



**HETEROJEN KATALİZÖRLER KULLANARAK TRANSMETİLLEME
TEPKİMESİ İLE GLİSERİN İÇERMEYEN BİYOYAKIT ELDESİ**

Alkin ÖZGEN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MAYIS 2017

Alkin ÖZGEN tarafından hazırlanan “HETEROJEN KATALİZÖRLER KULLANARAK TRANSMETİLLEME TEPKİMESİ İLE GLİSERİN İÇERMEYEN BİYORYAKIT ELDESİ” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Nebahat DEĞİRMENBAŞI

Kimya, Gazi Üniversitesi

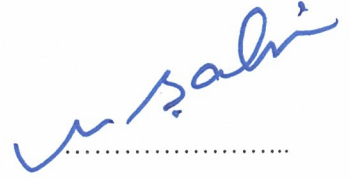
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



Başkan: Doç. Dr. Mükerrerem ŞAHİN

Enerji Sistemleri Mühendisliği, Yıldırım Beyazıt Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



Üye: Doç. Dr. Serkan YAVUZ

Kimya, Gazi Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.



Tez Savunma Tarihi: 24/05/2017

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Prof. Dr. Hadi GÖKÇEN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Alkin ÖZGEN

24/05/2017

HETEROJEN KATALİZÖRLER KULLANARAK TRANSMETİLLEME TEPKİMESİ İLE GLİSERİN İÇERMİYEN BİYODYAKİT ELDESİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Alkin ÖZGEN

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Mayıs 2017

ÖZET

Bu çalışmada transmetilleme tepkimesi ile gliserin içermeyen biyodizel sentezi, heterojen katalizör tasarımı ve elde edilen yakıtın karakterizasyonu araştırılmıştır. Çalışmanın ilk kısmında, katalizör destek malzemesi olarak hidroksiapatit sentezi ve bu destek malzemesine farklı potasyum bileşiklerinin emdirme yöntemiyle, farklı bazikliğe sahip bir seri bazik katalizör sentezlenmiştir. En iyi tepkime koşullarında DMC/kanola yağ oranı: 12/1, sıcaklık: 85°C, tepkime süresi: 9 saat, katalizör miktarı: kütlece %7 olarak alındığında en yüksek %94,5 metil ester verimi HAP-A-KOH-%35 katalizörü varlığında elde edilmiştir. Çalışmanın ikinci bölümünde, ticari bazik ve asidik katalizörler yağların DMC ile transmetilleme tepkimesinde test edilmiştir. Bu katalizörler yaklaşık %48-70 aralığında metil ester verimi vermişlerdir. Çalışmanın üçüncü bölümünde farklı yağların (Kanola, ayçiçek ve soya yağları) metil ester verimine etkileri araştırılmıştır. Yağ çeşidinin metil ester verimine etkisinin olmadığı bulunmuştur. Ayrıca kanola, ayçiçeği ve soya yağlarına kütlece %1, 3, 5, 7, 10 ve 20 oranlarında oleik asit eklenerek farklı serbest yağ asidine sahip atık bitkisel yağ modelleri oluşturulmuştur. Serbest yağ asidi arttıkça %metil ester verimi her bir yağ için ortalama %50'ye kadar düşmüştür. Bunun nedeni bazik ortamda serbest yağ asidi ile KOH arasında sabunlaşma yan tepkimesi oluşması ve su açığa çıkmasıdır. Çalışmanın son bölümünde, elde edilen yakıtın yakıt özellikleri araştırılmıştır. Üretilen yakıtın akma noktası ve parlama noktası diğer çalışmalara göre daha yüksek bulunmuştur. Böylece elde edilen yakıt hem soğuk hava akış özelliği hem de güvenli taşıma ve depolama bakımından başarılı bir yakıt olarak bulunmuştur.

Bilim Kodu : 20114

Anahtar Kelimeler : Transmetilleme, biyodizel, gliserol karbonat, heterojen katalizör

Sayfa Adedi : 108

Danışman : Prof. Dr. Nebahat DEĞİRMENBAŞI

PRODUCTION OF GLYCERIN-FREE BIOFUEL WITH TRANSMETHYLATION
REACTION USING HETEROGENOUS CATALYSTS

(M. Sc. Thesis)

Alkin ÖZGEN

GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

May 2017

ABSTRACT

In this study, the glycerol free biodiesel production by the transesterification reaction, catalyst design and characterization of the resulting fuel were investigated. In the first phase of the study, a series of basic catalysts having different basicity were prepared by hydroxyapatite synthesis as catalyst support material and by impregnation of this support material with different potassium compounds. Maximum methyl ester yield of 94.5% has been achieved in the presence of HAP-A-KOH-%35 at the best reaction condition such as 7% by mass of catalyst relative to oil, DMC / canola oil ratio: 12/1, temperature: 85°C and reaction time: 9 hours. In the second phase of the study, commercially available basic and acidic catalysts were tested in the transesterification reaction of oils with DMC. These catalysts gave methyl ester yields of about 48-70%. In the third phase of the study, the effects of different oil (such as canola, sunflower and soybean oil) on methyl ester yield were investigated. It has been found that the oil type has no effect on methyl ester yield. In addition, the oleic acid was added to the canola, sunflower and soya oil in proportions of 1, 3, 5, 7, 10 and 20% by mass and waste vegetable oil models with different free fatty acids were formed. As the amount of free fatty acid increases, the % methyl ester yield decreases to an average of 50% for each oil. This is due to the formation of a saponification side reaction between the free fatty acid and the KOH in the basic medium and the water is released in this reaction. In the last phase of the study, the fuel properties of the obtained fuel were investigated. The pour point and flash point of the produced fuel were found higher than of the other studies. Hence, the resulting fuel has been found to be more successful in terms of both cold air flow characteristics and safe handling and storage.

Science Code : 20114

Key Words : Transesterification, biodiesel, glycerol carbonate, heterogeneous catalyst

Page Number : 108

Supervisor : Prof. Dr. Nebahat Değirmenbaşı

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince bilgi, yönlendirme ve katkılarıyla destek olan tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Nebahat DEĞİRMENBAŞI'na en içten duygularıyla teşekkür ederim. Bilgi ve deneyimlerinden faydalandığım Sayın Prof. Dr. Yılmaz YILDIRIR, Sayın Prof. Dr. Orhan ACAR ve Sayın Doç. Dr. Serkan YAVUZ'a teşekkürü borç bilirim.

Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü'nün üzerimde emeği olan tüm öğretim üyelerine teşekkürlerimi sunarım. Sevgi, destek ve anlayışlarından dolayı aileme en içten duygularıyla teşekkür ederim. Tez kapsamında yaptığım tüm araştırma ve çalışmalar Öykü DURAN'a ithaf edilmiştir.

Bu çalışmanın gerçekleşmesindeki katkıları ve yüksek lisans çalışmam süresince sağladıkları burs imkânından dolayı TÜBİTAK 214M228 nolu proje adına Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışmanın yürütüldüğü Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'ne katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER	5
2.1. Transesterleşme Tepkimesi.....	5
2.2. Transmetilleme Tepkimesi.....	7
2.3. Katalizörler.....	9
2.3.1. Homojen katalizörler	9
2.3.2. Heterojen katalizörler	11
2.3.3. Enzimatik katalizörler.....	12
2.4. Biyodizel Standartları	13
2.5. Dimetil karbonat (DMC).....	14
2.6. Hidroksiapatit (HAP)	15
3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	19
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	25
4.1. Kullanılan Kimyasallar	25
4.2. Deneysel Gereçler ve Yöntemler	27
4.2.1. Katalizör destek malzemesinin hazırlanması: hidroksiapatit sentezi	27
4.2.2. Hidroksiapatit destekli bazık katı katalizör sentezi	30

	Sayfa
4.3. Sentezlenen Hidroksiapatit ve Bazik Katalizörlerin Karakterizasyonu	33
4.4. Transmetilleme Tepkime Deneyleri.....	34
4.5. Sentezlenen Bazik Katı Katalizörlerin Aktivitesinin Belirlenmesi.....	36
4.5.1. Ticari bazik ve asidik katalizörlerin aktivitesinin belirlenmesi	40
4.5.2. Farklı yağlarla yapılan transmetilleme tepkime deneyleri.....	41
4.6. Sentezlenen ve Ticari Katı Katalizörlerin Tekrar Kullanılabilirliği Deneyleri...	42
4.7. Ürün karışımının Yakıt Karakterizasyonu	43
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	45
5.1. Hidroksiapatit Sentezi ve Karakterizasyonu	45
5.2. Hidroksiapatit Destekli Bazik Katı Katalizörlerin Karakterizasyonu.....	53
5.3. Bazik Katı Katalizörlerin Metil Ester Verimine Etkileri	62
5.4. Ticari Bazik ve Asidik Katalizörlerin Metil Ester Verimine Etkileri	67
5.5. Yağ Cinsinin Metil Ester Verimine Etkileri	77
5.6. Katalizörün Tekrar Kullanılabilirliği	81
5.7. Ürün Karışımının Yakıt Karakterizasyonu	83
6. SONUÇLARLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER	87
KAYNAKLAR	91
EKLER.....	97
EK-1. Toplam gliserid analizi.....	98
EK-2. Asit sayısı ölçümü	101
EK-3. Transmetilleme tepkime parametrelerinin hesabı	104
EK-4. Transmetilleme tepkime mekanizması.....	106
ÖZGEÇMİŞ	108

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Biyodizel için mevcut standartlar	13
Çizelge 2.2. TS EN 14214 standartları ve deney metodları	14
Çizelge 2.3. Ca/P oranlarına göre çeşitli kalsiyum fosfat tuzları	16
Çizelge 2.4. Hidroksiapatit sentez yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları	17
Çizelge 3.1. Dimetil karbonat ile trigliseridlerden transmetilleme tepkimesine ait literatür çalışmaları	23
Çizelge 4.1. Katalizör sentezinde kullanılan kimyasallar	25
Çizelge 4.2. Transmetilleme tepkimesinde kullanılan kimyasallar	25
Çizelge 4.3. Toplam gliserid analizinde kullanılan kimyasallar	26
Çizelge 4.4. Asit değeri ölçümünde kullanılan kimyasallar	26
Çizelge 4.5. Potasyum bileşiklerinin sulu çözeltileri hazırlama reçetesi	31
Çizelge 4.6. Potasyum bileşikleriyle modifiye edilen HAP-A destekli bazik katalizörlerin adlandırılması	33
Çizelge 4.7. Transmetilleme tepkimesinde kullanılan değişkenler ve aralıkları	36
Çizelge 4.8. Ticari bazik ve asidik katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri	41
Çizelge 5.1. Sentezlenen hidroksiapatit malzemelerinin sentez koşulları ve adlandırılması	45
Çizelge 5.2. Sentezlenen hidroksiapatit malzemelerinin fiziksel özellikleri	46
Çizelge 5.3. Sentezlenen HAP-A destekli bazik katı katalizörlerin fiziksel özellikleri	54
Çizelge 5.4. HAP-A destekli bazik katı katalizörlerin trigliserid dönüşümü ve metil ester verimi (Tepkime koşulları: DMC/yağ oranı: 6/1, sıcaklık: 85°C, tepkime süresi: 9 saat, katalizör miktarı: kütlece %5)	63
Çizelge 5.5. KOH yükleme miktarının ve sıcaklığın verime etkisi	64
Çizelge 5.6. DMC/yağ oranı ve katalizör miktarının verime etkisi	64
Çizelge 5.7. Katalizör destek malzemelerinin en iyi tepkime koşullarında verimlerinin karşılaştırılması (Kanola yağı, DMC/yağ: 12; T: 85°C; 9 saat; katalizör kütlece %7)	65

