

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KAPRİLİK ASİT ESTERİFİKASYONUNDA DENEY  
PARAMETRELERİ VE REAKSİYON KİNETİĞİNİN  
İNCELENMESİ**

**AHMAT ADOUM MAIMOUNA**

**KOCAELİ 2022**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KAPRİLİK ASİT ESTERİFİKASYONUNDA DENEY  
PARAMETRELERİ VE REAKSİYON KİNETİĞİNİN  
İNCELENMESİ**

**AHMAT ADOUM MAIMOUNA**

**Prof.Dr. Oğuzhan İLGEN**  
**Danışman, Kocaeli Üniv.**

.....

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

.....

**Doç.Dr. Derya ÜNLÜ**  
**Jüri Üyesi, Bursa Teknik Üniv.**

.....

**Tezin Savunulduğu Tarih: 17.01.2022**

## 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,
  - Çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel 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 ölçütlere uygun olduğunu,
  - Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
  - Tezin/Projenin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez/proje çalışması olarak sunmadığımı,
- beyan ederim.

Bu tez/proje çalışmasının 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 bildir.

.....  
(İmza)

Ahmat Adoum MAIMOUNA

## YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI

Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/projemin tamamını 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 izin alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yükseköğretim kurulu tarafından yayımlanan **“Lisanüstü 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 Sisteminde 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)

Ahmat Adoum MAIMOUNA

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Günümüzde, mevcut enerji rezervleri artan fosil yakıt talebi sebebiyle giderek azalmaktadır. Bu sıkıntının önüne geçmek için fosil yakıtların yerine geçecek alternatif yakıtlar aranmaya başlanmış ve biyoyakıtlar alternatif yakıt olarak uygun görülmüştür. Biyodizel, hayvansal veya bitkisel yağlardan elde edilen enerji türü, ekonomik olarak uygun ve çevre dostudur. Bu yüzden literatürde biyodizel üzerinde birçok araştırma yapılmıştır. Ancak heterojen asit katalizör ile yapılan çalışma oldukça azdır. Bu nedenle katı heterojen katalizör kullanarak deney gerçekleştirilmiştir.

Çok ilgi duyduğum enerji alanında çalışmama fırsat veren, hiç yorulmadan bilgilerini paylaşan değerli tez danışmanım Prof.Dr. Oğuzhan İLGEN hocama sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar deneylerim süresince beni yönlendiren, yardımını esirgemeyen değerli Dr. Emine Emel ÇAKIRCA hocama teşekkürlerimi sunarım.

Bu eğitimi çok iyi koşullarda sürdürmem için maddi imkânı ile destekleyen YTB (Yurtdışı Türkler ve Akraba Topluluklar Başkanlığı)' ye teşekkür ederim.

Doğduğumdan beri her türlü maddi ve manevi yanımda olan, geleceğimi düşünen, ilgisini eksik etmeyen, sevgisini her zaman gösteren aileme çok sevgi ve saygılarımı iletirim.

Haziran – 2022

Ahmat Adoum MAIMOUNA

## 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. Yenilebilir Enerji.....	3
2.2. Biyoyakıtlar ve Sınıflandırılması.....	6
2.3. Biyodizel.....	7
2.3.1. Biyodizel özellikleri.....	10
2.3.2. Biyodizelin üretimi.....	15
2.4. Transesterifikasyon Metodu.....	18
2.5. Yağların Genel Yapısı ve Özellikleri.....	19
2.6. Esterifikasyon.....	21
2.7. Katalizörler.....	24
2.8. Literatür Çalışması.....	25
3. DENESEL ÇALIŞMA.....	35
3.1. Malzeme ve Metot.....	35
3.2. Kullanılan Veriler.....	39
3.3. Hesaplamalar.....	41
4. BULGU VE TARTIŞMALAR.....	46
4.1. Zaman Değişimi.....	46
4.2. Sıcaklık Değişimi.....	46
4.3. Alkol/yağ Asidi Oranının Değişimi.....	47
4.4. Katalizör Miktarının Değişimi.....	48
4.5. Yağ Asidin Değişimi.....	49
4.6. Alkol Yapısının Etkisi.....	50
4.6. Yeniden Kullanım.....	51
5. REAKSİYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ.....	54
6. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	59
KAYNAKLAR.....	60
KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER.....	64
ÖZGEÇMİŞ.....	65

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Birincil enerji arzının yenilenebilir payı.....	4
Şekil 2.2.	2020'de dünya çapında biyoyakıt üretimine dayalı lider ülkeler.....	8
Şekil 2.3.	Avrupa Birliği'nde biyodizel üretiminde yıllık artış.....	9
Şekil 2.4.	Transesterifikasyon genel tepkimesi.....	19
Şekil 2.5.	Esterifikasyon mekanizması.....	22
Şekil 3.1.	Purolite CT269DR.....	36
Şekil 3.2.	Titre edilen numuneler.....	38
Şekil 3.3.	FTIR spektrometer.....	38
Şekil 3.4.	Deney düzeneği.....	39
Şekil 4.1.	Zamana karşı kaprilik asit dönüşüm değerleri.....	46
Şekil 4.2.	Sıcaklığın etkisi.....	47
Şekil 4.3.	Alkol/yağ asidi mol oranına karşı dönüşüm değerleri.....	48
Şekil 4.4.	Katalizör miktarına karşı dönüşüm değerleri.....	49
Şekil 4.5.	Farklı yağ asidi çeşidinin etkisi.....	50
Şekil 4.6.	Alkol değişiminin etkisi.....	51
Şekil 4.7.	Yeniden kullanım değerleri.....	52
Şekil 4.9.	Kullanılmamış katalizörün spektrumları.....	52
Şekil 4.10.	Üçüncü kullanımda purolite CT269DR spektrumları.....	53
Şekil 5.1.	Zamana karşı $-\ln(1-X)$ profili.....	55
Şekil 5.2.	Eley-Rideal mekanizması.....	56
Şekil 5.3.	Langmuir Hinshelwood mekanizması.....	58

## TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1.	Yenilebilir enerji çeşitleri ve kaynakları.....	3
Tablo 2.2.	Yıllara göre Yenilenebilir kaynakların küresel birincil Enerji arzına katkısı.....	6
Tablo 2.3.	Biyoyakıtlar ve yöntemler.....	7
Tablo 2.4.	Biyodizelin avantaj ve dezavantajları.....	9
Tablo 2.5.	Farklı bölgelerde kullanılan hammaddeler.....	10
Tablo 2.6.	Dünya çapında biyodizel standartları.....	11
Tablo 2.7.	Avrupa birliğin biyodizel EN 14213.....	11
Tablo 2.8.	Türkiye standartları.....	13
Tablo 2.9.	Biyodizel ve konvansiyonel dizel özelliklerin karşılaştırılması.....	15
Tablo 2.10.	Kullanılan yağ ve kaynakları.....	15
Tablo 2.11.	Yağ bitkileri.....	16
Tablo 2.12.	Biyodizel üretimi için kullanılan hammeddedeki yağ içerikleri.....	17
Tablo 2.13.	Bitkisel yağdaki yağ asitleri.....	20
Tablo 2.14.	Tatlandırıcı ajan olarak kullanılan esterler.....	23
Tablo 2.15.	Esterlerin fiziksel özellikler.....	24
Tablo 2.16.	Katalizörlerin sınıflandırılması.....	25
Tablo 2.17.	Literatür çalışması.....	33
Tablo 3.1.	Kimyasalların özellikleri.....	35
Tablo 3.2.	Kaprilik asidin özellikleri.....	36
Tablo 3.3.	Zaman değişimi için sarfiyat değerleri.....	42
Tablo 3.4.	Alkol/yağ asidi oranının değişimi için sarfiyat değerleri.....	43
Tablo 3.5.	Katalizör miktarı değişimi için sarfiyat değerleri.....	43
Tablo 3.6.	Yağ asidi yapısının değişimi için sarfiyat değerleri.....	44
Tablo 3.7.	Alkol yapısının değişimi için sarfiyat değerleri.....	44
Tablo 3.8.	Yeniden kullanım için sarfiyat değerleri.....	45
Tablo 3.9.	Sıcaklık değişimi için sarfiyat değerleri.....	45

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

CKOH	:Potasyum oksidin konsantrasyonu, (mol)
CMK	:Metil kaprilatin konsantrasyonu, (mol)
C	:Suyun konsantrasyonu, (mol)
CKA	:Kaprilik asitin konsantrasyonu, (mol)
CM	:Metanolun konsantrasyonu, (mol)
Kf	:İleri reaksiyon hız sabiti
Kr	:Geri reaksiyon hız sabiti
M	:Numunenin kütlesi, (g)
MW <sub>SYA</sub>	:Yağ asidin molekül ağırlığı, (g/mol)
r <sub>KA</sub>	:Kaprilik asitin reaksiyon hızı
V <sub>KOH</sub>	:Potasyum oksidin hacmi, (l)

### Kısaltmalar

AB	:Avrupa Birliği
ABD	:Amerika Birleşik Devletleri
ASTM	:American Society for Testing Materials (Amerikan Test ve Malzeme Kurumu)
ANP 42	:Brezilya biodizel standardı
ASTM D6751	:Amerikan Biyodizel Standardı
C	:Karbon
CH	:Conventional heater (Konvasiyonel ısıtıcı)
CHP	:Coupled heat-power (Birleşik ısı ve güç)
DIN	:Almanya Biyodizel Standardı
EN 14213	:Avrupa Birliği Biyodizel Standardı
H	:Hidrojen
H <sub>2</sub>	:Dihidrojen
IS 15607	:India standart (Hindistan standardı)
ISO	:International organization for standartization( Uluslararası İstandartlar teşkilatı)
JASO M360	:Japon Otomotiv Standartları Organizasyonu
KA	:Kaprilik asit
M	:Metanol
MK	:Metil kaprilat
W	:Su
MIECC	:Mikrodalga ışınım-enzim birleşim katalizörü
O	: Oksijen
SANS 1935	:Güney afrika standartlar bürosu
SYA	:Serbest yağ asidi
S	:Boş yüzey
TGA	:Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)
XRD	:X-Ray Diffraction (X-Işını Difraktometresi)

# KAPRİLİK ASİT ESTERİFİKASYONUNDA DENEY PARAMETRELERİ VE REAKSİYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

## ÖZET

Alternatif biyoyakıtlardan biri olan biyodizel, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen yağ asitlerinin kısa zincirli alkoller ile katalizör varlığında gerçekleşen reaksiyonundan elde edilen monoalkil esterlerin karışımı olarak tanımlanmaktadır. Karboksilik asitlerin alkoller ile esterifikasyon reaksiyonu kozmetik, boya, ilaç, tarım ve tekstil gibi birçok endüstriyel alanda kullanılmakta olup, biyoyakıt sentezinde de kullanılan önemli ve temel reaksiyonlardan biridir. Bu çalışmanın amacı, kaprilik asidin metanol ile esterifikasyonunu heterojen asidik bir katalizör varlığında gerçekleştirmek ve esterifikasyon reaksiyonuna reaksiyon parametrelerinin etkisini incelemektir. Karboksilik asitlerden oktanoik asit olarak da bilinen kaprilik asit, hurma çekirdeği ve hindistancevizi yağında bulunan doymuş bir yağ asididir. Bu çalışmada, yağ asidi kaynağı olarak kaprilik asit kullanılmış olup, heterojen asidik katalizör olarak da ticari Purolite CT269DR kullanılmıştır. Kaprilik asidin kısa zincirli bir alkol olan metanol ile esterifikasyonunda 67°C reaksiyon sıcaklığı ve 6 saat reaksiyon süresi olarak sabit tutulmuştur. Alkol/kaprilik asit molar oranı, reaksiyon süresi, sıcaklık ve katalizör miktarı gibi parametrelerinin değişiminin reaksiyona dönüşümüne etkisi ve reaksiyon kinetiği incelenmiştir. En yüksek dönüşüm %25 katalizör miktarı ve metanol/kaprilik asit molar oranı 9/1 ile %95 olarak elde edilmiştir. Yağ asidi veya alkol değişimi yapıldığında, hidrokarbon zinciri uzunluğu artmasıyla dönüşüm azalmıştır. Katalizörün dört ardışık kullanımından sonra kaprilik asidin dönüşümü belirgin bir düşüş göstermemiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Biyodizel, Esterifikasyon, Kaprilik asit, Purolite CT269DR.

# INVESTIGATION OF EXPERIMENTAL PARAMETERS AND REACTION KINETICS IN CAPRYLIC ACID ESTERIFICATION

## ABSTRACT

Biodiesel, one of the alternative biofuels, is defined as a mixture of monoalkyl esters obtained from the reaction of fatty acids obtained from renewable resources with short-chain alcohols in the presence of a catalyst. The esterification reaction of carboxylic acids with alcohols is used in many industrial areas such as cosmetics, paints, pharmaceuticals, agriculture and textiles, and is one of the important and basic reactions used in biofuel synthesis. The aim of this study is to perform the esterification of caprylic acid with methanol in the presence of a heterogeneous acidic catalyst and to examine the effect of reaction parameters on the esterification reaction. Caprylic acid, also known as octanoic acid from the carboxylic acids, is a saturated fatty acid found in palm kernel and coconut oil. In this study, caprylic acid was used as a fatty acid source and commercial Purolite CT269DR was used as heterogeneous acidic catalyst. In the esterification of caprylic acid with methanol (a short-chain alcohol), the reaction temperature was kept constant at 67°C and the reaction time of 6 hours. The effect of the change of parameters such as alcohol/caprylic acid molar ratio, reaction time, temperature and amount of catalyst on the reaction conversion and reaction kinetics were investigated. The highest conversion was obtained 95% with 25% catalyst amount and 9/1 methanol/caprylic acid molar ratio. When the fatty acid or alcohol was exchanged, the conversion decreased with increasing hydrocarbon chain length. The conversion of kaprilic acid wasnt markedly reduced after four consecutive uses of the catalyst.

**Keywords:** Biodiesel, Esterification, Kaprilic acid, Purolite CT269DR.

## 1. GİRİŞ

Bugün enerji krizi, karşı karşıya olduğumuz küresel sorunlardan biri olmuştur. Yakıtlar, yakılarak önemli miktarda enerji üretmek mümkün olduğu için önemlidir. Başlıca enerji kaynakları petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtlardan gelmektedir. Fosil yakıt, dünyanın enerji ihtiyacının %80'ine karşılamaktadır. Çoğu endüstri, üretim için dizel makineler kullanır. Giderek artan makinalaşma, enerji ihtiyacının artmasına yol açmıştır. Ayrıca fosil yakıtların yanması sonucu ortaya çıkan emisyonlar da hava kirliliğine ve küresel ısınmaya sebep olmaktadır. Ayrıca çoğu ülke, küresel ısınma sorunlarında giderek daha fazla uluslararası baskıyla karşılaşılıyor. Bu nedenle, yenilenebilir ve temiz alternatif yakıtlar, mevcut ve gelecekteki kullanım için artan bir ilgi görmüşlerdir (URL-5; Daming ve diğ., 2012).

Alternatif yakıtlardan olan biyoyakıt, azalan petrol rezervleri ve petrol yakıtlı araçlardan çıkan egzoz gazlarının çevresel etkileri nedeniyle giderek daha önem kazanmıştır. Bir dizi çalışma, trigliseritlerin alternatif yakıtlar olarak umut olduğunu göstermiştir. Bununla birlikte, bitkisel yağların ve yağ karışımlarının doğrudan kullanımının, dizel motorlar için genellikle mümkün olmadığı düşünülmektedir. Bunun sebeplerinden biyoyağlar yüksek viskoziteleri, düşük termal ve kimyasal stabiliteleri ve diğer yakıtlarda homojen olmamaları, depolama ve yanma sırasında oksidasyon ve polimerizasyona bağlı sakız oluşumu, karbon tortuları ve kayganlaştırıcı yağı kalınlaşmasıdır. Hidrokarbon bazlı yakıtların özelliklerine ve performansına yaklaşan bitkisel yağ türevleri geliştirmek için birçok araştırma yapılmıştır. Bitkisel ve atık yağların kalitesini arttırmak ve araçlarda yakıt olarak kullanabilmek için birçok proses geliştirilmiştir. Bunlar piroliz, mikro-emülsifikasyon ve transesterifikasyon ve esterifikasyondur (URL-5; Hideki ve diğ., 2001).

Alkoliz olarak da ad verilen transesterifikasyon, alkolün bir esterden başka bir alkol tarafından yer değiştirmesi işlemidir. Uygun alkoller arasında metanol, etanol, propanol, bütanol ve amil alkol bulunur. Metanol ve etanol, düşük maliyeti ve fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı en sık kullanılmaktadır. Bu proses, trigliseritlerin viskozitesini azaltmak ve böylece araçlarda yenilenebilir yakıt olarak kullanmak ve yenilenebilir yakıtların fiziksel özelliklerini geliştirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu nedenle, biyoyakıt olarak bilinen yağ asidi metil esterleri dizel motorlar için alternatif bir

doğal yakıt olarak sunabilmektedir. Çeşitli bitkisel yağlardan üretilen biyoyakıtların viskoziteleri normal yakıtına benzerdir. Hacimsel ısıtma değerleri biraz daha düşüktür ama setan sayıları ve parlama noktaları yüksektir. Biyoyakıtın özellikleri genel olarak yakıt özelliklerine benzer olduğundan, biyoyakıt ihtiyaç halinde yakıtın yerini almak için güçlü bir adaydır (Zafer ve diğ., 2016; Hideki ve diğ., 2001).

Karboksilik asitlerin alkoller ile esterifikasyon reaksiyonu kozmetik, boya, ilaç, tarım ve tekstil gibi birçok endüstriyel alanda kullanılmakta olup, biyoyakıt sentezinde de kullanılan önemli ve temel reaksiyonlardan biridir (URL-11). Organik esterlerin eldesi ile sonuçlanan esterifikasyon reaksiyonu, genel olarak homojen asit katalizörler varlığında gerçekleşmektedir (URL-12). Ancak homojen asit katalizörlerin kullanımı toksisite, aşındırıcı etkisi, kirlilik gibi bazı güvenlik, ekonomik ve çevresel sorunları da beraberinde getirmektedir. Bu sebeple heterojen asit katalizörlerin kullanımı daha kararlı, ekonomik ve çevresel etkileri çok düşük olan proseslerin geliştirilmesine olanak sağlamaktadır. Karboksilik asitlerden oktanoik asit olarak da bilinen kaprilik asit, hurma çekirdeği ve hindistancevizi yağında bulunan doymuş bir yağ asididir. Orta zincir uzunluğuna sahip kaprilik asit ile yapılmış katalitik esterifikasyon reaksiyonu literatürde oldukça az çalışılmıştır

Bu çalışmada amaçlanan, kaprilik asidin metanol ile esterifikasyonunun purolite CT269DR heterojen asidik bir katalizör varlığında reaksiyon parametreleri ve reaksiyon kinetiğinin incelenmesidir.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Yenilebilir Enerji

Yıllar önce meydana gelen birinci petrol krizinin ardından enerjinin önemi tüm dünyada artmıştır. Bu krizden sonra enerji ithal eden ülkeler enerji kaynaklarını çeşitlendirme ve alternatif enerji kaynakları kullanma şeklini kontrol edmeye önemli adımlar atmıştır. Yenilenebilir enerji doğal kaynaklardan elde edilebilen ve kendini sürekli yenileyebilen bir enerji kaynağı olarak ifade edilmektedir. Biyokütle, jeotermal, okyanus, hidroelektrik, güneş ve rüzgâr enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynakları, dünyaya enerji sağlamak için büyük bir potansiyele sahiptir. Yenilenebilir enerji, mevcut dünya enerji talebinin potansiyel olarak 10 ile 100 katını karşılamak için yeterlidir. 1990'dan bugüne kadar dünya genelinde yenilenebilir kaynaklardan sağlanan enerji yılda ortalama yaklaşık %2 oranında artmış, ancak son zamanlarda bu oran yıllık yaklaşık %5'e çıkmıştır. Yenilenebilir enerjinin çoğu, geleneksel biyokütle ve daha büyük ölçekli hidroelektrik kullanımından gelmektedir (Erdal ve diğ., 2017; URL-13).

Yenilenebilir enerjinin en önemli özelliği doğal bir şekilde kendisini yenileyebilmesi ve yok olmamasıdır. Büyük bir potansiyele sahip olmasına rağmen, dünya genelinde tüketilen enerji çeşitlerine göre ilk olarak petrol ardından sırasıyla kömür ve doğalgaz gelmekte ve toplam birincil enerji tüketimi içerisinde kısmı ise sadece %9,5 yer almaktadır. Küresel ölçekte tüketilen toplam yenilenebilir enerjinin içerisinde %9'u geleneksel biyokütle kaynaklarından, %10,3'ü ise modern yenilenebilir enerji kaynaklarından karşılanmaktadır. Yenilebilir enerji kaynakları Tablo 2.1'de verilmiştir (Erdal ve diğ., 2017).

