



**OLEİK ASİDİN PİROLİDONYUM BAZLI İYONİK SIVILAR
KATALİZÖRLÜĞÜNDE MİKRODALGA DESTEKLİ
ESTERLEŞTİRİLMESİYLE BİYODİZEL ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYNUR CİNDİOĞLU

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA
ANABİLİM DALI**

**MERSİN
OCAK - 2024**

**OLEİK ASİDİN PİROLİDONYUM BAZLI İYONİK SIVILAR
KATALİZÖRLÜĞÜNDE MİKRODALGA DESTEKLİ
ESTERLEŞTİRİLMESİYLE BİYODİZEL ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYNUR CİNDİOĞLU

ORCID ID: 0000-0002-4552-7071

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA
ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. ÖZGÜR SÖNMEZ
ORCID ID: 0000-0003-0322-4854**

**MERSİN
OCAK - 2024**

ÖZET

OLEİK ASİDİN PİROLİDONYUM BAZLI İYONİK SIVILAR KATALİZÖRLÜĞÜNDE MİKRODALGA DESTEKLİ ESTERLEŞTİRİLMESİYLE BİYODİZEL ÜRETİMİ

Biyodizel, trigliseritlerin ester değişimi reaksiyonu ve serbest yağ asitlerin esterleşme reaksiyonları ile elde edilen sıvı bir yakıttır. Bu çalışmada pirolidonyum bazlı iki farklı iyonik sıvı, oleik asidin metanol ile esterleşme reaksiyonu yoluyla biyodizel üretiminde katalizör olarak uygulanmıştır. Isıtma yöntemi olarak, geleneksel yöntem alternatif olarak mikrodalga ısıtma yöntemi seçilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, katalizör miktarı, metanol/oleik asit mol oranı ve reaksiyon süresi oleik asidin dönüşümü üzerine olan etkileri incelenmiştir. Pirolidonyum bazlı iyonik sıvıların etkinlikleri amonyum ve imidazolium bazlı iyonik sıvılar ile karşılaştırılmış ve pirolidonyum bazlı iyonik sıvıların daha etkili oldukları bulunmuştur. Ayrıca, farklı ısıtma yöntemlerinin oleik asidin esterleştirilmesi üzerine etkilerini incelemek için esterleşme tepkimesi hem geleneksel hem de mikrodalga yöntem ile gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga yöntemin geleneksel yöntemle göre daha etkili olduğu bulunmuştur. İyonik sıvı katalizörün tekrar kullanılabilirliği araştırılmış ve geri kazanılan katalizör, aktivitede önemli bir kayıp olmaksızın birbirini izleyen beş çalışmada yeniden kullanıldığında, katalizör mükemmel bir stabilite göstermiştir. Son olarak elde edilen metil oleat FTIR ve ¹H-NMR spektroskopileri kullanılarak karakterize edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: İyonik Sıvı, N-metil-2- pirolidonyum, 2- pirolidonyum, Biyodizel, Mikrodalga Isıtma.

Danışman: Prof. Dr. Özgür Sönmez, Mersin Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Mersin.

ABSTRACT

BIODIESEL PRODUCTION BY MICROWAVE-ASSISTED ESTERIFICATION OF OLEIC ACID USED BY PYRROLIDONIUM BASED IONIC LIQUIDS CATALYST

Biodiesel is a liquid fuel obtained by the transesterification reaction of triglycerides and the esterification reaction of free fatty acids. In this study, two different pyrrolidone-based ionic liquids were applied as catalysts for the production of biodiesel by the esterification reaction of oleic acid with methanol. Microwave heating was chosen as the heating method as an alternative to the traditional method. The effects of reaction temperature, catalyst amount, methanol/oleic acid molar ratio, and reaction time on the conversion of oleic acid were studied. The effectiveness of pyrrolidone-based ionic liquids was compared with that of ammonium- and imidazolium-based ionic liquids, and pyrrolidone-based ionic liquids were found to be more effective. To investigate the effects of different heating methods on the esterification of oleic acid, the esterification reaction was carried out using both conventional and microwave methods. The microwave method is more effective than the conventional method. The reusability of the ionic liquid catalyst was investigated, and the recovered catalyst showed excellent stability when it was reused for five consecutive runs without significant loss of activity. Finally, the obtained methyl oleate was characterized by FTIR and ¹H-NMR spectroscopy.

Keywords: Ionic Liquid, N-methyl-2-pyrrolidonium, 2-pyrrolidonium, Biodiesel, Microwave Heating.

Advisor: Prof. Dr. Özgür Sönmez, Department of Chemistry, Mersin University, Mersin.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendiren, her adımda yardım ve destekleriyle yanımda olan, beni daima teşvik eden ve destekleyen değerli hocam ve tez danışmanım Prof. Dr. Özgür SÖNMEZ'e katkılarından dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmalarım sırasında analizlerimde yardımcı olan değerli hocam Öğr. Gör. Cihan GEÇGEL'e saygılarımı ve teşekkürümü sunarım. Deneylerim boyunca bana destek olan arkadaşım Abdoul Salam Issiaka IBRAHİM'e teşekkür ederim. Tezimin başlangıcından bitimine kadar benden desteğini esirgemeyen sevgili arkadaşlarım Kübra ASLAN, Ayşe KARATAŞ ve Merve ÖZMEN'e teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından 2022-1-TP2-4571 numaralı proje ile desteklenmiştir. Ayrıca tez çalışmalarım süresince deney ve analizlerin gerçekleştirilmesine katkı sağlayan Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim Araştırma ve Uygulama Merkezi'ne (MEİTAM) teşekkür ederim.

Son olarak sevgi, saygı ve sabırlarıyla ihtiyaç duyduğum her zaman yanımda olan, beni destekleyen sevgili ailem, babam Abdülkerim CİNDİOĞLU, annem Cahide CİNDİOĞLU'na en içtenlikle teşekkür ederim.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇ KAPAK	i
ONAY	ii
ETİK BEYAN	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	3
2.1. Biyoyakıtların Sınıflandırılması	3
2.2. Temiz Yakıt İhtiyacı ve Biyodizel	4
2.3. Global Biyodizel Üretimi	4
2.4. Biyodizel Üretim Yöntemleri	6
2.4.1. Piroliz	6
2.4.2. Seyreltme	6
2.4.3. Ester Değişimi Reaksiyonu	7
2.4.4. Elektroliz	7
2.4.5. Esterleşme	8
2.5. Katalizör	9
2.5.1. Homojen Katalizörler	9
2.5.2. Heterojen Katalizörler	10
2.6. İyonik Sıvılar	10
2.7. Mikrodalga Isıtma	12
2.8. Önceki Çalışmalar	14
3. MATERYAL ve YÖNTEM	17
3.1. Materyal	17
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar	17
3.1.2. Kullanılan Cihazlar	17
3.2. Yöntem	17
3.2.1. İyonik Sıvıların Sentezi	17
3.2.2. İyonik Sıvıların Karakterizasyonu	19
3.2.3. Esterleşme Tepkimesi	19
3.2.3.1. Mikrodalga Destekli Esterleşme Tepkimesi	19
3.2.3.2. Geleneksel Yöntem ile Esterleşme Tepkimesi	20
3.2.4. Ürün Analizi ve Dönüşüm Oranının Belirlenmesi	20
3.2.5. İyonik Sıvının Geri Kazanımı	21
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	1
4.1. Sentezlenen İyonik Sıvıların Karakterizasyonu	22
4.2. Reaksiyon Parametrelerinin Oleik Asit Dönüşümü Üzerine Etkisi	23
4.2.1. Sıcaklığın Etkisi	23
4.2.2. Katalizör Miktarının Etkisi	25
4.2.3. Reaksiyon Süresinin Etkisi	26
4.2.4. Metanol/Oleik Asit Mol Oranının Etkisi	27
4.3. Farklı İyonik Sıvıların Oleik Asit Dönüşümü Üzerine Etkisi	27
4.4. Alkol Türlerinin Etkisi	28
4.5. Mikrodalga ve Geleneksel Yöntemlerin Karşılaştırılması	29
4.6. IS1 İyonik Sıvısının Geri Kazanımı ve Tekrar Kullanımı	30
4.7. Diğer İyonik Sıvı Katalizörleri ile Karşılaştırma	32

	Sayfa
4.8. Ürünün Karakterizasyonu	33
4.9. Mekanizma	34
5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER	36
KAYNAKLAR	38
EKLER	49
ÖZGEÇMİŞ	52



TABLÖLAR DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Geleneksel ve mikrodalga ısıtma yöntemlerinin bir karşılaştırılması	14
Tablo 4.1. Dört farklı katalizörün oleik asit dönüşümü üzerine etkisi	28
Tablo 4.2. Oleik asidin metanol ile esterifikasyonu için çeşitli iyonik sıvı katalizörlerin performanslarının karşılaştırılması	32

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. 2021’de biyodizel üretiminin küresel dağılımı	5
Şekil 2.2. Trigliseritlerin termal bozunma süreci	6
Şekil 2.3. Ester değişimi reaksiyonu	7
Şekil 2.4. Serbest yağ asidinin esterleşme reaksiyonu	8
Şekil 2.5. İyonik sıvıların yapılarında yer alan tipik organik katyonlar	11
Şekil 2.6. İyonik sıvıların yapılarında yer alan organik tipik katyonlar	11
Şekil 2.7. Mikrodalga radyasyon bölgesinin frekansı ve dalga boyu	13
Şekil 3.1. N-metil-2-pirolidon hidrojen sülfat sentezi	18
Şekil 3.2. Çalışmada kullanılan iyonik sıvılar	18
Şekil 3.3. Esterleşme reaksiyonlarında kullanılan Milestone START-E marka mikrodalga cihazı ve reaksiyonun gerçekleştirildiği reaktör	20
Şekil 4.1. IS1 iyonik sıvısına ait ¹ H-NMR spektrumu	22
Şekil 4.2. IS1 iyonik sıvısına ait FTIR spektrumu	23
Şekil 4.3. Reaksiyon sıcaklığının oleik asit dönüşümü üzerine olan etkisi	24
Şekil 4.4. Katalizör miktarının oleik asit dönüşümü üzerine olan etkisi	25
Şekil 4.5. Reaksiyon süresinin oleik asit dönüşümü üzerine olan etkisi	26
Şekil 4.6. Metanol/oleik asit mol oranının oleik asit dönüşümü üzerine etkisi	27
Şekil 4.7. Alkol türlerinin oleik asit dönüşümü üzerine etkisi	29
Şekil 4.8. Mikrodalga ve geleneksel ısıtma yöntemlerinin karşılaştırılması	30
Şekil 4.9. Geri kazanılan IS1 iyonik sıvısının katalitik performansı	31
Şekil 4.10. Taze IS1 ve 5 kez kullanılıp geri kazanılan IS1 (GK-IS1) iyonik sıvılarına ait FTIR spektrumları	32
Şekil 4.11. Oleik asit (a) ve metil oleata (b) ait ¹ H-NMR spektrumu	33
Şekil 4.12. Oleik asit ve metil oleata ait FTIR spektrumları	34
Şekil 4.13. Oleik asit ile metanol arasındaki esterleşme reaksiyonun mekanizması	35

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltma/Simgesi	Tanım
YAME	Yağ asidi metil esteri
SYA	Serbest yağ asitleri
IS1	N-metil-2-pirolidonyum hidrojen sülfat
IS2	2-pirolidonyum hidrojen sülfat
IS3	Trietilamonyum hidrojen sülfat
IS4	1-bütil-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat
SDG7	Sürdürülebilir Enerji Erişi
SDG13	İklim Değişikliği
SDG	Sürdürülebilir Kalkınma Hedefleri
[NMP]HSO ₄	N-metil-2-pirolidonyum hidrojen sülfat
[Bmim]HSO ₄	1-bütil-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat
[Bsmim]HSO ₄	1-bütilsülfonat-3-metil imidazolyum hidrojen sülfat
[NMP]CH ₃ SO ₃	N-metil-2-pirolidonyum metil sülfonat
[C ₃ SO ₃ HP]HSO ₄	1-(3-sülfonik asit) propil-2-pirolidonyum hidrojen sülfat
¹ H-NMR	Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
DMSO	Dimetilsülfoksit

1. GİRİŞ

Günümüzde mevcut kullanılan enerji kaynaklarının %35'i fosil kaynaklardan karşılanmaktadır (Atabani vd., 2012). Nüfus artışı ve hızlı endüstrileşme fosil yakıtların kullanımında artışa neden olmaktadır. Bununla birlikte, fosil yakıtların yaygın kullanımı küresel petrol yataklarını olumsuz etkilemekte ve aynı zamanda ekosisteme de zarar vermektedir. Ayrıca, konvansiyonel fosil yakıtların kullanılması, çevreye muazzam miktarda karbon emisyonu salar ve küresel yüzey sıcaklıklarında keskin bir artışa neden olarak küresel ısınmaya ve iklim değişikliğine yol açmaktadır (Zailan vd., 2021). Bu nedenle, sürdürülebilir enerji kaynakları üzerine yapılan çalışmalar yoğunlaşmıştır. Bugüne kadar, biyodizel ve biyoetanol gibi çeşitli biyoyakıt türleri fosil yakıtların yerini alabilecek kaynaklar olarak kabul edilmiştir. Bunların arasında biyodizel (yağ asidi alkil esteri, YAME), güvenliği, biyolojik olarak parçalanabilirliği ve karbon nötrlüğü nedeniyle alternatif bir yakıt olarak ilgi görmektedir (Zhang vd., 2022). Biyodizel üretimi serbest yağ asitlerinin esterleştirilmesi ya da trigliseritlerin ester değişimi reaksiyonu ile elde edilir. Esterleştirme işlemi, ester değişimi reaksiyonuna alternatif olarak önemli bir potansiyele sahiptir, çünkü kızartma yağlarında, biyokütlenin işlenmesi ile oluşan yan ürünlerde, ham yağlarda ve hayvansal yağlarda bulunan serbest yağ asitlerinin (SYA) esterleşmesine olanak sağlamaktadır (Vieira vd. 2013). Esterleştirme ile yağ asidinin uçuculuğunu artırabilir ve buhar fazındaki yapışmayı ve dimerizasyon azaltabilir. Bu nedenle, esterleştirme işlemi biyodizel üretimine etkili bir alternatif yöntem olma potansiyeli taşımaktadır (García-Bordejé vd., 2021).

Esterleştirme reaksiyonlarında reaksiyonu desteklemek için homojen, heterojen veya enzimatik katalizörler kullanılır. Bununla birlikte, homojen katalizörlerin (örneğin NaOH, KOH, H₂SO₄, vb.) geri dönüştürülemez olması, ekipmanlarda aşınmalara ve kirliliğe neden olması gibi çok sayıda dezavantajları vardır (Liu vd., 2022; Kavlak ve Sönmez, 2023). Diğer taraftan, heterojen katalizörler (örneğin zeolitler, heteropoliasitler, SO₃-MIL-53(Al), metal oksitler, vb.) düşük kirlilikleri ve kolay geri kazanımları nedeniyle artan bir ilgi görmektedir (Woo vd., 2021; Yusuf vd., 2023; Paiva vd., 2022; Geçgel ve Turabik, 2021). Fakat sıvı ortamdan bu katalizörlerin yüksek verimle alınamaması ve katalizör aktivitesinin düşmesi gibi zorluklarla karşılaşmaktadır. Enzim katalizörlerinin kararlılıklarının düşük ve fiyatlarının pahalı olmasından dolayı çok tercih edilmemektedir (Soler vd., 2016). Bu sebeplerden dolayı, halen alternatif yeşil katalizörler üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Son zamanlarda, iyonik sıvılar, diğer katalizörlere kıyasla esterleştirme ve ester değişimi reaksiyonları için yaygın olarak uygulanmaktadır çünkü bunlar çevre dostu, uçucu olmayan yapıları, düşük buhar basıncı, düşük yanıcılık, yüksek termal kararlılık ve ayarlanabilir fiziksel özelliklere sahiptirler (Bölük ve Sönmez, 2020). Bu özelliklerinden dolayı iyonik sıvılar geleneksel katalizörlerin yerini alma potansiyeli taşımaktadır.

Esterleşme ve ester değişim reaksiyonları ile biyodizel üretim süreçlerinde geleneksel ısıtma yöntemleri yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat geleneksel ısıtma yöntemlerinin uzun reaksiyon süresi, homojen olmayan reaksiyon süresi ve yüksek enerji tüketimi gibi dezavantajları vardır (Bundhoo, 2018;

Yeong vd., 2019). Bu dezavantajlar, araştırmacıları alternatif yöntemler araştırmaya yönlendirmiştir. Bu alternatif yöntemler arasında süperkritik (Xiong vd., 2022), ultrasonik (Rahimi vd., 2023) ve mikrodalga (Kavlak ve Sönmez, 2023) yöntemler yer almaktadır. Mikrodalga teknolojisi günümüzde Yeşil Kimya'da yeni bir proses teknolojisi olarak kabul görmektedir. Mikrodalga teknolojisinin biyodizel üretiminde geleneksel tekniklere göre daha avantajlı sonuçlar sağlayabileceği daha önce yapılan birçok çalışmada rapor edilmiştir. Mikrodalga yöntemin bu avantajları arasında daha temiz reaksiyon ürünleri, daha kısa reaksiyon süresi, daha ekonomik prosesler ve daha kısa ayırma-saflaştırma süreleri yer almaktadır (Gude vd., 2013; Hassan ve Smith, 2020).

Bu tez çalışmasında, geleneksel yöntemlere alternatif olarak iyonik sıvı ve mikrodalga kombinasyonu oleik asidin esterleşme reaksiyonunda kullanılmak için yeşil bir yöntem olarak tercih edilmiştir. Bunun için pirolidonyum bazlı iyonik sıvılar hazırlanmış, spektroskopik yöntemler ile karakterize edilmiş ve oleik asidin esterleştirilmesinde katalizör olarak kullanılmıştır. Sıcaklık, reaksiyon süresi, metanol-oleik asit molar oranı ve katalizör miktarı gibi reaksiyon parametrelerin oleik asidin dönüşümü üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Ayrıca, geleneksel ısıtma yöntemi ile mikrodalga yöntemin bir karşılaştırılması yapılmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. Biyoyakıtların Sınıflandırılması

Biyoyakıtlar, biyokütleden veya biyolojik yöntemlerle elde edilen, enerji açısından zengin kimyasallardır. Kullanılan biyokütlenin türüne bağlı olarak birincil ve ikincil biyoyakıtlar olarak sınıflandırılırken, ikincil biyoyakıtlar kullanılan hammadde kaynağına göre birkaç sınıfa ayrılır. Biyoyakıtlar genellikle nesillerine göre sınıflandırılır. Birinci nesil biyoyakıtlar, genellikle yenilenebilir hammadde olan biyokütleden yapılan biyodizel, biyoetanol, sentez gazı ve biyogazdır. Birinci nesil biyoyakıt üretiminde kullanılan yenilenebilir hammadde, bitkisel ve hayvansal yağlardır (Kumar vd., 2020; Lee ve Lavoie, 2013). Ancak birinci nesil biyoyakıtların en büyük dezavantajı, bu biyoyakıtların sürekli üretimi nedeniyle artan gıda fiyatları üzerindeki etkisidir (Dahman vd., 2019).

İkinci biyoyakıtların geliştirilmesi, birinci nesil biyoyakıtların artan gıda fiyatları üzerindeki etkisine değinerek sınıflandırılmasından kaynaklanmaktadır. İkinci nesil biyoyakıt hammaddesi, bitki biyokütlesi olarak da adlandırılan lignoselüloz malzemelerden elde edilen hammaddeyi kullanarak bu sorunu çözmektedir. Lignoselülozik malzeme, bol ve ucuz gıda dışı malzemelerin büyük bir çoğunluğundan oluşur. 2. Nesil hammadde (bitki biyokütlesi) kullanılarak biyoyakıt üretimi, lignin ve selülozun bitki biyokütlesinden ayrılmasını ve ardından selülozun alkole dönüştürülmesini içerir. 2. nesil hammaddenin pek çok avantajı vardır, ancak 2. nesil biyoyakıttan biyoyakıt üretiminin yüksek maliyeti, bir dezavantaj olarak karşımıza çıkmaktadır (Datta vd., 2019; Onwucha vd., 2023).

Üçüncü nesil (3. nesil) biyoyakıt, alg ve deniz yosunu gibi hammaddelerden üretilir. Üçüncü nesil biyoyakıtın ana kaynağı alg biyokütlesidir ve geleneksel lignoselülozik biyokütle ile karşılaştırıldığında belirgin bir büyüme verimine sahiptir. Üçüncü nesil biyoyakıtın pek çok avantajı vardır, örneğin alg biyokütlesi, alan bazında geleneksel mahsullerden daha fazla biyoyağ üretebilir. Mikroalg türleri, makroalgelere kıyasla daha küçüktür ve makro alglere göre daha yüksek lipid içeriğine sahiptir ve su kütlelerinde veya göletlerde daha hızlı büyür. Makro alglerin başlıca avantajlarından biri, yılda bir veya iki kez hasat edilen geleneksel mahsullerin aksine kısa hasat döngüsüdür. Üçüncü nesil biyoyakıtın dezavantajı, tarımsal geliştirme maliyetlerinin diğer geleneksel ürünlere göre daha yüksek olmasıdır. Ayrıca alg hasadı, tüm üretim maliyetinin yaklaşık %20-30'unu oluşturan daha yüksek bir enerji girdisi gerektirir (Chowdhury ve Loganathan, 2019; Shokravi vd., 2021).

Dördüncü nesil biyoyakıt için hammadde, biyoyakıt üretimini artırmak için genetiği değiştirilmiş alglerden elde edilir. Fotosentetik etkinliğin iyileştirilmesi, fotoinhibisyonun düşürülmesi ve ışık penetrasyonu, alglerin genetik modifikasyonunda kullanılan yaygın yöntemlerdir (Onwucha vd., 2023).