Çizelge	Sayfa
Çizelge 5.8. Ticari bazik ve asidik katalizörlerin metil ester verimlerinin karşılaştırılması.....	68
Çizelge 5.9. Amberlyst-15 asidik katalizörü varlığında sıcaklığın ve dimetil karbonat/yağ oranının verime etkisi	70
Çizelge 5.10. Amberlyst-15 asidik katalizörü varlığında katalizör miktarının verime etkisi	70
Çizelge 5.11. Amberlyst-36 asidik katalizörü varlığında sıcaklığın ve dimetil karbonat/yağ oranının verime etkisi	71
Çizelge 5.12. Amberlyst-36 asidik katalizörü varlığında katalizör miktarının verime etkisi	72
Çizelge 5.13. Guanidin karbonat bazik katalizörü varlığında sıcaklığın ve dimetil karbonat/yağ oranının verime etkisi	73
Çizelge 5.14. Guanidin karbonat katalizörü varlığında katalizör miktarının verime etkisi	73
Çizelge 5.15. Guanidin hidroksit bazik katalizörü varlığında sıcaklığın ve DMC/yağ oranının verime etkisi	74
Çizelge 5.16. Guanidin hidroksit katalizörü varlığında katalizör miktarının verime etkisi	74
Çizelge 5.17. Sentezlenen yakıtın fosil kökenli dizel yakıt özellikleri ile karşılaştırılması.....	84
Çizelge 5.18. Sentezlenen yakıtın literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılması....	86

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Transesterleşme tepkimesi ile biyodizel sentezi.....	5
Şekil 2.2. Alkoliz tepkimesi.....	6
Şekil 2.3. Asidoliz tepkimesi	6
Şekil 2.4. İnteresterleşme tepkimesi	7
Şekil 2.5. İntraesterleşme tepkimesi	7
Şekil 2.6. Transmetilleme tepkimesi: Dimetil karbonat ile gliserin içermeyen biyodizel yakıt karışımı sentezi	8
Şekil 2.7. Homojen asit katalizli transesterleşme tepkime mekanizması	10
Şekil 2.8. Homojen alkali katalizli transesterleşme tepkime mekanizması	11
Şekil 2.9. Heterojen katalizli transesterleşme tepkime mekanizması	12
Şekil 4.1. Metot A: Hidroksiapatit malzemesinin birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlama deney düzeneği	28
Şekil 4.2. Metot A: Hidroksiapatit malzemesinin birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlama basamakları	28
Şekil 4.3. Metot A: Hidroksiapatit malzemesinin kül fırınında kalsinasyon işlemi	29
Şekil 4.4. Katalizör destek malzemesi HAP-A'nın modifiye edilerek bazık katı katalizör hazırlama deney düzeneği	32
Şekil 4.5. Transmetilleme kesikli sıvı tepkime düzeneği	35
Şekil 4.6. Yağ ve dimetil karbonata ait ^1H -NMR spektrumları	39
Şekil 4.7. Tepkime karışımına ait ^1H -NMR spektrumu.....	40
Şekil 5.1. Sentezlenen hidroksiapatit destek malzemelerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi.....	47
Şekil 5.2. Farklı yöntemlere göre hazırlanan hidroksiapatit destek malzemelerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi	48
Şekil 5.3. Hidroksiapatit destek malzemelerinin gözenek boyutu dağılımı.....	49
Şekil 5.4. Hidroksiapatit toz destek malzemelerinin XRD pikleri ve desenleri	50
Şekil 5.5. HAP-A ve yüksek sıcaklıklarda kalsine edilen HAP-A destek malzemelerinin SEM mikro fotoğrafları	51

Şekil	Sayfa
Şekil 5.6. Farklı yöntemlere göre hazırlanan hidroksiapatit destek malzemelerinin SEM mikro fotoğrafları.....	52
Şekil 5.7. HAP-A destekli KOH yüklenen bazik katı katalizörlerin azot adsorpsiyon- desorpsiyon izotermi 55	55
Şekil 5.8. HAP-A destekli KOH yüklenen bazik katalizörlerin gözenek boyutu dağılımı.....	56
Şekil 5.9. HAP-A destekli farklı potasyum bileşikleriyle yüklenen bazik katı katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi 57	57
Şekil 5.10. HAP-A destekli farklı potasyum bileşikleriyle yüklenen bazik katı katalizörlerin gözenek boyutu dağılımı.....	58
Şekil 5.11. HAP-A destekli kütlece %1-35 KOH yüklenen bazik katı katalizörlerin XRD pikleri ve desenleri.....	59
Şekil 5.12. HAP-A destekli farklı potasyum bileşikleriyle yüklenen bazik katı katalizörlerin XRD pikleri ve desenleri 60	60
Şekil 5.13. HAP-A destekli kütlece %1-35 KOH yüklenen bazik katı katalizörlerin SEM mikro fotoğrafları.....	61
Şekil 5.14. HAP-A destekli farklı potasyum bileşikleriyle yüklenen bazik katı katalizörlerin SEM mikro fotoğrafları.....	62
Şekil 5.15. HAP-A destekli potasyum bileşiklerinin farklı yükleme oranlarında metil ester verimine etkisi (En iyi tepkime koşulları: DMC/kanola yağ oranı: 12/1, sıcaklık: 85°C, tepkime süresi: 9 saat, katalizör miktarı: kütlece %7).....	66
Şekil 5.16. Farklı destek malzemelerine %35 KF yüklenmiş katalizörlerin metil ester verimine etkisi (En iyi tepkime koşulları: DMC/kanola yağ oranı: 12/1, sıcaklık: 85°C, tepkime süresi: 9 saat, katalizör miktarı: kütlece %7).....	67
Şekil 5.17. Ticari bazik ve asidik katalizörlerin farklı yağlarda metil ester verimlerinin karşılaştırılması (Tepkime koşulları: dimetil karbonat/kanola yağ oranı: 12/1, sıcaklık: 85°C, tepkime süresi: 9 saat, katalizör miktarı: kütlece %7).....	69
Şekil 5.18. Sıcaklığın metil ester verimine etkisi (Dimetil karbonat/kanola yağ oranı: 12/1, tepkime süresi: 9 saat, katalizör miktarı: kütlece %7) 75	75
Şekil 5.19. DMC/kanola yağ oranının metil ester verimine etkisi (Tepkime koşulları: sıcaklık: 85°C, tepkime süresi: 9 saat ve katalizör miktarı: kütlece %7).....	76
Şekil 5.20. Katalizör miktarının metil ester verimine etkisi (Tepkime koşulları: DMC/kanola yağ oranı: 12/1, sıcaklık: 85°C, tepkime süresi: 9 saat).....	77

Şekil	Sayfa
Şekil 5.21. Yağ cinsinin HAP-A-KOH-%35 katalizörü varlığında metil ester verimine etkisi (Tepkime koşulları: DMC/kanola yağ oranı: 12/1, sıcaklık: 85°C, tepkime süresi: 9 saat, katalizör miktarı: kütlece %7)	78
Şekil 5.22. Yağ cinsinin metil ester verimine etkisi (Dimetil karbonat/kanola yağ oranı: 12/1, sıcaklık: 85°C, tepkime süresi: 9 saat, katalizör miktarı: kütlece %7)	79
Şekil 5.23. Hazırlanan atık bitkisel yağ modellerinin HAP-A-KOH-%35 katalizörü varlığında aktifliklerinin karşılaştırılması (Tepkime şartları: T: 85°C; DMC/yağ: 12/1; Katalizör miktarı: %7; tepkime süresi: 9 saat)	80
Şekil 5.24. Hazırlanan atık bitkisel yağ modellerinin Amberlyst-15 katalizörü varlığında aktifliklerinin karşılaştırılması (Tepkime şartları: T: 85°C; DMC/yağ: 12/1; katalizör miktarı: %7; tepkime süresi: 9 saat)	81
Şekil 5.25. Katalizörlerin geri kazanım sonrası metil ester verimleri (Tepkime şartları: T: 85°C; DMC/yağ: 12/1; Katalizör miktarı: %7; tepkime süresi: 9 saat)	82

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

g	Gram
nm	Nanometre
m²	Metrekare
kJ	Kilojul
rpm	Dakikadaki devir sayısı
L	Litre
mL	Mililitre

Kısaltmalar

Açıklamalar

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AOCS	Amerikan Yağ Kimyagerleri Birliği
ASTM	Amerikan Standart Test Metodu
BET	Brunauer, Emmet ve Teller
DMC	Dimetil karbonat
FAGC	Yağ asidi gliserol karbonat
FAME	Yağ asidi metil ester
GDC	Gliserol dikarbonat
HAP	Hidroksiapatit
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
XRD	X-ışını Kırınımı

1. GİRİŞ

Sanayinin gelişmesi ile büyük kentlere ve gelişmiş ülkelere göçlerin artması, ülke nüfusunun hızla artması gibi nedenler sonucu enerji tüketimi her geçen gün giderek artmaktadır. Fosil kökenli yakıtların kullanımı salınan gazlar sonucu çevre kirliliği ve atmosferde oluşan sera etkisi gibi olumsuzlukların yanında, insan sağlığı üzerinde de olumsuz etkilere neden olmaktadır. Fosil kökenli yakıtların ulaşım ve sanayi sektöründe yaygın olarak kullanılması ve alternatif çözümlerin devreye alınma zorluğu sorunu daha karmaşık hale getirmektedir. Geçmiş yıllarda hava kirliliğinin önlenmesine yönelik alınan tedbirler başarılı olamamış, kirleticiler hava yoluyla taşınarak sınır ötesi etkiler yaratmıştır. Fosil kökenli yakıtların yanması sonucu oluşan karbondioksit, metan gazı, azot oksit, kloroflorokarbon gibi kirleticiler gazlar insan sağlığına ve canlı ekosisteme zararlar vermektedir.

Petrol, doğalgaz ve kömür gibi fosil kökenli yakıtların yerine daha temiz ve daha ekonomik enerji kaynaklarının arayışı gün geçtikçe artmaktadır. Çevre dostu veya yeşil enerji olarak adlandırılan bu kaynaklar geleceğin enerji kaynakları olarak nitelendirilmektedir. Alternatif enerji kaynağı olarak güneş, rüzgar enerjisi, jeotermal enerji ve biyokütle enerjisi en çok yatırım yapılan enerji kaynaklarıdır. Bu kapsamda dünyanın her yerinde yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynaklarının araştırılmasına ve kullanılmasına yönelik devlet teşvikleri önemli ölçüde artmaktadır.

Alternatif enerji kaynakları içerisinde en büyük potansiyel sahibi biyokütle enerjisidir. Biyokütle enerjisi bitkisel veya hayvansal kökenli olup, ana bileşen olarak karbonhidrat bileşenleri içermektedir. Fosil kökenli yakıtlarda dışa bağımlı olan, tarımsal potansiyel sahibi ülkeler biyokütle enerjisine yönelmiş durumdadır.

