

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

METANOL VE OLEİK ASİDİN PUROLITE CT151 KATALİZÖRÜ
İLE ESTERİFİKASYONU

ELİF BAYTAŞ

KOCAELİ 2022

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**METANOL VE OLEİK ASİDİN PUROLITE CT151 KATALİZÖRÜ
İLE ESTERİFİKASYONU**

ELİF BAYTAŞ

Prof.Dr. Oğuzhan İLGEN
Danışman, Kocaeli Üniv.

.....

Prof.Dr. Nilüfer HİLMİOĞLU
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.

.....

Prof.Dr. Mehmet Ferdi FELLAH
Jüri Üyesi, Bursa Teknik Üniv.

.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 27.06.202

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez/proje çalışmada,

- Bu tezin/projenin bana ait özgün bir çalışma olduğunu,
- Çalışmanın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsek etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı,
- Bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi,
- Bu çalışmanın Kocaeli Üniversitesi'nin abone olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçülere uygun olduğunu,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Tezin/Projenin herhangi bir bölümünü bir üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez/proje çalışması olarak sunmadığımı,

beyan ederim.

☒ Bu tez/proje çalışmasının bir herhangi bir aşaması hiçbir kurum /kuruluş tarafından maddi/alt yapı desteği ile desteklenmemiştir.

☐ Bu tez/proje çalışması kapsamında üretilen veri ve bilgiler tarafından no'lu proje kapsamında maddi/alt yapı desteği alınarak gerçekleştirilmiştir.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

.....
(İmza)

Elif BAYTAŞ

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI

Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/projemin tamamının veya herhangi bir kısmını, basılı ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda belirtilen koşullarla kullanıma açma izninin Kocaeli Üniversitesi'ne verdiğimi beyan ederim. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin/projemin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanımı bana ait olacaktır.

Tezin /Projenin kendi özgün çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezimin/projenin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izni alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yüksek Öğretim Kurulu tarafından yayınlanan **“Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge”** kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi/ Kocaeli Üniversitesi Kütüphaneleri Açık Erişim Sistemi'nde erişime açılır.

☐ Enstitü yönetim kurulu kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.

☐ Enstitü yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 6 ay ertelenmiştir.

☒ Tezim/projem ile ilgili gizlilik kararı verilmemiştir.

.....
(İmza)

Elif BAYTAŞ

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Fikirleri ve yol göstericiliği ile desteklerini eksik etmeyen tez danışmanım Prof.Dr. Oğuzhan İlgen'e teşekkür ederim. Onun rehberliğinde tezimi yazmak benim için bir onurdu ve tez çalışmamı desteği sayesinde tamamlayabildim. Ayrıca bu yolculukta bana her zaman devam etme gücü veren ve zor zamanlarımda yanımda olan aileme şükranlarımı sunarım. Bana olan inançları sayesinde bunu başarabildim. Son olarak bu zorlu süreci varlıklarıyla daha katlanılır kılan tüm arkadaşlarıma teşekkür etmek istiyorum.

Haziran – 2022

Elif BAYTAŞ



İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ	i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI.....	ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
TABLolar DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Biyoyakıtlar ve Sınıflandırılması	3
2.2. Biyodizel	4
2.2.1 Bitkisel Yağlardan Biyodizel Üretim Süreçleri.....	6
2.3. Yağ Asitleri	10
2.4. Asit Katalizli Esterifikasyon	13
2.4.1. Literatürde Heterojen Asit Katalizli Esterifikasyon Çalışmaları.....	14
2.5. İyon Değiştirici Reçineler	19
2.5.1. Literatürde İyon Değiştirici Reçine Katalizörü ile Yapılan Esterifikasyon Çalışmaları.....	21
2.6. Biyodizel Üretiminde Kinetik Çalışma.....	30
2.6.1. Literatürde Biyodizel Üretiminde Heterojen Asit Katalizli Esterifikasyonun Kinetik Çalışmaları	32
3. MALZEME VE YÖNTEM	37
3.1. Kimyasallar ve Cihaz	37
3.1.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar	37
3.1.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar	38
3.2. Yöntem.....	38
3.2.1. Kesikli Reaksiyon Sisteminde Esterifikasyon Reaksiyonunun İncelenmesi.....	38
3.2.2. Analiz	39
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	40
4.1. Oleik Asit Esterifikasyonunu Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi	40
4.1.1. Metanol/Oleik Asit Mol Oranının Etkisi.....	40
4.1.2. Zamanın Etkisi.....	42
4.1.3. Katalizör Miktarının Etkisi.....	44
4.1.4. Sıcaklığın Etkisi.....	45
4.1.5. Katalizörün Yeniden Kullanılabilirliğinin İncelenmesi	47
4.2. Kinetik Çalışma	50
4.2.2. Oleik Asit Esterifikasyon Tepkime Kinetiğinin İncelenmesi.....	51
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	59
KAYNAKLAR.....	60
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER.....	69

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Transesterifikasyon reaksiyonu.....	7
Şekil 2.2.	SYA'nın sabunlaşma reaksiyonu	9
Şekil 2.3.	SYA'nın esterifikasyon reaksiyonu.....	9
Şekil 2.4.	Yağ asitleri için isimlendirme.....	10
Şekil 3.1.	Fourier kızılötesi spektra cihazı.....	38
Şekil 4.1.	Mol oranı parametresinin YAME üretimine etkisi.....	40
Şekil 4.2.	Zaman parametresinin YAME üretimine etkisi.....	42
Şekil 4.3.	Katalizör miktarı parametresinin YAME üretimine etkisi.....	44
Şekil 4.4.	Sıcaklık parametresinin YAME üretimine etkisi.....	45
Şekil 4.5.	Katalizörün yeniden kullanılabilirliği testi.....	47
Şekil 4.6.	Taze katalizörün FT-IR analiz sonucu.....	48
Şekil 4.7.	1.kullanım sonrası katalizörün FT-IR analiz sonucu.....	48
Şekil 4.8.	2.kullanım sonrası katalizörün FT-IR analiz sonucu.....	48
Şekil 4.9.	3.kullanım sonrası katalizörün FT-IR analiz sonucu.....	48
Şekil 4.10.	Karıştırma hızının dönüşüme etkisi.....	51
Şekil 4.11.	Zamana göre oleik asit dönüşümü.....	54
Şekil 4.12.	$r_{deneyse}$ - $r_{hesaplanan}$ grafiği.....	55
Şekil 4.13.	Oleik asit dönüşümünün zamana karşı grafiği (oleik asit/metanol mol oranı, 1:3; katalizör miktarı, 3 wt.%; sıcaklık, 67 °C).....	56
Şekil 4.14.	Oleik asit dönüşümünün zamana karşı grafiği (oleik asit/metanol mol oranı, 1:6; katalizör miktarı, 3 wt.%; sıcaklık, 67 °C).....	57
Şekil 4.15.	Oleik asit dönüşümünün zamana karşı grafiği (oleik asit/metanol mol oranı, 1:9; katalizör miktarı, 3 wt.%; sıcaklık, 67 °C).....	57
Şekil 4.16.	$C_{OA0}C_{M0}/-r_{OA0}$ 'a karşılık C_{M0} grafiği.....	58

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Farklı doymuşluktaki yağ asitlerinin yapısı.....	11
Tablo 2.2. Farklı yağ kaynaklarındaki yağ asidi bileşimi (%).....	11
Tablo 2.3. SYA esterifikasyonunda kullanılan çeşitli heterojen katalizörler.....	25
Tablo 3.1. PuroliteCT151 iyonik reçine katalizörünün özellikleri.....	36
Tablo 4.1. Çalışılan mol oranlarına göre hesaplanan başlangıç reaksiyon hızları.....	57



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Ω	:Omega
Δ	:Delta
α	:Alfa
β	:Beta
H^+	:Hidrojen iyonu

Kısaltmalar

Al	:Alüminyum Elementi
ATR	:Attenuated Total Reflection (Zayıflatılmış Toplam Yansıma)
BET	:Brunauer-Emmett-Teller
DVB	:Divinilbenzen
FAU	:Faujasite
Fe^{3+}	:Ferrik
FT-IR	:Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre
HPA	:Heteropoliasit
KOH	:Potasyum Hidroksit
NH3-TPD	:Temperature-Programmed Desorption of Ammonia (Amonyak Sıcaklık Programlı Desorpsiyon)
Si	:Silisyum Elementi
SYA	:Serbest Yağ Asidi
TPA	:Tungstofosforik Asit
XRD	:X-Ray Diffraction (X-Işını Difraksiyonu)
YAME	:Yağ Asidi Metil Esteri
HCl	:Hidroklorik Asit
H_2SO_4	:Sülfirik Asit

METANOL VE OLEİK ASİDİN PUROLITE CT151 KATALİZÖRÜ İLE ESTERİFİKASYONU

ÖZET

Son yıllarda bitkisel kökenli ve yenilenebilir bir yakıt olan biyodizelin geleneksel dizel yakıtlar ile belli oranlarda karıştırılarak ya da saf yakıt olarak kullanılması ile ilgili çalışmalara ilgi artmıştır. Biyodizel üretiminde geleneksel olarak alkali katalizörler kullanılsa da düşük kaliteli yağlar hammadde olarak kullanıldığında serbest yağ asidi miktarının fazla olması sabun oluşumuna neden olur. Bu durumda asitliği azaltmak için alkali katalizli transesterifikasyondan önce bir ön aşama gereklidir. Heterojen asitler, baz katalizli transesterifikasyon reaksiyonu öncesi ön işlem olarak esterleştirme yoluyla yağ asidi safsızlıklarını gidermek veya daha yüksek sıcaklıklarda sabunlaşma olmadan aynı anda esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonlarını katalizleyerek daha az işlem ile biyodizel elde etmek için kullanılabilir. Bu çalışmada, serbest yağ asidinin metanol ile esterifikasyon reaksiyonu heterojen asit katalizör çeşidi olan PuroliteCT151 iyonik reçine ile kesikli reaktörde gerçekleştirilmiştir. En yüksek verim (84,05) metanol/ yağ molar oranı 12:1, sıcaklık 67 °C, reaksiyon süresi 7 saat ve %20 katalizör miktarı olan deney koşullarında elde edilmiştir. Tersinir esterleşme reaksiyonunu da içeren Eley-Rideal kinetik model kullanılmış ve deneysel veriler model ile uyum göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyodizel, Eley-Rideal, Esterifikasyon, İyonik Reçine, Serbest Yağ Asidi.

ESTERIFICATION OF METHANOL AND OLEIC ACID WITH PUROLITE CT 151 CATALYST

ABSTRACT

In recent years, interest in studies on the use of biodiesel, which is a renewable and vegetable fuel, mixed with conventional diesel fuels in certain proportions or as pure fuel has increased. Although alkaline catalysts are traditionally used in the production of biodiesel, when low quality oils are used as raw materials, the excess amount of free fatty acids causes soap formation. In this case, a preliminary step is required before alkali-catalyzed transesterification to reduce acidity. Both transesterification and esterification can occur at the same time. Heterogeneous acids can be used to remove fatty acid impurities by esterification as a pre-treatment prior to the base-catalyzed transesterification reaction or to obtain biodiesel with less processing by catalyzing simultaneous esterification and transesterification reactions at higher temperatures without saponification. In this study, the esterification reaction of free fatty acid with methanol was carried out in a batch reactor with PuroliteCT151 ionic resin, which is a heterogeneous acid catalyst type. The highest yield (84.05) was obtained in experimental conditions with methanol/oil molar ratio of 12:1, temperature 67 °C, reaction time 7 hours and 20% catalyst amount. The Eley-Rideal kinetic model, including the reversible esterification reaction, was used and the experimental data were consistent with the model.

Keywords: Biodiesel, Eley-Rideal, Esterification, Ionic Resin, Free Fatty Acid.

1. GİRİŞ

En önemli yenilenebilir enerji kaynaklarından birisi olan biyodizel; bitkisel yağ, hayvansal yağ, atık yağ ve alg gibi çok çeşitli hammaddelere sahiptir. Biyodizel asit, baz ve enzim katalizörler ile transesterifikasyon veya esterifikasyon reaksiyonu ile üretilir. Ayrıca süperkritik yöntem ile de katalizörsüz biyodizel üretilmektedir. Yenilebilir yağların kullanılması ile ilgili olarak bitkisel ve yemeklik yağa olan talebin artması sonucu gıda krizi ve ormanların yok olma tehlikesi söz konusudur. Biyodizel üretim maliyetlerini azaltmak ve bu krizin önüne geçmek için çoğunlukla yenilmeyen (gıda dışı) yağlar, hayvansal yağlar, atık gıda yağları ve rafine bitkisel yağların yan ürünleri gibi SYA (ağırlıkça %0,5-20) içeren daha ucuz hammaddeler kullanılmaktadır (Kombe ve diğ., 2011; Yaakob ve diğ., 2013; Zhang ve diğ., 2019; Manojkumar ve diğ., 2020).

Biyodizel üretiminde alkali katalizörler kısa sürede (30-60 dakika) yüksek saflık ve ürün verimi sağlayabilirken reaktanların saflığına oldukça duyarlıdır. Sadece alkali katalizli bir proste ağırlıkça %0,5'ten az SYA içeren iyi rafine edilmiş bitkisel yağlar kullanılabilir. SYA içeriği fazla olan yağ kullanıldığında alkali katalizör, SYA ile reaksiyona girerek sabun oluşturur. Bu da YAME verimini önemli ölçüde azaltır ve su ile yıkama gibi biyodizel saflaştırma süreçlerine ihtiyaç duyulur (Wang ve diğ., 2007; Lam ve diğ., 2010). HCl ve H₂SO₄ gibi homojen asit katalizörler ile yüksek verim elde etmek için uzun reaksiyon süresine ve yüksek metanol/yağ molar oranına ihtiyaç vardır. Ayrıca, homojen asit katalizörlerin reaktörlerin korozyonu ve geri dönüşüm sorunları gibi dezavantajları da vardır (Brahmkhatri ve Patel, 2011). Heterojen asit katalizör kullanımının avantajları; SYA içeriğine duyarlı olmaları, esterifikasyon ve transesterifikasyonun aynı anda gerçekleşmesi, biyodizel yıkama aşamasını ortadan kaldırması, katalizörün reaksiyon ortamından kolay ayrılması, katalizörün kolay rejenerasyonu ve geri dönüşümü ve son olarak korozyon probleminin olmamasıdır (Lam ve diğ., 2010). Heterojen asitler, baz katalizli transesterifikasyon reaksiyonu öncesi ön işlem olarak esterleştirme yoluyla yağ asidi safsızlıklarını gidermek veya daha yüksek sıcaklıklarda sabunlaşma olmadan aynı anda esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonlarını katalizleyerek daha az işlem ile biyodizel elde etmek için kullanılabilir. Bu yüzden, rafine edilmemiş veya atık yağ gibi SYA içeriği yüksek hammaddeler kullanıldığında heterojen asit katalizörlerin seçilmesi daha uygundur (Lee ve Wilson, 2015).

Heterojen asit katalizör olarak bazı iyon değiştirici reçineler esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonları için kullanılır. Katalizör olarak kullanılan iyon değiştirici reçineler, jel tipi mikrokürelere sahip makro gözenekli polimerlerdir. DVB, stiren ve sülfonik asit gruplarının (Brønsted asitliği) kopolimerlerinden oluşurlar. Esas olarak Brønsted asit katalizörleri esterleşme reaksiyonları için aktifken, Lewis asit katalizörleri transesterifikasyon reaksiyonları için daha aktiftir. Reçinenin polimer yapısı reçinenin yüzey alanını ve gözenek boyutu dağılımını belirleyen ve çapraz bağlanan bileşenin (DVB) içeriği ile karakterize edilir (Özbay ve diğ., 2008; Gaurav ve diğ., 2019). İyon değiştirici reçineler katalizör olarak kullanıldığında aktif bölge reçine yüzeyinde adsorbe edilen bileşenlerle hidrojen iyonu değiştiren sülfonik gruplardır. Reaktanlar, fiziksel bir absorpsiyon dengesine ve protonik değişim dengesi reaksiyonuna da tabi tutulur (Tesser ve diğ., 2010).

Bu çalışmada iyon değiştirici reçine sınıfında yer alan Purolite CT151 katalizörü ile oleik asidin metanol ile esterifikasyon reaksiyonu incelenmiştir. Metanol/yağ molar oranı, katalizör miktarı, sıcaklık, katalizörün yeniden kullanılabilirliği gibi parametrelerin dönüşüm üzerine etkileri gözlemlenmiş olup tepkime kinetiği ve mekanizması araştırılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Biyoyakıtlar ve Sınıflandırılması

Biyoyakıt farklı termokimyasal veya biyokimyasal süreçler kullanılarak gıda ürünleri, tarım atıkları, evsel atıklar, endüstriyel atıklar, atık yemeklik yağlar ve hayvansal yağlar gibi farklı hammaddelerden üretilebilir. Termokimyasal yöntemler biyokütleyi pirolize veya gazlaştırmaya tabi tutarken, biyokimyasal işlemler biyokütleyi önce şekere dönüştürür ve elde edilen şeker mikrobiyal fermentasyon için kullanılır (Bhatia ve diğ., 2017). Biyoyakıtlar literatürde genellikle 3 nesil grup olarak sınıflandırılır. Birinci nesil biyoyakıtlar, biyoetanol ve biyodizeli içerir ve çoğu zaman yenilebilir olan bir biyokütleden elde edilir. Birinci nesil biyoyakıtların üretiminde hammadde olarak çoğunlukla şeker kamışı ve mısır kullanılmaktadır. Brezilya, şeker kamışı kullanımında önde gelen ülkelerden biridir. Şeker kamışından etanol üretimi oldukça basittir. İlk olarak sükrozu çıkarmak için şeker kamışı suda ezilir ve daha sonra ham şeker veya etanol üretmek için saflaştırılır. Mısır, etanol üretimi için diğer karbonhidrat kaynağıdır, ancak şeker kamışından farklı olarak mısır daha sonra etanole fermente edilecek şekerlerin eldesi için nişastanın ön hidrolizini gerektirmektedir. Nişastanın hidrolizi için genellikle enzim kullanılır. Ancak, birinci nesil biyoyakıtlar gıda fiyatlarında dolaylı olarak artışa sebep olma riski taşımaktadır (Lee ve Lavoie, 2013).

İkinci nesil biyoyakıtlar, özellikle yenmeyen lignoselülozik biyokütle olmak üzere çok çeşitli hammaddelerden üretilen yakıtlar olarak tanımlanır. Lignoselülozik biyokütledeki selüloz ve hemiselüloz bir dizi termokimyasal ve biyolojik işlemle şekere dönüştürülüp fermente edilerek biyoetanol elde edilir (Carriquiry, 2011). Düşük maliyetli tarım ve orman artıkları, ağaç işleme atıkları ve organik içerikli evsel katı atıkların tümü lignoselülozik hammadde olarak kullanılabilir (Sims ve diğ., 2010). Bu biyokütlenin fiyatı bitkisel yağ, mısır ve şeker kamışı fiyatından oldukça düşüktür fakat yakıtı dönüştürülmesi işlemi genellikle daha karmaşıktır ve üretimi yeni teknolojilere bağlıdır (Lee ve Lavoie, 2013).

Üçüncü nesil biyoyakıtların ana bileşeni mikroalglerdir. Mikroalglerden metan, biyodizel ve biyo-hidrojen gibi birkaç farklı yenilenebilir biyoyakıt türü elde edilebilir. Alglerden

biyoyakıt üretimi mikroorganizmaların yağ içeriğine bağlıdır. Bazı mikroalg türleri kuru vücut ağırlıklarının %80'ine kadar yağ içeriğine sahip olabilmektedir. Mikroalglerin fotosentetik büyümesi için ışık, CO₂, su ve inorganik tuzlar gerekmektedir ve sıcaklık rejiminin kontrolü çok dikkatli yapılmalıdır (20-30°C). Mikroalgal biyokütle üretmek pahalı bir yöntemdir. Maliyeti düşürmek için güneş ışığından maksimum seviyede yararlanılması gerekir. Mikroalglerin büyüme ortamında bulunması gereken temel inorganik elementler nitrojen (N), fosfor (P), demir (Fe) ve bazı durumlarda silikondur (Si). Alglerin büyümesinde coğrafi ve teknik olmak üzere birkaç zorluk vardır. Algler ideal büyüme koşullarında ortalama 1-7 g / L / gün biyokütle üretecektir. Bu, endüstriyel ölçek için büyük hacimlerde suya ihtiyaç duyulduğu anlamına gelir. Yılın önemli bir bölümünde sıcaklığın 0 °C'nin altında olduğu Kanada gibi ülkeler için bu durum büyük bir sorun teşkil eder (Lee ve Lavoie, 2013; Alam ve diğ., 2015).

2.2. Biyodizel

Biyodizel terimi, biyodizel standardı ASTM D6751'de "bitkisel veya hayvansal yağlardan türetilen uzun zincirli yağ asitlerinin mono-alkil esterlerinden oluşan ve B100 olarak adlandırılan bir yakıt" şeklinde tanımlanır. Saf biyodizel (B100) geleneksel petrol dizeliyle karıştırılarak kullanılır, fakat yüksek maliyet, soğuk hava performansı sorunları, araçlar ve altyapı ile uyumsuzluk nedeniyle motorlarda nadiren kullanılır. Uluslararası standartları karşıladığından emin olmak için ticari yakıt olarak kullanılacak biyodizeli gelişmiş analitik ekipmanlar kullanılarak analiz edilmelidir. ASTM D6751 ve EN 14214 standartları en yaygın kullanılan standartlardır. Biyodizelin fiziksel özellikleri petrol dizelininkine benzer olduğundan herhangi bir oranda karıştırılabilirler. B5 (%5 biyodizel, %95 petrol dizeli) veya altındaki herhangi bir karışım geleneksel dizel yakıt için ASTM D975 yakıt kalite standartını karşılar ve petrol dizeli için tasarlanmış herhangi bir sıkıştırma ateşlemeli motorlarda kullanılabilir. ASTM D7467, B6 ila B20 karışımlarının özelliklerini açıklar. B20, en yaygın üst düzey biyodizel karışımıdır ve B20'de çalışan motorlar petrol dizeliyle çalışan motorlara benzer yakıt tüketimine, beygir gücüne ve torka sahiptir. Avrupa biyodizel standardı EN 14214 ise yakıt olarak en yaygın biyodizel türü olan YAME ile ilgilidir (Knothe, 2010; Borges ve Díaz, 2012; URL- 2).

Biyodizel, %11 oksijen ve ihmal edilebilir kükürt ve aromatik içeriğine sahiptir. Biyodizelin oksijen içermesi tam olarak yanmasını sağlarken, dizel yakıt oksijen elementi içermez. Dizele kıyasla biyodizel kullanarak partikül, CO, yanmamış hidrokarbon ve SO_x salınımı sırasıyla %40, 44, 68 ve %100 azaltılması sağlanır. Dizel yakıttaki kükürt içeriği asit yağmuruna, aromatik bileşikler ise kanserojen olan partikül emisyonlarının oluşumuna neden olur. Bu bileşenler yaygın olarak BTEX bileşikleri olarak bilinen benzen, toluen, etilbenzen ve o-, m-, p-ksilen gibi dizel motorunun egzozundan yayılan kanserojen bileşiklerdir. Dezavantaj olarak biyodizel dizele göre daha düşük enerji değeri (üst ısıl değer) ile %14–15 daha yüksek yakıt tüketimine sahiptir ve NO emisyonları her zaman dizele göre %15–20 daha yüksektir (Tan ve diğ., 2019). Yağ asidi zincir bileşimi NO_x emisyonlarını etkiler. Doymuş yağ asitlerinin esterlerini içeren biyodizel, petrol dizelinden daha az NO_x yayar. NO_x emisyonları doymamışlık derecesi ile artmakta; yağ asidi zincir uzunluğu ile azalmaktadır (Lee ve diğ., 2014). Biyodizelin petrol dizeline göre nispeten yüksek parlama noktasına (150 °C) sahip olması, daha az uçucu olmasına ve taşınma veya işlenmesini daha güvenli hale getirir. Ayrıca, motor aşınmasını azaltabilen ve motorun ömrünü uzatabilen yağlama özellikleri sağlamaktadır (Zhang ve diğ., 2003). Biyodizel daha yüksek setan sayısına sahip olduğundan geleneksel dizellere kıyasla tutuşma gecikmesi süresinde bir azalma sağlar. Özet olarak, biyodizelin daha yüksek O₂ ve kimyasal bileşiminde çok daha düşük aromatik yapı ve kükürt içeriğine sahip olması partikül emisyonunu azaltır ve daha eksiksiz ve temiz bir yanma sağlar. Biyodizel belirtilen avantajlarına rağmen geleneksel dizellere göre daha yüksek viskoziteye sahiptir ve ağırlıkça yüksek miktarda oksijen içerdiğinden daha az atomizasyona ve daha düşük enerji içeriğine sahiptir (Kaya ve diğ., 2018).

