**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ*FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# KANOLA YAĞINDAN BİYODİZEL ÜRETİMİ İÇİN KATI KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ

**DOKTORA TEZİ**

**Y.Müh. Oğuzhan İLGEN**

**Anabilim Dalı: Kimya Mühendisliği**

**Danışman: Prof. Dr. Ayşe Nilgün AKIN**

**KOCAELİ, 2009**

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ*FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

# KANOLA YAĞINDAN BİYODİZEL ÜRETİMİ İÇİN KATI KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ

**DOKTORA TEZİ**

**Y.Müh. Oğuzhan İLGEN**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 02 Ocak 2009**

**Tezin Savunulduğu Tarih: 22 Ocak 2009**

| Tez Danışmanı | Üye | Üye |
|---|---|---|
| Prof.Dr.Ayşe Nilgün AKIN | Doç.Dr. Ramazan YILDIRIM | Doç.Dr. Mustafa ÇANAKÇI |
| (.....) | (.....) | (.....) |

| Üye | Üye |
|---|---|
| Doç.Dr. Enver DEMİRHAN | Yrd.Doç.Dr. Nezahat BOZ |
| (.....) | (.....) |

**KOCAELİ, 2009**

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesindeki emekleri başta olmak üzere bana sağladığı her türlü katkı için tez danışmanım Prof. Dr. A.Nilgün AKIN'a teşekkürlerimi sunarım. Doktora çalışmam sürecindeki önemli katkılarından dolayı Doç. Dr. Mustafa ÇANAKÇI ve Yard.Doç.Dr. Nezahat BOZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmaya sağladığı maddi destek için Kocaeli Üniversitesi Rektörlüğü, Bilimsel Araştırmalar Daire Başkanlığı'na, çalışmalarım ile ilgili etkinliklere katılmamı desteklediği için Mühendislik Fakültesi Dekanlığı'na ve bir parçası olduğumu mutlulukla hissettiğim Kimya Mühendisliği Bölümü'ne teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde birlikte çalıştığım şu an görev yapan ve ayrılan tüm öğretim üyeleri ve öğretim elemanlarına bilgi ve deneyimlerini benimle paylaştıkları için teşekkür ederim. Doktora eğitimine birlikte başladığımız arkadaşlarım Yrd.Doç.Dr. Meltem KARAMAN ve Yrd.Doç Dr. Ayşe AYTAÇ'a, birlikte görev yaptığım araştırma görevlisi arkadaşlarım Emel ÖZDEMİR ve M.Efgan KİBAR'a bu süre içerisinde bana vermiş oldukları destekten dolayı ayrıca teşekkür ederim.

Bu çalışmanın ortaya çıkma sürecindeki desteği için ve ayrıca evde çalıştığım süre içerisindeki hoşgörüsü ve desteği için sevgili eşim Fatma İLGEN'e teşekkürlerimi sunarım. Bu çalışmayı, çok büyük bir kısmını o dünyaya gözlerini açmadan tamamladığım, varlığı ile tarifsiz duygular yaşamama neden olan oğlum M.Anıl İLGEN'e armağan ediyorum. Birgün bu yazıyı okuduğunda onun için en azından güzel duygular bırakmasını diliyorum.

Hayatım boyunca bana yaptıkları her şey için anne ve babama sunacağım teşekkür yetersiz kalsa da, kelimelerin gücü ancak bu kadar.

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ


ÖNSÖZ..... i
İÇİNDEKİLER..... ii
ŞEKİLLER DİZİNİ..... iv
TABLOLAR DİZİNİ..... vii
ÖZET..... ix
İNGİLİZCE ÖZET..... x
1. GİRİŞ……..... 1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI…….. 3
2.1. Biyodizel Üretimi……. 4
2.2. Biyodizel Hammaddeleri……. 8
2.3. Biyodizel Hammaddesi Olarak Kanola Yağı……..... 11
2.4. Biyodizel Üretiminde Kullanılan Katalizörler……. 14
2.5. Biyodizel Üretiminde Kullanılan Heterojen Katalizörler ……... 22
2.5.1. Alumina destekli katalizörler…… 23
2.5.2. Çinko oksit destekli katalizörler……... 27
2.5.3. Kalsiyum oksit destekli katalizörler……..... 28
2.5.4. Mg-Al hidrotalsit katalizörleri..…… 30
2.5.5. Diğer katalizörler…….. 32
2.5.6. Yüksek sıcaklıklarda heterojen katalizörler ile biyodizel üretimi……. 35
2.6. Heterojen Katalizörler İle Biyodizel Üretiminde Tepkime Parametrelerinin Etkisi…… 39
2.6.1. Alkol/yağ mol oranı…….. 39
2.6.2. Tepkime zamanı ve sıcaklık…….. 46
2.6.3. Katalizör miktarı……..... 55
2.6.4. Ortak çözücü……. 60
2.7. Heterojen Katalizörler ile Biyodizel Üretiminde Katalizörün Yeniden Kullanımı……. 63
2.8. Biyodizel Üretim Tepkimesinin Kinetiği……. 70
3. DENEYSEL ÇALIŞMA……. 78
3.1.Kullanılan Kimyasallar……. 78
3.2.Deneysel Sistem…… 79
3.2.1.Katalizör hazırlama sistemleri……... 79
3.2.2.Tepkime sistemi……. 81
3.2.3.Analiz sistemleri…… 81
3.2.4. Katalizör karakterizasyonu……... 82
3.3. Katalizörlerin Hazırlanması……. 82
3.3.1. Mg-Al hidrotalsit katalizörünün hazırlanması……... 82
3.3.2. $Al_2O_3$, MgO ve Mg-Al hidrotalsit destekli alkali katalizörlerin hazırlanması……..... 83
3.4. Heterojen Katalizör İle Transesterifikasyon Deneyleri…… 84
3.4.1.Kanola yağının Mg-Al hidrotalsit katalizörü ile transesterifikasyonu..……... 84
3.4.2.Kanola yağının $Al_2O_3$, MgO ve Mg-Al hidrotalsit destekli alkali katalizörler ile transesterifikasyonu…….. 86

4. BULGULAR VE TARTIŞMA……... 87
4.1.Mg-Al Hidrotalsit Katalizörü…… 87
4.2.$Al_2O_3$, MgO ve Mg-Al Hidrotalsit Destekli Alkali Katalizörler…….. 94
4.2.1.Katalizörlerin karakterizasyonu…… 94
4.2.2. Katalizörlerin performansı…… 101
4.2.3.Metanol/yağ mol oranının etkisi...……. 102
4.2.4.Tepkime sıcaklığının etkisi……... 103
4.2.5.Tepkime zamanının etkisi……. 104
4.2.6.Katalizör miktarının etkisi…… 106
4.2.7.Sonuçların değerlendirilmesi……. 106
4.3.%20 KOH/MgO Katalizörünün Tepkimede Yeniden Kullanılabilirliği……... 107
4.4.Tepkime Kinetiği İle İlgili Çalışmalar…..……...…….. 109
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER…… 120
KAYNAKLAR……... 122
EKLER……..... 131
KİŞİSEL YAYINLAR……..... 136
ÖZGEÇMİŞ……..... 138

## ŞEKİLLER DİZİNİ


Şekil 2.1: Transesterifikasyon tepkimesi……... 7
Şekil 2.2: Transesterifikasyon tepkimesinin basamakları……... 7
Şekil 2.3: Yıllara göre kanola prim miktarı…… 12
Şekil 2.4: Bazik homojen katalizörler ile gerçekleştirilen transesterifikasyon tepkimesinde verimi azaltan tepkimeler...……..... 16
Şekil 2.5: Alkali katalizörlü transesterifikasyonun tepkime mekanizması……. 18
Şekil 2.6: Tepkime zamanı ile süperkritik ve alt-kritik etanolün farklı Sıcaklıklarda etil ester değişimi. Alkol/yağ mol oranı 40:1…… 22
Şekil 2.7: Hidrotalsit yapısındaki biriket şeklindeki tabakalar ve tabakalar arasındaki anyonlar……...….. 31
Şekil 2.8: Sıcaklığın dönüşmeye Etkisi. Tepkime koşulları: metanol/yağ mol oranı 40:1, katalizör miktarı 4 gram (metanol akış hızı 4,4 gr./saat yağ akış hızı 3 gr./saat), tekime süresi 20 saat……... 36
Şekil 2.9: Esterfif-H heterojen sürecinin basitleştirilmiş akım şeması……... 38
Şekil 2.10: Metanol/yağ mol oranının dönüşmeye etkisi. Tepkime koşulları: katalizör miktarı %3, tepkime zamanı 9 saat, metanoün geri akış sıcaklığı, KF/ZnO katalizörü……. 40
Şekil 2.11: Metanol/yağ mol oranının dönüşmeye etkisi. Tepkime koşulları: katalizör miktarı %5Zn ve %5$I_2$, tepkime süresi 16 saat, tepkime sıcaklığı 338 K, ortak çözücü olmadan……. 41
Şekil 2.12: %35 KI/$Al_2O_3$ katalizörlüğünde soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda metanol/yağ molar oranının dönüşmeye etkisi. Tepkime koşulları: katalizör miktarı %2 (yağ ağ. göre), tepkime zamanı 6 saat, metanolün geri akış sıcaklığında……... 42
Şekil 2.13: Metanol/yağ mol oranının biyodizel verimine etkisi. SrO/yağ kütle oranı: %2, tepkime sıcaklığı:65 $^oC$ …….. 43
Şekil 2.14: --■-- Metano/yağ mol oranını dönüşmeye etkisi. Tepkime koşulları: katalizör miktarı %3, tepkime zamanı 8 saat ve tepkime sıcaklığı 338 K. --▲-- Tepkime zamanın dönüşmeye etkisi. Tepkime Koşulları: metanol/yağ mol oranı 10:1, katalizör miktarı %3 ve tepkime sıcaklığı 338 K ……... 44
Şekil 2.15: Karanja yağı ile metanolün transesterifikasyonunda metanol/yağ mol oranının metil ester verimine etkisi. Tepkime koşulları: katalizör miktarı ağ. %2 Li/CaO, tepkime sıcaklığı 65 $^oC$……... 45
Şekil 2.16: Tepkime zamanının dönüşmeye etkisi. Tepkime koşulları: metanol/yağ mol oranı 4,5:1, metanol/katalizör mol oranı 30:1, metanolün geri akış sıcaklığında, ortak çözücü olmadan……..……... 49
Şekil 2.17: Zn-arginat katalizörü ile palmiye yağının ve metanolün transesterifikasyonu. Tepkime koşulları: tepkime sıcaklığı 135 $^oC$, basınç 0,5 Mpa, metanol/yağ molar oranı 6:1……... 49
Şekil 2.18: Zn-arginat katalizörü ile %8 SYA içeren palmiye yağının ve metanol ile farklı sıcaklıklarda transesterifikasyonu……..... 50

Şekil 2.19: Zn-arginat katalizörü ile palmiye yağının ve etanol ile 85 ve 135 $^{o}$C transesterifikasyonu…….. 50
Şekil 2.20: HPÇY ve HHCY'nın metanol ile ağ. %3 $SO_4^{2-}/ZrO_2$ katalizörlüğünde transesterifikasyonunda metil ester saflığının zamanla değişimi. Tepkime koşulları: metanol/yağ mol oranı: 6:1, tepkime sıcaklığı 200 $^{o}$C, basınç 50 bar, karıştırma hızı 350 devir/dakika…….. 51
Şekil 2.21: Jatropa yağının transesterifikasyonunda tepkime sıcaklığı (a) ve tepkime zamanının (b) etkisi. Metanol/yağ mol oranı 9:1, katalizör miktarı %1,5, (a) tepkime zamanı 2,5 saat, (b) tepkime sıcaklığı 70 $^{o}$C... 52
Şekil 2.22: Ağ. %2,4 Li içeren Li/CaO katalizörü kullanılan gliseril tribütrat ile metanolün transesterifikasyonunda tepkime profili. Tepkime koşulları: 0,36 gram gliseril tribütrat, 11,87 gram metanol, 0,1 gram katalizör, tepkime sıcaklığı 60 $^{o}$C……. 53
Şekil 2.23: Farklı miktarlarda Li içeren Li/CaO katalizörünün gliseril tribütrat dönüşmesine etkisi. Tepkime koşulları: 0,36 gram gliseril tribütrat, 11,87 gram metanol, 0,1 gram katalizör, tepkime sıcaklığı 60 $^{o}$C……. 54
Şekil 2.24: $Mg_{2,93}Al$ hidrotalsit katalizörü ile gerçekleştirilen metanol ile gliseril tribütratın transesterifikasyonunda dönüşme ve ürün verimi. Tepkime koşulları: 333 K 0,05 gr katalizör, 0,01 mol (3 $cm^3$) gliseril tribütrat ve 0,3036 mol (12,5 $cm^3$) metanol…….. 54
Şekil 2.25: Katalizör miktarının dönüşmeye etkisi. Tepkime koşulları: metanol/yağ mol oranı 15:1, tepkime zamanı 7 saat, metanolün geri akış sıcaklığı, Mg-Al hidrotalsit katalizörü……..…… 56
Şekil 2.26: Biyodizel verimine ortak çözücü ve karıştırma hızı etkisi. Tepkime koşulları: metanol/yağ mol oranı 6:1, tepkime sıcaklığı 60 $^{o}$C, tepkime zamanı 2 saat, katalizör miktarı 1 gram, Na/NaOH/$\gamma$-$Al_2O_3$ katalizörü... 61
Şekil 2.27: Ortak çözücünün dönüşmeye etkisi. Tepkime koşulları: metanol/yağ mol oranı 42:1, katalizör miktarı %5 Zn ve %2,5 $I_2$, tepkime sıcaklığı 338 K……. 62
Şekil 2.28: THF ilavesinin kanola yağı – metanol sisteminin karışmasına etkisi. metanol/yağ mol oranı 4,5:1……. 63
Şekil 2.29: CaO katalizörlüğündeki kanola yağı ile metanolün transesterifikasyonuna THF ilavesinin verime etkisi. metanol/ yağ mol oranı 4,5:1, yağ ağırlığına göre %10 THF……. 63
Şekil 2.30: İki farklı yağ dönüşmesinde katalizörlerin çözünme oranları: %50 (gri çubuk) ve yaklaşık %100 (siyah çubuk)……... 69
Şekil 3.1: Birlikte çöktürme yöntemini ile katalizör hazırlama düzeneği……... 80
Şekil 3.2: Kuruluğa kadar emdirme yöntemini ile katalizör hazırlama düzeneği 1- Ultrasonik banyo, 2- stand, 3- vakum pompası, 4-Alkali metal bileşiği sulu çözeltisi, 5- peristaltik pompa, 6- Nuche erlini…….. 80
Şekil 3.3: Transesterifikasyon tepkime sistemi 1- Isıtıcılı manyetik karıştırıcı, 2- Geri soğutucu, 3- Sıcaklık göstergesi, 4-Üç boyunlu balon, 5-Isıl çift…… 81
Şekil 4.1: Mg-Al hidrotalsit katalizörünün XRD grafiği…… 88
Şekil 4.2: Kanola yağının Mg-Al hidrotalsit katı katalizörü ile transesterifikasyonunda metanol/yağ mol oranının etkisi. (tepkime koşuları: 60 $^{0}$C, %3 katalizör, 150–177 μm)……... 90

Şekil 4.3: Kanola yağının Mg-Al hidrotalsit katı katalizörü ile transesterifikasyonuna sıcaklığın etkisi. (Tepkime koşuları: metanol/yağ mol oranı 6/1, %3 katalizör, 150–177 μm)……. 91
Şekil 4.4: Kanola yağının Mg-Al hidrotalsit katı katalizörü ile transesterifikasyonuna katalizörün partikül boyutunun etkisi. (tepkime koşuları: metanol/yağ mol oranı 6/1, 60 $^{o}$C, %3 katalizör)……. 91
Şekil 4.5: Kanola yağının Mg-Al hidrotalsit katı katalizörü ile transesterifikasyonuna alkol cinsinin etkisi. (Tepkime koşuları: alkol/yağ mol oranı 6/1, 60 $^{o}$C, %3 katalizör, 125–150 μm)…….. 92
Şekil 4.6: Kanola yağının Mg-Al hidrotalsit katı katalizörü ile transesterifikasyonuna ortak çözücünün etkisi. (Tepkime koşuları: metanol/yağ mol oranı 6/1, 60 $^{o}$C, %3 katalizör, 125–150 μm)……. 93
Şekil 4.7: Baziklik ile YAME içeriği regresyon grafiği……..……... 96
Şekil 4.8: Baziklik ile TG dönüşmesi regresyon grafiği……..... 96
Şekil 4.9: KOH/MgO katalizörlerinin XRD grafikleri……... 97
Şekil 4.10: %10 KOH/MgO katalizörünün SEM görüntüsü……..……. 98
Şekil 4.11: %20 KOH/MgO katalizörünün SEM görüntüsü……..……. 98
Şekil 4.12: %30 KOH/MgO katalizörünün SEM görüntüsü……..……. 99
Şekil 4.13: γ-$Al_2O_3$ destekli katalizörlerin XRD grafikleri……..... 100
Şekil 4.14: Metanol/yağ mol oranının yağ dönüşmesi ve YAME içeriğine etkisi. Tepkime koşulları: tepkime sıcaklığı 60 $^{o}$C, katalizör miktarı %3, Tepkime zamanı 9 saat……...……... 103
Şekil 4.15: Sıcaklığın yağ dönüşmesi ve YAME içeriğine etkisi. Tepkime koşulları: metanol/yağ mol oranı 6:1, tepkime zamanı 9 saat, katalizör miktarı %3……. 104
Şekil 4.16: Tepkime zamanının yağ dönüşmesi ve YAME içeriğine etkisi. Tepkime koşulları: metanol/yağ mol oranı 6:1, tepkime sıcaklığı 67,5 $^{o}$C, katalizör miktarı %3……...……. 105
Şekil 4.17: Katalizör miktarının YAME içeriğine etkisi. Tepkime koşulları: metanol/yağ mol oranı 6:1, tepkime sıcaklığı 67,5 $^{o}$C, tepkime zamanı 9 saat……. 106
Şekil 4.18: 9/1 mol oranında $X_A$'ya karşı zaman (t) grafiği……...…… 113
Şekil 4.19: 12/1 mol oranında $X_A$'ya karşı zaman (t) grafiği……...…….. 114
Şekil 4.20: 15/1 mol oranında $X_A$'ya karşı zaman (t) grafiği……...…….. 114
Şekil 4.21: Deneysel tepkime hız değerlerinin model denklem (1) ile uyumu……... 116

## TABLOLAR DİZİNİ


Tablo 2.1: Biyodizel standartları……. 5
Tablo 2.2: Bazı yağ çeşitlerinin yağ asidi bileşimleri……. 8
Tablo 2.3: Yağ asitlerinin kimyasal yapısı……..... 9
Tablo 2.4: Bitkisel yağların fiziksel ve kimyasal özellikleri……... 10
Tablo 2.5: 2000–2007 yılları arasında Türkiye'de kanola üretimi verileri……. 14
Tablo 2.6: Biyodizel üretiminde kullanılan katalizörlerin karşılaştırılması…… 15
Tablo 2.7: Enzimatik transesterifikasyonda kullanılan lipaz ve alkol çeşitleri……... 20
Tablo 2.8: Çeşitli alkollerin kritik sıcaklık ve basınç değerleri…….. 21
Tablo 2.9: Alumina destekli farklı potasyum bileşiklerinin katalitik aktiviteleri….. 24
Tablo 2.10: Alümina destekli alkali metal tuzlarının triolein ile metanolün transesterifikasyonunda katalitik aktiviteleri..…..……... 26
Tablo 2.11: KOH ve alümina destekli alkali metal tuzlarının triolein ile metanolün transesterifikasyonunda katalitik aktiviteleri..…….. 27
Tablo 2.12: Ayçiçeği yağı ve metanol ile farklı katalizör eşliğinde elde edilen dönüşme oranları…….……..……... 33
Tablo 2.13: Triasetin ile metanolün transesterifikasyonunda kullanılan katalizörler…….. 35
Tablo 2.14: NK 1 katalizörlüğünde soya yağı ile metanolün oda sıcaklığında transesterifikasyonunda farklı alkol/yağ mol oranının dönüşmeye etkisi…….…… 42
Tablo 2.15: Trisodyum fosfat katalizörlüğünde kanola yağının metanol ile transesterifikasyonunda katalizör miktarının ve tepkime zamanının metil ester verimine etkisi……...…. 58
Tablo 2.16: $NaOH/SiO_2$ katalizöründen uzaklaşan sodyum miktarı……..…... 68
Tablo 2.17: Homojen katalizör ile gerçekleştirilen bazı kinetik çalışmalar…… 71
Tablo 2.18: Transesterifikasyon tepkimesinin katalizörlere göre mertebesi ve hız sabitleri…… 75
Tablo 2.19: Transesterifikasyon süreci için metanol adsorpsiyonunun hız belirleyici adım olduğu Eley-Rideal tepkime mekanizması……... 77
Tablo 3.1: Kullanılan kimyasallar ve uygulama alanları…… 78
Tablo 3.2: Kuruluğa kadar emdirme ile hazırlanan katalizörler……. 84
Tablo 3.3: Kanola yağının Mg-Al hidrotalsit katalizörü ile transesterifikasyonunda deney parametreleri…… 85

Tablo 3.4: Kanola yağının $Al_2O_3$,MgO ve Mg-Al hidrotalsit destekli alkali heterojen katalizörler ile transesterifikasyonunda deney parametreleri…. 85
Tablo 4.1. Kanola yağının Mg-Al hidrotalsit katalizörü ile transesterifikasyonunda deney parametreleri ve % TG dönüşümleri…..... 89
Tablo 4.2: Mg-Al hidrotalsit katalizörleri ile yapılan transesterifikasyon tepkimelerinin karşılaştırılması……..... 93

Tablo 4.3: Katalizörlerin TG dönüşmesi, YAME içerikleri, bazik kuvveti ve baziklik değerleri……..... 95
Tablo 4.4: γ-$Al_2O_3$ Destekli katalizörlerin BET yüzey alanları…….. 100
Tablo 4.5: Katalizörler ile elde edilen YAME içeriği ve TG dönüşmesi değerleri……. 101
Tablo 4.6: %20 KOH/MgO katalizörünün yeniden kullanımında, yıkama yapılmadan 393K'de farklı kurutma sürelerinde elde edilen YAME içeriği (% Ağ.) değerleri…… 108
Tablo 4.7: %20 KOH/MgO katalizörünün yeniden kullanımında farklı yıkama ortamlarında elde edilen YAME içeriği (% Ağ.) değerleri…… 108
Tablo 4.8: %20 KOH/MgO katalizörünün yeniden kullanımında, %10 KOH/metanol ile yıkanmasının ardından 773 K'de farklı kalsinasyon sürelerinde elde edilen YAME içeriği (% Ağ.) değerleri…….. 108
Tablo 4.9: Karıştırma hızının YAME içeriğine etkisi……..……..... 110
Tablo 4.10: Zamana karşı YAME içeriği verileri……... 113
Tablo 4.11: Kinetik hesaplamalarda kullanılan veriler……..……. 115
Tablo 4.12: Doğrusal en küçük kareler yöntemi hesaplama verileri…..……...……. 115
Tablo 4.13. Önerilen Hougen-Watson mekanizmaları……... 118

# KANOLA YAĞINDAN BİYODİZEL ÜRETİMİ İÇİN KATI KATALİZÖR GELİŞTİRİLMESİ

**Oğuzhan İLGEN**

**Anahtar Kelimeler:** Biyodizel, Kanola yağı, Mg-Al hidrotalsit, KOH/$Al_2O_3$, KOH/MgO

**Özet:** Bu çalışmada kanola yağından biyodizel üretimi için heterojen katalizör geliştirilerek tepkime koşullarının incelenmesi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda kanola yağı ve metanolün transesterifikasyonunda kullanılmak üzere Mg-Al hidrotalsit katalizörü ile $Al_2O_3$, MgO ve Mg-Al hidrotalsit destekli alkali heterojen katalizörler hazırlanmıştır. Çalışılan katalizörler arasında en iyi sonucu veren %20 KOH/MgO katalizörünün transesterifikasyon tepkimesinde yeniden kullanılabilirliği ve bu katalizör ile tepkimenin kimyasal kinetiği incelenmiştir.

%20 KOH/MgO heterojen katalizörü ile 6:1 metanol/yağ oranında, metanolün geri akış sıcaklığında, yağ ağırlığına göre %3 katalizör miktarında, en yüksek yağ dönüşmesi %99,36 olarak 7 saatlik tepkime zamanı sonunda, en yüksek YAME içeriği ise %95,05 olarak 9 saatlik tepkime zamanı sonunda elde edilmiştir. Katalizörün yeniden kullanımında kurutma işleminin YAME içeriğine olumlu etkisi gözlenmemiş olup, ağırlıkça % 10 KOH içeren metanol çözeltisi ile yıkanmasının ardından yeniden kullanımda en yüksek YAME içeriği %80,86 olarak elde edilmiştir.

**DEVELOPMENT OF HETEROGENEOUS CATALYSTS USED FOR BIODIESEL PRODUCTION FROM CANOLA OIL**

**Oğuzhan İLGEN**

**Keywords:** Biodiesel, Canola oil, Mg–Al hydrotalcite, KOH/$Al_2O_3$, KOH/MgO

**Abstract:** In this study, it is aimed to develop heterogeneous catalysts and investigate reaction conditions for biodiesel production from canola oil. With this purpose, Mg-Al hidrotalcite catalyst and alkaline compounds supported $Al_2O_3$, MgO and Mg-Al hidrotalcite catalysts were prepared. Reusability of catalyst in the transesterification and chemical kinetics of the reaction were investigated with 20% KOH/MgO which gave the best result among the studied catalysts.

When the reaction was carried out at reflux of methanol, with a molar ratio of methanol/canola oil of 6:1, and a catalyst amount based on the weight of the vegetable oil 3%, the highest conversion of canola oil of 99,36% was obtained after 7 h of reaction time and the highest FAME yield of 95,05% was obtained after 9 h of reaction time with 20 % KOH/MgO catalyst. In the reuse of the catalyst, although drying the catalyst showed no affirmative effect to FAME yield, the highest FAME yield of 80,86 % was obtained after the catalyst washed with 10% wt. methanol solution.

# 1.GİRİŞ

Biyodizel, bitkisel ve hayvansal yağların kısa zincirli alkoller ile tepkimeye girmesi sonucunda oluşan yağ asidi metil esteri (YAME) olarak tanımlanır. Transesterifikasyon veya alkoliz olarak da adlandırılan tepkimede YAME ile birlikte gliserin de oluşur. Biyodizel ayrıca, Avrupa Parlamentosunun 2003/30/EC yönergesinde "dizel özelliklerinde biyoyakıt olarak kullanılan bitkisel veya hayvansal yağlardan üretilen metil-ester" olarak tanımlanır. (Ma ve Hanna 1999; MacLeod ve diğ., 2008). Petrol kökenli dizel yakıtın yerini biyodizelin alması küresel ısınmaya neden olan gaz salınımlarını %45'e kadar azaltır. Ayrıca, karbon monoksit, partikül ve hidrokarbonların salınımının önemli ölçüde azalması kentsel alanlardaki hava kalitesini arttıracaktır. Petrol ithaline bağımlılığı azaltan biyodizel aynı zamanda zehirsiz ve biyobozunurdur. Petrol kökenli dizel yakıtlar ile benzer karakteristik özelliklerinden dolayı bitkisel ve hayvansal yağlardan biyodizel üretimi alternatif olarak kullanılabilir. Petrol kökenli dizel yakıtına yakın viskozite değerine sahiptirler, volumetrik ısıl değeri biraz düşük olmasına rağmen yüksek alevlenme noktası ve setan sayısına sahiptirler (Jitputti ve diğ., 2006).

Biyodizel üretimi için mevcut süreçlerin çok büyük bir kısmı homojen katalizörler ile gerçekleştirilen süreçlerdir. Heterojen katalizörler ile biyodizel üretimi için son yıllarda tüm dünyada çalışmalar devam etmektedir. Homojen katalizörler ile gerçekleştirilen tepkimeye ait dezavantajlardan en önemlisi kullanılan katalizörün üründen ayrılması sırasında ortaya çıkar. Homojen katalizörlerin kullanıldığı süreçlerde, katalizör ile tepkimeye sokulan maddeler sıvı fazda olduklarından dolayı tepkime sonunda ürünlerden ayrılmaları için nötralizasyon ve yıkama gibi bir takım işlemlerden geçmeleri gerekmektedir. Bu işlemler sonunda ortama önemli miktarda atık su çıkmaktadır. Heterojen katalizörlerin kullanıldığı süreçlerde katalizör ile tepkimeye giren ve çıkan maddeler farklı fazlarda olduklarından dolayı ayrılmaları için yalnızca süzme işlemi yeterli olduğundan üretim sürecinde çevreyi kirletmemektedir.

Kanola, bitkisel yağ kaynağı olarak bugün dünyada soyadan sonra en fazla üretilen değerli bir yağ bitkisidir. Ülkemizde özellikle son yıllarda kanolaya büyük bir ilgi ve talep başlamış, kanola tarımını geliştirmek amacıyla 2002 yılından itibaren Tarım ve Köyişleri Bakanlığı tarafından kanola üreticilerine prim ödenmesi kararlaştırılmıştır (Tarım Bakanlığı, 2007). Biyodizel üretiminde yerli hammadde kullanımının üreticiye ve buna bağlı olarak ülke ekonomisine sağlayacağı katkılar da göz önünde bulundurularak, bu çalışma kapsamında heterojen katalizör ile biyodizel üretimi kanola yağı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmanın amacı, çevreci yakıt olan biyodizelin homojen katalizörler ile üretildiğinde ortaya çıkan dezavantajların ortadan kaldırılması ile biyodizelin yalnız kullanımın değil üretiminin de çevre dostu olmasına yönelik, heterojen katalizörler ile biyodizel üretim sürecinin araştırılmasıdır. Bu doğrultuda kanola yağı ve metanolün transesterifikasyonunda Mg-Al hidrotalsit katalizörü ile $Al_2O_3$, MgO ve Mg-Al hidrotalsit destekli alkali heterojen katalizörler hazırlanmıştır. Çalışılan katalizörler arasında en iyi sonucu veren %20 KOH/MgO katalizörünün transesterifikasyon tepkimesinde yeniden kullanılabilirliği incelenmiş ve bu katalizör ile tepkimenin kimyasal kinetiği incelenmiştir

Bölüm 2'de literatür araştırması kapsamında biyodizelin hammadde kaynakları, üretimi ve üretiminde kullanılan katalizörler ve heterojen katalizörler ile biyodizel üretiminde tepkime parametrelerinin etkisini içeren literatür çalışması bulunmaktadır. Bölüm 3'de yapılan deneysel çalışmalar anlatılmaktadır. Bölüm 4'de ise deneysel ve kinetik çalışmanın sonuçları ile bu sonuçların literatür ile karşılaştırılarak irdelenmesi yer almaktadır. Bölüm 5'de bu çalışmada elde edilen sonuçlar ve heterojen katalizör ile biyodizel üretimini amaçlayan gelecekteki çalışmalara önerilerde bulunulmuştur.

## 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Petrol kökenli bir ürün olan dizel yakıtının çevresel etkilerinden dolayı ve bu duruma ek olarak petrolün elde edilebilirliğindeki sorunlar ile birlikte petrolün son zamanlarda fiyatındaki yüksek artış, alternatif enerji kaynaklarının önemini açık bir şekilde ortaya koymuştur. Benzer özellikleri nedeniyle biyodizel petrol kökenli dizele alternatif olabilecek bir yakıttır. Genel bir tanım ile biyodizel, bitkisel ve hayvansal yağların kısa zincirli alkoller ile tepkimeye girmesi ile oluşan alkil ester karışımıdır (Zhang ve diğ., 2003). Hayvansal yağların kullanımı bitkisel yağlar kadar yaygın değildir. Bu nedenle günümüzde biyodizel üretiminin çok önemli bir kısmı, kanola ve soya yağının en yaygın olarak kullanıldığı bitkisel yağların metanol ile tepkimeye girmesi ile elde edilmektedir (Ma ve Hanna, 1999; Demirbaş, 2008). Biyolojik olarak bozunabilir olmasının yanı sıra zehirsizdir. Daha az kirletici gaz çıkışına neden olması sebebiyle dizelden daha iyi emisyon profiline sahiptir. Daha iyi yanma karakterine sahip olması nedeniyle de, yanmamış veya kısmen yanmış hidrokarbon ile aromatikler ve karbon monoksit emisyonunda önemli derecede azalmaya neden olur (Lang ve diğ., 2001).

1895 yılında Dr. Rudolf Diesel mineral yağ ve bitkisel yağ gibi farklı yakıtlarla çalışabilecek dizel motorunu icat etmiştir. Dr. Diesel'in ilk deneyleri ciddi hatalarla sonuçlanmış olmasına rağmen % 100 yerfıstığı yağıyla çalıştırdığı motor 1900 yılında Paris'teki Dünya Fuarında sergilenmiştir (Demirbaş, 2005). Bitkisel yağların dizel motorlarında kullanımı, yüksek viskoziteye sahip olması nedeniyle önemli sorunlara neden olmaktadır. Oysa bitkisel yağlardan elde edilen biyodizel, daha düşük viskoziteye sahiptir ve bu nedenle dizel motorlarda petrol kökenli dizele benzer performansla kullanılabilir.

Avrupa'da biyodizelin ticari kullanımı 1980'li yılların sonlarından itibaren başlamıştır. Petrol kökenli dizel ile kıyaslandığında fiyatının yüksek olması

nedeniyle rekabet gücü zayıftır. Bunun nedeni biyodizelin toplam maliyetinin %75-90'ının yemeklik yağ olarak kullanılan bitkisel yağ olmasıdır. Amerika ve Kanada'da biyodizel maliyeti petrol kökenli dizelden 2-3 kat daha fazladır. Avrupa'da ise petrol kökenli dizelin vergilerinin Amerika'dan daha yüksek olması nedeniyle fiyatı daha yüksektir. Ancak Avrupa'da biyodizel kullanımı, Kuzey Amerika'dan daha yaygındır. Ayrıca Avrupa birliğinin 2003/96/CE sayılı yönergesinde biyodizelin petrol kökenli dizel ile rekabetinin sağlanması amacı ile biyodizele vergi indiriminin uygulanması gerektiği belirtilmiştir. Biyodizel üretiminde bitkisel yağ maliyetini düşürmek amacıyla yüksek verimli yemeklik olmayan yağlı tohumların üretimi teşvik edilirken atık yağlardan biyodizel üretimine yönelik araştırmalar da yaygınlaşmaktadır (Dossin, 2006).

Küresel biyodizel endüstrisinin hızlı gelişmesi sonucunda ekonomik büyümesini canlandırmak, çevresel koşullarını iyileştirmek ve petrol ithaline bağımlılığını azaltmak isteyen ülkelerce, biyodizel endüstrisi yakından izlenmektedir. 2007 yılı ekim ayının başlarında küresel bilgi servisi şirketi Fuji Keizai USA tarafından yayınlanan rapora göre, yıllık ortalama % 42 artış gösteren küresel biyodizel pazarının 2016'ya kadar 37 milyar galona ulaşılacağı tahmin edilmektedir. Gelecek on yılda Avrupa ve onu takip eden Amerika Birleşik Devletleri'nin egemen olmaya devam edeceği raporda öngörülmektedir (Sims, 2007).

Biyodizel üretimindeki artış biyodizel kalitesinin standardının da tanımlanmasını önemli hale getirmiştir. Tanımlanmış bazı biyodizel standartları Tablo 2.1'de görülmektedir. Yoğunluk, viskozite, setan sayısı, iyot değeri, asit değeri, bulutlanma noktası, akma noktası, yanma ısısı ve uçuculuk gibi bazı yakıt ve fiziksel özellikler, biyodizelin karakteristiğinin belirlenmesinde kullanılır.

### 2.1. Biyodizel Üretimi

Biyodizel üretimi yaygın olarak bitkisel yağların metanol ile tepkimeye girmesi ile elde edilmektedir. Transesterifikasyon veya alkoliz olarak da adlandırılan tepkimede yağ asidi metil esteri (YAME) ile birlikte gliserin de oluşur.

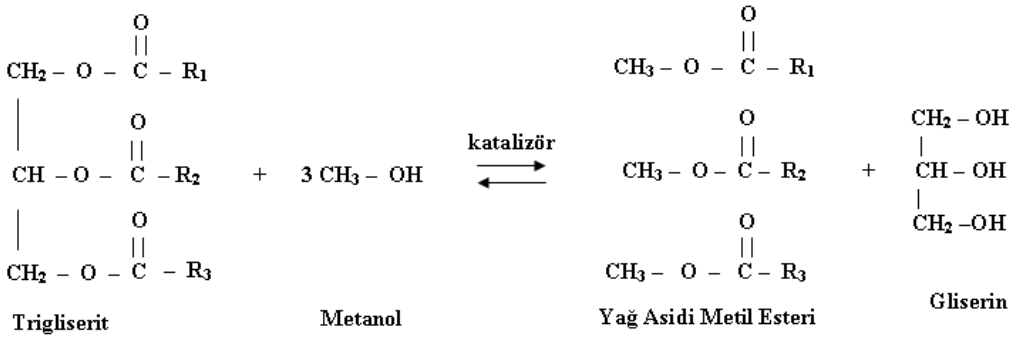
Ticari olarak üretilen biyodizelin tamamına yakınında metanol kullanıldığı bilinmekdir. Bununla birlikte, etanol ve izopropil alkol gibi kısa zincirli alkollerin metanole alternatif olabileceğinden dolayı hammadde olarak değerlendirilmeleri mümkündür.

Tablo 2.1: Biyodizel standartları (Knothe, 2006; http://www.biodiesel-intl.com)

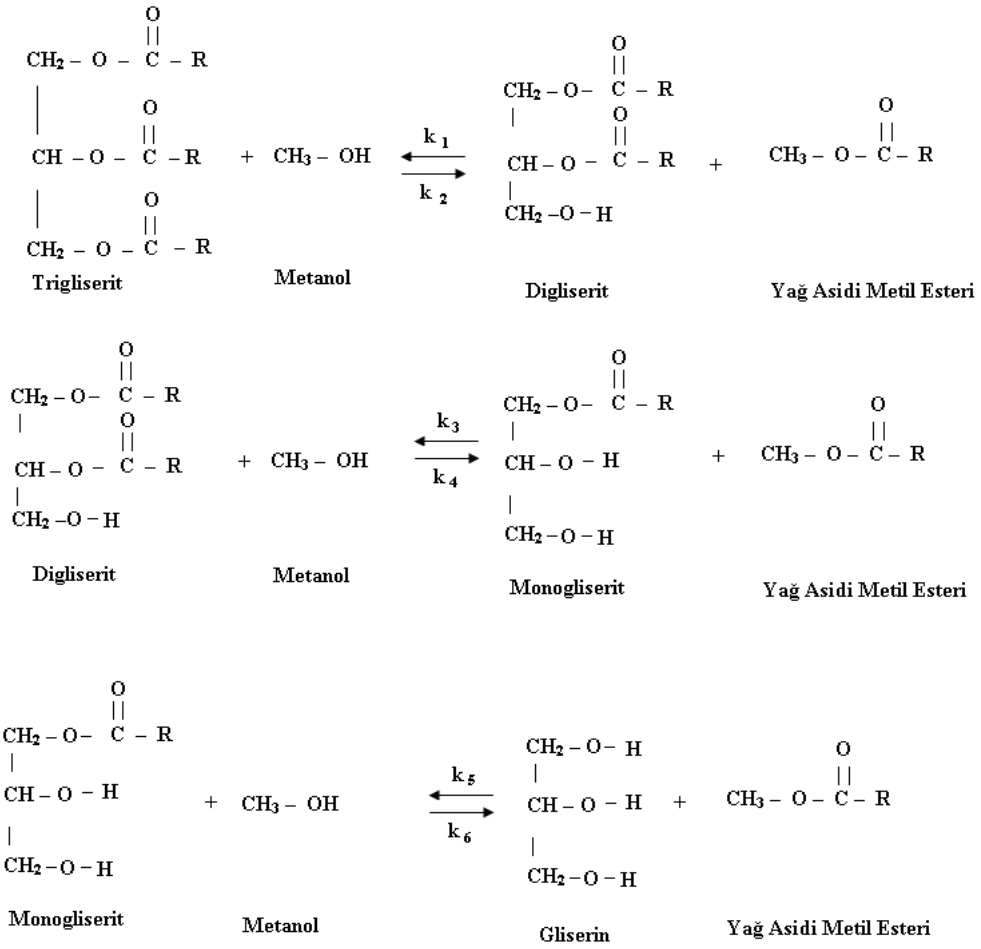
| Özellik | Birim | Avusturya Standardı (C1190) | Alman Standardı (DIN 51506) | A.B.D. Standardı (ASTM D6751-07a ) | Avrupa Standardı (EN 14214) |
|---|---|---|---|---|---|
| Ester içeriği | % (m/m) | - | - | - | 96,5 |
| Yoğunluk, 15 °C | g/cm3 | 0,86–0,90 | 0,875–0,90 | - | 0,86–0,90 |
| Kinematik viskozite, 40°C | mm2/s | 6,5–9,0 (20°C) | 3,5–5,0 | 1,9–6,0 | 3,5–5,0 |
| Parlama Noktası | °C | en az 55 | en az 110 | en az 93 | en az 120 |
| Toplam Sülfür | mg/kg | en çok 200 | en çok 100 | en çok 500 | en çok 10 |
| Karbon kalıntısı | % kütle | en çok 0,1 | en çok 0,05 | en çok 0,05 | en çok 0,30* |
| Setan sayısı | - | en az 48 | en az 49 | en az 47 | en az 51 |
| Sülfat kül içeriği | % kütle | en çok 0,02 | en çok 0,03 | en çok 0,02 | en çok 0,02 |
| Su içeriği | mg/kg | 0 | en çok 300 | - | en çok 500 |
| Toplam kirlilik | mg/kg | - | en çok 20 | - | en çok 24 |
| Bakır şerit korozyonu 3 saat – 50 °C | korozyon derecesi | - | 1 | en çok 3 | 1 |
| Oksidasyon kararlılığı 110 °C | saat | - | - | 3 | en az 6 |
| Asit değeri | mg KOH/g | en çok 1 | en çok 0,5 | en çok 0,8 | en çok 0,5 |
| İyot değeri | g iyot/100 g | - | en çok 115 | - | en çok 120 |
| Linolenik asit metil esteri | % kütle | - | - | - | en çok 12 |
| ≥4 çift bağ YAME içeriği | % kütle | - | - | - | en çok 1 |
| Metanol içeriği | % kütle | en çok 0,3 | en çok 0,3 | en çok 0,2 | en çok 0,2 |
| Monogliserid içeriği | % kütle | - | en çok 0,8 | - | en çok 0,8 |
| Digliserid içeriği | % kütle | - | en çok 0,4 | - | en çok 0,2 |
| Trigliserid içeriği | % kütle | - | en çok 0,4 | - | en çok 0,2 |
| Serbest gliserol | % kütle | en çok 0,03 | en çok 0,02 | en çok 0,02 | en çok 0,02 |
| Toplam gliserol | % kütle | en çok 0,25 | en çok 0,25 | en çok 0,24 | en çok 0,25 |
| Grup I Metalleri (Na+K) | mg/kg | - | en çok 5 | 5 | en çok 5 |
| Grup II Metalleri (Ca+Mg) | mg/kg | - | - | 5 | en çok 5 |
| Fosfor içeriği | mg/kg | - | en çok 10 | en çok 10 | en çok 10 |
| * %10 distilasyon kalıntısında | | | | | |

Transesterifikasyon, gliserin ve ester oluşturmak üzere bitkisel veya hayvansal yağın bir alkol ile tepkimeye sokulma işlemidir. Transesterifikasyon tepkimesi her biri tersinir 3 basamaktan oluşur. İlk basamakta trigliserit ile alkolden digliserit ve alkil esteri, ardından digliserit ile alkolden monogliserit ve alkil esteri, son basamakta monogliserit ile alkolden gliserin ve alkil esteri oluşumu gerçekleşir (Vicente ve diğ. 2005). Metanol kullanıldığında metanoliz adını alan tepkimenin genel gösterimi Şekil 2.1'de, tepkime basamaklarını içeren gösterimi ise Şekil 2.2'de görülmektedir.

Katalizör kullanılmadığı durumda alkolün yağ içerisinde kısmen çözünmesinden dolayı tepkime oldukça yavaştır. Katalizör kullanımı çözünürlüğü arttırarak tepkimenin gerçekleştirebildiği oranda ilerlemesini sağlar (Demirbaş, 2008). Süperkritik koşullarda ise alkolün yağ içerisinde çözünerek tek faz oluşturması nedeniyle tepkime katalizör gerektirmeden ilerler (Fukuda ve diğ., 2001). Transesterifikasyon tepkimesi biyodizel üretiminde çok bileşenli olan yağ bileşiminin kullanılan yağ çeşidine göre farklılık göstermesi ve yağ molekülünün uzun zincirli ve yüksek molekül ağırlığına sahip olması nedeniyle karmaşıktır. Ancak, toplam tepkimede kırılan ve oluşan kimyasal bağların oldukça benzer olması nedeni ile bu denge tepkimesinde Gibbs serbest enerjisinin sıfıra yakın olduğu, bu nedenle toplam tepkimenin denge sabitinin 1'e yakın olması nedeni ile tepkimenin sıcaklıktan bağımsız olduğu yani her sıcaklıkta gerçekleşebileceği ifade edilmektedir (Dossin, 2006). Transesterifikasyon tepkimesinin stokiyometrik olarak tamamlanabilmesi için alkol/yağ(trigliserit) mol oranı 3:1 olmalıdır. Bir denge tepkimesi olan transesterifikasyonda yüksek ürün dönüşmesi elde edebilmek için, alkol/yağ mol oranının tepkimede ürünlerin oluşumunu arttırıcı şekilde etki edeceğinden dolayı stokiyometrik orandan yüksek olması gerekmektedir (Dossin, 2006). Transesterifikasyon tepkimesinde kullanılan katalizörler alkali(bazik), asidik ve enzim katalizörlerdir. Katalizör kullanılmadan geçekleştirilen süperkritik metodu ile transesterifikasyon tepkimesinin veriminin yüksek olmasına rağmen yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleştirilmesi sürecin dezavantajıdır. Biyodizel üretimi için mevcut süreçlerin çok büyük bir kısmı homojen katalizörler ile gerçekleştirilen süreçlerdir. Heterojen katalizörler ile biyodizel üretimi için çalışmalar son yıllarda iyice hız kazanmış olup halen tüm dünyada devam etmektedir (Serio ve diğ., 2008).




Şekil 2.1: Transesterifikasyon tepkimesi (Vicente ve diğ. 2005)




Şekil 2.2: Transesterifikasyon tepkimesinin basamakları (Vicente ve diğ. 2005)

## 2.2. Biyodizel Hammaddeleri

Transesterifikasyon tepkimesi ile biyodizel üretiminde kullanılan soya, kanola, ayçiçek, palmiye, mısır ve pamuk yağı sıklıkla kullanılan yağ çeşitleri olmasına rağmen diğer yağ çeşitlerinin de kullanılmasında teknik bir kısıtlama yoktur. Kullanılan alkol tipi değerlendirildiğinde, biyodizel üretim sürecinde metanol, etanol, bütanol, propanol gibi kısa zincirli alkollerin kullanılabilmesi mümkün olmakla birlikte, büyük oranda kullanılan alkol tipi metanoldür (Demirbaş, 2005).

Bitkisel yağların temel kimyasal bileşeni trigliserittir. Gliserin ile ester bağlarıyla birleşmiş üç yağ asidinden meydana gelir. Bitkisel yağlar % 90 – 98 oranında trigliserit az miktarda mono ve digliserit içerir. Bazı bitkisel yağ çeşitlerinin yağ asidi bileşimi ile bileşimindeki karbon ve yaptıkları çift bağ sayıları Tablo 2.2'de, yağ asitlerinin kimyasal yapısı ise Tablo 2.3'de gösterilmiştir. Örneğin 18:1 gösterimi, yağ asidinin yapısında 18 karbon bulunduğunu ve bir tane çift bağ içerdiğini ifade etmektedir.

Tablo 2.2: Bazı yağ çeşitlerinin yağ asidi bileşimleri (Ma ve Hanna, 1999)

| Yağ | Yağ Asidi Bileşimi (%Ağ.) | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 16:0 | 18:0 | 20:0 | 22:0 | 24:0 | 18:1 | 22:1 | 18:2 | 18:3 |
| Mısır | 11,67 | 1,85 | 0,24 | 0,00 | 0,00 | 25,16 | 0,00 | 60,60 | 0,48 |
| Pamuk | 28,33 | 0,89 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 13,27 | 0,00 | 57,51 | 0,00 |
| Yer Fıstığı | 11,38 | 2,39 | 1,32 | 2,52 | 1,23 | 48,28 | 0,00 | 31,95 | 0,93 |
| Kanola | 3,49 | 0,85 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 64,40 | 0,00 | 22,30 | 8,23 |
| Soya | 11,75 | 3,15 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 23,26 | 0,00 | 55,53 | 6,31 |
| Ayçiçeği | 6,08 | 3,26 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 16,93 | 0,00 | 73,73 | 0,00 |

Her yağın farklı kompozisyona sahip olması nedeniyle elde edilen biyodizelin karakteristiği de farklı olmaktadır. Örnek olarak soya yağı 2 adet doymamış yağ asidi içeren C18 zincirine sahip olan, yaklaşık %56 oranında linoleik asit içermektedir. Kanola yağı ise genel olarak oleik asit içerir ve 1 adet doymamış yağ asidi içeren 18 karbon zinciri vardır. Doygun olmayan yağ asidi zinciri kararsız yapının temel

nedenidir. Doymamış karakterdeki yapılar ısıl ve oksidatif polimerleşmeye neden olur. Bunun sonucunda ürünün çözünürlüğündeki azalmadan dolayı motor sisteminde sorunlar yaşanır.

