biyodizel reaksiyonundaki etkinliği araştırılmıştır.

Yapılan bu çalışmada, ilk olarak katalizör ana maddesi olarak kullanılan dolomitin kalsinasyonu sonucu CaO formuna dönüşmesi ve emdirme metodu ile farklı Ca tuzları kullanılarak hazırlanan katalizörlerin ayçiçek ve kanola yağları kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonları yorumlanmaya çalışılmıştır. İkinci olarak ise, atık yağ kullanılarak katalizör olarak hazırlanan yumurta kabuğunun ön işlemlili ve ön işlemsiz olarak hazırlanan ve yapılan reaksiyon sonuçları literatüre göre karşılaştırılıp yorumlanmıştır. Bu bölümde her iki katalizörle gerçekleştirilen reaksiyon sonuçları verilmiş ve katalizör karakterizasyon analizleri yorumlanmıştır. Tablo 3.1'de deneysel çalışmada kullanılan katalizör türleri ve karakterizasyon analizleri ile ilgili özet tablo verilmiştir. Tablo 3.2'de ise hazırlanan katalizörlerin farklı parametreler ile denenerek gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonları özetlenmiştir.

Tablo 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan katalizör türleri ve karakterizasyonları

Dolomit Katalizör Türleri	Katalizör Kodlamaları	Katalizör Karakter Analizleri	Yumurta Kabuğu Katalizör Türleri	Katalizör Kodlamaları	Katalizör Karakterizasyon Analizleri
Kalsine edilmiş dolomit	DOL1	XRD, BET	Kalsine edilmiş yumurta kabuğu Kalsine edilmemiş Yumurta Kabuğu	YK U-YK	XRD TGA, XRD
30% CaO olacak şekilde CaAst emdirilmiş kalsine edilmiş dolomit	DOL2	XRD, BET	Ön İşlem Görmüş Kalsine Edilmiş Yumurta Kabuğu	YK-Öİ	XRD
30% CaO olacak şekilde CaNitrat emdirilmiş kalsine edilmiş dolomit	DOL3	XRD, BET	Ön İşlem Görmüş Kalsine Edilmiş Dolomit	DOL-Öİ	X
30% CaO olacak şekilde CaHidroksit emdirilmiş kalsine edilmiş dolomit	DOL4	XRD, BET	Kalsine Edilmiş Dolomit & Yumurta Kabuğu	YK-DOL	X
30% CaO olacak şekilde CaKlorür emdirilmiş kalsine edilmemiş dolomit	DOL5	XRD, BET	Ön İşlem Görmüş Kalsine Edilmiş Dolomit & Yumurta Kabuğu	YK-DOL-Öİ	X

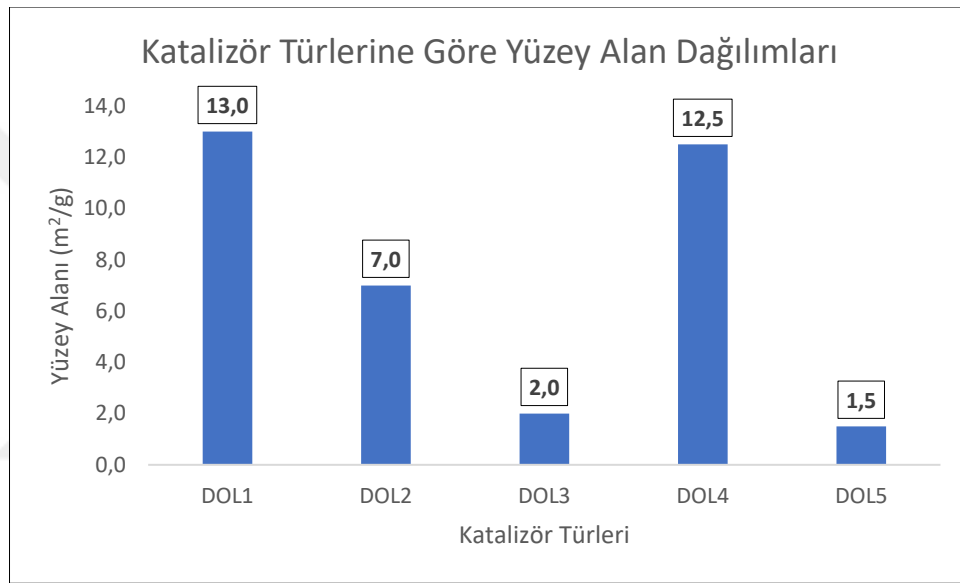
Tablo 3.2. Deneysel çalışmada kullanılan katalizörler ile yapılan reaksiyonlar

Dolomit Katalizör Türleri	Katalizör Kodlamaları	Gerçekleştirilen Reaksiyonlar	Yumurta Kabuğu Katalizör Türleri	Katalizör Kodlamaları	Gerçekleştirilen Reaksiyonlar
Kalsine edilmiş dolomit	DOL1	Ayçiçek ve kanola yağı ,6/1 alkol/yağ , %3 katalizör yüklemesi,65 °C, 3 sa	Kalsine edilmiş Yumurta Kabuğu Kalsine edilmiş dolomit	YK DOL	Atık yağ kullanılmıştır. Reaksiyon parametreleri ; • Alkol / yağ oranı 12/1, 6/1, • Reaksiyon zamanı 3 sa, • Reaksiyon sıcaklığı 65 °C , 25 °C
30% CaO olacak şekilde CaAst emdirilmiş kalsine edilmiş dolomit	DOL2	Ayçiçek ve kanola yağı ,6/1 alkol/yağ , %3 katalizör yüklemesi,65 °C, 3 sa	Kalsine edilmiş Yumurta Kabuğu ve Dolomit Katalizör	YK-DOL	
30% CaO olacak şekilde CaNitrat emdirilmiş kalsine edilmiş dolomit	DOL3	Ayçiçek ve kanola yağı ,6/1 alkol/yağ , %3 katalizör yüklemesi,65 °C, 3 sa	Ön İşlem görmüş Kalsine edilmiş Yumurta Kabuğu ve Dolomit Katalizör	YK-DOL-Öİ	
30% CaO olacak şekilde CaHidroksit emdirilmiş kalsine edilmiş dolomit	DOL4	Ayçiçek ve kanola yağı ,6/1 alkol/yağ , %3 katalizör yüklemesi,65 °C, 3 sa		YK-Öİ	(* Karışım katalizörler için 12/1 alkol/yağ oranı, 3 sa reaksiyon süresi ve 65 °C reaksiyon sıcaklığı sabit tutulmuştur.)
30% CaO olacak şekilde CaKlorür emdirilmiş kalsine edilmemiş dolomit	DOL5	Ayçiçek ve kanola yağı ,6/1 alkol/yağ , %3 katalizör yüklemesi,65 °C, 3 sa	Ön İşlem Görmüş Kalsine Edilmiş Yumurta Kabuğu		

3.1. Dolomit Katalizör ile Yapılan Çalışmalar

3.1.1. Dolomit katalizör karakterizasyon analizleri

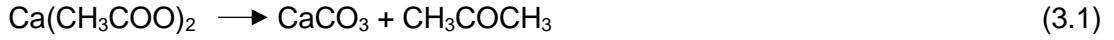
Bu çalışmada öncelikli olarak doğal kaynaklardan elde edilen dolomit katalizör üzerine ıslak emdirme metodu ile farklı Ca tuzları emdirilerek transesterifikasyon reaksiyonu üzerindeki etkinliği incelenmiş ve karakterizasyon analizleri yapılarak literatür ile ilişkilendirilmeye ve açıklanmaya çalışılmıştır. Hazırlanan katalizörlere BET, XRD ve baziklik analizleri yapılmıştır. Şekil 3.1'de farklı tuzlar emdirilerek hazırlanmış katalizörlerin BET analizi sonucundaki yüzey alan değerleri verilmiştir.



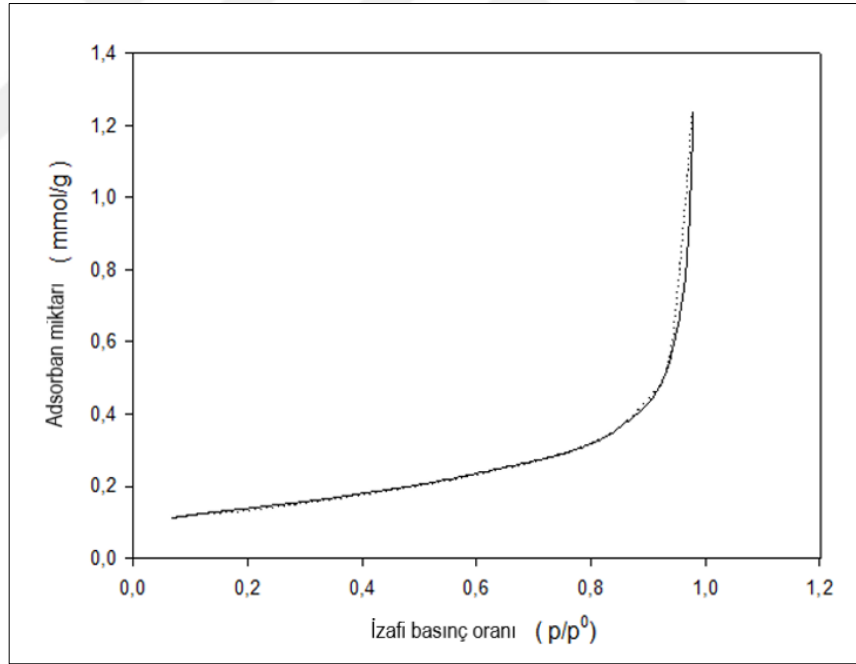
Şekil 3.1. Katalizör türlerine göre yüzey alanları dağılımları grafiği