Biyodizel üretimine olan ilgi 1970'lerdeki küresel petrol krizinin ardından arttı ve bunun sonucunda Amerika Birleşik Devletleri, Avrupa Birliği, Brezilya, Çin, Hindistan ve Güney Afrika ülkeleri biyodizel gelişimi için BM Uluslararası Biyodizel Toplantısı düzenlemiştir. Günümüzde biyodizel pazarında ABD, Avrupa Birliği, Brezilya ve Malezya lider güçler olmaya devam etmektedir. Yağ hammaddesi olarak soya fasulyesi, palm, kolza tohumu, hint yağı, hindistan cevizi ve Jatropha curcas yağı gibi yenilebilir bitkisel yağların kullanımı oldukça yaygındır. Bu nedenle biyodizel üretimini ekonomik hale getirmek için atık yemeklik yağ kullanımı ülkelere gıda gereksinimlerini olumsuz

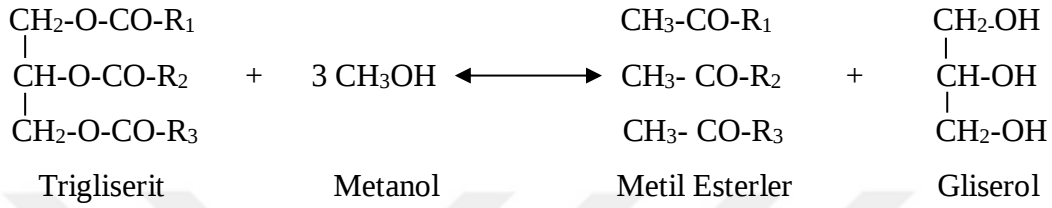
etkilemeden biyodizel üretimi taleplerini karşılamalarında yardımcı olabilir (Lee ve diğ., 2014).

2.2.1 Bitkisel Yağlardan Biyodizel Üretim Süreçleri

Biyodizel üretimi fiziksel ve kimyasal olarak ayrılır. Fiziksel yöntemlerde, doğal yağların viskozitesini ve uçuculuğunu iyileştirmek için belirli oranlarda dizel yakıt ve diğer katkı maddeleri kullanılır ve doğal yağların kimyasal özellikleri değişmeden kalır. Doğrudan kullanım ve harmanlama ve mikroemülsiyon bu fiziksel işlemlerdir. Kimyasal yöntemde yağların yakıt endüstrisinde kullanımını daha iyi hale getirmek için bir takım reaksiyonlar sonucu biyodizel elde edilir. Piroliz ve transesterifikasyon bu kimyasal işlemlerdir (Tabatabaei ve diğ., 2019). Doğrudan kullanım ve harmanlama yöntemi ile elde edilen yakıt bazı olumsuz özellikler taşıdığından bitkisel ve hayvansal yağlar motorda herhangi bir değişiklik yapılmadan kullanılamaz. Buna çözüm olarak alternatif yakıt kaynakları doğrudan geleneksel fosil yakıtlarla karıştırılır. Bu tür bir harmanlama ile yakıt kalitesi artarken fosil yakıt tüketimi de azalmış olur. Biyo-yag ve dizel karışımları genelde 10:1, 10:2, 10:3 gibi farklı oranlarda olabilmektedir (Rajalingam ve diğ., 2016).

Mikroemülsiyon yönteminde bitkisel yağların viskozitesini düşürmek için metanol veya etanol gibi kısa zincirli alkollerle mikroemülsiyonlar oluşturulmaktadır. Böylece viskozitenin azalması sağlanır. Mikroemülsiyon, normalde karışmayan iki sıvı ile bir veya daha fazla amfifilin bir araya gelmesiyle oluşur (Balo ve diğ., 2006). Mikroemülsifikasyon ile biyodizelin yüksek nitrojen oksit (NO_x) emisyonları yan ürün ve atık oluşmadan iyileştirilebilir. Piroliz, yüksek sıcaklıkta (300-700 °C veya daha yüksek) ve oksijensiz ortamda çeşitli hammaddelerin katma değerli kimyasal türlere dönüştürüldüğü termokimyasal sürecin adıdır (Tabatabaei ve diğ., 2019). Bu yöntem ile biyo-kömür (katı), biyo-yag (sıvı) ve yoğunlaşmayan gazların üretilmesi sağlanır. Her ürünün verimi ve özellikleri sıcaklık, ısıtma hızı, kalma süresi, reaktör konfigürasyonu, katalizörler vb. gibi piroliz işletme parametrelerine bağlıdır (Pourkarimi ve diğ., 2019). Trabelsi ve diğ. (2018), piroliz ile atık yağdan (800 °C, 15 °C/dak) 8843 kg/kcal'lık yüksek bir ısıtma değerine sahip ikinci nesil biyoyakıt elde edilmiş ve bu işlemin yan ürünleri olan sentez gazı ve biyokömür sırasıyla piroliz reaktörü ve demir açısından zengin gübre için enerji kaynağı olabileceği ifade edilmiştir.

Biyodizel üretiminde kullanılan en yaygın metot transesterifikasyon reaksiyonudur. Transesterifikasyon veya alkoliz, trigliserit ve alkolün kimyasal olarak reaksiyona girmesine izin verilen süreç olarak tanımlanır. Bu reaksiyonda metanol ve etanol düşük maliyetleri ve kolay bulunabilirlikleri nedeniyle en yaygın olarak kullanılan alkollerdir. Şekil 2.1.'de ara basamakları içermeyen toplam transesterifikasyon reaksiyonu gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Transesterifikasyon reaksiyonu

Transesterifikasyon yağın viskozitesini azaltmak ve trigliseritlerin estere dönüştürülmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Sıvı ve katı yağlardaki trigliseridlerin alkol ile transesterifikasyon reaksiyonu sonucu yağ asidi alkil esteri ve yan ürün olarak gliserol üretilir. Transesterifikasyon katalitik ve katalitik olmayan transesterifikasyon olarak iki şekilde gerçekleştirilebilir (Baskar ve diğ., 2019; Silitonga ve diğ., 2020). Katalitik olmayan transesterifikasyon reaksiyonlarında süperkritik yöntem, biox işlemi, mikrodalga, membran teknolojisi, reaktif distilasyon ve ultrasonikasyon gibi çeşitli yöntemler kullanılır (Tan ve diğ., 2019).

Biyodizel yenilebilir ve yenilebilir olmayan bitkisel yağlar kullanılarak elde edilir ve bu durumda hammaddenin maliyeti toplam üretim maliyetinin yaklaşık %70'i olmaktadır (Rezania ve diğ., 2019). Alkol olarak metanol, etanol, propanol ve butanol gibi farklı alkol türleri kullanılabilirken metanol ve etanol en yaygın kullanılanlardır. Reaktif olarak metanol kullanıldığında reaksiyon ürünü bir yağ asidi metil ester karışımı olurken reaktan olarak etanol kullanılırsa bir yağ asidi etil ester karışımı (YAEE) elde edilecektir (Borges ve Díaz, 2012). Daha uzun zincirli (örn. C₄) alkollerin kullanımında düşük bulutlanma ve akma noktalarına sahip daha az polar ve aşındırıcı bir ürün elde edilse de maliyetli ve daha ağır bir ürün oluşacağından reaksiyona girmemiş alkol ve gliserolden ayırmasının zor olması gibi dezavantajları vardır (Fee ve diğ., 2014). Metanol, düşük maliyeti

nedeniyle en sık kullanılan alkoldür. Transesterifikasyon bir denge reaksiyonu olduğundan stokiometrik orandan fazla metanol kullanılması gerekir (Zhang ve diğ., 2003).

Transesterifikasyon reaksiyonları alkali, asit veya enzimle katalize edilebilir. Enzim katalizli sistemler için çok daha uzun reaksiyon sürelerine ihtiyaç olduğundan ve genellikle su, alkol ve gliserol tarafından inhibe edildikleri için maliyet kısıtlaması oldukça fazladır. Bu nedenle alkali ve asit katalizli sistemler ile ilgili daha fazla çalışma vardır (Zhang ve diğ., 2003; Gaurav ve diğ., 2019). Hammadde olarak atık pişirme yağları veya yenilebilir olmayan yağlar gibi düşük maliyetli yağlar biyodizel üretiminin ekonomik fizibilitesini iyileştirmek için önemli avantajlara sahiptir. Bu durumda baz katalizörler kullanıldığında yüksek SYA içeriğinden dolayı sabunlaşma reaksiyonu gerçekleşir. Sabunlaşma reaksiyonu, reaksiyon şartlarına ve kullanılan bitkisel yağın serbest asit içeriğine bağlı olarak gerçekleşen ve istenmeyen bir reaksiyondur.

Sabun, biyodizele karşı seçiciliği azaltır, alkil esterlerin ve gliserolün ayrılmasını engeller ve suyla yıkama sırasında emülsiyon oluşumuna sebep olur. Yüksek SYA yalnızca baz katalizli transesterifikasyonu olumsuz etkilemez aynı zamanda motorları ve yardımcı makineleri de aşındırabilir. Kabul edilebilir SYA içeriği % 0,5-3 arasındadır. Baz katalizli transesterifikasyondan önce hammaddelerin SYA içeriğini azaltmak için son birkaç yılda farklı birkaç ön işlem süreci geliştirilmiştir. Bu süreçler arasında baz ile nötrleştirme, buharla damıtma, alkolle ekstraksiyon ve asit ile ön esterleştirme yöntemleri yer alır. Bu işlemler arasında SYA'ların asitle katalize edilmiş ön esterleştirilmesi, uygun bir asit katalizör varlığında alkol ile SYA'nın reaksiyona girerek biyodizele dönüştürüldüğü en uygun süreç gibi görünmektedir (Lee ve diğ., 2014; Aranda ve diğ., 2008; Hussein ve diğ., 2021). Asit katalizörler genellikle yağ hammaddesinde bulunan SYA'lara ve suya daha toleranslıdır. En önemli avantajı ise transesterifikasyon ve esterifikasyon reaksiyonlarını aynı anda katalize ederek yağ hammaddesini ve SYA'ları sabunlaşma olmadan biyodizele çevirmesidir. Sonuç olarak, kullanılmış bitkisel yağlarda bulunan SYA önceden ayrılmalı veya YAME'ye dönüştürülerek biyodizel üretim sürecine katılmalıdır (Borges ve Díaz, 2012; Xie ve Wan, 2019).

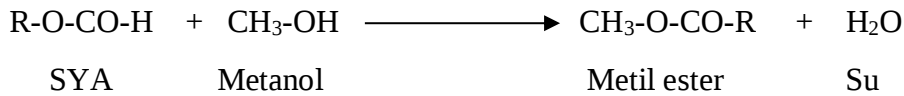
Esterifikasyon, iki reaktanın (alkol ve asit) reaksiyon ürünü olarak bir ester oluşturduğu kimyasal reaksiyonun genel adıdır. Esterler, organik kimyada ve biyolojik materyallerde bulunur ve genelde hoş bir karakteristik meyve kokusuna sahiptir. Birçok polimerde ise ester bağları bulunmaktadır. Bir asit katalizörü varlığında karboksilik asit ve alkolün reaksiyonu Fischer esterifikasyonu olarak adlandırılır (URL-3).

Düşük moleküler ağırlıklı alkoller ile SYA'nın esterifikasyonu biyodizel üretmek için alternatif bir yoldur. Esterifikasyon özellikle SYA içeriği ağırlıkça %1'den fazla olduğunda sabunlaşma reaksiyonundan kaçınmak için transesterifikasyon reaksiyonu için bir ön işlem olarak da kullanılabilir (Aranda ve diğ., 2008). SYA'nın sabunlaşma reaksiyonu Şekil 2.2.'de gösterilmektedir.



Şekil 2.2. SYA'nın sabunlaşma reaksiyonu

Bazı çalışmalar (Warabi ve diğ., 2004; Kusdiana D. ve Saka S., 2001) yağ asitlerinin alkil esterleşmesinin trigliseritlerin transesterifikasyonundan daha hızlı olduğunu göstermiştir. Bu gözlem alkil esterifikasyonunun tek aşamalı bir reaksiyon iken trigliseritlerin transesterifikasyonun ara ürünler olarak digliserit ve monogliserit içeren üç aşamalı reaksiyondan oluşmasına dayanır. Düşük zincirli alkollerde yağ asitlerinin çok daha yüksek çözünürlüğü de bu gözlemle ilişkili olabilir (Aranda ve diğ., 2008). SYA'ların metanol ile esterifikasyon tepkimesi Şekil 2.3.'teki gibi gösterilebilir:



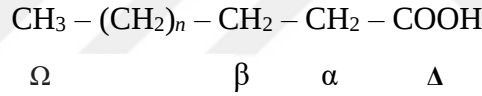
Şekil 2.3. SYA'nın esterifikasyon reaksiyonu

YAME endüstriyel ölçekte genellikle NaOH, KOH ve H₂SO₄ gibi homojen katalizörler kullanılarak üretilir. Ancak bu işlemde reaksiyondan sonra ürünlerin saflaştırılması ve katalizörün uzaklaştırılması gerektiğinden bazı sınırlamalar vardır. Ayrıca bu tür homojen asit ve baz katalizörlerinin kullanılması reaktör korozyonuna ve sabun oluşumuna yol açar ve tekrar kullanılamazlar. Heterojen bazik katalizörlerin aktivitesi genellikle Ca, Na, Mg ve K gibi alkali veya toprak alkali metallerin katalizörlerin aktif bölgelerini

güçlendirmesi ile ilgilidir. Heterojen bazik katalizörler, milimetrik küresel parçacıklar ve nano yapılı (nanokristaller ve nanotüpler) malzemeler şeklinde hazırlanarak yüzey alanları arttırılır, fakat sabun oluşumu, reaksiyon sırasında katalizörün aktif bölgelerinin reaksiyon ortamına geçmesi, nem ve SYA'ya karşı yüksek hassasiyet bu katalizörlerin kullanımını oldukça zorlaştırır.

2.3. Yağ Asitleri

Yağ asitleri, molekülün bir ucunda bir metil grubu (Ω ile gösterilmekte) ve diğer ucunda bir karboksil grubu (Δ ile gösterilmekte) bulunan karbon molekül zincirleridir. Karboksil grubunun yanındaki karbon atomuna α karbon ve ardından gelene β karbon denir (Şekil 2.4.). Metil ucuna en yakın çift bağın konumunu belirtmek için Yunanca Ω yerine n harfi kullanılır. Yağ asitleri için sistematik isimlendirme, karboksil grubuna atıfta bulunarak çift bağların yerini de gösterebilir. Şekil 2.4.'te farklı türdeki doğal olarak oluşan yağ asitlerinin yapıları gösterilmektedir ve Tablo 2.1.'de farklı yağ asitlerinin yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Yağ asitleri için isimlendirme

Yağ asitleri doymuş ve doymamış olarak sınıflandırılır. Doymuş yağ asitleri hidrojen içeriği açısından doygunur. Doymuş yağ asitlerinin çoğu çift sayıda karbon atomlu düz hidrokarbon zincirleridi ve büyük bir kısmı 12-22 karbon atomu içerir. Doymamış yağ asitleri ise bir veya daha fazla karbon-karbon çifte bağına sahiptir. Tekli doymamış yağ asitleri bir karbon-karbon çifte bağına sahiptir ve bu bağ farklı pozisyonlarda meydana gelebilir. En yaygın olanları 16-22 zincir uzunluğuna ve cis konfigürasyonlu (hidrojen atomları aynı yönde yönelen) çift bağa sahiptir. Trans izomerler ise doymamış yağların endüstriyel işlenmesi (hidrojenasyon) sırasında üretilebilir. Bir çift bağın varlığı, bu noktada asıl zincirinin hareketliliğinde kısıtlamaya neden olur.

Cis konfigürasyonu moleküler şekilde bir bükülme sağlar ve termodinamik olarak cis yağ asitleri trans yağ asitlerinden daha az stabildir. Ayrıca cis yağ asitleri trans yağ asitlerinden veya doymuş muadillerinden daha düşük erime noktasına sahiptir. Çoklu

doymamış yağ asitlerinde ilk çift bağ Ω karbonundan sonra gelen üçüncü ve dördüncü karbon atomunda bulunabilir ve bunlar Ω -3 yağ asitleri olarak isimlendirilir. Çoklu doymamış yağ asitlerindeki çift bağlar bir metilen grubu ile birbirinden ayrılır (Rustan ve Drevon, 2005). Tablo 2.2.'de farklı yağ kaynaklarında bulunan yağ asidi çeşitlerini ve oranlarını göstermektedir.

Tablo 2.1. Farklı doymuşluktaki yağ asitlerinin yapısı (Rustan ve Drevon, 2005)

Ω özelliği	Metil Sonu Karboksil Sonu	Doymuşluk	Δ özelliği
Stearik 18:0		Doygun	18:0
Oleik 18:1, Ω -9		Tekli çift bağ	18:1, Δ :9
Linoleik 18:2, Ω -6		Çoklu çift bağ	18:2, Δ :9,12
α -linolenik 18:3, Ω -3		Çoklu çift bağ	18:3, Δ :9,12,15
EPA 20:5, Ω -3		Çoklu çift bağ	20:5, Δ :5,8,11,14,17
DHA 22:6, Ω -3		Çoklu çift bağ	20:6, Δ :4,7,10,13,16,19

EPA: eikosapentaenoik asit, DHA: dokosaheksaenoik asit

Tablo 2.2. Farklı yağ kaynaklarındaki yağ asidi bileşimi (%) (Lam ve diğ. 2010)

Yağ Asidi	Soya yağı	Pamuk çekirdeği yağı	Palm yağı	Domuz yağı	Donyağı	Hindistan ceviz yağı
Laurik (C ₁₂ H ₂₄ O ₂)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	46,5
Miristik (C ₁₄ H ₂₈ O ₂)	0,1	0,7	1,0	1,4	0,8	19,2
Palmitik (C ₁₆ H ₃₂ O ₂)	0,2	20,1	42,8	23,6	23,3	9,8
Stearik (C ₁₈ H ₃₆ O ₂)	3,7	2,6	4,5	14,2	19,4	3,0
Oleik (C ₁₈ H ₃₄ O ₂)	22,8	19,2	40,5	44,2	42,4	6,9
Linoleik (C ₁₈ H ₃₂ O ₂)	53,7	55,2	10,1	10,7	10,7	2,2
Linolenik (C ₁₈ H ₃₀ O ₂)	8,6	0,6	0,2	0,4	0,4	0,0

2.4. Asit Katalizli Esterifikasyon

Biyodizel endüstrisinin çoğu transesterifikasyon yoluyla biyodizel üretimi için gıda amaçlı üretilen bitkisel yağ kullanır. Bu durumda biyodizel maliyeti petrol dizelinin neredeyse 1,5-2 katına çıkar. Bu sorunun önüne geçmek için biyodizel üretiminde atık yemeklik yağ gibi daha ucuz hammaddeler kullanılmalı ve uygun maliyetli kimyasal teknolojiler geliştirilmelidir. Atık yemeklik yağ düşük maliyeti ve geri kazanım avantajı nedeniyle umut verici bir alternatif olarak ortaya çıkar. Atık yemeklik yağdaki SYA bileşimi ağırlıkça maksimum %15'e kadar çıkmakta ve geri kalanı çoğunlukla trigliseritten oluşmaktadır. %15'lik bu SYA yiyeceklerden salınan suyun pişirme sırasında yüksek sıcaklık ile birlikte trigliseritlerin hidrolize olmasıyla açığa çıkar. Bu nedenle atık yemeklik yağdan biyodizel üretmek için hem transesterifikasyon hem de esterifikasyon reaksiyonları meydana gelir (Gaurav ve diğ., 2019).

Asit katalizli esterifikasyonda genellikle aşındırıcı ve tehlikeli olan HCl, H₂SO₄ ve H₃PO₄ gibi homojen asit katalizörler kullanılır. Homojen katalizör kullanan tipik reaktör sistemleri daha yüksek sülfürik asit (ağırlıkça %10-25) konsantrasyonları, daha yüksek metanol/yağ (30:1) molar oranı ve çok daha uzun reaksiyon süreleri (24 saat) gerektirir. Yaygın olarak kullanılan homojen ve alkali katalizör olan NaOH ve KOH metanolde kolayca çözünerek sırasıyla sodyum ve potasyum metoksit oluşturur. Bu katalizörlerin avantajı metil ester üretimi için ılımlı reaksiyon koşulları altında çok yüksek verimler elde etmesi ve reaksiyonun tamamlanmasının genellikle kısa sürmesidir. Dezavantajı ise kullanılacak hammaddenin oldukça saf olması ve trigliserit ve alkolün susuz olması gerektiğidir. SYA'lar, alkali katalizör ile reaksiyona girip sabun oluşturdıkları için trigliseritlerde düşük miktarda olması istenir. Büyük ölçekli bir endüstriyel biyodizel üretiminde homojen katalizli transesterifikasyon reaksiyonu yıkama ve saflaştırma adımlarını içerdiğinden ve biyodizel ürününde ve gliserolde kalan potasyum ve sodyumun giderilmesi gerektiğinden maliyetleri oldukça yükseltir. Buna ek olarak yıkamada yüksek miktarda suya ihtiyaç duyulur ve bunun sonucunda atık suyun arıtımı da toplam proses maliyetine eklenmektedir. Biyodizelin endüstriyel üretiminde homojen katalizörlerin sahip olduğu bu dezavantajlar heterojen katalizörler üzerinde yapılan çalışmaları arttırmıştır. Heterojen katalizli biyodizel üretimi ise basit ürün ayırma ve

saflaştırma adımları ve daha az sayıda birim operasyon içerir ve nötralizasyon gerektirmeyen bir üretim prosesine sahiptir. Heterojen asit katalizörler ile heterojen baz katalizörler karşılaştırıldığında baz katalizli reaksiyon su ve SYA içeriğine hassas iken asit katalizli reaksiyon su ve SYA'dan etkilenmez ve aynı zamanda SYA'ların esterifikasyonunu katalizler. Heterojen asit katalizörünün hidrofobik yüzeyi aktif bölgeleri devre dışı bırakan polar yan ürünlerin adsorpsiyonunu engellereyerek yağlı hidrofobik moleküllerin katalizör yüzeyine seçici adsorpsiyonunu sağlar. Günümüzde yapılan çalışmalar aynı anda hem esterifikasyon hem transesterifikasyon reaksiyonlarını gerçekleştirebilen yeni katı katalizörlerin aranmasına yöneliktir (Borges ve Diaz, 2012; Sani ve diğ., 2014).

Heterojen asit katalizörler Brønsted ve Lewis asitliğine, kuvvetine, asit bölgelerinin sayısına ve desteğin morfolojisine (gözenek boyutu ve yüzey alanı) göre sınıflandırılır (Mansir ve diğ., 2017). Brønsted asit bölgeleri proton verici katalizörlerdir, Lewis asit bölgeleri ise elektron çifti alan katalizörlerdir. Transesterifikasyon reaksiyonu esas olarak Lewis asit bölgeleri tarafından, esterifikasyon reaksiyonu da Brønsted asit bölgeleri tarafından gerçekleşir (Esmi ve diğ., 2022). Esterifikasyon, katalizörün Brønsted asit bölgelerinden karbonil oksijenine H^+ transferi sonucunda oluşan karbonyum iyonuna alkolün nükleofilik saldırısı ve takip eden deprotonasyon sonucu ester ve su oluşumu ile gerçekleşir (Pristen ve diğ., 2018). Heterojen asit katalizörler arasında zeolitler, metal oksitler, süper asitler (geçiş metallerin oksitleri), HPA'lar, polioksometalatlar, katyon değişim reçineleri, iyonik sıvılar, montmorillonitler ve sülfatlanmış karbon bazlı maddeler yer almaktadır.