Tablo 2.3: Yağ asitlerinin kimyasal yapısı (Srivastava ve Prasad, 2000)

| Yağ Asidi | Sistematik İsim | Yapısı* | Formülü |
|---|---|---|---|
| Laurik | Dodekanoik | 12:0 | $C_{12}H_{24}O_2$ |
| Miristik | Tetradekanoik | 14:0 | $C_{14}H_{28}O_2$ |
| Palmitik | Hegzadekanoik | 16:0 | $C_{16}H_{32}O_2$ |
| Stearik | Oktadekanoik | 18:0 | $C_{18}H_{36}O_2$ |
| Araşidik | Eikosanoik | 20:0 | $C_{20}H_{40}O_2$ |
| Behenik | Dokosanoik | 22:0 | $C_{22}H_{44}O_2$ |
| Linoserik | Tetrakosanoik | 24:0 | $C_{24}H_{48}O_2$ |
| Oleik | cis-9-Oktadekenoik | 18:1 | $C18H_{34}O_2$ |
| Linoleik | cis-9,cis-12-Oktadekadienoik | 18:2 | $C_{18}H_{32}O_2$ |
| Linolenik | cis-9,cis-12,cis-15-Oktadekatrienoik | 18:3 | $C_{18}H_{30}O_2$ |
| Erusik | cis-13-Dokosenoik | 22:1 | $C_{22}H_{42}O_2$ |
| **** xx:y*** : ***xx*** yağ asidindeki karbon sayısını, ***y*** çift bağ sayısını ifade ediyor | | | |

Aspir ve ayçiçeği yüksek derecede doymamış yağ asidi değerine sahip olmasından dolayı yüksek iyot değerine sahiptirler. Bu durum motorda polimerizasyona ve karbon kalıntısına neden olur. Soya yağı ise düşük iyot sayısına sahip olmasına rağmen sabun oluşuna neden olan yüksek asit değerine sahiptir. Çeşitli yağların esterlerinin özelliklerini içeren çalışmalar, biyodizel üretimi için en uygun yağ çeşidinin belirlenmesinde yardımcı olacaktır. Rafine edilmemiş (doğal) bitkisel yağlar serbest yağ asidi ve fosfolipitler gibi çeşitli safsızlıkları içerirler. Rafine edilmiş yağların düşük serbest yağ asidi ve oldukça az miktarda su içermelerine rağmen, alkali katalizörler ile gerçekleştirilen transesterifikasyonda sabun oluşumu da gerçekleşir (Ma ve Hanna, 1999). Sabun oluşumu ester verimini azaltır, bazik katalizörün nötralize olmasına sebep olur, ester ve gliserinin ayrılmasını ve yıkamayı zorlaştırır. Bu nedenle alkali katalizörlü transesterifikasyon için serbest yağ asidi içeriği olabildiğince az olmalıdır. Trigliseritlerin içeriğindeki serbest yağ asitlerinin sabunlaştırılmasının ardından alkali katalizör ile transesterifikasyon tepkimesi

gerçekleştirilir (Jordan ve Gutsche, 2001). Nötralize edilen serbest yağ asitleri ve fosfolipitler santrifüj ile ayrılırlar. Daha sonra sabunların tamamen uzaklaştırılması için yağ yıkanır. Ek olarak, biyodizel üretiminde kullanılan yüksek serbest yağ asidine sahip yağların kullanıldığı süreçler iki esterleşme aşamasından oluşur (Meher ve diğ., 2006a). Asit katalizör ile gerçekleştirilen ön iyileştirme sürecinin ardından, ikinci aşamada alkali katalizör eşliğinde transesterifikasyon süreci tamamlanır. Tablo 2.4'de bazı bitkisel yağların özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.4: Bitkisel yağların fiziksel ve kimyasal özellikleri (Demirbaş, 2003)

| Bitkisel Yağ | KV | KK | SS | ÜID | KM | SM | İS | AS |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $mm^2\ s^{-1}$ | wt.% | - | $MJ\ kg^{-1}$ | wt.% | wt.% | $cg_I\ g_{yağ}^{-1}$ | $mg_{KOH}\ g_{yağ}^{-1}$ |
| Pamuk | 33,7 | 0,25 | 33,7 | 39,4 | 0,02 | 0,01 | 113,2 | 207,71 |
| Haşhaş | 42,4 | 0,25 | 36,7 | 39,6 | 0,02 | 0,01 | 116,83 | 196,82 |
| Kanola | 37,3 | 0,31 | 37,5 | 39,7 | 0,006 | 0,01 | 108,05 | 197,07 |
| Aspir | 31,6 | 0,26 | 42 | 39,5 | 0,007 | 0,01 | 139,83 | 190,23 |
| Ayçiçeği | 34,4 | 0,28 | 36,7 | 39,6 | 0,01 | 0,01 | 132,32 | 191,7 |
| Susam | 36 | 0,25 | 40,4 | 39,4 | 0,002 | 0,01 | 91,76 | 210,34 |
| Soya | 33,1 | 0,24 | 38,1 | 39,6 | 0,006 | 0,01 | 69,82 | 220,78 |
| Yer Fıstığı | 40 | 0,22 | 34,6 | 39,5 | 0,02 | 0,01 | 119,55 | 199,8 |
| Fındık | 24 | 0,21 | 52,9 | 39,8 | 0,01 | 0,02 | 98,62 | 197,63 |
| Zeytinyağı | 29,4 | 0,23 | 49,3 | 39,7 | 0,008 | 0,02 | 100,16 | 196,83 |

KV: kinematik viskozite(313K); KK: Karbon Kalıntısı; SS: Setan Sayısı; ÜID: Üst Isıl Değer; KM: Kül miktarı; SM: Sülfür miktarı; İS: İyot sayısı; AS: Asit sayısı.

Metanol, etanol, butanol ve propanol gibi alkoller biyodizel üretiminde kullanılabilir olmasına rağmen yaygın olarak kullanılan alkoller metanol ve etanoldür. Etanol, propanol ve bütanolün su ile azeotrop oluşturması nedeni ile biyodizel üretiminde kullanıldıklarında tepkenlerdeki su içeriğinin alkolden ayrıştırılması süreci daha zordur (Knothe ve diğ., 2005). Transesterifikasyon tepkimesinde etanole ve diğer alkollere göre daha iyi sonuç vermesi, düşük maliyeti ve daha iyi biyodizel özelliklerinden dolayı metanolün kullanımı ticari olarak daha yaygındır. Metil ester ve etil esterin benzer karakteristik özellik göstermelerine rağmen, metil esterin viskozitesi az da olsa daha düşüktür. Ayrıca metil esterin bulutlanma ve akma

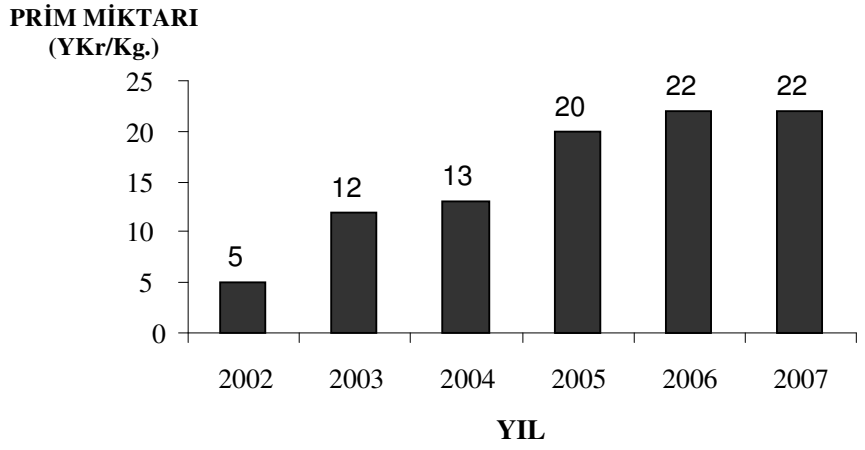
noktası da daha uçucu olmasından dolayı daha yüksektir. Biyodizel üretiminde metanole alternatif olabilecek etanolün tarımsal kaynaklardan elde edilebilmesi, metanole göre yenilenebilir ve daha çevre dostu olmasından dolayı transesterifikasyon sürecinde kullanlabilirliği ilgi çekmektedir (Demirbaş, 2003).

### 2.3. Biyodizel Hammaddesi Olarak Kanola Yağı

Kanola yağının transesterifikasyonu sonucunda elde edilen biyodizel, petrol kökenli dizel yakıtları ile karşılaştırıldığında benzer özelliklere sahip yakıt elde edilmektedir. Ayrıca petrol kökenli dizel yakıtı içerisine hacimce %1 kanola kökenli biyodizel ilavesi sonucu dizel yakıtın yağlama özelliğinde %60 oranında artış olduğu ifade edilmektedir (Issariyakul ve diğ., 2008). Kanolanın diğer yağlardan daha az sayıda doymuş yağ (<%7) içeriyor olması biyodizele mükemmel soğuk akış özelliği kazandıran bir hammadde olmasına neden olmaktadır. Bu durum biyodizel üretiminde kanolanın en önemli avantajıdır. Düşük sıcaklıklarda petrol kökenli dizel jelleşerek veya kristalleşerek motorun durmasına neden olur. Yakıt performasının bir ölçüsü de bulutlanma noktasıdır. Bulutlanma noktası yakıt içerisinde oluşan küçük katı kristallerin oluştuğu sıcaklıktır. Kanola yağından elde edilen biyodizelin bulutlanma noktası -3 $^{o}$C'dir. Kanola yağının düşük doymuş yağ içeriği biyodizelin soğuk havalarda iyi performans göstermesine neden olur. Yenilebilir donyağından elde edilen biyodizelin bulutlanma noktası 19 $^{o}$C iken soya yağından elde edilen biyodizelde 3 $^{o}$C'de kristaller oluşmaya başlar. İyot değeri oksidatif kararlılığın bir ölçüsüdür. Oksidasyon sonucu aşındırıcı asitlerin oluşması ve birikmesi motorun yakıt pompası ve enjektöründe tıkanmalara neden olabilir. Genel olarak, düşük iyot değeri yağı daha kararlı yapar, düşük oksidasyona ve daha az motor tortusuna neden olur. Kanola için 114 olan iyot değeri soya yağı için 130'dur. EN 141214 standardı kanola ve ayçiçeği yağından üretilen biyodizel kullanılarak oluşturlmuştur (Canola Council of Canada, 2008).

Bir diğer çok önemli avantajı ise dekar başına elde edilen yüksek yağ içeriğidir. Yağlı tohum pazarı için yapılacak öngörüde biyodizel için doğru yağlı tohum seçimi oldukça önemlidir. Doğru yağlı tohum tanımında ürün verimi oldukça önemlidir. Kanola %42 yağ içeriği ile dikkat çekmektedir (Coleman, 2006).

Biyodizel üretimi, Avrupa Birliği, A.B.D, Güney Amerika ve Asya önderliğinde küresel alanda ilgi gören bir durumdur. Küresel olarak yağ hammaddeleri arasında soyanın egemen olmasına rağmen, büyük ölçekli pazar eğilimleri küresel yağ endüstrisinde köklü değişiklikler meydana getirmektedir. Gelecek on yıl içerisinde, gıda amaçlı ihtiyaçtan çok biyodizelin küresel yağ endüstrisinde belirleyici olacağı tahmin edilmektedir. Kanola, ortalama %42,5 yağ içeriği ve yüksek kaliteli yakıt özellikleri sunması ile tercih edilen bir hammaddedir. Dünyada soyadan sonra en fazla üretilen değerli bir yağ bitkisi olan kanola, 2006 yılında dünyada 27,8 milyon ha alanda 49 milyon ton kanola tohumu üretilmiş, 127 milyon ton olan dünya yağ üretiminin 17,3 milyon tonu kanoladan karşılanmıştır (http://faostat.fao.org).




Şekil 2.3: Yıllara göre kanola prim miktarı (Tarım Bakanlığı, 2007)

Özellikle Çin, Almanya, Hindistan ve Kanada dünyanın en önemli kanola yağı üreticileri ve tüketicileridir. Türkiye'de ise özellikle son yıllarda kanolaya büyük bir ilgi ve talep başlamış, kanola tarımını geliştirmek amacıyla 2002 yılından itibaren Tarım ve Köyişleri Bakanlığı tarafından kanola üreticilerine prim ödenmesi kararlaştırılmıştır. Şekil 2.3'de 2002–2007 arası kanola üretiminde uygulanan prim fiyatlarının kilogram başına fiyat değerleri görülmektedir. Şekil 2.3'den de görüleceği gibi prim miktarı gün geçtikçe artmakta ve kanola üretimi devlet tarafından desteklenmektedir. Kanolanın kilogram başına ortalama maliyetinin 55 YKr (Şerifoğlu, 2006) olduğu dikkate alınırsa 2006 ve 2007 yılları göz önüne alındığında kilogram başına toplam maliyetin %41'i devlet tarafından karşılanmaktadır.

Tohumlarında %40–50 arasında yağ bulunan kanola, soyadan farklı olarak daha çok ılıman ve serin iklim bölgelerinin bitkisidir. Tütün ve şekerpancarından boşalacak olan tarım alanlarında, alternatif ürün olarak başta kanolaya yer verilmesi düşünülmektedir. Ülkemizde, kanola gibi kışlık olarak başarıyla yetiştirilebilen yağ bitkisi sayısı oldukça sınırlıdır. Kanola tarımı buğday yetiştirme uygulamaları ile çok benzerlik göstermekte, hemen hemen aynı dönem içerisinde (Eylül-Temmuz) ekilip hasat edilmektedir. Bu nedenle, özellikle tahıl üretiminin yoğun yapıldığı kuru tarım alanlarında tahıllara alternatif bir ürün olarak da önem kazanmaktadır (Baydar, 2005; Sobutay, 2004).

Yağ fabrikasyonunda ayçiçeği ve pamuk tohumu gibi yağlı tohumların önce kabuk ayırma işlemine tabi tutulmaları gerektiği halde, kanola tohumlarından soğuk presleme yöntemi ile doğrudan doğruya ham yağ elde edilir. Kanola tohumları % 40–45 oranında yağ içermektedir. Kanola tohumlarından soğuk pres yöntemi ile içerisindeki yağın % 50'si alınır. Küsbede kalan %50 oranındaki yağ uygun bir çözücü ile özütlenir. İçerisindeki yağ oranı %1–3 olan küsbe, protein açısından zengin kıymetli bir hayvan yemi olarak değerlendirilir. Dekardan alınan verim ekilen çeşidin verim gücüne ve toprak verimliliği ile iklim koşullarına bağlı olarak 200–350 kg/da arasında olup, 1 kg kanola tohumdan 450 gr yağ elde edilebilmektedir (Süzer, 2008).

Üretim masrafları diğer ürünlerin birçoğuna göre azdır. Boş kalan arazinin değerlendirilmesi ve kış erozyonuna engel olması bakımından da önemlidir. Kanola bitkisinin ülkemizde yetiştirilmesinin teşvik edilmesi ve ülkemiz topraklarının bu bitkinin yetiştirilmesi için uygun olması nedeniyle, kanola yağından biyodizel üretim süreçlerinin geliştirilmesi son derece yararlı olacaktır. Tablo 2.5'de Türkiye'de 2000–2007 yılları arasında kanola üretimine ait veriler görülmektedir. Son yıllarda kanola üretiminde belirgin bir artış görünse de bu üretim yetersiz olup Türkiye kanola ve kanola yağı açığını ithal etmektedir.

Tablo 2.5: 2000–2007 yılları arasında Türkiye'de kanola üretimi verileri (http://faostat.fao.org)

| Yıllar | Ekim Alanı (ha) | Verim (kg/ha) | Üretim (ton) |
|---|---|---|---|
| 2000 | 82 | 2280,49 | 187 |
| 2001 | 290 | 2241,38 | 650 |
| 2002 | 550 | 2727,27 | 1500 |
| 2003 | 2800 | 2321,43 | 6500 |
| 2004 | 1700 | 2647,06 | 4500 |
| 2005 | 700 | 1714,29 | 1200 |
| 2006 | 5389 | 2340,80 | 12615 |
| 2007 | 11000 | 2313,70 | 25451 |

Ülkemizde tamamen yerli hammaddeyle üretilen biyodizelin kullanılması sonucunda, dünyada fiyatı hızla artan petrole olan bağımlılığın azalması ile yurtdışına daha az döviz çıkışı olacağından ülke ekonomisine olan katkısının yanında, düşük orandaki gaz emisyonu nedeniyle de çevreye daha az zarar verilecektir.

## 2.4. Biyodizel Üretiminde Kullanılan Katalizörler

Biyodizel üretiminin gerçekleştirildiği transesterifikasyon tepkimesinde kullanılan katalizörler, homojen, enzim ve heterojen katalizörler olarak sınıflandırılabilir. Biyodizel üretiminde, transesterifikasyon tepkimesini katalizlemek için günümüzde endüstriyel olarak homojen bazik ve asidik katalizörler kullanılmaktadır. Bazik katalizörlü süreçler daha az korozyona neden olması, daha düşük sıcaklıklarda işletilebilmesi ve tepkime hızının daha yüksek olması nedeniyle, asit katalizörlü transesterifikasyon ile karşılaştırıldığında daha avantajlıdır.

Heterojen katalizör olarak da değerlendirilen enzim katalizörler ile biyodizel üretimindeki sorunların önüne geçilebilecek olmasına rağmen, önündeki en büyük engel yüksek maliyet gerektirmesidir.

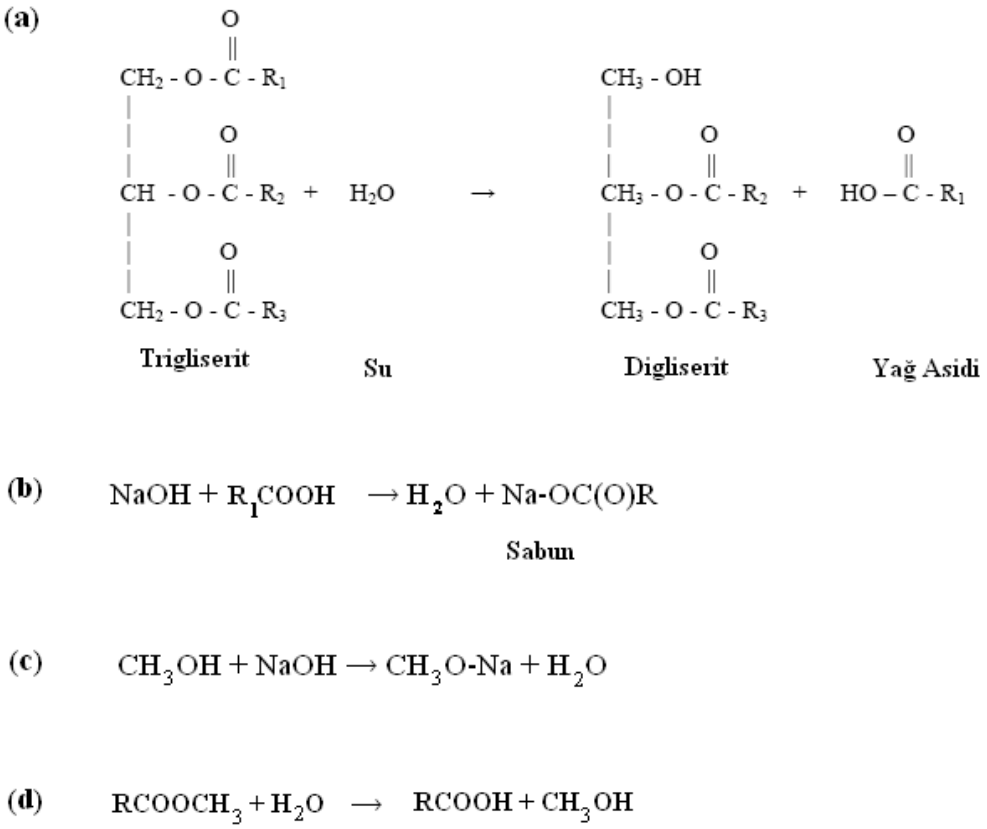
Tablo 2.6: Biyodizel üretiminde kullanılan katalizörlerin karşılaştırılması (Fukuda ve diğ., 2001)

| Değişken | Bazik Kat. | Asidik Kat. | Süperkritik M. | Enzim kat. |
|---|---|---|---|---|
| Tepkime Sıc. (°C) | 60 – 70 | 55 - 80 | 239 - 285 | 30 – 40 |
| Ham Maddedeki SYA | Sabunlaşma | Ester | Ester | Metil ester |
| Ham Maddedeki SU | Tepkimeye girer | Tepkimeye girer | Etkisi Yok | Etkisi yok |
| Metil Ester Verimi | Normal | Normal | Yok | Yüksek |
| Gliserin Kazanımı | Zor | Zor | Kolay | Kolay |
| Metil Ester Saflaştırılması | Tekrarlı Yıkama | Tekrarlı Yıkama | Yok | Yok |
| Katalizör Maliyeti | Ucuz | Ucuz | Yok | Diğerlerine göre pahalı |

Tablo 2.6'da biyodizel üretiminde kullanılan süreçlerin karşılaştırılması görülmektedir. Mevcut homojen katalizörlü süreçlerin trigliseritin kısa sürede yüksek dönüşmesini sağlamasına rağmen bazı dezavantajları mevcuttur. Gliserinin geri kazanımındaki zorluk, katalizörün üründen ayrılması, açığa çıkan alkali atık suyun iyileştirilmesi ve serbest yağ asidi ve suyun tepkimeyi engellemesi gibi sorunların ortadan kaldırılabilmesi amacı ile heterojen katalizörlü transesterifikasyon süreçlerin geliştirilmesi için yapılan çalışmalar küresel çapta hızla devam etmektedir. Heterojen katalizörlü süreçlere ait araştırmaların büyük bir kısmı atmosferik basınç altında gerçekleşen süreçleri kapsamakla birlikte yüksek sıcaklık ve basınç altında heterojen katalizör ile gerçekleştirilen süreçleri içeren çalışmalar da bulunmaktadır. Ancak katalizörsüz olarak gerçekleştirilen süperkritik metodunda da olduğu gibi yüksek sıcaklık ve basınç gerektirmesi bu süreçlerin ekonomik yönden dezavantajıdır.

Transesterifikasyon tepkimesinde kullanılan başlıca bazik homojen katalizörler; NaOH, KOH, karbonatlar, sodyum metoksit, sodyum etoksit, sodyum propoksit ve sodyum bütoksit gibi alkoksitlerdir. Bazik homojen katalizörler ile gerçekleştirilen transesterifikasyon tepkimesi, aynı miktarda asidik homojen katalizör ile gerçekleştirilen tepkimeden yaklaşık olarak 400 kat daha hızlıdır. Bu nedenle bazik homojen katalizörler ticari olarak daha fazla kullanılırlar (Fukuda ve diğ., 2001).

Bazik homojen katalizörler ile gerçekleştirilen transesterifikasyon tepkimesinde yağ ve alkol mümkün olduğu kadar susuz olmalıdır. Yağın su ile tepkimeye girmesi sonucu Şekil 2.4(a)'da görüldüğü gibi serbest yağ asidi ve digliserit oluşur. Şekil 2.4(b)'de oluşan serbest yağ asidinin alkali katalizör ile tepkimeye girmesi sonucunda sabun ve su oluşumu görülmektedir. NaOH ve KOH deki hidroksit gruplarının polaritelerinden dolayı, tepkime sonrası ayırma aşamasında gliserin fazının içerisinde sabunlar çözünür. Çözünen sabunlar gliserin içerisinde metil esterin çözünürlüğünü yükseltir. Bu durum verimin düşmesine neden olur.




Şekil 2.4: Bazik homojen katalizörler ile gerçekleştirilen transesterifikasyon tepkimesinde verimi azaltan tepkimeler (Van Gerpen ve diğ., 2004; Guan ve diğ., 2009).

Bazik homojen katalizörler ile gerçekleştirilen transesterifikasyon tepkimesinde susuz yağ ve alkol kullanılıyor olsa bile, hidroksit ile alkolün tepkimesi Şekil 2.4(c)'de görüldüğü gibi belirli miktarda su oluşturur. Şekil 2.4(d)'de görüldüğü gibi su ile esterin tepkimeye girmesi sonucu serbest yağ asidi ve alkol oluşur. Önceki paragrafta ifade edildiği gibi oluşan serbest yağ asidinin alkali katalizör ile

tepkimeye girmesi sabun ve su oluşturur. Sabun oluşumu biyodizelin verimini azaltır ve ürünün saflaştırılmasını önemli derecede zorlaştırır. Ayrıca sabun oluşumu katalizörün tükenmesine yol açar ve etkinliğini azaltarak viskozitenin artmasına, jel oluşumuna neden olur, ayrıca gliserinin saflaştırılmasını da zorlaştırır (Fukuda ve diğ., 2001). Ma ve Hanna (1999) rafine edilmiş yağların serbest yağ asidi miktarının ağırlıkça % 0,5 den aşağı olması gerektiğini belirtmişlerdir.

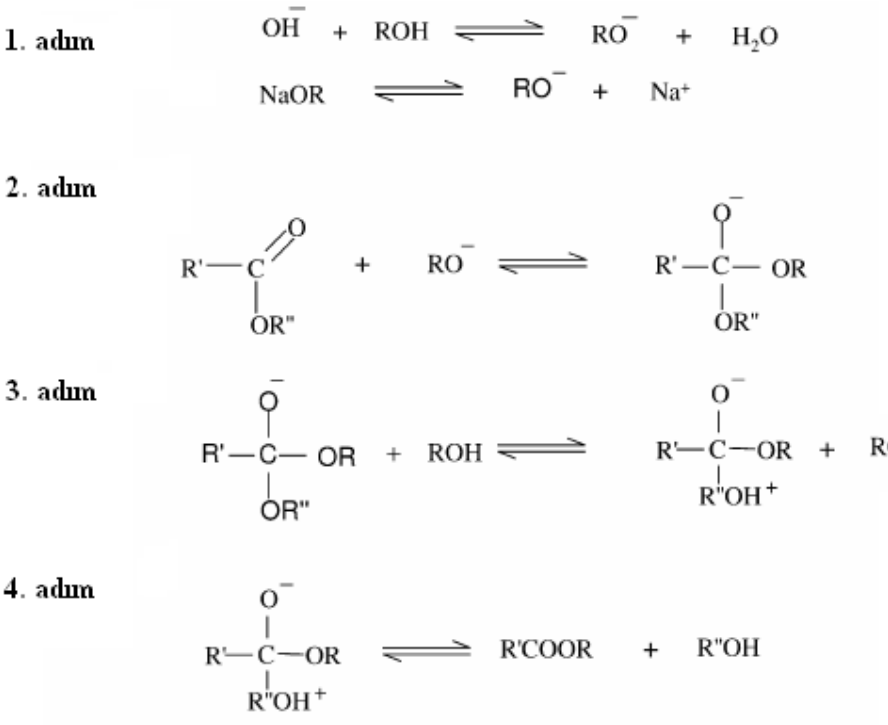
Literatürde homojen bazik katalizör ile yapılan çalışmalarda NaOH ve KOH en yaygın kullanılan katalizörlerdir (Fukuda ve diğ., 2001; Meher ve diğ., 2006b). Bitkisel yağlar ile metanolün transesterifikasyonunda, diğer katalitik süreçler ile kıyaslandığında oldukça kısa sürede yüksek ürün verimi elde edilmektedir.

Bu çalışmalara ait örnekler aşağıda özetlenmektedir. Biyodizel üretiminde yaygın olarak kullanılan soya yağı ile metanolün transesterifikasyonun araştırıldığı çalışmada (Freedman ve diğ., 1984) metanol ile soya yağı mol oranı 6:1 ve NaOH katalizörü miktarı yağ ağırlığına göre %1 olarak alınmıştır. Çalışmada 32, 45 ve 62,5 $^{o}$C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta zamana karşı ester bileşiminin sıcaklıkla değişimi incelenmiştir. Yüzde 1'lik NaOH katalizörü ile gerçekleştirilen transesterifikasyon tepkimesinde 32 $^{o}$C'deki tepkimenin 6 dakika sonunda yaklaşık %65 ester bileşimine karşılık, 60 $^{o}$C'deki tepkimede yaklaşık % 95 ester bileşimi elde edilmiştir.

Biyodizel üretiminde sıklıkla kullanılan bir diğer yağ türü olan kanola yağının kullanıldığı bir diğer çalışmada da Boocock ve diğ. (1998) tarafından 7 dakika sonunda %99 metil ester içeriği elde edilmiştir. 27:1 alkol/yağ mol oranında ve ortak çözücü olarak tetrahidrofuran(THF) kullanılan çalışma, oda sıcaklığında gerçekleştirmiş ve tepkimede yağ ağırlığına göre %1 NaOH katalizörü kullanılmıştır. Vicente ve diğ. (2004) tarafından yapılan çalışmada ise metanol ile ayçiçeği yağı 6:1 mol oranında dört farklı bazik katalizör kullanılarak tepkimeye sokulmuşlardır. Çalışmada katalizör miktarı yağ ağırlığına göre % 1 olarak alınmıştır. NaOH, KOH, sodyum metoksit ile potasyum metoksit katalizörleri kullanılmıştır. Biyodizel saflığı bütün katalizörler için %100'e yakındır ve tüm tepkimeler oldukça hızlı gerçekleşmekdir. Ancak biyodizel veriminde %100'e yakın değerler metoksit katalizörler ile elde edilebilmiştir. Tepkimede en hızlı katalizör olan NaOH ile 30

dakika sonunda %100'e yakın metil ester konsantrasyonu elde edilmiştir. Aynı duruma sodyum metoksit ve potasyum hidroksit ile 45 dakika sonunda potasyum metoksit ile 4 saat sonunda ulaşılabilmiştir (Vicente ve diğ., 2004).

Alkali koşullarda transesterifikasyon tepkimesinin kabul edilen mekanizması Şekil 2.5'de gösterilmiştir. Mekanizmada ilk olarak bazik katalizör alkol ile tepkimeye girerek katalitik olarak aktif olan $RO^-$ bileşiğini oluşturur (bazın alkali oksit olduğu durumda, ayrışma tepkimesi sonucunda $RO^-$ alkoksit iyonu oluşur). İkici olarak, alkoksit iyonunun trigliserit molekülündeki karbonil karbon ile etkileşimi sonucu tetrahedral ara ürünü oluşur. Üçüncü adımda ise tetrahedral ara ürünü ile alkol alkoksit iyonu oluşturur. Dördüncü adımda ise tetrahedral ara ürününden yağ asidi esteri (biyodizel) ve digliserit oluşumu gerçekleşir. Bu mekanizma iki kez daha tekrarlanarak önce monogliserit ve yağ asidi esterini ve son olarak da gliserin ve biyodizel oluşumunu gerçekleştirir.




Şekil 2.5: Alkali katalizörlü transesterifikasyonun tepkime mekanizması (Ma ve Hanna, 1999)

Asit homojen katalizörler ile gerçekleştirilen transesterifikasyon, bazik homojen katalizörler ile gerçekleştirilen transesterifikasyondan daha yavaş olmasına rağmen, yüksek serbest yağ asidi ve su içeriği olan yağlarda kullanıma daha uygundur. Transesterifikasyon tepkimesinde kullanılan başlıca asit katalizörler; sülfürik asit, fosforik asit, hidroklorik asit ve organik sülfonik asitlerdir (Fukuda ve diğ., 2001). Homojen asit katalizörler ile gerçekleştirilen serbest yağ asidi yüksek olan atık yağların transesterifikasyonunda, bazik homojen katalizörlü süreçler ile kıyaslandığında, yüksek dönüşmelere oldukça uzun tepkime zamanında ulaşılmaktadır.

Freedman ve diğ. (1986) tarafından yapılan çalışmada, atık soya yağının farklı alkollerle transesterifikasyonu, alkol/yağ mol oranı 30:1, ağırlığı yağın ağırlığına göre %1 $H_2SO_4$ katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir. % 99 dönüşme, 65 $^oC$'de metanol kullanıldığında 50 saat, 117 $^oC$'de bütanol kullanıldığında 3 saat ve 78 $^oC$'de etanol kullanıldığında 18 saat sonunda gerçekleşmiştir. Çanakçı ve Van Gerpen (1999) tarafından yapılan çalışmada soya yağı ile metanolün transesterifikasyonu ağırlıkça %1, %3 ve %5 $H_2SO_4$ katalizörlüğünde gerçekleştirildiğinde, tepkime verimi 48 saat tepkime süresinde %72,7 ile %95 arasında katalizör miktarı ile artmıştır. Çalışmada 3,3:1 ile 30:1 arasında 5 farklı metanol/soya yağı mol oranı ile çalışılmış, 3,3:1 oranında %77, 6:1 oranında 87,8, 30:1 oranında %98,4 ester oluşumu elde edilmiştir.

Biyodizelin üretiminin homojen katalizörler ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilmesine rağmen, devam eden süreçte heterojen katalizör kullanılarak aşılması hedeflenen sorunlar için bir diğer çıkış yolu da enzim katalizörlerin kullanılmasıdır. Biyodizel üretiminde katalizör olarak kullanılan lipaz enziminin süreç ile ilgili en önemli avantajı tepkimenin düşük sıcaklıkta gerçekleşmesini sağlamasıdır. Ancak tepkime ortamındaki alkolün enzimatik aktiviteye negatif etkisi vardır. Diğer bir dezavantajı ise tepkimenin yavaş olmasıdır. Literatürde yer alan çalışmalardan bazıları Tablo 2.7'de verilmiştir.

Tablo 2.7: Enzimatik transesterifikasyonda kullanılan lipaz ve alkol çeşitleri (Fukuda ve diğ., 2001)

| Yağ | Alkol | Lipaz | Dönüşme (%) | Çözücü |
|---|---|---|---|---|
| Kanola | 2-Etil 1-Hegzanol | C. rugosa | 97 | Yok |
| Mango | C4-C18:1 Alkol | M.miehei (Lipozyme IM-20) | 86,8 – 99,2 | Yok |
| Ayçiçeği | Etanol | M.miehei(Lipozyme) | 83 | Yok |
| Balık | Etanol | C. anturctica | 100 | Yok |
| Atık yağ | Etanol | P cepacia (lipase PS-30) + C. anturclica (Lipase SP435) | 85,4 | Yok |
| Hayvansal<br>Soya<br>Kanola | Birincil alkoller<br>İkinci alkoller<br>Metanol<br>Etanol | M. miehei (Lipozyme IM60)<br>C. antarctica (SP435)<br>M. miehei (Lipozyme IM60)<br>M. miehei (Lipozyme IM60) | 94,8-98,5<br>61,2-83,8<br>19,4<br>65,5 | Hegzan<br>Hegzan<br>Yok<br>Yok |
| Ayçiçek | Metanol<br>Metanol<br>Etanol | P. fluorescens | 3<br>79<br>82 | Yok<br>P.Eteri<br>Yok |
| Palmiye | Metanol<br>Etanol | P. cepuciu (Lipase PS-30) | 15<br>72 | Yok<br>Yok |
| Birincil Alkoller: Metanol-Etanol-Propanol-Bütanol-İzobütanol<br>İkincil Alkoller:İzopropanol-2 bütanol | | | | |

Son yıllarda, lipaz enziminin katalizör olarak kullanıldığı biyodizel üretimi atık içermeyen çevre dostu bir süreç olarak ilgi çekmektedir. Biyokatalizör olarak lipazın biyodizel üretiminde kullanılması önemli avantajlar sunmaktadır. Tepkime koşulları ve katalizörün yeniden kullanılır hale getirilmesi daha kolay uygulanabilirdir. Tepkimeye girmemiş metanol ve atık suyun iyileştirilmesi gerekmemektedir. Yan ürün olan gliserin ve ana ürün biyodizelin eldesi, karmaşık süreçler içermeyen, sadece toplama sürecinden oluşmaktadır. Enzim katalizörler, yüksek oranda serbest yağ asidi içeren yağların transesterifikasyonunda etkilidir. Atık yağlardaki serbest yağ asitleri ilgili yağ asidi esterine dönüşür. Enzim katalizörlü transesterifikasyonda lipazın yüksek maliyeti sürecin en büyük dezavantajıdır. Ancak sürecin önündeki sorunların çözülmesi sonucu yakın gelecekte ticari olarak, enzimlerin de biyodizel üretiminde katalizör olarak kullanımının gerçekleştirileceği öngörülmektedir (Fukuda ve diğ., 2001; Marchetti ve diğ., 2007; Yağız ve diğ., 2007; Serio ve diğ., 2008 ).

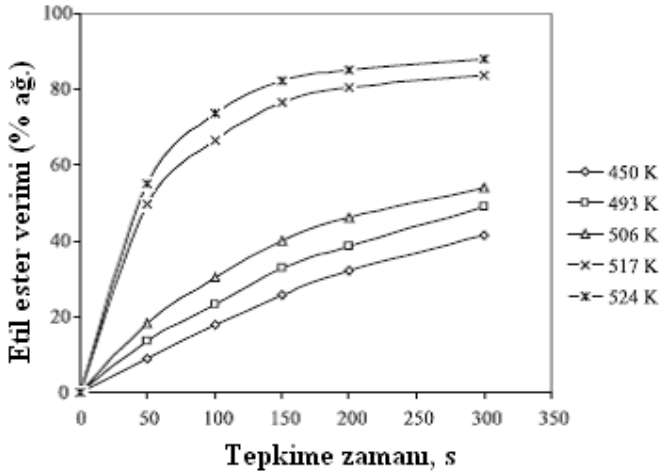
Bitkisel ve hayvansal yağların transesterifikasyonu katalizör gerektirmeyen süreçte süperkritik yöntem ile gerçekleştirilebilmektedir. Saka ve Kusdiana (2001) tarafından

gerçekleştirilen ve bu konuda temel olarak nitelendirilen çalışmada, süperkritik metanol ile biyodizel üretiminde, tepkime 2-4 dakika gibi çok kısa sürede tamamlanmıştır. Süperkritik koşulda metanolün hidrofobik yapısı nedeniyle dielektrik sabitinin önemli ölçüde azalması sonucu, polar olmayan trigliseritlerin süperkritik metanol içinde çözünerek metanol ve yağ karışımının tek fazlı olmasına neden olur. Ayrıca homojen alkali katalizörlü yöntem ile elde edilen biyodizel veriminden, aynı koşullarda süperkritik yöntem ile biyodizel veriminin daha yüksek olduğu ifade edilmektedir. Bu durum, yağ içerisindeki serbest yağ asitlerinin verimli bir şekilde metil estere dönüşmesi ile açıklanmıştır. Süperkritik yöntem ile biyodizel üretiminin en önemli avantajı atık yağların yüksek serbest yağ asidi içeriğinin sorun oluşturmadan metil estere dönüştürülmesidir. Katalizör kullanılmaması nedeni ile transesterifikasyon tepkimesi sonrasında ürünlerin saflaştırılmasına gerek duyulmamaktadır. Tüm katalizörün ve üründeki sabunun uzaklaştırılması gereken alkali katalizörlü süreç ile kıyaslandığında daha zahmetsiz ve daha çevre dostu bir süreçtir (Fukuda ve diğ., 2001).

Süperkritik yöntem ile biyodizel üretiminde en yaygın kullanılan alkoller metanol ve etanoldür. Süperkritik yöntemi ile alkol ve yağın oluşturduğu iki fazlı sistem tek faz oluşturularak ortadan kalkmaktadır. Bu yöntem ile tepkime kısa sürede gerçekleşmesine rağmen sürecin işletilmesi, maliyeti artıcı etki olan yüksek sıcaklık ve basınç gerektirmektedir. Tepkime 525-675 K sıcaklık ve 35-600 MPa basınç aralığında çalışmayı gerektirmektedir (Demirbaş, 2003; Kusdiana ve Saka, 2001). Tablo 2.8'de biyodizel üretiminde kullanılan çeşitli alkollerin kritik sıcaklık ve basınç değerleri görülmektedir. Şekil 2.6'da kritik noktanın altındaki sıcaklıklarda çalışmanın tepkimeyi yavaşlattığı, kritik sıcaklığın üstünde çalışmanın ise tepkimeyi hızlandırdığı görülmektedir.

Tablo 2.8: Çeşitli alkollerin kritik sıcaklık ve basınç değerleri (Demirbaş, 2008)

| Alkol | Kritik sıcaklık (K) | Kritik Basınç (Mpa) |
|---|---|---|
| Metanol | 512,2 | 8,1 |
| Etanol | 516,2 | 6,4 |
| 1-Propanol | 537,2 | 5,1 |
| 1-Butanol | 560,2 | 4,9 |




Şekil 2.6: Tepkime zamanı ile süperkritik ve alt-kritik etanolün farklı sıcaklıklarda etil ester değişimi. Alkol/yağ mol oranı 40:1 (Demirbaş, 2008)

Süperkritik yönteminin yüksek sıcaklık ve basınç gerektirmesinin yanı sıra yüksek alkol/yağ mol oranı ve buna bağlı olarak fazla miktarda metanol kullanımı gerektirmektedir. Kusdiana ve Saka (2001), 350 $^{o}$C sıcaklık ve 43 Mpa basınç altında metanolün süperkritik koşullarının sağlanarak kanola yağı ile transesterifikasyonunda en uygun alkol/yağ mol oranının 42:1 olduğu sonucunu elde etmişlerdir. Dolayısı ile endüstriyel olarak uygulanmasının yaygınlaşması için ölçek büyütme ile birlikte sürekli üretim süreçlerinin geliştirilmesi gerekmektedir (Madras ve diğ., 2004).

## 2.5. Biyodizel Üretiminde Kullanılan Heterojen Katalizörler

Günümüzde ticari olarak biyodizel üretimi, yemeklik ve atık yağların metanol ile alkali veya asidik homojen katalizörler varlığında transesterifikasyonu sonucu gerçekleştirilmektedir. Tepkime sonunda, nötralizasyonun ardından, üretilen biyodizel ve gliserinin ayrılması gerçekleştirilir. Elde edilen ham gliserinin saflaştırılması gerekmektedir. Biyodizel ise yıkama işleminden geçirilmektedir. Günümüzde petrol kökenli dizel ile karşılaştırıldığında üretim maliyeti yüksektir. Bu durumun temel nedeni, hammadde ve süreç maliyetleridir. Üretim maliyetlerinin azaltılması için süreç içerisinde bazı iyileştirmeler yapılması oldukça önemlidir. Katalizör kullanılmadan gerçekleştirilen süperkritik metanol sürecinin oldukça hızlı olması ve saflaştırma sürecini içermemesine rağmen tepkimenin oldukça yüksek sıcaklık (300–400 $^{o}$C) ve basınç (100–200 bar) altında gerekleştirilmesi yüksek

üretim maliyetine neden olmaktadır. Biyodizel üretim sürecinde heterojen katalizörlerin kullanılmasının bu sorunların çözümü için alternatif olabileceği düşünülmektedir. Heterojen katalizörlerin tepkime sonunda filtre edilerek kolaylıkla ürünlerden ayrılabilmesi, nötralizasyon işlemine gerek olmaması ve tepkime koşullarının süperkritik metanol ile karşılaştırıldığında oldukça kolay uygulanabilir ve ekonomik olması nedeniyle biyodizel üretiminde kullanılabilmesi dikkat çekmektedir.

Literatürde biyodizel üretiminde heterojen katalizör olarak MgO, CaO, BaO, SrO, ZnO ve $Al_2O_3$ gibi metal oksitler, çeşitli zeolitler ve hidrotalsitlerin tek başlarına veya destek maddesi olarak kullanılabilirliğinin incelendiği çalışmalar bulunmaktadır. KOH, NaOH, KF, LiOH, $Na_2CO_3$ ve $K_2CO_3$ başta olmak üzere çeşitli bileşiklerin destek maddeleri üzerine emdirilmesi ile elde edilen heterojen katalizörlerin tepkime performanslarının araştırılması ve deney parametrelerinin iyileştirilmesine yönelik çalışmalar halen devam etmektedir. Heterojen katalizörlerin kullanıldığı çalışmaların büyük bir çoğunluğu atmosfer basıncında ve bunun sonucu olarak kullanılan alkolün kaynama noktasına kadar olan sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Basınç altında ve alkolün kaynama noktasının üzerindeki tepkime sıcaklıklarındaki çalışmalar daha az tepkime zamanında yüksek dönüşme sağlamalarına rağmen, süreç ekonomisinde daha yüksek maliyet getirmektedir.

### 2.5.1. Alumina destekli katalizörler

Heterojen katalizörlerin kullanıldığı transesterifikasyon sürecinde en sık kullanılan destek maddelerinden biri aluminadır. Alumina'nın destek maddesi olarak kullanıldığı temel çalışmalar ve tepkime koşulları incelendiğinde, genellikle çalışmalarda soya yağı kullanıldığı ve kanola yağı ile son yıllarda yapılan üç çalışmaya rastlandığı görülmüştür. Bu çalışmalara ait bilgiler aşağıda özetlenmiştir.

Homojen NaOH katalizörü yapılan tepkime ile oldukça yakın sonuçlar elde edildiği ifade edilen çalışmada Kim ve diğ. (2004), soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda Na/NaOH/$\gamma$-$Al_2O_3$ heterojen katalizörü kullanmışlardır.

Macedo ve diğ. (2006) tarafından yapılan çalışmada soya yağının farklı alkoller ile transesterifikasyonunda $(Al_2O_3)_X(SnO)_Y(ZnO)_Z$ metal oksit katalizörleri kullanılmıştır. En iyi sonuç metanol kullanılarak 4 saat sonunda %80 dönüşme olarak elde edilmiştir. Aktivite kaybı olmadan katalizörün tekrar kullanımının da mümkün olduğu görülmüştür.

Xie ve diğ. (2006) tarafından yapılan çalışmada $Al_2O_3$ destek maddesi üzerine ağırlıkça farklı miktarlarda $KNO_3$ emdirilerek soya yağının metanol ile transesterifikasyonu gerçekleştirilmiştir. $Al_2O_3$ üzerine ağırlıkça %35 $KNO_3$ emdirilmesi ile elde edilen heterojen katalizör 773 K'de 5 saat süre ile kalsine edildikten sonra en yüksek bazik özellik ve tepkime için en yüksek dönüşmeyi (%87) göstermiştir.

Xie ve Li (2006) tarafından yapılan bir diğer çalışmada, soya yağının metanol ile transesterifikasyonu $Al_2O_3$ destekli çeşitli potasyum bileşikleri ile gerçekleştirilmiştir. Tablo 2.9'da görüldüğü gibi $Al_2O_3$ destekli potasyum iyodür heterojen katalizörü ile çalışmadaki en yüksek dönüşme değeri elde edilmiştir. Bu çalışmada, $Al_2O_3$ üzerine ağırlıkça %35 KI ilavesinin ardından, 773 K'de 3 saat kalsine edilen katalizör en yüksek baziklik ve en iyi katalitik aktivite göstermiştir. En uygun tepkime koşullarında %96 dönüşmeye ulaşılmıştır.

Tablo 2.9: Alumina destekli farklı potasyum bileşiklerinin katalitik aktiviteleri (Xie ve Li, 2006)

| **Katalizör** | **Dönüşme (%)** | Tepkime koşulları: |
|---|---|---|
| $Al_2O_3$ | Tepkime yok | metanol/yağ mol oranı 15:1, |
| $KF/Al_2O_3$ | 85,8 | katalizör miktarı %2, |
| $KCl/Al_2O_3$ | Tepkime yok | tepkime zamanı 6 saat, |
| $KBr/Al_2O_3$ | 16,7 | metanolün geri akış sıcaklığı. |
| $KI/Al_2O_3$ | 87,4 | |
| $K_2CO_3/Al_2O_3$ | 48,0 | Yükleme miktarı: |
| $KNO_3/Al_2O_3$ | 67,4 | 1 gr alumina alumina üzerine |
| $KOH/Al_2O_3$ | 80,2 | 2,1 mmol/g potasyum bileşiği. |

Li ve diğ. (2007) $Eu_2O_3/Al_2O_3$ katalizörü ile gerçekleştirdikleri çalışmada, soya yağı ile çalışmış ve en uygun tepkime koşullarında ancak %63 yağ dönüşmesine ulaşmışlardır.

Liu ve diğ. (2008a) tarafından yapılan çalışmada ise soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda $K_2CO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ ve $KF/\gamma\text{-}Al_2O_3$ katalizörleri kullanılmıştır. 6:1 alkol/yağ mol oranında, 70 $^oC$ tepkime sıcaklığı, %8 katalizör miktarında 1,5 saat süre ile gerçekleştirilen tepkime sonucunda $K_2CO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ ile %81,1, $KF/\gamma\text{-}Al_2O_3$ katalizörü ile %79,9 biyodizel verimi elde edilmiştir.

Bo ve diğ. (2007) tarafından yapılan çalışmada $KF/Al_2O_3$ katalizörü palmiye yağı ve metanolün transesterifikasyonunda kullanılmış ve %90'ı aşan biyodizel verimine ulaşılmıştır.

Noiroj ve diğ. (2009) tarafından yapılan çalışmada ise palimiye yağının metanol ile transesterifikasyonunda $KOH/Al_2O_3$ katalizör ile 2 saat sonunda %91,07 biyodizel verimi elde edilmiştir.

Benjapornkulaphong ve diğ. (2009) tarafından yapılan çalışmada metanol ile palmiye çekirdeği yağı kullanılarak gerçekleştirilen transesterifikasyonda alümina destekli alkali ve alkali metal oksitler kullanılmıştır. $LiCO_3$, $NaNO_3$, $KNO_3$, $Mg(NO_3)_2$ ve $Ca(NO_3)_2$ bileşiklerinin $Al_2O_3$ üzerine kuruluğa kadar emdirmesi ile hazırlanan katalizörler arasından $Mg(NO_3)_2/Al_2O_3$ katalizörü hariç diğer katalizörler ile değişik kalsinasyon sıcaklıklarında %90'ı aşan metil ester içeriği elde edilmiştir.

Kanola yağı ve metanol kullanılarak $Al_2O_3$ destekli heterojen katalizör ile biyodizel üretiminin incelendiği üç adet çalışma olduğu belirlenmiştir. D'Cruz ve diğ. (2007) tarafından yapılan çalışmada farklı destek maddelerinin üzerine alkali metal bileşikleri emdirilerek hazırlanan çeşitli katalizörler arasında, $K_2CO_3/\gamma\text{-}Al_2O_3$ katalizörü kullanılarak %84,6 ester verimi elde edildiği ifade edilmektedir. $K/KOH/\gamma\text{-}Al_2O_3$ heterojen katalizörünün kullanıldığı Ma ve diğ. (2008) tarafından yapılan diğer çalışmada kanola yağı ile metanolün transesterifikasyonunda %84,52 biyodizel verimi elde edilmiştir. Boz ve Kara (2009) tarafından yapılan çalışmada, γ-

$Al_2O_3$ destek maddesi üzerine potasyum bileşikleri (KI, KF, $KNO_3$ ve $K_2CO_3$) emdirilerek hazırlanan katalizörler kullanılarak kanola yağı ve metanolün transesterifikasyonunda, KF/γ-$Al_2O_3$ katalizörü ile 8 saat sonunda %99,6 YAME verimi elde edildiği ifade edilmiştir.

Literatürde yer alan, bitkisel yağlarda bulunan trigliseritler için geniş çapta örnek bileşik olan triasetin, triolein ve gliseril tribütratın kullanıldığı çalışmalar da dikkati çekmektedir. Ebiura ve diğ. (2005) tarafından yapılan çalışmada, trioleinin metanol ile transesterifikasyonu alümina destek maddesi üzerinde farklı alkali metal tuzlarının katalizörlüğünde gerçekleştirilmiştir. Trioleinin metanol ile transesterifikasyonunda, 423 K'de katalizör olmadan %93 dönüşme elde edilmiştir. 333 K'de alümina destekli alkali metal tuzları ile gerçekleştirilen tepkimede metil oleat verimleri Tablo 2.10'da görülmektedir.

Tablo 2.10: Alümina destekli alkali metal tuzlarının triolein ile metanolün transesterifikasyonunda katalitik aktiviteleri (Ebiura ve diğ., 2005)

| Alkali metal tuzu (*) /(alümina) | Verim (% mol) |
|---|---|
| $K_2CO_3$ | 92 |
| $K_2CO_3$ (**) | 94 |
| KF | 91 |
| $LiNO_3$ | 85 |
| Li $NO_3$ (**) | 91 |
| NaOH | 80 |
| NaOH | 91 |
| KOH | 78 |
| $KNO_3$ | 11 |
| Na $NO_3$ | 5 |
| $RbNO_3$ | 3 |
| $Al_2O_3$ (***) | 0 |

Katalizör Miktarı 0,05 gr., Tepkime zamanı 1 saat, Tepkime Sıcaklığı 333 K, triolein 1,0 mmol, metanol 24,8 mmol, THF 5 ml.
(*)Alkali metal tuzu 2,6 mmol/γ-$Al_2O_3$
(**)Katalizör 0,3 gr.
(***)$Al_2O_3$ 0,3 gr.

Alkali metal tuzu içermeyen alümina katalizörlüğündeki tepkimede 333 K'de 1 saat sonunda metil oleat verimi olmamıştır. 12 saat 423 K'de %7 metil oleat verimi gerçekleşmiştir. Bu nedenle, katalitik aktivitenin alümina üzerine ilave edilen alkali

metal tuzları ile sağlandığı belirtilmektedir. Bu katalizörlerden, alümina üzerine ilave edilen $K_2CO_3$, KF, $LiNO_3$ ve NaOH katalizörleri ile 333 K'de 1 saat sonunda yüksek verimlilikte metil oleat elde edilmiştir. $K_2CO_3/Al_2O_3$ katalizörü ile %93 metil oleat verimi elde edilirken, $KOH/Al_2O_3$ katalizörü ise diğerlerine göre düşük aktivite göstermiştir. $K_2CO_3/Al_2O_3$ heterojen katalizörünün katalitik aktivitesini KOH ile karşılaştırmak için 273 K'de 1 saat transesterifikasyon tepkimesi gerçekleştirilmiştir. Tablo 2.11'de görüldüğü gibi $K_2CO_3/Al_2O_3$ katalizörü 0,023 mmol KOH ile yakın katalitik aktivite göstermiştir.

Tablo 2.11: KOH ve alümina destekli alkali metal tuzlarının triolein ile metanolün transesterifikasyonunda katalitik aktiviteleri (Ebiura ve diğ., 2005)

| Katalizör | Miktarı | Dönüşme (% mol) |
|---|---|---|
| KOH | 0,012 mmol | 34 |
| KOH | 0,023 mmol | 60 |
| KOH | 0,073 mmol | 89 |
| $K_2CO_3/Al_2O_3$(*) | 0,05 gr. | 70 |
| $KF/Al_2O_3$(*) | 0,05 gr. | 54 |
| $LiNO_3/Al_2O_3$(*) | 0,05 gr. | 43 |

Katalizör Miktarı 0,05 gr., Tepkime zamanı 1 saat, Tepkime Sıcaklığı 273 K, triolein 1,0 mmol, metanol 24,8 mmol, THF 5 ml. (*)Alkali metal tuzu 2,6 mmol/$\gamma$-$Al_2O_3$

### 2.5.2. Çinko oksit destekli katalizörler

Biyodizel üretim sürecindeki araştırmalarda çinko oksit destekli katalizörler de kullanılabilirliği araştırılan katalizörler arasındadır. Yapılan çalışmalara ait bilgiler aşağıda özetlenmiştir.