DOL1 katalizörü, Ca tuzu emdirilmemiş dolomit katalizörünün sadece kalsinasyon işlemine tabi tutulması sonucunda hazırlanan katalizör numunesidir ve 13,0 m² / g olarak en yüksek yüzey alanına sahip katalizördür. Literatürde kalsine edilmemiş dolomit ve kalsine edilmiş dolomit yüzey alanları sırasıyla, 4 m² / g ve 15,6 m² / g olarak verilmiştir [55]. Kalsinasyon işleminin yüzey alanını artırıcı yönde etkisinin bulunduğu tespit edilmiştir. Dolomit üzerine uygulanan Ca tuzlarından asetat, nitrat ve klorür tuzlarının yüzey alanına azaltıcı yönde bir etkisinin olduğu Şekil 3.1'deki grafikte görülmektedir. DOL2 katalizörü, kalsiyum asetatın ıslak emdirme metodu ile emdirilmesi ve akabinde kalsinasyon işlemine tabi tutularak yüzey alanı 7,0 m² / g olarak bulunmuştur. Dolomitin yapısında CaO ve MgO bileşenleri bulunmaktadır. CaO, biyodizel reaksiyonunda aktif olarak kullanılan ve etkinliği yüksek bir katalizör olarak tercih edilirlen, MgO bileşeninin hemen hemen hiç etkinliği bulunmamaktadır. Aktifliğin artırılması için CaAst emdirilmiş olup, bozunma reaksiyonu aşağıda

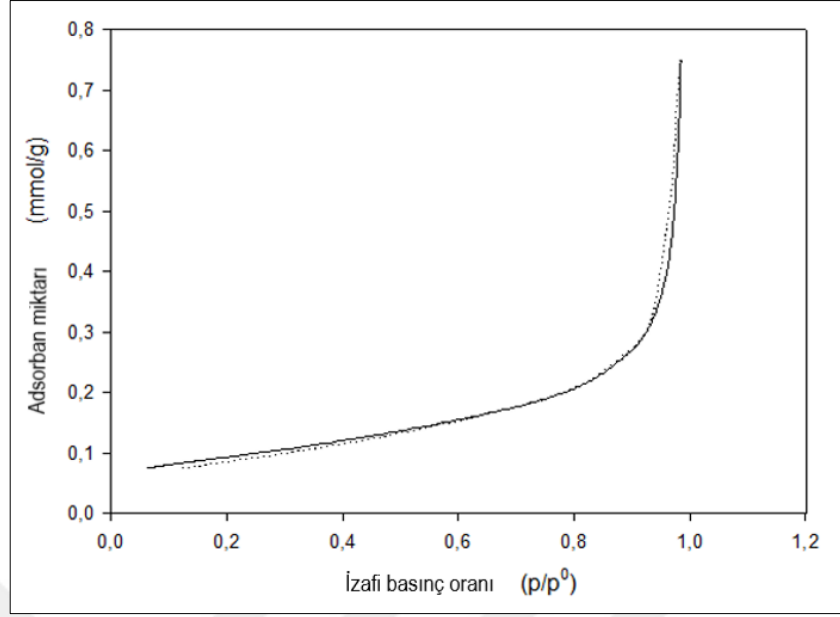
verilmiştir. Denklem (3.1)'de görüldüğü gibi aseton ve kalsiyum karbonata dönüşür. [56]



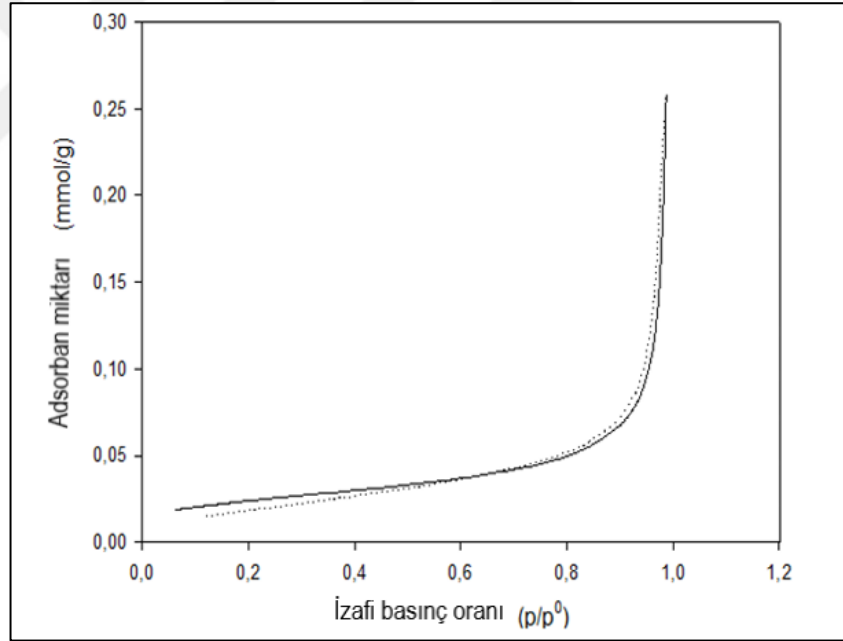
DOL3 katalizörü ise, kalsiyum nitratın ıslak emdirme metodu ile emdirilmesi sonucunda elde edilen katalizördür. Yapısında %33,7 oranında CaO bulunmasından dolayı dolomit içerisindeki CaO miktarını artırıcı yönde etkisinin olacağı düşünüldüğü için tercih edilmiştir. Hazırlanan DOL3 katalizöründeki kalsiyum nitrat tuzunun yüzey alanını azaltıcı yönde etkisinin olduğu gözlemlenmiştir. DOL5 katalizörü ise kalsiyum klorür tuzunun emdirilmesi ile oluşan katalizörün yüzey alanını ifade eder ve ne düşük yüzey alanına sahiptir. Kalsiyum klorür tuzu su içerisinde %100 çözünen bir maddedir ve emdirme yönteminde mezo gözenekli yüzeye sahip dolomit katalizöründe gözeneklere çözünmesinden dolayı %100 olarak yüzey alanını azalttığı yorumu yapılmıştır. Şekil 3.2, 3.3, 3.4 ve 3.5'te ise BET Analizi yapılan katalizörlerin IUPAC sınıflandırmasına göre izoterm eğri tiplerini göstermektedir.



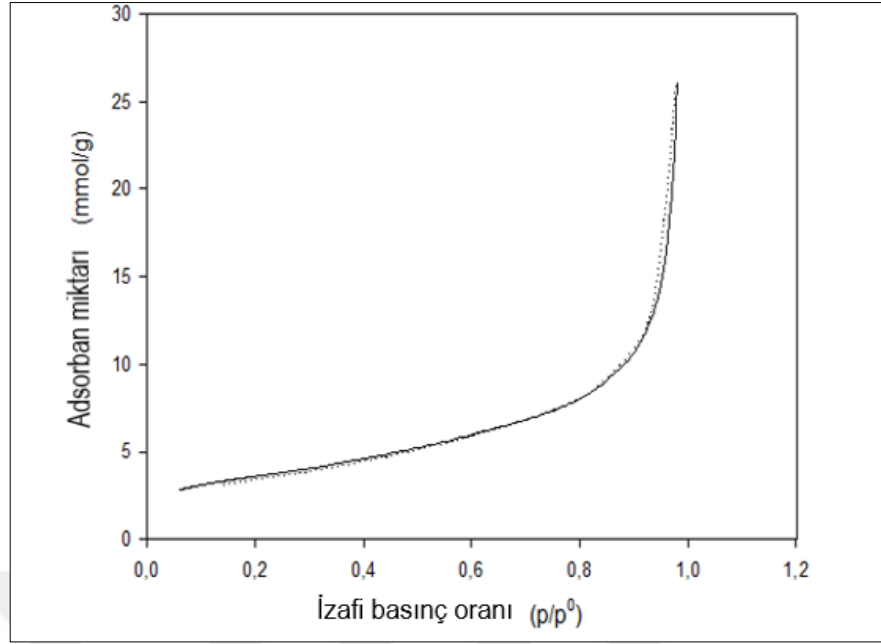
Şekil 3.2. DOL1 katalizörü izoterm eğrisi



