



**TARIMSAL ATIKLARDAN KALSİYUM OKSİT (CaO) KATALİZÖR
ELDESİ VE BİYODİZELDE ÜRETİM POTANSİYELİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYA ALTERKAOUİ

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**MERSİN
AĞUSTOS - 2024**

**TARIMSAL ATIKLARDAN KALSİYUM OKSİT (CaO)
KATALİZÖR ELDESİ VE BİYODİZELDE ÜRETİM
POTANSİYELİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**AYA ALTERKAOUİ
ORCID ID: 0000-0001-5121-8606**

**MERSİN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. NADİR DİZGE
ORCID ID: 0000-0002-7805-9315**

**İKİNCİ DANIŞMAN
DR. ÖĞR. ÜYESİ HÜDAVERDİ ARSLAN
ORCID ID: 0000-0002-3053-6944**

**MERSİN
AĞUSTOS – 2024**

ÖZET

TARIMSAL ATIKLARDAN KALSİYUM OKSİT (CaO) KATALİZÖR ELDESİ VE BİYODİZELDE ÜRETİM POTANSİYELİNİN İNCELENMESİ

Biyodizel, çevre dostu ve sürdürülebilir bir enerji kaynağı olarak bitkisel veya hayvansal yağların metanol veya etanol gibi alkollerle transesterifikasyonu yoluyla üretilmektedir. Geleneksel yöntemde homojen katalizörler kullanılmakta olup, bu süreç bazı dezavantajlar barındırmaktadır: reaksiyon sırasında sabun oluşumu, biyodizelin saflaştırılması için aşırı su tüketimi, atık su deşarjı ve katalizörün uzaklaştırılmasının zorlukları gibi sorunlar mevcuttur. Buna karşın, heterojen katalizörlerin (özellikle üstün katalitik aktiviteye sahip olan CaO'ın) kullanımı bu süreci basitleştirmekte ve belirtilen olumsuzlukları ortadan kaldırmaktadır. Bu çalışma, kalsiyum açısından zengin tarımsal atıklarından elde edilen heterojen katalizörlerin biyodizel üretiminde kullanımını araştırmayı amaçlamaktadır.

Çalışmada, kalsinasyon yöntemiyle CaCO₃ içeren ve tarımsal atık olarak değerlendirilen zeytin çekirdeğinden heterojen katalizör elde edilmiştir. Hazırlanan katalizörün, XRD, XRF ve SEM-EDX ile karakterizasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. Karakterizasyon analizleri sonucunda ZÇ'nin ana bileşeninin CaCO₃ olduğu ortaya çıkmıştır. Zeytin çekirdeği (ZÇ)'nin 900 °C'de iki saat boyunca kalsine edilmesiyle %51,8 verimle CaO katalizörü elde edilmiştir. Üretilen CaO katalizörünün atık yemek yağları kullanılarak transesterifikasyon yoluyla sıcaklık, süre, Metanol/Yağ molar oranı ve katalizör miktarı gibi biyodizel üretim parametreleri optimize edilmiştir. Optimizasyon deneyleri RSM deney tasarımı kullanılarak tasarlanmıştır. Optimizasyon deneyleri sonucunda 60 °C, 180 dakika, 10/1 M/Y Ms oranı ve ağırlıkça %5 katalizör miktarı kullanılarak %96,3'lük biyodizel üretimi elde edilmiştir. Ayrıca, atık zeytin çekirdeğinden elde edilen CaO bazlı katalizör, beş döngüye kadar yeniden kullanım kapasitesi göstermiştir. Sonuç olarak atık zeytin çekirdeğinden üretilen CaO katalizörü ile başarılı bir şekilde biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Biyodizel, Heterojen katalizör, CaO, Transesterifikasyon, RSM.

Danışman: Prof. Dr. Nadir Dizge, Mersin Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Mersin.

ABSTRACT

OBTAINING CALCIUM OXIDE (CaO) CATALYST FROM AGRICULTURAL WASTES AND INVESTIGATION OF THE PRODUCTION POTENTIAL IN BIODIESEL

Biodiesel is produced by transesterification of vegetable or animal fats with alcohols such as methanol or ethanol as an environmentally friendly and sustainable energy source. In the traditional method, homogeneous catalysts are used, and this process has some disadvantages: soap formation during the reaction, excessive water consumption for purification of biodiesel, wastewater discharge and difficulties in removing the catalyst. On the other hand, the use of heterogeneous catalysts (especially CaO, which has superior catalytic activity) simplifies this process and eliminates the mentioned disadvantages. This study aims to investigate the use of heterogeneous catalysts obtained from calcium-rich agricultural wastes in biodiesel production.

In the study, heterogeneous catalyst was obtained from olive pits containing CaCO_3 by calcination method and evaluated as agricultural waste. Characterization analyzes of the prepared catalyst were carried out by XRD, XRF and SEM-EDX. As a result of the characterization analyzes, it was revealed that the main component of ZÇ was CaCO_3 . CaO catalyst was obtained with 51.8% yield by calcining olive pits (ZÇ) at 900 °C for two hours. Biodiesel production parameters such as temperature, time, Methanol:Oil molar ratio and catalyst amount were optimized by transesterification of the produced CaO catalyst using waste cooking oils. Optimization experiments were designed using RSM experimental design. As a result of the optimization experiments, 96.3% biodiesel production was obtained by using 60 °C, 180 minutes, 10/1 M/Y molar ratio and 5% catalyst amount by weight. In addition, the CaO-based catalyst obtained from waste olive pits has shown a reuse capacity of up to five cycles. As a result, biodiesel production has been successfully achieved with the CaO catalyst produced from waste olive seeds.

Keywords: Biodiesel, Heterogeneous Catalyst, CaO Transesterification, RSM.

Advisor: Prof. Dr. Nadir Dizge, Department of Environmental Engineering, Mersin University, Mersin.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim boyunca her türlü bilgi, tecrübe, maddi ve manevi her zaman desteğini yanımda hissettiğim saygı değer danışman hocam Prof. Dr. Nadir DİZGE'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca her zaman desteğini yanımda hissettiğim ikinci danışmanım sayın Dr. Öğr. Üyesi Hüdaverdi ARSLAN'a

Tezime katkılarda bulunarak savunma jürime teşrif eden Prof. Dr. Kasım OCAKOĞLU ve Dr. Öğr. Üyesi Habibe Elif GÜLŞEN AKBAY'a

Lisans öğrenimimden itibaren yardım ve desteklerini esirgemeyen değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Yasin ÖZAY'a, yüksek lisans eğitimime başlamamda beni cesaretlendiren ve her zaman desteğini yanımda hissettiğim değerli hocam Dr. Mohammed SALEH'e, çalışmam boyunca bana yardımcı olan ve destekleyen arkadaşım Pınar BELİBAĞLI'ya, Yüksek Lisans tez ve laboratuvar çalışmalarım boyunca beni destekleyen değerli çalışma arkadaşlarım Zelal IŞIK, B. Ozan ESKİKAYA, Zeynep BİLCİ ve Melis GÜN'e, Laboratuvar çalışmalarım kimyasal, cam malzeme gibi her türlü desteği sağlayan Sayın Erdoğan TÜRKER'e

Hayatımın her anında maddi ve manevi olarak fedakârlıklarda bulunarak bugünlere gelmemde en büyük destekçim olan babam Omar AL TERKAOUI, değerli abilerim Avad ALTERKAOUI & Abdullah TERKAOUI ve kıymetli aileme teşekkürlerimi sunarım.

Analizler konusunda desteklerini sunan Aves Enerji Yağ ve Gıda Sanayi AŞ. Ar-Ge ve kalite müdürü Serkan SAYAK'a, Kalite kontrol yöneticisi Utku ARSLAN'a ve desteklerini esirgemeyen Aves kalite kontrol çalışanlarına teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, Mersin Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) tarafından 2022-2-TP-4759 numaralı proje ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇ KAPAK	i
ONAY	ii
ETİK BEYAN	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	vii
TABLolar DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	x
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI	5
2.1. Fosil yakıtlar	5
2.2. Biyoyakıtlar ve çeşitleri	5
2.3. Biyoalkoller	7
2.4. Biyodizel	7
2.4.1. Dünyada biyodizel üretimi	8
2.4.2. Biyodizel kaynakları	10
2.4.2.1. Atık yağlar	10
2.4.3. Biyodizel ve Çevre	11
2.5. Biyodizel üretimi ve kullanımı	13
2.5.1. Piroliz	13
2.5.2. Mikroemülsiyon	13
2.5.3. Seyreltme	14
2.5.4. Süperkritik	14
2.5.5. Transesterifikasyon/Esterifikasyon	14
2.6. Transesterifikasyonu etkileyen parametreler	17
2.6.1. Alkolün yağa molar oranı ve alkol türünün etkisi	17
2.6.2. Reaksiyon sıcaklığı ve süresinin etkisi	18
2.6.3. Katalizör türü ve katalizör miktarının etkisi	19
2.7. Biyodizel üretiminde kullanılan katalizörler	20
2.7.1. Homojen katalizörler	21
2.7.1.1. Homojen asit katalizörler	21
2.7.1.2. Homojen baz katalizörler	21
2.7.2. Heterojen katalizörler	22
2.7.2.1. Heterojen asit katalizörler	23
2.7.2.2. Heterojen baz katalizörler	23
2.8. Literatürde yapılan çalışmalar	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM	31
3.1. Materyal	31
3.2. Yöntem	32

	Sayfa
3.2.1. Katalizör üretimi	32
3.2.2. Transesterifikasyon reaksiyonu için yağın ön hazırlığı	33
3.2.3. Biyodizel üretimi	33
3.2.4. Ürün analizleri	35
3.2.5. Karakterizasyon	36
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	37
4.1. Üretilen katalizörlerin XRF analizi	37
4.2. Üretilen katalizörün SEM-EDX analizleri	37
4.3. Üretilen katalizörün XRD analizi	38
4.4. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş ZÇ katalizörü kullanılarak transesterifikasyon işlemi ve katalizör seçimi	39
4.5. Biyodizel üretimi için ANOVA istatistiksel analiz verileri	39
4.6. ZÇ CaO katalizörlüğünde YAME üretim verimi üzerinde sıcaklığın etkisi	41
4.7. ZÇ CaO katalizörlüğünde YAME üretim verimi üzerinde Metanol/Yağ molar oranı etkisi	42
4.8. ZÇ CaO katalizörlüğünde YAME üretim verimi üzerinde katalizör konsantrasyonunun etkisi	44
4.9. ZÇ CaO katalizörünün transesterifikasyon işleminde yeniden kullanılabilirliği	44
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	47
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	59

TABLolar DİZİNİ

	Sayfa
Tablo 2.1. Biyoyakıtların avantaj ve dezavantajları (Işık ve yavuz, 2022)	7
Tablo 2.2. Biyodizel üretim yöntemlerin avantaj ve dezavantajları	17
Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan cihazlar	31
Tablo 4.1. ZÇ'den üretilen katalizörünün XRF sonuçları	37
Tablo 4.2. ANOVA istatistiksel analiz tablosu	40
Tablo 4.3. Regresyon ve varyasyon katsayısı analiz tablosu	41



ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Biyokütleden elde edilebilen katı, sıvı ve gaz yakıtların sınıflandırılması (Işık ve yavuz, 2022)	6
Şekil 2.2. Biyodizel üretiminin genel prosedürü (Zhang vd., 2022)	8
Şekil 2.3. Küresel biyodizel üretim (Mohamed A. M., 2023)	9
Şekil 2.4. Dünyada biyodizel üretiminde kullanılan farklı yağ kaynaklarının payı (Zhang vd., 2022)	10
Şekil 2.5. Transesterifikasyon reaksiyonunun stokiyometrik gösterimi (Santo vd., 2019)	15
Şekil 2.6. Hammeddelerden biyodizel üretimi: (A) iki basamaklı proses, (B) tek basamaklı proses (Rizwanul vd., 2020)	16
Şekil 2.7. Biyodizel üretiminde kullanılan katalizör çeşitleri (Bedir, 2020)	20
Şekil 2.8. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırması	21
Şekil 2.9. CaO kullanılarak biyodizel ve metanolün transesterifikasyon reaksiyonu mekanizması (Kouzu vd., 2009)	25
Şekil 3.1. Zeytin çekirdeğinden CaO bazlı katalizör hazırlama aşamaları	32
Şekil 3.2. Zeytin çekirdeğinin 900 °C'de 2 saat kalsinasyon işlemi öncesi ve sonrasına ait görüntüleri	33
Şekil 3.3. Transesterifikasyon yöntemiyle biyodizel üretiminin şematik gösterimi	34
Şekil 3.4. Transesterifikasyon reaksiyonu sonrası ayırma hunisindeki biyodizel, gliserin ve zeytin çekirdeği katalizörü	35
Şekil 4.1. ZÇ'den üretilen katalizörün SEM görüntüleri	38
Şekil 4.2. ZÇ'den üretilen katalizörün EDX analizi	38
Şekil 4.3. ZÇ'den üretilen katalizörün XRD analizi	39
Şekil 4.4. (A-F) ZÇ katalizörlüğünde YAME (%) üretim verimi üzerinde sıcaklığın etkisi	42
Şekil 4.5. (A-D) ZÇ katalizörlüğünde YAME (%) üretim verimi üzerinde Metanol/Yağ molar oranının etkisi	43
Şekil 4.6. (A-B) ZÇ katalizörlüğünde YAME (%) üretim verimi üzerinde katalizör konsantrasyonunun etkisi	44
Şekil 4.7. YAME (%) üretim verimi için CaO heterojen katalizörünün yeniden kullanımı	45

SİMGELER VE KISALTMALAR

Kısaltma/Simge	Tanım
°C	Santigrat derece
AYY	Atık Yemelik Yağlar
B20	%20 biyodizel karışımı yakıt
CaCO ₃	Kalsiyum karbonat
CaO	Kalsiyum oksit
CH ₃ O-	Metoksit
CH ₃ OH	Metanol
CO ₂	Karbondioksit
DG	Diğliserit
EDX	Enerji dağılımı X-Işını spektrometresi
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
KOH	Potasyum hidroksit
M	Molar
M/Y	Metanol/Yağ
MG	Monogliserit
NaOH	Sodyum hidroksit
RSM	Yanıt Yüzey Yöntemi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SYA	Serbest Yağ Asitleri
TG	Trigliserit
XRD	X-Işını Difraksiyon spektroskopisi
XRF	X-Işını Floresans spektrometresi
YAME	Yağ Asidi Metil Esteri
ZÇ	Zeytin Çekirdeği

1. GİRİŞ

Tüm dünya için temel enerji kaynağı, petrol ürünleri, metan ve kömür gibi tüm geleneksel enerji kaynaklarını içeren fosil yakıttır. Ancak fosil yakıtlarının tüketim oranlarının artmasıyla beraber fosil yakıtların doğal üretim sürecinin yıllar alması göz önüne alınarak 2050 yılına kadar fosil yakıtların tükenebileceği öngörülmektedir. Aynı zamanda yüksek enerji maliyetleri, enerji ithalatının artan fiyatı ve olumsuz çevresel faktör, ulaşım gibi birçok etkenin alternatif olarak biyoyakıtlara olan ilgiyi arttırmıştır (Ambat vd., 2018). Biyoyakıt çok sayıda avantajlı özelliğe sahiptir. Sera gazı emisyonlarını azaltmak için biyoyakıtlar ve sentetik yakıtlar gibi yenilenebilir yakıtların kullanılmasının en önemli avantajı konvansiyonel araçlarda doğrudan veya küçük değişikliklerle kullanılabilmesidir. Karbon dioksit, azot oksit ve kükürt emisyonlarını azaltarak, fosil yakıt üretimiyle ilişkili çevresel etkilerin azaltılmasına katkıda bulunur. Alternatif kaynaklar için biyodizel ve yenilikçi teknolojilerin kullanılması, küresel enerji sorunlarının iyileştirilmesiyle ilişkilendirilmiştir (Balali vd., 2021).

Biyodizel, fosil yakıtlara olan bağımlılığımızı azaltmak ve çevresel zararı en aza indirmek için umut verici bir enerji kaynağı olarak ortaya çıkmıştır (Grande vd., 2021). Biyodizel, petrol dizeline kıyasla daha yüksek setan sayısı, gelişmiş yanma verimliliği ve düşük aromatik ve sülfür seviyeleri gibi çeşitli avantajlar sunmaktadır. Daha da önemlisi, biyodizel ek modifikasyonlara gerek kalmadan geleneksel dizel yakıtla aynı oranları kullanarak yeni bir enerji kaynağı olarak sorunsuz bir şekilde entegre edilebilir. Sonuç olarak, biyodizel artık piyasada güçlü bir rekabet için hazır durumdadır (Topare, 2022). Minimum değişiklikle veya hiç değişiklik yapılmadan doğrudan motorlarda veya dizel karışımının bir bileşeni olarak kullanılabilir. Tüm dünyada %20 biyodizel karışımlı yakıt (B20) veya biyodizelin geleneksel dizel ile karıştırılması alışılmış bir uygulamadır (Jamshaid vd., 2022). Biyodizel üretimi, üretim maliyetlerini düşürmek, doğru hammaddeyi seçmek ve bir katalizör seçmek için önemli gereksinimler nedeniyle zorlu bir süreçtir (Mandari ve Devarai, 2021). Çok az değişiklikle, bitkisel, hayvansal, yenilemeyen ve atık yemeklik yağlar (AYY) dahil olmak üzere çeşitli yağ kaynaklarından elde edilen mumlar ve yağ asidi metil esterlerinin (YAME) bir karışımı dizel motorlarda kullanılabilir. Aynı zamanda atık yağlar biyodizel üretim maliyetinin önemli bir kısmını temsil etmekte ve toplam maliyetin %80 kadarını oluşturduğunu göstermektedir (Mishra ve Goswami, 2018).

Ticari ölçekte biyodizel üretiminde sodyum hidroksit (NaOH), potasyum hidroksit (KOH) ve sülfürik asit (H₂SO₄) gibi homojen katalizörlerin kullanımı, uygun ortam koşulları altında yüksek reaksiyon hızlarını kolaylaştırdıkları için tercih edilmektedir (Mukhtar vd., 2022; Riaz vd., 2022). Üretim sırasında bazik ve asidik homojen katalizörlerin kullanılmasının korozyon gibi olumsuz koşullara yol açtığı ve yüksek maliyetli nihai ürün saflaştırma ve katalizör uzaklaştırma/ayırma işlemlerini gerektirdiği tespit edilmiştir.

Bu sorunlara alternatif bir çözüm olarak heterojen katalizörlerin üretilmesi ve uygulanmasına yönelik çalışmalar artmıştır (Asghari vd., 2023).

Heterojen katalizörler, daha düşük toksisiteleri, yüksek stabiliteleri, işlem sonrası ayırma kolaylıkları ve çevre dostu olmaları nedeniyle homojen katalizörlere kıyasla transesterifikasyon reaksiyonlarında daha fazla etkinlik ve verimlilik göstermiştir (Bibi vd., 2021). Biyodizel üretimi alanında, bilim adamları bazik zeolitler, destekli metal katalizörler, alkali metaller ve toprak metal oksitler gibi çeşitli özel heterojen katalizörleri araştırmışlardır (Orege vd., 2022). Biyodizel üretiminde homojen katalizör olarak güçlü asitlerin veya bazların kullanılması, reaksiyon sonunda elde edilen ürünün daha ileri fazla işlenmesini gerektirmektedir (Mandari ve Devarai, 2021). Ham yağlardan biyodizel üretmek için transesterifikasyon reaksiyonunda katalizör olarak heterojen katalizörler kullanıldığında, daha az atık ve enerji üretilmekte ve katalizörler geri dönüştürülebilmektedir. Sabunlaşma gibi yan reaksiyonların olmaması, işlem sonrası saflaştırmanın olmaması ve üretim maliyetlerindeki azalma, heterojen katalizörlere olan ilginin temel nedenleridir (Asghari vd., 2023). Biyodizel üretim maliyetini düşürmek için, mevcut araştırmalar biyokütleden heterojen baz katalizörlerin sentezine odaklanmıştır (Karkal ve Kudre, 2022). Daha sonra biyodizel üretiminde heterojen katalizörlerin kullanımı ve değerlendirilmesi üzerine artan bir ilgi olmuştur. Bu, bitki artıkları, ağaç sapsarı, meyve tohumları, hayvan kemikleri, dış atıkları ve hatta tavuk yumurtası kabukları gibi çeşitli ve önceden yönetilmeyen katı atık malzemelerin kullanımını içerir (Maneerung vd., 2015; Arshad vd., 2023).

Ekonomik olması, toksik olmaması, aşındırıcı olmaması, diğer katalizörlere kıyasla düşük çözünürlüğe sahip olması ve kolay üretilebilmesi nedeniyle kalsiyum oksit (CaO) son zamanlarda büyük ilgi görmektedir ve literatürde heterojen katalizörler sıkça ele alınmaktadır (Weldelase vd., 2023; Ayoob ve Fadhil, 2020). Özellikle CaO, şiddetli bazikliği ve çevresel açıdan güvenli olması nedeniyle katalizör olarak kullanımı ilgi çekmiştir (Degfie vd., 2019). Biyodizel üretiminde toplam maliyeti önemli ölçüde etkileyen faktörlerden biri katalizör maliyetidir. Bu bağlamda, dünya genelinde yaygın olarak bulunan birçok bitki yapısının (yapraklar, çekirdekler, sapsarı ve tohumlar) kalsiyum karbonat (CaCO₃) içerdiği bilinmektedir. Son araştırmalar, bu bitkisel kaynakların yüksek sıcaklıklara maruz bırakıldığında kalsiyum okside (CaO) dönüştürülebileceğini göstermiştir (Gandhi vd., 2021).

Kolakoti vd. (2022) moringa oleifera yapraklarını 700 °C'de 3 saat boyunca kalsine ederek kalsiyum ve potasyum içeren katalizörler üretmiş ve palm yağının transesterifikasyon sürecinde yeşil heterojen katalizör olarak kullanılabileceğini bildirmiştir. Çalışmalarında kullandıkları katalizörün yaklaşık %92,82 biyodizel verimine ulaştığını göstermişlerdir (Kolakoti vd., 2022).