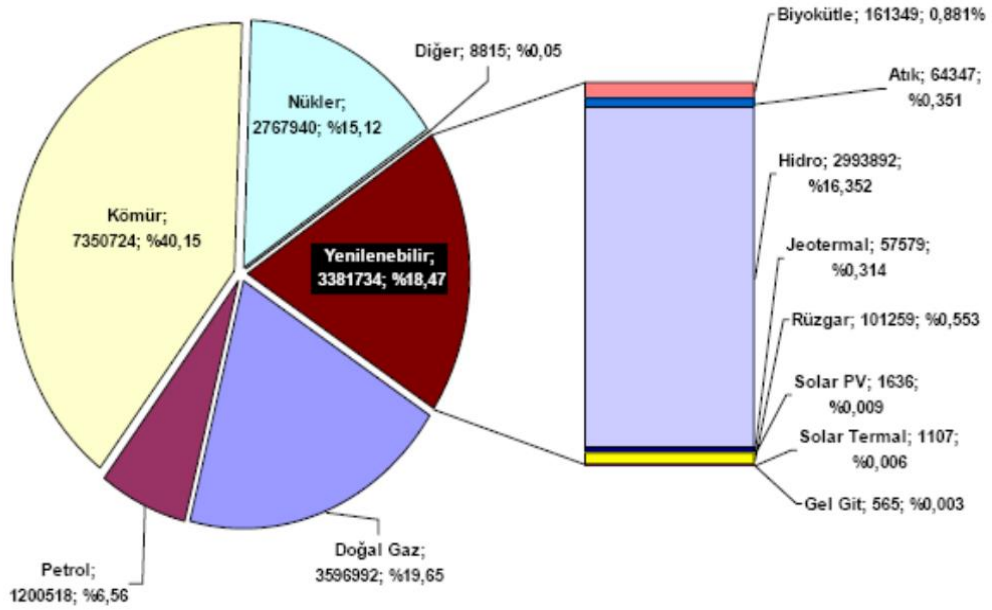
Çoğu yenilenebilir enerji kaynakları elektriğe dönüştürülebilirken, bazıları doğrudan katı, sıvı veya gaz yakıtın yanında ısı üretmek için kullanılabilir (URL-13).

2009 yılında, geleneksel biyokütle kullanımı da dahil olmak üzere yenilenebilir enerji, enerji üretimine yaklaşık %17 katkıda bulunmuştur. Kırsal alanlarda, özellikle gazın yemek pişirme, öğütme, kurutma ve elektrik üretimi için küçük ölçekli termal biyokütle gazlaştırması da uygulanmaktadır. Dünya çapında yaklaşık 25 milyon ev, özellikle Çin'de ve Hindistan, biyogazdan aydınlatma ve yemek pişirmek için enerji kullanmaktadır.

Tablo 2.1. Yenilebilir enerji çeşitleri ve kaynakları (Erdal ve diğ., 2017)

Enerji çeşitleri	Kaynakları
Güneş enerjisi	Güneş
Rüzgâr enerjisi	Rüzgâr
Jeotermal enerjisi	Yer altı suları
Hidrolik enerji	Nehir ve akarsular
Biyokütle enerjisi	Biyolojik atıklar
Dalga enerjisi	Okyanus ve Denizler
Hidrojen enerjisi	Su ve hidroksikler

Yenilebilir enerji kaynakların arzı Şekil 2.1’de görüldüğü gibi 1998 ile 2009 yılların kapsamında büyük bir artış göstermiştir.



Şekil 2.1. Birincil enerji arzının yenilenebilir payı (URL-5)

Yenilebilir enerji kaynakların arzı Şekil 2.1’de görüldüğü gibi 1998 ile 2009 yılların kapsamında büyük bir artış göstermiştir.

Tablo 2.2. Yıllara göre Yenilenebilir kaynakların küresel birincil enerji arzına katkısı (URL-13)

Sınıf	1998	2005	2009
Geleneksel biyokütle	38EJ	37EJ	39EJ
Büyükölçekli hidroelektrik	26EJ	24EJ	30EJ
<b>Yeni yenilenebilir</b>			
Modern biyokütle	7.0 EJ	9.0 EJ	12.1 EJ
Jeotermal enerji	0.6 EJ	1.9 EJ	1.2 EJ
Rüzgâr enerjisi	0.2 EJ	0.9 EJ	3.7 EJ
Küçükölçekli hidroelektrik	0.05 EJ	0.2 EJ	0.55 EJ
Düşük sıcaklı Güneş enerjisi	0.005 EJ	0.2 EJ	0.33 EJ
Güneş enerjisi	0.01 EJ	0.03 EJ	0.02 EJ
Kons. Güneş Enerjisi	0.006 EJ	0.02 EJ	0.005 EJ
Okyanus enerjisi	9 EJ	13 EJ	20 EJ
<b>Toplam</b>	<b>73EJ</b>	<b>74EJ</b>	<b>89EJ</b>

1998 ile 2009 yılları arasında farklı enerji kaynakların dünya enerji arzına göstermiş olduğu katkıyı Tablo 2.2’de göstermiştir. 2009 yılında bu arz 73 EJ (ekzajoule)’den 89 EJ’ e çıkmıştır.

## 2.2. Biyoyakıtlar ve Sınıflandırılması

Biyoyakıtlar, bitkisel ve hayvansal kaynaklardan üretilen yakıt, biyokütle enerjisi olarak bilinen yakıt türüdür. Karbonhidrat bileşikler bu enerjinin ana bileşenleridir. Bu enerji ABD de hidroelektrik yakıt üretiminden sonra ikinci sırada yer almaktadır. Biyoyakıtlar içinde bulunan en önemli yakıtlar biyogaz, biyoetanol ve biyodizeldir.

Biyoyakıtlar, katı biyoyakıt, gaz biyoyakıt ve sıvı biyoyakıt olmak üzere üç ana gruba ayrılır. Sıvı biyoyakıtların içerisinde biyoetanol, biyodizel, biyometanol ve biyoyağ yer almaktadır. Biyoyakıtların üretimi için çeşitli prosesler kullanılmaktadır. En yaygın prosesler Tablo 1.3' te verilmiştir (URL-2).

Tablo 2.3. Biyoyakıtlar ve yöntemler (URL-5)

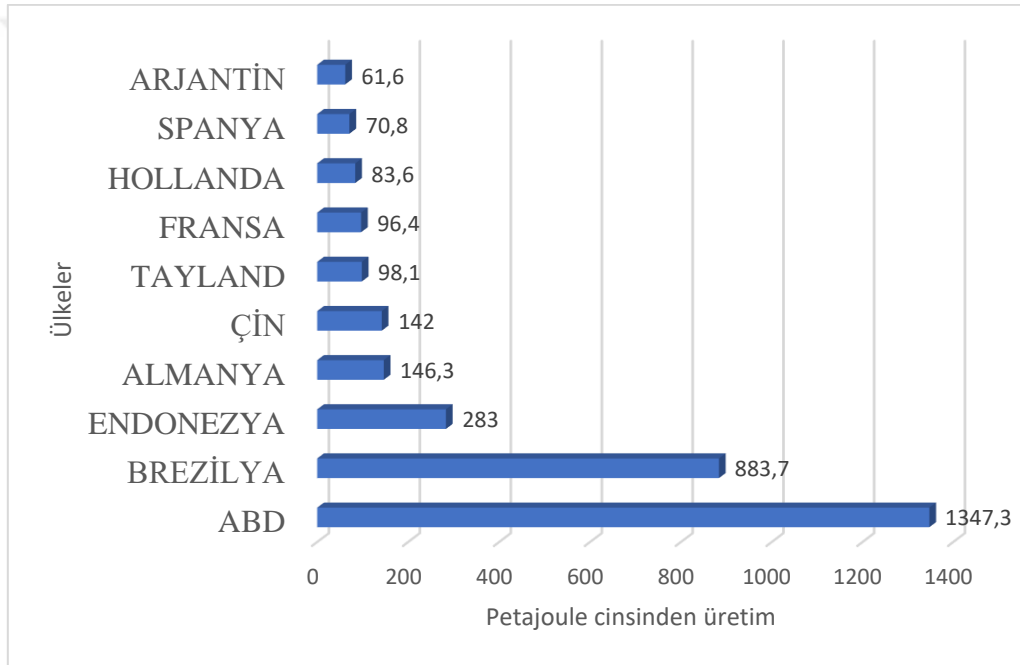
Yakıt	Yöntem
Biyogaz	Biyometanlaşma
Hidrojen	Biyofotoliz
Biyoetanol	Fermentasyon
Pirolitik sıvı	Piroliz
Gaz	Gazlaştırma
Biyokömür	Karbonizasyon
Biyodizel	Esterifikasyon

## 2.3. Biyodizel

Biyodizel, bir alkol ve bitkisel veya hayvansal yağlardan kimyasal işlemlerle elde edilen ve dizel araçlarda tek başına veya dizel yakıt ile karıştırılarak kullanılabilen sıvı biyoyakıttır. Aynı zaman biyodizel, dizel motorlarda kullanılmak üzere yenilenebilir kaynaklardan elde edilen yağ asitlerinden elde edilen uzun zincirli monoalkil esterlerin

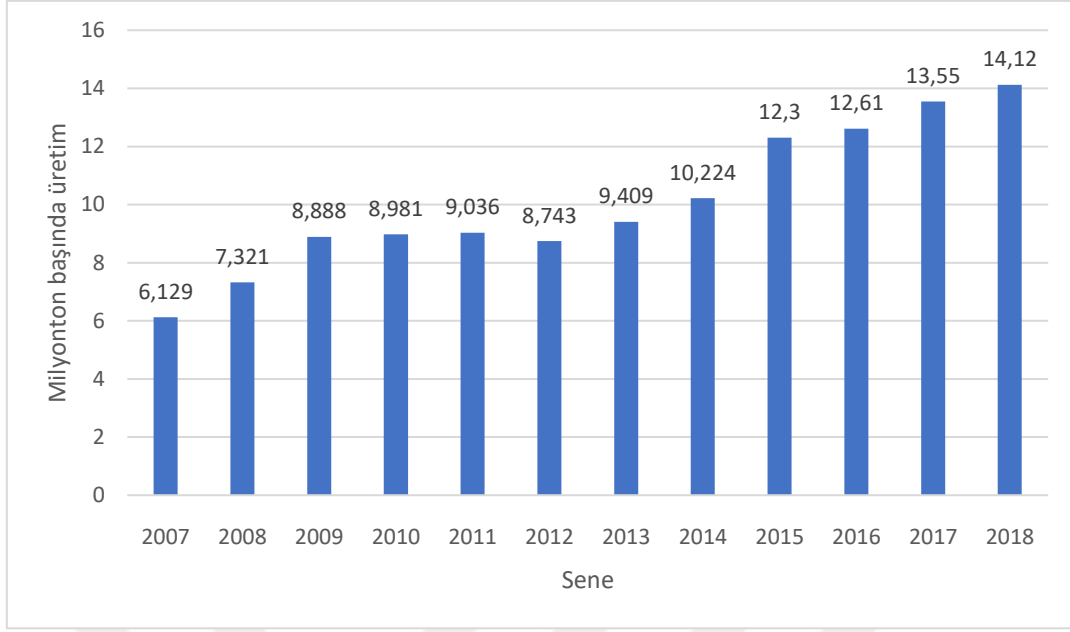
bir karışımı olarak tanımlanmaktadır. Dizel yakıtlı karışımlar Bx olarak belirtilir: burada x karışımdaki biyodizel yüzdesini ifade etmektedir (Romano ve diğ., 2011).

Küresel olarak ana biyodizel uygulamaları ulaşım yakıtı ve elektrik üretimindedir. Dünya talebindeki toplam payları %95'tir. Avrupa en büyük biyodizel tüketen bölge olup, küresel talepteki payı yaklaşık %40'tır. Ardından Asya Pasifik ve Latin Amerika gelmektedir. Avrupa aynı zamanda ana biyodizel üreten bölge olup, Asya-Pasifik ve Latin Amerika ikinci ve üçüncü sıradadır. Küresel biyodizel üretiminin 2023-2025'te 2019 seviyesinden %30 daha yüksek olması beklenmektedir (URL-10; Gisela ve diğ., 2011).



Şekil 2.2. 2020'de dünya çapında biyoyakıt üretimine dayalı lider ülkeler (URL-10)

Biyoyakıt üretiminde lider ülkeler Şekil 2.2'de sıralanmıştır. Şekil 2.2'ye göre Amerika Birleşik Devletleri, 2020'de yüksek üretimiyle dünyanın birinci biyoyakıt üreticisi olmuştur. Brezilya ve Endonezya, sırasıyla yaklaşık 884 ve 283 petajoule ile ikinci ve üçüncü sırada yer almaktadır. Almanya'nın biyoyakıt üretimi ise 146 petajoule ulaşmış olup biyoyakıt üretiminde Avrupa'nın lider üreticisi konumundadır.



Şekil 2.3. Avrupa Birliği'nde biyodizel üretiminde yıllık artış (Mustafa ve diğ., 2021)

Avrupa ülkelerinde biyodizel üretiminin yıllık artışı Şekil 2.3'te gösterilmiştir. Şekil 2.3'e göre 2007' den 2018' e kadar sürekli artış (yaklaşık %4 artış) göstermiştir. Biyodizel doğal kaynaklardan elde edildiğinden daha fazla avantajlara sahiptir. Bu avantajlar Tablo 2.4' te verilmiştir.

Tablo 2.4. Biyodizelin avantaj ve dezavantajları (Romano ve diğ., 2011; Zafer ve diğ., 2016; Daming ve diğ., 2012)

Faydaları	Zararları
<p>Bitkisel ya da hayvansal yağlardan elde edilmesi.</p> <p>Az zehirlidir.</p> <p>Kükürt dioksit yayması yok</p> <p>Karbon monoksit, polisiklik aromatik hidrokarbonlar gibi kirletici maddelerin emisyonu düşüktür</p> <p>Sağlık riski düşüktür</p> <p>Ham maddeler kolay temin edilebilir</p> <p>Dizel yakıtla her oran da karıştırılabilir</p>	<p>Donma noktası yüksektir</p> <p>Dizel yakıttan daha çok NOx emisyonu sahiptir</p> <p>Düşük klorifik değeri sebebiyle</p> <p>Yakıt tüketimi yüksektir</p> <p>Depolama sorunlar mevcuttur</p>

### 2.3.1. Biyodizelin özellikleri

Biyodizel için kalite standartları, araçların sürekli gelişimi ve biyodizel üretimi için kullanılan hammaddelerin uygunluğunun yeniden değerlendirilmesi sebebiyle sürekli olarak güncellenmektedir. Piyasadaki biyodizel kalitesini düzenleyen mevcut standartlar çeşitli faktörlere dayanmaktadır. Bu faktör arasında, mevcut dizel yakıt standartlarının özellikleri, araçları yöneten emisyon düzenlemeleri, üretildiği veya kullanıldığı bölgenin iklim değişiklikleri ve biyodizelin kullanım amacı ve motivasyonu yer almaktadır. Avrupa'da dizel yakıt kullanımı oldukça fazladır, Amerika Birleşik Devletleri ve Brezilya'da ise dizel araçlar özellikle kamyonlarda kullanılmaktadır (Gisela ve diğ., 2011).

Tablo 2.5. Farklı bölgelerde kullanılan hammaddeler (Gisela ve diğ., 2011)

Bölge	Kullanılan hammaddeler
Avrupa	Kolza ve ayçiçeği yağı
ABD ve Kanada	Soya fasulyesi yağı ve atık bitkisel yağ
Güney Amerika	Soya fasulyesi yağı
Asia	Hurma, jatropha ve hindistancevizi yağı
Avustralya	Hurma yağı ve soya fasulyesi yağı

Bu nedenle, bölgesel standartlar arasında bazı önemli farklılıklar vardır ama biyodizelin evrensel bir kalite spesifikasyonu mevcuttur. Tablo 2.5'te bölgelere göre biyodizel hammaddeleri sıralanmıştır. Dünya çapında biyodizel standartları ülkeden ülkeye farklılık gösterir. Tablo 2.6'de farklı ülkelerin biyodizel standartları gösterilmiştir.

Tablo 2.6. Dünya çapında biyodizel standartları (Gisela ve diğ., 2011)

Bölge	Özellik
Avrupa Birliği	EN14213
ABD	ASTM D 6751
Avustralya	
Brazilya	ANP 42
Hindistan	IS 15607
Japonya	JASO M360
Güney Afrika	SANS 1935

Örnek olarak Avrupa birliği ve Türkiye'nin biyodizel standartları verilmiştir. Avrupa birliğine üye olan ülkeler kullandığı biyodizel standardı Tablo 1.8'de verilmiştir.

Tablo 2.7. Avrupa birliği EN 14213 standardı (Gerhard, 2006)

Özellik	Metod	Aralık(min-max)	Birim
Ester içeriği	EN 14103	96.5 -	% (m/m)
15°C de yoğunluk	EN ISO3675, EN ISO 12185	860 - 900	Kg/m <sup>3</sup>
40°C de viskozite	EN ISO 3104, ISO 3105	3.5 - 5.0	mm <sup>2</sup> /s
Parlama noktası	EN ISO 3679	120 -	°C
Kükürt içeriği	EN ISO 20846, EN ISO 20884	10.0	mg/kg
Karbon kalıntısı	EN ISO 10370	0.30	% (m/m)

Tablo 2.7. (Devam) Avrupa birliği EN 14213 standardı (Gerhard, 2006)

Kül içeriği	ISO 3987	0.02	% (m/m)
Su içeriği	EN ISO 12937	500	mg/kg
Toplam kirlilik	EN 12662	24	mg/kg
Oksidatif stabilite	EN 14112	4.0 -	Saat
Asit değeri	EN 14104	0.50	mg KOH/g
İyot değeri	EN 14111	130	g 1/100 g
Doymamış metil esterler		1	% (m/m)
Monogliseric içeriği	EN 14105	0.80	% (m/m)
Digliseric içeriği	EN 14105	0.20	% (m/m)
Trigliseric içeriği	EN 14105	0.20	% (m/m)
Serbest gliserin	EN 14105, EN 14106	0.02	% (m/m)
Soğuk filtre tıkanma noktası	EN 116	-	°C
Akma noktas	İSO 3016	0	°C
Net kalorifik değer	DIN 51900, -1, -2, -3	35 -	Mj/kg

Türkiyede 1980’li yıllarda serbest piyasa ekonomisine geçişle birlikte, diğer gelişmekte olan ÷lkelerde olduğu gibi dñnyadaki sermaye kuruluşları, kuruluşların istekleri doğrultusunda politikalar izlenmiştir. Bunun doğal sonucunda ulusal ve kamusal bir enerji politikası yerine, doğal kaynakların etkin verimli ve yeterli bir şekilde kullanılmadığı enerji sektöründe özelleştirme ve ticarileştirme uygulamalar öne çıkmıştır.

Türkiyedeki biyodizel standartları, Avrupa Birliği standartları temel alınarak hazırlanmış ve Tablo 2.8’de gösterilmiştir (Gökçen ve diğ., 2009).