Xie ve Huang (2006) tarafından yapılan çalışmada soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda KF/ZnO heterojen katalizörü kullanılmıştır. ZnO destek maddesine ağırlıkça %15 potasyum bileşikleri ilave edilerek 873 K'de kalsine edilmiştir. KF, KOH ve $K_2CO_3$ bileşiklerinden, KF bileşiği ZnO destek maddesi üzerinde, soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda en yüksek dönüşmeyi göstermiştir. Transesterifikasyon tepkimesi 10:1 metanol/yağ mol oranında, metanolün geri akış sıcaklığında 9 saat sürede gerçekleştirilmiş ve KF/ZnO katalizörü %87 ile en yüksek dönüşmeyi göstermiştir. KOH/ZnO katalizörü % 82,

$K_2CO_3$/ZnO katalizörü %74 dönüşme göstermişlerdir. Kolay hazırlanması ve düşük maliyeti ile KF/ZnO heterojen katalizörünün diğer katalizörler ile karşılaştırıldığında avantajlı olduğu belirtilmiştir.

Li ve Xie (2006) soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda Zn/$I_2$ katalizörü ile belirledikleri en iyi koşullarda %96 oranında metil estere dönüşme elde etmişlerdir. Çalışmada en uygun katalizörü belirlemek için, $I_2$ ile bazı metallerin kombinasyonunda transesterifikasyon tepkimesi gerçekleştirilmiştir ve çalışmada en yüksek dönüşmeyi %96 ile $I_2$/Zn katalizörü göstermiştir.

Yang ve Xie (2007) tarafından yapılan çalışmada soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda toprak alkali metal ilave edilmiş çinko oksit heterojen katalizörleri kullanılmıştır. En yüksek katalitik aktivite ZnO üzerine 2,5 mmol $Sr(NO_3)_2$/g ilavesi ile 873 K'de 5 saat kalsine edilen katalizör ile elde edilmiştir. Transesterifikasyon tepkimesi metanolün geri akış sıcaklığında (338 K), 12:1 alkol/yağ mol oranında ve %5 katalizör miktarı ile gerçekleştirildiğinde soya yağının dönüşmesi % 94,7 olarak elde edilmiştir. Ayrıca, ortak çözücü olarak tetrahidrofuran (THF) kullanılması ile dönüşme % 96,8'e yükselmiştir. Yeniden elde edilen katalizör % 15,4 soya yağı dönüşmesi ile daha düşük katalitik aktivite göstermiştir.

Xie ve Yang (2007) tarafından gerçekleştirilen çalışmada da soya yağı ile metanolün transesterifikasyonunda Ba-ZnO katalizörü ile en iyi dönüşmeyi veren koşullarda %95,8 dönüşme değeri elde edilmiştir.

Li/ZnO katalizörünün soya yağı ve metanolün transesterifikasyonunda %96,3 yağ dönüşmesi elde ettikleri çalışmada Xie ve diğ. (2007a) katalitik aktivitenin yüklenen lityum miktarı ve kalsinasyon sıcaklığına önemli ölçüde bağlı olduğu sonucuna ulaşmışlardır.

### 2.5.3. Kalsiyum oksit destekli katalizörler

Ekonomik yönü ve bazik karakteri ile CaO heterojen katalizörü, tek başına veya destek maddesi olarak biyodizel üretiminde literatürde dikkati çekmektedir. Yapılan çalışmalara ait bilgiler aşağıda özetlenmiştir.

Meher ve diğ. (2006b) tarafından yapılan çalışmada karanja *(Pongamia pinnata)* yağı ile metanolün transesterifikasyonunda alkali metal emdirilmiş CaO katalizörleri kullanılmıştır. CaO üzerine alkali metaller kuvvetli bazik özellik kazandırmak amacı ile emdirilmiştir. Serbest yağ asidi (SYA) içeriği %0,48- 5,75 aralığında olan karanja yağı ile metanolün transesterifikasyonu, Li, Na, ve K alkali metallerinin nitrat tuzlarının CaO üzerine emdirilmesiyle hazırlanan katalizörler ile gerçekleştirilerek en iyi tepkime koşulları belirlenmiştir. Li/CaO katalizörünün performansı Na/CaO ve K/CaO katalizörlerinden daha iyi sonuç vermiştir. SYA %1,45 olan karanja yağı ile metanolün transesterifikasyonunda, CaO'e göre ağırlıkça %2 Li içeren Li/CaO katalizörü en iyi tepkime koşullarında ağırlıkça %94,9 metil estere dönüşme göstermiştir. En iyi tepkime koşulları: metanol/yağ mol oranı 12:1, tepkime süresi 8 saat ve tepkime sıcaklığı 65 $^{o}$C olarak belirlenmiştir. SYA %5,75'e arttırıldığında metil estere dönüşme bir miktar azalarak ağırlıkça % 90,3 olarak gerçekleşmiştir.

Huaping ve diğ. (2006) tarafından yapılan çalışmada jatropa yağının metanol ile transesterifikasyonunda CaO katalizörü kullanılmıştır. Katalizör kalsinasyon sıcaklığı 900 $^{o}$C, tepkime sıcaklığı 70 $^{o}$C, tepkime zamanı 2,5 saat, katalizör miktarı %1,5 ve metanol/yağ mol oranı 9:1 olan en uygun koşullarda %93 yağ dönüşmesi elde edilmiştir.

Watkins ve diğ. (2004) tarafından yapılan çalışmada, gliseril tribütrat ve metanolün Li/CaO katalizörleri ile transesterifikasyonu, CaO üzerine ağırlıkça %0,6–4,0 aralığında Li miktarı içerecek şekilde $LiNO_3$ emdirilerek gerçekleştirmiştir. Ağırlıkça %1,23 Li içeren katalizör metil bütanoat oluşumunda en yüksek aktiviteyi göstermiştir.

Aktive edilmiş CaO katalizörünün kullanıldığı Granados ve diğ. (2007) tarafından yapılan çalışmada, ayçiçeği yağı ile metanolün transesterifikasyonunda, 13:1 alkol/yağ mol oranında, 333 K tepkime sıcaklığı, %1 katalizör miktarında 100 dakika süre ile gerçekleştirilen tepkime sonucunda %94 YAME verimi elde edilmiştir.

Reddy ve diğ. (2006) ise soya yağının metanol ile oda sıcaklığında nanokristal CaO katalizörler ile tepkimesini incelemişler ve katalizörlerin oldukça etkili olduğunu

gözlemişlerdir. 24 saatte %99 üzerinde verim elde edilen katalizörlerin yeniden kullanılabilirlikleri aynı çalışmada incelenmiştir. 20 nm kristal boyutu ve 90 $m^2$\g yüzey alanına sahip toz CaO katalizörü 8 kez kullanımda 24 saatte %99 verim sağlarken, 9. kez kullanımda %64 verim sağlayarak incelenen katalizörlerin arasında en iyisidir. Aynı özelliklere sahip pellet formundaki katalizör ise 6 kez kullanımda aynı sonucu vermiştir. Ayrıca bu çalışmada en iyi CaO katalizörü ayçiçeği, yer fıstığı ve kanola yağı ile yapılan tepkimelerde de incelenmiş, %99'un üzerinde dönüşme elde edilmiştir.

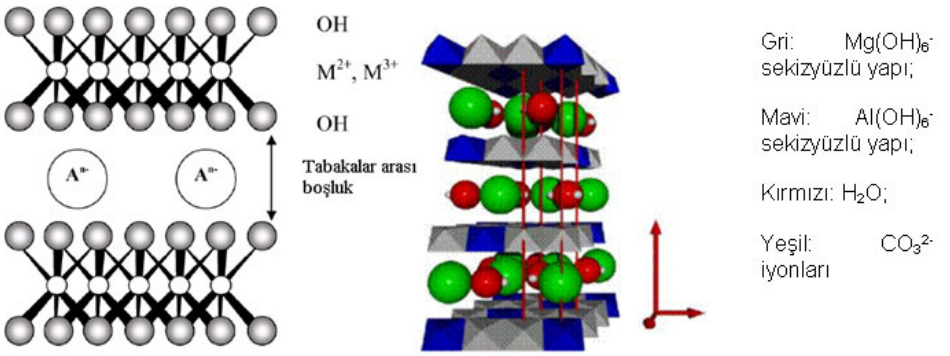
Liu ve diğ. (2008a) tarafından yapılan çalışmada soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda CaO katalizörü ile %95 biyodizel verimi elde edilmiştir. Liu ve diğ. (2008b) soya yağı ile metanol ve etanolün transesterifikasyonunda kalsiyum etoksit katalizörünün kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Kalsiyum etoksit, etanol ve kalsiyumun tepkimesi ile elde edilmiştir. Çalışmada en uygun koşullarda %95 biyodizel verimi elde edilmiştir.

### 2.5.4. Mg-Al hidrotalsit katalizörleri

Hidrotalsit ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3.4H_2O$), katmanlı kristal yapıya sahip doğal olarak oluşan bir mineraldir. Birçok yapay bileşikler benzer kristal yapıda hazırlanabilir. Hidrotalsitler değişebilen bileşimleri ve yapısal özellikleri ile katalizör ve adsorpsiyon uygulamalarında oldukça geniş bir kullanım alanına sahiptir. Hidrotalsitler ile birlikte metal oksit karışımları yeni çevre dostu katalizörlerin gelişmesinde ve biyodizel üretiminde dikkat çekmektedir. Kimyasal bileşimleri genel olarak $M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2A^{n-}_{x/n}.yH_2O$ şeklinde gösterilirler. $M^{II}$ ve $M^{III}$ iki değerlikli ve üç değerlikli metal katyonlardır. $A^{n-}$, n değerlikli anyon ve x ise 0,25 ve 0,33 arasında bir değerdir. Yapay hidrotalsit benzeri bileşiklerin heterojen katalizör olarak çeşitli kullanımları mevcuttur. İyi adsorban ve iyon değiştirici olarak bilinirler (Kovanda ve diğ., 2001).

Hidrotalsitler, bileşimi çeşitlendirilerek bazik özellikleri kolaylıkla kontrol edilebilen bazik katıların ilgi çekici bir çeşididir. Hidrotalsitlerin yapısı, Şekil 2.7'de görüldüğü gibi biriket şeklinde $M^{2+}$ ve $M^{3+}$ katyonlarının oktahedral olarak düzenlendiği çift

tabakalı hidroksit temeline dayalıdır. $A^{n-}$, $M^{2+}$ ile $M^{3+}$ nın izomorfoz olarak konumlanmasından meydana gelen, hidroksit tabakalarının artan pozitif yükünü dengelemek amacı ile ara tabakadaki boşlukta bulunan karşı konumdaki anyondur.




Şekil 2.7: Hidrotalsit yapısındaki biriket şeklindeki tabakalar ve tabakalar arasındaki anyonlar (Cantrell ve diğ., 2005; GCEP, 2006)

Al içeriğinin (x) değiştirilmesinin maddenin bazik özelliklerini değiştirdiği bilinmektedir. Ayrıca, kararlı saf hidrotalsit yapısının $0,25<x<0,44$ aralığındaki bileşim ile oluştuğu da bilinmektedir. Oktahedral $Mg^{2+}$ veya $Al^{3+}$ nın bu limitler dışındaki yüksek yoğunluğu, $Mg(OH)_2$ veya $Al_2(OH)_3$ oluşumuna neden olmaktadır. Toprak alkali oksitlerdeki bazik bölgeler $O_2^-$ (kuvvetli baziklik), hidroksil grup yakınında $O^-$(orta kuvvet) ve OH gruplarından (zayıf) kaynaklanmaktadır. $Al^{3+}$ ilavesi, asit:baz bölgelerinin dağılımını, Lewis asitliğini ve sadece orta bazikliği azaltan $Al^{3+}O^{2-}$ bölgelerinin oluşması ile değiştirir (Cantrell ve diğ., 2005).

$Mg(OH)_2$, magnezyum katyonlarının hidroksil iyonları tarafından oktahedral olarak düzenlendiği yerde, oktahedral yapının kenar kısmındaki tabakalarının yığınlaşması ile meydana gelmektedir. Hidrotalsit yapısında, $Mg^{+2}$ iyonlarının bir kısmının $Al^{+3}$ iyonları ile yer değiştirmesi pozitif yüklü tabakaları oluşturur. Yük dengeleyici anyonlar (genellikle $CO_3^{2-}$) ve su molekülleri, biriket gibi istiflenen katyon tabakaları arasına yerleşir. Yüksek sıcaklıklarda kalsinasyon, hidrotalsitin interaktif, yüksek yüzey alanına sahip ve güçlü Lewis bazik yüzeylerin $O^{2-}$ ve $M^{n+}$ asit-baz çiftlerine birleşmesinde olduğu gibi yapısal hidroksil gruplarına birleşen bazik yüzeylerin oluşmasına neden olan iyi yayılmış Mg-Al oksitlerine ayrışmasını sağlar.

Bu nedenle, kalsine edilmiş Mg-Al hidrotalsitleri, aldol kondenzasyonu, Micheal tepkimesi, alkollerin siyanoetilasyonu gibi çeşitli bazik katalizlenen tepkimeleri katalizler (Xie ve diğ., 2005).

Literatürde Mg-Al hidrotalsit katalizörü ile yapılan biyodizel üretim çalışmalarına ait bilgiler aşağıda özetlenmiştir. Xie ve diğ. (2005) tarafından yapılan çalışmada heterojen katalizör olarak Mg-Al hidrotalsitleri kullanılarak yapılan soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda %67 yağ dönüşmesi elde edilmiştir. Çalışmada sıcaklık, basınç ve hidrotalsitin bazik özelliği gibi parametrelerinin iyileştirilmesi ile %90'ları aşan dönüşme miktarlarına ulaşılabileceği ve bu durumda hidrotalsit katalizörlerinin ticari olarak gelecek vaat ettiği belirtilmiştir. Cantrell ve diğ. (2005) tarafından yapılan çalışmada, Mg-Al hidrotalsitleri kullanılarak gliseril tribütratın metanol ile transesterifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Tepkime 333 K'de, 0,05 gr kalsine edilmiş katalizör, 0,01 mol (3 $cm^3$) gliseril tribütrat ve 0,3036 mol (12,5 $cm^3$) metanol kullanılarak gerçekleştirilmiştir. En yüksek dönüşme (%74,8) $Mg_{2,93}Al$ hidrotalsit katalizörü ile elde edilmiştir. Saf $Al_2O_3$ hiçbir katalitik aktivite gösteremezken, MgO ile %11 dönüşme elde edilmiştir. Serio ve diğ. (2006) tarafından yapılan çalışmada, soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda kalsine edilmiş hidrotalsit (KHT) ve MgO heterojen katalizörleri kullanılmıştır. KHT katalizörünün, yağ ağırlığına göre çok az katalizör kullanılmasına rağmen oldukça etkili olduğu ifade edilmektedir. Tepkime sonunda ağırlıkça %94 metil estere dönüşme elde edilmiştir. Liu ve diğ. (2007b) tarafından yapılan çalışmada ise kümes hayvanlarından elde edilen yağ ile metanolün transesterifikasyonunda Mg-Al hidrotalsit katalizörü ile %93 yağ dönüşmesine 30:1 alkol/yağ mol oranında 120 $^oC$'de ulaşmışlardır.

### 2.5.5. Diğer katalizörler

Biyodizel üretiminde, heterojen katalizörlerin kullanıldığı ve bu konudaki temel çalışmalardan biri de Gryglewicz (1999) tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmada kanola yağının metanol ile transesterifikasyonu MgO, CaO, $Ca(OH)_2$, $Ca(CH_3O)_2$ ve $Ba(OH)_2$ toprak alkali bazik heterojen katalizörleri ile gerçekleştirilmiştir. MgO ve $Ca(OH)_2$ katalizörleri kanola yağının metanol ile transesterifikasyonunda hiçbir

katalitik aktivite gösterememişlerdir. Diğer katalizörler ile 2,5 saate kadar devam eden tepkime sonunda yaklaşık %95 verim elde edilmiştir. Liu ve diğ. (2007a) tarafından yapılan çalışmada soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda katı bazik katalizör olarak SrO kullanılmıştır. Tepkime sıcaklığı, metanol/yağ mol oranı, yağa göre katalizör kütle oranının ayrı ayrı etkileri ve tekrarlanan deneylerde katalizörün yeniden kullanımı araştırılmıştır. Sonuç olarak, 70 $^{o}$C'den düşük sıcaklıklarda, 30 dakikada, %95'i aşan biyodizel verimi SrO katalizörü ile üretilmiştir. SrO'nun uzun katalizör ömrüne sahip olup aktivitesini 10 kez tekrar kullanımda koruyabildiği görülmüştür. SrO katalizörünün kullanılmasının soya yağının biyodizele transesterifikasyonunda, biyodizel üretim maliyetinin azaltılmasında ticari olarak uygulanabilir bir yol olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Vicente ve diğ. (1998) tarafından yapılan çalışmada, rafine edilmiş ayçiçeği yağı ile metanolün taransesterifikasyonu homojen NaOH ve çeşitli heterojen katalizörler ile gerçekleştirilmiştir. Atmosferik ortamda 60 $^{o}$C'de, 8 saat tepkime zamanı, yağ ağırlığına göre %1 katalizör miktarında gerçekleştirilen tepkimede elde edilen dönüşme miktarları Tablo 2.12'de görülmektedir.

Tablo 2.12: Ayçiçeği yağı ve metanol ile farklı katalizör eşliğinde elde edilen dönüşme oranları (Vicente ve diğ., 1998)

| Katalizör | Katalizör Türü | Dönüşme (%) |
|---|---|---|
| NaOH | Kuvvetli Bazik | 100,0 |
| Amberlit A26 | Anyon-Değişim Reçinesi | 0,1 |
| Amberlit A27 | Anyon-Değişim Reçinesi | 0,4 |
| Amberlit 15 | Katyon-Değişim Reçinesi | 0,7 |
| MELCat XZO682/01 | Sülfat Katkılı Zirkonyum Hidroksit | 0,0 |
| MELCat XZO645/01 | Silica Katkılı Zirkonyum Hidroksit | 0,0 |
| TIS | Titanyum Silikat | 0,6 |
| TILCOM STC | Titanyum Çelat | 0,5 |
| $SnCl_2$ | Lewis Asidi | 3,0 |
| MgO | Metalik Oksit | 11,0 |
| USY-292 | Zeolit | 0,2 |
| Novozym 435 | Tutuklanmış Lipaz | 0,0 |

En yüksek aktiviteyi NaOH ve bunu takip eden MgO katalizörü göstermiştir. Diğer katalizörler ile ihmal edilebilecek derecede düşük dönüşme elde edilmiştir. Sürecin en iyi koşullarının belirlenmesi için faktöriyel tasarım ve yüzey yanıt metotları kullanılmıştır. Sıcaklık ve katalizör konsantrasyonunun artı etkileri olduğu, konsantrasyonun etkisinin sıcaklıktan daha fazla olduğu belirtilmiştir. Sıcaklık-katalizör konsantrasyonu etkileşiminin yan tepkime ile sabun oluşumu dolayısıyla eksi etkisi olduğu, 60 $^{o}$C ve %1,5 katalizör miktarını aşan koşullarda sabunlaşma meydana geldiği sonucuna ulaşılmıştır. Bu nedenle bu koşulların dışında çalışılması gerektiği belirtilmiştir. Metil ester üretimi için 20-50 $^{o}$C sıcaklık aralığı ve %1,3 katalizör konsantrasyonunun en uygun koşullar olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Xie ve diğ. (2007b) tarafından yapılan diğer bir çalışmada soya yağının metanol ile transesterifikasyonu, katı bazik katalizör olarak KOH ilaveli NaX zeoliti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. En iyi dönüşme % 10 KOH ilaveli ve bunu takiben 393 K de 3 saat ısıtılan NaX zeoliti ile elde edilmiştir. Transesterifikasyon tepkimesi, metanolün geri akış sıcaklığında (338 K), 10:1 metanol/soya yağı mol oranında, 8 saat tepkime zamanı ve ağırlıkça %3 katalizör miktarı ile gerçekleştirildiğinde soya yağının dönüşmesi %85,6 olarak elde edilmiştir. Ngamcharussrivichai ve diğ. (2007) tarafından yapılan çalışmada palmiye çekirdeği yağı ile metanolün transesterifikasyonu, toprak alkali metallerin nitrat çözeltilerinin dolomit üzerine çöktürülmesi ile elde edilen katalizörlerin kullanılabilirliği araştırılmıştır. En iyi sonucu elde ettikleri, $Ca(NO_3)_2$ çözeltisinin dolomit üzerine çöktürülmesi ile elde ettikleri katalizör ile %95'in üzerinde metil ester verimi elde edilmiştir.

Lopez ve diğ. (2005) tarafından yapılan çalışmada, bitkisel yağlarda bulunan trigliseritler için geniş çapta örnek bileşik olan triasetin ile metanolün transesterifikasyonunda 60 $^{o}$C'de asidik ve bazik katalizörler (katı ve sıvı) kullanılmıştır. Kullanılan katalizörler Tablo 2.13'de görülmektedir. Karşılaştırma için NaOH ve $H_2SO_4$ homojen katalizörleri ile çalışılmıştır. Sıvı katalizörlere alternatif olarak Amberlit-15, Nafyon NR50, sülfatlanmış zirkonya ve ETS-10 (Na,K) heterojen katalizörleri yeterli derecede iyi aktivite göstermişlerdir.

Tablo 2.13: Triasetin ile Metanolün transesterifikasyonunda kullanılan katalizörler (Lopez ve diğ., 2005)

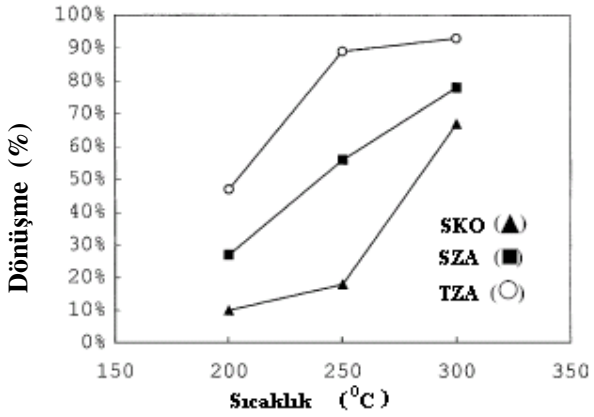
| Katalizör | Katalizör Tanımı |
|---|---|
| Asitler | |
| Amberlit-15 | Sülfolanmış Polistren Esaslı İyon Değişim Reçinesi |
| Nafyon NR50 | Persülfolanmış Reçinesülfonik Asit |
| SPA | Desteklendirilmiş Fosforik Asit |
| WZ | Tunstenlenmiş Zirkonya |
| SZ | Sülfatlanmış Zirkonya |
| ETS-10 (H) | Titanosilikat (Nötralize Edilmemiş) |
| Zeolit Hβ | Alüminasilikat |
| $H_2SO_4$ | Kuvvetli Asit |
| | |
| Bazlar | |
| ETS-10 (Na,K) | Na ve K Katyonlu Titanosilikat |
| MgO | Magnezyum Oksit |
| NaOH | Kuvvetli Baz |

### 2.5.6. Yüksek sıcaklıklarda heterojen katalizörler ile biyodizel üretimi

Heterojen katalizörlerin kullanıldığı çalışmaların büyük bir çoğunluğu atmosfer basıncında ve bunun sonucu olarak kullanılan alkolün kaynama noktasına kadar olan sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Kullanılan alkolün kaynama noktasının üzerindeki tepkime sıcaklıklarında ve basınç altında gerçekleştirilen çalışmalardan, Suppes ve diğ. (2004) tarafından yapılan çalışmada, soya yağının metanol ile transesterifikasyonu 60, 120 ve 150 $^{o}$C'de bir dizi NaX faujasit zeoliti, ETS–10 zeoliti ve metal katalizörler ile gerçekleştirilmiştir. Mevcut zeolitlere ilave olarak potasyum ve sezyum ile iyon değişimi uygulanmıştır. Ayrıca NaX'e sodyum oksit ($NaO_x$/NaX) ve sodyum azid ilave ($NaO_x$/NaX$^{*}$) edilmiştir. Katalizörlerin aktivitelerinin artması için öncelikle 500 $^{o}$C'de kalsine edilmiştir. ETS–10 katalizörleri, X tipi zeolit katalizörlerinden yüksek dönüşme göstermişlerdir. Neden olarak ETS–10 zeolitlerinin yüksek bazikliği ve daha gözenekli olması belirtilmiştir.

En yüksek dönüşme ETS–10 katalizörü ile, 100 $^{o}$C'de 3 saat sonunda %92 olarak elde edilmiştir. Metallerden ise en yüksek Nikel ile, 120 $^{o}$C'de 3 saat sonunda %53 dönüşme elde edilmiştir

Furuta ve diğ. (2004) tarafından yapılan çalışmada soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda, katalizörün zaman içerisinde göstermiş olduğu dönüşme, 100 saate ulaşan bir sürede incelenmiştir. Transesterifikasyon tepkimesi, sülfatlanmış kalay oksit (SKO), sülfatlanmış zirkonyum alümina (SZA) ve tungstenlenmiş zirkonyum alümina (TZA) katı asit katalizörleri ile sabit yataklı akış reaktöründe, 40:1 metanol/yağ mol oranında, 200–300 $^{o}$C sıcaklık aralığında ve 4 gr katalizör miktarı ile yapılmıştır. Şekil 2.8'de sıcaklığın dönüşmeye etkisi görülmektedir. TZA katalizörü 250 $^{o}$C'nin üzerinde %90'ı aşan dönüşme göstermektedir.




Şekil 2.8: Sıcaklığın dönüşmeye etkisi. Tepkime koşulları: metanol/yağ mol oranı 40:1, katalizör miktarı 4 gram (metanol akış hızı 4,4 gr./saat yağ akış hızı 3 gr./saat), tekime süresi 20 saat (Furuta ve diğ., 2004)

Serio ve diğ. (2006) tarafından yapılan çalışmada, soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda kalsine edilmiş hidrotalsit (KHT) ve MgO heterojen katalizörleri kullanılmıştır. MgO, hazırlama yöntemindeki farklılığından dolayı, dört farklı karakteristik özellikte hazırlanmıştır. MgO(c), MgO(I), MgO(II) ve MgO(III) olarak isimlendirilen katalizörler ile KHT katalizörünün katalitik aktiviteleri değerlendirilmiştir. En güçlü bazik yapı (süper bazik) transesterifikasyon tepkimesinin 100 $^{o}$C gibi düşük sıcaklıklarda da gerçekleşmesini sağlarken, orta derecede bazik katalizörler ise aynı tepkimenin daha yüksek sıcaklıkta gerçekleşmesini sağlamaktadır. Yapılan çalışmada, katalizörlerde iki farklı aktivite

seviyesi gözlemlenmiştir: bir tanesi 100 $^{o}$C'de, KHT ve MgO(III) katalizörlerinin, diğeri ise 180 $^{o}$C'den daha yüksek sıcaklıklarda bütün bazik katalizörlerin yüksek performans göstermesidir. Cantrell ve diğ. (2005) ve Gryglewicz (1999) tarafından yapılan çalışmalarda 60 $^{o}$C'de gerçekleştirilen transesterifikasyon tepkimesinde MgO hiçbir katalitik aktivite gösterememiştir. Dört farklı hazırlama yöntemi ile hazırlanan MgO katalizörlerinden MgO(III) katalizörü 100 $^{o}$C'de %30 civarında YAME verimi göstermiştir. 180 ve 200 $^{o}$C'de gerçekleştirilen tepkimelerde ise KHT ve bütün MgO katalizörleri yüksek dönüşme göstermişlerdir.

Singh ve Fernando (2008) 75-150 ve 225 $^{o}$C'de MgO, CaO, PbO, $PbO_2$, $Pb_3O_4$, $Tl_2O_3$, ve ZnO katalizörlerini metanol ve soya yağının transesterifikasyonunda kullandıklarında, en iyi sonucu PbO ve $PbO_2$ katalizörleri varlığında %89 biyodizel verimi alarak elde etmişlerdir.

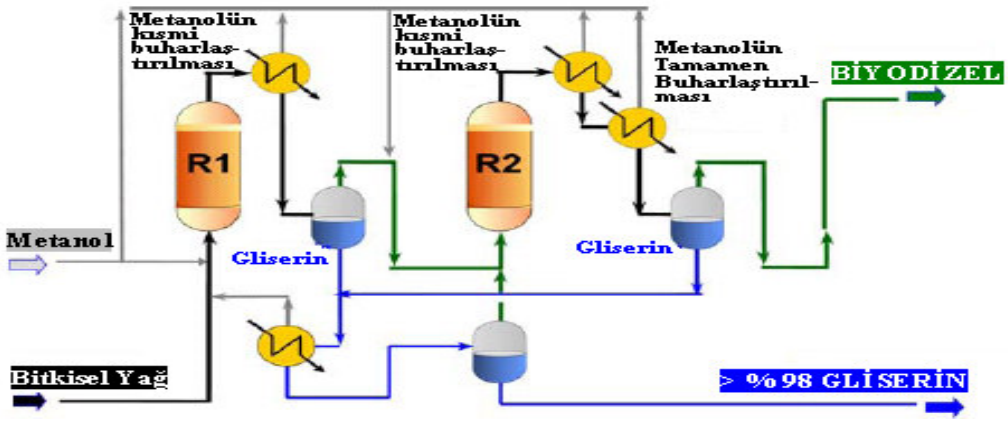
Jitputti ve diğ. (2006) tarafından yapılan çalışmada $ZrO_2$, ZnO, $SO_4^{2-}/SnO_2$, $SO_4^{2-}/ZrO_2$, $KNO_3$/KL zeolit ve $KNO_3/ZrO_2$ asidik ve bazik heterojen katalizörleri kullanılarak yapılan çalışmada ham palmiye çekirdeği yağı (HPÇY) ile ham hindistancevizi yağının (HHCY) transesterifikasyonu metanol ile gerçekleştirilmiştir. Metil ester verimine göre en yüksek aktiviteyi her iki yağ içinde $SO_4^{2-}/ZrO_2$ heterojen katalizörü göstermiştir. HPÇY ve HHCY ile metanolün 200 $^{o}$C'de transesterifikasyonunda, 4 saat sonunda $SO_4^{2-}/ZrO_2$ heterojen katalizörü ile ham palmiye çekirdeği yağı için %90,3, ham hindistancevizi yağı için %86,3 verim elde edilmiştir.

HPÇY için en yüksek metil ester verimini %90,3 ile $SO_4^{2-}/SnO_2$ ve $SO_4^{2-}/ZrO_2$ katalizörleri göstermiştir. Bu iki katalizörün metil ester saflığı sırasıyla % 95,4 ve % 95,8 olmuştur. En yüksek metil ester saflığını %98,9 ile ZnO katalizörü göstermiştir. Ayrıca kullanılan katı katalizörler ile sabun oluşumu gözlenmemiştir. HHCY için en yüksek metil ester saflığı %93 ve en yüksek metil ester verimini %86,3 ile $SO_4^{2-}/ZrO_2$ katalizörü göstermiştir.

Karmee ve Chadha (2005) tarafından yapılan çalışmada Hindistan kökenli *Pongamia Pinnata* yağı ile metanolün transesterifikasyonunda Hβ-zeolit, montmorillonit K-10

ve ZnO heterojen asit katalizörleri kullanılmıştır. Metanol/yağ molar oranı 10:1 olarak alınan tepkimede, 120 $^{o}$C'de 24 saat sonunda Montmorillonit K-10, Hβ-Zeolit ve ZnO ile sırası ile %47, %59 ve % 83 dönüşme elde edilmiştir.

2006 yılında 160,000 ton/yıl kapasiteli heterojen katalizör kullanılarak üretim gerçekleştirilen ticari tesis Fransa'da üretime başlamıştır (Serio ve diğ., 2008). Tesisteki üretim, Fransa Petrol Enstitüsü (Institute Français du Petrole - IFP) tarafından geliştirilen Esterfif-H teknolojisi adıyla bilinmektedir. Çinko oksit ve alümina karışımının heterojen katalizör olarak kullanıldığı sistem 200–250 $^{o}$C'de işletilmektedir. Süreçte biyodizel üretiminin ardından saflaştırma işlemine gerek duyulmadan teorik değere yakın yüksek verimlilikte metil ester elde edilmektedir. Katalizörün yeniden elde edilmesini içermeyen sistemde yüksek saflıkta gliserin (%98) elde edilmektedir. Bu durum ekonomik değeri olan gliserin üretiminden dolayı sürecin karlılığını arttırmaktadır.




Şekil 2.9: Esterfif-H Heterojen Sürecinin Basitleştirilmiş Akım Şeması (Bournay ve diğ., 2005)

Sürecin akım şeması Şekil 2.9'da görülmektedir. Katalizör kısmı iki sabit yataklı reaktörün içerisinde bulunmaktadır. Reaktör belirlenen oranda yağ ve alkol ile beslenmektedir. Fazla metanol her reaktörün sonunda kısmi buharlaştırma ile ayrılmaktadır. Ardından, ayırıcıda ester ve gliserin ayrılması gerçekleşmektedir.

Gliserin toplanmakta ve artık metanol buharlaştırılarak ayrılmaktadır. Avrupa standartlarında biyodizel elde etmek için, kalan son kısımdaki metanol ve gliserin de

ayrılmaktadır. İkinci ayırıcıdan gelen metil esterin saflaştırma basamağı, kalan metanolün vakum altında buharlaştırılması ve bunu takip eden çözünmüş gliserinin adsorberde son saflaştırma işlemini içermektedir.

## 2.6. Heterojen Katalizörler İle Biyodizel Üretiminde Tepkime Parametrelerinin Etkisi

Biyodizel üretiminde en uygun süreç koşullarının belirlenmesi amacı ile tepkime parametrelerinin belirlenmesi gerekmektedir. Alkol/yağ mol oranı, tepkime sıcaklığı, tepkime süresi ve katalizör miktarının tepkime sürecindeki etkilerinin incelendiği çalışmaların yanı sıra, az sayıda ortak çözücü etkisinin incelendiği çalışmalar da bulunmaktadır.

### 2.6.1. Alkol/yağ mol oranı

Stokiyometrik olarak alkol ile yağın transesterifikasyonunda yağın her bir molüne karşılık 3 mol alkol tepkimeye girmesi gerekmektedir. Ancak uygulamada, ileri yöndeki tepkimenin tamamlanması ve ürün olarak alkil esterin elde edilebilmesi için alkol/yağ mol oranının stokiyometrik oranının üzerinde olması gerekmektedir. Ayrıca karışmadaki problemlerden dolayı kütle aktarımı sınırlandığı için kütle aktarım hızının tepkime hızından daha yavaş olduğu ve bu nedenle biyodizel verimini yükseltmek için stokiyometrik miktardan fazla alkol kullanılarak denge tepkimesinin biyodizel verimini arttırdığını belirtilmektedir (Xie ve diğ., 2005; Kim ve diğ., 2004).

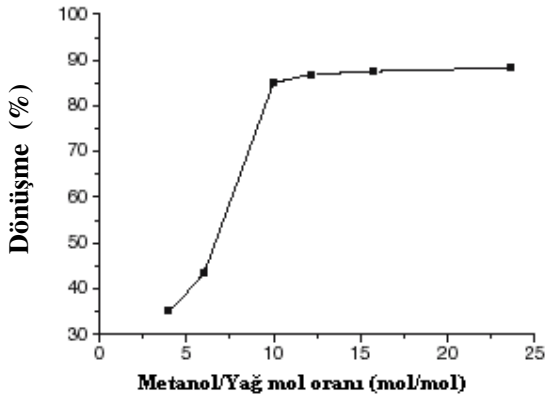
Transesterifikasyon tepkimesinde yeterli miktarda alkol kullanımı trigliserit içersindeki "gliserin-yağ asidi" bağlarının parçalanması için gereklidir. Ancak alkol/yağ oranının aşırı yüksek olması durumunda ester içeriği veya ürün veriminin artmayacağı gibi ürünün ayrışmasında sorunlar ortaya çıkaracaktır. Ayrıca sürecin ekonomisini de olumsuz etkileyecektir (Sharma ve diğ., 2008).

Kim ve diğ. (2004) tarafından yapılan çalışmada, Na/NaOH/$\gamma$-$Al_2O_3$ heterojen katalizörü ile soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda alkol/yağ mol

oranının biyodizel verimine etkisi araştırılmıştır. 60 $^{o}$C sıcaklıkta, 300 devir/dakika karıştırma hızında, 10 ml n-hegzan ortak çözücü ve 1 gram Na/NaOH/$\gamma$-$Al_2O_3$ katalizörü ile yapılan 2 saatlik tepkime sonunda metanol/yağ miktarının artmasıyla biyodizel veriminin önemli ölçüde arttığı görülmüştür. En yüksek biyodizel verimi 9:1 metanol/yağ oranında, homojen NaOH katalizörü ile görülen verime yakın olup %95 civarında elde edilmiştir.

Xie ve diğ. (2005) tarafından yapılan çalışmada heterojen katalizör olarak Mg-Al hidrotalsitleri kullanılarak yapılan soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda metanol/yağ mol oranının etkisi araştırılmıştır. 15:1 metanol/yağ mol oranına kadar olan kısımda dönüşmede önemli derecede artış gözlenmiştir. Oranın daha fazla arttırılmasının dönüşmeye oldukça az etkisi olmuştur.

Xie ve diğ. (2006) tarafından yapılan bir diğer çalışmada, soya yağının metanol transesterifikasyonunda, metanolün geri akış sıcaklığında, yağ ağırlığına göre %6,5 %35$KNO_3/Al_2O_3$ katalizörü ile 5 saat sonunda tepkimeye sokulan metanol miktarının arttıkça dönüşmenin arttığı görülmüştür. Metano/yağ mol oranı 15:1 olduğunda en yüksek dönüşmeye ulaşılmıştır. Oranın daha fazla arttırılmasının dönüşmeye oldukça az etkisi olmuştur.

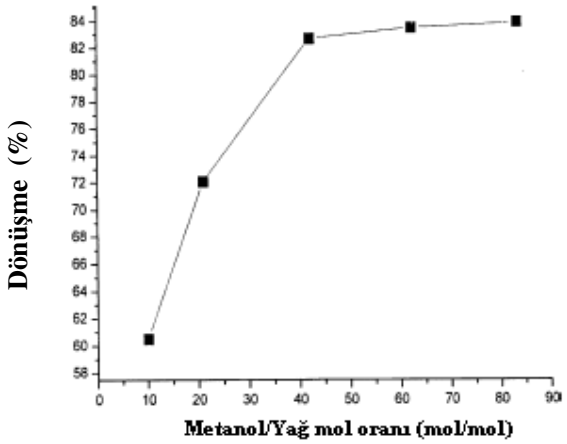



Şekil 2.10: Metanol/yağ mol oranının dönüşmeye etkisi. Tepkime koşulları: katalizör miktarı %3, tepkime zamanı 9 saat, metanoün geri akış sıcaklığı, KF/ZnO katalizörü (Xie ve Huang, 2006)

Xie ve Huang (2006) tarafından yapılan çalışmada, KF/ZnO heterojen katalizörü ile soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda metanol/yağ mol oranının

artmasının dönüşmeyi arttırdığı Şekil 2.10'da görülmektedir. Metanol/yağ mol oranının 10:1 olduğu değerde dönüşme en yüksek değeri %87'ye ulaşmıştır. 10:1 mol oranının ötesinde daha fazla metanol ilavesinin dönüşme üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir.

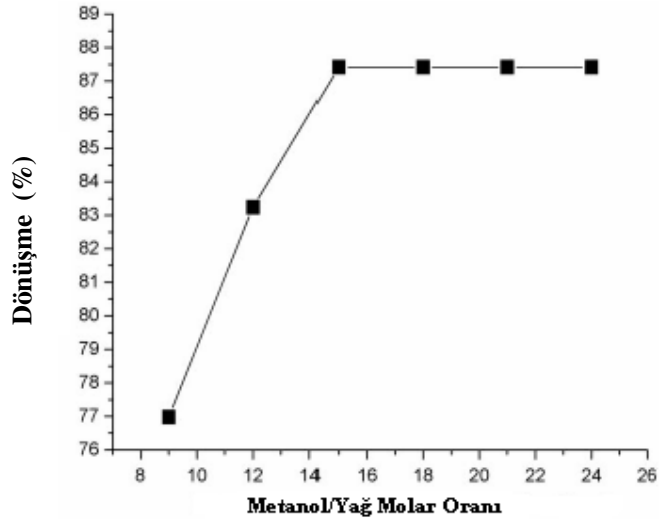
Li ve Xie (2006) tarafından yapılan çalışmada, $Zn/I_2$ heterojen katalizörlüğünde soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda, metanol/yağ mol oranının tepkime dönüşmesine etkisi araştırılmıştır. Şekil 2.11'de görüldüğü gibi, metanol/yağ mol oranının 42:1'e kadar arttığı aralıkta ürün dönüşmesi de artmaktadır. 42:1 oranından daha yüksek oranların dönüşme üzerinde anlamlı bir artışı olmamıştır.




Şekil 2.11: Metanol/yağ mol oranının dönüşmeye etkisi. Tepkime koşulları: katalizör miktarı %5Zn ve $\%5I_2$, tepkime süresi 16 saat, tepkime sıcaklığı 338 K, ortak çözücü olmadan (Li ve Xie, 2006)

Xie ve Li (2006) tarafından yapılan çalışmada, $\%35\ KI/Al_2O_3$ katalizörlüğünde soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda metanol/yağ molar oranının dönüşmeye etkisi araştırılmıştır. Şekil 2.12'de görüldüğü gibi metanol/yağ molar oranının 15:1'e kadar artması ile dönüşme oranı artmıştır. Bu noktadan sonra sabit kalmıştır.

Reddy ve diğ. (2006) tarafından yapılan çalışmada nanokristal boyuttaki toz CaO katalizörlüğünde soya yağı ile metanolün oda sıcaklığında transesterifikasyonunda farklı alkol/yağ mol oranının dönüşmeye etkisi incelenmiştir. Tablo 2.14'de görüldüğü gibi %99 dönüşmeye metanol/soya yağı mol oranı 27:1 değerinde ulaşılmıştır. Aynı koşullarda laboratuar kullanımlı CaO ile yalnızca %2 dönüşme elde edilebilmiştir.




Şekil 2.12: %35 $KI/Al_2O_3$ katalizörlüğünde soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda metanol/yağ molar oranının dönüşmeye etkisi. Tepkime koşulları: katalizör miktarı %2 (yağ ağ. göre), tepkime zamanı 6 saat, metanolün geri akış sıcaklığında (Xie ve Li, 2006)

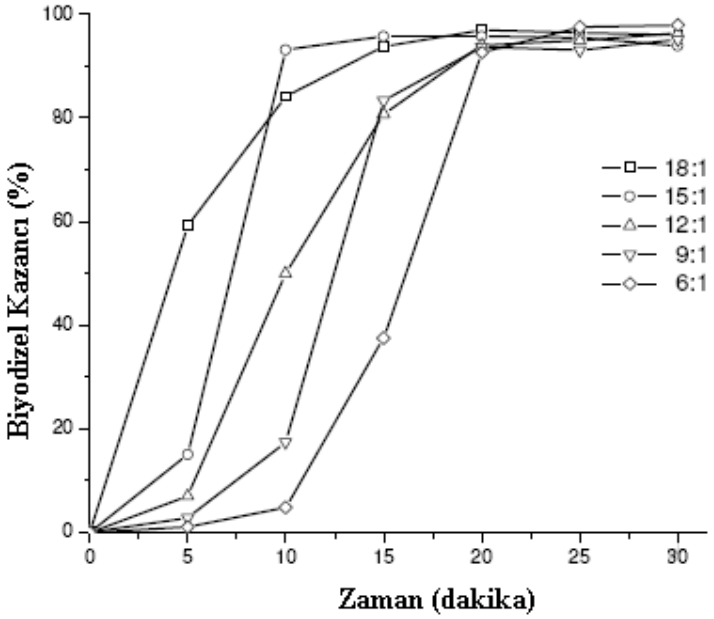
Tablo 2.14: NK 1 katalizörlüğünde soya yağı ile metanolün oda sıcaklığında transesterifikasyonunda farklı alkol/yağ mol oranının dönüşmeye etkisi (Reddy ve diğ., 2006)

| Alkol/Yağ Mol Oranı | (%) Dönüşme |
|---|---|
| 3:1 | 75 |
| 9:1 | 85 |
| 15:1 | 89 |
| 21:1 | 96 |
| 27:1 | >99[a] |
| 30:1 | >99[a] |
| 33:1 | >99[a] |

Tepkime Koşulları: Tepkime zamanı 24 saat, NK 1 katalizörü 0,25gr. , alkali rafine soya yağı 22 gr. , metanol 3 ml (3:1 alkol/yağ mol oranı için). [a] İki kez tekrar edilmiştir.

Liu ve diğ. (2007a) tarafından yapılan çalışmada soya yağının metanol ile SrO katalizörlüğünde gerçekleştirilen transesterifikasyonunda alkol/yağ mol oranının etkisi incelenmiştir. Şekil 2.13'de görüldüğü gibi metanol/yağ mol oranının artması ile tepkimenin hızı artmaktadır. Tepkimenin ilk 5 dakikasında molar oranın 6:1'den 18:1'e artmasıyla biyodizel verimi %1'den %59'a artmıştır. Bununla birlikte,

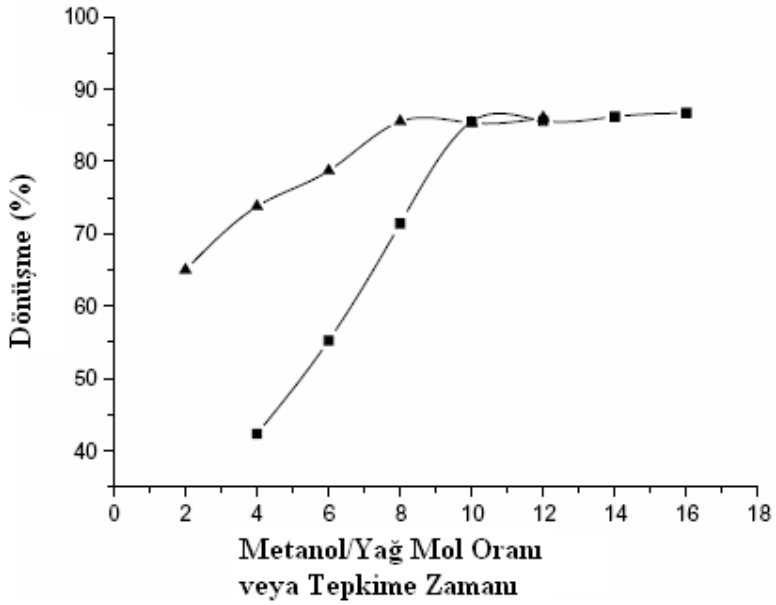
metanol miktarı 15:1'in üzerinde olduğunda, gliserol ayrımı daha zorlaşmaktadır, böylece biyodizel verimi düşmektedir. Buna dayanarak, en uygun metanol/yağ oranı 12:1 olarak belirlenmiştir.




Şekil 2.13: Metanol/yağ mol oranının biyodizel verimine etkisi. SrO/yağ kütle oranı: %2, tepkime sıcaklığı:65 $^{o}$C Liu ve diğ. (2007a)

Yang ve Xie (2007) tarafından yapılan çalışmada soya yağının metanol ile %5 $Sr(NO_3)_2$/ZnO heterojen katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen transesterifikasyonunda alkol/yağ mol oranının artması dönüşme değerini oldukça fazla miktarda arttırmıştır. En yüksek dönüşme 12:1 alkol/yağ mol oranında % 95 olarak elde edilmiştir. Daha fazla alkol ilavesinin dönüşmeyi arttırıcı bir etkisi olmamıştır.

Xie ve diğ. (2007b) tarafından yapılan çalışmada soya yağının metanol ile katı bazik katalizör olarak KOH ilaveli NaX zeoliti kullanılarak gerçekleştirilen transesterifikasyonunda alkol/yağ mol oranının etkisi incelenmiştir. Şekil 2.14, metanol/yağ mol oranının dönüşmeye etkisini göstermektedir. İlave edilen metanol miktarının artması ile, soya yağının dönüşmesi önemli derecede artmaktadır. Metanol/yağ mol oranı 10:1 olduğunda dönüşme %85,6 ile en yüksek değerine ulaşmaktadır. Bununla birlikte, 10:1 mol oranının ötesinde daha fazla metanol ilavesinin dönüşmeye önemli bir etkisi yoktur.



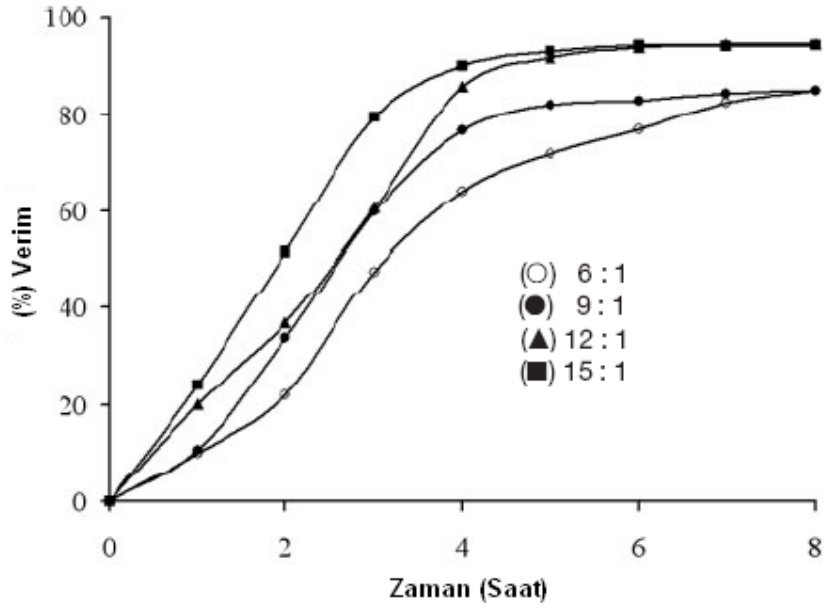

Şekil 2.14: --■-- Metano/yağ mol oranını dönüşmeye etkisi. Tepkime koşulları: katalizör miktarı %3, tepkime zamanı 8 saat ve tepkime sıcaklığı 338 K. --▲-- Tepkime zamanın dönüşmeye etkisi. Tepkime koşulları: metanol/yağ mol oranı 10:1, katalizör miktarı %3 ve tepkime sıcaklığı 338 K (Xie ve diğ., 2007b)

Peter ve diğ. (2002) tarafından yapılan çalışmada, alkol/yağ mol oranının 1-6 aralığında değiştiği palmiye yağı ile metanolün transesterifikasyonunda Zn-arginat heterojen katalizörü kullanılmıştır. 135 $^{o}$C tepkime sıcaklığında gerçekleştirilen deneylerde 10 dakika sonunda metanol/yağ molar oranının artmasının metil ester içeriğini arttırdığı görülmüştür.

Filippis ve diğ. (2005) tarafından yapılan çalışmada, trisodyum fosfat katalizörlüğünde kanola yağının metanol ile transesterifikasyonunda metanol/yağ molar oranının metil ester verimine etkisi incelenmiştir. 1 saatlik tepkime zamanı sonunda yağ/katalizör molar oranı 1:0,20 olarak sabit tutularak metanol/yağ 6:1, 8:1 ve 9:1 molar oranlarında metil ester verimleri sırasıyla %89,78, %89,97 ve %89,82 şeklindedir. Sonuçlardan da görüleceği gibi metanol/yağ mol oranının 6:1'den daha yüksek olmasının metil ester verimine önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir.

Ebiura ve diğ. (2005) tarafından yapılan çalışmada, trioleinin metanol ile $K_2CO_3/Al_2O_3$ katalizörlüğündeki transesterifikasyonunda 333 K sıcaklıkta, 5 ml THF

ortak çözücü ve 0,05 gram katalizör ile 1 saat sonunda metanol/triolein molar oranının tepkime dönüşmesine ve verimine etkisi incelenmiştir. En uygun metanol/triolein molar oranı 25 olarak belirlenmiştir. Bu durumda triolein dönüşmesi %100, metil oleat verimi ise %90 civarındadır.




Şekil 2.15: Karanja yağı ile metanolün transesterifikasyonunda metanol/yağ mol oranının metil ester verimine etkisi. Tepkime koşulları: katalizör miktarı ağ. %2 Li/CaO, tepkime sıcaklığı 65 $^{o}$C (Meher ve diğ., 2006b)

Meher ve diğ. (2006b) tarafından yapılan çalışmada karanja yağının metanol ile transesterifikasyonunda metanol/yağ mol oranının etkisi incelenmiştir. Şekil 2.15'de 6:1 ile 15:1 aralığında farklı metanol/yağ mol oranlarında elde edilen verim değerleri görülmektedir. 15:1 metanol/yağ mol oranında metil ester oluşumu, düşük molar oranlarda elde edilenlerden daha fazladır. Şekil 2.15'den anlaşılabileceği gibi karanja yağının metil estere dönüşmesi, metanol/yağ mol oranının artmasıyla artmaktadır. Bu da göstermektedir ki, metanolün yüksek konsantrasyonda olması dengeyi metil ester oluşumuna doğru yöneltmektedir. 6 saatlik tepkime süresi sonunda 12:1 ve 15 :1 metanol/yağ mol oranlarında %94 verime ulaşılmıştır.