2.2. Temiz Yakıt İhtiyacı ve Biyodizel

Brezilya, Güney Afrika ve Güney Asya ülkeleri gibi gelişmekte olan ülkelerde, insanların yaşam standartlarını karşılayabilmek için yıllık olarak 12-24 GJ/kişilik enerji tüketimi gerekmektedir. Dünya enerji ihtiyacının yaklaşık olarak %84'ü fosil yakıtlardan karşılanmaktadır ve gelecek yıllarda kesinlikle enerji talebi artacaktır. Geçmişten günümüze baktığımızda dünya tarihinde hiç görülmemiş bir şekilde fosil yakıt kullanılmaktadır. Paris Anlaşması'nın hedeflerine ulaşabilmek ve küresel ısınmanın tehlikeli durumlarını azaltabilmek için daha ekonomik ve daha temiz kaynaklara ihtiyacımız vardır. Fosil yakıtların kullanımını azaltmak için kullanabilecek alternatif kaynaklardan biri de biyodizeldir (Maheshwari vd., 2022).

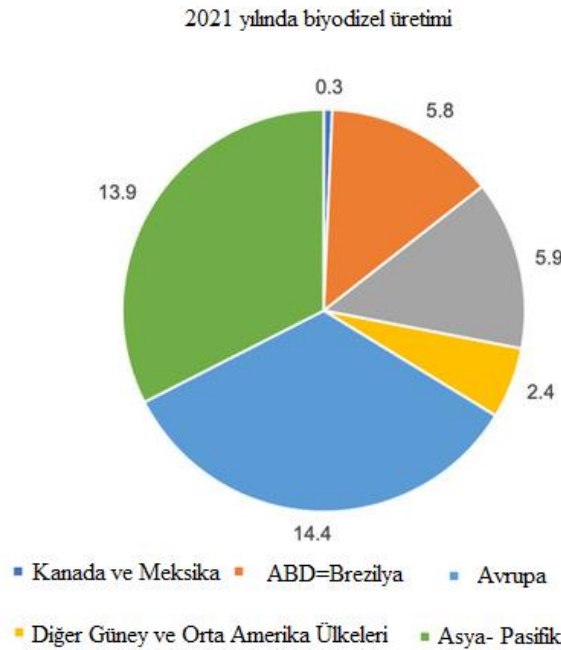
Petrol dizeline benzer özellikler taşıyan biyodizel, bitkisel yağ, hayvansal yağlar veya trigliseritler olarak da bilinen diğer lipidler gibi çeşitli hammaddelerden türetilen uzun zincirli yağ asitlerinin mono-alkil esterlerinden oluşur. Bileşimi, özellikle kükürt gibi daha az zararlı bileşikler, daha az toksisite ve daha iyi biyobozunurluk açısından, biyodizelin dizel yakıtı göre daha iyi performansa sahip olmasını sağlar. Biyodizelin dizel yakıttan daha düşük bir CO₂ ayak izine sahiptir. Örneğin, yaşam döngüsü sera gazındaki azalma, petrol dizeline kıyasla %40 ila %69 arasında değişen bir değere sahiptir (Fatimah vd., 2023). Saf kehribar sarısı bir sıvı olan biyodizel, petrol dizeli gibi benzer viskoziteye sahiptir. Biyodizel üretimini kısıtlayan önemli faktörlerden biri de üretiminin petrol dizelinin üretiminden daha maliyetli olmasıdır. Bitkisel yağ ve hayvansal yağ küresel olarak üretimi sıvı fosil yakıtların yerine kullanımı için yeterli görülmemektedir (%20-25'e kadar). Biyodizelin dezavantajları ise, düşük viskozite, yüksek azot oksit emisyonları (NO_x), düşük enerji içeriği, yüksek akma noktası ve bulutlanma noktası, enjektörde kok oluşumu, düşük motor gücü ve hızı, yüksek fiyat ve yüksek motor aşınmasıdır (Maheshwari vd., 2022).

2.3. Global Biyodizel Üretimi

Günümüzde geçerli olan enerji modeli, büyük ölçüde petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtların kullanımına bağlıdır ve ulaşım, sanayi ve tarım gibi çeşitli sektörleri desteklemektedir. Ancak, fosil yakıtlar gibi yenilenemeyen enerji kaynaklarının azalması, fiyatlarının sürdürülebilir olmaması ve bu yakıt türünün sera gazı emisyonlarının artırmaya neden olması nedeniyle bu model giderek daha az uygulanabilir hale gelmiştir. Ayrıca, çeşitli kanser türleri ile ilişkili oldukları için insanların sağlığı üzerinde olumsuz bir etkisi de vardır (Kasirajan, 2021; Hafeez vd., 2020). Birleşmiş Milletler'in sürdürülebilir enerji erişimi (SDG7) ve iklim değişikliği (SDG13) ile ilgili "Sürdürülebilir Kalkınma Hedeflerinde" (SDG) belirtildiği gibi birçok ülke, 2030 yılına kadar karbon emisyonlarını en az %43 oranında azaltmak ve 2030 ile 2050 yılları arasında küresel sıcaklıkta 1,5 °C artışa ulaşmamak için önlemler almaya başlamıştır (IPCC, 2018) (Ceron Ferrusca vd., 2023). Belirtilen bu sorunlardan dolayı, fosil yakıtlara alternatif daha temiz enerji seçeneklerinin geliştirilmesine yönelik çalışmalar hız

kazanmıştır. Temiz enerji kaynağına en çarpıcı örneklerden biri de, bitkisel ve/veya hayvansal yağlardan üretilmesi ve aynı zamanda yüksek performanslı dizelinkine benzer fizikokimyasal özelliklere sahip olması nedeniyle büyük değişiklikler olmadan dizel motorlarda kullanılabilmesi nedeniyle biyodizeldir. Bu biyoyakıt, CO₂ emisyonlarını %80'e kadar azaltmasına izin veren oksijenli bir moleküle sahip olduğu için daha temiz yanmaya sahip olmasının yanı sıra motor performansını da artırma özelliğine sahiptir (Borah vd., 2019; Zhang vd., 2019; Kavlak ve Sönmez, 2023).

Son on yılda, avantajlı olması nedeniyle biyodizele olan talep artmış ve bunun sonucunda da biyodizel üretiminde yaklaşık %4-14'lük bir artış olmuştur (Teo vd., 2018). Şekil 2.1'de, 2021 yılında biyodizel üretiminin coğrafi bölgelere göre dağılımını göstermektedir (42,7 milyar litre). Şekilde görüldüğü gibi, Avrupa'nın dünya çapında en yüksek biyodizel yüzdesini (%34) ürettiği görülebilir. 2023'ten 2027'ye kadar biyodizel üretiminin sırasıyla 50'den 52,5 milyar litreye çıkması beklenmektedir (Cerón Ferrusca vd., 2023).

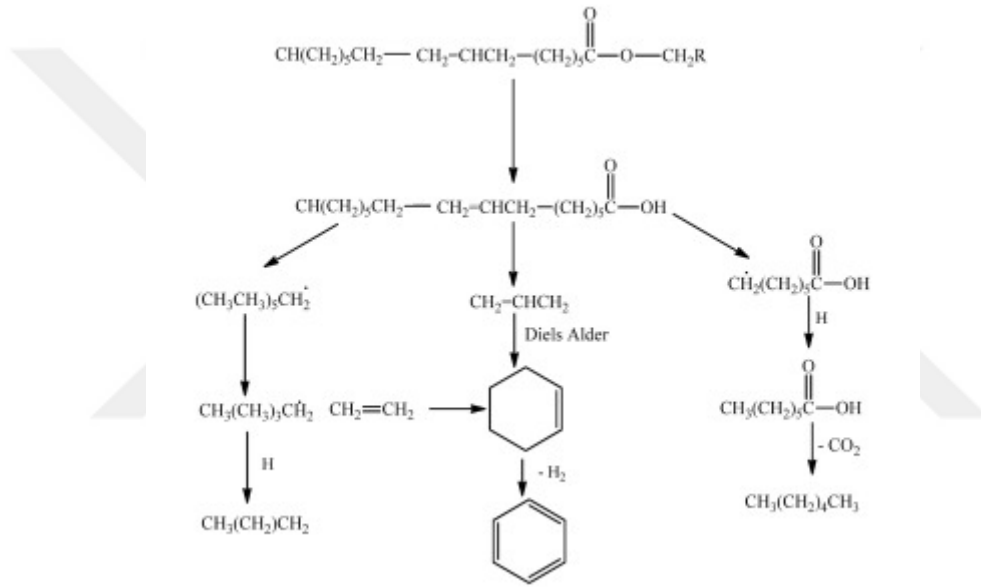


Şekil 2.1. 2021'de biyodizel üretiminin küresel dağılımı (Cerón Ferrusca vd., 2023).

2.4. Biyodizel Üretim Yöntemleri

2.4.1. Piroliz

Termal parçalama olarak da adlandırılan piroliz, organik maddeyi hava veya oksijenden yoksun bir atmosferde yüksek sıcaklıklarda ısıtarak bozundurulması üzerine kurulan bir işlemdir (Maheshwari vd., 2022). Bu yöntemle elde edilen yakıtın elde edilen özellikleri petrol dizeline çok benzemekle birlikte, piroliz işlemi için kullanılan ekipmanlar pahalıdır ve işlem sonucunda çevreye gaz salınması biyodizelin çevresel avantajını ortadan kaldırır (Abbaszaadeh vd., 2012). Termal parçalanma ile ilgili reaksiyonlar Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



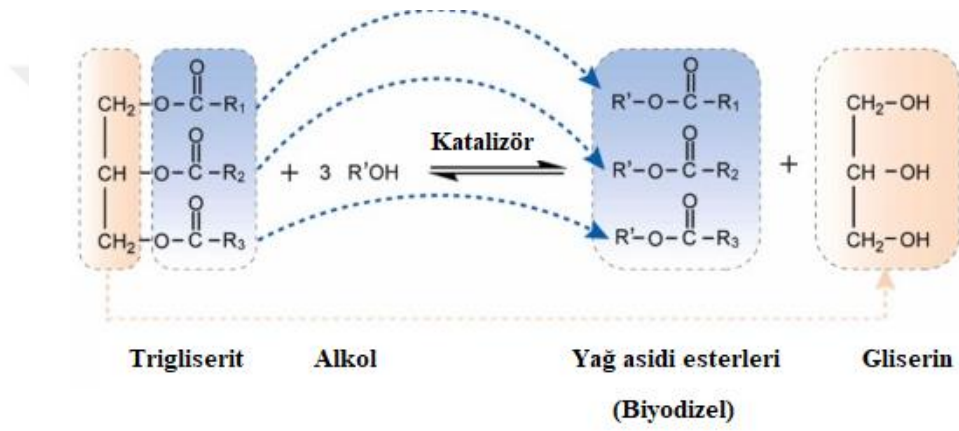
Şekil 2.2. Trigliseritler termal bozunma süreci (Higman vd., 1973).

2.4.2. Seyreltme

Motorun çalışması için bitkisel yağ dizel ile seyreltilir. 1980'de Caterpillar Brezilya, değişiklik veya motor ayarı olmadan toplam gücü korumak için ağırlıkça %10 bitkisel yağ kullanmıştır. O zaman, %100 bitkisel yağ kullanılmamış, ancak %20 bitkisel yağ ile %80 dizel yakıt karışımı ile iyi sonuçlar almışlardır. Kısa süreli çalışmalarda 50/50 oranı kullanılmaktadır. Yakıt, ağırlıkça %25 ayçiçek yağı ve ağırlıkça %75 dizel ile karıştırılmıştır (Maheshwari vd., 2022).

2.4.3. Ester Değişimi Reaksiyonu

Bu yöntem, endüstriyel ölçekte biyodizel üretimi için en çok kullanılan işlemdir, çünkü üretimde kullanılmak üzere yalnızca üç hammaddeye ihtiyaç duyulur. Bunlar yağ, alkol ve bir katalizördür. Şekil 2.3’de, yağlarda bulunan trigliseritlerin, alkol ve katalizör varlığında serbest yağ asidi mono alkil esterlere dönüşüm reaksiyonu gösterilmiştir. Bu yöntem ile kullanılan lipitlere bağlı olarak yüksek kalite de biyodizel üretilebilir. Ester değişimi reaksiyonu üç adımdan oluşur: trigliseritlerin digliseritlere, bunların monogliseritlere dönüştürülmesi ve son olarak gliserin elde edilmesi (Bilgin, 2019; Munyentwali vd., 2022).



Şekil 2.3. Ester değişimi reaksiyonu (Zhang ve Sun, 2023).

2.4.4. Elektroliz

Elektroliz yöntemi ile yüksek oranda SYA ve su içeren hammaddelerin kullanımına uygun bir yöntemdir. Elektrolizin avantajlarından bazıları, serbest yağ asitlerini ve nemi azaltmak için herhangi bir ön işleme gerek olmamasıdır. Ayrıca elektroliz hücresinde metoksi iyonları hızla oluşmaya devam eder. Katotta, su moleküllerinin elektrolizinden hidroksit iyonları elde edilir (Denklem 1). Metoksit iyonları üretmek için metanol moleküller hidroksit iyonları ile reaksiyona girer (Denklem 2), H⁺ iyonları ise anotta oluşur (Denklem 3), bu da esterleşme ve ester değişiminin aynı elektrolitik hücrede gerçekleştirilebilmesini sağlar. Karışıma NaCl eklenmesiyle (Denklem 4) iletkenlikteki artıştan dolayı reaksiyon hızı yükselir. Bilindiği gibi, ester değişimi reaksiyonunda, metil esterler elde etmek için karbonil grubunun karbonuna saldıran metoksi iyonlarının varlığı gereklidir (Utra vd., 2015; Asl vd., 2020; Moradi vd., 2021).

Katodik Reaksiyon:



Proton Transfer Reaksiyonu:



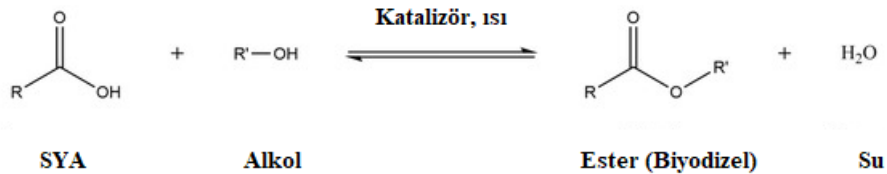
Anodik Reaksiyon:



2.4.5. Esterleşme

Organik kimyada esterleşme önemli bir reaksiyondur. Esterler her yerde hem doğal hem de sentetik organik bileşiklerde fonksiyonel bir grup olarak bulunurlar. Endüstride kullanılan birçok ürün arasında esterleşme ürünleri de yer almaktadır. Örnek olarak çözücüler (metil ve etil asetat), boyalar ve vernikler, farmasötikler, plastikler ve kaplamalar, herbisitler ve böcek ilaçları verilebilir. Esterler sıklıkla aroma bileşenleri ve gıda ürünlerinde koruyucular, parfüm katkı maddeleri, sabun ve kozmetik endüstrisinde koku maddesi olarak ve kişisel bakım ürünlerinin formülasyonlarında da kullanılır (Khan vd., 2021).

Biyodizel üretiminde esterleşme reaksiyon genellikle, kullanılmış yemeklik yağlar gibi yüksek SYA içeriğine sahip yağların ön işlemi olarak kullanılır. Böylelikle yağın serbest yağ asidi içeriği düşürülür. Esterleşme reaksiyonu ile kısa zincirli alkoller kullanarak SYA'lerini metil esterlerine dönüştürülür. Esterleştirme işlemi, ester değişimi reaksiyonuna alternatif olarak önemli bir potansiyele sahiptir. Çünkü kızartma yağlarında, ham yağlarda ve hayvansal ürünlerde bulunan SYA'lerinin dönüşümüne olanak verir (Vieira vd., 2013). Esterleştirme, yağ asidi uçuculuğunu artırabilir ve buhar fazındaki yapışmayı ve dimerizasyonu azaltabilir (García-Bordejé vd., 2021). Şekil 2.4'de gösterildiği gibi esterleştirme reaksiyonu, SYA'lerinin alkol ile reaksiyonundan ve bir katalizör kullanımından yağ asidi mono alkil esterlerinin üretilmesini içerir.



Şekil 2.4. Serbest yağ asidinin esterleşme reaksiyonu (Cerón Ferrusca vd., 2023).

2.5. Katalizör

Bir katalizörün olmaması, reaksiyon hızını önemli ölçüde azaltır ve tam dönüşüm elde edilemez. Bu nedenle, uygun bir katalizör kullanılmalıdır. İdeal bir katalizörden, yüksek katalitik aktivite, gelişmiş kinetik, taşıma kolaylığı, minimum atık üretimi, üründen kolay ayrılması ve geri dönüştürülebilirlik beklenir (Sert ve Atalay, 2012).

Organik asitlerin bir alkol ile olan esterleşme tepkimesi, bir katalizör kullanılmadığı zamanlarda oldukça yavaştır. Katalizör, tepkenler arasındaki temas alanını artırır, böylece reaksiyon hızını daha hızlı hale getirir. Biyolojik ve kimyasal katalizörler kullanılarak esterleşme tepkimeleri gerçekleştirilir.

Kimyasal katalizörler homojen ve heterojen katalizörlerden oluşur. Homojen katalizör, bir alkali veya asit katalizör içerir. Heterojen katalizör, katı asit, baz, asit-baz iki işlevli, biyokütle atık bazlı ve nanokatalizörleri içerir. Homojen kimyasal katalizörler reaksiyonu daha yüksek dönüşümlerle tamamlayabilse de, sabun oluşumu nedeniyle katalizörü geri kazanmak ve son ürünü saflaştırmak zordur (Mandari ve Devarai, 2021). Enzim katalizörleri, substrat özgünlükleri, sabun oluşumunu önlemeleri ve ürünün saflaştırılmasındaki kolaylıkları nedeniyle daha caziptir. Fakat pahalı olmaları ve kararlı olmamaları bu katalizörlerin dezavantajlarıdır (Tacias-Pascacio vd., 2019).

2.5.1. Homojen Katalizörler

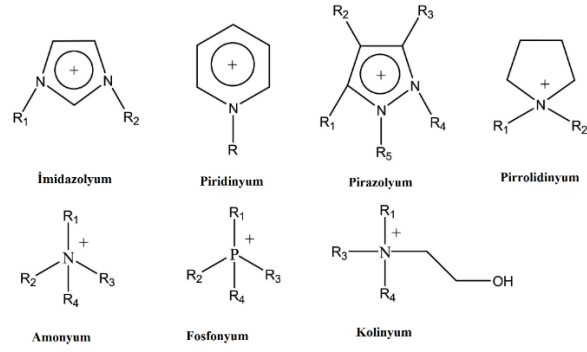
Esterleşme reaksiyonlarda homojen katalizörler yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Homojen katalizörler reaktanlarla aynı fazdadır. Homojen katalizörler, ideal olarak asit veya baz olan bir substrat ile birlikte bir çözücü içerisinde çözünürler. Esterleşme ve ester değişimi reaksiyonlarında en yaygın olarak kullanılan homojen katalizörler, potasyum hidroksit (KOH), sodyum hidroksit (NaOH), hidroklorik asit (HCl) ve sülfürik asit (H_2SO_4) gibi homojen asit ve baz katalizörlerdir. Kullanımı basit oldukları için ve daha az zamanda tam bir reaksiyon elde edilmesini sağlayan homojen katalizörler biyodizel üretimi için tercih edilen katalizörlerdir. Bu sağladığı özellikler sayesinde homojen katalizörler endüstride en yaygın kullanılan katalizörlerdir (Wang vd., 2023). Fakat bu katalizörlerin korozyon, geri kazanımındaki zorluklar ve atık oluşturmaları gibi bazı dezavantajları vardır. Örnek olarak, esterleşme tepkimelerinde kullanılan H_2SO_4 . Bu tür asitler kullanıldığında esas olarak çevreye zarar veren tehlikeli gazları serbest bırakırlar. H_2SO_4 , bazı metallerle hızlı reaksiyona girerek patlayıcı olan hidrojen gazı açığa çıkarırlar. Formik asit ve asetik asit gibi zayıf asitler, çoğu güçlü homojen asitler genellikle aşındırıcı etkiye sahiptir ve reaksiyon reaktörlerinde metalik atıkları serbest bırakarak reaktör gövdesinde çatlaklara neden olur ve ürünleri de kirletebilir (Sert ve Atalay, 2012; Vafaezadeh ve Alinezhad, 2016).

2.5.2. Heterojen Katalizörler

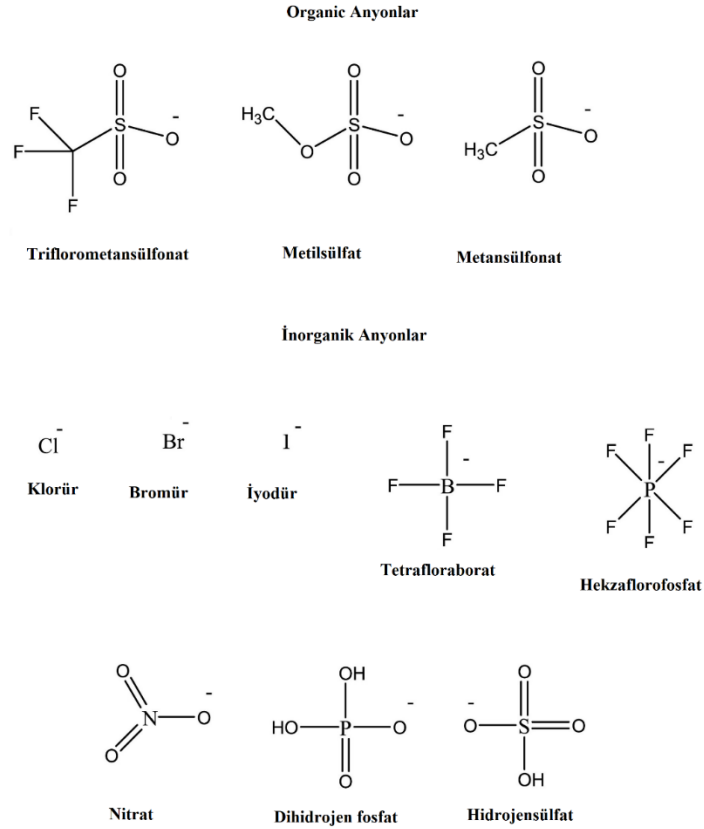
Homojen katalizörlerin kullanımından kaynaklı sorunların üstesinden gelmek için heterojen katalizörler kullanılabilir. Genelde heterojen katalizörler sürekli biyodizel üretim süreçlerinde kullanıma daha uygundur. Heterojen katalizörler, homojen katalitik esterleşme/ester değişimi ile karşılaştırıldığında, yeniden kullanılabilirliği, yüksek aktiviteler, ürünlerden daha kolay ayrılması, yüksek seçicilikleri sayesinde daha yaygın olarak kullanılmaktadır (Faruque vd., 2020). Biyodizel üretimi için bazik metal oksitler, metal karbonatlar veya hidrokarbonatlar, anyonik reçineler ve bazik zeolitler gibi çeşitli katı bazlı katalizörler kullanılmıştır (Hamza vd., 2021; Mat vd., 2012). Homojen katalizli reaksiyonlara kıyasla geleneksel heterojen katalizörlerin performansı daha düşüktür ve yüksek sıcaklık, yüksek basınç ve yüksek alkol-yağ mol oranı gibi sert çalışma koşulları gerektirir. Son zamanlarda biyodizel üretiminde kullanılmak üzere geliştirilen heterojen katalizörlerin etkinliği, homojen katalizörlerin etkinliğine yaklaşmıştır. Heterojen katalizörlerin kullanımından kaynaklı problemlerin başında katalizörün aktivitesinin düşmesine neden olan katalizör zehirlenmesi ve katalizör değiştirme ihtiyacı nedeniyle işletme maliyetini artıran ve ürün kontaminasyonuna yol açan katalizör liçidir (Wang, vd., 2023).

