



**KALSIYUM OKSİT-MANYETİT KATALİZÖRLÜĞÜNDE
ATIK YAĞLARDAN BİYODİZEL ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Burcu GEMİCİ

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan ALAGÖZ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Eylül 2019

Bu tez çalışması 18.FEN. BİL.42 numaralı proje ile BAPK tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KALSİYUM OKSİT-MANYETİT KATALİZÖRLÜĞÜNDE
ATIK YAĞLARDAN BİYODİZEL ÜRETİMİ

Burcu GEMİCİ

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan ALAGÖZ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Eylül 2019

TEZ ONAY SAYFASI

Burcu GEMİCİ tarafından hazırlanan “Kalsiyum Oksit-Manyetit Katalizörlüğünde Atık Yağlardan Biyodizel Üretimi” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 11/09/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman :Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan ALAGÖZ

İmza

Başkan :Dr. Öğr. Üyesi Ahmet AYDIN
Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi

Üye :Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan ALAGÖZ
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Üye :Prof. Dr. Meltem DİLEK
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
...../...../..... tarih ve
.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. İbrahim EROL
Enstitü Müdürü

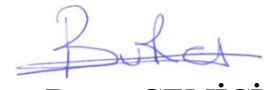
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

**Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım
bu tez çalışmada;**

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

11/10/2019


Burcu GEMİCİ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KALSİYUM OKSİT-MANYETİT KATALİZÖRLÜĞÜNDE ATIK YAĞLARDAN BİYODİZEL ÜRETİMİ

Burcu Gemici

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan ALAGÖZ

Petrol kaynaklarının rezervleri gün geçtikçe azalmaktadır. Ayrıca ham petrol fiyatlarının artması neticesinde alternatif yakıtlara yönelim artmıştır. Dizel motorlarda alternatif yakıt olarak en yaygın kullanılan biyodizeldir.

Bu araştırmada, transesterleşme reaksiyonu ile mermer atıklarından ve demir oksit nanoparçacıkları kullanılarak elde edilen katalizör varlığında metanol ile yağdan biyodizel üretimi amaçlanmıştır. Biyodizel üretimi boyunca metanol:yağ molar oranı, katalizördeki kalsiyum oksit:manyetit ($\text{CaO}:\text{Fe}_3\text{O}_4$) oranı, katalizör miktarı ve reaksiyon süresi incelenmiştir. Çalışmalar sonunda en iyi biyodizel verimi 15:1 katalizördeki kalsiyum oksit:manyetit ($\text{CaO}:\text{Fe}_3\text{O}_4$) oranı, 15:1 metanol:yağ molar oranı, %2 katalizör miktarı ve 5 saat reaksiyon süresi koşullarında elde edilmiştir.

Biyodizel üretiminde kullanılmak üzere mermer atıklarından heterojen katalizör elde edilmiştir. Bunun için, mermer atıkları 950°C 'de kalsine edilmiştir. Elde edilen CaO derişik HNO_3 ile tepkimeye sokularak sulu kalsiyum nitrat elde edilmiştir. Oluşan ürünün suyu tamamen uzaklaştırılarak susuz $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 'a dönüştürülmüştür. Katalizöre manyetik özellik kazandırmak için manyetit (Fe_3O_4) sentezlenmiştir. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ve manyetit uygun şartlarda birleştirilerek kalsiyum oksit-manyetit katalizör eldesi

tamamlanmıştır. Katalizörün karakterizasyonu XRD, SEM ve SEM-EDX yöntemleri kullanılarak yapılmıştır.

Araştırma sonucunda elde edilen biyodizelin ısı değeri tayini ve GC-MS analizi yapılmıştır. Yapılan analizlerin sonucu petrol kaynaklı dizel yakıt ile değerleri karşılaştırılmıştır. Yağdan elde edilen biyodizelin hem çevreye hemde dizel yakıtı iyi bir katkı sağlayacağı öngörülmüştür.

2019, xi + 54 sayfa

Anahtar Kelimeler: Biyodizel, Atık Yağ, Manyetit, CaO, Mermer Atığı

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

PRODUCTION OF BIODIESEL FROM WASTE OILS CATALYZED BY CALCIUM OXIDE-MAGNETITE

Burcu GEMİCİ

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Oğuzhan ALAGÖZ

The reserves of oil resources have been dramatically decreased. Due to increase the price of crude oil, it has been increased the tendency towards alternative fuels. Biodiesel is the most common used alternative fuel in diesel engines.

In this research, it has been aimed the production of biodiesel from oil by methanol and catalyst derived from marble waste by transesterification reaction and iron oxide nanoparticles. Inasmuch as biodiesel production it has been performed oil in terms of the rates of methanol molar, catalyst, the amount of catalyst and activity time. As a result of the research, the best yield of biodiesel has been obtained under the condition with the rate of catalyst as 1:15 (CaO: magnetite rate); the rate of oil by methanol molar as 1:15, the amount of catalyst as %2 in 5 hours reaction time.

In order to using in the production of biodiesel composition, Heterogeneous catalyst has been extracted from marble waste. Then, marble waste have been calcined at 950 ° C. By the reaction of CaO with concentrated HNO₃, aqueous calcium nitrate has been procured. The current substance has been dehydrated to anhydrous Ca(NO₃)₂. In order to raise the magnetic property to catalyst, Magnetite (Fe₃O₄) has been synthesized. Under the suitable conditions, the yield of catalyst of calcium oxide-magnetite has been extracted by the component of Ca(NO₃)₂ with magnetite. The characterization of the catalyst has been set up with using the methods of XRD, SEM and SEM-EDX.

As a result of the research, biodiesel has been analyzed with thermal value determination and GC-MS analysis. The result of structured analysis has been compared with the values of diesel derived from the petroleum. This research has been anticipated that the biodiesel derived from oil could make a major contribution to both the environment and diesel fuel.

2019, xi + 54 pages

Keywords: Biodiesel, Waste Oil, Magnetite, CaO, Marble Waste



TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı tez danışmanım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Oğuzhan ALAGÖZ, araştırma ve yazım süresince yardımlarını esirgemeyen Sayın Arş. Grv. Dr. Nazan YILMAZ'a, her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm hocalarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına 18.FEN.BİL.42 nolu proje ile destek verdiği için Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Kordinasyon Birimi'ne teşekkür ederim.

Ayrıca tüm eğitim hayatım boyunca her zaman desteklerini esirgemeyen annem Zehra DARI, babam İbrahim DARI, kardeşim Emine Burçin DARI ve biricik eşim Mustafa GEMİCİ'ye çok teşekkür ederim.

Burcu GEMİCİ

AFYONKARAHİSAR, 2019

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
RESİMLER DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	3
2.1 Enerji	3
2.2 Biyodizel	4
2.2.1 Biyodizelin Tanımı	4
2.2.2 Biyodizelin Tarihsel Gelişimi	4
2.3 Biyodizelin Üretimi.....	5
2.3.1 Seyreltme (İnceltme) Yöntemi.....	6
2.3.2 Mikroemülsiyon Yöntemi	7
2.3.3 Piroлиз Yöntemi.....	7
2.3.4 Transesterleşme Reaksiyonu Yöntemi.....	7
2.3.4.1 Transesterleşme Reaksiyonunu Etkileyen Faktörler	8
2.3.5 Biyodizel Üretiminde Kullanılan Katalizörler.....	9
2.3.5.1 Homojen Katalizörler	11
2.3.5.2 Heterojen Katalizörler	12
2.3.5.3 Biyolojik (Enzim) Katalizörler.....	13
2.3.6 Kalsiyum oksit-Manyetit Heterojen Katalizörü.....	13
2.3.6.1 Atık Mermer Tozu	13
2.3.6.2 Manyetit.....	14
2.3.7 Biyodizel Üretiminde Kullanılan Alkoller	14
2.4 Biyodizel Üretiminde Kullanılan Yağlar	15
2.4.1 Bitkisel Yağlar	15
2.4.2 Hayvansal Yağlar.....	15
2.4.3 Atık Yağlar	16

2.5 Biyodizelin Avantajları ve Dezavantajları	16
2.6 Dünyada ve Türkiye’de Biyodizel	18
2.7 Literatür Taraması	20
3. MATERYAL ve METOT	23
3.1 Materyal	23
3.1.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	23
3.2 Metot	24
3.2.1 Manyetit Eldesi	24
3.2.2 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ Eldesi	25
3.2.3 Manyetit-Kalsiyum Katalizörün Eldesi	25
3.2.4 Biyodizel Eldesi	27
4. BULGULAR	29
4.1 Manyetit, Kalsiyum Oksit ve Kalsiyum Oksit:Manyetit Heterojen Katalizörünün SEM Analizi Sonuçları.....	29
4.2 Kalsiyum Oksit, Manyetit ve Kalsiyum Oksit: Manyetit Heterojen Katalizörünün XRD Analizi Sonuçları	31
4.3 Farklı Parametrelerin Biyodizel Verimine Etkisinin İncelenmesi	32
4.3.1 Katalizördeki Kalsiyum oksit:Manyetit ($\text{CaO}:\text{Fe}_3\text{O}_4$) Oranı Etkisi	32
4.3.3 Katalizör Miktarının Etkisi	33
4.3.4 Reaksiyon Süresinin Etkisi	34
4.4 Katalizörün Tekrar Kullanılabilirliği	35
4.5 Farklı Hammaddelerin Biyodizel Verimine Etkisi.....	36
4.6 Üretilen Biyodizelin GC-MS Analizi Sonuçları	36
4.7 Üretilen Biyodizelin Kalorimetrik Analizi.....	38
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	39
6. KAYNAKLAR.....	43
ÖZGEÇMİŞ.....	49

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

nm	Nanometre
H ₂ SO ₄	Sülfürik Asit
NaOH	Sodyum Hidroksit
KOH	Potasyum Hidroksit
HCl	Hidroklorik Asit
CaO	Kalsiyum Oksit
MgO	Magnezyum Oksit
Fe ₃ O ₄	Manyetit
HNO ₃	Nitrik Asit
Ca(OH) ₂	Kalsiyum Hidroksit
CaCO ₃	Kalsiyum Karbonat
Li	Lityum
K	Potasyum
K ₂ CO ₃	Potasyum Karbonat
NH ₄ OH	Amonyum Hidroksit
rpm	Dakikadaki Devir Sayısı
FeSO ₄	Demir (II) Sülfat
FeCl ₃	Demir (III) Klorür
FeCl ₂	Demir (II) Klorür
Ca(NO ₃) ₂	Kalsiyum Nitrat

Kısaltmalar

ASTM	Amerikan Test ve Malzeme Kurumu
BAPK	Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi
GC-MS	Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi
ODTÜ	Orta Doğu Teknik Üniversitesi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TUAM	Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi Laboratuvarı
XRD	X Işınları Difraktometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Transesterleşme reaksiyonu ile biyodizel üretimi.....	8
Şekil 3.1 Mermer atıklarının kalsinasyonu	25
Şekil 4.1 Sentezlenen manyetit SEM görüntüleri	30
Şekil 4.2 Sentezlenen CaO'ın SEM görüntüleri.....	30
Şekil 4.3 Sentezlenen katalizörün SEM görüntüleri	30
Şekil 4.4 CaO (a), Manyetit (b) ve sentezlenen katalizörün (c) XRD analizi.....	31
Şekil 4.5 Katalizördeki kalsiyum oksit:manyetit (CaO:Fe ₃ O ₄) oranının biyodizel verimine etkisi.....	32
Şekil 4.6 Metanol:yağ molar oranının biyodizel verimine etkisi	33
Şekil 4.7 Katalizör miktarının biyodizel verimine etkisi	34
Şekil 4.8 Reaksiyon süresinin biyodizel verimine etkisi.....	35
Şekil 4.9 Katalizörün tekrar kullanılabilirliğinin biyodizel verimine etkisi.....	36

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Kimyasal yöntemle biyodizel üretim metotları.....	6
Çizelge 2.2 Biyodizel üretiminde kullanılan farklı tipteki katalizörlerin avantajları ve dezavantajları.....	10
Çizelge 2.3 Bazı alkollerin özellikleri.....	14
Çizelge 2.4 Çeşitli bitkisel yağların ve dizelin yakıt özellikleri.....	15
Çizelge 2.5 Saf biyodizel (B100) ve %20 oranında (B20) biyodizel katkılı yakıtın karşılaştırılması.....	17
Çizelge 2.6 Amerika’da üretilen biyodizel miktarı	18
Çizelge 4.1 Üretilen biyodizelin GC-MS analizi sonucunda tespit edilen bileşikler.....	37

RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa
Resim 3.1 Elde edilen manyetitler	25
Resim 3.2 Katalizör sentezi (a) ve elde edilen katalizör (b)	27
Resim 3.3 Biyodizel sentez deney düzeneği	28
Resim 3.4 Elde edilen biyodizel.....	28



1. GİRİŞ

Günümüzde dünyadaki hızlı nüfus artışı, büyüyen endüstrileşme ve modernleşme enerjiye olan talebin artmasına neden olmaktadır. Türkiye gibi gelişmekte olan ülkeler enerji ihtiyaçlarını ham petrol ve doğal gaz gibi fosil yakıtlardan karşılamaktadır. Bu da enerji ithal eden ülkeler için ekonomide cari açığın artmasına neden olmaktadır. Bunun yanında enerji üretmek için fosil yakıtların yanması sonucu oluşan karbondioksit, kükürt dioksit ve azot oksitler gibi egzoz gazları atmosferde sera etkisine neden olmakta ve dünyada küresel ısınma meydana gelmektedir (Gebremariam and Marchetti 2017). Fosil yakıtların rezervlerindeki azalış ve çevreye verdikleri etkilerden dolayı yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi gün geçtikçe artmaya başlamıştır. Dünyanın enerji ihtiyacının yaklaşık %20'si yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilebilmektedir. Şu anda fosil kaynaklardan elde edilen enerji miktarı fazla olmasına rağmen gün geçtikçe kaynakların yenilenebilir olacağı öngörülmektedir (Karagöl ve Kavaz 2017).

Farklı yenilenebilir enerji kaynaklarından biyokütle, 2014 yılında dünyanın enerji ihtiyacının %10.3'ünü karşılamıştır (Demirbaş 2017). Biyoenerji biyokütlenin ya doğrudan kullanılmasıyla ya da belirli işlemlerden geçirilerek elde edilen enerjiye denilmektedir. Elde edilen yakıtlara da biyoyakıt denilmektedir. Katı, sıvı, gaz halinde bulunabilen biyoyakıtlar genellikle biyokimyasal/biyolojik ve termokimyasal reaksiyonlar sonucunda elde edilebilmektedir. Biyokütle kaynaklarından; etanol, metanol, biyodizel, Fischer-Tropsch dizeli gibi sıvı yakıtlar ve hidrojen ve metan gibi gaz yakıtlar olmak üzere farklı yakıtlar üretmek mümkündür (Korkut ve Bayramoğlu 2018).

Yenilenebilir enerji kaynaklarından olan biyokütleden elde edilen yakıtlar önemli bir enerji kaynağı potansiyeline sahiptir ve dünyanın şu anki enerji ihtiyacını karşılayabilme kapasitesi mevcuttur. Biyoyakıtlardan en önemli ve ileride petrol dizelinin yerini alacağı düşünülen yakıt ise biyodizeldir. Biyodizel verimli, %100 doğal, temiz ve alternatif yakıt olarak görülmektedir (Mansir *et al.* 2017)

Bu çalışmada, kullanılmış kııartma yağlarının, metanol varlığında, mermer atıkları kullanarak elde edilen manyetik katalizör ile biyodizele dönüştürölmesi araştırılmıştır. Katalizör olarak, Afyon bölgesindeki mermer işletmelerinin atıklarından elde edilen kalsiyum oksitin (CaO) yüzey alanı arttırılıp manyetit ile birleştirilerek manyetik katalizör olarak kullanılmıştır. Kullanılmış kııartma yağları ise Afyon Çevre lokantalardan ve evlerden sağlanmıştır. Böylelikle hem çevre ve sağlık açısından zararlı olan toz mermer atıkları değerlendirilmiş olup hem de çevreyi özellikle de sularda büyük kirlilik sağlayan kullanılmış kııartma yağları kullanarak atık geri kazanımı sağlanmıştır.



2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Enerji

Enerji insanoğlunun hayatında vazgeçilmez unsurlar arasında yerini almış durumdadır. Buna bağlı olarak yeterli düzeyde elde edilmesi ve elde edilirken çevresel etkiyi azaltmak için yapılması gerekenler, son zamanlarda dikkat edilmesi gereken bir sorun haline gelmiştir. Örneğin, Amerika gibi sanayileşmiş ülkelerde enerji üretimi genellikle petrol, kömür, doğal gaz gibi fosil kaynaklı yakıtlardan elde edilmektedir. Fakat enerjinin nasıl üretildiği ve çevreye ne gibi etkilerinin olduğu pek de göz önüne alınmamaktadır (Geller 2002). Enerji üretiminde kullanılan bu fosil yakıtların çevresel etkileri çok fazladır. Fosil yakıtları kullanırken ortaya çıkan karbondioksit gazının atmosfere yayılması ve birikmesi küresel ısınmaya neden olmaktadır. Küresel ısınma ise dünyada buzulların erimesine, iklim değişikliğine, deniz seviyelerinin yükselmesi ve bunun sonucunda verimli toprakların yok olmasını tetiklemektedir. Bu etkileri önlemek için ise fosil yakıtlarının kullanımının azaltılması ve Dünya'nın daha temiz yenilenebilir enerji yakıtlarına yönlendirilmesi gerekmektedir (Keleş ve Hamamcı 2002).

Dünya enerji senaryosuna bakıldığında, dünyada birincil enerji tüketiminin yaklaşık %85-90'ının fosil yakıtlardan tedarik edilmesinin 2030 yılına kadar devam edeceği ön görülmüştür (EIA 2005). Bundan dolayı dünya genelinde alternatif yakıt araştırmaları önemli destekler görmektedir. Başta Avrupa Ülkeleri olmak üzere birçok gelişmiş ülke bu konudaki çalışmalarını artırmış ve bu çalışmalar ile alınan sonuçlar umut vermektedir. Dizel motorlarda kullanılabilecek olan alternatif yakıtın; ekonomik, yenilenebilir, çevre dostu ve kolay elde edilebilir olması gibi özelliklere sahip olması gerekmektedir. Biyodizel ise bu gereksinimleri karşılayabilecek özelliklere sahip bir alternatif yakıt olarak görülmektedir (Uyar 2013).