### 2.6.2. Tepkime zamanı ve sıcaklık

Alkol ile yağın transesterifikasyon tepkimelerinin verimi tepkime sıcaklığına önemli derecede bağlıdır. Ancak yeterli tepkime zamanında tepkimenin tamamına yakını oda sıcaklığında bile gerçekleşir. Genel olarak metanol kullanılan alkoliz tepkimelerinde, atmosferik koşullarda metanolün kaynama noktasında çalışılır (Xie ve diğ., 2005). Alkolün kaynama noktasının üzerindeki çalışmalar da mevcuttur. Kaynama noktasının üzerindeki çalışmaları gerçekleştirebilmek için basıncın arttırılması gerekmektedir. Bu konudaki çalışmalar Bölüm 2.5.6'da özetlenmiştir.

Kim ve diğ. (2004) tarafından yapılan çalışmada, Na/NaOH/$\gamma$-$Al_2O_3$ heterojen katalizörü ile soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda 1 saat sonunda en yüksek dönüşme %75 civarında elde edilmiştir. Çalışmada ayrıca Na/NaOH/$\gamma$-$Al_2O_3$ heterojen ve NaOH homojen katalizörünün aynı koşullarda zamana karşı biyodizel verimleri incelenmiştir. Homojen katalizörün kullanıldığı tepkimenin verimi diğerinden yaklaşık %20 daha fazladır.

Suppes ve diğ. (2004) tarafından yapılan çalışmada, soya yağının metanol ile transesterifikasyonu bir dizi NaX faujasit zeoliti, ETS–10 zeoliti ve metal katalizörler ile gerçekleştirilmiştir. ETS–10 katalizörleri, X tipi zeolit katalizörlerinden daha daha yüksek dönüşme göstermişlerdir. ETS-10 katalizörü ile gerçekleştirilen tepkimede 3 saat sonunda %92 metil estere dönüşme ve %2 monogliserit ile %4 digliserit konsantrasyonu oluşmuştur.

Xie ve diğ. (2005) tarafından yapılan çalışmada heterojen katalizör olarak Mg-Al hidrotalsitleri kullanılarak yapılan soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda en yüksek dönüşme 9 saat sonunda %67 olarak gerçekleşmiştir.

Xie ve diğ. (2006) tarafından yapılan çalışmada, soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda $Al_2O_3$ üzerine ağırlıkça %35$KNO_3$ emdirilmiş heterojen katalizörü yağ ağırlığına göre %6,5 oranında kullanıldığında 1–7 saat arasında dönüşmeyi arttırdığı, sonraki zaman dilimlerinde ise dönüşmenin hemen hemen sabit kaldığı gözlemlenmiştir. 7 saatlik tepkime sonunda yaklaşık %87 dönüşme elde edilmiştir.

Xie ve Huang (2006) tarafından yapılan çalışmada, soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda, tepkime zamanının dönüşmeye etkisi incelenmiştir. Dönüşmenin 1–9 saat tepkime zaman aralığı arasında arttığı, sonraki kısımda ise hemen hemen sabit kaldığı gözlenmiştir. Sonuçlara göre biyodizel sentezi için en iyi tepkime zamanı, metanolün geri akış sıcaklığında yaklaşık 9 saat olarak belirlenmiştir.

Li ve Xie (2006) tepkime süresinin dönüşmeye etkisi incelediklei çalışmada, soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda, 14–26 saat tepkime zamanı aralığında dönüşme artmıştır. Sonraki zamanlarda ise hemen hemen sabit kalmaktadır. Bu sonuç ışığında biyodizel sentezi için en iyi tepkime zamanı, metanolün geri akış sıcaklığında yaklaşık 26 saat olarak belirlenmiştir.

Xie ve Li (2006) tarafından yapılan çalışmada, %35 KI/$Al_2O_3$ katalizörlüğünde soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda tepkime zamanının dönüşmeye etkisi araştırılmıştır. Dört ile sekiz saat arasında dönüşme devamlı olarak artmış, sekiz saati aşan zaman diliminde ise hemen hemen sabit kalmıştır. En yüksek dönüşme oranı sekiz saat sonunda elde edilmiştir.

Macedo ve diğ. (2006) tarafından yapılan çalışmada soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda tepkime zamanının etkisi incelenmiştir. Çalışmada $(Al_2O_3)_4$ (SnO) (1), $(Al_2O_3)_4$ (ZnO) (2) ve $(Al_2O_3)$ (3) katalizörleri kullanılmıştır. 1-2 ve 3 nolu katalizörlerin, soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda katalitik performansları denenmiştir. Tepkime verimi 1 ve 2 nolu katalizörlerde kalay veya çinko oksit olmasından hemen hemen bağımsızdır. Tüm deneylerde 4 saat sonunda 60 $^oC$'de %80 civarında verim elde edilmiştir. Soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda 3 nolu katalizör kullanıldığında 1 ve 2 nolu katalizörler ile aynı deneysel koşullarda 4 saat sonunda %30 verim elde edilmiştir.

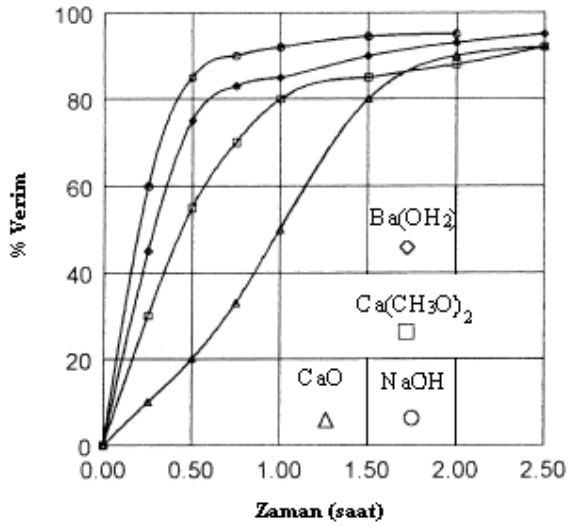
Liu ve diğ. (2007a) tarafından yapılan çalışmada soya yağının metanol ile SrO katalizörlüğünde gerçekleştirilen transesterifikasyonunda tepkime sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Düşük sıcaklıklarda tepkime hızı yavaştır ve tepkimenin biyodizel verimi 30 dakika sonunda 55 $^oC$'de yalnızca % 30 değerindedir. Biyodizel verimi

tepkime sıcaklığının artması ile 65 $^{o}$C'de yaklaşık %100'e artmıştır. Yüksek sıcaklıkların öncelikli üstünlüğü daha kısa tepkime zamanıdır. Bununla birlikte, tepkime sıcaklığının metanolün kaynama noktasını aşması durumunda, metanol buharlaşarak tepkimeyi üç fazlı arayüzeyden çekecek olan fazla miktarda kabacık oluşturur. Bu nedenle, soya yağının biyodizele transesterifikasyonu için en uygun tepkime sıcaklığının 65 $^{o}$C olduğu düşünülmektedir.

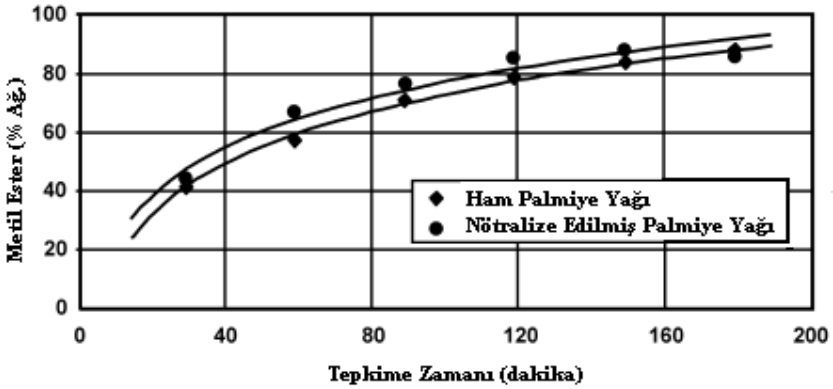
Yang ve Xie (2007) tarafından yapılan çalışmada soya yağının metanol ile %5 $Sr(NO_3)_2/ZnO$ heterojen katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen transesterifikasyonunda tepkime zamanının dönüşmeye etkisi 1 ile 6 saat arasında incelenmiştir. tepkime gerçekleştirilerek belirlenmiştir. Bir ile dört saat arasında yaklaşık %95'e kadar dönüşme düzgün bir biçimde artmıştır. Daha sonraki zaman dilimlerinde dönüşme değeri hemen hemen sabit kalmıştır.

Xie ve diğ. (2007b) tarafından yapılan çalışmada soya yağının metanol ile katı bazik katalizör olarak KOH ilaveli NaX zeoliti kullanılarak tepkime zamanının etkisi incelenmiştir. Şekil 2.14'de görüldüğü gibi 2 saat ile 8 saat aralığında dönüşmenin arttığı, daha sonraki zaman dilimlerinde ise hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir. Bu nedenle, metanolün geri akışında en uygun tepkime süresi 8 saat olarak belirlenmiştir.

Gryglewicz (1999) tarafından yapılan çalışmada kanola yağının metanol ile transesterifikasyonunda verimin zaman ile değişimi incelenmiştir. Şekil 2.16'da görüldüğü gibi katalizörlerin aktiviteleri NaOH ile karşılaştırıldığında NaOH'e en yakın aktiviteyi $Ba(OH)_2$ göstermiştir. $Ba(OH)_2$ ile 30 dakika sonunda %75 verim elde edilmiştir. $Ca(CH_3O)_2$ ile 30 dakika sonunda %55, 1 saat sonunda %80 ve 2,5 saat sonunda %93 verim elde edilmiştir. En yavaş tepkime hızını ise CaO katalizörü göstermiştir. Ancak CaO ile de 2,5 saat sonunda %95 tepkime verimine ulaşılmıştır. MgO ve $Ca(OH)_2$ hiçbir katalitik aktivite gösterememişlerdir.



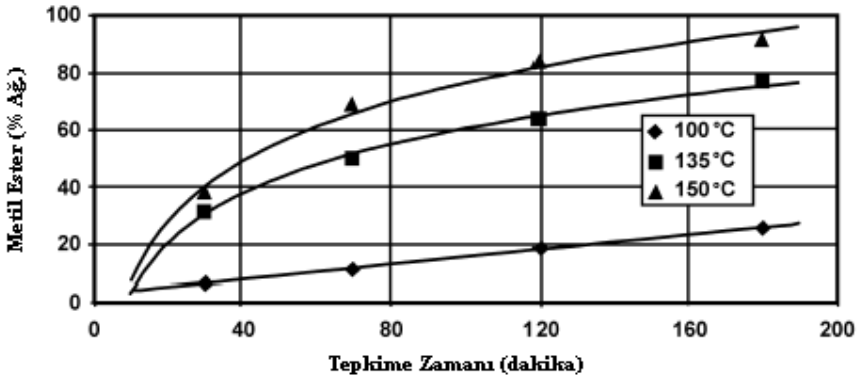

Şekil 2.16: Tepkime zamanının dönüşmeye etkisi. Tepkime koşulları: metanol/yağ mol oranı 4,5:1, metanol/katalizör mol oranı 30:1, metanolün geri akış sıcaklığında, ortak çözücü olmadan (Gryglewicz, 1999)



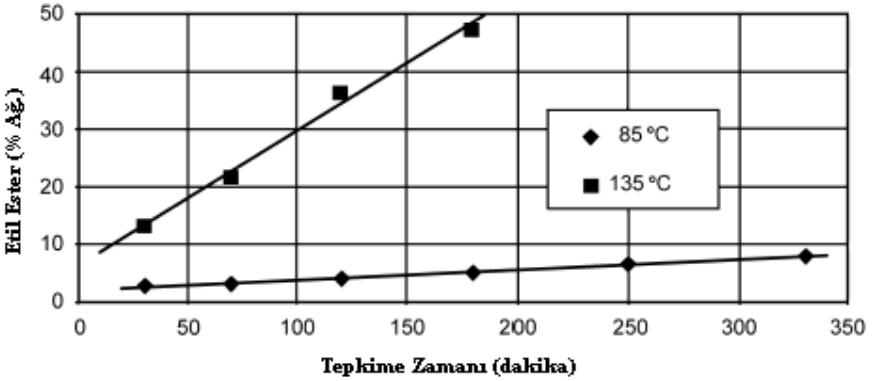

Şekil 2.17: Zn-arginat katalizörü ile palmiye yağının ve metanolün transesterifikasyonu. Tepkime koşulları: tepkime sıcaklığı 135 $^{o}$C, basınç 0,5 Mpa, metanol/yağ molar oranı 6:1 (Peter ve diğ., 2002)

Peter ve diğ. (2002) tarafından yapılan çalışmada, palmiye yağı ile metanolün transesterifikasyonunda Zn-arginat heterojen katalizörü kullanılmıştır. Nötralize edilmiş palmiye yağı ve ham palmiye yağı (SYA %0,8) ile metanolün Zn-arginat toz katalizörü ile 135 $^{o}$C'de, 0,5 Mpa basınç altında transesterifikasyonunda tepkime zamanının etkisi Şekil 2.17'de görülmektedir. Zn-arginat katalizörü ile gerçekleştirilen %8 SYA içeren palmiye yağı ile metanolün 100, 135 ve 150 $^{o}$C'de transesterifikasyonunda sıcaklığın metil ester içeriğine etkisi Şekil 2.18'de

görülmektedir. Zn-arginat katalizörü ile gerçekleştirilen palmiye yağı ile etanolün 85 ve 135 $^{o}$C'de transesterifikasyonunda, 135 $^{o}$C'de 180 dakika sonunda Şekil 2.19'da görüldüğü gibi %50 metil ester içeriği elde edilmiştir.



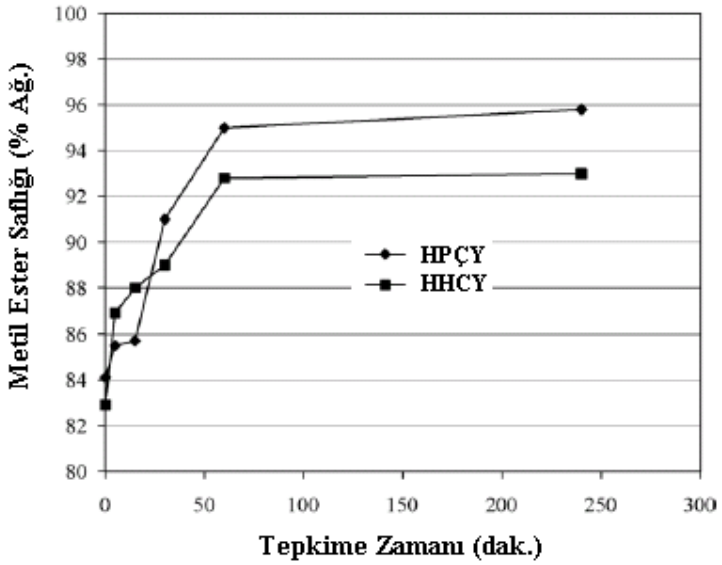

Şekil 2.18: Zn-arginat katalizörü ile %8 SYA içeren palmiye yağının ve metanol ile farklı sıcaklıklarda transesterifikasyonu (Peter ve diğ., 2002)




Şekil 2.19: Zn-arginat katalizörü ile palmiye yağının ve etanol ile 85 ve 135 $^{o}$C transesterifikasyonu (Peter ve diğ., 2002)

Jitputti ve diğ. (2006) tarafından yapılan çalışmada, HPÇY ve HHCY'nın metanol ile $SO_4^{2-}/ZrO_2$ katalizörlüğündeki transesterifikasyonunda metil ester saflığının zamanla değişimi Şekil 2.20'de görülmektedir. Şekil 2.20'de görüldüğü gibi HPÇY ve HHCY'nın $SO_4^{2-}/ZrO_2$ katalizörlüğündeki transesterifikasyonu benzer biçimdedir. Sıcaklık 200 $^{o}$C'ye ulaştıktan sonra metil ester saflığı $SO_4^{2-}/ZrO_2$ katalizörü kullanıldığında %83–84 arasına ulaşmaktadır. Açıkça görülmektedir ki $SO_4^{2-}/ZrO_2$ katalizörlüğünde ısıtma esnasında oldukça yüksek miktarda metil ester oluşmaktadır. HHCY için 60 dakika sonunda metil ester saflığı %92,8'e ulaşmakta ve daha sonraki

zaman diliminde sabit kalmaktadır. HPÇY için 60 dakika sonunda yaklaşık %95 iken daha sonraki zaman diliminde az miktarda artmaktadır. Bunun nedeni HHCY'nın içerisindeki serbest yağ asidi ve su miktarının HPÇY'ndan fazla olmasıdır.

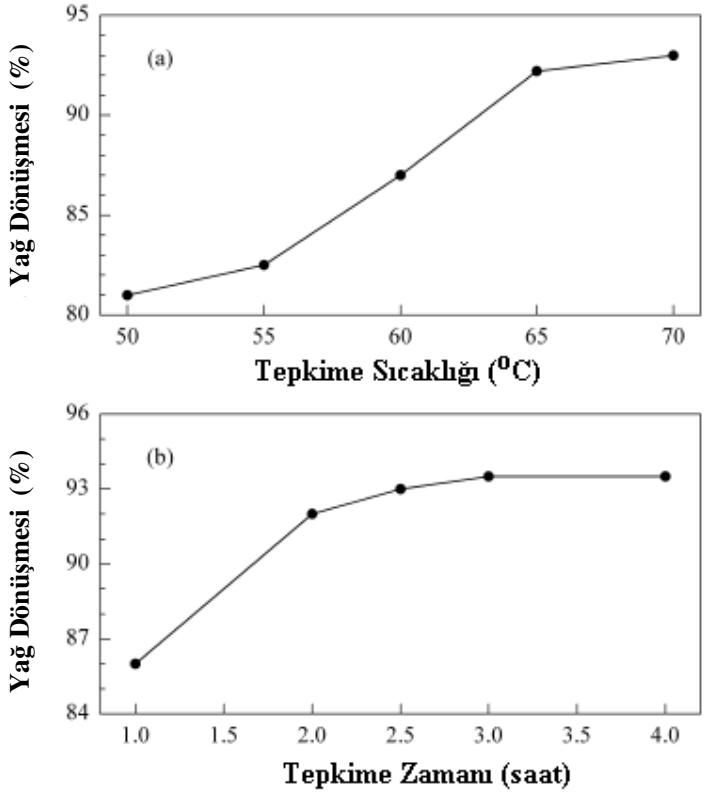



Şekil 2.20: HPÇY ve HHCY'nın Metanol ile Ağ. %3 $SO_4^{2-}/ZrO_2$ Katalizörlüğünde Transesterifikasyonunda Metil Ester Saflığının Zamanla Değişimi. Tepkime koşulları: metanol/yağ mol oranı: 6:1, tepkime sıcaklığı 200 $^oC$, basınç 50 bar, karıştırma hızı 350 devir/dakika (Jitputti ve diğ., 2006)

Meher ve diğ. (2006b) tarafından yapılan çalışmada ağırlıkça %2 Li/CaO katalizörü ile 30-45-60 ve 65 $^oC$'de gerçekleştirilen karanja yağının metanol ile transesterifikasyon tepkimeleri incelenmiştir. Tepkime 30 $^oC$'de yavaş gerçekleşmektedir. 30 $^oC$'de 8 saat sonunda %38,1 metil ester verimi elde edilmiştir. Tepkime sıcaklığının 65 $^oC$'ye çıkartılmasıyla verim 8 saat sonunda %84,9 olarak elde edilmiştir. Sonuç olarak 65 $^oC$ en uygun tepkime sıcaklığı olarak belirlenmiştir.

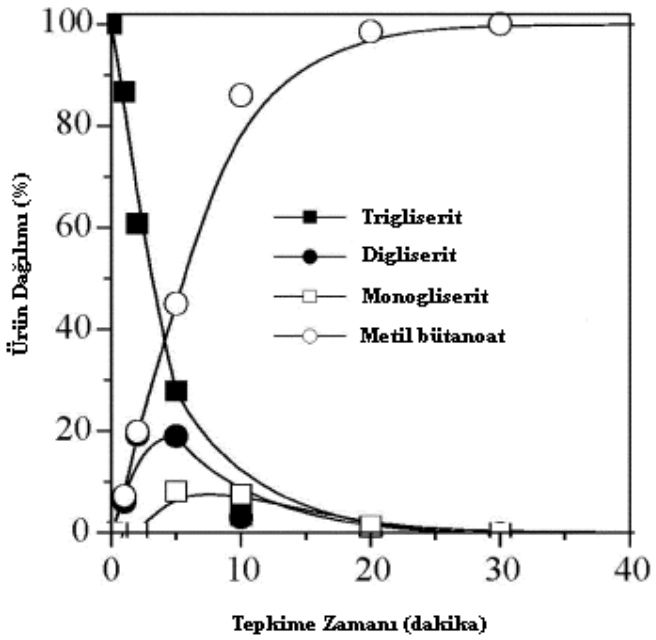
Huaping ve diğ. (2006) tarafından yapılan çalışmada jatropa yağının metanol ile CaO katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen transesterifikasyonunda tepkime sıcaklığı ve tepkime zamanının etkisi incelenmiştir. Şekil 2.21(a)'da görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile dönüşme artmaktadır. Tepkime sistemi ortam basıncında gerçekleştiği için tepkime sıcaklığını 70 $^oC$'den yukarı çıkarmak mümkün olmamıştır.

Heterojen tepkime olması ve kütle transferinin yavaş olması nedeniyle 30 dakika tepkime gözlemlenmemiştir. Şekil 2.21(b)'de görüldüğü gibi ilk 1 saat süresince dönüşme düşüktür, bununla birlikte daha sonra dönüşme hızlı bir şekilde artmış ve kısa sürede % 92'ye ulaşmıştır. Tepkime 2,5 saat sonunda %93 dönüşme ile dengeye ulaşmıştır. Daha fazla tepkime zamanı ürünün içerisinde viskoziteyi arttıran ve saflaştırmayı olumsuz etkileyen beyaz jel oluşumuna neden olmaktadır.




Şekil 2.21: Jatropa yağının transesterifikasyonunda tepkime sıcaklığı (a) ve tepkime zamanının (b) etkisi. metanol/yağ mol oranı 9:1, katalizör miktarı %1,5, (a) tepkime zamanı 2,5 saat, (b) tepkime sıcaklığı 70 $^{o}$C (Huaping ve diğ., 2006)

Watkins ve diğ. (2004) tarafından yapılan çalışmada gliseril tribütrat ve metanolün transesterifikasyonunda ağırlıkça %1,23 Li içeren Li/CaO katalizörü metil bütanoat oluşumunda en yüksek aktiviteyi göstermiştir. Şekil 2.22'de %2,4 Li/CaO katalizörü kullanılarak elde edilen genel tepkime profili görülmektedir. Trigliseritin metil estere dönüşmesi ile birlikte az miktarda di ve mono gliseritin oluşumu ve tükenmesi de görülmektedir.

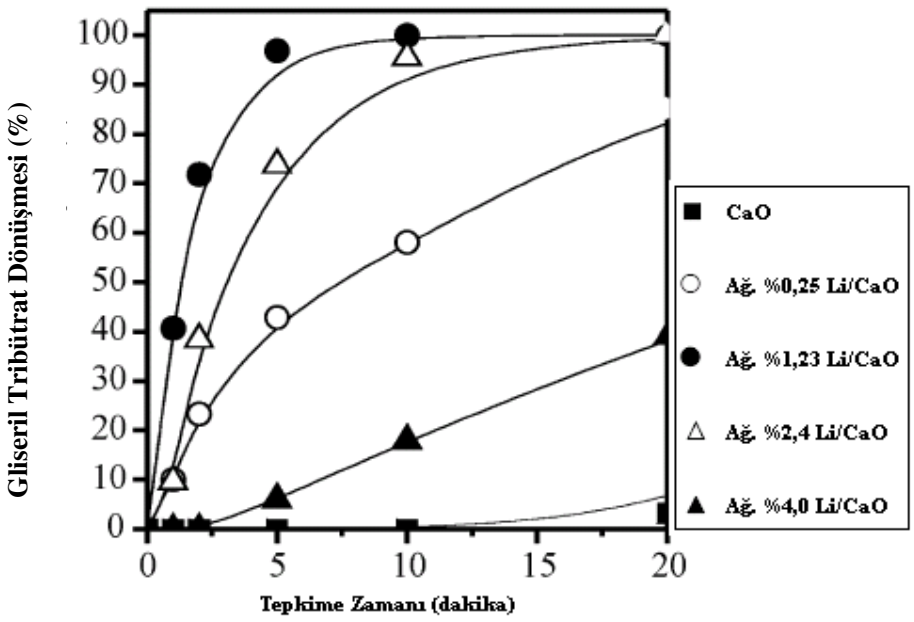



Şekil 2.22: Ağ. %2,4 Li içeren Li/CaO katalizörü kullanılan gliseril tribütrat ile metanolün transesterifikasyonunda tepkime profili. Tepkime koşulları: 0,36 gram gliseril tribütrat, 11,87 gram metanol, 0,1 gram katalizör, tepkime sıcaklığı 60 $^{o}$C (Watkins ve diğ., 2004)

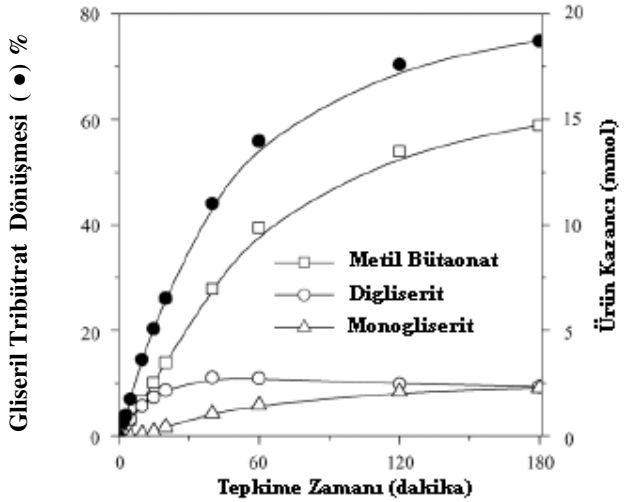
CaO üzerine farklı miktarlarda Li emdirilmesinin 20 dakika tepkime zamanında gliseril tribütrat dönüşmesine etkisi Şekil 2.23'de görülmektedir. Sadece CaO kullanılarak gerçekleştirilen transesterifikasyon 20 dakika sonunda sadece %2,5 dönüşme gösterebilmiştir. %0,23 ve 1,23 Li ilavesi ile aynı koşullarda sırası ile %83 ve %100 dönüşme gözlenmiştir. %1,23 Li miktarından daha fazla Li ilavesinin katalizörün aktivitesini azalttığı görülmüştür. %4 Li ilavesi ile ancak %37 dönüşme elde edilmiştir.

Cantrell ve diğ. (2005) tarafından yapılan çalışmada, Mg-Al hidrotalsitleri kullanılarak gliseril tribütratın metanol ile transesterifikasyonu gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.24'de $Mg_{2,93}Al$ katalizörü ile gerçekleştirilen tepkimenin zaman ile dönüşmesi ve ürün verimi grafiği görülmektedir.

Lopez ve diğ. (2005) tarafından yapılan çalışmada, bitkisel yağlarda bulunan trigliseritler için geniş çapta örnek bileşik olan triasetin ile metanolün transesterifikasyonunda WZ, SPA, SZ, Amberlit-15, Zeolit Hβ, $H_2SO_4$, ETS-10(H), Nafyon, MgO, ETS-10(Na,K), NaOH kataliörleri kullanılarak zamana karşı triasetin dönüşmesine etkisi incelenmiştir.




Şekil 2.23: Farklı miktarlarda Li içeren Li/CaO katalizörünün gliseril tribütrat dönüşmesine etkisi. Tepkime koşulları: 0,36 gram gliseril tribütrat, 11,87 gram metanol, 0,1 gram katalizör, tepkime sıcaklığı 60 $^{o}$C (Watkins ve diğ., 2004)




Şekil 2.24: $Mg_{2,93}Al$ hidrotalsit katalizörü ile gerçekleştirilen metanol ile gliseril tribütratın transesterifikasyonunda dönüşme ve ürün verimi. Tepkime koşulları: 333 K 0,05 gr katalizör, 0,01 mol (3 $cm^3$) gliseril tribütrat ve 0,3036 mol (12,5 $cm^3$) metanol (Cantrell ve diğ., 2005)

Asit katalizörlerde $H_2SO_4$ ile en yüksek dönüşme (%99) elde edilmiştir. Katı katalizörlerde ise Amberlit-15 ile %79, SZ ile %57, Nafyon NR50 ile %33 dönüşme elde edilmiştir. Diğer katalizörler ile düşük dönüşmeler elde edilmiştir: WZ

katalizörü ile %10, ETS-10 (H), SPA ve Zeolit Hβ ile %10'dan daha az dönüşme elde edilmiştir. Zeolit Hβ önemli derecede asidiktir. Mikro gözeneklerdeki iç taraflı kütle aktarımı sınırlamalarının düşük aktivitenin sebebi olabileceği belirtilmektedir. Bazik katalizörlerde NaOH ile en yüksek dönüşme (%100) elde edilmiştir. NaOH diğer bazik katalizörlerin ağırlıkça 1/80'i kadar kullanılmıştır. Sonuç şaşırtıcı değildir. Çünkü tek fazlı sıvı sistem bulunmaktadır, saf trigliserit kullanılmıştır, su ve serbest yağ asidi bulunmamaktadır. ETS-10 (Na,K) katalizörü ile 8 saat sonunda yaklaşık %99, MgO ile %18 dönüşme elde edilmiştir. ETS-10 (Na,K) katalizörü ile umut verici sonuç elde edilmiştir.

Ebiura ve diğ. (2005) tarafından yapılan çalışmada, trioleinin metanol ile $K_2CO_3/Al_2O_3$ katalizörlüğündeki transesterifikasyonunda tepkime sıcaklığının tepkime dönüşme ve verimine etkisi incelenmiştir. 273 K'de % 70 triolein dönüşmesi gerçekleşirken, 333 K'de bu değer %100'e ulaşmaktadır. Diolein veriminin sıcaklık ile azaldığı, monoolein veriminin ise 296 K'de en yüksek değerine (%43) ulaştığı görülmektedir. Gliserol verimi ise 296 K'den daha aşağı sıcaklıklarda düşük iken, 363 K'de en yüksek değerine (%89) ulaşmaktadır. Metil oleat verimi 333 K'i aşan sıcaklıklarda % 93 civarındadır. Bu sonuçlara göre metil oleat ve gliserin elde etmek için en uygun tepkime sıcaklığı 333 K'dir.

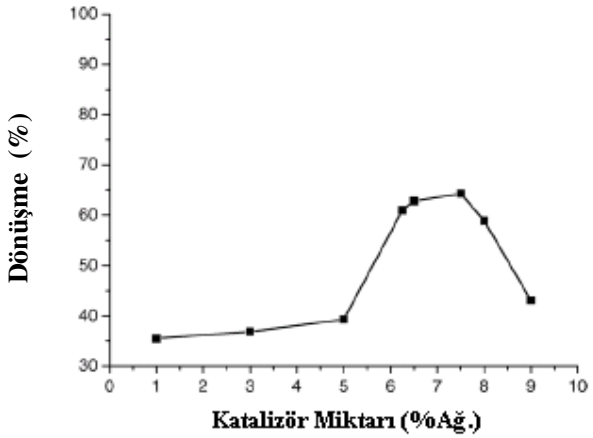
### 2.6.3. Katalizör miktarı

Alkol ile yağın transesterifikasyonunda katalizör miktarının artmasıyla tepkenler ile katalizör karışımının viskozitesinin yükselmesi sonucu karıştırmada sorunlar meydana gelmekte ve aynı zamanda yeterli karıştırma için daha fazla güç tüketimi gerekmektedir. Katalizör miktarının yeterli olmadığı durumda biyodizel verimi düşük olmaktadır. Bunun önüne geçmek için en uygun katalizör miktarının araştırılması gerekmektedir (Kim ve diğ., 2004).

Kim ve diğ. (2004) tarafından yapılan çalışmada, $Na/NaOH/\gamma\text{-}Al_2O_3$ heterojen katalizörü ile soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda en iyi biyodizel veriminin elde edilmesinde katalizör miktarının etkisi araştırılmıştır.

9/1 metano/yağ mol oranında, 60 $^{o}$C sıcaklıkta, 300 devir/dakika karıştırma hızında ve 10 ml n-hegzan ortak çözücü ile 2 saat sonunda Na/NaOH/$\gamma$-$Al_2O_3$ katalizörü kullanılarak en iyi katalizör miktarı bu sistem için 1 gram olarak bulunmuştur.

Xie ve diğ. (2005) tarafından yapılan çalışmada heterojen katalizör olarak Mg-Al hidrotalsitleri kullanılarak yapılan soya yağının metanol ile transesterifikasyonu tepkimesine katalizör miktarının etkisi araştırılmıştır. Katalizör miktarı yağ ağırlığına göre %1–9 aralığında değiştirilmiştir. Şekil 2.25'de görüldüğü gibi katalizör miktarının %1–7,5 olduğu aralıkta soya yağının dönüşmesi artmıştır. %7,5'i aşan katalizör miktarında ise dönüşme değerinin düştüğü görülmektedir. Dönüşmenin, tepkenlerin ürünlerin ve katı katalizörün karıştırılmasında meydana gelmiş olabilecek sorunlardan dolayı azaldığı ifade edilmektedir.




Şekil 2.25: Katalizör miktarının dönüşmeye etkisi. Tepkime koşulları: metanol/yağ mol oranı 15:1, tepkime zamanı 7 saat, metanolün geri akış sıcaklığı, Mg-Al hidrotalsit katalizörü (Xie ve diğ., 2005)

Xie ve diğ. (2006) tarafından yapılan çalışmada, soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda $Al_2O_3$ üzerine ağırlıkça %35 $KNO_3$ emdirilmiş heterojen katalizörü, yağ ağırlığına göre %1-9 arasında farklı miktarlarda kullanılmıştır. Yüzde 1-6,5 arasıdaki katalizör miktarının artışı tepkime dönüşmesini arttırmıştır. %6,5'i aşan katalizör ilavesiyle, tepkenlerin ürünlerin ve katı katalizörün karıştırılmasında meydana gelmiş olabilecek sorunlardan dolayı dönüşme azalmıştır.

Xie ve Huang (2006) tarafından yapılan çalışmada, KF/ZnO heterojen katalizörü ile soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda katalizör miktarının etkisi araştırılmıştır. Katalizör olmadan yapılan deneylerde transesterifikasyon gerçekleşmezken, KF/ZnO ilavesinin tepkime dönüşmesini önemli ölçüde arttırdığı görülmüştür. Katalizör miktarının %1'den %3'e çıkmasıyla, metil estere dönüşme %18'den %87'ye çıkmıştır. Ancak %3'ü aşan katalizör miktarlarının dönüşmeyi arttırıcı etkisi görülmemiştir.

Li ve Xie (2006) tarafından yapılan çalışmada, soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda, katalizör miktarının dönüşmeye etkisi incelenmiştir. $I_2$ katalizör miktarı %0,2 ile %7 arasında farklı değerlerde alınmıştır. Zn miktarı ise %5 sabit olarak alınmıştır. Ağırlık yüzdeleri yağ miktarına göre alınmıştır. 42/1 metanol/yağ mol oranında, 338 K sıcaklıkta ve 26 saat sonunda ortak çözücü içermeyen koşullarda katalizör olmadan transesterifikasyon tepkimesi gerçekleşmezken, katalizör ilavesi ile tepkime hızı önemli derecede artmıştır. $I_2$ miktarının %0,2 ile %5'e kadar arttırıldığı aralıkta dönüşme de artarken %5'den daha fazla $I_2$ ilavesinin dönüşme oranını düşürdüğü görülmüştür. En uygun katalizör miktarının %5Zn ile %5$I_2$ olduğu belirlenmiştir.

Xie ve Li (2006) tarafından yapılan çalışmada, %35 KI/$Al_2O_3$ katalizörlüğünde soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda, katalizör miktarının dönüşmeye etkisini araştırmak için, yağa göre ağırlıkça %1–3,5 aralığında katalizör miktarı denenmiştir. Yüzde 2,5 katalizör miktarında en yüksek dönüşme (%96) elde edilmiştir. %2,5'i aşan miktarlarda dönüşmenin azalmasının, katı katalizör, ürünler ve tepkenlerin karışmasındaki problemden dolayı olmasının mümkün olduğu ifade edilmektedir.

Liu ve diğ. (2007a) tarafından yapılan çalışmada soya yağının metanol ile SrO katalizörlüğünde gerçekleştirilen transesterifikasyonunda katalizör miktarının etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada, SrO katalizörünün yağa göre kütle oranı % 0,5 ile %3 arasında çeşitlendirilmiştir. Biyodizel verimi SrO ilavesi ile artmıştır, en yüksek biyodizel verimine %3 SrO ilavesi ile 5 dakika sonunda %92 ile ulaşılmıştır. Bununla birlikte, %2 oranında ancak %7 biyodizel verimi elde edilebilmiştir.

Sonuçlar olarak, 30 dakika sonunda tepkime hızı artmış ve daha yüksek biyodizel verimi elde edilmiştir. Tepkime alanı SrO katı bazik katalizör ilavesi ile artmaktadır.

Xie ve diğ. (2007b) tarafından yapılan çalışmada soya yağının metanol ile katı bazik katalizör olarak KOH ilaveli NaX zeolitleri kullanılarak gerçekleştirilen transesterifikasyonunda katalizör miktarının etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada yağ ağırlığının %1'i ile %6'sı aralığında çalışılmıştır. Katalizör olmadığı durumda tepkime gerçekleşmezken, KOH/NaX katalizörünün varlığı ile tepkime hızlanmaktadır. Katalizör miktarının %1'den %3'e kadar arttırılması ile metil estere dönüşme %33,4 den %85,6 değerine ulaşmıştır. Bununla birlikte, katalizör miktarının daha fazla arttırılması sonucunda oluşan karışma problemi nedeni ile dönüşme azalmıştır. Yapılan çalışmada ayrıca, KOH/NaX katalizörlerinin aktivitelerinin ilave edilen KOH miktarına bağlılığı araştırılmıştır.

Beklenildiği gibi, NaX zeoliti büyük olasılıkla transesterifikasyon tepkimesini gerçekleştirecek kuvvetli bazik yüzeylerinin olmayışından dolayı dikkate değer bir katalitik aktivite göstermemektedir. Ancak, NaX zeolitinin üzerine KOH ilavesi sonucu oluşan KOH/NaX katalizöründeki bazik kuvvetlerin artması ile metil ester dönüşmesi artmaktadır. Bu nedenle soya yağının metanol ile tepkimesi sonucu biyodizel üretimi kuvvetli bazik bölgelere ihtiyaç duymaktadır. İlave edilen KOH miktarının % 10 olduğu durumda %85,6 ile en yüksek dönüşme elde edilmiştir. Ancak, KOH miktarının % 10'u aşması ile dönüşmenin azaldığı görülmüştür. KOH miktarının % 10'u aşması aktif KOH fazının topaklanması ile sonuçlanmakta, ve/veya aşırı KOH tarafından bazik yüzeyler kaplanmakta, ve bu nedenle aktif bileşiklerin yüzey alanı azaldığı için katalitik aktivite azalmıştır.

Tablo 2.15: Trisodyum fosfat katalizörlüğünde kanola yağının metanol ile transesterifikasyonunda katalizör miktarının ve tepkime zamanının metil ester verimine etkisi (Filippis ve diğ., 2005)

| Metanol/Yağ/Katalizör Molar Oranı | Tepkime Zamanı (dakika) | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 10 | 20 | 30 | 40 | 60 | 90 | 120 |
| 6:1:0,04 | 1,85 | 9,08 | 18,55 | - | 79,14 | 88,56 | 94,67 |
| 6:1:0,11 | 8,07 | 31,97 | 53,85 | - | 82,39 | 94,46 | 97,04 |
| 6:1:0,20 | 56,03 | 73,52 | - | 85,97 | 89,78 | - | 98,17 |

Filippis ve diğ. (2005) tarafından yapılan çalışmada, trisodyum fosfat katalizörlüğünde kanola yağının metanol ile transesterifikasyonunda katalizör miktarının metil ester verimine etkisi incelenmiştir. Metanol/yağ molar oranı 6:1 olarak sabit tutularak, yağ/katalizör molar oranı 1:0,04, 1:0,11 ve 1:0,20 olarak üç farklı oranda çalışılmıştır. Tablo 2.15'de görüldüğü gibi katalizör miktarının artması ile metil ester veriminin de arttığı görülmektedir.

Jitputti ve diğ. (2006) tarafından yapılan çalışmada, hazırladıkları katalizörlerin HPÇY ve HHCY ile metanolün transesterifikasyonunda katalizör miktarının etkisini incelemek amacıyla ağırlıkça farklı miktarlarda $SO_4^{2-}/ZrO_2$ katalizörü kullanılmıştır. Tepkime metanol:yağ mol oranı 6:1, azot ortamında 50 bar basınçta, 200$^oC$'sıcaklıkta ve dakikada 350 devir karıştırma hızı koşullarında gerçekleştirilmiştir. HPÇY için %0,5 $SO_4^{2-}/ZrO_2$ katalizörü ile 4 saat sonunda %77,8 metil ester elde edilebilmiştir. $SO_4^{2-}/ZrO_2$ miktarı %1'e çıkartıldığında metil ester içeriği yüksek bir artış göstermiş ve %95,5 değerine ulaşmıştır. $SO_4^{2-}/ZrO_2$ miktarı %3 ve %6'ya çıkarıldığında sırasıyla %95,8 ve %95 metil ester içeriği elde edilmiştir. Açıkça görülmektedir ki, katalizör miktarı %0,5'den %1'e çıkarıldığında metil ester miktarı önemli ölçüde artarken, miktarın %1'den yüksek değerlere artırılmasının metil ester içeriğine etkisi olmamıştır.

Meher ve diğ. (2006b) tarafından yapılan çalışmada karanja yağının metanol ile transesterifikasyonunda katalizör konsantrasyonunun etkisini incelemek amacıyla ağırlıkça %0,5 ile %10 aralığında Li/CaO katalizörleri kullanılmıştır. %0,5 Li/CaO ile gerçekleştirilen tepkime oldukça yavaştır ve sonuç olarak 8 saat sonunda ağırlıkça %49 metil ester verimi elde edilmiştir. Aynı metil ester verimine %2 Li/CaO katalizörü ile 4 saat sonunda ulaşılmıştır. Yüksek katalizör konsantrasyonlarında, örneğin %10 Li/CaO katalizörü ile 4 saatte %83 metil ester verimi elde edilmiş olup 4 saatten sonraki zaman diliminde önemli bir artış olmamıştır. Sonuç olarak %2 Li/CaO katalizörü en uygun katalizör konsantrasyonu olarak belirlenmiştir.

Huaping ve diğ. (2006) tarafından yapılan çalışmada jatropa yağının metanol ile CaO katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen transesterifikasyonunda katalizör miktarının etkisi incelenmiştir. Sonuçlar göstermiştir ki, katalizör miktarı %0,5 ile %2,5

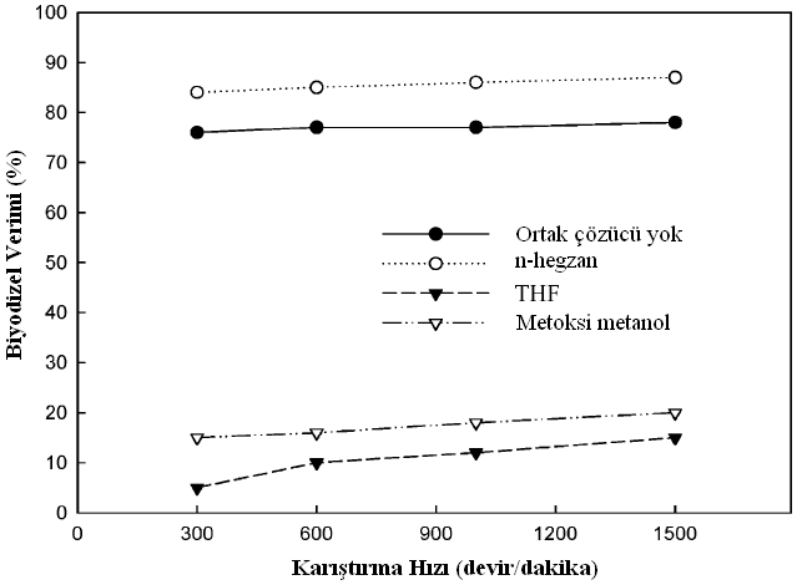
arasında iken %83'ü aşan dönüşme elde edilmiştir. En yüksek dönüşme değerine %1,5 katalizör ilavesi ile ulaşılmıştır. Katalizör miktarı çok fazla olduğu zaman ürünlerin katalizöre adsorblandığı ve biyodizel veriminin azaldığı ifade edilmiştir.

### 2.6.4. Ortak çözücü

Heterojen katalizör kullanılan transesterifikasyonda, metanol ve yağın birbirleri ile karışmamasından dolayı tepkenler başlangıçta üç fazlı sistem şeklindedir: yağ/metanol/katalizör. Bu nedenle transesterifikasyon tepkimesi difüzyon tarafından kontrol edilmektedir. Fazlar arasındaki yetersiz difüzyon düşük tepkime hızına neden olur. Beklenildiği gibi, başlangıçta fazlar arasındaki yavaş hareket genellikle yağın içerisine gerekli metanolün aktarılmasındaki taşınım etkilerine bağlanır (Li ve Xie, 2006). Bu karışım sorununun önüne geçmek için uygun bir ortak çözücü kullanılması gerekmektedir (Kim ve diğ., 2004). Tepkime hızını arttırmak için Boocock ve diğ. (1998) ortak çözücü olarak tetrahidrofuran (THF) ilavesiyle kütle aktarımı direncini en aza indirilebileceğini belirtmişlerdir.

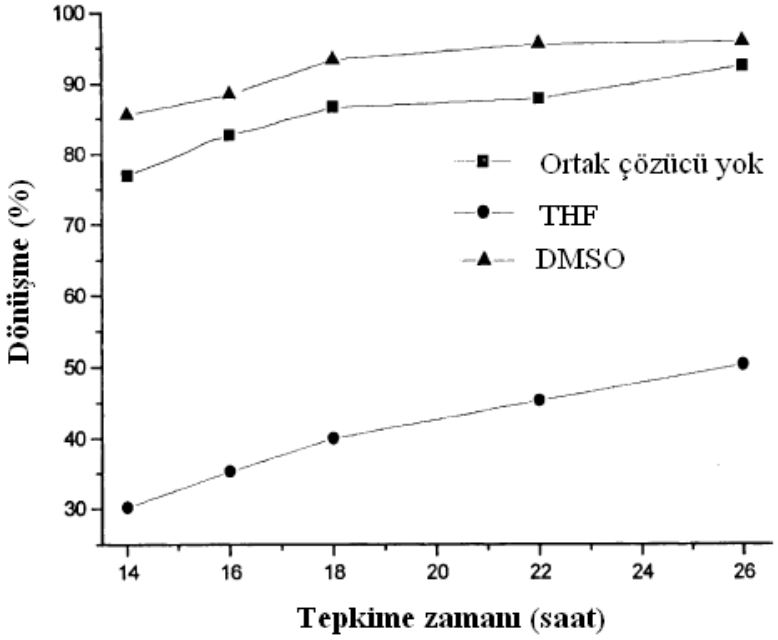
NaOH homojen katalizörünün kullanıldığı sistemlerde, NaOH çözücü olarak etki eder ve tepkenlerin karışmasını sağlar. NaOH metanol ile birlikte tepkime kabına beslendiğinde ufak kabarcıklar oluşur ve transesterifikasyon tepkenlerin ara yüzeyinde gerçekleşir (Kim ve diğ., 2004).

Kim ve diğ. (2004) tarafından yapılan çalışmada, Na/NaOH/$\gamma$-$Al_2O_3$ heterojen katalizörü ile soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda farklı ortak çözücüler kullanılarak bu ortak çözücülerin farklı karıştırma hızlarında biyodizel verimine etkileri incelenmiştir. Şekil 2.26'da n-hegzanın biyodizel verimini %10 arttırarak en etkin ortak çözücü olduğu görülmektedir. Karıştırma hızının biyodizel verimine bir etkisinin olmadığı görülmektedir. En uygun n-hegzan miktarı yağ/n-hegzan mol oranı 5:1 olarak bulunmuştur. n-hegzan ilave edildiğinde, karışmayan iki fazlı sistem homojen emülsiyon haline gelmektedir.




Şekil 2.26: Biyodizel verimine ortak çözücü ve karıştırma hızı etkisi. tepkime koşulları: metanol/yağ mol oranı 6:1, tepkime sıcaklığı 60 $^{o}$C, tepkime zamanı 2 saat, katalizör miktarı 1 gram, Na/NaOH/$\gamma$-$Al_2O_3$ katalizörü (Kim ve diğ., 2004).

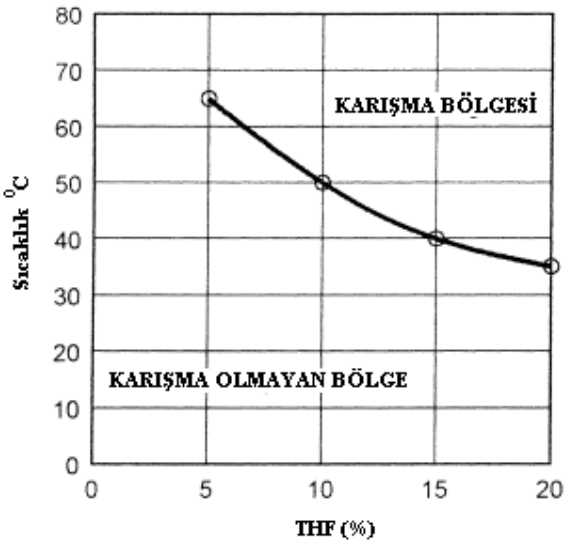
Li ve Xie (2006) tarafından yapılan çalışmada, soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda, karışmadaki sorunların önüne geçmek için dimetil sülfoksit (DMSO) ve tetrahidrofuran (THF) kullanılmıştır. Şekil 2.27'de görüldüğü gibi aynı koşullarda ortak çözücü olarak DMSO ilavesiyle dönüşme oranı %10 artmıştır. En uygun DMSO miktarı yağ/DMSO mol oranı 6:1 olarak belirlenmiştir. DMSO yağın baskın olduğu bir faz oluşturarak transesterifikasyon tepkimesinin hızlanmasına neden olur. DMSO olmadığı durumda metanol içerisindeki düşük yağ konsantrasyonu, yağın metanol içerisindeki çözünmesini yavaşlatarak tepkimeyi de yavaşlatır. Bu durum fazlar arasındaki yavaş hareketin bir sonucudur. Metanol ve yağın içerisindeki DMSO çözünebilirliği her ikisi içinde ortak çözücü oluşu tepkime hızını arttırır. Bununla birlikte, literatürdeki sonuçlarla farklı olarak THF dönüşmeyi arttırmamakla birlikte çözücü kullanılmayan durum ile kıyaslandığında önemli ölçüde düşüşe neden olduğu Şekil 2.27'de görülmektedir. Bu duruma büyük ihtimalle katalizörün THF tarafından deaktive edilmesinin neden olduğu belirtilmiştir.



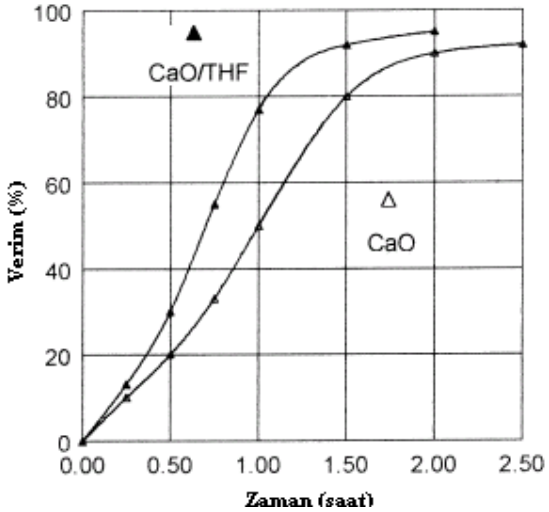

Şekil 2.27: Ortak çözücünün dönüşmeye etkisi. Tepkime koşulları: metanol/yağ mol oranı 42:1, katalizör miktarı %5 Zn ve %2,5 $I_2$, tepkime sıcaklığı 338 K (Li ve Xie, 2006)

Reddy ve diğ. (2006) tarafından yapılan çalışmada nanokristal boyuttaki toz CaO katalizörlüğünde soya yağı ile metanolün oda sıcaklığında transesterifikasyonunda en iyi dönüşmenin elde edildiği koşullarda ortak çözücü olarak THF ilave edilmiştir. Tepkimede 6 saat sonunda %99 dönüşme elde edilmiştir. THF bulunmadığı durumda aynı dönüşmenin elde edilebilmesi için süre 12 saattir.