2.6. İyonik Sıvılar

Hem geleneksel homojen katalizörler hem de heterojen katalizörlerin zorluklarını aşmak için, iyonik sıvılar, çok çeşitli reaksiyonlar için potansiyel çözücüler veya verimli katalizörler olarak kullanılmaya başlanmış ve oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir. İlk iyonik sıvı olan etil amonyum nitrat $[EtNH_3][NO_3]$ (erime noktası 13-14°C), 1914 yılında Paul Walden tarafından etilamin ($CH_3CH_2NH_2$) derişik nitrik asit arasındaki nötrleşme tepkimesi ile elde edilmiştir (Plechkova ve Seddon, 2008). Yeni yeşil çözücüler olan iyonik sıvılar, genelde erimiş halde tuzlar olarak inorganik ya da organik katyon ve organik veya inorganik anyonlardan oluşurlar (Cheng vd., 2022). Erime noktaları suyun kaynama noktasından daha düşük olan iyonik sıvılar oda sıcaklığında erimiş tuzlar olarak bilinmektedirler. İyonik sıvılar heksaflorofosfat, tetrafloroborat ve halojenür gibi organik veya anorganik anyonlardan ve fosfonyum, kuarterner amonyum, piridinyum ve imidazolyum gibi çoğu organik katyonlardan oluşmaktadır. Geleneksel kimyasallara kıyasla iyonik sıvılar çevre dostu olma, düşük yanıcılık, kimyasal kararlılık, yüksek sıcaklıkta kararlılık ve minimum buhar basıncına sahip olması en önemli özellikleri arasındadır. Ayrıca çeşitli anyon ve katyonlarla koordine edilerek iyonik sıvıların düzenlenebilir karakteristik özelliklerinden dolayı geniş bir kullanım alanı bulmaktadır (Kavlak ve Sönmez, 2023; Zhang ve Sun, 2023).



Şekil 2.5. İyonik sıvıların yapılarında yer alan tipik organik katyonlar (Ullah vd., 2018).



Şekil 2.6. İyonik sıvıların yapılarında yer alan organik tipik katyonlar (Ullah vd., 2018).

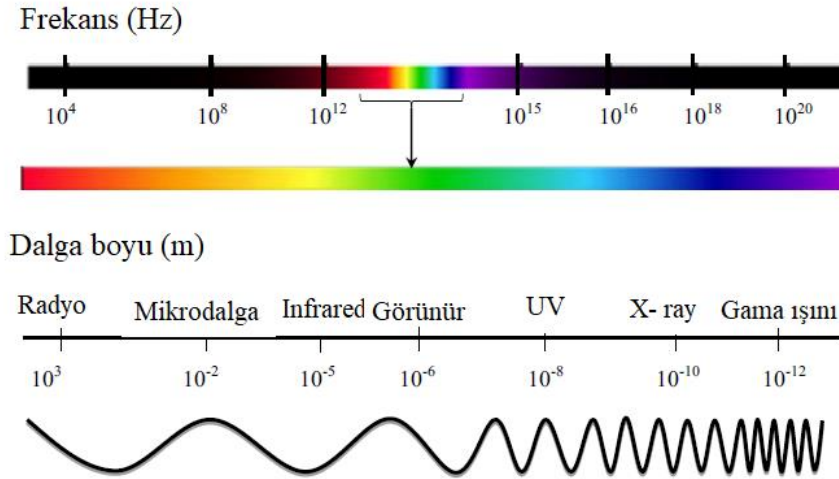
İmidazolyum bazlı katyonlar için katyonun boyutu ve asimetrisi ne kadar büyükse, iyonik sıvının erime noktası o kadar düşük olur ve alkil zincirinde dallanmanın artması erime noktasını yükseltir (Monteiro, 2020). Yeşil bir çözücü olarak iyonik sıvıların karakteristiği, katyonların ve anyonların kombinasyonunun değiştirilmesi ile asidik veya bazik özelliklere sahip olma doğasıyla vurgulanabilir. Bir iyonik sıvının asitliğini belirleyen faktörler, farklı azot gruplarının varlığı,

hidrokarbon zincirinin uzunluğu ve sistemdeki anyonların varlığıdır. İyonik sıvıların asitliği ve bazlığı, reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaya uygun olmasının nedenlerinden biridir ve katalizör olarak uygunlukları, kullanılan reaktiflerin doğasına ve proseslerin çalışma koşullarına bağlıdır (Fauzi vd., 2012). İyonik sıvıların önemli bir özelliği de, sahip oldukları viskoziteleridir. Genel olarak, iyonik sıvılar, moleküler çözücülerden daha yüksek viskoziteye sahiptirler (10 ile 500 cP aralığında). Örneğin aseton, su ve etanol sırasıyla 0,31, 0,89 ve 1,07 cP viskozite değerlerine sahiptirler. İyonik sıvıların viskoziteleri genellikle katyon boyutunun artmasıyla, özellikle alkil zincirinin uzunluğunun artmasıyla artar ve viskoziteleri artan sıcaklıkla azalır (Monteiro, 2020).

Biyodizel üretim işleminde genelde katalizör görevi gören iyonik sıvılar reaktif bölgelere göre asidik ve alkali iyonik sıvılar olmak üzere iki şekilde sınıflandırılır. Esterleştirme ve ester değişimi yoluyla biyodizel üretiminde özellikle asidik iyonik sıvılar kullanılmıştır. Lewis ve Brønsted asidik iyonik sıvılar ile son zamanlarda fazla sayıda çalışma yapılmıştır ve biyodizel üretiminde ise yüksek asit değerine sahip soya yağı, hint yağı, kullanılmış atık yağlar gibi yağlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Ullah vd., 2015; Wang vd., 2016; Kavlak ve Sönmez, 2023). Tasarlanabilir olması ve yeni bir yeşil çözücü olan katalizör olarak iyonik sıvılar hem homojen katalizörler hem de heterojen katalizörlerin sahip olduğu avantajlara sahiptir. Ayrılması ve yeniden kullanılması özelliği ile geleneksel olan homojen asit ve homojen baz katalizörlere göre daha kolay ve geleneksel olan katalizörlerle kıyaslanan katalitik etkiye sahiptirler

2.7. Mikrodalga Isıtma

Mikrodalga radyasyon, geleneksel olmayan bir enerji kaynağıdır ve son yıllarda artan bir popülerlik kazanmıştır. Mikrodalgalar elektromanyetik spektrumda kızılötesi ve radyo frekansları arasında yer alan 0,3 GHz (dalga boyu: 1 m) ila 300 GHz (dalga boyu: 1 mm) frekans aralığını kapsayan iyonlaştırıcı olmayan radyasyonlardır. Mikrodalga radyasyon aralığı pratik amaçlar için üç farklı banda bölünmüştür: (i) ultra yüksek frekans (0,3–3 GHz), (ii) süper yüksek frekans (3–30 GHz) ve (iii) aşırı yüksek frekans (30–300 GHz) (Haque, 1999). Radar sinyalleri ve telekomünikasyon üzerinde herhangi bir paraziti önlemek için, endüstriyel, tıbbi ve evsel uygulamalar için mikrodalga radyasyonun kullanımı geleneksel olarak devlet kurumları tarafından tahsis edilen beş ayrılmış elektromanyetik frekansla (0.433, 0.915, 2.45, 4.0 ve 5.8 GHz) sınırlandırılmıştır. Evsel amaçlı mikrodalga fırınlar ve laboratuvarlarda kullanılan mikrodalga reaksiyon sistemleri 2,45 frekansta çalışmaktadır. Bu frekanstaki mikrodalga fotonlarının enerjisi yalnızca $1,0 \times 10^{-5}$ eV'dir (yaklaşık 1 J/mol), bu kimyasal bağları kırmak için çok zayıftır, dolayısıyla mikrodalga radyasyonu yalnızca moleküler rotasyonları etkiler (Kumar vd., 2022).



Şekil 2.7. Mikrodalga radyasyon bölgesinin frekansı ve dalga boyu (Sajjadi vd., 2014).

Mikrodalgalar molekülün yapısını değiştirmeden moleküller ile etkileşimi sonucu ısı oluşur. Alkoller gibi yüksek dielektrik sabitine sahip polar moleküller seçici olarak mikrodalgayı absorbe ederek enerjiyi ısıya dönüştürürler ve kısa sürede reaksiyon ortamının ısınmasına neden olurlar (Ma vd., 2021). Gerçek anlamda mikrodalgaların kendileri ısı üretmez, bunun yerine ısı esas olarak moleküller arası sürtünme kuvvetleri tarafından üretilir. Mikrodalga kullanarak ısı üretimi, öncelikle iyonların hızlandırılması ve diğer moleküllerle çarpışması sonucu veya dipollerin elektromanyetik radyasyon tarafından oluşturulan değişen elektrik alanıyla hizalanmak için hızla döndüğünde gerçekleşir. Alternatif bir elektrik alanının etkisi altında frekans değiştiğinde yapı değişir. Uyarılan moleküller hızla hareket eder ve bu hareketler sonucu oluşan sürtünme sonucu ısınma meydana gelir (Hu vd., 2021; Kulkarni vd., 2023). Çalışmalar, polar moleküllerin 2450 MHz frekansta mikrodalga radyasyonu altında saniyede 2,45 milyar kez titreşebildiğini, böylece malzemelerin kısa sürede ısıtılabilceğini, kurutulabileceğini veya iyileştirilebileceğini göstermiştir (Wray ve Ramaswamy, 2015). Mikrodalga destekli esterleşme tepkimeleri için metanol, polar bir yapıya ve yüksek bir dielektrik sabitine sahip olduğu için tercih edilir.

Mikrodalga ısıtma, geleneksel ısıtmayla kıyas edildiğinde reaksiyon hızı oldukça hızlıdır, çünkü ısı reaksiyon ortamına geleneksel yöntemdeki gibi konveksiyon veya iletim yoluyla değil de, radyasyon mekanizması ile iletilir. Ayrıca, ısıtma içerden dışarı doğru olduğundan ısı kaybı da gerçekleşmez. Mikrodalga ısıtma, geleneksel ısıtmaya kıyasla daha homojen bir sıcaklık dağılımı sağlar (Bilgin, 2019). Geleneksel ısıtma ile mikrodalga ısıtmanın bir karşılaştırılması Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1. Geleneksel ve mikrodalga ısıtma yöntemlerinin bir karşılaştırılması (Usmani vd., 2022).

Parametreler	Geleneksel Yöntem	Mikrodalga Yöntemi
Mekanizma	Malzemeyi ısıtmak için temaslı ısıtma ile kapların ısıtılması	Dalgalar, doğrudan iyonlar ve moleküller ile etkileşime girdiğinden temassız ısıtma
Hız	Malzeme ısınmaya başlamadan önce çok fazla ısı tüketen nemden dolayı yavaş ısıtma	Malzemenin çekirdeği/merkezinin önce ısınması nedeniyle hızlı ısıtma
Isıtma Tipi	Yüzey ısınması temas yoluyla gerçekleşir ve ısı kademeli olarak malzemenin merkezine girer.	Hacimsel ısıtma, malzeme boyunca daha düzgün bir ısıtma sağlar.
Tepkime Süresi	Daha uzun tepkime süresi	Daha kısa tepkime süreleri
Enerji Tüketimi	Malzeme ısınması gerçekleşmeden önce kap duvarlarının önceden ısıtılması ihtiyacı nedeniyle yüksek enerji gereksinimi	Malzemenin doğrudan ısıtılması nedeniyle düşük enerji girişi
Ürün Verimi	Orta düzeyde ürün verimi	Gelişmiş ürün çıktısı
Kontrol	Isıtma işlemi kademeli olarak yavaşladığından daha düşük kontrol derecesi, durma noktalarının önceden belirlenmesini zorlaştırır.	Uygulanacak gücün tam miktarının hesaplanmasına izin veren, elektrik akımının anında durdurulmasıyla daha yüksek kontrol seviyesi

2.8. Önceki Çalışmalar

Fosil enerji kaynaklarından kaynaklı sorunlar, küresel araştırmacıları, gelecekteki sürdürülebilirlik için verimli alternatif enerji kaynakları aramaya aktif olarak teşvik etmektedir. Biyodizel, petrol dizeline alternatif olabilecek önemli bir yakıttır. Biyodizel üretiminde alternatif yöntemler üzerine çok sayıda çalışmalar yapılmaktadır. Ultrasonik, mikrodalga gibi alternatif yöntemler ve biyodizel üretiminde kullanılabilecek geleneksel katalizörlere alternatif iyonik sıvı katalizörleri üzerine çalışmalar son yıllarda hız kazanmıştır.

İyonik sıvı katalizörlerinin esterleşme reaksiyonlarında kullanılması, biyodizel üretimi için daha temiz ve daha ekonomik prosesler geliştirmek için son derece önemlidir. Örneğin, Bölük ve Sönmez, biyodizel üretiminde kullanılabilecek oleik asidin esterleşmesini hızlandırmak için iyonik sıvı ve mikrodalga yöntemin bir kombinasyonunu kullanmışlardır. Kullanmış oldukları iyonik sıvılar arasında en iyi dönüşümü 1-bütıl-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat ([Bmim][HSO₄]) kullandıklarında elde etmişlerdir. Katalizör miktarının, reaksiyon sıcaklığının, süresinin ve metanol-oleik asit molar oranının

etkileri araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar, reaksiyon sıcaklığının ve katalizör miktarının oleik asidin esterleşmesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Reaksiyon 30 dakikada dengeye ulaşmış, 120 °C'de %85,7 metil oleat verimi ve %94,1 dönüşüm elde etmişlerdir. Ayrıca, ardışık dört uygulamadan sonra [Bmim][HSO₄]'ün katalitik aktivitesinde yalnızca küçük bir düşüş olduğu gözlemlenmiştir.

Ding ve arkadaşları (2018), üç farklı iyonik sıvı hazırlayarak bunları mikrodalga ışıması altında hurma yağından biyodizel üretimi için katalizör olarak kullanmışlardır. Üç iyonik sıvı arasında 1-bütilsülfonat-3-metil imidazolyum hidrojen sülfat ([Bsmim]HSO₄) mükemmel katalitik performans nedeniyle en uygun katalizör olarak belirlenmiştir. Cevap yüzey yöntemi ile deneysel parametrelerin etkileri incelenmiş ve metanolün yağa mol oranı, iyonik sıvı dozu, mikrodalga gücü ve reaksiyon süresi sırasıyla 11:1, %9,17, 168 W ve 6,43 saat iken maksimum %98,93 verim elde etmişlerdir. Ayrıca, iyonik sıvının tekrar kullanılabilirliği incelenmiş ve altı döngüden sonra %84,76'lık biyodizel verimiyle iyi bir çalışma kararlılığı gösterdiği bulunmuştur.

Fan ve diğerleri, (2017), kolza yağından biyodizel sentezi için katalizör olarak dört farklı Brønsted asidi iyonik sıvısı kullanmışlardır. Kullandıkları iyonik sıvılar arasında 1-bütilsülfonat-3-metil diğerlerine göre daha iyi katalitik aktivite gösterdiği bulunmuş. En yüksek biyodizel dönüşümü (%85) ılıman reaksiyon koşullarında ulaşılmıştır. Bu koşullar reaksiyon sıcaklığı 130 °C, ağırlıkça %2 katalizör, metanolün yağa molar oranı, 12:1 ve reaksiyon süresi 3 saat.

Nguyen Thi vd. (2023) sülfü grubu içeren üç farklı iyonik sıvı sentezleyip, katalitik etkilerini oleik asidin etanol ile esterleştirilmesinde incelemişlerdir. Isıtma yöntemi olarak mikrodalga yöntem kullanmışlar ve mikrodalga ısıtmanın geleneksel ısıtmadan daha etkili olduğunu rapor etmişlerdir.

Suvar ve Sönmez (2020), sentezlemiş oldukları [Bsmim][HSO₄] ve (4-sülfonik asit) bütiltrietilamonyum hidrojen sülfat ([BSEt₃N][HSO₄]) iyonik sıvılarını katalizör olarak kullanarak oleik asidin mikrodalga destekli esterleştirilmesini gerçekleştirmişlerdir. Bu iki iyonik sıvıdan [Bsmim][HSO₄], esterleştirme için en yüksek katalitik etkinliği gösterdiği rapor edilmiştir. 100 °C reaksiyon sıcaklığında, ağırlıkça %10 iyonik sıvı kullanarak, 9:1 metanol/oleik asit molar oranında ve 30 dakika reaksiyon süresi sonunda [Bsmim][HSO₄] ve [BSEt₃N][HSO₄] kullanıldığında sırasıyla %87,2 ve %86,3 gibi metil oleat verimleri elde etmişlerdir.

Zhang vd. (2009) çeşitli yağ asitlerinin esterleştirilmesinde Brønsted asidik N-metil-2-pirolidonyum metil sülfonat [NMP][CH₃SO₃] iyonik sıvısını katalizör olarak kullanmışlar ve ılımlı koşullar altında ve herhangi bir ek organik çözücü olmadan iyi katalitik ve yeniden kullanılabilir performans gösterdiğini rapor etmişlerdir.

Han vd. (2019A) atmosfer basıncı altında katalizör olarak pirolidonyum bazlı iyonik sıvılar kullanarak kolza yağı hidrolizini çalışmışlardır. Sonuçlar, iyonik sıvıların katalitik aktivitesinin sıralamasının N-metil-2-pirolidonyum hidrojen sülfat ([NMP][HSO₄])>1-(3-sülfonik asit) propil-2-pirolidonyum hidrojen sülfat ([C₃SO₃HP]HSO₄)>2-pirolidonyum hidrojen sülfat ([HP][HSO₄]) şeklinde olduğunu göstermiştir. Han vd. (2018) yapmış oldukları başka bir çalışmada metil laurati,

katalizör olarak iki farklı iyonik sıvı kullanılarak bir esterleştirme reaksiyonu yoluyla laurik asit ve metanolden sentezlemişlerdir. 1-metilimidazol hidrogen sülfat ([Hmim][HSO₄]) ve N-metil-2-pirolidonyum hidrogen sülfat ([NMP]HSO₄) iyonik sıvıları katalizör olarak kullanılmışlar ve cevap yüzey yöntemi ile en iyi koşulları belirlemişlerdir. Bu iki iyonik sıvıdan, [NMP]HSO₄ iyonik sıvısının daha etkili olduğu belirlenmiştir. Belirlenen optimal koşullar ise aşağıdaki gibidir: %5,23 [NMP]HSO₄ dozajı, 7,68:1 metanol/laurik asit molar oranı, 2,27 saat reaksiyon süresi ve 70°C reaksiyon sıcaklığı. Bu koşullar altında, dönüşüm %98,58 olarak bulunmuştur.

Pirolidonyum temelli iyonik sıvılar esterleşme tepkimelerinde haricinde, çeşitli reaksiyonlarda da uygulama alanı bulmuştur. Örneğin, Naeimi ve Dadaei (2018), N-metil-2-pirolidonyum hidrogen sülfat kullanılarak mikrodalga yöntem ile pirol türevlerinin hızlı ve uygun bir sentezini gerçekleştirmişlerdir. Ma vd. (2016) [NMP]Cl, [NMP][CH₃SO₃] ve [NMP][H₂PO₄] olmak üzere üç farklı pirolidonyum temelli iyonik sıvıyı mısır sapının 90 °C'de 30 dakika ön işleme tabi tutulmasında kullanmışlardır. Mısır sapı [NMP]Cl ve [NMP][CH₃SO₃] ile 90 °C'de 30 dakika ön işleme tabi tutulduğunda, sırasıyla mısır sapının orijinal lignininin %85,94'ü ve %56,02'si elde edildiği rapor edilmiştir. Rad-Moghadam vd. (2016) d-sultonların sentezinde NMP-ClSO₃H iyonik sıvısını katalizör olarak kullanmışlardır ve d-sultonların sentezinde etkili olduğunu bulmuşlardır.

Oleik asit, hem hayvansal hem de bitkisel yağlarda bulunabilen en yaygın tekli doymamış yağ asididir ve yaygın olarak biyodizel üretmek için kullanılabilir (AbdelSalam vd. 2020). Metanol ticari olarak iyi bilinen ve ucuz, düşük molekül ağırlıklı bir alkoldür. Bu çalışmada oleik asit, iyonik sıvı katalizörlüğünde mikrodalga destekli biyodizel üretimi için aday olarak seçilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

N-Metil-2-pirolidon, trietilamin, metanol, sülfürik asit, etil esetat, aseton, etanol, fenol ftalein, NaOH Merck firmasından, 2-pirolidonyum ve 1-bütül-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Kullanılan kimyasallar bir saflaştırma yapılmadan doğrudan kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Milestone marka mikrodalga reaksiyon sistemi: Mikrodalga altında esterleştirme tepkimelerini gerçekleştirmek için kullanılmıştır.

Hettich marka santrifüj cihazı: Ürün ve iyonik sıvıyı birbirinden ayırmak için kullanılmıştır.

Agilent marka gaz kromatografisi: Oleik asidin metil oleata dönüşüm oranını belirlemede kullanılmıştır.