2.4.1. Literatürde Heterojen Asit Katalizli Esterifikasyon Çalışmaları

Literatürde yer alan bazı heterojen asit katalizörü ile gerçekleştirilen esterifikasyon çalışmaları aşağıda özetlenmiştir. Asit değeri, bir numunedeki asidik fonksiyonel grupların sayısının bir ölçüsüdür ve numuneyi nötralize etmek için gereken potasyum hidroksit miktarı cinsinden ölçülür (KOH/g). NH_3 -TPD gibi belirleme yöntemleri, asit gruplarını zayıf (silanol), orta (Lewis asit bölgeleri) ve güçlü (Brønsted) olarak sınıflandırır (Sharma, 2008; Prinsen ve diğ. 2018). Wang ve diğ. (2007), asit değeri $75,92 \pm 0,036$ mg KOH/g olan atık yemeklik yağdan biyodizel elde etmek için iki aşamalı bir

proses kullanmıştır. Birinci aşamada, serbest yağ asitleri ve metanol ferrik sülfat katalizörü ile esterleştirilmiş ve ikinci aşamada yine atık yemeklik yağdaki trigliseritler ve metanol potasyum hidroksit katalizörü ile transesterifiye edilmiştir. Metanol/ yağ molar oranı 10:1, 95 °C sıcaklık ve 4 saat reaksiyon süresi çalışma koşullarında ağırlıkça %2 ferrik sülfat eklendiğinde esterifikasyon sonucu %97,22 'lik dönüşüm elde edilmiştir.

Shu ve diğ. (2018), oleik asit ve metanolün esterifikasyonunda sülfatlanmış karbon bazlı katalizör olarak atık kamelya tohumu kabuğunu seçmiştir. Elde edilen karbon malzemesi La^{3+} ve konsantre sülfürik asit ile modifiye edilerek yeni bir Brönsted asit katalizörü ($SO_4^{2-}/La^{3+}/C$) elde edilmiştir. Sülfatlanmış karbon bazlı heterojen asit katalizörlerde Brönsted asit bölgelerinin stabilitesini koruma yeteneği, fazla miktarda su içeren reaksiyon ortamında farklılık göstermektedir ve bu tip katalizörlerin katalitik aktivitesinin ve kararlılığının karbon tabakasının yapısına bağlıdır. Karbon tabakası yapısının ise grafitlenmiş ve grafitlenmemiş karbon levhaları içerdiği bilinmektedir. Grafitlenmemiş karbon tabakası ile SO_3H 'ın birleştirilmesinin daha kolay olduğu ve daha yüksek asit kararlılığı sergilediği fakat daha yüksek sıcaklıklarda hidrofilik karaktere sahip olduğu belirtilmiştir. Bu nedenle grafitlenmiş karbon tabaka yapısının güçlendirilmesi için La^{+3} kullanılmıştır. $SO_4^{2-}/La^{3+}/C$ güçlü Brönsted asitliği sergilemiş ve fazla miktarda H_2O içeren bir reaksiyon ortamında kararlı yapıyı korumuştur. Metanol/oleik asit kütle oranının 9:1, reaksiyon sıcaklığının 62°C, katalizör miktarının yağ ağırlığının %0,75'i ve reaksiyon süresinin 5 saat olduğu reaksiyon koşullarında %98,37'lik dönüşüm elde edilmiştir. Katalizörün on kez geri dönüştürülmesinden sonra oleik asit dönüşümünün %81,9 olduğu görülmüştür.

Sülfürik asitle modifiye edilmiş zirkonyanın ($H_2SO_4-ZrO_2$) SYA'nın esterifikasyonu için etkili bir heterojen katalizör olduğu bilinmektedir. Hızlı bir yıkama gerektirdiğinden yeniden kullanılabilirliği düşüktür ve bu durum pratik kullanımı zorlaştırır. Zhang ve diğ. (2014), bu reaksiyon için daha kararlı benzer bir heterojen asit katalizör olan klorosülfonik asit ile modifiye edilmiş zirkonya ($HClSO_3-ZrO_2$) ile çalışma yapmışlardır. $HClSO_3-ZrO_2$, oleik asidin esterleşmesinde yüksek katalitik aktivite ve uzun dayanıklılık göstermiştir ve metanol/ oleik asit molar oranı 8:1; ağırlıkça %3 katalizör, 100 °C reaksiyon sıcaklığı, 12 saat reaksiyon süresinde en az 5 döngü ile yağ asidi metil ester verimi %100'e ulaşmıştır.

Park ve diğ. (2010), kullanılmış bitkisel yağı simüle etmek için %4 oleik asit içeren soya fasulyesi yağı ile metanolün YAME'ye dönüştürülmesinde katalizör olarak tungsten oksit zirkonya (WO_3/ZrO_2), sülfatlanmış zirkonya ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$) ve Amberlyst-15 kullanmış ve bu katalizörlerin performansını karşılaştırmıştır. En iyi performans WO_3/ZrO_2 katalizörü ile elde edilmiştir. Buna göre reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı, WO_3/ZrO_2 oranı ve reaksiyon süresi gibi reaksiyon parametreleri incelenmiştir. Zirkonyanın tetragonal yapısı ile WO_3 miktarı arttıkça triklinik fazın arttığı gözlemlenmiştir. Ağırlıkça %10 ila %30 arasında WO_3 yükleme miktarına sahip WO_3/ZrO_2 katalizörleri arasında ağırlıkça %20 WO_3 yükleme miktarı en yüksek katalitik aktiviteyi göstermiştir. 75°C reaksiyon sıcaklığı, 2 saat reaksiyon süresi, 9:1 metanol/yağ molar oranı, her ml yağ için 0,29 g katalizör ve 800 rpm karıştırma hızında WO_3/ZrO_2 katalizörü ile reaksiyon ortamına WO_3 geçmeden %93'ün üzerinde dönüşüm elde edilerek diğerlerine göre yüksek katalitik aktivite göstermiştir.

Kim ve diğ. (2012), sol-jel işlemi ile peletleştirilmiş ZrO_2 destekli 4 adet metal oksit katalizör ($\text{ZnO-SiO}_2/\text{ZrO}_2$, $\text{ZnO-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, $\text{ZnO-SiO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, ve $\text{ZnO-Yb}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$) hazırlamış ve dolgulu yataklı reaktörde yüksek SYA içeren (ağırlıkça %67 soya fasulyesi yağı, %33 SYA) yağdan biyodizel üretmek üzere bu katalizörleri kullanmıştır. TiO_2 , SiO_2 , Nd_2O_3 ve Yb_2O_3 çapraz bağlama özelliklerine sahip olduğundan metallerin çözünmesi önemli ölçüde azaltılmış ve katalitik aktivite arttırılmıştır. Ayrıca bu katalizörlerin reaksiyon karışımındaki yeterli mekanik dayanıklılığa sahip olduğu da belirtilmiştir. $\text{ZnO-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ katalizörü ile tek kademeli dolgulu yataklı reaktörde metanol/ yağ molar oranı 9,4:1, sıcaklık 200 °C olan reaksiyon koşullarında %95,1 YAME verimi elde edilmiştir. İkinci aşamadaki katalitik aktiviteyi araştırmak için ilk kademeden toplanan $\text{ZnO-TiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ katalizörü kurutularak tekrardan kullanılmıştır. İkinci kademede reaktöre %89 YAME içeren yağ, %11 mono-, di- ve trigliserit içerdiğinden daha az metanol miktarına gerek olduğu belirtilmiştir. Bu nedenle metanol/ yağ molar oranı 5,7:1 ve sıcaklık 190 °C olan reaksiyon koşullarında %99 YAME verimi elde edilmiştir.

Karnjanakom ve diğ. (2016) biyodizel üretiminde yağ hammaddesi olarak *Hevea brasiliensis* yağını (kauçuk tohumu yağı) metil propil sülfonik asit ile işlevselleştirilmiş MCM-41 katalizörü ($\text{SO}_3\text{H-MCM-41}$) kullanarak otoklav reaktörde yüksek basınç

altında reaksiyonu gerçekleştirmiştir. Box-Behnken tasarımı kullanılarak katalizör yüklemesi, reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı ve MCM-41'in elde edilmesinde kullanılan 3-merkaptopropil(metil)dimetoksisiloksanın(MPMDS) molar bileşimi olmak üzere dört deneysel parametre incelenmiştir. *Hevea brasiliensis*, palmitik asit (%10,2), stearik asit (%8,7), oleik asit (%24,6), linoleik asit (%39,6) ve linolenik asit (%16,3) gibi yağ asitlerini içermekte olduğundan bu yağın atık tohumları palm yağının yerini alacak alternatif bir biyodizel hammaddesi olarak geri kazanılabileceği ifade edilmiştir. MPMDS'nin daha yüksek molar bileşiminde kullanılması katalizör üzerindeki aktif bölgelerin sayısını etkilediğinden YAME verimini hızla arttırmıştır. Metil grubu sayesinde biyodizel üretimi sırasında elde edilen gliserol ve su gibi polar moleküllerinin katalizör üzerine adsorpsiyonu engellenmiştir. Sonuç olarak, geleneksel olarak kullanılan H₂SO₄ katalizörünün yerini alabilecek bu katalizör ile katalizör yüklemesi ağırlıkça %5,06, reaksiyon süresi 120 dakika, reaksiyon sıcaklığı 153 °C, MPMDS'nin molar bileşimi 0,266 olan optimum koşullarda %95,52'lik YAME verimi elde edilmiştir.

Zeolitler mikro gözenekli kristalin sulu alüminosilikatlardır. Ticari zeolitler arasında zeolit Y (IUPAC ismi FAU) ve ZSM-5 (IUPAC ismi MFI), FFC (kraking) gibi birçok büyük ölçekli uygulamada kullanılmıştır. Prinsen ve diğ. (2018), ılımlı reaksiyon koşullarında palmitik asidin metil palmitata dönüştürülmesi için dört farklı ticari HY ve ZSM-5 zeolitini (H-Y-5.2, H-Y-60 ve H-ZSM-5-30, H-ZSM-5-50) karşılaştırmıştır. Palmitik asit dönüşümünün daha çok katalizörün gözenekliliğine ve reaktanlar ile mikro gözenekli materyal arasındaki hidrofobik/hidrofilik dengesine bağlı olduğu görülmüştür. Metanol ile %100 dönüşümün elde edildiği reaksiyon koşulları altında alkol olarak etanol, 2-propanol ve t-butanol kullanıldığında dönüşümün sırası ile % 85, 20, %2 olması bu durumu desteklemiştir. Ancak, katalizör yüzeyindeki asit bölgelerinin miktarı ile net bir korelasyon göstermemiştir H-Y-60 katalizöründeki daha yüksek hidrofobiklik oranı esterleşme sırasında üretilen suyun yüzeyde adsorbe olmasını zorlaştırarak reaksiyonu ürünler yönüne doğru kaydırmıştır. H-Y-60 katalizörü bu reaksiyon için oldukça etkili olmuş ve her 1 mmol palmitik asit için yaklaşık 3 µmol asit bölgesi, metanol/palmitik asit oranı 2:1, 70 °C'de 3 saat sonra %100 dönüşüm elde edilmiştir. Kullanılan H-Y-60 katalizörleri 8 saat boyunca 500 °C'de kalsinasyon edilmiş ve gözeneklilik tamamen düzeltilmiştir. Metanol/ yağ asidi molar oranı 2:1, 1 mmol palmitik asitte 3 µmol

katalizör, 70 °C reaksiyon koşullarında ardışık beş kez kullanım sonucu %100'e yakın dönüşüm elde edilmiştir.

Farklı zeolit tipleri arasında FAU tipi zeolitler büyük gözenek çapına (0,74-0,8 nm) sahiptirler. Gomes ve diğ. (2019), oleik asit esterifikasyonunda FAU tipi zeolitler ve sülfirik asit kullanarak bu katalizörlerin katalitik aktivitelerini karşılaştırmıştır. Katalitik aktivitenin katalizörün aktif bölgelerinin asitliğine ve Si/Al molar oranından kaynaklanan hidrofobikliğe bağlı olduğu gözlemlenmiştir. Buna göre metanol/yağ asidi molar oranı 3:1, ağırlıkça %10 katalizör ve 100°C olan reaksiyon koşullarında en yüksek Si/Al oranına sahip katalizör olan H-Y-80 ile 180 dakika sonra en yüksek katalitik aktivite ile %92 dönüşüm elde edilmiştir. Aynı reaksiyon koşullarında H-Y-5.2, Na-Y ve sülfirik asit ile sırası ile %66, %15 ve %89'luk dönüşümler elde edilmiştir. H-Y-80 ve diğer zeolit katalizörler karşılaştırıldığında H-Y-5.2 ve Na-Y katalizörleri H-Y-80'e kıyasla daha yüksek miktarda zayıf asit bölgelerine (Si-OH) ve daha az Brønsted asit bölgelerine sahip olduğu ve daha hidrofilik olduklarından daha zayıf katalitik aktivite göstermiş oldukları belirtilmiştir. Ayrıca katalizörler ATR spektroskopisi ile incelendiğinde Na-Y'nin yüzeyinde adsorblanmış su, H-Y-5.2'nin yüzeyinde ise adsorblanmış metil grupları gözlemlenmiştir, ancak H-Y-80 katalizöründe su veya organik moleküller gözlemlenmemiştir.

Bronsted asitliğine sahip Keggin yapıları HPA'lar çeşitli organik reaksiyonlar için oldukça uygun heterojen asit katalizörlerdir. Tao ve diğ. (2015), Lewis metallerinin asidik özellikleri ve katalitik aktiviteler üzerindeki etkilerini araştırmak için Keggin HPA katalizörlerini ($H_nPW_{11}MO_{39}$ ($M=Ti^{IV}$, Cu^{II} , Al^{III} , Sn^{IV} , Fe^{III} , Cr^{III} , Zr^{IV} ve Zn^{II})) hazırlamış ve esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonlarında kullanmışlardır. Model reaksiyon olarak biyokütle dönüşümünde çevresel ve endüstriyel öneme sahip olan gliserolün asetik asit ile esterleşmesi seçilmiştir. Buna göre gliserolün esterifikasyonunda, dönüşüm çoktan aza $H_5PW_{11}TiO_{40} > H_5PW_{11}CuO_{39} > H_3PW_{12}O_{40} > H_3PW_{11}SnO_{39} > H_5PW_{11}ZrO_{40} > H_4PW_{11}FeO_{39} > H_5PW_{11}ZnO_{39} > H_4PW_{11}AlO_{40} > H_4PW_{11}CrO_{39}$ şeklinde sıralanmıştır. Bu sıralama toplam asidik yoğunluğun gliserol esterleşmesinde önemli bir rol oynadığını göstermiştir. Ayrıca $H_5PW_{11}TiO_{40}$, $Ti_xH_{3-4x}PW_{12}O_{40}$ (doymuş $H_3PW_{12}O_{40}$ içinde Ti kısmi değişim protonları) ile karşılaştırıldığında daha düşük asit içeriğine sahip olduğu ve daha az verimli olduğu görülmüştür. Sonuç olarak $H_5PW_{11}TiO_{40}$ katalizörü ile

gliserol/asetik asit molar oranı 5:1, sıcaklık 75 °C, ağırlıkça %3 katalizör ve 60 dakika olan reaksiyon koşullarında %97,4 dönüm elde edilmiştir. Daha sonra H₅PW₁₁TiO₄₀ katalizörünün yeniden kullanılabilirliğini incelemek için yapılan deneylerde beş reaksiyon döngüsünden sonra hem esterleştirmede hem de transesterifikasyonda katalitik aktivitede önemli bir değişiklik olmamıştır.

Singh ve Patel (2014), mezo gözenekli moleküler malzeme (MCM-48) üzerine desteklenen 12-Tungstofosforik asit katalizörünü metanol ile oleik asidin esterifikasyon reaksiyonunda kullanmıştır. Esterifikasyonda artan %TPA yüklemesi sonucu toplam asit miktarının artması ile dönüşüm de artmıştır. Oleik asidin esterleştirilmesi için optimize edilmiş reaksiyon koşulları olan metanol/oleik asit molar oranı 20:1, 0,1 g katalizör miktarı, 60 °C reaksiyon sıcaklığı ve 8 saat reaksiyon süresinde %95 dönüşüm elde edilmiştir. TPA/MCM-48'den tungstenin ürün karışımına sızıp sızmadığını görmek için ürün analiz edilmiştir. Analiz sonucu sızma görülmediğinden mevcut katalizörün doğası gereği heterojen olduğu sonucuna varılmıştır. TPA/MCM-48 katalizörü ile oleik asit dönüşümünde dört döngüye kadar kayda değer bir değişiklik olmamıştır. Taze katalizör ile rejenere katalizörün FT-IR bant pozisyonunda da kayda değer bir kayma olmaması MCM-48 üzerinde TPA'nın Keggin yapısının tutulduğunu göstermiştir. Ayrıca mevcut çalışmada katalizörün fizibilitesini kontrol etmek için TPA/MCM-48 için optimize edilmiş koşullar altında TPA/MCM-41 ve TPA/SBA-15 ile oleik asidin esterleştirilmesi üzerine karşılaştırmalı bir çalışma da gerçekleştirilmiştir. TPA/SBA-15 ve TPA/MCM-41 sırası ile %85 ve %65 dönüşüm göstermiştir. Sonuç olarak TPA/MCM-48'in yüksek aktivitesinin gözeneklerin yapısal geometrisi ile ilgili olduğu belirtilmiştir.

2.5. İyon Değiştirici Reçineler

İyon değiştirici reçinelerin su yumuşatma, çevresel iyileştirme, atık su arıtma, hidrometalurji, kromatografi, biyomoleküler ayırma ve katalize uygulanabilirlikleri çok sayıda yayında tanınmıştır. İyon değişimi, iki faz arasındaki iyonların değişiminden oluşmaktadır. İyon değiştirme reçineleri çapraz bağlı polimer ağlarından oluşur ve bir iyonu elektrostatik olarak bağlı olan çözünmeyen bir yapıdır. Aynı yüke sahip iyon içeren bir çözelti ile temas ettirildiğinde bir değişim meydana gelmektedir. Bu değişim, çözeltideki iyonların konsantrasyonuna ve çözelti fazındaki iyonların çözünmeyen faza

olan afinitesine bağlıdır. İyon değiştirici reçineler, iyon içeren çözelti ile temas ettikten sonra çözültiden filtrasyon yolu ile kolayca ayrılabilir. Ayrıca, kolonları ve kromatografik ayrımları içeren sürekli işlemlere uyarlanabilirler. Rejenere edilip tekrardan kullanılması onları çevreyle uyumlu hale getirir. İyon değiştirici reçinelerdeki makro gözenekli yapı ile önemli gelişmeler elde edilmiştir. Bu reçine yapısı, emülsiyon polimerizasyonunda çözünmeyen polimer yapısı ile bu yapıdan ayrı olarak çözünen bir monomer fazını (örn., stiren) içeren porojenler şeklinde modifiye edilmiştir. Geleneksel reçineler şiştiğinde kalıcı bir gözenekliliğe gerek yok iken şişmeyen çözücülerde makro gözenekli reçinenin gözenekliliği ona hem emme hızında hem de emilen substrat miktarında bir avantaj sağlamaktadır (Alexandratos,2009).

İyonik reçineler özel yapıları nedeniyle polar çözücüler ile temas ettiklerinde dikkate değer bir şişmeye maruz kalırlar ve SYA'ların esterleşme reaksiyonunda reçineler çoğunlukla hem reaksiyon tarafından oluşturulan suyu hem de metanolü adsorblama eğilimindedir. Şişme özelliği çözücünün yapısı (polar, apolar), katalizörün polimer çapraz bağlanma derecesi, sabit iyonik gruplar, katalizörün iyonik değişim kapasitesi, solvent arayüzünün şekli ve boyutu gibi birkaç faktöre bağlıdır. Reaksiyonun neredeyse tamamı reçinenin iç hacminde meydana geldiğinden bu özellik hem kinetik hem de kimyasal denge üzerinde etkilidir (Tesser ve diğ., 2010).

Kopolimer stiren-divinilbenzen (ST-DVB)-SO₃H fonksiyonel bölgeleri olan katyon değişim reçineleri stiren ve divinil benzen ağından oluşmaktadır. Bu reçineler kuru durumda gözenekliliğine göre jel tipi ve makro gözenekli olarak sınıflandırılabilirler. Jel tipi reçinenin şişme olmadığı durumlarda mikro veya mezo gözenekleri yoktur; makro gözenekli reçine ise kalıcı mezo ve makro gözeneklere sahiptir. Amberlyst 15 (A15, makro gözenekli tip) ve Amberlyst BD20 (BD20, jel tipi) gibi reçinelerin her ikisi de ılımlı reaksiyon koşullarında esterifikasyon reaksiyonlarını katalize etmede etkili olduğu bulunmuştur. Ayrıca, diğer heterojen asit katalizör türlerine kıyasla katalizör ayırmayı kolaylaştıran uygun partikül boyutlarına sahiptirler. Park ve diğ. (2010), esterifikasyon reaksiyonları 80 °C'de yürütüldüğünde makro gözenekli katyon değişim reçinelerinin jel tipi reçinelere göre su tarafından daha kolay zehirlendiğini bulmuştur. BD20'nin sahip olduğu düşük yüzey alanı nedeniyle reçineye daha az su bağlanabildiğinden daha iyi su toleransına sahip olduğunu bulmuşlardır. Tesser ve diğ.(2010), katyon değişim

reçinelerinin suya olan afinitesinin sıcaklık ve iyon değişim kapasitesi ile arttığını bildirmiştir. İyonik reçinelerdeki deaktivasyonun iki nedeni vardır: metanol veya karboksilik asit adsorpsiyonuna kıyasla proton hareketliliğini azaltan katalitik bölgelerdeki su adsorpsiyonu ile ilgili kinetik bir neden ya da esterifikasyon reaksiyonunun dengesi ile ilgili termodinamik bir nedendir. Makro gözenekli reçine, gözenek yapısı nedeniyle düşük metanol konsantrasyonunda veya yüksek SYA içeriğinde jel tipi reçineden daha iyi performans gösterir, ancak yeniden kullanılabilirlik testlerinde fiziksel kararsızlık gösterirler. Yine de biyodizel üretiminde kullanılan reçine katalizörleri üzerindeki deaktivasyon mekanizmasının anlaşılması için daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır (Fu ve diğ.,2015).

2.5.1. Literatürde İyon Değiştirici Reçine Katalizörü ile Yapılan Esterifikasyon Çalışmaları

Genel olarak daha düşük çapraz bağlanma seviyesine sahip olan iyon değiştirici reçinelerin daha fazla şişme kapasitesi olduğu bilinmektedir. Daha düşük şişme kapasitesine sahip olan iyon değiştirici reçinenin gözenek çapının yüksek olması ise SYA moleküllerinin katalizörün iç yüzeyine girmesini sağlar ve esterifikasyonu kolaylaştırır. Özbay ve diğ. (2008), Amberlyst-15 (A-15), Amberlyst-35 (A-35), Amberlyst-16 (A-16) ve Dowex HCR-W2 iyon değiştirici reçinelerin SYA esterifikasyonundaki aktivitelerini incelemiştir. A-15 en yüksek çapraz bağlanma seviyesine ve en düşük şişme kapasitesine sahip olmasına rağmen, yüksek gözenek çapına ve diğerlerine göre daha üstün fiziksel özelliklere (yüzey alanı, vb.) sahip olduğundan hacimce %20 metanol, ağırlıkça %2 katalizör miktarı, 60 °C sıcaklık, 3 saat süren reaksiyon koşullarında en yüksek SYA dönüşümü (%45,7) elde edilmiştir. Ayrıca, tüm katalizör tipleri için reaksiyon hızının 40 dakika sonra sıfıra düştüğü görülmüştür. Sonuç olarak katalitik aktivitelerin sırası A-15 > A-35 > A-16 > Dowex HCR-W2 olarak bulunmuş ve iyon değiştirici reçinelerde ortalama gözenek çapının büyüklüğü esterifikasyon reaksiyonunda en etkili özellik olarak seçilmiştir.