Bu yakıtlar içinden biyodizel son yirmi yıl içerisinde gerek fosil kökenli dizellere alternatif bir yakıt olarak ve gerekse dizel yakıtlara katkı maddesi olarak ilgi görmektedir. Geçen on yıl içinde Amerika Birleşik Devletlerinde biyodizel sentezi hızla artmış ve 2011 yılında yaklaşık dört milyar litre ulaşmıştır [1]. Biyodizel sentezindeki bu artış sadece biyodizelin teknik ve çevresel üstünlükleri ile ilgili değil aynı zamanda çevre mevzuatlarındaki yaptırımlar ve vergi indirimleri ile de ilgilidir. Avrupa ülkelerinde ve Amerika'da biyodizele vergi indirimi uygulanmaktadır. Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı'nın 2014 yılı "Biyoyakıt Eylem Planı" raporu incelendiğinde ülkemizin kendi öz

kaynaklarından (Bitkisel yağlar ve atık yemeklik yağlar) biyodizel sentezi önem kazanmaktadır. Türkiye de dizel yakıtlara eklenmesi hedeflenen biyodizel miktarının mevcut yerel kaynaklardan sentezi hedeflenmesine rağmen mevcut üretim miktarı bu talebi karşılamada yetersizdir [2]. Avrupa Birliği (AB) direktifinde 31 Aralık 2005 tarihine kadar %2 ve 31 Aralık 2010 tarihine kadar %5,75'lik referans biyodizel harmanlama oranları öngörülmüştür [3]. 2008 yılında ise AB, 2020 yılına kadar ulaştırma yakıtında yenilenebilir yakıtların payının %10'a çıkarılması yönünde hedef tespiti koymuştur. Bu talebin özellikle gıda dışı yağlara dayanarak karşılanması gerekmektedir. Özellikle Avrupa Parlamentosunun 2020 yılına kadar gıda-bazlı biyoyakıtların harmanlanma oranlarının %6'yı geçmemesi yönündeki kararı ile biyoyakıtların payının %2,5'e çıkarılması yönündeki çağrısı bu çerçevede önemli bir gelişme olarak değerlendirilmektedir. Bu noktada Türkiye'de, atık yemeklik ve kızartma yağlarından biyoyakıt eldesi özellikle biyodizel eldesi önem kazanmaktadır. Ayrıca analizler, 2014, 2015 yılları biyodizel karışım hedeflerini tutturabilmek ve 2016 hedefine yaklaşabilmek için aspir, kolza (kanola), ayçiçeği ve soya yağına yönelik politikaların birlikte uygulanmasına işaret etmektedir [2].

Biyodizel litre maliyetine bakıldığında 2001 yılında litresi 82,2 Amerikan senti iken 2012 yılında 1 dolar 52 sente yükselmiştir [4]. Bu nedenle son yıllarda araştırmacılar biyodizel maliyetini düşürmek için araştırmalarını başlıca şu konulara yoğunlaştırmışlardır: Triglicerid kaynağı olarak çeşitli gıda dışı yağlar ve atık yemeklik yağların kullanılması, katalitik tepkime sistemlerinde çevre dostu katalizörlerin tasarlanması özellikle katı katalizör sentezi, sentez tepkimesinin basitleştirilmesi ve sentez esnasında elde edilen atıkların ve yan ürünlerin elimine edilmesidir.

Günümüzde biyodizel ticari olarak bazik katalizör varlığında transesterleşme tepkimesi ile üretilmektedir. Transesterleşme tepkimesi soya, kanola ve ayçiçeği gibi genel olarak C_{14} – C_{20} karbon aralığında yer alan yağ asidi trigliseritlerinin metanol ile homojen bazik katalizörler (NaOH veya $NaOCH_3$, KOH veya $KOCH_3$) varlığında uzun zincirli yağ asidi metil esterlerini yani biyodizeli vermektedir. Tepkime denge limitasyonlu olduğundan tepkimede, tepkime stokiometrisinden fazla alkol kullanılarak metil ester verimi maksimuma çıkarılır. Tepkime atmosferik şartlarda alkolün kaynama noktasına yakın bir sıcaklıkta gerçekleştirilir. Bu tepkimesinde bazı dezavantajları vardır: Heterojen katalizli sistemlerde uzun tepkime süresi, yağ içinde bulunan su ve serbest yağ asidine karşı duyarlılık

ve tepkimede istenmeyen yan ürün olarak açığa çıkan gliserinin saflaştırma ve geri dönüşüm maliyetinin yüksek olması en önemli dezavantajlarından birkaçıdır [5-7].

Son yıllarda biyodizel sentezindeki artış gliserin pazar fiyatlarını aşağı çekerek pazarı olumsuz etkilemektedir. Şu anki uygulamalara bakıldığında gliserinin eter türevlerine dönüştürülerek yine yakıt olarak kullanılması yönünde araştırmalar yapılmaktadır [8]. Bazı çalışmalarda ise gliserin dimetil karbonat (DMC) ile bazik bir katalizör varlığında gliserin karbonat gibi değerli bir çözücü elde edilerek değerlendirilmektedir [9-11]. Biyodizel tesislerinden toplanan gliserinin bazı safsızlıklar içermesi bu sentezin en büyük dezavantajıdır: Bunlar kullanılmış katalizör atığı, nötralizasyon basamağında kullanılan atık su, az da olsa metanol, metil ester, sabun ve serbest yağ asidi artığı gibi safsızlıklardır. Diğer taraftan rafine (saf) gliserin eczacılık, yiyecek, ilaç ve kozmetik gibi endüstrilerde oldukça önemli bir hammadde olarak işlem görmektedir.

Biyodizel tesislerinden toplanan gliserinin yine yakıt olarak kullanılabileceği düşünüldüğünde bu kapsamında çalışılan “gliserin içermeyen biyoyakıt sentezi” yeni bir metottur. Bu yeni metot ile dimetil karbonat biyodizel sentezinde metanol yerine kullanılmıştır. Bu tepkime transmetilleme (transmethylation) tepkimesi olarak bilinmektedir. Kullanılan dimetil karbonat metanolle karşılaştırıldığında fiziksel özellikleri ve çevre için inört bir bileşik olması bakımından biyodizel sentezinde metanolün yerine geçebilecek bir açıl alıcısıdır (acyl acceptor) [12]. Tepkimede dimetil karbonat biyodizel sentezinde kullanıldığında yan ürün gliserin vermemektedir. Trigliserid ve dimetil karbonat tepkimeye girdiğinde tepkime sonunda yağ asidi metil esteri (FAME), yağ asidi gliserin karbonat (FAGC) ve çok az da olsa gliserin dikarbonat (GDC) içeren yakıt karışımı vermektedir. Tepkime sonunda oluşan bu karışım gliserin içermeyen biyoyakıt olarak adlandırılmaktadır [13].

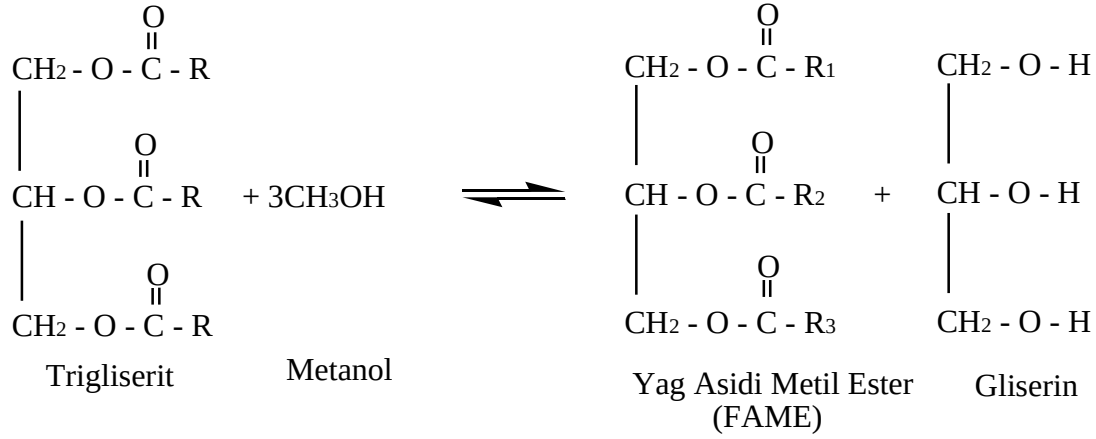
Bu çalışmanın amacı, biyodizel sentezinde yan ürün olan gliserin dimetil karbonat ile elimine edilmesi ve biyoyakıt verimini %9-10 aralığında yükselterek ekonomik ve çevre dostu bir sentez yöntemi geliştirmektir. Yüksek serbest yağ asidi içeren tarafımızdan oleik asit eklenerek hazırlanmış olan atık yağ modelleri ile yapılan transmetilleme tepkimesi ile yüksek serbest yağ asidine sahip atık yemeklik yağların gliserin içermeyen bu sentez yöntemi ile değerlendirilmesi için örnek bir çalışma olmuştur. Heterojen katı asidik ve bazik katalizör varlığında biyoyakıt sentezi, transmetilleme tepkime koşulları ve yakıt analizleri

hem literatürdeki boşluğu doldurmak hem de gliserinin tek aşamada gerçekleşen bu sentez yöntemi ile elimine edilmesi ve biyoyakıta ek olarak değerlendirilmesi bakımından önemlidir. Ayrıca bu çalışmanın diğer bir katma değeri ise elde edilen yakıt karışımının yakıt standartlarına uygunluğunun araştırılması ve ekonomik açıdan değerlendirilmesi bu konu ile çalışan bilim insanlarına ve sanayicilere yol gösterecek bir çalışma olmasıdır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Transesterleşme Tepkimesi

Biyodizel genellikle transesterleşme tepkimesi ile palmiye yağı, ayçiçek yağı, soya yağı, kanola yağı ve kolza yağı gibi trigliserid içeren bitkisel yağların metanol gibi kısa zincirli bir alkol varlığında alkali ortamda üretilir. Trigliseridler üç serbest yağ asidi içeren esterlerin oluşturduğu bitkisel ve hayvansal yağların bileşimini oluşturur. Transesterleme esnasında trigliseridler metanol ile tepkimeye girerek yağ asidi metil esterlerinden oluşan biyodizeli ve gliserini oluşturur. Şekil 2.1’de trigliseridlerin metanol ile bazik katalizör varlığında transesterleşme tepkimesi ile biyodizel sentez tepkimesi görülmektedir.