Şekil 3.3. DOL2 katalizörü izoterm eğrisi

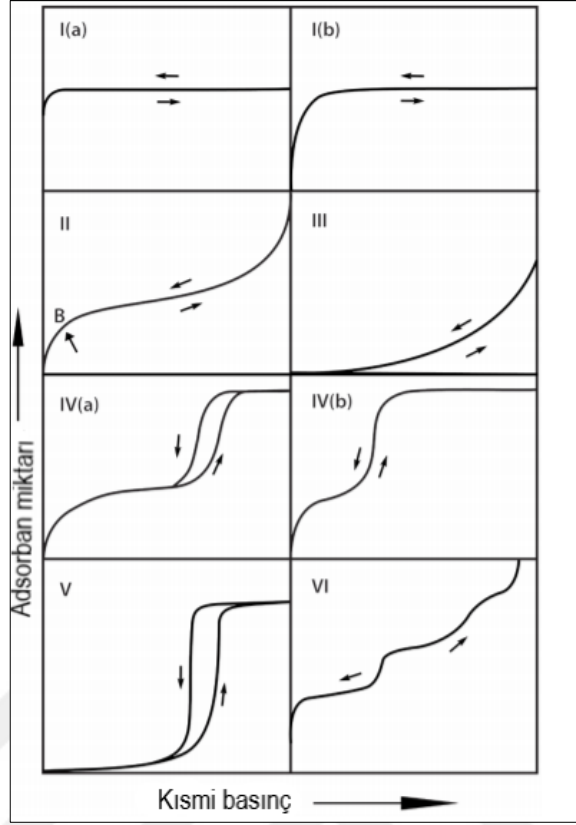


Şekil 3.4. DOL3 katalizörü izoterm eğrisi

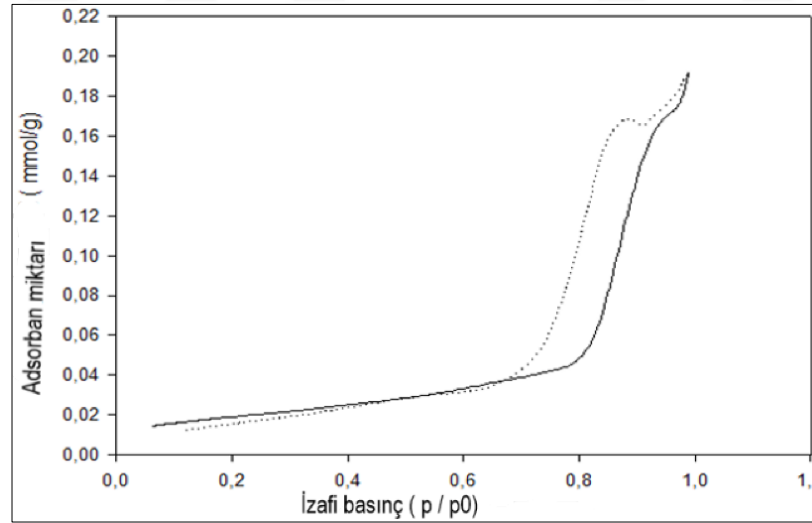


Şekil 3.5. DOL4 katalizörü izoterm eğrisi

DOL1, DOL2, DOL3 ve DOL4 katalizörleri izoterm 3 eğri tipindedir. 2015 yılında yayınlanan IUPAC Teknik raporuna göre hazırlanan katalizörlerin izoterm eğrileri Şekil 3.6'da verilen izoterm III eğri tipindedir. Bu eğri tipinde izoterm II eğrisi gibi keskin bir diz şeklinde bir B noktası bulunmamaktadır. Adsorplayıcı ve adsorban etkileşimi kısmen zayıf ve kümelenmiştir; katının yüzey yapısı gözeneksiz ya da makro gözeneklidir. İzoterm p/p^0 basıncına bağlı olarak sınırlı kalır. Tip II'de bu durum tam tersidir.



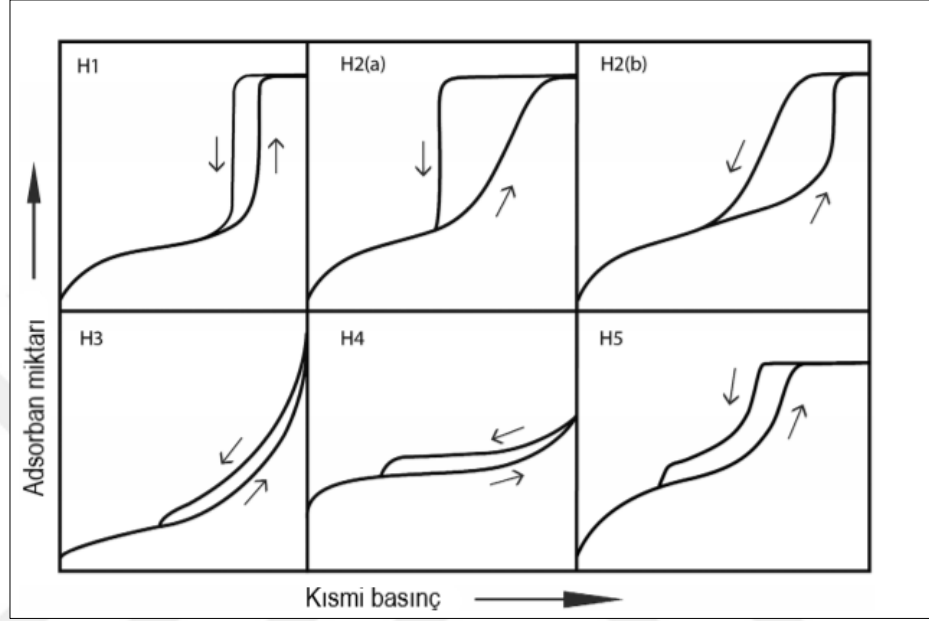
Şekil 3.6. IUPAC izoterm sınıflandırması [57]



Şekil 3.7. DOL5 katalizörü izoterm eğrisi

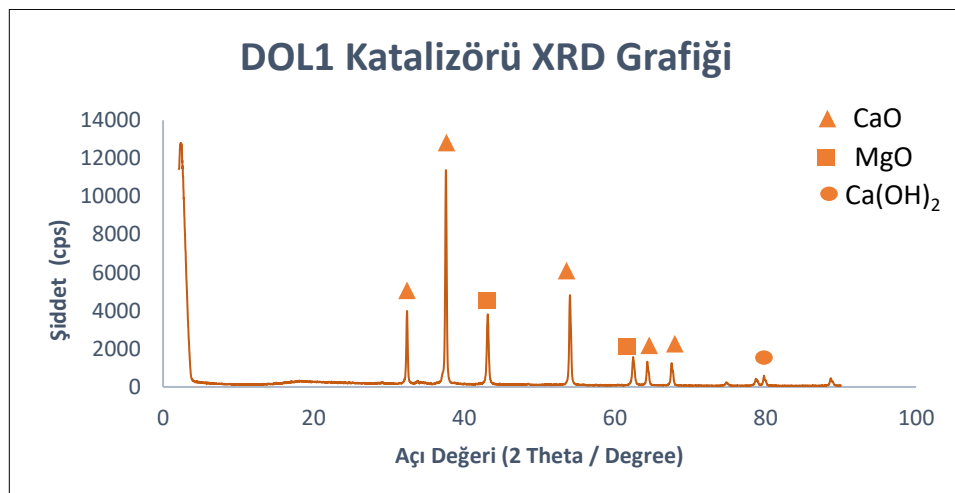
Şekil 3.7'de DOL5 katalizörünün izoterm eğrisi verilmiştir. Eğri Şekil 3.6'daki IV numaralı eğri tipindedir. Eğri IV tipine sahip adsorbanlar, örneğin jel oksitler gibi mezo gözenek yapısına sahiptir. Adsorpsiyon davranışı ise, adsorbana bağlı olarak değişir. Gözenek yoğunlaşması ve kümelenme özellikleri tip II'deki gibi bu eğri tipinde de gözlemlenir. Tip IV eğrilerinin tipik özelliği ise doygunluk platosu

bazen tek bir kırılma noktasına indirgenmiştir. DOL1,2,3,4 katalizörünün histeriz eğrileri ise H3'e uymaktadır. H3 histerisi tamamen mezo gözenekli yapılarda fakat gözeneklerin tamamıyla doldurulamadığı yapıları ifade eder. DOL5 ise, H2(b) histeriz tipi ile uyumaktadır. Bu histeriz tipi mezo gözenekli yapılarda görülmektedir. IUPAC Teknik raporuna göre histeriz tipleri Şekil 3.8'de verilmiştir.

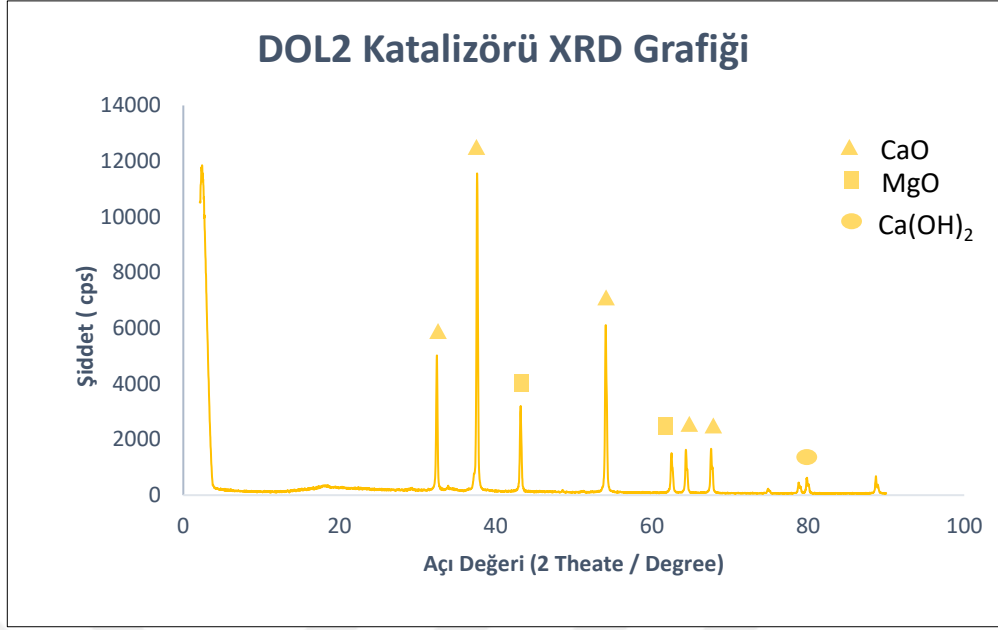


Şekil 3.8. Histeriz tipleri [57]

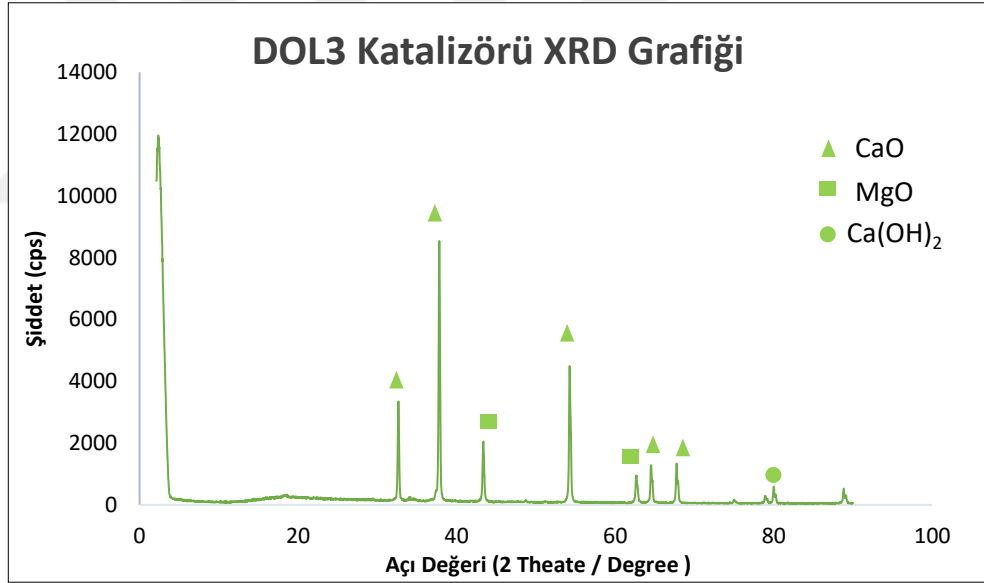
Hazırlanan katalizörlerin karakteristik yapılarının incelenmesi için XRD analizleri yapılmıştır ve XRD desenleri şekil 3.9 - 13'te gösterilmiştir.