2.2 Biyodizel

2.2.1 Biyodizelin Tanımı

Biyodizel, genellikle bitkisel yağların ayrıca kullanılmış atık kızartma yağlarının ve hayvansal yağların katalizör eşliğinde kısa zincirli bir alkol ile reaksiyonu sonucunda elde edilen yağ asidi metil/etil esterleri veya dizel motorlarında kullanılabilen alternatif bir biyoyakıt türüdür. Amerikan Test ve Malzeme Kurumu (ASTM), biyodizel yakıtını yenilenebilir bir bitkisel ya da hayvansal hammaddeden türetilen uzun zincirli yağ asitlerinin monoalkil esterleri olarak tanımlamıştır.

Biyodizel ismi ise ilk olarak 1992 yılında Amerika Ulusal Soy Diesel Geliştirme Kuruluşu tarafından aksedilmiştir (Ölçüm 2006).

2.2.2 Biyodizelin Tarihsel Gelişimi

Biyolojik yakıtların gelişim tarihinde teknolojik açıdan politik ve ekonomik etkenler ve değişiklikler önemli rol oynamaktadır. Alternatif dizel yakıt olarak görülen biyodizele artan ilgiye 1970’lerde yaşanan enerji krizi baş etken olmuştur. Aslında 1800’lü yıllarda bitkisel yağların transesterleştirme reaksiyonu gliserin elde etme amaçlı olarak kullanılmış ve yan ürün olarak ortaya çıkan metil veya etil esterler yani biyodizel çok dikkate alınmamıştır. Bitkisel yağların motor yakıtı olarak kullanılması bu yan ürünleri gündeme getirmiştir.

İlk olarak dizel motorunu bulan kişi Rudolf Diesel (1858-1913), 1900’de düzenlenen Paris’teki Dünya Sergisinde fıstık yağı ile çalıştırdığı dizel motorunu göz önüne çıkarmıştır. R. Diesel 1911’de *“Bitkisel yağların motor yakıtı olarak kullanımının ülkelerin tarımının gelişiminin ciddi bir katkısı olacağını”* belirtmiş ve 1912’de *“Bitkisel yağların motorlarda kullanımı günümüzde önemsiz görünebilir, ancak bitkisel yağlar zamanla petrol ve kömür katranı kadar önem kazanacak”* şeklinde biyodizelle ilgili düşüncelerini dile getirmiştir (Karahana 2009). Biyoyakıtların ilerleyen dönemlerde önemli olacağını sadece Rudolf Diesel değil Henry Ford’da belirtmiştir. 1908’de

otomobilleri tasarlarlarken etanol kullanımına uyumlu olmasını sağlamıştır. 1920'lere kadar motorlarda yakıt olarak direkt bitkisel yağların kullanılması devam etmiştir. Fakat petrol türevli yakıt olan dizelin uygun fiyatı, kolay ulaşılabilirliği ve devlet teşviklerinin olması nedeniyle dizelin tercih edilmesi biyodizelin popülaritesini azaltmıştır. II. Dünya Savaşı sırasında Almanya ve müttefiklerinin araçlarında biyoyakıtları kullanmalarına rağmen biyodizelin gelişimi hızlanmamıştır (Aksoy vd. 1990).

1970'lerde yaşanan iki ekonomik kriz, 1973 ve 1978 senelerinde gerçekleşen, tüketicilerin dizel araçlara yönelmesine ve hatta kullanıcıların kendi yakıtlarını biyodizel üreterek karşılamaya başlamasına neden olmuştur. Böylece yeniden biyodizel pazarı oluşmaya başlamıştır (Öğüt ve Oğuz 2006).

2.3 Biyodizelin Üretimi

Bitkisel yağlardan yaklaşık olarak dizel yakıtı özelliklerine sahip ve performansında yakıt elde etmek için bu zamana kadar sayısız çalışmalar yapılmıştır. Bitkisel yağların enerji içerikleri, fosil kökenli dizel yakıtları ile hemen hemen benzerdir. Fakat petrolden gelen dizel yakıtına göre 10-20 kat daha fazla yüksek viskoziteden dolayı enjektörlerde tıkanma, yağlanma yağı problemleri ve motor ömründe kısaltmalar gibi birçok olumsuzluklara neden olmaktadır. Bitkisel yağların direkt püskürtmeli dizel motorlarında doğrudan uzun süre kullanılmaları imkansız olup, yalnız rafine yağların ön yanma odalı dizel motorlarında bazı kısıtlamalar ile değerlendirilebilmesi mümkün olabilmektedir (Karaosmanoğlu ve Aksoy 1994).

Yağların direkt motor yakıtı olabilmesi için bir takım işlemlere tabi tutulması veya motorlarda bir takım modifikasyonların yapılması gerekmektedir. Yağların yakıt olarak kullanılması çalışmaları ise genellikle viskozitenin iyileştirmesi üzerinedir (Ulusoy ve Alibaş 2002).

Viskozite sıkıntısının giderilebilmesi için ilk olarak viskozite kimyasal ve ısıl işlemler uygulayarak düşürülebilir. Isıl işlemde, ön ısıtma yaparak yağların yakıt olarak kullanılması amaçlanmaktadır. Fakat bu durum motorlarda bazı sorunlara sebebiyet

vermektedir. Bundan dolayı yağların yakıt olarak kullanılması için kimyasal yöntemler daha çok tercih edilmektedir. Kimyasal yöntemler Çizelge 2.1’de görüldüğü gibi dört başlık altında incelenmektedir. Bunlar seyreltme (inceltme), mikroemülsiyon, piroliz ve transesterleşme reaksiyonudur. Bunlardan en çok tercih edileni transesterleşme reaksiyonudur (Aksoy 2010).

Çizelge 2.1 Kimyasal yöntemle biyodizel üretim metotları (Leung *et al.*2010).

Yöntem	Tanım	Avantajı	Dezavantajı
Seyreltme (İnceltme)	Biyodizel, dizel yakıt veya bir başka çözeltiyle inceltir.	Yenilenebilir, doğal ve kullanıma hazır sıvıdır.	Viskozitesi yüksek, uçuculuk düşük ve doymamış hidrokarbon zincirleri vardır.
Mikroemülsiyon	Normal şartlarda birbiriyle karışmayan iki sıvıyla iyonik veya iyonik olmayan organik karışımların bir araya gelmesiyle meydana gelir.	Yanma esnasında daha iyi spreylemeye, düşük viskoziteye sahiptir.	Setan sayısının ve enerjinin düşüklüğüdür.
Piroliz	Yüksek sıcaklıkta moleküllerin daha düşük moleküllü bileşikler haline getirme işlemidir.	Benzin ve dizele kimyasal benzerlik bakımından yaklaşıp.	Enerji tüketimi yüksek olduğu için maliyet yüksektir.
Transesterleşme Reaksiyonu	Yağların alkol ile katalizör eşliğinde metil ester ve gliserole dönüşmesi işlemidir.	Yenilenebilir, yüksek setan sayısı, düşük emisyon, yüksek yanma verimi mevcuttur.	Oluşan üründen suyu ve gliserolü ayırma güçlüğü mevcuttur.

2.3.1 Seyreltme (İnceltme) Yöntemi

Bitkisel veya atık yağların belli oranlarda dizel yakıtla veya bir başka çözücü ile karıştırılarak seyreltilmesi veya inceltilmesi işlemidir. Genellikle bu işlem için dizel yakıtı kullanılmaktadır böylece yağın viskozitesi azalmış olur. Seyreltme veya inceltme yöntemiyle elde edilen yakıtın maliyeti dizel yakıtların maliyetinden daha azdır. Bu yöntemde kullanılan yağlar genellikle; atık yağlar ile yer fıstığı, ayçiçeği, kolza vb. bitkisel yağlardır (Srivastava and Prasad 2000).

2.3.2 Mikroemülsiyon Yöntemi

Mikroemülsiyon, 1-150 nm boyutlarında, birbiri ile karışmayan iki sıvı ile iyonik veya iyonik olmayan organik karışımların kendiliğinden olan dengeli kolloidal dağılımdır. Bu yöntem ile petrolden bağımsız alternatif bir yakıt elde etmek mümkün olabilmektedir. Bu yöntemde kullanılabilen organik maddeler alkollerdir. Genellikle alkol olarak metanol, etanol gibi kısa zincirli alkoller kullanılır (Aksoy 2010).

2.3.3 Piroliz Yöntemi

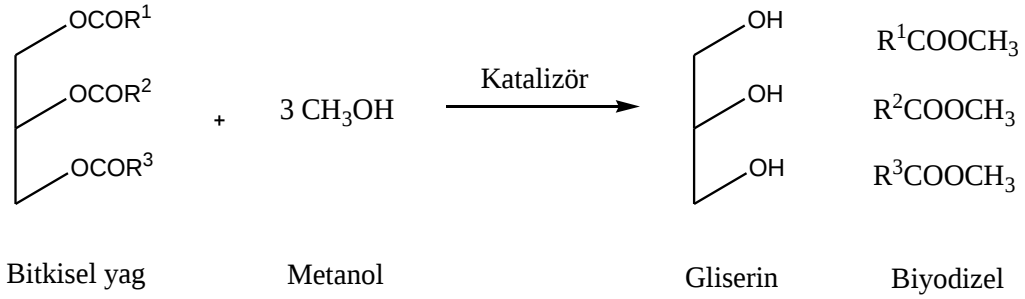
Piroliz yöntemi hava veya azot gazı varlığında yağların ısıtılma işlemi sonucunda parçalanması işlemidir. Piroliz ile elde edilen yakıt transesterifikasyonla elde edilen yakıttan daha ucuza mal edilebilir. Bunu ise düşük kaliteli hammadde kullanarak sağlamak mümkündür (Zhenyi *et al.* 2004).

Bitkisel yağların pirolizi iki şekilde gerçekleşir. Birincisinde bitkisel yağlar kapalı bir kapta ısıtılma etkisiyle parçalanır. İkicisinde ise, standart maddeler kullanılarak damıtma yöntemi ile bitkisel yağlar ısıtılma etkisiyle parçalanır. İkinci işlem sonucunda elde edilen yakıtın özellikleri birincisine nazaran dizel özelliklerine daha yakın olmaktadır (Srivastava and Prasad 2000).

2.3.4 Transesterleşme Reaksiyonu Yöntemi

Transesterleşme reaksiyonu bir trigliserit molekülünün bir kısa zincirli alkol ile bazik bir katalizör varlığında reaksiyona girerek gliserol ve yağ esterlerinin oluşmasıdır. Polar olması, en kısa zincirli alkol olması ve trigliseritlerle kolay reaksiyon vermesi nedeniyle metanol kullanımı diğer alkollere göre daha fazladır. Metanolün yanı sıra; etanol, izopropil alkol ve bütanol gibi alkollerde bu reaksiyonda kullanılabilir. Fakat bu alkollerin kullanılmasıyla reaksiyon şartlarında değişiklik ve biyodizel üretiminde zorlaşma olmaktadır (Shailendra *et al.* 2008).

Transesterleşme reaksiyonu ile biyodizel üretimi Şekil 2.1'deki gibidir:



Şekil 2.1 Transesterleşme reaksiyonu ile biyodizel üretimi (Alptekin ve Çanakçı 2006).

Transesterleşme reaksiyonu yönteminin seçilmesindeki başlıca sebepleri;

- Düşük basınç ve sıcaklıklarda gerçekleşebilmesi
- Minimum reaksiyon zamanında yüksek dönüşümler sağlanabilmesi
- Ara bileşenler olmadan direkt biyodizel üretilmesi
- Zehirli hiçbir maddeye üretim aşamasında ihtiyaç duyulmamasıdır (Ulusoy ve Alibaş 2002)

2.3.4.1 Transesterleşme Reaksiyonunu Etkileyen Faktörler

Transesterleşme reaksiyonu ile biyodizel üretimini, kullanılan yağın serbest yağ asidi ve su içeriği, alkolün bitkisel yağ ile molar oranı, kullanılan alkolün kimyasal yapısı, katalizör çeşidi, reaksiyon süresi, reaksiyonun sıcaklığı gibi parametreler etkilemektedir (Çaynak 2005).

Serbest yağ asidi ve su, atık yağların içerisinde yüksek oranda bulunduğu için transesterleşme reaksiyonu yönteminde genellikle olumsuz etki yaratmaktadır. Suyun varlığı serbest yağ asidi varlığından daha yüksek oranda olumsuz etkiye sahiptir. Yağda bulunan bu olumsuzluk, sabunlaşmayı arttırmakta ve katalizörün etkisini azaltmaktadır. Ayrıca atık yağları nötrleştirebilmek için ise yine katalizör kullanılması gerekmektedir. Bunlardan dolayı atık yağlardan transesterleşme reaksiyonu ile biyodizel eldesi için daha fazla süre daha fazla katalizör ilavesi ve daha fazla sıcaklık gereksinimi doğmuştur (Canakci ve Özsezen 2005).

Alkol ile bitkisel yağın molar oranının transesterleşme reaksiyonu ile biyodizel

eldesinin maliyetine etkisi olduğu gibi dönüşüm yüzdesine de etkisi büyüktür. Transesterleşme reaksiyonu yönteminde kullanılan alkol miktarı kullanılan bitkisel yağın molar olarak en az 3 katı olacak şekilde olmalıdır. Sitokiyometrik olarak bu miktarın fazlasının alınması uygulamaların daha sağlıklı olmasını sağlamaktadır.

Alkolün yapısındaki karbon sayısının 1-8 arasında olması tercih sebebidir. Bu da genellikle kısa zincirli alkollere yani metanol, etanol, propanol ve bütanollere yöneltir. Bu yöntemde kullanılan alkolün türünden ziyade seçim yapılırken fiyat ve performans dikkate alınır. Genellikle metanol tercih edilmesinin sebebi ise fiyatının düşük olmasıdır (Çaynak 2005).

Transesterleşme reaksiyonunda katalizörler homojen ve heterojen katalizörler olarak sınıflandırılabilir. Bunlardan sodyum hidroksit, sodyum metoksit, potasyum hidroksit, potasyum metoksit gibi alkali katalizörler diğerlerine göre daha etkilidir (Meher *et al.* 2006). Eğer serbest yağ asidi ve su oranı yüksek olan yağ kullanılırsa ön aşamada asit katalizör kullanılarak bir nötrleştirme işlemi yapılır. Daha sonra alkali katalizör kullanılarak esterleşme işlemi tamamlanır (Tomasevic and Marinkovic 2003).

Reaksiyonun süresi kullanılan katalizöre göre değişmektedir. Alkali katalizör kullanılması durumunda süre genellikle 1 saat civarında iken asit katalizörlerde ise süre daha fazla olmalıdır. Reaksiyon sıcaklığı ise verim ve reaksiyon hızı üzerinde etkisi olan bir parametredir. Kullanılan yağa ve alkolün kaynama noktasına göre değişiklik göstermektedir (Zhang *et al.* 2003).

2.3.5 Biyodizel Üretiminde Kullanılan Katalizörler

Kimyasal bir reaksiyonun başlaması için gerekli aktivasyon enerjisini azaltan, kimyasal tepkimenin hızını artıran fakat tepkime sırasında tepkimeye girmeyen, tepkime sonunda herhangi bir değişikliğe uğramadan geri kazanılabilen ve genellikle fiziksel yapısı değiştiği halde kimyasal yapısında herhangi bir değişiklik olmayan maddelere katalizör denir (Servan 2011).

Transesterleşme veya esterleşme reaksiyonları katalizörle veya katalizör olmadan

gerçekleştirilebilir. Genellikle alkol ile trigliserid reaksiyonları tek bir fazda gerçekleşmezler. Bu da reaksiyonun yavaş ilerlemesine neden olur. Bu reaksiyonlardaki katalizör ilavesiyle reaksiyon hızlanması ve reaktiflerin yüzeylerinin genişlemesiyle de verimin artması sağlanır. Katalizör kullanılmaması durumunda ise reaksiyon hızı yavaş ve biyodizel verimi düşük olur (Park and Kim 2010). Biyodizel üretiminde kullanılan katalizörler homojen, heterojen ve biyolojik (enzim) katalizörler olmak üzere üç genel başlığa ayrılabilir. Çizelge 2.2’de bunlardan homojen ve heterojen katalizörlerin avantaj ve dezavantajları verilmiştir.

Çizelge 2.2 Biyodizel üretiminde kullanılan farklı tipteki katalizörlerin avantajları ve dezavantajları (Saifuddin *et al.* 2015).

Katalizör Türü	Avantajları	Dezavantajları
Homojen Katalizörler	Baz – Reaksiyon oluşumu çok hızlıdır. – Reaksiyon, hafif reaksiyon koşullarında gerçekleşebilir. – NaOH ve KOH gibi katalizörler nispeten ucuz ve yaygın olarak bulunur.	– Yağlardaki serbest yağ asidi içeriğine karşı duyarlıdır. – Serbest yağ asidi biyodizel üretiminde kullanılacak olan yağda %2’den fazla ise sabun oluşur. – Sabunlaşmadan dolayı verim azalır. – Yıkama esnasında kullanılan sudan dolayı yüksek miktarda atık su oluşur.
Heterojen Katalizörler	Baz – Asit katalizörlü reaksiyona göre nispeten hızlıdır. – Reaksiyon, hafif reaksiyon koşullarında gerçekleşebilir. – Reaksiyondan sonra katalizör kolayca ayrılabilir. – Katalizörün tekrar kullanılması mevcuttur.	– Serbest yağ içeriklerine karşı duyarlıdır. – Serbest yağ asidi biyodizel üretiminde kullanılacak olan yağda %2’den fazla ise sabun oluşur. – Çevredeki havaya maruz kaldığında katalizör zehirlenmesine neden olur. – Sabunlaşmadan dolayı verim azalır. – Katalizör aktif yüzeylerinin yıkanması ise ürün kirlenmesine yol açabilir.

Çizelge 2.2 (Devam) Biyodizel üretiminde kullanılan farklı tipteki katalizörlerin avantajları ve dezavantajları (Saifuddin *et al.* 2015).