Tablo 2.8. Türkiye standartları (Gökçen ve diğ., 2009)

Özellik	Değer	Birim
Yoğunluk	086-0.9	15°C g/m <sup>3</sup>
Viskozite	3.5-5	40°C mm <sup>2</sup> /s
Parlama noktası	101’den büyük	°C
Kükürt	0.01 den küçük	%m/m
Su	500’den küçük	Mg/kg
Setan sayısı	51’den büyük	
Ester içeriği	96.5’ten büyük	%kütle
Monogliserit	0.8’den küçük	%kütle
Digliserit	0.2’den küçük	%kütle
Trigliserit	0.4 ten küçük	%kütle
Toplam gliserol	0.25 ten küçük	%kütle
Alkali metaller	5 ten küçük	Mg/kg
Fosfor	10’den küçük	Mg/kg

Biyodizelin özellikleri birçok kritere göre sınıflandırılmaktadır. Ateşleme kaliteleri, çalıştırma kolaylığı, yakıt-hava karışımının oluşumu ve yanması, egzoz gazı oluşumu ve kalitesi, biyodizel kalite standartları, akma noktası, soğuk filtre tıkanma noktası, parlama noktası, indüksiyon süresi, mikrobiyal kontaminasyon, parlama noktası, indüksiyon süresi, mikrobiyal kontaminasyon gibi özellikler başta yer almaktadır. Biyodizelin

elementel bileşimi, elde edilen ürüne bağlı olarak değişir. Biyodizel ve dizel yakıt bileşimi arasındaki en önemli fark, oksijen içeriği ve biyodizelin özünde kükürt olmamasıdır. Yüzlerce saf maddelerden oluşan petrol kökenli yakıtların tersine, biyodizel sadece bazı yağ asidi etil ve metil esterlerinden oluşmaktadır, sayıları biyodizel üretiminde kullanılan hammaddeye bağlıdır. Biyodizelin bileşimindeki yağ asidi esterleri karbon, hidrojen ve oksijen atomlarından oluşur. Herhangi bir hammaddeden üretilen biyodizelin fizikokimyasal özellikleri, içerdiği esterlerin özellikleri ile bilirlenmektedir. Sıvı yakıtların viskozitesi, moleküller arası çekim kuvvetleri nedeniyle oluşan değişikliğe karşı gösteren direnme özelliğidir. Biyodizelin en önemli özelliklerinden biri viskozitedir. Çok yüksek viskoziteye sahip biyodizel, yanma odası tortularının, yakıt pompalama enerjisinin ve daha yüksek mekanik efor pompa ve enjektör elemanlarının aşınmasının artmasına sahip olmaktadır. Viskozite, sıcaklık azaldıkça arttığından dolayı, Çok yüksek viskozite düşük sıcaklıklarda çalışma sorunlarına sebep olmaktadır. Elektronegatif oksijenin varlığı sebebi ile biyodizel kovansiyonel dizel yakıttan daha polardır, bu yüzden, biyodizelin viskozitesi dizel yakıtından daha yüksektir. Yakıt yoğunluğu, basınç altında ölçülen birim hacmin kütesidir. Setan sayısı, ısıtma değeri ve viskozite gibi araç özellikleri yoğunluğa bağlı olduğundan, yakıt yoğunluğu yakıt performansını doğrudan etkilenmektedir. Biyodizelin üretim, depolama ve dağıtım proseslerinde ve bu proseslerin tasarımında önemli olduğu için yoğunluk önemlidir. Biyodizelin yoğunluğu konvansiyel dizel yakıtından daha yüksektir ve yağ asidi bileşimine ve saflığına bağlıdır. Biyodizel, az sayıda metil veya etil esterden oluştuğundan yakın yoğunluklara sahiptir. Biyodizel karbon, hidrojen ve oksijenden oluşur (Gisela ve diğ., 2011).

Biyodizel ve konvansiyonel dizel aynı fonksiyona sahip olsa da özellikleri farklıdır. Biyodizel polar olduğundan yoğunluğu kovansiyonel dizel ile karşılaştırıldığında daha yüksektir. Tablo 2.9'de biyodizel özellikleri sıralanmıştır.

Tabloda gösterildiği gibi dizel ve biyodizel yakıtların özellikleri kıyaslandığında büyük farklar olmadığı görülmektedir. Ayrıca biyodizelin alevlenme noktası, dizel yakıtlardan daha yüksektir. Biyodizelin bu özelliği sayesinde kullanımı, taşınması ve depolanması daha güvenilir bir şekilde sağlanır.

Tablo 2.9. Biyodizel ve konvansiyonel dizel özelliklerin karşılaştırılması (Zafer ve diğ., 2016)

Özellik	Birim	Değer	Biyodizel	Dizel
Molekül ağırlığı	g/mol	0.875-0.90	296	120-320
Özgül ağırlığı	Kg/l	2-4.5	0.87-0.88	0.82-0.86
Kinematik viskozite	Mm <sup>2</sup> /s	49-...	4.3	2.5-3.5
Alevleme katsayısı	Setan sayısı	55-...	55ten büyük	49-55
Parlama noktası	°C		100ten büyük	55ten büyük
Su miktarı	Kg/mg	...-200	300ten küçük	200ten küçük

➤ Biyodizelin üretimi

Biyodizel üretimi için kullanılan hammaddeler bitkisel yağlar, hayvansal yağlar ve kısa zincirli alkollerdir. Biyodizel üretimi için kullanılan yağlar Tablo 2.10'de yer almaktadır. En çok kullanılanlar soya fasulyesi, hurma, ayçiçeği, keten tohumu ve yer fıstığıdır. Metanol ve etanol en sık kullanılan alkollerdir (Romano ve diğ., 2011).

Tablo 2.10. Kullanılan yağ ve kaynakları (Ezgi ve diğ., 2020)

Kaynak	Yağ
Bitkisel yağlar	Kanola, soya fasulye, fistic yağı...
Geri kazanım yağları	Bitkisel endüstriyel yan ürünleri
Endüstriyel atık yağları	-
Hayvansal yağlar	Balık yağı
Bitkisel atık yağları	Kullanılmış kızartma yağları

Biyodizel üretimi için kullanılan en önemli yağ bitkilerinin aşağıdaki Tablo 2.11’te sıralanmıştır. Kanola yağı, yüksek kaliteli biyodizel üretmesi nedeniyle, transesterifikasyonda en çok kullanılan yağ bitkisidir. Üretim esnasında kullanılan yağ bitkilerin kantitatif ve kalitatif bilgileri çok önemlidir çünkü hammaddedeki yağ asitlerin türü ve miktarı üretilen biyodizelin yakıt kalitesini belirlemektedir (Ezgi ve diğ., 2020).

Tablo 2.11. Yağ bitkileri (Romano ve diğ., 2011)

Yağ bitkilerin	Özellikler
Kanola yağı	Yüksek kalitesi nedeniyle çok beğenmekte, avrupa bölgelerde kullanılır.
Soya fasulyesi	Tohumlar proteince çok zenginden dolayı yağ oranı %18 civarındadır. Gliserine ek olarak diğer değerli alt ürünleri bulunur.
Palmiye yağı	İndonezya ve Malezya’da üretilir. Meyveden elde edilir.
Fıstık yağı	Yüksek protein içeriği için yüksek kaliteye sahip, pelet halinde.
Ayçiçeği yağı	İki çeşit vardır, biri doymamış yağ asitleri bakımından zengin ve diğeri yüksek oranda çoklu doymamış yağ asitleri
Mikroalga	Yağ içeriği genellikle %20 ile %50 arasındadır. Yağ verimi diğer hammaddelerden yüksektir.
Jojoba yağı	Yüksek bir verim elde etmek için sulama gerekmekte.
Pamuk	Tohumdan pamuk yağı ve un elde edilir,  Protein açısından zengindir ve hayvan yemlerinde ve işlemlerden sonra insan tüketimi için kullanılır.
Avokado yağı	Çok yüksek mono-doymamış yağ asitleri içerir. Yağ oranı 10-30% arasındadır.
Hint yağı	Zehirlidir. Zehirli maddeyi uzaklaştırmak için filtrasyon kullanılmaktadır.

Biyodizel üretiminde, farklı kaynaklardan kullanılan hammaddeler ve yüzde yağ içerikleri tablo 2.12’ te verilmiştir. Tablo 2.13’ e göre, mikroalg diğer hammaddelere göre daha yüksek yağ içeriğine sahiptir (Baskar ve diğ., 2016).

Tablo 2.12. Biyodizel üretimi için kullanılan hammaddedeki yağ içerikleri (Baskar ve diğ., 2016)

Hammadde	Yağ içeriği (%)
Soya fasulyesi	15-20
Kolza yağı	38-46
Ayçiçeği	25-35
Fıstık yağı	45-55
Hindistan yağı	63-65
Avuç içi	30-60
Jatrofa tohumu	35-40
Nim yağı	20-30
Pamuk tohumu	18-25
Mikroalg	30-70

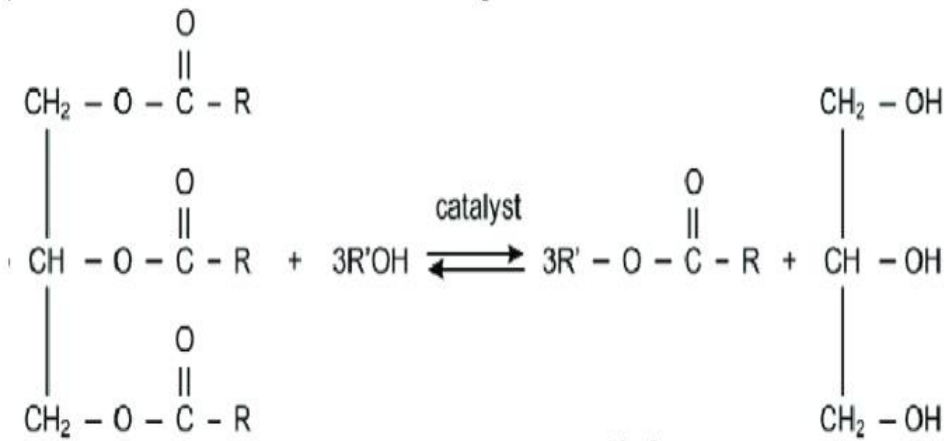
Biyodizel, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen alternatif bir motor yakıtıdır. Biyodizel, bitkisel veya hayvansal yağların bir alkol ile reaksiyona girmesiyle ve katalizör varlığında üretilmektedir. Biyodizeli üretmek için dört farklı proses vardır. Bunlardan seyrelme, mikro-emülsiyon, priroliz ve tranesterifikasyondur. Seyreltme yöntemi, bitkisel ve atık yağların belirli oranlarda bir çözücü veya diğer yakıtla karıştırılarak daha ince hale getirme işlemidir. Bu proseslerden en çok kullanılan yağların dizel yakıtla karıştırılması prosesidir. Bu durumda yağın viskozitesi düşürülür ve diğer yakıt ihtiyaç oranı azaltılır. Yapılan karışımlarda yağların, diğer yakıtlarla karıştırılma oranları B20, B30, B40, B50,

B80 sırası %20, %30, %40, %50 ve %80 oranlarında bitkisel, hayvansal veya atık yağ içerikli olarak ifade edilmektedir. Bu proseste kullanılan yağlar yer fıstığı, ayçiçeği yağ ve yanında atık yağlardır. Mikro-emülsiyon ise, termodinamik olarak kararlı, izotropik sıvı yağ, su ve yüzey aktif madde karışımları olarak tanımlanmaktadır. Bu proses, yağın viskozite ve diğer bazı atomizasyon özelliklerindeki problemi çözecektir. Mikroemülsiyon yöntemi ayrıca motora enjekte edildiğinde iyi bir hareketlilik özelliği elde etmek için kullanılır. Mikroemülsiyon işlemi kullanılması durumunda eksik yanma, karbon birikimi gibi problemleri oluşabilir. Bu işlemin diğer dezavantajı ise mikro emici bitkisel yağın alkol varlığından dolayı petrol yakıtından daha düşük ısı değerlerine sahip olmasıdır. Tanım olarak piroliz, hava veya nitrojen varlığında termal enerji uygulanmasının sonucu yüksek seviyeli moleküllerin daha düşük seviyeli moleküllere kimyasal dönüşme işlemidir. Pirolizden elde edilen yakıt transesterifikasyondan elde edilenden daha ucuzdur. Bunun sebebi ise pirolizde kullanılan hammaddeler sanayi yan ürünleri, endüstriyel atık yağlar, kızartma yağları gibi ucuz ve daha düşük kaliteli hammaddeler olmasıdır. Piroliz işleminin transesterifikasyon ile karşılaştırıldığında, pirolizden üretilen biyoyakıt konvansiyonel yakıta benzer kimyasal bileşenlere sahiptir. Genellikle piroliz süreci iki farklı şekilde yapılır. Birinci metotta piroliz kapalı bir bitkisel yağ kabın içerisinde termal enerji ile ayrıştırılır. İkinci metot ise, hazırlanan maddeler distilasyon işlemi uygulanmasıyla bitkisel ve atık yağlar termal olarak ayrıştırılır. Karışık trigliseritlerin olası reaksiyonlarının çokluğu nedeniyle piroliz reaksiyonunun mekanizması tanımlamak oldukça zordur. Genel olarak alümina, zeolit katalizör olarak kullanılır. Termal parçalama işlemi 250°C ile 350°C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleşir. Önce dönüştürülmesi gereken yağın reaktörün içine yerleştirilir, ardından reaktöre ısı uygulandıktan sonra yağ buharlaşır ve boru yoluyla kondensere ulaşır (Cheng ve diğ., 2004; Ezgi ve diğ., 2020; Rajalingam ve diğ., 2016).

#### **2.4. Transesterifikasyon Metodu**

Transesterifikasyon işlemi alkolün bir esterin başka bir ester ile yer değiştirme işlemi olarak tanımlanır. Aynı zamanda su yerine alkol kullanılması haricinde hidrolize benzer bir işlemdir. Bitkisel yağın transesterifikasyonu, elde edilen ürün fiziksel özellikleri konvansiyonel yakıta benzer olduğundan ve proses kolay olduğundan biyoyakıt üretmek için kullanılan en yaygın prosestir. Metanol ve etanol, ucuz ve sanayide çok kullanılması nedeniyle en çok tercih edilen alkollerdir. Bu proseste, reaksiyonun hızını artırmak için

bazı katalizörler kullanılır. Katalizörün miktarı ve türleri, hammadde olarak kullanılan yağın içerisinde bulunan serbest yağ asidi miktarına göre belirlenir. Transesterifikasyon işlemi üç aşamadan oluşur, önce bir trigliserit digliseritlere ve ardından monogliseritlere dönüşür. Reaksiyon sonunda biyoyakıt ve ham gliserol oluşur. Genel olarak, transesterifikasyon işlemi, yağ asidi zincirlerinin R1, R2 ve R3 grubundan oluşan trigliseritleri içerir. Şekil 2.4'te transesterifikasyon genel tepkimesi verilmiştir (Miri ve diğ., 2013; Ramani ve diğ., 2020; Tajuddin ve diğ., 2016).

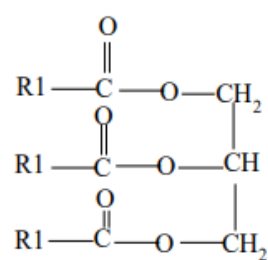


Şekil 2.4. Transesterifikasyon genel tepkimesi (Ezgi ve diğ., 2020)

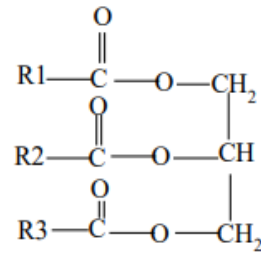
## 2.5. Yağların Genel Yapısı ve Özellikler

Katı ve sıvı yağlar, bir mol gliserol ve 3 mol yağ asidinden oluşan ve doymuş veya doymamış trigliserit olarak bilinen suda çözünmeyen, hidrofobik maddelerdir.

Hayvansal veya bitkisel kaynaktan oluşabilir. Katı ve sıvı yağların ve bunlardan üretilen esterlerin kimyasal ve fiziksel özellikleri, her bir yağ asit için farklıdır. Yağ asitleri ise, uzun, düz zincirli ve çift karbonlu monokarboksil asitler olarak bilinir. Serbest yağ asidi içeriği, yağdaki trigliserit molekülüne bağlı olmayan yağ asidi miktarı olarak tanımlanır (URL-1; Anidita ve diğ., 2010).



Basit trigliserit



Karmaşık trigliserit

Bitkisel yağ asitleri Tablo 2.13' de yer almaktadır.

Tablo 2.13. Bitkisel yağdaki yağ asitleri (Tajuddin ve diğ., 2016)

Yağ asidi	Kimyasal adı	Yapı	Kimyasal formülü
Laurik	Dodekanoik	12:0	$C_{12}H_{24}O_2$
Palmitik	Hekzadekanik	16:0	$C_{16}H_{32}O_2$
Sterik	Oktadekanik	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$
Oleik	Oktadekenik	18:1	$C_{18}H_{34}O_2$
Lineolik	Oktadekadienik	18:2	$C_{18}H_{32}O_2$
Linolenik	Oktadekatrienik	18:3	$C_{18}H_{30}O_2$
Araşidik	Eikosanoik	20:0	$C_{20}H_{40}O_2$
Miristik	Tetradekanik	14:0	$C_{14}H_{28}O_2$
Gadoleik	Eikosenik	20:1	$C_{20}H_{38}O_2$
Behenik	Dodosanoik	22:0	$C_{22}H_{44}O_2$
Erüsik	Dodosenik	22:1	$C_{22}H_{42}O_2$
Lignoserik	Tetrakosanoik	24:0	$C_{24}H_{48}O_2$
Nervonik	Tetrakosenik	24:1	$C_{24}H_{46}O_2$

Kaprilik asit oktanoik asit olarak da adlandırılan (sekiz karbon atomu içerdiği için), doğal olarak meydana gelen hindistan cevizi yağı trigliseritlerinde rastlanan orta zincirli yağ asididir. Yağ asitleri, insülin salınımı, lipid seviyeleri ve birkaç biyolojik bozuklukların kontrolünde büyük rol oynarlar (Jasmin ve Akash, 2016). Kaprilik trigliseritler

Bunama ve Alzheimer gibi hastalıkların tedavinde kullanılır. Kimyasal olarak kaprilik asit hindistancevizi yağ ve gliserin karıştırılmasıyla hazırlanır. Fiziksel olarak suda çözünen yağlı bir sıvıdır. Yüksek stabiliteye ve oksidasyona karşı dirençlidir (Manjul ve diğ., 2021).

## 2.6. Esterifikasyon

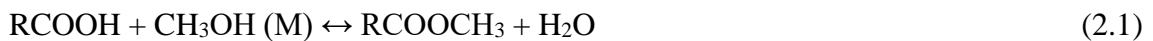
Esterifikasyon, asit ve alkol arasında meydana gelen ve esterleri ürün olarak elde edildiği kimyasal bir reaksiyondur. Reaksiyon asidik ortamlarda meydana gelir. Bu proseste diğer ürün olarak de su elde edilir. Bu yüzden ‘yoğunlaşma reaksiyonları’ sınıfına da girmektedir. Karboksilik asitlerin en önemli reaksiyonlarından biri olan esterifikasyon ‘Fischer esterifikasyonu’ olarak da adlandırılır. Genellikle alkol olarak birincil veya ikincil alkil kullanılır. Bu işlemde herhangi bir karboksilik asit ve alkol karıştırılıp, asit katalizör eklenmesi üzerine ester ve su vermek üzere bir denge işleminde bir araya gelir. Burada asit katalizörün fonksiyonu karbonil fonksiyonunun alkol tarafından nükleofilik saldırıya uğramasına sebep olmaktır. Sülfürik asit, tosilik asit ve lewis asit gibi katalizörler Fischer esterifikasyonunda en çok kullanılan katalizörlerdir (URL-6).

Esterifikasyon işlemi üç şekilde meydana gelir:

Asit anhidrit ve bir alkolden: diğer reaksiyondan daha yavaştır. Ürünü elde etmek için karışımı ısıtmak gerekmektedir.

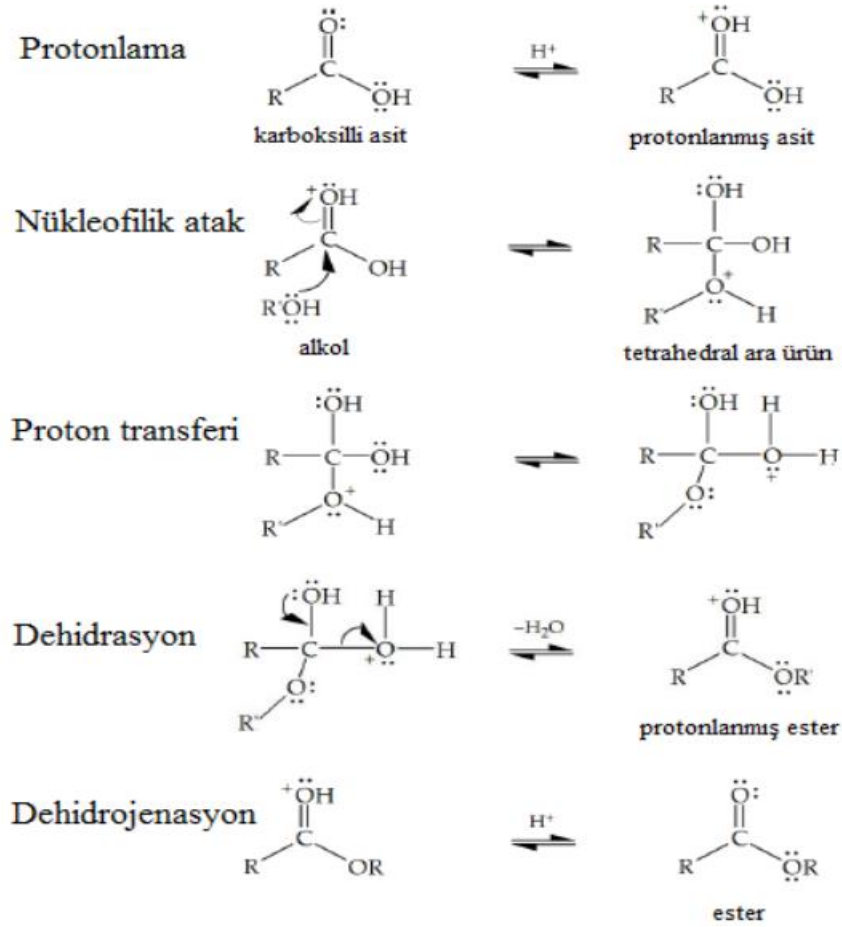
Asit klorür ve bir alkolden: oda sıcaklığında gerçekleşir. Ürün hidrojen klorürün buharlı asidik dumanları ile oluşur.