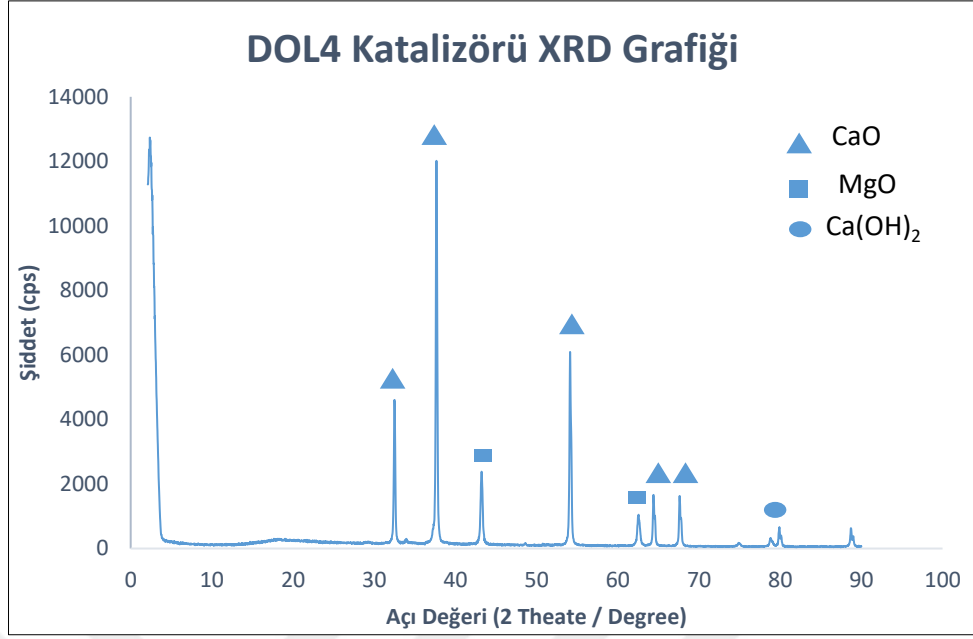
Şekil 3.9. DOL1 katalizörü XRD grafiği



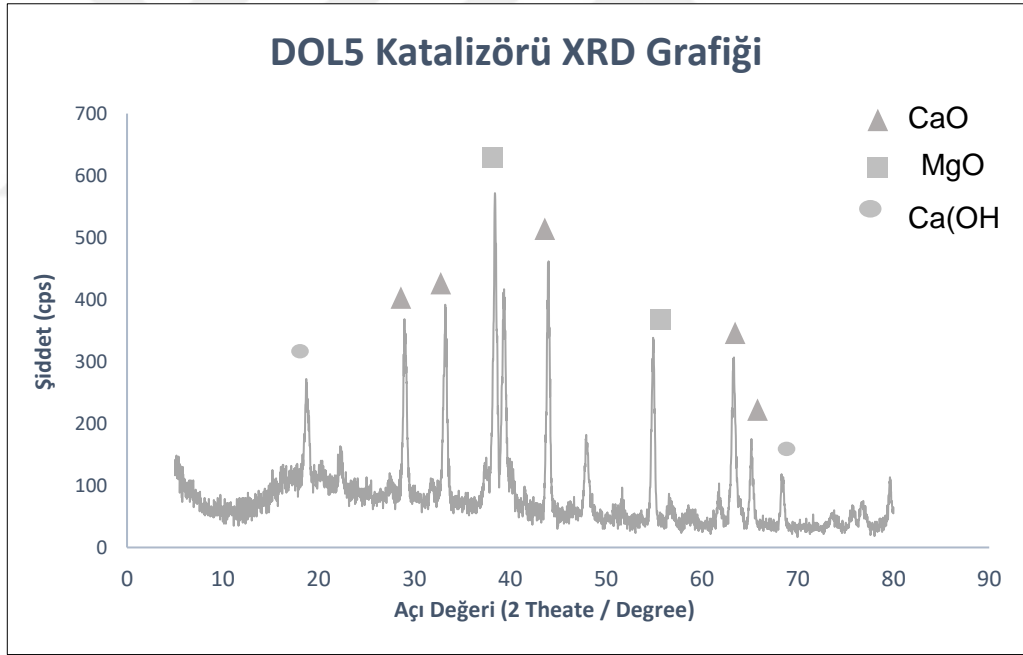
Şekil 3.10. DOL2 katalizörü XRD grafiği



Şekil 3.11. DOL3 katalizörü XRD grafiği



Şekil 3.12. DOL4 katalizörü XRD grafiği



Şekil 3.13. DOL5 katalizörü XRD grafiği

Şekiller 3.9,3.10,3.11,3.12 ve 3.13'te görüldüğü üzere dolomit bazlı farklı kalsiyum tuzları emdirilmiş katalizörler kalsinasyon sonrası, CaO , MgO ve Ca(OH)₂ yapılarına dönüşmüşlerdir. Kalsine edilmiş dolomit katalizörlerde, kalsinasyon sonucunda kristal yapıda CaO ve MgO yapıları bulunmaktadır. Kalsine edilmiş tüm dolomit katalizörlerde 32, 37, 54 ve 64° açı değerlerinde CaO için, 42 ve 62° ise MgO yapısı için karakteristik pikler görülmektedir. Bu sonuçlar literatür ile uyumludur. DOL5

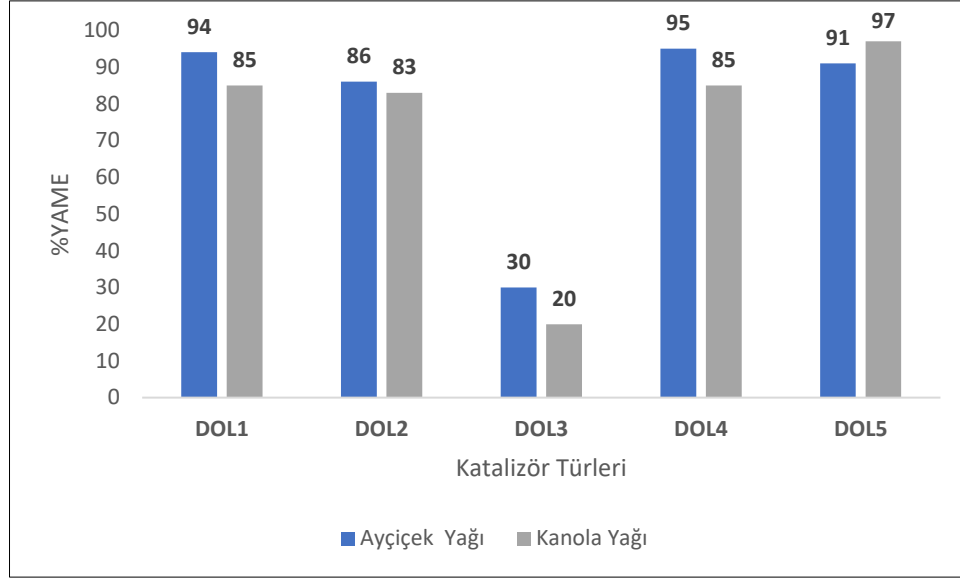
katalizörü diğer dolomit katalizörlere göre daha amorf yapıdadır. Achanai Buasria ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada doğal dolomitin kalsinasyonu sonucunda XRD analizinde aynı açılarda CaO ve MgO bileşiklerinin olduğu gözlemlenmiştir. [58] Dolomit katalizörlerin baziklik değerinin saptanabilmesi için Hammett indikatörleri kullanılarak baziklik analizleri yapılmıştır ve baziklik değerleri Tablo 3.3'te verilmiştir. DOL5 katalizörü alkanitesi en yüksek katalizör olarak tespit edilmiştir. Katalizörlerin baziklik değerleri ise büyükten küçüğe DOL5>DOL1>DOL4>DOL2>DOL3 şeklindedir.

Tablo 3.3. Dolomit katalizörlerin Hammett indikatörleri ile tayin edilmiş baziklik değerleri

Katalizörler	Baziklik Değeri (H ₊)	Alkanite (mmol/g)
DOL1	15-18,4	4,52
DOL2	15-18,4	3,08
DOL3	15-18,4	2,68
DOL4	15-18,4	4,28
DOL5	15-18,4	8,26

3.1.2. Katalizör türünün ve yağ cinsinin YAME verimine etkisi

Farklı beş katalizörün kanola ve ayçiçek yağı ile, yağ ağırlığı baz alınarak %3 katalizör kullanımında, 65°C'de ve 3 saat reaksiyon süresinde, 6/1 alkol / yağ oranında reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar şekil 3.14'te görülmektedir.