Gryglewicz (1999) tarafından yapılan çalışmada kanola yağının metanol ile CaO katalizörlüğünde transesterifikasyonunda tetrahidrofuranın (THF) ortak çözücü olarak kullanılmasının verime etkisi araştırılmıştır. İlk olarak kanola yağı ve metanol için THF'nin ortak çözücü olarak etkili olduğu aralık araştırılmıştır. Şekil 2.28'de görüldüğü gibi 50–70 $^{o}$C sıcaklık aralığında yağ ağırlığına göre %10 THF ilavesinin kanola yağı ve metanol karışımı için ortak çözücü olarak kullanılması uygundur. Sonuç olarak THF'nın tepkenleri iyi bir şekilde homojenize ettiği görülmüştür. Şekil 2.29'da görüldüğü gibi yağ ağırlığına göre %10 THF ilavesi ile tepkime hızlanmıştır.




Şekil 2.28: THF ilavesinin kanola yağı – metanol sisteminin karışmasına etkisi. metanol/yağ mol oranı 4,5:1 (Gryglewicz, 1999)




Şekil 2.29: CaO Katalizörlüğündeki Kanola Yağı ile Metanolün Transesterifikasyonuna THF ilavesinin Verime Etkisi. metanol/ yağ mol oranı 4,5:1, yağ ağırlığına göre %10 THF (Gryglewicz, 1999)

## 2.7. Heterojen Katalizörler ile Biyodizel Üretiminde Katalizörün Yeniden Kullanımı

Endüstriyel ölçekte biyodizel üretiminde homojen katalizörlerin yerini heterojen katalizörlerin alması heterojen katalizörlerin yeniden kullanılmasının sağlanması ile

mümkün olacaktır. Bu nedenle heterojen katalizörlerin yeniden kullanılmasının araştırılması son derece önemlidir. Konu ile ilgili çalışmalar ilgili araştırmacılar tarafından sürdürülmektedir. Bu çalışmalara ait bilgiler aşağıda özetlenmiştir.

Yang ve Xie (2007) soya yağı ile metanolün transesterifikasyonunda $Sr(NO_3)_2$/ZnO heterojen katalizörünün yeniden kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Metanolün geri akış sıcaklığında, 12:1 alkol/yağ mol oranında, %5 katalizör miktarı ile 5 saat süreli tepkimede ilk kullanımda %94,7 dönüşme elde edilmiştir. İkinci kullanımda katalizör, siklohegzan ile yıkanmasının ardından 393 K'de bir gece kurutulmuştur. Yeniden kullanımda katalizör ile tepkimede %15,4 dönüşme elde edilmiştir. Bunun nedeni olarak, katalizörün aktif yüzeyinde ürünlerin ve tepkenlerın birikmesi olarak açıklanmıştır. Katalizörün yeniden kullanımı, kullanılan katalizöre $Sr(NO_3)_2$ sulu çözeltisinin emdirilmesi ile elde edilen yenilenmiş katalizör ile gerçekleştirilen tepkime sonucu dönüşme %91,2 olarak gerçekleşmiştir. Katalizörün bu yöntem ile yeniden kullanımının gerçekleşeceği ifade edilmiştir.

Xie ve diğ. (2007b) tarafından yapılan çalışmada NaX zeoliti üzerine %10 KOH yüklenmesi ile elde edilen heterojen katalizörü ile gerçekleştirilen soya yağının metanol ile transesterifikasyon tepkimesinde katalizörün yeniden kullanımı incelenmiştir. 10:1 alkol/yağ mol oranında, 8 saat tepkime süresi ve metanolün geri akış sıcaklığında yağ ağırlığına göre %3 katalizör miktarı ile gerçekleştirilen tepkime sonucunda ilk kullanımda % 85,2 olan metil estere dönüşme değeri ikinci kullanımda %48,7 olarak elde edilmiştir. Katalizörün yeniden kullanımı amacı ile ilk tepkime sonrasında katalizör siklohegzan ile 393 K'de 2 saat süre ile ısıtılmıştır. Dönüşmedeki azalmanın nedeni katalizördeki KOH miktarının azalması olarak açıklanmıştır. Katalizörün yeniden kullanımının ekonomik nedenler ile önemli olduğu belirtilmiş ve bu nedenle katalizör üzerine %5 KOH emdirilerek yeniden kullanımı gerçekleştirilmiştir. Bu şekilde ikinci kullanımdaki dönüşme değeri %84,3 olarak elde edilmiştir. Bu yöntem ile katalizörün yeniden kullanımı ilgili makalede önerilmiştir.

Xie ve Yang (2007) tarafından gerçekleştirilen çalışmada soya yağı ile metanolün transesterifikasyonunda Ba-ZnO katalizörü ile en iyi dönüşmeyi veren koşullarda

%95,8 dönüşme değeri elde edilmiştir. 12:1 alkol/yağ mol oranında, metanolün geri akış sıcaklığında, %6 katalizör miktarı ile 1 saatlik tepkime süresi olarak belirtilen koşullarda tepkime sonrası katalizör, ilk olarak metil ester gibi polar olmayan bileşiklerden arındırılması için siklohegzan ile yıkanmıştır. Daha sonra gliserin gibi polar bileşiklerden arındırmak için metanol ile yıkanmasının ardından ikinci kullanımda kullanılmak üzere bir gece 398 K'de ısıtılmıştır. İkinci kullanım sonucu %43,2 dönüşme elde edilmiştir. Bunun nedeni katalizör desteği üzerinden Ba katalizörünün BaO olarak uzaklaşması olarak belirtilmiştir. Yeniden kullanım amacı ile $Ba(NO_3)_2$ sulu çözeltisi kullanılmış katalizörün yıkanmasının ardından üzerine emdirilmiştir. Daha sonra kullanılmamış katalizörün hazırlanması aşamasında olduğu gibi 398 K'de gece boyu kurutulmasını takiben 873 K'de 5 saat boyunca kalsine edilmiştir. Bu şekilde ikinci kullanımda %93,7 dönüşme elde edilmiştir. İlgili makalede kullanılan katalizörün bu şekilde yeniden kullanımının mümkün olduğu ifade edilmektedir.

Liu ve diğ. (2007a) tarafından yapılan çalışmada soya yağı ile metanolün transesterifikasyonunda SrO katalizörünün yeniden kullanılabilirliği araştırılmıştır. 6:1 alkol/yağ mol oranında, 65 $^{o}$C tepkime sıcaklığında, %3 katalizör miktarı ile 30 dakika sonunda ilk kullanımda %95 biyodizel verimi elde edilmiştir. Katalizörün 10 kez kullanımında biyodizel veriminde çok az bir azalma görülmüştür. Bunun nedeni olarak deneylerin tekrarlanması sırasında olan katalizör kayıpları gösterilmektedir.

Kouzu ve diğ. (2008) tarafından yapılan çalışmada soya yağı ile metanolün transesterifikasyonunda CaO katalizörünün yeniden kullanılabilirliği araştırılmıştır. 12:1 alkol/yağ mol oranında, metanolün geri akış sıcaklığında, 100ml soya yağı ve 50ml metanole karşılık 0,78 gr. CaO katalizörü ilave edilerek gerçekleştirilen tepkimede katalizörün iki kez tekrar kullanımı gerçekleştirilmiştir. YAME verimi 2 saate kadar her yarım saatte hesaplanmıştır. Tekrar kullanımla birlikte YAME veriminde azalma görülmesine rağmen tepkimede ciddi aktivite kayıbı olmadan katalizör yeniden kullanılabilmiştir. Azalmanın nedeni olarak, yeniden kullanım amacı ile gerçekleştirilen işlem esnasında olan katalizör kayıpları gösterilmiştir. Her kullanımda 2 saatlik tepkime sonunda YAME verimi %90'ın üzerinde gerçekleşmiştir.

Liu ve diğ. (2008a) tarafından yapılan çalışmada soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda CaO katalizörünün yeniden kullanılabilirliği araştırılmıştır. 12:1 alkol/yağ mol oranında, 65 $^{o}$C tepkime sıcaklığı, %8 katalizör miktarında 1,5 saat süre ile gerçekleştirilen tepkime sonucunda ilk kullanımda %95 biyodizel verimi elde edilmiştir. İlk kullanımda metanol içerisinde yağ ağırlığına göre %2,03 su ilavesi bulunmaktadır. Diğer kullanımlarda ise analitik saflıkta metanol kullanılmıştır. 20 kez kullanımda biyodizel verimi az miktarda azalmış ve %86 civarında gerçekleşmiştir. Aynı çalışmada, $K_2CO_3/\gamma$-$Al_2O_3$ ve $KF/\gamma$-$Al_2O_3$ katalizörlerinin yeniden kullanımında ise katalizörlerin suya hassasiyetinden dolayı analitik saflıkta metanol kullanılmıştır. 6:1 alkol/yağ mol oranında, 70 $^{o}$C tepkime sıcaklığı, %8 katalizör miktarında 1,5 saat süre ile gerçekleştirilen tepkime sonucunda ilk kullanımda $K_2CO_3/\gamma$-$Al_2O_3$ ile %81,1, $KF/\gamma$-$Al_2O_3$ katalizörü ile %79,9 biyodizel verimi elde edilmiştir. Dördüncü kullanım sonunda ise biyodizel verimlerinin %81,1 den %30,6'ya ve %79,9 dan %17,8 olduğu görülmüştür. Alkali metal bileşiklerin metanol içerisinde çözünmesi bu durumun nedeni olarak belirtilmiştir.

Liu ve diğ. (2008c) tarafından yapılan çalışmada soya yağının metanol ile transesterifikasyonunda $Ca(OCH_3)_2$ katalizörünün yeniden kullanılabilirliği araştırılmıştır. Metanol/yağ hacimsel oranı 1:1 (stokiyometrik oran 0,134:1) olarak kullanılan çalışmada, 65 $^{o}$C tepkime sıcaklığı, %4 katalizör miktarı ile 2 saatlik tepkime süresinde, katalizörün 20 kez yeniden kullanımı gerçekleştirildiğinde biyodizel verimi %90'ın altına inmemiştir.

Alonso ve diğ. (2007) tarafından yapılan çalışmada $K_2CO_3/\gamma$-$Al_2O_3$ heterojen katalizörü ile ayçiçeği yağının metanol ile transesterifikasyonundan 25:1 alkol/ yağ mol oranında, metanolün geri akış sıcaklığında 1 saat sonunda katalizörün yeniden kullanılabilirliği araştırılmış, ilk kullanımda %99 olan YAME içeriğinin ikinci kullanımda %33'e düştüğü üçüncü ve dördüncü kullanımda ise sırasıyla %6,5 ve %3,8 değerlerine düştüğü belirtilmiştir. Bu düşüşün sebebinin iki nedeni olabileceğinden bahsedilmiştir. İlki, aktif yüzeylerin tepkime karışımındaki bazı moleküller ile zehirlenmelerinin sonucu olabileceği, bunun önüne geçebilmek için deaktivasyonu önleyici yeniden kullanım süreçlerinin uygulanabileceği belirtilmiştir.

Diğeri ise, alkol fazı tarafından aktif fazın ayrılması sonucu katalizördeki aktif yüzeylerin azalması olarak belirtilmiştir. Ayrıca bunun için yapılabilecek bir yeniden aktivasyon sürecinin mümkün olmadığı da belirtilmiştir.

Granados ve diğ. (2007) tarafından yapılan çalışmada ayçiçeği yağı ile metanolün transesterifikasyonunda CaO katalizörünün yeniden kullanılabilirliği araştırılmıştır. 13:1 alkol/yağ mol oranında, 333 K tepkime sıcaklığı, %1 katalizör miktarında 100 dakika süre ile gerçekleştirilen tepkime sonucunda ilk kullanımda %94 YAME verimi elde edilmiştir. Tekrar kullanımlarda ise YAME verimi sekiz kullanıma kadar %70-80 aralığında gerçekleştiği görülmüştür. İlgili makalede CaO'in metanol içerisinde az miktarda çözündüğü ifade edilmiştir.

Biyodizel üretiminde heterojen katalizörlerin kullanımının araştırıldığı bir dizi çalışmanın ilkinde Arzamendi ve diğ. (2007), ayçiçek yağının metanol ile transesterifikasyonunda alümina destekli NaOH heterojen katalizörlerini kullanmışlardır. Heterojen tepkimelerde aktif yapıların oluşumunun katalizörün yüzey özelliklerine ve yapı dokusuna bağlı olduğu ifade edilen çalışmada, hazırlanan 19-Al (%19 NaOH/$\gamma$-$Al_2O_3$) katalizörünün mükemmele yakın performans gösterdiği ifade edilmiştir. 12:1 alkol/yağ mol oranında, 1,5 saat sonunda, yağ ağırlığına göre %0,1 NaOH homojen katalizörü ile %92 dönüşme elde edilmiş iken, yağ ağırlığına göre %0,4 NaOH içeriği olan 19-Al katalizörü ile, %80 gibi yüksek sayılabilecek değer elde edilmiştir. Tepkime ortamında bir miktar sodyumun, başlangıçta katalizör yüzeyine depolanarak uzaklaştığı ifade edilmektedir. 9 saatlik tepkime sonunda %5'i geçmeyen miktarda bir uzaklaşma olduğu, uzaklaşan sodyum miktarının NaOH/$\gamma$-$Al_2O_3$ katalizörünün performansına etkisinin çok az olmasının beklendiği ifade edilmiştir. Ancak, ilgili çalışmada katalizörün yeniden kullanımı gerçekleştirilmemiş, yeniden kullanımda katalizör performansının çok fazla değişmeyeceği tahmin edilmiştir. Ayçiçek yağının metanol ile transesterifikasyonunda NaOH/$SiO_2$ katalizörünün denendiği bir diğer çalışmada Arzamendi ve diğ. (2008a) 19-Si (%19 NaOH/$SiO_2$) ve 26-Si (%26 NaOH/$SiO_2$) katalizörlerinin ilk 2 saatlik tepkimede zayıf bir performans gösterdiklerini belirtmişlerdir. İlerleyen sürede dönüşme zamanla yavaş bir şekilde artmıştır.

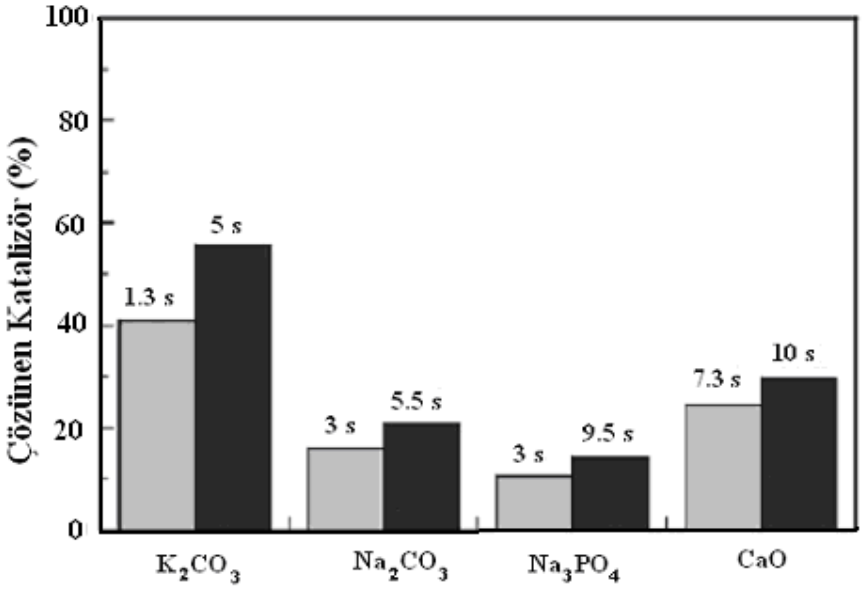
Zaman içinde katalizörde bir miktar NaOH'in çözünmesi, dönüşmenin artış nedeni olabileceği düşünülmektedir. Bunu doğrulamak için, başlangıçta katalizördeki sodyum miktarı ile zamanla tepkime ortamındaki sodyum miktarı incelenmiştir.

Tablo 2.16: $NaOH/SiO_2$ katalizöründen uzaklaşan sodyum miktarı (Arzamendi ve diğ., 2008a)

| Katalizör | Metanol/yağ mol oranı | Çözünen sodyum miktarı (%) | | |
|---|---|---|---|---|
| | | 0,5 saat | 4 saat | 9 saat |
| 10-Si | 12:1 | 3 | 4 | 7 |
| 10-Si | 24:1 | 5 | 11 | 18 |
| 26-Si | 12:1 | 3 | 5 | 20 |

Tablo 2.16'da görüldüğü gibi 10-Si katalizöründe, 12:1 mol oranında bir miktar sodyum çözülmüş olup, 24:1 mol oranında 9 saat sonunda katalizördeki sodyumun çözünme miktarı %18 olarak gerçekleşmiştir. Bu durumun metanolün çözücü etkisini gösterdiği, sodyum bileşiklerinin yüksek polaritesi ve iyonik karakteri nedeniyle beklenen bir durum olduğu ifade edilmiştir. Çalışılan metanol/yağ oranlarında katalizördeki NaOH miktarının artması ile çözülen sodyum oranı da artmıştır.

Arzamendi ve diğ. (2008b) yaptığı bir diğer çalışmada, ayçiçek yağı ve metanolün transesterifikasyonunda çalışılan katalizörler arasında, daha aktif olan katı katalizörler ile gerçekleştirilen tepkime ortamından alınan numunelerde sodyum, potasyum ve kalsiyum analizi yapılmıştır. Şekil 2.30'da görülen sonuçlar, iki farklı yağ dönüşmesinde (%50 ve yaklaşık %100), reaktöre beslenen katalizör miktarının çözülme yüzdesini göstermektedir. En fazla çözünen potasyum karbonat, tepkimenin tamamlandığı 5 saat sonunda %55 ve 1,3 saat sonunda %40 oranında çözünmüştür. Sodyum bileşiklerinden $Na_2CO_3$, tepkime sonunda %20, $Na_3PO_4$ %15 çözünerek daha iyi bir performans göstermişlerdir. Bileşiklerin gösterdikleri katalitik aktivitenin anlaşılmasında, çözünürlüklerindeki farklılığın yol gösterici olabileceği düşünülmektedir. İyi bir katalitik aktivite gösteren $K_2CO_3$ katalizörünün aktivitesi metanol fazındaki aktif metoksit yapısının oluşumu ile açıklanabilir. Çalışmada, aktifliği yetersiz olan sodyum bikarbonat, 4 saat sonunda %15 çözünmüştür. Bu durum katalitik aktivitenin yalnızca çözünürlük ile ilişkilendirilmemesi gerektiğini ortaya koymaktadır. Bikarbonat yapı, karbonattan daha zayıf bir bazdır, bu nedenle de aktivitesi daha düşüktür.




Şekil 2.30: İki farklı yağ dönüşmesinde katalizörlerin çözünme oranları: %50 (gri çubuk) ve yaklaşık %100 (siyah çubuk) (Arzamendi ve diğ., 2008b)

Kalsiyum oksit katalizörü ile %50 dönüşmenin elde edildiği 7,3 saat sonunda, katalizörün %25'i çözünmüştür. Bu durum $Na_2CO_3$ ve $Na_3PO_4$ ile kıyaslandığında iyi sayılabilecek bir katalitik aktivite göstermesinin sebebini de ortaya koymaktadır. Çalışmada elde edilen sonuçlara göre sodyum bileşiklerinin, yeterli aktiviteleri ve daha düşük çözünürlüğü nedeniyle heterojen katalizör olarak metanoliz tepkimesinde geleceğinin olabileceği düşünülmektedir. Bu durum özellikle sodyum fosfat katalizörü için geçerli olup, Filippis ve diğ. (2005) tarafından yapılan çalışmanın sonuçları ile uygunluk göstermektedir. Uygulama açısından, heterojen katalizörlerin tepkime koşulları altında kararlılığının iyileştirilmesi gerektiği de ilgili çalışmada belirtilmiştir.

Ngamcharussrivichai ve diğ. (2007) palmiye çekirdeği yağı ile metanolün transesterifikasyonunda, en iyi sonucu elde ettikleri, $Ca(NO_3)_2$ çözeltisinin dolomit üzerine çöktürülmesi ile elde ettikleri Ca/DM–600 katalizörünün tepkimede yeniden kullanılabilirliğini araştırmışlardır. 15:1 alkol/yağ mol oranında, 60 $^oC$ tepkime sıcaklığı, %10 katalizör miktarı ve 3 saat tepkime süresi koşullarında, katalizör yeniden kullanılmadan önce hegzan ile yıkanmış ve gece boyunca kurumaya bırakılmıştır. Her bir tekrar kullanımdan önce ayrıca 450 $^oC$'de 2 saat süre ile kalsine edilmiştir. Katalizör aktivitesini dört ve beşinci kullanıma kadar korumuştur. Yapılan

elementel analizde ilk kullanım sonunda ağırlıkça %1,5 CaO kayıbı olduğu, ancak katalizör aktivitesinin dördüncü kullanıma kadar korunduğu belirtilmektedir. İlk üç kullanımda metil ester içeriği %95'in üzerindedir. Dördüncü ve beşinci kullanımda sırası ile %62,2 ve %16,5 olarak gerçekleşmiştir. Bunun nedeni, beşinci kullanım sonunda ağrılıkça %9,3 CaO kayıbının olması olarak belirtilmiştir.

### 2.8. Biyodizel Üretim Tepkimesinin Kinetiği

Son yirmi yılda biyodizelin alternatif yakıt olarak öneminin armasına rağmen süreç tasarımı için oldukça önemli olan transesterifikasyon tepkimesinin kinetiği ile ilgili çalışmaların sayısı oldukça sınırlıdır. Konu ile ilgili olarak gerçekleştirilen kinetik çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Homojen katalizörlerin kullanıldığı kinetik çalışmaların bir kısmına ait tepkime parametreleri ile uygulanan kinetik model Tablo 2.17'de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi bir tanesi hariç tüm çalışmalarda tepkime ikinci merteben kabul edilerek kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Freedman ve diğ. (1986) soya yağının metanoliz ve bütanolizini çalışmışlardır. Metanoliz için, 6:1 metanol/yağ mol oranı, yağa göre ağırlıkça %0,5 sodyum metoksit katalizörü varlığında 20 ile 60 $^0$C sıcaklık aralığında elde edilen deneysel verilerin, ardışık olarak ikinci mertebe ve toplam tepkimenin dördüncü mertebeden olduğu kinetik modele iyi bir uyum gösterdiği ifade edilmektedir. Ayrıca, çalışmada aktivasyon enerjileri 8 ile 20 kcal/mol aralığında hesaplanmıştır.

Noureddini ve Zhu (1997) tarafından yapılan ve homojen katalizör olarak NaOH kullanılan çalışmada soya yağının metanol ile transesterifikasyonunun kinetiği incelenmiştir. Transesterifikasyon üç basamaklı, tersinir süreç kabul edilerek tepkime hız sabitleri ve aktivasyon enerjileri bütün ileri ve geri tepkimeler için hesaplanmıştır. Tepkime mekanizmasının, başlangıçta kütle aktarımı tarafından kontrol edilen bölüm ve bunu takip eden kinetik tarafından kontrol edilen bölümü içerdiği ifade edilmiştir. İkinci bölüm için kinetik verilerin ikinci mertebeden kinetik mekanizma ile uyum gösterdiği belirtilen çalışmada tüm ileri ve geri yönlü tepkimeler için hız sabitleri ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır.

Tablo 2.17: Homojen katalizör ile gerçekleştirilen bazı kinetik çalışmalar

| Yağ | Alkol | Kat. % Kat. | Alkol/Yağ mol oranı | Sıcaklık ($T^oC$) | Kinetik Model | Kaynak |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Soya | Bütanol | NaOBu 0,5-1 | 30:1 | 20-60 | [1]Pseudo ileri yönlü 1. ve geri yönlü 2. mertebe | Freedman ve diğ.(1986) |
| Soya | Bütanol | NaOBu 1 | 6:1 | 20-60 | [1]İkinci Mertebe | Freedman ve diğ.(1986). |
| Soya | Metanol | NaOMe 0,5 | 6:1 | 20-60 | [1,2]İkinci Mertebe | Freedman ve diğ.(1986). |
| Soya | Metanol | NaOH 0,2 | 6:1 | 30-70 | [1]İkinci Mertebe | Noureddini ve Zhu (1997). |
| Palmiye | Metanol | KOH 1 | 6:1 | 55-65 | [3]İkinci Mertebe | Darnoko ve Cheryan (2000). |
| Kanola | Metanol | KOH 0,29 - 1,59 | 1:1 6:1 | 22,7 | [4]İkinci Mertebe | Komers ve diğ. (2002). |
| Ayçiçeği | Metanol | KOH 0,5-1,5 | 6:1 | 25-60 | [1]İkinci Mertebe | Vicente ve diğ. (2005). |
| Brassica carinata | Metanol | KOH 0,5-1,5 | 6:1 | 25-60 | [1]İkinci Mertebe | Vicente ve diğ. (2006). |
| Palmiye | Metanol | NaOH 0,6 – 1 | 6:1 | 50-60 | [1]İkinci Mertebe | Narvaez ve diğ.(2007). |
| Ayçiçeği | Metanol | KOH 1 | 6:1 | 10-30 | [5]İkinci Mertebe | Stamenkovic ve diğ.(2008) |

[1] Ardışık üç tersinir tepkime
[2] Toplam tepkimeye göre dördüncü mertebeden
[3] Ardışık üç tersinir tepkime (Sadece ileri yönlü tepkimeler hesaba katılmıştır)
[4] Ardışık üç tersinir tepkime + sabunlaşma tepkimesi
[5] Başlangıçta kütle transferin tarafından kontrol edilen heterojen rejim ve bunu takip eden kimyasal tepkimenin kontrol ettiği pseudo homojen rejim

Denklem 2.1 ve 2.2'de gösterilen model her biri hesaplanması gereken parametrelere karşılık gelen hız sabitlerini içeren altı diferansiyel denklemden oluşmaktadır. Bu model ardışık üç tepkimeye ek olarak, üç metanol molekülünün bir trigliserit molekülü ile eşzamanlı olarak tepkimeye girdiği toplam tepkimeyi de içermektedir.

$$TG + MeOH \underset{k-1}{\overset{k1}{\rightleftharpoons}} DG + ME$$

$$DG + MeOH \underset{k-2}{\overset{k2}{\rightleftharpoons}} MG + ME$$

$$MG + MeOH \underset{k-3}{\overset{k3}{\rightleftharpoons}} G + ME \qquad (2.1)$$

Toplam Tepkime

$$TG + 3MeOH \underset{k-4}{\overset{k4}{\rightleftharpoons}} 3ME + G$$

$$\frac{d[TG]}{dt} = -k_1[TG].[MeOH] + k_{-1}[DG].[ME] - k_4[TG].[MeOH]^3 + k_{-4}[G].[ME]^3$$

$$\frac{d[DG]}{dt} = k_1[TG].[MeOH] - k_{-1}[DG].[ME] - k_2[DG].[MeOH] + k_{-2}[MG].[ME]$$

$$\frac{d[MG]}{dt} = k_2[DG].[MeOH] - k_{-2}[MG].[ME] - k_3[MG].[MeOH] + k_{-3}[G].[ME]$$

$$\frac{d[ME]}{dt} = k_1[TG].[MeOH] - k_{-1}[DG].[ME] + k_2[DG].[MeOH] - k_{-2}[MG].[ME]$$

$$+k_3[MG].[MeOH] - k_{-3}[G].[ME] + k_4[TG].[MeOH]^3 - k_{-4}[G].[ME]^3$$

$$\frac{d[G]}{dt} = k_3[MG].[MeOH] - k_{-3}[G].[ME] + k_4[TG].[MeOH]^3 - k_{-4}[G].[ME]^3$$

$$\frac{d[MeOH]}{dt} = -\frac{d[ME]}{dt} \qquad (2.2)$$

Darnoko ve Cheryan (2000) tarafından yapılan çalışmada KOH katalizörü varlığında metanol ile palmiye yağının kesikli reaktörde transesterifikasyonunda, tepkime hızının 60 $^0$C'ye kadar arttığı ifade edilmektedir. Trigliserit, digliserit ve monogliserit dönüşmelerinden 30 dakikaya kadar gerçekleştirilen tepkime süresinde, tepkimenin ikinci mertebeden olduğu belirtilmiştir. Trigliserit için ikinci mertebe tepkime hızının $-d[TG]/dt=k[TG]^2$ ve $k_{TG}.t=1/[TG]-1/TG_o]$ olarak ifade edildiği çalışmada benzer işlemler digliserit ve monogliserit tepkimeleri için de uygulanmıştır. Trigliserit, digliserit ve monogliseritin hidroliz tepkimeleri için hız sabitlerinin 0,018 - 0,191 $(\%ağ._x\ dk)^{-1}$ aralığında hesaplanan çalışmada, yüksek sıcaklıklarda hız sabitlerinin daha yüksek olduğu ve monogliserit tepkimesi için trigliserit tepkimesinden daha büyük olduğu görülmüştür. En uygun katalizör miktarının %1 KOH olarak belirlendiği çalışmada trigliserit, digliserit ve monogliserit hidroliz tepkimeleri için aktivasyon enerjileri sırası ile 14,7, 14,2 ve 6,4 kcal/mol olarak hesaplanmıştır.

Vicente ve diğ. (2005) tarafından yapılan çalışmada ayçiçeği yağı ve metanolün transesterifikasyonunda tepkime mekanizması, kütle transferince kontrol edilen ilk kısım ve bunu takip eden ikinci mertebe kinetik tarafından kontrol edilen ikinci kısım olarak önerilmiştir. 600 dev/dk. karıştırma hızında kütle transferi tarafından kontrol edilen kısmın ihmal edildiği belirtilmiştir. Pseudo homojen katalizlenmiş tepkime olarak tanımlanan sistemde kinetik tarafından kontrol edilen kısımda ileri ve geri yönlü tepkimeler ikinci mertebeden kabul edilerek hız sabitleri ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Trigliserit, digliserit ve monogliserit hidroliz tepkimeleri için aktivasyon enerjileri sırası ile 31,6, 41,5 ve 5,9 kj/mol olarak hesaplanmıştır. Vicente ve diğ. (2006) tarafından yapılan bir diğer çalışmada önceki çalışmadan farklı olarak ayçiçeği yağı yerine Brassica carinata yağı kullanılmıştır. Aynı şekilde hız sabitleri ve aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve trigliserit, digliserit ve monogliserit hidroliz tepkimeleri için aktivasyon enerjileri sırası ile 104,7, 92,4 ve 12 kj/mol olarak hesaplanmıştır.

Narvaez ve diğ. (2007) tarafından yapılan çalışmada palmiye yağının metanoliz tepkimesinde, ardışık üç tepkime için ileri ve geri yönlü hız sabitleri ile aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Çalışmada daha önce Freedman ve diğ. (1986) ile Noureddini ve Zhu (1997) tarafından sunulan kinetik model esas alınmıştır.

Stamenkovic ve diğ. (2008) tarafından yapılan çalışmada düşük sıcaklıklarda ayçiçeği yağının metanoliz sürecinin kinetiği araştırılmıştır. 30 $^{0}$C ve daha düşük sıcaklıklarda çalışılmasının amacı, kendi içinde değişken bir yapıya sahip olan kinetik sürecin tanımlanması olarak ifade edilmiştir. Düşük sıcaklıkta tepkimenin ilk kısımlarında kütle transfer etkilerinin ortaya çıkması sağlanmıştır. Sürecin değişken kinetik yapısı, kütle transferince kontrol edilen başlangıçtaki heterojen kısım, bunu takip eden kimyasal tepkime tarafından kontrol edilen pseudo homojen kısımdan oluşmaktadır. İkinci kısımdaki hızlı tersinmez ikinci mertebe tepkimenin, metanoliz tepkimesinin tamamlanmasına yakın kısımda yavaş tersinir ikinci mertebe tepkime tarafından takip edildiği belirtilmiştir. Tepkimenin ilk kısımlarındaki kütle transfer etkileri metanol fazının damla boyutu ölçülerek izlenmiştir. Metanoliz tepkimesinin ilerlemesi ve tepkime sıcaklığının artmasıyla, sabit karıştırma hızına rağmen damla boyutunun hızlı bir şekilde azaldığı belirtilmiştir. Bu durum yüksek sıcaklıklarda

daha hızlı oluşan, yağ içerisindeki metanol damlalarının kararlı halde yayılmalarını sağlayan yapıların oluşumu ile ilişkilendirilmiştir. Bu nedenle, kütle transfer etkilerinin düşük sıcaklıklarda (10 ve 20 $^0$C) önemli olmasına rağmen 30 $^0$C'de geçerliliğini yitirdiği belirtilmiştir. Düşük sıcaklıklarda yayılmayı sağlayan yapıların engellenmesi ile yağ içerisinde metanol damlalarının kararlı hale gelmesi sonucu arayüzeysel alan ve trigliseritin kütle transfer hızında artışa neden olmaktadır. Bu durum Noureddinin ve Zhu (1997) ile Vicente ve diğ. (2005 ve 2006) tarafından yapılan çalışmalarda yüksek sıcaklıklarda kütle transfer etkilerinin neden görülmediğini de açıklamaktadır.

Singh ve Fernando (2007) tarafından yapılan çalışmada çeşitli katı katalizörler eşliğinde metanolün soya yağı ile transesterifikasyonunda yağ asidi metil esteri verimi hesaplanmış ve aynı zamanda transesterifikasyon tepkimesi için tepkime kinetiği (hız sabiti ve tepkime mertebesi) önerilmiştir.

$$\frac{dX}{dt} = kC_{A0}^{(\alpha+\beta-1)}(1-X)^{\alpha}(\theta_B - 3X)^{\beta} \qquad (2.3)$$

Çalışmada $\frac{-dC_A}{dt} = kC_A{}^{\alpha}C_B{}^{\beta}$ hız ifadesinden yola çıkılarak türetilen 2.3 numaralı denklem ile tepkime derecesini elde etmek için sekiz farklı durum analiz edildiği ifade edilmektedir ($\alpha$=0, $\beta$=0), ($\alpha$=1, $\beta$=0), ($\alpha$=0, $\beta$=1), ($\alpha$=1, $\beta$=1), ($\alpha$=2, $\beta$=0), ($\alpha$=0, $\beta$=2), ($\alpha$=2, $\beta$=1), ($\alpha$=1, $\beta$=2). 2.3 numaralı denklemde, $C_{AO}$ trigliseritin başlangıç konsantrasyonunu, X dönüşmeyi, $\theta$ $C_{BO}$ (metanolün başlangıç konsantrasyonu) ile $C_{AO}$ oranını, $\alpha$ A(trigliserit) tepkeninin mertebesi, $\beta$ B(metanol) tepkeninin mertebesini ifade etmektedir. Denklem 2.3, her bir durum için, X=0 ile X=X ve t=0 ile t=t zaman aralığında belirli integrali alınarak hesaplanmıştır. Her bir durum için hesaplanan denklem daha sonra orijinden geçen y=mx doğrusal denklemine dönüştürülmüştür. Elde edilen doğruların eğiminden k hız sabiti hesaplanmıştır. Her bir katalizör için en yüksek korelasyon sabitini veren durumda tepkime mertebesi belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 2.18'de görülmektedir.

Çalışmada soya yağının katı bazik katalizörler ile transesterifikasyonunun yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleştirildiği ifade edilmiştir. En yüksek biyodizel verimi 215 $^{o}$C'de PbO, $MnO_2$, CaO ve MgO ile sırasıyla %84, %80, %78 ve %66 elde edilmiş olmasına karşı, 14 dakika sonunda BaO ile %85 olarak elde edildiği belirtilmiştir. Tablo 2.18'de görüldüğü gibi toplam tepkime mertebesi PbO, $MnO_2$, BaO, CaO ve MgO katalizörleri ile gerçekleştirilen tepkimeler için sırasıyla 1,1,3,1 ve 1 olarak bulunmuştur. En yüksek hız sabitinin BaO katalizörü ile gerçekleştirilen tepkime için 0,0085 $gr^2\ mol^{-2}\ dk^{-1}$ olarak hesaplandığı belirtilmiştir.

Tablo 2.18: Transesterifikasyon tepkimesinin katalizörlere göre mertebesi ve hız sabitleri (Singh ve Fernando, 2007)

| Katalizör | Trigliserite göre Mertebesi (α) | Metanole göre Mertebesi (β) | Toplam Mertebesi | Hız sabiti |
|---|---|---|---|---|
| PbO | 0 | 1 | 1 | 0,0032 $dk^{-1}$ |
| MgO | 0 | 1 | 1 | 0,0011 $dk^{-1}$ |
| $MnO_2$ | 0 | 1 | 1 | 0,0014 $dk^{-1}$ |
| BaO | 2 | 1 | 3 | 0,0085 $gr^2\ mol^{-2}\ dk^{-1}$ |
| CaO | 0 | 1 | 1 | 0,0046 $dk^{-1}$ |

Dossin ve diğ. (2006) MgO katalizörü ile etil asetatın metanoliz tepkimesinde, adsorplanan metanolün sıvı fazda ester ile tepkimeye girdiği ve metanolün adsorplanmasının hız belirleyici adım olduğu Eley-Rideal mekanizmasını önermişlerdir. Bu model yazarlar tarafından biyodizel üretiminin simülasyonuna uygulanmıştır. Ester adsorpsiyonunu içeren Langmuir–Hinshelwood–Hougen–Watson (LHHW) modelinin, ilk hızların analizi temel alındığında geçerli olmadığı görülmüştür. Endüstriyel ölçekteki tam karıştırmalı sürekli reaktörde biyodizel üretimi için triolein ve metanolün MgO heterojen katalizörlüğünde transesterifikasyon tepkimesinin simülasyonunu içeren çalışmada, kinetik model olarak, metanol adsorpsiyonunun hız belirleyici adım kabul edildiği üç adımdan oluşan Eley-Rideal mekanizmasını temel almışlardır. Trioleinin metanol ile trnesterifikasyon tepkimesini içeren 3 ardışık tepkime ve bileşen konsantrasyonları esas alınarak hız ifadeleri şu şekilde ifade edilmiştir:

T + MeOH ←→ D +MeOl (2.4)

D + MeOH ←→ M +MeOl (2.5)

M + MeOH ←→ G +MeOl (2.6)

(T-Triolein; D-Dolein; M-Monoolein; G:Gliserin ve MeOl: Metil oleat)

Toplam Tepkime:

T + 3MeOH ←→ G +3MeOl (2.7)

$$r_T = \frac{k_{MeOH}\left(C_{MeOH} - \frac{1}{K_{eq,1}}\frac{a_{MeOl}a_D}{a_T}\right)}{1 + \frac{K_A}{K_{eq,1}}\frac{a_{MeOl}a_D}{a_T} + K_A C_D + K_A C_M + K_A C_G} \quad (2.8)$$

$$r_D = \frac{k_{MeOH}\left(C_{MeOH} - \frac{1}{K_{eq,2}}\frac{a_{MeOl}a_M}{a_D}\right)}{1 + \frac{K_A}{K_{eq,2}}\frac{a_{MeOl}a_M}{a_D} + K_A C_D + K_A C_M + K_A C_G} \quad (2.9)$$

$$r_M = \frac{k_{MeOH}\left(C_{MeOH} - \frac{1}{K_{eq,3}}\frac{a_{MeOl}a_G}{a_M}\right)}{1 + \frac{K_A}{K_{eq,3}}\frac{a_{MeOl}a_G}{a_M} + K_A C_D + K_A C_M + K_A C_G} \quad (2.10)$$

$k_{MeOH}$-metanol adsorpsiyonu hız sabiti; $a_i$- aktivite; $K_{eq}$-toplam tepkimenin denge sabiti; $K_A$-metanolün adsorpsiyon denge sabiti olarak ifade edilmiştir. Tablo 2.19'da denklemlerin elde edildiği tepkime mekanizması görülmektedir.

Metanolün adsorpsiyonunun hız belirleyici adım olduğu esas alınarak gerçekleştirilen simülasyon sonucunda sürekli reaktörde 323 K'de 25 $m^3$ reaktör hacminde ve 5700 kg MgO katalizörü kullanımı sonucunda 100 000 ton/yıl üretim kapasitene ulaşılmıştır.

Arzamendi ve diğ. (2008a) $NaOH/SiO_2$ katalizörünü kullandıkları çalışmada, Dossin ve diğ. (2006) tarafından sunulan modelin $NaOH/SiO_2$ katalizörünün performansı ile uygunluk gösterdiğini açıklamışlardır. Çalışmada sabit katalizör/metanol oranında, metanol/yağ mol oranının artmasının (bu durum metanol konsantrasyonunun artması

olarak da ifade edilebilir) metanol adsorpsiyon hızını doğrudan etkileyeceği için hız belirleyici adım olması, beklenen bir durum olarak yorumlanmıştır. Arzamendi ve diğ. (2007), tarafından gerçekleştirilen alumina destekli NaOH katalizörlerinin kullanıldığı bir diğer çalışmada, elde edilen sonuçların Dossin ve diğ. (2006) tarafından sunulan model ile uygunluk gösterdiği ve $NaOH/\gamma\text{-}Al_2O_3$ katalizörünün aktivitesinin alkol/yağ mol oranına önemli derecede bağlı olduğu ifade edilmiştir.

Tablo 2.19: Transesterifikasyon süreci için metanol adsorpsiyonunun hız belirleyici adım olduğu Eley-Rideal tepkime mekanizması (Dossin ve diğ., 2006)

| | T→D | D→M | M→G |
|---|---|---|---|
| $CH_3OH + * \leftrightarrow CH_3OH*$ | 1 | 1 | 1 |
| $CH_3OH* + T \leftrightarrow D* + MeOl$ | 1 | | |
| $CH_3OH* + D \leftrightarrow M* + MeOl$ | | 1 | |
| $CH_3OH* + M \leftrightarrow G* + MeOl$ | | | 1 |
| $D* \leftrightarrow D + *$ | 1 | | |
| $M* \leftrightarrow M + *$ | | 1 | |
| $G* \leftrightarrow G + *$ | | | 1 |

# 3. DENEYSEL ÇALIŞMA

## 3.1.Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışma kapsamında gerek katalizörlerin hazırlanmasında gerekse transesterifikasyon tepkimelerinde ve analizlerde kullanılan kimyasallar analitik saflıkta kullanılmıştır. Kanola yağı yemeklik yağ olarak satılan marketlerden temin edilmiştir. Kullanılan tüm kimyasallara ait bilgiler Tablo 3.1'de görülmektedir.

Tablo 3.1: Kullanılan kimyasallar ve uygulama alanları

| Kimyasal | Formülü | Marka ve kat. numarası | Özelliği | Uygulaması |
|---|---|---|---|---|
| Kanola Yağı | - | Aymar | Ticari | Tepken |
| Metanol | $CH_3OH$ | Merck 106009 | ≥% 99 | Tepken |
| Etanol | $C_2H_5OH$ | Merck 100986 | ≥% 99 | Tepken |
| 2-Propanol | $CH_3CHOHCH_3$ | Merck 109634 | ≥% 99 | Tepken |
| Sodyum hidroksit | NaOH | Merck 106498 | ≥% 99 | Çöktürücü ve Katalizör |
| Potassium hidroksit | KOH | Merck 105033 | ≥% 99 | Katalizör |
| Potassium karbonat | $K_2CO_3$ | Merck 104928 | ≥% 99 | Katalizör |
| Sodium karbonat | $Na_2CO_3$ | Merck 106392 | ≥% 99 | Katalizör |
| Lithium hidrosit | LiOH | Merck 105691 | ≥% 99 | Katalizör |
| Magnezyum nitrat | $Mg(NO_3)_2$ | Merck 105855 | ≥% 99 | Katalizör metal tuzu |
| Alüminyum nitrat | $Al(NO_3)_3$ | Merck 101063 | ≥% 99 | Katalizör metal tuzu |
| Aluminium oxide | $Al_2O_3$ | Merck 101095 | ≥% 99 | Destek maddesi |
| Magnezyum Oksit | MgO | Merck 105866 | ≥% 99 | Destek maddesi |
| Stronsiyum oksit | SrO | Aldrich 415138 | ≥% 99 | Katalizör |
| Tetrahydrofuran | THF | Merck 108101 | ≥% 99 | Ortak çözücü |
| Hegzan | $C_6H_{14}$ | Merck 102832 | ≥% 99 | Ortak çözücü |
| Bromtimol mavi | $C_{27}H_{28}Br_2O_5S$ | Merck 103026 | ≥% 99 | Hammet İndikatörü |
| Fenolfitalein | $C_{20}H_{14}O_4$ | Merck 107233 | ≥% 99 | Hammet İndikatörü |
| 2,4-dinitroanilin | $C_6H_5N_3O_4$ | Merck 803248 | ≥% 99 | Hammet İndikatörü |
| 4-nitroanilin | $C_6H_6N_2O_2$ | Merck 822292 | ≥% 98 | Hammet İndikatörü |
| Benzoik asit | $C_7H_6O_2$ | Merck 822257 | ≥% 99 | Titrasyon Çözeltisi |
| Periyodik asit | $H_5IO_6$ | Merck 822288 | ≥% 98 | TG Analizi |
| Asetik asit | $CH_3COOH$ | Merck 100063 | ≥% 99 | TG Analizi |
| Sodyum tiyosülfat | $Na_2O_3S_2$ | Merck 106512 | ≥%97.0 | TG Analizi |

Tablo 3.1 (DEVAM) Kullanılan kimyasallar ve uygulama alanları

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Potasyum iyodür | KI | Merck 105044 | ≥% 99 | TG Analizi |
| Nişasta | $(C_6H_{10}O_5)n$ | Merck 101252 | - | TG Analizi |
| Metilheptadekonat | $C_{18}H_{36}O_2$ | Merck 109754 | ≥% 99 | GC analizi(iç standart) |
| Heptan | $C_7H_{16}$ | Merck 104365 | ≥% 99 | GC analizi(iç faz) |
| Helyum | He | Linde Gaz | %99,99 | GC analizi(taşıyıcıgaz) |
| Hidrojen | $H_2$ | Linde Gaz | %99,99 | GC analizi (FID) |
| Kuru Hava | $N_2$-$O_2$ karışımı | Linde Gaz | %99,99 | GC analizi(FID) |

### 3.2.Deneysel Sistem

Yapılan çalışmada kullanılan deneysel sistem başlıca üç ayrı grup olarak tanımlanabilir:

- Katalizör hazırlama sistemleri
- Tepkime sistemi
- Analiz sistemleri

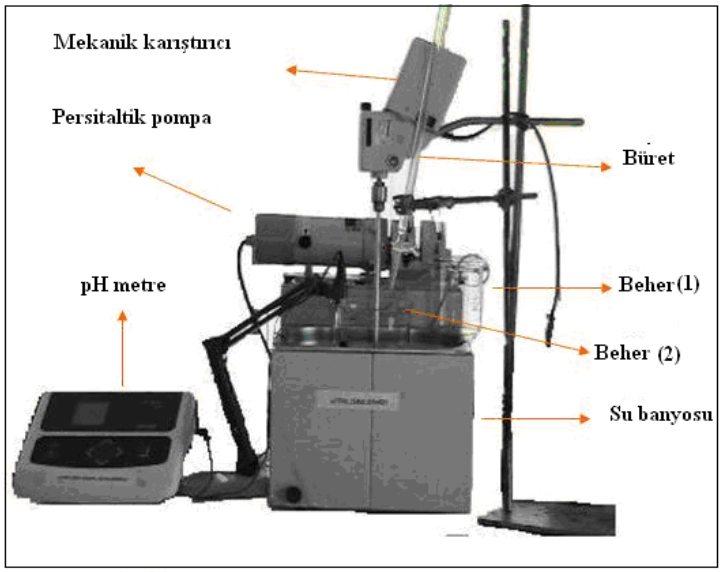
### 3.2.1.Katalizör hazırlama sistemleri

Birlikte çöktürme sistemi, Şekil 3.1'de görülen soğuk su banyosu, peristaltik pompa (Masterflex, Model 7554-95), mekanik karıştırıcı (Heidolph, Model RZR 2020), iki adet beher, büret ve pHmetre (Thermo Orion)'den oluşmaktadır.

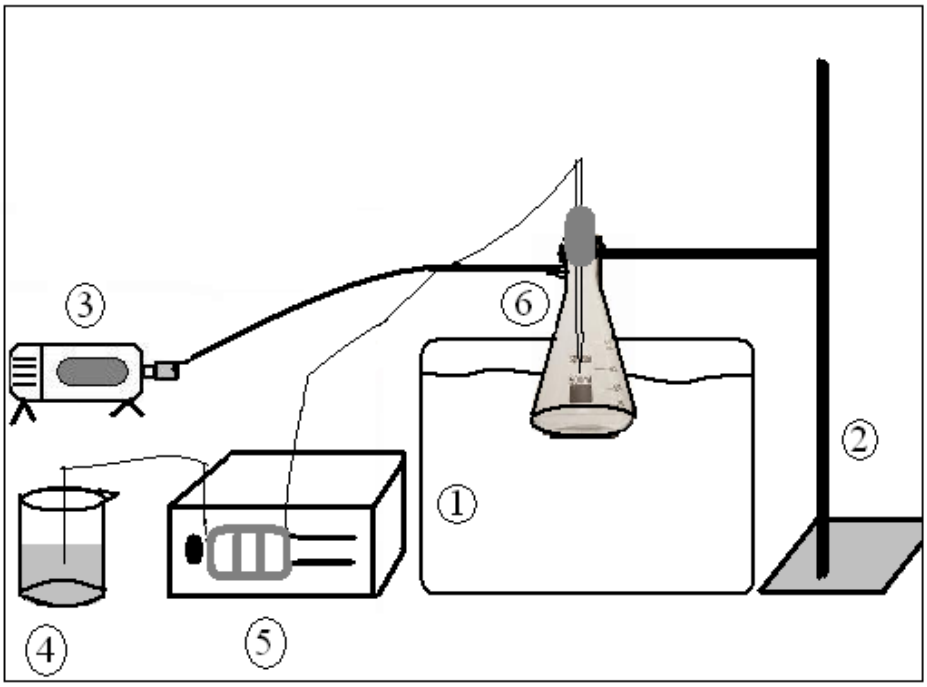
Su banyosunun sıcaklığı ± 0,5 $^0$C hassaslığında kontrol edilmiştir. Peristaltik pompa ile çöktürme tepkimesine girecek maddeler sisteme belli akış hızında verilmiştir. Çöktürme işleminin ardından yıkama ve süzme işlemi için vakum pompası ve Bühner hunisi kullanılmıştır. Hazırlanan katalizörler etüvde (Nüve FN-500) kurutulup kül fırınında (Nüve MF-120) kalsine edilmiştir.

Kuruluğa kadar emdirme yönteminde kullanılan katalizör hazırlama düzeneği Şekil 3.2'de görülmektedir. Nuche erlenine yerleştirilen destek maddesinin gözenekleri vakum pompası (Vacuubrand VPE-0550) kullanılarak boşaltılmış ve vakum altında tutulmuştur. Alkali metal bileşiklerinin sulu çözeltisi peristaltik pompa (Labor - schauchpumpe - PLP 66) kullanılarak destek üzerine düşük bir hızda ilave edilmiştir.

Emdirme işlemi başlamadan önce başlanan ve sonrasında da devam eden karıştırma işlemi ultrasonik banyo ile sağlanmıştır. Hazırlanan katalizörler etüvde (Nüve FN-500) kurutulup kül fırınında (Nüve MF-120) kalsine edilmiştir.