Farklı araştırmacılar tarafından Lewis asitleri Brønsted asitleri kadar aktif olmasa da bazı geçiş metallerinin esterifikasyon reaksiyonunda Lewis asit katalizörü olarak hareket edebileceği öne sürülmüştür. Atık yemeklik yağlarda ise en çok görülen geçiş metal

iyonunun Fe^{3+} olduğu bulunmuştur. Fu ve diğ. (2016), atık yemeklik yağlarda bulunan metal iyonları, organik asitler ve su gibi safsızlıkların biyodizel üretiminde kation değişim reçinesinin katalitik aktivitesi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Fe^{3+} metal iyonu kationik değişim yolu ile reçine katalizörü üzerinde deaktivasyon etkisi göstermiştir, fakat aynı zamanda serbest formda olduğunda Lewis asidi gibi katalitik aktivite de göstermiştir. Fe^{3+} iyonunun etkisini görmek için farklı konsantrasyonlarda Fe^{3+} içeren model çözeltilerinin esterifikasyon reaksiyonlarında taze A15 katalizörü kullanılmıştır. Fe^{3+} konsantrasyonu 50 ppm'den 100 ppm'e yükseldiğinde SYA dönüşümünün azaldığı ve bunun nedeninin A15 katalizörü üzerindeki $-(\text{SO}_3)_3\text{-Fe}$ oluşumundan kaynaklandığı belirtilmiştir. Ancak, 140 ppm üzerindeki Fe^{3+} konsantrasyonlarında A15 katalizörü kısmen devre dışı bırakılmış, esterifikasyon reaksiyonu A15 katalizörü ve serbest Fe^{3+} tarafından aynı anda katalize edilerek A15 katalizörünün azalmış olan aktivitesini dengeleyerek SYA dönüşümü artmıştır. Sonuç olarak 250 ppm Fe^{3+} iyonu içeren, katalizörsüz ve 110°C , 3 saat, alkol/yağ asidi molar oranı 15:1 olan deney koşullarında %77'lik SYA dönüşümü elde edilmiştir. Suyun, katalizör aktivitesi üzerindeki etkisini görmek için esterifikasyon reaksiyonu gerçekleştirilmeden önce model yağlara farklı konsantrasyonlarda su eklenmiştir. Artan su miktarı ile düşen SYA dönüşümü, reaksiyon sıcaklığı 70°C 'den 110°C 'ye çıkarıldığında hidratlı proton ($-\text{H}_3\text{O}^+-\text{SO}_3^-$) kararsız hale gelerek ve su molekülünü salmak üzere ayrıştığından kation değişim reçinesi aktivitesinin geri kazanılmasını ve dönüşümün artmasını sağlamıştır. Katalizör miktarı ağırlıkça %10 BD20, metanol/SYA molar oranı 15:1, 3 saat, ağırlıkça %2 H_2O olan deney koşullarında 70°C 'de ve 110°C 'de sırası ile %20 ve %75 SYA dönüşümleri elde edilmiştir. Ayrıca, metanolün suyun deaktivasyonu üzerindeki etkisi ağırlıkça %0,5 su içeren model yağlarda metanol/SYA molar oranı 4:1'den 8:1'e değiştirilerek su deaktivasyon mekanizmasının daha iyi anlaşılması için deneyler yapılmıştır. SYA dönüşümünde ihmal edilebilir bir fark görüldüğünden oluşan hidratlı protonun yüksek stabiliteye sahip olduğunu ve metanol ve SYA gibi substratlara bağlı olmadığı belirtilmiştir. Son olarak daha fazla organik asit içeren atık yemeklik yağda daha fazla Fe^{3+} içeren atık yemeklik yağa göre daha yüksek SYA dönüşümü elde edilmiştir. SYA olmayan organik asitler, kation değişim reçinesi ile sinerjistik etki göstererek katalizörsüz koşullar altında esterleşme reaksiyonunu katalize etmede en başarılı olan safsızlık seçilmiştir.

Jel tipi reçine, gözenekleri olmaması nedeniyle sınırlı yüzey alanına sahipken makro gözenekli reçine jel tipinden daha geniş yüzey alanına sahip mezo ve makro gözeneklere sahiptir. Ancak, makro gözenekli reçine aynı boyuttaki jel tipi reçineden daha küçük dış yüzey alanına (dış yüzeyde daha az asit bölgesi) sahiptir. Fu ve diğ. (2015), çapraz bağlanma oranının katalitik aktiviteye etkisini görmek için %20, %30 ve %50 oranlarında sentezlenmiş makro gözenekli katyon değişim reçineleri hazırlamış ve deneylerde kullanmıştır. %20 oranında çapraz bağlı reçine esterifikasyon testinden sonra tamamen bozunurken daha yüksek orandaki çapraz bağlı makro gözenekli reçineler mekanik olarak daha dayanıklı ve daha yüksek aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. %30 ve %50 oranında çapraz bağlı reçineler ile metanol/SYA molar oranı 10:1 iken 70°C'de bozunmadan sırasıyla %32,4 ve %68,7 SYA dönüşümleri elde edilmiştir. Aynı deneylerde porojen miktarının katalitik aktiviteye etkisi de incelenmiş ve porojen miktarı ağırlıkça %90'dan %135'e yükseldiğinde SYA dönüşümü artmış, ancak porojen miktarı ağırlıkça %180'e yükseltildiğinde azalmıştır. Bunun nedenini belirlemek için bu reçineler ile sıcaklık testleri yapılmıştır. Sıcaklık 70°C ile 110°C arasında değiştirilirken, metanol/SYA molar oranı 10:1'de sabit tutulmuştur. 95 °C'de ağırlıkça %135 porojen içeren reçinenin %180 porojen içeren reçineden daha fazla SYA aktarabildiği görülmüştür, ancak sıcaklık 110 °C'ye yükselmeye devam ettiğinde bu sonucun tersine döndüğü görülmüştür. BET sonuçları ile birlikte yorumlandığında daha yüksek dış yüzey alanına sahip reçine katalizörlerinin 95 ± 2 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda daha aktif olduğu sonucuna varılmıştır. Makro gözenekli reçine aynı boyuttaki jel tipi reçineden daha az dış yüzey alanına (daha az asit bölgesi) sahip olduğundan, reaksiyon 70-80 °C'de gerçekleştiğinde jel tipi reçinenin dış yüzeyindeki asit bölgelerinin makro gözenekli reçinelere göre daha erişilebilir olduğu belirtilmiştir. Bu nedenle bu sıcaklıklarda ticari jel tipi reçine, sentezlenen makro gözenekli reçineden daha yüksek SYA dönüşümüne sahip olmuştur. Sıcaklık 90 °C'ye veya daha yükseğe çıkarıldığında ise makro gözenekli reçinelerin iç yüzeyindeki asit bölgeleri daha kullanılabilir hale gelmiştir ve SYA dönüşümü artmıştır.

Jiang ve diğ. (2013), atmosfer basıncında kesikli reaktörde gerçekleşen esterifikasyon reaksiyonunda etanol/oleik asit molar oranı, reaksiyon sıcaklığı, katalizör yüklemesi, su içeriği ve katalizörün geri dönüşümü gibi parametrelerin sülfonlanmış katyon değişim

reçinesi (CH-A) üzerindeki etkilerini araştırmıştır. Etanol/oleik asit molar oranı 9:1, sıcaklık 82 °C, 20 g katalizör ve 8 saat olan reaksiyon koşullarında oleik asit dönüşümü %93'e ulaşmıştır. Aynı reaksiyon koşullarında katalizör kullanılmadığında ise, oleik asit dönüşümü %8,18 olmuştur. Su içeriğinin katalizör üzerindeki etkisini görmek için reaksiyon sırasıyla susuz ve hacimce %95 etanol kullanılarak gerçekleştirilmiş ve susuz etanol kullanıldığında oleik asit dönüşümünün daha yüksek olduğu görülmüştür. Sülfonlanmış katyon değişim reçinesinin yeniden kullanılabilirliğini görmek için yine aynı deney koşullarında 5 kez kullanılmış ve ilk kullanımdan sonra gözle görülür bir deaktivasyon meydana gelmiştir. Dönüşümün azalmasının nedeni olarak katalizördeki kütle kaybı ve su ile sülfonik grupların hidrolizi olarak açıklanmıştır. Bu durum, kullanılan oleik asitte kükürt bulunmamasına rağmen ilk ürünün mikrokulometrik analizi ile 62,3 ppm'lik kükürt içeriğinin tespit edilmesi ile kanıtlanmıştır. Beşinci kullanımdan sonra katalizör çok kırılgan hale gelmiş ve karıştırma sonucu ince parçacıklara ayrılmıştır. Tablo 2.2.'de literatürde SYA esterifikasyonu içeren çalışmalarda kullanılan çeşitli heterojen katalizörler ve deney koşulları yer almaktadır.

Jin-jiang ve diğ. (2010), biyo-yagdaki organik asitleri esterleştirmek için katalizör olarak 732 ve NKC-9 tipi iyon değiştirici reçineleri kullanmıştır. Biyo-yagın metanol ile esterleştirilmesi ilk olarak kesikli bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Bu durumda biyo-yagın asit sayısı 732 ve NKC-9 reçinesi için sırasıyla %88,54 ve %85,95 oranında düşmüşken sürekli akışlı ve sabit yataklı reaktör ile 732 reçinesi katalizör olarak kullanıldığında biyo-yagın asit sayısı %92,61 azalmıştır.

Gan ve diğ. (2012), atık yemeklik yağların metanol ile esterifikasyonunda iyon değiştirici reçine olan Amberlyst-15 katalizörünü kullanmıştır. Ağırlıkça %4 katalizör, 65 °C sıcaklık ve 15:1 metanol/yag molar oranı olan çalışma koşullarında %60,2'lik SYA dönüşümü elde edilmiştir. Ayrıca, bu çalışmada SYA esterifikasyonunun kinetiği Langmuir-Hinshelwood modeli ile uyumlu bulunmuştur.

Yunus ve diğ. (2016), kullanılmış yemeklik yağdaki SYA'ların esterifikasyonunda jel yapıdaki iyon değişim reçineleri SK104H ve SK1BH katalizörlerini kullanmışlardır. SK104H katalizörü ile kütlece 18:1 metanol/yag oranı, 60°C reaksiyon sıcaklığı, ağırlıkça %3 katalizör miktarı ve 300 rpm karıştırma hızı gibi optimal koşullar altında %88'lik

SYA dönüşümü edilmiştir. SK104H katalizörünün daha iyi katalitik performansa sahip olmasının ortalama parçacık boyutunun oldukça küçük olması, yüksek kükürt içeriğine ve yüksek asit kapasitesine sahip olması ile ilgili olabileceği söylenmiştir.

Tablo 2.3. SYA esterifikasyonunda kullanılan çeşitli heterojen katalizörler (Mansir ve diğ.,2017; Esmi ve diğ., 2022)

Katalizör	Hammadde/yağ	Reaksiyon şartları	Verim ya da dönüşüm
Montmorillonit kil K-30	Atık kızartma yağı	90 °C, 3 saat, A/Y = 12:1, ağırlıkça %3 katalizör	Verim = %78,4
TPA/MCM-48 (Moleküler elek destekli HPA)	Atık yemeklik yağ	65 °C, 16 saat, A/Y = ağırlıkça 8:1, ağırlıkça %6 katalizör	Verim = %95,0
TPA/MCM-48 (Moleküler elek destekli HPA)	Jatropha	65 °C, 16 saat, A/Y = ağırlıkça 8:1, ağırlıkça %6 katalizör	Verim = %93,0
MF-SO ₃ H (Sülfonlanmış metal organik kafes)	Oleik asit	70 °C, 2 saat, A/Y = 10:1, ağırlıkça %8 katalizör	Dönüşüm = %95,9

Tablo 2.3. (Devam) SYA esterifikasyonunda kullanılan çeşitli heterojen katalizörler
(Mansir ve diğ.,2017; Esmi ve diğ., 2022)

Mezogözenekli melamin- formaldehit polimer	Oleik asit	90 °C, 3 saat, A/Y= 12:1, ağırlıkça %4 katalizör	Verim = %95,0
AIL/POM/UiO-66- 2COOH (POM ve asidik iyonik sıvı ile sülfonlanmış metal organik kafes)	Soya yağı	110 °C, 6 saat, A/Y = 35:1, ağırlıkça %10 katalizör	Dönüşüm = %95,8
SO ₄ /ZnO (Sülfonlanmış çinko oksit)	Soya yağı	65 °C, 4 saat, A/Y = 6:1, ağırlıkça %4 katalizör	Verim= %80,19
Zirkonya destekli aktif karbon zeolit	Palm yağı	65 °C, 2 saat, A/Y= 10:1, ağırlıkça %10 katalizör	Verim= %84,12
WO ₃ /ZrO ₂ (Metal oksit)	Belirtilmemiş	75 °C, 20 saat, A/Y = 19.4:1, katalizör miktarı belirtilmemiş	Verim= %85,0

Tablo 2.3. (Devam) SYA esterifikasyonunda kullanılan çeşitli heterojen katalizörler
(Mansir ve diğ.,2017; Esmi ve diğ., 2022)

H ⁺ iyon değişimli ZSM-5 (Zeolit)	Soya yağı	60 °C, 1 saat, A/Y = 5:1, ağırlıkça %0,5 katalizör	Verim= %80,0
H tipi faujasit zeolit (FAU tipi) (Zeolit)	Soya yağı	60 °C, 1 saat, A/Y = 5:1, ağırlıkça %0,5 katalizör	Verim= %70,0
Mordenit zeolit (Zeolit)	Soya yağı	60 °C, 1 saat, A/Y = 5:1, ağırlıkça %0,5 katalizör	Verim= %80,0
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂ (HPO)	Palm yağ asidi distilatı	85 °C, 15 saat, A/Y = = 12:1, ağırlıkça %15 katalizör	Verim= %96,7
Cs _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀ (HPO)	Susam yağı	260 °C, 1 saat, A/Y = = 40:1, ağırlıkça %3 katalizör	Verim= %92,0
CsHPW (HPA)	Oleik asit-soya yağı karışımı	200 °C, 10 saat, A/Y = = 20:1, ağırlıkça %3 katalizör	Verim= %90,4

Tablo 2.3. (Devam) SYA esterifikasyonunda kullanılan çeşitli heterojen katalizörler
(Mansir ve diğ.,2017; Esmi ve diğ., 2022)

$n_{3.5x}Zr_{0.5y}Al_xO_3$ (Metal oksit)	Atık yemeklik yağ	150 °C, 5 saat, A/Y = 14:1, ağırlıkça %2,5 katalizör	Verim> %93,0
Sülfonlanmış ZrO (Metal oksit)	Dodekanoik asit	180 °C, 1 saat, A/Y = 3:1, ağırlıkça %3 katalizör	Verim= %96,0
Anyon/kasyon değişimli reçine (İyon değiştirici reçine)	Saf triolein	50 °C, 4 saat, A/Y = 10:1, ağırlıkça %4 katalizör	Verim= %98,8
SiO ₂ - SO ₃ H/COFe ₂ O ₄ (Manyetik silika)	Rambutan yağı	65 °C, 5 saat, A/Y = 20:1, ağırlıkça %5 katalizör	Verim= %95,0
HPW-PGMA- MNPs (Manyetik nano boyutlu)	Gres	122 °C, 24 saat, A/Y = 33:1, ağırlıkça %4 katalizör	Verim= %98,0

Tablo 2.3. (Devam) SYA esterifikasyonunda kullanılan çeşitli heterojen katalizörler
(Mansir ve diğ.,2017; Esmi ve diğ., 2022)

SiO ₂ -Pr-SO ₃ H (Metal oksit)	Yağ asidi	100 °C, 8 saat, A/Y = 15:1, ağırlıkça %4 katalizör	Verim= %96,78
SO ₄ ⁻² /TiO ₂ -SiO ₂ (Metal oksit)	Palm yağ asidi distilatı	150 °C, 3,12 saat, A/Y = 5,85:1, ağırlıkça %2,97 katalizör	Verim= %93,3
MPD-SO ₃ H-IL (sülfonik grup ve iyonik sıvılar işlevselleştirilmiş mezogözenekli katalizör)	Jatropha yağı	160 °C, 8 saat, A/Y = 50:1, ağırlıkça %6 katalizör	Verim= %94,0
AlCl ₃ .6H ₂ O (Metal halojenür/ sulu metal kompleksi)	Kahverengi yağ (Brown grease)	42 °C, < 4 saat, A/Y = 10:1, ağırlıkça %2 katalizör	Verim> %90,0
OMR- [C ₄ HMTA][SO ₃ H] (iyonik sıvı ile işlevselleştirilmiş mezogözenekli katalizör)	Kahverengi yağ (Brown grease)	65 °C, < 5 saat, A/Y = 40:1, ağırlıkça %0,05 katalizör	Verim~ %100

Tablo 2.3. (Devam) SYA esterifikasyonunda kullanılan çeşitli heterojen katalizörler (Mansir ve diğ.,2017; Esmi ve diğ., 2022)

Karbon türevi katalizör	<i>Calophyllum inophyllum</i> yağı	180 °C, < 5 saat, A/Y = 30:1, ağırlıkça %7,5 katalizör	Verim= %96,6
-------------------------	------------------------------------	---	--------------

A/Y: alkol/yağ molar oranı

POM: Polioksimetilen

2.6. Biyodizel Üretiminde Kinetik Çalışma

Son zamanlarda kinetik parametrelerin araştırılması bilimsel çalışmaların ana hedeflerinden biri olmuştur. Bunun sebebi, reaksiyon karışımının faz geçişine uğradığı optimum reaksiyon koşullarını belirlemenin endüstride oldukça önemli olmasıdır. Ester üretimi için de başlangıç malzemelerinin optimum miktarını belirlemek uygun bir reaktör sisteminin tasarlanabilmesi için önemlidir. Çünkü, sistem tasarımı için kütle transferi ve faz dengesi bilgilerine ihtiyaç duyulur. YAME üretim sürecini etkileyen diğer faktörler ise metanol/yağ molar oranı, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve katalizör miktarı gibi farklı parametrelerdir.

Esterleşme reaksiyonu, sıvı fazdaki iki veya üç karışmayan madde arasındaki kritik bir etkileşimdir. Fazlar arası kütle transferi esterleşme reaksiyonunun hızını etkileyen faktör olabilir. Reaksiyon karışımındaki farklı fazlar arasında düşük kütle transferi alkolün düşük çözünürlüğü ile sonuçlanır ve bu düşük kütle aktarım hızı nedeniyle reaksiyon hızı da sınırlı olur. Reaksiyon, arayüzey alanların iyileşmesi sonucu kütle aktarım hızını arttırarak devam eder. Reaksiyon karışımındaki arayüzey alanlar kademeli olarak arttığında homojen bir karışım elde edilir. Sonuç olarak, arayüzey alanının arttırılması ile daha yüksek kinetik sabit ve reaksiyon hızı elde edilir.

Esterleşme reaksiyonunda temel olarak kinetik sabitler reaksiyon sıcaklığı ve metanol/yağ molar oranı gibi reaksiyon koşullarına bağlıdır. Reaksiyon hızının sadece reaksiyon sıcaklığına bağlı olmadığı aynı zamanda metanolün yağdaki çözünürlüğünün

de bir fonksiyonu olduğu gözlemlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının arttırılması ile metanolün yağdaki çözünürlüğü artar ve bu da daha yüksek reaksiyon hızı elde edilmesini sağlar (Soltani ve diğ., 2017).

SYA esterifikasyonu, yan ürün olarak su üreten tersinir asit katalizli reaksiyondur. Asit katalizörler, karboksilik grup üzerindeki karbonil oksijenin protonasyon adımını destekler ve böylece alkol tarafından nükleofilik saldırı için aktif hale gelerek ester oluşumu meydana gelir (Fernandes ve diğ., 2012). Katı katalizörlerde bulunan sülfonik asit grupları, karboksilik asit molekülüne bir proton vererek esterleşme reaksiyon mekanizmasını başlatır. Proton transferinden sonra karboksilik asit, alkoldeki hidroksil grubu tarafından nükleofilik bir saldırıya uğrar ve suyun ayrılması ile devam eder. Burada nükleofilik yer değiştirme yavaşken proton veren adım genellikle hızlı olduğu varsayılır (Ali ve Merchant, 2006). Ayrıca, reaksiyon hızının kütle transferi ile veya katalizörün maksimum kapasitesinde kullanıldığı kimyasal adım ile yönetildiğini gözlemlemek önemlidir. Difüzyon sınırlı reaksiyonlar için aktivasyon enerjisinin 10-15 kJ mol⁻¹ kadar düşük olduğu ve kimyasal bir adım tarafından yönetilen reaksiyonlar için de genellikle aktivasyon enerjisinin 25 kJ mol⁻¹ üzerinde olduğu bildirilmektedir (Patel ve Brahmkhatri, 2013).

Heterojen olarak katalize edilen esterifikasyon reaksiyonunun kinetik davranışının tanımlanması için üç farklı model kullanılmaktadır: sahte homojen yaklaşım (SH), Langmuir-Hinselwood modeli (LH) ve Eley-Rideal (ER). SH modeli polar çözücülerle temas halinde olan katalizördeki aktif bölgelere reaktanların kolay eriştiğini varsayar. Bu model bileşenlerin hiçbirinin güçlü bir şekilde adsorbe edilmediği göz önünde bulundurularak LH modelinden türetilir. Sahte homojen (SH) model ilgili türlerin farklı sorpsiyon etkilerini hesaba katmaz. Adsorblanmış yağ asidi ile adsorblanmış alkol arasında meydana gelen yüzey reaksiyonu katalizörün yüzeyinde adsorbe edilmiş su ve ester moleküllerini oluşturan hız belirleyici reaksiyondur ve buna çift yönlü (dual site) reaksiyon denir. Sorpsiyon etkileri, farklı modellerde adsorpsiyon terimleri dahil edilerek açıklanır. LH ve ER mekanizmaları, iyon değiştirici reçinelerin yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonun bütün süreci kontrol ettiğini kabul eder. ER modeli, katalizör yüzeyinde adsorbe edilmiş bir reaktan ile adsorbe edilmemiş bir reaktan arasında reaksiyon meydana geldiğinde yani tek yönlü reaksiyon gerçekleştiğinde kullanılırken, LH mekanizması tüm

reaktiflerin adsorplandığını varsayar. Reçineler reaktanlar ile temas ettikten sonra şişme olayı gerçekleşir ve bunun sonucunda polimer matrisine difüzyon kolaylaşır ve polimere bağlı sülfonik asit gruplar reaktanlar için kolayca erişilebilir hale gelir. SH model, en az karmaşık ve daha az sayıda parametreye sahip olsa da polimerik katalizörün su ve alkol gibi polar çözücülerle temas ettikten sonra kuru hacminin %50'sinden fazla şişme gerçekleştirmesine rağmen reçinelerin şişme özelliklerini hesaba katmaz. Ancak bileşenlerin farklı farklı adsorplanmasını hesaba katan ER ve LH modellerinin daha düşük hatalar ile daha uygun kinetik modeller geliştirildiği belirtilmiştir (Sanz ve diğ., 2002; Ali ve Merchant, 2006,).