Şekil 3.14. Farklı Ca tuzları emdirilmiş dolomit katalizörlerin dönüşümleri

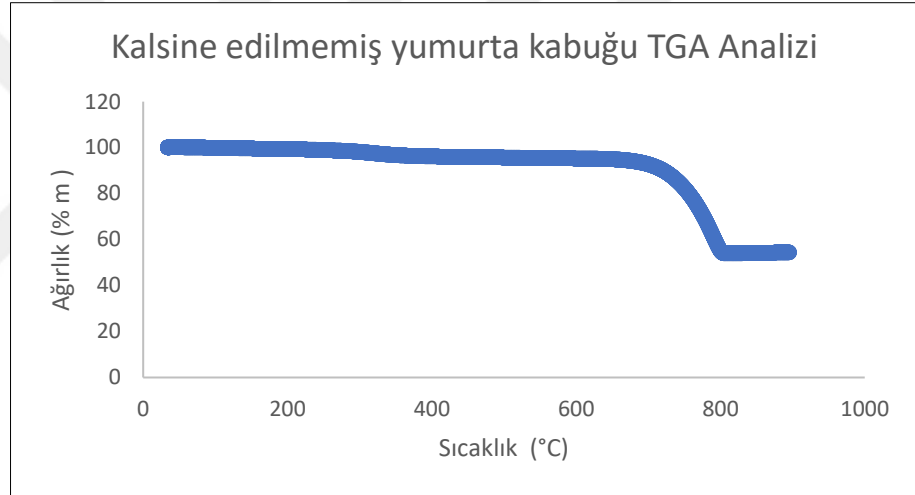
DOL3 katalizörü haricindeki katalizörler ile transesterifikasyon reaksiyonu için iki farklı yağ cinsinde de yüksek dönüşüm elde etmiştir. DOL1, DOL2, DOL3 ve DOL4 katalizörleri ayçiçek yağında biraz daha yüksek dönüşüm vermelerine rağmen, DOL5 kanola yağında daha yüksek dönüşüm sağlamıştır. Farklı katalizör türlerinde içerdiği metal tuzlar sebebiyle farklılık gösterebilmektedir. [59] Katalizörlerin farklı tuzlar içermesi farklı alkanite değerlerine sahip olmalarına ve bu sebeple de reaksiyonlarda farklı %YAME değeri göstermelerine sebep olmuştur. Alkanite değerleri ile reaksiyon verimleri paralel bir etki göstermiştir. Katalizörlerin baziklik değerlerinin; reaksiyon verimi bakımından incelendiğinde, yüzey alanlarına göre daha büyük etkisinin olduğu bu çalışmada yapılan analizler ile tespit edilmiştir.

Aynı katalizörlerin farklı yağ türlerinde farklı biyodizel verimlerine sahip olması, yağın serbest yağ aside içeriği ile ilgilidir. Kullanılan yağ türünde, serbest yağ içeriği ne kadar düşükse, daha kısa sürede reaksiyon gerçekleşir, serbest yağ içeriği ve su içeriği ne kadar yüksekse daha uzun reaksiyon süresine sahiptir. Reaksiyon süresinin uzun olması biyodizel üretiminde hem reaksiyonun sağlıklı gerçekleşmesi hem de proses maliyeti oluşturması sebebiyle tercih edilmez. Ayçiçek yağı; 0,2 – 0,5 KOH/ g serbest yağ içeriğine sahipken, kanola yağı; 0,6–0,8 KOH/ g'dır. Kanola yağının serbest yağ içeriğinin ayçiçek yağına göre yüksek olması, daha uzun reaksiyon süresine ihtiyaç duymasına ve dönüşümün daha uzun sürede gerçekleşmesine sebep olduğu bu çalışmada düşünülmektedir. Bu durum, ayçiçek yağının daha yüksek reaksiyon verimine sahip olmasının sebebi olarak düşünülmüştür.

3.2. Yumurta Kabuğunun Katalizör Olarak Kullanıldığı Çalışmalar

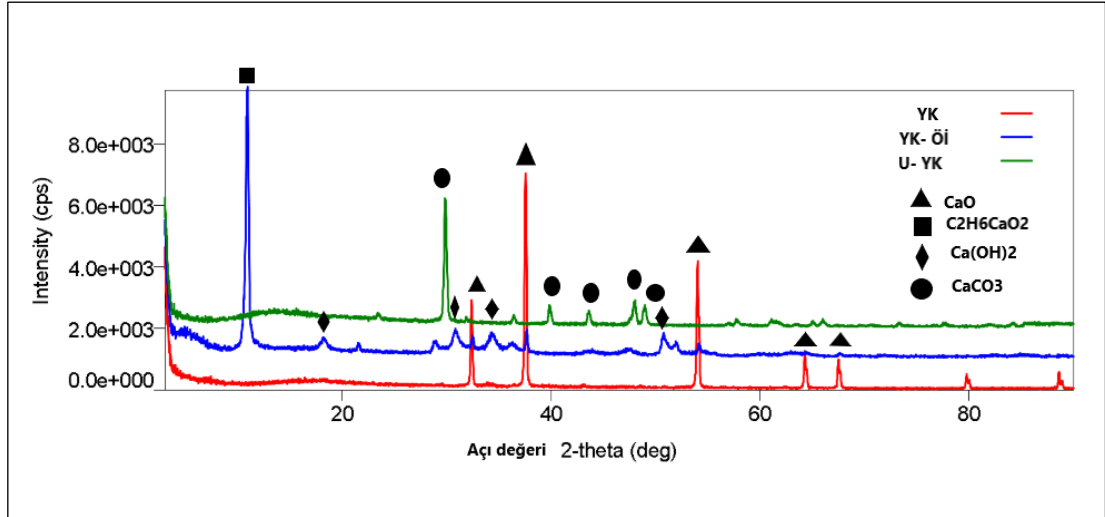
3.2.1. Yumurta kabuğu karakterizasyon analizleri

Bu çalışmada, yumurta kabuğu katalizörleri için TGA ve XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 3.15'te kalsine edilmemiş yumurta kabuğuna TGA analizi yapılmıştır. Kalsine edilmemiş yumurta kabuğu, 700 °C'de ile 900 °C arasında bir eğri oluşturmuştur. Literatür ile karşılaştırıldığında yumurta kabuğunun yaklaşık olarak 600 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda içeriğinde bulunan su ve organik bileşenleri uzaklaştırdığı ve bu sebeple ağırlık kaybettiği, 800 - 900 °C sıcaklıklarda ise, CaO ve CaCO₃ yapısına dönüştüğü belirtilmektedir. Bu çalışmada kalsinasyon işlemi yapılmamış yumurta kabuğu katalizörüne bakıldığında ise ,800 °C ve üzeri sıcaklıklarda yumurta kabuğunun sıcaklığın etkisiyle form değiştirdiği Şekil 3.15'te görülmektedir. [60]



Şekil 3.15. Kalsine edilmemiş yumurta kabuğu TGA grafiği

Şekil 3.16'da yumurta kabuğu katalizörünün kalsinasyon öncesi ,sonrası ve metanol ile ön işleme tabi tutulması işleminin etkisinin, katalizör yapısındaki değişimlerin incelenmesi için XRD analizi yapılmıştır. Kalsinasyon işlemi yapılmamış yumurta kabuğunda CaCO₃ bileşeni pikleri görülmektedir. Literatür ile karşılaştırıldığında ise yumurta kabuğu yapısında, kristal formda kalsiyum karbonat (%96), kalsiyum fosfat (%1), eser miktarda organik bileşikler ve hegzagonal kristal formda kalsit olduğu belirtilmektedir.



Şekil 3.16. Yumurta kabuğu katalizörleri XRD grafiği

Kalsine edilmiş yumurta kabuğu katalizörü XRD grafiğine bakıldığında ise, kalsinasyonun etkisiyle CaO yapılarının olduğu gözlenmektedir. Kalsinasyon öncesinde CaCO₃ yapısı kalsinasyon sonrasında, CaO yapısına dönüşmektedir. CaCO₃ yapısı transesterifikasyon reaksiyonunda, inaktif fazdır ve reaksiyonunun verimine hiçbir etkisi bulunmaz. Hazırlanan katalizörlerde, 29,4°; 36,3° ve 43,2 °de CaCO₃ pikleri, 18,2°; 28,2°; 32,3°; 35,8° ve 62,1°de ise CaO pikleri ve 34,0°; 48,0°; 52,0° ve 62,0°da ise Ca(OH)₂ pikleri görülmektedir. [60] Metanol ile ön işlem yapılmış kalsine edilmiş yumurta kabuğunda ise kalsiyum metoksit bileşeni tespit edilmiştir. Metanol ile yapılan ön işlem, katalizörün yapısını değiştirmiş ve farklı bir bileşenin oluşmasını sağlamıştır. Literatür ile karşılaştırıldığında ise 11°nin kalsiyum metoksit yapısına ait olduğu belirtilmektedir. Ayrıca ön işlem görmüş katalizörün yapısında Ca(OH)₂ ve CaO yapıları da tespit edilmiştir.

Kalsine edilmiş ve kalsine edilmemiş yumurta kabuğu katalizörlerinde farklı kristal boyutlarında CaO pikleri aynı açılarda görülmüştür. Ön işlem yapılmamış kalsine edilmiş yumurta kabuğu XRD grafiği ile ön işlem yapılmış kalsine edilmiş yumurta kabuğu katalizörü karşılaştırıldığında, CaO formlarının ön işlem görmüş katalizörde daha az ve belirsiz pikler olduğu gözlemlenmiştir ancak kalsiyum metoksit formunun belirgin bir şekilde ortaya çıktığı görülmüştür. Katalizörün ön işleme tabi tutulması kalsinasyon sonrası kalsiyum hidroksit ve metoksit yapılarının belirgin olarak görülmesine etki etmiştir.