Bruker AVANCE marka NMR Spektroskopisi: Sentezlenen iyonik sıvıların yapılarını ve ürün metil oleatı karakterize etmek amacıyla kullanılmıştır.

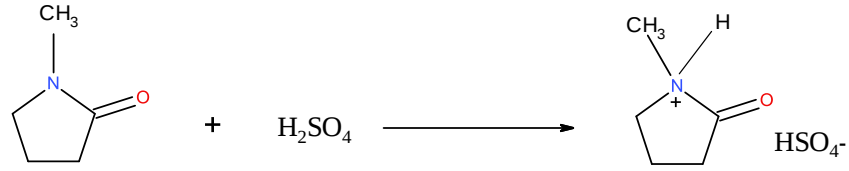
Perkin Elmer FTIR cihazı: Sentezlenen iyonik sıvıların yapılarını ve ürün metil oleatı karakterize etmek amacıyla kullanılmıştır.

Vakumlu Etüv: Sentezlenen iyonik sıvıları vakum altında kurutmak için kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

3.2.1. İyonik Sıvıların Sentezi

N-metil-2-pirolidonyum Hidrojen Sülfat (IS1): N-Metil-2-pirolidon (0,1 mol), 50 mL hacimli bir balon içine alınmış ve bir buz banyosu üzerinde (0-4°C) üzerine %96'lık sülfürik asit (0,1 mol) karıştırılarak yavaşça damla damla ilave edilmiştir. Daha sonra reaksiyonun tamamlandığından emin olmak için reaksiyon 40°C'de 4 saat daha karıştırılmıştır. Oluşan iyonik sıvı, iyonik olmayan kalıntıyı uzaklaştırmak için etil asetat (3 x 10 mL) ile yıkanmıştır. Ürün vakumda 80 °C' de kurutularak elde edilmiştir (Keogh vd., 2019).

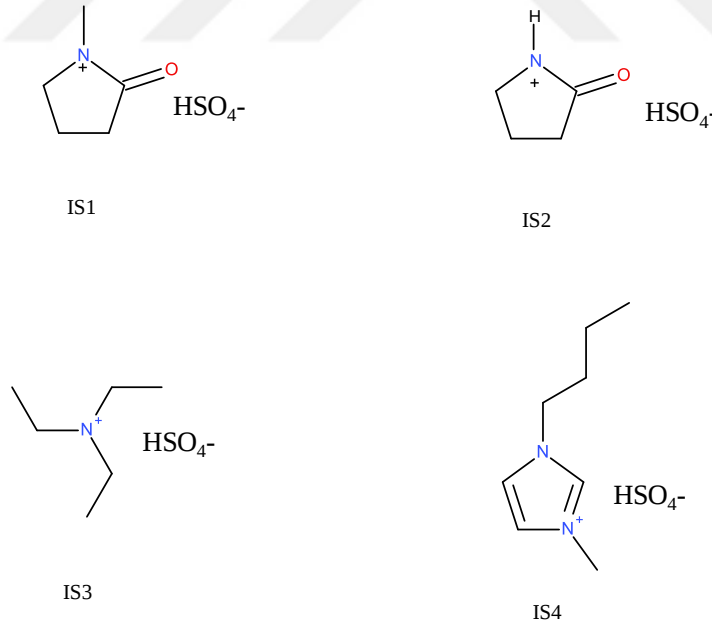


Şekil 3.1. N-metil-2-pirolidon hidrojen sülfatın sentezi.

2-pirolidonyum Hidrojen Sülfat (IS2): Sentez [NMP][HSO₄]'üne benzer şekilde gerçekleştirilmiştir.

Trietilamonyum Hidrojen Sülfat (IS3): Trietilamin (0,1 mol), 50 mL hacimli bir balon içine alınmış ve bir su banyosu üzerinde (60°C) üzerinde %96'lık sülfürik asit (0,1 mol) karıştırılarak yavaşça ve damla damla ilave edilmiştir. Ardından reaksiyon karışımı, reaksiyonun tamamlandığından emin olmak için 70°C'de 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Ardından, ürün etil asetat ile (3 x 10 mL) yıkanmıştır. Ürün vakumda 80 °C' de kurutularak elde edilmiştir (Karimi-Jaberi vd., 2017).

Çalışmada kullanılan diğer iyonik sıvı 1-bütül-3-metilimidazolyum hidrojen sülfat (IS4) Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Çalışmada kullanılmış olan iyonik sıvıların yapıları Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Çalışmada kullanılan iyonik sıvılar.

3.2.2. İyonik Sıvıların Karakterizasyonu

Sentezlenen iyonik sıvıların yapıları ^1H -NMR ve FTIR analizleri ile karakterize edilmiştir. ^1H -NMR analizleri Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim Araştırma ve Uygulama Merkezi Laboratuvarında bulunan Bruker AVANCE marka 400 MHz'lik sıvı spektrometre ile ve FTIR analizleri yine aynı merkezde bulunan Perkin Elmer marka FTIR cihazı ile gerçekleştirilmiştir. İyonik sıvıların asit değerleri asit-baz titrasyon yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Bunun için yaklaşık 0,1 g iyonik sıvı, 10 mL 2-propanol içerisinde çözülmüştür. Karışım daha sonra indikatör olarak fenolftalein kullanılarak 0,1 M NaOH ile titre edilmiştir. Renksiz çözelti pembeye döndüğünde titrasyonun son noktasına ulaşılmıştır. Ayrıca kör titrasyon da yapılmıştır. 1 g iyonik sıvıyı nötralize etmek için gereken NaOH miktarı olarak tanımlanan asit değerini hesaplamak için aşağıdaki denklem kullanılmıştır (Keogh vd., 2019).

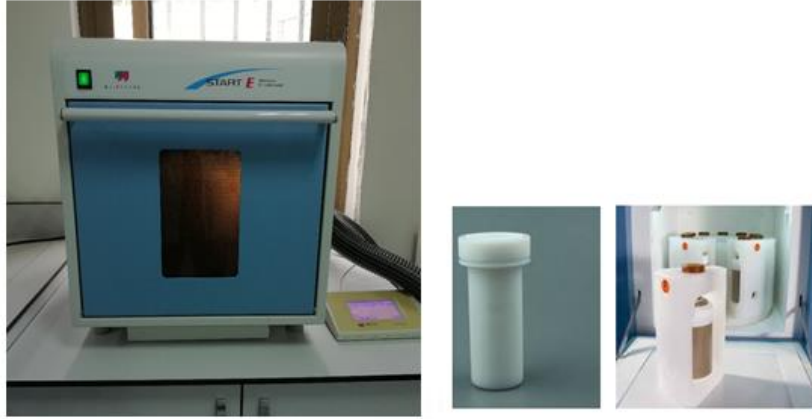
$$\text{Asit değeri (g/g)} = \frac{(V_A - V_B) \times M \times 40}{m} \quad (3.1)$$

Burada m numune kütlesi (g), V_A numunenin titrasyonu için gerekli NaOH hacmi (mL), V_B boş numunenin titrasyonu için gerekli NaOH hacmi (mL) ve M NaOH'un molaritesidir.

3.2.3. Esterleşme Tepkimesi

3.2.3.1. Mikrodalga Destekli Esterleşme Tepkimesi

Reaksiyonlar, 100 mL hacimli politetrafloroetilen (PTFE) reaktörlerde, Milestone (İtalya) marka mikrodalga reaksiyon sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tipik bir reaksiyonda 4 g oleik asit reaktör içine alınmış ve önceden belirlenmiş miktarlarda metanol ve iyonik sıvı ilave edilerek belirlenen sıcaklık ve reaksiyon sürelerinde esterleşme tepkimesi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonlar sırasında ortam sıcaklığı bir sıcaklık sensörü aracılığıyla kontrol kabındaki sıcaklık ölçülerek takip edilmiştir. Deney sırasında homojen bir ısı sağlanması için karıştırma uygulanmıştır.



Şekil 3.3. Esterleşme reaksiyonlarında kullanılan Milestone START-E marka mikrodalga cihazı ve reaksiyonun gerçekleştirildiği reaktör.

3.2.3.2. Geleneksel Yöntem ile Esterleşme Tepkimesi

Mikrodalga yöntem ile geleneksel yöntemin bir karşılaştırılmasının yapılması için, belirlenen koşullarda reaksiyonlar hem mikrodalga ısıtma hemde geleneksel ısıtma ile gerçekleştirilmiştir. Geleneksel yöntemde esterleşme reaksiyonları sıcaklık ve basınca dayanıklı cam bir reaktör içinde gerçekleştirilmiştir.

3.2.4. Ürün Analizi ve Dönüşüm Oranın Belirlenmesi

Esterleşme reaksiyonu tamamlandıktan sonra, reaksiyon karışımı 6000 rpm de 30 dakika boyunca santrifüj edilmiştir. Alt faz iyonik sıvı ve su içerirken üst faz metanol, metil oleat ve bir miktar oleik asit içermektedir. Alt ve üst fazlar ayrıldıktan sonra, ürün içeren üst faz 80 °C’de 12 saat kurutularak reaksiyona girmemiş metanolün ve suyun uzaklaşması sağlanmıştır. Daha sonra ürün bir alev iyonizasyon detektörü (GC-FID) ile donatılmış bir Agilent 7820A gaz kromatografisi cihazı kullanılarak analiz edilmiştir. Analizler, 30m x 0,25mm x 0,2µm HP-Inowax kolonda gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık programı; 140 °C de 5 dk. bekletilmiş, 10°C/dk ısıtma hızıyla sıcaklık 250 °C ye çıkarılmış ve burada 4 dakika bekletilmiştir. Enjeksiyon sıcaklığı 270 °C, detektör sıcaklığı 300 °C ve split oranı 1/100 olarak ayarlanmıştır. Oleik asit dönüşümü, GC analizi ve denklem 6’ya göre hesaplanmıştır (Hussein vd., 2021). Her bir deney 3 kere tekrarlanmış ve ortalamaları alınmıştır. Oleik asit dönüşümü için hesaplanan standart sapmalar %0,05-0,1 arasında değişmektedir.

$$Dönüşüm (\%) = \left(1 - \frac{A_1}{A_T}\right) \times 100 \quad (3.2)$$

burada A₁ ve A_T, sırasıyla oleik aside karşılık gelen kromatogramın altındaki alanı ve tüm kromatogramın alanıdır.

3.2.5. İyonik Sıvının Geri Kazanımı

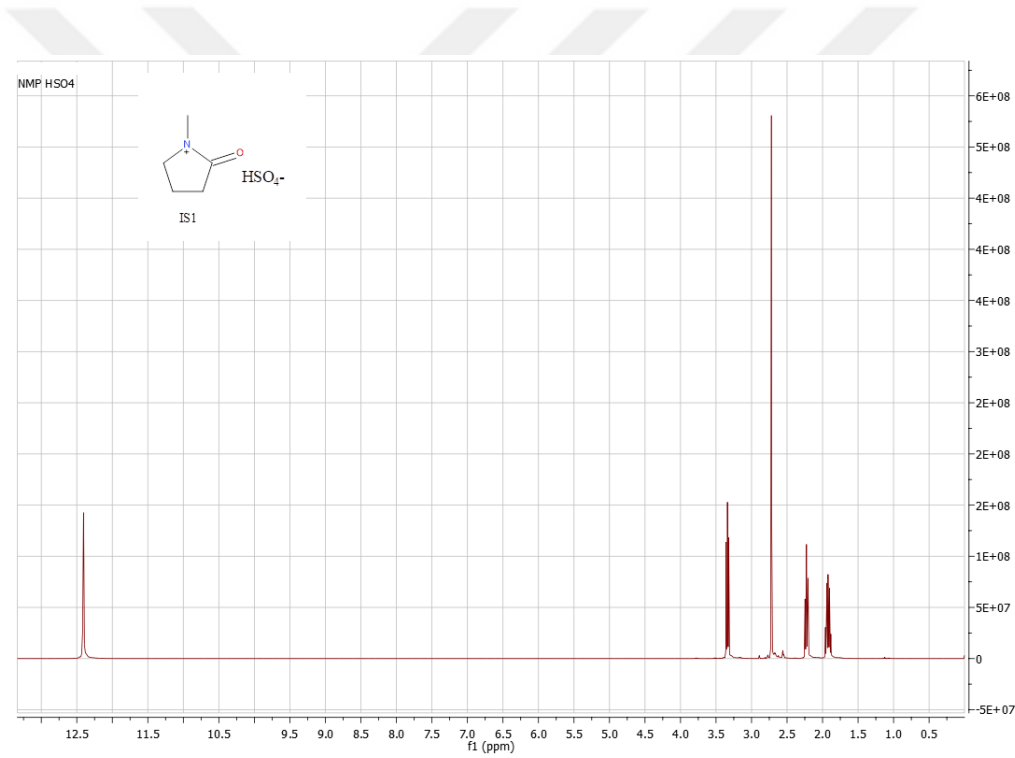
Santrifüj işleminden sonra ayrılan iyonik sıvı içeren alt faz 3 kez etil asetat ile yıkanmıştır. Daha sonra bir vakum etüvünde 80 C’de kurutularak sonraki döngülerde kullanılmıştır.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen İyonik Sıvıların Karakterizasyonu

Sentezlenen iyonik sıvıların karakterizasyonu ^1H -NMR ve FTIR spektroskopisi yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. IS1 iyonik sıvısına ait ^1H -NMR Şekil 4.1’de ve FTIR spektrumu Şekil 4.2.’de gösterilmiştir. Diğer iyonik sıvıların spektrumları EK 1 de verilmiştir. Sentezlen iyonik sıvıların ^1H -NMR dataları şu şekildedir. **IS1** (400 MHz, D_2O) δ (ppm): 1,8 (m, 2H), 2,3 (t, 2H), 2,6 (s, 3H), 3,3 (t, 2H), 12,4 (s, 1H); **IS2** (400 MHz, D_2O): 1,8 (m, 2H), 2,2 (t, 2H), 3,2 (t, 2H), 4,9 (s, 1H); **IS3** (400 MHz, DMSO) :1,2 (t, 9H), 3,1 (q, 2H), 9 (s, 1H). Asidik protonlar ^1H -NMR spektrumunda tek bir sinyal olarak görülmektedir (Hajipour ve Mohammadsaleh, 2011).



Şekil 4.1. IS1 iyonik sıvısına ait ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 4.2. IS1 İyonik sıvısına ait FTIR spektrumu.

IS1'e ait FTIR spektrumunda görülen 1690 ve 1495 cm^{-1} deki pikler NMP yapısındaki C=O ve C-N gruplarından kaynaklanmaktadır. HSO_4^- grubuna ait pikler 1235 ve 1010 cm^{-1} de görülmektedir (Xie vd., 2008; Naeimi ve Daddaei, 2018). Hem NMR hem de FTIR sonuçları literatür ile uyumludur (Naeimi ve Foroughi, 2015; Naeimi ve Daddaei, 2018; Han vd., 2019B). IS3 iyonik sıvısının FTIR spektrumunda 3046 ve 2900 cm^{-1} deki pikler NH geriliminden kaynaklanmaktadır. 1400-1475 cm^{-1} ve 1150 cm^{-1} deki pikler trietil amonyum katyonundaki CH_2 ve CH_3 gruplarından kaynaklanmaktadır (Teli vd.,2023). Sentezlenen iyonik sıvıların dataları şu şekildedir. **IS1** (ν , cm^{-1})= 2940, 1690, 1495, 1407,1235,1110, 1010,970, 646, 565; **IS2** (ν , cm^{-1})= 2910, 1682, 1500, 1301, 1130, 1017, 857, 545; **IS3** (ν , cm^{-1})= 3046, 2990, 2814, 1475, 1400, 1150, 1023, 855, 568, 435.

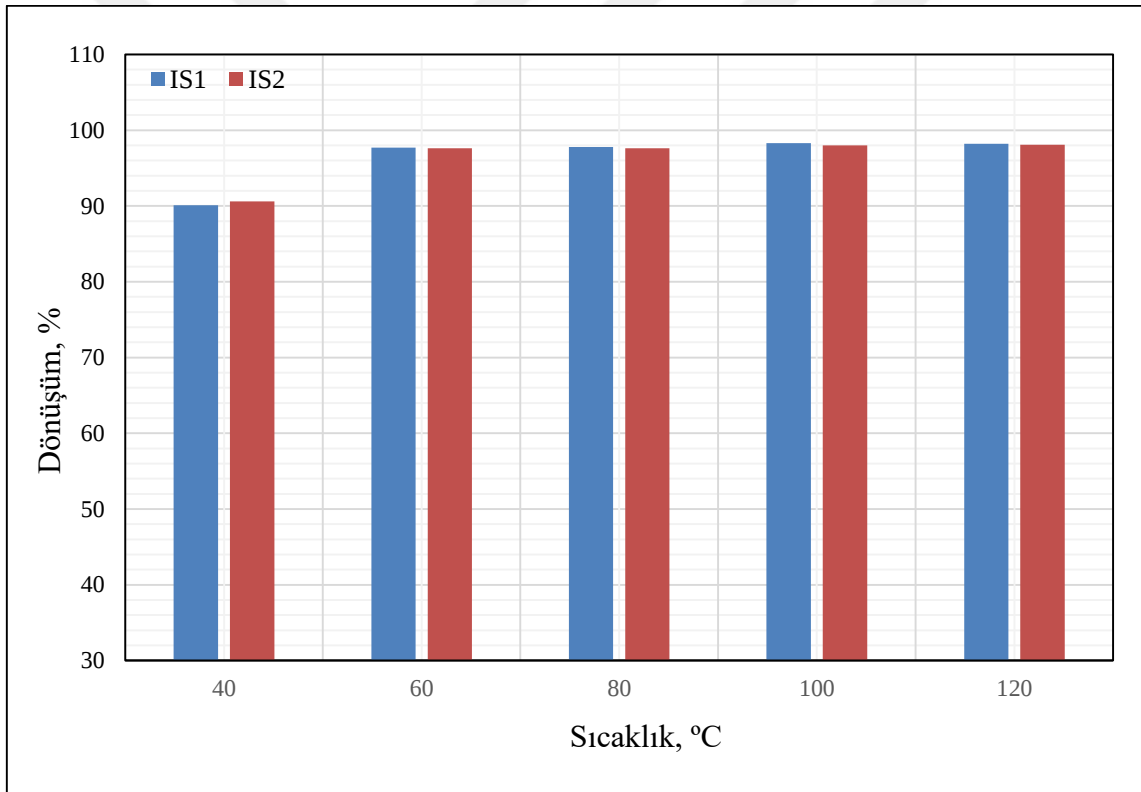
4.2. Reaksiyon Parametrelerinin Oleik Asit Dönüşümü Üzerine Etkisi

Metil oleat kimya endüstrisinde yüzey aktif maddelerin hazırlanmasından kozmetik ürünlerine kadar uygulama alanı bulan çok yönlü bir bileşiktir (Zhang vd., 2019). Bu çalışmada oleik asidin metanol ile katalitik esterleştirme reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve reaksiyon koşulları optimize edilmiştir. Metil oleat oluşumu, ürünün ve oleik asidin ^1H -NMR spektrumları karşılaştırılarak takip edilmiştir. Ürünün ^1H -NMR spektrumunda görülen 3,6 ppm'lik yeni güçlü singlet piki metil oleattaki metil protonlardan kaynaklanmaktadır, bu da metil oleat oluşumunu göstermektedir. Oleik asit dönüşümü üzerine katalizör konsantrasyonu, reaksiyon süresi, sıcaklık ve metanol/oleik asit molar oranı dahil olmak farklı faktörler etkiler. Bu parametrelerin tümü esterleşme reaksiyonunun hızını ve metil oleat verimini etkiler.

4.2.1. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık esterleşme verimini etkileyen önemli parametrelerden biridir. Oleik asidin esterleşme reaksiyonu, katalizör tarafından katalize edilen iki fazlı homojen bir sistemdir (oleik asit ve alkol).

Endotermik reaksiyon prosedürü nedeniyle artan reaksiyon sıcaklığı oleik asit dönüşümünü artırır. Sıcaklık arttıkça etkileşime giren moleküllerin kinetik enerjisi artar, reaksiyon karışımı ile katalizör yüzeyi arasındaki kütle transferini artırarak reaksiyon hızını hızlandırır (Yadav vd., 2023A). Oleik asidin COOH fonksiyonel grubunun aktivasyonu, asit katalizli koşullar altında protonlanarak reaksiyonun başlatılması için gereklidir. Oleik asit moleküllerinin büyük alkil zinciri, karboksilik grupların aktivasyonuna karşı dirençli hale gelebilir. Metanolün oleik asit üzerindeki nükleofilik saldırısını desteklemek için, oleik asidin karboksilik grubunun biraz yüksek bir reaksiyon sıcaklığında aktive edilmesi gerekir (Yadav vd., 2023A). Ancak çok yüksek sıcaklık, alkolün buharlaşmasına neden olur ve esterleşme verimliliğini azaltır. Bundan dolayı oleik asidin esterleşme reaksiyonu genellikle 60–120°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilir (Yu vd., 2016). Bu çalışmada esterleştirme işlemi 40-120 °C gibi çeşitli sıcaklıklarda gerçekleştirildi. Şekil 4.3’de sıcaklığın oleik asit dönüşümü üzerine olan etkisi gösterilmiştir.