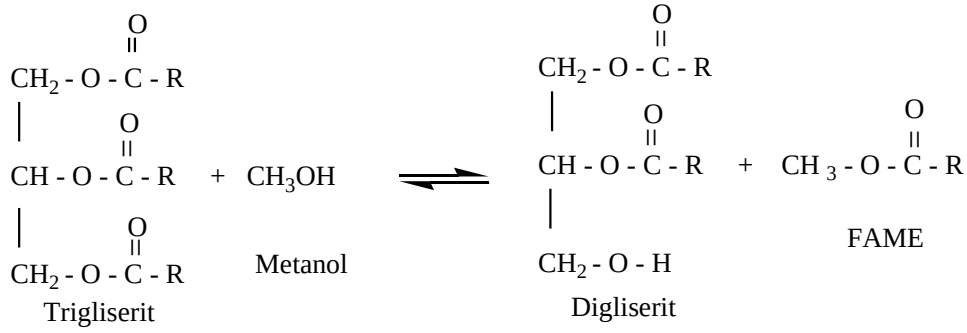


Şekil 2.1. Transesterleşme tepkimesi ile biyodizel sentezi

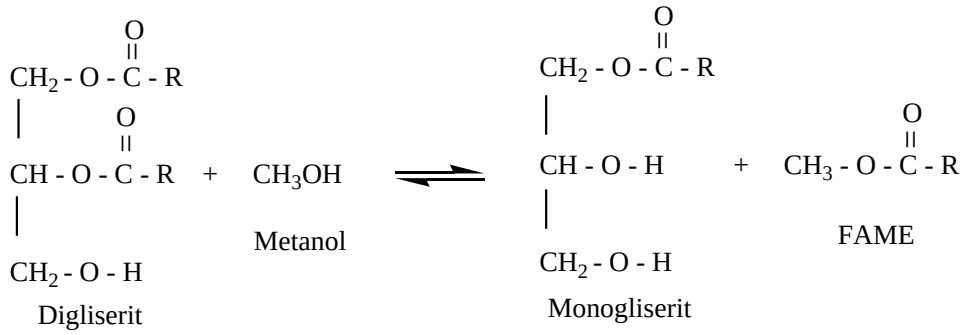
Transesterleşme tepkimesi geleneksel olarak kesikli sıvı faz reaktörde gerçekleşir. Bu sentez yönteminde tepkime hızını; yağ/çözücü oranı, tepkime süresi, sıcaklık, katalizör türü, katalizör miktarı ve karıştırma hızı gibi parametreler etkiler. Transesterleşme tepkimesi alkoliz, asidoliz, interesterleşme ve intraesterleşme olmak üzere dört farklı şekilde gerçekleşebilir.

Alkoliz tepkimesi Şekil 2.2’de görülmektedir. Alkoliz tepkimesinde metanol ve etanol gibi kısa zincirli alkoller sıklıkla kullanılır. Uygun fiziksel ve kimyasal özelliklerinden, kısa zincirli olmasından ve düşük maliyetinden dolayı metanol kullanılmaktadır. Metanoliz tepkimesini etkileyen en önemli değişkenler, katalizör tipi ve miktarı, metanolün bitkisel yağ molar oranı, tepkime sıcaklığı, karıştırma hızı ve tepkenlerin saflığıdır [14].

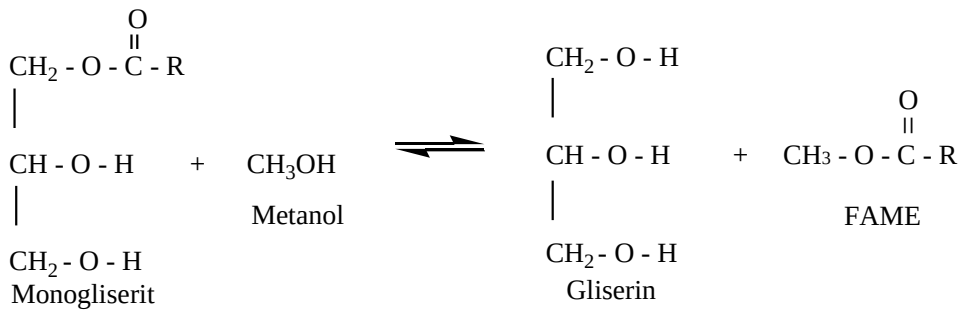
1. Basamak



2. Basamak

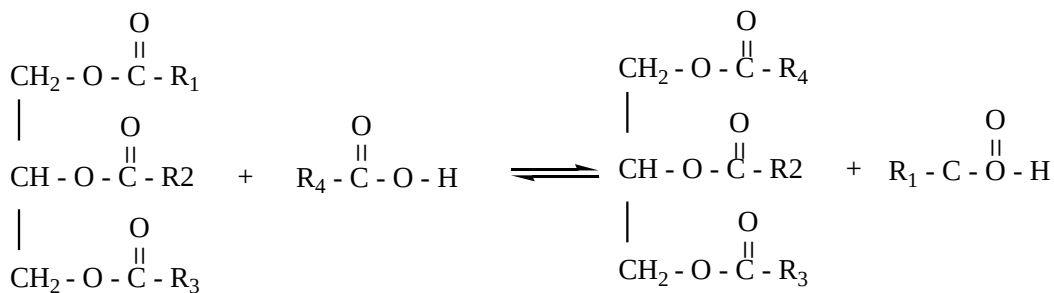


3. Basamak



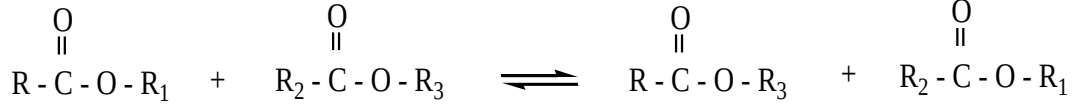
Şekil 2.2. Alkoliz tepkimesi

Diğer bir transesterleşme tepkimesi asidoliz tepkimesidir. Bu tepkimede trigliseridler organik asitlerle tepkimeye girerek yeni bir trigliserid ve asit oluşturur. Bu tepkime Şekil 2.3’de verilmektedir.



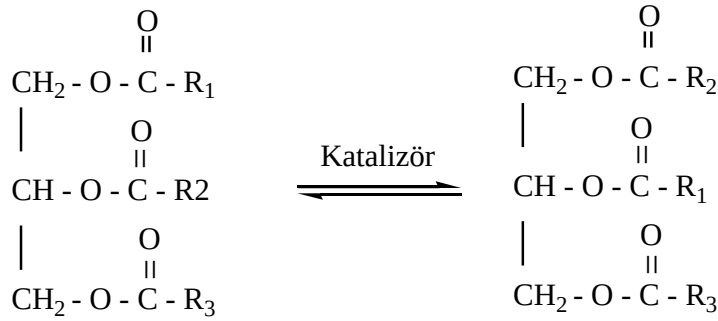
Şekil 2.3. Asidoliz tepkimesi

İnteresterleşme tepkimesinde iki ester molekülü arasında açıl grupları yer değiştirerek yeni bir ester oluşturmaktadır. Şekil 2.4’de interesterleşme tepkimesi verilmiştir.



Şekil 2.4. İnteresterleşme tepkimesi

İntraesterleşme tepkimesinde ise bir trigliserid kendi içinde açıl gruplarının yer değiştirmesiyle yeni trigliseridler oluşturabilir. Şekil 2.5’de intraesterleşme tepkimesi görülmektedir.



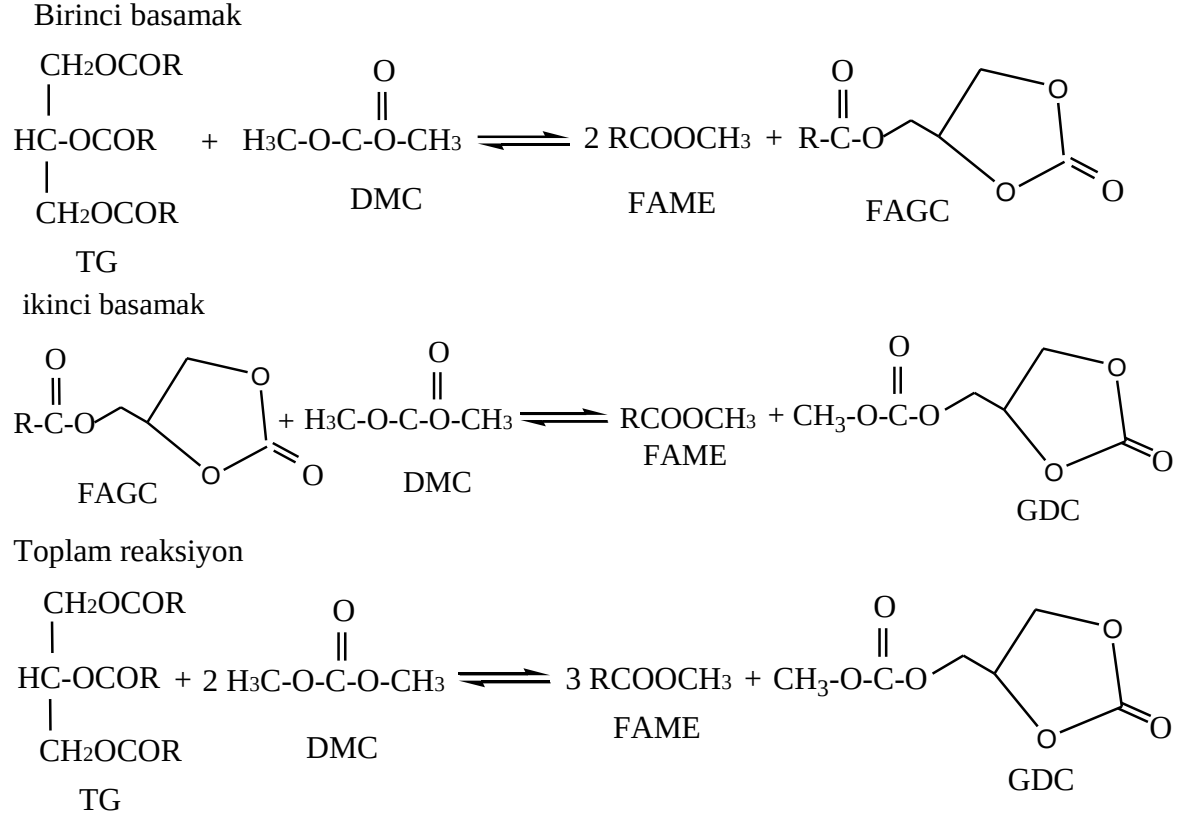
Şekil 2.5. İntraesterleşme tepkimesi

2.2. Transmetilleme Tepkimesi

Transesterleşme tepkimesi ile biyodizel sentezinin en büyük dezavantajı gliserindir. Her 100 kg biyodizel sentezinde yaklaşık 8 kg ham gliserin elde edilmektedir. Gliserinin saf olarak elde edilmesi de oldukça zor ve maliyetlidir. Ham gliserin eczacılıkta, kozmetik ve tekstil sanayilerinde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır.

Son yıllarda yeni bir sentez yöntemi ile tek aşamada yemeklik bitkisel yağlardan dimetil karbonat varlığında, bazik veya asidik bir katalizör kullanarak transmetilleme (transmethylation) tepkimesi ile gliserin içermeyen, biyodizelden oluşan bir yakıt karışımı elde edilmektedir. Bu tepkimede elde edilen biyoyakıt ürün karışımı yağ asidi metil esterleri, yağ asidi gliserin karbonatlar ve gliserin dikarbonattan oluşan bir biyoyakıt karışımıdır. Literatürde FAME+FAGC veya Biyodizel+FAGC veya Biyodizel+FAGC+GDC olarak adlandırılmaktadır [12]. Şekil 2.6’da trigliseridlerin dimetil karbonat ile bazik katalizör

varlığında transmetilleme tepkimesi ile gliserin içermeyen biyodizel sentez tepkimesi görülmektedir.



Şekil 2.6. Transmetilleme tepkimesi: Dimetil karbonat ile gliserin içermeyen biyodizel yakıt karışımı sentezi

Transmetilleme tepkimesinde metanolün yerine dimetil karbonat (DMC) kullanılmaktadır. DMC'nin inert olması, kokusuz olması, toksik olmaması, korozif olmaması ve ekonomik olması bu yöntemi avantajlı kılmaktadır. Ayrıca tepkime sonunda elde edilen biyoyakıt içinde kalan fazla DMC'nin ayrılması gerekmediğinden ve bazı durumlarda DMC'nin yakıt katkı maddesi olarak bile eklendiği düşünüldüğünde bu sentez yöntemi oldukça ekonomiktir. Şekil 2.6'da görüldüğü üzere DMC biyodizel sentezinde kullanıldığında yan ürün olarak gliserin oluşturmamaktadır. Triglicerid ve DMC tepkimeye girdiğinde, yağ asidi metil ester (FAME) ve yağ asidi gliserin karbonat (FAGC) karışımı vermektedir. Bu karışım gliserin içermeyen biyoyakıt olarak adlandırılmaktadır [12].