3.2.2. Kurutma sıcaklığının biyodizel verimine etkisi

Kurutma işlemi genel olarak incelendiğinde biyodizel verimine özellikle yumurta kabuğu gibi atık olarak kullanılan katalizörler için içindeki safsızlıkların ve nemin giderilmesi sebebiyle pozitif bir etkiye sahip olmuştur. Joshi ve arkadaşları, Jatropha ve Karanj yağı ile gerçekleştirdikleri çalışmada, yumurta kabuğunu yıkadıktan sonra gece boyu 100-120°C'de kurutma işlemi uygulamışlardır. Aynı şekilde, Boro ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, yıkanan yumurta kabuğu 120 °C'de 1 saat boyunca fırında kurutma işlemi yapılmıştır. Ancak kurutma işlemi biyodizel verimi açısından bakıldığında yüksek oranda değişime neden olmamaktadır. Bu çalışmada, aynı koşullarda hazırlanan katalizörler için gece boyu (overnight) kurutma işleminin etkisi araştırılmıştır. Reaksiyon koşulları; 12/1 alkol / yağ oranı, 65 °C reaksiyon sıcaklığında, 3 saat reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiş olup, 100 °C gece boyu kurutma yapılan ve kurutma yapılmayan katalizörlerin biyodizel verimine etkisi açıklanmaya çalışılmıştır. Tablo 3.4'te sonuçlar verilmiştir. Hazırlanan tüm katalizörler yıkandıktan sonra yumurta kabuğunun safsızlık ve kirliliklerinin giderilmesi amacıyla gece boyu 100°C'de kurutma işlemi gerçekleştirildikten sonra biyodizel reaksiyonunda kullanılmıştır.

Tablo 3.4. Kurutma sıcaklığının biyodizel verimine Etkisi (Reaksiyon koşulları, 12/1 alkol / yağ oranı, 65 °C, 3 sa reaksiyon süresi)

Kurutma Sıcaklığının Etkisi	
Numune Adı	%YAME
Kalsine edilmiş yumurta kabuğu (Açık havada normal koşullarda kurumaya bırakıldı.)	98
Kalsine edilmiş yumurta kabuğu (Açık havada normal koşullarda kurumaya bırakıldı. Daha sonra etüvde 100°C,24 sa kurutma yapıldı.)	100

3.2.3. Katalizör türü ve alkol / yağ oranına göre sıcaklık parametresinin incelenmesi

Bu çalışmada reaksiyon sıcaklığı, oda sıcaklığı koşulları (25°C) ve 65°C olarak iki farklı sıcaklık değerinde incelenmiştir. Kullanılacak katalizörde ön işlemin olması ve sıcaklıkla verimin değişmesi, ön işlemin hangi sıcaklık değerlerinde aktif olduğunu da göstermektedir.

Bu çalışmada aynı türde hazırlanan katalizörler YK-Öİ (ön işlem görmüş) ve YK (ön işlem görmemiş) reaksiyona girmiş olup, aynı reaksiyon süresinde (3 sa); farklı alkol / yağ oranları ve farklı reaksiyon sıcaklıkları ile denenmiştir. Her iki katalizör türü için de alkol/ yağ oranı, 3 saat süren bir reaksiyonda en uygun koşul 12/1 oranı olarak tespit edilmiştir. Aynı koşullarda reaksiyon sıcaklıkları karşılaştırıldığında ise 65°C, ön işlemlili ve ön işlem yapılmamış katalizörler için en uygun reaksiyon sıcaklığıdır. Metanolun kaynama sıcaklığı 65°C'dir ve transesterifikasyon reaksiyonu, aynı koşullarda bu çalışmada ve literatür ile karşılaştırıldığında sıcaklık 25 °C'den geri akış sıcaklığına (65°C) çıkarıldığında verimin arttığı gözlemlenmiştir. [60] Ön işlem ise Tablo 3.5'te görüleceği gibi düşük reaksiyon sıcaklıklarında dönüşümün gerçekleşmesini sağlamaktadır. 12/1 ve 3 sa reaksiyon koşullarında, YK numunesi, ile YK – Öİ numunesi karşılaştırıldığında sırasıyla % dönüşümler, 0 ve 59,9 olarak tespit edilmiştir. Aynı koşullara sahip, düşük sıcaklıklarda ön işlem yapılmış numune kullanılması dönüşümü arttırmıştır.

Tablo 3.5. 12/1 ve 6/1 Alkol yağ oranında, 3 saat reaksiyon süresinde reaksiyon sıcaklığının biyodizel verimine etkisi

Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi 12/1, 3sa		
Numune Adı	Reaksiyon Sıcaklığı	%YAME
YK- Öİ	65°C	86
YK- Öİ	25°C	59,9
YK	65°C	100
YK	25°C	0
Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi 6/1, 3sa		
Numune Adı	Reaksiyon Sıcaklığı	%YAME
YK- Öİ	65°C	80,4
YK- Öİ	25°C	55
YK	65°C	88
YK	25°C	0

3.3. Katalizör Tipinin YAME Verimine Etkisi

Biyodizel üretiminde CaO bazlı katalizörlerin etkisinin gözlemlenebilmesi için CaO elde edilebilecek farklı doğal kaynaklardan hazırlanmış katalizörler 12/1 alkol/yağ oranında, reaksiyon süresi ve sıcaklığı; 3 saat, 65 °C olacak şekilde reaksiyona girmiştir. Bu amaçla yumurta kabuğu ve dolomit katalizörler hem ayrı ayrı hem de fiziksel olarak kütlece 1/1 oranında karıştırılarak ön işlem görmüş ve ön işlem görmemiş olarak hazırlanmış ve sonuçlar Tablo 3.6'da sentezlenen katalizörler ve yüzde %YAME verimleri verilmiştir.

Tablo 3.6. CaO içeren farklı katalizör çeşitlerinin %YAME etkisi

Numune Adı	% YAME
YK	100
DOL	97
YK - Öİ	86
DOL - Öİ	94
YK - DOL	100
YK -DOL Öİ	94

Yumurta kabuğu ve dolomit, CaO açısından zengin doğal bileşiklerdir. Bu sebeple hem ucuz hem de kolay bulunabilirliği sebebi ile transesterifikasyon reaksiyonunda sıklıkla tercih edilirler.

Yumurta kabuğu ve dolomit kalsinasyon işleminin uygulanmasının sebebi aktif CaO formlarının ortaya çıkmasını sağlamaktır. Dolomit yapısında kalsinasyon öncesi kalsiyum ve magnezyum karbonat bulunurken, yumurta kabuğu yapısında ise kalsiyum karbonat bulunur.

Atık yağ ile yapılan reaksiyonlar sonucunda yumurta kabuğu ve dolomit katalizörler için en uygun koşul olarak; 12/1 alkol/yağ oranı, 3 saat reaksiyon süresi ve 65 °C reaksiyon sıcaklığı olarak belirlenmiş olup, her iki katalizörde yüksek verime sahip olmasından dolayı biyodizel üretiminde kullanılacak uygun yapıda katalizörlerdir.

YK katalizörü reaksiyon sonucunda, %100 dönüşüme sahiptir. YK ve DOL katalizörü 1/1 karışım oranında hazırlanarak reaksiyona sokulduğunda %100 olarak dönüşüm göstermiştir. Bu durum dolomit ve yumurta kabuğu katalizörlerinin benzer formda ve kalsinasyon sonucunda CaO içeriklerinden dolayı reaksiyon sonucunda yakın dönüşüm değerleri gösterdiklerini açıklamaktadır. Aynı şekilde dolomit katalizörü tek başına kalsine edilmiş şekilde reaksiyona girdiğinde %97 dönüşüm oranında yüksek dönüşüm değerine sahiptir.



4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada farklı yağ türleri kullanılarak CaO içeren doğal ve atık kalsiyum kaynaklarının (dolomit cevheri ve atık yumurta kabuğu) farklı parametreler incelenerek biyodizel reaksiyonunun verimi incelenmiştir. Biyodizel reaksiyonunda yüksek verim sağlanabilmesi için uygun reaksiyon koşulları belirlenmeye çalışılmış olup aynı zamanda uygun katalizör geliştirilmeye çalışılmıştır.

Dolomit katalizörü için farklı Ca tuzları emdirilerek reaksiyon verimine etkisi bakılmıştır. Reaksiyon koşulları; 3 saat reaksiyon süresinde, 65 °C'de, 6/1 alkol / yağ oranında ve yağ ağırlığı baz alınarak %3 katalizör yüklemesinde olacak şekilde belirlenmiştir. Sonuçlar aşağıda sıralanmıştır.

1. Dolomit katalizörünün aynı reaksiyon koşullarında verimine; ayçiçek ve kanola yağı ile gerçekleştirilen reaksiyonlar ile bakılmış ve farklı Ca tuzları içeren dolomit katalizörlerde, en yüksek verimler ortalamaya bakıldığında ayçiçek yağı ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda bulunmuştur.
2. DOL5 katalizörü hem ayçiçek hem kanola yağı ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda da yüksek verime sahip katalizör olarak tespit edilmiştir.

Atık yumurta kabuklarının katalizör olarak etkisinin araştırıldığı kısım ise yapılan çalışmanın ikinci kısmını oluşturmaktadır. Reaksiyonlar atık bitkisel yağ ile farklı reaksiyon parametrelerinde gerçekleştirilmiş olup, aşağıdaki gibi sıralanmıştır.

1. 900 °C'de kalsine edilen yumurta kabuğu katalizörü ısının etkisiyle form değiştirmiş olup, Ca Ove $CaCO_3$ yapıları oluşmuştur.
2. Kalsinasyon işlemi gerçekleştirilen yumurta kabukları transesterifikasyon reaksiyonlarında ön işlem uygulanarak ve ön işlem uygulanmadan yapılan reaksiyonlar sonucunda, ön işlemin metanolun kaynama sıcaklığı (65 °C) ve 12/1 alkol / yağ oranı içeren reaksiyonlarda etkisinin olmadığı ancak, oda koşullarında gerçekleştirilen reaksiyonlarda verimi arttırıcı yönde büyük etkisinin olduğu tespit edilmiştir. 12/1 ve 3 sa reaksiyon koşullarında, YK numunesi, ile YK – Öİ numunesi karşılaştırıldığında sırasıyla % dönüşümler, 0 ve 59,9 olarak bulunmuştur

3. Düşük reaksiyon sıcaklıklarında ve düşük alkol/ yağ oranları kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda ön işlemin reaksiyon verimini artırıcı yönde etki ettiği saptanmıştır. Bu çalışmada, 6/1 alkol / yağ oranında ve 25 °C, YK - Öİ ve YK katalizörleri ile yapılmış reaksiyon verimleri incelendiğinde verimler sırasıyla 23,9 ve 0 bulunmuştur .