2.6.1. Literatürde Biyodizel Üretiminde Heterojen Asit Katalizli Esterifikasyonun Kinetik Çalışmaları

Shah ve diğ. (2013), SYA'lerden biyodizel elde etmek için heterojen asit katalizör olan propilsülfonik asit ile işlevselleştirilmiş silika ($\text{SiO}_2\text{-Pr-SO}_3\text{H}$) katalizörünü kullanmışlardır. Kinetik model belirlenirken; katalizlenmemiş reaksiyonun hızı, katalize edilmiş reaksiyonun hızıyla karşılaştırıldığında ihmal edilebilir olduğu, reaksiyonun yağ fazında meydana geldiği, metanol/yağ molar oranı (15:1) yeterince yüksek olduğu için metanol konsantrasyonunun reaksiyon boyunca sabit kaldığı ve SYA'nın esterleşmesinin tersinir bir reaksiyon olduğu varsayımları yapılmıştır. Bu koşullarda reaksiyonun derecesi metanol konsantrasyonundan etkilenmediği ve esterleşmenin SYA konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak sahte homojen birinci dereceden bir reaksiyon olarak ilerlediği kabul edilmiştir. Zamanın bir fonksiyonu olarak YAME miktarındaki artış esas alınarak farklı sıcaklıklarda reaksiyonun hız sabitleri belirlenmiştir. Reaksiyon hız ifadesi;

$$r = \frac{d(YAME)}{dt} = k(YAME) \quad (2.1)$$

Farklı sıcaklıklarda elde edilen dönüşüm verilerinden (X_a) reaksiyon hızlarını belirlemek için $-\ln(1 - X_a)$ ve reaksiyon süresi grafikleri elde edilmiş ve elde edilen sonuçlar çalışılan deneysel koşullar altında esterleşme reaksiyonunun sahte homojen birinci dereceden reaksiyon kinetiğine sahip olduğu ve artan sıcaklıkla reaksiyon hızının önemli ölçüde arttığı görülmüştür. Ayrıca, Arrhenius denklemi kullanılarak hız sabitlerinin değerlerinden aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplanmıştır;

$$K = Ae^{-E_a/RT} \quad (2.2)$$

burada A frekans faktörüdür, R evrensel gaz sabitidir ve T sıcaklıktır (K). Sıcaklığın bir fonksiyonu olarak $\ln k$ ile $1/T$ Arrhenius grafiğinden hesaplanan aktivasyon enerjisi (E_a) ve frekans faktörü (A) değerleri sırasıyla $32,03 \text{ kJ mol}^{-1}$ ve 5,37 olarak bulunmuştur.

Liu ve diğ. (2013), stearik asit ile etanolün esterifikasyonunda heterojen asit katalizör olan aminofosfonik asit reçinesini (D418) kullanmışlar ve bu reaksiyonunun kinetiğini incelemişlerdir. Mikrodalga ışınlama altında farklı reaksiyon sıcaklıklarında stearik asidin etanol ile esterleşme reaksiyonunun kinetik çalışmasında sahte homojen modelini kullanmışlardır. Ayrıca kinetik model; iç ve dış difüzyonların ihmal edilebilir olduğu, ileri ve geri reaksiyonların ikinci derece reaksiyonlar olduğu varsayımlarına dayandırılmış ve Etil stearat ve suyun başlangıç konsantrasyonları sıfır ve t anında iki ürünün konsantrasyonları (x) olduğundan denklemler aşağıdaki gibidir;

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x) - \frac{1}{K}x^2} = \int_0^t k + dt \quad (2.3)$$

$$K = \frac{k^+}{k^-}, t \text{ zaman}, \quad (2.4)$$

$$K = \frac{c^2}{(a-c)(b-c)} \quad (2.5)$$

c ürünlerin konsantrasyonu,

$$Y = k^+t \quad (2.6)$$

K denge sabiti ve Y değerleri Denklem (2.5) ve (2.6) ile MATLAB6.5 yazılımı kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen R^2 katsayıları 333 K, 343 K ve 353 K'de sırasıyla 98,75, 97,36 ve 97,64 olmuş ve bu da esterleşme reaksiyonunun ileri ve ters reaksiyonunun ikinci derece reaksiyon olduğu varsayımının doğru olduğu anlamına gelmiştir.

Destegin her zaman sadece mekanik bir rol oynamadığı aynı zamanda katalitik özellikleri de değiştirebildiği bilinmektedir. Patel ve Brahmkhatri (2013), oleik asidin metanol ile esterleştirilmesi ile biyodizel üretiminde iki farklı mezogözenekli silika (MCM-41 ve

SBA-15) ile desteklenmiş 12-tungstofosforik asit katalizörlerini kullanmış ve kinetik çalışma yaparak reaksiyonun derecesi, hız sabiti ve aktivasyon enerjileri karşılaştırılmıştır. Tüm deneylerde reaksiyon karışımları gaz kromatografisi kullanılarak sabit bir zaman aralığında analiz edilmiştir. Bu çalışmada, metanol/oleik asidin molar oranı 40:1 olduğundan ve metanol konsantrasyonu sabit kabul edildiğinden hız yasasının birinci dereceden bağımlılığı izlemesi beklenmiştir. Zamana göre $\log Co/C$ grafiği, zamana göre oleik asit tüketimi ile doğrusal bir ilişkisini göstermiş ve bu reaksiyonun oleik asit konsantrasyonuna göre birinci dereceden olduğu belirtilmiştir. SBA-15 ve MCM-41'e bağlanan 12-tungstofosforik asit katalizörü için aktivasyon enerjisi sırasıyla 44,6 ve 52,4 kJ mol⁻¹ olarak bulunmuş ve SBA-15'e bağlanan 12-tungstofosforik asidin daha iyi katalitik aktivite göstermiştir.

Tesser ve diğ. (2010), SYA'ların metanol ile reaksiyonunda farkı sülfonik iyon değiştirici reçinelerin katalitik özelliğini incelemek için kesikli reaktör kullanmışlardır. Hammadde olarak, metanol ve oleik asit ile modellenen soya fasulyesi yağı ve atık yağ asitleri (oleinler) seçilmiştir. Bu çalışmada reçine tarafından adsorblanan faz ve harici sıvı faz arasındaki bileşenlerin fiziksel faz dengesi, iyon değişimi dengesi ve Eley-Rideal yüzey reaksiyon mekanizması gibi sistemi karakterize eden bir kinetik model geliştirilmiş ve test edilmiştir. Geliştirilen kinetik model hem sıcaklığın hem de katalizör konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak toplanan tüm deneysel verileri doğru şekilde yorumlamıştır. Kinetik modeli önermeden önce kütle transfer sınırlamalarını incelemek için katalizörün iç ve dış difüzyon etkileri gözlemlenmiş. Farklı karıştırma hızlarında dış difüzyon etkilerinin ihmal edildiği ve karıştırma hızı belirlendikten sonra iç difüzyon etkilerini görmek için partikül büyüklüğü aralığı sırası ile 0,6-0,85 mm ve 0,3-1,18 mm olan küre şeklindeki Amberlyst-15 ve Relite CFS katalizörleri ile toz halinde 120 °C'de deneyler gerçekleştirilmiştir. İki katalizör de benzer dönüşüm profilleri sergilemiş ve iç difüzyon etkileri ihmal edilmiştir. Ayrıca, şişmenin sıcaklıktan olumsuz şekilde etkilendiği, yağ fazının şişmeye yol açmadığı ve fazla metanol varlığında suyun katalizörün şişme oranını ve dolayısıyla absorblanan hacmi zayıf bir şekilde etkilediği belirtilmiştir. Önerilen kinetik modelde ise; suyun reaksiyon karışımında olmadığı ve reçinenin -büyük bir kısmı yağ asidi ile reaksiyona girecek metanol tarafından- tüm aktif bölgeleri işgal edilmiş, tüm bileşenler (yağ asidi, su ve metilester) aktif bölgelerde

adsorbe edilen protonlanmış metanol ile protonik değişim dengesine girmiş ve son olarak reaksiyonun protonlanmış bir yağ asidi ile yığın fazdan reçine partikülleri içine adsorblanan metanol arasında Eley-Rideal mekanizması ile meydana geldiği kabul edilmiştir.

Eley-Rideal mekanizmasında gerçekleşen yüzey reaksiyonu hız belirleyici adım olarak seçilmiş ve hız ifadesi Denklem (2.7) deki gibi olmuştur;

$$r_{\text{kat}} = \frac{k_{\text{kat}} H_A C_A^R - k_{-\text{kat}} \frac{H_E C_E^R C_W^R}{C_M^R}}{1 + \frac{H_A C_A^R}{C_M^R} + \frac{H_E C_E^R}{C_M^R} + \frac{H_W C_W^R}{C_M^R}} \quad (2.7)$$

Bu denklemde k_{kat} ve $k_{-\text{kat}}$ sırasıyla Arrhenius denkleminde göre sıcaklığın fonksiyonu olan ileri ve geri katalizli reaksiyon için kinetik sabitlerdir, H_A , H_W ve H_E ise sırasıyla yağ asidi, su ve metilester ile protonlanmış metanolün reaksiyonları için iyonik değişim denge sabitleridir, C_i^R reçine tarafından adsorblanan bileşenlerin konsantrasyonudur. İncelenen dar sıcaklık aralığında H_A , H_W ve H_E sabitlerinin sıcaklıktan bağımsız olduğu varsayılmıştır.

Sanz ve diğ (2002), laktik asidin metanol ile esterifikasyonunda makroretiküler reçine olan Amberlyst 15 kuru kullanarak kinetik çalışma yapmışlardır. En polar moleküllerin (su ve metanol) adsorpsiyonunun, laktik asit ve metil laktatın adsorpsiyonundan daha güçlü olduğu düşünülmüş ve reaksiyon hızları diferansiyel yöntemler ile hesaplanmıştır. Deneysel reaksiyon hızı Denklem (2.8) ile hesaplanmıştır. 3 farklı model baz alınarak genel ifade aşağıdaki gibi olmuştur;

$$r = k_1^0 \exp\left(-\frac{E_{A,1}}{RT}\right) \frac{(a_{LH} a_M - \frac{a_{ML} a_M}{K_{eq}})}{(1 + k_W a_W + k_M a_M)^n} \quad (2.8)$$

n ; LH modeli için 2, ER modeli için 1, SH modeli için 0'dır. Farklı modeller için parametreler, deneysel ve hesaplanan reaksiyon hızları arasındaki farkın karesinin toplamı en aza indirme yöntemi ile bulunmuştur. Modellerin tümü deneysel veriler ile örtüşmüştür ve bunun reaksiyonun polaritesinin oldukça yüksek olması ile ilgili olduğu belirtilmiştir. Üç model için elde edilen aktivasyon enerjisi birbirine çok yakın ve yüksek değere ($46-49 \text{ kJ mol}^{-1}$) sahip olduğundan tüm sürecin katalizörlerin yüzeyindeki

reaksiyon tarafından kontrol edildiği varsayımı yapılmıştır. Son olarak bu çalışmada yer alan grafiklerde temsil edilen en iyi model, deneysel ve hesaplanmış metil laktat ağırlık fraksiyonunun bağıl standart sapmasının en düşük değerini verdiği için LH modeli olarak seçilmiştir.

Modifiye Langmuir (ML) modeli adsorbe edilmiş yağ asidi ile adsorbe edilmiş alkol arasında meydana gelen yüzey reaksiyonunu hız belirleyici adım olarak kabul eder. SH modelinden farklı olarak, suyun katyon değişim reçinelerine olan güçlü afinitesi sebebi ile hız ifadesinde suyun aktivitesine bir α üssü eklenerek kinetik tahminler iyileştirilebilir. Pöpkén modeli ise Pöpkén ve diğ., (2000) tarafından önerilmiş ve reaksiyon kinetiği tanımlanırken deneysel olarak ölçülen sorpsiyon verilerine uygun adsorpsiyon denge sabitleri kullanılmıştır. Pöpkén ve diğ., hem konsantrasyonları hem de mevcut bileşenlerin aktivitelerini kullanarak esterleşme reaksiyonunun reaksiyon kinetiğini tahmin etmeye çalışmıştır. Ali ve Merchant (2006), asetik asidin 2-propanol ile esterleştirilmesinin kinetiğini Dowex 50Wx8-400, Amberlite IR-120 ve Amberlyst 15 katyon değişim reçinelerini kullanarak incelemiştir. 500 rpm ve üstündeki karıştırıcı hızlarında dış difüzyon sınırlamalarının ortadan kaldırıldığı görülmüştür. Verilerin modellere uydurulması ve karşılık gelen model parametrelerinin belirlenmesi için Mathematica'nın İstatistik "NolinearFit" fonksiyonu kullanılmıştır. Bu prosedürde amaç diferansiyel yöntem kullanılarak doğrudan deneysel verilerden elde edilen hız ile hesaplanan hız değerleri arasındaki ortalama-kare farklarını minimize etmektir. Jel tipi reçineler (Dowex 50Wx8-400 ve Amberlite IR-120) tarafından katalize edilen sistemler reaksiyon kinetiğinde benzer özellikler gösterirken makroretiküler katalizör (Amberlyst 15) daha farklı kinetik özelliğe sahip olmuştur. (ML) modeli jel tipi reçineler tarafından katalize edilen sistemlerde reaksiyon kinetiği ile daha uyumlu iken Pöpkén (PP) modelinin ise makroretiküler katalizör tarafından katalize edilen sistem için daha uyumlu olduğu görülmüştür. Dowex, Amberlite ve Amberlyst tarafından katalize edilen sistemler için ileri reaksiyon aktivasyon enerjileri sırasıyla 57,0, 59,0 ve 64,0 kJ/mol olarak bulunmuştur. Ayrıca üç katalizörün tümü için farklı bileşenlerin adsorpsiyon denge sabitlerinin çözünürlük parametreleriyle orantılı olduğu bulunmuştur ve ester molekülünün hem jel hem de makroretiküler katalizli sistemler için adsorpsiyonun olduca

az olduğu, su molekülünün reaksiyonun sonuna doğru adsorpsiyonun arttığı ve son olarak alkolün adsorbsiyonda en baskın bileşen olduğu kabul edilmiştir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1. Kimyasallar ve Cihaz

3.1.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar

- Oleik asit (saf) Carlo Erba firmasından temin edilmiştir.
- Metanol ($\geq 0,99$), Merck firmasından temin edilmiştir.
- PuroliteCT151 ($\geq 0,99$), aşağıdaki özelliklere sahip olan iyonik reçine katalizör, Purolite firmasından temin edilmiş olup özellikler Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. PuroliteCT151 iyonik reçine katalizörünün özellikleri

Polimer yapısı	Divinilbenzen ile çapraz bağlanmış büyük gözenekli polistiren
Görünüş	Küre şeklinde tanecik
Fonksiyonel grup	Sülfonik asit
İyonik form	H ⁺ formu
Kuru ağırlık kapasitesi (min.)	5.1 eq/kg (H ⁺ form)
Yaş tutma	54- 59 % (H ⁺ form)
Tanecik boyut aralığı	425- 1200 μm
Üniformluk katsayısı (max.)	1.7
Yüzey alanı	15- 25 m ² /g
Gözenek hacmi	0.15- 0.3 mL/g
Ortalama gözenek çapı	250- 400 Å
Özgül ağırlık	1.18
Sıcaklık sınırı	150 °C (302 °F)

KOH ($\geq 0,99$) titrasyon maddesi olarak kullanılmıştır, Merck firmasından temin edilmiştir. Fenolftalein ($\geq 0,99$) indikatör olarak kullanılmıştır, Merck firmasından temin edilmiştir. Dietil eter ($\geq 0,99$) numuneyi çözmek için kullanılmıştır, Tekkim firmasından temin edilmiştir. Etanol ($\geq 0,99$) numuneyi çözmek için kullanılmıştır, Merck firmasından temin edilmiştir.

3.1.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

Esterifikasyon reaksiyonu, metanolün geri akış sıcaklığında ($66^{\circ}\text{C} \pm 1$) 3 boyunlu cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Kesikli reaksiyon sisteminde sıcaklık ve karıştırma hızı Heidolph marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılarak ayarlanmıştır. Sisteme bağlı olan geri soğutucu sistem ile ortamdaki metanol reaksiyona geri kazandırılmıştır. Ayrıca reaksiyon sonucu kalan su ve metanol için 100°C 'de kaynatma işlemi yapıp sonrasında SYA dönüşümünü hesaplamak için 50 ml'lik büret ile titrasyon yapılmıştır. Katalizörün yeniden kullanılabilirliğinin araştırılmasında Şekil 3.1.'de görülen Perkin Elmer marka Spectrum 100 model FT-IR cihazı kullanıldı.



Şekil 3.1. Fourier kızılötesi spektra cihazı

3.2. Yöntem

3.2.1. Kesikli Reaksiyon Sisteminde Esterifikasyon Reaksiyonunun İncelenmesi

250 ml'lik cam reaktörde metanol/oleik asit molar oranının etkisini incelemek amacı ile oleik asit miktarı sabit tutulup (25 g) yalnızca metanol mol miktarı değiştirilmiştir. Ayrıca sıcaklık, zaman, katalizör miktarı (oleik asidin kütlece ağırlığına göre), karıştırma hızı gibi parametrelerin oleik asidin dönüşümüne etkisi incelenmiştir. Reaksiyon bittikten hemen sonra filtrasyon yapılarak reaksiyonun devam etmemesi sağlanmıştır. Son olarak esterifikasyon sonucu oluşan suyu ve reaksiyona girmemiş metanolü uzaklaştırmak için 100°C 'de kaynatma işlemi yapılmıştır.

3.2.2. Analiz

Oleik asit dönüşümünü hesaplamak için titrasyon yöntemi kullanılmıştır. Filtrasyon ve kaynatma işlemlerinin ardından reaksiyon karışımı soğumaya bırakılmıştır. Titrasyon için 0,5-1 gr arası örnek alınarak 1:1 dietil eter:etanol karışımında çözülmüştür. İndikatör olarak karışıma 3-4 damla fenolftalein damlatılmıştır ve 0,1 N KOH ile titre edilmiştir. % SYA dönüşüm hesabı Denklem (3.1) ve Denklem (3.2) ile hesaplanmıştır.

$$\% SYA = \frac{V_{KOH} \times C_{KOH} \times MW_{SYA}}{M_{ÖRNEK} \times 10} \quad (3.1)$$

$$\% dönüşüm = 100 - \% SYA \quad (3.2)$$

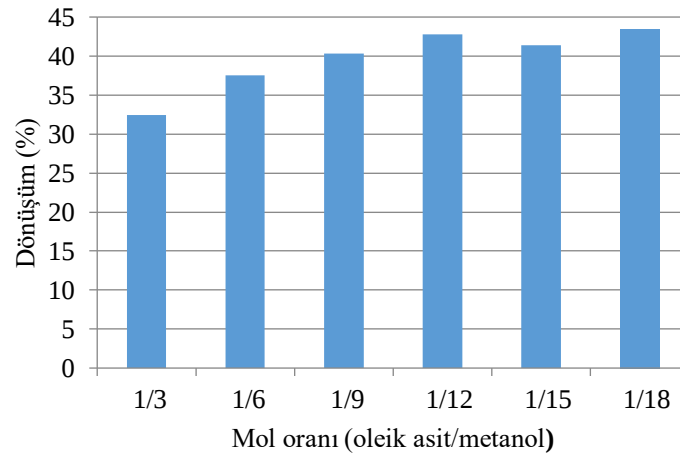
Tekrar kullanım sonrası katalizör üzerindeki değişimi belirlemek amacı ile en yüksek dönüşümün elde edildiği çalışma koşullarında kullanılan katalizör Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre cihazı ile analiz edilmiştir. Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Polimer Laboratuvarı'ndaki Perkin Elmer marka FTIR analiz cihazı kullanılmış ve analizler 4000–650 cm⁻¹ dalga boyları arasında yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Oleik Asit Esterifikasyonunu Etkileyen Parametrelerin İncelenmesi

4.1.1. Metanol/Oleik Asit Mol Oranının Etkisi

Esterifikasyon reaksiyonu çift yönlü olduğundan metanolün stokiyometrik orandan fazla kullanılması reaksiyonu girenlere doğru ilerletebilir. Bununla birlikte metanol, katalizörün aktif bölgelerini bloke ederek düşük dönüşümlere neden olabileceğinden optimum bir değer belirlenmelidir. Deneylerde, metanol/oleik asit molar oranı 3:1'den başlatılarak 6:1, 9:1, 12:1, 15:1, 18:1 mol oranlarında çalışıldı. Katalizör miktarı ağırlıkça %3, sıcaklık, 67°C ve reaksiyon süresi 5 saat olarak sabit tutularak metanol/oleik asit mol oranının YAME verimi üzerine etkisi incelendi. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.1.'de gösterilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere 12:1 metanol/yağ asidi molar oranından %42,75'lik dönüşüm elde edildikten sonra dönüşümde bir düşüş meydana geldi. Bu nedenle 12:1 mol oranı ile en yüksek SYA dönüşümü elde edildi.



Şekil 4.1. Mol oranı parametresinin YAME üretimine etkisi (Katalizör miktarı ağırlıkça %3, sıcaklık 67 °C ve reaksiyon süresi 5 saat)

Feng ve diğ. (2010), atık yağların metanol ile esterifikasyonunda reçine katalizör kullanarak metanol/ yağ molar oranının SYA dönüşümüne etkisini incelemek için 64 °C 'de ağırlıkça %20 NKC-9 katalizörü ve 2 saatlik reaksiyon süresinde çalışma yapmıştır. Metanol/yağ molar oranı 1:1, 2:1, 5:1 olduğunda SYA dönüşümü sırasıyla %66,3, %74,3,

%87,5 olmuştur. Maksimum SYA dönüşümü 6:1 molar oranında elde edildikten sonra oran arttırıldıkça SYA dönüşümünün neredeyse sabit kaldığı görülmüştür.

Fu ve diğ. (2015), farklı tip reçine katalizörler ile esterifikasyon reaksiyonunda metanol/ yağ asidi molar oranının etkisini incelemek için asit değeri 64,9 mg KOH g⁻¹ olan yağ ile 5:1, 10:1, 15:1, 20:1 ve 25:1 mol oranlarında deney yapmışlardır. Metanol/SYA molar oranı 5:1 olduğunda makro gözenekli reçine, jel tipi reçineden çok daha yüksek bir SYA dönüşümü sergilemiş ve bunun makro gözenekli reçinelerdeki gözeneklerin metanol gibi polar molekülleri daha kolay emen mezo ve makro gözeneklerle ilgili olduğu belirtilmiştir. Jel tipi reçinelerde ise düşük metanol içeriğinde katalizörün neredeyse hiç şişmediği görülmüş ve polar olmayan gliserin esterler ve SYA'lar tarafından sarılmıştır. Karıştırma ile jel tipi reçinelerin polar olmayan fazda iyi dağılmadığı da gözlemlenmiştir. Jel tipi reçinenin hidrofilik doğası nedeniyle polar olmayan fazda topaklanmaya başladığı ve katalitik performansın dış difüzyon tarafından kontrol edildiği belirtilmiştir. Bu nedenle makro gözenekli reçineler ile düşük metanol/SYA oranlarında daha verimli çalışılabileceği gösterilmiştir. 10:1 ve sonrasındaki mol oranlarında her iki katalizörde yakın dönüşümler elde edilmiş ve en iyi sonuç 15:1 mol oranında jel tipi ve makro gözenekli reçine için sırası ile %97,5, %97,8'lik dönüşümler elde edilmiştir.

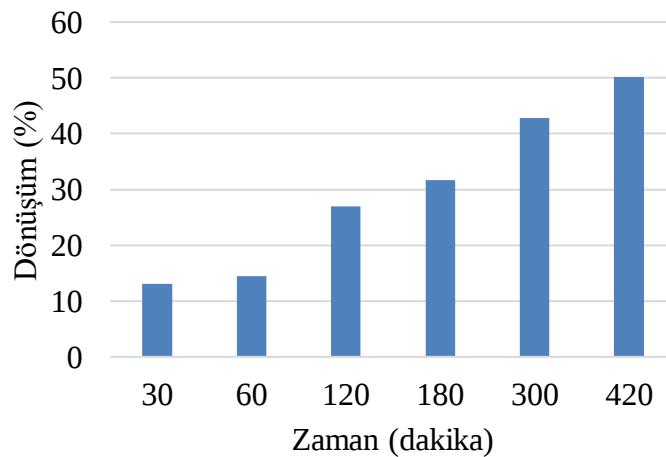
Shu ve diğ. (2018), oleik asit ve metanolün esterifikasyonunda sülfatlanmış karbon bazlı katı asit katalizör kullanmışlar ve metanol/oleik asit molar oranı 3:1'den 9:1'e yükseldiğinde dönüşüm %90,13'ten %97,49'a yükselmiştir, fakat mol oranı 9:1'den 11:1'e yükseldiğinde ise dönüşüm ancak %97,49'dan %97,69'a kadar yükselmiştir. Bu durum, katalizörün aktif bölgelerinin metanol molekülleri tarafından işgal edilmesi ile ilgili olduğu şeklinde ifade edilmiştir.