Şekil 3.1: Birlikte çöktürme yöntemini ile katalizör hazırlama düzeneği




Şekil 3.2: Kuruluğa kadar emdirme yöntemini ile katalizör hazırlama düzeneği
1- Ultrasonik banyo, 2- stand, 3- vakum pompası, 4-Alkali metal bileşiği sulu çözeltisi, 5-peristaltik pompa, 6- Nuche erlini

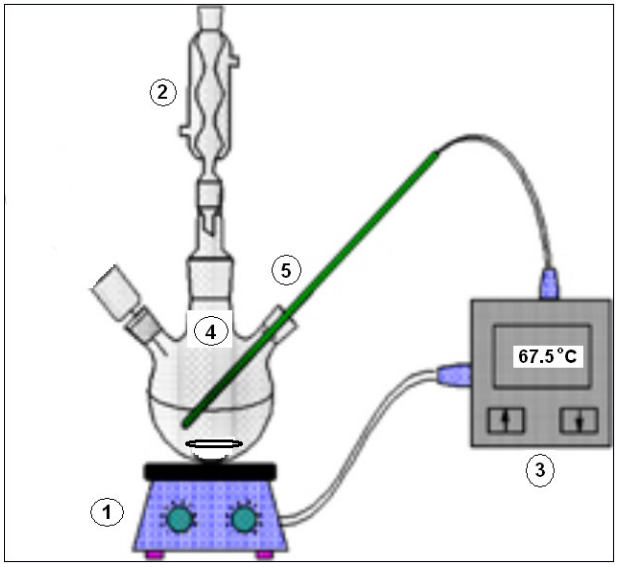
### 3.2.2.Tepkime sistemi

Çalışmada Şekil 3.3'de gösterilen tepkime sistemi kullanılmıştır. Sistem kesikli olup, tepkime üç boyunlu cam reaktör içerisinde gerçekleşmektedir. Isıtıcılı manyetik karıştırıcı ile sıcaklık ve karıştırma hızı istenilen değere ayarlanmaktadır. Tepkime esnasında buharlaşan alkolün sistemden uzaklaşmaması için geri soğutucu kullanılmıştır.

### 3.2.3.Analiz sistemleri

Yağın trigliserit (TG) dönüşmesi, A.O.C.S Ca 14-16 metodu kullanılarak üst faz olarak elde edilen kısımdaki toplam gliserin miktarından hesaplanmıştır. EK.A'da uygulanan yöntem ile ilgili açıklama bulunmaktadır.

YAME (Yağ Asidi Metil Eteri) içeriği EN 14103 metoduna uygun olarak gaz kromotografisi yardımıyla hesaplanmıştır. EK.B'de uygulanan yöntem ile ilgili açıklama bulunmaktadır.




Şekil 3.3: Transesterifikasyon tepkime sistemi
1- Isıtıcılı manyetik karıştırıcı, 2- Geri soğutucu, 3- Sıcaklık göstergesi, 4-Üç boyunlu balon, 5-Isıl çift

### 3.2.4. Katalizör karakterizasyonu

Katalizörlerin bazik kuvveti (H_) Hammett indikatörleri kullanılarak belirlenmiştir. 50 mg katalizör örneğinin üzerine ilave edilen Hammett indikatörü çözeltisinin 2 saat sonundaki renk değişimi gözlenmiştir. Eğer ilave edilen indikatörün bazik kuvveti, katalizörün bazik kuvvetinden daha küçük ise renk değişimi gözlenmekte, indikatörün bazik kuvveti daha büyük ise renk değişimi gözlenmemektedir. Aşağıda isimleri geçen Hammett indikatörleri kullanılmıştır: bromtimol mavi ($H_-$ = 7,2), fenolfitalein ($H_-$ = 9,8), 2,4-dinitroanilin ($H_-$ = 15,0) ve 4-nitroanilin ($H_-$ = 18,4). Katalizörlerin bazikliğini ölçmek amacı ile Hammett indikatörü-benzen karboksilik asit (0,02 mol/L etanol çözeltisi) titrasyon metodu kullanılmıştır (Xie ve Huang, 2006; Xie ve diğ. 2006). Katalizörlerin bazik kuvveti ve bazikliğinin hesaplanması ile ilgili ayrıntılı bilgi EK.C'de verilmiştir.

Hazırlanan katalizörlerin X-Işınları Kırınımı (X-Ray Diffraction-XRD) analizleri Boğaziçi Üniversitesi İleri Teknolojiler Araştırma Geliştirme Merkezi'nde bulunan Rigaku'nun D/Max-Ultima+/PC XRD cihazı ile yapılmıştır.

Katalizörlerin taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope-SEM) analizleri TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi laboratuarlarında bulunan JEOL 6335F SEM cihazı ile yapılmıştır.

Katalizörlerin Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanları Ortadoğu Teknik Üniversitesi Üniversitesi Merkez Laboratuarında bulunan QuantoChrom –Autosorb 1-C cihazı ile yapılmıştır.

## 3.3. Katalizörlerin Hazırlanması

### 3.3.1. Mg-Al hidrotalsit katalizörünün hazırlanması

Mg-Al Hidrotalsit katalizörü birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlanmıştır. Katalizörün hazırlanmasında izlenen yol şu şekildedir:

- 200 ml su içinde 300 mmol (76,93 gr) magnezyum nitrat ($Mg(NO_3)_2$) ve 100 mmol (37,51 gr) alüminyum nitrat ($Al(NO_3)_3$) çözülür. (1 nolu çözelti) (Beher 1)
- 400 ml suyun içinde 400 mmol (42,4 gr) soydum karbonat ($Na_2CO_3$) çözülerek, 60-63 $^oC$'ye ısıtılan çözeltinin üzerine 1 nolu çözelti dakikada 5 ml hızla eklenir. Ekleme sırasında 500 devir/dakika ile karıştırılır. (Beher 2)
- Ekleme sırasında pH'ı 10'da tutmak için 1M'lık NaOH çözeltisi kullanılır.
- Ekleme bitince 60-63$^OC$'de 1 saat karıştırma yapılır.
- Daha sonra 60-63$^OC$' de karıştırma olmaksızın 18 saat olgunlaştırma (aging ) yapılır.
- 7 kez yıkama ve süzme yapılır. Bu işlem için vakum pompası, Nuche erleni ve Bühner hunisi kullanılmıştır.
- 80 $^oC$'de 16 saat kurutmaya işleminden sonra kırma ve eleme işleminden geçirilen katalizör, 500 $^oC$'de 16 saat kalsine edilir.

### 3.3.2. $Al_2O_3$, MgO ve Mg-Al hidrotalsit destekli alkali katalizörlerin hazırlanması

Katalizörler, alkali metal bileşiklerin sulu çözeltilerinin $Al_2O_3$, MgO ve Mg-Al hidrotalsit destekleri üzerine kuruluğa kadar emdirilmesi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan katalizörlerin listesi Tablo 3.2'de görülmektedir.

Katalizör hazırlanırken takip edilen işlem sırası şu şekildedir:

- Destek maddesi tartılarak Nuche erlenine konulur.
- Destek maddesi ultrasonik banyo içerisinde, vakum altında 15 dakika boyunca titreşime bırakılır.
- Alkali metal bileşiğinin sulu çözeltisi hazırlanır.
- Titreşime tabi tutulan vakum altındaki destek maddesi üzerine alkali metal bileşiğinin sulu çözeltisi damla damla ilave edilir.
- Çözelti ilavesinin bitmesinin ardından 45 dakika boyunca ultrasonik banyo içerisindeki titreşim ve vakumlu ortam devam ettirilir.
- Katalizörler 393 K'de 16 saat kurutulur.
- Havan yardımıyla katalizörlerin kırma işlemi gerçekleştirilir.
- Katalizörler 773 K'de 5 saat kalsine edilir.

Tablo 3.2: Kuruluğa kadar emdirme ile hazırlanan katalizörler

| KATALİZÖR |
|---|
| %10 KOH/Mg-Al Hidrotalsit |
| %20 KOH/Mg-Al Hidrotalsit |
| %30 KOH/Mg-Al Hidrotalsit |
| %10 NaOH/$\gamma$-$Al_2O_3$ |
| %20 NaOH/$\gamma$-$Al_2O_3$ |
| %30 NaOH/$\gamma$-$Al_2O_3$ |
| %10 LiOH/ $\gamma$-$Al_2O_3$ |
| %10 $Na_2CO_3$/ $\gamma$-$Al_2O_3$ |
| %10 $K_2CO_3$/ $\gamma$-$Al_2O_3$ |
| %10 KOH/ $\gamma$-$Al_2O_3$ |
| %10KOH/MgO |
| %20KOH/MgO |
| %30KOH/MgO |
| %10NaOH/MgO |
| %20NaOH/MgO |
| %30NaOH/MgO |

## 3.4. Heterojen Katalizör İle Transesterifikasyon Deneyleri

### 3.4.1.Kanola yağının Mg-Al hidrotalsit katalizörü ile transesterifikasyonu

Tepkimeler 3.2.2'de anlatılan tepkime sisteminde gerçekleştirilmiştir. Tepkimeler 500 ml'lik 3 boyunlu balon içerisinde, 50 gr kanola yağı, istenilen alkol/yağ mol oranında alkol ve yağ ağırlığına göre çeşitli miktarlarda Mg-Al hidrotalsit katalizörü ile gerçekleştirilmiştir. Tepkime, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ve geri soğutucu kullanılarak 9 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Tepkime sonunda elde edilen karışım, katalizörün ayrılması amacı ile filtreden geçirilmiştir. Daha sonra ayırma hunisinde 24 saat bekletilerek faz ayrımı gerçekleştirilmiştir. Deney parametreleri Tablo 3.3'de görülmektedir.

Tablo 3.3: Kanola yağının Mg-Al hidrotalsit katalizörü ile transesterifikasyonunda deney parametreleri

| **Tepkime Parametresi** | **Parametre değeri** |
|---|---|
| Alkol/yağ | 6:1 9:1 12:1 16:1 |
| Zaman (saat) | 9 |
| Sıcaklık ($^oC$) | Oda sıc. 60 67,5 |
| Katalizör miktarı (%) | 3 |
| Kat. Partikül boyutu (μm) | 150-177 125-150 <125 |
| Kullanılan alkol | Metanol Etanol İzopropil alkol (İPA) |
| Ortak çözücü | n-hegzan İPA |
| Karıştırma hızı (devir/dk.) | 1000 |

Tablo 3.4: Kanola yağının $Al_2O_3$,MgO ve Mg-Al hidrotalsit destekli alkali heterojen katalizörler ile transesterifikasyonunda deney parametreleri

| **KATALİZÖR** | **Metanol/ yağ mol oranı** | **Zaman (saat)** | **Sıcaklık ($^oC$)** | **Katalizör miktarı (%)** | **Karıştırma hızı (dev./dk.)** |
|---|---|---|---|---|---|
| %10 KOH/ HT* | 6 | 9 | 60 | 3 | 1000 |
| %20 KOH/HT* | 6 | 9 | 60 | 3 | 1000 |
| %30 KOH/HT* | 6 | 9 | 60 | 3 | 1000 |
| %10 NaOH/γ-$Al_2O_3$ | 6 | 9 | 60 | 3 | 1000 |
| %20 NaOH/γ-$Al_2O_3$ | 6 | 9 | 60 | 3 | 1000 |
| %30 NaOH/γ-$Al_2O_3$ | 6 | 9 | 60 | 3 | 1000 |
| %10 LiOH/ γ-$Al_2O_3$ | 6 | 9 | 60 | 3 | 1000 |
| %10 $Na_2CO_3$/ γ-$Al_2O_3$ | 6 | 9 | 60 | 3 | 1000 |
| %10 $K_2CO_3$/ γ-$Al_2O_3$ | 6 | 9 | 60 | 3 | 1000 |
| %10 KOH/ γ-$Al_2O_3$ | 6 | 9 | 60 | 3 | 1000 |
| %10KOH/MgO | 6 | 9 | 60 | 3 | 1000 |
| %20KOH/MgO | 6-9-12-15 | 1-3-5-7-9 | Oda sıc.-60 - 67,5 | 1,5 - 3 4,5 - 6 | 250 - 500 750 - 1000 |
| %30KOH/MgO | 6 | 9 | 60 | 3 | 1000 |
| %10NaOH/MgO | 6 | 9 | 60 | 3 | 1000 |
| %20NaOH/MgO | 6 | 9 | 60 | 3 | 1000 |
| %30NaOH/MgO | 6 | 9 | 60 | 3 | 1000 |
| *Mg-Al Hidrotalsit | | | | | |

### 3.4.2.Kanola yağının $Al_2O_3$, MgO ve Mg-Al hidrotalsit destekli alkali katalizörler ile transesterifikasyonu

Transesterifikasyon tepkimesi, 250 ml'lik 3 boyunlu balon içerisinde 50 gr kanola yağı, istenilen metanol/yağ mol oranında metanol ve yağ ağırlığına göre çeşitli miktarlarda katalizör ile gerçekleştirilmiştir. Tepkime, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ve geri soğutucu kullanılarak istenilen süre ile gerçekleştirilmiştir. Tepkime sonunda elde edilen karışım, katalizörün ayrılması amacı ile filtreden geçirilmiştir. Daha sonra ayırma hunisinde 24 saat bekletilerek faz ayrımı gerçekleştirilmiştir. Kullanılan katalizörler ve deney parametreleri Tablo 3.4'de görülmektedir.

# 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada öncelikli olarak literatür bilgisi derlenip yorumlanmış ve bu bilgiler ışığında, kanola yağı ve metanolün transesterifikasyonunda ilk olarak bazik özellik taşıyan Mg-Al hidrotalsit heterojen katalizörünün kullanılmasına karar verilmiştir. Bu amaçla birlikte çöktürme yöntemi ile Mg-Al hidrotalsit katalizörü hazırlanmıştır. Literatürde yer alan, Mg-Al hidrotalsit katalizörleri ile gerçekleştirilen transesterifikasyon tepkimelerinin en uygun koşullarda elde edilen tepkime parametreleri ve dönüşme değerleri, yapılan çalışma ile karşılaştırılmıştır.

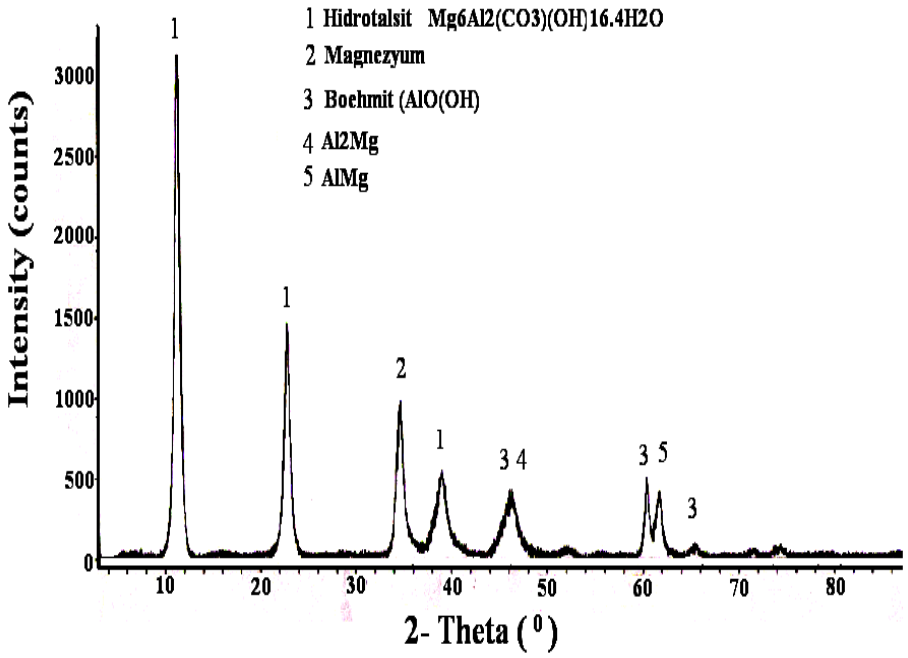
Takip eden süreçte, kanola yağından biyodizel elde edilmesi için $Al_2O_3$, MgO ve Mg-Al hidrotalsit destekli alkali heterojen katalizörleri kuruluğa kadar emdirme yöntemi ile hazırlanmıştır. Elde edilen katalizörler kanola yağı ve metanol ile tepkimeye sokularak, yapılan deneyler sonucunda ulaşılan en uygun tepkime parametreleri belirlenmiştir. Ardından, çalışmalarda en iyi sonucu veren %20 KOH/MgO katalizörünün, transesterifikasyon tepkimesinde yeniden kullanılabilirliği incelenmiştir. Bu amaçla, katalizörün yıkama yapılmadan ve çeşitli yıkama ortamları kullanılarak tepkimeler gerçekleştirilmiştir.

Son olarak tepkimenin kimyasal kinetiği incelenmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen veriler kullanılarak doğrusal ve doğrusal olmayan en küçük kareler yöntemi ile tepkimenin hız sabiti ve bileşenlerin mertebeleri hesaplanmıştır. Elde edilen iki model denklemden hesaplanan tepkime hızları, deneysel olarak elde edilen tepkime hızları ile karşılaştırılmıştır.

## 4.1.Mg-Al Hidrotalsit Katalizörü

Kanola yağının Mg-Al hidrotalsit katı katalizörü ile transesterifikasyonunda kullanılmak üzere hazırlanan Mg-Al hidrotalsit katalizörünün yapısı Şekil 4.1'de

görülmektedir. $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3.4H_2O$ hidrotalsit yapısına ait karakteristik pikler 11,3, 22,8 ve 39,0 $^o$'de görülmektedir. Hidrotalsitin kristal yapı oluşumu açısından zengin olduğunu gösteren bu keskin piklerin yanısıra, boehmit (AlO(OH), magnezyum ve aluminyum magnezyum bileşik ($Al_2Mg$ ve AlMg) yapıları da gözlenmiştir. Ayrıca hazırlanan Mg-Al hidrotalsit katalizörünün bazik kuvveti 9,8-15 aralığında, bazikliği ise 0,4 mmol/g olarak ölçülmüştür.



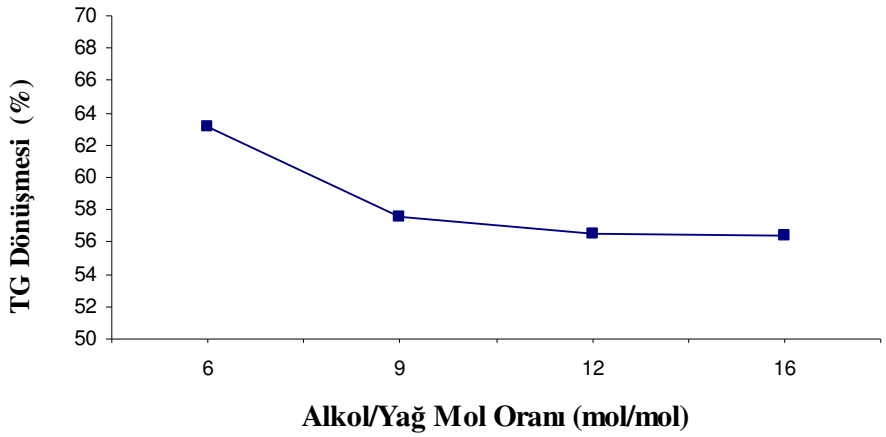

Şekil 4.1: Mg-Al hidrotalsit katalizörünün XRD grafiği

Bu çalışmada Mg-Al hidrotalsit katalizörünün katalitik aktivitesi alkol/yağ mol oranı, tepkime sıcaklığı, katalizör partikül boyutu, alkol çeşidi ve ortak çözücü gibi parametrelerin değiştirildiği çeşitli tepkime koşullarında incelenmiştir. Katalitik aktivite EK A'da belirtildiği şekilde trigliserit dönüşme yüzdesi olarak hesaplanmıştır. Mg-Al hidrotalsit katalizörü ile yapılan tüm deneysel çalışmalar Tablo 4.1'de görülmektedir.

Tablo 4.1. Kanola yağının Mg-Al hidrotalsit katalizörü ile transesterifikasyonunda deney parametreleri ve % TG dönüşümleri

| Deney No | Sıcaklık ($^oC$) | Alkol/yağ Mol oranı | Ortak çözücü | Alkol çeşidi | Kat.Partikül boyutu (μm) | TG Dönüşme %'si |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 60 | 6/1 | Yok | Metanol | 150-177 | 63,1 |
| 2 | 60 | 9/1 | Yok | Metanol | 150-177 | 57,6 |
| 3 | 60 | 12/1 | Yok | Metanol | 150-177 | 56,5 |
| 4 | 60 | 16/1 | Yok | Metanol | 150-177 | 56,4 |
| 5 | Oda sıc. | 6/1 | Yok | Metanol | 150-177 | 61,7 |
| 6 | 67,5 | 6/1 | Yok | Metanol | 150-177 | 62,6 |
| 7 | 60 | 6/1 | Yok | Metanol | 125-150 | 71,9 |
| 8 | 60 | 6/1 | Yok | Metanol | <125 | 64,8 |
| 9 | 60 | 6/1 | Yok | Etanol | 125-150 | 62,9 |
| 10 | 60 | 6/1 | Yok | İPA | 125-150 | 64,2 |
| 11 | 60 | 6/1 | n_hegzan | Metanol | 125-150 | 62,5 |
| 12 | 60 | 6/1 | İPA | Metanol | 125-150 | 65,9 |

Transesterifikasyonun tersinir bir denge tepkimesi olmasından dolayı, alkol/yağ mol oranı stokiyometrik olarak 3:1 olmasına rağmen, bu orandan fazla alkol kullanımının ileri yöndeki tepkimeyi dolayısı ile yağ dönüşmesini arttıracağı düşünülerek kanola yağının Mg-Al hidrotalsit katı katalizörü ile transesterifikasyonunda ilk olarak metanol/yağ mol oranın etkisi incelenmiştir. Alkol/yağ mol oranının yağ dönüşmesini arttırıcı bir etki göstermesinin beklenmesine rağmen, çalışılan parametrelerde katalizör en yüksek katalitik aktiviteyi Şekil 4.2'de görüldüğü gibi 6:1 mol oranında göstermiştir. Bu sonuca alkol, yağ ve katalizör içeren tepkime ortamında, alkol oranının artması sonucu katalizördeki aktif yüzeyler ile tepkenlerin etkileşmesinin sınırlanmış olmasının neden olmuş olabileceği söylenebilir. Bu nedenle, çalışmanın devamında 6:1 mol oranı ile çalışmanın uygun olduğu ve fazla metanol ilavesinin dönüşme üzerinde herhangi bir artışa neden olmadığına karar verilmiştir.

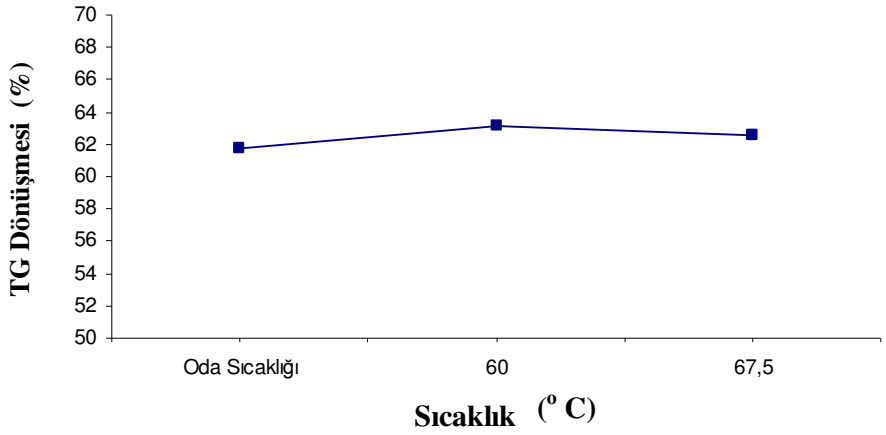



Şekil 4.2: Kanola yağının Mg-Al hidrotalsit katı katalizörü ile transesterifikasyonunda metanol/yağ mol oranının etkisi. (tepkime koşuları: 60 $^{0}$C, %3 katalizör, 150–177 μm)

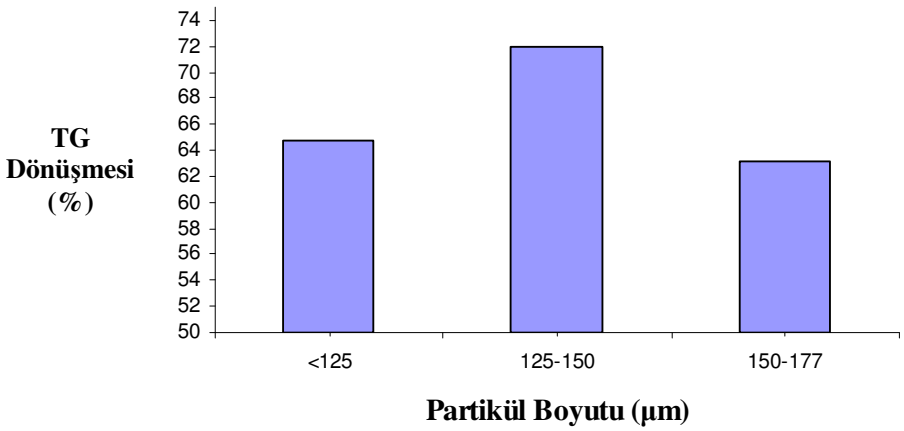
Atmosferik basınçta geçekleştirilen transesterifikasyon tepkimelerinde çalışılabilecek sıcaklığın üst sınırını alkolün kaynama noktası belirler. Tepkimenin oda sıcaklığında bile gerçekleşebilmesine rağmen sıcaklığın tepkime dönüşmesini arttırdığı bilinmektedir (Freedman ve diğ. 1984). Bu nedenle kanola yağının Mg-Al hidrotalsit katı katalizörü ile transesterifikasyonunda uygun sıcaklığın belirlenmesi amacı ile, 6:1 metanol/yağ mol oranında oda sıcaklığında, 60 $^{o}$C'de ve 67,5 $^{o}$C'de çalışılmıştır. Dönüşme değerlerinin birbirlerine yakın olmasına rağmen 60 $^{o}$C'de en yüksek dönüşme değerinin elde edildiği Şekil 4.3'de görülmektedir. Sıcaklık ile dönüşme değerinin artması beklenirken 67,5 $^{o}$C'de alkolün kaynaması ile oluşan kabarcıkların ürün karışımı ile katalizörün temasını engellemesi sonucunda dönüşme değeri üzerinde az da olsa azaltıcı bir etkiye neden olduğu görülmüştür. Bu etki literatürde diğer araştırmacılar tarafından da gözlemlenmiştir (Liu ve diğ. 2007a; Meng ve diğ 2008).

Katalizörün partikül boyutunun etkisinin incelenmesi amacı ile 150–177, 125–150 ve <125 μm boyutlarında elenen katalizörler ile yapılan deneylerde, 125–150 μm aralığındaki partikül boyutunda diğerlerine göre yüksek dönüşme elde edilmiş ve bu tepkime için en uygun partikül boyutunun 125–150 μm aralığında olduğu belirlenmiştir. <125 μm partikül boyutunda, ürün karışımı ile temas halinde olan katalizör yüzey alanının daha fazla olması nedeniyle daha yüksek dönüşme değeri beklenilmesine rağmen, Şekil 4.4'de görüldüğü gibi 125–150 μm partikül boyutu ile

daha yüksek dönüşme değeri elde edilmiştir. <125 µm partikül boyutunda yağ dönüşmesindeki azalmanın nedeni, tepkime ortamındaki karıştırmanın etkisi ile katalizörün birim partikül ağırlığının diğer partikül boyutlarınındaki katalizörlerden daha hafif olması sonucu, bir miktar katalizörün cam reaktörün kenarına tutunmasına yol açarak tepkime ortamındaki etkin katalizör miktarının azalmasına neden olması olarak yorumlanabilir.

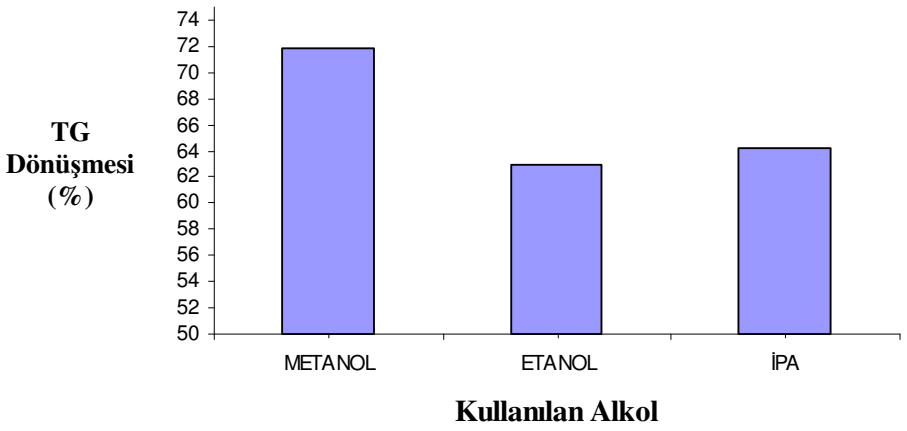



Şekil 4.3: Kanola yağının Mg-Al hidrotalsit katı katalizörü ile transesterifikasyonuna sıcaklığın etkisi. (tepkime koşuları: metanol/yağ mol oranı 6/1, %3 katalizör, 150–177 µm)



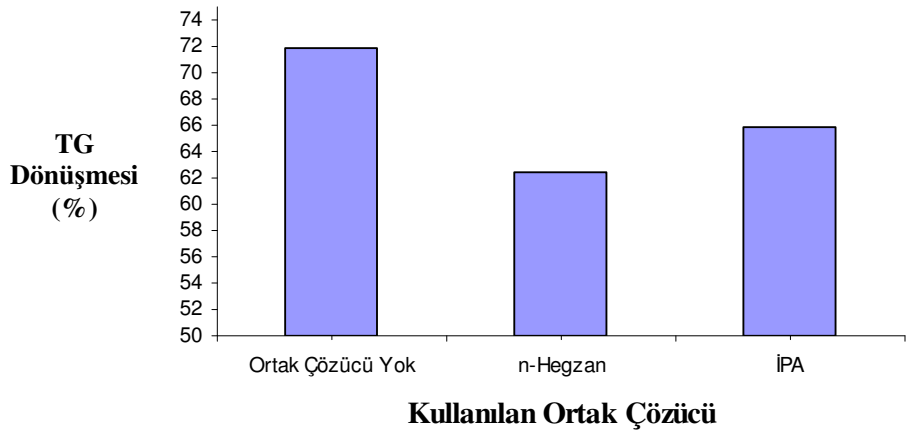

Şekil 4.4: Kanola yağının Mg-Al hidrotalsit katı katalizörü ile transesterifikasyonuna katalizörün partikül boyutunun etkisi. (tepkime koşuları: metanol/yağ mol oranı 6/1, 60 °C, %3 katalizör)

Kanola yağının Mg-Al hidrotalsit katı katalizörü ile transesterifikasyonuna alkol cinsinin etkisini incelemek amacı ile, alkol olarak metanol yerine etanol ve izopropil alkol (İPA) kullanılmıştır. Şekil 4.5'de görüldüğü gibi etanol ve İPA'nın tepkime dönüşmesini arttıramadığı görülmüştür. Metanolün molekül zincirinin daha kısa, polaritesinin daha yüksek olması tepkimenin daha hızlı ilerlemesine neden olmaktadır. Bu nedenle, alkol cinsindeki yapısal(sterik) etkilerin dönüşme üzerinde etkili olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Bu etki literatürde diğer araştırmacılar tarafından da gözlemlenmiştir (Warabi 2004; Demirbaş 2006; Aranda ve diğ. 2008).




Şekil 4.5: Kanola yağının Mg-Al hidrotalsit katı katalizörü ile transesterifikasyonuna alkol cinsinin etkisi. (tepkime koşuları: alkol/yağ mol oranı 6/1, 60 $^{o}$C, %3 katalizör, 125–150 μm)

Heterojen katalizör kullanılan transesterifikasyonda, metanol ve yağın birbirleri ile karışmamasından dolayı tepkenler başlangıçta üç fazlı sistem şeklindedir: yağ/metanol/katalizör. Bu nedenle transesterifikasyon tepkimesi difüzyon tarafından kontrol edilmektedir. Alkol ile yağın tek faz halinde bulunmasının tepkime dönüşmesini arttıracağı düşünülmüştür. Bu amaçla sistemdeki metanole ilave olarak, sisteme yağ ağırlığına göre % 10 ortak çözücü ilave edilmiştir. Ancak İPA ve n-hegzanın ortak çözücü olarak kullanılmasının Şekil 4.6'da görüldüğü gibi tepkime dönüşmesini arttırmadığı görülmüştür. Ortak çözücülerin kullanılan tepkime koşullarında metanol ve kanola yağını yeterince homojenize edemediklerinden dolayı bu iki maddenin tepkimenin dönüşmesini arttıracak şekilde tek fazlı sistem oluşturamadığı sonucuna ulaşılabilir.




Şekil 4.6: Kanola yağının Mg-Al hidrotalsit katı katalizörü ile transesterifikasyonuna ortak çözücünün etkisi. (tepkime koşuları: metanol/yağ mol oranı 6/1, 60 $^{o}$C, %3 katalizör, 125–150 μm)

Mg-Al hidrotalsit katalizörleri ile yapılan literatürdeki diğer transesterifikasyon tepkimeleri ile bu çalışmanın tepkime parametreleri ve dönüşme değerlerinin karşılaştırılması Tablo 4.2'de görülmektedir.

Tablo 4.2: Mg-Al hidrotalsit katalizörleri ile yapılan transesterifikasyon tepkimelerinin karşılaştırılması

| Xie ve diğ. (2005) | Cantrell ve diğ. (2005) | Serio ve diğ. (2006) | Liu ve diğ. (2007b) | Mevcut çalışma |
|---|---|---|---|---|
| J. of Molecular Catalysis A: Chemical 246 (2005) 24–32. | Applied Catalysis A: General 287 (2005) 183–190. | Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006) 3009-3014. | Applied Catalysis A: General, 331 (2007) 138–148. | **Turk J Chem 31 (2007) , 509 – 514.** |
| Soya yağı Metanol | Gliseril tribütrat Metanol | Soya yağı Metanol | Hayvansal yağ Metanol | Kanola yağı Metanol |
| Alkol/yağ mol oranı 15:1 | Alkol/yağ mol oranı 30,36:1 (0,01 mol gliseril tribütrat, 0,3036 mol metanol) | Alkol/yağ mol oranı 12,44:1 (250 gr. yağ, 114 gr. Metanol) | Alkol/yağ mol oranı 30:1 | Alkol/yağ mol oranı 6:1 |
| Metanolün geri akış sıcaklığı | 60 $^{o}$C | 200 $^{o}$C | 120 $^{o}$C | 60 $^{o}$C |
| Katalizör miktarı %7,5 | Katalizör miktarı % 0,054 | Katalizör mik. % 1 | Katalizör mik. $8x10^{-2}$ g/ml | Katalizör mik. % 3 |
| % 67 Dönüşme | % 74,8 Dönüşme | % 94 Dönüşme | %93 Dönüşme | %71,9 Dönüşme |

Tepkime parametrelerinin en uygun değerlerde kullanıldığı koşullarda ve atmosferik ortamda yapılan çalışmalarda dönüşme değerlerinin birbirlerine yakın olduğu görülmektedir. En yüksek dönüşme değerlerine Serio ve diğ. (2006) tarafından otoklavda 200 $^{o}$C'de ve Liu ve diğ. (2007b) tarafından 120 $^{o}$C'de gerçekleştirilen tepkimelerde ulaşılmasına karşın atmosferik koşullarda yapılan çalışmalarda henüz bu değere yaklaşılmamıştır. Mevcut çalışmadaki alkol/yağ mol oranı ve tepkime sıcaklığının diğer çalışmalar ile kıyaslandığında diğerlerine göre tercih edilebilir olmasına rağmen dönüşme değeri % 90'lara yaklaşamamıştır.

### 4.2.$Al_2O_3$, MgO ve Mg-Al Hidrotalsit Destekli Alkali Katalizörler

Mg-Al hidrotalsit katalizörü ile yapılan çalışmalarda dönüşme değerleri düşük olduğundan Mg-Al hidrotalsit katalizörünün aktivitesini arttırmak amacı ile Mg-Al hidrotalsitin yapısındaki Mg ve Al'un bazik oksitleri destek maddesi olarak kullanılarak çeşitli alkali bileşikler emdirilmiş ve katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Katalitik aktivite, hem TG dönüşmesi hem de Ek B'de açıklandığı şekilde YAME içeriği olarak hesaplanmıştır.

#### 4.2.1.Katalizörlerin karakterizasyonu

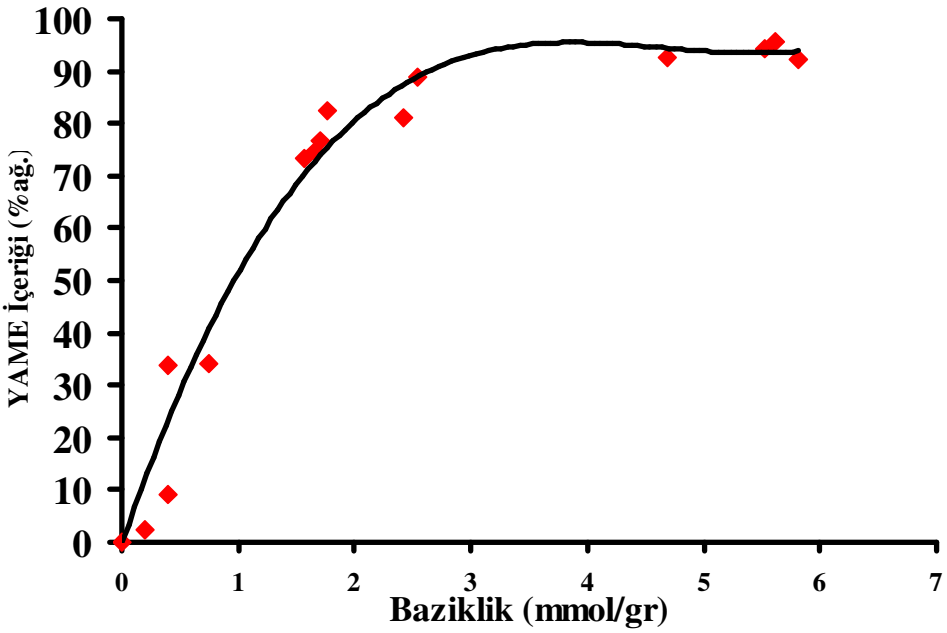
Alkali bileşiklerin emdirilmesi ile elde edilen katalizörlerin bazik kuvveti, bazikliği, TG dönüşmesi ve YAME içerikleri Tablo 4.3'de görülmektedir. Destek maddeleri olan $Al_2O_3$, MgO ve Mg-Al hidrotalsit'in alkali emdirilmesi ile baziklik ve bazik kuvvet değerlerinin arttığı gözlenmiştir. $Al_2O_3$ destekli katalizörlerin bazik kuvveti 9,8 ile 15 aralığındadır. Ancak destek maddesi olarak MgO ve Mg-Al hidrotalsit kullanılması ile bu değer 15 ile 18,4 aralığına yükselmiştir. MgO ve Mg-Al hidrotalsit destekli katalizörlerin baziklik değeri $Al_2O_3$ destekli katalizörlerden daha büyüktür. Tüm katalizörler arasında yüksek TG dönüşmesini ve YAME içeriğini veren katalizörler yüksek baziklik değerine sahiptirler. Bu sonuçlar göstermektedir ki; TG dönüşmesi ve YAME içeriği değerleri, o tepkimelerde kullanılan katalizörün bazik kuvveti ve baziklik değeri ile ilgilidir. Katalizörün bazik kuvvetini ve baziklik değerini bilmek o katalizörün tepkimedeki performansı hakkında fikir vermektedir.

Tablo 4.3: Katalizörlerin TG dönüşmesi, YAME içerikleri, bazik kuvveti ve baziklik değerleri

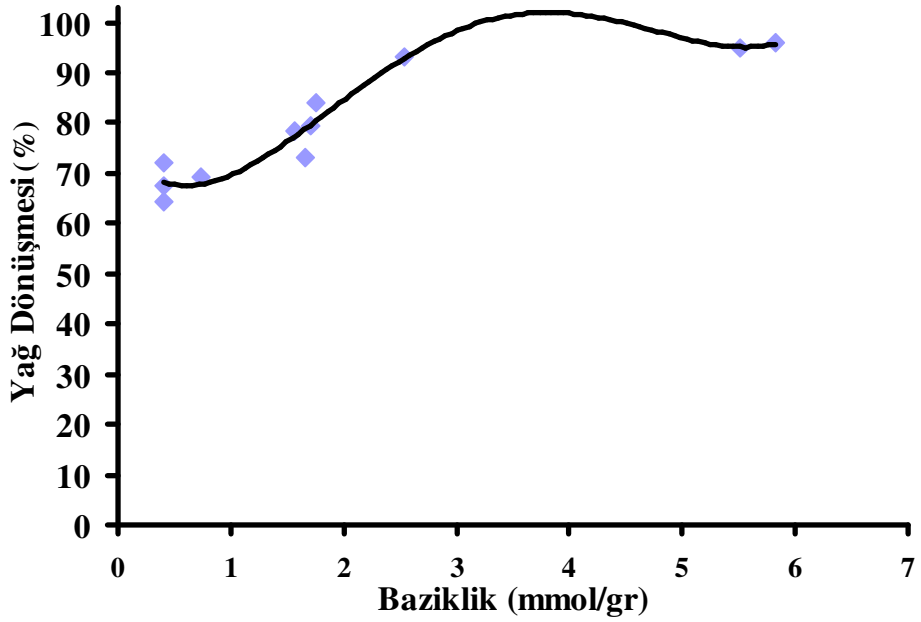
| No | Katalizör | TG Dön. (%) | YAME İçeriği ( % ağ.) | Bazik Kuvvet (H_) | Baziklik (mmol/g) |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $Al_2O_3$ | - | 0,9 | <7,2 | - |
| 2 | MgO | - | 2,43 | 7,2 – 9,8 | 0,20 |
| 3 | %10 NaOH/γ-$Al_2O_3$ | 78,55 | 73,44 | 9,8– 15 | 1,56 |
| 4 | %20 NaOH/γ-$Al_2O_3$ | 69,34 | 34,15 | 9,8– 15 | 0,74 |
| 5 | %30 NaOH/γ-$Al_2O_3$ | 67,60 | 33,89 | 9,8– 15 | 0,40 |
| 6 | %10 KOH/ γ-$Al_2O_3$ | 84,11 | 82,29 | 9,8– 15 | 1,76 |
| 7 | %10 LiOH/ γ-$Al_2O_3$ | 64,43 | 8,99 | 9,8– 15 | 0,40 |
| 8 | %10 $Na_2CO_3$/ γ-$Al_2O_3$ | 73,01 | 74,57 | 9,8– 15 | 1,66 |
| 9 | %10 $K_2CO_3$/ γ-$Al_2O_3$ | 79,35 | 76,56 | 9,8– 15 | 1,70 |
| 10 | %10 KOH/MgO | 93,32 | 88,77 | 15 – 18,4 | 2,54 |
| 11 | %20 KOH/MgO | 95,86 | 92,32 | 15 – 18,4 | 5,82 |
| 12 | %30 KOH/MgO | 94,91 | 94,32 | 15 – 18,4 | 5,52 |
| 13 | %10 KOH/HT* | - | 81,00 | 15-18,4 | 2,62 |
| 14 | %20 KOH/ HT* | - | 95,57 | 15-18,4 | 5,62 |
| 15 | %30 KOH/ HT* | - | 92,63 | 15-18,4 | 4,68 |

*Mg-Al Hidrotalsit
Tepkime koşulları: metanol/yağ mol oranı 6:1, tepkime süresi 9 saat; tepkime sıcaklığı 60 $^oC$, katalizör miktarı yağ ağırlığına göre %3.

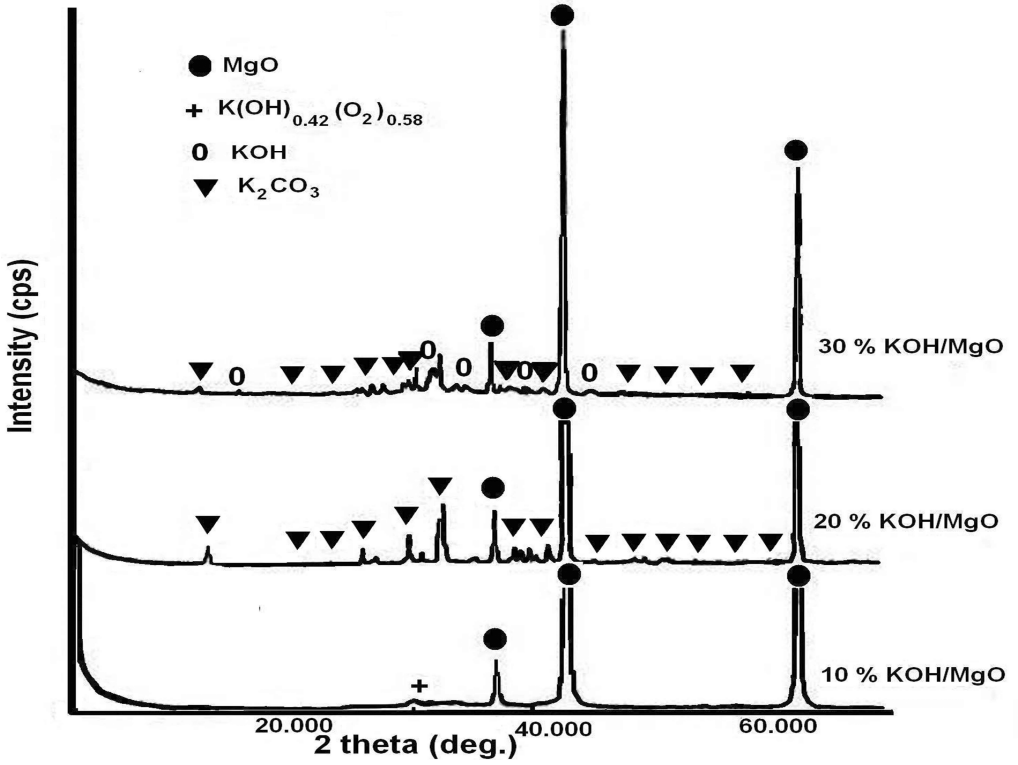
Hazırlanan tüm katalizörler göz önüne alındığında baziklik değerleri ile YAME içerikleri ve TG dönüşme değerleri arasındaki ilişki sırası ile Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'de görülmektedir. YAME içeriği ile baziklik arasında, baziklik değerinin yaklaşık 2,5 mmol/gr.'dan yüksek olduğu durumlarda, yaklaşık %90 YAME içeriğinin elde edildiği logaritmik bir değişim görülmüştür. TG dönüşmesi ve baziklik değerleri arasındaki ilişki incelendiğinde ise, çok düşük baziklik değerlerinde bile (0,40 mmol/gr.) %70 civarında dönüşme elde edildiği, ancak bazikliğin artma oranı ile dönüşmenin artışının paralel gitmediği görülmektedir. %90 dönüşme değerlerinin üzerinde bazikliğn artmasının pozitif bir etkisi görülmemektedir.




Şekil 4.7: Baziklik ile YAME içeriği regresyon grafiği

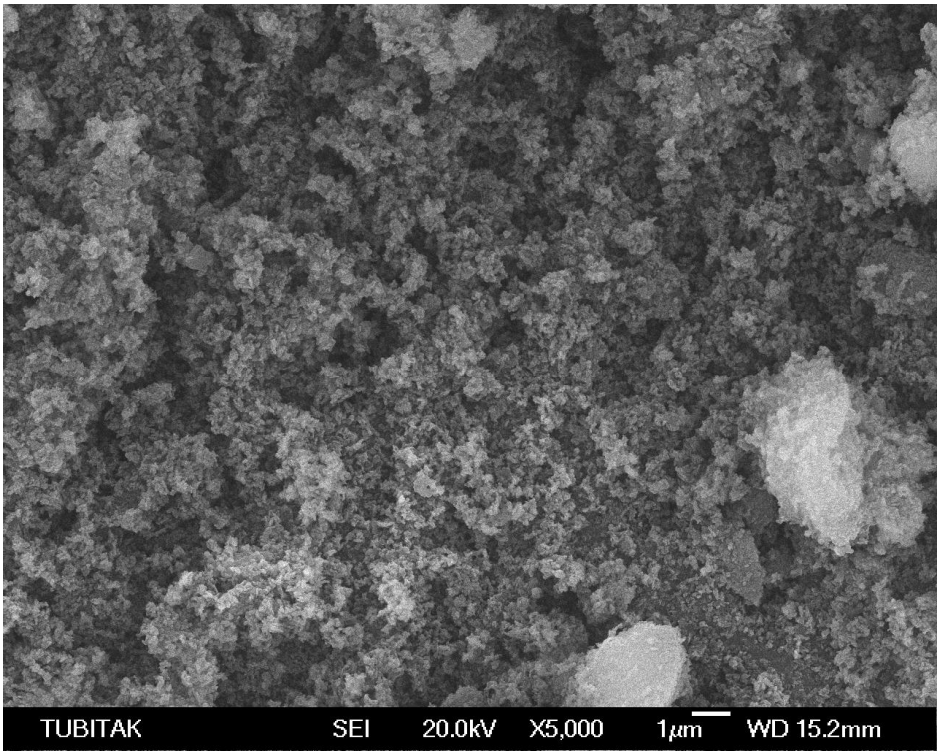



Şekil 4.8: Baziklik ile TG gönüşmesi regresyon grafiği

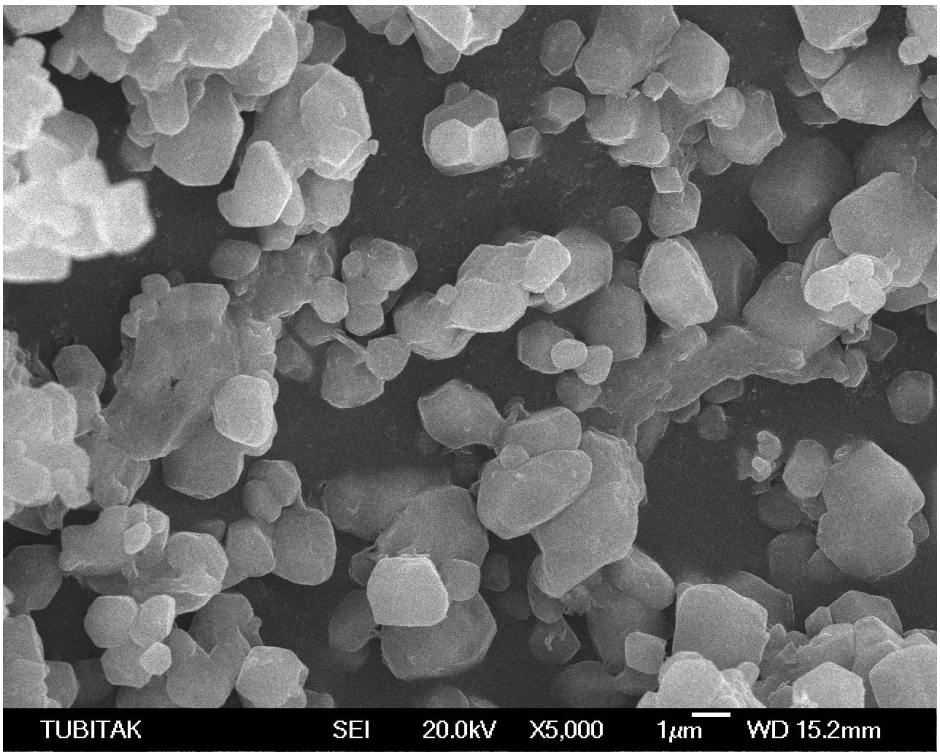



Şekil 4.9: KOH/MgO katalizörlerinin XRD grafikleri

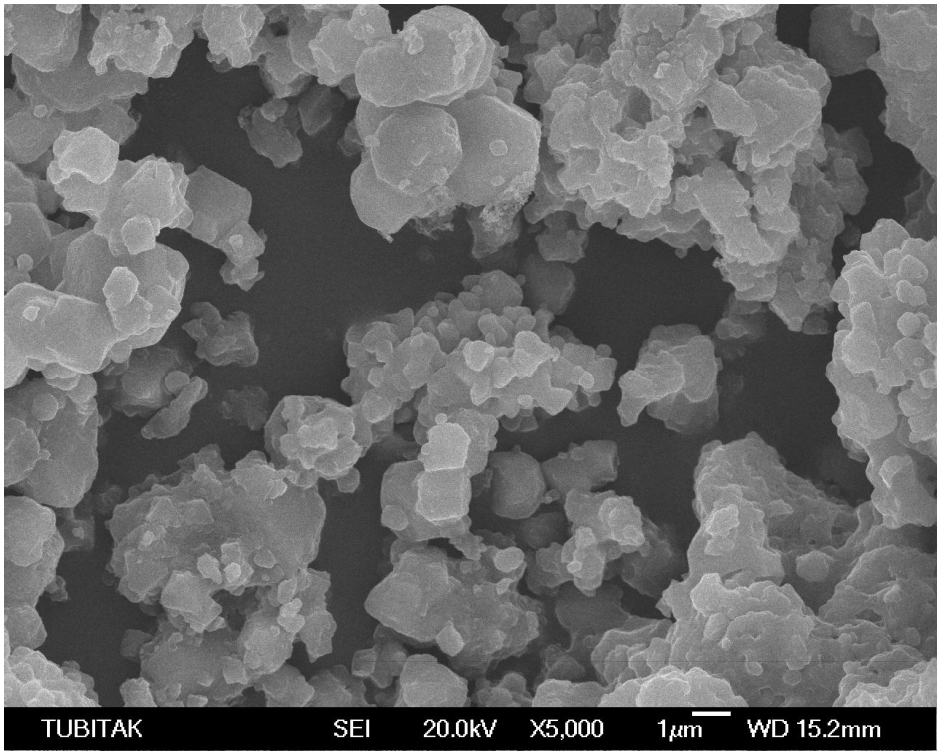
Şekil 4.9'da KOH/MgO grafiklerinin XRD grafikleri görülmektedir. MgO kristal yapılarına ait karakteristik pikler 37,0°, 43,0° ve 62,3 °'de görülmektedir (Duan ve diğ., 2007). %10 KOH/MgO katalizörünün XRD analizinde magnezya kristal yapısı haricinde yapı gözlenmezken, %20 ve %30 KOH/MgO katalizörlerinde magnezya yapısı ile birlikte $K_2CO_3$ yapısı gözlenmiştir. $K_2CO_3$ yapısı KOH ile MgO arasındaki etkileşimi gösterir. K ilavesi sonucunda MgO içerisindeki Mg ile K arasında etkileşim oluşur. Bu etkileşim Mg-O bağlarının zayıflamasına ve kalsinasyon sırasında havadaki $CO_2$ ile etkileşebilecek $O^{-2}$ ayrımının kolaylaşmasına yardım eder (Jimenez ve diğ., 2006a; Jimenez ve diğ., 2006b). Ayrıca %30 KOH/MgO katalizör yapısında küçük KOH kristal yapısı gözlenmektedir. Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12'deki KOH/MgO katalizörlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde, KOH miktarının artması ile XRD grafiğinde ifade edilen $K_2CO_3$ yapısının dağılımının da arttığı görülmektedir. Ayrıca %10 KOH/MgO katalizöründe küçük miktarda amorf potasyum yapılarının topaklaştığı görülmektedir.