Katalizör Türü	Avantajları	Dezavantajları
Homojen Katalizörler	Asit – Serbest yağ asidine ve yağdaki su içeriğine karşı duyarsızdır. – Daha ucuz hammaddeler için tercih edilir. – Eş zamanlı esterleşme ve transesterleşme işlemi verir. – Reaksiyon, hafif reaksiyon koşullarında gerçekleşebilir.	– Reaksiyon hızı çok yavaştır. – H_2SO_4 gibi aşındırıcı etkiye sahip olanları reaktör ve boru hatlarında korozyona neden olur. – Katalizörün ayrılması zordur.
Heterojen Katalizörler	Asit – Serbest yağ asidine ve yağdaki su içeriğine karşı duyarsızdır. – Daha ucuz hammaddeler için tercih edilir. – Eş zamanlı esterleşme ve transesterleşme işlemi verir. – Reaksiyondan sonra katalizör kolayca ayrılabilir. – Katalizörün tekrar kullanılması mevcuttur.	– Karmaşık katalizör sentezinden dolayı maliyet yüksektir. – Uzun reaksiyon süresi, yüksek reaksiyon sıcaklığı, alkol oranının yüksekliği gereklidir. – Enerji yüksek olmalıdır. – Katalizör aktif yüzeylerinin yıkanması ise ürün kirlenmesine yol açabilir.

2.3.5.1 Homojen Katalizörler

Katalizörlerin kullanım kolaylığından dolayı biyodizel üretiminde genellikle tercih edilen katalizör grubudur. Homojen katalizörlerin hem asidik hem de bazik türleri mevcuttur. Bunlara örnek H_2SO_4 , NaOH, KOH gibi gösterilebilir.

Homojen asidik katalizörler, atık yağlardan biyodizel elde etmek istenildiğinde yağın içinde serbest yağ asitlerinin bulunmasından dolayı tercih edilir. Serbest yağ asitleri bazik katalizör ile reaksiyon esnasında tepkimeye girerek sabun oluşumuna neden olmaktadır. Oluşan bu sabun metil ester ve gliserinin ayrılmasında sorun oluşturmaktadır. Bu sorunların oluşumu biyodizel üretiminde büyük sorun yaratmaktadır. En çok kullanılan homojen asidik katalizörler ise H_2SO_4 ve HCl'dir. Transesterleşme reaksiyonunda homojen asidik katalizörlerin fazla popüler olmamasının sebebi homojen bazik katalizörler kadar hızlı olamamalarıdır. Reaksiyonu

hızlandırabilmek için aşırı miktarda metanol kullanımına ihtiyaç duyulur. Bu da üretim maliyetini arttırmaktadır (Mobasherpour *et al.* 2007).

Homojen bazik katalizörler ise biyodizel üretiminde en çok tercih edilenlerdir. Bunlardan en çok kullanılanları; KOH, NaOH, sodyum metoksit ve potasyum metoksitdir. Bu katalizörlerin çok tercih edilme nedenleri normal şartlar altında düşük sıcaklıkta ve kısa sürede verimli bir şekilde transesterleşme reaksiyonunun gerçekleşebilmesidir (Mobasherpour *et al.* 2007). Bu tip katalizörler kullanıldığı zaman dikkat edilmesi gereken hususlar ise kullanılacak olan yağ içeriğindeki mevcut serbest yağ asidi ve ortamda bulunan su miktarıdır (Servan 2011).

2.3.5.2 Heterojen Katalizörler

Biyodizel üretiminde kullanılan heterojen katalizörler sıvı reaksiyon ortamında katı halinde bulunur. Endüstriyel biyodizel üretiminde kullanılan homojen katalizörlerin bir takım olumsuzlukları nedeniyle heterojen katalizörlerin gelişimi son zamanlarda hızlanmıştır. Bu olumsuzlukların başında homojen katalizörleri biyodizelden ayırma işlemleri gelmektedir. Ayırma işlemleri ise ek maliyete sebep olmaktadır. Bunun yanında yıkama işlemi için de fazla miktarda su kullanımından dolayı atık su oluşumu artmaktadır. Heterojen katalizör kullanımıyla yıkama işlemleri ortadan kalkar ve kolay toplanması, ayrılmasından dolayı katalizörü yeniden kullanabilme avantajları ortaya çıkar. Heterojen katalizörün kullanıldığı reaksiyonlarda daha uzun süre gerekmesine rağmen enerji tüketimi daha az olduğu için daha ekonomiktir. Ayrıca daha az toksitlenmeye ve korozyona neden olur (Meher *et al.* 2013).

Heterojen katalizör kullanılan reaksiyonlarda bazik karakterlileri asidiklere göre genellikle daha etkilidirler. En çok kullanılan heterojen bazik katalizörler zeolitler, toprak alkali metal oksitler ve hidrotalsitlerdir (Abbaszaadeh *et al.* 2012). İkinci grup metal oksitlerinden CaO ve MgO kolay bulunması, ucuz olması ve aktivasyonları nispeten daha yüksek olmasından dolayı en çok kullanılan heterojen katalizörlerdir. CaO reaksiyon ortamına kolay karışabildiği için ayrımında su ile yıkanır, buda bir dezavantajdır. CaO katı heterojen bazik bir katalizör olarak yaygın olarak kullanılır.

Bunun nedeni ise uzun ömürlü olması, daha yüksek aktivasyona sahip olması, metanolde daha düşük çözünürlüğün bulunması ve ılımlı reaksiyon koşullarında çalışılabilmesi gibi avantajlara sahiptir. Fakat reaksiyon hızı biyodizel üretiminde yavaş kalmaktadır (Liu *et al.* 2008).

Homojen asidik katalizörler kullanılarak elde edilen biyodizelin saflaştırma ve ayırma işlemleri maliyetli olduğu için heterojen asidik katalizörlere yönelmeler gün geçtikçe artmaktadır. Serbest yağ asidine karşı dayanıklı olması, yıkama işlemine ihtiyaç duyulmaması, ayırma işleminin kolaylığı, tekrar kullanılabilirliği gibi avantajları vardır. Reaksiyon hızının düşüklüğü gibi dezavantajından dolayı araştırmalarda pek göz önünde bulundurulmamıştır. Genellikle kullanılan heterojen asidik katalizörler; tungsten oksit (WO_3), sülfonatlı zirkonya (SZ) ve Nafion reçinesidir (Talha and Sulaiman 2016).

2.3.5.3 Biyolojik (Enzim) Katalizörler

Enzim katalizörler genellikle yağları yağ asidine parçalayan lipaz enzimi olarak kullanılmaktadır. Lipazların kullanımıyla yüksek dönüşüm sağlanır ve katalizörün elde edilen üründen ayrımı kolaydır. Ancak yağ molekülünün hacmi büyük olduğundan dolayı ilk aktivasyon biraz uzun sürmektedir. Katalizör olarak kullanılan bu enzimler tekdüze, düzgün halde bulunmaması ve doğal katalizörlere göre maliyetinin daha fazla olması endüstriyel proseslerde tercih edilmeme sebeplerindendir (Marchetti *et al.* 2007).

2.3.6 Kalsiyum oksit-Manyetit Heterojen Katalizörü

2.3.6.1 Atık Mermer Tozu

Mermer doğadan bloklar halinde çıkarılmaktadır. Çıkarıldığı yerde sayalama makineleri ile ölçülendirilmesi yapılan mermer bloklar, mermer kesme ve işleme tesislerinde işlenerek kullanılacağı yere göre plaka, yer karosu, fayans gibi şekiller verilmektedir. Mermerden şekil verme, kesme ve işleme sırasında fabrikalarda ortaya çıkan atıklar, üretimde istenmeyen sonuçlar doğurmaktadır. Bu da üretim kayıplarına neden

olmaktadır. Bu gibi süreçlerde oluşan atıkların geri kazanımı için dünyada birçok alanda örneğin çimento, cam, yapı malzemeleri yapımları gibi kullanımına yönelik çalışmalar mevcuttur. Fakat ülkemizde bu çalışmalar sınırlı kalmıştır (Alyamaç ve İnce 2007).

2.3.6.2 Manyetit

Manyetit (Fe_3O_4) doğada kübik kristal yapısında bulunur. Kristal biçimi çoğunlukla oktahedral kristalli; masif ve taneseli şeklindedir. Rengi demir siyahı, grimsi siyah şeklinde tarif edilir. Ayrıcı özelliği olarak kuvvetli manyetiklik (mıknatıs) özelliği, rengi ve çizgi rengi ile ayrılır. Doğada bulunuşu, sülfür yataklarında, metamorfik kayalarda, pegmatitlerde ve değişik magmatik kayalarda bulunabilen bir demir mineralidir. Kontakt ve rejyonal metamorfik kayalarla, yüksek sıcaklıklı hidrotermal damarlarda sıkça görülür (İnt. kyn. 1).

2.3.7 Biyodizel Üretiminde Kullanılan Alkoller

Bitkisel yağların biyodizel dönüşürülmesinde genellikle düz zincir yapıli alkoller kullanılmaktadır. Bunlar da genel olarak metanol ve etanoldür. Fakat bunların yanında 2-propanol gibi dallanmış zincir yapısına sahip alkollerle de reaksiyon incelenmiştir. Farklı fiziksel ve kimyasal özelliklerin reaksiyona etkisinin de farklı olacağı için, biyodizel dönüşüm yüzdesi değişecek aynı zamanda yakıtın özellikleri de farklılaşacaktır. Genellikle yakıtın donma ve kristalleşme noktalarını düşürmek için donma noktası düşük dallanmış yapıya sahip alkoller kullanılmaya başlanmıştır (Canakci 2001). Çizelge 2.3’de bazı alkollerin özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.3 Bazı alkollerin özellikleri (Canakci 2001).

Alkol Türü	Formül	Kaynama Noktası(°C)	Erime Noktası (°C)	Parlama Noktası (°C)	Yoğunluk (g/ml) (20°C’de)
Metanol	CH_3OH	65	-98	12	0.791
2-Propanol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	108	-88	35	0.787
1-Bütanol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	118	-89	27	0.811
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	78	-117	17	0.791

2.4 Biyodizel Üretiminde Kullanılan Yağlar

2.4.1 Bitkisel Yağlar

Bitkisel yağların dizel motorlarda yakıt olarak kullanılabilmesi için en büyük engel viskozitesinin motorinden 10-20 kat fazla olmasıdır. Bu viskozitenin yüksekliği; motorun enjektörlerinde tıkanma, soğuk havalarda motorun çalıştırılmasında sorun ve motorun ömründe kısalma gibi olumsuzluklara neden olmaktadır. Yerli bitkisel yağların kullanılmasına sadece klasik dizel motorlarında belirli ölçülerde imkan sağlanır. Sadece bitkisel yağlar ile beraber kullanılmak üzere yeniden yapılandırılan özel tasarım motorlar sorun yaratmadan uzun sürelerde kullanım imkanı sağlamaktadır (Bart *et al.* 2010). Çizelge 2.4’de bazı bitkisel yağların ile dizel yakıtının özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.4 Çeşitli bitkisel yağların ve dizelin yakıt özellikleri (Bart *et al.* 2010).

Yağ Cinsi	Kinematik Viskozite (310.8 K için) (mm ² /s)	Setan Sayısı	Isıl Değeri (MJ/kg)	Bulutlanma Noktası (K)	Akma Noktası (K)	Alevlenme Noktası (K)
Mısır	34.9	37.6	39.5	271.9	233.0	550
Pamuk	33.5	41.8	39.5	274.7	258.0	507
Keten Tohumu	27.2	34.6	39.3	274.7	258.0	514
Palm	39.6	42.0	-	274.7	-	540
Fıstık	39.6	41.8	39.8	304.0	266.3	544
Kolza	37.0	37.6	39.7	285.8	241.3	519
Soya	32.6	37.9	39.6	269.1	260.8	527
Ayçiçeği	33.9	37.1	39.6	269.1	258.0	547
Dizel	2.7	47.0	45.3	258.0	240.0	325

2.4.2 Hayvansal Yağlar

Hayvansal yağlar ve balık yağları, et ambalajlama ve balıkçılık sanayisinin yan ürünleri olup, düşük fiyatlı olmaları dolayısıyla biyodizel üretimi için umut vermektedir. Fakat günümüzde hayvansal yağ kaynakları sınırlıdır. Bugüne kadar 1500 civarında kara ve deniz hayvanın yağı inceleme altına alınmıştır. Bunlardan başlıcaları koyun ve sığır gibi

hayvanlardan elde edilen hayvan iç yağları, çeşitli balık türleri ve balina gibi deniz hayvanlarından elde edilen yağlar ve koyun, inek gibi kara hayvanlarının sütünden elde edilen tereyağlarıdır (Başoğlu 2012).

2.4.3 Atık Yağlar

Atık yağlar, ucuz olmaları ve kullanıp atılacak bir maddenin değerlendirilmesi için çevreye yararlarından dolayı biyodizel üretiminde tercih edilen hammaddeler arasındadır. Evde kullanılan kızartma yağları, restoran atıklarından elde edilen yağlar, yağ fabrikalarından çıkan atık yağlar biyodizel üretiminin hammaddesi olabilir. Bu cins yağların safsızlıkları ve su içeriği yüksektir. Bu yağların hammadde olarak kullanılması durumunda elde edilen biyodizelin viskozitesi, karbon kalıntıları ve soğuk akış özellikleri saf yağlardan elde edilen biyodizele göre biraz daha yüksektir (İnt. Kyn. 2).

2.5 Biyodizelin Avantajları ve Dezavantajları

Dünya, petrol kaynaklarının azalmasından, nüfus popülasyonunun artmasından, hızlı endüstrileşme ve modernleşme gibi nedenlerden dolayı alternatif enerji kaynaklarına yönelmektedir. Dizel motorlarında kullanılmak üzere petrol türevi dizel yakıtı en yakın olarak görülen biyodizel yakıt son zamanlarda popüler olmuştur. Alternatif yakıt olarak düşünülen biyodizelin avantajları ve dezavantajları mevcuttur.

Biyodizelin avantajları şöyle sıralanabilir:

- İlk olarak alternatif bir enerji kaynağıdır.
- Çevreye karşı etkisi en az olan yakıtlardandır. Sera gazlarının sebep olduğu kirliliği azaltır.
- Biyolojik olarak ayrışabilmesinden dolayı toksik değildir. Doğada biyodizel suya bırakıldığı zaman 28 günde %95'i bozulurken, petrol türevli dizel yakıtın sadece %40 civarında bir bozunmaya neden olmaktadır (int. kyk. 3).
- Orta uzunlukta C_{16} - C_{18} yağ asidi içeren metil ester tipi bir yakıttır ve yapısında bulunan oksijenden dolayı petrol kökenli dizel yakıtlardan ayrılmaktadır (Servan 2011).

- Ülkelerin petrol bağımlılığını azaltır.
- Hayvansal, bitkisel ve atık yağlardan üretilmektedir.
- Kanserojen madde ve kükürt içermemektedir. Ayrıca petrol türevli dizel yakıtın neden olduğu kanserojen etkileri %95'e kadar azaltabilmektedir.
- Mevcut dizel motorlara herhangi bir modifikasyon yapılmadan petrol kaynaklı dizel yakıtla karıştırılıp veya saf halde kullanılabilir.
- Biyodizel taşıması ve depolaması güvenli bir yakıttır. Alevlenme noktası yüksektir (146°C).
- Elde edilen hammaddesinden kaynaklı motorun yağlanması sağlayarak daha rahat hareket etmesini sağlamış olur.
- Motor içerisinde kalan tortulara bir çözücü gibi davranıp tıkanmayı önler.
- Tarımın gelişmesine yardımcı olur.
- Çizelge 2.5'de verildiği gibi biyodizel farklı oranlarda karışım yapılarak kullanılabilir.
- Isıtma sistemleri, jeneratörlerde, kara ve deniz taşımacılığında kullanılabilme özelliğine sahiptir (Tezer 2007).

Çizelge 2.5 Saf biyodizel (B100) ve %20 oranında (B20) biyodizel katkılı yakıtın karşılaştırılması (Tezer 2007).

Emisyon Tipi	B100	B20
Toplam yanmamış hidrokarbonlar	-20%	-67%
CO	-12%	-48%
CO ₂	-16%	-79%
Partiküler madde	-12%	-47%
NO _x	2%	10%
SO _x	-20%	-100%
Çok halkalı aromatik hidrokarbonlar	-13%	-80%
Nitratlı çok halkalı aromatik hidrokarbonlar	-50%	-90%

Biyodizelin dezavantajları ise şu şekildedir:

- Üretim maliyetinin günümüzde yüksek olmasıdır.
- Petrol türevli dizel yakıtı ulaşılabilirlik gibi rahat ulaşılabilirlik mevcut değildir.
- Biyodizelin ısı değeri petrol türevli dizel yakıtı göre daha düşüktür. Bundan

dolayı motordaki yanma sonucunda bir miktar güç düşmesine neden olmaktadır.

- Günümüzde sadece -20°C 'ye kadar çalışabilen biyodizel üretimi gerçekleştirilebilmiştir.
- Biyodizelin NO_x emisyonları petrol türevli dizel yakıtlara göre biraz yüksektir. Fakat günümüzde bu sorun yanma sıcaklığının $1-3^{\circ}\text{C}$ düşürülmesi ile veya katalitik konvertör kullanılarak aşılabilmektedir (Monyem *et al.* 2001).

2.6 Dünyada ve Türkiye'de Biyodizel

Alternatif yakıt olarak düşünülen biyodizel ilk üretimi 1983 yılında Avusturya'da gerçekleştirildiği bilinmektedir. 1994 yılında ortaya çıkan petrol krizi alternatif yakıtlara ilgiyi artırmış ve bu konudaki çalışmalara ivme kazandırmıştır. 1994 yılında Mureck'de (Avusturya) ilk sanayi tesisinin kurulmasıyla başlayan bu süreç Hollanda, İngiltere gibi Avrupa ülkelerinin de biyodizele ilgilerini artırmıştır. 2000 yılındaki ham petrol fiyatlarındaki artış biyodizele olan yatırımlarında artmasına sebep olmuştur (Aybastier 2010).

Çizelge 2.6 Amerika'da üretilen biyodizel miktarı (İnt. Kyn. 4).

Ay/Yıl	Yıllık Üretim Kapasitesi (milyon galon)	Aylık B100 Üretimi (milyon galon)
Ocak/2018	2.549	126
Şubat/2018	2.550	128
Mart/2018	2.548	149
Nisan/2018	2.567	143
Mayıs/2018	2.511	151
Haziran/2018	2.506	159
Temmuz/2018	2.506	166
Ağustos/2018	2.506	172
Eylül/2018	2.506	164
Ekim/2018	2.511	171
Kasım/2018	2.496	160
Aralık/2018	2.501	168
Ocak/2019	2.548	144
Şubat/2019	2.547	131

2025 yılında toplam enerji tüketiminin %25'ini 25x25 sloganıyla yenilenebilir enerjiden sağlamayı planlayan Amerika, biyodizel konusunda da kendi ulusal sistemini kurmuş ve kendi standardını belirlemiştir (ASTM 6751). Bu standart Ek 3'de verilmiştir. Bu standardın yaygınlaştırılması, üreticilerin uygulanabilirliğe erişmesi için 10 yıllık bir süreç başlatılmıştır. Fakat yine kesin katı bir kuralla bu standardın uygulaması yoktur. Son dönemlerde Amerika'da üretilen biyodizel miktarı Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Malezya, dünyanın en büyük palmye yağı ihracatına ve petrol rezervlerine sahip bir ülkedir. Ülkenin etrafına biyodizel üretiminde kullanılmak üzere palmye ağaçlarının dikilmesi için vatandaşlarına kolaylıklar sağlanmış ve 73 adet şirkete de biyodizel üretimi için yatırım lisansı verilmiştir. Bu şekilde kendi yakıtına sahip olan Malezya enerji ve yakıt konusunda başka ülkelere bağlı kalmamaktadır.