Yukarıdaki sonuçların tümü incelendiğinde dolomit ve yumurta kabuğu ile farklı yağ türleri kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlar için ileride yapılabilecek çalışmalar için aşağıdaki öneriler yapılmıştır.

1. Dolomit ve atık yumurta kabuğunun ucuz maliyetli ve doğada kolay bulunabilir olmasına rağmen her iki katalizör türü için de fizibilite çalışmaları yapılabilir.
2. Her iki katalizör üzerine CaO miktarını artırıcı farklı öncüllerin farklı kalsinasyon sıcaklıklarındaki etkisi ve katalizörün yapısının nasıl etkilendiğinin mekanizması incelenebilir.
3. Yumurta kabuğu ve dolomit katalizörlere ön işlem uygulandığında düşük sıcaklıklar için reaksiyon verimleri alkolün kaynama sıcaklığında yapılan reaksiyonlara göre yüksek bulunmuştur. Düşük sıcaklıkların etkinliğinin daha iyi görülebilmesi için farklı düşük sıcaklıklarda reaksiyonlar gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Nejad A.S., Zahedi A.R., Optimization of biodiesel production as a clean fuel for thermal power plants using renewable energy source, *Renewable Energy*, 2018, **119**, 365-374.
- [2] Wang J., Wang Z., Natural albite as a novel solid basic catalyst for the effective synthesis of biodiesel: Characteristics and performance, *Energy*, 2017, **141**, 1650 -1660.
- [3] Tan H. Y., Abdullah M. O., Hipolito C. N., The potential of waste cooking oil-based biodiesel using heterogeneous catalyst derived from various calcined eggshells coupled with an emulsification technique: A review on the emission reduction and engine performance, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, **47**, 589-603.
- [4] Prabu S.S., Asokan M.A., Rahul R., Performance, combustion and emission characteristics of diesel engine fuelled with waste cooking oil bio-diesel/diesel blends with additives, *Energy*, 2017, **122**, 618 – 648.
- [5] Sakthivel R., Ramesh K., A review on the properties, performance and emission aspects of the third generation biodiesels, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, **82**, 2970 – 2992.
- [6] McClellan R.O., Hesterberg T.W., Wall J.C., Evaluation of carcinogenic hazard of diesel engine exhaust needs to consider revolutionary changes in diesel technology, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 2012, **63**, 225-258.
- [7] REN21, Renewables 2017 Global Status Report, *Renewable Energy Policy Network for the 21st Century*, France, 2017.
- [8] Saraçoğlu S., Yenilenebilir Enerji Kaynağı Olarak Biyokütle Üretiminin Dünyada ve Türkiye’de Durumu, *Fiscaeconomia*, 2017, **1(3)**, 126-155.
- [9] Karagöl E.T., Kavaz İ., Dünyada ve Türkiye’de Yenilenebilir Enerji, *SETA*, 197,7-28, 2017.
- [10] Gupta A. R., Yadav S.V., Rathod V.K., Enhancement in biodiesel production using waste cooking oil and calcium diglyceroxide as a heterogeneous catalyst in presence of ultrasound, *Fuel*, 2015, **158**, 800 – 806.
- [11] Tamilselvan P., Nallusamy N., A comprehensive review on performance, combustion and emission characteristics of biodiesel fuelled diesel engines, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **79**, 1134- 1159.
- [12] Dizge N., Canlı O., Biyodizel Kullanımının Çevre için Önemi, Gebze İleri teknoloji Enstitüsü, Elektrik Mühendisleri Odası, www.emo.org.tr/ekler/5aa4bd09c07d8b2_ek.pdf (Ziyaret Tarihi : 10 Nisan 2018)

- [13] Çakırca E.E., Tekin G.N., İlgen O., Akın A.N., Catalytic Activity of CaO based catalyst in Transesterification of Microalgae Oil with Methanol, *Energy and Environment*, DOI : 10.1177/0958305X18787317.
- [14] İlgen O., Kanolo Yağından Biyodizel Üretimi için Katı Katalizör Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2009, 233241.
- [15] Çevre ve Orman Bakanlığı Atık Yönetimi Dairesi Başkanlığı, Bitkisel Atık Yağların Yönetimi, *Çevre ve Orman Bakanlığı*, Ankara, 2010.
- [16] Wallington T.J., Lambert C.K., Ruona W.C., Diesel vehicles and sustainable mobility in the U.S., *Energy Policy*, 2013, **54**, 47 -53.
- [17] Sabancı A., Atal M., Yaşar A., Türkiye’de Biyodizel Kullanım ve Olanakları, *Tarım Makinaları Bilimi Dergisi*, 2006,**2** (1), 33- 39.
- [18] Othman F.M., Adam A., Najafi G., Green fuel as alternative fuel for diesel engine: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **80**, 694-709.
- [19] Sundus F., Fazal M.A., Masjuki H.H., Tribology with biodiesel: A study on enhancing biodiesel stability and its fuel properties, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **70**, 399 -412.
- [20] Agarwal A., Gupta J.G., Dhar A., Potential and challenges for large-scale application of biodiesel in automotive sector, *Progress in Energy and Combustion Science*, 2017, **61**, 113 -149.
- [21] Agarwal A.K., Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines, *Progress in Energy and Combustion Science* , 2007,**33**, 233 –271.
- [22] Pramanik K., Properties and use of jatropha curcas oil and diesel fuel blends in compression ignition engine, *Renewable Energy*, 2003, **28**, 239 -248.
- [23] Verma P., Sharma M.P., Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, **62**, 1063 – 1071.
- [24] Baskar G., Airwarya R., Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, **57**, 496 – 504.
- [25] Kirubakaran M., Selvan V.A.M., A comprehensive review of low cost biodiesel production from waste chicken fat, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, **82**, 390 -401.
- [26] Chuah L.F., Klemes J.J., Yusup S., A review of cleaner intensification technologies in biodiesel production, *Journal of Cleaner Production*, 2017, **146**, 181-193.

- [27] Ambat İndu, Srivastava V., Sillanpaa M., Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, **90**, 356-369.
- [28] Hajjari M., Tabatabaei M., Aghbashlo M., review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **72**, 445 – 446.
- [29] Ouda O.K.M., Raza S.A., Nizami A.S., Waste to energy potential: A case study of Saudi Arabia, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, **61**, 328- 340.
- [30] Mardhiah H.H., Ong H.C., Masjuki H.H., A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **67**, 1225-1236.
- [31] Şener B., Çakar A., Biyodizel , Alan Eğitiminde Araştırma Projesi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fizik Öğretmenliği Bölümü, İstanbul, 2008.
- [32] Mansir N., Teo H. S., Rashid U., Modified waste egg shell derived bifunctional catalyst for biodiesel production from high FFA waste cooking oil. A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, **82**, 3645- 3655.
- [33] Hussain M.N., Samad T., Janajreh I., Economic feasibility of biodiesel production from waste cooking oil inthe UAE, *Sustainable Cities and Society*, 2016, **26**, 217 -226.
- [34] T.C. Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı Sanayi Genel Müdürlüğü, Ulusal Geri Dönüşüm Strateji Belgesi ve EYLEM Planı, *T.C. Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı*, Ankara, 2017.
- [35] Tangy A., Pulidindi I.N., Perkas N., Continuous flow through a microwave oven for the large-scale production of biodiesel from waste cooking oil, *Bioresource Technology*, 2017, **224**, 333-341.
- [36] Yaakob Z., Mohammad M., Alherbawi M., Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, **18**, 184-193.
- [37] Kılınçlı Ö., Biodiesel Production, Master of Science, Ege University, Graduate School of Natural and Applied Science, İzmir, 2011, 285187.
- [38] Lam K. M., Lee K.T., Mohammed A.R., Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review, *Biotechnology Advances*, 2010,**28**, 500-518.
- [39] Chouhan A.P., Sarma AK., Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011,**15**, 4378-4399.

- [40] Li F.J., Li H. Q., Wang L.G., Waste carbide slag as a solid base catalyst for effective synthesis of biodiesel via transesterification of soybean oil with methanol, *Fuel Processing Technology*, 2015, **131**,421-429.
- [41] Bankovic I.B., Miladinovic M.R., Stamenkovic O.S., Application of nano CaO–based catalysts in biodiesel synthesis, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **72**, 746-760.
- [42] Viriya – empikul N., Krase P., Biodiesel production over Ca-based solid catalysts derived from industrial wastes, *Fuel*, 2012,**92**, 239-244.
- [43] Abdullah S.Y.S.H., Hanapi N.H.M., Azid A., A review of biomass-derived heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, **70**, 1040-105.
- [44] Marinkovic D.M., Stankovic M.V., Velickovic A.V., Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, **56**, 1387-1408.
- [45] Viriya – empikul N., Krase P.,Puttasawat B., Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts, *Bioresource Technology*, 2010, **101**,3765-3767.
- [46] Chakraborty R., Chatterjee S., Mukhopadhyay P., Progresses in Waste Biomass derived Catalyst for Production of Biodiesel and Bioethanol: A Review, *Procedia Environmental Sciences* , 2016, **35**, 546-554.
- [47] Piker A., Tabah B., Perkas N., A green and low – cost room temperature biodiesel production method from waste oil using egg shells as catalyst, *Fuel*, 2016, **182**, 34-41.
- [48] Oliveria D.A., Benelli P., Amante E.R., A literature review on adding value to solid residues: egg shells, *Journal of Cleaner Production*, 2013, **46**, 42-47.
- [49] Shan Rui, Zhao C., Lv P., Catalytic applications of calcium rich waste materials for biodiesel: Current state and perspectives , *Energy Conversion and Management*, 2016, **127**, 273-283.
- [50] Ilgen O., Dolomite as a heterogeneous catalyst for transesterification of canola oil, *Fuel Processing Technology*, 2011,**97**,452-455.
- [51] Buasri A., Rochanakit K., Wongvitvichot W., The Application of Calcium Oxide and Magnesium Oxide from Natural Dolomitic Rock for Biodiesel Synthesis, *Energy Procedia*, 2015, **79**,562-566.
- [52] Korkut İ., Bayramoğlu M., Ultrasound assisted biodiesel production in presence of dolomite catalyst, *Fuel* , 2016, **180**,624-629.
- [53] Correia L.M., Campelo N.S., Novaes D.S., Characterization and application of dolomite as catalytic precursor for canola and sunflower oils for biodiesel production, *Chemical Engineering Journal*, 2015, **269**,35-43.