Karboksilik asit ve alkolden: sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) gibi bir asit katalizörü varlığında gerçekleşir (URL-7).



Denklem (2.1)’de görülen bir karboksilik asit ile metanol arasında meydana gelen esterifikasyon tepkimesidir (Tesser ve diğ., 2010).

Esterifikasyon mekanizması Şekil 2.5’te verilmiş ve beş ana aşamadan meydana gelmektedir.



Şekil 2.5. Esterifikasyon mekanzması (Melisa ve diğ., 2015)

Esterler, bir oksoasidin bir hidroksil bileşiği ile reaksiyona girmesi sonucunda oluşan kimyasal bileşikler olarak tanımlanır. Gliserolün yağ asidi esterleri, doğal olarak oluşup katı ve sıvı yapıdadır. Genellikle koku olarak kullanılan ve uçucu yağlar ve feromonlarda bulunan esterler düşük moleküler ağırlıklıdır. Polar molekül olup, düşük erime ve kaynama noktasına sahiptir. Esterler suda az çözünürler ve suyun bir oksijen atomuna hidrojen bağı oluşturacak bir hidrojen atomuna sahip olmadıkları için, karboksilik asitlerden daha az çözünürler. Esterler, parfümlerde, gıda tatlandırıcılarda, kozmetikte, Deterjan ve sabun gibi yüzey aktif maddelerin üretiminde, plastik üretiminde ve birkaç daha endüstride kullanılmaktadır. Esterlerin kokuları, karşılık gelen asitlerin kokularından farklıdır. Asitler hoş olmayan kokulara sahipken esterler meyveli kokulara sahiptir. Tablo 2.14'te meyvelerde bulunan esterler gösterilmiştir (URL-7; URL-8; David ve diğ., 2011; Robert ve diğ., 2014).

Tablo 2.14. Tatlandırıcı olarak kullanılan esterler (Robert ve diğ., 2014)

IUPAC adı	Tat
Metil bütanoat	Elma
Pentil bütanoat	Kayısı
Pentil etanoat	Mus
Oktil etanoat	Portokal
Etil bütanoat	Ananas
Etil metanoat	Rom

Bazı esterlerin çözünürlükleri ve kaynama noktaları Tablo 2.15'te gösterilmiştir.

Tablo 2.15. Esterlerin fiziksel özellikler (Robert ve diğ., 2014)

IUPAC adı	Kaynama noktası(°C)	Çözünürlük (g/100 g H <sub>2</sub> O)
Metil metanoat	32	
Metil etanoat	57	24.4
Metil propanoat	80	1.8
Metil bütanoat	102	0.5
Metil pentanoat	126	0.2
Metil heksanoat	151	0.06
Etil metanoat	54	
Etil etanoat	77	7.4
Etil propanoat	99	1.7

Tablo 2.15.(Devam) Esterlerin fiziksel özellikler (Robert ve diğ., 2014)

Etil bütanoat	120	0.5
Etil pentanoat	145	0.2
Propil etanoat	102	1.9
Bütül etanoat	125	1
Metil benzoat	199	0.1
Etil benzoat	213	0.08

## 2.7. Katalizörler

Transesterifikasyon ve esterifikasyon reaksiyonları asitler, bazlar ve biyokatalizörler olmak üzere üç ana sınıf katalizör tarafından katalize edilmektedir. Heterojen katalizörler, geri kazanımı kolay ve yeniden kullanımı mümkün olduğu için, homojen olanlara göre daha faydalıdır. Heterojen katalizörler uzun ömürlü ve maddi olarak uygundur. Homojen katalizörler, reaksiyon karışımı ile aynı sıvı fazda hareket ederken, heterojen katalizörler bir katı olarak farklı bir fazda hareket eder. Genel olarak kullanılan katalizörler Tablo 2.16’de verilmiştir (Swarnali ve diğ., 2015).

Tablo 2.16. Katalizörlerin sınıflandırılması (Swarnali ve diğ., 2015; Tajuddin ve diğ., 2016)

Homojen katalizör	Heterojen katalizör	Enzim
<p>-Asit katalizör (Heteropoliasitler, H<sup>+</sup> zeolitler, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZnO Sülfonik iyon değiştirici reçineler, asitli iyonik sıvılar)</p> <p>-Baz katalizör (CaO, Mg, SrO, BaO, CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub>, Demir)</p>	<p>-Katı nanokatalizör (sodyum titanat nanotüp)</p> <p>-Asit katalizör (zeolitler, heteropoli asitler, sülfatlanmış zirkonya)</p> <p>-Baz katalizör (geçici metal oksitler, alkali metal oksitler, karışık metal oksitler,</p>	-Lipaz

## 2.8. Literatür Çalışması

Esterifikasyon reaksiyonu, katalizör miktarı, reaksiyon süresi, alkol/yağ oranı ve sıcaklık gibi faktörlerden etkilenmektedir. Literatürde bu parametrelerin kapsamında yapılan literatür araştırması aşağıda özetlenmiştir.

Yanan ve diğerleri (2016), SiO<sub>2</sub> katkılı sülfatlı alüminyum bazlı katı asit katalizör kullanılarak kaprilik asidin esterifikasyonu incelemişlerdir. Çalışmada, kaprilik asidin metanol ile esterifikasyonundan önce sülfatlı alüminyum bazlı asit katalizörler bir çöktürme işlemiyle hazırlanmış ve katalitik aktivite ölçümleri 50 mL kapasiteli paslanmaz reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Katalizörün kalsinasyon sıcaklığı arttıkça kaprilik asit dönüşümü ve metil kaprilat veriminin arttığı gösterilmiş ve kalsinasyon sıcaklığı 550°C olduğunda sırasıyla %92,56 ve %89,08 maksimum değerine ulaştığını tespit etmiştir. Katı asit en asidik ortama sıcaklık 550°C 'iken sahiptir. Aynı zamanda reaksiyon sıcaklığı da incelemiş olup kaprilik asit dönüşümü ve metil kaprilat verimi, 160°C reaksiyon sıcaklığına ulaşılan kadar reaksiyon sıcaklığının artmasıyla artmıştır. Termodinamik olarak esterifikasyon reaksiyonunun ekzotermik bir reaksiyon olması sebebiyle sıcaklığın daha fazla artışı katalitik aktivitede bir düşüş gözlemlenmiştir. Kaprilik asit/metanol mol oranı 4,5:1 olduğunda katı asit katalizör daha fazla aktivite göstermiştir. Deney sonuçlarına dayanarak bu çalışmada 550°C kalsinasyon, 160°C reaksiyon sıcaklığı ve 4,5:1 mol oranı optimum reaksiyon koşulları olarak belirlenmiştir. Aynı çalışmada sülfat alüminyum iyi bir katalitik aktivite göstermesine rağmen katalizörün asitliği ve termal stabilitesini arttırmak için SiO<sub>2</sub> katı asit katalizöre ekleyerek farklı Al/Si molar oranına sahip SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> üretilmiştir. Üretilen SAS-5 ile yapılan reaksiyonda, metanol ile kaprilik asit için esterifikasyon aktivitesinin artmış olduğu görülmüştür. SiO<sub>2</sub>'nin eklendiğinde, kaprilik asidin dönüşümü ve metil kaprilat verimi SiO<sub>2</sub> içeriğinin artmasıyla artmış ve 5:1 molar oranında %99 maksimum verime ulaşıldığı görülmüştür (Yanan ve diğ., 2016).

Sakdinun ve diğerleri (2016), karboksilik asitlerin ve hurma yağ asidi distilatının etanol ile esterifikasyonunda heterojen asit katalizörleri (Propilsülfonik asit bazlı doğal kauçuk/altıgen mezogözenekli silika nanokompozitler) kullanarak deney yapmışlardır. Karboksilik asitlerin etanol ile esterifikasyonu üç boyunlu reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Sentezlenmiş katalizör kullanılmadan önce, 100°C sıcaklığında 2

saat boyunca kurutulmuştur. Reaksiyon sıcaklıkları her bir karboksilik asit için farklıdır: asetik asit için 80°C, kaprilik asit için 100°C ve laurik asit için 120°C olarak ayarlanmıştır. Diğer reaksiyon koşulları 2:1 mol oranı, %1 katalizör miktarı olarak sabit tutulmuştur. 8 saat reaksiyondan sonra asetik asit %74,9 maksimum dönüşüme ulaşmıştır. Çalışmada, NR/HMS-SO<sub>3</sub>H ve HMS-SO<sub>3</sub>H katalizörleri denenmiş olup NR/HMS-SO<sub>3</sub>H hidrofobikliği nedeniyle daha yüksek dönüşüm göstermiştir. Sakdinun ve diğerleri, NR/HMS-SO<sub>3</sub>H nanokompozitleri yeni hibrit katı katalizörler olarak karboksilik asit etanol ile esterifikasyonunda başarılı bir sonuç elde edildiğini ortaya çıkarmıştır. Bu katalizörlerinin artan hidrofobikliği, özellikle uzun hidrokarbon zinciri olan kaprilik asit ve laurik asitin esterifikasyonunda asit dönüşümünü hızlandırmış (Sakdinun ve diğ., 2016).

Başka bir çalışmada Boliang ve diğerleri (2017), Kaprilik asit ile etanolün esterifikasyonu için SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Fe<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub> katalizörlerinin katalitik aktivitesini incelemiştir. İlk önce katalizörleri çöktürme yöntemi ile hazırlanmış ve katalitik aktiviteleri kesikli reaktörde test edilmiştir. %1,5 katalizör miktarı, 6:1 etanol/kaprilik asit mol oranı, 75°C sıcaklık ve 4 saat süre reaksiyon süresi çalışma koşullarında etil kaprilat seçiciliği %99'un üzerinde elde edilmiştir. Aynı çalışmada, katalizör yokluğunda ve destek malzemelerin varlığında kaprilik asit dönüşümünün %7'den düşük olduğunu gösterilmiştir. Bu sonuc yapılan reaksiyonun yüzeye bağlı sülfat grupları sayesinde (güçlü Brönsted asitleri) başarılı bir şekilde katalize edildiğini göstermektedir. Aynı çalışma koşulları altında demir katkılı katalizör malzeme kullanıldığında daha iyi performansla sahip olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada, demir AlPO<sub>4</sub> matrisine ekleyerek bir dizi katı asit katalizörler üretilmiştir. Demirin eklenmesi dış atomun kimyasal özelliği, asit mukavemeti, asit bölgeleri miktarı ve lewis asit bölgeleri oranı gibi asitlik özelliklerinde olumlu değişiklikler sağladığı tespit edilmiştir. Ek olarak Boliang ve diğerleri tekrarlanabilirlik deneylerinde demir katkılı asitler katalizörün stabilitesini arttırdığını ortaya çıkarmıştır (Boliang ve diğ., 2017).

Wanison ve diğerleri (2020), oleik asit ile metanolün esterifikasyonunda düşük maliyetli ve çevre dostu katalizör olarak su arıtma çamuru kullanmıştır. Kullanılan çamur silisyum, alüminyum ve demir içermektedir. Çalışmada, WTS3M (3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile işlenmiş su arıtım çamuru) katalizörü kullanarak reaksiyon parametreleri incelenmiştir. Sıcaklığın etkisini incelemek için sıcaklık 40-100°C arasında değiştirilmiştir. Sıcaklık 100°C ye

kadar arttıkça dönüşüm arttığını gözlenmiştir. Daha yüksek sıcaklıklarda önemli bir artış rastlanmamıştır. WTS3M katalizörü yüksek asitliği nedeniyle 30dakika reaksiyon süresinden sonra %60 dönüşüm göstermiş, 3saat reaksiyondan sonra bu değer %97'nin üzerine çıkmıştır. Diğer önemli parametre olan katalizör miktarı kullanılan reaktiflerin miktarından az olmalıdır. %1 ve %5 katalizör miktarı kullanıldığında sırasıyla %80,31 ve %97,5 dönüşüm elde edilmiştir. Wanison ve diğ., metanol/asit mol oranının etkisini incelerken 10:1 ve 15:1 oranları kullanmış, 15:1 mol oranında %96,6 maksimum dönüşüm elde etmiştir. Aynı zamanda WTS3M katalitik aktivitesini incelemek için farklı akoller test etmiştir. Sonuç olarak kısa zincirli alkol olan metanol ile reaksiyon daha verimlidir. Kullanılan asit etkisini incelemek için oleik asitin yanında sterik asit ve kaprilik asit kullanılmıştır. Aynı çalışma koşullarında diğer asitlerin dönüşümü benzerken sterik asitin dönüşümü daha fazladır. Kısa zincirli ve doymamış asitler daha fazla dönüşüm sağlar. Bu çalışmada, 15:1 metanol/asit molar oranı, %5 katalizör miktarı, 100°C ve 3 saat reaksiyon süresi optimum koşullarında %97 metil oleat dönüşümü bulunmuştur (Wanison ve diğ., 2020).

Sandra ve diğerleri (2016), kaprilik asit esterifikasyonunda katalizör olarak kil kullanarak deney yapmışlardır. Esterifikasyondan önce kile sülfirik asit eklenerek sülfatlanmıştır. Kaprilik asit gliserol ile esterifikasyonu paslanmaz çelik kesikli reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Deneyler atmosferik basınç altında 4:1 ile 12:1 molar oranların arasında, %5 katalizör miktarı ve 120°C sıcaklık ile gerçekleştirilmiştir. Numuneler gaz kromatografi ile analiz edilmiştir. Uzun zincirli yağ asitleri ile gliserol esterifikasyon reaksiyonlarda zorluk oluşurken kısa zincirli karboksilik asitlerde reaksiyon daha kolaydır. Bu çalışmada, sabit mol oranı ve katalizör miktarı ile dört farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Bu ekzotermik reaksiyon beklendiği gibi dönüşüm sıcaklık ile doğru orantılı artmıştır. Kaprilik asidin esterifikasyonu denge reaksiyonu olduğu için reaktiflerden birinin miktarını arttırmak gerekmektedir. Burada gliserol dönüşümü kaprilik asit ilavesi ile artmıştır. Aynı çalışmada, katalizör miktarı %2,5 ile %10 miktar arasında değiştirildiğinde katalitik aktivite arttığını gözlenmiştir. Katalitik stabiliteyi değerlendirmek için aynı reaksiyon koşullarında ardışık deneyler yapılmıştır. Her reaksiyondan sonra kullanılan katalizör süzülerek uzaklaştırılmıştır. Aynı katalizör dört defa kullandıktan sonra dönüşüm azaldığı görülmüştür. 120°C ve diğer çalışma koşullar altında gliserol dönüşümü %62 olarak bulunmuş, aynı koşulda sıcaklığın 150°C

çıkartmasıyla %77 ye ulaştığını kanıtlanmıştır. Bu çalışma sonucunda maksimum dönüşüm %5 katalizör miktarı, 8:1 mol oranı ve 150°C sıcaklığında elde edildiğini ortaya çıkarılmıştır (Sandra ve diğ., 2016).

Jose (2021) çalışmasında, kaprilik asit ile metanolün esterifikasyonu incelenmiştir. Sülfonik asit grupları ile kitosan katalizör olarak kullanılmıştır. Bu grupları klorosülfonik asit kullanmak kitosan içerisine ilave edilmiştir. Kitosan matriksi içerisinde bulunan asit grupları arttıkça katalitik aktivite arttığını gözlemlenmiştir. Bu sonuç asitliğin artmasıyla açıklanır. Katalizör içerisindeki kükürt miktarı elementel analiz ile belirlenmiştir. Esterifikasyon reaksiyonları tersinir olduğundan ileri reaksiyonu desteklemek için fazla alkol miktarı kullanılmıştır. Metanol/kaprilik asidin molar oranının reaksiyon üzerindeki etkisini incelemek için 15:1 63:1 ve 93:1 farklı oranları kullanarak deney yapılmıştır. Katalizör miktarı ve reaksiyon sıcaklığı sırasıyla 0.2g ve 60°C olarak seçilmiştir. Molar oranı 15:1'den 63:1 ye artırdığında kaprilik asidin dönüşümü artarken, 63:1'den 93:1 ye artırdığında dönüşümde bir artış rastlanmamıştır. Aynı şekilde, diğer parametreler sabit tutulduğunda fakat katalizör miktarı 0,2g den 0,3g a çıkarıldığında kaprilik asidin dönüşümü ciddi bir artış göstermiştir. Metanol yerine etanol kullanıldığında kaprilik asidin dönüşümü azalmıştır. Bunun nedeni ise, metil nükleofilin etil nükleofilden daha çok reaktif olmasıdır. Optimum reaksiyon koşullarında kaprilik asidin dönüşüm %75 olarak bulunmuştur (Jose ve diğ., 2021).

Başka bir çalışmada Xiaoxiang ve diğerleri (2015), sıvı katalizörler kullanarak esterifikasyon yapmıştır. Kullanılan heteropoliasit bazlı iyonik sıvı katalizörler, molibdovanadofosforik asit ve propan sülfonatlı iyonik sıvı kullanarak sentezlenmiştir. Çalışmada, reaksiyon sürecini ve metil kaprilat verimini optimize etmek için yanıt yüzey yöntemi kullanılmıştır. Molar oran, katalizör miktarı ve reaksiyon süresi olmak üzere üç değişkenin reaksiyon üzerindeki etkilerini araştırmak için Box-Behnken tasarımından yararlanılmıştır. Katalizörlerin hem homojen hem heterojen katalitik reaksiyonlarda kullanımları avantajlıdır. Güçlü polar çözücülerde çözümler fakat esterlerde çözünürlüğü düşüktür. Bu nedenle reaksiyon başlangıçta homojendir. Metil kaprilat verimi, katalizör miktarı arttığında çarpıcı bir artış göstermiş ve oktanoik aside %0,52 mol katalizör ilave edildiğinde maksimum bir değere ulaşmıştır. Katalizör miktarı %0,52 mol aştığında metil oktanoat verimi düşmüştür. Bunun sebebi, katalizörün miktarı arttıkça

daha aktif kısımların varlığıdır. Esterifikasyon reaksiyonu tersenir bir reaksiyon olduğu için reaktiflerin miktarı önemlidir. Bu reaksiyon asit miktarından fazla alkol miktarı için iyi bir sonuç vermiştir. Aynı şekilde reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı artmasıyla verim artmıştır. Genel olarak bu çalışmada,  $H_4PVMo_{11}O_4$  bazlı iyonik sıvılar kullanarak kaprilik asit ile metanolün esterifikasyonu yapılmış ve yanıt yüzey tasarım sonuçlarına göre optimum koşullar altında (molce %0,52 katalizör miktarı, 12:7 molar oranı, 3 saat ve 363 k sıcaklık) %95,6 verim elde edilmiştir (Xiaoxiang ve diğ., 2015).