Brezilya ise %80'lere varan biyoetanol üretimi ile büyük başarı gerçekleştirip bunu biyodizel için de geliştirmektedir. Ülkede soya yağından biyodizel üretimi geliştirilmekle beraber alternatif hammadde olarak palmye ağaçları dikimleri de yaptırılmıştır.

Hindistan'da ise Jatropha bitkisinden biyodizel üretimi üzerinde durulmakta, araştırmalar bu bitki üzerinde yapılmaktadır.

Çin kendi kaynakları için ulusal bir biyoyakıt politikası belirlemiş diğer ülkelerin etkilerine karşı kendilerini kapalı tutmuştur.

Avrupa ülkelerinden Almanya'da ise biyodizel 1500'den fazla istasyonda satılmakta olup dizelden daha ucuzdur. 1996 yılından itibaren piyasaya sürülen Volkswagen ve Audi motorlu araçların hepsinde ve Mercedes kamyonlarında biyodizel kullanılması tamamen serbest bırakılmıştır (Arslan 2015).

Fransa'da ise tüm dizel satışları biyodizel içermektedir. Yıllık üretim 400000 ton olup vergiden muaf %5 karıştırma ile piyasaya sürülmektedir. Avrupa'nın en büyük biyodizel üreticisi Diester Industry Fransa'da bulunup, yıllık üretimi yaklaşık 250000

ton/yıl' dır (Henard and Audran 2003).

Avrupa Birliği Komisyonu, dizel yakıt kullanımının azaltılmasını ve biyodizel üretiminin yaygınlaştırılmasını önermekte ve bu durumu desteklemektedir. Yapılan incelemeler sonucunda biyodizel üretim oranlarını 2020 yılında %20'ye ve 2030 yılında da %30'a arttırılması düşünülmektedir (İnt. Kyn. 5).

Türkiye'de ise Resmi Gazetede yayımlanan 25 Şubat 2011 tarih ve 27857 sayılı Bakanlar Kurulu Kararı ile Oto Biyodizel ve Yakıt Biyodizeline 0.91 TL/lt ÖTV uygulaması gelmiştir. Biyodizel üretiminde en büyük maliyeti hammaddeler oluşturmaktadır. Bu gelen ÖTV nedeniyle üreticilerin maliyeti kurtaramadığı için biyodizel üretiminin durma noktasına gelmesine neden olmuştur. Ülkemizde sadece bir firma tarafından 20000 tonluk üretim kapasitesi mevcuttur. Ülkemizde kullanılan biyodizelin yerli tarım ürünlerinden üretilmiş yağ asidi metil esteri içeriğinin en az %3 olması zorunludur (İnt. Kyn. 2).

2.7 Literatür Taraması

Granados ve arkadaşları aktive edilmiş kalsiyum oksitin kesikli bir reaktörde ayçiçek yağından biyodizel üretiminde katalizör etkisini incelemiştir. 13:1 metanol:yağ mol oranı, ağırlıkça %3 katalizör içeriği, 60°C'de ve 100 dakika reaksiyon süresi sonunda %94 dönüşüm sağlamışlardır (Granados *et al.* 2007).

Kouzu ve arkadaşları, soya yağından biyodizel üretmek için CaO, Ca(OH)₂ ve CaCO₃'ü katalizör olarak kullanmıştır. 1 saat reaksiyon süresi sonunda, CaO, Ca(OH)₂ ve CaCO₃ katalizörleri kullanılarak sırası ile %93, %12 ve %0 biyodizel verimi gözlemlenmiştir. Aynı çalışmada, CaO asit değeri 5.1 mg KOH/g olan kullanılmış atık yağların transesterleşmesinde katalizör olarak kullanılmış ve 2 saat reaksiyon süresi sonunda %99 verim elde etmişlerdir (Kouzu *et al.* 2008).

Kawashima ve arkadaşları, CaO'ın biyodizel üretiminde daha etkili olması için önden CaO'ı metanol ile aktive etmişlerdir. Bu çalışmada, aktivasyon ve transesterleşme

reaksiyon koşulları gözlemlenmiştir. En iyi aktivasyon koşulları, oda koşullarında 0.1 g CaO; 3.9 g metanol ve 1.5 saat olarak tespit etmişlerdir. Bu koşullarda aktive edilen CaO ile, kolza yağının transesterleşmesinde en yüksek verim, 60 °C de 3 saat reaksiyon süresi ile biyodizel üretim verimi %90 olmuştur. Fakat aktive edilmemiş katalizör kullanıldığında aynı koşullarda verim %5’de kalmıştır (Kawashima *et al.* 2009).

Veljković ve arkadaşları, CaO katalizörlüğünde ayçiçek yağından biyodizel üretimini denemişlerdir. Biyodizel üretiminden önce CaO katalizörünü çeşitli sıcaklıklarda (300-900°C arası) kalsinize ederek, kalsinasyon sıcaklığının biyodizel üretim verimi üzerine etkisini gözlemlemişlerdir. Kalsinasyon sıcaklığının artması ile biyodizel veriminin arttığını tespit etmişlerdir (Veljković *et al.* 2009).

Başka bir çalışmada, termal bozunma yöntemi ile yapılan nano CaO katalizörünün, CaCO₃’ın kalsinasyonu ile hazırlanan CaO’dan daha aktif olduğu tespit edilmiştir. Aynı çalışmada, nano CaO ile palm yağından %94 verim ile biyodizel üretimi yapılmıştır (Isahak *et al.* 2012).

Wu ve arkadaşları, zeolit üzerine desteklenmiş CaO katalizörünü sentezleyerek, bu katalizörle soya yağından biyodizel sentezini yapmışlardır. Sentezledikleri katalizörün aktivitesini saf CaO’in aktivitesi ile karşılaştırmışlar ve sentezledikleri katalizörün biyodizel sentezinde daha etkili olduğunu gözlemlemişlerdir (Wu *et al.* 2012).

Kesić ve arkadaşları 2016 yılında, çeşitli sıcaklıklarda aktive edilmiş CaO, Li/CaO, K/CaO, K₂CO₃/CaO, CaO/MgO, CaO/SBA-15, CaO/SiO₂ gibi birden fazla CaO’dan elde edilmiş heterojen katalizörler ile çeşitli sıcaklıklarda, çeşitli yağlarla ve değişken reaksiyon sürelerinde biyodizel üretimi denemişlerdir. Elde edilen veriler doğrultusunda CaO’in biyodizel üretiminde çok verimli bir katalizör olduğunu, düşük sıcaklıklarda aktive edilmiş CaO’in yüksek verimle biyodizel üretiminde kullanılabileceği tespit edilmiştir. Kalsiyum oksitin reaksiyon sonunda kolayca ayrılabilmesi, maliyetinin düşük olması umut verici katalizörler arasında olmasına neden olmuştur (Kesić *et al.* 2016).

Mortadha ve arkadaşları 2017 yılında, palm yağından nanomagnetik $\text{CaO-Fe}_3\text{O}_4$ katalizör eşliğinde 65°C sıcaklıkta 300 dakika ve %10 katalizör oranında transesterleşme reaksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen veriler doğrultusunda %69.7 biyodizel üretim verimine ulaşmışlardır (Mortadha *et al.* 2017).



3. MATERYAL ve METOT

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Yapılan deneylerde mutfak, restoran, yemekhane gibi yerlerden tedarik edilmiş atık bitkisel yağ kullanılmış olup Afyonkarahisar bölgesinden temin edilmiştir.

Deneylerde bitkisel yağ olarak da bitkisel ayçiçek yağı kullanılmıştır.

Deneylerde kullanılan metanol (CH_3OH) Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır.

Manyetit eldesinde kullanılan demir (II) klorür tetrahidrat ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ve demir (III) klorür heksahidrat ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) Merck Millipore'dan satın alınmıştır. Derişik amonyak (NH_3) ise Sigma-Aldrich'ten satın alınmıştır. Elde edilen manyetitin analizleri Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi Laboratuvarında (TUAM) yapılmıştır. XRD Shimadzu marka X-ışınları kırınımı cihazı ile SEM analizleri için Leo Marka taramalı elektron mikroskobu ile yaptırılmıştır.

Deneylerde kullanılan katalizör ise mermer atıklarından elde edilmiştir. Mermer atıkları 950°C 'de 3 saat kül fırınında kalsine edilerek CaO elde edilmiştir. Elde edilen CaO 'in derişik HNO_3 ile çözünmesi sağlanmıştır. Tamamen çözünmesi sağlandıktan sonra süzme işlemine tabi tutulmuştur. Süzme işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen süzüntüden suyu uzaklaştırmak için buharlaştırma işlemi yapılmıştır. Tamamen su uzaklaştırıldıktan sonra susuz $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ elde edilmiştir. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ saf suda çözündükten sonra manyetit eklenmiş ve çökelek oluşması NaOH kullanarak sağlanmıştır. Bu karışımdan elde edilen çökelek elektromıknatıs yardımıyla sudan ayrılmıştır. Suyu tamamen uzaklaştırmak için 80°C 'de etüvde bekletilmiştir. Daha sonra kül fırınında 550°C 'de 1 saat bekletilmiştir. Kalsiyum oksit-manyetit katalizörü elde edilmiştir. Elde edilen katalizörün analizleri Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi Laboratuvarında (TUAM) yapılmıştır. XRD Shimadzu marka X-

ışınları kırınımı cihazı ile SEM analizleri için Leo Marka taramalı elektron mikroskobu ile yaptırılmıştır.

Çalışma sonunda elde edilen biyodizelin kalorimetrik analizi Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM Laboratuvarındaki “Ika Werke” marka kalorimetre cihazı ile yaptırılmıştır. Yakıtın GC-MS analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi Petrol Araştırma Merkezi’nde yaptırılmıştır.

3.2 Metot

3.2.1 Manyetit Eldesi

Manyetit eldesinde tersine çöktürme yöntemi kullanılmıştır. Bunun için; 0.7M NH_4OH çözeltisinden 500 mL alınarak yarım saat N_2 gazında yaklaşık 120 rpm de karıştırılmıştır. Karıştırma hızı artırılarak 800 rpm ye çıkarılmış ve üzerine damla damla hazırlanan demir tuzları karışımı (3.9700g FeCl_2 + 10mL saf su, 10.8100g FeCl_3 + 40mL saf su) eklenmiştir. Ekleme bittikten sonra yarım saat karıştırılmıştır. Karıştırma tamamlandıktan sonra amonyak kokusu gidene kadar saf su ile yıkama yapılmıştır. Elde edilen manyetit 80°C’de etüvde kurutulmuştur. Elde edilen manyetitler Resim 3.1’de verilmiştir.

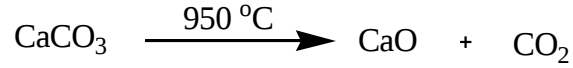
Elde edilen manyetitin XRD ve SEM analizleri de Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi Laboratuvarında (TUAM) yapılmıştır.



Resim 3.1 Elde edilen manyetitler.

3.2.2 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ Eldesi

Heterojen katalizör olarak kullanılacak olan kalsiyum oksit-manyetit katalizörünün eldesi için, öncelikle partiküller haline getirilen mermer atığı 950°C 'de 3 saat kül fırınında kalsine edilmiştir. Tepkime Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1 Mermer atıklarının kalsinasyonu (Patnaik 2003).

Elde edilen CaO derişik HNO_3 ile çözünmüştür. Tamamen çözünmesi sağlandıktan sonra süzölmüştür. Süzme işlemi tamamlandıktan sonra elde edilen süzöntüden suyu uzaklaştırmak için buharlaştırma yapılmıştır. Tamamen su uzaklaştırıldıktan sonra susuz $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ elde edilmiştir.

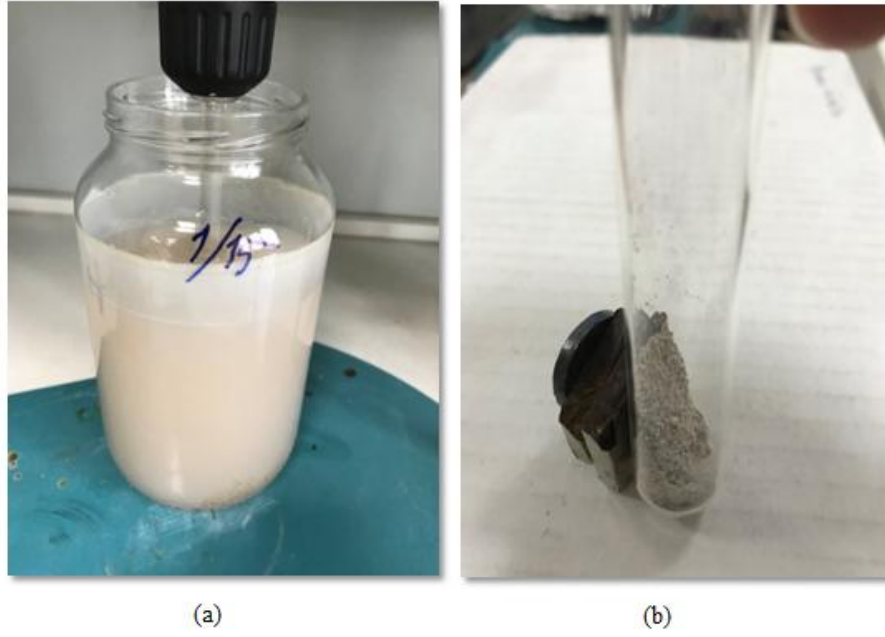
3.2.3 Manyetit-Kalsiyum Katalizörün Eldesi

Katalizör sentezi iki çeşit çöktürme yöntemi kullanılarak yapılmıştır. İlkinde CaO ' in sudaki çözeltisi 70°C 'ye ısıtılmış, sonra üzerine bir miktar su içerisinde hazırlanmış olan $\text{FeCl}_2 + \text{FeCl}_3$ karışımı damla damla eklenmiştir. Ekleme tamamlandıktan sonra

reaksiyon için 3 saat aynı sıcaklıkta karıştırma yapılmıştır. Reaksiyon sonunda elde edilen katalizör saf suyla yıkanmış ve elektromıknatıs yardımıyla ayrılmış ve yıkanmış olan ürün 50°C’de vakum altında kurutulmuştur. Bu katalizörün kullanımıyla elde edilen biyodizel verimleri düşük olmuştur. Bundan dolayı tersi yönde yeniden katalizör sentezi yapılmıştır.

İkinci katalizör sentezinde ise saf su içerisine önceden sentezlenmiş olan 0.0015 mol (~0,35 g) manyetit (Fe_3O_4) eklenmiştir. Belli hızda karıştırılırken (1000 rpm) üzerine yavaş yavaş 0.023 mol (~4.4 g) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ eklenmiştir. (Bu miktarlar katalizördeki kalsiyum oksit:manyetit ($\text{CaO}:\text{Fe}_3\text{O}_4$) oranı olarak 15:1 içindir.) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ’ın çözünmesi sağlandıktan sonra çok az saf suda çözünmüş bir miktar NaOH damla damla ilave edilerek çökelek oluşması sağlanmıştır. Çökmenin tamamlanması için bir gece boyunca karıştırılmıştır (Resim 3.2 (a)). Oluşan çökelek elektromıknatıs yardımıyla sudan ayrılmış ve 80°C’de etüvde kurutulmuştur. Kurutulan katalizör kül fırınında 550°C’de 1 saat bekletilmiş ve katalizör eldesi tamamlanmıştır (Resim 3.2 (b)). Katalizör sentezlenirken değişik miktarlarda $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ alınarak farklı molar oranlarda katalizör sentezi yapılmıştır.

Sentezlenen kalsiyum oksit-manyetit heterojen katalizörünün karakterizasyonu Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM Laboratuvarında X-ışınları kırınımı ve taramalı elektron mikroskobu cihazları ile XRD, SEM, SEM-EDX analizleri yapılarak gerçekleştirilmiştir.



Resim 3.2 Katalizör sentezi (a) ve elde edilen katalizör (b).

3.2.4 Biyodizel Eldesi

Atık yağ ve bitkisel yağlardan biyodizel eldesinde transesterleşme reaksiyonu kullanılmıştır. Klasik ısıtma yöntemi ile gerçekleştirilen bu çalışmada karıştırma hızı (1000 rpm) sabit tutularak metanol: yağ molar oranı, katalizördeki kalsiyum oksit: manyetit ($\text{CaO}:\text{Fe}_3\text{O}_4$) oranı, katalizör miktarı ve reaksiyon süresinin atık yağ ve bitkisel yağın dönüşümü ve biyodizel verimine etkileri incelenmiştir. Tepkime parametreleri; metanol:yağ molar oranı 9:1, 12:1, 15:1 ve 18:1, heterojen katalizördeki kalsiyum oksit:manyetit ($\text{CaO}:\text{Fe}_3\text{O}_4$) oranı 5:1, 10:1 ve 15:1, heterojen katalizör miktarı %1, %2, %3 ve %4, reaksiyon süresi 1, 3, 5, 7 saat olarak kullanılmıştır. Biyodizele dönüştürülecek yağ 3 boyunlu balonda önceden tepkime sıcaklığı olan 65°C 'ye getirilmiştir (Resim 3.3). Sonra hazırlanan alkol ve katalizör karışımı yağın üzerine ilave edilerek reaksiyonun gerçekleşmesi sağlanmıştır. Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra oda sıcaklığına getirilen karışımdan katalizör elektromıknatıs yardımıyla ayrılmıştır. Tam saflaştırma sağlanması için bir defa da santrifüj yapılmıştır. Katalizörün ayrımından sonra sıvı karışım ayırma hunisine alınmış ve iki faz oluşumu gözlemlenmiştir (Resim 3.4). Üst faz olarak ayrılan biyodizel saf su ile yıkanmıştır. Yıkama suyu tamamen berraklaşıncaya kadar bu işlem tekrarlanmıştır.