Peng-Lim ve diğ. (2013), laurik asidi metil laurata esterleştirmek için heterojen bir asit katalizör olan ferrik-aljinatı kullanmıştır ve metanol/laurik asit molar oranının daha düşük seviyelerinde katalizör az (ağırlıkça %12) ve çok (ağırlıkça %20) miktarda kullanıldığında verim de oldukça değişmiştir (%77 ve %90 dönüşüm). Ancak, yüksek metanol/laurik asit molar oranında katalizör miktarının etkisi azalmıştır ve benzer verimler elde edilmiştir (%96 ve %99 dönüşüm).

Ogbu ve diğ. (2018), *Hura crepitans*'dan elde edilen karbon bazlı heterojen asit katalizör ile *Hura crepitans* tohum yağı ve metanolün esterifikasyonunu gerçekleştirmiş. Katalizörlerin su adsorpsiyon kapasitesinin karbonizasyon süresinin artmasıyla azaldığı görülmüş ve sülfonasyon öncesi biyokütlenin karbonizasyon süresinin artmasıyla hidrofobikliğin artması karbonizasyon sırasında oksijen gibi bazı atomların biyokütleden elimine edilmesine bağlanmıştır. Karakterizasyon sonuçlarına göre sülfonasyondan 1 saat önce karbonizasyon ile hazırlanan katalizör en verimli katalizör olarak seçilmiştir. 90 °C'de 1 saat süren reaksiyon koşullarında metanol/yağ molar oranının esterleşme reaksiyonu üzerindeki en yüksek etkisi oran 6:1'den 9:1'e yükseltildiğinde belirgin olarak gözlenmiş ve ardından etkisi azalmıştır. Reaksiyondan sonra basit bir damıtma ile metanolün geri kazanılması da yüksek metanol/yağ molar oranının biyodizel üretim maliyetini azaltmıştır.

4.1.2. Zamanın Etkisi

Zaman parametresinin YAME üretimine etkisi 6 farklı seviyede (30, 60, 120, 180, 300 ve 420 dakika) incelenmiştir. Deneyler sırasında metanol/yağ molar oranı 12:1, sıcaklık 67°C ve katalizör miktarı ağırlıkça %3 olarak sabit tutulmuştur. Uzun sürelerde yüksek dönüşüm elde edilse de aynı oranda maliyeti de arttıracığından reaksiyon 420 dakikaya (7 saat) kadar devam ettirilmiştir. Süre sonunda %50,15 oleik asit dönüşümü elde edilmiştir. Zamana göre dönüşüm grafiği Şekil 4.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Zaman parametresinin YAME üretimine etkisi (metanol/ yağ molar oranı 12:1, sıcaklık 67°C ve katalizör miktarı ağırlıkça %3)

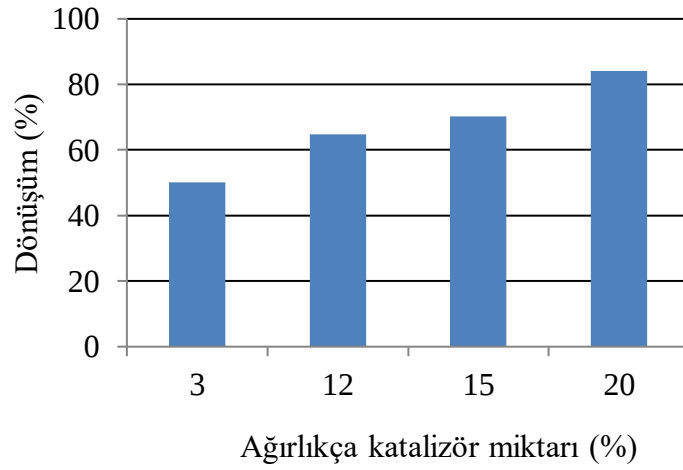
Wang ve diğ. (2019) oleik asidin bir karbon bazlı heterojen asit katalizör ile katalizlendiği reaksiyonda zamanın etkisini incelemek için aynı deney koşullarında 1, 2, 3, 4 ve 5 saat süren deneyler yapmış ve sırası ile % 49,8, 59, 63, 86,5, 81'lik oleik asit dönüşümlerini elde etmiştir. Sabit tutulan diğer deney koşulları; sıcaklık 70 °C, 20:1 metanol/yağ molar oranı, ağırlıkça %9 katalizör şeklindedir. Burada, 1. saatten 4. saate biyodizel verimi %49,8'den %86,5 olan maksimum değere yükselmiş ve 5. saatte %81'e düşmüştür. Aynı çalışmada $-COOZr$ 'nin asit bölgeleri, oleik asidin esterleşme reaksiyonundan yüksek dönüşüm elde etmesi için fazla miktarda katalizör ve uzun sürelerle ihtiyaç duyduğundan sülfonasyon işlemi ile katalizöre $-SO_3H$ asit bölgelerinin eklenmesi ile katalizörün aktivitesi iyileştirilmiştir.

Ganesan ve diğ. (2020), ham palm yağının rafine edilmesi sonucu elde edilen yüksek SYA içeriğine sahip palm yağ asidi distilatının (PYAD) metanol ile esterifikasyonunda heterojen asit katalizör olarak amonyum ferrik sülfat-kalsiyum silikat kullanmışlardır. Bu çalışmada, 65 °C metanol geri akış sıcaklığı, ağırlıkça %12 katalizör miktarı ve 20:1 metanol/PYAD molar oranı gibi diğer tüm parametreler sabit iken reaksiyon süresinin PYAD'nin esterifikasyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Reaksiyon süresi 2 saate ulaştığında %80'lik maksimum dönüşüm elde edilmiş ve bu süreden itibaren katalizör üzerinde su miktarı arttığından dönüşümün de azaldığı gözlemlenmiştir. Denge noktasında reaksiyon, reaksiyon karışımı ile katalizör arasındaki kütle transferi sınırlamasına ulaşmış ve bu nedenle optimum reaksiyon süresi 2 saat olarak seçilmiştir.

MCM-48, reaktanların ve ürünlerin uygun şekilde difüzyonuna izin veren üç boyutlu iç içe kanallar içeren mezogözenekli bir malzemedir. Singh ve Patel (2014), MCM-48 üzerinde desteklenen 12-Tungstofosforik asit sentezlemiş ve bu katalizörü metanol ile oleik asit esterifikasyonunda kullanmıştır. Reaksiyon süresinin dönüşüm üzerindeki etkisini incelemek için metanol/oleik asit molar oranı 20:1, reaksiyon sıcaklığı 60 °C, katalizör kütlesi 100 mg gibi reaksiyon parametreleri sabit tutularak farklı reaksiyon sürelerinde (2-10 saat) deneyler gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresinin artmasıyla dönüşümün arttığı gözlemlenmiştir. 2 saatte %43 dönüşüm elde edilirken 10 saatte %96 dönüşüm elde edilmiştir. Ancak 8 saat sonunda %95 dönüşüm elde edildiğinden ve maksimum değere çok yakın olduğundan optimum süre olarak 8 saat seçilmiştir.

4.1.3. Katalizör Miktarının Etkisi

Katalizör miktarı, oleik asit baz alınarak hesaplanmıştır ve YAME üretimine etkisini incelemek amacıyla 4 farklı seviyede (%3, 12, 15, 20) incelenmiştir. Deneylerde, metanol/ yağ molar oranı 12:1, sıcaklık 67 °C, zaman 7 saat olarak sabit tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.3.'te gösterilmiştir. Şekilde de görüldüğü üzere katalizör miktarı arttıkça oleik asit dönüşümü de artmaktadır, fakat katalizör miktarının gereğinden fazla olması dış difüzyon direncini arttırarak daha yüksek karıştırma hızına, bu da daha yüksek güç tüketimlerine ihtiyaç duyulmasına neden olmaktadır. Bu deney koşullarında ağırlıkça %20 katalizör ilavesi ile %84,05 oleik asit dönüşümü elde edilmiştir.



Şekil 4.3. Katalizör miktarı parametresinin YAME üretimine etkisi (metanol/yağ molar oranı 12:1, sıcaklık 67 °C, zaman 7 saat)

Liu ve diğ. (2020), metal organik katalizör kullandıkları çalışmalarında katalizör miktarının etkisini de incelemişlerdir. Katalizör miktarının dönüşüm üzerine etkisi, 8:1 metanol/oleik asit molar oranı, 70 °C reaksiyon sıcaklığı ve 2 saatlik reaksiyon süresinin sabit olduğu deney koşullarında incelenmiştir. Katalizör miktarı ağırlıkça %4 iken %88.94'lük dönüşüm sağlanmış ve ağırlıkça %8'de maksimum değer olan %93,24'lük dönüşüm elde edilmiştir. Artan katalizör miktarı ile aktif bölge sayısının artması ve böylece daha yüksek dönüşümler elde edilmiştir, ancak katalizör miktarı ağırlıkça %12'ye yükseltildiğinde dönüşümde %2,42'lik bir azalma gözlemlenmiştir.

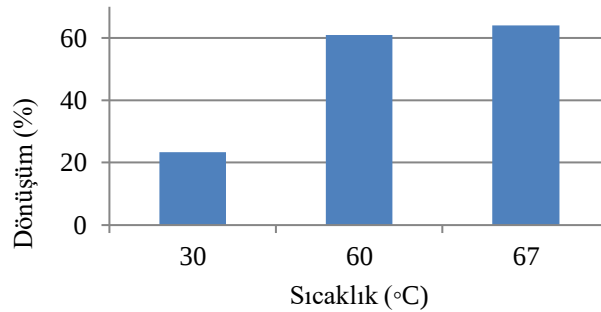
Shu ve diğ. (2018), oleik asit ve metanolün esterifikasyonunda sülfatlanmış karbon bazlı katı asit katalizör kullanmışlar ve katalizör miktarının oleik asit dönüşümüne etkisini

incelemek için ağırlıkça % 0,25, 0,5, 0,75 ve 1 kütle oranları seçilmiştir. 1 saat süren deneylerde oleik asit dönüşümü ağırlıkça % 0,25'te %80,25 iken % 0,75'te ise 97,49'a yükselmiştir. Ağırlıkça %1 katalizör eklendiğinde ise dönüşüm %97,37'ye düşmüş ve bu nedenle bu reaksiyon için optimum katalizör yüklemesi ağırlıkça %0,75 olarak seçilmiştir.

Singh ve Patel (2014), MCM-48 üzerinde desteklenen 12-Tungstosforik asit sentezlemiş ve bu katalizörü metanol ile oleik asit esterifikasyonunda kullanmıştır. Katalizör miktarının etkisini incelemek için metanol/oleik asit molar oranı 20:1, reaksiyon sıcaklığı 60 °C ve reaksiyon süresi 8 saat olan reaksiyon koşullarında katalizör miktarı 50-150 mg aralığında değiştirilmiştir. Katalizör miktarının artması ile dönüşümün de arttığı görülmüş ve bu durumun katalitik olarak aktif bölgelerin sayısındaki artış ile ilgili olduğu yorumu yapılmıştır. 50 mg katalizör ile %60 ve 150 mg'da %97 dönüşüm elde edilmiştir. Optimum katalizör miktarı ise %95 dönüşümün elde edildiği 100 mg katalizör olarak seçilmiştir.

4.1.4. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık parametresinin YAME üretimine etkisini incelemek amacı ile 3 farklı sıcaklıkta deneme yapıldı ve reaksiyon sıcaklığının arttırılmasıyla oleik asit dönüşümünde artış meydana geldi. Deneylerde metanol/oleik asit molar oranı 12:1, katalizör miktarı ağırlıkça %12 ve zaman 5 saat olarak sabit tutularak 30, 60, 67 °C'de deney yapılmıştır. Şekil 4.4.'te görüldüğü üzere esterifikasyon reaksiyonunun endotermik karakterinden dolayı sıcaklık arttıkça dönüşüm de artmıştır.



Şekil 4.4. Sıcaklık parametresinin YAME üretimine etkisi (metanol/oleik asit mol oranı 12:1, katalizör miktarı ağırlıkça %12 ve zaman 5 saat)

Wang ve diğ. (2019), oleik asit esterifikasyonu için karbon bazlı asidik katalizör (Zr@CMC) (metal (Zr) iyonu şelatlaması ile sentezleme sonucu yüksek asit içeriğine sahip karbon bazlı katalizör) ile ağırlıkça %5 katalizör, 15:1 metanol/oleik asit molar oranı ve 2 saatlik reaksiyon süresi sabit koşulları altında reaksiyonu optimize etmek için 60–100°C’de deneyler yapmıştır. Biyodizel verimi 60°C’den 70°C’ye yükselen sıcaklık ile %12,5’ten %16,9’a yükselmiştir, fakat sıcaklık 100°C’ye çıktığında verim %10,8’e düşmüştür. Burada, 70°C’nin üstündeki sıcaklıkların –COOZr asit bölgeleri için elverişli olmadığı düşünülmüştür. Bu reaksiyon için en iyi sıcaklık 70°C olarak seçilmiştir. Ayrıca, aynı katalizöre sülfonasyon işlemi (Zr-SO₃H@CMC) yapıldıktan sonra sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Ağırlıkça %5 katalizör, 20:1 metanol/oleik asit molar oranı ve 2 saat reaksiyon süresi sabit koşulları altında esterifikasyon reaksiyonunu optimize etmek için yine 60–100°C aralığı seçilmiştir. Sıcaklık 60°C’den 90°C’ye yükseldiğinde biyodizel verimi %96,6’dan maksimum değer olan %99,1’e yükselmiştir ve 100°C’de ise %99,0’da neredeyse sabit kalmıştır. Biyodizel verimi 90 °C’den 100°C’ye yükseldiğinde çok az değiştiği için en iyi reaksiyon sıcaklığı 90°C seçilmiştir.

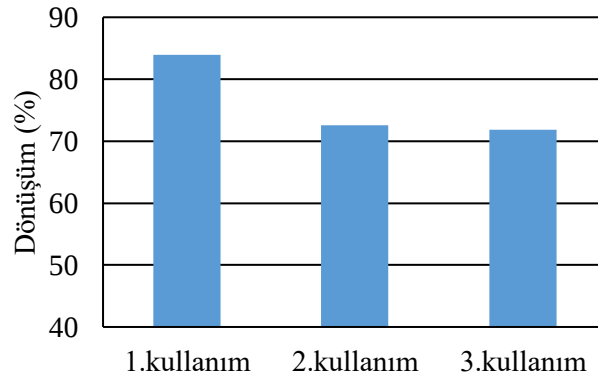
Shu ve diğ. (2018), oleik asit ve metanolün esterifikasyonunda sülfatlanmış karbon bazlı katı asit katalizör kullanmış ve reaksiyon sıcaklığının oleik asit dönüşümü üzerindeki etkisini görmek için 42 °C, 47 °C, 52 °C, 57 °C ve 62 °C’de deney yapmıştır. 62 °C’de 1 saat sonra %97,49’luk yüksek bir dönüşüm elde edilmiş ve bunun nedeni esterifikasyon reaksiyonunun endotermik bir reaksiyon olması ve yüksek bir oleik asit dönüşümü elde etmek için daha yüksek bir reaksiyon sıcaklığının uygun olduğu ve buna ek olarak esterleşme reaksiyonu için yüksek sıcaklığın metanol ve oleik asidin karışmasını iyileştireceği dolayısıyla reaksiyonunun oleik asit fazında gerçekleşmesini sağladığı şeklinde yorumlanmıştır.

Singh ve Patel (2014), MCM-48 üzerinde desteklenen 12-Tungstofosforik asit sentezlemiş ve bu katalizörü metanol ile oleik asit esterifikasyonunda kullanmıştır. Reaksiyon sıcaklığının etkisini incelemek için deneyde diğer parametreler sabit tutulurken sıcaklık 40 ile 70 °C arasında değiştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığındaki artışla birlikte % dönüşümün de arttığı bulunmuştur. Buna göre, 40 °C ve 50 °C için dönüşüm sırasıyla %45 ve %66 olmuştur. En yüksek dönüşüm (%95) 60 °C’de elde edilmiş ve bunun üzerindeki sıcaklıklarda dönüşümün artmadığı görülmüştür. Bunun nedeni

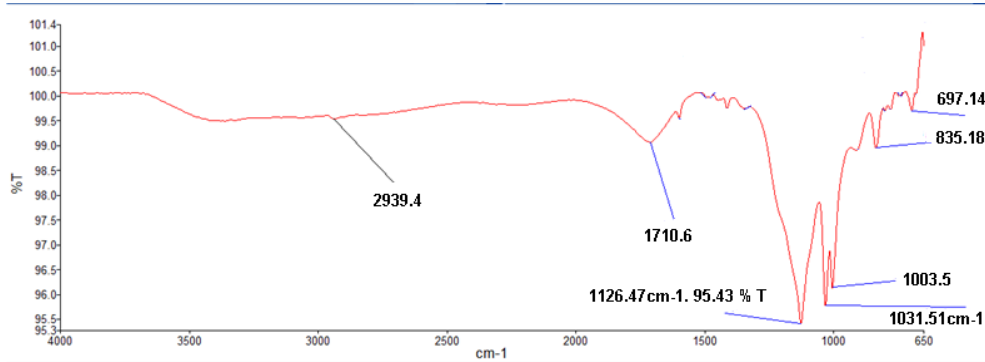
metanolün kaynama noktasının (65 °C) üzerinde buharlaşması ve metanolün reaktörde buhar fazında kalarak reaksiyon ortamında daha az kullanılabilir olması ile ilgili olduğu belirtilmiştir. Bu nedenle 60°C optimum reaksiyon sıcaklığı olarak seçilmiştir.

4.1.5. Katalizörün Yeniden Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

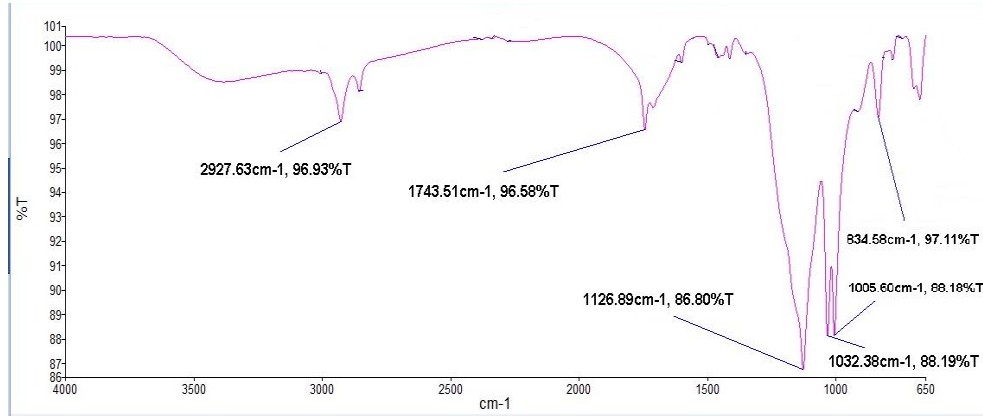
Katalizörün yeniden kullanılabilirliğini incelemek amacı ile en iyi dönüşüm elde edilen deney koşullarında (metanol/oleik asit molar oranı 12:1, sıcaklık 67 °C, katalizör miktarı ağırlıkça %20, zaman 7 saat) çalışıldı. Katalizör her deneyden sonra süzülüp reaksiyon karışımından ayrıldı ve kütle kaybı olmaması için katalizörden çok az miktarda örnek alınarak analiz yapıldı. Taze katalizör ve 3 döngü sonrası katalizör üzerindeki madde tayini için FT-IR analizi yapıldı. Şekil 4.5.'te yeniden kullanımında elde edilen dönüşümler ve Şekil 4.6., Şekil 4.7., Şekil 4.8. ve Şekil 4.9.'da FT-IR sonuçları verilmiştir. Dönüşümün düşmesinin sebebi süzme işlemi sırasında katalizördeki kütle kaybı ve katalizör ile birlikte bulunun metil oleatla ilgili olduğu düşünülmüştür.



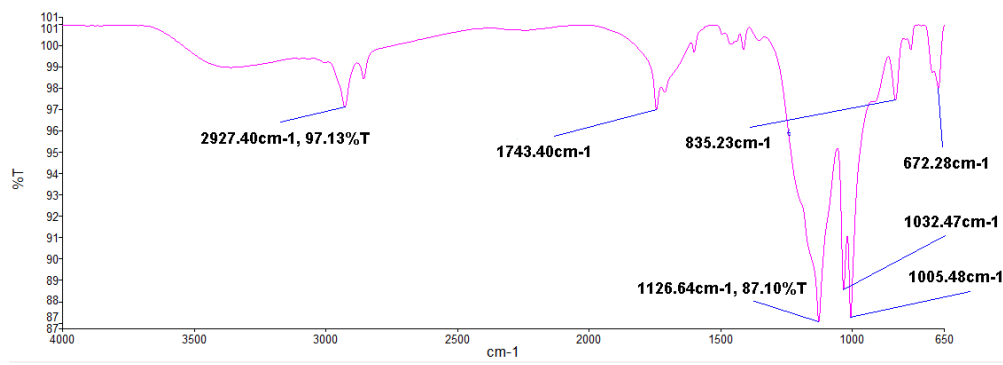
Şekil 4.5. Katalizörün yeniden kullanılabilirliği testi (metanol/oleik asit molar oranı 12:1, sıcaklık 67 °C, katalizör miktarı ağırlıkça %20, zaman 7 saat)



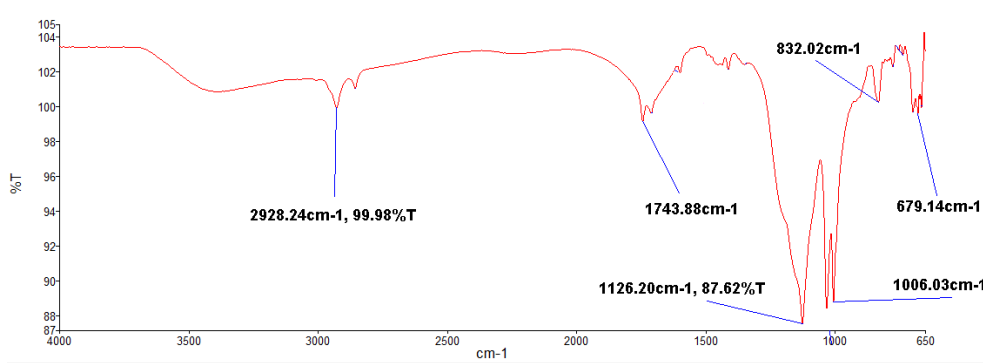
Şekil 4. 6. Taze katalizörün FT-IR analiz sonucu



Şekil 4.7. 1.kullanım sonrası katalizörün FT-IR analiz sonucu



Şekil 4.8. 2.kullanım sonrası katalizörün FT-IR analiz sonucu



Şekil 4.9. 3.kullanım sonrası katalizörün FT-IR analiz sonucu

Şekil 4.6., Şekil 4.7., Şekil 4.8. ve Şekil 4.9.'da görüldüğü üzere 2900 cm^{-1} dalga boyundaki piklerin yalnızca kullanılmayan katalizörde olmadığı görülmektedir. Bu da

metil oleatın oluştuğunu göstermektedir. Niu ve diğ. (2018), oleik asit ve etanolün esterifikasyonunda bambudan elde edilen sülfonlanmış karbon bazlı heterojen katalizör kullanmış ve katalizördeki fonksiyonel grupları incelemek için FTIR cihazı kullanmışlardır. 1003 cm^{-1} ve 1032 cm^{-1} dalga boylarındaki pikler sırası ile $-\text{SO}_3\text{H}$ grubuna ait S=O simetrik ve asimetrik bağlara ait ve 1126 cm^{-1} 'daki pikin ise Ph- SO_3H 'a (benzilsülfonik asidik grup) ait tekli bağ gerilme titreşimine ait olduğu belirtilmiştir.