Şekil 4.10: %10 KOH/MgO katalizörünün SEM görüntüsü



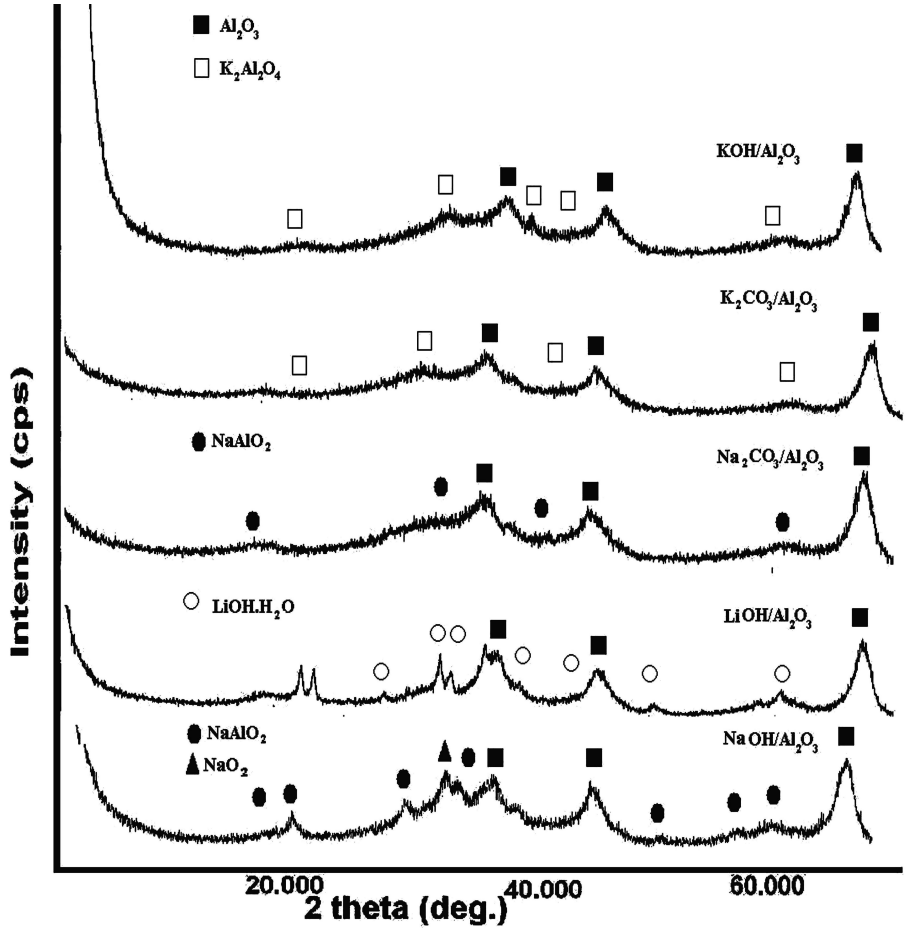

Şekil 4.11: % 20 KOH/MgO katalizörünün SEM görüntüsü




Şekil 4.12: % 30 KOH/MgO katalizörünün SEM görüntüsü

Şekil 4.13'de γ-$Al_2O_3$ destekli katalizörlerin XRD grafikleri görülmektedir. XRD grafiklerinde ortak olarak görülen alumina karakteristik pikleri ($2\theta$ = 37,0◦, 46,0◦ ve 66,7◦) alkali metal bileşiğinden bağımsız olarak aluminanın amorf yapısını koruduğunu göstermektedir (Xi ve Li, 2006). Alkali bileşik ile aluminanın etkileşiminden dolayı yeni kristal yapıların varlığı da görülmektedir. %10 KOH/γ-$Al_2O_3$ ve %10 $K_2CO_3$/γ-$Al_2O_3$ katalizörlerine ait XRD grafiklerinde $K_2Al_2O_4$ fazının varlığı gözlenmiştir. Benzer şekilde %10 NaOH/γ-$Al_2O_3$ ve %10 $Na_2CO_3$/γ-$Al_2O_3$ katalizörlerine ait XRD grafiklerinde $NaAlO_2$ fazının varlığı gözlenmiştir. $K_2Al_2O_4$ ve $NaAlO_2$ yapılarının, katalizörlerin katalitik aktivitelerinin ve bazikliğinin nedeni olduğu düşünülmektedir.

Tablo 4.4'de görüldüğü gibi, γ-$Al_2O_3$ destek maddesine alkali bileşik ilavesi ile bu bileşiklerin γ-$Al_2O_3$ yüzeyindeki gözenekleri kaplaması sonucu yüzey alanı azalmıştır. Sonuçlara göre kanola yağı ve metanolün transesterifikasyon tepkimesinde, hazırlanan γ-$Al_2O_3$ destekli katalizörlerin aktivitesinde baziklik yüzey alanından daha belirleyicidir.




Şekil 4.13: γ-$Al_2O_3$ destekli katalizörlerin XRD grafikleri

Tablo 4.4: γ-$Al_2O_3$ Destekli katalizörlerin BET yüzey alanları

| Katalizör | BET Yüzey alanı ($m^2/g$) |
|---|---|
| γ-$Al_2O_3$ | 120–190 |
| %10 NaOH/γ-$Al_2O_3$ | 49,64 |
| %20 NaOH/γ-$Al_2O_3$ | 34,58 |
| %30 NaOH/γ-$Al_2O_3$ | 9,41 |
| %10 LiOH/γ-$Al_2O_3$ | 90,60 |
| %10 $Na_2CO_3$/γ-$Al_2O_3$ | 89,57 |
| %10 $K_2CO_3$/γ-$Al_2O_3$ | 89,12 |
| %10 KOH/γ-$Al_2O_3$ | 80,98 |

### 4.2.2. Katalizörlerin performansı

$Al_2O_3$ destekli alkali heterojen katalizörlerin performansının belirlenmesi amacı ile ilk olarak, $Al_2O_3$ üzerine ağırlıkça %10, %20 ve %30 NaOH ilaveli katalizörler hazırlanarak tepkimede kullanılmıştır. En yüksek katalitik aktiviteyi %10 $NaOH/Al_2O_3$ katalizörünün göstermesi nedeni ile aynı miktarda KOH, LiOH, $Na_2CO_3$ ve $K_2CO_3$ bileşikleri $Al_2O_3$ destek maddesi üzerine ilave edilerek katalitik performansları belirlenmiştir. Tablo 4.5'de görüldüğü gibi, %10 alkali bileşik ilaveli $Al_2O_3$ katalizörleri arasında en yüksek katalitik aktiviteyi %10 $KOH/Al_2O_3$ katalizörü göstermiştir.

Tablo 4.5: Katalizörler ile elde edilen YAME içeriği ve TG dönüşmesi değerleri

| KATALİZÖR | YAME İçeriği (Ağ. %) | TG Dönüşmesi (Ağ.%) |
|---|---|---|
| %10 $NaOH/\gamma$-$Al_2O_3$ | 73,44 | 78,55 |
| %20 $NaOH/\gamma$-$Al_2O_3$ | 34,15 | 69,34 |
| %30 $NaOH/\gamma$-$Al_2O_3$ | 33,89 | 67,60 |
| %10 $LiOH/\ \gamma$-$Al_2O_3$ | 8,99 | 64,43 |
| %10 $Na_2CO_3/\ \gamma$-$Al_2O_3$ | 74,57 | 73,01 |
| %10 $K_2CO_3/\ \gamma$-$Al_2O_3$ | 76,56 | 79,35 |
| %10 $KOH/\ \gamma$-$Al_2O_3$ | 82,29 | 84,11 |
| %10 KOH/MgO | 88,77 | 93,32 |
| %20 KOH/MgO | 92,32 | 95,86 |
| %30 KOH/MgO | 94,32 | 94,91 |
| %10 NaOH/MgO | 53,75 | 69,49 |
| %20 NaOH/MgO | 91,28 | 94,59 |
| %30 NaOH/MgO | 90,68 | 95,86 |
| %10 KOH/Mg-Al Hidrotalsit | 81,00 | - |
| %20 KOH/Mg-Al Hidrotalsit | 95,57 | - |
| %30 KOH/Mg-Al Hidrotalsit | 92,63 | - |
| Tepkime koşulları: metanol/yağ mol oranı 6:1, tepkime süresi 9 saat; tepkime sıcaklığı 60 $^oC$, katalizör miktarı yağ ağırlığına göre %3. | | |

Takip eden süreçte bu katalizörün destek maddesi değiştirilerek %10 KOH/MgO katalizörünün katalitik performansı belirlenmiştir. %10 KOH/MgO katalizörün

katalitik aktivitesinin %10 KOH/$Al_2O_3$ katalizöründen daha yüksek olması sebebi ile ilave olarak KOH miktarının etkisini belirlemek amacı ile %20 ve %30 KOH/MgO katalizörlerinin katalitik aktiviteleri belirlenmiştir. Tablo 4.5'de görüldüğü gibi, en yüksek yağ dönüşmesini % 95,86 ile %20 KOH/MgO katalizörü, en yüksek YAME içeriğini ise % 94,32 ile %30 KOH/MgO katalizörü göstermiştir. Ayrıca NaOH ile KOH'in etkilerinin karşılaştırılması amacı ile sırası ile ağırlıkça %10, 20 ve 30 NaOH ilave edilen MgO katalizörleri de hazırlanıp katalitk aktiviteleri belirlenmiştir. KOH ilaveli katalizörler daha iyi sonuçlar vermiştir.

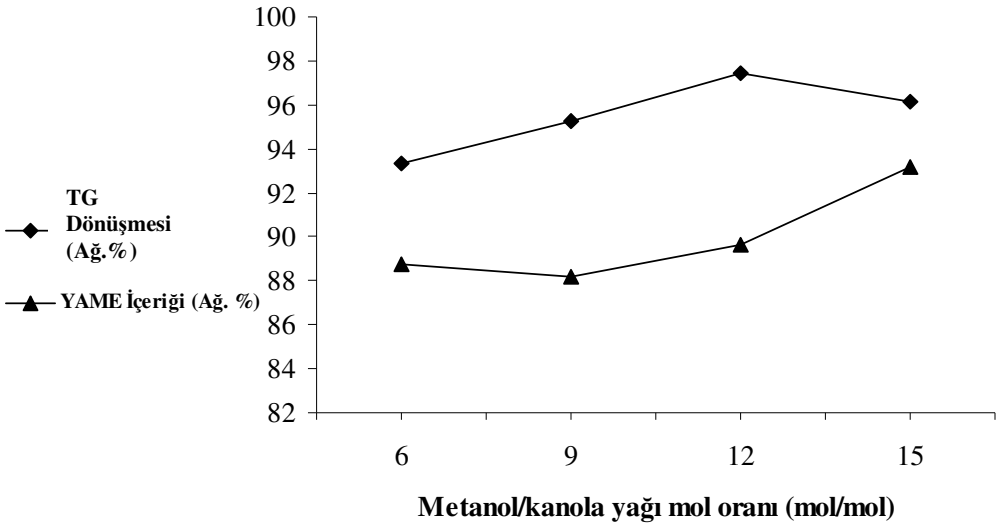
Son olarak Mg-Al hidrotalsit destek maddesi olarak denenmiş ve ağırlıkça %10, 20 ve 30 KOH ilaveli katalizörler hazırlanarak tepkimede kullanılmıştır. En yüksek aktiviteyi %95,57 YAME içeriği ile %20 KOH ilaveli Mg-Al hidrotalsit katalizörünün gösterdiği görülmüştür.

### 4.2.3.Metanol/yağ mol oranının etkisi

Metanol/yağ mol oranının etkisini incelemek amacı ile %10 KOH/MgO katalizörü ile gerçekleştirilen tepkimelerin dönüşme değerleri Şekil 4.14'de görülmektedir. En yüksek YAME içeriği 15:1 metanol/yağ oranında %93,15, en yüksek yağ dönüşmesi ise 12:1 metanol/yağ oranında %97,45 olarak elde edilmiştir.

Farklı heterojen katalizörler kullanılarak benzer sonuçların elde edildiği çalışmalar literatürde mevcuttur. Lingfeng ve diğ. (2007) tarafından yapılan çalışmada KF/γ-$Al_2O_3$ heterojen katalizörünün kullanıldığı pamuk yağı ve metanolün transesterifikasyonunda, 12:1 alkol/yağ mol oranında en iyi ester verimi elde edilmiştir. Çalışmada, 12:1 mol oranından daha düşük oranlarda tepkimenin tamamlanmadığı, 15:1 mol oranında ise, tepkime sonrasında metanolün ester fazından gliserinin ayrışmasını zorlaştırdığı ve bu nedenle de verimi azaltıcı bir etki gösterdiği ifade edilmiştir. Yan ve diğ. (2008) kanola yağının metanol ile transesterifikasyonunda CaO/MgO heterojen katalizörünü kullanmışlardır. Çalışmada 3:1 ve 6:1 alkol/yağ mol oranlarında çok düşük dönüşme elde edilmiş olup, alkol/yağ mol oranının 42:1'e kadar arttırılması sonucu %90'ı aşan dönüşme değerlerine ulaşılmıştır. Stokiyometrik orandan fazla alkol kullanmanın ester

verimini arttırdığı ve katalizör yüzeyinden ürünleri uzaklaştırıcı bir etkiye sahip olduğu belirtilmiştir. Yang ve Xie (2007) tarafından yapılan çalışmada soya yağının metanol ile %5 $Sr(NO_3)_2$/ZnO heterojen katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen transesterifikasyonunda alkol/yağ mol oranının dönüşmeye etkisi incelenmiştir. En yüksek dönüşme 12:1 alkol/yağ mol oranında % 95 olarak elde edilmiştir. Daha fazla alkol ilavesinin dönüşmeyi arttırıcı bir etkisi olmamıştır.




Şekil 4.14: Metanol/yağ mol oranının yağ dönüşmesi ve YAME içeriğine etkisi. Tepkime koşulları: tepkime sıcaklığı 60 $^{o}$C, katalizör miktarı %3, tepkime zamanı 9 saat

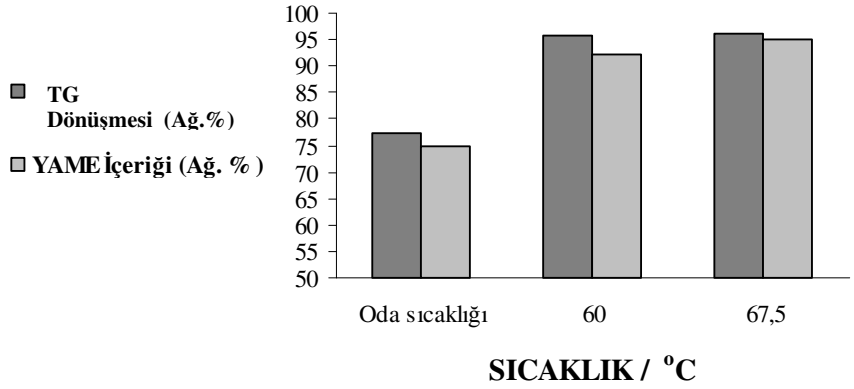
Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, 12:1 ve 15:1 alkol/yağ oranlarında çalışılmasını destekleyici nitelikte olmasına rağmen, fazla metanol kullanımının neden olacağı çevresel ve ekonomik nedenler göz önüne alınarak, çalışmanın devamında 6:1 alkol/yağ mol oranı kullanılmıştır.

### 4.2.4.Tepkime sıcaklığının etkisi

Tepkime sıcaklığının etkisini belirlemek amacı ile %20 KOH/MgO katalizörünün oda sıcaklığı, 60 $^{o}$C'de ve 67,5 $^{o}$C'de göstermiş oldukları yağ dönüşmesi ve YAME içeriği değerleri belirlenmiştir.

Şekil 4.15'de görüldüğü gibi, sıcaklığın oda sıcaklığından 60 $^{o}$C'ye yükselmesi ile dönüşme değerleri önemli bir artış göstermiştir. Sıcaklığın 60 $^{o}$C'den metanolün

sistemdeki geri akış sıcaklığı olan 67,5 $^{o}$C'ye yükselmesi ile de YAME içeriği değerleri hafif bir artış göstermiştir. Sonuç olarak en yüksek yağ dönüşmesi %96,18 ve en yüksek YAME içeriği %95,05 ile 67,5 $^{o}$C'de elde edilmiştir.



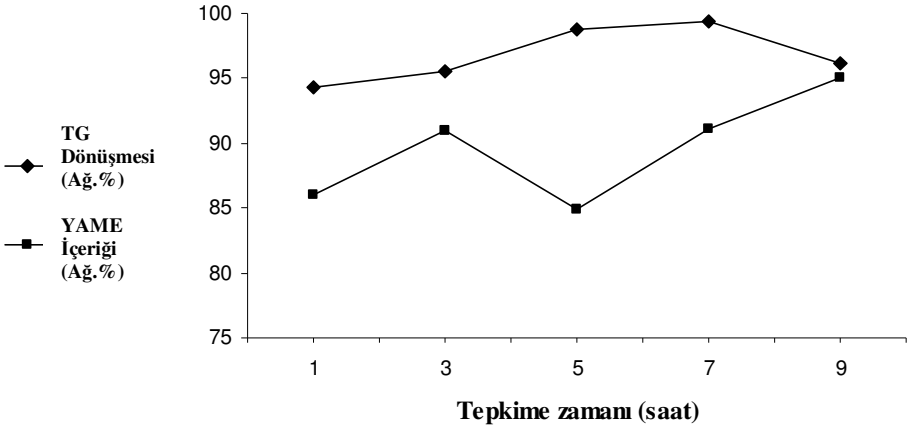

Şekil 4.15: Sıcaklığın yağ dönüşmesi ve YAME içeriğine etkisi. Tepkime koşulları: metanol/yağ mol oranı 6:1, tepkime zamanı 9 saat, katalizör miktarı %3

Homojen katalizörlerin kullanıldığı süreçlerde 40-65 $^{o}$C sıcaklık aralığında kısa zamanda yüksek dönüşme elde edilebilmektedir. Kullanılan alkolün kaynama noktasını aşan sıcaklıklarda çalışılması, atmosferik basınçtan daha yüksek basınç gerektirmektedir. Bu durum tepkimenin basınca dayanıklı reaktörde gerçekleştirilmesini gerektireceğinden süreç maliyetini arttırmaktadır. Bu nedenle atmosferik koşullarda tepkime sıcaklığının belirlenmesi, heterojen katalizörler ile biyodizel üretiminde önemli bir parametredir. Ma ve diğ. (2008) tarafından yapılan çalışmada K/KOH/$\gamma$-$Al_2O_3$ heterojen katalizörünün kullanıldığı kanola yağı ile metanolün transesterifikasyonunda 30-65 $^{o}$C aralığında tepkime sıcaklığının etkisi incelenmiştir. Sıcaklığın artmasının, moleküllerin etkileşimi ve çözelti içerisindeki tepkenlerin çözünürlüğünün artmasına neden olduğu ve tepkime hızının arttığı ifade edilmiştir. Çalışmada 60 $^{o}$C'de 1 saat sonunda %84,52 biyodizel verimine ulaşıldığı ifade edilmiştir.

### 4.2.5.Tepkime zamanının etkisi

Tepkime zamanının etkisini incelemek amacı ile %20 KOH/MgO ile metanolün geri akış sıcaklığında 1 ile 9 saat zaman aralığında çalışılmıştır. Şekil 4.16'da görüleceği

en yüksek TG dönüşmesi 7 saat sonunda %99,36, en yüksek YAME içeriği ise 9 saat sonunda %95,05 olarak gerçekleşmiştir.




Şekil 4.16: Tepkime zamanının yağ dönüşmesi ve YAME içeriğine etkisi. Tepkime koşulları: metanol/yağ mol oranı 6:1, tepkime sıcaklığı 67,5 $^{o}$C, katalizör miktarı %3

TG dönüşmesinin 1-7 saat aralığında arttığı, ancak tepkime süresinin 9 saate arttırılmasının dönüşümü bir miktar azalttığı görülmektedir. 3-5 saat aralığında YAME içeriğinin azalmasına rağmen 5 saatten sonra arttığı görülmektedir.

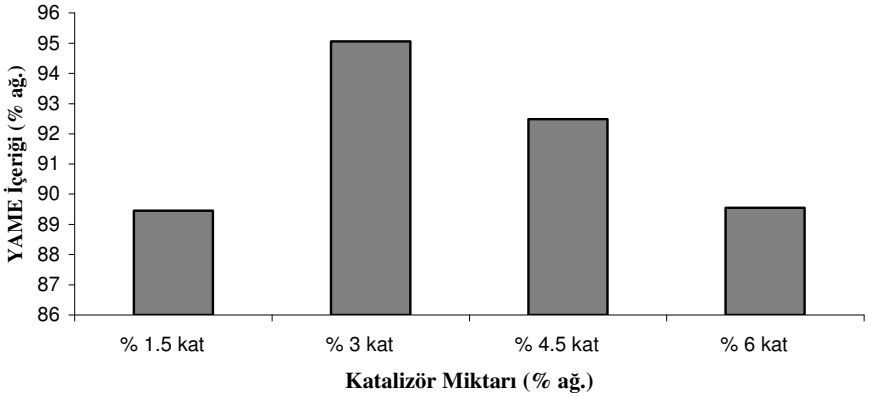
Transesterifikasyon süreci ardışık ve geri dönüşlü 3 tepkimeden oluşur. İlk adımda trigliserit ve alkol, digliserit ve YAME oluştururlar. Daha sonraki adımda ise digliserit ve alkol, monogliserit ve YAME oluşturur. En son adımda monogliserit ve alkol, gliserin ve YAME oluştururlar. Stokiyometrik olarak tepkime sürecinde her bir trigliserit molekülü 3 mol alkol ile tepkimeye girerek her adımda birer tane olmak üzere toplam 3 adet YAME molekülü oluşturabilmektedir. YAME içerinin yağ dönüşmesinden daha düşük olması, tepkime sürecinde trigliseritin digliserit ve monogliserite dönüşmesinin ardından son adıma ulaşamaması ve bunun sonucu olarak 3'den az YAME molekülü oluşturabilmesi ile açıklanabilir. TG dönüşmesi, başlangıçtaki toplam gliserit miktarının dönüşmesini ifade etmektedir. YAME içeriği ise, oluşan üründeki ağırlıkça YAME miktarıdır.

Literatürde transesterifikasyon tepkimelerinde çeşitli heterojen katalizör kullanılarak farklı çalışmalarda tepkime zamanının etkisi incelenmiştir. Bu çalışmalar Bölüm

2.6.2'de özetlenmiştir. Görüldüğü üzere heterojen katalizörler ile yapılan çalışmalarda tepkime süresi genellikle 8-9 saat civarındadır.

### 4.2.6.Katalizör miktarının etkisi

Katalizör miktarının etkisini incelemek amacı ile %20 KOH/MgO ile metanolün geri akış sıcaklığında 1 ile 9 saat zaman aralığında çalışılmıştır. Katalizör miktarı yağ ağırlığına göre % 1,5-3-4,5 ve 6 olarak seçilmiştir. Şekil 4.17'de görüldüğü gibi katalizör miktarının %1,5'dan %3'e çıkarılması sonucu YAME içeriğinde görülen artış, miktarın daha fazla arttırılması sonucu gözlenmemiştir. Katalizör miktarının artmasının, tepkime ortamında bulunan besleme, ürünler ve katalizörün karışmasını etkilemesi nedeniyle azalmanın nedeni olduğu düşünülmektedir (Xie ve diğ., 2005; Xie ve diğ., 2006; Kim ve diğ., 2004). Katalizör miktarının yeterli olmadığı durumlarda ise, katalizörün sağlayabileceği ürün verimine ulaşılamayacağı için tepkimede kullanılması gereken katalizör miktarının araştırılması önemlidir.




Şekil 4.17: Katalizör miktarının YAME içeriğine etkisi. Tepkime koşulları: metanol/yağ mol oranı 6:1, tepkime sıcaklığı 67,5 $^{o}$C, tepkime zamanı 9 saat

### 4.2.7.Sonuçların değerlendirilmesi

Bu çalışma kapsamında gerçekleştirilen $Al_2O_3$ ve MgO destekli alkali katalizörler ile kanola yağı ve metanolün transesterifikasyon tepkimesinde, %20 KOH/MgO heterojen katalizörü ile 6:1 metanol/yağ oranında, metanolün geri akış sıcaklığında,

yağ ağırlığına göre %3 katalizör miktarında en yüksek yağ dönüşmesi %99,36 olarak 7 saatlik tepkime zamanı sonunda, en yüksek YAME içeriği ise %95,05 olarak 9 saatlik tepkime zamanı sonunda elde edilmiştir. %20 KOH/Mg-Al hidrotalsit katalizörü ile de benzer koşullarda %95,57 YAME içeriği elde edilmiştir. Her iki katalizörde incelenmeye değer bulunmuştur. Ancak ekonomik açıdan %20 KOH/MgO katalizörü daha uygun olduğundan çalışmaya bu katalizör ile devam edilmiştir.

### 4.3. %20 KOH/MgO Katalizörünün Tepkimede Yeniden Kullanılabilirliği

Yapılan çalışmalar sonucunda, kanola yağı ve metanolün transesterifikasyon tepkimesinde, % 95,05 ile en yüksek YAME içeriğini sağlayan %20 KOH/MgO heterojen katalizörünün tepkimede yeniden kullanılabilirliğini araştırmak amacı ile katalizörün yıkama yapılmadan ve çeşitli yıkama ortamları kullanılarak tepkimedeki yeniden kullanılabilirliği araştırılmıştır.

%20 KOH/MgO heterojen katalizörünün tepkimede yeniden kullanılabilirliğini araştırmak amacı ile öncelikli olarak katalizör ilk kullanımının ardından yıkama yapılmadan tepkimeye sokulmuştur. Daha sonra katalizörün hazırlanması sürecindeki kurutma sıcaklığı olan 393 K'de farklı sürelerde kurutulması gerçekleştirilerek yeniden kullanımdaki etkisi incelenmiştir.

Daha sonra ise %20 KOH/MgO heterojen katalizörünün tepkimede yeniden kullanılabilirliğine farklı yıkama ortamlarının etkisini araştırmak amacı ile metanol, etanol, İPA ve hegzan ile yıkama yapılarak katalizörler yeniden tepkimeye sokulmuşlardır.

Tablo 4.6'da görüldüğü gibi kurutma işleminin YAME içeriğine olumlu etkisi gözlenmemiştir.

Tablo 4.6: %20 KOH/MgO katalizörünün yeniden kullanımında, yıkama yapılmadan 393 K'de farklı kurutma sürelerinde elde edilen YAME içeriği (% Ağ.) değerleri

| Kurutma yok | 2 saat | 5 saat | 10 saat | 16 saat |
|---|---|---|---|---|
| 26,45 | 3,18 | 4,11 | 4,61 | 5,07 |

Tablo 4.7'de görüldüğü gibi ağırlıkça % 10 KOH içeren metanol çözeltisi ile yıkama yapıldıktan sonra kurutmadan yeniden kullanımda en yüksek YAME içeriği %80,86 olarak elde edilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının etkisini incelemek amacı ile %20 KOH/MgO katalizörünün yeniden kullanımında, %10 KOH/metanol ile yıkanmasının ardından katalizörün hazırlanması sürecindeki kalsinasyon sıcaklığı olan 773 K'de farklı sürelerde kalsine edilmiştir. Tablo 4.8'de görüldüğü gibi kalsinasyonun YAME içeriğini azalttığı görülmektedir. Bu sonuç kalsine edilmemiş örnekteki kalan KOH'in tepkime sırasında metanol içerisinde çözünerek homojen katalizör gibi davrandığını göstermektedir.

Tablo 4.7: %20 KOH/MgO katalizörünün yeniden kullanımında farklı yıkama ortamlarında elde edilen YAME içeriği (% Ağ.) değerleri

| Metanol | Etanol | İPA | Hegzan | %1 KOH/Metanol | %5 KOH/Metanol | %10 KOH/Metanol |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 4,05 | 7,63 | 17,12 | 3,93 | 5,80 | 33,46 | 80,86 |

Tablo 4.8: %20 KOH/MgO katalizörünün yeniden kullanımında, %10 KOH/metanol ile yıkanmasının ardından 773 K'de farklı kalsinasyon sürelerinde elde edilen YAME içeriği (% Ağ.) değerleri

| 1 saat | 3 saat | 5 saat |
|---|---|---|
| 42,88 | 52,83 | 55,60 |

Çalışma kapsamında %20 KOH/MgO katalizörün yeniden kullanımının araştırılması sırasında ek olarak, Liu ve diğ. (2007a) tarafından yapılan çalışmanın öncülüğünde, SrO heterojen katalizörünün biyodizel üretiminde yeniden kullanımda son derece umut verici sonuçlar vermesi nedeniyle, SrO katalizörünün aktivitesi araştırılmıştır. Gerçekleştirilen deneyde, çalışmada belirtilen en uygun tepkime koşullarında gerçekleştirilen deneyde soya yağı yerine kanola yağı kullanılarak 6:1 metanol/yağ oranında, 65 $^{o}$C tepkime sıcaklığında, %3 katalizör miktarı ile tepkime

gerçekleştirildiğinde, on beşinci dakikadan itibaren katalizörün hızla çözüldüğü ve homojen fazda tepkimenin devam ettiği gözlemlenmiştir. Bu nedenle tekrar kullanım söz konusu olmamıştır. Konu ilgili yapılan araştırmalar neticesinde kaynakların ilkinde (Patnaik, 2003) SrO'in az miktarda alkolde çözündüğü, diğerinde ise (Perry, 1997) etil alkolde az miktarda çözündüğü ifade edilmektedir. Ayrıca ilgili makalede SrO katalizörü $SrCO_3$'ın 1200 $^oC$'de 5 saat kalsinasyonu ile elde edilmiştir. Kullanılan katalizör SrO (Aldrich 415138) olarak temin edilmiştir. Granados ve diğ. (2007) SrO ve $Ba(OH)_2$ katalizörlerinin yüksek aktivitelerine karşılık tepkime ortamında tamamen çözündüklerini belirtmişlerdir. Kouzu ve diğ. (2008) SrO ile gerçekleştirdikleri soya yağı ile metanolün transesterifikasyonunda, yarım saatlik tepkime sonunda oldukça yüksek aktivite göstermesine rağmen hiç tortu gözlenmediği ifade edilmiştir. Bu ifadeden katalizörün tamamen çözündüğü anlaşılmaktadır. İlgili makalede, $SrCO_3$'ın 1050 $^oC$'de kasinasyonu ile SrO elde edildiği belirtilmiştir.

### 4.4.Tepkime Kinetiği İle İlgili Çalışmalar

Bölüm 2.8'de anlatıldığı üzere yağlardan biyodizel üretiminde transesterifikasyon tepkimesi ile çok detaylı çalışmalar literatürde mevcut değildir. Homojen bazik katalizörler ile ilgili tepkime kinetiğine ilişkin veriler tepkimenin, denklem 2.1 ve 2.2'de verildiği üzere 3 adımdan oluştuğunu ve her bir adımın 2. mertebe olduğunu ifade etmektedir. Ancak heterojen katalizörler ile ilgili kinetik çalışmalar, hem çok sınırlı, hem de detaylı değildir. Bunun nedeni tepkimenin karmaşık olması ve katalizörün tepkime ortamında çözünmesinden dolayı heterojenden homojene doğru tepkime sürecinin değişken bir özellik göstermesinden kaynaklanmaktadır. Bu çalışmada geliştirilen %20 KOH/MgO katalizörünün kanola yağı ile metanolün transesterifikasyon tepkimesindeki davranış özelliklerini tespit etmek amacı ile kinetik çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla öncelikle gerçek (intrinsic) tepkime hız verilerinin elde edileceği tepkime koşulları araştırılmıştır.

Elde edilen tepkime hızlarının kinetik hız olması nedeniyle çalışılan koşulların, partikül içi ve partiküller arası kütle aktarım etkilerinin ihmal edilebileceği koşullar olmalıdır. Partiküller arası kütle aktarımı etkilerinde en önemli tepkime parametresi

karıştırma hızı olduğundan, bu çalışma kapsamında %20 KOH/MgO heterojen katalizörü varlığında dört farklı karıştırma hızında tepkime gerçekleştirilmiştir. Tablo 4.9'da görüldüğü gibi, incelenen karıştırma hızlarının YAME içeriğine önemli derecede bir etkisi olmadığı görülmektedir. Bu nedenle kinetik veriler kütle aktarımı etkilerinin ihmal edilebileceği 1000 devir/dakika karıştırma hızında elde edilmiştir. Bu durum, benzer sonuçların elde edildiği literatürde yer alan heterojen katalizör ile biyodizel üretimini içeren çalışmalarda diğer araştırmacılar tarafından da ifade edilmektedir (Yan ve diğ. 2008; Vicente ve diğ. 1998). Partikül içi kütle aktarım etkileri katalizör partiküllerinin yeterince küçük olması (<125 μm) nedeniyle ihmal edilmiştir. Reaktörün 3 fazlı karıştırmalı kesikli reaktör (slurry reactor) tipinde olması nedeniyle de partikül içi kütle aktarım etkilerinin ihmal edilebileceği literatürde belirtilmiştir (Smith, 1988).

Tablo 4.9: Karıştırma hızının YAME içeriğine etkisi

| | |
|---|---|
| 250 rpm | 95,418 |
| 500 rpm | 94,518 |
| 750 rpm | 96,999 |
| 1000 rpm | 95,050 |
| %20 KOH/ MgO katalizörü; Tepkime koşulları: 6:1 alkol/yağ mol oranı; 67,5 $^{O}$C tepkime sıcaklığı; % 3 kat. miktarı; 9 saat tepkime zamanı. | |

Ön deneyler sonucunda oluşturulan deney planı çerçevesinde elde edilen kinetik hız verileri kullanılarak doğrusal en küçük kareler yöntemi ile tepkimenin hız sabiti ve bileşenlerin mertebeleri hesaplanmıştır.

Transesterifikasyon tepkimesi tersinir bir tepkimedir, bu nedenle tepkimeyi ileri yönde ilerletmek için deneylerde stokiyometrik orandan fazla metanol kullanılmıştır. Bu nedenle tepkimenin tersinmez olduğu kabul edilerek denklem 4.1'de transesterifikasyon tepkimesinin genel ifadesi verilmiştir. Burada A trigliserit, B metanol, C YAME ve D gliserin olarak ifade edilmiştir. Denklem aynı zamanda girenler ve ürünler arasındaki stokiyometrik ilişkiyi de göstermektedir.

$$A + 3B \rightarrow 3C + D \tag{4.1}$$

Denklem 4.1 için üstel hız yasası modelini kullanarak;

$$-r_A = -\frac{1}{W}.\frac{dN_A}{dt} = kC_A{}^{\alpha}C_B{}^{\beta} \tag{4.2}$$

şeklinde tepkimenin hız denklemi yazılır (Fogler, 1992; Levenspiel, 1999). 4.2 numaralı denklemde tepkimeye ait ifadelerden, $-r_A$ A maddesine göre tepkimenin hızı, $\frac{-dN_A}{dt}$ birim zamanda harcanan A, W katalizör miktarı, k hız sabiti, $C_A$ t zamanında A'nın konsantrasyonu, $C_B$ t zamanında B'nin konsantrasyonu, α A tepkeninin mertebesi, β B tepkeninin mertebesidir.

Tepkimede herhangi bir t zamanında A'nın mol sayısı aşağıdaki gibi ifade edilir:

$$N_A = N_{A0} - N_{A0}X_A \tag{4.3}$$

Burada $N_A$ t zamanında A'nın mol sayısı, $N_{A0}$ A'nın başlangıçtaki mol sayısı, $X_A$ A'nın dönüşmesi olarak ifade edilmektedir. Denklemin zamana karşı türevi alındığında denklem 4.4'deki gibi ifade edilir.

$$\frac{dN_A}{dt} = 0 - N_{A0}\frac{dX_A}{dt} \tag{4.4}$$

Denklem 4.4'deki ifade denklem 4.2'de yerine konulursa aşağıdaki ifade elde edilir:

$$-r_A = \frac{N_{A0}}{W}.\frac{dX_A}{dt} = kC_A{}^{\alpha}C_B{}^{\beta} \tag{4.5}$$

Eğer tepkime hızı birden fazla maddenin konsantrasyonuna bağlı ise bu durumda doğrusal en küçük kareler yöntemi (linearized least-squares method) kullanılır (Fogler, 1992). Bu yöntem ile birlikte, tepkime mertebesinin bulunması için ilk hızlar yöntemi (method of initial rates) kullanılmıştır. Bu amaçla, 4.5 numaralı denklem aşağıdaki gibi ifade edilir;

$$-r_{A0} = \left( \frac{N_{A0}}{W} . \frac{dX_A}{dt} \right)_0 = k C_{A0}^{\alpha} C_{B0}^{\beta} \tag{4.6}$$

Her iki tarafında doğal logaritmasının alınması sonucu 4.7 numaralı denklem elde edilir.

$$\ln \left( \frac{N_{A0}}{W} . \frac{dX_A}{dt} \right)_0 = \ln k + \alpha \ln C_{A0} + \beta \ln C_{B0} \tag{4.7}$$

$Y = \ln \left( \frac{N_{A0}}{W} . \frac{dX_A}{dt} \right)_0$, $a_0 = \ln k$, $a_1 = \alpha$, $X_1 = \ln C_{A0}$, $a_2 = \beta$ ve $X_2 = \ln C_{B0}$ olarak ifade edilirse 4.7 numaralı denklem;

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 \tag{4.8}$$

olarak gösterilir. Eğer N adet deney içinde j numaralı deney gösterilmek istenirse;

$$Y_j = a_0 + a_1 X_{1j} + a_2 X_{2j} \tag{4.9}$$

Bu denklemdeki $a_0$, $a_1$ ve $a_2$ parametreleri aşağıda belirilen denklem 4.10–4.11 ve 4.12'nin eşzamanlı olarak çözülmesi ile bulunur. N adet deney için, 1,2,…..N için;

$$\sum_{j=1}^{N} Y_j = N a_0 + a_1 \sum_{j=1}^{N} X_{1j} + a_2 \sum_{j=1}^{N} X_{2j} \tag{4.10}$$

$$\sum_{j=1}^{N} X_{1j} Y_j = a_0 \sum_{j=1}^{N} X_{1j} + a_1 \sum_{j=1}^{N} X_{1j}^2 + a_2 \sum_{j=1}^{N} X_{1j} X_{2j} \tag{4.11}$$

$$\sum_{j=1}^{N} X_{2j} Y_j = a_0 \sum_{j=1}^{N} X_{2j} + a_1 \sum_{j=1}^{N} X_{1j} X_{2j} + a_2 \sum_{j=1}^{N} X_{2j}^2 \tag{4.12}$$

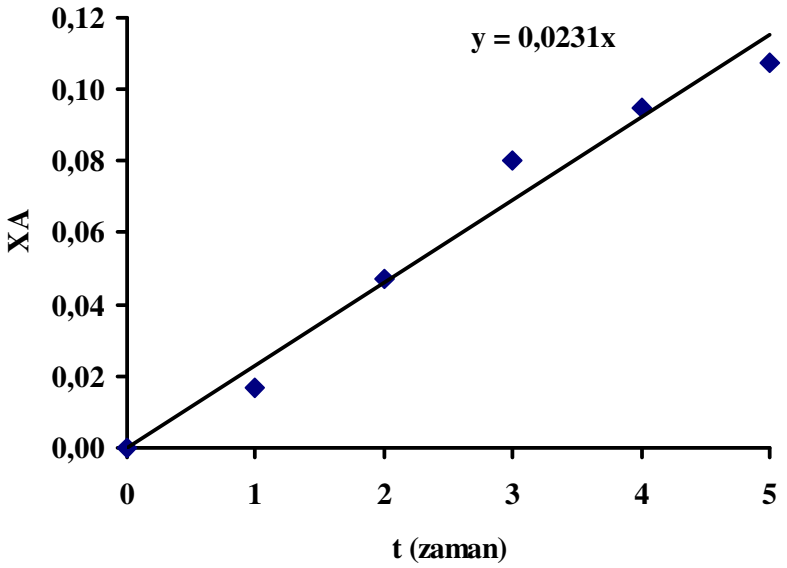
Bu 3 doğrusal denklem yardımıyla $\mathbf{a_0}$, $\mathbf{a_1}$ ve $\mathbf{a_2}$ parametreleri hesaplanabilir.

Tepkime mertebesini hesaplamak amacı ile 3 farklı başlangıç konsantrasyonunda 67,5 $^{o}$C'de deneyler gerçekleştirilmiş ve t=0 anından itibaren 1 dakika aralıkla 5

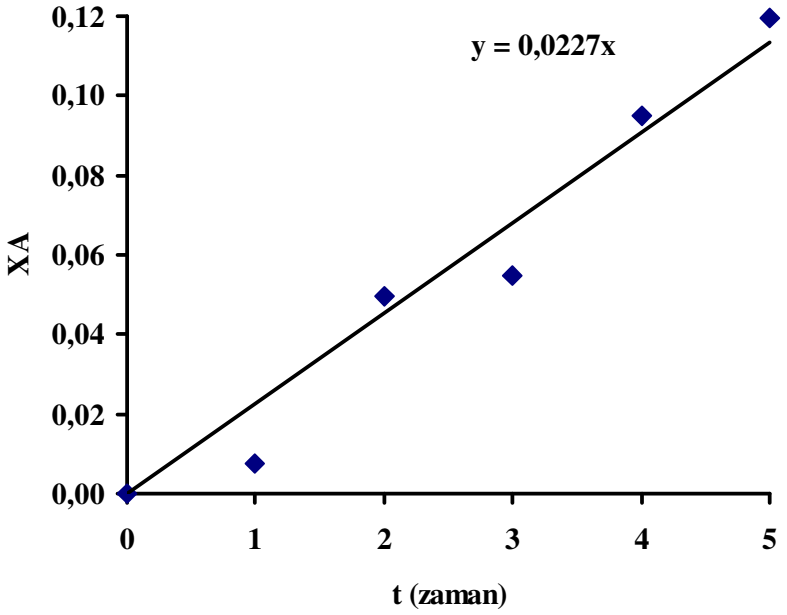
dakikaya kadar numune alınarak YAME içeriği analiz edilmiştir. Elde edilen veriler Tablo 4.10'da görülmektedir. A'nın dönüşme değerinin ($X_A$), YAME içeriğine karşılık geldiği kabul edilerek hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.18, Şekil 4.19 ve Şekil 4.20'de görülen $X_A$'ya karşı zaman (t) grafiklerinden elde edilen doğrunun eğimi ile $\frac{N_{A0}}{W}$ değeri çarpılarak başlangıç tepkime hızı $(-r_A)_0$ değerleri elde edilmiştir. Deneylerde kullanılan başlangıç verileri ve elde edilen başlangıç tepkime hızı değerleri Tablo 4.11'de görülmektedir.

Tablo 4.10: Zamana karşı YAME içeriği verileri

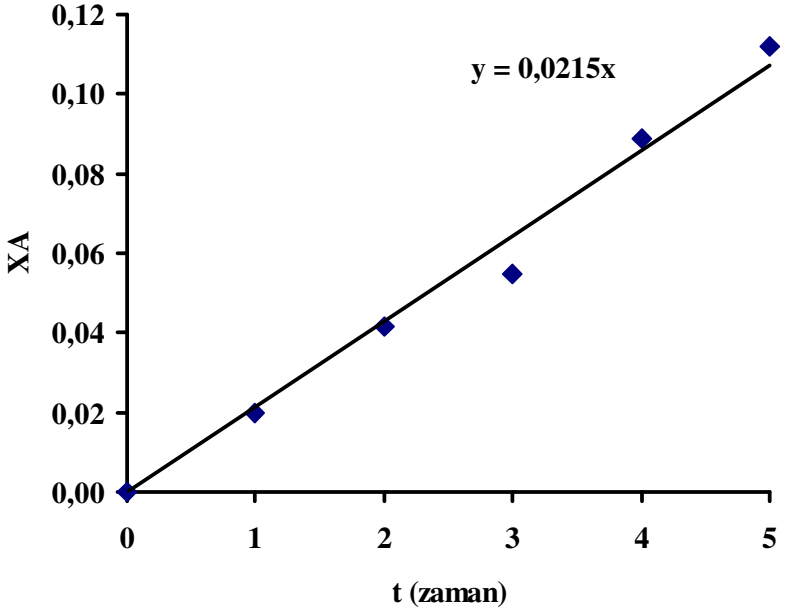
| **B/A Mol oranı →** | **9/1** | | **12/1** | | **15/1** | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **T** | **% YAME İçeriği** | **$X_A$** | **% YAME İçeriği** | **$X_A$** | **% YAME İçeriği** | **$X_A$** |
| **0** | **0** | **0** | **0** | **0** | **0** | **0** |
| **1** | **1,70** | **0,0170** | **0,74** | **0,0074** | **1,99** | **0,0199** |
| **2** | **4,69** | **0,0469** | **4,96** | **0,0496** | **4,14** | **0,0414** |
| **3** | **8,03** | **0,0803** | **5,46** | **0,0546** | **5,50** | **0,0550** |
| **4** | **9,48** | **0,0948** | **9,48** | **0,0948** | **8,86** | **0,0886** |
| **5** | **10,76** | **0,1076** | **11,96** | **0,1196** | **11,18** | **0,1118** |




Şekil 4.18. 9/1 mol oranında $X_A$'ya karşı zaman (t) grafiği




Şekil 4.19. 12/1 mol oranında $X_A$'ya karşı zaman (t) grafiği




Şekil 4.20. 15/1 mol oranında $X_A$'ya karşı zaman (t) grafiği

Tablo 4.11: Kinetik hesaplamalarda kullanılan veriler

| B/A Mol oranı | Katalizör Miktarı W(%) | A'nın Başl. Mol Sayısı $N_{A0}$(mol) | B'nin Başl. Mol Sayısı $N_{B0}$(mol) | A'nın Başl. kons. $C_{A0}$ (M) | B'nin Başl. kons. $C_{B0}$ (M) | Başlangıç Tepkime Hızı $(-r_A)_0$ (mol/gr. kat x dk.) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 9:1 | 1,5 | 0,124 | 1,116 | 0,9041 | 8,1376 | 0,001910 |
| 12:1 | 1,5 | 0,124 | 1,488 | 0,8146 | 9,7753 | 0,001877 |
| 15:1 | 1,5 | 0,124 | 1,860 | 0,7411 | 11,1177 | 0,001777 |

Tablo 4.12: Doğrusal en küçük kareler yöntemi hesaplama verileri

| | $X_1=\ln C_{A0}$ | $X_2=\ln C_{BO}$ | $Y=\ln(-r_{A0})$ | $X_1Y$ | $X_1^2$ | $X_1X_2$ | $X_2Y$ | $X_2^2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **-0,1008** | **2,0965** | **-6,2609** | **0,6312** | **0,0102** | **-0,2114** | **-13,1259** | **4,3953** |
| | **-0,2051** | **2,2799** | **-6,2783** | **1,2874** | **0,0420** | **-0,4675** | **-14,3137** | **5,1978** |
| | **-0,2996** | **2,4085** | **-6,3326** | **1,8974** | **0,0898** | **-0,7216** | **-15,2524** | **5,8011** |
| $\Sigma$ | **-0,6055** | **6,7849** | **-18,8718** | **3,8160** | **0,1420** | **-1,4005** | **-42,6920** | **15,3941** |

Tablo 4.11'deki veriler kullanılarak Tablo 4.12 oluşturulmuştur. Tablo 4.12'deki verilerin denklem 4.10, 4.11 ve 4.12'de yerlerine konması sonucu aşağıdaki 3 bilinmeyenli 3 denklem elde edilir.

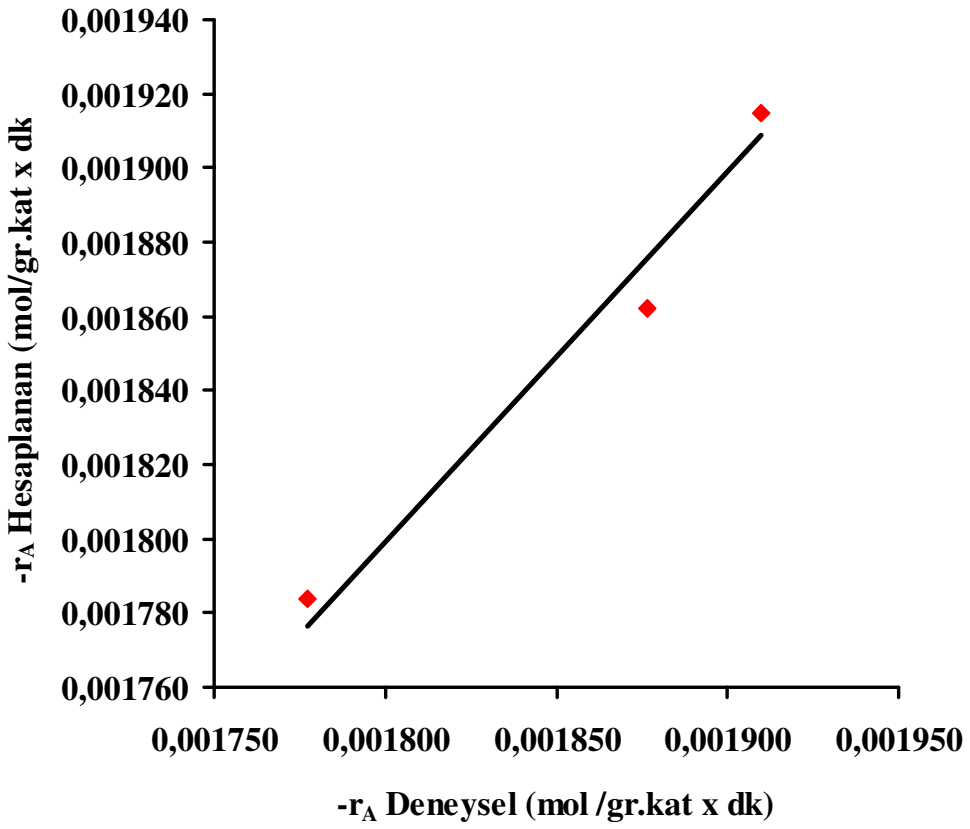
$$-18{,}8718 = 3\,a_o - a_1\,0{,}6055 + a_2\,6{,}7849 \qquad (4.13)$$

$$3{,}8160 = -\,a_0\,0{,}6055 + a_1\,0{,}1420 - a_2\,1{,}4005 \qquad (4.14)$$

$$-\,42{,}6920 = a_0\,6{,}7849 - a_1\,1{,}4005 + a_2\,15{,}3941 \qquad (4.15)$$

Denklem 4.13, 4.14 ve 4.15'in ortak çözümü sonucu $a_0$, $a_1$ ve $a_2$ parametreleri elde edilir. $\mathbf{a_0=\ln k}$, $\mathbf{a_1=\alpha}$ ve $\mathbf{a_2=\beta}$ olduğu hatırlanırsa, tepkime hız sabiti olan k değeri 8,1622 x $10^{-4}$ (lt $^{\alpha+\beta}$ /mol $^{\alpha+\beta-1}$) / (gr kat. x dk) olarak hesaplanır. A bileşeninin mertebesini ifade eden $\alpha$ değeri 1,08, B bileşeninin mertebesini ifade eden $\beta$ değeri ise 0,46 olarak hesaplanır. Tepkimenin hız ifadesinin genel gösterimi denklem 4.16'da gösterilmiştir.

$$-r_A = 8{,}1622 \times 10^{-4}\ C_A^{1{,}08}\ C_B^{0{,}46} \qquad \text{(Model denklem)} \qquad (4.16)$$




Şekil 4.21: Deneysel tepkime hız değerlerinin model denklem ile uyumu

Şekil 4.21'de deneysel veriler ile 4.16 numaralı denklem ile elde edilen modelin uyumlu olduğu görülmektedir. Sonuç olarak denklemin verileri büyük oranda temsil eden iyi bir model denklem olduğu ifade edilebilir. Ancak daha fazla kinetik hız verisi ile modelin doğrulanması gerekmektedir.