Wei ve diğ. (2005), enzimler (lipozim RM-IM(LRI) ) kullanarak alkol ve kaprilik asit arasındaki esterifikasyon mekanizmasını incelemiştir. Susuz ortamda enzimatik tepkimeleri geliştirmek için mikrodalga kullanmaya başlanmıştır. Bu çalışmada, susuz ortamda mikrodalga ışınının kaprilik asidin esterifikasyonu üzerindeki etkisini araştırılmıştır. Deneysel, bir sıcaklık kontrol sistemi ve bir jeneratör ile bağlı cam reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Deney her sıcaklıkta, MIECC altında elde edilen başlangıç tepkime hızı konvansiyonel ısıtma altında olandan daha yüksektir. Bunun sebebi, mikrodalga altında polar moleküller termal ve mikrodalga etkisi nedeniyle birbiriyle çarpışmasıdır. Molekül çarpışması MIECC altında daha yüksek itici güce sahiptir. Wei ve diğ., Mikrodalga ışınımı mikrodalga ışınının enzim ve substratlar üzerindeki etkisi nedeniyle konvansiyonel ısıtma ile karşılaştırıldığında başlangıç tepkime hızını arttırdığını tespit etmiştir. Ayrıca MIECC katalizörü sıcaklık, su içeriği, solvent ve substratlar gibi parametrelerden etkilendiğini gözlemiştir. MIECC de ısı transfer verimi CH dan daha yüksek olması nedeni, mikrodalga alanında dipol moleküller dönme ve iyon iletimi arasında gerçekleşen ısı transferidir. Mikrodalga ışınım altında başlangıç tepkime hızı artması nedeni reaksiyonun aktivasyonu enerjisinin düşmesidir (Wei ve diğ., 2005).

Başka bir çalışmada Xiao-Xiang ve diğ. (2015), iyonik sıvı katalizörler kullanarak kaprilik asidin esterifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Farklı reaksiyon değişkenlerinin esterifikasyon reaksiyon üzerindeki etkilerini incelemek için yanıt yüzey yöntemi kullanılmıştır. Kullanılan yeni Bronsted-Lewis asidik iyonik sıvı katalizörler, sülfonik asit bazlı Bronsted asidik iyonik sıvılar farklı oranda çinko oksit ile karıştırılmasıyla sentezlenmiştir. Burada optimum deney koşulları belirlemek için Box-behken tasarımı uygulanmıştır. Kaprilik asit ile metanolün esterifikasyonu sırasında Lewis ve Bronsted asidik bölgelerin etkileri ve kolerasyonlarını incelemek için asidik iyonik sıvıların

katalitik aktiviteleri araştırılmıştır. Lewis asitliği arttıkça oktanoik asit dönüşüm ve metil oktanoat verimi azalmış, bu yüzden reaksiyon sırasında Bronsted asidik bölgeleri Lewis asitliğinden daha önemli rol oynamaktadır. Ayrıca eşit molar Lewis ve Bronsted asidik bölgeleri kullanıldığında optimum dönüşüm ve metil oktanoat verimi sırasıyla %94,8 ve %94,3 elde edilmiştir. Çalışmanın sonucunda araştırmacılar, %7 katalizör miktarı, 363 k, 2 saat ve 6:1 molar oran optimum koşullar altında metil kaprilatın verimi %95 olarak bulmuştur. Bu sonuç yüzey yanıt yöntemi (RSM) ile tahmin edilen değer ile uyumludur. Aynı çalışmada yapılan kinetik araştırma sonucunda, derece reaksiyon derece 1,7 ve aktivasyon enerjisi 33.66 kJ/mol olarak bulunmuştur (Xiaoxiang ve diğ., 2015).

Michelle ve diğ. (2016), Farklı yağ asitleri kullanarak atmosfer basıncında kil bazlı katalizör ortamında esterifikasyon gerçekleştirmişler. Verilere göre, hidrokarbon zinciri arttıkça ürün verimi azalmış. Bu durum karbon-karbon bağların dönmelerinden gelen hidrokarbon zinciri esnekliği ile açıklanır. Sterik ve oleik asitte ikili bağın bulunması dönüşümde daha fazla düşüş gözlemlenmesine yol açmıştır. Alkol hidrokarbon zinciri dönüşüm üzerindeki etkisini araştırmak için etanol, propanol ve bütanol kullanılmış ve yağ asidi olarak sterik asit seçilmiştir. Brezilya smetik kili, ucuz, toksik olmayan ve çevre dostu katalizör üretmiştir. Michelle ve arkadaşları, kaprilik, sterik ve oleik asit için dönüşümler sırasıyla %99, %93 ve %80 olarak bulmuştur (Michelle ve diğ., 2016).

Abha ve diğ. (2019), orta zincirli yağ asitlerin farklı alkoller ile homojen katalizli reaksiyon üzerindeki etkisi ve reaksiyon kinetiğini araştırmıştır. Tüm deneyler geri akış yoğunlaştırıcı ile donatılmış kesitli reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. İstenilen karboksilik asit ve alkol miktarı reaktöre beslenmiş ve istenilen sülfüric asit katalizör miktarı eklenerek reaksiyon başlatılmıştır. Esterifikasyon tersinir olup denge ile kısıtlıdır, asidin ürüne tam dönüşümünün denge pozisyonunun değişmesine bağlıdır. Bu yüzden ileri yönde dönüşümün iyileştirmek için ya suyu ortadan kaldırmak ya da bol miktarda herhangi bir reaktan kullanmak gerekmektedir. Bu çalışmada, farklı alkollerin miktarını fazla artırarak dönüşümü iyileştirilmiştir. Alkol miktarı arttıkça yağ asidin dönüşümü çarpıcı bir artış göstermiştir. Kaprilik asit n-PrOH ile dönüşümü i-PrOH ve n-BuOH ile elde edilen dönüşümden daha yüksek çıkmıştır. Kaprilik asit dönüşümü zincir uzunluğu ile artmıştır. Katalizörler, aktivasyon enerjisi azaltarak reaksiyon hızı ve ürün verimliliği arttırdığından önemlidir. Burada katalizör etkisini incelemek için katalizör miktarı %3 ile

%11 arasında değiştirerek deney yapılmıştır. Reaksiyon hızını artıran hidrojen iyonları nedeniyle yüksek katalizör miktarlarında yüksek dönüşümler elde edilmiştir. Artan sıcaklıkla dönüşüm artması sebebi moleküllerin iç enerjilerinde bir artış olması ve bağları oluşturmak için yeterince enerji var olmasıdır. Diğer sebep ise artan sıcaklıkla reaktiflerin ve katalizörün çözünürlüğü artması dolayısıyla reaksiyon hızının artmasıdır. Bu reaksiyonun, alkol miktarı fazla kullanıldığından ve yan ürün olarak oluşan su ortamdaki uzaklaştırıldığından tersinir eğilimini ihmal edilmiş ve reaksiyon dengesi süreçte katılmadığını varsayılmıştır. Kinetik çalışması sonucunda bu reaksiyon yüksek regresyon katsayılarına sahip birinci dereceden psödohomogen reaksiyon olduğunu kanıtlanmıştır (Abha ve diğ., 2019).

Saravana ve diğerleri (2012), nano kristalin sülfatlı zirkonya katalizörünün katalitik aktivitesini incelemek için, kaprilik asit çeşitli kısa zincirli alkoller ile reaksiyon yapılmıştır. Kullanılan katalizör sol-jel yöntemiyle hazırlanmıştır. Reaksiyon, sülfatlı zirkonya katalizör varlığında 60°C’de sıvı faz kesitli reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. Dönüşüm, 60°C sıcaklıkta çeşitli alkollerin hidrojen zinciri artmasıyla azalırken, alkil oktanoat seçiciliği değişmemiştir. Katalizörün aktivitesi, reaksiyon sırasında oluşan su sebebiyle ardışık beş reaksiyondan sonra biraz düşmüştür. Reaksiyon kinetiği çalışması, kaprilik asidin dönüşümü 4 saate kadar üstel bir artış ve ardından 7 saate kadar doğrusal bir artış göstermiştir. Kaprilik asidin maksimum dönüşümü 7h sonra %98 olarak bulunmuştur (Saravana ve diğ., 2012).

İlgen (2014), Amberlit-46 kullanarak oleik asit ile metanolün esterifikasyon reaksiyonuna etkileyen parametreleri incelemiştir. Dört farklı (50°C- 100°C) sıcaklık değerleri uygulandığında en yüksek dönüşüm 100°C’de %85,7 olarak bulunmuştur. Oleik asidin metanole stokiyoimetrik mol oranı 1 olduğundan, fazla metanol miktarı ürün dönüşümünü arttırmaktadır. Bu çalışmada, metanol/oleik asit mol oranının etkisini incelemek için, dört farklı metanol/oleik asit molar oranları (1/1, 3/1, 6/1 ve 9/1) sabit çalışma koşulları altında denenmiş ve 3:1 molar oranında %85,7 maksimum dönüşüm elde edilmiştir. Katalizör aynı reaksiyon koşulları altında on defa tekrarlanmasından sonra katalitik aktivite ihmal edilebilir seviyede olduğunu ortaya çıkarmıştır. Kinetik veriler, psödohomogen birinci dereceden denklem iyi bir performans göstermiş. Reaksiyon hızı oleik asidin yoğunluğu doğrusal olarak arttığı için, adsorblanmış metanol ve oleik asit arasındaki reaksiyona

dayalı reaksiyon mekanizması olarak Eley-Rideal mekanizması önermiştir (Oğuzhan, 2014).

Tablo 2.17. Literatür çalışması

Yağ asidi	Alkol	Katalizör	Alko/yağ asidi	Sıcaklık, süre	Verim	Kaynak
Kaprilik asit	Metanol	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> (SAS) %5	10:1	160, 3saat	89.13	Yunan ve diğ., 2016
Kaprilik asit	Etanol	NR/HMS-SO <sub>3</sub> H %1, %2 ve %3	2:1	100, 8saat		Sakdinu Ve diğ., 2016
Kaprilik asit	Etanol	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /Fe <sub>0.08</sub> Al <sub>0.92</sub> PO <sub>4</sub> , %1,5	6:1	75, 4aat	91.9	Boliang ve diğ., 2017
Oleik asit	Metanol	WTS3M, %5	15:1	100, 3saat	96.6 dönüşüm	Wanisson ve diğ., 2020
Oleik asit	Metanol	1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate, %10	10:1	90, 4saat	89.6	Irana ve diğ., 2016
Kaprilik asit	Metanol	Sulfated zirconia, %0,5	10:1	60, 7saat	98 dönüşüm	Saravanav e diğ., 2012
Jatropha Oil	Metanol	Gliserol, %3,5	21.6:1	65, 4saat	97.03 dönüşüm	Prasannav e diğ., 2012

Tablo 2.17. (Devam) Literatür çalışması

Kaprili k asit		4-CH SO <sub>3</sub> H, 0.2g	95:1	60, 4h	75 dönüşüm	José C., 2021
Kaprili k asit	Metanol	HPA-IL komposit, %0.52molce	7:12	90, 3h	95.74	Xiaoxiang H., 2015
Kaprili k asit	Metanol	Halogen- free Brønsted- Lewis, %7	6:1	90, 2h	95.4	Xiao-Xiang H., 2014
Kaprili k asit	Metanol	Brazilian smectite, 200mg 4mmol KA için	3:1	100, 4h	99 dönüşüm	Michelle J.C., 2016
Kaprili k asit	N- PrOH	%9	7:1	120, 12h	91.5 dönüşüm	Abha S., 2019
Kaprili k asit	Etanol	Sülfürik asit	10:1	60	80 dönüşüm	Nada ve diğ., 2010
Kaprili k asit	Gliserol	Clay, %5	8:1	150, 5h	43	Sandra, 2015

Kaprilik asit esterifikasyonunda literatürde yapılan çeşitli reaksiyon koşulları ve sonuçları Tablo 2.17’de gösterilmiştir.

### 3. DENESEL ÇALIŞMA

#### 3.1. Malzeme ve Metot

✓ Kimyasallar

Bu çalışmada, kullanılan kimyasallar aşağıdaki Tablo 3.1’te yer almaktadır.

Tablo 3.1. Kimyasalların özellikleri

Kimyasal	Markası	Kaynama sıcaklığı(°C)	Molekül ağırlığı(g/mol)	Safılık	Yapı
Kaprilik asit	Aldrich	237	144,21	%98 üstünde	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
Oleik asit	Alfa Aesar	360	282,46	%90	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>
Palmitik asit	Aldrich	271,5	256,43	%90	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
Etanol	Merck	78,4	46	%99 dan büyük	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH
Metanol	Merck	64,7	32	%99 den büyük	CH <sub>3</sub> OH
2-propanol	Riedel de Haen	82-83	60,10	%99 den büyük	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH
Dietil eter	Tekkim	34,6	74,123	%99 üstünde	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O
Fenolftalein	Merck	-	318,33	%99 üstünde	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>
Purolite CT269DR	Purolite	-	-	-	Politiren ko-divinilbenzen

Kaprilik asidin kimyasal özellikleri Tablo 3.2’de gösterilmiştir.

Tablo 3.2. Kaprilik asidin özellikleri (URL-3)

Özellik	Değer
Kaynama noktası	237 °C
Yoğunluk	0.91 g/cm <sup>3</sup> (20°C)
Erime noktası	16,0°C ile 16,5°C arasında
Çözünürlük	0.68 g/l
PH	4 (20 °C)
Parlama noktası	110°C den büyük
Buhar basıncı	0.49 Pa (25°C)

Bu deneyde, kullanılan CT269DR katalizörü katı fazda siyah iyon değiştirici reçineler olup Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Purolite CT269DR

✓ Yöntem

Purolite CT269DR ticari katalizör olup herhangi bir ön işleme uğramadan doğrudan reaksiyonlarda kullanılmıştır. Esterifikasyon reaksiyonları, ısıtıcılı bir manyetik karıştırıcı üzerinde geri soğutucu bir kondenserin entegre edildiği kesikli üç boyunlu bir cam reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Esterifikasyon işlemi:

- Deneysel tüm çalışmalarda karıştırma hızı 450-550 devir/dakika arasında sabit tutulmuştur.
- 25 gr kaprilik asit ve 17gr metanol karışımının 67°C sıcaklığa ulaşmasının ardından 0,75gr katalizör ilave edilerek tepkime başlatılmıştır.
- Reaksiyon sonunda kullanılan heterojen asit katalizör süzme yöntemi ile reaksiyon ortamından uzaklaştırılmıştır.
- Reaksiyon ortamındaki su ve alkol buharlaştırılarak uzaklaştırılmıştır.
- Reaksiyon karışımının kaprilik asit içeriği titrasyon ile belirlenmiştir.

Reaksiyon denklemi:

Bu deneyde 3mol kaprilik asit ve 1 mol metanol reaksiyona girerek metil kaprilat ve su ürün olarak elde edilmiştir.



Kaprilik asit + Metanol  $\leftrightarrow$  Metil kaprilat + su

Titrasyon işlemi:

1molar KOH hazırlanması: 10ml KOH çözeltisi alındı 100ml ye kadar saf su ile tamamlandı.

- Reaksiyon karışımından yaklaşık 0.75 ile 1g arasında numune alındı.
- Alınan numune, 1/1 molar oranda dietil eter/etanol karışımında çözüldü.
- 3-4 fenolftalein indikatörü ekledikten sonra 1molar KOH ile titre edildi.

Karışımdaki yüzde serbest yağ asidi ve kaprilik asidin dönüşümü sırasıyla aşağıdaki denklem (2.2) ve (2.3) ile hesaplanmıştır.



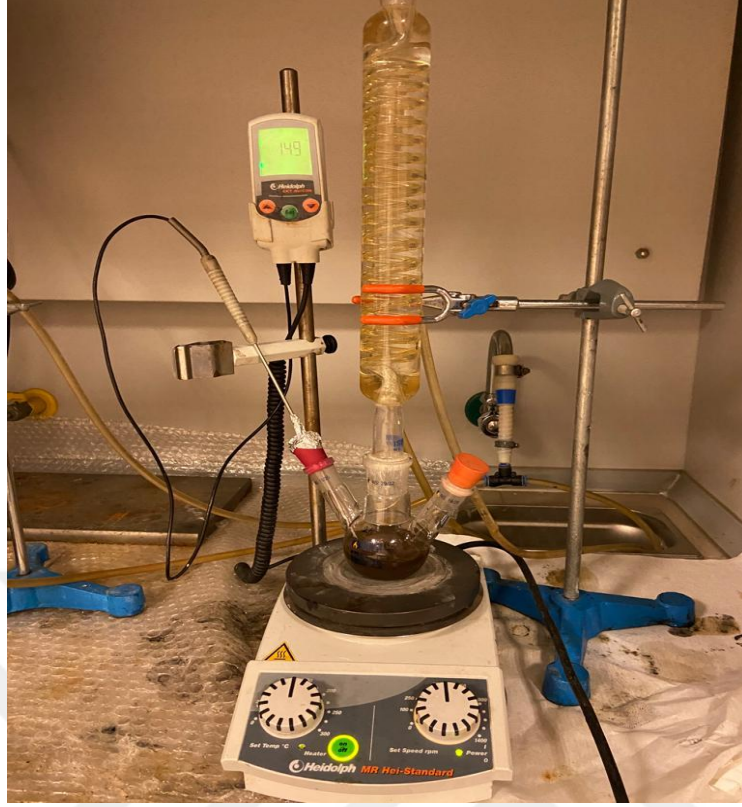
Şekil 3.2. Titre edilen numuneler

- ✓ Deneysel sistem
- Karakterizasyon sistemi

Purolite CT269DR katalizörün karakterizasyon işlemi Kocaeli Üniversitesinde Kimya Mühendisliği laboratuvarında bulunan PerkinElmer markalı, bilgisayara bağlanmış spectrum 100 FTIR spektrometre ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan cihaz şekil gösterilmiştir.



Şekil 3.3. FTIR spektrometer



Şekil 3.4. Deney düzeneği

### 3.2. Kullanılan Veriler

✓ Zaman incelenmesi

Reaksiyon koşulları:

Alkol/yağ asidi= 3:1

Sıcaklık= 67°C

Katalizör miktarı= %3

25g metanol, 17g metanol ve 0,75g purolite kullanılmıştır.

✓ Sıcaklık değişimin incelenmesi

30°C, 60°C ve 67°C sıcaklıkları, aşağıdaki koşullarda denenmiştir.

Reaksiyon koşulları:

Kalizör miktarı: %3

Alkol/yağ asidi= 3:1

Zaman: 6 saat

✓ Alkol/yağ asidin oranının incelenmesi

3/1, 6/1, 9/1, 12/1, 15/1 ve 18/1 metanol/kaprilik asit molar oranlarında deney yapılmıştır.

Reaksiyon koşulları:

Zaman= 6h

Sıcaklık= 67°C

Katalizör= %3

✓ Katalizör miktarının incelenmesi

%1, %3, %5, %7, %9, %12, %15, %20 ve %25 farklı katalizör miktarları kullanılmıştır.

Reaksiyon koşulları:

Zaman = 6h

Sıcaklık = 67°C

Alkol/yağ asidi = 9:1

✓ Yağ asidi değişiminin incelenmesi

Kaprilik asit, Oleik asit ve palmitik asit 3 farklı yağ aside kullanılmıştır.

Reaksiyon koşulları:

Katalizör = %20

Zaman = 6h

Alkol/yağ asidi= 9:1

Sıcaklık = 67°C

✓ Alkol değişimin incelenmesi

Metanol(67°C), etanol(80°C) ve 2-propanol(83°C) denenmiştir.

✓ Tekrarlanabilirlik

Katalizör hiçbir işleme tabi tutulmadan 4 ardışık reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

Reaksiyon koşulları:

Katalizör = %25

Zaman = 6h

Alkol/yağ asidi= 9:1

Sicaklık = 67°C

### 3.3. Hesaplamalar

- Serbest yağ asidi miktarı ve dönüşümün hesaplanması

$$\%SYA = \frac{V_{KOH} \cdot C_{KOH} \cdot MW_{SYA}}{m_{örnek}} 100 \quad (3.2)$$

$$\text{Dönüşüm} = 100 - \%SYA \quad (3.3)$$

Burada

SYA: Serbest yağ asidi

$V_{KOH}$ : potasyum hidroksidin hacmi(L)

$C_{KOH}$ : Potasyum hidroksidin konsantrasyonu(mol)

$MW_{SYA}$ : Yağ asidin molekül ağırlığı(g)

$m_{örnek}$ : numunenin kütlesi(g)

Örnek hesaplama: Zaman değişimi için hesaplamalar

1.saat için

$C_{KOH} = 0.1 \text{ mol}$  ve  $MW_{SYA} = 144.21 \text{ g/mol}$  olarak alınmıştır

$$\%SYA = \frac{0,0447l.0,1mol.\frac{144,21g}{mol}}{0,90g}100 = 71.6$$

$$\text{Dönüşüm} = 100 - \%SYA = 28.4$$

Aynı şekilde 2., 3., 4., 5., 6., 7. Ve 8. saat için hesaplamalar yapılmış ve sonuçlar aşağıdaki tabloda yerleştirilmiştir.

Tablo 3.3. Zaman değişimi için sarfiyat değerleri

Süre	Numune(g)	Sarfiyat(ml)
1.	0.90	44.7
2.	0.78	33.2
3.	0.98	37.7
4.	0.84	28.5
5.	0.90	28.7
6.	0.99	29
7.	0.85	22.7
8.	0.87	22

Sıcaklık değişimi için sarfiyat değerleri Tablo 3.4'te gösterilmiştir.