Önceki çalışmalar biyodizel üretimi için CaO bazlı katalizörlerin olağanüstü verimliliğini göstermiştir. Ancak, tarımsal atıklardan sentezlenen heterojen katalizörler kullanılarak biyodizel üretimi üzerine yapılan çalışmalar sınırlıdır. Bu çalışmanın yeniliği, CaCO₃ bakımından zengin olan atık zeytin çekirdeği (ZÇ) kullanılarak katalizör sentezini ve biyodizel üretim potansiyelini araştıran ilk çalışma olmasıdır. Bu çalışma üç ana aşamadan oluşmaktadır. 1) Doğal olarak oluşan CaCO₃ içeren atık zeytin

çekirdeğinden heterojen bir katalizör sentezlemek, 2) sentezlenen katalizörün karakterizasyonu ve 3) transesterifikasyon yoluyla biyodizel potansiyelini araştırmak. Bu üç ana aşama sonucunda elde edilen sonuçlar sayesinde hem atık yemeklik yağdan hem de tarımsal atıklarda faydalı ve değerli bir ürün olan biyodizel üretmek ve atık yönetimine katkı sağlamaktır.





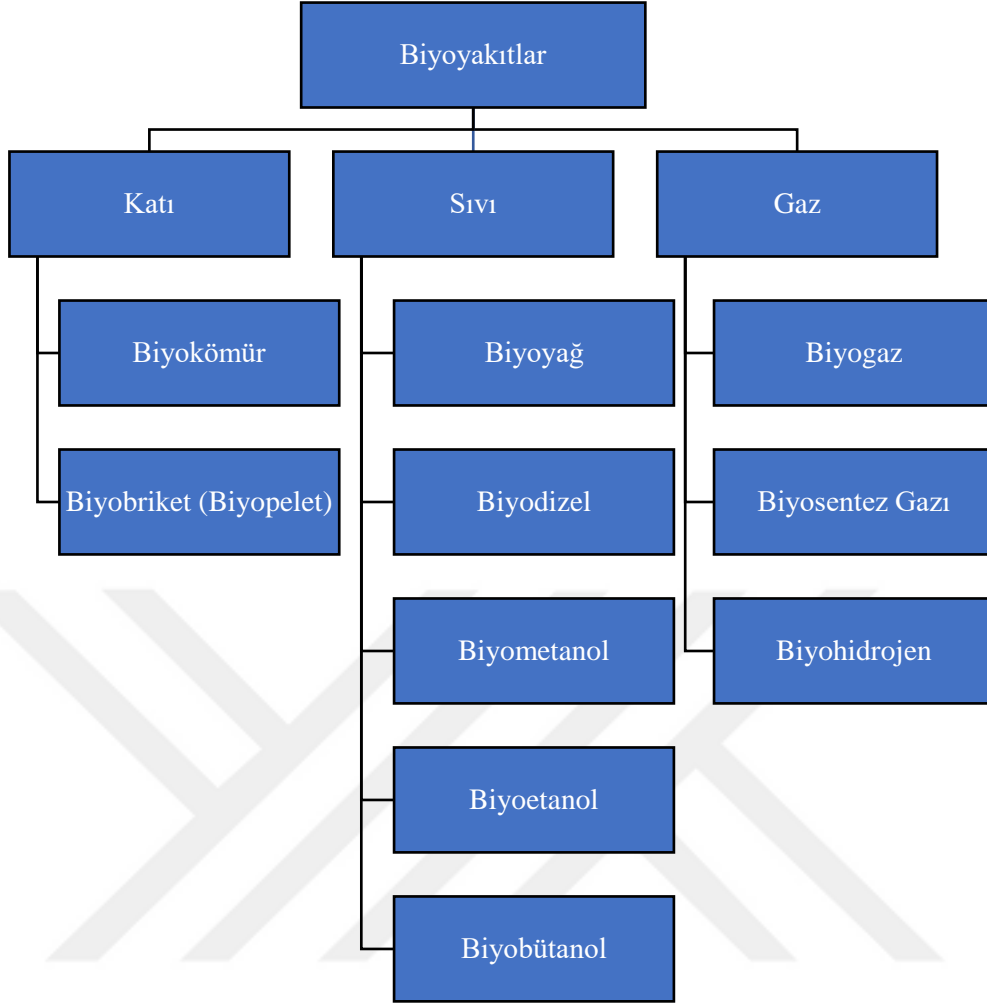
2. KAYNAK ARAŞTIRMALARI

2.1. Fosil yakıtlar

Fosil yakıt, biyolojik kökenli bitki ve diğer hidrokarbon içeren maddelerin kalıntılarının, anoksik (oksijen eksikliği olan) ortamlarda milyonlarca yıl boyunca yüksek basınç ve sıcaklığa maruz kalmasıyla oluşan organik madde olarak tanımlanmaktadır (Tutuncu, 2022). Fosil yakıtların kimyasal içeriği, karbon, hidrojen, kükürt, oksijen, azot ve mineral maddelerden oluşan hidrokarbonlardır. Bu mineral madde yandığında küle dönüşür. Bu elementlerin bileşimi ve miktarı fosil yakıtların türüne göre değişir. Fosil yakıtlar, çıkarıldığında değiştirilemeyen sınırlı bir enerji kaynağıdır, bu da onları yenilenemez ve sürdürülemez hale getirir (Schobert, 2013). Fosil yakıtların oluşması için milyonlarca yılın geçmesi gerekmektedir ancak fosil yakıtlar çok daha fazla kullanıldığından kaynaklar hızlı tükenebilir ve fosil yakıtlar sınırlı bir enerji kaynağı haline gelebilir (Artyunov ve Lisichkin, 2017).

2.2. Biyoyakıtlar ve çeşitleri

Yenilenebilir enerji kaynağı ve sınırsız kaynağa sahip olan biyokütleden elde edilen biyoyakıtlar, fosil yakıtlara alternatif olarak kullanılabilen, güvenli ve karbon nötral çevre dostu yakıtlardır. Biyoyakıtlar Şekil 2.1’de gösterildiği gibi 3 ana başlık altında sınıflandırılmaktadır. Bunlardan; biyoetanol, biyoalkoller, biyoyağ, biyohidrojen biyodizel, biyokömür ve biyogaz olarak sınıflandırılırlar (Işık ve yavuz, 2022). Tablo 2.1’de biyoyakıtların avantaj ve dezavantajları ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.



Şekil 2.1. Biyokütleden elde edilebilen katı, sıvı ve gaz yakıtların sınıflandırılması (Işık ve yavuz, 2022).

Tablo 2.1. Biyoyakıtların avantaj ve dezavantajları (Işık ve yavuz, 2022).

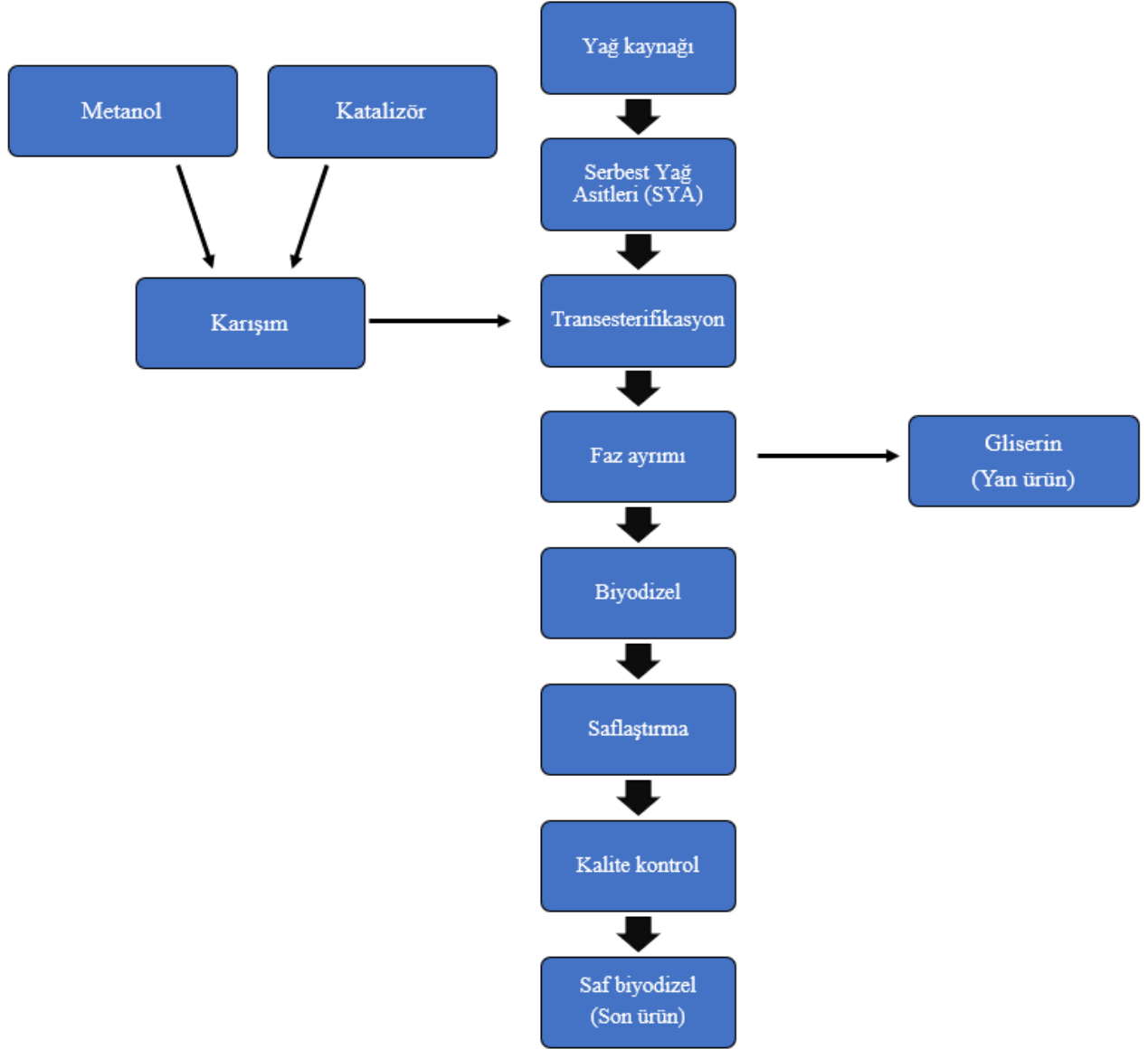
Avantajları	Dezavantajları
Yenilenebilir enerji kaynağıdır.	Biyokütle hammaddelerinin güvensizliği.
Yenilemeyen biyokütle kullanılabilir	Biyoyakıtlar için yenilenebilir enerji kaynağının eksikliği.
Fosil yakıt tüketimini azaltır.	Yenilebilir biyokütle (gıda, yem) ve biyomateryal üretimi ile rekabet.
Kül, C, FC, N, Si gibi zararlı elementler çok düşük miktarda yayılır.	Doğal ekosisteminin zarar görmesi (su, gübre ve böcek ilacının fazla kullanım).
Biyokütle kalıntılarını ve atıkları azaltır.	Biyoyakıtların özellikleri ve kalitesi hakkında bilgi yetersizliği.
Tehlikeli emisyonları azaltır.	Yüksek yatırım maliyeti.
Yakıt arzı ve enerji güvenliğinin çeşitlendirilmesi.	Bölgesel ve mevsimlik kullanılabilirlik.

2.3. Biyoalkoller

Biyoalkoller, biyokütle veya biyolojik atık maddelerden üretilen alkollere verilen genel bir isimdir. Bu alkoller, fosil yakıtların aksine yenilenebilir kaynaklardan elde edilirler ve bu nedenle daha sürdürülebilir bir enerji kaynağı olarak kabul edilirler. Biyoalkoller, biyoetanol, biyopropanol ve biyobutanol olarak kategorize edilebilmektedir. Biyoalkollerin üretimi, selüloz, glikoz, nişasta, karbonhidratlar ve diğer şeker bileşiklerinin enzimatik ve mikrobiyal fermantasyon süreçleri ile gerçekleşmektedir (Neupane, 2022).

2.4. Biyodizel

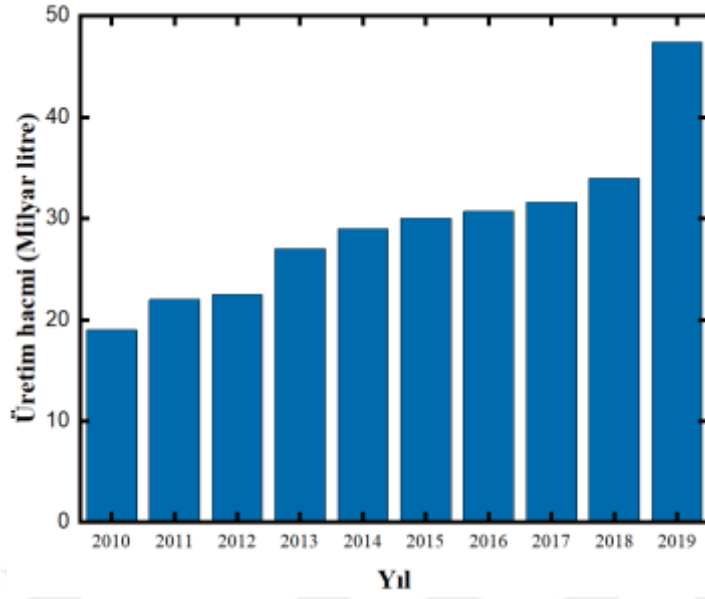
Biyodizel, bitkisel (ayçiçeği, soya, palmye vb.) veya hayvansal yağların kimyasal işleme (transesterifikasyon) muamele edilmesiyle elde edilen bir biyoyakıttır. Bu işlem, yağların trigliserit yapısını parçalayarak daha kısa zincirli moleküller olan metil esterlere dönüştürür. Elde edilen biyodizel, dizel motorlarda doğrudan veya dizel yakıtına karıştırılarak kullanılabilir. Şekil 2.2'de biyodizel üretiminin genel prosedürü ayrıntılı şekilde gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Biyodizel üretiminin genel prosedürü (Zhang vd., 2022)

2.4.1. Dünyada biyodizel üretimi

Alternatif enerji konusunda yapılan çalışmalara göre biyodizel ilk olarak 1983 yılında Avusturya’da üretilmiştir. 1990’lı yılların başında geniş ölçekte biyodizel üretimi yapılmaya başlanmıştır. 1994 yılında yaşanan petrol krizi ardından alternatif enerji kaynaklarına olan ilgiyi artırmış ve araştırmaları hızlandırmıştır. O tarihten bu yana üretimi sürekli artmıştır. Biyodizel endüstrisi, kimya endüstrisi tarihinde en hızlı gelişen endüstrilerden biri olmuştur. Küresel biyodizel üretimi büyümeye devam ederek 2010 yılında 19 milyar litreden 2019 yılında 47 milyar litreye çıkmıştır. Geçmiş yıllara göre dünyada biyodizel üretimi Şekil 2.3’te verilmektedir (Mohamed A. M., 2023).

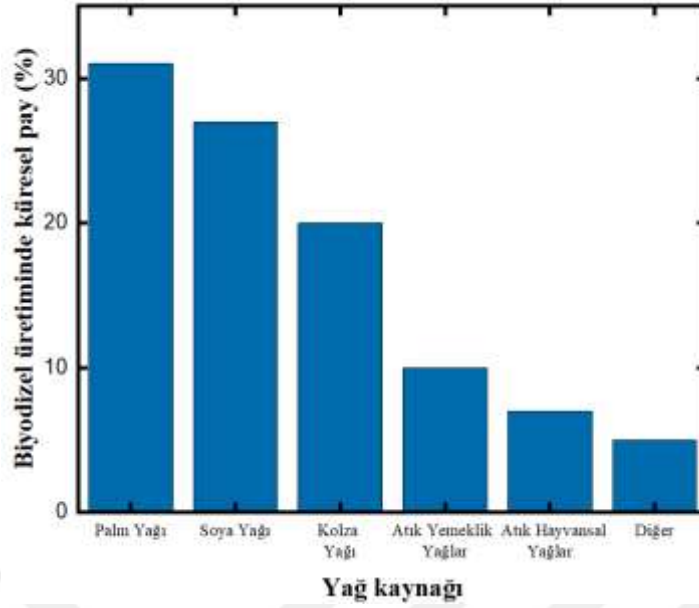


Şekil 2.3. Küresel biyodizel üretim (Mohamed A. M., 2023).

Dünyada enerji tüketiminde büyük bir paya sahip olan ulaştırma sektöründe sıvı yakıtlar kullanılmaktadır. Bitkisel yağlardan üretilen biyodizel ve biyokütleden üretilebilen biyoalkoller, fosil kökenli sıvı yakıtların yerine kullanılacak sıvı biyoyakıtlardır. Fosil yakıtların yerine kullanıldığı için biyoyakıtlar hem ekonomi hem de çevre açısından kritik öneme sahiptir. Son zamanlarda, fosil yakıtlar ile ekonomik olarak rekabet edebilir durumda olan biyoyakıtların kullanıldığı etkin biyo enerji dönüşümlerinin kullanımı artmaktadır.

Biyodizel üretiminde maliyetlerin %70'inden fazlası hammaddelerle ilgilidir. 350'den fazla petrol kaynağı, küresel olarak biyodizel üretme kapasitesine sahip kaynaklar olarak tanınmaktadır. Geniş bir yelpazede petrol kaynaklarının mevcudiyeti, üreticilerin biyodizel üretmesini sağlayan kritik parametrelerden biridir.

Dünyadaki biyodizel üretimine yönelik hammaddelerin dağılımında palm yağı (%31), soya fasulyesi (%27), kolza tohumu (%20), Atık Yemeklik Yağlar (AYY) (%10), atık hayvansal yağlar (%7) ve diğer (%5) yer almaktadır. Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Dünyada biyodizel üretiminde kullanılan farklı yağ kaynaklarının payı (Zhang vd., 2022)

2.4.2. Biyodizel kaynakları

Biyodizel, çeşitli kaynaklardan elde edilebilen yenilenebilir bir yakıttır. Bu kaynaklar genel olarak üç ana kategoride sınıflandırılabilir:

1. Bitkisel yağlar, biyodizel üretiminde en yaygın kullanılan hammaddelerdir. Başlıca bitkisel yağlar kaynakları şunlardır: Soya yağı, kanola (kolza) yağı, ayçiçek yağı, palm yağı ve pamuk tohumu yağıdır (Lancombe vd., 2015).
2. Hayvansal yağlar, et endüstrisinin yan ürünleri olarak elde edilebilir ve biyodizel üretiminde kullanılabilir. Başlıca hayvansal yağ kaynakları: sığır yağı, balık yağı ve tavuk yağıdır (Bankovic-Ilic vd., 2012).
3. Atık yağlar, biyodizel üretimi için önemli bir kaynak oluşturmaktadır. Bu kategori ise, kullanılmış kızartma yağları ve restoran ve gıda endüstrisinden toplanan atık yağları içermektedir (Zhang vd., 2018).

2.4.2.1. Atık yağlar

Nüfus artışıyla birlikte gıda tüketiminde çeşitli yağlar tüketilmektedir. Tüketilen bu yağlar, biyodizel üretimi için kolayca enerji dönüşümüne tabi tutulabilmektedir. Kızartma yağları, madeni yağlar, makine yağları gibi tonlarca kontrolsüz şekilde çevreye atılan yağların geri dönüşümü büyük avantajlar sunmaktadır (Bedir, 2020).

Atık yağların geri dönüşümü sayesinde, fosil yakıtlara olan bağımlılık azaltılabilir, enerji arz güvenliği artırılabilir ve sera gazı emisyonları düşürülebilir. Ayrıca, atık yağ kullanımı biyodizel üretim maliyetlerini de önemli ölçüde düşürebilir. Bu nedenle, atık yağların toplanması, işlenmesi ve biyodizele dönüştürülmesi, sürdürülebilir bir enerji geleceği için büyük önem taşımaktadır (Hajjari vd., 2017).

T.C. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı' nın Bitkisel Atık Yağların Kontrolü 25791 sayılı Yönetmeliği' nde belirtildiği şekilde toplanılması, geri kazanımı veya bertarafı gerekmektedir. Atık yağların bertarafında çevresel ve insan sağlığı açısından riskler göz önüne alındığında, geri dönüşümün biyodizel üretimi yoluyla gerçekleştirilmesi önem arz etmektedir. Atık yağların yakılması sırasında açığa çıkan klorlu bileşikler ve ağır metaller hava kirliliğine ve dolayısıyla insan sağlığına olumsuz etkilerde bulunmaktadır. Bu sebeple, T.C. Çevre, Şehircilik ve İklim Değişikliği Bakanlığı tarafından atık yağların yakılarak bertaraf edilmesi yasaklanmıştır. Aynı şekilde, insan tüketimine yönelik yan ürünlerde kullanımının insan sağlığı açısından sakıncaları nedeniyle T.C. Sağlık Bakanlığı tarafından sabun proseslerinde, T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı tarafından ise hayvansal yem katkısı olarak kullanımı yasaklanmıştır. Yürürlükteki mevzuatlara göre, atık yağların geri kazanımının tek uygun yolu biyodizel üretimidir. Bu kapsamda, atık yağların biyodizel üretiminde değerlendirilmesi hem çevresel kirliliğin önüne geçilmesini hem de alternatif bir enerji kaynağı elde edilmesini sağlamaktadır (Kazanç, 2022).

2.4.3. Biyodizel ve Çevre

Biyodizel, fosil yakıtlara kıyasla daha çevreci bir alternatif sunmaktadır. Biyodizel kullanımının temel çevresel faydaları şunlardır:

- Biyodizel, biyolojik olarak parçalanabilen bir yakıt olduğu için, atıkları da doğal süreçler tarafından kolaylıkla ayrıştırılabilmektedir. Bu nedenle, biyodizel atıklarının doğaya salınması durumunda toksik etkilere neden olması beklenmemektedir. Ayrıca biyodizelin çözünürlük özelliği de oldukça yüksektir ve çevreye salındığında hızlı bir şekilde dağılarak çevresel kirlilik oluşumunu önlemektedir.
- Biyobozunur: Biyodizelin bozunma süreci üzerine yapılan bazı bilimsel çalışmalar, bu yakıtın su ortamlarında oldukça hızlı bir şekilde parçalandığını göstermektedir. Araştırma sonuçlarına göre, yaklaşık bir ay gibi kısa bir süre içerisinde biyodizel yakıtın %90'dan fazlası suda tamamen bozunabilmektedir. Bu da biyodizelin, olası bir dökülme veya sızıntı durumunda dahi çevreye kalıcı zararlar vermeyeceğini ve kısa sürede doğal olarak bertaraf edilebileceğini göstermektedir (Yiğit, 2021).
- Daha az sera gazı emisyonu: Biyodizel, yaşam döngüsü boyunca fosil, dizele göre yaklaşık %50 oranında daha az sera gazı emisyonuna neden olmaktadır.
- Daha az partikül madde emisyonu: Biyodizel kullanımı, partikül madde emisyonlarını %47 oranında azaltmaktadır (Altınsoy, 2007).