Şekil 2.6'da görüldüğü gibi triglicerid ile tepkimeye giren dimetil karbonat birbirini takip eden iki adımda iki mol FAME'yi oluşturur. Burada ara ürün olarak birinci aşamada FAGC üretilir, sonra FAGC fazla DMC varlığında bir mol daha FAME ve GDC'a dönüşür. Genel

olarak üç mol biyodizel üretmek için bir mol bitkisel yağ (Trigliserid), iki mol DMC ve bir mol biyodizel fazı ile karışabilen GDC gereklidir. Geleneksel biyodizel sentezinde, aynı FAME miktarı ve bir mol ham gliserin üretmek için, metanol gibi düşük molekül ağırlıklı alkolden 3 mol gerekmektedir. DMC ile gliserinsiz biyodizel sentezi geleneksel biyodizel eldesine göre belirgin avantajlara sahiptir. Yakıt özelliği, oksidasyon kararlılığı ve yüksek oranda oksijen içeren ara ürünler (FAGC ve GDC) gibi nedenlerle yanma kalitesi yüksek olmasından dolayı dikkat çekicidir. Ayrıca tepkimeye giren maddelerin polarite farkı sebebiyle katalizörün ayrılması çok daha kolaydır [15].

2.3. Katalizörler

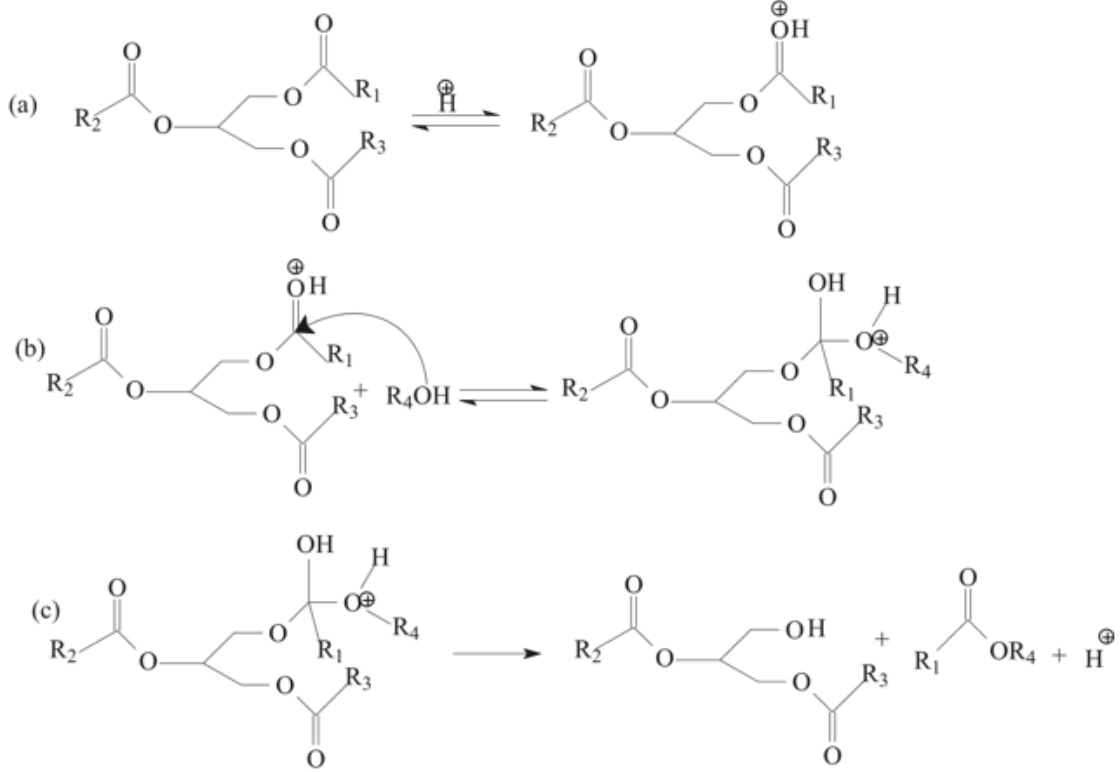
Biyodizel eldesinde genel olarak homojen (asit ve alkali katalizör), heterojen ve enzimatik katalizörler kullanılmaktadır.

2.3.1. Homojen katalizörler

Geleneksel olarak biyodizel, bitkisel yağların kısa zincirli alkoller ile alkali (bazik) ya da kuvvetli asit katalizatörler varlığında transesterleşme ile üretilir.

Asit katalizli transesterleşme tepkimesi genellikle HCl, H₂SO₄ ve HNO₃ gibi güçlü asitler kullanılarak gerçekleştirilir. Bu tepkime yüksek verim sağlamakla birlikte birçok dezavantaja sahiptir. Tepkime hızının düşük olması nedeniyle, baz katalizli transesterleşme ile karşılaştırıldığında, tepkime süresi oldukça uzundur. Daha yüksek bir sıcaklığa ihtiyaç vardır. Bunun yanı sıra tepkime ester oluşumunu baskılayarak karboksilik asit üretmek için trigliseridin protonlanmış karbonil grubuna karşı yüksek reaktivitesi nedeniyle karışımda bulunan suya karşı çok hassastır. Bu nedenle asit oluşumunu engellemek için asit katalizörlerinin uygulanması sırasında tepkime sisteminin sudan arındırılmasını gerektirir [14]. Şekil 2.7’de görüldüğü gibi asit katalizörü transesterleşme tepkimesinde, bir tetrahedral ara ürün oluşturmak üzere alkol ile tepkimeye giren bir elektrofilik türün oluşmasını sağlar. Trigliserid transesterleşme tepkimesi için homojen asit katalizli tepkime mekanizmasında önce elektronlu kimyasal türler oluşturmak için asit katalizörü ile karbonil grubunun protonlanması, sonrasında tetrahedral ara ürünü oluşturmak için alkolün nükleofilik saldırısı ve en son basamakta proton göçü ve ara maddenin parçalanması gerçekleşir. Asit katalizli

tepkime alkali katalizli tepkimeye göre çok daha uzun sürmektedir. Bunun yanı sıra, asit katalizörleri serbest yağ asitlerinin biyodizel ile esterleşmesine de neden olabilmektedir [14].

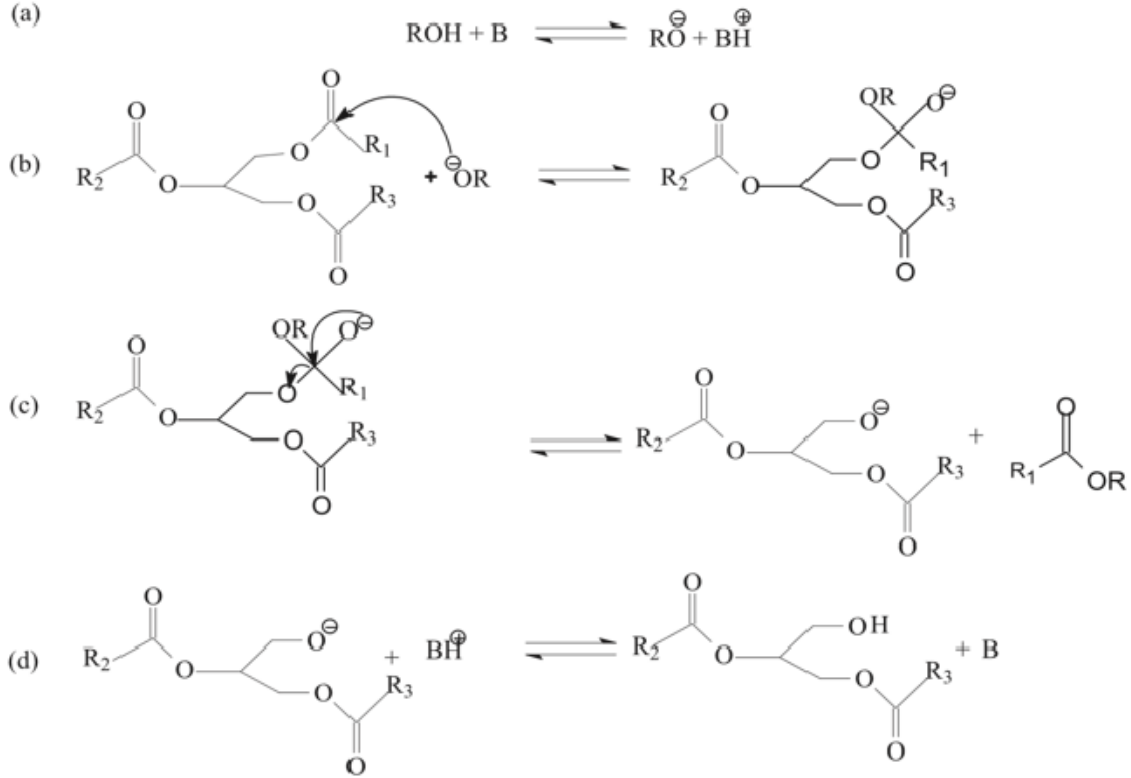


Şekil 2.7. Homojen asit katalizli transesterleşme tepkime mekanizması

Bazık katalizli sistemlerde KOH ve NaOH gibi alkali metallerin hidroksitleri ucuz ve bol olduğu için yaygın olarak kullanılmaktadır. Asit katalizli tepkime ile karşılaştırıldığında bazık katalizli tepkime daha hızlı, daha az metanol gerektirmektedir ve daha düşük sıcaklıkta %90'ın üzerinde daha yüksek bir dönüşüm vermektedir. Alkali katalizörlerin en önemli dezavantajı, hidroksit ve metanol arasındaki tepkime ile su oluşumudur. Oluşan su karboksilik asitler üretmek için alkil esterlerle hızla tepkimeye girerek sabunlaşma tepkimesi neden olmaktadır. Bu yan tepkimeler alkil ester verimini azaltarak safsızlıklardan dolayı biyodizel verimini düşürmektedir [14].