- [54] Taufiq-Yap Z.A., Nizah M.F., Teo S.H., Production of biodiesel from palm oil using modified Malaysian natural dolomites, *Energy Conversion and Management*, 2014,**78**,738-744.
- [55] Yasin M.H., Mamat R., Najafi G., Potentials of palm oil as new feedstock oil for a global alternative fuel: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017,**79**,1034-1049.
- [56] İlgen O., Kalsiyum Asetat Yüklenmiş Dolomit Katalizörü ile Kanola Yağı ve Metanolden Biyodizel Üretimi, *Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi A- Uygulamalı Bilimler ve Mühendislik*, 2016, 17-2, 413-421.
- [57] IUPAC Technical Report, Physisorption of gases, with special referenceto the evaluation of surface area and pore sizedistribution, *IUPAC*, 2015.
- [58] Buasri A., Rochanakit K., Wongvitvichot W., The Application of Calcium Oxide and Magnesium Oxide from Natural Dolomitic Rock for Biodiesel Synthesis, *Energy Procedia*, 2015,**79**,562-566.
- [59] Nasrollahzadeh M. Sajadi S., Hatamifard A., Waste chicken eggshell as a natural valuable resource and environmentally benign support for biosynthesis of catalyticallyactive Cu/eggshell, Fe₃O₄/eggshell and Cu/Fe₃O₄/eggshellnanocomposites, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, **191**, 2019-227.
- [60] Chakraborty R., Bepari S., Banerjee A., Transesterification of soybean oil catalyzed by fly ash and egg shell derived solid Catalysts, *Chemical Engineering Journal*, 2010, **165**, 798-805.
- [61] Çakırca E.E., Tekin G.N., İlgen O., Akın A.N., Biodiesel Production from Microalgae Oil over CaO and MgO Catalyst Derived from Dolomite, *11th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XI*, Lyon, France, 1 – 6 September, 2013.



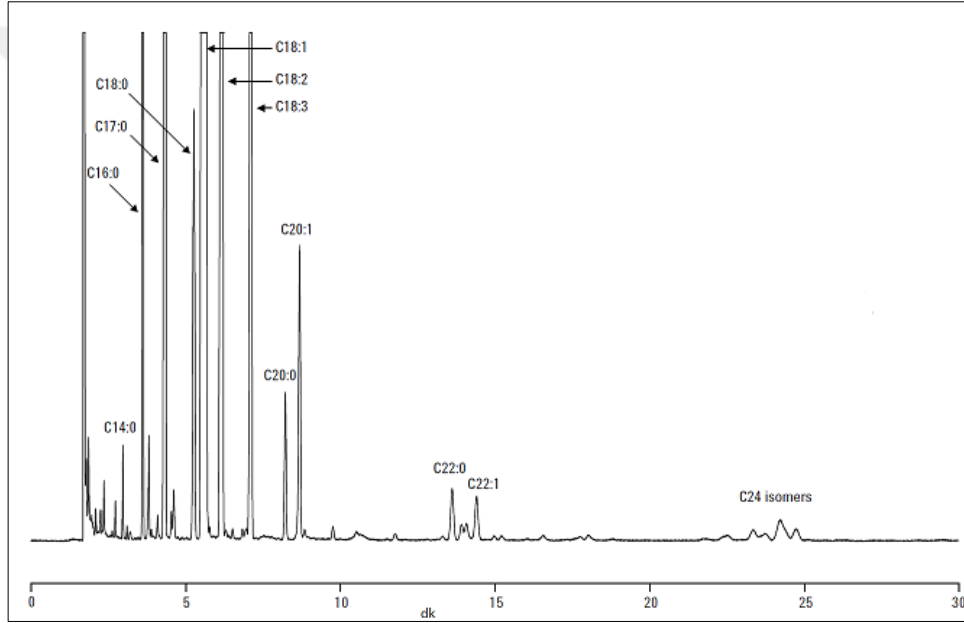
EKLER

EK - B

Reaksiyon sonucu meydana gelen ürünlerin yağ asidi metil ester içeriği (YAME) EN 14103 metoduna uygun olarak gaz kromatografisi yardımıyla hesaplanmıştır. 250 mg üst faz için, 5 ml metilheptadekonat iç faz heptan çözeltisine ilave edilmiştir. Çözelti hazırlandıktan sonra enjekte edilerek Agilent 6890 Gaz Kromatografisi ile analiz edilmiştir. YAME içeriği aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Wt \% = ((\Sigma A_i - A_{MH}) / A_{MH}) \times ((C_{MH} \times V_{MH} \times 100) / W)$$

ΣA_i , metil miristat (C14) ile metil nervonat (C 24:1) arasındaki metil esterlerin toplam pik alanı; A_{MH} , metil heptadekonatın alanı; C_{MH} metil heptadekonatın konsantrasyonu (10 mg/mL); V_{MH} , metil heptadekonat çözeltisinin hacmi (5 mL); W, numune ağırlığı (250mg) şeklindedir. Şekil B'de gaz kromatografisinde kullanılan YAME analizi için örnek kromotogram gösterilmiştir.



Şekil B.1 Gaz kromatografisi YAME değeri kromotogram şematik gösterimi

EK – C

Katalizörlerin baziklik analizi Hammett metodu kullanılarak yapılmıştır. Baziklik kuvveti brotmol mavi ($H_{-} = 7,2$), fenolfitalein ($H_{-} = 9,8$), 2,4- dinitroaniline ($H_{-} = 15,0$) ve 4-nitroanilin ($H_{-} = 18,4$) indikatörlerinin her birinden 10 mg alınıp 10 ml metanol ilave edilerek farklı 4 adet çözelti elde edilir ve bu çözeltiler renk değişimi gözlemlenmeyene kadar 50 mg katalizör örneği üzerine 1ml damlatılarak 2 saat sonunda renk değişimi verip vermediğine bakılır. Örneğin, 4 nitroanilin ($H_{-} = 18,4$) indikatör çözeltisi katalizöre ilave edilip, 2 saat sonunda renk değişimi gözlemlenmediyse; katalizörün baziklik kuvveti $18,4 > (H_{-}) > 15,0$ aralığında olarak yorumlanır.



KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] Çakırca E.E., **Tekin G.N.**, İlgen O., Akın A.N., Catalytic Activity of CaO based catalyst in Transesterification of Microalgae Oil with Methanol, *Energy and Environment*, DOI : 10.1177/0958305X18787317
- [2] **Tekin G.N.**, Kaya B., İlgen O., Akın A.N., Atık Bitkisel Yağlardan Biyodizel Üretiminde Hidrotalsit Katalizörlerin Geliştirilmesi, *11.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, Eskişehir, 2-5 Eylül 2014.
- [3] Çakırca E.E., **Tekin G.N.**, İlgen O., Akın A.N., The Investigation of the Effects of Different Ca Salts on the Dolomite Catalyst in the Biodiesel Production, *5.Ulusal Kataliz Kongresi NCC – 5*, Adana, 23 – 26 April 2014.
- [4] **Tekin G.N.**, Akın A.N., Yenilenebilir Enerji Kaynağı olarak Algler, *Uluslararası Güvenlik Kongresi*, Kocaeli, 8 - 9 Ekim 2013.
- [5] **Tekin G.N.**, Doğan M., Kibar M.E., Akın A.N., Kimyasal Silahların Kimyası ve Üretim Teknolojileri, *Uluslararası Güvenlik Kongresi*, Kocaeli, 8 - 9 Ekim 2013.
- [6] **Tekin G.N.**, Doğan M., Kibar M.E., Akın A.N., Günümüzde Kitle İmha Silahlarının Yayılması, Güvenliği ve Korunma Yöntemleri, *Uluslararası Güvenlik Kongresi*, Kocaeli, 8 - 9 Ekim 2013.
- [7] **Tekin G.N.**, Akın A.N., Günümüzde Kimyasal Silahların Sınıflandırılması ve Korunma Yöntemleri, *Uluslararası Güvenlik Kongresi*, Kocaeli, 8 - 9 Ekim 2013.
- [8] Doğan M., **Tekin G.N.**, Kibar M.E., Dünyada Fosil Kökenli Kaynakların Rezervleri ve Geleceği, *Uluslararası Güvenlik Kongresi*, Kocaeli, 8 - 9 Ekim 2013.
- [9] Çakırca E.E., **Tekin G.N.**, İlgen O., Akın A.N., Biodiesel Production from Microalgae Oil over CaO and MgO Catalyst Derived from Dolomite, *11th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XI*, Lyon, France, 1 – 6 September 2013.
- [10] **Tekin G.N.**, Alg Yağından Heterojen Katalizör ile Biyodizel Üretimi, *Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi 2 ve Ankara Kimya Mühendisliği Bölümler Birlikteliği 6*, Ankara, 4 – 6 Mayıs 2013.

ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında Edirne'de doğdu. İlköğretim ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 2009 yılında Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümüne başladı ve 2013 yılında mezun oldu. 2013 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitiminin tez aşamasındadır. Lisans dönemi boyunca 1 adet Tübitak projesi yürütmüş olup, biri uluslararası ve diğerleri ulusal olmak üzere 3 adet poster sunumu, 6 adet bildiri ve SSCI kapsamında hakem değerlendirmesinde bekleyen 1 adet bilimsel makalesi mevcuttur. 2015 yılından beri özel sektörde otomotiv alanında çalışmaktadır. 2016 yılından beri ise Faurecia Otomotiv Şirketi'nde Tedarikçi Kalite Mühendisi olarak görev yapmaktadır.