- Kükürt içeriği düşük: Biyodizel neredeyse kükürt içermez, bu da asit yağmurlarına neden olan kükürt dioksit emisyonlarını minimumda tutar (Yiğit, 2021).

Avantajları

Fosil dizel yakıtına alternatif olarak, biyodizelin aşağıda açıklandığı gibi çeşitli faydaları vardır:

1. Daha düşük sera gazı emisyonları: Biyodizel fosil yakıtlarla karşılaştırıldığında, genellikle daha düşük sera gazı emisyonlarına, özellikle karbondioksit (CO₂) emisyonlarına neden olur. Bu, onu iklim değişikliğinin hafifletilmesine yardımcı olan daha ekolojik bir alternatif haline getirir.

2. Yenilenebilir kaynak: Biyodizel, yenilenebilir kaynaklardan (bitkisel yağlar, hayvansal yağlar, atık yağlar) elde edilir ve sınırlı fosil yakıtlara olan bağımlılığı en aza indirir.

3. Biyobozunur: Biyodizel, dökülme durumunda daha kolay biyolojik olarak parçalanır ve çevreye daha az zarar verir.

4. Enerji Güvenliği: Biyodizel üretiminin yerelleştirilebilmesi nedeniyle, yabancı petrol ithalatına olan bağımlılığı azaltmakta ve enerji güvenliğini artırmaktadır. Biyodizelin yerli kaynaklardan elde edilebilmesi, ülkelerin enerji arzı konusundaki dışa bağımlılığını minimize etmekte ve enerji güvenliğini tesis etmelerine katkı sağlamaktadır.

5. Uyumluluk: Biyodizel, mevcut dizel motorlarla uyumludur ve minimal veya hiç modifikasyon gerektirmez. Konvansiyonel dizel yakıtla çeşitli oranlarda karıştırılabilir, örneğin B5 (%5 biyodizel) veya B20 (%20 biyodizel), bu da mevcut altyapıya entegrasyonunu kolaylaştırmaktadır. Biyodizelin dizel motorlarla doğrudan kullanılabilmesi veya fosil dizele belirli oranlarda karıştırılarak kullanılabilmesi, altyapı değişikliği gerektirmeden mevcut sistemlere adapte edilebilmesini sağlamaktadır. Bu da biyodizelin yaygınlaşmasını ve kullanımının artmasını kolaylaştıran önemli bir avantaj teşkil etmektedir.

6. Kayganlık: Biyodizel fosil yakıtlara göre daha iyi kayganlık (yağlama) özelliklerine sahip olduğundan, dizel motorların daha uzun süre dayanmasına ve bakım masraflarından tasarruf edilmesine yardımcı olabilir.

7. Yüksek setan sayısı: Yüksek setan sayısı, daha iyi yanma ve performans sağlar.

8. Çeşitli Hammadde Seçenekleri: Biyodizel, çok çeşitli hammaddelerden üretilmektedir. Bu da hammadde kaynaklarında daha fazla esneklik sağlamaktadır. Biyodizelin bitkisel yağlar, hayvansal yağlar, atık yağlar gibi farklı kaynaklardan elde edilebilmesi, arz güvenliği açısından önemli bir avantaj teşkil etmektedir. Hammadde çeşitliliği, biyodizel üretiminin sürdürülebilirliğini artırmakta ve tek bir kaynağa bağımlılığı azaltmaktadır. Bu sayede, biyodizel üretimi için optimal hammadde seçenekleri değerlendirilebilmekte ve üretim maliyetlerinin düşürülmesine olanak sağlanmaktadır (Subramaniam vd., 2013).

Dezavantajları:

1. Enerji verimliliği: Biyodizel üretimi, fosil yakıtlar kadar enerji yoğun değildir ancak hala enerji gerektiren bir süreçtir.
2. Üretim maliyeti: Biyodizel üretimi, hammadde ve işleme maliyetlerinden dolayı fosil dizel yakıtına göre daha pahalı olabilir.
3. Soğuk hava performansı: Biyodizel, soğuk havalarda dizel yakıtına göre daha zor çalışabilir ve ek önlemler gerektirebilir (Yiğit, 2021).
4. Gıda güvenliği endişeleri: Gıda ürünlerinden biyodizel üretimi, gıda fiyatlarının artmasına neden olabilir.
5. Depolama ve kullanım zorlukları: Biyodizel, bazı plastik ve kauçuk malzemelere zarar verebilir ve depolanması dikkat gerektirir. Yüksek sıcaklıklarda havayla temasında hızlı bir şekilde oksitlenir, soğuk havalarda ise yüksek bulutlanma noktasına sahiptir (Kazanç, 2022).

2.5. Biyodizel üretimi ve kullanımı

Biyodizel üretiminin farklı metotları olmakla birlikte en çok kullanılan yöntemler: Piroliz, mikroemülsiyon, seyreltme, süperkritik, ve transesterifikasyondur.

2.5.1. Piroliz

Piroliz, büyük moleküllerin termal işlemler aracılığıyla daha küçük moleküllere ayrıştırılması sürecidir. Bitkisel ve atık yağların kimyasal bağlarının anaerobik koşullarda kırılması ile gerçekleşen termal bozunma işlemidir. Bitkisel ve atık yağlardan üretilen biyodizel, dizel yakıtına benzer özelliklere sahiptir. Ham madde esnekliği, kısıtlayıcı olmayan koşullar, yüksek dönüşüm verimliliği, düşük çevresel etkisi ve mevcut motorların yakıt standartlarına uyumluluğu nedeniyle bu yöntem en umut verici atık bertaraf teknolojisi olarak değerlendirilmektedir. Diğer yöntemlere kıyasla basit ve etkili bir yöntem olduğu da belirtilmelidir (Ayoola vd., 2021).

2.5.2. Mikroemülsiyon

Mikroemülsiyonlar, bitkisel yağların viskozitesini azaltmak için kullanılmaktadır. Mikroemülsiyon, genellikle bir veya daha fazla amfifilin, normalde karışmayan iki sıvı ile karıştırılması sonucu oluşur. Bu yöntem, herhangi bir petrol kullanımına gerek kalmadan alternatif dizel yakıtların üretilmesi için kullanılabilir (Nagar vd., 2023).

2.5.3. Seyreltme

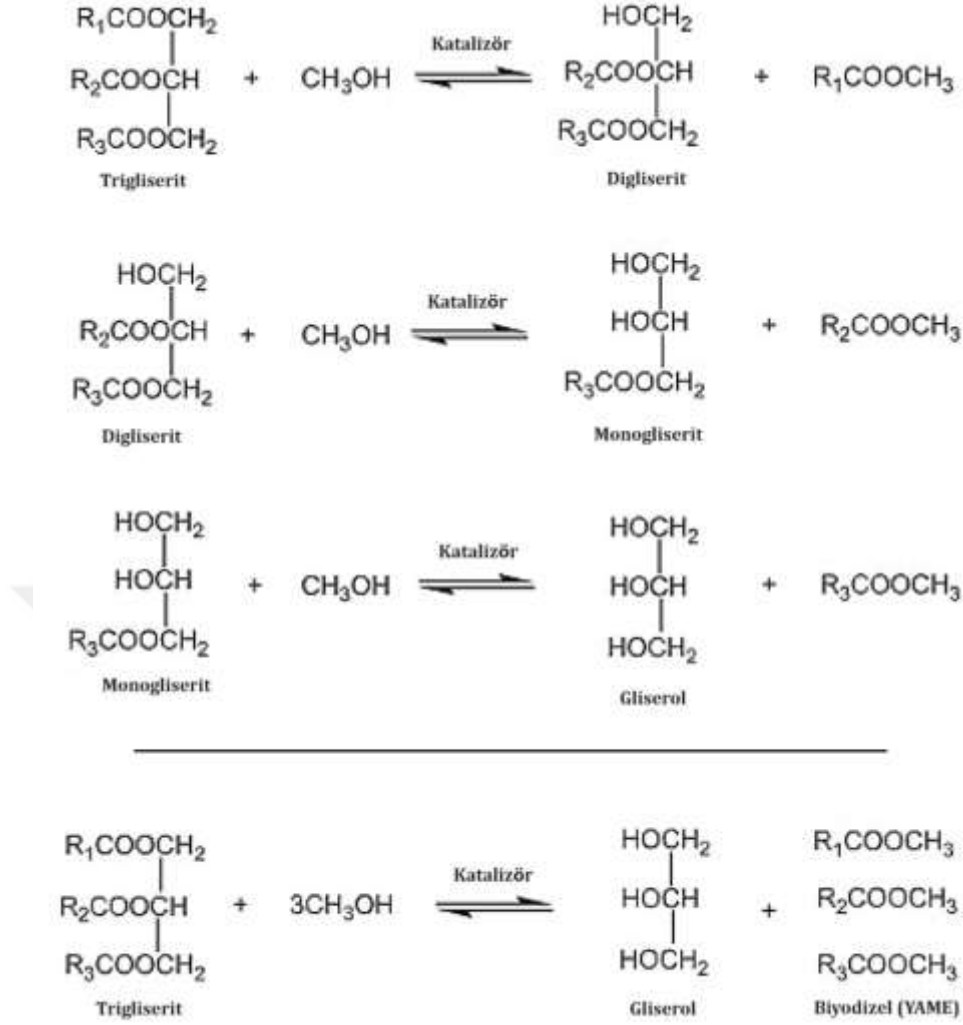
Seyreltme yöntemi, bitkisel ve atık yağların belirli oranlarda bir çözücü veya dizel yakıtı ile karıştırılarak seyreltilmesi esasına dayanır. Bu yöntemlerden en yaygın olanı yağ-dizel yakıt karışımlarının kullanılmasıdır. Dizel yakıt ve yağ kombinasyon oranları uygulamalarda B20, B30, B40, B50 ve B80 olarak ifade edilir. Bu yöntem, sırasıyla %20, %30, %40, %50 ve %80 oranında bitkisel veya atık yağ içeren biyodizel üretir. Seyreltme yönteminde kullanılan yağlar arasında yer fıstığı yağı, kolza yağı, ayçiçek yağı ve atık yağlar bulunur. Bu yöntem, dizel yakıtla aynı performansı gösteren biyodizel üretir ve daha düşük maliyetlidir. Ancak yağın viskozitesi azalır ve kullanılan dizel yakıt miktarı düşer (Mohamed vd., 2023).

2.5.4. Süperkritik

Katalitik transesterifikasyona alternatif bir biyodizel üretimidir. Proses herhangi bir katalizör gerektirmez, yüksek bir reaksiyon hızına sahiptir (genellikle birkaç dakikalık mertebede) ve eş zamanlı trigliserit transesterifikasyonu ve SYA esterifikasyonuna, daha az sayıda işlem adımıyla daha yüksek bir üretim verimliliğine (örneğin, daha basit ayırma ve saflaştırma) olanak tanır. Ek olarak, süperkritik işlem SYA ve suyun varlığına daha dayanıklıdır ve çok çeşitli hammaddelere uygulanabilmektedir (Farobie ve Matsumura, 2017).

2.5.5. Transesterifikasyon/Esterifikasyon

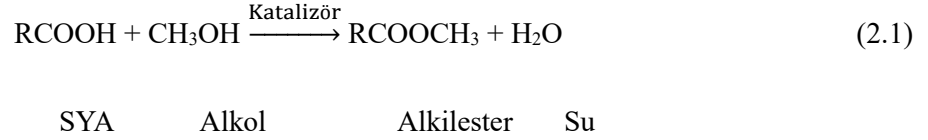
Transesterifikasyon işlemi, alkol varlığında yağlardaki (hayvansal yağlar, bitkisel yağlar, evsel atık yağlar) trigliseritlerin esterlere katalitik dönüşümüdür. Trigliserit viskozitesini düşürmek ve yağ asidi esterleri oluşturmak için en yaygın yöntem, alkolikler olarak da bilinen transesterifikasyon prosesidir. Transesterifikasyon reaksiyonu bir katalizör kullanılarak hızlandırılabilir. Trigliseritler ile alkolün etkileşimi sonucunda gliserol ve esterler oluşur. Trigliseritten (TG) digliseride (DG), digliseritten (DG) monogliseride (MG) ve monogliseritten (MG) yağ esteri ve gliserole dönüşüm, transesterifikasyonu oluşturan üç sıralı geri dönüşümlü reaksiyondur. Doymamış yağın karbon zinciri uzunluğu ve doymamışlık derecesi belirli miktarlarda değişiklik göstermektedir. Doymamış yağ asidi grupları trigliserit sentezi için önemlidir (Gholami, vd., 2020). Şekil 2.5' te stokiyometrik transesterifikasyon reaksiyonu gösterilmiştir.



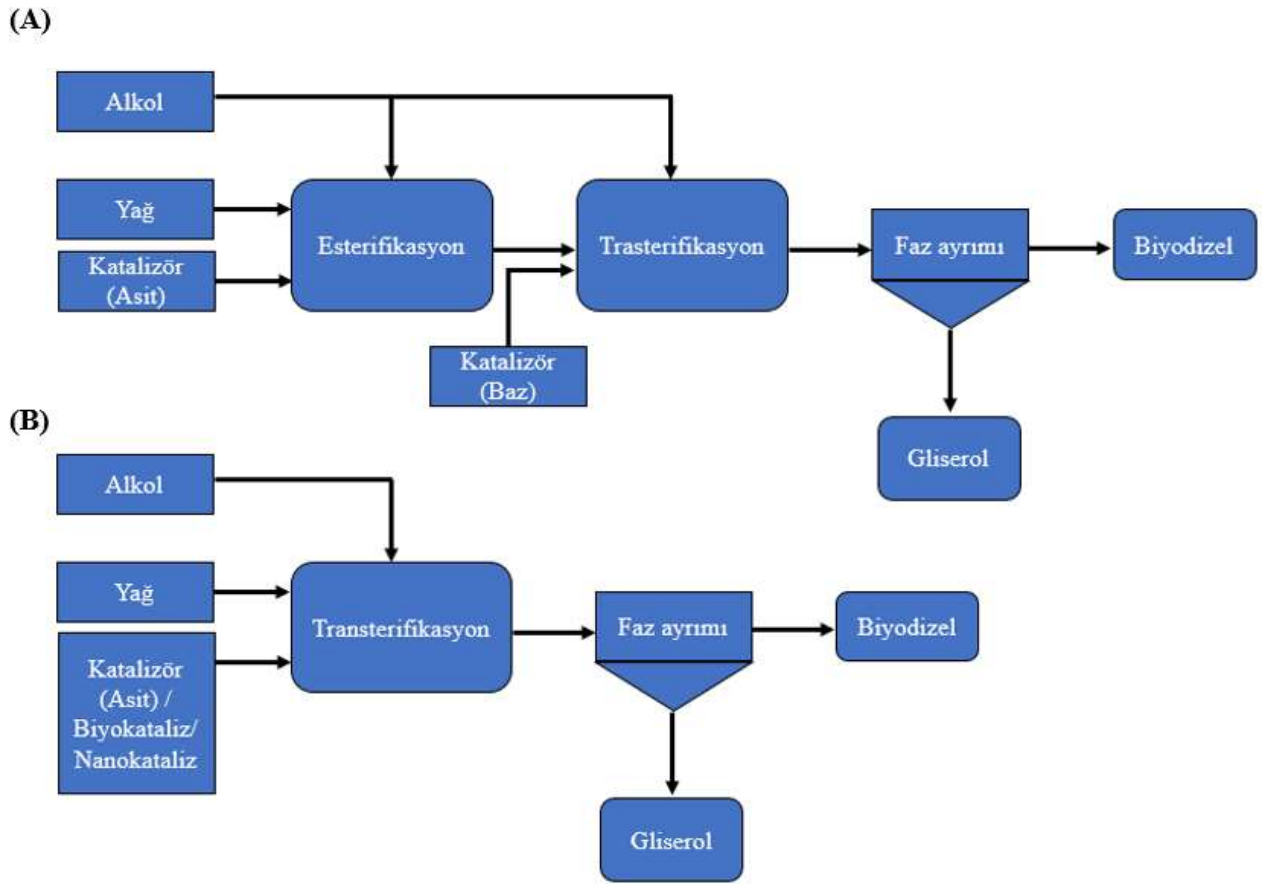
Şekil 2.5. Transesterifikasyon reaksiyonunun stokiyometrik gösterimi (Santo vd., 2019)

Bir mol trigliseritin, bir mol gliserol ve üç mol biyodizele dönüştürülmesi için üç mol metanol gerekir (Olatundun vd., 2020). Transesterifikasyon yöntemiyle metil esterleri ve etil esterleri elde etmek için ham yağ ile reaksiyona giren en etkili alkoller metanol ve etanol olarak bilinmektedir. Ayrıca, özellikle yenilebilir olmayan bitkisel yağlarda yüksek seviyelerde kirletici maddeler ve serbest yağ asitleri (SYA'lar) nedeniyle uygun katalizör tasarımı ve seçimine ihtiyaç vardır. SYA'ları azaltmaya yönelik en düzenli arıtma yöntemi esterifikasyondur.

Asit esterifikasyonu olarak bilinse de, glkoliz veya gliserol esterifikasyonu, SYA'ları azaltmak için başarılı bir yöntemdir. Asit esterifikasyonu, alkolün SYA'lar ile reaksiyonunda katalizör olarak kullanılır ve bu reaksiyon sonucunda biyodizel ve su oluşturarak SYA seviyesi düşürülür. Bu işlem, biyodizel hammaddesinin SYA içeriği %1 ağırlık oranını aştığında uygulanır (Vilas Boas ve Mendes, 2022). Asit muamelesi sonucunda, her bir SYA ve metanol molekülünün etkileşimi neticesinde, Eşitlik 2.1'de gösterildiği gibi bir mol alkol tüketilerek bir mol ester oluşur.



Alkali veya asit homojen katalizör ile tek basamakta transesterifikasyon işleminin avantaj ve dezavantajları bulunmakla birlikte, araştırmacılar biyodizel üretimi için asit ve baz katalizörlerin iki aşamada kullanıldığı benzersiz, iki basamaklı bir süreç geliştirmeye odaklanmıştır. Şekil 2.6'da gösterildiği gibi reaksiyon hızını artırır ve sabun oluşumunu engeller.



Şekil 2.6. Hammaddelelerden biyodizel üretimi: (A) iki basamaklı proses, (B) tek basamaklı proses (Rizwanul vd., 2020).

Biyodizel üretiminde yaygın olarak transesterifikasyon yöntemi tercih edilmektedir. Tablo 2.2'de biyodizel üretim yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları karşılaştırılması verilmiştir.

Tablo 2.2. Biyodizel üretim yöntemlerin avantaj ve dezavantajları

Yöntem	Avantajı	Dezavantajı
Piroliz	Kimyasal yönden benzin ve dizele benzer	Maliyeti yüksek
Mikroemülsiyon	Yanarken iyi spreyleme Viskozite düşüklüğü	Enerji miktarında düşme Setan sayısında düşme Yüksek doymamış hidrokarbon
Seyreltme	Hemen kullanıma hazır	Yüksek viskozite düşük uçuculuk
Transesterifikasyon	Setan sayısı yüksek Yanma verimi yüksek Emülsiyonu düşük	Su ve gliserinin reaksiyon sonunda ayrıştırılması zor

(Kazanç, 2022).

2.6. Transesterifikasyonu etkileyen parametreler

Biyodizelin transesterifikasyon yöntemi ile üretiminde ürün verimliliğini etkileyen parametreler: alkol/yağ mol oranı ve alkol türü, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve katalizör türü ve miktarı (Tütüncü, 2013).

2.6.1. Alkolün yağa molar oranı ve alkol türünün etkisi

Farklı katalizör yükleme koşullarında, Alkol (Metanol)/Yağ mol oranının biyodizel üretimine etkisi değişkendir. Transesterifikasyon tersinir bir süreç olduğundan, süreci ürün yönüne itmek için fazla alkol gereklidir. Katalitik yüzeydeki metoksi türlerinin oluşumu ile reaksiyon ürün yönüne kaydırıldığından, YAME dönüşümü Metanol/Yağ mol oranındaki artışla artar (Gohain vd., 2020). Mol oranı, bir kimyasal reaksiyonun verimini ve reaksiyon hızını etkiler. Transesterifikasyon için stokiometrik oran üç mol alkol ve bir mol gliseritten üç mol yağ asidi esteri ve bir mol gliserin oluşturma şeklindedir. Ancak pratikte, alkil esterlerin sentezini ürün yönüne kaydırmak için fazladan alkol kullanılır (Chua vd., 2020; Zhang vd., 2021). Reaksiyonu sağ tarafa kaydırmak için ek alkol veya ürünlerden birinin uzaklaştırılması gerekir (Rahhem vd., 2020). M/Y M oranı arttıkça, katalizör yüklemesi düşükse biyodizel verimi sadece biraz artar. Bunun nedeni, yüksek bir M/Y M oranının aynı zamanda yüksek katalizör konsantrasyonunu da seyrelterek biyodizel oluşumunu etkilemesidir (Zhu vd., 2021). Ancak maksimum ürün için, ileri reaksiyonu ilerletmek ve ara türlerin oluşumunu önlemek için yeterli alkol bulunmalıdır. Bu, dizayn edilen katalizitin yüzeyinde metoksit (CH_3O^-) iyonlarının oluşumuyla veya fazla hacmin karışımın homojenliğini artırmasıyla ya da reaktan moleküllerinin

çarpışma şiddetindeki artışla, reaksiyonu ürün tarafına itip biyodizel verimini artırmasıyla açıklanabilir (Khan vd., 2021). Ayrıca biyodizel üretimi, alkol konsantrasyonundaki artıştan olumsuz etkilenir. Bu, reaktan mol oranındaki artışın reaksiyon karışımındaki metanol miktarını artırma eğiliminde olması ve biyodizel ürününün yan ürünle ayrılmasını sınırlamasına dayanır (Ala'a vd., 2020). Transesterifikasyon sürecinin bir yan ürünü olan gliserol, metanolde çözünür ve metanolün yağ asitlerine dönüşümünü sınırlar (Bhatia vd., 2020). Homojen katalizörlü biyodizel üretiminde 6/1 M/Y M oranı kullanılması yaygındır. Heterojen katalizörler için genellikle 9/1 ile 275/1 arasında daha yüksek oranlar gereklidir (de Medeiros vd., 2020).

Biyodizel üretiminde en yaygın kullanılan alkoller etil alkol ve metil alkoldür. Bu kısa zincirli alkoller, trigliseritlerle hızlı reaksiyona girerler ve alkali katalizörleri kolayca çözerler. Metanol, etanole kıyasla daha düşük maliyeti ve fiziksel-kimyasal avantajları nedeniyle daha sık tercih edilir (Uzun, 2018).