Resim 3.3 Biyodizel sentez deney düzeneği.



Resim 3.4 Elde edilen biyodizel.

Deneyler sonucunda elde edilen biyodizel numunelerinin GC-MS analizi Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) Petrol Araştırma Merkezi'nde yapılmıştır. Kalorimetrik analizi Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM Laboratuvarındaki “İka Werke” marka kalorimetre cihazı ile yaptırılmıştır.

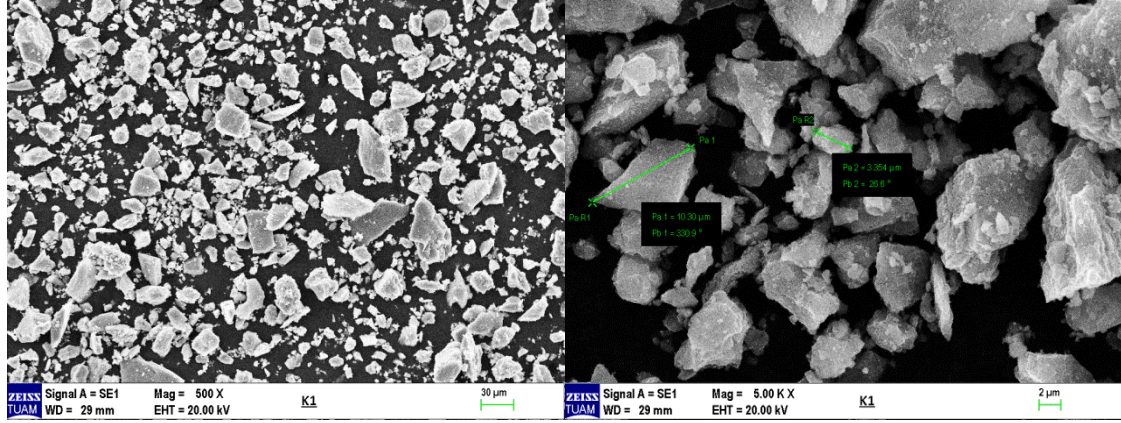
4. BULGULAR

4.1 Manyetit, Kalsiyum Oksit ve Kalsiyum Oksit:Manyetit Heterojen Katalizörünün SEM Analizi Sonuçları

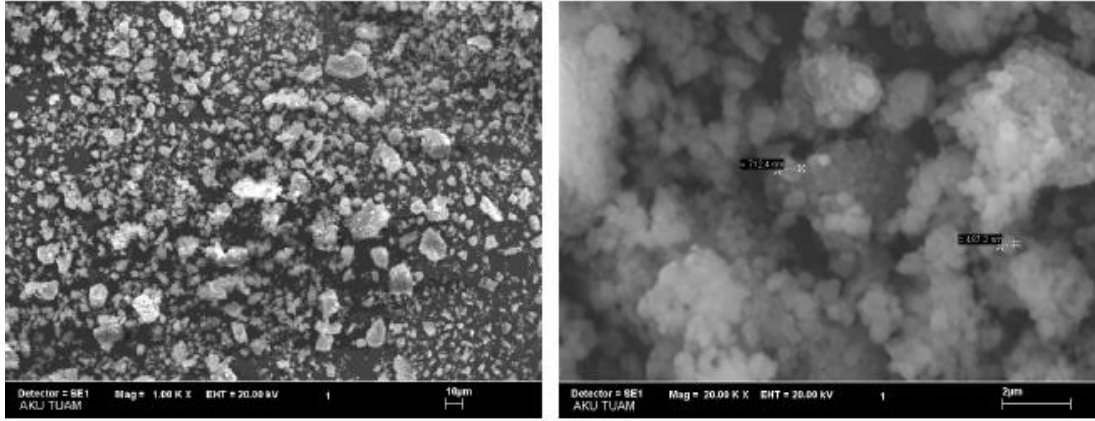
Bölüm 3.2.1 de anlatıldığı gibi sentezlenen manyetitin parçacık boyutunun belirlenmesi için SEM analizleri AKÜ TUAM’da yaptırılmıştır. Sentezlenen manyetite ait SEM analiz sonuçları Şekil 4.1’de verilmiştir. Yapılan analizde manyetitin parçacık boyutu dağılımının 2-10µm aralığında olduğu belirlenmiştir.

Atık mermerden Bölüm 3.2.2’de verildiği gibi sentezlenen CaO’e ait SEM analiz sonuçları Şekil 4.2’de verilmiştir. Yapılan analizlere göre parçacık boyutu dağılımı 0.5-0.9 µm aralığında olduğu belirlenmiştir. CaO’in SEM-EDX analizleri sonucunda yapısında %71.26 oranında kalsiyum ve %28.74 oranında oksijen olduğu tespit edilmiştir.

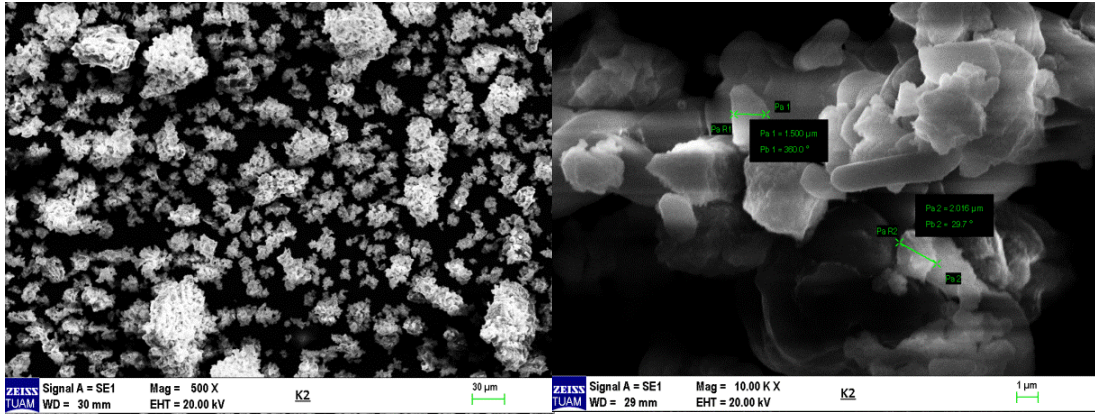
Daha sonra sentezlenen manyetit ve CaO kullanılarak Bölüm 3.2.3’de verilen yöntemle göre katalizör eldesi (CaO: Fe₃O₄) gerçekleştirilmiştir. Elde edilen katalizörün SEM görüntülerinden parçacık boyutu dağılımının 1.50–5.00µm arasında olduğu tespit edilmiştir (Şekil 4.3). Son olarak katalizöre yapılan SEM-EDX analizinin sonucuna göre yapısında kalsiyumun % 41.61, demirin % 3.96 ve oksijenin %54.4 oranlarında olduğu belirlenmiştir. SEM analizlerine ait tüm görüntüler Ek 1 ve Ek 2’de verilmiştir.



Şekil 4.1 Sentezlenen manyetitin SEM görüntüleri



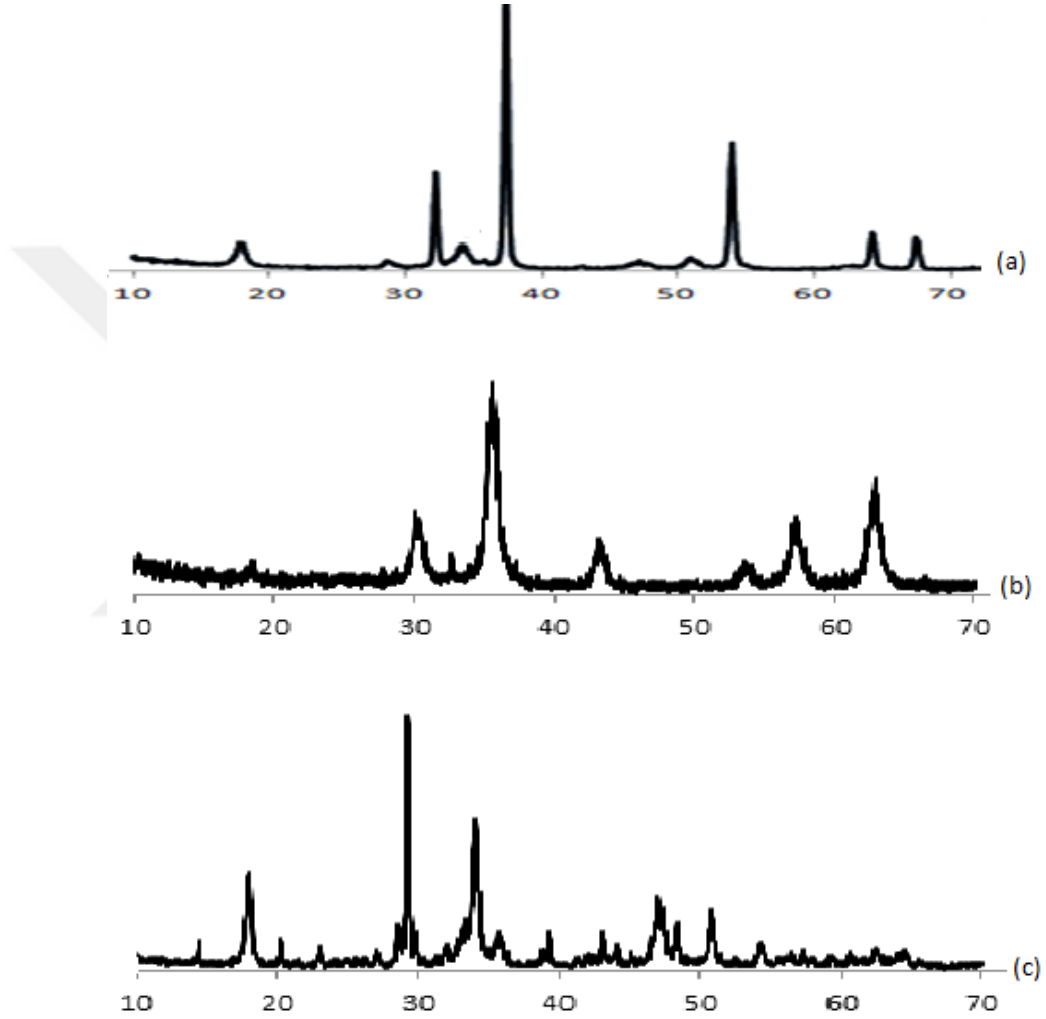
Şekil 4.2 Sentezlenen CaO'nin SEM görüntüleri.



Şekil 4.3 Sentezlenen katalizörün SEM görüntüleri.

4.2 Kalsiyum Oksit, Manyetit ve Kalsiyum Oksit: Manyetit Heterojen Katalizörünün XRD Analizi Sonuçları

Sentezlenen bileşenlere ait XRD analiz sonuçları Şekil 4.4’de verilmiştir.



Şekil 4.4 CaO (a), Manyetit (b) ve sentezlenen katalizörün (c) XRD analizi.

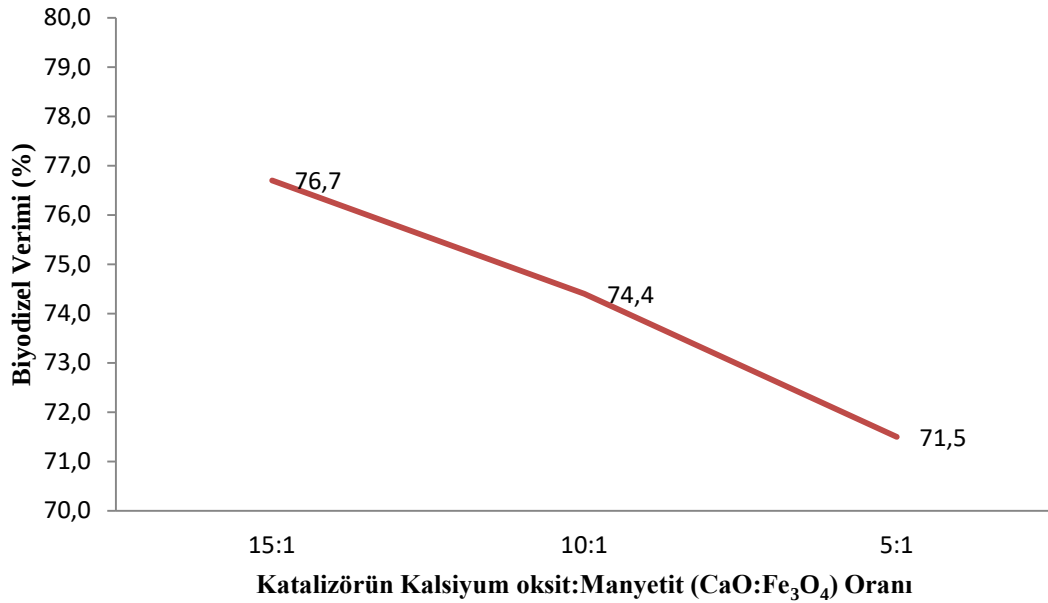
Katalizörün sentezinde kullanılan ve atık mermerden elde edilen CaO’e (JCPDS no. 028-0775) ve yine sentezlenen manyetite (JCPDS no. 13-534) ait XRD kırınım değerleri incelendiğinde literatürdeki verilerle uyum içerisinde olduğu görülmüştür. Bu bileşikler kullanılarak elde edilen CaO:Fe₃O₄ katalizörüne ait olan XRD analizinde ise CaO, Fe₃O₄ (manyetit) ve kalsiyum ferrite (CaFe₂O₄, JCPDS no. 72-1119) ait kırınımalar belirlenmiştir.

4.3 Farklı Parametrelerin Biyodizel Verimine Etkisinin İncelenmesi

Deneyler sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda, transesterleşme reaksiyonu ile atık yağlardan elde edilen biyodizel verimi üzerine değerlendirmeler yapılmıştır. Bu değerlendirmelerde kullanılan parametreler metanol:yağ molar oranı, katalizördeki kalsiyum oksit:manyetit ($\text{CaO}:\text{Fe}_3\text{O}_4$) oranı, katalizör miktarı ve reaksiyon süresidir.

4.3.1 Katalizördeki Kalsiyum oksit:Manyetit ($\text{CaO}:\text{Fe}_3\text{O}_4$) Oranı Etkisi

Katalizör içeriğinde bulunan manyetit oranının biyodizel verimine etkisini gösteren grafik Şekil 4.5’de gösterilmiştir. Bu deneylerde sıcaklık 65°C , metanol:yağ molar oranı 9:1, katalizör miktarı % 2 ve tepkime süresi 5 saat olacak şekilde değişkenler sabit tutulmuştur.

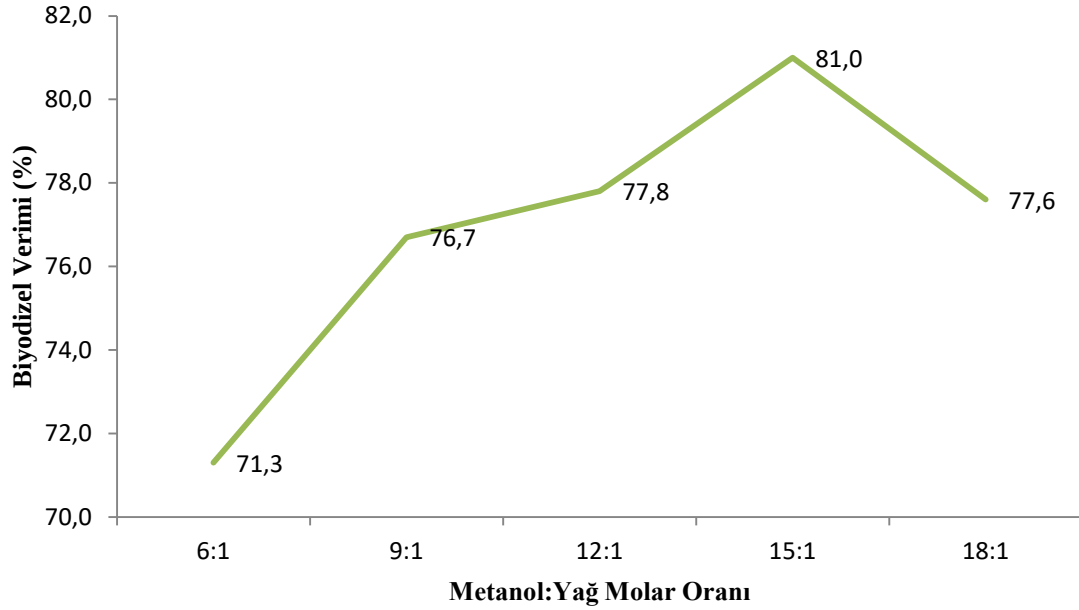


Şekil 4.5 Katalizördeki kalsiyum oksit:manyetit ($\text{CaO}:\text{Fe}_3\text{O}_4$) oranının biyodizel verimine etkisi.

Yapılan bu deneylerde katalizördeki kalsiyum oksit:manyetit ($\text{CaO}:\text{Fe}_3\text{O}_4$) oranı 5:1, 10:1, 15:1 olarak belirlenmiş ve biyodizel verimine etkisi incelenmiştir. En yüksek verim 15:1 oranında %76.7 olarak elde edilmiştir. Katalizördeki manyetit miktarı arttıkça verimin azaldığı gözlemlenmiştir.

4.3.2 Metanol:Yağ Molar Oranın Etkisi

Metanol:yağ molar oranının biyodizel verimine etkisini gösteren grafik Şekil 4.6'da verilmiştir. Bu deneyler 65°C sıcaklık, katalizör oranı 15:1, % 2 katalizör miktarı ve tepkime süresi 5 saat olacak şekilde sabit tutulmuştur.