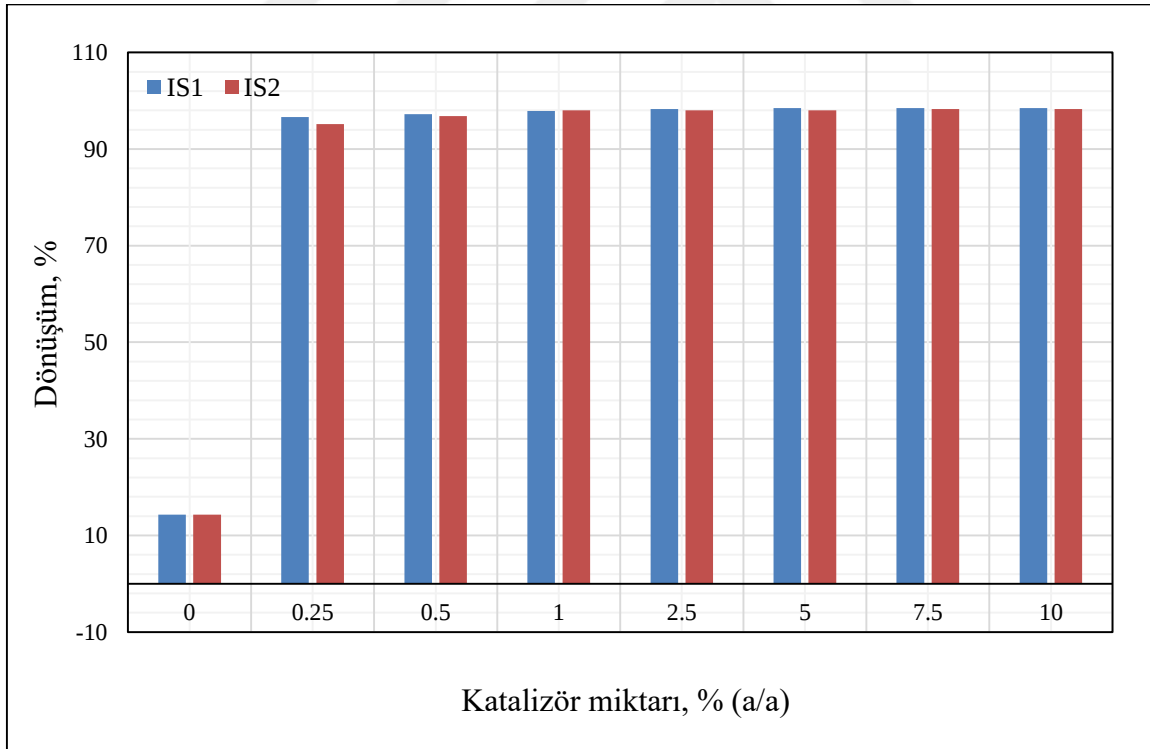


Şekil 4.3. Reaksiyon sıcaklığının oleik asit dönüşümü üzerine olan etkisi (Reaksiyon Koşulları: %2,5 katalizör miktarı, 30 dakika reaksiyon süresi, 9:1 metanol/oleik asit mol oranı).

Şekil 4.2 incelendiğinde 40 °C gibi düşük bir sıcaklıkta bile oleik asit dönüşümü %90’nın üzerindedir. Sıcaklık 60-120 °C arasında ise oleik asit dönüşümü %98’in üzerine çıkmıştır. Daha fazla bir artış görülmemiştir. En iyi dönüşüm 100 °C’de %98,3 olarak IS1 katalizörü ile elde edilmiştir. Bundan dolayı diğer parametrelerin etkisi incelemek için sıcaklık 100 °C olarak alınmıştır.

4.2.2. Katalizör Miktarının Etkisi

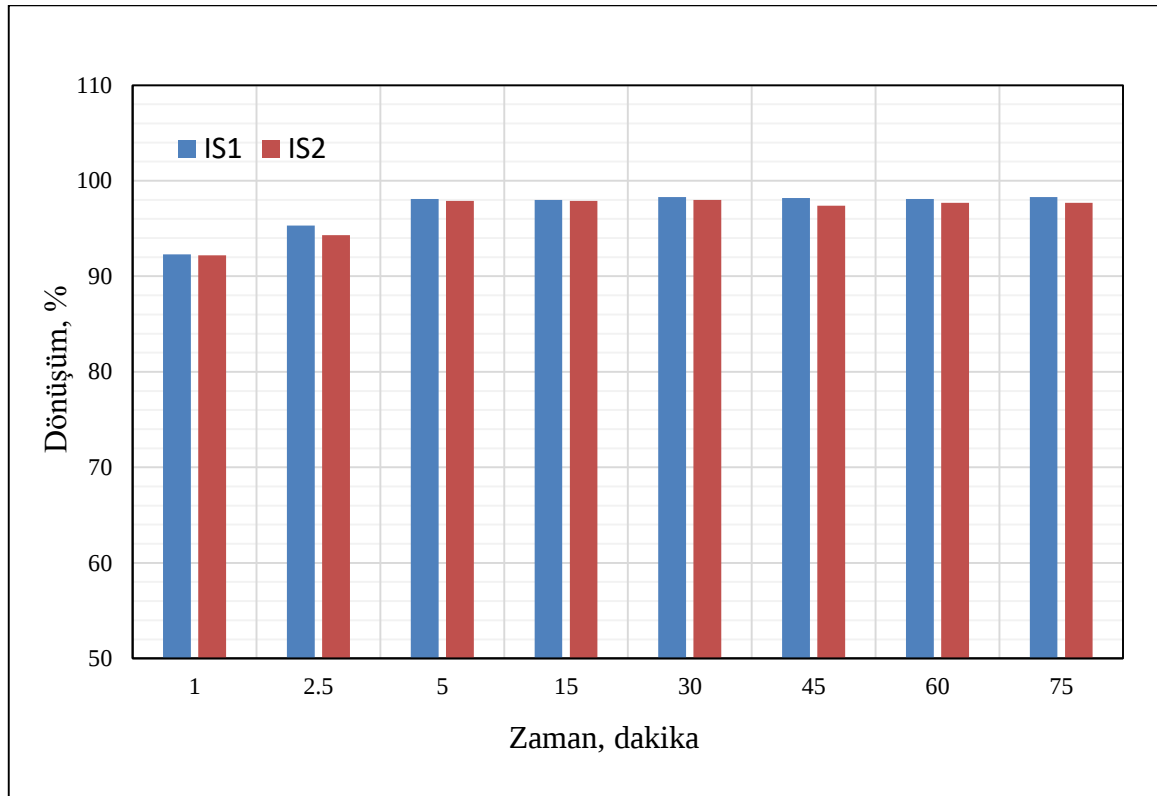
Katalizör miktarı esterleşme reaksiyonunun en etkili parametrelerinden biridir. Kullanılan katalizörlere göre kullanılan katalizör miktarı farklı olabilir, ancak ortak nokta, oleik asidin esterleşmesini katalize etmek için belirli miktarda katalizörün gerekli olmasıdır (Li vd., 2021). Şekil 4.4’de katalizör miktarının oleik asit dönüşümü üzerine olan etkisi gösterilmiştir. Görüldüğü gibi katalizör kullanılmadığı zaman elde edilen dönüşüm miktarı %14,3 seviyesindedir. İyonik sıvı yokluğunda ortamda bulunan polaritesi düşük oleik asit mikrodalgayı düşük absorblarken sadece polar metanol mikrodalga ile etkileşime girer. Fakat ortama çok az miktarda iyonik sıvının eklenmesi hem reaksiyonun hızını hemde dönüşüm miktarını artırmıştır. %0,25 oranında iyonik sıvı ilave edilmesi ile dönüşüm %95’in üzerine çıkmış ve sonra maksimum %98,5 gibi yüksek bir dönüşüm %10 oranında katalizör kullanıldığında elde edilmiştir. Bunun iki nedeni olabilir. Birincisi, kullanılan iyonik sıvılar asitliği yüksek olması. Asitlik esterleşme tepkimelerinde reaksiyon hızını artırmaktadır. İkincisi ise, kullanılan iyonik sıvıların hem polar hemde iyonik yapıda olması mikrodalga ile güçlü etkileşime girmesine neden olmasıdır. Böylece ısınma daha hızlı olacaktır (Bölük ve Sönmez, 2020). Diğer parametrelerin etkisini incelemek için katalizör miktarı %1 olarak alınmıştır.



Şekil 4.4. Katalizör miktarının oleik asit dönüşümü üzerine olan etkisi (Reaksiyon koşulları: 100 °C, 30 dakika, 9:1 metanol/oleik asit mol oranı).

4.2.3. Reaksiyon Süresinin Etkisi

Genel olarak esterleşme reaksiyonu için gereken reaksiyon süresi büyük ölçüde kullanılan reaksiyon yöntemine (geleneksel, mikrodalga destekli veya ultrasonik destekli yöntem) bağlıdır. Literatür incelendiğinde geleneksel yöntemde ihtiyaç duyulan reaksiyon süresi yüksek iken, mikrodalga yöntemde reaksiyonlar daha kısa sürede tamamlanmaktadır (Bölük ve Sönmez, 2020). Bununla birlikte, dengeye ulaşmak için belirli bir reaksiyon süresi gereklidir ancak uzun bir süre, tersinir reaksiyonu başlatır ve esterleşme verimliliğini azaltır (Roy ve Mohanty, 2021). Şekil 4.5’de reaksiyon süresinin dönüşüm üzerine olan etkisi gösterilmiştir.

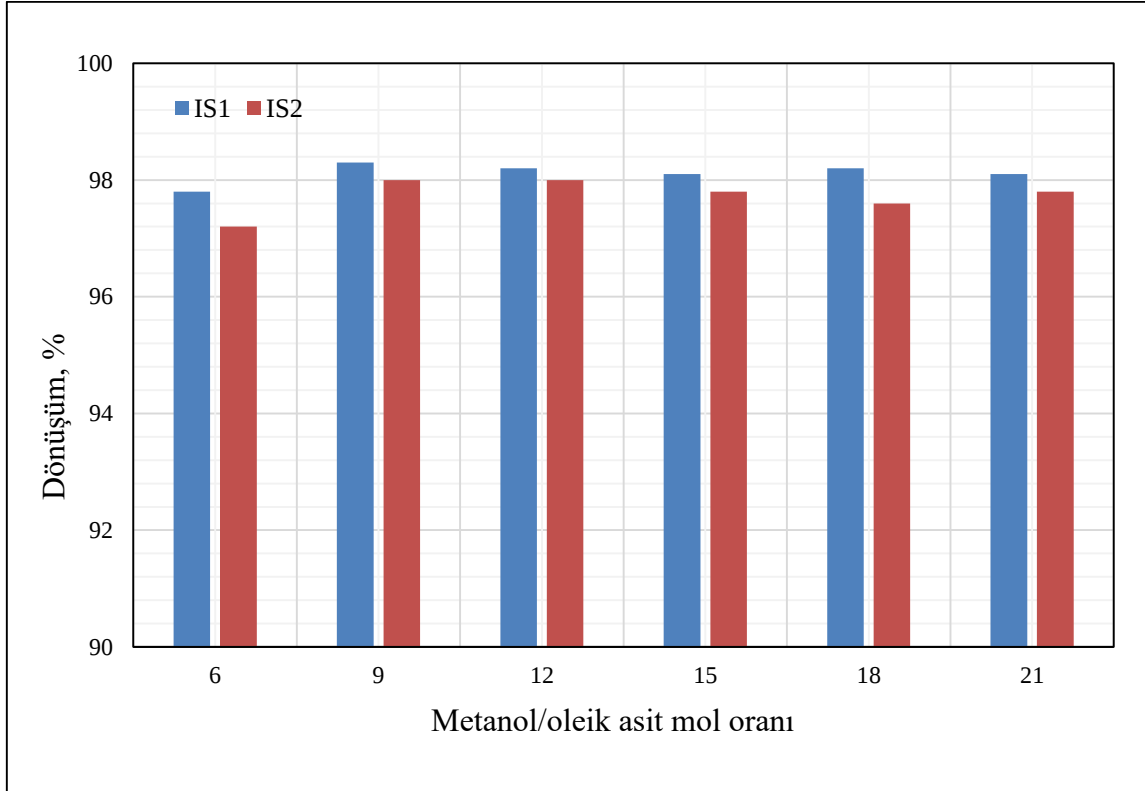


Şekil 4.5. Reaksiyon süresinin oleik asit dönüşümü üzerine olan etkisi (Reaksiyon Koşulları: %2,5 katalizör miktarı, 100 °C, 9:1 metanol/oleik asit mol oranı).

Şekil 4.5. incelendiğinde reaksiyonun çok hızlı bir şekilde gerçekleştiği ve 1. dakikadan itibaren dönüşümün %90’nın üzerine çıktığı görülmektedir. 5. dakikadan sonra ise dönüşümde önemli bir değişiklik olmadığı görülmüş ve %98 civarında sabit kalmıştır. En iyi dönüşüm oranı %98,3 olarak 30 dakika reaksiyon süresi sonunda alındığından, diğer parametrelerin etkisini araştırmada reaksiyon süresi 30 dakika olarak alınmıştır.

4.2.4. Metanol/oleik asit Mol Oranın Etkisi

Esterleşme reaksiyonu tersinir bir denge tepkimesidir; bu nedenle Le Chatelier prensibine göre ileri reaksiyonu hızlandırmak için büyük miktarda metanol kullanılmalıdır (Yadav vd., 2023B). Metanol/oleik asit molar oranının etkisini incelemek için, 100 °C reaksiyon sıcaklığında, 30 reaksiyon süresinde, %1 katalizör kullanılarak, metanol/oleik asit molar oranı 6:1-21:1 aralığında değiştirilerek incelenmiştir.



Şekil 4.6. Metanol/oleik asit mol oranının oleik asit dönüşümü üzerine etkisi (Reaksiyon koşulları: 100 °C, 30 dakika, %2,5 katalizör miktarı).

Şekil 4.6 incelendiğinde metanol/oleik asit molar oranı 6:1 iken IS1 ve IS2 için elde edilen dönüşüm miktarı sırasıyla %97,8 ve %97,2 dir. Metanol miktarının artırılması dönüşüm üzerinde önemli bir değişikliğe neden olmamıştır. En yüksek dönüşüm metanol/oleik asit dönüşümü 9:1 ike IS1 iyonik sıvısı kullanıldığında %98,3 olarak elde edilirken, IS2 iyonik sıvısı için en yüksek dönüşüm %98 olarak elde edilmiştir.

4.3. Farklı İyonik Sıvıların Oleik Asit Dönüşümü Üzerine Etkileri

Pirilidonyum bazlı iyonik sıvılar olan IS1 ve IS2 bin etkinliği, amonyum bazlı (IS3) imidazolium bazlı (IS4) iyonik sıvılar ile karşılaştırılmıştır. Literatür incelendiğinde birçok çalışmada imidazolium bazlı iyonik sıvılar hem esterleşme hemde ester değişimi reaksiyonlarında kullanılmıştır.

Tablo 4.1’de bu dört iyonik sıvının dönüşüm verimliği, asitlik değerleri ile birlikte verilmiştir. Reaksiyon koşulları 100 °C reaksiyon sıcaklığı, 30 dakika reaksiyon süresi, 9:1 metanol/oleik asit mol oranı ve %2,5 katalizör miktarı.

Tablo 4.1. Dört farklı katalizörün oleik asit dönüşümü üzerine etkisi.

İyonik Sıvı	Dönüşüm, %	Asitlik değeri (g NaOH/ g IS)
IS1	98,3	0,39
IS2	98,0	0,42
IS3	94,7	0,33
IS4	71,5	0,18

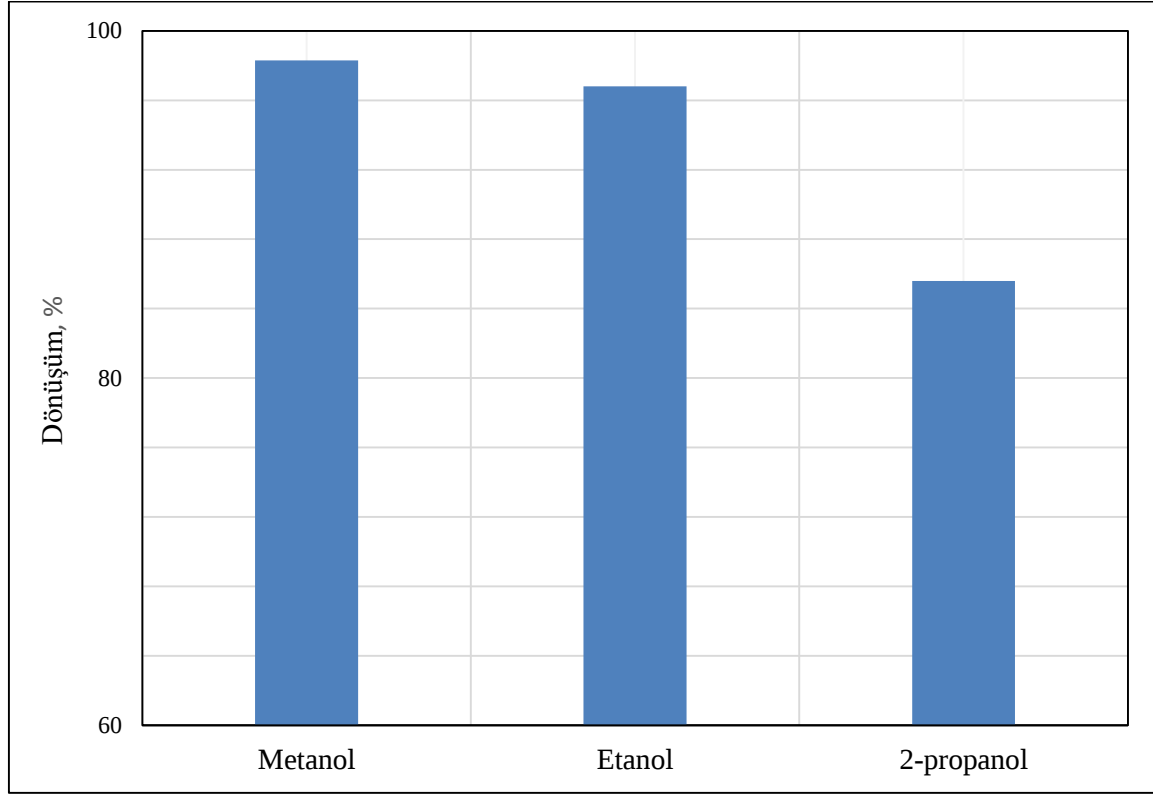
Tablodan görüldüğü gibi, prilidonyum bazlı IS1, IS2 ve amonyum bazlı IS3’den elde edilen dönüşüm miktarları, IS4’den daha yüksektir. Katalizörün esterleşme tepkimesinde etkinliğini belirleyen faktörlerden biri, katalizörün sahip olduğu asitlik değeridir. Zhang vd. (2009) tarafından yapılan bir çalışmada, imidazolyum ve pirolidonyum grupları içeren iyonik sıvılar sentezlemiş oleik asidin esterleştirilmesinde katalizör olarak kullanmışlardır. N-Metil-2-pirolidonyum metansülfonat iyonik sıvısının diğer iyonik sıvılara göre ılıman koşullarda iyi bir katalitik aktivite gösterdiği rapor edilmiştir. Yazarlar, 70°C’de 8 saat sonra oleik asit dönüşümü için %95,3 gibi dönüşüm değerleri elde etmişler ve katalizörü sekiz kez tekrar kullandıklarında katalizörün katalitik etkisini kaybetmeden %90’nın üzerinde bir dönüşüm elde etmişlerdir.

Pirolidinyum bazlı iyonik sıvıların bazı avantajları vardır. Örneğin hazırlanmaları kolaydır ve fiyatları düşüktür (Han vd., 2018). Oleik asidin esterleştirilmesinde yüksek katalitik etki göstermiştir. Esterleşme işlemi ılıman sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir ve üretilen esterler yüksek verim ve saflıkta rahatlıkla izole edilebilir. Bu nedenle, bu tür katalizörlerin kullanımı üretim maliyetlerini azaltacaktır. Bu nedenlerden dolayı, pirolidinyum bazlı iyonik sıvılar gelecekteki biyodizel üretiminde çok umut verici bir katalizör olabilir.

4.4. Alkol Türlerinin Etkisi

Çalışmanın bu kısmında farklı alkol türlerinin oleik asidin esterleştirilmesi üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.7’de gösterilmiştir. Metanol, etanol ve 2-propanol kullanıldığında alkolün karbon zincirinin artmasıyla biyodizel veriminin azaldığı gözlenmiştir. Metanol, etanol ve 2-propanol kullanıldığında elde edilen dönüşümler sırasıyla %98,3, %96,8 ve %85,6’dır. Bunun nedeni üç şekilde açıklanabilir. Birincisi, alkolün zincir uzunluğu arttıkça alkolün nükleofilik özelliğin azalması, buda reaksiyon hızının ve veriminin düşmesine neden olur. İkinci neden olarak uzun zincirli alkollerin sterik etkisi söylenebilir. Uzun alkil zincirli alkoller daha yüksek sterik engellemeye sahiptir, bu da oleik asit, metanol ve katalizör arasında etkileşimin daha az olması ve bunun sonucunda da düşük bir dönüşüm elde edilir (Yadav vd., 2023). Üçüncüsü ise alkollerin polariteleri. Metanol, etanol ve 2-

propanol için dielektrik sabitleri sırasıyla 32,7,24,3 ve 19,92'dir. Karbon sayısı arttıkça alkollerin polaritesi azalır (do Nascimento vd., 2011). Bu da alkollerin mikrodalga radyasyonu ile etkileşiminin azalmasına neden olarak daha düşük bir dönüşüm elde edilmesine neden olur.