2.6.2. Reaksiyon sıcaklığı ve süresinin etkisi

Transesterifikasyon süreci, özellikle zaman ve sıcaklık gibi birçok parametreden etkilenir. Transesterifikasyon reaksiyonunun verimliliği, reaksiyon süresi ile doğru orantılıdır. Dolayısıyla reaksiyon süresi ne kadar uzun olursa, elde edilen verim o kadar yüksek olur. Reaksiyon süresi yeterli olmadığında, kullanılan yağın bir kısmı reaksiyona girmez ve düşük ester verimi elde edilir. Transesterifikasyon, kullanılan alkol ve yağa bağlı olarak farklı sıcaklıklarda (yüksek veya düşük) gerçekleşebilir. Bununla birlikte, çalışılan sıcaklık aralığı kullanılan katalizör türüne bağlı olarak değişkenlik gösterir (Metin, 2018).

Homojen katalizörler genellikle düşük sıcaklıklarda, metanolün kaynama noktasına (64.7 °C) yakın sıcaklıklarda çalıştırılır. Bu düşük sıcaklıklar, homojen katalizörlerin aktifliğini ve verimliliğini artırmaya yardımcı olur. Öte yandan, heterojen katalizörler daha yüksek sıcaklıklarda çalıştırılır. Yüksek sıcaklıklar, heterojen katalizörlerin aktifliğini ve reaksiyon hızını artırarak daha iyi verim elde edilmesini sağlar. Ayrıca, yüksek sıcaklıklar, yağların viskozitesini düşürerek kütle transferi direncini azaltır ve reaksiyon karışımının homojenliğini artırır. Sonuç olarak, transesterifikasyon işleminin sıcaklığı, kullanılan katalizör türüne ve elde edilmesi istenen reaksiyon hızı ile verime bağlı olarak optimize edilmelidir (Brito vd., 2007; Shibasaki-Kitakawa vd., 2007; Lotero vd., 2006). Atık kızartma yağlarının kimyasal yapısında yüksek molekül ağırlığı, yüksek viskozite değerleri ve fazla miktarda serbest yağ asitleri bulunur. Bu nedenle, atık yağlardan biyodizel üretiminde viskoziteyi düşürmek ve reaksiyon süresini kısaltmak için yüksek sıcaklıklar kullanılır (Metin, 2018).

2.6.3. Katalizör türü ve katalizör miktarının etkisi

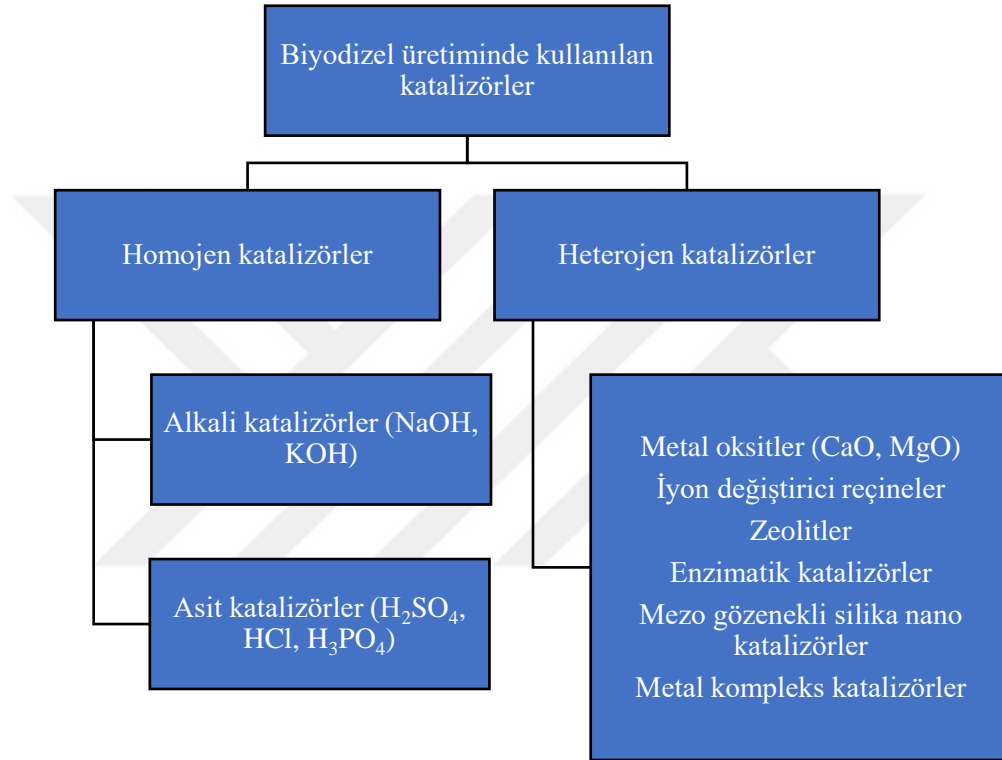
Transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılan katalizör türü ve miktarının etkisi, biyodizel üretim sürecinin verimliliği, ürün kalitesi, ekonomisi ve çevresel sürdürülebilirlik açısından büyük önem taşır. Uygun olmayan katalizör seçimi veya aşırı katalizör kullanımı istenmeyen yan reaksiyonlara, ürün kontaminasyonuna, ekipman korozyonuna, atık bertaraf sorunlarına ve maliyet artışına yol açabilir. Katalizör türü, reaksiyon hızı, verimlilik ve ürün seçiciliğini doğrudan etkileyebilir. Doğru katalizör türünü seçimi, biyodizel üretim sürecinin başarılı bir şekilde tamamlanması için kritik bir faktördür. Katalizör türünün önemi şu nedenlerden kaynaklanmaktadır (Bohlouli ve Mahdavian, 2021).

Reaksiyon hızı ve verimlilik açısından genellikle alkali katalizörler, asit katalizörlerden daha hızlı reaksiyon kinetiğine ve daha yüksek verimliliğe sahiptir. Ancak, ham maddenin içerdiği serbest yağ asidi miktarı yüksekse, asit katalizörler tercih edilebilir (Leund vd., 2010). Seçimlilik ve yan reaksiyonlarda ise, uygun olmayan katalizör seçimi, istenmeyen yan reaksiyonlara ve ürün kontaminasyonuna yol açabilir. Bu durum, ürün kalitesini ve saflığını olumsuz etkiler. Örneğin, bazı katalizörler sabunlaşma reaksiyonlarına neden olabilir (Öner ve Altun, 2009). Katalizör dayanıklılığı: Transesterifikasyon reaksiyonu genellikle yüksek sıcaklıkta ve bazı durumlarda asidik veya alkali ortamda gerçekleşir. Bu nedenle, kullanılan katalizörün hem ısıya hem de kimyasal etkilere karşı dirençli olması önemlidir. Hassas katalizörler, reaksiyon esnasında etkisiz hale gelebilir ve verimliliği azaltabilir (Lee ve Wilson, 2015). Kütle transferi: Heterojen katalizörlerde, katalizörün gözenek boyutu, yüzey alanı ve porozitesi, kütle transferi direncini ve dolayısıyla reaksiyon hızını etkiler. Uygun gözenek boyutu ve yüksek yüzey alanı, kütle transferini kolaylaştırır (Akia vd., 2014). Katalizör geri kazanımı: Katalizörler, reaksiyon sonrasında ürün karışımından tamamen ayrılmalıdır. Heterojen katalizörlerde, katalizör geri kazanımı ve yeniden kullanımı homojen katalizörlere göre daha kolaydır. Bu nedenle katalizör türü seçilirken geri kazanım kolaylığına göz önünde bulundurulmalıdır (Borges ve Diaz, 2012). Çevresel etki: Bazı katalizörler, özellikle asitler ve alkaliler, çevreye zararlı olabilir. Bu nedenle, çevre dostu katalizör seçimi, biyodizel üretiminin sürdürülebilirliği açısından önemlidir (Sivasamy vd., 2009).

Transesterifikasyon sürecinde kullanılan katalizör miktarı, reaksiyon verimine ve ürün kalitesine doğrudan etki eder. Eğer katalizör miktarı çok düşük olursa, reaksiyon hızı yavaşlar ve tam dönüşüm gerçekleşmez. Bu durumda ürün kalitesi ve verimi düşük olur. Öte yandan, aşırı miktarda katalizör kullanımı da sakıncalıdır. Çünkü daha fazla katalizör kalıntısı demek, daha fazla saflaştırma işlemi ve dolayısıyla daha yüksek maliyet anlamına gelir. Ayrıca fazla katalizör, sabunlaşma gibi istenmeyen yan reaksiyonlara da neden olabilir. Bu sebeple, optimum katalizör miktarının belirlenmesi önemlidir. Optimum miktar; hammadde özelliklerine, reaksiyon şartlarına ve kullanılan katalizör türüne göre değişiklik gösterir (Leung vd., 2006).

2.7. Biyodizel üretiminde kullanılan katalizörler

Katalizörler, reaksiyonun kimyasal kinetiğini değiştiren ancak termodinamiğini değiştirmeyen bir bileşendir, aynı zamanda biyodizel üretim verimini ve reaksiyon parametrelerini etkileyen en önemli unsurlardan biridir. Şekil 2.7'ye göre, biyodizel üretiminde heterojen ve homojen katalizörler kullanılmaktadır.



Şekil 2.7. Biyodizel üretiminde kullanılan katalizör çeşitleri (Bedir, 2020)

Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırması Şekil 2.8'de gösterilmektedir.

Homojen	Heterojen
<ul style="list-style-type: none">• Sıvı faz• Yüksek yayılma ve seçicilik• Kolay ısı transferi ve katalizör modifikasyonu• Düşük sıcaklık• Yüksek maliyetli geri dönüşüm• Su/SYA varlığına duyarlıdır• Tepkime sonrası katalizör geri kullanılmaz, kimyasal atık üretir	<ul style="list-style-type: none">• Tüm fazlar• Düşük seçicilik• Isı transferinde sorun oluşturabilir• Yüksek sıcaklık• Mekanik filtreleme ile geri dönüşümü kolaydır• Su/SYA varlığına duyarlılığı yoktur• Tepkime sonrası katalizör tekrar kullanılabilir

Şekil 2.8. Homojen ve heterojen katalizörlerin karşılaştırması

2.7.1. Homojen katalizörler

Transesterifikasyon reaksiyonu sırasında yüksek miktarda asit içeren homojen bir katalizör, her zaman yüksek ürün (biyodizel) verimi sağlar. Ancak biyodizelin üretim maliyeti yüksektir. Homojen katalizörü yeniden kullanılabilir hale getirilmesi zorlu bir işlemdir çünkü reaksiyon karışımındaki çözünürlüğü çok yüksek olması nedeniyle ürünün ayrıştırılması ve saflaştırılması için fazladan enerji gerektirir. Homojen kataliz için reaksiyon sıcaklığı yaklaşık 60 °C'dir. Katalizör konsantrasyonu %1'den az, reaksiyon süresi 1 saattir ve M/Y M oranı 6/1'dir.

2.7.1.1. Homojen asit katalizörler

Serbest yağ asitlerine (SYA)'ya karşı düşük duyarlılıkları nedeniyle, baz katalizörlerinden ziyade asit katalizörleri tercih edilmektedir, ancak asit katalizörü ile gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonu, su konsantrasyonuna karşı duyarlıdır. %90'ın üzerinde ester verimi elde etmek için su miktarının ağırlıkça %0,5'in altında tutulması gerekir. Asit katalizli ortamda küçük esterlerin transesterifikasyonu sırasında istenmeyen polar bileşiklerin varlığı, reaksiyonu yavaşlatır. Transesterifikasyon reaksiyonu, SYA'daki polar karboksilik grup olarak suyun varlığından esterifikasyondan daha fazla etkilenir. SYA'yı polar bileşiklerle etkileşime girerek alkoliz reaksiyonunu destekler. Ilımlı çalışma koşullarında asit katalizli gerçekleştirilen reaksiyon için daha yüksek alkol/yağ oranı gerekir.

2.7.1.2. Homojen baz katalizörler

Sodyum veya potasyum karbonatlar, hidroksitler ve alkoksitler, transesterifikasyon reaksiyonunda katalizör olarak kullanılan alkali metaldir. Yüksek kaliteli bitkisel yağ kullanıldığında alkali katalizör yüksek performans sergiler, bununla birlikte yağdaki az miktardaki SYA çok miktarda sabun oluşumuna neden olur. Transesterifikasyon reaksiyonunun tamamlandığının güvence altına alınması birkaç saat sürer. Bu katalizörün üründen ayrılması zor olduğundan ve ayırma işlemi gerektirdiğinden işletme maliyeti artmaktadır. Baz katalizli transesterifikasyon, asit katalizli transesterifikasyondan çok daha hızlı olduğundan piyasadaki en ticari yöntemdir.

2.7.2. Heterojen katalizörler

Katalizör ayrımı ile ilgili sorunlar, basit bir katı-sıvı ayırma tekniği yoluyla biyodizel fazından uzaklaştırılabildiği için heterojen katalizör kullanılarak çözülebilir. Heterojen katalizörün kullanılması, homojen katalizörün çevreye ve ekonomiye ilişkin sınırlamalarının da üstesinden gelebilir. Daha önce de belirtildiği gibi, heterojen katalizör, mekanik filtrasyon gibi ayırma teknikleri kullanılarak reaksiyon karışımından kolaylıkla uzaklaştırılabilir ve ayrıca yeniden kullanılabilir. Bunun dışında çevre dostudur, daha az koroziftir ve homojen katalizöre göre maliyeti daha düşüktür (Miceli vd., 2021).

Yüksek biyodizel verimi elde etmek için bazı proses parametrelerinin optimize edilmesi çok önemlidir; Biyodizel üretiminin verimliliğini oldukça etkileyen katalizör konsantrasyonu, M/Y M oranı, sıcaklık ve reaksiyon süresi. Heterojen katalizörlerle reaksiyonlar, homojen katalizörlerle aynı sıcaklıkta gerçekleştirilir. Bazı durumlarda bu daha da yükselir, katalizör konsantrasyonu ağırlıkça %2–20 arasında değişir, metanolün yağa molar oranı 12/1 civarında daha yüksek olur ve reaksiyon süresi yaklaşık 4-24 saat sürer (Sharma vd., 2011; Borgez ve Diaz, 2012).

Günümüzde biyodizel çoğunlukla bazik katalizörler kullanılarak üretilmektedir. Bu işlemde bitkisel ya da hayvansal yağların kullanılması gerekmektedir; her iki hammadde de çok düşük miktarda serbest yağ asidi içerir. CaO, uzun katalizör ömrüne sahip olması, yüksek aktiviteye sahip olması ve ılımlı reaksiyon koşulları gerektirmesi nedeniyle biyodizel üretiminde çoğunlukla heterojen katalizör olarak kullanılmaktadır. Atıklardan elde edilen doğal kalsiyum kaynaklarına örnek olarak kireç, yumurta kabukları ve yumuşakça kabukları gösterilebilir. Bu kabuklar kalsiyum karbonatlardan oluşur ve bu kabukların kalsine edilmesiyle biyodizel üretiminde kullanılan uygun bir heterojen katalizör haline getirilir (Viriya-empikul vd., 2010).

Kuvvetli bazlık, reaksiyon koşullarına uygunluk ve CaO'nun daha düşük çözünürlüğü, onu en yaygın heterojen katalizör haline getirir. CaO, düşük maliyeti, toksik olmaması ve uzun ömrü nedeniyle en verimli ve yaygın olarak kullanılan heterojen katalizördür. Hazırlanması çok daha kolaydır, yeniden kullanılabilir ve ılımlı şartlarda reaksiyona girebilir. Heterojen katalizör kullanılarak gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonu, homojen katalizörün aksine aşırı çalışma koşullarına dayanabilir.

Biyodizel veriminin %95'ini elde etmek için sıcaklık aralığı 70 ila 200 °C arasında değişkenlik gösterebilir (Raheem vd., 2020).

2.7.2.1. Heterojen asit katalizörler

NaOH ve KOH gibi bazik homojen katalizörlerle karşılaştırıldığında, asit katalizörleri SYA'lara ve suya karşı daha yüksek bir tolerans sergiler. Bu nedenle, yenilmez yağlar, hayvansal yağlar ve atık yemeklik yağları, asit katalizörleriyle başarılı bir şekilde kullanılabilen, yüksek oranda yağ asidi içeren uygun maliyetli kaynaklardır. Hem esterifikasyon hem de transesterifikasyon reaksiyonlarını eş zamanlı olarak katalizleme yeteneğine sahiptirler. Heterojen asit katalizörlerinin mükemmel yeniden kullanılabilirlik ve yüksek kararlılığının yanı sıra, homojen asit katalizörlerinin kullanımındaki engelleri ortadan kaldırma özellikleri de vardır. Asit katalizörleri genellikle asit değeri yüksek olduğunda sabun oluşumunu önlemek için kullanılır. Katı asit katalizörlerinin bazı dezavantajları, düşük aktivite ve kararlılık, daha yavaş reaksiyon hızı ve yüksek reaksiyon sıcaklıklarına ihtiyaç duymalarıdır. Homojen asit katalizörleri tarafından korozif hasarlar, heterojen asit katalizörlerinin kullanımıyla üstesinden gelinebilir. Heterojen bir asit katalizörü kullanmanın sağladığı büyük avantajlara ve yeteneklere rağmen, yine de heterojen alkali katalizörlerle karşılaştırıldığında çok daha yavaş reaksiyona girer. Ayrıca heterojen alkali katalizörler, daha düşük reaksiyon sıcaklıkları, daha düşük M/Y M oranı ve daha az katalizör yükleme gerektirir. Biyodizel üretmek için, sülfonlu karbon malzemeleri, metal oksitler, karışık oksitler, sülfatlanmış metal oksitler ve zeolitler dahil olmak üzere çeşitli katı asit katalizörleri yaygın olarak kullanılmaktadır (Al-bayati, 2023).

2.7.2.2. Heterojen baz katalizörler

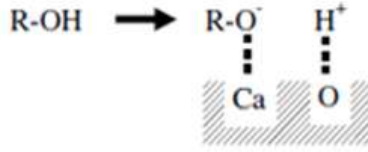
Alkali metal karbonatlar (K_2CO_3 ve Na_2CO_3), alkalın toprak metal karbonatlar ($CaCO_3$), alkalın toprak metal oksitler (SrO , BaO , MgO ve CaO) ve çinko oksit (ZnO) gibi diğer oksitler, biyodizel oluşumunda en sık araştırılan katı bazlardır. En kolay bulunabilen, en ucuz ve doğal kaynaklardan elde edilen alkalın toprak metal oksitlerden kalsiyum oksit (CaO), transesterifikasyon prosesinde kullanılan katı baz katalizörler arasında en umut vericilerinden biridir. Yeniden kullanılabilirliğin zayıf olması, homojen baz katalizörlerinin reaksiyon karışımından ayrılmasını ve diğer katalitik döngülerde kullanılmak üzere saflaştırılmasını zorlaştırır. Bu nedenle, metal oksitler kompozit fonksiyonel malzemeler gibi katı baz katalizörler, biyodizel üretimi için büyük ilgi görmüştür. Heterojen alkali katalizörlerin reaksiyon karışımından basit bir şekilde uzaklaştırılması, etkili rejenerasyon kapasitesi ve mükemmel yeniden kullanılabilirlik performansı, onları transesterifikasyon reaksiyonunda çekici kılmaktadır (Al-bayati, 2023).

Biyodizel üretim sürecinde heterojen katalizör olarak kalsiyum oksit (CaO) sıklıkla kullanılmaktadır. CaO katalizörünün avantajları aşağıda listelenmektedir

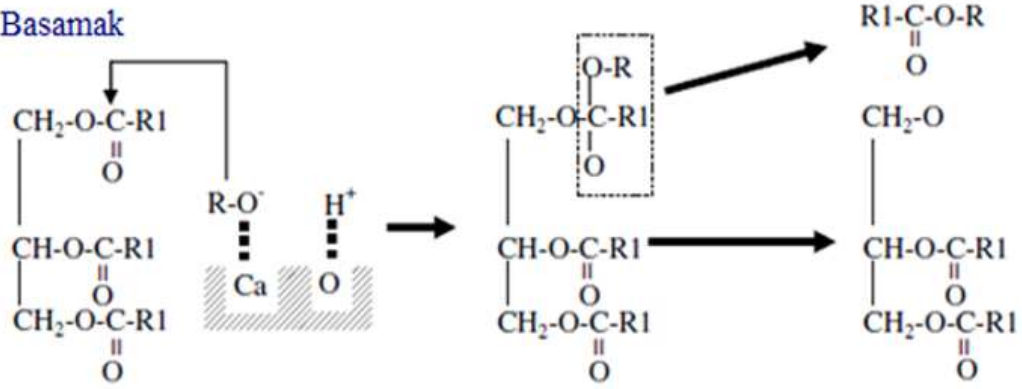
- Maliyeti düşüktür.
- Ulaşılabilirliği kolaydır.
- Aşındırıcı değildir.
- Katalizörün ayrıştırılması kolaydır.
- Ayrıştırılması kolay olduğu için atık su miktarı daha azdır.
- Su kirliliğini önlemeye yardımcı olduğu ve geri dönüştürülebildiği için daha çevre dostudur.
- Üretilen biyodizelin verimini ve saflığını arttırabilir.
- Tekrar kullanılabilir.

Kouzu vd. (2009) çalışmasında soya yağı ve metanolün transesterifikasyon reaksiyonu sırasında MgO, CaO ve SrO'nun katalitik aktiviteleri $SrO > CaO > MgO$ şeklinde gösterilmektedir (Kouzu, vd., 2009). CaO katalizörü kullanılarak yağ ve metanolün transesterifikasyon reaksiyonu esnasında katalizör yüzeyinde gerçekleşen aşamalar şematik olarak Şekil 9'da gösterilmektedir.