Alkali katalizörlü tepkimelerin daha hızlı olmasının nedeni güçlü bir nükleofil olan alkoksit türü içermesidir. Alkoksit oluşuktan sonra, Şekil 2.8'de gösterildiği gibi alkil esterleri oluşturmak üzere trigliseritteki karbonil kısımlarına doğrudan saldırırlar. Trigliserid transesterleşme tepkimesi için homojen alkali katalizli tepkime mekanizması şöyle ifade edilebilir: Aktif alkoksit katalizör türünün oluşturulması, trigliserid üzerindeki karbonil

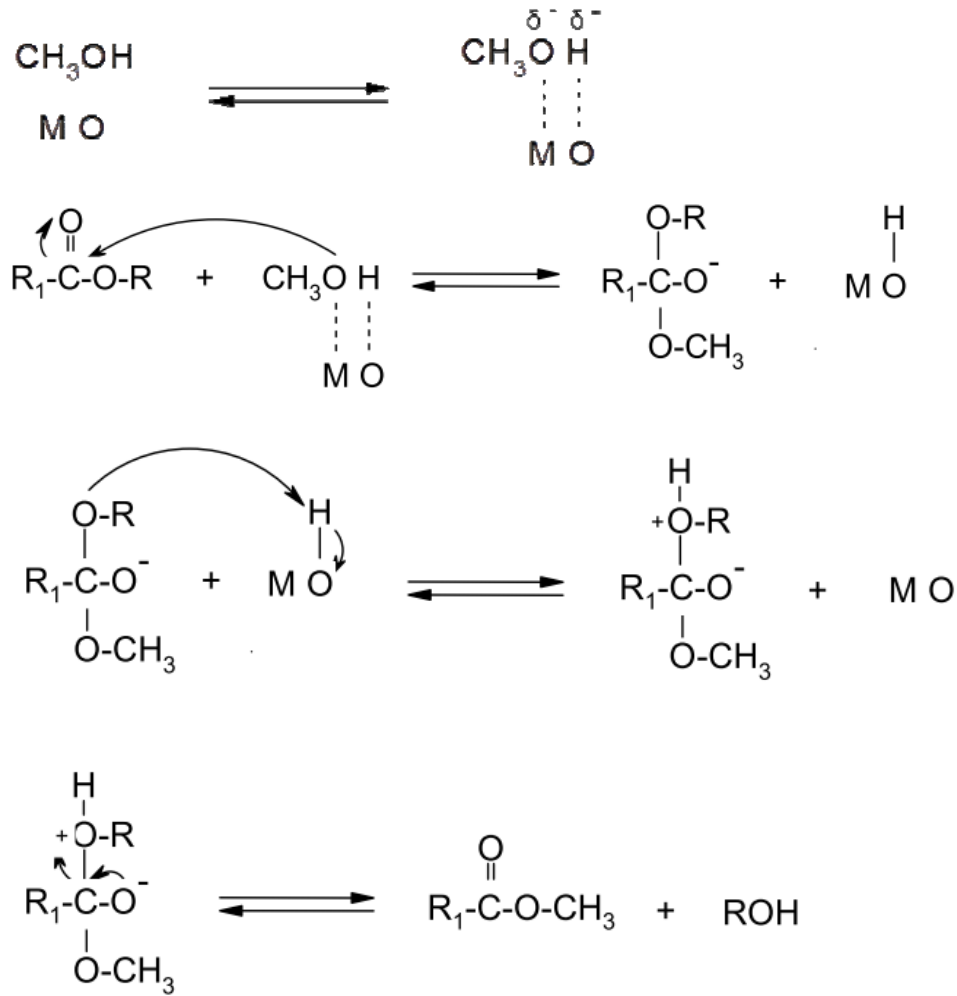
grubuna alkoksitin nükleofilik saldırısı, tetrahedral ana maddenin parçalanması ve alkoksit türünün yenilenmesidir.



Şekil 2.8. Homojen alkali katalizli transesterleşme tepkime mekanizması

2.3.2. Heterojen katalizörler

Homojen asit ve baz katalizörlerinin dezavantajlarından dolayı son yıllarda heterojen katalizörlerin geliştirilmesi üzerine araştırmalar yoğunlaşmıştır. Heterojen katalizör varlığında transesterleşme tepkimesinde ürün ve tepkenlerin farklı yoğunlukta olmasından dolayı ayırma işlemi oldukça kolaydır. Bunun yanı sıra işlem homojen katalizli sistemlerde karşılaşılan sabun oluşumunu ortadan kaldırır. Araştırılan heterojen katalizörlerin bazı örnekleri metal oksitler, zeolitler ve destek maddeleri üzerine yüklü aktif metallerdir. Şekil 2.9'da heterojen katalizli transesterleşme tepkime mekanizması görülmektedir.



Şekil 2.9. Heterojen katalizli transesterleşme tepkime mekanizması

2.3.3. Enzimatik katalizörler

Enzim katalizörü varlığında yağın transesterleşme tepkimesi yüksek enerji tüketimi, gliserinin geri kazanılmasında güçlük ve yüksek miktarda atık suların oluşması gibi dezavantajların üstesinden gelmek için iyi bir alternatiftir. Son zamanlarda ticari olarak Novozym 435 olarak bilinen Pseudozyma (Candida) antarctica lipaz kolay kullanım, uygunluk ve tekrar kullanılabilirliği gibi özellikleri nedeniyle biyodizel sentezinde yaygın olarak kullanılmıştır. Buna rağmen, metanol ve gliserol ile enzim inaktivasyonu ve daha yüksek maliyetinden dolayı enzim katalizli transesterleşme tepkimesinin iki temel dezavantajıdır [16].

2.4. Biyodizel Standartları

Biyodizel yakıt özelliklerini belirlemede Avrupa Birliği Standardı EN 14214 ile Amerikan Standardı ASTM D6751 kullanılmaktadır ve bu standartlar Çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Biyodizel için mevcut standartlar [17]

Kriter	Birim	EN 14214	ASTM D6751
Yoğunluk (15°)	g/cm ³	0,86-0,9	-
Viskozite	mm ² /s	3,5-5,0	1,9-6,0
Parlama Noktası	°C	≥120	≥130
Kükürt İçeriği	mg/kg	≤10	≤15
Sülfatlanmış Kül	% Kütle	≤0,02	≤0,02
Su İçeriği	mg/kg	≤500	≤500
Karbon Kalıntısı	% Kütle	≤0,03	≤0,05
Toplam Kirlilik	mg/kg	≤24	-
Setan Sayısı	-	≥51	≥47
Asit Sayısı	mg KOH/kg	≤0,5	≤0,08
Metanol İçeriği	% Kütle	≤0,2	≤0,8
Ester İçeriği	% Kütle	≤96,5	-
Monogliserit İçeriği	% Kütle	≤0,8	-
Digliserit İçeriği	% Kütle	≤0,2	-
Trigliserit İçeriği	% Kütle	≤0,4	≥10
Serbest Gliserol	% Kütle	0,02	-
Toplam Gliserol	% Kütle	0,25	-
İyot Sayısı	-	≤120	-
Fosfor İçeriği	mg/kg	≤10	≤10

Ülkemizde Avrupa Birliği Standardı temel alınarak Türk Standartları Enstitüsü (TSE) tarafından TS EN 14214 (Otobiyodizel) ve TS EN 14213 (Yakıt biyodizel) standartları hazırlanmıştır (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2. TS EN 14214 standartları ve deney metodları [17]

Özellik	Birim	En Az	En Çok	Test Metodu
Ester İçeriği	% (m/m)	96,5	-	EN 14103
Yoğunluk (15°)	kg/m ³	860	900	EN ISO 12185
Kinematik Viskozite (40°C)	mm ² /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Parlama Noktası	°C	120	-	PrEN ISO 3679
Kükürt İçeriği	mg/kg	-	10	PrEN ISO 20846
Karbon Kalıntısı	% (m/m)	-	0,30	EN ISO 10370
Setan Sayısı	-	51	-	EN ISO 5165
Sülfat Kül İçeriği	% (m/m)	-	0,02	ISO 3987
Su İçeriği	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Toplam Kirlilik	mg/kg	-	24	EN 12662
Bakır Şerit Korozyonu	-	1	-	EN ISO 2160
Asit Değeri	mg KOH/g	-	0,5	EN 14104
İyot Değeri	g iyot/100 g	-	120	EN 14111
Linolenik Asit Metil Esterleri	% (m/m)	-	12	EN 14103
Yüksek Doymamış (≥4 Çift Bağ)	% (m/m)	-	1	-
Metanol İçeriği	% (m/m)	-	0,20	EN 14110
Monogliserit İçeriği	% (m/m)	-	0,80	EN 14105
Digliserit İçeriği	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Trigliserit İçeriği	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Serbest Gliserol	% (m/m)	-	0,02	EN 14105
Toplam Gliserol	% (m/m)	-	0,25	EN 14105
Grup I Metalleri (Na+K)	mg/kg	-	5,0	EN 14108
Grup II Metalleri (Ca+Mg)	mg/kg	-	5,0	EN 14109
Fosfor İçeriği	mg/kg	-	10	EN 14107

2.5. Dimetil karbonat (DMC)

Geleneksel olarak biyodizel homojen katalitik ortamda, inorganik bazik veya asit katalizörlerin (KOH, NaOH ve H₂SO₄) varlığında metanol ve etanol gibi kısa zincirli

alkollerin trigliserid kaynağı bir yağ ile sıvı faz transesterleşme tepkimesi sonucu üretilir. Tepkime sonrası homojen koşullar altında oluşan alkali içeren atık suyun arıtılması bu sentez yönteminin en önemli problemidir. Özellikle tepkime sonrası üretilen yan ürün gliserin, sonraki aşamalarda kullanılmak üzere ayrılmalı ve rafine edilmelidir. Kullanılmayan ham gliserin atık olarak depolama ve bertaraf etme maliyeti gibi çevre sorunlarına neden olmaktadır.

Geleneksel biyodizel sentez yönteminden kaynaklı problemlerden kaçınmak için alkol alternatifleri son yıllarda araştırılmaktadır. Metanol yerine karbon monoksit ve oksijenden elde edilen dimetil karbonat kullanılırsa, tepkime transmetilleme adını alır ve gliserin içermeyen biyodizel üretilmektedir. Bu alternatif çözücü dimetil karbonat, metanol ve metil asetata kıyasla çevre dostu, kimyasal tepkime ve fiziksel özelliklerinden dolayı çok yönlü bir bileşiktir. En önemlisi, biyodizelin hazırlanması için yağ ve DMC'nin transmetilleme tepkimesi sırasında yan ürün gliserin oluşmamaktadır. Gliserin yerine yağ asidi gliserin karbonat ve gliserin dikarbonat gibi oksijenli bileşenler oluşmaktadır ve metil ester fazı içinde çözünmektedir. sebep olmamaktadır. Bu sentez yöntemi ile gliserin yan ürününün değerlendirilmesi maliyetide ortadan kalkmaktadır [12, 15].

2.6. Hidroksiapatit (HAP)

Geleneksel biyodizel transesterleşme tepkimelerinde kullanılan katalizörler transmetilleme tepkimelerinde denenerek homojen ve heterojen katalizli olarak araştırmalar devam etmektedir. Bu çalışmada heterojen katalizör sentezinde destek malzemesi olarak inorganik bir malzeme olan hidroksiapatit sentezlenmiştir. Bu bölümde destek malzemesinin sentez koşulları üzerine literatürde yapılan çalışmalar derlenmiştir.

Kalsiyum fosfat bileşikler kimya, biyoloji, ilaç ve jeoloji alanlarında yıllardır büyük bir ilgi çekmektedir. Kalsiyum fosfat bileşiklerinin ilk kimyasal analizleri 18. yüzyılın ortalarında yapılmaya başlanmıştır. Bir yüzyıl sonra farklı kalsiyum fosfat fazlarını keşfetmiştir. Bu fazların karışımı apatitler olarak tanımlanmıştır. Ca/P oranlarına göre çeşitli kalsiyum fosfat tuzları çizelge 2.3'de verilmiştir [18].

Kalsiyum bileşikleri arasında normal sıcaklıklarda hidroksiapatit en kararlı olanıdır ve pH değeri 4-12 arasındadır. Geniş pH aralığında olması nedeniyle katalizör ve katalizör destek malzemesi olarak kullanılabilir [19].