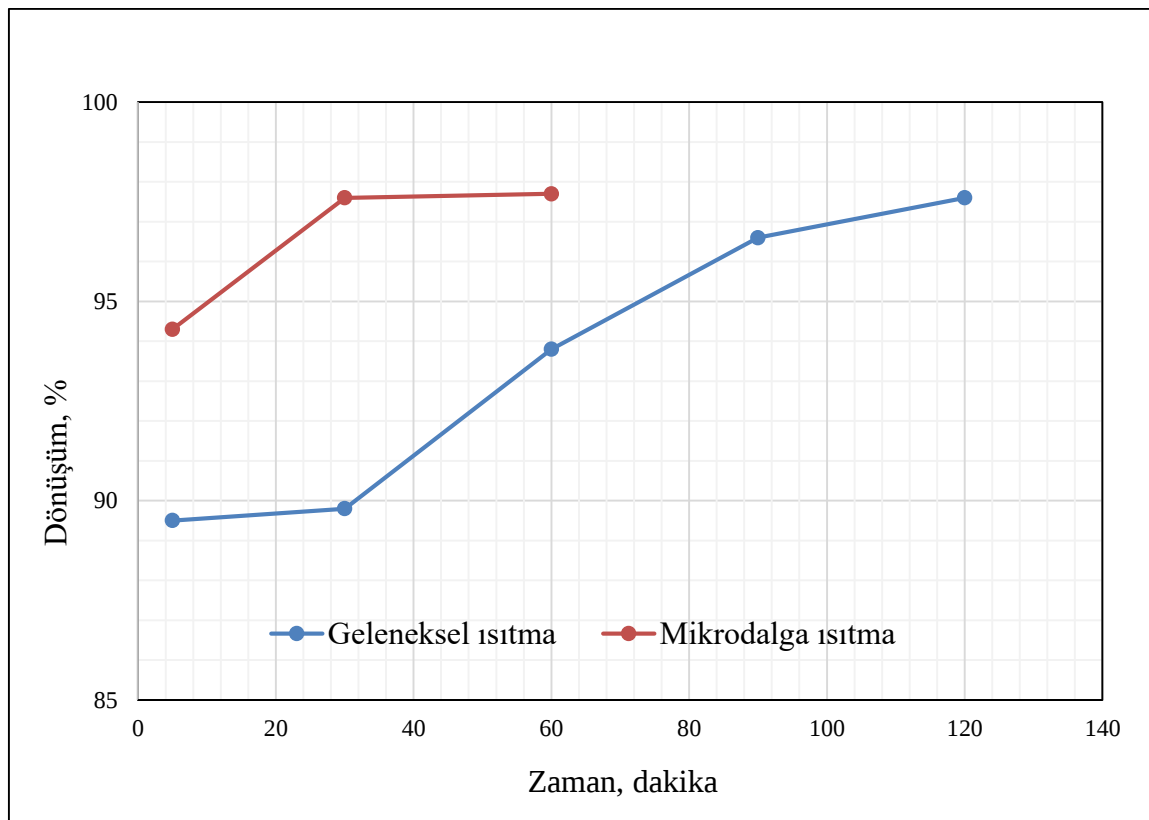


Şekil 4.7. Alkol türlerinin oleik asit dönüşümü üzerine etkisi (Reaksiyon koşulları: Sıcaklık 100 °C, reaksiyon süresi 30 dakika, katalizör miktarı %2,5 ve alkol/oleik asit mol oranı 9:1, katalizör IS1).

4.5. Mikrodalga ve Geleneksel Yöntemlerin Karşılaştırılması

Geleneksel ısıtmadan kaynaklı homojen ısıtmanın sağlanamaması, uzun reaksiyon süresi gibi dezavantajlar mikrodalga ısıtma yöntemi ile giderilebilir. Polar moleküller, mikrodalga enerjii absorblar ve daha sonra absorbe edilen bu enerji termal enerjiye çevrilir. Buna mikrodalga'nın termal etkisi denir (Li vd. 2020). Ayrıca mikrodalgalar, moleküler yapıyı etkilemeden iyon göçü/dipol dönüşleri gibi moleküler hareketleri etkiler. SYA, alkol ve katalizör (IS) karışımı hem polar hem de iyonik bileşikler içerdiğinden, mikrodalga ışınlımla verimli ve hızlı ısıtma elde edilebilir. Tezin bu kısmında mikrodalga ısıtma ile geleneksel ısıtmanın bir karşılaştırılması yapılmıştır. Bunun için oleik asidin metanol ile esterleşmesi aynı koşullarda hem geleneksel yöntem hemde mikrodalga yöntem ile yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi mikrodalga ısıtma ile elde edilen dönüşüm, geleneksel yöntem ile elde edilen den daha yüksektir. Geleneksel ısıtma ile 5 dakika reaksiyon süresinde yaklaşık %90 gibi bir dönüşüm elde edilirken, mikrodalga yöntem ile elde edilen dönüşüm oranı %94'dür. Geleneksel ısıtma ile 120 dakika reaksiyon süresi sonunda elde edilen

dönüşüm %97,6'dır. Buna karşın mikrodalga ısıtma ile 30 dakika reaksiyon süresi sonunda bu değere ulaşılmıştır. Bu sonuç mikrodalga yöntemin daha hızlı ve etkili olduğunu göstermektedir. Bilindiği gibi, reaksiyon ortamı polar olduğunda mikrodalga radyasyonu etkilidir. Reaksiyon ortamında bulunan metanol ve iyonik sıvı mikrodalga radyasyonu absorblayarak reaksiyon ortamının hızlıca ısınmasını sağlarlar (Bölük ve Sönmez, 2020). Ayrıca mikrodalga ısıtma ile enerji verimli bir şekilde doğrudan reaksiyon ortamına aktarılır ve bu da ortamın hızlı bir şekilde ısınmasına neden olur (Loy vd., 2019). Buna karşın geleneksel ısıtmada, enerji transferi sıcak yüzeyden reaktanların kütesine iletim ve konveksiyon yoluyla gerçekleşir. Bu, ısı kaynağı ile reaktanlar arasında bir termal gradyanın oluşmasına yol açar (Athar vd., 2022). Bu nedenlerden dolayı, geleneksel ısıtma, mikrodalga ısıtmaya göre daha uzun reaksiyon süreleri ve daha düşük oleik asit dönüşümü ile sonuçlanır.

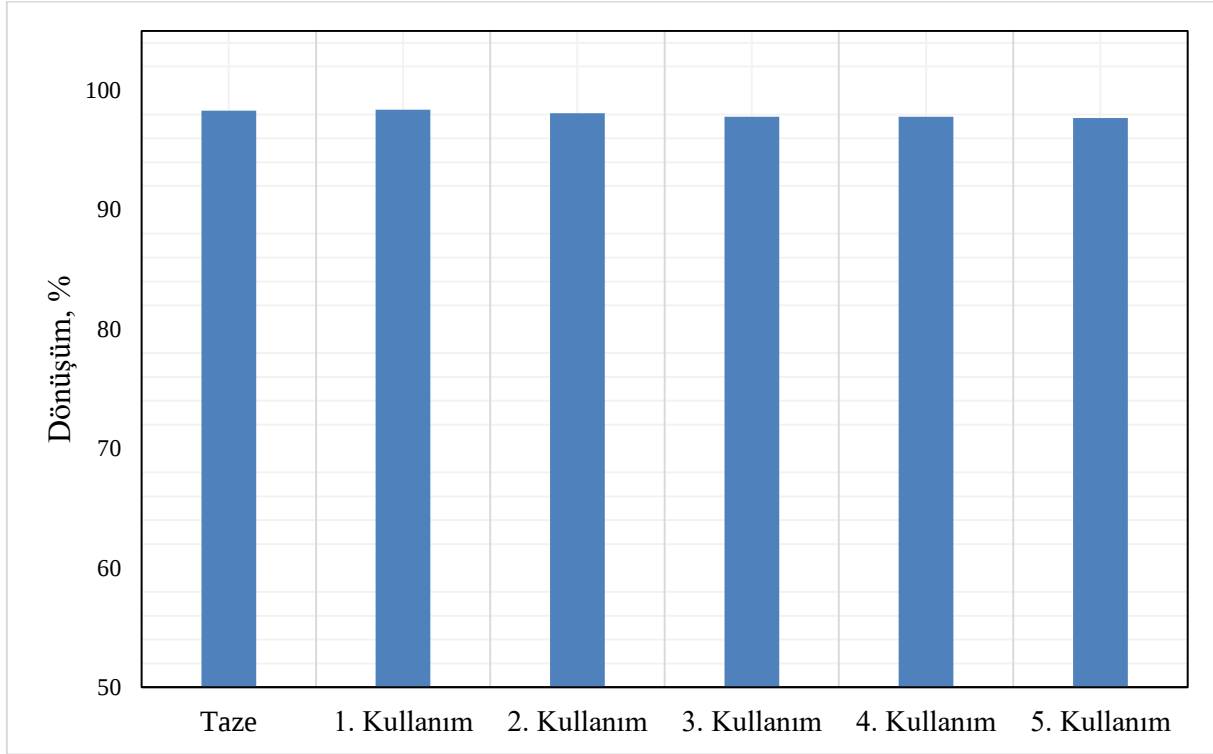


Şekil 4.8. Mikrodalga ve geleneksel ısıtma yöntemlerinin karşılaştırılması (Reaksiyon koşulları: Sıcaklık 60 °C, metanol/oleik asit mol oranı 9:1 ve katalizör miktarı %2,5).

4.6. IS1 İyonik Sıvısının Geri Kazanımı ve Tekrar Kullanımı

Homojen katalizörlerin dezavantajlarından biri, yeniden kullanılabilirliklerinin düşük olmasıdır, bu da biyodizel üretim maliyetinin artmasına neden olur. Bu nedenle katalizörlerin geri kazanılıp yeniden kullanılması maliyetin azaltılmasında önemli bir faktördür. Esterleştirme reaksiyonu sırasında, özellikle sıcaklığın artması ile iyonik sıvı katalizörü reaktantlarla (oleik asit ve metanol) iyi bir karışılabilirlik sergileyerek homojen bir katalitik sistem oluşturur. Bu katalitik homojen sistem, oleik

asidin esterleşme tepkimesi için avantajdır (Bölük ve Sönmez, 2020). Bu çalışmada esterleşme reaksiyonunda kullanılan iyonik sıvı (IS1) katalizörünün tekrar kullanılması durumundaki kararlılığı da incelenmiştir ve sonuçlar Şekil 4.9’da gösterilmiştir.



Şekil 4.9. Geri kazanılan IS1 iyonik sıvısının katalitik performansı (Reaksiyon koşulları: Sıcaklık 100 °C, reaksiyon süresi 30 dakika, katalizör miktarı %2,5 ve alkol/oleik asit mol oranı 9:1).

Şekil 4.9’da görüldüğü gibi IS1 5 kez geri dönüştürülüp tekrar kullanıldığında katalitik aktivitesinde bir azalma meydana gelmemiştir. Bu sonuç reaksiyon sonunda geri kazanılıp tekrar kullanılabilirliğini göstermektedir. Böylece iyonik sıvıların pahalı olmalarından kaynaklanan biyodizel üretim maliyetlerinin düşmesine neden olacaktır. Bu yaklaşım, iyonik sıvıların birden fazla döngü için verimli bir şekilde geri dönüştürülebildiğinden sürdürülebilirliği de artırır (Norfarhana vd., 2023). 5. kez kullanılan iyonik sıvı (GK-IS1) tekrar geri kazanılıp FTIR analizi gerçekleştirilmiştir ve taze IS1 ile karşılaştırılmıştır (Şekil 4.10). FTIR spektrumu incelendiğinde, hem taze hem de geri kazanılmış IS1 iyonik sıvısının spektrumları hemen hemen eşleşmiştir. İyonik sıvıların geri dönüştürülebilir ve tekrar kullanılabilir olması hem ekonomi hem de çevre açısından kesinlikle cazip bir özelliktir.



Şekil 4.10. Taze IS1 ve 5 kez kullanılıp geri kazanılan IS1 (GK-IS1) iyonik sıvılarına ait FTIR spektrumları.

4.7. Diğer İyonik Sıvı Katalizörleri ile Karşılaştırma

Tablo 4.2, oleik asidi metanol ile esterleştirmek için kullanılan yakın zamanda geliştirilen iyonik sıvı katalizörleri hakkındaki çok sayıda yayını özetlemektedir. Tablo 4.2, pirilidonyum bazlı iyonik sıvıların performanslarının, literatürde verilen diğer iyonik sıvı katalizörlerle karşılaştırıldığında bir esterleşme katalizörü olarak karşılaştırılabilir olduğunu ve hatta onlardan daha iyi performans göstermektedir. Bu çalışmada diğer katalizörlerle karşılaştırıldığında, nispeten düşük bir metanol-oleik asit molar oranında (9:1), düşük katalizör miktarlarında (%1-2,5), orta sıcaklıkta (80-100 °C) ve kısa sürede (5-30 dakika) %98'in üzerinde dönüşüm elde etmek önemlidir. Böylece hem enerji tüketimi azaltılabilir hem de süreç daha ekonomik hale getirilebilir.

Tablo 4.2. Oleik asidin metanol ile esterifikasyonu için çeşitli iyonik sıvı katalizörlerin performanslarının karşılaştırılması.

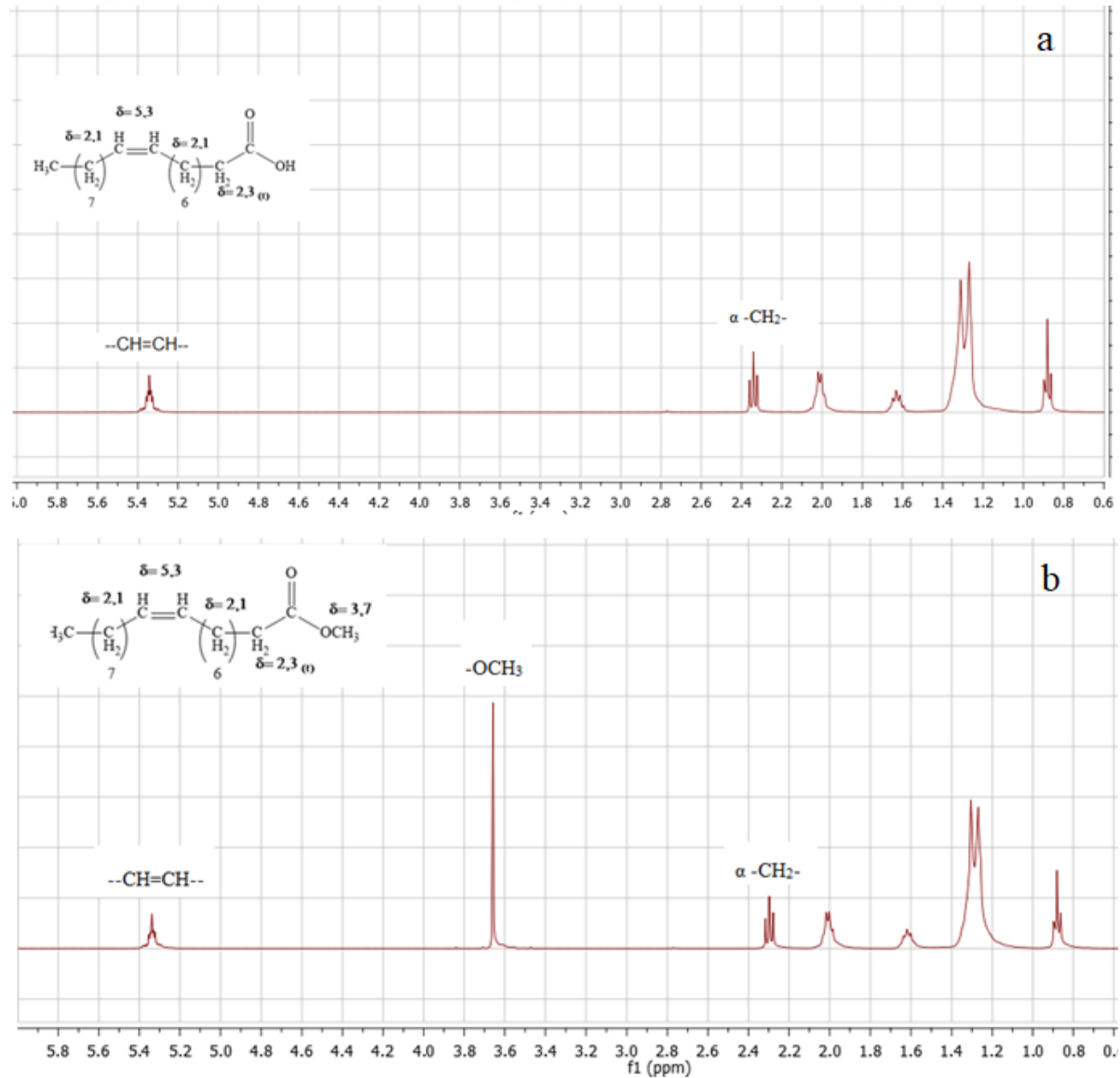
Katalizör	Koşullar ^a	Dönüşüm(%)	Kaynak
[NMP][CH ₃ SO ₃]	53; 11:1; 10,5; 2,8	97,4	(Han vd.,2019B)
[Bmim]HSO ₄	120; 9:1; 10; 0,5 (MD)	94,1	(Bölük ve Sönmez, 2020)
[BHSO ₃ MIM]HSO ₄	130; 4:1; 10; 4	97,7	(Li vd., 2014)
[Hmim]HSO ₄	110; 14:1; 15; 8	95	(Roman vd., 2019)
[NMP]CH ₃ SO ₃	70; 2:1; 10; 8	95,3	(Zhang vd., 2009)
[BMIM]FeCl ₄	65; 22:1; 0,003 mol; 3,6	83,4	(Fauzi vd., 2014)
[BSEt ₃ N]HSO ₄	100; 9:1; 10; 0,5 (MD)	86,3	(Suvar ve Sönmez, 2020)
[TMEDAPS]HSO ₄	70; 1,8:1; 20; 6	95	(Fang vd., 2011)
IS1	100; 9:1; 2,5; 0,5 (MD)	98,3	Bu çalışma
IS2	100; 9:1; 2,5; 0,5 (MD)	98,0	Bu çalışma

^a Sıcaklık (°C), metano/oleik asit mol oranı, katalizör miktarı (%), zaman (saat)

MD: mikrodalga yöntem

4.8. Ürünün Karakterizasyonu

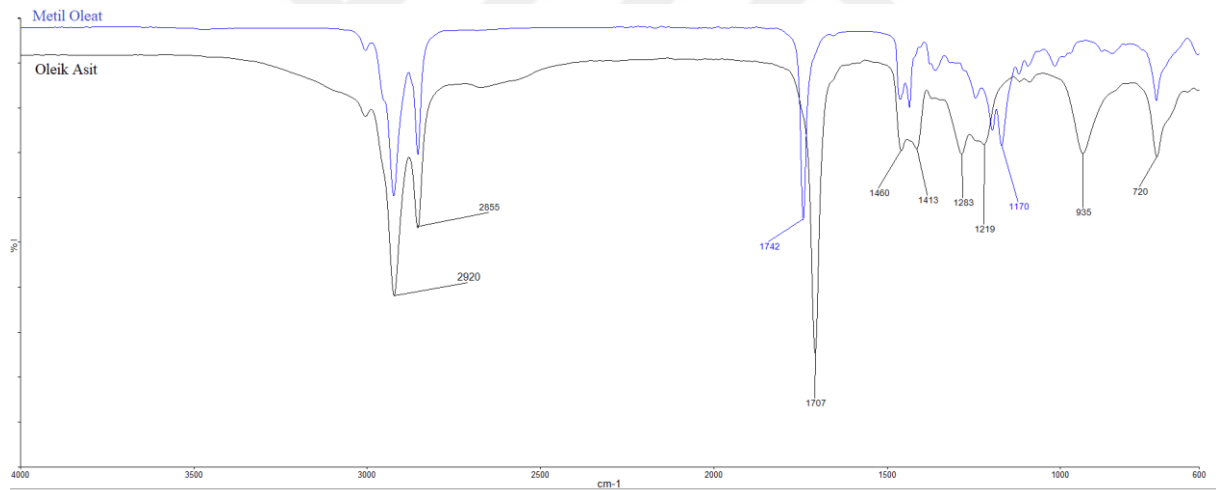
Esterleşme reaksiyonu sonucu elde edilen ürünün (metil oleat) karakterizasyonu $^1\text{H-NMR}$ ve FTIR spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.11'de oleik aside ait $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi gösterilmiştir. 0,8 ppm'deki sinyal, zincirin sonunda bulunan alifatik $-\text{CH}_3$ grubundan kaynaklanmaktadır. 1,3 ve 1,6 ppm'deki sinyaller, çift bağlardan ve ester gruplarından uzaktaki alifatik $-\text{CH}_2$ gruplarına aitken; 2 ppm'deki sinyal, çift bağlara bitişik $-\text{CH}_2$ gruplarını ve 3 ppm deki sinyal karbonil grubuna komşu $-\text{CH}_2$ grubunu temsil eder. Ayrıca, 5,3 ppm'deki sinyal, doymamış bir sistemin ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$) varlığını ortaya koymaktadır (Yadav vd., 2023 C). Ürünün (metil oleat) $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda metoksi protonlarından dolayı 3,6 ppm'de singlet görünümü, oleik asidin metil esterinin oluşumunu desteklemektedir.



Şekil 4.11. Oleik asit (a) ve metil oleata (b) ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

Şekil 4.12’de oleik asit ve metil oleata ait FTIR spektrumları görülmektedir. Oleik asidin FTIR spektrumunda 2920 ve 2855 cm^{-1} deki pikler oleik asidin alkil zincirindeki $-\text{CH}_2$ gruplarından kaynaklanmaktadır. $-\text{CH}_3$ grubunun asimetrik gerilmesinden kaynaklanan pik 1460 cm^{-1} , $-\text{CH}_2$ grubunun makaslama titreşimine karşılık gelen pik 1413 cm^{-1} de, $-\text{COOH}$ grubundaki esneme ve bükülme hareketlerine karşılık gelen pikler ise sırasıyla 1283 cm^{-1} ve 1219 cm^{-1} görülmektedir. 1707 cm^{-1} deki keskin ve şiddetli pik karbonil grubundan kaynaklanmaktadır (Bilik, 2021). 935 cm^{-1} ’deki pik $-\text{O}-\text{H}$ bağının düzlem dışı deformasyonundan kaynaklanır ve dimerik oleik asidin karakteristik pikidir. 720 cm^{-1} deki bant ise bir zincirde bulunan dört veya daha fazla $-\text{CH}_2$ gruplarının varlığını ortaya koyar (Mahmoud, 2019; Roman vd., 2019).

Metil oleatın FTIR spektrumu incelendiğinde, oleik asidin FTIR spektrumuna çok benzemekle birlikte birkaç küçük değişiklik görülmekte. Ürünün FTIR spektrumu incelendiğinde, oleik asidin FTIR spektrumunda görülen karbonil grubuna ait olan keskin pikin 1707 cm^{-1} ’den 1742 cm^{-1} ’e kaydığı görülmüştür. Oleik asidin FTIR spektrumunda görülmeyen ve ürünün spektrumunda 1171 cm^{-1} de görülen yeni pik esterlerde bulunan $-\text{C}-\text{O}$ gerilmesinden kaynaklanır (Kaur ve Ali, 2015). Bu da ester oluşumunu desteklemektedir.