30°C, 60°C ve 67°C sıcaklıkları, aşağıdaki koşullarda denenmiştir.

Reaksiyon koşulları:

Kalizör miktarı: %3

Alkol/yağ asidi= 3:1

Zaman: 6 saat

Tablo 3.4. Sıcaklık değişimi için sarfiyat değerleri

Sıcaklık	Numune(g)	Sarfiyat(ml)
30°C	0.82	40.8
60 °C	0.83	27.4
67°C	0.99	29

Alkol/yağ asidi oranının değişimi için için sarfiyat değerleri Tablo 3.5' te gösterilmiştir.

Tablo 3.5. Alkol/yağ oranının değişimi için sarfiyat değerleri

Alkol/yağ	Numune(g)	Sarfiyat(ml)
3:1	0.99	29
6:1	0.97	23.8
9:1	0.75	14.7
12:1	0.93	22
15:1	0.81	20
18:1	0.82	20

Katalizör miktarı değişimi için sarfiyat değerleri Tablo 3.6' da gösterilmiştir.

Reaksiyon koşulları:

Zaman = 6h

Sıcaklık = 67°C

Alkol/yağ asidi = 9:1

Tablo 3.6. Katalizör miktarı değişimi için sarfiyat değerleri

Katalizör miktarı (%)	Numune(g)	Sarfiyat(ml)
1	0.87	30
3	0.86	14.7
5	0.79	13
7	0.81	9
9	0.81	7.6
12	0.93	5.9
15	0.91	5.4
20	0.966	3.9
25	0.80	2.6

Yağ asidi yapısının değişimi için sarfiyat değerleri Tablo 3.7' de gösterilmiştir.

Tablo 3.7. Yağ asidi yapısının değişimi için sarfiyat değerleri

Yağ aside	Numune(g)	Sarfiyat(ml)
Kaprilik asit	0.966	3.9
Oleik asit	0.989	3.8
Palmitik asit	0.80	4.1

Alkol yapısının değişimi için sarfiyat değerleri Tablo 3.8' de gösterilmiştir.

Tablo 3.8. Alkol yapısının değişimi için sarfiyat değerleri

Alkol	Numune(g)	Sarfiyat(ml)
Metanol	0.966	3.9
Etanol	0.90	9.6
2-propanol	0.85	27.6

Tekrarlanabilirlik için sarfiyat değerleri Tablo 3.9' da gösterilmiştir.

Tablo 3.9. Yeniden kullanım için sarfiyat değerleri

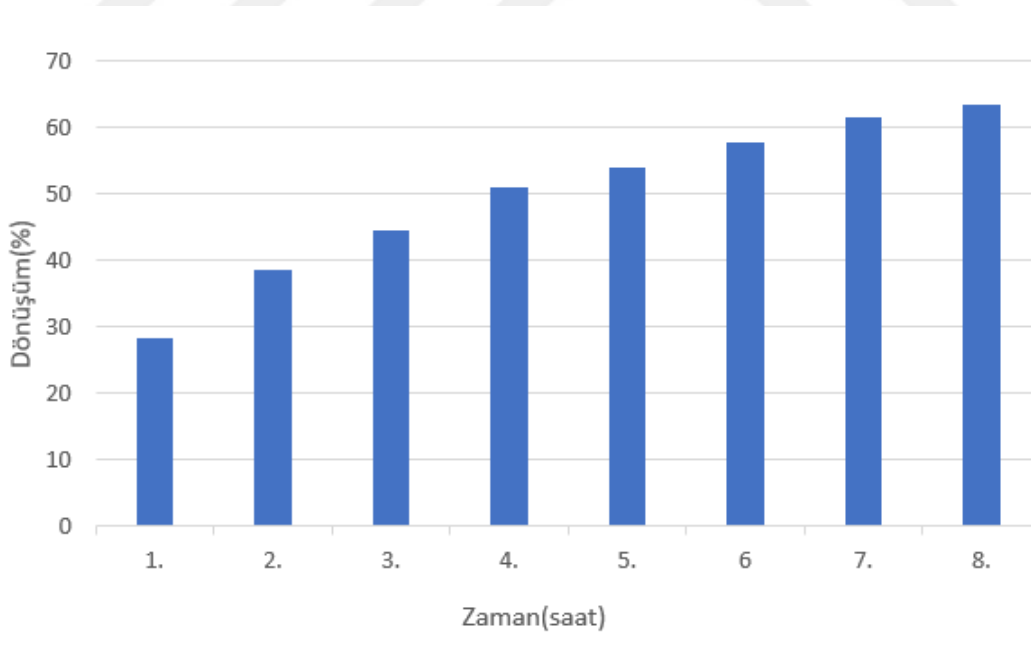
	Numune(g)	Sarfiyat(ml)
1.kullanım	0.80	2.7
2.kullanım	0.84	3.7
3.kullanım	0.90	6.5
4.kullanım	0.946	6.9

Tüm hesaplamalar denklem (3.2) ve (3.3) kullanılarak yapılmıştır.

## 4. BULGU VE TARTIŞMALAR

### 4.1. Zaman Değişimi

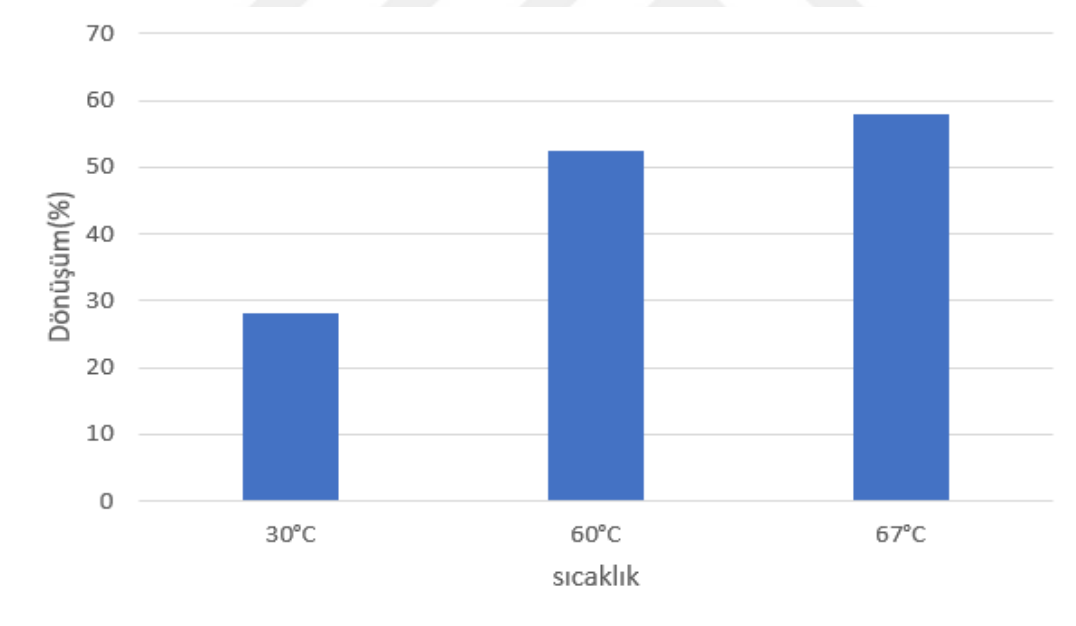
Esterifikasyon reaksiyonuna etkileyen faktörlerden biri süredir. Ticari olarak temin edilen purolite CT269DR katalizörü ile farklı reaksiyon sürelerinin, kaprilik asit ile metanolün esterifikasyon reaksiyonuna etkileri incelenmiştir. Şekil.4.1’de göre kaprilik asidin dönüşümü reaksiyon süresiyle doğru orantılı arttığı( %28,4’ten %63,5’e artmış) gösterilmiştir. Altıncı saatten sonra dönüşüm yavaşça artmaya başlamıştır. Bu yüzden optimum süre 6 saat olarak seçilmiştir. Benzer sonuçlar literatürde mevcuttur. Xiaoxiang ve diğerleri (2015), reaksiyon süresi etkisini incelemek için iyonik sıvı katalizör varlığında kaprilik asit metanol ile esterifikasyon reaksiyonu yapmışlardır. Reaksiyon süresi artmasıyla ürün verimi artmış ve 3 saat reaksiyon süresinde maximuma ulaşmıştır. Aratırmacılara göre, reaksiyon dengeye ulaştığında ürünler reaksiyon tersinir olduğundan kısmen hidrolize uğrayabilmektedir. Bu yüzden optimum süre 3 saat olarak seçilmiştir. Benzer duruma, Xiao ve diğerleri (2014) çalışmalarında da rastlanmış ve optimum süre 2 saat olarak bulunmuştur.



Şekil 4.1. Zamana karşı kaprilik asit dönüşüm değerleri (Deney koşulları: 3/1 metanol/kaprilik asit mol oranı, ağırlıkça %3 katalizör miktarı ve 67°C sıcaklık)

### 4.2. Sıcaklık Değişimi

Esterifikasyon reaksiyonuna etkileyen diğ er önemli faktör de sıcaklık. Sıcaklığın etkisini araştırmak için üç farklı sıcaklıkta kullanarak deney yapılmıştır. Diğ er reaksiyon parametreleri %3 katalizör miktarı, 3:1 kaprilik asit/metanol mol oranı ve 6 saat reaksiyon süresi olarak sabitlenmiştir. Sonuçlar Ş ekil 4.2' de yerleştirilmiştir. Sonuçlara göre sıcaklık artıkça dönüşüm artmaktadır. Denen 30°C, 60°C ve 67°C sıcaklıklarda sırasıyla %28, %52,4 ve %57,8 dönüşüm bulunmuştur. Bu durum, esterifikasyon reaksiyonu endotermik olmasından kaynaklanır. Benzer sonuçlar Wanison ve diğ erleri (2020) çalışmasında gözlemlenmiştir. Wanison ve diğ erleri, oleik asit metanol ile esterifikasyon deneyinde katı katalizör (WTS3M) kullanmıştır. Kullanılan katalizör katı olduğ undan deneyi yüksek sıcaklıklarda gerç ekleştirilmesi kütle transfer kolaylığ ı sağ layacaktır. Sıcaklık etkisini araştırmak için 40°C ile 100°C arasında sıcaklık denemişler ve 100°C ye kadar sıcaklık arttırıldığ ında dönüşüm arttığ ını bulmuşlerdir. Benzer sonuçlar Xiaoxiang ve diğ erleri (2015) çalışmalarında ortaya ç ıkmıştır. Sıcaklık 323K ile 363K arasında arttırıldığ ında dönüşüm arttığ ını bulmuştur.

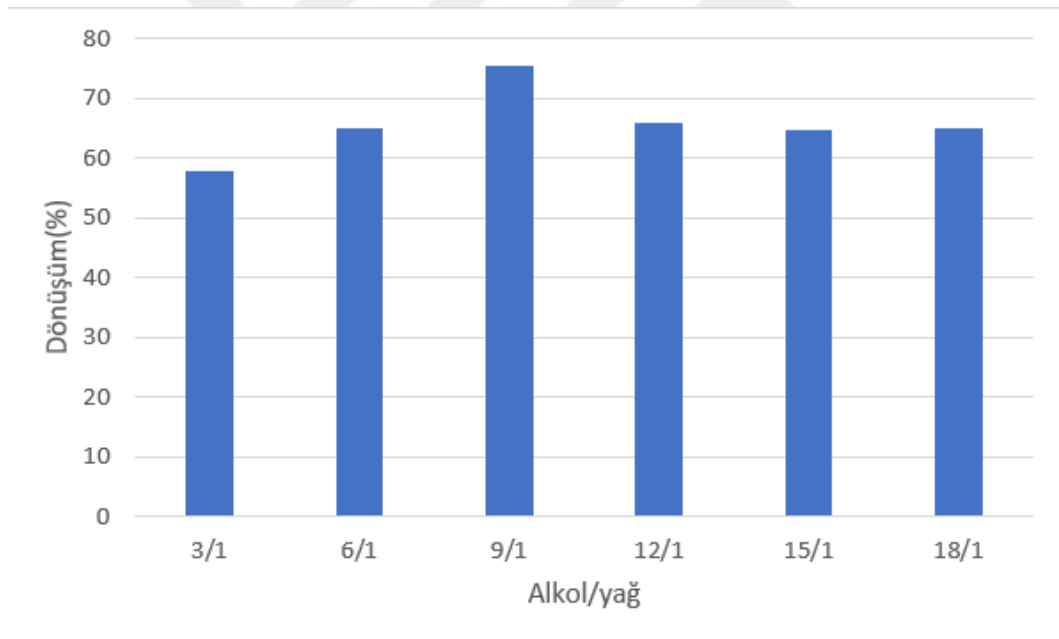


Ş ekil 4.2. Sıcaklığın etkisi (Deney koşulları: ađ ırılıkça %3 katalizör, 3:1 metanol/kaprilik asit ve 6 saat reaksiyon süresi)

### 4.3. Alkol/yağ asidi Oranının Değ işimi

Esterifikasyon reaksiyonuna etkileyen diğ er parametre ise alkol/yağ asidi oranıdır. Alkol/yağ asidi oranı incelemek için 7 farklı molar oranlarda (3:1, 6:1, 9:1, 12:1, 15:1, 18:1) ve diğ er parametreleri sabit tutarak deney yapılmıştır. Sonuçlar Ş ekil 4.3'te verilmiştir. Mol

oranı 3:1 ile 9:1 arasında arttırıldığında, kaprilik asidin dönüşümü artm %57,8'den %75,4 maksimum dereceye ulaşmıştır. Molar oran 9:1 ten fazla arttırıldığında dönüşümde bir artış gözlemlenmemiştir. Yani molar oran 9:1 ile 18:1 arasında arttırıldığında dönüşüm %65'e düşmüştür. Bu sonuç, Le chatelier prensibi ile açıklanır: esterifikasyon reaksiyonu tersinir bir reaksiyon olduğundan alkolün aşırı miktarda kullanımı reaksiyon dengesini ürünler yönüne doğru bozarak daha yüksek verimde ester ürününün elde edilmesini sağlayacaktır. Literatürde alkol/yağ asidi mol oranının etkisi üzerinde birkaç çalışma bulunmaktadır. Xiaoxiang ve diğerleri (2015) çalışmalarında, 1:1 ile 10:1 molar oranlar arasında deney yapmışlardır. Çalışma sonuçlarında, ürün verimi artan alkol ile artmış, 7,5:1 molar oranında maksimum değerine ulaşmış ve sonra düşüş göstermiştir. Bu düşüşün sebebi, 7,5:1 molar oranından fazla alkol ilave edilğinde reaksiyon karışımın seyrelmesi olarak tahmin etmişlerdir. Wanison ve diğerleri (2020) çalışmalarında, 15:1 molar oranı kullanarak %96,6 dönüşüm elde etmişlerdir.

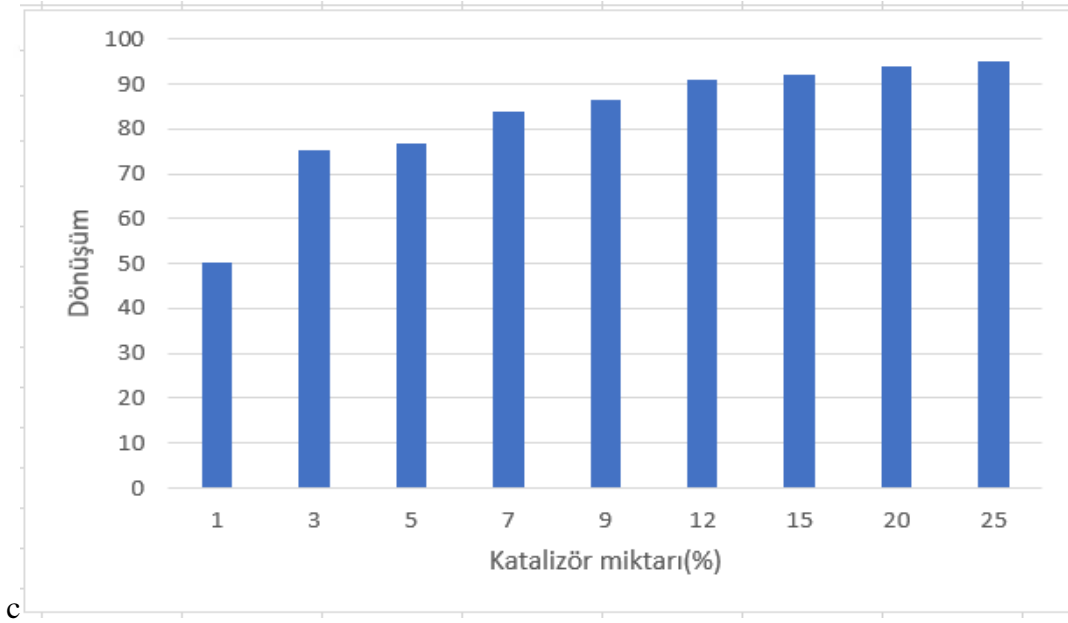


Şekil 4.3. Alkol/yağ asidi mol oranına karşı dönüşüm değerleri (Deney koşulları: ağırlıkça %3 katalizör miktarı, 67°C sıcaklık ve 6 saat reaksiyon süresi)

#### 4.4. Katalizör Miktarının Değişimi

Bu çalışmada, incelenen diğer parametre ise katalizör miktarıdır. Katalizör miktarı esterifikasyon reaksiyonunda en önemli faktörlerden biridir. Diğer parametreler 9:1 alkol/yağ asidi molar oranı, 67°C sıcaklık, 6 saat reaksiyon süresi olarak sabit

tutulmuştur. Katalizör miktarının etkilerini araştırmak için 8 farklı katalizör miktarında reaksiyon başlatılmıştır. Elde edilen veriler Şekil 4.4 'te yerleştirilmiştir. %1 den %25 katalizör miktarını arttırıldığında kaprilik asidin dönüşümü belirgin bir şekilde %50,3'ten artarak en yüksek dönüşüm %20 katalizör miktarında %95 olarak gözlenmiştir. Wanison ve diğerleri (2020), %5 katalizör (WTS3M) miktarı kullanarak daha yüksek dönüşümü elde etmişlerdir. Diğer reaksiyon koşulları yüksek tutarak (20:1 alkol/yağ asidi molar oranı , 100°C sıcaklık ve 4saat reaksiyon süresi) %5 katalizör ile %97,5 elde etmiştir. Abha ve diğerleri (2019) çalışmalarında, katalizör miktarı %3 ile %11 arasında arttırarak yüksek dönüşümü ağırlıkça %9 katalizör miktarında elde edilmiştir.