Çizelge 2.3. Ca/P oranlarına göre çeşitli kalsiyum fosfat tuzları

Bileşğin Adı	Molekül Formülü	Ca/P
Kalsiyum metafosfat	$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$	0,50
Mono-kalsiyum fosfat monohidrat	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0,50
Tetra-kalsiyum dihidrojen fosfat	$\text{Ca}_4\text{H}_2\text{P}_6\text{O}_{20}$	0,67
Hepta-kalsiyum fosfat	$\text{Ca}_7(\text{P}_5\text{O}_{16})_2$	0,70
Kalsiyum pirofosfat dihidrat	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,00
Kalsiyum pirofosfat	$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$	1,00
Dikalsiyum fosfat	CaHPO_4	1,00
Dikalsiyum fosfat dihidrat	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1,00
Okta-kalsiyum fosfat	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1,33
Tri-kalsiyum fosfat	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	1,50
Hidroksiapatit	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	1,67
Tetra-kalsiyum fosfat	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO}$	2,00

Hidroksiapatit doğada mineral olarak bulunması yanısıra yapay olarak da sentezlenir. Literatürde hidroksiapatitin değişik yöntemlerle sentezlendiği çalışmalar mevcuttur. Kullanılan yönteme bağlı olarak malzemenin karakteristik özelliği (malzeme şekli, stokiometrisi, kristal yapısı, gözenek boyutu ve yüzey alanı) farklılık göstermektedir. Hidroksiapatit sentez yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları Çizelge 2.4’de özetlenmiştir.

Birlikte çöktürme yöntemi en genel ve en çok tercih edilen yöntemdir. Birlikte çöktürme yönteminde genellikle ortofosforik asit seyreltik kalsiyum hidroksit çözeltisine sürekli karıştırma şartlarında damla damla ilave edilir. Bu tepkime esnasında pH 9 civarında tutulur. Birlikte çöktürme çok yavaş bir şekilde 25°C ve 90°C sıcaklık aralığında gerçekleşir. Yüksek sıcaklıklarda yüksek kristal yapı elde edilir [24]. Amonyum hidroksit, di-amonyum hidrojen fosfat ve kalsiyum nitrat gibi maddelerde hidroksiapatit sentezinde kullanılmaktadır. Genellikle amonyum hidroksit sabit pH sağlamak için karışıma ilave edilir. Böylece tepkime hızı artar fakat çöktürme sonrası çökelekte mevcut olan nitrat ve amonyum hidroksitin yıkanarak yapıdan uzaklaştırılması gerekir. Sürekli karıştırma ise apatit

yapısında Ca/P oranının 1,67’de tutmak için zorunludur. Kalsiyumların apatit yapısına entegre olması çok yavaş bir tepkime olduğundan sürekli karıştırma ile bu aşama hızlandırılmış olur. Bekleme aşamasında oluşan kristallerin yapısı iğne gibi bir yapıdan çubuklardan oluşmuş bloklardan oluşmuş bir yapıya dönüşebilir. Kalsiyum miktarı az olan HA sentezlemek istenirse pH değeri 9’un altında tutulması ile elde edilebilir [24].

Çizelge 2.4. Hidroksiapatit sentez yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları

Yöntem	Avantajları	Dezavantajları	Kaynak
Katı-durum	- Uygulaması kolay - Ucuz - Stokiyometrik hidroksiapatit oluşumu	- Yüksek kalsinasyon sıcaklığı - Uzun iyileştirme süreçleri	[20]
Hidrotermal	- İyi kristallik - Homojen toz - Nano boyut	- Hidroksiapatit tozlarının topaklanması - Yüksek basınç	[21]
Sol-jel	- Nano boyut -Homojen toz karışımı - Düşük sıcaklık - Saf faz eldesi	- Fosfatların hidrolizinin zorluğu - Pahalı başlangıç maddeleri	[22, 23]
Birlikte çöktürme	- Nano boyut - Endüstriyel sentez mümkün - Su tek yan üründür	- Stokiyometrik hidroksiapatit eldesi zordur - Çökelme için yüksek pH gerektirmesi - Ürün kalitesinin tepkime koşullarına bağlılığı (pH, karıştırma hızı, kuruma sıcaklığı)	[24]
Modifiye birlikte çöktürme (organik emülsiyon malzemeleri ile modifiye)	- Yüksek yüzey alanı	- Stokiyometrik hidroksiapatit eldesi zordur - Çökelme için yüksek pH gerektirmesi - Ürün kalitesinin tepkime koşullarına bağlılığı (pH, karıştırma hızı, kuruma sıcaklığı)	[18, 24, 25]

Son yıllarda birlikte çöktürme yönteminin organik emülsiyon malzemeleri ile modifiye edilen yöntemler en çok tercih edilen hidroksiapatit sentez metotlarıdır [18, 24, 25]. Organik emülsiyon malzemesi olarak sitrik asit, sodyum dodekil sülfat ve sodyum dodesilbenzen sülfonat malzemeleri tercih edilmektedir. Bu malzemeler ile yapının morfolojisi, yüzey alanı ve gözenek çapı istenen durumlara getirilmeye çalışılmıştır.

Bu çalışmada hidroksiapatit sentezi için literatürde mevcut olan birlikte çöktürme yöntemi temel alınarak modifiye edilmiştir [26]. Islak yöntemlerden birlikte çöktürme yöntemi hem ekonomik olması hem de ılımlı tepkime şartları nedeniyle seçilmiştir.

3. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Fabbri ve diğerleri yaptıkları çalışmada soya yağı ve DMC ile yapılan transmetilleme tepkime şartları ve elde edilen yakıt karışımının yakıt özellikleri metanol ile üretilen biyodizel yakıt özellikleri ile karşılaştırılmıştır. DMC/yağ molar oranı 3:1, yağa göre ağırlıkça %5 sodyum metoksit çözeltisi katalizör olarak kullanılmıştır. Katalizör çözeltisi NaOH'in metanol içinde çözünmesi sonucu elde edilmiş homojen bir katalizördür. Tepkime 90°C sıcaklıkta, 5 saat mekanik karıştırma şartlarında gerçekleştirilmiştir. Soya yağı dönüşümü %99 olarak bulunmuştur [12].

Sangsri ve diğerleri çalışmalarında, kullanılmış kızartma yağından DMC ile sıvı sodyum metoksiti homojen katalizör olarak kesikli reaktörde biyodizel sentezi araştırılmıştır. Elde edilen yağ asidi metil esterleri ve yağ asidi gliserin karbonat ürün karışımı (Biyodizel+FAGC) $^1\text{H-NMR}$ ile doğrulanmıştır. 6 saat sonunda 75-80°C sıcaklık aralığında kütlece %5 sodyum metoksit varlığında ve 9:1 DMC/yağ oranında %93,89 biyodizel verimi elde edilmiştir [13].

Kurle ve diğerleri yaptıkları çalışmada, kanola yağından DMC ile gliserin içermeyen biyoyakıt eldesinde triazabicyclodecene katalizör olarak kullanılmıştır. Tepkime sistemi geri soğutucuya bağlı, mekanik karıştırılmalı ve sıcaklık kontrollü su banyosuna yerleştirilmiş üç boyunlu balondan oluşmaktadır. DMC/yağ molar oranının 1:3, sıcaklığın 60°C, katalizör miktarı ise ağırlıkça %2,5 olarak alındığı koşullarda 6 saat sonunda biyoyakıt verimi %99 olarak bulunmuştur. Bu katalizör DMC içinde çözünmektedir ve tepkime homojen olarak katalizlenmektedir. Elde edilen ürün karışımının gliserin içermediği ve yakıt özelliklerinin ASTM D6751 standardına uygun olduğu bulunmuştur [27].

Zhang ve diğerleri çalışmasında hurma yağının DMC ile tepkimesinde KOH katalizör olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada KOH heterojen katalizör olarak değerlendirilmiştir. DMC/yağ oranının 9:1 olduğu, kütlece %8,5 KOH varlığında, 8 saatlik tepkime sonunda %96,2 biyodizel verimi elde edilmiştir [28].

Panchal ve diğerleri çalışmasında gıda amaçlı olmayan Pongamia Pinnata tohumu yağı ile DMC kullanılarak biyodizel karışımı elde edilmiştir. Kütlece %4 KOH bazik katalizörü varlığında, DMC/yağ oranının 3:1, sıcaklığın DMC'in kaynama noktası civarında ve 6 saat

tepkime süresi sonunda %96 verim ile Biyodizel+FAGC karışımı elde edilmiştir. Bu yakıt ASTM D6751 standardına uygun bulunmuştur [29].

Rathore ve diğerlerinin yaptıkları çalışmada, yemeklik olmayan bitkisel yağların, özellikle Hindistan'a özgü *Jatropha* ve *Karanja* yağlarının alkali KOH varlığında DMC ile transmetilleme tepkimesi araştırılmıştır. 8 saatlik tepkime süresi içinde, 80°C'de, 10:1 DMC/yağ molar oranı ve %9 KOH varlığında *Jatropha* yağı ve *Karanja* yağı için sırasıyla 94 ± 2 ve 96 ± 2 dönüşüm bulunmuştur [15].

Kai ve diğerleri 2014 yılında yaptıkları çalışmada, kanola yağı ve DMC ile yapılan transmetilleme tepkimesinde katalizör olarak sodyum metoksit kullanılmıştır. 65°C sıcaklık, DMC/yağ oranının 3:1 olduğu, %2 katalizör varlığında, 2 saatlik tepkime sonunda %96 dönüşüm elde edilmiştir [30].

Pandiangan ve diğerleri 2013 yılında yaptıkları çalışmada, biyodizel eldesinde DMC'nin kokonat yağına molar oranının etkisini araştırmak amacıyla, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ heterojen katalizörü geliştirmişlerdir. En yüksek dönüşüm DMC/yağ molar oranının 4:1 olduğu, 80°C sıcaklıkta ve 6 saatlik tepkime sonunda %88,44 olarak bulunmuştur. Katalizör miktarı rapor edilmemiştir. Metil ester oluşumu $^1\text{H-NMR}$ spektroskopik analizi ile doğrulanmıştır. GC-MS analizi de metil esterlerin varlığını ortaya koymuştur [31].

Gharat ve diğerleri yaptıkları çalışmada, atık yağ ve dimetil karbonattan transmetilleme tepkimesi ile biyodizel elde edilmiştir. Optimum koşullarda (çözücü içermeyen sistem, 24 saatlik tepkime süresi, 60°C, DMC'nin yağa 6:1'lik molar oranı ve katalizör olarak Novozym 435 varlığında metil ester verimi %77,87 olarak bulunmuştur [32].

Islam ve diğerleri 2013 yılında yaptıkları çalışmada, katalizör olarak triazabisiklodenon kullanılarak gliserin içermeyen biyoyakıt sentezi için, kanola yağı ile dimetil karbonat arasındaki transmetilleme tepkime kinetiği araştırılmıştır. Aktivasyon enerjisine karşılık gelen değer $36,36 \text{ kJ mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur. 70°C tepkime sıcaklığı ve 120 dakikalık tepkime süresi sonundaki maksimum verim %97,99 olarak bulunmuştur [33].

Shunzen ve diğerleri çalışmasında, mısır yağının dimetil karbonat ile heterojen bir katalizör olan potasyum hidroksit varlığında transmetilleme süreci incelenmiştir. Yağ asidi metil

esterlerin maksimum verimi, dimetil karbonat ve yağ karışımı (9:1 mol oranı) ve ağırlıkça %16,3 katalizör ve 9 saatlik tepkime şartlarında bulunmuştur. Maksimum verim %90,9 olarak bulunmuştur. Trigliserid ve digliserid KOH katalizli tepkime kinetiği 65°C-75°C sıcaklık aralığında çalışılmıştır [34].