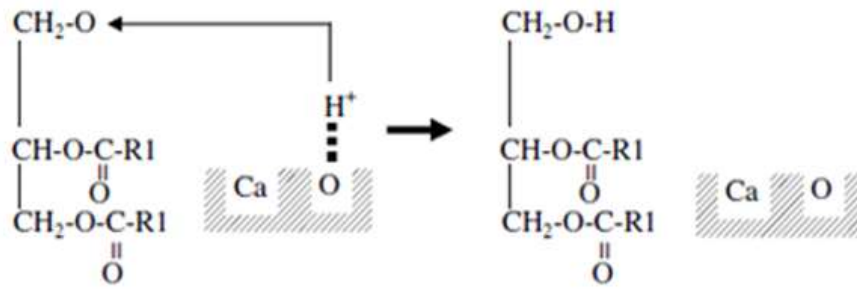
1. Basamak



2. Basamak



3. Basamak

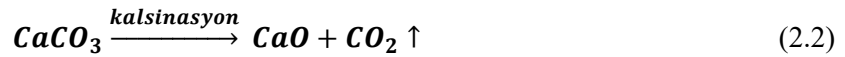


Şekil 2.9. CaO kullanılarak biyodizel ve metanolün transesterifikasyon reaksiyonu mekanizması
(Kouzu vd., 2009)

Şekil 2.9'da görüldüğü gibi CaO katalizörünün aktif yüzeyine öncelikle kullanılan alkolün R-O- ve H⁺ grupları bağlanır. Daha sonra katalizörün yüzeyindeki alkol grupları, bir trigliserit molekülüyle reaksiyona girer ve katalizörün yüzeyinde biyodizel üretimi gerçekleşir. Burada alkolün sisteme aşırı verilmesiyle birlikte katalizör yüzeyinde üretilen biyodizel, sistemden uzaklaştırılarak katalizörün aktif bölgeleri tekrardan boşta kalır ve tekrardan alkol grupları aktif bölgelere bağlanır, orada bir trigliserit molekülüyle reaksiyona girer, yüzeyde biyodizel üretimi gerçekleşir (Tatlıs, 2023).

CaO katalizör üretiminde kaynak olarak kalsiyum açısından zengin atık maddeler dünyada yaygın olarak bulunmaktadır. Katalizör hazırlama için bu tür atıkların kullanılması, biyodizel sentezi için önemli ölçüde düşük maliyet getirir. Bu katalizörlerin kullanımı, çevresel zararları azaltabilir. Atık katalizörler, biyodizelin yüksek sentez maliyetini düşürebilir ve biyodizelin diğer yakıtlara göre rekabet gücünü artıran düşük maliyetle hazırlanmasına yardımcı olabilir. Bu katalizörlerin kullanılması, geri

dönüştürülmüş atıklar için daha yüksek değerli uygulamalar üretecektir. Özellikle son yıllarda, biyodizel sentezi için kalsiyum bakımından zengin çeşitli atık maddelerden hazırlanan heterojen katalizörlerin kullanımı, önemli araştırmaların konusu olmuştur. Son yıllarda yapılan çalışmalarda özellikle CaCO_3 içeren bazı atıklar kalsine edilerek CaO dönüşümü sağlanmış ve bu şekilde katalizörler hazırlanmıştır (kalsinasyon reaksiyonu Eşitlik 2.2’de verilmiştir). Bitkisel/hayvansal ham ya da atık yağların transesterifikasyon reaksiyonunda, CaCO_3 içeren atık materyallerden hazırlanan heterojen katı katalizörler kullanılarak daha düşük maliyetli, çevresel zararları en az ve yenilenebilir biyodizel üretilmeye çalışılmıştır.



Tarımsal faaliyetlerin başlangıcından hasat sonrasına kadar ekilen ürünlerden çok farklı tarımsal atıklar çıkmaktadır. Bu atıklar farklı amaçlar için kullanılmak üzere değerlendirilmektedir (He, vd., 2019). Günümüzde biyodizel üretimi için atıklardan yeni nesil çevre dostu yeşil katalizörlerin geliştirilmesiyle ilgili çalışmalar tüm dünyada artış gösteren konuların başında gelmektedir. Dünya’da bulunan birçok bitkinin yaprak, gövde ve çekirdeğinde CaCO_3 bulunmaktadır. Bu CaCO_3 yüksek sıcaklığa maruz bırakıldığında CaO ’e dönüşebilmektedir. CaO kararlı bir katalizör olmasının yanında metanol içerisinde çözünmemesi ve tarımsal atıklar kullanılarak biyodizel üretiminde önemli rol oynamaktadır.

Bu çalışmada, kalsiyum karbonat içeren tarımsal atık olarak değerlendirilen atık zeytin çekirdeği kullanılmıştır. Türkiye’de zeytin ağacı varlığı her geçen yıl artış göstermektedir. Son 20 yılda zeytin ağacı varlığı 99 milyon adetten %91 artış ile 189 milyona ulaşmıştır. Zeytin ağacı varlığındaki artışla birlikte üretimde de önemli ölçüde artış yaşanmıştır. Türkiye’de toplam zeytin üretimi 2021 yılında 1 milyon 738 bin 680 ton iken 2022’de yüzde 71 artış ile 2 milyon 976 bin 654 tona ulaşmıştır.

2.8. Literatürde yapılan çalışmalar

Maneerung vd. (2015) CaCO_3 'ça zengin olan dip külü atıklarını $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kalsine ederek CaO katalizör üretmişlerdir. Elde edilen CaO katalizör ile yüksek biyodizel dönüşüm verimi (optimize edilmiş reaksiyon koşullarında %90'ın üzerinde metil ester verimi) elde edilmiştir. Maneerung ve arkadaşları ürettikleri bu CaO katalizörün dört döngüye kadar biyodizel üretiminde tekrar kullanılabilirliğini çalışmalarında vurgulamışlardır (Maneerung, vd., 2015).

Niju vd. (2016) deniz tarağı atıklarından elde edilen CaO katalizörlüğünde atık kıvartma yağının transesterifikasyonu yoluyla biyodizel üretimini incelemişlerdir. Reaksiyon sıcaklığı $60\text{ }^\circ\text{C}$, M/Y molar oranı 12/1, katalizör miktarı %7 ağırlıkça ve reaksiyon süresi 1 saat olarak belirlemiş ve çalışmayı gerçekleştirmişlerdir. Kalsinasyon, hidrasyon ve dehidrasyon işlemleri sonucu elde edilen CaO için %94.25 oranında yüksek verim elde etmişlerdir (Niju vd., 2016).

Yaşar, (2019) çalışmasında evsel atık yumurta kabuğundan CaO katalizör üreterek transesterifikasyon yöntemi ile biyodizel üretimini incelemiştir. Katalizörün farklı M/Y M oranlarında elde edilen biyodizel dönüşüm verimi, viskozitesi ve yoğunluğu üzerinde etkileri araştırmıştır. Optimizasyon çalışmaları sonucunda, %4 katalizör, 1 saat reaksiyon süresi ve $60\text{ }^\circ\text{C}$ reaksiyon sıcaklığı ile %95 gibi yüksek verim elde etmiştir (Yaşar, 2019).

Buasri vd. (2012) aktif karbon destekli kalsiyum oksit (CaO/AC) katalizörle atık kıvartma yağının (palmye yağı), M/Y M oranı 25/1, $60\text{ }^\circ\text{C}$ reaksiyon sıcaklığı ve 8 saatlik reaksiyon süresince transesterifikasyon işlemi sonucunda, dönüşümün %94 olduğu seviyeye ulaşmışlardır (Buasri vd., 2012).

Birla vd. (2012) katalizör olarak kalsine salyangoz kabuğu kullanarak biyodizel üretmek için atık kıvartma yağı kullanmışlardır. Transesterifikasyon reaksiyonları gerçekleştirmiş ve M/Y M oranı, katalizör miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve süresi değiştirilerek ürünün verimi ve dönüşümü optimize etmişlerdir. %87.28 verimle %99.58 biyodizel dönüşümü sağlamışlardır. Biyodizelin yakıt özellikleri ASTM D 6751'e göre ölçülmüş ve spesifikasyonlar dahilinde olduğu tespit etmişlerdir. Yüksek saflıkta biyodizel sentezi için başarıyla uygulanabilecek bir yöntem olduğu kanıtlamışlardır (Birla, vd., 2012).

Mehulkumar vd. (2016) yumurta kabuklarının kalsinasyonu yoluyla yumurta kabuğu bazlı katı alkali katalizör geliştirmişlerdir. Bu araştırma sırasında, reaksiyonun kolay, temiz olduğunu görmüşlerdir. Ayrıca, sentezlenen katalizör, *Helianthus annuus L* yağının biyodizel yakıt üretimi için esterleşmesi için değerlendirmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre, 1/8 Y/M M oranında, $65\text{ }^\circ\text{C}$ reaksiyon sıcaklığında, %2,5 katalizör dozu ile 2 saatlik reaksiyon süresinde %99,2 biyodizel verimi elde edildiği bulmuşlardır (Mehulkumar vd., 2016).

Isahak vd. (2012) Palm yağının transesterifikasyonunda, potasyum hidroksit/y-alümina, toplu kalsiyum oksit ve nano-kalsiyum oksit olmak üzere üç heterojen katalizörlerin performansları

incelemişlerdir. 65 °C reaksiyon sıcaklığı, Y/M M oranı 1/15, 2.5 saatlik reaksiyon süresi ve %2.5 potasyum hidroksit ,hidroksit/y-alümina, nano kalsiyum oksit ve toplu kalsiyum oksit katalizörleri ile, sırasıyla %97, %96, %94 ve %90'lık metil ester verimleri elde etmişlerdir (Isahak vd., 2012).

Liu vd. (2008) katı baz katalizör olarak CaO'ı kullanarak soya yağının biyodizel transesterifikasyonu incelemişlerdir. Araştırmalar sonucu, M/Y M oranı 12/1, %8 CaO katalizör, 65 °C reaksiyon sıcaklığı ve metanolde %2,03 su içeriğinin en iyi sonuçları verdiğini ve biyodizel veriminin 3 saatte %95'e ulaştığını göstermişlerdir (Liu vd., 2008).

Cholapandian vd. (2022) *Acalypha indica*'dan kalsiyum oksit (CaO) nanokatalizörünü sentezleyerek AYY'dan biyodizel üretmişler. çalışmalarında katalizör konsantrasyonu, M/Y M oranı, reaksiyon sıcaklığı ve süresi gibi transesterifikasyon reaksiyonu için reaksiyon koşulları optimize etmişlerdir. Optimum proses değerleri, RSM kullanılarak ağırlıkça %2,4 katalizör konsantrasyonu, 11,8/1 M/Y M oranı, 63,7 °C reaksiyon sıcaklığı ve 70 dakikalık reaksiyon süresi ile %94,74 ile en yüksek biyodizel verimi olarak belirlemişlerdir. Sentezlenen katalizörlerin kimyasal bağları, boyutları ve morfolojik yapıları FTIR, XRD ve SEM kullanılarak analiz etmişlerdir (Cholapandian vd., 2022).

Abukhadra vd. (2018) tarafından yapılan çalışmada, biyodizel üretimi için katalizör olarak KOH ile aktive edilmiş kaolinitin ve ardından 300 °C'de kalsinasyon sonucu kullanıma hazır getirmişlerdir. Üretilen katalizör ağırlıkça %15, 60 °C reaksiyon sıcaklığı, 14/1 M/Y M oranı ve 3 saat reaksiyon süresi ile %94.76 biyodizel verimi elde edilmiştir. Ayrıca katalizörün 5 döngüye kadar tekrar kullanılabilirliğini rapor etmişlerdir (Abukhadra vd., 2018).

Erchamo vd. (2021) geliştirilmiş yumurta kabuğu türevi kalsiyum oksit (CaO) nano-katalizörü kullanılarak AYY'dan biyodizel üretimi için karışık metanol-etanol sisteminin kullanımı araştırmalar. CaO nano-katalizörü, yumurta kabuğu tozunun 900 °C'de kalsinasyonu ve ardından katalitik aktivitesini geliştirmek için hidrasyon-dehidrasyon işlemiyle üretilmiştir. Araştırmada; 1/12 Y/M M oranında, ağırlıkça %2,5 katalizör yüklemesinde, 60 °C'de ve 120 dakikalık reaksiyon süresinde %94'lük optimal biyodizel verimi elde etmişlerdir (Erchamo vd., 2021).

di Bitonto vd. (2020) araştırmalarında avokado çekirdeğinin pirolizi ile elde edilen biyokömür üzerine desteklenen nano yapıli kalsiyum oksit üretilen atık yağlardan biyodizel üretiminde katalizör olarak kullanım potansiyelini incelemişler. Araştırma sonucunda 99,5 °C reaksiyon sıcaklığı, 5 saat reaksiyon süresi, %7,3 katalizör ve 1/15,6 Y/M M oranı ile %96'dan fazla YAME dönüşümü elde etmişlerdir (di Bitono vd., 2020).

Weldeslase vd. (2023) atık yemeklik yağından biyodizel üretimi için ıslak emdirme işlemiyle kalsine kireçtaşına %5 Zn ilave ederek çinko katkılı kalsiyum oksit (Zn-CaO) katalizör üretimi gerçekleştirmişler. Araştırmada transesterifikasyon işleminin temel değişkenlerini optimize etmek için yanıt yüzeyi metodolojisi (RSM) kullanılmıştır. 1/14 Y/M M oranı, %5 katalizör yüklemesi, 57,5 °C

sıcaklık ve 120 dk reaksiyon süresinden oluşan deneysel parametrelerle %96,5 biyodizel dönüşümüne ulaşmışlardır (Weldeslase, vd., 2023).

Mansir vd. (2018) transesterifikasyon prosesi ile atık yemeklik yağdan metil ester üretiminde kullanılmak için atık yumurta kabuğunda bimetalik karışık oksit katalizörünü üretmişlerdir. Üretilen katalizör, 15/1 M/Y M oranı, ağırlıkça %3 katalizör yüklemesi, 80 °C reaksiyon sıcaklığı ve 3 saatlik reaksiyon süresinden oluşan optimize edilmiş reaksiyon koşulları altında %92,1'lik yüksek bir biyodizel verimini başarıyla kaydetmişlerdir. Geri kazanılan katalizör, aktivitesinde önemli bir kayıp olmaksızın beş döngüde yeniden kullanmışlardır (Mansir vd., 2018).

Piker vd. (2016) çalışmalarında, atık yumurta kabuklarında heterojen katalizör üretilen esterleme reaksiyonunda performansını incelemişlerdir. Transesterifikasyonu oda sıcaklığında 11 saat reaksiyon süresi ile atık kızartma yağından %97 yağ asiti metil ester YAME verimi elde edilmiştir. Katalizörün katalitik aktivitesinde herhangi bir azalma olmaksızın 5 döngüye kadar tekrar kullanılabilirliğini çalışmalarında vurgulamışlardır (Piker, vd., 2016).

Dehkordi vd. (2012) Çeşitli Ca-Zr molar oranlarına sahip CaO ve ZrO₂ karışık oksitlerini içeren heterojen katı katalizörler, birlikte çöktürme yöntemiyle sentezlenmişler. Sentezlenen karışı katalizörleri AYY'dan 65 °C reaksiyon süresi ve 1 atm basınç ile biyodizel üretimini incelemişler. Elde edilen deneysel sonuçlar, Ca-Zr molar oranının artmasıyla sentezlenen katalizörlerin aktivitesinin arttığını ancak katalizörlerin stabilitesinin de azaldığını açıkça göstermektedir. 65 °C'de uygun transesterifikasyon koşulları altında (katalizör yükleme ağırlıkça %10, M/Y M oranı 30/1 ve reaksiyon süresi 2 saat), %92,1'lik bir biyodizel verimi elde etmişlerdir (Dehkordi vd., 2012).

Rashid vd. (2015) CaO katalizörü elde etmek için atık yumurta kabuğunu 900 °C'de ve 3 saatte kalsine etmişlerdir. Kalsinasyon işleminden sonra 65 °C, 3 saat, 30/1 M oranında ve %5 katalizör miktarı koşullarında transesterifikasyon reaksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Bu reaksiyon koşullarında ürün veriminin %96,11 olduğunu bildirdirmişlerdir (Rashid, vd., 2015).



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Yapılan çalışmada tarımsal atıklardan kalsiyum oksit katalizör sentezi sonrası transesterifikasyon yöntemi ile atık yemeklik yağından biyodizel üretimi amaçlanmıştır. Atık yemeklik yağ, Mersin ilin’de bulunan kafeterya ve restoranlardan gelen atık yağlardan toplanmıştır. Kalsiyum oksit (CaO) heterojen katalizör eldesi için hammadde olarak kullanılan zeytin çekirdeği (ZÇ) ise Mersin’inin Erdemli bölgesinde faaliyet gösteren bir zeytinyağı üretim fabrikasından temin edilmiştir. Yüksek saflıkta (%99,8) metanol (CH₃OH) Merck’ten temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan cihazlar Tablo 3.1’de verilmiştir.

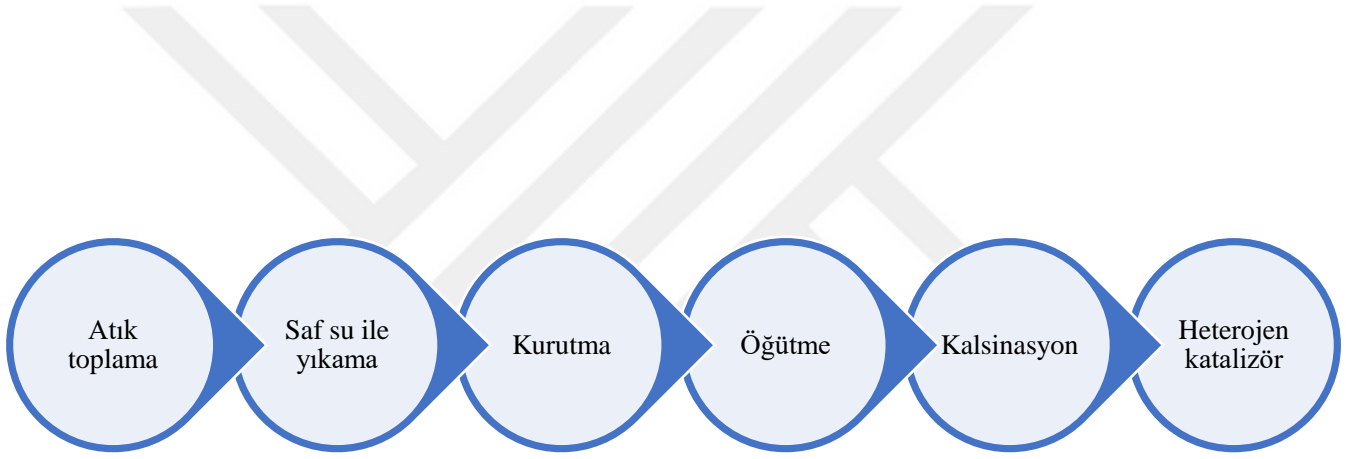
Tablo 3.1. Çalışmada kullanılan cihazlar

Adı	Markası	Bulunduğu yer
Hassas terazi	UHAUS CORP ADVENTURE	Mersin Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü
Termometre	ISOLAB	Mersin Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü
Etüv	Hareus	Mersin Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü
Öğütücü	ISOLAB	Mersin Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü
Kül fırını	Protherm	Mersin Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü
Manyetik karıştırıcı	EdmündBühlerGmbH	Mersin Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü
Gaz kromatografisi	Agilent	Aves Enerji Yağ ve Gıda Sanayi AŞ.

3.2. Yöntem

3.2.1. Katalizör üretimi

CaO'lı katalizör olarak kullanılacak olan katı atıklar şekil 3.1'de gösterildiği gibi, bazı ön işlemlere tabi tutulmuştur. Atık zeytin çekirdeği üzerlerinde bulunan kirlilikleri gidermek için saf su ile yıkanmış ve 80 °C'deki bir etüvde kurutulmuştur. Atıklar, literatür bilgileri dikkate alınarak, elekler yardımıyla 180-300 µm tane boyutu aralığına gelecek şekilde öğütülmüştür. Öğütülen atıklar, CaO tozu elde etmek için, 2 saat boyunca farklı sıcaklıklarda 700, 800 ve 900 °C'deki bir kül fırınında kalsine edilmiş ve deneylerde katalizör olarak kullanılmak üzere nem almaması için desikatörde bekletilmiştir. Zeytin çekirdeğinin 900 °C'de 2 saat kalsinasyon ilemi öncesi ve sonrasına ait görüntüler Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Zeytin çekirdeğinden CaO bazlı katalizör hazırlama aşamaları



Şekil 3.2. Zeytin çekirdeğinin 900 °C'de 2 saat kalsinasyon işlemi öncesi ve sonrasına ait görüntüler

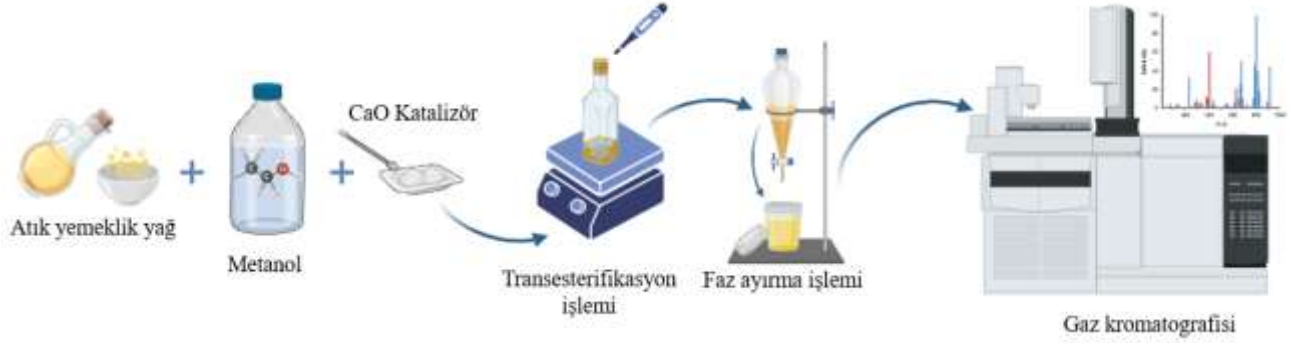
3.2.2. Transesterifikasyon reaksiyonu için yağın ön hazırlığı

Atık yemeklik yağın içerisinde bulunan katı yemek kalıntılarını gidermek için kaba filtre kağıdından süzülmüştür. Toplanan yağların içerisinde su bulunabileceğinden ve suyun sabunlaşmaya neden olmaması için ön işlem olarak yağı 100 °C ısıtarak içindeki suyu buharlaştırarak uzaklaştırılmıştır.