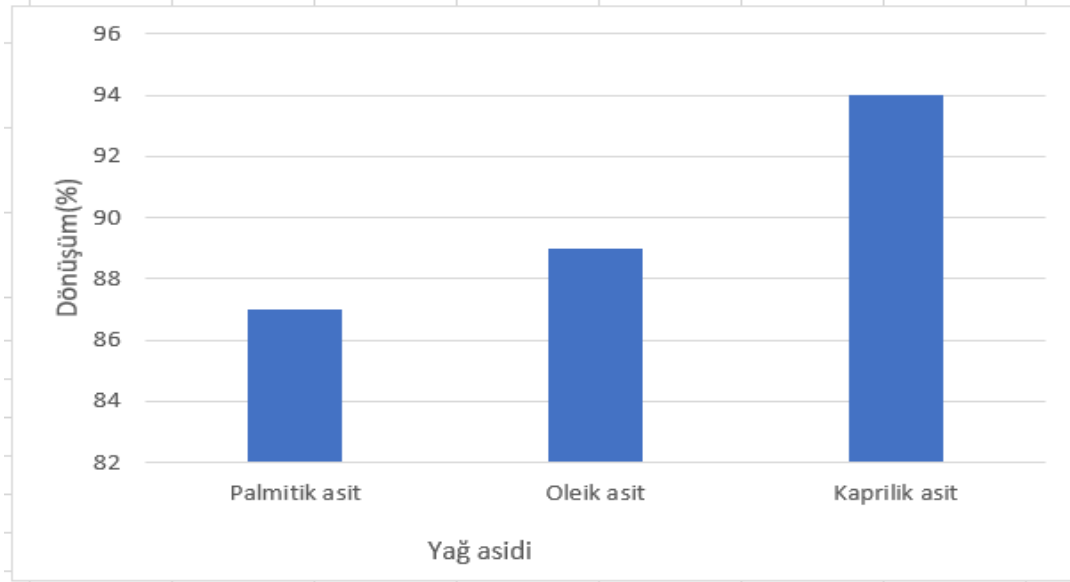


Şekil 4.4. Katalizör miktarına karşı dönüşüm değerleri (Deney koşulları: 9/1 metanol/kaprilik asit mol oranı, 67°C sıcaklık ve 6 saat reaksiyon süresi)

#### 4.5. Yağ Asidi Yapısının Etkisi

Farklı boyutlarda hidrokarbon zincirine sahip karboksilik asitlerle CT269DR katalizörü kullanarak esterifikasyon reaksiyonu yapılmış ve sonuç Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Bu sonuca bakıldığında palmitik asit, oleik asit ve kaprilik asit kullanıldığında dönüşüm sırasıyla %87, %89 ve %95 olarak elde edilmiştir. Farklı bir deyiş ile hidrokarbon zinciri azalmasıyla dönüşüm artmaktadır. Bunun sebebiyle ise karbon-karbon bağlarının dönmesinden sebep olan hidrokarbon zinciri elastığıdır. Benzer sonuçlar Michelle ve diğerleri (2015) çalışmalarında rastlanmıştır. Michelle ve diğerleri, kaprilik asit (8 karbonlu), laurik asit (12 karbonlu), sterik asit(18 karbonlu) ve oleik asit(18 karbonlu)

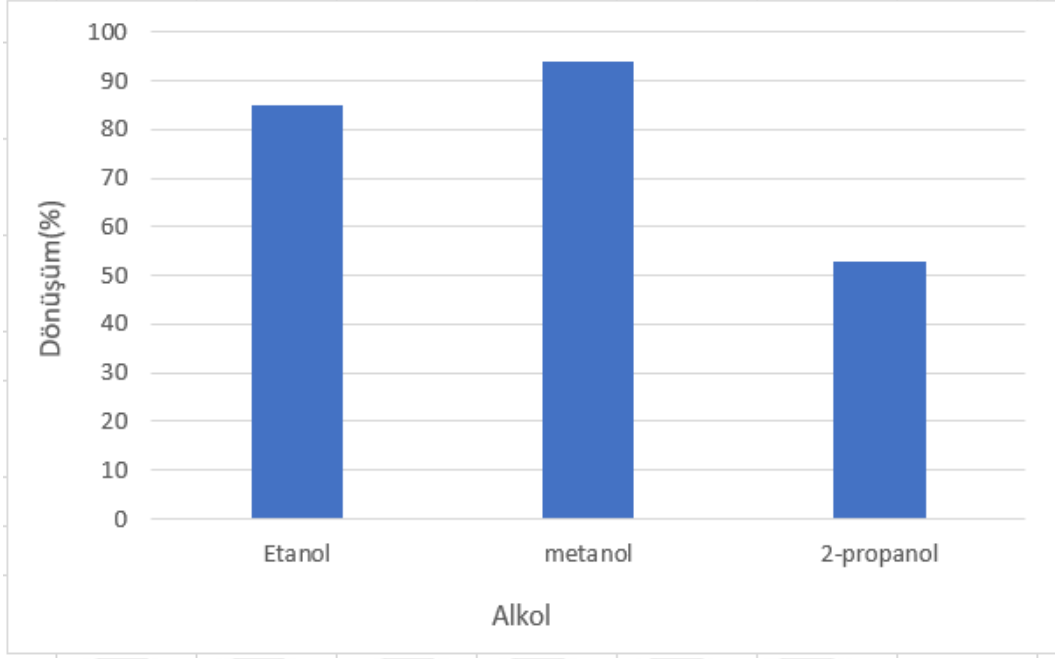
gibi karboksilik asitleri kullanmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre kaprilik asit, laurik asit, stirik asit ve oleik asit dönüşümü sırasıyla %99, %98, %93 ve %80 olarak bulunmuştur. Başka bir çalışmada, Wanison ve diğerleri (2020) kaprilik asit, stirik asit ve oleik asit kullanmışlar ve en yüksek dönüşüm %97,45(stirik asit) olarak bulmuşlardır.



Şekil 4.5. Farklı yağ asidi çeşidinin etkisi (Deney koşulları: ağırlıkça %20 katalizör, 9:1 metanol/yağ asidi mol oranı, 6 saat reaksiyon süresi ve 67°C sıcaklık)

#### 4.6. Alkol Yapısının Etkisi

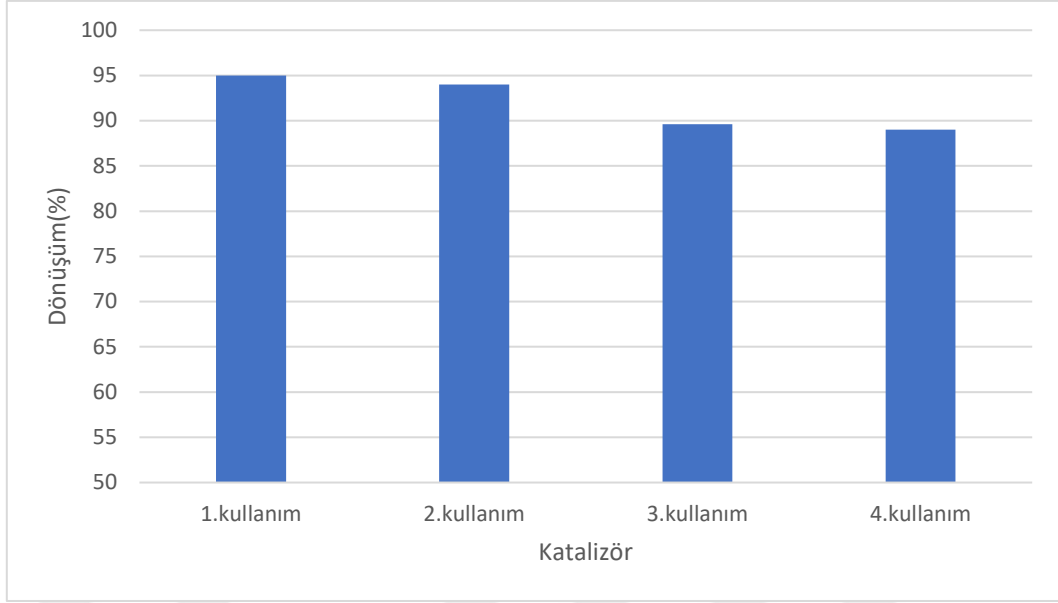
Farklı 3 alkol değiştirilerek esterifikasyon yapılmıştır. Buradaki amaç farklı hidrokarbon zincirine sahip alkolün etkisini incelemektir. Farklı alkol (etanol, metanol ve 2-propanol) ile kaprilik asit esterifikasyon reaksiyonu yapılmış ve sonuçlar Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Metanol ile yapılan reaksiyon sonucunda elde edilen dönüşüm etanol ile elde edilen dönüşüm ile karşılaştırıldığında daha yüksek çıkmıştır. Sonuca göre aynı reaksiyon koşullarında en yüksek dönüşüm metanol kullanıldığında %95 olarak elde edilmiştir. Wanison ve diğerleri (2020), metanol, etanol ve isopropanol kullandığında en yüksek dönüşüm metanol ile elde etmiştir. Büyük ihtimal kısa zincirli hidrokarbon olduğundandır. Benzer sonuçlara, Michelle ve diğerleri (2016) çalışmasında da rastlanmıştır. Michelle ve diğerleri (2016), Farklı yağ asitleri kullanarak atmosfer basıncında kil bazlı katalizör ortamında esterifikasyon gerçekleştirmişler.



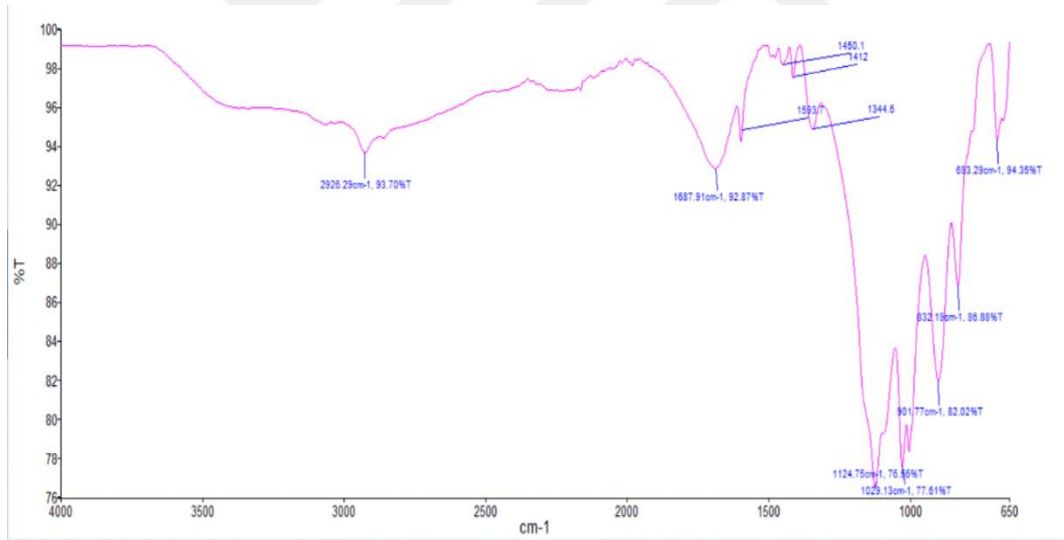
Şekil 4.6. Alkol değişimin etkisi (Deney koşulları: ağırlıkça %20 katalizör, 9:1 metanol/kaprilik asit oranı, 6 saat süre ve etanol(80°C), 2-propanol(83°C) ve metanol(67°C) sıcaklık)

#### 4.7. Yeniden Kullanım

Purolit CT269DR katalizör katalitik aktivitesini araştırılmak için yeniden kullanım deneyleri yapılmıştır. %25 katalizör miktarı, 9:1 metanol/kaprilik asit mol oranı, 67°C ve 6 saat reaksiyon süresi reaksiyon koşullarında ardışık dört deney yapılmış ve Şekil 4.7’de yerleştirilmiştir. %25 katalizör miktarı kullanılması nedeni her kullanımdan sonra katalizör miktarının azalmasıdır. Birinci reaksiyondan sonra karışım süzülükten sonra herhangi bir süreçten geçmeden ikinci kullanımda kullanılmıştır. Kullanım artıkça dönüşüm %95’ten yavaşça %89’a azalmaktadır. Bunun sebebi ise süzme esnasında meydana gelen safsızlıklardır. Boliang ve diğerleri (2017), yeniden kullanım deneyinde 5 ardışık reaksiyon yapmıştır. Dönüşüm %92,4 ten %80,5 ye düştüğünü bulmuşlardır. Aynı şekilde Jose (2021) çalışmasında da 5 ardışık reaksiyondan sonra azaldığını görülmüştür. Jose (2021) çalışmasında, kaprilik asit ile metanolün esterifikasyonu incelenmiştir. Sülfonik asit grupları ile kitosan katalizör olarak kullanılmıştır. Bu grupları klorosülfonik asit kullanmak kitosan içerisine ilave edilmiştir. Kitosan matriksi içerisinde bulunan asit grupları arttıkça katalitik aktivite arttığını gözlemlenmiştir. Bu sonuç asitliğin artmasıyla açıklanır. Katalizör içerisindeki kükürt miktarı elementel analiz ile belirlenmiştir.

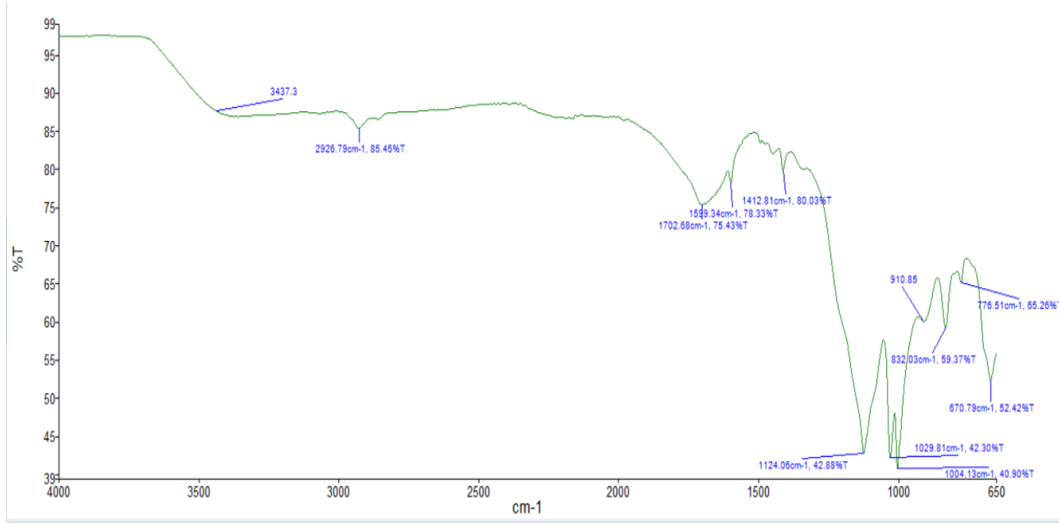


Şekil 4.7. Yeniden kullanım değerleri (Deney koşulları: ağırlıkça %25 katalizör miktarı, 6 saat reaksiyon süresi, 9:1 metanol/kaprilik asit ve 67°C sıcaklık)



Şekil 4.8. Kullanılmamış katalizörün spektrumları

4000-3500  $\text{cm}^{-1}$  arasında bulunan bantlar hidroksil(O-H) grubu göstermektedir. 3000-2500  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki pikler polistiren yapıyı işaret etmektedir. 2000-1400  $\text{cm}^{-1}$  oluşan bantlar karbon-karbon bağları işaretlemektedir. 1100  $\text{cm}^{-1}$ 'deki bant gerilme ve asimetik vibrasyonlarına karşılık gelir. Kullanılmamış katalizörün spektrumları Şekil 4.8' de gösterilmiştir.



Şekil 4.9. Üçüncü kullanımda purolite CT269DR spektrumları

Purolite, divinilbenzen ile bağlanmış polistirene sahip, fonksiyonel grup olarak sülfonik gruplar içerir. Şekil 4.8’ de görülen katalizörün kullanılmadan önce elde edilen spektrumlarıdır. 4000-3500  $\text{cm}^{-1}$  arasında bulunan bantlar hidroksil(O-H) grubu göstermektedir. 3000-2500  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki pikler polistiren yapıyı işaret etmektedir. 2000-1400  $\text{cm}^{-1}$  oluşan bantlar karbon-karbon bağları işaretlemektedir. 1100  $\text{cm}^{-1}$ ’deki bant gerilme ve asimetik vibrasyonlarına karşılık gelir. C-H bağları 1000-650  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki pikler ile gösterilmektedir. Üçüncü kullanımdan sonra şekil 4.9’da görüldüğü gibi benzer bantlar elde edilmiştir. Bu, malzemenin herhangi bir kimyasal değişikliğe uğramadığını ifade etmektedir. Benzer sonuçlar, Liliana ve diğerleri (2014) çalışmasında rastlanmıştır.

## 5. REAKSİYON KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ



M: methanol

KA: kaprilik asit

MK: metil kaprilat

W: su

(5.1)' deki reaksiyon birinci derece sahte homojen kinetik modele uygun olduğunu gösterelim.

Reaksiyon hızı (5.2) gibi yazılır

$$-r_{KA} = k_f \cdot C_{KA} \cdot C_M - K_r \cdot C_{MK} \cdot C_w \quad (5.2)$$

$r_{KA}$ : Kaprilik asitin reaksiyon hızı

$K_f$ : ileri reaksiyon hız sabiti

$C_{KA}$ : Kaprilik asitin konsantrasyonu

$C_M$ : Metanolun konsantrasyonu

$K_r$ : geri reaksiyon hız sabiti

$C_{MK}$ : Metil kaprilatin konsantrasyonu

$C_w$ : suyun konsantrasyonu

Varsayımlar:

-Tersinmez reaksiyon

-Metanolun konsantrasyonu sabit olduğunu kabul edilirse

(5.2) den

$$-r_{KA} = (k_f.C_M).C_{KA} \quad (5.3)$$

$k_f.C_M = K$  kabul edelim

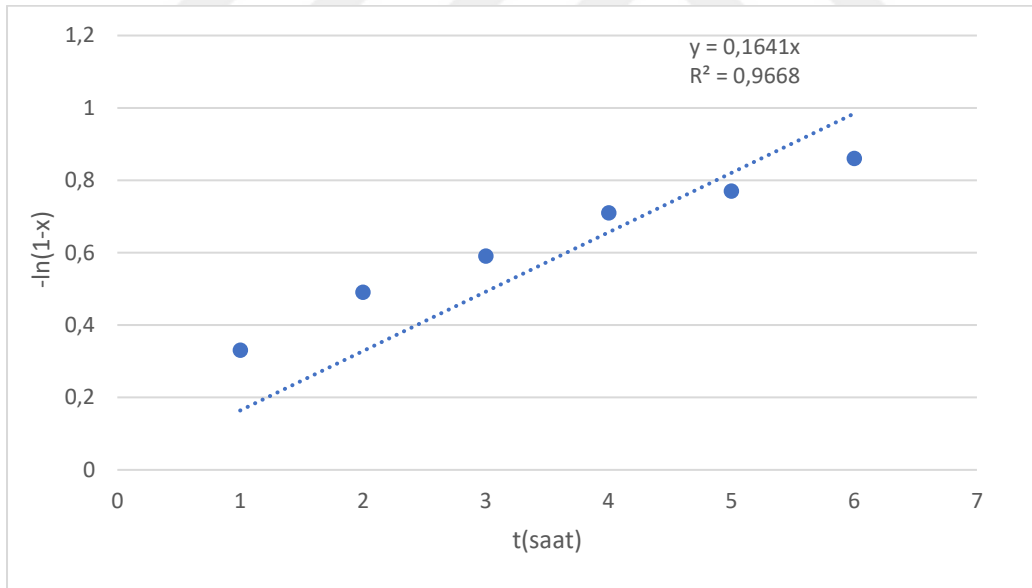
$$-r_{KA} = K.C_{KA} = \frac{dC_{KA}}{dt} \quad (5.4)$$

$$C_{KA} = C_{KA0}(1-X) \quad (5.5)$$

(5.3), (5.4) ve (5.5) birleştirek

$$-\ln(1-X) = Kt \quad (5.6)$$

$-\ln(1-X)$ ' e karşı zaman grafiği çizildiğinde Şekil 5.1' den  $K= 0.164$  ve  $R^2= 0.9668$  olarak bulunmuştur. Regresyon katsayısı 1' den küçük olduğu için birinci derece homojen modele uygundur. Benzer sonuçlar Abha ve diğerleri (2019) çalışmalarında rastlanmıştır. Elde edilen veriler, MCLFA çeşitli alkollerle esterifikasyonu için 0.99 regresyon katsayısı ile birinci derece sahte homojen modele uyum sağlamıştır (Abha ve diğ., 2019).

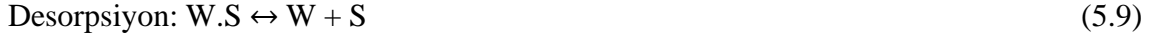


Şekil 5.1. Zamana karşı  $-\ln(1-X)$  profili

Heterojen katalizör kullanıldığı için Eley-Rideal ve Langmuir Hinshelwood mekanizmaları incelenmiştir.