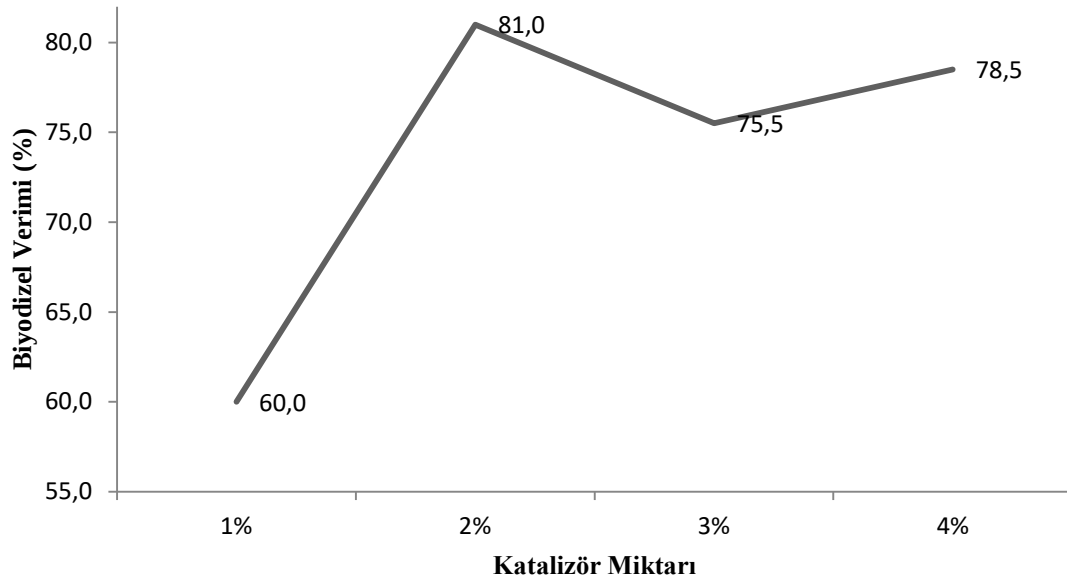


Şekil 4.6 Metanol:yağ molar oranının biyodizel verimine etkisi.

Yapılan bu deneylerde metanol:yağ molar oranı 6:1, 9:1, 12:1, 15:1 ve 18:1 olarak belirlenmiş ve biyodizel verimine etkisi incelenmiştir. En yüksek verim 15:1 metanol:yağ molar oranında %81.0 olarak elde edilmiştir. Bu oran düştükçe veya arttıkça verimde azalma görülmüştür.

4.3.3 Katalizör Miktarının Etkisi

Katalizör miktarının biyodizel verimine etkisini gösteren grafik Şekil 4.7 de verilmiştir. Bu deneylerde gerçekleştirilen katalizördeki kalsiyum oksit:manyetit ($\text{CaO}:\text{Fe}_3\text{O}_4$) oranı 15:1, metanol:yağ molar oranı 15:1, tepkime sıcaklığı 65°C ve reaksiyon süresi 5 saat olacak şekilde sabit tutulmuştur.

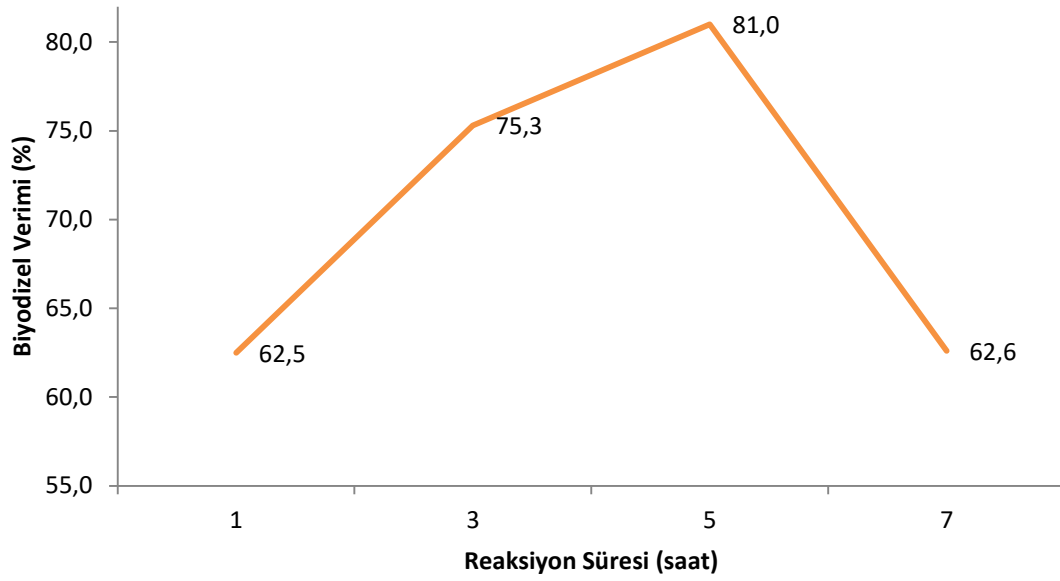


Şekil 4.7 Katalizör miktarının biyodizel verimine etkisi.

Yapılan bu deneylerde katalizör miktarı %1, %2, %3 ve %4 olarak belirlenmiş ve biyodizel verimine etkisi incelenmiştir. En yüksek verim %2 katalizör miktarından %81.0 olarak elde edilmiştir. Katalizör miktarındaki artma veya azalmanın biyodizel verimine etkisi olumsuz olmuştur.

4.3.4 Reaksiyon Süresinin Etkisi

Reaksiyon süresinin biyodizel verimine etkisini gösteren grafik Şekil 4.8' de verilmiştir. Bu deneylerde gerçekleştirilen katalizördeki kalsiyum oksit:manyetit ($\text{CaO}:\text{Fe}_3\text{O}_4$) oranı 15:1, katalizör miktarı %2, metanol:yağ molar oranı 15:1 ve tepkime sıcaklığı 65°C olacak şekilde sabit tutulmuştur.

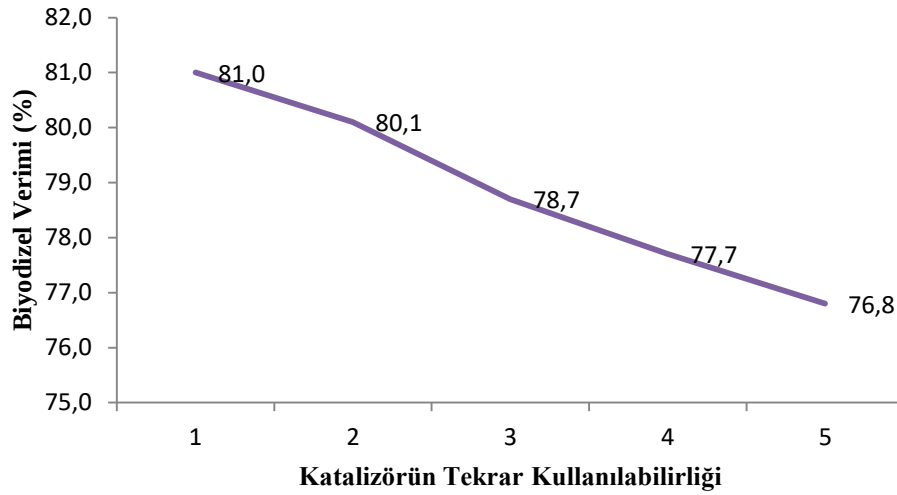


Şekil 4.8 Reaksiyon süresinin biyodizel verimine etkisi.

Yapılan bu deneylerde reaksiyon süresi 1, 3, 5 ve 7 saat olarak belirlenmiş ve biyodizel verimine etkisi incelenmiştir. En yüksek verim 5 saatlik sürede %81 olarak elde edilmiştir. Reaksiyon süresinin 5 saatin altında kalması durumunda reaksiyonun tam gerçekleşmediği 5 saatin üstünde olmasında ise yan ürünlerin ortaya çıkmasıyla biyodizel verimini etkilediği gözlemlenmiştir.

4.4 Katalizörün Tekrar Kullanılabilirliği

Son olarak en yüksek verim elde edilen değişkenler kapsamında katalizörün yeniden kullanılabilirliği test edilmiştir. Bu amaçla aynı katalizör 5 kez kullanılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen verimler Şekil 4.9’da verilmiştir.



Şekil 4.9 Katalizörün tekrar kullanılabilirliğinin biyodizel verimine etkisi.

Şekil 4.9’da da görüldüğü gibi katalizörün tekrar kullanımında her tekrarda bir miktar verimde azalma gözlemlenmiştir. Ancak 5. tekrar sonunda elde edilen verim değeri de yüksek kabul edilebilecek düzeydedir.

4.5 Farklı Hammaddelerin Biyodizel Verimine Etkisi

Farklı hammaddenin biyodizel verimine etkisini incelemek amacıyla atık yağ ile yapılan deneylerde belirlenen en iyi koşullarda ham madde olarak bitkisel yağ kullanılmıştır. Deneylerde katalizördeki kalsiyum oksit:manyetit ($\text{CaO}:\text{Fe}_3\text{O}_4$) oranı 15:1, katalizör miktarı %2, metanol:yağ molar oranı 15:1, reaksiyon süresi 5 saat ve tepkime sıcaklığı 65°C olacak şekilde sabit tutulmuştur. Bitkisel yağ kullanılarak elde edilen biyodizel verimi %96 olarak belirlenmiştir. Bu değer atık yağ kullanılarak elde edilen verim değerinden yaklaşık %15 daha fazladır.

4.6 Üretilen Biyodizelin GC-MS Analizi Sonuçları

GC-MS analizi; atık yağdan, katalizördeki kalsiyum oksit:manyetit ($\text{CaO}:\text{Fe}_3\text{O}_4$) oranı 15:1, katalizör miktarı %2, metanol:yağ molar oranı 15:1, tepkime sıcaklığı 65°C ve reaksiyon süresi 5 saat olarak üretilen biyodizelde yapılmıştır. Yapılan GC-MS analizlerine göre; doğruluk oranı %80 ve üstü ve pik alanı %0.1’ in üzerinde olan

bileşenler Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Üretilen biyodizelin GC-MS analizi sonucunda tespit edilen bileşikler.

Sıra	Aıkonma zamanı	Yüzde	Bileşik	Formül
1	3.290	0.51	Heksanal	C ₆ H ₁₂ O
2	8.717	0.22	4-Nonenal	C ₉ H ₁₆ O
3	8.777	0.21	3-Okten 4-Etil	C ₁₀ H ₂₀
4	9.343	0.58	Oktanoik Asit, metil ester	C ₉ H ₁₈ O ₂
5	12.782	0.31	2,4-Dekaadienal	C ₁₀ H ₁₆ O
6	13.233	0.50	2,4-Dekaadienal	C ₁₀ H ₁₆ O
7	15.435	0.70	Nonanoik Asit , 9-oxo- ,metil ester	C ₁₀ H ₁₈ O ₃
8	20.273	0.59	Tetradekanoik asit, metil ester	C ₁₅ H ₃₀ O ₂
9	22.971	0.84	9-Heksadekanoik asit, metil ester	C ₁₇ H ₃₂ O ₂
10	23.413	12.12	Heksadekanoik asit, metil ester	C ₁₇ H ₃₄ O ₂
11	26.219	60.33	8,11-oktadekadienoik asit, metil ester	C ₁₉ H ₃₄ O ₂
12	26.397	5.09	Oktadekanoik asit, metil ester	C ₁₉ H ₃₈ O ₂
13	26.861	0.32	9,12-Oktadekadienoik asit	C ₁₉ H ₃₄ O ₂
14	26.861	0.29	Trisiklo[20.8.0.0(7,16)]triakontan, 1(22),7(16)-diepoksi-	C ₃₀ H ₅₂ O ₂
15	27.932	0.84	Oksiraneoktanoik asit, 3-oktil-, metil ester	C ₁₉ H ₃₆ O ₃
16	28.105	0.78	Oksiraneoktanoik asit, 3-oktil-, metil ester	C ₁₉ H ₃₆ O ₃
17	28.187	0.92	cis-11-Eikosenoik asit, metil ester	C ₂₁ H ₄₀ O ₂
18	28.501	2.77	cis-13-Eikosenoik asit, metil ester	C ₂₁ H ₄₀ O ₂
19	28.710	2.24	Eikosanoik asit, metil ester	C ₂₁ H ₄₂ O ₂
20	30.187	1.12	Trisiklo[20.8.0.0(7,16)]triakontan, 1(22),7(16)-diepoksi	C ₃₀ H ₅₂ O ₂
21	30.786	2.03	Dokosanoik asit, metil ester	C ₂₃ H ₄₆ O ₂
22	31.809	0.16	Trikosanoik asit, metil ester	C ₂₄ H ₄₈ O ₂
23	32.623	1.92	E,Z-1,3,12-Nonadekatrien	C ₁₉ H ₃₄
24	32.889	1.01	Tetrakosanoik asit, metil ester	C ₂₅ H ₅₀ O ₂
25	33.870	0.16	Squalene	C ₃₀ H ₅₀

Çizelgeye göre biyodizel 25 farklı bileşenden oluşmaktadır. Bu bileşenler içerisinde yağ asitlerinin metil esterlerinin (YAME) oranı %94.2 ile ilk sıradadır. En yüksek orana sahip ester bileşikler ise 8,11-oktadekadienoik asit, metil ester (%62.5) ve Heksadekanoik asit, metil esterdir (%12.5).

4.7 Üretilen Biyodizelin Kalorimetrik Analizi

Kalorimetrik analiz; atık yağdan, katalizördeki kalsiyum oksit:manyetit ($\text{CaO}:\text{Fe}_3\text{O}_4$) oranı 15:1, katalizör miktarı % 2, metanol:yağ molar oranı 15:1, tepkime sıcaklığı 65°C ve reaksiyon süresi 5 saat olarak üretilen biyodizele yapılmıştır. Yapılan kalorimetrik analize göre; ısı değeri 9429 kcal/kg olarak ölçülmüştür. Bu değer petrol kaynaklı dizel yakıtının ısı değeri olan 10100 kcal/kg oldukça yakındır.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Günümüzde petrol fiyatlarının artışı, petrol rezervlerinin azalması gibi nedenlerden dolayı alternatif enerji kaynaklarına yönelmeler hızla artmaktadır. Dizel araçlarda kullanılan petrol türevli dizel yakıta en yakın alternatif olarak biyodizel görülmektedir. Biyodizel bitkisel, hayvansal veya atık yağlardan elde edilen bir yakıt türüdür. Biyodizel eldesinde hammadde olarak kullanılan çeşitli yağlar, katalizör eşliğinde kısa zincirli bir alkol ile transesterleşme reaksiyonu sonucunda biyodizele dönüşmekte ve yan ürün olarak da gliserin oluşmaktadır.

Gerçekleştirilen bu çalışmada yapılan diğer çalışmalardan farklı olarak Afyonkarahisar bölgesindeki mermer atıklarının geri kazanımıyla birlikte yine Afyonkarahisar bölgesinde çevreyi kirleten atık yağların geri kazanımı amaçlanmıştır. Mermer atıklarının geri kazanımı sonucunda elde edilen $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ kullanılarak elde edilen kalsiyum oksit-manyetit katalizörü eşliğinde, atık yağın transesterleşme reaksiyonu gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmanın sonucunda elde edilen veriler kapsamında;

- Sentezlenen manyetite (JCPDS no. 13-534) ait XRD kırınimleri incelendiğinde literatürdeki verilerle uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir. Sentezlenen manyetitin SEM analizi sonuçları doğrultusunda parçacık boyutu dağılımının 2-10 μm arasında olduğu tespit edilmiştir. Bu bilgiler doğrultusunda sentezlenen manyetit nano boyutta olmayıp mikro boyutta olduğu belirlenmiştir.
- Mermer atığından elde edilen CaO 'e (JCPDS no. 028-0775) ait XRD kırınimleri incelendiğinde literatürdeki verilerle aynı doğrultuda olduğu görülmüştür. Yapılan SEM analizlere göre parçacık boyutu dağılımı 0.5-0.9 μm aralığında olduğu belirlenmiştir. SEM-EDX analizleri sonucunda ise yapısında kalsiyum %71.26 ve oksijen %28.74 oranlarında olduğu tespit edilmiştir.
- İlk katalizör sentezinden elde edilen katalizör ile biyodizel eldesi başarısız

olmuştur. Bu durumun sebebi ise katalizörün yapısında bulunan ve transesterleşme reaksiyonunun gerçekleştiği CaO yüzeyinin manyetit nanoparçacıkları ile kaplanmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bundan dolayı manyetit yüzeyine CaO kaplanarak sentezleme yapılmıştır. Ve bu şekilde sentezlenen CaO:Fe₃O₄ katalizörüne ait olan XRD analizinde ise CaO, Fe₃O₄ (manyetit) ve kalsiyum ferrite (CaFe₂O₄, JCPDS no. 72-1119) ait kırınımalar belirlenmiştir. Sentezlenen katalizörün parçacık boyutunun 1.50 – 5.00 µm arasında dağılıma sahip olduğu tespit edilmiştir. SEM-EDX analizinin sonucuna göre katalizörün yapısında kalsiyum % 41.61, demir % 3.96 ve oksijen %54.4 oranlarında olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda elde edilen katalizörün istenilen oranda yani katalizördeki kalsiyum oksit:manyetit (CaO:Fe₃O₄) oranının 15:1 olduğu teyit edilmiştir.

Çalışmada daha sonra atık yağ ve bitkisel yağ kullanarak metanol ve elde ettiğimiz heterojen katalizör varlığında gerçekleştirilen transesterleşme reaksiyonu ile elde edilen biyodizel verimine, farklı parametrelerin etkisi incelenmiştir. Bu parametreler katalizördeki kalsiyum oksit:manyetit (CaO:Fe₃O₄) oranı, metanol:yağ molar oranı, katalizör miktarı ve reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir.

- İlk olarak deneylerde katalizördeki kalsiyum oksit:manyetit (CaO:Fe₃O₄) oranı belirlenmiştir. Katalizördeki kalsiyum oksit:manyetit (CaO:Fe₃O₄) oranı 5:1, 10:1 ve 15:1 olacak şekilde reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Diğer parametreler katalizör miktarı %2, sıcaklık 65°C, reaksiyon süresi 5 saat ve metanol:yağ molar oranı 9:1 olacak şekilde sabit tutulmuştur. Elde edilen değerler incelendiğinde en uygun kalsiyum oksit:manyetit (CaO:Fe₃O₄) oranının 15:1 olduğu tespit edilmiştir. Heterojen katalizördeki manyetit oranı düştükçe biyodizel veriminin arttığı görülmüştür. Çünkü transesterleşme reaksiyonu CaO'in yüzeyinde gerçekleşmektedir. Ancak manyetit oranının daha da azaltılması heterojen katalizörümüzün mıknatıslık özelliğinin kaybına neden olmuştur. Bu da katalizörümüzün reaksiyon ortamından ayrılmasını zorlaştırmaktadır. Bu sebeplerden dolayı en iyi verim alınan katalizör oranı 15:1 olarak belirlenmiştir.