3.2.3. Biyodizel üretimi

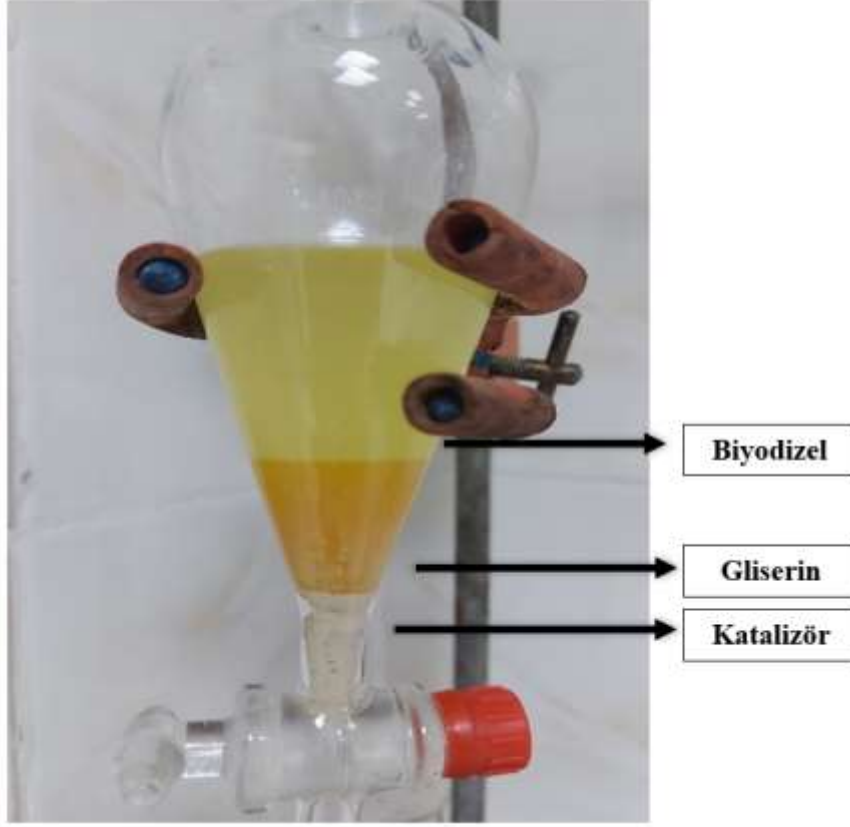
Atık yemeklik yağından YAME veriminin optimizasyonu hem tek faktörlü optimizasyonu hem de Yanıt Yüzey Metodolojisini (RSM) kullanan ikili bir yaklaşımı içermektedir. Atık zeytin çekirdeğinden elde edilen CaO ile biyodizel üretimine yönelik optimizasyon deneylerinde Design Expert (V11.0) kullanılmıştır. Çalışmalarda sıcaklık (°C) (A), reaksiyon süresi (saat) (B), M/Y M oranı (C) ve CaO bazlı katalizör miktarı (% ağırlıkça) (D) parametreleri kullanılmıştır. YAME verimi için önemli parametreler değerlendirilmiştir. Seçilen faktörün değer aralıkları ön teste tabi tutulmuş ve düşük ve yüksek değer aralıkları sıcaklık için 60-70 °C, süre için 1-3 saat, M/Y M oranı için 10-30 ve katalizör konsantrasyonu için %5-15 (% ağırlıkça) seçilmiştir. YAME verimi optimizasyonunu sağlamak için 27 deneysel çalışma

yapılmış ve tüm deneyler iki tekrar halinde gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmaların doğruluğunu ve önemini vurgulamak için ANOVA istatistiksel analizi yapılmıştır.



Şekil 3.3. Transesterifikasyon yöntemiyle biyodizel üretiminin şematik gösterimi.

Şekil 3.3'te gösterildiği gibi transesterifikasyon reaksiyonları, ısıtılabilir manyetik karıştırıcı kullanılarak 100 mL'lik cam şişelerde gerçekleştirilmiştir. 30 g yağ ve onun için tasarımda belirlenen miktarda M/Y M oranı 10-30 karışımı belirlenen sıcaklığa 60-70 °C ulaştıktan sonra gerekli miktarda katalizör %5-15 (% ağırlıkça) eklenerek reaksiyon 1-3 saat başlatılmıştır. Reaksiyon sonrası faz ayrımı için ayırma hunisine alınmıştır. Şekil 3.4'te gösterildiği gibi 24 saat sonra görülen faz ayrımında üst faz YAME formunda, orta faz gliserin, alt faz ise katı katalizör formundadır. Orta fazdan alınan örneğin içeriği TS_EN_14103 Hayvansal ve bitkisel yağ türevleri - Yağ asidi metil esterleri (YAME)- Ester ve linolenik asit metil ester içerik belirleme yöntemine göre gaz kromatografisi kullanılarak analiz edilmiştir.



Şekil 3.4. Transesterifikasyon reaksiyonu sonrası ayırma hunisindeki biyodizel, gliserin ve zeytin çekirdeği katalizörü

3.2.4. Ürün analizleri

YAME (Yağ Asidi Metil Eteri) içeriği gaz kromatografisi cihazı (GC) TS EN 14103 metoduna göre 250 °C sıcaklığında Flame Ionization Dedector-Alev İyonizasyon Dedektörü (FID), “Agilent 7890B” model, HP- Innowax (30m×0,25mm×0,25 µm) kolon kullanılarak yapılmıştır. EN 14103 metodu, ester içeriği olarak yağ asidi metil ester (YAME) değerinin hesaplanmasında kullanılan analiz metodudur. Bir karışımda gaz halinde bulunabilen veya kolayca buharlaştırılabilen bileşenlerin birbirinden ayrılması amacıyla kullanılan kromatografi yöntemlerine "gaz kromatografisi" denir. Uçucu faza geçen her bileşiğin analizi için gaz kromatografisi sistemleri kullanılır. YAME veya yağ asiti metil esterler, transesterifikasyon reaksiyonu sonucunda oluşur (Zabeti vd., 2009). Transesterifikasyon reaksiyonu, (GC) kullanılarak biyodizelin yağ asiti metil ester içeriklerini ve YAME'yi ölçmektedir. GC analizlerinde taşıyıcı gaz olarak hidrojen ve ikinci gaz olarak kuru hava kullanılmıştır.

3.2.5. Karakterizasyon

Kalsinasyon yolu ile hazırlanan katalizörlerin karakterizasyonu, kimyasal içeriğini belirlemek için X-Işını Floresansı (XRF), Enerji Dağıtıcı X-ışını spektroskopisi (EDX); Yüzey morfolojisini belirlemek için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve üretilen katalizörün kristal yapısını, kristalin düzenlenme şeklini ve atomların düzenini belirlemek için XRD (X-Ray Diffraction) yöntemleri kullanılarak yapılmıştır.



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Üretilen katalizörlerin XRF analizi

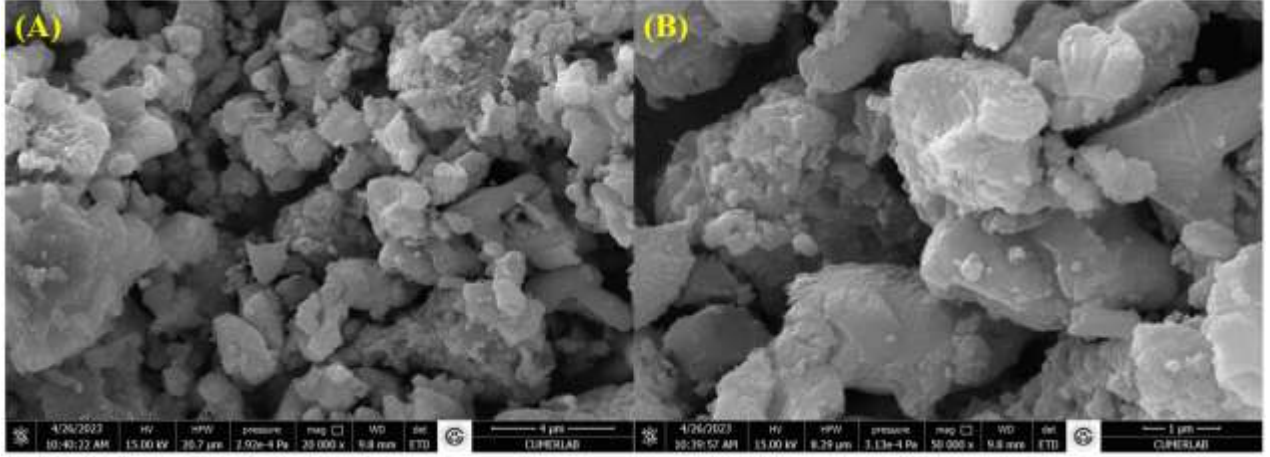
Tablo 4.1’de zeytin çekirdeğinden elde edilen katalizörlerin yüzde bileşimlerini gösterilmektedir. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş ZÇ tozların içerdikleri CaO oranı kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla önemli ölçüde artmıştır. 700 ve 800 °C sıcaklıklarında, ZÇ’de bulunan CaCO₃’ü aktif CaO katalizörlerine dönüştürmek için yeterli olmadığını göstermektedir. Ancak, kalsinasyon sıcaklığının 900 °C’ye kadar artırılmasında, katalizörde CaO geri kazanım yüzdesinin %51,80’e yükseldiği açıkça görülmektedir. Bundan dolayı biyodizel üretimi için optimum katalizör üretim sıcaklığı 900 °C olarak seçilmiştir.

Tablo 4.1. ZÇ’den üretilen katalizörünün XRF sonuçları

	Kimyasal bileşikler												
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cl	BaO	Fe ₂ O ₃	SrO	KK
700 °C	0,22	1,14	0,53	1,59	0,97	13,40	20,10	1,90	0,77	0,52	0,78	0,74	57,34
800 °C	0,21	0,90	0,47	1,65	1,43	21,10	39,80	1,72	1,02	0,15	1,71	0,16	29,68
900 °C	0,52	2,35	1,32	4,17	0,96	51,80	14,7	3,2	0,32	0,29	2,37	0,96	17,04

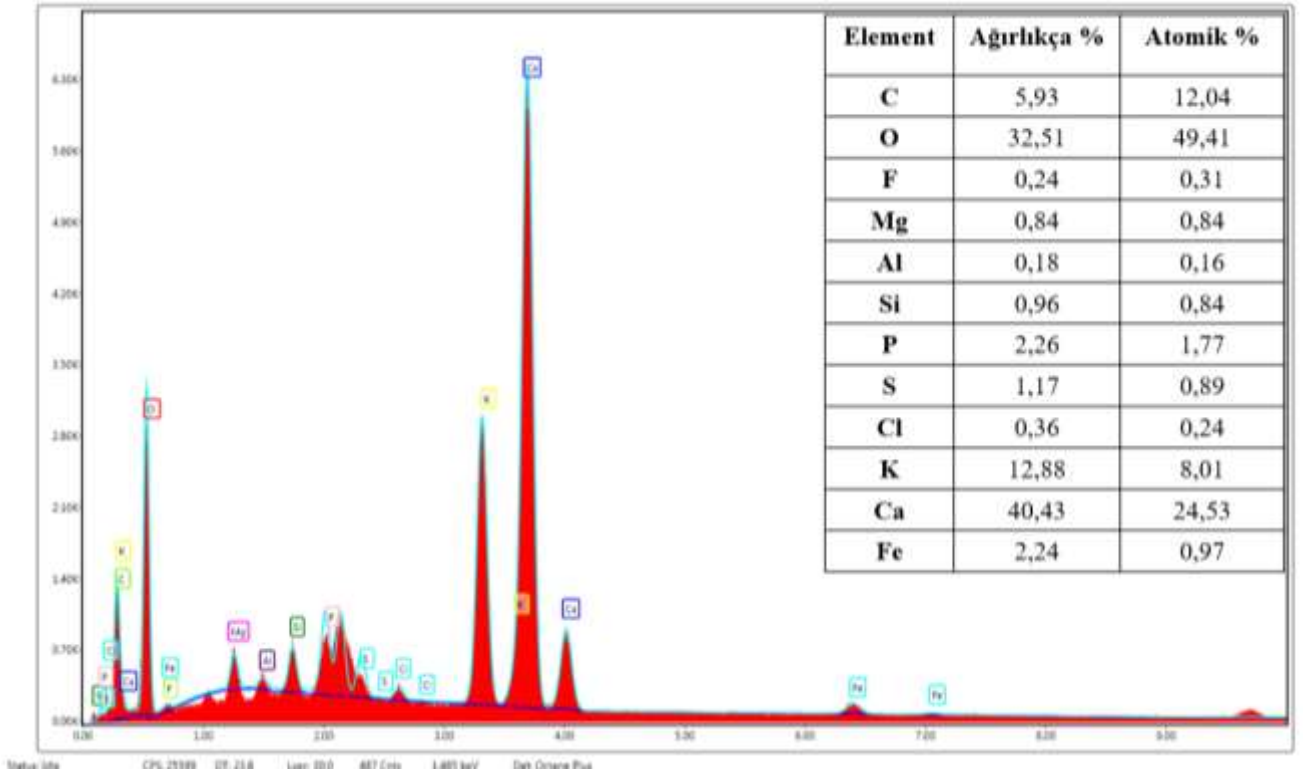
4.2. Üretilen katalizörün SEM-EDX analizleri

Şekil 4.1’de farklı büyütmelemede Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntülerine gösterilmektedir. CaO katalizörünün morfolojisinin düzensiz şekilli parçacıklardan oluştuğu görülmektedir. Bu yapı aktif bölgelerin homojen bir dağılımını gösterir. Esasen, katalizörün reaksiyon için daha geniş bir yüzey alanının mevcut olduğunu gösteren, farklı boyutlarda ve şekillerde parçacıklardan oluşur. Bu görüntüler, kalsine edilmiş ZÇ bileşiğinin etkili bir şekilde heterojen bir katalizör görevi görebileceğinin kanıtıdır.



Şekil 4.1. ZÇ'den üretilen katalizörün SEM görüntüleri

EDX, katalizör bileşenlerini belirlemek için kullanıldı (Şekil 4.2). EDX sonuçları, Ca ve O elementlerinin CaO) katalizörünün bileşenleri olduğunu gösterir. Ca ve O'nin mevcudiyeti, katalizörün reaktanları ürünlere dönüştürmede iyi katalitik aktiviteye sahip olduğunu gösterir.

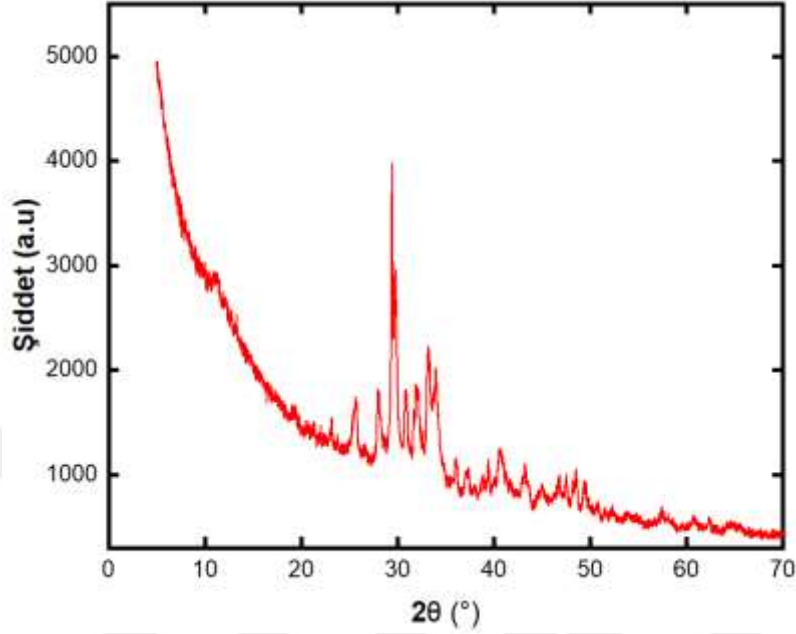


Şekil 4.2. ZÇ'den üretilen katalizörün EDX analizi

4.3. Üretilen katalizörün XRD analizi

ZÇ'den elde edilen CaO katalizörüne ait XRD deseni Şekil 16'da gösterilmiştir. Şekil 4.3'e göre 29,40°, 30,82°, 32,43°, 33,26° ve 33,91° derecelerine ait veriler CaO varlığına atfedilmektedir. Bu sonuç

ZÇ'den üretilen CaO katalizörünün başarılı bir şekilde üretildiğini kanıtlamaktadır. (Chen vd., 2015; Widayat vd., 2017).



Şekil 4.3. ZÇ'den üretilen katalizörün XRD analizi

4.4. Farklı sıcaklıklarda kalsine edilmiş ZÇ katalizörü kullanılarak transesterifikasyon işlemi ve katalizör seçimi

Çalışmada zeytin çekirdeği tozundan uygun CaO bazlı katalizör üretimi için optimum kalsinasyon sıcaklığı belirlemek amacı ile 700, 800 ve 900 °C'de 2 saat boyunca kalsinasyon işlemine tabi tutulan zeytin çekirdeğinden elde edilen CaO denenmiştir. Reaksiyon şartları, Metanol ile atık yemeklik yağdan biyodizel üretimi için transesterifikasyon prosesinde katalizör miktarı olarak %10 (% ağırlıkça), 65 °C sıcaklık, 2 saat reaksiyon süresi ve 20/1 M/Y M oranı kullanılmıştır. 700, 800 ve 900 °C'lerde üretilen katalizörler ile sırasıyla %68,50, %76,56 ve %83,84 YAME verimleri elde edilmiştir. Transesterifikasyon işlemi sonunda elde edilen sonuçlara göre en yüksek dönüşüm verimi veren katalizör 900 °C'de kalsine edilen katalizördür. Biyodizel üretim optimizasyonu 900 °C de kalsine edilen katalizör ile devam edilmiştir.

4.5. Biyodizel üretimi için ANOVA istatistiksel analiz verileri

Tablo 4.2'de verilen Fisher varyans oranı yani F değeri, değişkenlerin verilerin ortalamasındaki değişimi ne kadar kesin olarak belirlediğinin istatistiksel olarak makul bir ölçüsüdür. Daha büyük F değeri, değişkenlerin ortalamayla ilgili verilerdeki değişimi yeterince açıkladığını ve tahmin edilen değişken etkilerinin gerçek olduğunu gösterir. YAME üretim verimi F değeri 275,42 olarak bulunmuştur.

Model terimlerinde elde edilen p değerlerinin 0,05'ten küçük olması bu modellerin anlamlı olduğunu göstermektedir. YAME üretim verimi modelinde, sıcaklık (A), süre (B), M/Y (C), Katalizör miktarı (D), AB, AC, AD, BC, BD, gibi değerlerin doğrusal etkileri anlamlı sınırlar içerisinde olduğu bulunmuştur.

Modellerin yeterli olup olmadığını kontrol etmek için uyum eksikliği (Lack of fit) analizi uygulanır. Modelin deneysel tasarıma iyi uyum sağlaması için bu değer önemsiz olmalıdır (Belibagli vd., 2022).

Tablo 4.2. ANOVA istatistiksel analiz tablosu

	Karelerin toplamı	df	Ortalama kare	F-değeri	P-değeri	
Model	3214,53	10	321,45	275,42	< 0,0001	Önemli
A-Sıcaklık	66,553	1	66,55	57,02	< 0,0001	
B-Süre	1072,58	1	1072,58	918,98	< 0,0001	
C-M/Y	389,65	1	389,65	333,85	< 0,0001	
D-Katalizör mik.	318,79	1	318,79	273,14	< 0,0001	
AB	11,39	1	11,39	9,76	0,0065	
AC	369,03	1	369,02	316,18	< 0,0001	
AD	94,38	1	94,38	80,87	< 0,0001	
BC	457,53	1	457,53	392,01	< 0,0001	
BD	428,49	1	428,49	367,13	< 0,0001	
CD	6,15	1	6,15	5,27	0,0356	
Kalıntı	18,67	16	1,17			
Uyum eksikliği	14,57	14	1,04	0,5079	0,8236	Önemsizdir
Saf hata	4,10	2	2,05			
Toplam	3233,21	26				

Varyasyon katsayısı (CV), elde edilen sonuçların karşılaştırıldığı kesinlik derecesini gösterir ve düşük CV değerleri deneylerin daha yüksek güvenilirliği anlamına gelmektedir. Tablo 4.3'te gösterildiği gibi YAME üretim verimi CV değeri %1,32 olarak bulunmuştur. Bu değer gerçekleştirilen deneylerin güvenilir olduğunu göstermektedir. Modelin uyumluluğu belirleme katsayısı (R^2), düzeltilmiş belirleme katsayısı (Adj- R^2) ile ifade edilmiştir. Adj. R^2 0,9906 ve Predic. R^2 0,9837 olarak bulunmuştur. Bu değerler modelin iyi bir uyum içerisinde gerçekleştiğini ifade etmektedir. Yeterli hassasiyet değeri (Adeq Prec.), sinyal-gürültü oranını ölçer ve 4'ten büyük olması kabul edilebilirdir. YAME üretim verimi modelinde bu değer 58,7291 olarak bulunmuştur.

Tablo 4.3. Regresyon ve varyasyon katsayısı analiz tablosu

Std. Dev.	1,08	R²	0,9942
Mean	81,85	Düzeltilmiş R²	0,9906
C.V. %	1,32	Gerçek R²	0,9837
		Yeterli hassasiyet	58,7291

Eşitlik 4.1’de YAME üretim verimine ait gerçek sonuçlara ait denklemi verilmiştir.