Gong ve diğ. (2014), pikolinik asit ile modifiye edilmiş 12-tungstofosforik katı asit katalizörün (PA-HPW) geri kazanımını ve yeniden kullanılabilirliğini incelemiştir. Bunun için ilk olarak katalizör santrifüjleme ile reaksiyon karışımından ayrılarak metanol ile yıkanmış ve $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulmuştur. Optimize edilen aynı deney koşullarında (metanol/oleik asit molar oranı 10:1, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, ağırlıkça %7 katalizör, 5 saat) katalizör dört kez geri dönüştürülmüştür. PA-HPW ile katı asit katalizörünün birinci dönüşümünden (%100) 4.dönüşüme (%80,5) aktivitede bir miktar kayıpla yeniden kullanılabilir olduğu ve dördüncü kullanımda elde edilen dönüşümün modifiye edilmemiş ve taze 12-tungstofosforik katalizörün aktivitesinden hala daha yüksek ve stabil olduğu görülmüştür. 4 kez kullanım sonrası katalizör XRD ve IR ile analiz edilmiştir. XRD analizi sonucunda katalizörün yapısında belirgin bir değişim olmadığı görülmüştür. Aynı şekilde, IR analizinde aynı aralıkta dalga boyları gözlemlenmiş, fakat 2925 , 2855 cm^{-1} dalga boyundaki piklerin esterleşmeden sonra ortaya çıktığı görülmüştür. Bu da katalizörün metil oleat ile bağlandığı ve yeniden kullanılan katalizörün katalitik aktivitesinde azalmaya neden olabileceği düşünülmüştür.

Park ve diğ. (2010), farklı oranda SYA içeren yağlardan metanol ile biyodizel üretmek için Amberlyst 15 ve Amberlyst BD20 katalizörlerini kullanmış ve özelliklerini karşılaştırmıştır. Tüm reaksiyonlar metanol/yağ asidi molar oranı 6:1, 6 saat, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de, ağırlıkça %20 katalizör eklenen reaksiyon koşullarında gerçekleşmiştir. İlk olarak, SYA içeriği ağırlıkça %2,5 olan soya yağı kullanıldığında beş döngü için katalitik aktivite her iki katalizör için yeniden kullanımla azalmamış, ancak Amberlyst BD20 katalizörü SYA içeriğini Amberlyst 15'ten daha hızlı azaltmıştır. Ağırlıkça %99,8 SYA içeren oleik asit ile de beş döngü sonucu Amberlyst BD20'nin katalitik aktivitesinde Amberlyst 15'e göre daha az azalma bulunmuş. Amberlyst 15'in katalitik aktivitesindeki bu azalmanın katalizördeki asit bölgelerinin su ile zehirlenmesi ve reaktanların asit bölgelerine

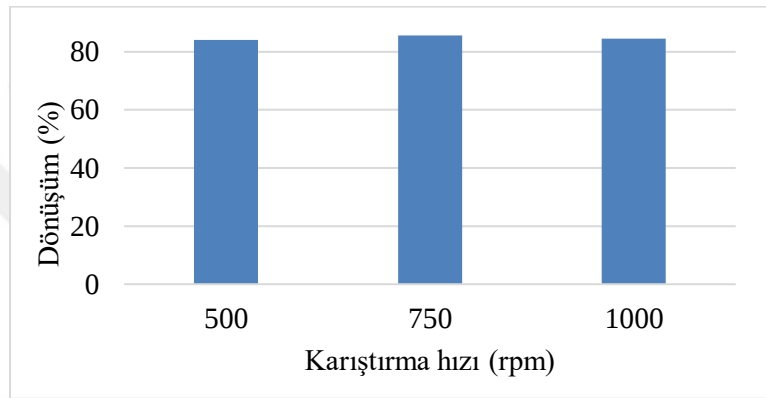
erişiminin engellenmesi ile ilgili olduğu belirtilmiştir. Son olarak yine iki katalizör ağırlıkça %50 SYA içeren atık yağın esterifikasyonunda kullanılmış ve Amberlyst 15 oleik asidin esterleştirilmesine benzer sonuçlar göstermiştir. Amberlyst BD20'nin katalitik aktivitesinde beş döngüden sonra bir azalma olmamıştır, fakat beşinci döngüden sonra atık yağdaki safsızlıklardan dolayı SYA içeriği oleik asitten daha fazla bulunmuştur.

Ogbu ve diğ. (2018), *Hura crepitans*'dan elde edilen karbon bazlı heterojen asit katalizör ile *Hura crepitans* tohum yağı ve metanolün esterifikasyonunu gerçekleştirmiş. Karakterizasyon sonuçlarına göre sülfonasyondan 1 saat önce karbonizasyon ile hazırlanan katalizör en verimli katalizör olarak seçilmiştir. Model ile belirlenen optimum reaksiyon koşulları (%10 katalizör, 9:1 metanol/yağ molar oranı, 90 °C sıcaklık ve 60 dakikalık) sonucu %93,79'luk dönüşüm elde edildikten sonra katalizörün yeniden kullanılabilirliği incelenmiştir. Bunun için katalizör reaksiyon karışımından basitçe ayrılarak üzerindeki polar ve apolar yapıdaki safsızlıkları gidermek için iki kez n-hekzan ve etanol ile yıkanmış ve daha sonra 2 saat 105 °C'de fırında kurutulmuştur. Dört döngü sonucu SYA dönüşümünde yalnızca %1,44 azalma gözlemlenmiştir. Katalitik aktivitedeki bu azalma yağın içerdiği safsızlıklar nedeniyle bazı aktif bölgelerin deaktivasyonu veya reaksiyon karışımındaki $-SO_3H$ 'ın reaksiyon karışımına sızması nedeniyle bazı aktif bölgelerin kaybı ile ilgili olduğu söylenmiştir.

4.2. Kinetik Çalışma

Uygun bir kinetik model belirlemek için esterifikasyon reaksiyonunun partikül içi ve partiküller arası (dış) kütle transfer sınırlamalarının ihmal edilebilir düzeyde olduğunun kanıtlanması gerekmektedir. Heterojen katalitik sistemler için iki tür difüzyon sınırlaması vardır. Biri, sıvı fazın kütlesi ile katalizör yüzeyi arasındaki arayüz boyunca (dış difüzyon sınırlamaları) ve diğeri katalizörün katı parçacıklarının içinde (iç difüzyon sınırlamaları) gerçekleşir (Ali ve Merchant, 2006). Dış kütle transfer etkisini incelemek için metanol/oleik asit molar oranı 12:1, ağırlıkça katalizör miktarı %20, sıcaklık 67 °C, reaksiyon süresi 7 saat olan reaksiyon koşullarında 3 farklı karıştırma hızında (500, 750 ve 1000 rpm) deneyler yapıldı. Şekil 4.10.'da 3 farklı karıştırma hızı için de birbirine çok yakın ve %84-85 civarında oleik asit dönüşümlerinin elde edildiği görülmekte ve sonuç

olarak 500 rpm'den sonra dış kütle transfer etkisinin ihmal edilebilir olduğu fakat fazla karıştırmanın da reaktanların katalizör ile temasını azaltacağından 750 rpm en uygun karıştırma hızı olarak kabul edildi. Bu sonuç, karıştırma hızı çok düşük olmadıkça veya reaksiyon karışımı çok viskoz olmadıkça dış kütle transferinin iyon değişim reçinesi tarafından katalize edilen reaksiyonlardaki genel hızı kontrol etmediğini belirten Chakrabarti ve Sharma'nın (1993) sonuçlarıyla da uyumludur. Ayrıca, İlgen (2014)'in iyonik reçine kullandığı çalışması referans alınarak iç kütle transfer sınırlamalarının ihmal edilebilir olduğu kabul edildi.



Şekil 4.10. Karıştırma hızının dönüşüme etkisi (metanol/oleik asit molar oranı 12:1, ağırlıkça katalizör miktarı %20, sıcaklık 67 °C, reaksiyon süresi 7 saat)

Sanz ve diğ. (2002), dış kütle transfer direncinin etkisini incelemek için iyon değiştirici reçine katalizör kullandığı esterifikasyon reaksiyonunu 60 ile 700 rpm arasında değişen farklı karıştırıcı hızlarında gerçekleştirmiş. 300 ile 700 rpm arasındaki karıştırma hızlarında reaksiyon verimi açısından anlamlı bir fark bulamamış ve bu nedenle dış kütle transfer direncini ihmal etmişlerdir.

4.2.2. Oleik Asit Esterifikasyon Tepkime Kinetiğinin İncelenmesi

Heterojen olarak katalizlenen esterifikasyon reaksiyonunun mekanizması olarak sıvı fazda adsorbe edilmiş metanol ve oleik asit arasındaki yüzey reaksiyonunu içeren Eley-Rideal modeli önerilmiştir. Önerilen reaksiyon adımları aşağıda verilmiştir;





Adsorpsiyon hız denklemi: $r_{AD} = k_A C_M C_V - k_{-A} C_{M \cdot S}$ (4.1)

Yüzey reaksiyonu hız denklemi: $r_S = k_s C_{OA} C_{M \cdot S} - k_{-s} C_{MeO} C_{W \cdot S}$ (4.2)

Desorpsiyon hız denklemi: $r_D = k_D C_{W \cdot S} - k_{-D} C_W C_V$ (4.3)

Burada;

$K_A = \frac{k_A}{k_{-A}} ;$ (4.4)

$K_S = \frac{k_s}{k_{-s}} ;$ (4.5)

$K_D = \frac{k_{-D}}{k_D}$ (4.6)

şeklinde ifade edilmektedir.

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

Burada, yüzey reaksiyonu hız belirleyici adım olarak kabul edilmiştir. (4.5) denklemi, (4.2) denkleminde yerine yazılırsa Denklem (4.7) elde edilir.

$-r'_{OA} = r_S = k_s (C_{OA} C_{M \cdot S} - \frac{C_{MeO} \cdot C_{W \cdot S}}{K_S})$ (4.7)

Denge durumunda tüm adımların hızları eşittir, Bu nedenle;

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

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

$$\frac{k_S}{k_A} = \frac{r_{AD}}{k_A} = (C_M C_V - \frac{C_{M.S}}{K_A}) = 0 \quad (4.8)$$

$$C_{M.S} = K_A C_M C_V \quad (4.9)$$

şeklinde denklemler elde edilir.

Benzer şekilde desorpsiyon adımı için Denklem (4.10) ve (4.11) elde edilir.

$$\frac{r_S}{k_D} = \frac{r_D}{k_D} = (C_{W.S} - K_D C_W C_V) = 0 \quad (4.10)$$

$$C_{W.S} = K_D C_W C_V \quad (4.11)$$

Toplam yüzeyler için denklilikler şu şekilde yazılır:

$$C_T = C_V + C_{M.S} + C_{W.S} \quad (4.12)$$

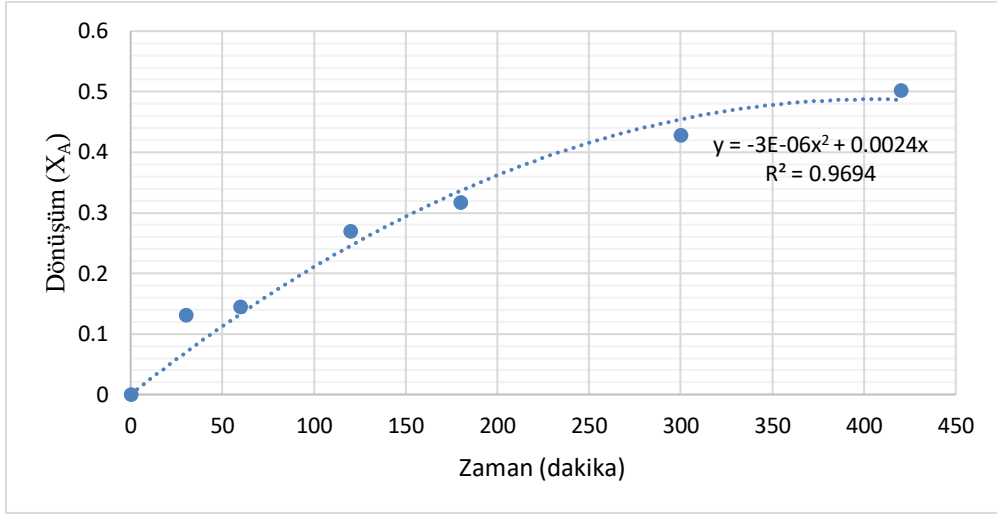
$$C_T = C_V + C_V C_M K_A + C_V C_W K_D$$

$$C_V = \frac{C_T}{1 + C_M K_A + C_W K_D} \quad (4.13)$$

Denklem (4.9), (4.11) ve (4.12), (4.13) denkleminde yerine yazıldığında ve gerekli düzenlemeler yapıldığında Denklem (4.14) elde edilir.

$$-r'_{OA} = \frac{k_{ER} (C_{OA} C_M - C_{MeO} C_W (\frac{K_D}{K_A K_S}))}{1 + K_A C_M + K_D C_W} \quad (4.14)$$

k_{ER} , Eley-Rideal mekanizması hız sabitidir. Şekil 4.11'de belirlenen deney koşulları sonucu elde edilen dönüşüm ve zaman verileri ile grafik oluşturuldu ve doğru denkleminin türevi alınarak deneysel reaksiyon hızları ($r_{deneysel}$) elde edildi.



Şekil 4.11. Zamana göre oleik asit dönüşümü (metanol/yağ molar oranı 12:1, sıcaklık 67°C ve katalizör miktarı ağırlıkça %3)

$$r_{\text{deneysel}} = \frac{N_{OA0}}{W} \frac{dX}{dt} \quad (4.15)$$

Burada N_{OA0} oleik asidin başlangıç molünü, W ise katalizör miktarını vermektedir. Denklem (4.15)'de bilinen değerler yerine koyulduğunda;

$$\frac{N_{OA0}}{W} = \frac{0,0885}{0,75} = 0,118$$

elde edilir.

$\frac{dX}{dt}$ sonuçları ise eğimdeki denklemin türevi alınarak hesaplanmıştır.

$$(-0,000004 \cdot t) + 0,0021 \quad (4.16)$$

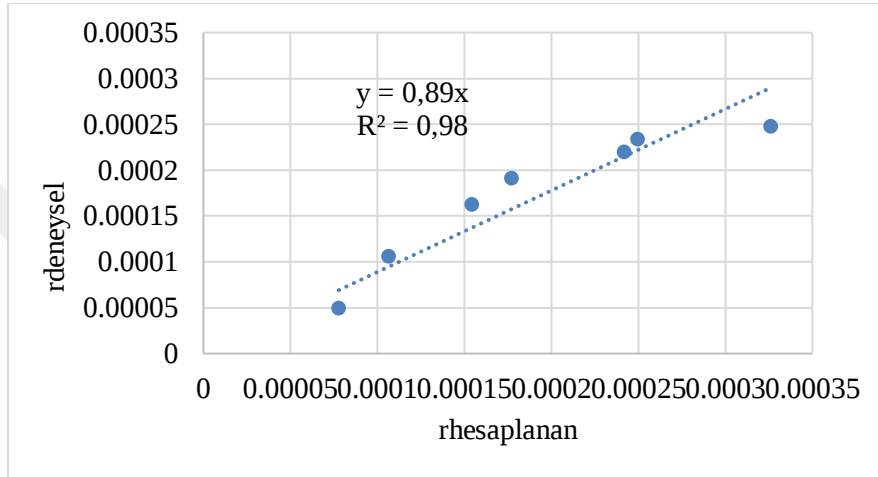
Türev alındıktan sonra elde edilen Denklem (4.16)'da t yerine zaman değerleri konulduğunda $\frac{dX}{dt}$ elde edildi ve sonuçlar Denklem (4.15)'te yerine koyularak r_{deneysel} hızları elde edildi.

Genelleştirilmiş indirgemeli gradyan (GRG) doğrusal olmayan yöntem kullanılarak Excel'de hız denklemindeki K_{ER} , K_D , K_A , K_S hız sabitleri hesaplandı. Sabitler deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki farkın kalanların karelerinin toplamının (RSS) minimizasyonu sonrası belirlendi. K_{ER} , K_D , K_A , K_S hız sabitleri ise sırası ile 0,000042147

lt²/mol.gcat.s, l/mol, 0,176113936 l/mol, 4,67844837 olarak bulundu ve hız sabitleri Denklem (14.4)'te yerine koyularak genel hız denklemi aşağıdaki şekilde yazıldı..

$$-r_{OA} = \frac{0,000254679(C_{OA}C_M - C_{MeO}C_W(19,5337))}{1 + (0,176113936.C_M) + (0,073532.C_W)}$$

Daha sonra Denklem (4.15)'e göre $r_{hesaplanan}$ elde edilerek, $r_{deneysel}$ - $r_{hesaplanan}$ grafiği Şekil 4.12.deki gibi oluştu.



Şekil 4.12. $r_{deneysel}$ - $r_{hesaplanan}$ grafiği

Önerilen Eley-Rideal mekanizmasının 0,98 olarak elde edilen R^2 değeri ile doğruluğu onaylanmıştır. Ayrıca, $r_{hesaplanan}$ denklemindeki bütün konsantrasyonlar oleik asit konsantrasyonu cinsinden yazıldı.

$$C_{OA0} = 1.25 \text{ g/l}$$

$$C_{OA} = 1.25(1-X)$$

$$C_M = 1.25(1-X)$$

$$C_{MeO} = 1.25X$$

$$C_W = 1.25X$$

Ayrıca mekanizmanın doğruluğunu ispatlamak için başlangıç hızları yöntemi de kullanıldı. Başlangıç durumunda, ortamda herhangi bir ürün olmadığından hız Denklemi indirgenerek Denklem (4.16)'daki halini alır.

$$-r'_{OA0} = \frac{k_{ER} C_{OA0} C_{M0}}{(1 + K_A C_{M0})} \quad (4.16)$$

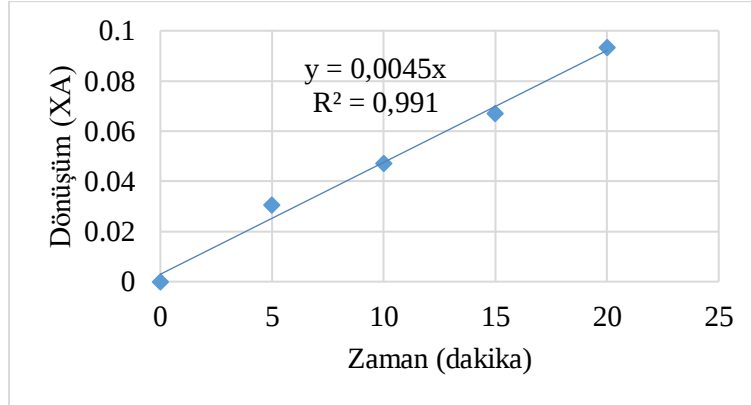
Burada, C_{OA0} ve C_{M0} , sırasıyla oleik asit ve metanolün başlangıç konsantrasyonlarını vermektedir. Denklem (4.16) lineer hale getirilerek tekrardan düzenlenmesi ile Denklem (4.17) elde edilmektedir.

$$\frac{C_{OA0} C_{M0}}{-r_{OA0}} = \frac{1}{k_{ER}} + \left(\frac{K_A}{k_{ER}} \right) C_{M0} \quad (4.17)$$

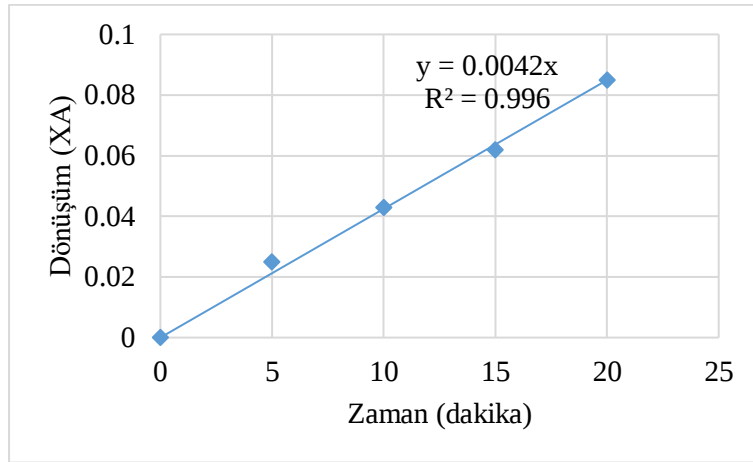
Başlangıç reaksiyon hızları ise aşağıda verilen Denklem (4.15) ile hesaplanmaktadır.

$$-r_{OA0} = \frac{N_{OA0}}{W} \frac{dX}{dt} \quad (4.15)$$

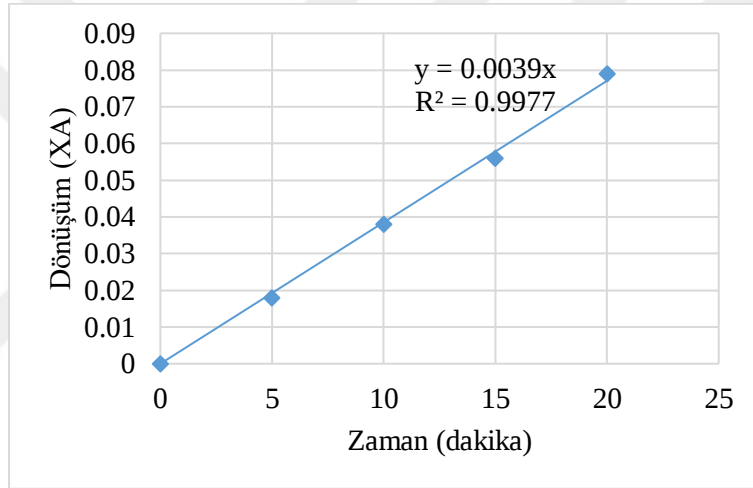
Zamanın bir fonksiyonu olarak 3/1, 6/1 ve 9/1 metanol/oleik asit molar oranları için oleik asit dönüşüm değerleri sırasıyla Şekil 4.13., 4.14. ve 4.15.'te verilmiştir.



Şekil 4.13. Oleik asit dönüşümünün zamana karşı grafiği (oleik asit/metanol mol oranı, 1:3; katalizör miktarı, 3 wt.% ; sıcaklık 67 °C)



Şekil 4.14. Oleik asit dönüşümünün zamana karşı grafiği (oleik asit/metanol mol oranı, 1:6; katalizör miktarı, 3 wt.%; sıcaklık 67 °C)



Şekil 4.15. Oleik asit dönüşümünün zamana karşı grafiği (oleik asit/metanol mol oranı, 1:9; katalizör miktarı, 3 wt.%; sıcaklık 67 °C)

Grafikleri oluştururken reaksiyon zamanına karşı doğrusal olacağı düşünüldüğünden, %10'un altındaki oleik asit dönüşüm değerleri kullanılmıştır. Reaksiyonların başlangıç hızları ($-r_{OA0}$), Şekil 3.13., 3.14 ve 3.15.'te sunulan grafiklerin eğimlerinden (dX_A/dt) hesaplanmıştır. Çalışılan parametreler ve hesaplanan başlangıç hızları Tablo 4.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Çalışılan mol oranlarına göre hesaplanan başlangıç reaksiyon hızları

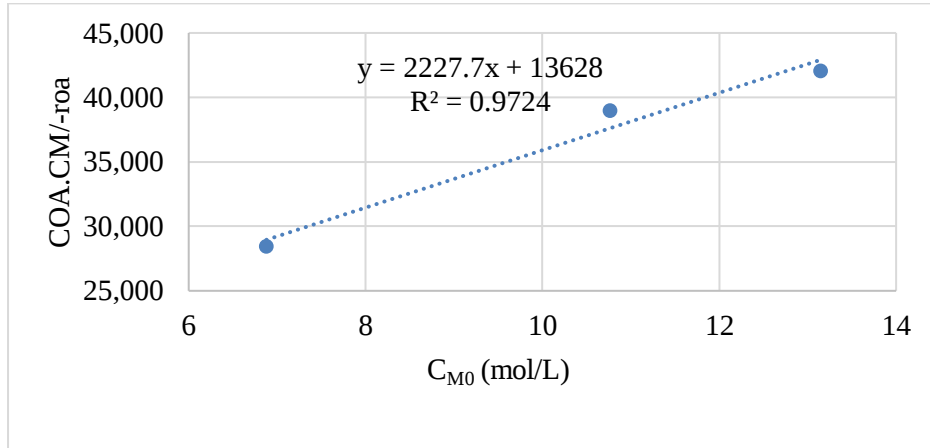
B/A	N _{BO} (mol)	N _{AO} (mol)	C _{B0} (M)	C _{A0} (M)	$(-r_{A0})$ (mol. grcat ⁻¹ . dak ⁻¹)
3:1	0,2655	0,0885	6,8782	2,2927	5,546x10 ⁻⁴
6:1	0,531	0,0885	10,7707	1,7951	4,963x10 ⁻⁴
9:1	0,7965	0,0885	13,153	1,4725	4,602x10 ⁻⁴

Katalizör miktarı (W) = 0,75 g (3 wt.%), Sıcaklık = 67 °C.