- Katalizördeki kalsiyum oksit:manyetit ($\text{CaO}:\text{Fe}_3\text{O}_4$) oranının belirlenmesinden sonra metanol:yağ molar oranının belirlenmesine geçilmiştir. Bu amaç için 6:1, 9:1, 12:1, 15:1 ve 18:1 metanol:yağ molar oranlarında reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlarda katalizör miktarı % 2, sıcaklık 65°C , reaksiyon süresi 5 saat ve katalizördeki kalsiyum oksit:manyetit ($\text{CaO}:\text{Fe}_3\text{O}_4$) oranı 15:1 olacak şekilde sabit tutulmuştur. Elde edilen değerler incelendiğinde en iyi verimin 15:1 metanol:yağ molar oranında olduğu tespit edilmiştir. Bu değer arttırıldığında ve azaltıldığında biyodizel veriminde azalmalar gözlemlenmiştir.
- Bir diğer parametre olarak, katalizör miktarının biyodizel ürün verimine etkisi incelenmiştir. Katalizör miktarı % 1, % 2, % 3 ve % 4 oranlarında kullanılmıştır. Tepkime de metanol:yağ molar oranı 15:1, sıcaklık 65°C , reaksiyon süresi 5 saat ve katalizördeki kalsiyum oksit:manyetit ($\text{CaO}:\text{Fe}_3\text{O}_4$) oranı 15:1 olacak şekilde sabit tutulmuştur. Deneyler sonucunda biyodizel üretiminin en verimli olduğu katalizör miktarı %2 olarak belirlenmiştir.
- Son parametre olarak reaksiyon süresi ele alınmıştır. Reaksiyon süreleri 1, 3, 5 ve 7 saat olarak belirlenmiştir. Belirlenen sürelerde reaksiyon metanol:yağ molar oranı 15:1, sıcaklık 65°C , katalizör miktarı %2 ve katalizördeki kalsiyum oksit:manyetit ($\text{CaO}:\text{Fe}_3\text{O}_4$) oranı 15:1 olacak şekilde sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen biyodizel verimlerine ait sonuçlar incelendiğinde en iyi verimin 5 saatlik reaksiyon süresi olduğu tespit edilmiştir. Süre uzadıkça biyodizelden ziyade kalsiyum gliserat oluşumu görülmüş, süre kısa tutulduğunda ise hammaddenin biyodizele dönüşümünün tamamlanmadığı belirlenmiştir.
- Tüm parametrelerin optimum değerleri belirlendikten sonra hammadde olarak atık yağ yerine bitkisel yağ kullanılarak biyodizel verimine etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda bitkisel yağdan üretilen biyodizel veriminin (%96) atık yağdan üretilen biyodizel veriminden (%81) daha fazla olduğu belirlenmiştir.

Bu sonucun atık yağın yapısında bulunan serbest yağ asidi miktarının bitkisel yağdaki serbest yağ asidi miktarından daha fazla olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

- Elde edilen biyodizelin karakterizasyonu maksadıyla GC-MS analizleri yaptırılmıştır. Yapılan analiz sonuçlarında biyodizelin yapısında %94.2 oranında yağ asitlerinin metil esterlerinin olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç bize biyodizel sentezinin başarı ile gerçekleştiğini göstermiştir.
- Elde edilen biyodizelin yakıt olarak kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla kalorimetrik analizi yaptırılmıştır. Yapılan kalorimetrik analize göre; ısı değeri 9429 kcal/kg olarak ölçülmüştür. Petrol kaynaklı dizel yakıtının ısı değeri ise 10100 kcal/kg'dır. Ölçülen bu değer petrol kaynaklı dizele yakın bir değer olup biyodizel için yeterli bir kalori değeridir.

Tüm bu çalışmaların yanı sıra katalizörün tekrar kullanılabilirliği test edilmiştir. Transesterleşme reaksiyonda kullanılan heterojen katalizör 5 kez aynı reaksiyonda kullanılmıştır. Katalizörün tekrar kullanımında her tekrarda bir miktar verimde azalma gözlemlenmiştir. Ancak 5. tekrar sonunda elde edilen verim değeri de yüksek kabul edilebilecek düzeydedir.

Elde edilen bu veriler doğrultusunda sentezlenen katalizörün hem bitkisel hem de atık yağdan biyodizel üretiminde etkili olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu çalışmada hem mermer hem de yağ atıkları değerlendirilerek çevreye daha az zararlı yenilebilir bir enerji olan biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir.

6. KAYNAKLAR

- Abbaszaadeh, A., Ghobadian, B., Omidkhah, M.Z. and Najaf, G. (2012). Current biodiesel production technologies: a comparative review. *Energy Conversion and Management*, **63**: 138–148.
- Aksoy, H.A., Becerik, I., Karaosmanoğlu, F., Yatmaz, H.C. and Civelekoğlu, H. (1990). Utilization prospects of Turkish raisin seed oil as an alternative engine fuel. *Fuel*, **69**: 600-603.
- Aksoy, L. (2010). Alternatif enerji kaynağı olarak biyodizel ve üretim prosesleri. *Taşıt Teknolojileri Elektronik Dergisi (TATED)*, **2**: 45-52.
- Alptekin, E. ve Çanakçı, M. (2006). Biyodizel ve Türkiye’deki durumu. *Mühendis ve Makine Dergisi*, **47**: 57-64.
- Alyamaç, K.E. ve İnce, R. (2007). Atık mermer çamurunun kendiliğinden yerleşen betonda toz madde olarak kullanılabilirliğinin araştırılması. TÇMB 3rd International Symposium, İstanbul, 821-832.
- Arslan, M. (2015). Laboratuvar ölçekli biyodizel üretim tesisinin projelendirilerek imal edilmesi ve yabani zeytinden (oleaoleaster) üretilcek biyodizelin yakıt özelliklerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Aybastır, Ö. (2010). Bitkisel atık yağların karakterizasyonu ve biyodizel üretiminde değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Bart, J.C. J., Palmeri, N. and Cavallaro, S. (2010). Biodiesel science and technology From soil to oil. Woodhead Publishing, First Edition, UK, 516-526.
- Başoğlu, F. (2012). Yemeklik Yağ Teknolojisi. Dora Yayınları, 3. Baskı, Bursa, 231-233.
- Canakci, M. (2001). Production of biodiesel from feedstocks with high free fatty acids and its effect on diesel engine performance and emissions, Doctor of Philosophy, Iowa State University, Ames Iowa.

- Canakci M. ve Özsezen A. (2005). Evaluating waste cooking oils as alternative diesel fuel. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, **18**: 81-91.
- Çaynak, S. (2005). Pirina yağının tranesterifikasyonu ile biyomotorin sentezinin optimizasyonu ve performans özelliklerinin değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 49-66.
- Demirbaş A. (2017). Tomorrow's biofuels: goals and hopes. *Energy Sources. Part A Recovery Utilization Environment Effects*, **39**: 673–679.
- EIA, (2005). International Energy Outlook, Office of Integrated Analysis and Forecasting, U.S. Department of Energy, Washington DC.
- Gebremariam, S.N. and Marchetti, J.M. (2017). Biodiesel production technologies: review. *AIMS Energy*, **5**: 425-457.
- Geller, Howard, (2002). Energy revolution: policies for a sustainable future. *Island Press*, Washington DC.
- Granados, M. L., Poves, M. D. Z., Alonso, D. M., Mariscal, R., Galisteo, F. C. and Tost, R. M. (2007). Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, **73**: 317–326.
- Henard, M.C. and Audran, X. (2003). France agricultural situation french biofuel situation. United State Department of Agriculture Foreign Agricultural Service Global Agricultural Information Network Report Number: FR 3044, Paris, 3-4.
- Isahak, W. N. R. W., Ismail, M., Jahim, J. M., Salimon, J. and Yarmo, M. A. (2012). Characterisation and performance of three promising heterogeneous catalysts in transesterification of palm oil. *Chemical Papers*, **66**: 178–187.
- Karagöl, E. T. ve Kavaz, İ. (2017). Dünyada ve Türkiye’de yenilenebilir enerji. *Seta Analiz Dergisi*, **197**: 7-32.
- Karahan, G. (2009). Biyodizel kalitesi ve biyodizel kalitesinin dizel motorlara etkileri. Tübitak MAM Enerji Enstitüsü, 1-61.
- Karaosmanoğlu, F. ve Aksoy, H.A. (1994). Kullanılmış kızartma atık yağının seyreltme yöntemi ile alternatif yakıt olarak değerlendirilmesi. Türkiye Enerji Kongresi, 461 İzmir, 17–22 Ekim.

- Kawashima, A., Matsubara, K. and Honda, K. (2009). Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production. *Bioresource Technology*, **100**: 696–700.
- Keleş, R. ve Hamamcı, C. (2002) . Çevre bilim, *İmge Kitabevi*, Ankara.
- Kesić, Ž., Lukić, I., Zdujić, M., Mojović, L. and Skala, D. (2016). Calcium oxide based catalysts for biodiesel production: a review. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, **22**: 391-408.
- Korkut, I. and Bayramoglu, M. (2018). Selection of catalyst and reaction conditions for ultrasound assisted biodiesel production from canola oil. *Renewable Energy*, **116**: 543–551.
- Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Sugimoto, Y., Yamanaka, S. and Hidaka, J. (2008). Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. *Fuel*, **87**: 2798–2806.
- Leung, D., Y., C., Wu, X. and Leung, M.K.H. (2010). A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, **87**: 1083–1095.
- Liu, X., Piao, X., Wang, Y., Zhu, S. and He, H. (2008). Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol. *Fuel*, **87**: 1076–1082.
- Mansir, N.,Taufiq-Yap, Y.H., Rashid, U. and Lokman, I.M. (2017). Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: A review. *Energy Conversion and Management*, **141**: 171–182.
- Marchetti J.M, Miguel V.U and Errazu A.F. (2007). Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **11**: 1300- 1311.
- Meher, L.C., Churamani, C.P., Arif, M., Ahmed, Z. and Naik, S.N. (2013). Jatropha curcas as a renewable source for bio-fuels—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **26**: 397–407.
- Meher, L.C., Vidya Sagar, D. and Naik, S.N. (2006). Technical aspect of biodiesel production by transesterification – A Review. *Renewable and SustainableEnergy Reviews*, 248-268.

- Mobasherpour, I., Heshajin, M.S., Kazemzadeh, A. and Zakeri, M. (2007). Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by using precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*, **430**: 330-333.
- Monyem, A., Gerpen, J.V. and Canakci, M. (2001). The effect of timing and oxidation on emissions from biodiesel-fueled engines, *ASAE*, **44**: 35-42.
- Mortadha A.Ali, Imad A. Al-Hydary and Tahseen A.Al-Hattab (2017). Nano-magnetic catalyst $\text{CaO Fe}_3\text{O}_4$ for biodiesel rroduction from date palm seed oil. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, **12**: 460-468.
- Öğüt, H. ve Oğuz, H. (2006). Üçüncü Milenyumun Yakıtı Biyodizel. *Nobel Yayın Dağıtım*, 2. Baskı, ISBN 975-591-730-6, Ankara.
- Ölçüm, T. (2006). Biyodizel Teknolojisi. Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Park, Ji-Yeon and Kim, Deog-Keun (2010). Esterification of free fatty acids using water-tolerable amberlyst as a heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology* **101**: 62–65.
- Patnaik, P. (2003). Handbook of Inorganic Chemicals. New York: McGraw-Hill.
- Saifuddin, N., Samiuddin, A. and Kumaran, P. (2015). A review on processing technology for biodiesel production. *Trends Applied Sciences Research*, **10**: 1-37.
- Servan, A.M. (2011). Bazı alkali (baz) katalizörlerin hazırlanması, karakterizasyonu ve bu katalizörler varlığında yağlardan transesterleştirme tepkimesi ile biyodizel üretimi. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1-87.
- Shailendra, S., Agarwal, A.K. and Sanjeev, G. (2008). Biodiesel development from rice bran oil: Transesterification process optimization and fuel characterization. *Energy Conversion and Management*, **49**: 1248-1257.
- Srivastava, A. and Prasad, R. (2000). Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **4**: 111-133.
- Talha, N. S. and Sulaiman, S. (2016). Overview of catalysts in biodiesel production. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, **11**: 439-448.

- Tezer E. (2007). Biyoyakıtlar ve Otomotiv Sanayi, Biyoyakıtlar ve Biyoyakıt Teknolojileri Sempozyumu, *Bildiriler kitabı*, Ankara, 144.
- Tomasevic A.V. and Marinkovic S.S. (2003). Methanolysis of used frying oils. *Fuel Process Technology*, **81**: 1-6.
- Ulusoy, Y. ve Alibaş, K. (2002). Dizel motorlarda biyodizel kullanımının teknik ve ekonomik olarak incelenmesi. *Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi* **16**: 37-50.
- Uyar, M. (2013). Transesterifikasyon yöntemiyle üretilen biyodizel yakıtlarının üzerine MnO₂, dodekanol, propilen glikol katkı maddelerinin etkisinin deneysel olarak araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ, 1-200.
- Veljković, V.B., Stamenković, O.S., Todorović, Z.B., Lazić, M.L. and Skala, D.U. (2009). Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide. *Fuel*, **88**: 1554–1562.
- Wu, H., Zhang, J., Wei, Q., Zheng, J. and Zhang, J. (2012). Transesterification of soybean oil to biodiesel using zeolite supported CaO as strong base catalysts. *Fuel Processing Technology*, **109**: 13–18.
- Zhang, Y., Dub, M.A., McLean, D.D. and Kates, M. (2003). Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*, **89**: 1-16.
- Zhenyi, C., Xing, J., Shuyuan, L. and Li, L. (2004). Thermodynamics calculation of the pyrolysis of vegetable oils. *Energy Sources* **26**: 849 -856.

İnternet Kaynakları

- 1) <http://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/manyet>, 26.05.2019
- 2) <http://cdn.intechopen.com>, 27.05.2019
- 3) <http://www.yegm.gov.tr/yenilenebilir/biyodizel.aspx>, 27.05.2019
- 4) <https://www.eia.gov/biofuels/biodiesel/production/table1.pdf>, 27.05.2019
- 5) <https://www.eia.gov/renewable/>, 27.05.2019



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Burcu Gemici
Doğum Yeri ve Tarihi : Söke 21.11.1986
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) : +905353522117 / burcu.dari@gmail.com

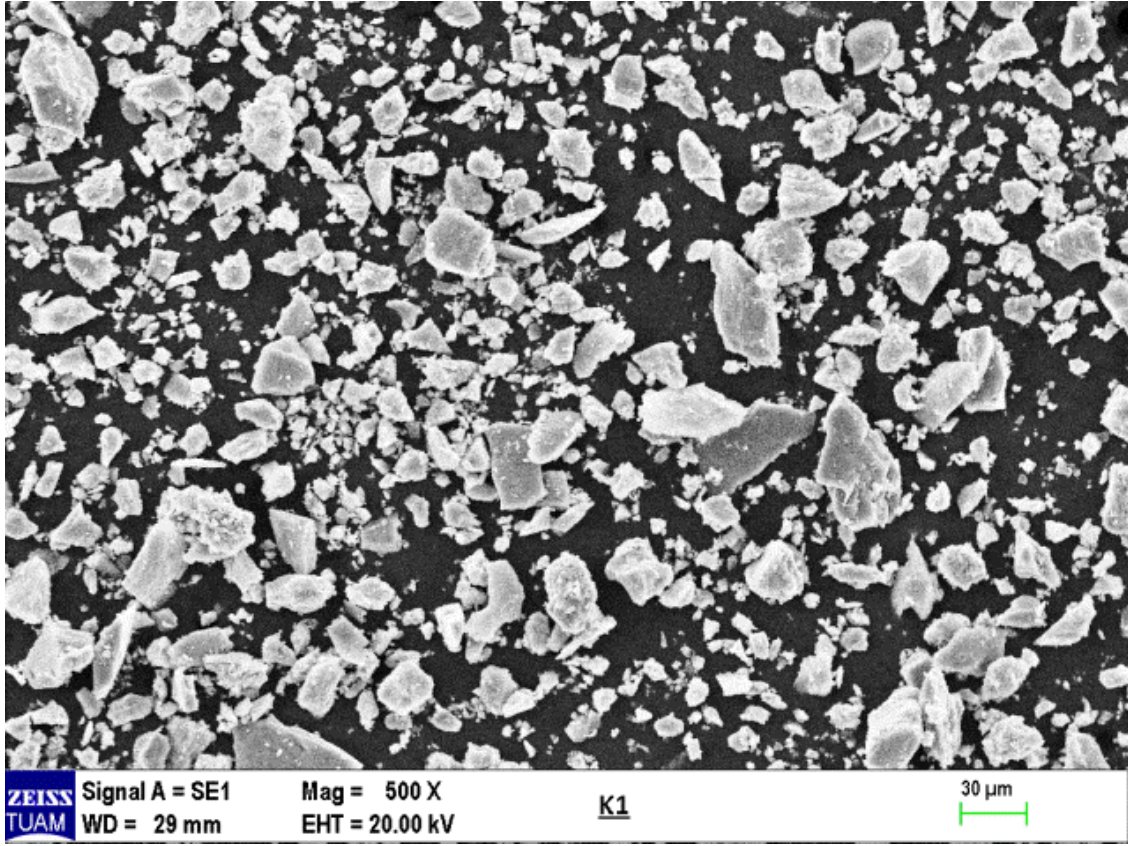
Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Milas Anadolu Lisesi, (1999-2004)
Lisans : Selçuk Üniversitesi Konya, (2004-2008)
Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İş Güvenliği Anabilim Dalı, (2016-2018)
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, (2015-2019)