Heterojen katalizör varlığında gerçekleştirilen tepkimeler tepkenlerin katalizör yüzeyine adsorplanmasını gerektiren bir süreçtir. Homojen transesterifikasyon süreci göz önüne alındığında, katalizörün metanol tarafından çözünmesi sonucu oluşan metoksit yapısının tepkimenin ilerlemesinde belirleyici rolü olduğu bilinmektedir. Biyodizel üretiminde heterojen katalizörlü süreçte metanolün adsorpsiyonunun hız

belirleyici adım olduğu önerilmektedir (Arzamendi ve diğ., 2007; Arzamendi ve diğ., 2008a; Dossin ve diğ., 2006). Filippes ve diğ. (2005) metoksit yapısının aktif rol oynadığı katı katalizör ile metanoliz tepkimesinde, katalizör aktivitesinin sodyum metoksit oluşum hızı ile ilişkilendirilebileceğini ifade etmişlerdir. Dossin ve diğ. (2006) ise MgO katalizörü ile etil asetatın metanoliz tepkimesinde, adsorplanan metanolün sıvı fazda ester ile tepkimeye girdiği ve metanolün adsorplanmasının hız belirleyici adım olduğu Eley-Rideal mekanizmasını önermişlerdir.

Yukarıda bahsedilen çalışmalar doğrultusunda, başlangıç tepkime hızının yağa göre 1,08 mertebesinde, metanole göre 0,46 mertebesinde olduğu değerleri irdelendiğinde, metanolün katalizör yüzeyinde adsorplandığı düşünülmektedir. Heterojen kinetik hızları genel olarak aşağıdaki gibi ifade edilir (Froment ve Bischoff, 1990);

$$\text{Hız} = \left( \frac{(\text{kinetik_terim})\,(\text{itici_güç_terimi})}{(\text{adsorpsiyon_terimi})^{n}} \right)$$

n: Adsorpsiyonda yer alan aktif merkez sayısı

Bu nedenle, tepkimenin yağa göre 1. mertebeden olması nedeniyle yağın pay kısmında, metanolün ise hem pay hem de paydada yer alabileceği düşünülmektedir. Bu nedenle Tablo 4.13'de verilen Hougen-Watson mekanizmaları önerilmiştir. Önerilen mekanizmalar incelendiğinde, metanolün adsorplanmasının sınırlayıcı basamak olduğu Eley-Rideal mekanizmasında tek terim olarak metanol yer almaktadır. Bu durum yağın tepkime hızına etki etmediğini göstermektedir. Metanolün adsorplanmasının sınırlayıcı basamak olduğu Langmuir-Hinshelwood mekanizmasında ise yağın paydada yer alması nedeniyle adsorplandığı sonucu çıkar ki, önerilen meknizmada sınırlayıcı basamak metanolün adsorpsiyonudur. Bu nedenlerle bu iki mekanizma bu çalışma kapsamında elde edilen veriler ile uyumsuzdur. Trigliseritin pay kısmında olduğu mekanizma yüzey tepkimesinin sınırlayıcı basamak olduğu Eley-Rideal mekanizmasıdır. Bu mekanizmada metanol hem pay hem de payda kısmında yer almaktadır. Paydada yer alması metanolün adsorplandığını ifade eder. Ancak önerilen mekanizmada sınırlayıcı basamak trigliserit ile adsorplanan metanolün tepkimeye girdiği yüzey tepkimesidir. Pay kısmında yer alması ise tepkimede her iki bileşenin de tepkime hızında itici güç olarak etkili olduğunu gösterir.

Tablo 4.13. Önerilen Hougen-Watson mekanizmaları

| **Mekanizma** | **Sınırlayıcı basamak** | **Hız eşitliği** |
|---|---|---|
| Eley-Rideal<br>$M + S \Leftrightarrow M \bullet S$<br>$TG + M \bullet S \Leftrightarrow DG + E \bullet S$<br>$DG + M \bullet S \Leftrightarrow MG + E \bullet S$<br>$MG + M \bullet S \Leftrightarrow G + E \bullet S$<br>$E \bullet S \Leftrightarrow E + S$ | Metanolün adsorpsiyonu | $-r^{l} = kC_M$ |
| | Yüzey tepkimesi | $-r^{l} = \frac{kC_{TG}C_M}{1+C_M K}$ |
| Langmuir-Hinshelwood<br>$M + S \Leftrightarrow M \bullet S$<br>$TG + S \Leftrightarrow TG \bullet S$<br>$TG \bullet S + M \bullet S \Leftrightarrow DG + S + E \bullet S$<br>$DG + M \bullet S \Leftrightarrow MG + S + E \bullet S$<br>$MG + M \bullet S \Leftrightarrow G + S + E \bullet S$<br>$E \bullet S \Leftrightarrow E + S$ | Metanolün adsorpsiyonu | $-r^{l} = \frac{kC_M}{1+C_{TG}K}$ |
| Homojen Tepkime<br>$TG + 3M \Leftrightarrow 3E + G$ | - | $-r^{l} = kC_{TG}C_M^{3}$ |
| T: Trigliserit; M:Metanol; DG:Digliserit; MG:Monogliserit; G:Gliserin; E:Ester; S: katalitik yüzey | | |

Bu yorumlar çerçevesinde, bu çalışma kapsamında elde edilen veriler incelendiğinde, trigliseritin mertebesinin 1,08 bulunması, 1'e oldukça yakın olduğu dikkate alınırsa pay kısmında yer alması beklenen bir sonuçtur. Ancak metanolün adsorplandığı için mertebesinin negatif olması beklenirken 0,46 elde edilmiştir. Bu durumda, katalizörün tepkime ortamında zamanla çözündüğü göz önüne alındığında, tepkimenin hem homojen hem de heterojen kinetik üzerinden ilerlemiş olabileceği düşünülebilir. Bu durumda, heterojen kinetiğe göre negatif çıkması gereken metanolün mertebesi, homojen kinetiğe göre, Tablo 4.13'de görüldüğü gibi 3. mertebedenedir. Homojen ve heterojen kinetiğin bir arada ilerlediği durum dikkate alındığında, heterojen kinetik metanolün mertebesinin azalan olmasını destekleyici

yönde etki yapmasına ek olarak homojen kinetik tam tersi yönde bir etki oluşturmaktadır. Metanolün bu çalışma kapsamında elde edilen 0,46 mertebe değerinin bu değerlendirmeler çercevesinde yorumlanmasının mümkün olabileceği düşünülmektedir. Ancak yukarıda açıklanan yorumların daha fazla veri ile doğrulanması gerektiği kanaatine varılmıştır.

# 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, kullanılan alkolün kaynama noktasının altında ve atmosferik basınçta, heterojen katalizör ile kanola yağından biyodizel üretimi için en uygun tepkime parametrelerinin belirlenmesi hedeflenmiştir.

Öncelikli olarak literatür bilgisi derlenip yorumlanmış ve bu bilgiler ışığında, kanola yağı ve metanolün transesterifikasyonunda ilk olarak Mg-Al hidrotalsit heterojen katalizörünün kullanılmasına karar verilmiştir. Mg-Al hidrotalsit katalizörü ile yapılan çalışmada, en uygun tepkime koşullarında yaklaşık %70 yağ dönüşmesi elde edilmiştir. Literatürdeki çalışmalar ile kıyaslandığında, alkol/yağ mol oranı ve tepkime sıcaklığının diğerlerine göre tercih edilebilir olmasına rağmen dönüşme değeri % 90'lara yaklaşamamıştır.

Takip eden süreçte, kanola yağından biyodizel elde edilmesi için $Al_2O_3$ ve MgO destekli alkali heterojen katalizörler hazırlanmıştır. Elde edilen katalizörler kanola yağı ve metanol ile tepkimeye sokularak, yapılan deneyler sonucunda ulaşılan en uygun tepkime parametreleri belirlenmiştir. %20 KOH/MgO heterojen katalizörü çalışılan tüm katalizörler arasında en iyi performansı göstermiştir. %20 KOH/MgO heterojen katalizörü ile 6:1 metanol/yağ oranında, metanolün geri akış sıcaklığında, yağ ağırlığına göre %3 katalizör miktarında en yüksek yağ dönüşmesi %99,36 olarak 7 saatlik tepkime zamanı sonunda, en yüksek YAME içeriği ise %95,05 olarak 9 saatlik tepkime zamanı sonunda elde edilmiştir.

Çalışılan katalizörler arasında en iyi sonucu veren %20 KOH/MgO katalizörünün, transesterifikasyon tepkimesinde yeniden kullanılabilirliği incelenmiştir. Bu amaçla, katalizörün yıkama yapılmadan ve çeşitli yıkama ortamları kullanılarak tepkimeler gerçekleştirilmiştir. Kurutma işleminin YAME içeriğine olumlu etkisi gözlenmemiş olup, ağırlıkça % 10 KOH içeren metanol çözeltisi ile yeniden kullanımda en yüksek YAME içeriği %80,86 olarak elde edilmiştir.

Son olarak tepkimenin kimyasal kinetiği incelenmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen veriler kullanılarak, doğrusal en küçük kareler yöntemi ve üstel hız denklemi kullanılarak tepkimenin hız sabiti ve bileşenlerin mertebeleri hesaplanmıştır. Hız denkleminin trigliserit konsantrasyonuna göre mertebesinin 1,08, metanol konsantrasyonuna göre mertebesinin 0,46 olduğu bulunmuştur.

Bu çalışmanın sonuçları değerlendirildiğinde heterojen katalizör ile biyodizel üretimini amaçlayan gelecekteki çalışmalara ışık tutması açısından aşağıdaki önerilerin yararlı olacağı düşünülmektedir.

Katı katalizörler ile biyodizel üretiminde katı katalizörlerin yeniden kullanılması önemli bir konudur. Bu nedenle bu çalışmada geliştirilen %20 KOH/MgO katalizörünün daha etkin olarak yeniden kullanımının araştırılması önerilmektedir.

%20 KOH/Mg-Al hidrotalsit katalizörü de gelecek için önem arz edecek bir katı katalizör olabilir. Bu nedenle bu katalizörün yeniden kullanım koşullarının araştırlması da önerilmektedir.

Biyodizel üretiminde enzim katalizörlerin kullanımına yönelik araştırmalar günümüzde devam etmektedir. Enzim katalizörlerin katı katalizörler üzerinde tutuklanması sonucu oluşan yeni katalizörlerin incelenmesi de gelecekteki çalışmalara ışık tutacaktır.

Genel olarak biyodizel üretiminde oldukça önemli bir konu da, maliyeti doğrudan etkilemesi nedeniyle kullanılan hammaddelerdir. Metanolün fosil kökenli olması nedeni ile, yenilenebilir kaynaklardan elde edilen etanolün değerlendirilmesine yönelik araştırmalar gereklidir. Diğer bir hammadde olan yağ konusunda ise, çevreci bir yakıt olan biyodizelin üretimde toplumun temel gereksinimi olan yağ konusunda duyarlı olmak gerekmektedir. Atık yağların kullanımının araştırmasına ek olarak son derece önemli bir nokta da, gıda olarak kullanılmayan yağların biyodizel üretim sürecinde değerlendirilmesi araştırılmalıdır.

## KAYNAKLAR


Advanced Membrane Reactors for Carbon-Free Fossil Fuel Conversion, 2006, *The Global Climate and Energy Project (GCEP), Standford University,* [online], http:// gcep .stanford.edu/ research/ factsheets/ membrane_reactors. html, **(Ziyaret Tarihi : 06-12-2006).**

Alonso, D. M., Mariscal, R., Moreno-Tost, R., Zarfa Poves., M. D., Lopez Granasos., M., "Potassium leaching during triglyceride transesterification using $K/\gamma Al_2O_3$ catalysts", ***Catalysis Communications,* 8,** 2080–2086, (2007).

Aranda, D.A.G., Santos, R.T.P., Tapanes N.C.O., Ramos, A.L.D., Antunes, O.A.C., "Acid-Catalyzed Homogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production from Palm Fatty Acids", ***Catalysis Letters,*** 122, 20–25, (2008).

Arzamendi, G., Campo, I., Arguinarena, E., Sanchez, M., Montes. M., Gandia., L.M., "Synthesis of Biodiesel with Heterogeneous NaOH/Alumina Catalysts: Comparison with Homogeneous NaOH", ***Chemical Engineering Journal,*** 134,123–130, (2007).

Arzamendi, G., Campo, I., Arguinarena, E., Sanchez, M., Montes. M., Gandia., L.M., "Synthesis of Biodiesel from Sunflower Oil with Silica-Supported NaOH Catalysts", ***Journal of Chemical Technology and Biotechnology,*** 83, 862-870, (2008a).

Arzamendi, G., Arguinarena, E., Campo, I., Zabala, S., Gandia., L.M., "Alkaline and Alkaline-Earth Metals Compounds as Catalysts for the Methanolysis of Sunflower Oil", ***Catalysis Today,*** 133–135, 305–313, (2008b).

Baydar, H., "Isparta Koşullarında Kanola (Brassica napus L.) Çeşitlerinin Verim ve Kalite Özellikleri", ***SDÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi,*** 9(3), 1-6, (2005).

Benjapornkulaphong, S., Ngamcharussrivichai, C., Bunyakiat, K., "$Al_2O_3$-Supported Alkali and Alkali Earth Metal Oxides for Transesterification of Palm Kernel Oil and Coconut Oil", ***Chemical Engineering Journal,*** 145, 468–474, (2009)

Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO), 2008, *İstatistik Veri Tabanı,* [online], http://faostat.fao.org **(Ziyaret tarihi:11–12–2008).**

Bo, X., Guomin, X., Lingfeng, C., Ruiping, W., Lijing G., "Transesterification of Palm Oil with Methanol to Biodiesel over a $KF/Al_2O_3$ Heterogeneous Base Catalyst", ***Energy & Fuels***, 21, 3109–3112, (2007).

Boocock, D.G.B., Konar, S.K., Mao, V., Lee, C., Buligan, S., "Fast Formation of High Purity Oil Methyl Ester" ***Journal of the American Oil Chemists' Society,*** 75, 1167-1172, (1998).

Bournay, L., Casanave, D., Delfort, B., Hillion, G., Chodorge, J.A., "New Heterogeneous Process for Biodiesel Production: A Way to Improve the Quality and the Value of the Crude Glycerin Produced by Biodiesel Plants", ***Catalysis Today,*** 106, 190–192, (2005).

Boz, N., Kara, M., "Solid Base Transesterification of Canola Oil", ***Chemical Engineering Communications,*** 196, 80–92, (2009).

Canakci, M., Van Gerpen, J., "Biodiesel Production Via Acid Catalysis" ***Transactions of Asae,*** *42*, 1203-1210, (**1999)**.

Canola Council of Canada, 2008, *Canola is a High Quality Feedstock for Biodiesel Production,* [online], http://www.canola-council.org/uploads/17016foundationrev1.pdf **(Ziyaret tarihi: 20.03.2008).**

Cantrell, D.G., Gillie, L.J., Lee, A.F., Wilson, K., "Structure-Reactivity Correlations in MgAl Hydrotalcite Catalysts for Biodiesel Synthesis", ***Applied Catalysis A: General,*** 287, 183–190, (2005).

Coleman, B., 2006, *Canola: An Excellent Feedstock for Biodiesel,* [online], Biodiesel Magazine, http://www.biodieselmagazine.com/article.jsp?article_id=762 **(Ziyaret Tarihi: 01.02.2008)**.

D'Cruz, A., Kulkarni, M.G., Meher, L.C., Dalai, A.K., "Synthesis of Biodiesel from Canola Oil Using Heterogeneous Base Catalyst", ***Journal of the American Oil Chemists' Society,*** 84(10), 937-943, (2007).

Darnoko, D., Cheryan, M., "Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor", ***Journal of the American Oil Chemists' Society,*** 77, 1263–1267, (2000).

Demirbas, A., "Biodiesel Fuels from Vegetable Oils via Catalytic and Non-catalytic Supercritical Alcohol Transesterifications and Other Methods: A Survey", ***Energy Conversion and Management*****,** 44, 2093-2109, (2003).

Demirbas, A., "Biodiesel Production from Vegetable Oils via Catalytic and Non-Catalytic Supercritical Methanol Transesterification Methods", ***Progress in Energy and Combustion Science,*** 31, 466–487, (2005).

Demirbaş, A., "Biodiesel Production Via Non-Catalytic SCF Method and Biodiesel Fuel Characteristics", ***Energy Conversion and Management,*** 47, 2271–2282, (2006).

Demirbas, A., "Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines", ***Springer-Verlag, London,*** (2008).

Dossin, T., "Kinetics and Reactor Modelling of MgO-Catalysed Transesterification for Sustainable Development", Ph.D. Dissertation, ***Vrije Universiteit,*** Brussel, 1-20, (2006).

Dossin, T.F., Reyniers, M-F., Marin, G.B., "Kinetics of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification", ***Applied Catalysis B: Environmental,*** 61, 35–45, (2006).

Duan, G., Yang, X., Chen, J., Huang, G., Lu, L., Wang, X., "The Catalytic Effect of Nanosized MgO on The Decomposition of Ammonium Perchlorate", ***Powder Technology.,*** 172, 27–29, (2007).

Ebiura, T., Echizen, T., Ishikawa, A., Murai, K., Baba, T., " Selective Transesterification of Triolein with Methanol to Methyl Oleate and Glycerol Using Alumina Loaded with Alkali Metal Salt as a Solid-Base Catalyst", ***Applied Catalysis A: General,*** 283, 111–116, (2005).

Filippis, P.D., Borgianni, C., Paolucci, M.," Rapeseed Oil Transesterification Catalyzed by Sodium Phosphates", ***Energy & Fuels,*** 19, 2225-2228, (2005).

Fogler, H.S., "Elements of Chemical Reaction Engineering", ***Prentice Hall***, ***New Jersey,*** 250, (1992).

Freedman, B., Pryde, E.H., Mounts, T.L., "Variables Affecthg the Yields of Fatty Esters from Transterified Vegetable Oils", ***Journal of the American Oil Chemists' Society,*** 61, 1643-1683 (1984 ).

Freedman, B., Butterfield, R.O., Pryde, E.H., "Transesterification Kinetics of Soybean Oil" ***Journal of the American Oil Chemists' Society,*** 63, 1375-1380, (1986).

Froment, G.F., Bischoff, K.B., "Chemical Reactor Analysis and Design", ***John Wiley and Sons,*** 78, (1990).

Fukuda, H., Kondo, A., Noda, H., "Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils" ***Journal of Bioscience and Bioengineering***, 92(5), 405- 416, (2001).

Furuta, S., Matsuhashi, H., Arata, K., "Biodiesel Fuel Production with Solid Superacid Catalysis in Fixed Bed Reactor Under Atmospheric Pressure", ***Catalysis Communications,*** 5, 721–723, (2004).

Granados, M.L., Poves. M.D.Z., Alonso. D.M., Mariscal. R., Galisteo. F.C., Moreno-Tost, R., Santaman, J., Fierro. J.L.G., "Biodiesel from Sunflower Oil by Using Activated Calcium Oxide", ***Applied Catalysis B: Environmental,*** 73, 317-326, (2007).

Gryglewics, S., "Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts" ***Bioresource Technology,*** 70, 249-253, (1999).

Guan, G., Kusakabe, K., Sakurai, N., Moriyama, K., "Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel Fuel Using Acid Catalysts in The Presence of Dimethyl Ether", ***Fuel,*** 88, 81–86, (2009).

http://www.biodiesel-intl.com **(Ziyaret Tarihi: 10.06.2008**).

Huaping, Z., Zongbin, W., Yuanxiong, C., Ping, Z., Shijie, D., Xiaohua, L., Zongqiang, M., "Preparation of Biodiesel Catalyzed by Solid Super Base of Calcium Oxide and Its Refining Process", ***Chinese Journal Catalysis,*** 27(5), 391–396, (2006).

Issariyakul, T., Kulkarni, M.G., Meher, L.C., Dalai, A.K., Bakhshi N.N., "Biodiesel Production from Mixtures of Canola Oil and Used Cooking Oil", ***Chemical Engineering Journal,***140, 77–85, (2008).

Jimenez, R., Garcia, X., Cellier, C., Ruiz, P., Gordon, A.L., "Soot combustion with K/MgO as catalyst", ***Applied Catalysis A: General,*** *297*, 125-134, (2006).

Jimenez, R., Garcia, X., Cellier, C., Ruiz, P., Gordon, A.L., "Soot Combustion with K/MgO as Catalyst II. Effect of K-Precursor", ***Applied Catalysis A: General,*** 314, 81-88, (2006).

Jitputti, J., Kitiyanan, B., Rangsunvigit, P., Bunyakiat, K., Attanatho, L., Jenvanitpanjakul, P., "Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts", ***Chemical Engineering Journal,*** 116, 61–66, (2006).

Jordan, V., Gutsche, B., "Development of an Environmentally Benign Process for The Production of Fatty Acid Methyl Esters", ***Chemosphere***, 43, 99-105, (2001).

Karmee, S.K., ChadhaA., "Preparation of Biodiesel from Crude Oil of Pongamia Pinnata", ***Bioresource Technology,*** 96, 1425–1429, (2005).

Kim, H.J., Kang, B.S., Kim, M.J., Park, Y.M., Kim, D.K., Lee, J.S., Lee, K.Y., "Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel Using Heterogeneous Base Catalyst", ***Catalysis Today,*** 93–95, 315-320, (2004).

Knothe, G., Van Gerpen, J., Krahl, J., "The Biodiesel Handbook", 1st Edition, ***AOCS Press****,* 30-42, (2005).

Knothe, G., "Analyzing Biodiesel: Standards and Other Methods", ***Journal of the American Oil Chemists' Society,*** 83-10, 823-833, (2006).

Komers, K., Skopal, F., Stloukal, R., Machek, J., "Kinetics and Mechanism of the KOH-Catalyzed Methanolysis of Rapeseed Oil for Biodiesel Production,", ***Europian Journal of Lipid Science and Technology,*** 104, 728–737, (2002).

Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Sugimoto, Y., Yamamka, S., Hidaka, J., "Calcium Oxide as a Solid Base Catalyst for Transesterification of Soybean Oil and Its Application to Biodiesel Production", ***Fuel,*** 87, 2798–2806, (2008).

Kovanda, F., D.Kolousek, D., Kalouskova, R., Vymazal, Z., "Starting Production of Synthetic Hydrotalcite in the Czech Republic", ***Chemicke Listy,*** *95*, 49 3-497, (2001).

Kusdiana, D., Saka, S., "Kinetics of Transesterification in Rapeseed Oil to Biodiesel Fuels as Treated in Supercritical Methanol", ***Fuel,*** 80, 693–698, (2001).

Lang, X., Dalai, A.K., Bakhshi, N.N., Reany, M.J., Hertz, P.B., "Preparation and Characterization of Bio-diesels from Various Bio-oils", ***Bioresource Technology,*** 80, 53-62, (2001).

Levenspiel, O., "Chemical Reaction Engineering", ***John Wiley and Sons Inc., New York,*** (1999).

Li, X., Lu, G., Guo, Y., Guo, Y., Wang, Y., Zhang, Z., Liu, X., Wang, Y., "A Novel Solid Superbase of $Eu_2O_3/Al_2O_3$ and Its Catalytic Performance for The Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel", ***Catalysis Communications,*** 8, 1969-1972, (2007).

Li, H., Xie, W., "Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel with $Zn/I_2$ Catalyst", ***Catalysis Letters,*** 107, 25-30, (2006).

Lingfeng, C., Guomin, X., Bo, X., Guangyuan, T., "Transesterification of Cottonseed Oil to Biodiesel by Using heterogeneous solid basic catalyst", ***Energy & Fuels,*** *21,* 3740–3743, (2007).

Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S., "Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel Using SrO as a Solid Base Catalyst", ***Catalysis Communications,*** **8,** 1107–1111, (2007a).

Liu, Y., Loteo, E., Goodwin, J.G., Mo, X., "Transesterification of Poultry Fat with Methanol Using Mg–Al Hydrotalcite Derived Catalysts", ***Applied Catalysis A: General,*** 331, 138–148, (2007b).

Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S., Piao X., "Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel Using CaO as A Solid Base Catalyst", ***Fuel,*** 87, 216-221, (2008a).

Liu, X., Piao, X., Wang, Y., Zhu, S., "Calcium Ethoxide as a Solid Base Catalyst for the Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel", ***Energy & Fuels,*** *22,* 1313–1317, (2008b).

Liu, X., Piao, X., Wang, Y., Zhu, S., He, H., "Calcium Methoxide as a Solid Base Catalyst for The Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel with Methanol" ***Fuel,*** 87, 1076–1082, (2008c).

Lopez, D.E., Goodwin, J.G., Bruce, D.A., Lotero, E., "Transesterification of Triacetin with Methanol on Solid Acid and Base Catalysts", ***Applied Catalysis A: General,*** 295, 97–105, (2005).

Ma, F., Hanna, M.A., "Biodiesel Production: A Review", ***Bioresource Technology,*** 70, 1–15, (1999).

Ma, H., Li, S., Wang, W., Wang, R., Tian, S., "Transesterification of Rapeseed Oil for Synthesizing Biodiesel by K/KOH/$\gamma$-$Al_2O_3$ as Heterogeneous Base Catalyst", ***Journal of the American Oil Chemists' Society,*** 85, 263-270, (2008).

Macedo, C.C.S., Abreu, F.R., Tavares, A.P., Alves, M.B., Zara, L.F., Rubim, J.C., Suarez, P.A.Z., "New Heterogeneous Metal-Oxides Based Catalyst for Vegetable Oil Trans-esterification", ***Journal of Brazilian Chemical Society,*** 17(7), 1291-1296, (2006).

MacLeod, C.S., Harvey, A.P., Lee, A.F., Wilson K., "Evaluation of The Activity and Stability of Alkali-Doped Metal Oxide Catalysts for Application to an Intensified Method of Biodiesel Production", ***Chemical Engineering Journal,*** 135, 63–70, (2008).

Madras G., Kolluru C. and Kumar R. "Synthesis of Biodiesel In Supercritical Fluids", ***Fuel,*** 83, 2029–2033, (2004).

Marchetti, J.M., Miguel, V.U., Errazu, A.F., "Possible Methods for Biodiesel Production" ***Renewable and Sustainable Energy Reviews,*** 11, 1300–1311, (2007).

Meher, L.C., Vidya Sagar, D., Naik., S.N., "Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification – A Review", ***Renewable and Sustainable Energy reviews*****,** 10, 248-268, (2006a)

Meher, L.C., Kulkarni, M.G., Dalai, A.K., Naik, S.N., "Transesterification of Karanja (Pongamia pinnata) Oil by Solid Basic Catalysts", ***Europian Journal of Lipid Science and Technology,*** 108, 389–397, (2006b).

Meng. X., Chen, G., Wang, Y., "Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Via Alkali Catalyst and Its Engine Test" ***Fuel Processing Technology,*** 89, 851-857, (2008).

Narvaez, P.C., Rincon., S. M., F. J. Sanchez., "Kinetics of Palm Oil Methanolysis" ***Journal of the American Oil Chemists' Society,*** 84, 971–977, (2007).

Ngamcharussrivichai, C., Wiwatnimit, W., Wangnoi, S., "Modified Dolomites as Catalysts for Palm Kernel Oil Transesterification", ***Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,*** 276, 24-33, (2007).

Noiroj, K., Intarapong, P., Luengnaruemitchai, A., Jai-In, S., "A Comparative Study of KOH/$Al_2O_3$ and KOH/NaY Catalysts for Biodiesel Production Via Transesterification from Palm Oil", ***Renewable Energy,*** 34, 1145–1150, (2009).

Noureddini, H., Zhu, D., "Kinetics of Transesterification of Soybean Oil", ***Journal of the American Oil Chemists' Society,*** 74, 1457–1462, (1997).

Patnaik, P., "Handbook of Inorganic Chemicals", ***McGraw-Hill,*** 889, (2003).

Perry, R.H., Green, D.W., "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 7th Edition, ***McGraw-Hill,*** 2.25, (1997).

Peter, S.K.F., Ganswindt, R., Neuner, H-P., Weidner, E., "Alcoholysis of triacylglycerols by heterogeneous catalysis", ***Europian Journal of Lipid Science and Technology,*** 104, 324–330, (2002).

Reddy, C.R.V., Oshel, R., Verkade, J.G., "Room-Temperature Conversion of Soybean Oil and Poultry Fat to Biodiesel Catalyzed by Nanocrystaline Calcium Oxides", ***Energy &Fuels,*** 20, 1310 -1314, (2006).

Saka, S., Kusdiana, D., "Biodiesel Fuel From Rapeseed Oil as Prepared in Supercritical Methanol", ***Fuel,*** 80, 225-231, (2001).

Serio, M.D., Ledda, M., Cozzolino, M., Minutillo, G., Tesser, R., Santacesaria, E., "Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Basic Catalysts", ***Industrial & Engineering Chemistry Research,*** 45, 3009-3014, (2006).

Serio, M.D., Tesser, R., Pengmei, L., Santacesaria, E., "Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production", ***Energy & Fuels*****,** 22, 207-217, (2008).

Sharma, Y.C., Singh, B., Upadhyay S.N., "Advancements in Development and Characterization of Biodiesel: A Review", ***Fuel,*** 87, 2355–2373, (2008).

Sims, B., 2007, *Biodiesel: A Global Perspective,* [online], Biodiesel Magazine, http://www.biodieselmagazine.com/article.jsp?article_id=1961 **(Ziyaret Tarihi: 01.02.2008**).

Smith, J. M., "Chemical Engineering Kinetics", ***McGraw-Hill,*** 451, (1988).

Singh, A. K., Fernando, S. D., " Reaction Kinetics of Soybean Oil Transesterification Using Heterogeneous Metal Oxide Catalysts", ***Chemical Engineering & Technology,*** 30, 1716–1720, (2007).

Sobutay, T., 2004, *Kanola Sektör Araştırması,* [online], İstanbul Ticaret Odası Dış Ticaret Şubesi Araştırma Servisi, http://www.ito.org.tr/ITOPortal/ Dokuman/15.49.pdf **(Ziyaret tarihi: 20.03.2008).**

Srivastava, A., Prasad, R., "Triglycerides-based Diesel Fuels", ***Renewable and Sustainable Energy Reviews,*** 4, 111-133, (2000).

Stamenkovic, O.S., Todorovic, Z. B., Lazic, M. L., Veljkovic, V. B., Skala, D. U., "Kinetics of Sunflower Oil Methanolysis at Low Temperatures", ***Bioresource Technology,*** 99, 1131–1140, (2008).

Suppes, G.J., Dasari, M.A., Doskocil, E.J., Mankidy, P.J., Goff, M.J., "Transesterification of Soybean Oil with Zeolite and Metal Catalysts", ***Applied Catalysis A: General,*** 257, 213–223, (2004).

Süzer, S., 2008, *Kanola Tarımı,* [online], Trakya Tarımsal Araştırma Enstitüsü, http://www.ttae.gov.tr/yenimakaleler/kanolatarimi.htm **(Ziyaret tarihi: 20.03.2008).**

Şerifoğlu, S., 2006, *Kırsal Kalkınma ve Biyodizel*, [online], Biyoyakıt Sempozyumu, http://www.albiyobir.org.tr/files/img_etk/e06-1008-ziraat-odalari-birligi.ppt **(Ziyaret tarihi: 20.03.2008).**

Tarım Bakanlığı, 2007, *Yağlı Tohumlu Bitkiler Destekleme Primleri,* [online], http://www.tarim.gov.tr/duyurular/YTB_DESTEKLEME%20SON%2028.08.2007.ppt **(Ziyaret tarihi: 20.03.2008).**

Van Gerpen, J., Shanks, B., Pruszko, R., Clements, D., Knothe, G., "Biodiesel Production Technology: August 2002–January 2004," ***National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO.,*** 19-22, (2004).

Vicente, G., Coteron, A., Martinez, M., Aracil, J., "Application of the Factorial Design of Experiments and Response Surface Methodology to Optimize Biodiesel Production", ***Industrial Crops and Products,*** 8, 29–35, (1998).

Vicente, G., Martinez, M., Aracil, J., "Integrated Biodiesel Production: A Comparison of Different Homogeneous Catalysts Systems", ***Bioresource Technology,*** 92, 297-305, (2004).

Vicente, G., Martinez, M., Aracil, J., Esteban, A., "Kinetics of Sunflower Oil Methanolysis", ***Industrial & Engineering Chemistry Research,*** 44, 5447–5454, (2005).

Vicente, G., Martinez, M., Aracil, J., "Kinetics of Brassica Carinata Oil Methanolysis", ***Energy & Fuels,*** 20, 1722–1726, (2006).

Warabi, Y., Kusdiana, D., Saka, S., "Reactivity of Triglycerides and Fatty Acids of Rapeseed Oil in Supercritical Alcohols", ***Bioresource Technology,*** 91, 283–287, (2004).

Watkins, R.S., Lee, A.F., Wilson, K., "Li–CaO Catalysed Tri-glyceride Transesterification for Biodiesel", ***Green Chemistry,*** 6, 335–340, (2004).

Xie, W., Peng, H., Chen, L., "Calcined Mg–Al Hydrotalcites as Solid Base Catalysts for Methanolysis of Soybean Oil", ***Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,*** 246, 24–32, (2005).

Xie, W., Peng, H., Chen, L., "Transesterification of Soybean Oil Catalyzed by Potassium Loaded on Alumina as A Solid-Base Catalyst", ***Applied Catalysis A: General,*** 300, 67–74, (2006).

Xie, W., Li, H., "Alumina-Supported Potassium Iodide as A Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production From Soybean Oil", ***Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,*** 255, 1–9, (2006).

Xie, W., Huang, X., "Synthesis of Biodiesel from Soybean Oil using Heterogeneous KF/ZnO Catalyst", ***Catalysis Letters,*** 107, 53-59, (2006).

Xie. W., Yang. Z., "Ba–ZnO Catalysts for Soybean Oil Transesterification", ***Catalysis Letters,*** 117, 159-165, (2007).

Xie, W., Yang, Z., Chun H., "Catalytic Properties of Lithium-Doped ZnO Catalysts Used for Biodiesel Preparations", ***Industrial & Engineering Chemistry Research,*** 46, 7942-7949, (2007a).

Xie, W., Huang, X., Li, H., "Soybean Oil Methyl Esters Preparation Using NaX Zeolites Loaded with KOH as a Heterogeneous Catalyst", ***Bioresource Technology,*** 98, 936–939, (2007b).

Yagiz, F., Kazan, D., Akin, A.N., "Biodiesel Production from Waste Oils by Using Lipase Immobilized on Hydrotalcite and Zeolites", ***Chemical Engineering Journal***, 134, 262-67, (2007).

Yan, S., Lu, H., Liang, B., "Supported CaO Catalysts Used in the Transesterification of Rapeseed Oil for the Purpose of Biodiesel Production", ***Energy & Fuels,*** 22, 646–651, (2008).

Yang. Z., Xie. W., "Soybean Oil Transesterification Over Zinc Oxide Modified with Alkali Earth Metals", ***Fuel Processing Technology,*** 88, 631-638, (2007).

Zhang, Y., Dubé, M.A., McLean, D.D., Kates, M., "Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: 1. Process Design and Technological Assessment", ***Bioresource Technology,*** 89, 1-16, (2003).

# EKLER

## EK A. Trigliserit (TG) Dönüşmesinin Hesaplanması

Kanola yağının trigliserit (TG) dönüşmesi, A.O.C.S Ca 14–56 metodu kullanılarak üst faz olarak elde edilen kısımdaki toplam gliserin miktarından hesaplanmıştır. Metotta uygulanan süreç şu şekildedir:

### Gerekli Kimyasalların Hazırlanması

- 2,7 g periyodik asit 50 ml saf su içinde çözülür. Elde edilen çözeltiye 950 ml asetik asit eklenir ve iyice karıştırılır (Çözelti 1).
- 24,8 g sodyum tiyosülfat 1 lt saf suda çözülerek 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi elde edilir (Çözelti 2).
- 75 g potasyum iyodür (KI) bir miktar saf su içinde çözülür ve saf su ile 500 ml'ye tamamlanır. Hazırlanan çözelti ışıktan korunmalıdır (Çözelti 3).
- 5 g nişasta çok az miktardaki soğuk saf içinde macun kıvamına getirilir. Elde edilen macun kaynamakta olan 500 ml suya ilave edilir. Birkaç saniye hızla karıştırılır ve soğumaya bırakılır. Elde edilen solüsyon buzdolabında 4 $^{o}$C ile 10 $^{o}$C arasında muhafaza edilmelidir ve uzun süre (5-6 gün) kullanılmadığında tekrar hazırlanmalıdır (Çözelti 4).
- 20 g potasyum hidroksit (KOH) 500 ml %95 saflıktaki etil alkol içinde çözünür. Eğer çözelti uzun süre kullanılmadıktan sonra bulutlanırsa kullanmadan önce filtre edilmelidir. Uzun süre kullanılmadan bekletildiğinde çözeltide sararma meydana gelebilir. Bu durumda çözelti tekrar hazırlanmalıdır (Çözelti 5).

### Trigliserit (TG) Dönüşmesinin Analiz Süreci

- Ölçülecek numuneden Tablo A'da ifade edilen duruma uygun miktarda tartım yapılır. Tartılan numune üzerine 50 veya 100 ml (Tablo A'ya göre) potasyum

hidroksit-etil alkol karışımı (Çözelti 5) eklenir. Bu karışım 30 dakika boyunca kaynatılır. Kaynatma esnasında geri soğutucu kullanılmalıdır.

Tablo A. Toplam gliserin tayininde kullanılması gereken miktar

| Toplam gliserol | Numune Ağırlığı (g) | KOH –EtOH çözeltisi (ml) |
|---|---|---|
| 10-40 | 2 | 50 |
| 5-20 | 4 | 50 |
| 2-8 | 10 | 100 |

- 95 ml kloroform ve 25 ml asetik asit 1 lt'lik balon joje içinde karıştırılır. Bir önceki adımda elde edilen kaynatılmış karışım balon joje içindeki karışım üzerine eklenir ve karıştırılır.
- Elde edilen karışım içine balon jojenin yarısına gelecek kadar saf su eklenir ve karıştırılır ardından karışım saf su ile 1 lt'ye tamamlanır.
- Balon joje içinde iki tabaka oluşacaktır. Tayini yapılacak olan gliserin üst tabakada bulunur. Örnek bu kısımdan alınmalıdır.
- İki beher içine ayrı ayrı 50'şer ml asetik asit-periodik asit-su karışımı eklenir (Çözelti 1).
- Beherlerden bir tanesine 50 ml saf su eklenir ve karışımın üstü kapatılarak 30 dakika beklemeye alınır. Elde edilen bu karışım referans çözeltisi olacaktır.
- Diğer beher içine de, balon jojenin üst tabakasında bulunan çözeltiden 50 ml eklenir ve ağzı kapatılarak 30 dakika beklemeye alınır. Elde edilen karışım toplam gliserin miktarı tayin edilecek karışımdır.

**Referans Değerinin Analiz Süreci**

- Referans karışım içine 20 ml potasyum iyodür çözeltisi (Çözelti 3) eklenir. Karışım koyu kırmızı bir renk alır. Ardından karışım 1 dakika güneş ışığından uzak karanlık bir yerde bekletilir.
- 1 dakika bekletilen karışım üzerine 200 ml saf su ilave edilir. Karışımın koyu kırmızı rengi gidene kadar 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir (Çözelti 2). Karışımın rengi açık sarı olunca titrasyon durdurulur.

- Açık sarı renk elde edildikten sonra daha önceden hazırlanan ve buzdolabında bekletilen nişasta çözeltisinden (Çözelti 4) karışım üzerine 2 ml eklenir. Nişasta çözeltisi kullanılmadan önce iyice çalkalanmalıdır. Nişasta solüsyonu eklendikten sonra karışım koyu mavi bir renk alır.
- Karışımın koyu mavi rengi saydam olana kadar 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi (Çözelti 2) ile titrasyona devam edilir. Saydam renk elde edildiğinde titrasyon durdurulur.
- Titrasyonda harcanan 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisinin miktarı referans (B) değerini verecektir.

**Numunenin Analiz Süreci**

- Beher içinde bekletilen gliserini ölçülecek karışım içine 20 ml potasyum iyodür çözeltisi (Çözelti 3) eklenir. Karışım koyu kırmızı bir renk alır. Ardından karışım 1 dakika güneş ışığından uzak karanlık bir yerde bekletilir.
- 1 dakika bekletilen karışım üzerine 200 ml saf su ilave edilir. Karışımın koyu kırmızı rengi gidene kadar 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi (Çözelti 2) ile titre edilir. Karışımın rengi açık sarı olunca titrasyon durdurulur. Elde edilen açık sarı renk referans değerinin tayininde elde edilen açık sarı renkle aynı olmalıdır.
- Açık sarı renk elde edildikten sonra daha önceden hazırlanan ve buzdolabında bekletilen nişasta çözeltisinden (Çözelti 4) karışım üzerine 2 ml eklenir. Nişasta çözeltisi kullanılmadan önce iyice çalkalanmalıdır. Nişasta solüsyonu eklendikten sonra karışım koyu mavi bir renk alır.
- Karışımın koyu mavi rengi saydam olana kadar 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi (Çözelti 2) ile titrasyona devam edilir. Saydam renk elde edildiğinde titrasyon durdurulur.
- Titrasyonda harcanan 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisinin miktarı hesaplanır. Bu değer toplam gliserin miktarının hesaplanmasında kullanılacak olan (S) değeri verecektir.

$$\textbf{Toplam Gliserol} = \frac{(\mathbf{B}-\mathbf{S})\times \mathbf{N}\times 2{,}302}{\mathbf{W}} \qquad \text{(Ek-A1)}$$

$$\mathbf{W} = \frac{\mathbf{m}\times \mathbf{V}}{900} \qquad \text{(Ek-A2)}$$

$$\textbf{\% Dönüşme} = \frac{\mathbf{TGY}-\mathbf{TGN}}{\mathbf{TGY}} \qquad \text{(Ek-A3)}$$

**S:** Numunenin titrasyonu

**B:** Referans titrasyonu

**N:** Sodyum tiyosülfat çözeltisinin normalitesi

**W:** Numune ağırlığı

**m:** Alının numune ağırlığı

**V:** ml olarak numune (tüm numuneler için 50 ml alınmıştır)

**TGY:** Yağın gliserol miktarı

**TGN:** Numunenin gliserol miktarı

## EK B. Yağ Asidi Metil Esteri İçeriğinin Belirlenmesi

Üst fazdaki YAME (Yağ Asidi Metil Esteri) içeriği EN 14103 metoduna uygun olarak gaz kromotografisi yardımıyla hesaplanmıştır. Bunun için 250 mg üst faz, 5 ml metilheptadekonat iç faz heptan çözeltisine ilave edilmiştir. Çözelti, HP INNOwax kapiler kolon içeren Agilent 6890 Gaz Kromatografisi ile analiz edilmiştir. YAME içeriği aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Wt \%} = ((\Sigma Ai - A_{MH})/ A_{MH}) \times ((C_{MH} \times V_{MH} \times 100)/ W)$$

Bu formülde ΣAi, metil miristat ($C_{14}$) ile metil nervonat (C 24:1) arasındaki metil esterlerin toplam pik alanı; $A_{MH}$, metil heptadekonatın alanı; $C_{MH}$ metil heptadekonatın konsantrasyonu (10 mg/mL); $V_{MH}$, metil heptadekonat çözeltisinin hacmi (5 mL); W, numune ağırlığı (250mg) şeklindedir.

**EK C. Katalizörlerin Bazik Kuvveti Ve Bazikliğinin Hesaplanması**

Bromtimol mavi ($H_-$ = 7.2), fenolfitalein ($H_-$= 9,8), 2,4-dinitroanilin ($H_-$ = 15.0) ve 4-nitroanilin ($H_-$= 18.4) indikatörlerinin her birinden 10 mg alınıp 10 ml metanol ilave edilerek 4 adet çözelti elde edilir. Bu çözeltiler sıra ile renk dönüşümü vermeyene kadar 50 mg katalizör örneği üzerine 1 ml ilave edilir. Örnek olarak 2,4-dinitroaniline ($H_-$ = 15.0) indikatör çözeltisi katalizöre ilave edilince 2 saat sonunda renk dönüşümü göstermemiş ise katalizörün bazik kuvveti 15>H_>9,8 aralığındadır.

Katalizörlerin bazikliğinin hesaplanması için renk dönüşümü gösteren örneklere 0.02 mol / L etanol benzoik asit çözeltisi ile titrasyon yapılır. Örnek olarak, bazik kuvveti 15>H_>9,8 aralığında olan bir katalizörün toplam bazikliğinin hesaplaması için;

H_=7.2 indikatörü damlatılan çözelti için V1 ml sarfiyat olmuş ise;

20 mmol 1 L (1000 ml)
X1 V1 ml
---

Katalizörün 7.2 <H_<9,8 aralığındaki bazikliği X1 değerinin katalizör miktarına (50 mg) bölünerek elde edilmiştir (B2[=]mmol/gr).

Aynı şekilde H_=9,8 indikatörü damlatılan çözelti için V2 ml sarfiyat olmuş ise;

20 mmol 1 L (1000 ml)
X2 V2 ml
---

Katalizörün 9,8<H_<15 aralığındaki bazikliği X2 değerinin katalizör miktarına (50 mg) bölünerek elde edilmiştir (B2[=]mmol/gr).

Toplam baziklik ise (B1+B2) mmol/gr değerlerinin toplamına eşittir.

## KİŞİSEL YAYINLAR

## SCI KAPSAMLI YAYIN BİLGİLERİ

Ilgen, O., Akın, A.N., "Development of Alumina Supported Alkaline Catalysts Used for Biodiesel Production", ***Turkish Journal of Chemistry*****,** xx, xx–xx, (Kabul edildi).

Ilgen, O., Akın, A.N., Boz, N., **"**Investigation of Biodiesel Production from Canola Oil Using Amberlyst–26 Catalyst**",** ***Turkish Journal of Chemistry*****,** xx, xx–xx, (Kabul edildi).

Ilgen, O., Akın, A.N., "Transesterification of Canola Oil to Biodiesel Using KOH/MgO as a Heterogeneous Catalyst", ***Energy & Fuels,*** xx, xx–xx, (Kabul edildi).

İlgen, O., Dinçer, İ., Yıldız, M., Alptekin, E., Boz, N., Çanakçı, M., Akın, A.N., "Investigation of Biodiesel Production from Canola Oil using Mg-Al Hydrotalcite Catalysts", ***Turkish Journal of Chemistry***, 31, 509-514, (2007).

## SCI KAPSAMI DIŞINDAKİ YAYIN BİLGİLERİ

İlgen, O., Akın, A.N., "Alumina Destekli Heterojen Katalizörler İle Biyodizel Üretimi", ***8. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi,*** 25-30 Ağustos, Malatya, (2008).

İlgen, O., Akın, A.N., "Development of Alumina Supported Alkaline Catalysts Used for Biodiesel Production", ***Second Natıonal Catalysıs Conference (NCC-2),*** 18-21 June, Erzurum-Turkey (2008).

İlgen, O., Akın, A.N., Boz, N., "Investigation of Biodiesel Production from Canola Oil Using Amberlyst-26 Catalyst", ***Second Natıonal Catalysıs Conference (NCC-2),*** 18-21 June, Erzurum-Turkey (2008).

İlgen, O., Akın, A.N., "Kanola Yağından Katı Katalizörler İle Biyodizel Üretimi", ***Çevre Sorunları Sempozyumu,*** 14-17 Mayıs, Kocaeli, (2008).

İlgen, O., Akın, A.N., "Biyodizel Üretiminde Katı Katalizörlerin Önemi", Enerji ve ***14. Uluslar arası Çevre Teknolojileri Sistemleri Fuar ve Konferansı,*** 15-14 Mayıs, İstanbul-Türkiye, (2008).

Ilgen, O., Akın, A.N., "Transesterification of Canola Oil to Biodiesel Using KOH/MgO as a Heterogeneous Catalyst" ***Fuels and Combustion in Engines,*** 31 March-1 April, İstanbul-Turkey (2008).

İlgen, O., Akın, A.N., "Biyodizel Üretiminde Kullanılan Heterojen Katalizörler" ***I.Ulusal Yağlı Tohumlar ve Biyodizel Sempozyumu,*** 28-31 Mayıs, Samsun (2007).

İlgen, O., Akın, A.N., "Investigation of Transesterification of Canola Oil by Using Alumina and Magnesia Supported Alkaline Catalysts" ***Somer Symposium Series 1,*** 14-15 May, Ankara –Turkey, (2007).

Ilgen, O., Dinçer I., Yıldız, M., Alptekin, E., Boz, N., Çanakçı, M., Akın, A.N., "Investigation Of Biodiesel Production From Canola Oil By Using Mg–Al Hydrotalcite Catalyst" ***Fırst Natıonal Catalysıs Conference (NCC-1),*** 17-20 January, Güzelyurt - Northern Cyprus, (2007).

Arat, U., Kara, M., Sunal, O., Sıkçalı, H., İlgen, O., Boz, N., "Temiz Yakıt Biyodizel'inAsidik Katalizör Varlığında Üretim Süreçleri ", ***7. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi,*** 5-8 Eylül, Eskişehir, (2006).

İlgen, O., Akın, A.N., "Biyokütle ve Hidrojen Enerjisi", ***1. Enerji Verimliliği Kongresi,*** 17-18 Mayıs, Kocaeli, (2005).

Ersöz, Y., İlgen, O., Akın, A.N., "Sodyum bor Hidrürden Hidrojen Eldesi", ***1. Enerji Verimliliği Kongresi,*** 17-18 Mayıs, Kocaeli, (2005).

İlgen, O., Arca, E., "Çözücü Temelli Üre Formaldehit Reçinelerinin Elde Edilmesi ve Özelliklerinin Belirlenmesi" ***V. Uluslararası Boya, Vernik, Mürekkep ve yardımcı Maddeler Sanayi Kongresi ve Sergisi,*** 15-17 Nisan, İstanbul – Türkiye, (2004).

Yıldız, M., İlgen, O., Akın, A.N., "Alumina Destekli Platin Katalizörlerinin Birlikte Çöktürme Yöntemi ile Hazırlanma Koşullarının İncelenmesi", ***6. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi,*** 7-10 Eylül, İzmir, (2004).

İlgen, O., Arca, E., "Çözücü Temelli Üre Formaldehit Reçinelerinin Elde Edilmesi ve Performansının Saptanması" ***5. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi,*** 2-5 Eylül, Ankara, (2002)

İlgen, O., Arca, E., "Kontrollü Gübre Salınımı" ***EBİLTEM Agro Endüstri Proje Pazarı,*** 31 Mayıs-2 Haziran, İzmir, (2002).

## ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında Samsun'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini İstanbul'da tamamladı. 1996 yılında girdiği Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2000 yılında mezun oldu. 2000 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimini 2002 yılında tamamladı. 2003 yılından beri Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ndeki doktora eğitimine devam etmektedir. 2000 yılından beri Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır. Evli ve bir çocuk babasıdır.

Uluslararası dergilerde yayınlanmış 4 bilimsel makalesi, 4 tanesi uluslararası olmak üzere toplam 16 kongre bildirisi bulunmaktadır. Hepsi tamamlanmış olan toplam 4 adet proje çalışmasında görev almıştır.