Eley-Rideal mekanizması:





Adsorpsiyon, yüzey reaksiyon ve desorpsiyon hız denklemleri yazılırsa ve

$$K_A = \frac{K_A}{K_{-A}} \quad (5.10)$$

$$K_S = \frac{K_S}{K_{-S}} \quad (5.11)$$

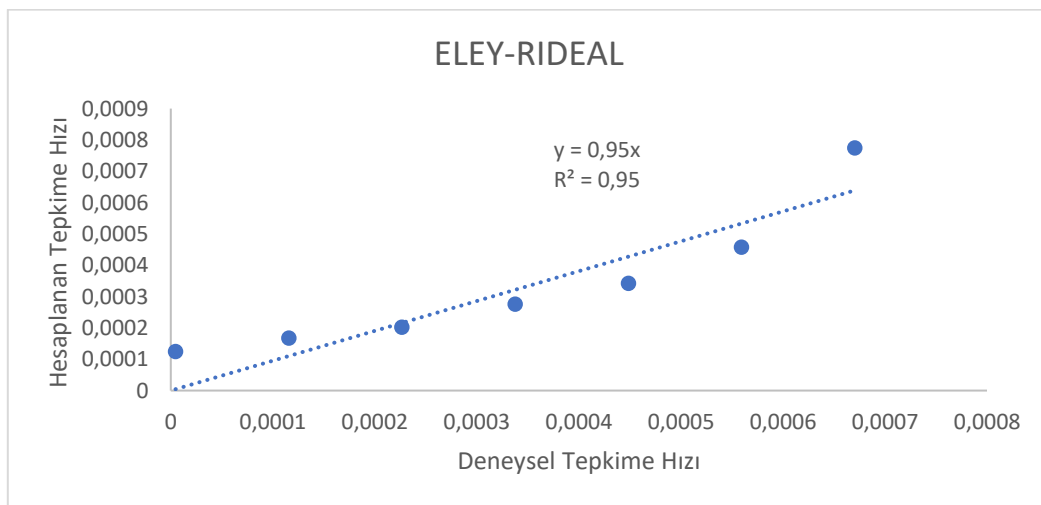
$$K_D = \frac{K_{-D}}{K_D} \quad (5.12)$$

$$C_v = \frac{C_T}{1 + C_M \cdot K_A + C_W \cdot K_D} \quad (5.13)$$

Yerine yazılırsa

$$-r_{KA} = \frac{K_{ER}(C_{KA} \cdot C_M - C_{MK} \cdot C_W \cdot \frac{K_D}{K_A \cdot K_S})}{1 + K_A \cdot C_M + K_D \cdot C_W} \quad (5.14)$$

Genelleştirilmiş indirgemeli gradyan (GRG) doğrusal olmayan yöntem kullanılarak Excel’de hız denklemindeki  $K_{ER}$ ,  $K_D$ ,  $K_A$  ve  $K_S$  hız sabitleri hesaplandı. Sabitler deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki farkın kalanların karelerinin toplamının (RSS) minimizasyonu sonrası olarak belirlendi. Deneysel tepkime hızı ile hesaplanan tepkime hızlarının uygunluğu Eley-Rideal mekanizması için Şekil 5.2’de gösterilmiştir.



Şekil 5.2. Eley-Rideal mekanizması

Langmuir Hinshelwood mekanizması:

A: kaprilik asit, B: metanol, C: metil kaprilat ve D: su



Desorpsiyon



$$K_A = \frac{K_A}{K_{-A}}$$

$$K_B = \frac{K_B}{K_{-B}}$$

$$K_C = \frac{K_{-C}}{K_C}$$

$$K_D = \frac{K_{-D}}{K_D} \quad (5.20)$$

$$K_D = \frac{K_A K_B K_S}{K_C K_D} \quad (5.21)$$

Katalizörün toplam konsantrasyonu

$$C_T = C_V + C_A + C_B + C_C + C_D \quad (5.23)$$

Yüzey reaksiyon hızı( $r_s$ ) yukarıdaki denklemleri düzelterek yazılmıştır

$$-r_A = r_s = \frac{k K_A K_B (C_A C_B - C_C C_D / K_E)}{(1 + K_A C_A + K_B C_B + K_C C_C + K_D C_D)^2} \quad (5.24)$$

Genelleştirilmiş indirgemeli gradyan (GRG) doğrusal olmayan yöntem kullanılarak Excel'de hız denklemindeki  $k$ ,  $K_E$ ,  $K_A$ ,  $K_B$ ,  $K_C$  ve  $K_D$  hız sabitleri hesaplandı. Sabitler deneysel ve hesaplanan değerler arasındaki farkın kalanların karelerinin toplamının (RSS)

minimizasyonu sonrası belirlendi. Deneysel tepkime hızı ile hesaplanan tepkime hızlarının uygunluğu Langmuir Hinshelwood mekanizması için Şekil 5.3' te gösterilmiştir.

Hesaplanan değerler:

$$k = 7,14 \times 10^{-3} \text{ mol/gcat.dk}$$

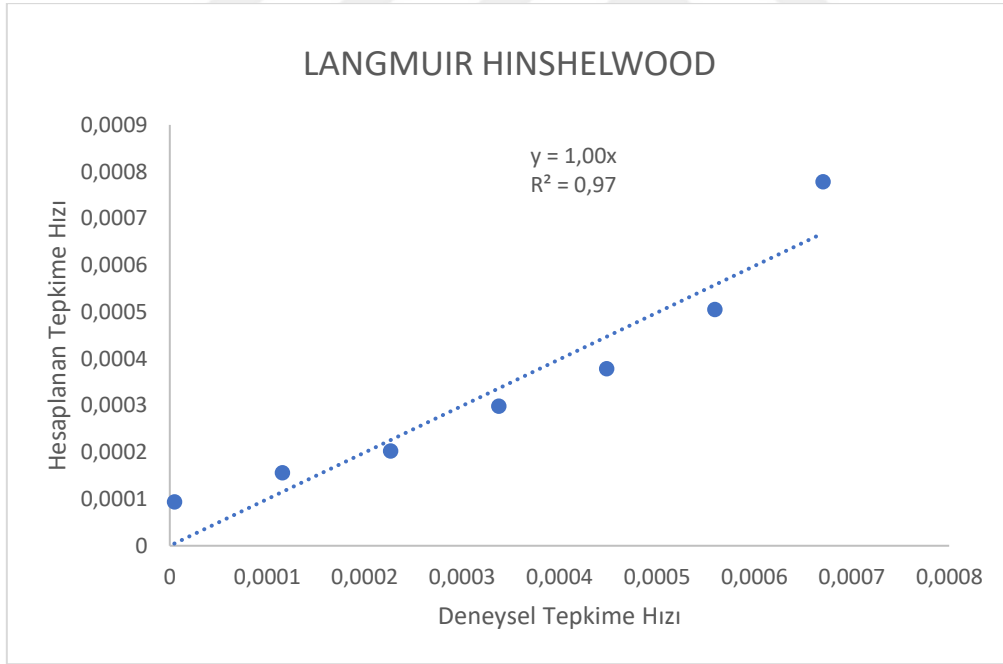
$$K_E = 0,42$$

$$K_A = 1,99 \text{ l/mol}$$

$$K_B = 4,35 \text{ l/mol}$$

$$K_C = 0.30 \text{ l/mol}$$

$$K_D = 0.19 \text{ /mol}$$



Şekil 5.3. Langmuir Hinshelwood mekanizması

Langmuir Hinshelwood mekanizması ile elde edilen regresiyon katsayısı ( $R^2 = 0,97$ ), Eley-Rideal mekanizması ile elde edilen ( $R^2 = 0,95$ )' den daha uyumlu olduğundan Langmuir Hinshelwood mekanizması önerilmiştir

## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, çok yüksek oranda SYA içeren atık yağlara örnek teşkil etmesi amacıyla saf kaprilat asit ile metanolün esterifikasyonu için heterojen asidik katalizörlerin aktivitesinin araştırılması ve katalizör varlığında gerçekleşen her reaksiyonlar için en uygun reaksiyon parametrelerinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Bu çalışmada, kaprilik asit metanol ile esterifikasyon reaksiyonuna girerek metil kaprilat ve su oluşturmuştur. Bu reaksiyon ticari CT269DR katalizör varlığında gerçekleştirilmiştir. Katı katalizör ticari olduğundan herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan doğrudan deneyde kullanılmıştır. Reaksiyon sırasında etkileyici faktörler araştırmak için sıcaklık, katalizör miktarı, metanol/kaprilik asit mol oranı ve reaksiyon süresi olmak üzere dört farklı parametre incelenmiştir.

Yapılan inceleme sonucunda en yüksek dönüşüm, %20 katalizör miktarı, 6 saat reaksiyon süresi, 9:1 alkol/yağ asidi oranı ve 67°C reaksiyon sıcaklığı optimum koşullarında %95 olarak elde edilmiştir. Metanol, etanol ya da 2-propanol ile değiştirildiğinde hidrokarbon zinciri arttığından dönüşüm azalmıştır. Aynı şekilde kaprilik asit yerine oleik asit ya da palmitik asit kullanıldığında dönüşümde aşırı düşüş rastlanmıştır. Bunun sebebi ise karbon-karbon bağların dönmesinden kaynaklanan hidrokarbon zincirin esnekliğidir. Tekrardan kullanım deneyini 4 ardışık reaksiyon yapılarak gerçekleştirilmiştir. Dördüncü kullanımdan sonra katalizör aktivitesi düştüğünden kullanım durdurulmuştur.

Purolite CT269DR katalizörünün reaksiyon ortamında elde edilen verileri doğrultusunda, aktivitesinin her ne kadar iyi olsa da tekrar kullanımında azaldığı görülmekte ve bu sorunların giderilebilmesi için esterifikasyon reaksiyonu sonucu oluşan suyun geliştirilmiş bir yöntem(absorban yada membran) yardımıyla ortamdan uzaklaştırılması önerilmektedir. Bu önerinin uygulanmasıyla esterifikasyon reaksiyonunda dönüşümün artmasını sağlayacağı, hem de purolite CT269DR katalizörünün suda çözünmesinin önüne geçileceği düşünülmektedir.

Ayrıca reaksiyon kinetiği çalışmasında, reaksiyon mekanizması olarak Eley-Rideal ve Langmuir Hinshelwood mekanizması incelenmiş ve Langmuir Hinshelwood mekanizması daha uyumlu olduğundan önerilmiştir.

## KAYNAKLAR

- Abha, S., Aniruddha B. P. (2019), Facile Synthesis of Homogeneous Catalyzed Esterification of Medium-Chain-Length Fatty Acids and Kinetic Study, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 58, 22212-22224.
- Aninidita, K., Subrata, K., Souti M. (2010), Properties of Various Plants and Animals Feedstocks for Biodiesel Production, *Elsevier*, 101, 7201-7210.
- Baskar, G., Aiswarya, R. (2016), Trends in Catalytic Production of Biodiesel from Various Feedstocks, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 496-504.
- Boliang, L., Pingping, J., Pingbo, Z., Gang, B., Mengtian, L. (2017), Preparation and Characterization of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/FexAl<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub> Solid Acid Catalysts for Caprylic Acid Esterification, *Elsevier*, 99, 49-52.
- Cheng, Z., Ji, X., Li, S., Li, L. (2004), Thermodynamics Calculation of the Pyrolysis of Vegetable Oils, *Energy Sources*, 26, 849-856.
- Daming, H., Haining, Z., Lin, L. (2012), Biodiesel: An Alternative to Conventional Fuel, *Elsevier*, 16, 1874-1885.
- David, S. O., Fulton, G. K. (2011), Gas Chromatography and Mass Spectrometry, *Second Edition*.
- Erdal, T., K., İsmail, k. (2017), Dünyada ve Türkiye’de Yenilenebilir Enerji, 197.
- Ezgi, S. A., Özlem, D., Deniz, U. (2020), a Review of the Biodiesel Sources and Production Methods, *International Journal of Energy and Smart Grid*.
- Gerhard, K. (2006), Analyzing Biodiesel: Standards and Other Methods, 83, 823-833.
- Gisela, M. (2011), Biodiesel- Quality, Emissions and By-Products, 978-953-307-784-0.
- Gökçen, A., Hasan, B., Hüseyin, Aydın Z. D. (2009), Hayvansal Yağlardan Biyodizel Üretimi ve Teknik Değerlerinin Belirlenmesi Üzerine bir Çalışma, V. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, Diyarbakır.
- Hideki, F., Akihiko, K., Hideo, N. (2001), Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils’, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92, 405-416.
- Jasmine, Ch., Akash, J. (2016), Caprylic Acid: An Overview on Biological Importance, *IPP*, 4 (2), 212-215.
- José, C. (2021), Chitosan with Sulfonic Groups: A Catalyst for the Esterification of Caprylic Acid with Methanol, *Polymers*, 13.

- Liliana, L., Bogdan, B., Ramona-Elena, T., Mioara, D., Laura, B., Gheorghe, G. (2014), FTIR Analysis of Ion Exchange Resins with Application in Permanent Hard Water Softening, *9(13)*, 2145-2152.
- Manjul, M., Navneet, S. (2021), Caprylic/capric Triglyceride, 139-146, DOI: 10.1016/B978-0-12-819212-2.00011-6.
- Melisa, L. (2015), İyonik Sıvıların Esterifikasyon Reaksiyonlarına Etkisinin İncelenmesi, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Miri, K., Aharon, G. (2013), Using Microwave Radiation and SrO as a Catalyst for the Complete Conversion of Oils, Cooked Oils, and Microalgae to Biodiesel, 209-227.
- Michelle, J. C. R., Angelo, C. P. (2016), Esterification of fatty acids using acid-activated Brazilian smectite natural clay as a catalyst', *Elsevier*, *92*, 171-177.
- Mustafa, K. P., Lingmei, D., Dehua, L., Miao, G., Wei, D. (2021), An Overview to Process Design, Simulation and Sustainability Evaluation of Biodiesel Production, *Biotechnology for Biofuels*.
- Oguzhan, I. (2014), 'Investigation of Reaction Parameters, Kinetics and Mechanism of Oleic Acid Esterification with Methanol by Using Amberlyst 46 as a Catalyst, *Elsevier*, *124*, 134-139.
- Ramani, K., Swathi, K. V., Maseed, I. U., Sekaran, G. (2020), Anaerobic Biovalorization of Leather Industry Solid Waste and Production of High Value-added Biomolecules and Biofuels, 3-25.
- Rajalingam, A., Jani, S. P., Senthil, K. A., Adam, K. (2016), Production Methods of Biodiesel, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, *8*, 70-173.
- Romano, S. D., Sorichetti, P. A. (2011), Introduction to Biodiesel Production, *Springer*.
- Robert, J. O., David, R. (2014), Carboxylic Acid Derivatives, *Organic Chemistry*.
- Swarnali, P. (2015), Acid Catalyzed Transesterification, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, *7*, 1780-1786.
- Sakdinun, N., Toshiyuki, Y., Takashi, T., Chawalit, N. (2016), Enhanced Esterification of Carboxylic Acids with Ethanol Using Propylsulfonic Acid-functionalized Natural Rubber/hexagonal Mesoporous Silica Nanocomposites, *Elsevier*, *80*, 5-9.
- Sandra, M. D. B., Maraisa, G., alves, T. G., Wagner, A. C. (2016), Sulfated Pillared Clay as Catalyst in Glycerol Esterification with Caprylic Acid', *Springer*, *7*, 1279-1288.
- Saravanan, K., Beena, T., Bagaj, H. C. (2012), Esterification of Caprylic Acid with Alcohol Over Nano-crystalline Sulfated Zirconia, *Springer*, *62*, 13-17.

- Tajuddin, N. A., Lee, A. F., Wilson, K. (2016), Production of Biodiesel via Catalytic Upgrading and Refining of Sustainable Oleagineous Feedstocks, 121-164.
- Tesser, R., Casale, R., Verde, D., Di Serio, M., Santacesaria, E. (2010), Kinetics and Modeling of Fatty Acids Esterification on Aexchange Resins, *Elsevier*, 157, 539-550.
- Wanison, A. G., Pessoa, J., Mitsuo, L. T., Francisco, X. N., Silma, S. B., Ingrity, S. C., Edson, P. S., Lizandro, M., Stefan, I., Flavio, A. F. (2020), Application of water Treatment Sludge as a Low-cost and Eco-friendly Catalyst in the Biodiesel Production via Fatty Acids Esterification: Process Optimization, *Elsevier*, 213.
- Wei, H., Yong-Mei, X., Hui, G., Yin-Jun, F., Yi, W., Yun, F. (2005), Enzymatic Esterification Between N-alcohol Homologs and N-caprylic Acid in Non-aqueous Medium Under Microwave Irradiation', *Elsevier*, 35, 113-116.
- Xiaoxiang, H., Keke, C., Huan, D., Xiu-Juan, T., Chin-Te, H., Kai-Chen, L., Shang-Bin, L. (2015), Novel Keggin-type H4PVMo11O40-based Ionic Liquid Catalysts for N-caprylic Acid Esterification, *Elsevier*, 58, 203-209.
- Xiao-Xiang, H., Huan, D., Chin-Te, H., Li-Li, L., Pei-Hao, W., Da-Hai, R., Shing-Jong, H., Shang-Bin, L. (2015), Syntheses of Novel Halogen-free Brønsted–Lewis Acidic Ionic Liquid Catalysts and Their Applications for Synthesis of Methyl Caprylate, *Green Chemistry*, 17.
- Yanan, D., Yulong W., Yanchun, S., Mingde, Y., Qinhui, Z., Husheng, H. (2016), Esterification of Octanoic Acid Using SiO<sub>2</sub> Doped Sulfated Aluminum-based Solid Acid as Catalyst', *Elsevier*, 82, 32-35.
- Zafer, Ö. Ö., Halil, M. (2016), Biyodizel Üretim Yöntemleri ve Çevresel Etkileri, *Journal of Engineering and Science*, 129-143.
- URL1:[http://www.megep.meb.gov.tr/mte\\_program\\_modul/moduller\\_pdf/Ya%C4%9Flar%20Ve%20Ya%C4%9F%20Analizleri.pdf](http://www.megep.meb.gov.tr/mte_program_modul/moduller_pdf/Ya%C4%9Flar%20Ve%20Ya%C4%9F%20Analizleri.pdf), (Ziyaret Tarihi: 29 Mart 2022)
- URL2:[https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/18482/mod\\_resource/content/0/YEN%C4%B0LENEB%C4%B0L%C4%B0R%20ENERJ%C4%B0%20KAYNAKLARI%20VE%20TEKNOLOJ%C4%B0LER%C4%B0%2012.pdf](https://acikders.ankara.edu.tr/pluginfile.php/18482/mod_resource/content/0/YEN%C4%B0LENEB%C4%B0L%C4%B0R%20ENERJ%C4%B0%20KAYNAKLARI%20VE%20TEKNOLOJ%C4%B0LER%C4%B0%2012.pdf), (Ziyaret Tarihi: 2 Mart 2022)
- URL-3: [https://www.merckmillipore.com/TR/tr/product/Octanoicacid,MDA\\_CHEM-800192](https://www.merckmillipore.com/TR/tr/product/Octanoicacid,MDA_CHEM-800192), (Ziyaret Tarihi: 30 Mart 2022)
- URL-4: <https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/product/sigma/c2875>, (Ziyaret Tarihi: 30 Mart 2022)
- URL5:[file:///C:/Users/mouna/Desktop/These%20de%20mbaayi/9514e888b8f2aca\\_eken erji.pdf](file:///C:/Users/mouna/Desktop/These%20de%20mbaayi/9514e888b8f2aca_eken erji.pdf), (Ziyaret Tarihi: 24 Mart 2022)

- URL-6: <https://chemistryscore.com/esterification/>, (Ziyaret Tarihi: 24 Mart 2022)
- URL-7: <https://byjus.com/chemistry/esterification/>, (Ziyaret Tarihi: 24 Mart 2022)
- URL-8: <https://byjus.com/chemistry/ester/>, (Ziyaret Tarihi: 24 Mart 2022)
- URL-9: <https://mcgroup.co.uk/researches/biodiesel>, (Ziyaret Tarihi: 26 Ocak 2022)
- URL-10: <https://www.statista.com/statistics/274168/biofuel-production-in-leading-countries-in-oil-equivalent/>, (Ziyaret Tarihi: 26 Ocak 2022)
- URL-11: <http://www.iet.com.tr/esterifikasyon>, (Ziyaret Tarihi: 18 mayis 2022)
- URL12:<https://www.coursehero.com/file/p5j7deq/reaksiyonlar%C4%B1kullan%C4%B1lanasit%C3%A7e%C5%9Fidineg%C3%B6res%C4%B1n%C4%B1fland%C4%B1r%C4%B1lmaktad%C4%B1r/>, (Ziyaret Tarihi: 18 mayis 2022)
- URL-13: <https://www.scribd.com/document/463037926/GEA-Chapter11-renewables-lowres-pdf>, (Ziyaret Tarihi: 20 Mart 2022)

## KİŞİSEL YAYINLAR VE ESERLER

**Ahmat A. M.**, Çakırca E. E., İlgen O., Kaprilik Asitin Purolite CT269DR Katalizörü ile Esterifikasyonu: Mol Oranı ve Katalizör Miktarının Etkisi, *7. Uluslararası Erciyes Bilimsel Araştırmalar Kongresi*, Kayseri, Türkiye, 9-10 Mart 2022.



## ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise öğrenimini aynı şehirde tamamladı. 2014 girdiği Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2020 yılında onur öğrencisi olup, Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 2018 yılında, Nuh Çimento sanayi' nde kalite kontrol laboratuvarında staj gördü. Temmuz 2019' da İzaydaş' ta işletme stajı yaptı. 2020 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümü' nde yüksek lisansa başladı.

Yayınlanmış 1 Uluslararası Kongre Bildirisi bulunmaktadır.