B= Metanol

A= Oleik Asit

Denklem (4.17) kullanılarak, $C_{OA0}C_{M0}/-r_{OA0}$ değerlerine karşılık C_{M0} değerlerinin Şekil 4.16.'da gösterilen grafiği oluşturulmuş ve reaksiyon için önerilen Eley-Rideal mekanizmasının, 0,97 olarak elde edilen R^2 değeri ile doğruluğu onaylanmıştır ve K_{ER} ve K_A sırası ile $7,3378 \cdot 10^{-5}$ (mol⁻¹ grcat⁻¹.dk⁻¹) ve 0,1634 (l/mol) olarak bulundu.



Şekil 4.16. $COA.CM0/-r_{OA0}$ 'a karşılık C_{M0} grafiği (Reaksiyon koşulları: %3 katalizör miktarı, 67 °C)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada metanol ve saf oleik asidin esterifikasyonunda PuroliteCT151 katalizörünün performansı araştırılmış ve bu reaksiyon için uygun bir kinetik model önerilmiştir. Reaksiyon dengesinin ürünler yönüne kaydırılması için metanol/yağ asidi molar oranı sitokiyometrik orandan fazla ve 3:1 olarak başlatılmıştır. En yüksek dönüşüm (%84.05); metanol/ yağ asidi molar oranı 12:1, reaksiyon sıcaklığı 67 °C, ağırlıkça %20 katalizör ve 7 saat reaksiyon süresi olarak belirlenen deney koşullarında elde edilmiştir. PuroliteCT151 katalizörü bir heterojen asit katalizörü olduğundan yeniden kullanılabilirliği de araştırılmış ve 1.kullanım sonrası %84,05 dönüşüm elde edilirken 3.kullanımdan sonra bu sayı 71,88'e düşmüştür. Dönüşümdeki bu düşüşün sebebinin katalizörü süzme işlemi sırasında kütle kaybı olması ve katalizör üzerinde bulunun metil oleatla ilgili olduğu düşünülmüştür. Ayrıca reaksiyon kinetiği de incelenmiş ve reaksiyon mekanizması olarak Eley-Rideal mekanizması önerilmiştir. Buna göre K_{ER} , K_D , K_A , K_S hız sabitleri i sırası ile 0,000254679 lt²/mol.gcat.s, 0,073532 l/mol, 0,176113936 l/mol, 4,67844837 olarak bulunmuştur.

PuroliteCT151 katalizörü, literatürde kullanılan diğer iyon değiştirici reçinelere göre esterifikasyon reaksiyonunda aktivitesi yüksek olsa da daha da arttırmak için oluşturulan bir sistem ile reaksiyon sırasında oluşan su ortamdan uzaklaştırılabilir ve ayrıca yüksek basınçlı reaktörde çalışarak metanolün kaynama noktasının üzerine çıkılabilir. Saf oleik asidin esterifikasyonunda kullanılan PuroliteCT151 katalizörü aynı zamanda yüksek SYA içeren atık yemeklik yağlara örnek teşkil etmesi amacı ile seçilmiştir. İlerideki çalışmalarda katalizör bu amaçla kullanılabilir ve hem esterifikasyon hem de transesterifikasyon reaksiyonunu katalizlediği durum araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- Aghabarari, B., Dorostkar, N. (2014). Modified bentonite as catalyst for esterification of oleic acid and ethanol. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, , 45(4), 1468-1473.
- Alam, F., Mobin, S., Chowdhury, H. (2015). Third generation biofuel from Algae. *Procedia Engineering*, 105, 763 – 768.
- Alexandratos, S. D. (2009). Ion-Exchange Resins: A Retrospective from Industrial and Engineering Chemistry Research. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 388-398.
- Anitha, A. ve Dawn, S.S. (2010). Performance Characteristics of Biodiesel Produced from Waste Groundnut Oil using Supported Heteropolyacids. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 1(3), 261-265.
- Aranda, D.A.G., Santos, R. T. P., Tapanes, N., Ramos, A. L. D., Antunes, O. A. C. (2008). Acid-Catalyzed Homogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production from Palm Fatty Acids. *Catalysis Letters*, 122, 20-25.
- Balo, F., Kurtbaş, İ., Yücel, H. L. (2006), Bitkisel Yağların Dizel Yakıt Özellikleri, *Fırat Üniversitesi Doğu Araştırmaları Dergisi*, 5(1), 1-6.
- Baskar, G., Kalavathy, G., Aiswarya, R., Selvakumari, I. A. (2019). Advances in Eco-Fuels for a Sustainable Environment. Azad, K. (Ed), *In Woodhead Publishing Series in Energy* (187-210), Sawston: Woodhead Publishing.
- Bhatia, S. K., Kim, S., Yoon, J., Yang, Y. (2017). Current status and strategies for second generation biofuel production using microbial systems. *Energy Conversion and Management*, 148, 1142-1156.
- Borges, M.E., Díaz, L. (2012). Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 (5), 2839-2849.
- Brahmkhatri, V., Patel, A. (2011). Biodiesel Production by Esterification of Free Fatty Acids over 12-Tungstophosphoric Acid Anchored to MCM-41. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50 (11), 6620-6628.
- Carriquiry, M. A., Du, X., Timilsina, G. R. (2011), Second generation biofuels: Economics and policies. *Energy Policy*, 39(7), 4222-4234.
- Chakrabarti, A., Sharma, M.M. (1993). Cationic ion exchange resins as catalyst, *Reactive Polymers*, 20(1–2), 1-45.

- Chen, Y., Luo, Y. (2011). Oxidation stability of biodiesel derived from free fatty acids associated with kinetics of antioxidants. *Fuel Processing Technology*, 92(7), 1387-1393.
- Çolak, Ç., Hasançebi, S., Kaya, Y. (2020). Ayçiçeğinde Yüksek Oleik Yağ Asidi Özelliğinin Moleküler Markörler Kullanılarak Belirlenmesi. *ANADOLU Ege Tarımsal Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 30(1), 57-68.
- Demirbaş, A. (2007). Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy*, 35(9), 4661-4670.
- Esmi, F., Borugadda, V. B., Dalai, A. K. (2022). Heteropoly acids as supported solid acid catalysts for sustainable biodiesel production using vegetable oils: A review, *Catalysis Today*. DOI: 10.1016/j.cattod.2022.01.019
- Feng, Y., He, B., Cao, Y., Li, J., Liu, M., Yan, F., Liang, X. (2010). Biodiesel production using cation-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, 101(5), 1518-1521.
- Fernandes, S. A., Cardoso, A. L., Silva, M. J. (2012). A novel kinetic study of H3PW12O40 - catalyzed oleic acid esterification with methanol via ¹H NMR spectroscopy, *Fuel Processing Technology*, 96, 98-103.
- Flores, K. P., Omega, J. L. O., Cabatingan, L. K., Go, A. W., Agapay, R. C., Ju, Y. (2019). Simultaneously carbonized and sulfonated sugarcane bagasse as solid acid catalyst for the esterification of oleic acid with methanol. *Renewable Energy*, 130, 510-523.
- Fu, J., Chen, L., Lv, P., Yang, L., Yuan, Z. (2015). Free fatty acids esterification for biodiesel production using self-synthesized macroporous cation exchange resin as solid acid catalyst. *Fuel*, 154, 1-8.
- Fu, J., Li, Z., Xing, S., Wang, Z., Miao, C., Lv, P., Yuan, Z. (2016). Cation exchange resin catalysed biodiesel production from used cooking oil (UCO): Investigation of impurities effect, *Fuel*, 181, 1058-1065.
- Gan, S., Ng, H. K., Chan, P. H., Leong, F. L., (2012). Heterogeneous free fatty acids esterification in waste cooking oil using ion-exchange resins, *Fuel Processing Technology*, 102, 67-72.
- Ganesan, S., Nadarajah, S., Shamsudin, N.N., Khairuddean, M., The, G. B. (2020). Esterification of Palm Fatty Acid Distillate Using Ammonium Ferric Sulfate-Calcium Silicate as a Heterogeneous Acid Catalyst, *Bioenergy Research*, 13, 1297–1307.
- Gaurav, A., Dumas, S., Mai, C. T. Q., Ng, F. T. T. (2019). A kinetic model for a single step biodiesel production from a high free fatty acid (FFA) biodiesel

- feedstock over a solid heteropolyacid catalyst. *Green Energy & Environment*, 4(3), 328-341.
- Gomes, G.J., Dal Pozzo, D.M., Zalazar, M.F., Costa, M.B., Arroyo, A., Bittencourt, P.R.S (2019). Oleic Acid Esterification Catalyzed by Zeolite Y-Model of the Biomass Conversion, *Topics in Catalysis*, 62, 874–883.
- Gong, S., Lu, J., Wang, H., Liu, L., Zhang, Q. (2014). Biodiesel production via esterification of oleic acid catalyzed by picolinic acid modified 12-tungstophosphoric acid. *Applied Energy*, 134, 283-289.
- Hajra, B., Sultana, N. , Pathak, A. K., Guria, C. (2015). Response surface method and genetic algorithm assisted optimal synthesis of biodiesel from high free fatty acid sal oil (*Shorea robusta*) using ion-exchange resin at high temperature. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3(4A), 2378-2392.
- 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*, 21, 101355.
- Jacobson, K., Gopinath, R., Meher, L. C., Dalai, A. K. (2008). Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, 85 (1–2), 86-91.
- Jiang, Y., Lu, J., Sun, K., Ma, L., Ding, J. (2013). Esterification of oleic acid with ethanol catalyzed by sulfonated cation exchange resin: Experimental and kinetic studies, *Energy Conversion and Management*, 76, 980-985.
- Karakoç, E. B., Ayvaz, B., Kuşakçı, A. O., Öztürk, F. (2018). Biyodizel Yakıtlar için Çok Önemli Tedarik Zinciri Ağ Tasarımı: Türkiye Örneği. *GU J Sci*, 6(4), 862-876.
- Karnjanakom, S., Kongparakul, S., Chaiya, C., Reubroycharoen, P., Guan, G., Samart, C. (2016). Biodiesel production from *Hevea brasiliensis* oil using SO₃H-MCM-41 catalyst, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 47-55.
- Kaya, T., Kutlar, O.A., Taskiran, O.O. (2018). Evaluation of the Effects of Biodiesel on Emissions and Performance by Comparing the Results of the New European Drive Cycle and Worldwide Harmonized Light Vehicles Test Cycle. *Energies*, 11(10), 2814.
- Knothe, G. (2010). Biodiesel and renewable diesel: A comparison. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(3), 364-373.

- Kombe, G., Temu, A., Rajabu, H., Mrema, G., Kansedo, J., Lee, K. (2013). Pre-Treatment of High Free Fatty Acids Oils by Chemical Re-Esterification for Biodiesel Production—A Review. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 3(4), 242-247.
- Kusdiana, D., Saka, S. (2001). Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel*, 80(5), 693-698.
- Lam, M. K., Lee, K. T., Mohamed, A. R. (2010). Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances*, 28(4), 500-518.
- Lee, A. F., Wilson, K. (2015). Recent developments in heterogeneous catalysis for the sustainable production of biodiesel. *Catalysis Today*, 242(A), 3-18.
- Lee, R. A., Lavoie, J. (2013). From first- to third-generation biofuels: Challenges of producing a commodity from a biomass of increasing complexity. *Animal Frontiers*, 3(2), 6–11.
- Li, M., Zheng, Y., Chen, Y., Zhu, X. (2014). Biodiesel production from waste cooking oil using a heterogeneous catalyst from pyrolyzed rice husk. *Bioresource Technology*, 154, 345-348.
- Liu, F., Ma, X., Li, H., Wang, Y., Cui, P., Guo, M., Yaxin, H., Lu, W., Zhou, S., Yu, M. (2020). Dilute sulfonic acid post functionalized metal organic framework as a heterogeneous acid catalyst for esterification to produce biodiesel. *Fuel*, 266, 117149.
- Liu, W., Yin, P., Liu, X., Chen, W., Chen, H., Liu, C., Qu, R., Xu, Q. (2013). Microwave assisted esterification of free fatty acid over a heterogeneous catalyst for biodiesel production, *Energy Conversion and Management*, 76,1009-1014.
- Lokman, I. M., Rashid, U., Taufiq-Yap, Y. H. (2016). Meso- and macroporous sulfonated starch solid acid catalyst for esterification of palm fatty acid distillate. *Arabian Journal of Chemistry*, 9(2), 179-189.
- Manojkumar, N., Muthukumaran, C., Sharmila, G.A (2020). Comprehensive review on the application of response surface methodology for optimization of biodiesel production using different oil sources. *Journal of King Saud University - Engineering Sciences*, 1018-3639.
- Mansir, N., Taufiq-Yap, Y. H., Rashid, U., Lokman, I. M. (2017). Investigation of heterogeneous solid acid catalyst performance on low grade feedstocks for biodiesel production: A review. *Energy Conversion and Management*, 141, 171-182.

- Marchetti, J. M., Miguel, V.U., Errazu, A. F. (2007). Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. *Fuel*, 86(5–6), 906-910.
- Marzuki, N. H. C., Mahat, N. A., Huyop, F., Buang, N. A., Wahab, R. A. (2015). Candida rugosa Lipase Immobilized onto Acid-Functionalized Multi-walled Carbon Nanotubes for Sustainable Production of Methyl Oleate. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 177, 967–984.
- Niu, S., Ning, Y., Lu, C., Han, K., Yu, H., Zhou, Y., (2018). Esterification of oleic acid to produce biodiesel catalyzed by sulfonated activated carbon from bamboo. *Energy Conversion and Management*, 163, 59-65.
- Ogbu, I.M., Ajiwe, V.I.E., Okoli, C.P. (2018). Performance Evaluation of Carbon-based Heterogeneous Acid Catalyst Derived From *Hura crepitans* Seed Pod for Esterification of High FFA Vegetable Oil., *Bioenergy Research*, 11, 772–783.
- Ogunkunle, O., Ahmed, N. A., (2019). A review of global current scenario of biodiesel adoption and combustion in vehicular diesel engines. *Energy Reports*, 5, 1560-1579.
- Özbay, N., Oktar, N., Tapan N. A. (2008). Esterification of free fatty acids in waste cooking oils (WCO): Role of ion-exchange resins, *Fuel*, 87(10–11), 1789-1798.
- Park, J., Kim, D., Lee, J. (2010). Esterification of free fatty acids using water-tolerable Amberlyst as a heterogeneous catalyst, *Bioresource Technology*, 101(1), S62-S65.
- Park, J., Wang, Z., Kim, D., Lee, J. (2010). Effects of water on the esterification of free fatty acids by acid catalysts, *Renewable Energy*, 35(3), 614-618.
- Park, Y., Lee, J. Y., Chung, S., Park, I. S., Lee, S., Kim, D., Lee, J., Lee, K. (2010). Esterification of used vegetable oils using the heterogeneous WO₃/ZrO₂ catalyst for production of biodiesel, *Bioresource Technology*, 101(1), 559-561.
- Patel, A., Brahmkhatri, V. (2013). Kinetic study of oleic acid esterification over 12-tungstophosphoric acid catalyst anchored to different mesoporous silica supports, *Fuel Processing Technology*, 113, 141-149.
- Peng-Lim, B., Ganesan, S., Maniam, G. P., Khairuddean, M., Efendi, J. (2013). A new heterogeneous acid catalyst for esterification: Optimization using response surface methodology, *Energy Conversion and Management*, 65, 392-396.
- Pourkarimi, S., Hallajisani, A., Alizadehdakhel, A., Nouralishahi, A. (2019). Biofuel production through micro- and macroalgae pyrolysis – A review of

- pyrolysis methods and process parameters. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 142, 104599.
- Pöpken, T., Götze, L., Gmehling, J. (2000). Reaction kinetics and chemical equilibrium of homogenously and heterogeneously catalyzed acetic acid esterification with methanol and methyl acetate hydrolysis, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39, 2601–2611.
- Prinsen, P., Luque, R., González-Arellano, C. (2018). Zeolite catalyzed palmitic acid esterification, *Microporous and Mesoporous Materials*, 262, 133-139.
- Rajalingam, A., Jani, S. P., Kumar, A. S., Khan, M. A. (2016). Production methods of biodiesel. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 8(3),170-173.
- Ralph Sims, E.H., Mabee, W., Saddler, J. N., Taylor, M. (2010), An overview of second generation biofuel technologies, *Bioresource Technology*, 101(6), 1570-1580.
- Rezania, S., Oryani, B., Park, J., Hashemi, B., Yadav, K. K., Kwon, E. E., Hur, J., Cho, J. (2019). Review on transesterification of non-edible sources for biodiesel production with a focus on economic aspects, fuel properties and by-product applications. *Energy Conversion and Management*, 201, 112155.
- Rustan, A.C. and Drevon, C.A. (2005). Fatty Acids: Structures and Properties. In: *Encyclopedia of Life Sciences* (9th ed.) (4661-4670), Chichester: John Wiley and Sons Ltd.
- Sani, Y. M., Daud, W. M. A. W., Aziz, A.R. A. (2014). Activity of solid acid catalysts for biodiesel production: A critical review, *Applied Catalysis A: General*, 470, 140-161.
- Sanz, M.T., Murga, R., Beltran, S., Cabezas, J.L. (2002). Autocatalyzed and Ion-Exchange-Resin-Catalyzed Esterification Kinetics of Lactic Acid with Methanol, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(3), 512-517.
- Shah, K.A., Parikh, J.K., Maheria, K.C. (2015). Use of sulfonic acid-functionalized silica as catalyst for esterification of free fatty acids (FFA) in acid oil for biodiesel production: an optimization study. *Research on Chemical Intermediate*, 41, 1035–1051.
- Sharma, Y.C., Singh, B., Upadhyay, S.N. (2008). Advancements in development and characterization of biodiesel: A review. *Fuel*, 87(12), 2355-2373.
- Shu, Q., Tang, G., Lesmana, H., Zou, L., Xiong, D. (2018). Preparation, characterization and application of a novel solid Brönsted acid catalyst SO₄²⁻/La³⁺/C for

biodiesel production via esterification of oleic acid and methanol, *Renewable Energy*, 119, 253-261.

- Silitonga, A. S., Shamsuddin, A. H., Mahlia, T. M. I., Milano, J., Kusumo, F., Siswantoro, J., Dharma, S., Sebayang, A. H., Masjuki, H. H., Ong, H. C. (2020). Biodiesel synthesis from Ceiba pentandra oil by microwave irradiation-assisted transesterification: ELM modeling and optimization, *Renewable Energy*, 146, 1278-1291.
- Singh, S. ve Patel, A. (2014). 12-Tungstophosphoric acid supported on mesoporous molecular material: synthesis, characterization and performance in biodiesel production, *Journal of Cleaner Production*, 72, 46-56.
- Soltani, S., Rashid, U., Al-Resayes, S. I., Nehdi, I. A. (2017). Recent progress in synthesis and surface functionalization of mesoporous acidic heterogeneous catalysts for esterification of free fatty acid feedstocks: A review, *Energy Conversion and Management*, 141, 183-205.
- Sunita, G., Devassy, B. M., Vinu, A., Sawant, D. P., Balasubramanian, V.V., Halligudi, S.B. (2008). Synthesis of biodiesel over zirconia-supported isopoly and heteropoly tungstate catalysts. *Catalysis Communications*, 9(5), 696-702.
- Syafiuddin, A., Chong, J. H., Yuniarto, A., Hadibarata, T. (2020). The current scenario and challenges of biodiesel production in Asian countries: A review, *Bioresource Technology Reports*, 12, 100608.
- Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., Dehghani, M., Panahi, H. K. S., Mollahosseini, A., Hosseini, M., Soufiyan, M. M. (2019). Reactor technologies for biodiesel production and processing: A review, *Progress in Energy and Combustion Science*, , 74, 239-303.
- Tan, S. X., Lim, S., Ong, H. C., Pang, Y. L. (2019). State of the art review on development of ultrasound-assisted catalytic transesterification process for biodiesel production, *Fuel*, 235, 886-907.
- Tao, M., Xue, L., Sun, Z., Wang, S., Wang, X., Shi, J. (2015). Tailoring the Synergistic Bronsted-Lewis acidic effects in Heteropolyacid catalysts: Applied in Esterification and Transesterification Reactions. *Scientific Reports*, 5, 13764.
- Tesser, R., Casale, L., Verde, D., Di Serio, M., Santacesaria, E. (2010). Kinetics and modeling of fatty acids esterification on acid exchange resins, *Chemical Engineering Journal*, 157(2-3), 539-550.
- Tesser, R., Di Serio, M., Casale, L., Carotenuto, G., Santacesaria, E. (2010). Absorption of water/methanol binary system on ion-exchange resins. *Can. J. Chem. Eng.*, 88, 1044-1053.

- Trabelsi, A.B.H., Zaafour, K., Baghdadi, W., Naoui, S., Ouerghi, A. (2018). Second generation biofuels production from waste cooking oil via pyrolysis process, *Renew Energy*, 126, 888-896.
- URL-1: <https://www.statista.com/statistics/271472/biodiesel-production-in-selected-countries/>, (Ziyaret Tarihi 10 Mayıs 2021)
- URL-2: <https://www.nrel.gov/docs/fy20osti/75776.pdf>; (Ziyaret Tarihi: 31.10.2021)
- URL-3: https://en.wikipedia.org/wiki/Ester#Esterification_of_carboxylic_acids_with_alcohols, (Ziyaret Tarihi: 07.01.2022)
- Wang, Y., Fang, Z., Zhang, F. (2019). Esterification of oleic acid to biodiesel catalyzed by a highly acidic carbonaceous catalyst. *Catalysis Today*, 319, 172-181.
- Wang, Y., Ou, S., Liu, P., Zhang, Z. (2007). Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process. *Energy Conversion and Management*, 48 (1), 184-188.
- Warabi, Y., Kusdiana, D., Saka, S. (2004). Reactivity of Triglycerides and Fatty Acids of Rapeseed Oil in Supercritical Alcohols, *Bioresource Technology*, 91, 283-287.
- Xie, W., Wan, F. (2019). Immobilization of polyoxometalate-based sulfonated ionic liquids on UiO-66-2COOH metal-organic frameworks for biodiesel production via one-pot transesterification-esterification of acidic vegetable oils. *Chemical Engineering Journal*, 365, 40-50.
- Yaakob, Z., Mohammad, M., Alherbawi, M., Alam, Z., Sopian, K. (2013). Overview of the production of biodiesel from Waste cooking oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 18, 184-193.
- Yunus, N. B. M., Roslan, N. A. B., Yee, C. S., Abidin, S. Z. (2016). Esterification of Free Fatty Acid in Used Cooking Oil Using Gelular Exchange Resin as Catalysts, *Procedia Engineering*, 148, 1274-1281.
- Zainol, M. M., Amin, N. A. S., Asmadi, M. (2015). Synthesis and characterization of carbon cryogel microspheres from lignin–furfural mixtures for biodiesel production. *Bioresource Technology*, 190, 44-50.
- Zhang, B., Gao, M., Geng, J., Cheng, Y., ferri, X., Wu, C., Wang, Q., Liu, S., Cheung, S. M. (2021). Catalytic performance and deactivation mechanism of a one-step sulfonated carbon-based solid-acid catalyst in an esterification reaction. *Renewable Energy*, 164, 824-832.

- Zhang, F., Fang, Z., Wang, Y. (2015). Biodiesel production directly from oils with high acid value by magnetic $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ catalyst and ultrasound. *Fuel*, 150, 370-377.
- Zhang, Y., Dubé, M. A., McLean, D. D., Kates, M. (2003). Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*, 89(1), 1-16.
- Zhang, Y., Wong, W., Yung, K.(2014). Biodiesel production via esterification of oleic acid catalyzed by chlorosulfonic acid modified zirconia, *Applied Energy*, 116, 191-198.



KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Baytaş E., İlgen O. (2020). Purolite CT151 Katalizörü Varlığında Oleik Asit ile Metanolün Esterifikasyonu, *14. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi (UKMK)*, Çevrimiçi (Online), 10-12 Haziran.