FAME Üretim Verimi (%)

$$= +412,53019 - 6,93100A + 29,60667B - 10,02567C - 7,95467D + 0,3375AB + 0,192100AB + 0,194300AC - 1,06950BC - 2,07BD + 0,024800CD$$

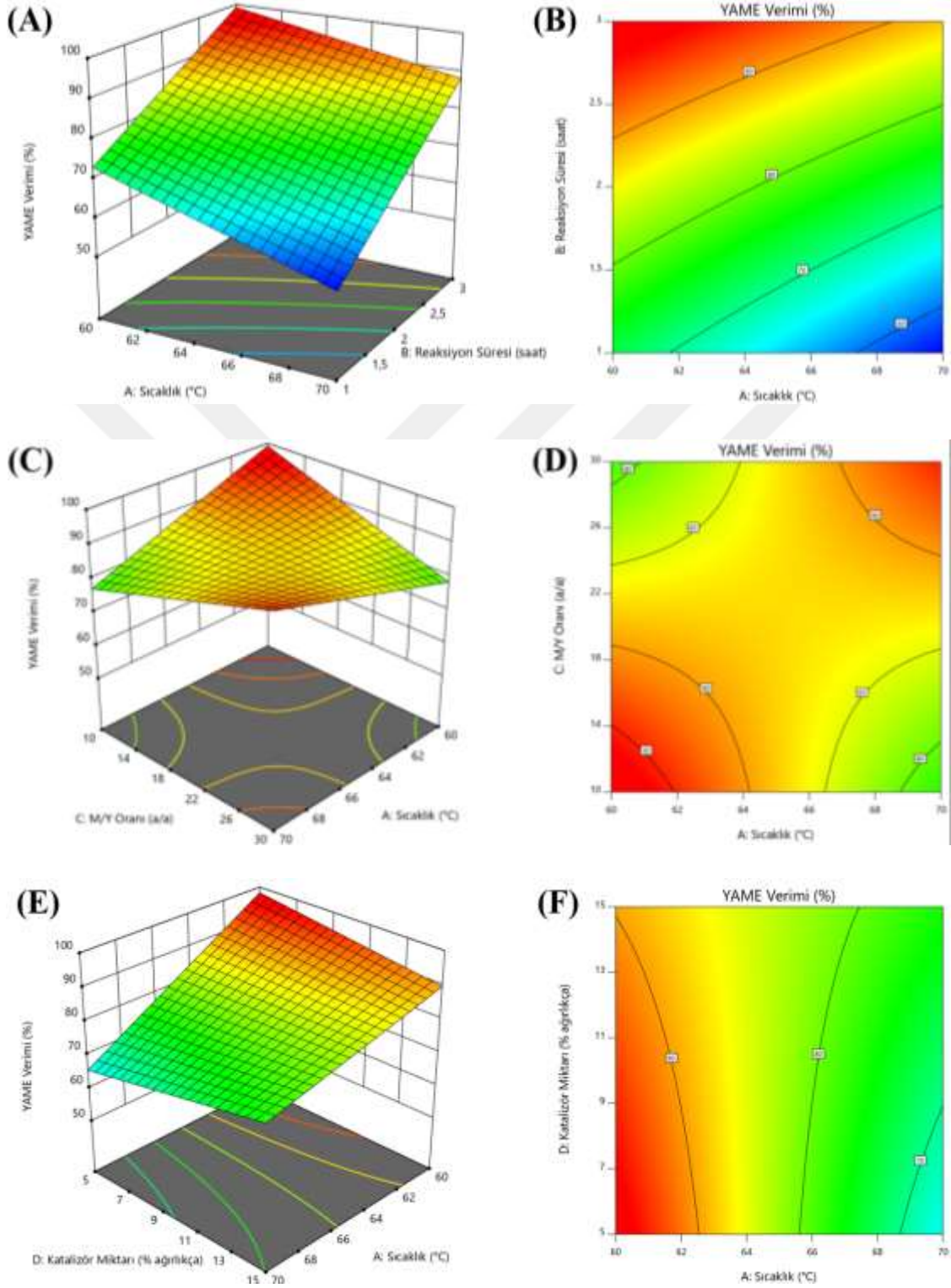
(4.1)

4.6. ZÇ CaO katalizörlüğünde YAME üretim verimi üzerinde sıcaklığın etkisi

Sıcaklık, biyodizelin transesterifikasyon prosesinde hem ürün üretim veriminde hem de reaksiyon hızında önemli bir rol oynamaktadır. Reaksiyon için ideal sıcaklık, işlenen yağın spesifik türüne göre farklılık gösterebilir. Literatürde yapılan araştırmalarda vurgulandığı gibi, buharlaşmayı en aza indirmek için reaksiyon sıcaklığını alkolün kaynama noktasının altında tutmak zorunludur (Stanescu vd., 2023; Tariq vd., 2012). Atık bitkisel ve yemeklik yağ kullanıldığında etkili transesterifikasyon için önerilen Yağ/Alkol molar oranları tipik olarak 1/6 ile 1/40 arasında değişir (Khemthong vd., 2012).

Sıcaklığın, M/Y M oranının, katalizör miktarının ve reaksiyon süresinin YAME verimi (%) üzerindeki etkisine ilişkin bilgiler Şekil 4.4’te gösterilmektedir. Şekil 4.4(A-F)’e göre, sıcaklık arttığında YAME veriminin (%) düştüğünü gösterir. Reaksiyon sıcaklığı, transesterifikasyon prosesi yoluyla biyodizel dönüşüm yüzdesinde çok önemli bir rol oynar. Şekil 4.4(A-B)’ye göre, 60 °C’de reaksiyon süresi arttıkça YAME verimi (%) artar. Sıcaklık ve M/Y M oranının YAME verimi (%) grafikleri Şekil 4.4(C-D)’de gösterilmektedir. Şekil 4.4(C-D)’ye göre, YAME verimi (%) M/Y M oranı 60 °C’de 10’da iken en yüksek dönüşüm verimi elde edildi, ardından M/Y M oranı arttıkça YAME veriminde (%) azalma görülmüştür. YAME verimi (%) sıcaklık grafikleri ve katalizör konsantrasyonu (% ağırlık) Şekil 4.4(E-F)’de gösterilmektedir. Şekil 4.4(E-F)’ye göre, YAME verimi (%) CaO bazlı katalizör konsantrasyonu 60 °C’de arttıkça doğrusal olarak düşmüştür. Literatürde

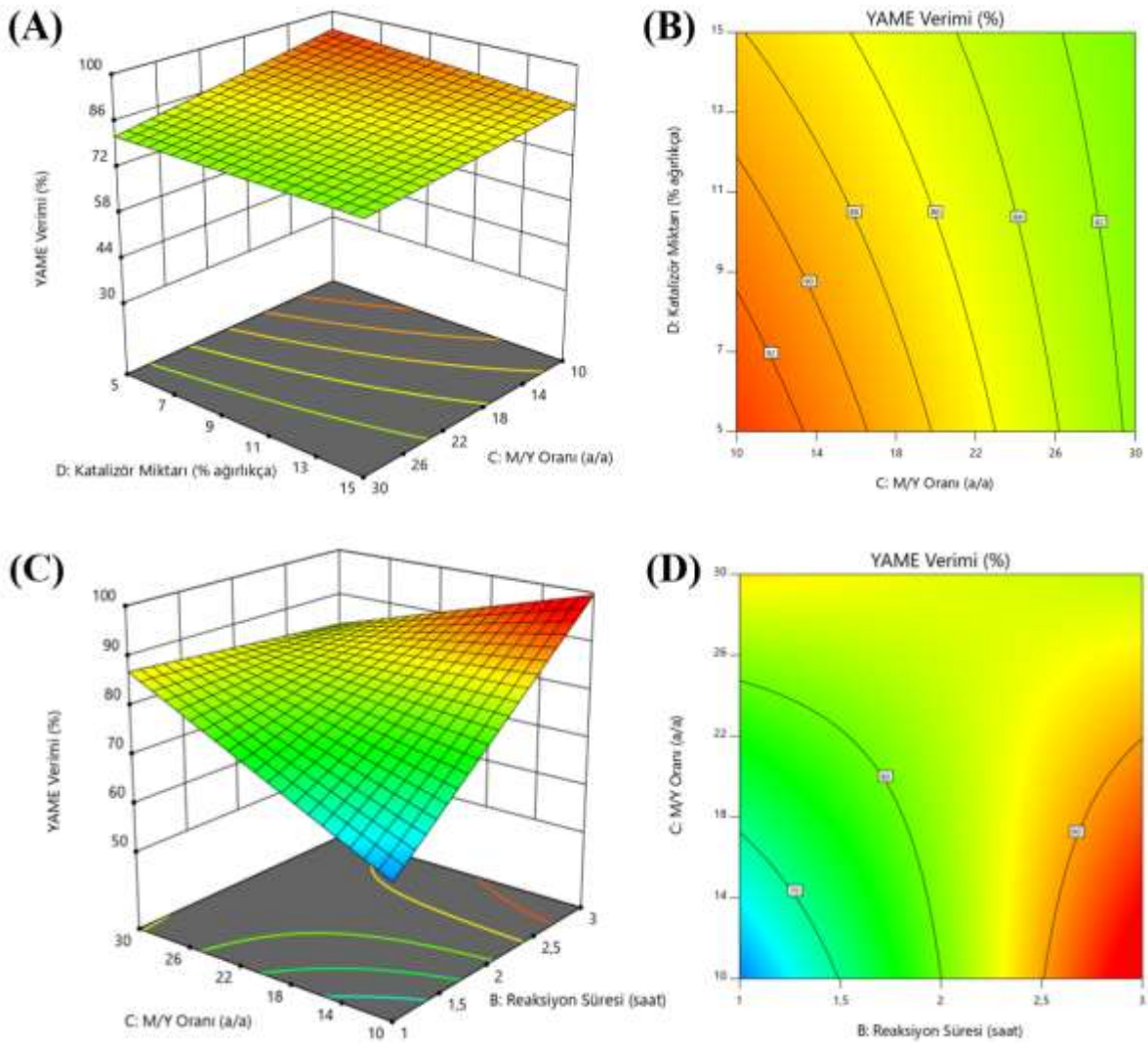
yapılan çalışmalarda en iyi YAME verimi (%) 60 °C’de elde edilmiştir (Soria-Figueroa vd., 2020; Ahmad vd., 2020).



Şekil 4.4. (A-F) ZÇ katalizörlüğünde YAME (%) üretim verimi üzerinde sıcaklığın etkisi

4.7. ZÇ CaO katalizörlüğünde YAME üretim verimi üzerinde Metanol/Yağ molar oranı etkisi

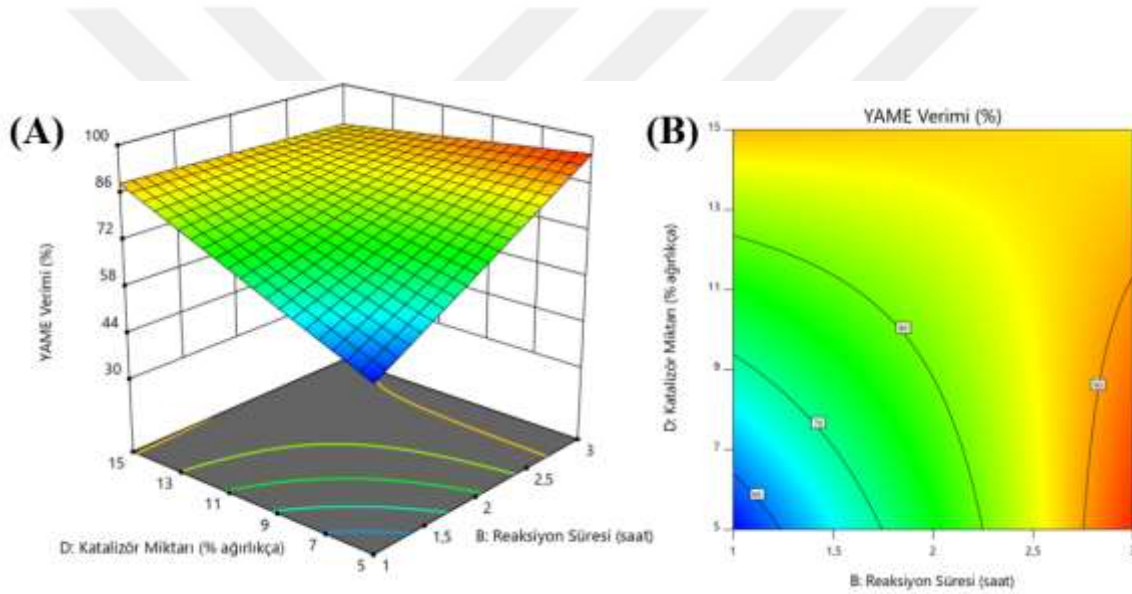
Transesterifikasyon reaksiyonunda ürün verimini ve doğrudan biyodizelin üretim maliyetini etkileyen önemli parametrelerden M/Y molar oranıdır. Reaksiyonda M/Y M oranının belirlenmesi hem reaksiyon tamamlanmasını hem de üretilen biyodizel yakıtın kalitesi üzerinde önemli etkiye sahiptir (Yaşar, 2019). Kullanılan katalizöre yakından bağlı olan molar oran, biyodizel üretimini etkileyen en önemli faktörler arasındadır (Abusweireh vd., 2022). M/Y M oranının, CaO bazlı katalizör miktarının ve YAME verimliliğindeki zamanın (%) etkisine ilişkin veriler Şekil 4.5'te gösterilmektedir. Şekil 4.5(A-B), YAME veriminin (%) M/Y M oranı başlangıç seviyesinde 10'da iken yüksek verim elde edildi ve M/Y molar oranı 10'dan sonra ise YAME verimi (%) hafif doğrusal düşüş göstermektedir. İşlem sırasında, alkolün yağa molar oranı arttıkça biyodizel eldesi artar (Khemthong vd., 2012). Ayrıca aşırı M/Y M oranı, karışımın daha fazla çözünür olmasına neden olur ve bu da gliserolün ayrılmasını engeller (Asmare ve Gabbiye, 2014). Şekil 4.5(C-D), M/Y M oranı 10'da YAME veriminin süre 3 saate ulaşana kadar arttığını göstermektedir.



Şekil 4.5. (A-D) ZÇ katalizörlüğünde YAME (%) üretim verimi üzerinde Metanol/Yağ molar oranının etkisi

4.8. ZÇ CaO katalizörlüğünde YAME üretim verimi üzerinde katalizör konsantrasyonunun etkisi

Proses sonucu olarak kaliteli ürün elde etmek için katalizör çeşitleri ve miktarları çok önemlidir (Mandari ve Devarai 2021). Katalizör miktarının ve reaksiyon süresinin YAME verimi (%) üzerindeki etkisine ilişkin veriler Şekil 4.6(A-B)'de gösterilmektedir. Şekil 4.6(A-B)'de 3 saatlik reaksiyon süresi boyunca katalizör miktarı arttıkça YAME veriminin düştüğü görülmektedir. Yüksek miktarlarda katalizör kullanımı biyodizel üretiminde sabunlaşmaya yol açar ve biyodizel üretimini olumsuz yönde etkiler (Yaşar, 2019). Reaksiyon süresi arttıkça YAME veriminin arttığını göstermektedir. Tipik olarak katalizörler, reaksiyon verimini ve hızını arttırmak için biyodizel üretim prosesine dahil edilir. Özel yüzey alanı, baz kuvveti ve etkin alan miktarlarının tümü katalitik aktiviteyi etkiler (Tariq vd., 2012). Bu çalışmada 3 saatlik bir sürede yüksek YAME verim oranına ulaşılmıştır.

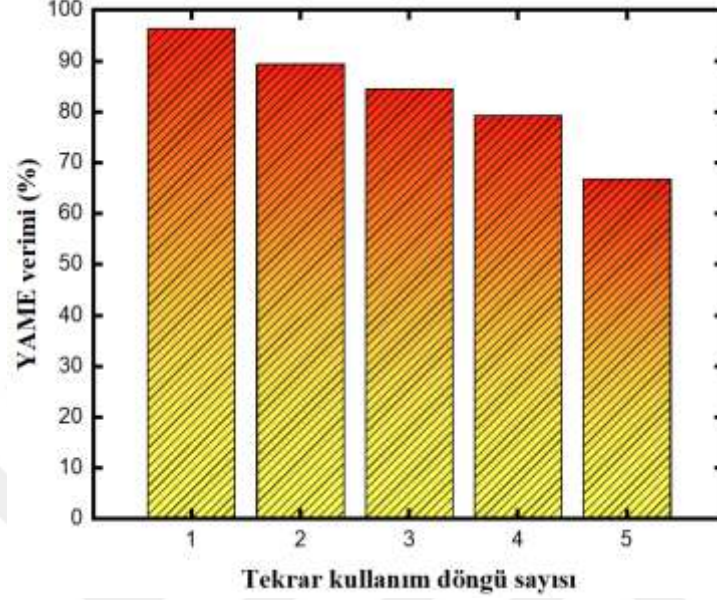


Şekil 4.6. (A-B) ZÇ katalizörlüğünde YAME (%) üretim verimi üzerinde katalizör konsantrasyonunun etkisi

4.9. ZÇ CaO katalizörünün transesterifikasyon işleminde yeniden kullanılabilirliği

Bir katalizörün yeniden kullanılabilmesi, biyodizelin üretim maliyetlerinin azaltılması arayışında büyük önem taşımaktadır. Sonuç olarak, ZÇ CaO katalizörünün yeniden kullanılabilirliği, deneylerden belirlenen optimum koşullar altında ardışık beş reaksiyon döngüsü yoluyla değerlendirildi. Her başarılı reaksiyonun ardından, katalizör yüzeyinde adsorbe edilen ürün, ZÇ CaO katalizörünün ayrılması ve bunun bir metanol yıkamasına tabi tutulmasıyla elimine edildi. Katalizör daha sonra 100 °C'deki bir etüvde kurularak yeniden kullanıma uygun hale getirildi. Çalışma bulguları, katalizörün iki döngü boyunca etkinliğini önemli bir azalma olmadan etkili bir şekilde koruduğunu gösterdi. YAME %'si Şekil 4.7'de gösterilmiş olup, beş döngüden sonra YAME veriminin %96,3'ten %66,76'ya

düşüğünü göstererek, AYY'nın metanol ile transesterifikasyonu sırasında ZÇ CaO'nun stabilitesini doğrulamıştır. 5. döngüden sonra YAME üretim veriminin %66,76'ya düşmesi 5. döngüden sonra reaksiyon ürününün bazik bölgelerde birikmesinden kaynaklanabilir.



Şekil 4.7. YAME (%) üretim verimi için CaO heterojen katalizörünün yeniden kullanımı



5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Biyodizel üretiminde heterojen katalizörlerin (özellikle yüksek katalitik aktiviteye sahip tarımsal atıklardan elde edilen CaO'in) kullanımı, tepkime sürecini iyileştirmekte ve dezavantajlarını ortadan kaldırmaktadır. Bu tez çalışmasının amacı, CaCO₃'ça zengin atık zeytin çekirdeklerinden CaO katalizörünün hazırlanması ve biyodizel üretimi için heterojen katalizör olarak kullanımın potansiyelinin araştırılmasıdır. Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar aşağıda verilmiştir:

Atık zeytin çekirdeğinden CaO'i zenginleştirmek için üç farklı sıcaklıkta (700, 800, 900 °C) kül fırınında 2 saat boyunca kalsinasyon işlemine tabi tutularak CaO katalizörü elde edilmiştir. Elde edilen bu kalsine tozlar için %10 (ağırlıkça) katalizör miktarı, 65 °C sıcaklık, 2 saat reaksiyon süresi ve 20/1 M/Y M oranı reaksiyon şartları altında biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir. İşlem sonrası elde edilen ürün GC ile analiz edilmiştir. 700, 800 ve 900 °C'lerde üretilen katalizörler ile sırasıyla %68,50, %76,56 ve %83,84 YAME verimleri elde edilmiştir.

Farklı sıcaklıklarda üretilen heterojen katalizörlerin % bileşimlerini incelemek ve optimum kalsinasyon sıcaklığını belirlemek için XRF analizine tabi tutulmuştur. Yapılan XRF analizinde elde edilen sonuçlara göre %51,80 oranında CaO dönüşümü en iyi 900 °C'de gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda 900 C'de üretilen CaO katalizörü, biyodizel üretim optimizasyonu için uygun heterojen katalizör olarak seçilmiştir. CaO heterojen katalizörünün EDX analizi sonuçlarına göre katalizör yapısında %40,43 oranında Ca, %32,51 oranında O olduğu tespit edilmiştir.

Biyodizel üretim için deney optimizasyon çalışmaları RSM deney metodu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Biyodizel üretimi için optimum şartlar altında 10/1 M/Y molar oranı, %5 ağırlıkça CaO bazlı katalizör miktarı, 3 saat reaksiyon süresi ve 60 °C sıcaklıkta %96,3 oranında verim elde edilmiştir. Ayrıca, CaO katalizörünün yeniden kullanılabilirliği için yapılan deneylerde YAME'nin dört döngüye kadar yeniden kullanımı %79,21'lik dikkate değer bir verimlilikle başarıyla üretilebileceği gözlemlenmiştir.

Bütün bu sonuçlar doğrultusunda atık zeytin çekirdeklerinden CaO katalizörünün elde edilmesi atık yönetimi ve atık malzemelerden değerli ürünlere dönüştürülmesi açısından literatüre farklı bir bakış açısı sunmaktadır. Aynı zamanda elde edilen CaO heterojen katalizörü biyodizel üretimi için alternatif heterojen katalizör olduğunu açıkça göstermiştir.



KAYNAKLAR

AbuKhadra, M. R., Basyouny, M. G., El-Sherbeeney, A. M., El-Meligy, M. A., and Abd Elatty, E. (2020). "Transesterification of commercial waste cooking oil into biodiesel over innovative alkali trapped zeolite nanocomposite as green and environmental catalysts." *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, Vol. 17, p. 100289.

Abusweireh, R. S., Rajamohan, N., and Vasseghian, Y. (2022). "Enhanced production of biodiesel using nanomaterials: A detailed review on the mechanism and influencing factors." *Fuel*, Vol. 319, p. 123862.

Ahmad, S., Chaudhary, S., Pathak, V. V., Kothari, R., and Tyagi, V. V. (2020). "Optimization of direct transesterification of *Chlorella pyrenoidosa* catalyzed by waste egg shell based heterogenous nano-CaO catalyst." *Renewable Energy*, Vol. 160, pp. 86-97.

Akia, M., Yazdani, F., Motae, E., Han, D., and Arandiyani, H. (2014). "A review on conversion of biomass to biofuel by nanocatalysts." *Biofuel Research Journal*, Vol. 1, No. 1, pp. 16-25.

Ala'a, H., Osman, A. I., Jamil, F., Al-Riyami, M., Al-Haj, L., Alothman, A. A., and Ponnusamy, V. K. (2020). "Facile technique towards clean fuel production by upgrading waste cooking oil in the presence of a heterogeneous catalyst." *Journal of King Saud University-Science*, Vol. 32, No. 8, pp. 3410-3416.

Al-Bayati, B. (2023). Preparation and characterization of SrO/La₂O₃ catalyst for biodiesel production and use as an additive in diesel engine, University of Yıldız Technical, İstanbul, Turkey.

Altınsoy, A. S. (2007). *Biyodizel Üretimi, Motorlarda Kullanımı ve Türkiye'deki Kaynakların incelenmesi*, Master's thesis, University of İstanbul Technical, İstanbul, Turkey.

Ambat, I., Srivastava, V., and Sillanpää, M. (2018). "Recent advancement in biodiesel production methodologies using various feedstock: A review." *Renewable and sustainable energy reviews*, Vol. 90, pp. 356-369.

Arshad, S., Ahmad, M., Munir, M., Sultana, S., Zafar, M., Dawood, S., and Show, P. L. (2023). "Assessing the potential of green CdO₂ nano-catalyst for the synthesis of biodiesel using non-edible seed oil of Malabar Ebony." *Fuel*, Vol. 333, p. 126492.

Arutyunov, V. S., and Lisichkin, G. V. (2017). "Energy resources of the 21st century: problems and forecasts. Can renewable energy sources replace fossil fuels." *Russian Chemical Reviews*, Vol. 86, No.8, p. 777.