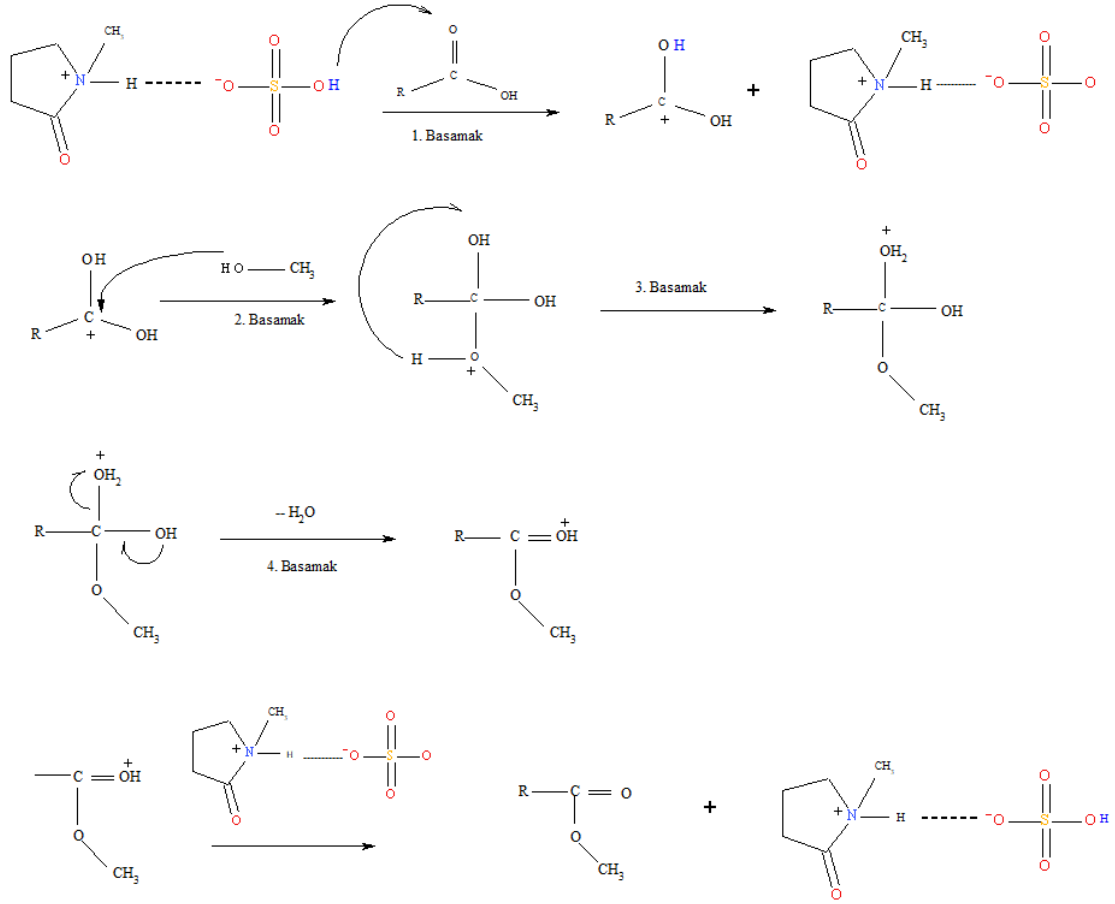


Şekil 4.12. Oleik asit ve metil oleata ait FTIR spektrumları.

4.9. Mekanizma

Daha önce yayınlanmış çalışmalara dayanarak, oleik asidin esterleşmesine yönelik reaksiyon mekanizması Şekil 4.13’deki gibi önerilmiştir (Bian vd., 2021; Tankov vd., 2022). Birinci basamakta, oleik asit, ara ürünü oluşturmak üzere katalizör üzerindeki Bronsted asit bölgesi tarafından protonlanır. İkinci basamakta, protonlanmış oleik asit metanol molekülündeki oksijen atomu üzerinde yalnız bir elektron çifti tarafından nükleofilik saldırıya uğrar. Üçüncü basamakta, molekül içi hidrojen transferi

meydana gelir. Dördüncü basamakta, bir mol su uzaklaşır. Son aşamada, katalizörün protonu giderilmiş formuyla reaksiyona girerek bir proton alır, ardından metil oleat oluşur.



Şekil 4.13. Oleik asit ile metanol arasındaki esterleşme reaksiyonun mekanizması.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında biyodizel üretiminde kullanılmak üzere oleik asidin metanol ile esterleştirilmesinde 2 farklı pirlidonyum bazlı iyonik sıvı, mikrodalga destekli esterleşme reaksiyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Böylece iyonik sıvı ve mikrodalga'nın bir kombinasyonu kullanılarak biyodizel üretiminde çevre dostu ve sürdürülebilir bir yaklaşım hedeflenmiştir. Elde edilen veriler esterleşme reaksiyonunun, katalizör seçimi, reaksiyon koşulları ve mikrodalga destekli esterleşme gibi alternatif yöntemlerin kullanımı da dahil olmak üzere çeşitli faktörlerden etkilendiğini göstermiştir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

1. Oleik asidin mikrodalga destekli esterleştirilmesi için metanol/oleik asit mol oranı, katalizör miktarı, reaksiyon süresi ve sıcaklık gibi çeşitli reaksiyon parametreleri incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda düşük katalizör miktarlarında (%0,25 a/a), orta sıcaklıklarda (80-100 °C) ve kısa reaksiyon sürelerinde (5 dakika gibi) %90'nın üzerinde dönüşüm elde edilmiştir. En iyi reaksiyon koşulları olarak 100 °C reaksiyon sıcaklığı, 30 dakika reaksiyon süresi, 9:1 metanol/oleik asit mol oranı ve %2,5 katalizör miktarı olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda elde edilen oleik asit dönüşümü her iki katalizör için %98 civarındadır.
2. Pirlidonyum bazlı iyonik sıvıların katalitik aktivitesi, imidazolium ve amonyum bazlı iyonik sıvı katalizörleri ile karşılaştırılmış ve daha etkili olduğu bulunmuştur.
3. İyonik sıvıların biyodizel sentezinde kullanılmasının, geleneksel homojen katalizörlerin geri kazanım ve korozyon gibi sınırlamalarını ortadan kaldırması ve ayrıca heterojen katalizörlerin kararsızlık ve reaksiyon sırasında aktivitesinin azalması gibi sınırlamalarını ortadan kaldırması nedeniyle iyi bir seçimdir.
4. Geleneksel ısıtma ile mikrodalga ısıtmanın bir karşılaştırılması yapılmıştır. Mikrodalga yöntemin geleneksel yöntemle göre daha etkili olduğu bulunmuştur. Katalizör olarak çok az iyonik sıvı kullanılarak ve mikrodalga altında gerçekleştirilen reaksiyon ile, geleneksel yöntemle göre daha kısa sürede yüksek oleik asit dönüşümü elde edilmiş ve buda istenen dönüşüm için etkili bir kombinasyon olduğunu göstermiştir. Kısa reaksiyon süresi enerji tüketimini ve reaksiyonun maliyetini azalttığı bir göstergesidir.
5. Metanol, etanol ve 2-propanol gibi farklı alkoller kullanarak, oleik asidin esterleştirilmesi üzerine farklı alkol türlerinin etkisi araştırılmış. En iyi dönüşüm metanol kullanıldığında elde edilirken, en düşük dönüşüm 2-propanol kullanıldığında elde edilmiştir. Bu sonuç, zincir uzunluğunun artması ile alkolün nükleofilik özelliğini azalttığı, bunun sonucunda da dönüşümün azaldığını gösterir.
6. İyonik sıvıların tekrar kullanılabilirliği IS1 iyonik sıvısı kullanılarak araştırılmıştır. IS1 katalizörü reaksiyon karışımından kolayca geri kazanılmış ve katalitik aktivitede önemli bir kayıp olmaksızın 5 döngüde kullanılmıştır. Kullanılan iyonik sıvıların geri dönüştürülmesi

ve yeniden kullanılması, kaynak tüketimini en aza indirerek, atık oluşumunu azaltarak ve çevresel ayak izini azaltarak önemli faydalar sağlayacaktır.

Bu çalışma biyodizelin hazırlanması için çevre dostu ve verimli bir yöntem sağlayabilirken, mevcut çalışmada yürütülen mikrodalga ısıtma ve iyonik sıvı katalizörlerin kombinasyonu reaksiyonların hızını artırarak verimlerde artışa neden olabilir. Mikrodalga ısıtma reaksiyonların hızlarını artırırken iyonik sıvılarda çeşitli reaksiyonları katalizleyerek seçicilik ve verimlilik sağlayabilir. Sonuç olarak bu yöntem sadece biyodizel üretiminde değil, çeşitli organik reaksiyonlarda, malzeme biliminde, ilaç endüstrisi, biyokimyasalların üretimi gibi farklı alanlarda da kullanılabilir.



KAYNAKLAR

Abbaszaadeh, A., Ghobadian, B., Omidkhah, M.R., Najafi, G. (2012). “Current biodiesel production technologies: A comparative review”, *Energy Conversion and Management*, Vol. 63, pp. 138-148.

AbdelSalam, H., El-Maghrbi, H. H., Zahran, F., & Zaki, T. (2020). “Microwave-assisted production of biodiesel using metal-organic framework $Mg_3(bdc)_3(H_2O)$ ”. *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 37, pp. 670-676.

Asl, M. A., Tahvildari, K., & Bigdeli, T. (2020). “Eco-friendly synthesis of biodiesel from WCO by using electrolysis technique with graphite electrodes”, *Fuel*, Vol. 270, pp. 117582.

Atabani, A. E., Silitonga, A. S., Badruddin, I. A., Mahlia, T. M. I., Masjuki, H., & Mekhilef, S. (2012). “A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics”, *Renewable and sustainable energy reviews*, Vol. 16(4), pp. 2070-2093.

Athar, M., Imdad, S., Zaidi, S., Yusuf, M., Kamyab, H., Klemeš, J. J., & Chelliapan, S. (2022). “Biodiesel production by single-step acid-catalysed transesterification of *Jatropha* oil under microwave heating with modelling and optimisation using response surface methodology”, *Fuel*, Vol. 322, pp. 124205.

Bian, Y., Shan, Q., Guo, C., Liu, C., & Zhang, J. (2021). “Biodiesel production over esterification catalyzed by a novel poly (acidic ionic liquid) s”, *Catalysis Letters*, Vol. 151, pp. 3523-3531.

Bilgin, A. (2019). İyonik sıvı katalizörlüğünde bitkisel atık yağlardan biyodizel üretimi, University of Mersin, Mersin, Turkey.

Bilik, K. (2021). Oleik asidin grafen oksit katalizörlüğünde esterleştirilmesi ile biyodizel üretimi, University of Mersin, Mersin, Turkey.

Borah, M. J., Das, A., Das, V., Bhuyan, N., & Deka, D. (2019). “Transesterification of waste cooking oil for biodiesel production catalyzed by Zn substituted waste egg shell derived CaO nanocatalys”, *Fuel*, Vol. 242, pp. 345-354.

Bölük, S., & Sönmez, Ö. (2020). “Microwave-Assisted Esterification of Oleic Acid Using an Ionic Liquid Catalyst”, *Chemical Engineering & Technology*, Vol. 43(9), pp. 1792-1801.

Bundhoo, Z. M. (2018). “Microwave-assisted conversion of biomass and waste materials to biofuels”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 82, pp. 1149-1177.

Cerón Ferrusca, M., Romero, R., Martínez, S. L., Ramírez-Serrano, A., & Natividad, R. (2023). “Biodiesel production from waste cooking oil: A perspective on catalytic processes“, *Processes*, Vol. 11(7), pp 1952.

Cheng, J., Mao, Y., Guo, H., Qian, L., Shao, Y., Yang, W., & Park, J. Y. (2022). “Synergistic and efficient catalysis over Brønsted acidic ionic liquid [BSO₃HMIm][HSO₄]-modified metal-organic framework (IRMOF-3) for microalgal biodiesel production”, *Fuel*, Vol. 322, pp. 124217.

Chowdhury, H., & Loganathan, B. (2019). “Third-generation biofuels from microalgae: a review”, *Current opinion in green and sustainable chemistry*, Vol. 20, pp. 39-44.

Dahman, Y., Dignan, C., Fiayaz, A., & Chaudhry, A. (2019). “ An introduction to biofuels, foods, livestock, and the environment”, In *Biomass, biopolymer-based materials, and bioenergy*, Vol. Woodhead Publishing, pp. 241-276.

Datta, A., Hossain, A., & Roy, S. (2019). “An overview on biofuels and their advantages and disadvantages”, pp. 1851-1858

Ding, H., Ye, W., Wang, Y., Wang, X., Li, L., Liu, D., ... & Ji, N. (2018). “Process intensification of transesterification for biodiesel production from palm oil: Microwave irradiation on transesterification reaction catalyzed by acidic imidazolium ionic liquids”, *Energy*, Vol. 144, pp. 957-967.

do Nascimento, L. A. S., Angélica, R. S., Da Costa, C. E., Zamian, J. R., & da Rocha Filho, G. N. (2011). “Conversion of waste produced by the deodorization of palm oil as feedstock for the production of biodiesel using a catalyst prepared from waste material”, *Bioresource technology*, Vol. 102(17), pp. 8314-8317.

Fan, P., Xing, S., Wang, J., Fu, J., Yang, L., Yang, G., ... & Lv, P. (2017). “Sulfonated imidazolium ionic liquid-catalyzed transesterification for biodiesel synthesis”, *Fuel*, Vol. 188, pp. 483-488.

Fang, D., Yang, J., & Jiao, C. (2011). “Dicationic ionic liquids as environmentally benign catalysts for biodiesel synthesis”, *Acs Catalysis*, Vol. 1(1), pp. 42-47.

Faruque, M. O., Razzak, S. A., & Hossain, M. M. (2020). "Application of heterogeneous catalysts for biodiesel production from microalgal oil—a review", *Catalysts*, Vol. 10(9),pp. 1025.

Fatimah, I., Fadillah, G., Sagadevan, S., Oh, W. C., & Ameta, K. L. (2023). "Mesoporous Silica-Based Catalysts for Biodiesel Production: A Review", *ChemEngineering*, Vol 7(3), pp. 56.

Fauzi, A. H. M., & Amin, N. A. S. (2012). "An overview of ionic liquids as solvents in biodiesel synthesis", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.16(8),pp. 5770-5786.

Fauzi, A. H. M., Amin, N. A. S., & Mat, R. (2014). "Esterification of oleic acid to biodiesel using magnetic ionic liquid: Multi-objective optimization and kinetic study", *Applied Energy*, Vol. 114, pp. 809-818.

Hafeez, S., Al-Salem, S. M., Manos, G., & Constantinou, A. (2020). "Fuel production using membrane reactors: a review", *Environmental Chemistry Letters*, Vol. 18,pp. 1477-1490.

Hajipour, A. R., & Mohammadsaleh, F. (2011). "Preparation of aryl azides from aromatic amines in N-methyl-2-pyrrolidonium bisulfate", *Organic Preparations and Procedures International*, Vol. 43(5), pp.451-455.

Hamza, M., Ayoub, M., Shamsuddin, R. B., Mukhtar, A., Saqib, S., Zahid, I., ... & Ibrahim, M. (2021). "A review on the waste biomass derived catalysts for biodiesel production", *Environmental Technology & Innovation*, Vol. 21, pp. 101200.

Han, B., Zhang, W., Yin, F., Liu, S., Zhao, X., Liu, J., ... & Yang, H. (2018). "Optimization and kinetic study of methyl laurate synthesis using ionic liquid [Hnmp] HSO₄ as a catalyst", *Royal Society Open Science*, Vol. 5(9), pp. 180672.

Han, B., Jiang, J., Zhang, W., Yin, F., Liu, S., Zhao, X., ... & Yang, H. (2019A). "Hydrolysis of rapeseed oil to fatty acids using pyrrolidonium ionic liquids as catalysts", *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, Vol. 41(20), pp. 2448-2459.

Han, B., Yin, F., Liu, S., Zhao, X., Liu, J., Wang, C., ... & Zhang, W. (2019B). "Optimization of oleic acid esterification for biodiesel production using brønsted acidic ionic liquid as a catalyst", *Chiang Mai J. Sci*, Vol. 46(4), pp. 714-726.

Haque, K. E. (1999). “Microwave energy for mineral treatment processes—a brief review”, *International journal of mineral processing*, Vol. 57(1), pp.1-24.

Hassan, A. A., & Smith, J. D. (2020). “ Investigation of microwave-assisted transesterification reactor of waste cooking oil”, *Renewable Energy*, Vol. 162, pp. 1735-1746.

Higman, E. B., Schmeltz, I., Higman, H. C., & Chortyk, O. T. (1973). “Thermal degradation of naturally occurring materials. II. Products from the pyrolysis of triglycerides at 400. deg”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 21(2), pp. 202-204.

Hussein, M. F., El Naga, A. O. A., El Saied, M., AbuBaker, M. M., Shaban, S. A., & El Kady, F. Y. (2021). “Potato peel waste-derived carbon-based solid acid for the esterification of oleic acid to biodiesel”, *Environmental Technology & Innovation*, Vol. 21, pp. 101355.

Hu, Q., He, Y., Wang, F., Wu, J., Ci, Z., Chen, L., ... & Zhang, D. (2021). “Microwave technology: A novel approach to the transformation of natural metabolites”, *Chinese Medicine*, Vol. 16, pp. 1-22.

García-Bordejé, E., Pires, E., & Fraile, J. M. (2021). “Carbon materials functionalized with sulfonic groups as acid catalysts” , In *Emerging Carbon Materials for Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 255-298.

Gecgel, C., & Turabik, M. (2021). “Synthesis and sulfonation of an aluminum-based metal–organic framework with microwave method and using for the esterification of oleic acid” , *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, Vol. 31(10), p. 4033-4049.

Gude, V. G., Patil, P., Martinez-Guerra, E., Deng, S., & Nirmalakhandan, N. (2013). “Microwave energy potential for biodiesel production”, *Sustainable Chemical Processes*, Vol. 1, pp. 1-31.

Karimi-Jaberi, Z., Masoudi, B., Rahmani, A., & Alborzi, K. (2017). “Triethylammonium hydrogen sulfate [Et₃NH][HSO₄] as an efficient ionic liquid catalyst for the synthesis of coumarin derivatives”, *Polycyclic Aromatic Compounds*, Vol. 40 (1), pp. 99-107

Kasirajan, R. (2021). “Biodiesel production by two step process from an energy source of *Chrysophyllum albidum* oil using homogeneous catalyst”, *South African Journal of Chemical Engineering*, Vol. 37, pp. 161-166.

Kaur, N., & Ali, A. (2015). “Preparation and application of Ce/ZrO₂–TiO₂/SO₄²⁻ as solid catalyst for the esterification of fatty acids”, *Renewable Energy*, Vol. 81, pp. 421-431.

Keogh, J., Tiwari, M. S., & Manyar, H. (2019). “Esterification of glycerol with acetic acid using nitrogen-based Brønsted-acidic ionic liquids”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 58(37), pp. 17235-17243.

Khan, Z., Javed, F., Shamair, Z., Hafeez, A., Fazal, T., Aslam, A., ... & Rehman, F. (2021). “Current developments in esterification reaction: A review on process and parameters”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 103, pp. 80-101.

Kulkarni, R. M., Sarkar, B., Modhvadiya, K., & Patil, S. (2023). “Process intensification of microwave-assisted acetylation reaction of glycerol to synthesize fuel additives using porcine pancreas lipase catalyst”, *Biofuels*, pp. 1-8.

Kumar, B., Bhardwaj, N., Agrawal, K., Chaturvedi, V., & Verma, P. (2020). “Current perspective on pretreatment technologies using lignocellulosic biomass: An emerging biorefinery concept”, *Fuel Processing Technology*, Vol. 199, pp. 106244.

Kumar, R., Sahoo, S., Joanni, E., & Singh, R. K. (2022). “A review on the current research on microwave processing techniques applied to graphene-based supercapacitor electrodes: An emerging approach beyond conventional heating”, *Journal of Energy Chemistry*, Vol. 74, pp. 252-282

Lee, R. A., & Lavoie, J. M. (2013). “From first- to third-generation biofuels: Challenges of producing a commodity from a biomass of increasing complexity”, *Animal Frontiers*, Vol. 3(2), pp. 6-11.

Li, Y., Hu, S., Cheng, J., & Lou, W. (2014). “Acidic ionic liquid-catalyzed esterification of oleic acid for biodiesel synthesis”, *Chinese Journal of Catalysis*, Vol. 35(3), pp. 396-406.

Li, H., Zhang, C., Pang, C., Li, X., & Gao, X. (2020). “The advances in the special microwave effects of the heterogeneous catalytic reactions”, *Frontiers in Chemistry*, Vol. 8, pp. 355.

Li, Y., Tang, X., Niu, S., Wang, Y., Han, K., & Lu, C. (2023). “Synthesis of the zirconium dioxide activated carbon-based heterogeneous acid catalyst to catalyze esterification for biodiesel production with molecular simulation”, *Biomass Conversion and Biorefinery*, Vol. 13, pp. 15799–15814.

Liu, K., Zhang, L., Wei, G., Yuan, Y., & Huang, Z. (2022). "Synthesis, characterization and application of a novel carbon-doped mix metal oxide catalyst for production of castor oil biodiesel", *Journal of Cleaner Production*, Vol.373, pp. 133768.

Loy, A. C. M., Quitain, A. T., Lam, M. K., Yusup, S., Sasaki, M., & Kida, T. (2019). "Development of high microwave-absorptive bifunctional graphene oxide-based catalyst for biodiesel production", *Energy Conversion and Management*, Vol. 180, pp. 1013-1025.

Ma, H. H., Zhang, B. X., Zhang, P., Li, S., Gao, Y. F., & Hu, X. M. (2016). "An efficient process for lignin extraction and enzymatic hydrolysis of corn stalk by pyrrolidonium ionic liquids", *Fuel Processing Technology*, Vol. 148, pp. 138-145.

Ma, X., Liu, F., Helian, Y., Li, C., Wu, Z., Li, H., ... & Zhou, S. (2021). "Current application of MOFs based heterogeneous catalysts in catalyzing transesterification/esterification for biodiesel production: A review", *Energy Conversion and Management*, Vol. 229, pp. 113760.

Maheshwari, P., Haider, M. B., Yusuf, M., Klemeš, J. J., Bokhari, A., Beg, M., ... & Jaiswal, A. K. (2022). "A review on latest trends in cleaner biodiesel production: Role of feedstock, production methods, and catalysts", *Journal of Cleaner Production*, Vol. 355, pp. 131588.