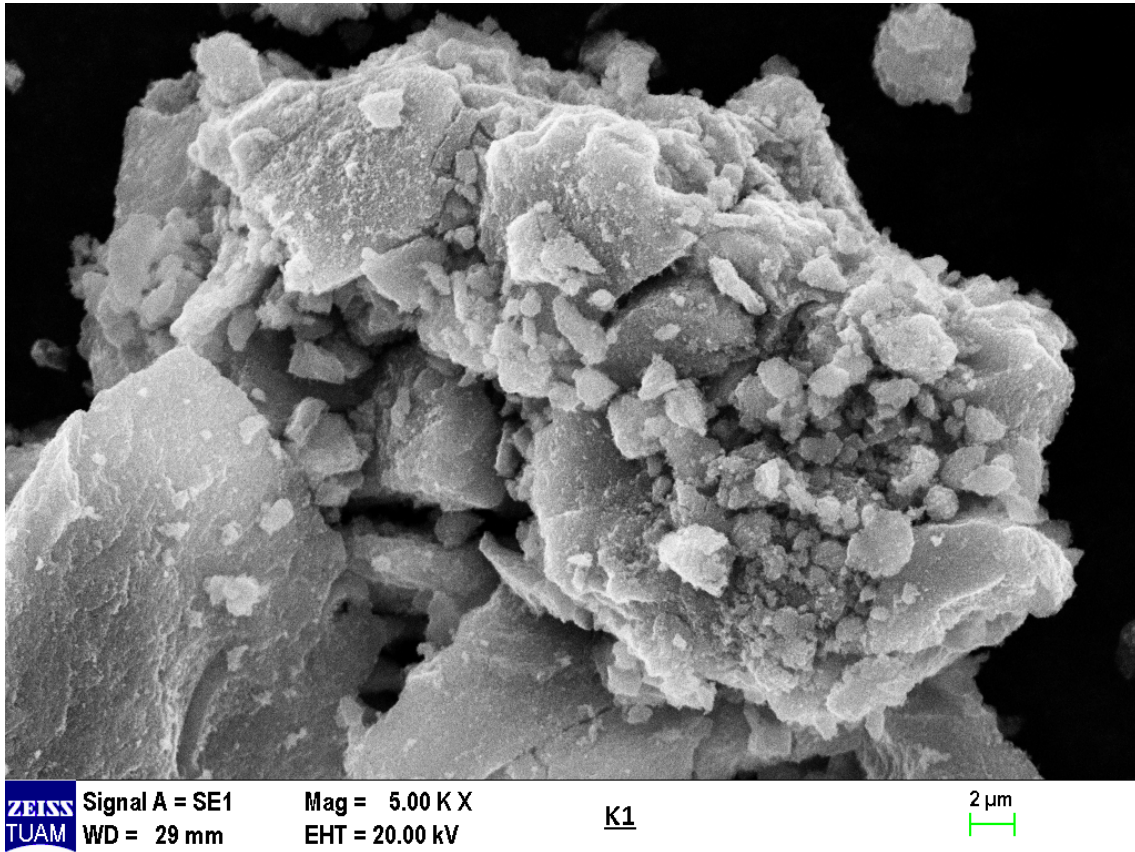
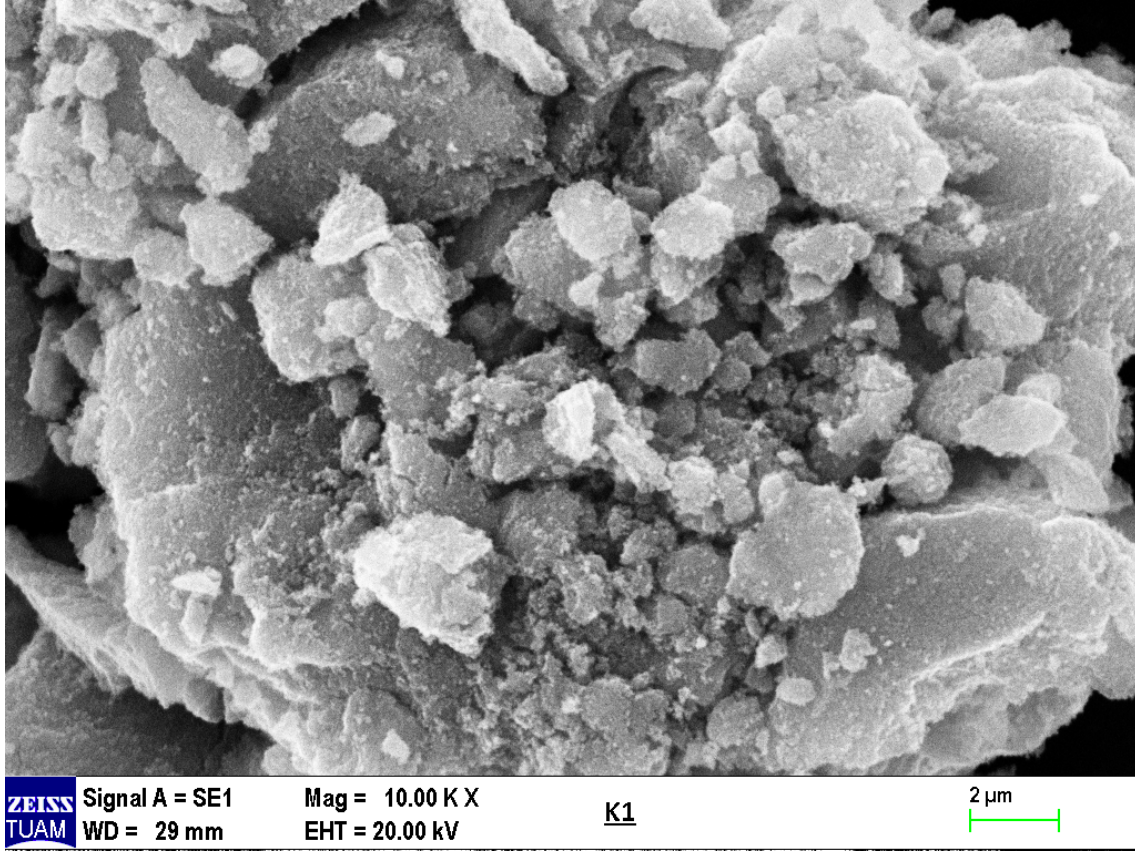
Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl : Yeniköy Termik Santrali (2010-2012)
Milas SYDV (2012-2014)
TMO Afyon Alkaloidleri Fabrikası (2014-Devam Ediyor)

EKLER

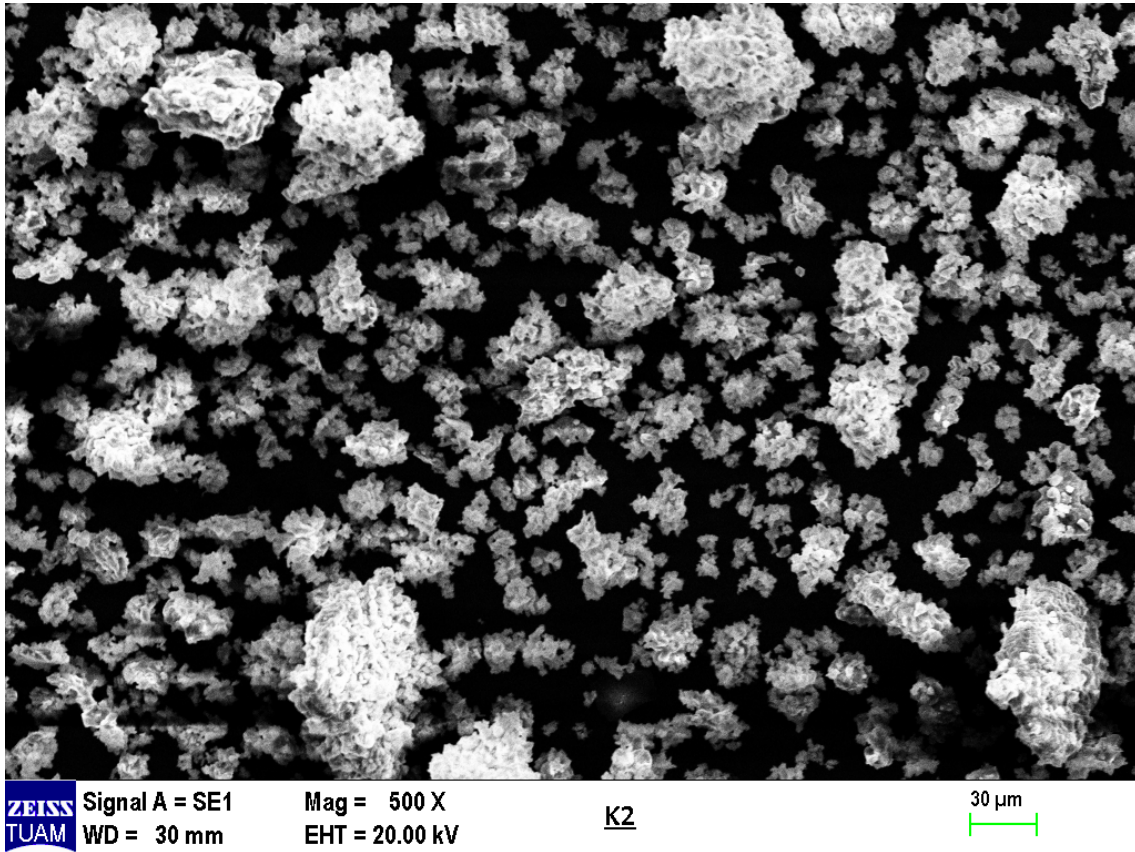
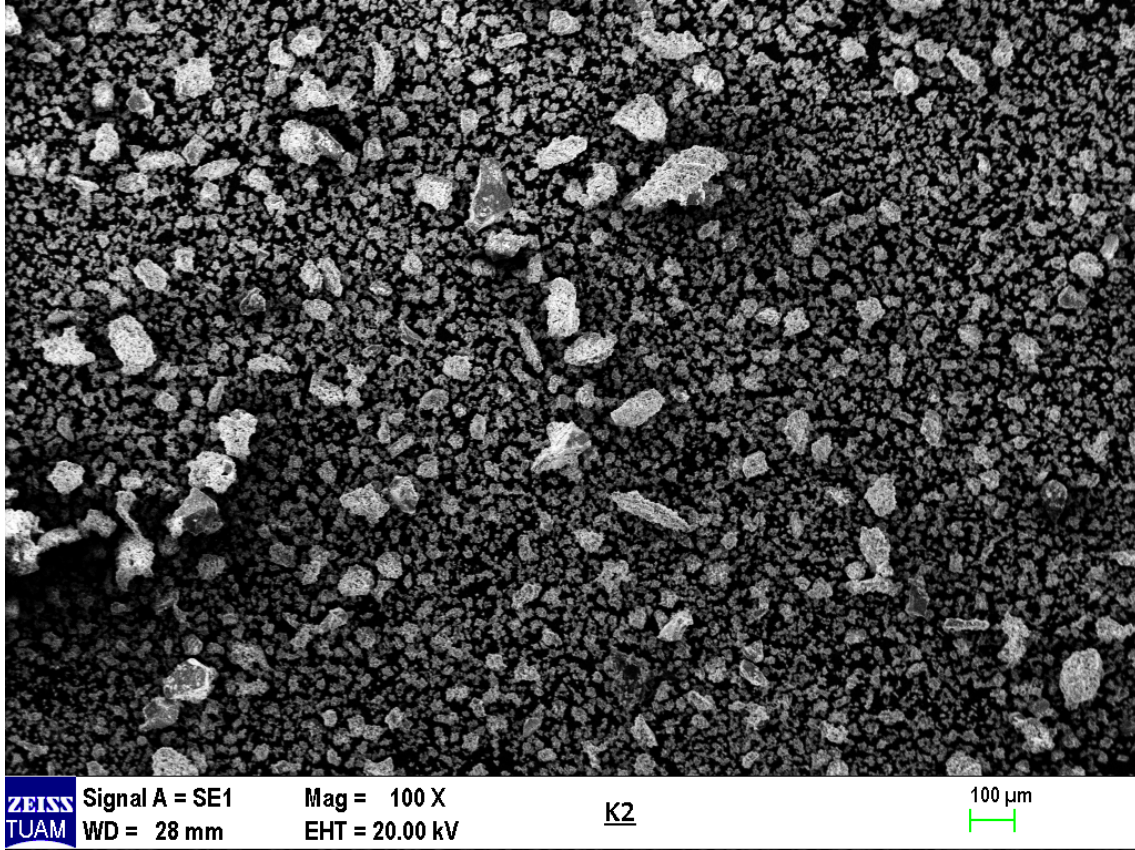
EK 1. Sentezlenen manyetit SEM-EDX görüntüleri



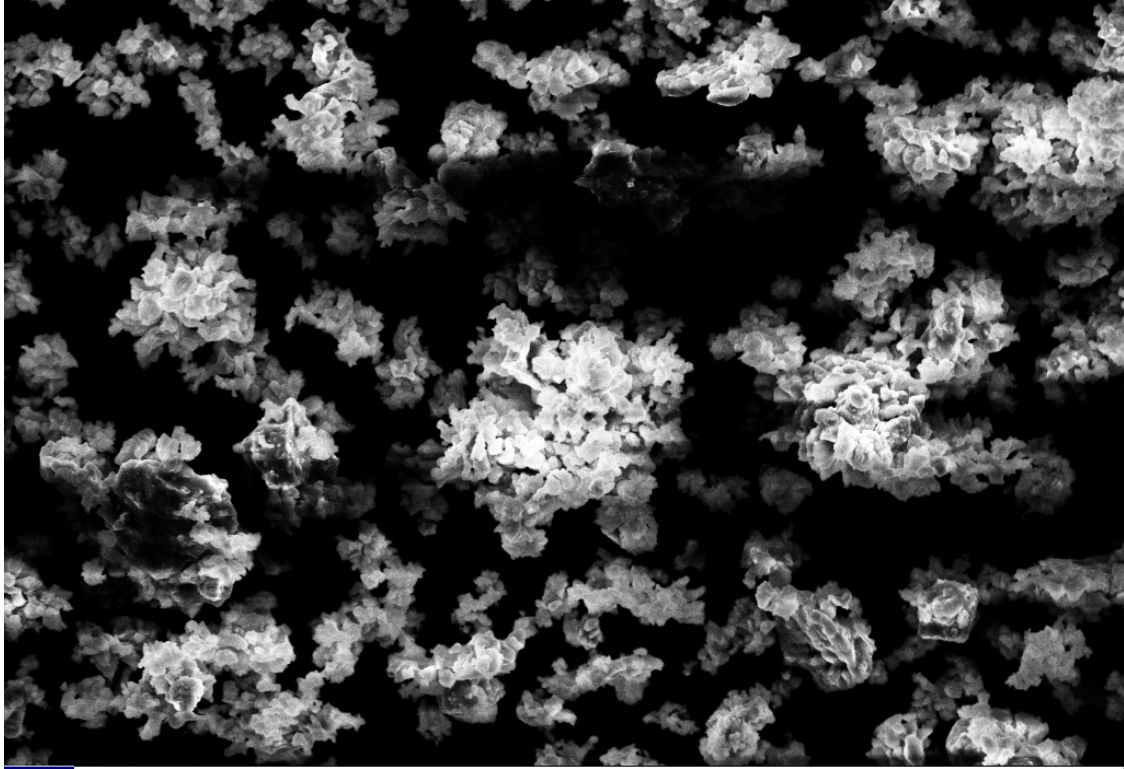
EK 1. (Devam) Sentezlenen manyetit SEM-EDX görüntüleri



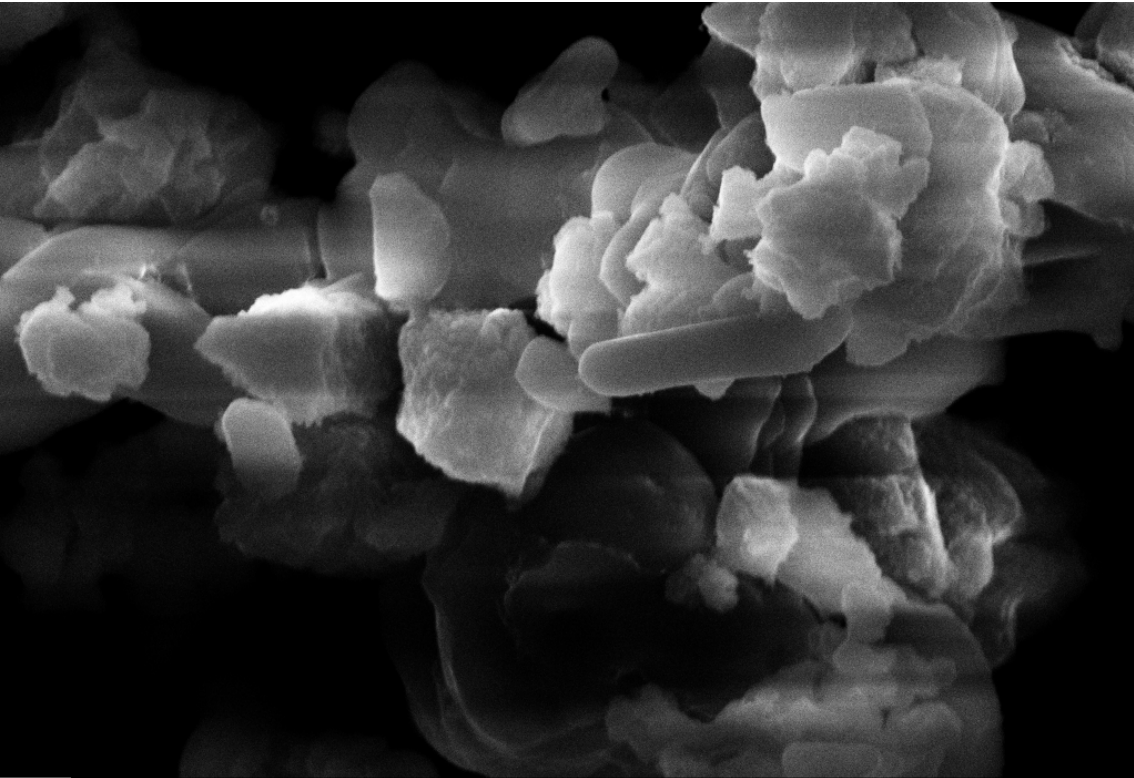
EK 2. Sentezlenen katalizörün SEM-EDX görüntüsü



EK 2. (Devam) Sentezlenen katalizörün SEM-EDX görüntüsü



ZEISS Signal A = SE1 Mag = 1.00 K X
TUAM WD = 29 mm EHT = 20.00 kV K2 10 μ m



ZEISS Signal A = SE1 Mag = 10.00 K X
TUAM WD = 29 mm EHT = 20.00 kV K2 1 μ m

EK 3. Biyodizelin ASTM 6751 Standardına göre spesifikasyonları

Yakıt Özelliği	Standart Test Metodu	ASTM 6751	Birim
Parlama Noktası	D93	Min. 130	°C
Su ve kirlilik	D2709	Max. 0.05	% hacimce
Kinematik viskozite, 40°C	D445	1.9-6.0	Mm ² /s
Sülfat külü	D874	Max. 0.020	% Kütlege
Sülfür	D5453	Max. 0.050	% Kütlege
Bakır şerit korozyonu	D130	Max. No.3	-
Setan sayısı	D613	Min. 47	-
Bulutlanma noktası	D2500	-	-
Karbon kalıntısı	D4530	Max. 0.050	% kütlege
Asitlik değeri	D664	Max. 0.50	Mg KOH/g
Serbest gliserin	D6584	0.020	% kütlege
Toplam gliserin	D6584	0.240	% kütlege
Fosfatlar	D4951	Max. 0.001	% kütlege
Yoğunlaşma sıcaklığı	D1160	Max. 360	°C