Asghari, M., Samani, B. H., Ebrahimi, R., Rostami, S., and Fayyazi, E. (2023). "Optimization of a novel liquid phase capillary discharge plasma reactor for continuous methyl ester synthesis." *Energy Conversion and Management*, Vol. 277, p. 116667.

Asmare, M., and Gabbiye, N. (2014). "Synthesis and characterization of biodiesel from castor bean as alternative fuel for diesel engine." *American Journal of Energy Engineering*, Vol. 2, No. 1, pp. 1-15.

Ayoob, A. K., and Fadhil, A. B. (2020). "Valorization of waste tires in the synthesis of an effective carbon based catalyst for biodiesel production from a mixture of non-edible oils." *Fuel*, Vol. 264, p. 116754.

Ayoola, A. A., Fayomi, O. S. I., Adegbite, O. A., and Raji, O. (2021). "Biodiesel fuel production processes: a short review." In *IOP conference series: materials science and engineering* Vol. 1107, No. 1, p. 012151. IOP Publishing.

Balali, Y., and Stegen, S. (2021). "Review of energy storage systems for vehicles based on technology, environmental impacts, and costs." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 135, p. 110185.

Banković-Ilić, I. B., Stamenković, O. S., and Veljković, V. B. (2012). "Biodiesel production from non-edible plant oils." *Renewable and sustainable energy reviews*, Vol. 16, No. 6, pp. 3621-3647.

Bedir, Ö. (2020). Kalsiyum içerikli farklı atıklardan üretilen heterojen katalizörlerin biyodizel üretiminde kullanımı, Master's thesis, University of Atatürk, Erzurum, Turkey.

Belibagli, P., Isik, Z., Mazmanci, M. A., and Dizge, N. (2022). "Phosphate recovery from waste fish bones ash by acidic leaching method and iron phosphate production using electrocoagulation method." *Journal of Cleaner Production*, Vol. 373, p. 133499.

Bhatia, S. K., Gurav, R., Choi, T. R., Kim, H. J., Yang, S. Y., Song, H. S., and Yang, Y. H. (2020). "Conversion of waste cooking oil into biodiesel using heterogenous catalyst derived from cork biochar." *Bioresource technology*, Vol. 302, p. 122872.

Bibi, I., Shahid, M., Niazi, N. K., Younas, F., Naqvi, S. R., Shaheen, S. M., and Rinklebe, J. (2021). "Hydrogeochemical and health risk evaluation of arsenic in shallow and deep aquifers along the different floodplains of Punjab, Pakistan." *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 402, p. 124074.

Birla, A., Singh, B., Upadhyay, S. N., and Sharma, Y. C. (2012). "Kinetics studies of synthesis of biodiesel from waste frying oil using a heterogeneous catalyst derived from snail shell." *Bioresource Technology*, Vol.106, pp. 95-100.

Bohlouli, A., and Mahdavian, L. (2021). “Catalysts used in biodiesel production: a review.” *Biofuels*, Vol. 12, No. 8, pp. 885-898.

Borges, M. E., and Díaz, L. (2012). “Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review.” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 16, No. 5, pp. 2839-2849.

Borges, M. E., and Díaz, L. (2012). “Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review.” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 16, No. 5, pp. 2839-2849.

Brito, A., Borges, M. E., Arvelo, R., Garcia, F., Diaz, M. C., and Otero, N. (2007). “Reuse of fried oil to obtain biodiesel: Zeolites Y as a catalyst.” *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, Vol. 5, No. 1.

Buasri, A., Ksapabutr, B., Panapoy, M., and Chaiyut, N. (2012). “Biodiesel production from waste cooking palm oil using calcium oxide supported on activated carbon as catalyst in a fixed bed reactor.” *Korean J. Chem. Eng.*, Vol. 29, No. 12, pp. 1708–12.

Chen, G. Y., Shan, R., Shi, J. F., and Yan, B. B. (2015). “Transesterification of palm oil to biodiesel using rice husk ash-based catalysts.” *Fuel Processing Technology*, Vol. 133, pp. 8-13.

Cholapandian, K., Gurunathan, B., and Rajendran, N. (2022). “Investigation of CaO nanocatalyst synthesized from *Acalypha indica* leaves and its application in biodiesel production using waste cooking oil.” *Fuel*, Vol. 312, p. 122958.

Chua, S. Y., Goh, C. M. H., Tan, Y. H., Mubarak, N. M., Kansedo, J., Khalid, M., and Abdullah, E. C. (2020). “Biodiesel synthesis using natural solid catalyst derived from biomass waste—A review.” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 81, pp. 41-60.

de Medeiros, T. V., Macina, A., and Naccache, R. (2020). “Graphitic carbon nitrides: Efficient heterogeneous catalysts for biodiesel production.” *Nano Energy*, Vol. 78, p. 105306.

Degfie, T. A., Mamo, T. T., & Mekonnen, Y. S. (2019). “Optimized biodiesel production from waste cooking oil (WCO) using calcium oxide (CaO) nano-catalyst.” *Scientific reports*, Vol. 9, No. 1, p. 18982.

Dehkordi, A. M., and Ghasemi, M. (2012). “Transesterification of waste cooking oil to biodiesel using Ca and Zr mixed oxides as heterogeneous base catalysts.” *Fuel Processing Technology*, Vol. 97, pp. 45-51.

di Bitonto, L., Reynel-Ávila, H. E., Mendoza-Castillo, D. I., Bonilla-Petriciolet, A., Durán-Valle, C. J., and Pastore, C. (2020). "Synthesis and characterization of nanostructured calcium oxides supported onto biochar and their application as catalysts for biodiesel production." *Renewable Energy*, Vol. 160, pp. 52-66.

Erchamo, Y. S., Mamo, T. T., Workneh, G. A., and Mekonnen, Y. S. (2021). "Improved biodiesel production from waste cooking oil with mixed methanol–ethanol using enhanced eggshell-derived CaO nano-catalyst." *Scientific Reports*, Vol. 11, No. 1, p. 6708.

Gandhi, N., Shruthi, Y., Sirisha, G., and Anusha, C. R. (2021). "Facile and eco-friendly method for synthesis of calcium oxide (CaO) nanoparticles and its potential application in agriculture." *Saudi J. Life Sci*, Vol. 6, pp. 89-103.

Ghanei, R., Khalili Dermani, R., Salehi, Y., and Mohammadi, M., (2016). "Waste Animal Bone as Support for CaO Impregnation in Catalytic Biodiesel Production from Vegetable Oil." *Waste Biomass Valor*, Vol. 7, pp. 527–532.

Gholami, A., Pourfayaz, F., and Maleki, A. (2020). "Recent advances of biodiesel production using ionic liquids supported on nanoporous materials as catalysts: a review." *Frontiers in Energy Research*, Vol. 8, p. 144.

Gohain, M., Laskar, K., Phukon, H., Bora, U., Kalita, D., and Deka, D. (2020). "Towards sustainable biodiesel and chemical production: Multifunctional use of heterogeneous catalyst from littered *Tectona grandis* leaves." *Waste management*, Vol. 102, pp. 212-221.

Grande, L., Pedroarena, I., Korili, S. A., and Gil, A. (2021). "Hydrothermal liquefaction of biomass as one of the most promising alternatives for the synthesis of advanced liquid biofuels: A review." *Materials*, Vol. 14, No. 18, p. 5286.

Hajjari, M., Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., and Ghanavati, H. (2017). "A review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 72, pp. 445-464.

He, K., Zhang, J., and Zeng, Y. (2019). "Knowledge domain and emerging trends of agricultural waste management in the field of social science: A scientometric review." *Science of the total environment*, Vol. 670, pp. 236-244.

Ingle, A. P. (Ed.). (2021). "Nano-and Biocatalysts for Biodiesel Production. John Wiley & Sons, Incorporated."

Isahak, W., Ismail, M., Jahim, J., Salimon, J., and Yarmo, M. (2012). "Characterisation and performance of three promising heterogeneous catalysts in transesterification of palm oil." *Chemical Papers*, Vol. 66, No. 3, pp. 178-187.

Işık, S., and Yavuz, S. (2022). "Biyokütleden Elde Edilen Biyoyakıtlara Genel Bir Bakış." *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, Vol. 34, pp. 193-201.

Jamshaid, M., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Zulkifli, N. W. M., Arslan, A., and Qureshi, A. A. (2022). "Experimental investigation of performance, emissions and tribological characteristics of B20 blend from cottonseed and palm oil biodiesels." *Energy*, Vol. 239, p. 121894.

Karkal, S. S., and Kudre, T. G. (2022). "Valorization of marine fish waste biomass and Gallus gallus eggshells as feedstock and catalyst for biodiesel production." *International Journal of Environmental Science and Technology*, pp. 1-24.

Kazanç, A. (2022). *Atık yağ ve fuzel yağından biyodizel eldesi*, Master's thesis, University of Karamanoğlu Mehmetbey, Karaman, Turkey.

Khan, I. W., Naeem, A., Farooq, M., Ghazi, Z. A., and Saeed, T. (2021). "Reusable Na-SiO₂@CeO₂ catalyst for efficient biodiesel production from non-edible wild olive oil as a new and potential feedstock." *Energy Conversion and Management*, Vol. 231, p. 113854.

Khemthong, P., Luadthong, C., Nualpaeng, W., Changsuwan, P., Tongprem, P., Viriya-Empikul, N., and Faungnawakij, K. (2012). "Industrial eggshell wastes as the heterogeneous catalysts for microwave-assisted biodiesel production." *Catalysis Today*, Vol. 190, No. 1, pp. 112-116.

Kolakoti, A., Setiyo, M., and Rochman, M. L. (2022). "A Green Heterogeneous Catalyst Production and Characterization for Biodiesel Production using RSM and ANN Approach." *International Journal of Renewable Energy Development*, Vol. 11, No. 3.

Larcombe, A. N., Kicic, A., Mullins, B. J., and Knothe, G. (2015). "Biodiesel exhaust: the need for a systematic approach to health effects research." *Respirology*, Vol. 20, No. 7, pp. 1034-1045.

Lee, A. F., and Wilson, K. (2015). "Recent developments in heterogeneous catalysis for the sustainable production of biodiesel." *Catalysis Today*, Vol. 242, pp. 3-18.

Leung, D. Y. C., Koo, B. C. P., and Guo, Y. (2006). "Degradation of biodiesel under different storage conditions." *Bioresource technology*, Vol. 97, No. 2, pp. 250-256.

Leung, D. Y., Wu, X., and Leung, M. K. H. (2010). "A review on biodiesel production using catalyzed transesterification." *Applied energy*, Vol. 87, No. 4, pp. 1083-1095.

Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S., and Piao, X. (2008). "Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst." *Fuel*, Vol. 87, No. 2, pp. 216-221.

Lotero, E., Goodwin Jr, J. G., Bruce, D. A., Suwannakarn, K., Liu, Y., and Lopez, D. E. (2006). "The catalysis of biodiesel synthesis." *Catalysis*, Vol. 19, pp. 41-83.

Mandari, V., and Devarai, S. K. (2021). "Biodiesel production using homogeneous, heterogeneous, and enzyme catalysts via transesterification and esterification reactions: A critical review." *BioEnergy Research*, pp. 1-27.

Maneerung, T., Kawi, S., and Wang, C. H. (2015). "Biomass gasification bottom ash as a source of CaO catalyst for biodiesel production via transesterification of palm oil." *Energy Conversion and Management*, Vol. 92, pp. 234-243.

Mansir, N., Teo, S. H., Rabi, I., and Taufiq-Yap, Y. H. (2018). "Effective biodiesel synthesis from waste cooking oil and biomass residue solid green catalyst." *Chemical Engineering Journal*, Vol. 347, pp. 137-144.

Mehulkumar, L.S Savaliya., Mathurkumar, S.B., and Bharatkumar, Z.D., (2016). "Cutting Cost Technology for the Preparation of Biodiesel Using Environmentally Benign and Cheaper Catalyst." *Catalysis Letters*, Vol. 146, pp. 2313–2323.

Metin, B. Atık kızırtma-nötralize atık kızırtma yağından biyodizel üretiminin optimizasyonu ve yakıt özelliklerinin incelenmesi, Master's thesis, University of Yozgat Bozok, Yozgat, Turkey.

Miceli, M., Frontera, P., Macario, A., and Malara, A. (2021). "Recovery/reuse of heterogeneous supported spent catalysts." *Catalysts*, Vol. 11, No. 5, p. 591.

Mishra, V. K., and Goswami, R. (2018). "A review of production, properties and advantages of biodiesel." *Biofuels*, Vol. 9, No. 2, pp. 273-289.

Mohamed, A. M., Gülten, Y. Z., and Mustafa, D. (2023). "Experimental investigation of the production of biolubricant from waste frying oil." *Biomass Conversion and Biorefinery*, Vol. 13 No. 7, pp. 6395-6407.

Mohamed, A., M. (2022). Experimental investigation of the production of biolubricant from waste frying oil, Master's thesis, University of Çankırı Karatekin , Çankırı, Turkey.

Mukhtar, A., Saqib, S., Lin, H., Shah, M. U. H., Ullah, S., Younas, M., and Bokhari, A. (2022). "Current status and challenges in the heterogeneous catalysis for biodiesel production." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 157, p. 112012.

Nagar, M. (2023). "Review on Nano-Emulsion Drug Delivery System and Formulation, Evaluation and Their Pharmaceutical Applications." *International Journal Of Health Care And Nursing*, Vol. 2, No.1, pp. 35-61.

Neupane, D. (2022). "Biofuels from renewable sources, a potential option for biodiesel production." *Bioengineering*, Vol. 10, No. 1, p. 29.

Niju, S., Begum, K.M., and Anantharaman, N. (2014). "Enhancement of biodiesel synthesis over highly active CaO derived from natural white bivalve clam shell." *Arabian Journal of Chemistry*.

Olatundun, E. A., Borokini, O. O., and Betiku, E. (2020). "Cocoa pod husk-plantain peel blend as a novel green heterogeneous catalyst for renewable and sustainable honne oil biodiesel synthesis: A case of biowastes-to-wealth." *Renewable Energy*, Vol. 166, pp. 163-175.

Orege, J. I., Oderinde, O., Kifle, G. A., Ibikunle, A. A., Raheem, S. A., Ejeromedoghene, O., and Daramola, M. O. (2022). "Recent advances in heterogeneous catalysis for green biodiesel production by transesterification." *Energy Conversion and Management*, Vol. 258, p. 115406.

Öner, C., and Altun, Ş. (2009). "Biodiesel production from inedible animal tallow and an experimental investigation of its use as alternative fuel in a direct injection diesel engine." *Applied energy*, Vol. 86, No.10, pp. 2114-2120.

Piker, A., Tabah, B., Perkas, N., and Gedanken, A. (2016). "A green and low-cost room temperature biodiesel production method from waste oil using egg shells as catalyst." *Fuel*, Vol. 182, pp. 34-41.

Raheem, I., Mohiddin, M. N. B., Tan, Y. H., Kansedo, J., Mubarak, N. M., Abdullah, M. O., and Ibrahim, M. L. (2020). "A review on influence of reactor technologies and kinetic studies for biodiesel application." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 91, pp. 54-68.

Raheem, I., Mohiddin, M. N. B., Tan, Y. H., Kansedo, J., Mubarak, N. M., Abdullah, M. O., and Ibrahim, M. L. (2020). "A review on influence of reactor technologies and kinetic studies for biodiesel application." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 91, pp. 54-68.

Rashid, I. M., Atiya, M. A., and Hameed, B. H. (2015). "Production of biodiesel from waste cooking oil using CaO-egg shell waste derived heterogeneous catalyst." *International Journal of Science and Research (IJSR) ISSN*, Vol. 6, No. 11, pp. 94-103.

Riaz, I., Shafiq, I., Jamil, F., Al-Muhtaseb, A. A. H., Akhter, P., Shafique, S., and Hussain, M. (2022). "A review on catalysts of biodiesel (methyl esters) production." *Catalysis Reviews*, pp. 1-53.

Rizwanul Fattah, I. M., Ong, H. C., Mahlia, T. M. I., Mofijur, M., Silitonga, A. S., Rahman, S. A., and Ahmad, A. (2020). "State of the art of catalysts for biodiesel production." *Frontiers in Energy Research*, No. 8, p. 101.

Santos, S., Nobre, L., Gomes, J., Puna, J., Quinta-Ferreira, R., and Bordado, J. (2019). "Soybean oil transesterification for biodiesel production with micro-structured calcium oxide (CaO) from natural waste materials as a heterogeneous catalyst." *Energies*, Vol. 12, No. 24, p. 4670.

Schobert, H. (2013). *Chemistry of fossil fuels and biofuels*, Cambridge University Press, Cambridge, USA.

Sharma, Y. C., Singh, B., and Korstad, J. (2011). "Advancements in solid acid catalysts for ecofriendly and economically viable synthesis of biodiesel." *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, Vol. 5, No. 1, pp. 69-92.

Shibasaki-Kitakawa, N., Honda, H., Kuribayashi, H., Toda, T., Fukumura, T., and Yonemoto, T. (2007). "Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst." *Bioresource Technology*, Vol. 98, No. 2, pp. 416-421.

Sivasamy, A., Cheah, K. Y., Fornasiero, P., Kemausuor, F., Zinoviev, S., and Miertus, S. (2009). "Catalytic applications in the production of biodiesel from vegetable oils." *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials*, Vol. 2, No. 4, pp. 278-300.

Soria-Figueroa, E., Mena-Cervantes, V. Y., García-Solares, M., Hernández-Altamirano, R., and Vazquez-Arenas, J. (2020). "Statistical optimization of biodiesel production from waste cooking oil using CaO as catalyst in a Robinson-Mahoney type reactor." *Fuel*, Vol. 282, p. 118853.

Stanescu, R. C., Leahu, C. I., and Soica, A. (2023). "Aspects Regarding the Modelling and Optimization of the Transesterification Process through Temperature Control of the Chemical Reactor." *Energies*, Vol. 16, No.6, p. 2883.

Subramaniam, D., Murugesan, A., Avinash, A., and Kumaravel, A. (2013). "Bio-diesel production and its engine characteristics—An expatiated view." *Renewable and sustainable energy reviews*, Vol. 22, pp. 361-370.

T.C Tarım ve Orman Bakanlığı, Zeytin Üretiminde Rekor Artış (08.11.2022), (2023).

Tariq, M., Ali, S., and Khalid, N. (2012). "Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 16, No. 8, pp. 6303-6316.

Tatlises, B. (2023). Heterojen katalizör kullanılarak biyodizel üretiminin aspen plus ile simülasyonu Master's thesis, University of Kocaeli, Kocaeli, Turkey.

Topare, N. S., Gujarathi, V. S., Bhattacharya, A. A., Bhojar, V. M., Shastri, T. J., Manewal, S. P., and Asiri, A. M. (2022). "A review on application of nano-catalysts for production of biodiesel using different feedstocks." *Materials Today: Proceedings*.

Tutuncu, A.N., (2020). *Fossil Fuels. The Oxford Handbook of Energy Politics*, p. 23.

Tütüncü, H. (2013). Transesterifikasyonla balık yağı metil esteri sentezinin optimizasyonu, Master's thesis, University of Afyon Kocatepe, Afyon Karahisar, Turkey.

Uzun, G. (2018). Yağ asidi katkılı kolza yağından biyodizel üretimi ve üretilen biyodizellerin karakteristik özelliklerinin incelenmesi, Master's thesis, University of Yıldız Technical, İstanbul, Turkey.

Vilas Bôas, R. N., and Mendes, M. F. (2022). "A review of biodiesel production from non-edible raw materials using the transesterification process with a focus on influence of feedstock composition and free fatty acids." *Journal of the Chilean Chemical Society*, Vol. 67, No. 1, pp. 5433-5444.

Viriya-empikul, Nawin, Pawnprapa Krasae, Buppa Puttasawat, Boonyawan Yoosuk, Nuwong Chollacoop, and Kajornsak Faungnawakij. (2010) "Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts." *Bioresource technology*, Vol. 101, No. 10, pp. 3765-3767.

Weldeslase, M. G., Benti, N. E., Desta, M. A., and Mekonnen, Y. S. (2023). "Maximizing biodiesel production from waste cooking oil with lime-based zinc-doped CaO using response surface methodology." *Scientific Reports*, Vol. 13, No. 1, p. 4430.

Weldeslase, M. G., Benti, N. E., Desta, M. A., and Mekonnen, Y. S. (2023). "Maximizing biodiesel production from waste cooking oil with lime-based zinc-doped CaO using response surface methodology." *Scientific Reports*, Vol. 13, No. 1, p. 4430.

Widayat, W., Darmawan, T., Hadiyanto, H., and Rosyid, R. A. (2017). "Preparation of heterogeneous CaO catalysts for biodiesel production." In *Journal of physics: conference series*, Vol. 877, No. 1, p. 012018. IOP Publishing.

Yaşar, F. (2019). "Biodiesel production via waste eggshell as a low-cost heterogeneous catalyst: Its effects on some critical fuel properties and comparison with CaO." *Fuel*, Vol. 255, p. 115828.

Yiğit, F. (2021). Biyoenerji Teknolojilerinin Ürün Bazında Karşılaştırılması ve Değerlendirilmesi, Master's Thesis, University of Harran, Şanlıurfa, Turkey.

Zabeti, M., Daud, W. M. A. W., and Aroua, M. K. (2009). "Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review." *Fuel processing technology*, Vol. 90, No. 6, pp. 770-777.

Zhang, Y., Duan, L., and Esmaili, H. (2022). "A review on biodiesel production using various heterogeneous nanocatalysts: Operation mechanisms and performances." *Biomass and Bioenergy*, Vol. 158, p. 106356.

Zhang, Y., Niu, S., Han, K., Li, Y., and Lu, C. (2021). "Synthesis of the SrO–CaO–Al₂O₃ trimetallic oxide catalyst for transesterification to produce biodiesel." *Renewable Energy*, Vol. 168, pp. 981-990.

Zhang, Z., Jiaqiang, E., Deng, Y., Pham, M., Zuo, W., Peng, Q., and Yin, Z. (2018). "Effects of fatty acid methyl esters proportion on combustion and emission characteristics of a biodiesel fueled marine diesel engine." *Energy Conversion and Management*, Vol. 159, pp. 244-253.

Zhu, Z., Liu, Y., Cong, W., Zhao, X., Janaun, J., Wei, T., and Fang, Z. (2021). "Soybean biodiesel production using synergistic CaO/Ag nano catalyst: Process optimization, kinetic study, and economic evaluation." *Industrial Crops and Products*, Vol. 166, p. 113479.