Mahmoud, H. R. (2019). "Bismuth silicate ($\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ and Bi_2SiO_5) prepared by ultrasonic-assisted hydrothermal method as novel catalysts for biodiesel production via oleic acid esterification with methanol", *Fuel*, Vol. 256, pp.115979.

Kumar, S. D. (2022). "Biodiesel Production Using Homogeneous, Heterogeneous, and Enzyme Catalysts via Transesterification and Esterification Reactions: a Critical Review". Vol. 15, 935–961.

Mat, R., Samsudin, R. A., Mohamed, M., & Johari, A. (2012). "Solid catalysts and their application in biodiesel production", *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, Vol. 7(2), pp. 142-149.

Monteiro, F. J. S. (2020). "Valorization of Waste Cooking Oils Through Conversion Processes into Biodiesel Catalyzed By $[\text{HMIM}][\text{HSO}_4]$ " (Doctoral dissertation, Instituto Politecnico de Braganca (Portugal)).

Moradi, P., Saidi, M., & Najafabadi, A. T. (2021). "Biodiesel production via esterification of oleic acid as a representative of free fatty acid using electrolysis technique as a novel approach: Non-catalytic and catalytic conversion", *Process Safety and Environmental Protection*, Vol. 147, pp.684-692.

Munyentwali, A., Li, H., & Yang, Q. (2022). "Review of advances in bifunctional solid acid/base catalysts for sustainable biodiesel production", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 633, pp. 118525.

Naeimi, H., & Dadaei, M. (2018). "Microwave Promoted Green Synthesis of Pyrroles Using N-Methyl-2-Pyrrolidonium Hydrogen Sulfate as an Efficient Catalyst Under Solvent-Free Condition", *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science*, Vol. 42, pp. 1241-1246.

Naeimi, H., & Foroughi, H. (2015). "Efficient, environmentally benign, one-pot procedure for the synthesis of 1, 5-benzodiazepine derivatives using N-methyl-2-pyrrolidonium hydrogen sulphate as an ionic liquid catalyst under solvent-free conditions", *Chinese Journal of Catalysis*, Vol. 36(5), pp. 734-741.

Nguyen Thi, T. H., Koutecká, J., Kaule, P., Vrtoch, L., Šícha, V., & Čermák, J. (2023). "Design and Synthesis of New Sulfonic Acid Functionalized Ionic Liquids as Catalysts for Esterification of Fatty Acids with Bioethanol", *Molecules*, Vol. 28(13), pp. 5231.

Norfarhana, A. S., Ilyas, R. A., Ngadi, N., Othman, M. H. D., Misenan, M. S. M., & Norrahim, M. N. F. (2023). "Revolutionizing lignocellulosic biomass: A review of harnessing the power of ionic liquids for sustainable utilization and extraction", *International journal of biological macromolecules*, pp. 128256.

Onwucha, C. N., Talabi, J. O., Ajayi, S. O., Ehi-Eromosele, C. O., & Ajanaku, K. O. (2023, June). "Valorization of biomass using deep eutectic solvent: a short review", In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, Vol. 1197, No. 1, p. 012002. IOP Publishing.

Paiva, M. F., de Freitas, E. F., de França, J. O. C., da Silva Valadares, D., Dias, S. C. L., & Dias, J. A. (2022). "Structural and acidity analysis of heteropolyacids supported on faujasite zeolite and its effect in the esterification of oleic acid and n-butanol", *Molecular Catalysis*, Vol. 532, pp. 112737.

Plechkova, N. V., & Seddon, K. R. (2008). "Applications of ionic liquids in the chemical industry", *Chemical Society Reviews*, Vol. 37(1), pp.123-150.

Putra, R. S., Hartono, P., & Julianto, T. S. (2015). "Conversion of methyl ester from used cooking oil: the combined use of electrolysis process and chitosan", *Energy Procedia*, Vol. 65, pp. 309-316.

Rad-Moghadam, K., Hassani, S. A. R. M., & Roudsari, S. T. (2016). "N-methyl-2-pyrrolidonium chlorosulfonate: an efficient ionic-liquid catalyst and mild sulfonating agent for one-pot synthesis of δ -sultones", *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 218, pp. 275-280.

Rahimi, A., Aghkhani, M. H., Hedayatizadeh, M., & Fayyazi, E. (2023). "Application of ultrasound technology in the intensification of biodiesel production from bitter almond oil (BAO) in the presence of biocompatible heterogeneous catalyst synthesized from camel bone", *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, Vol. 45(2), pp.4064-4086.

Roman, F. F., Ribeiro, A. E., Queiroz, A., Lenzi, G. G., Chaves, E. S., & Brito, P. (2019). "Optimization and kinetic study of biodiesel production through esterification of oleic acid applying ionic liquids as catalysts", *Fuel*, Vol. 239, pp. 1231-1239.

Roy, M., & Mohanty, K. (2021). "Valorization of de-oiled microalgal biomass as a carbon-based heterogeneous catalyst for a sustainable biodiesel production", *Bioresource Technology*, Vol. 337, pp.125424.

Sajjadi, B., Aziz, A. A., & Ibrahim, S. (2014). "Investigation, modelling and reviewing the effective parameters in microwave-assisted transesterification", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol.37, pp.762-777.

Sert, E., & Atalay, F. S. (2012). "Esterification of acrylic acid with different alcohols catalyzed by zirconia supported tungstophosphoric acid. *Industrial & engineering chemistry research*", vol. 51(19), pp.6666-6671.

Shahbazi, M., Tavakoli, A., Hosseini, M., & Khanian, M. (2022). "2-Hydroxyethylammonium Bisulfate (2-HEAS) as a Brønsted Acidic Ionic Liquid Catalyst for Esterification", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol.61(23), pp. 7874-7880.

Shokravi, H., Shokravi, Z., Heidarrezaei, M., Ong, H. C., Koloor, S. S. R., Petru, M., ... & Ismail, A. F. (2021). "Fourth generation biofuel from genetically modified algal biomass: Challenges and future directions", *Chemosphere*, Vol. 285, pp. 131535.

Soler, L., Illanes, A., & Wilson, L. (2016). "Immobilization of *Alcaligenes* sp. lipase as catalyst for the transesterification of vegetable oils to produce biodiesel", *Catalysis Today*, Vol. 259, pp.177-182.

Tacias-Pascacio, V. G., Torrestiana-Sánchez, B., Dal Magro, L., Virgen-Ortíz, J. J., Suárez-Ruíz, F. J., Rodrigues, R. C., & Fernandez-Lafuente, R. (2019). "Comparison of acid, basic and enzymatic catalysis on the production of biodiesel after RSM optimization", *Renewable Energy*, Vol. 135, pp.1-9.

Suvar, A.N. ve Sönmez, Ö. (2020). "Acidic ionic liquid synthesis as catalysis system for esterification of oleic acid with methanol." 3rd International Eurasian Conference on Biological and Chemical Sciences, Ankara, Türkiye, pp. 635

Tankov, I., Mustafa, Z., Nikolova, R., Veli, A., & Yankova, R. (2022). "Biodiesel (methyl oleate) synthesis in the presence of pyridinium and aminotriazolium acidic ionic liquids: Kinetic, thermodynamic studies", *Fuel*, Vol. 307, pp.121876.

Teli, P., Sahiba, N., Sethiya, A., Soni, J., & Agarwal, S. (2023). "Triethylammonium Hydrogen Sulfate Ionic Liquid-Assisted Highly Efficient Synthesis of Bis (indoyl) methanes", *Polycyclic Aromatic Compounds*, pp.1-14.

Teo, S. H., Islam, A., Chan, E. S., Choong, S. T., Alharthi, N. H., Taufiq-Yap, Y. H., & Awual, M. R. (2019). "Efficient biodiesel production from *Jatropha curcus* using $\text{CaSO}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ core-shell magnetic nanoparticles", *Journal of cleaner production*, Vol. 208, pp. 816-826.

Ullah, Z., Bustam, M. A., & Man, Z. (2015). "Biodiesel production from waste cooking oil by acidic ionic liquid as a catalyst", *Renewable Energy*, Vol. 77, pp. 521-526.

Ullah, Z., Khan, A. S., Muhammad, N., Ullah, R., Alqahtani, A. S., Shah, S. N., ... & Man, Z. (2018). "A review on ionic liquids as perspective catalysts in transesterification of different feedstock oil into biodiesel", *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 266, pp. 673-686.

Usmani, Z., Sharma, M., Tripathi, M., Nizami, A. S., Gong, L., Nguyen, Q. D., ... & Gupta, V. K. (2022). "Converting biowaste streams into energy—leveraging microwave assisted valorization technologies for enhanced conversion", *Journal of the Energy Institute*, pp.101161.

Vafaezadeh, M., & Alinezhad, H. (2016). "Brønsted acidic ionic liquids: Green catalysts for essential organic reactions", *Journal of Molecular Liquids*, Vol. 218, pp. 95-105.

Vieira, S. S., Magriotis, Z. M., Santos, N. A., Saczk, A. A., Hori, C. E., & Arroyo, P. A. (2013). "Biodiesel production by free fatty acid esterification using lanthanum (La^{3+}) and HZSM-5 based catalysts", *Bioresource technology*, Vol. 133, pp. 248-255.

Xie, C., Li, H., Li, L., Yu, S., & Liu, F. (2008). "Synthesis of plasticizer ester using acid-functionalized ionic liquid as catalyst", *Journal of hazardous materials*, Vol.151(2-3), pp. 847-850.

Xiong, Y. W., Go, A. W., Alivio, R. K. O., Santoso, S. P., Angkawijaya, A. E., Soetaredjo, F. E., & Agapay, R. C. (2022). "Non-isothermal (trans) esterification of linoleic acid and soybean oil deodorizer distillate with methanol under subcritical conditions", *Renewable Energy*, Vol. 197, pp. 528-544.

Wang, L. L., Zhang, Y., Zhang, F., & Feng, R. (2016). "A bronsted basic ionic liquid as an efficient and environmentally benign catalyst for biodiesel synthesis from soybean oil and methanol", *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, Vol. 38(18), pp. 2770-2776.

Wang, B., Wang, B., Shukla, S. K., & Wang, R. (2023). "Enabling catalysts for biodiesel production via transesterification", *Catalysts*, Vol. 13(4), pp.740.

Woo, J., Joshi, R., Park, Y. K., & Jeon, J. K. (2021). "Biodiesel production from jatropha seeds with bead-type heterogeneous catalyst", *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol.38, pp.763-770.

Wray, D., & Ramaswamy, H.S. (2015). "Novel concepts in microwave drying of foods", *Drying Technology*, Vol. 33(7), pp. 769-783.

Yadav, N., Yadav, G., & Ahmaruzzaman, M. (2023). "Biomass-derived sulfonated polycyclic aromatic carbon catalysts for biodiesel production by esterification reaction", *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*.

Yadav, N., Yadav, G., & Ahmaruzzaman, M. (2023). "Fabrication of surface-modified dual waste-derived biochar for biodiesel production by microwave-assisted esterification of oleic acid: Optimization, kinetics, and mechanistic studies", *Renewable Energy*, Vol. 218, pp. 119308.

Yadav, N., Yadav, G., & Ahmaruzzaman, M. (2023). "Microwave-assisted biodiesel production using—SO₃H functionalized heterogeneous catalyst derived from a lignin-rich biomass", *Scientific Reports*, Vol. 13(1), pp. 9074.

Yeong, S. P., Law, M. C., You, K. Y., Chan, Y. S., & Lee, V. C. (2019). "A coupled electromagnetic-thermal-fluid-kinetic model for microwave-assisted production of Palm Fatty Acid Distillate biodiesel", *Applied Energy*, Vol. 237, pp. 457-475.

Yu, H., Niu, S., Lu, C., Li, J., & Yang, Y. (2016). "Preparation and esterification performance of sulfonated coal-based heterogeneous acid catalyst for methyl oleate production", *Energy Conversion and Management*, Vol. 126, pp. 488-496.

Yusuf, B. O., Oladejo, S. A., & Ganiyu, S. A. (2023). "Zr-modified desilicated ZSM-5 catalysts as highly active and recyclable catalysts for production of biodiesel from soybean oil: Insight into improved catalyst properties, acidity and dispersion through desilication", *Fuel*, Vol. 351, pp. 128729.

Zailan, Z., Tahir, M., Jusoh, M., & Zakaria, Z. Y. (2021). "A review of sulfonic group bearing porous carbon catalyst for biodiesel production", *Renewable Energy*, Vol. 175, pp. 430-452.

Zhang, L., Xian, M., He, Y., Li, L., Yang, J., Yu, S., & Xu, X. (2009). "A Brønsted acidic ionic liquid as an efficient and environmentally benign catalyst for biodiesel synthesis from free fatty acids and alcohols", *Bioresource Technology*, Vol. 100(19), pp. 4368-4373.

Zhang, H., Li, H., Hu, Y., Rao, K. T. V., Xu, C. C., & Yang, S. (2019). "Advances in production of bio-based ester fuels with heterogeneous bifunctional catalysts", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 114, pp.109296.

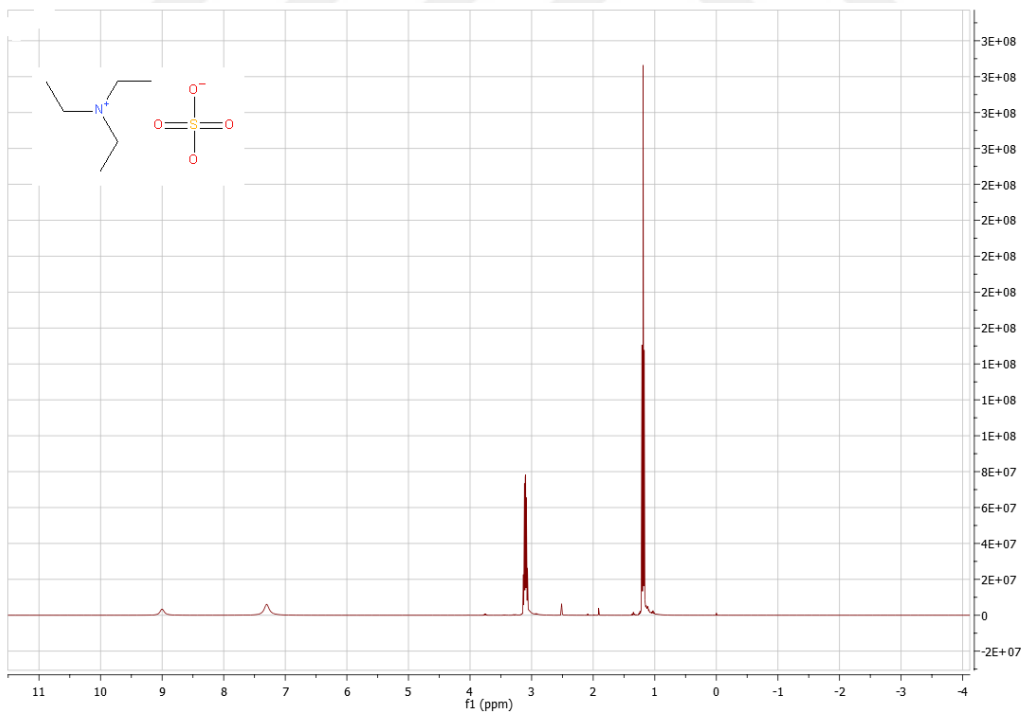
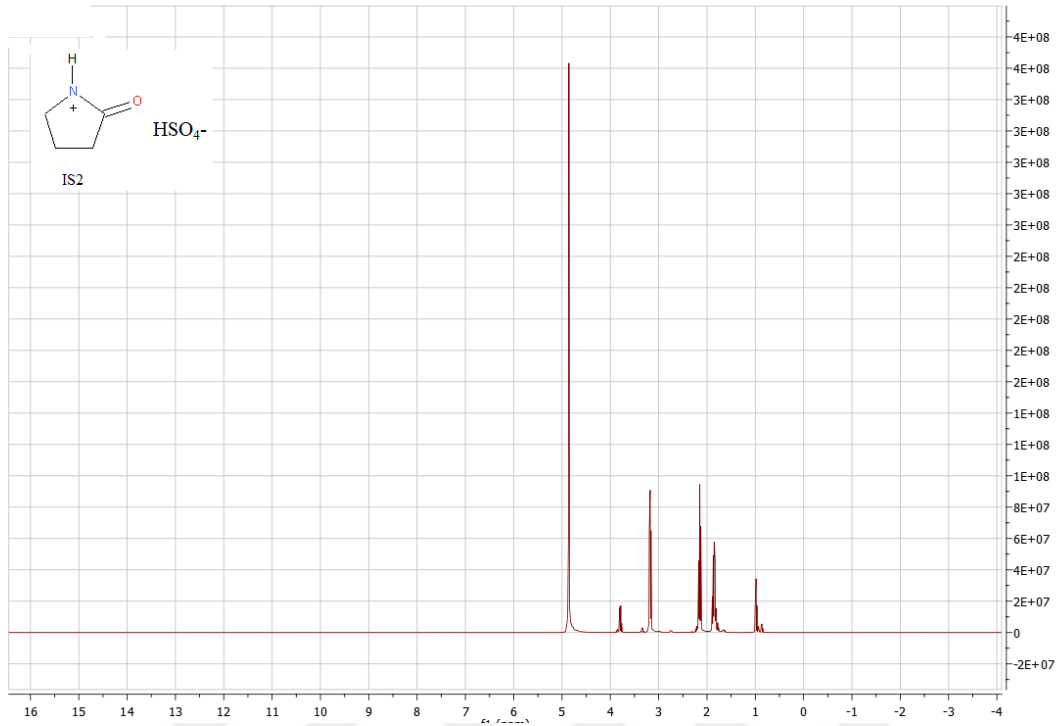
Zhang, P., Wu, H., Fan, M., Sun, W., Jiang, P., & Dong, Y. (2019). "Direct and postsynthesis of tin-incorporated SBA-15 functionalized with sulfonic acid for efficient biodiesel production", *Fuel*, Vol. 235, pp. 426-432.

Zhang, Y., Li, W., Wang, J., Jin, J., Zhang, Y., Cheng, J., & Zhang, Q. (2023). "Advancement in utilization of magnetic catalysts for production of sustainable biofuels". *Frontiers in Chemistry*, Vol. 10, pp. 1106426.

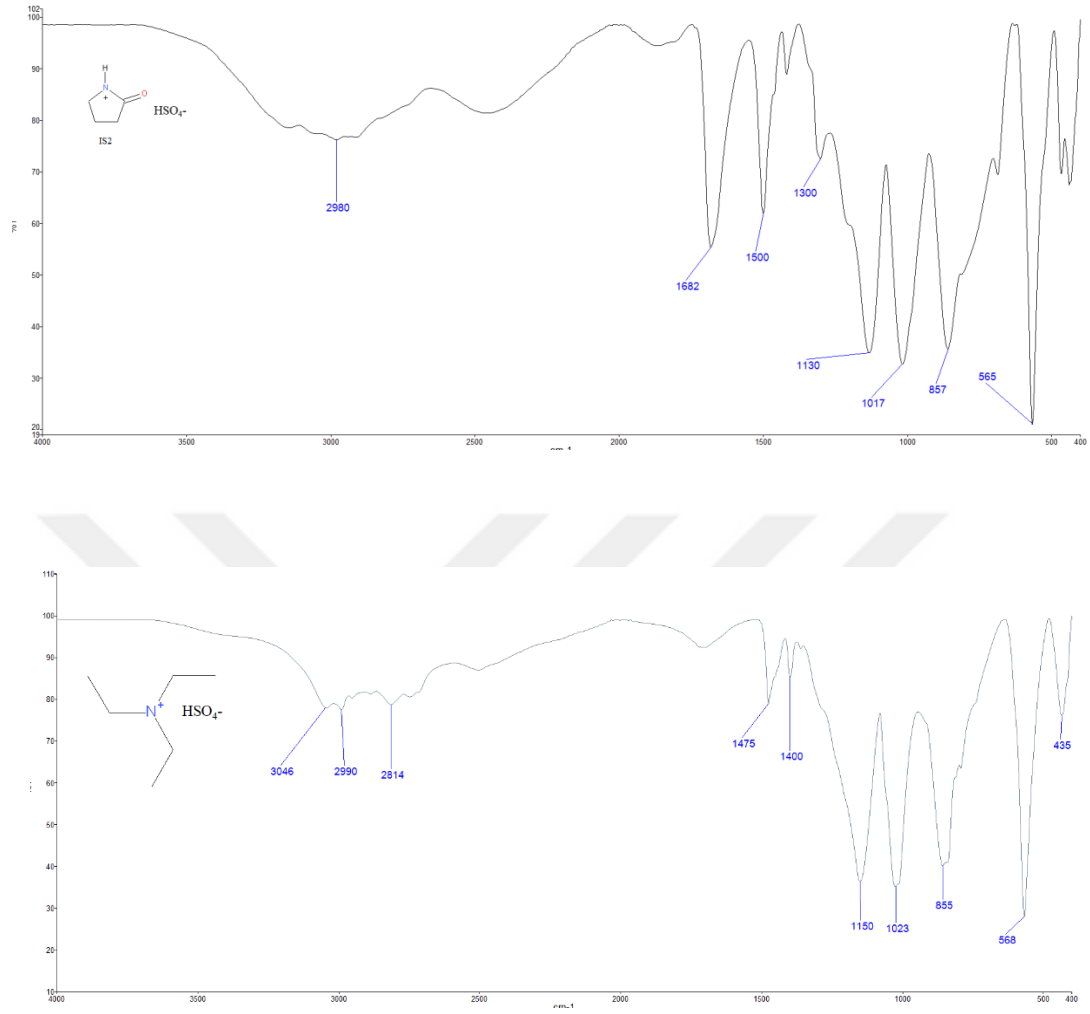
Zhang, Y., & Sun, S. (2023). "A review on biodiesel production using basic ionic liquids as catalysts", *Industrial Crops and Products*, Vol. 202, pp. 117099.

EKLER

EK 1 Sentezlenen İyonik Sıvılara Ait ^1H -NMR Spektrumları



EK 2 Sentezlenen İyonik Sıvılara Ait FTIR Spektrumları



EK 3 Esterleşme Reaksiyonundan Sonra Elde Edilen Ürünün Örnek Bir GC Kromatogramı