Dawodu ve diğerleri biyodizel eldesi için metanol yerine dimetil karbonat kullanmıştır. Bu süreçte dimetil karbonat ile soya yağı tepkimesinde yağ asidi metil esterleri sentezlenmiş ve tepkimede katalizör olarak potasyum metoksit kullanılmıştır. Bitkisel yağ ile DMC'nin molar oranı, katalizör derişimi, tepkime süresi ve sıcaklığı gibi tepkimeyi etkileyen faktörler optimize edilmiştir. Optimize edilmiş koşulda (%10 katalizör miktarı, 9:1 DMC/yağ oranı, 90°C tepkime sıcaklığı ve 2 saat tepkime süresi) %95,8 trigliserid dönüşümü elde edilmiştir [35].

Irmawati ve diğerleri yaptıkları çalışmada, yağ asidi metil esterleri sentezlemek için palmye yağının metanol ile transmetilleme tepkimesi katı bazik katalizör olarak potasyum karbonat yüklü silika (K_2CO_3/SiO_2) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. En yüksek biyodizel verimi (%98,10) 3 saatlik tepkime süresi, 60°C tepkime sıcaklığı, metanol/yağ molar oranı 20:1, katalizör miktarı ağırlıkça %20 ve katalizör miktarı ağırlıkça %4 olduğunda elde edilmiştir [36].

Kwon ve diğerleri 2014 yılında yaptıkları bir çalışmada, hindistancevizi yağı ve dimetil karbonat kullanılarak katalitik olmayan bir transmetilleme tepkimesi ile biyodizel sentezi araştırılmıştır. Bu tepkime sıvı trigliseritler ile gaz fazı DMC arasındaki heterojen bir tepkime vasıtasıyla sağlanmıştır. Elde edilen en yüksek yağ asidi metil esterleri verimi %98 olarak bulunmuştur [37].

Panchal ve diğerleri çalışmasında, yağ asidi metil esteri 30 dakika süreyle dimetil karbonat ile Schizochytrium limacinum'un kurutulmuş biyokütlesinden üretilmiştir. 85°C'de kurutulmuş biyokütle ile dimetil karbonat oranı 1:4 w/w şartlarında en yüksek metil ester verimi %84 olarak bulunmuştur [38].

Syamsuddin ve diğerleri 2015 yılındaki çalışmalarında Jatropha yağı, sentezlenmiş Ca-La-Al karışık oksit katalizörü, yağ asidi metil esteri üretmek üzere dimetil karbonat ile transmetilleme tepkimesinde araştırılmıştır. 6:2:1 (Ca-La-Al) mol oranı olan karışık oksit

katalizörü, metil ester sentezi için yüksek katalitik aktivite göstermiştir. %90'dan fazla metil ester dönüşümü 150°C tepkime sıcaklığı, 180 dakika tepkime süresi, 15:1 DMC/yağ molar oranı, ve %7 katalizör miktarı tepkime şartlarında elde edilmiştir [39].

Tang ve diğerleri, CaO ile katalize edilmiş gliserin içermeyen biyodizel sentezi için transmetilleme tepkimesinde kolza tohumu yağını araştırmıştır. %92,6'lık yüksek yağ asidi metil ester dönüşümü 65°C'de normal basınç altında elde edilmiştir. 350°C'lik bir tepkime sıcaklığında ve 17,8 MPa'ya kadar olan basınçlarda, gliserin içermeyen biyodizel sentezi için süper kritik DMC yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde %82'den daha yüksek bir verim elde edilmiştir [40].

Syamsuddin ve diğerleri 2016 yılında yaptıkları çalışmada, ham palmiye yağı ve karanja yağının yüksek ve düşük asit içerikli hammaddesinden yağ asidi metil esterinin sentezi, CaO-La₂O₃-Al₂O₃ karışık oksit katalizörü varlığında yürütülmüştür. Ham palmiye yağı ile yapılan transmetilleme tepkimesi 170°C tepkime sıcaklığı, 15:1 DMC-yağ molar oranı, 180 dakika tepkime süresi ve ağırlıkça %10 katalizör yükü tepkime koşulları ile %97,81'lik yağ asidi metil ester verimi vermiştir. Karanja yağı ile yapılan tepkime 150°C tepkime sıcaklığı, 9:1 DMC/yağ molar oranı, 180 dakika tepkime süresi ve ağırlıkça %5 katalizör yükü koşullarıyla %96,77 metil ester verimi ile sonuçlanmıştır [41].

Go ve diğerleri çalışmasında soya yağı ve dimetil karbonatın transmetilleme tepkimesi sonucu biyodizel ve gliserol karbonatın enzimatik katalizör ile birlikte sentezi incelenmiştir. Enzim türü, enzim miktarı, DMC'nin soya yağına molar oranı, tepkime sıcaklığı ve su ilavesi gibi tepkime koşullarının biyodizel ve gliserol karbonat dönüşümü üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Biyodizel ve gliserol karbonat için en uygun tepkime koşulları %20 Novozym 435 katalizör miktarı, 10:1 DMC'nin soya yağına molar oranı, 60°C tepkime sıcaklığı, 48 saat tepkime süresi ve %0,7 su ilavesi şeklindedir. Bu koşullar altında %96,4 biyodizel ve %92,1 gliserol karbonat dönüşümü sağlanmıştır [42].

Min ve diğerleri yaptıkları çalışmada mısır yağı, dimetil karbonat ve katalizör olarak Novozyme 435 kullanılarak transmetilleme tepkimesi ile biyodizel ve gliserol karbonat sentezlenmiştir. 60°C tepkime sıcaklığı, hacimce %0,2 su ilavesi, kütlece %10 Novozyme 435 miktarı ve 10:1 DMC/yağ molar oranı tepkime şartlarında %94 metil ester ve %62,5 gliserol karbonat dönüşümü bulunmuştur. Her tepkime sonrasında Novozyme 435 aseton ile

yıkandığında, yedi kez geri dönüşümden sonra %80'in üzerinde dönüşüm elde edilmiştir [43].

Zhang ve diğerleri yaptıkları çalışmada palmiye yağının dimetil karbonat ile transmetilleme tepkimesi, tutuklanmış lipaz katalizörü varlığında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada tepkime koşullarının (lipaz türleri, DMC ve palmiye yağının molar oranı, katalizör miktarı, tepkime sıcaklığı ve zamanı) yağ asidi metil ester verimine etkisi araştırılmıştır. En yüksek metil ester verimi; 10:1 DMC/yağ mol oranı, %20 katalizör miktarı, 24 saatlik tepkime süresi ve 55°C tepkime sıcaklığında, %90,5 olarak bulunmuştur. Novozym 435'in sekiz kez kullanım sonunda metil ester verimi üzerinde belirgin bir kayıp gözlenmemiştir [44].

Bu kısma kadar transmetilleme tepkimesi ile ilgili verilen literatür araştırması Çizelge 3.1'de karşılaştırma amacıyla özetlenmiştir.

Çizelge 3.1. Dimetil karbonat ile trigliseridlerden transmetilleme tepkimesine ait literatür çalışmaları

Katalizör	Hammadde	Katalizör Miktarı	DMC/Yağ Oranı	Sıcaklık	Zaman	Aktivite	Kaynak
CH ₃ ONa	Soya Yağı	%5	3:1	90°C	5 Saat	%99,5	[12]
CH ₃ ONa	Kullanılmış Kızartma Yağı	%5	9:1	80°C	6 Saat	%93,9	[13]
Triazabicyclodecene	Kanola Yağı	%2,5	3:1	60°C	6 Saat	%99	[27]
KOH	Hurma Yağı	%8,5	9:1	65°C-75°C	8 Saat	%96,2	[28]
KOH	Pongamia Pinnata Tohumu Yağı	%4	3:1	90°C	6 Saat	%96	[29]
KOH	Jatropha Yağı ve Karanja Yağı	%9	10:1	80°C	8 Saat	%94 ve %96	[15]
CH ₃ ONa	Kanola Yağı	%2	3:1	65°C	2 Saat	%96	[30]
TiO ₂ /SiO ₂	Kokonat Yağı	-	4:1	80°C	6 Saat	%88,4	[31]
Novozym 435	Kullanılmış Kızartma Yağı	%10	6:1	60°C	24 Saat	%77,8	[32]
Triazabicyclodecene	Kanola Yağı	%1,5	3:1	70°C	2 Saat	%97,99	[33]
KOH	Mısır Yağı	%16,3	9:1	65°C	9 Saat	%90,9	[34]
CH ₃ OK	Soya Yağı	%10	9:1	90°C	2 Saat	%95,8	[35]
K ₂ CO ₃ /SiO ₂	Palmiye Yağı	%4	20:1	60°C	3 Saat	%98,1	[36]

Çizelge 3.1. (devam) Dimetil karbonat ile trigliseridlerden transmetilleme tepkimesine ait literatür çalışmaları

KOH	Schizochytrium Limacinum	%1,5	1:4	85°C	0,5 Saat	%84	[38]
CaO-La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	Jatropha Yağı	%7	15:1	150°C	3 Saat	%90+	[39]
CaO	Kolza Tohumu Yağı	%15	8:1	65°C	5 Saat	%92,6	[40]
CaO-La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	Palmiye Yağı ve Karanja Yağı	%10, %5	15:1, 9:1	170°C, 150°C	3 Saat	%97,8 ve %96,7	[41]
Novozym 435	Soya Yağı	%20	10:1	60°C	48 Saat	%96,4	[42]
Novozym 435	Mısır Yağı	%10	10:1	60°C	45 Saat	%94	[43]
Novozym 435	Palmiye Yağı	%20	10:1	55°C	24 Saat	%90,5	[44]

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Kimyasallar

Katalizör sentezinde kullanılan temel kimyasal malzemeler Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Katalizör sentezinde kullanılan kimyasallar

Kimyasal Adı	Formül	Safılık	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Satın Alınan Kaynak
Potasyum hidroksit	KOH	%99	56,11	Sigma-Aldrich
Potasyum karbonat	K ₂ CO ₃	%99	138,21	Sigma-Aldrich
Potasyum florür	KF	%99	58,1	Merck
Trisodyum fosfat dodekahidrat	Na ₃ PO ₄ .12H ₂ O	%99	380,12	Sigma-Aldrich
Kalsiyum nitrat tetrahidrat	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	%99	236,15	Sigma-Aldrich
Tween 80	Polisorbat 80	%99	-	Sigma-Aldrich

Transmetilleme tepkimesinde kullanılan kimyasallar ise Çizelge 4.2’de listelenmiştir. Kanola, soya ve ayçiçek yağları doymuş ve doymamış yağ asitlerinin karışımı olduğundan molekül formülü ve ağırlığı bu içerdiği bileşiklerin ortalamasına göre hesaplanarak kullanılmıştır.

Çizelge 4.2. Transmetilleme tepkimesinde kullanılan kimyasallar

Kimyasal Adı	Formülü	Safılık	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Kaynak
Kanola yağı	~	Saf	~880	Market
Soya yağı	~	Saf	~874	Market
Ayçiçek yağı	~	Saf	~879	Market
Dimetil karbonat	C ₃ H ₆ O ₃	>%99	90	Sigma-Aldrich

Trigliserid dönüşümü hesabında kullanılan tepkime öncesi ve sonrası toplam gliserid değeri analizinde kullanılan kimyasallar ise Çizelge 4.3’de listelenmiştir.

Çizelge 4.3. Toplam gliserid analizinde kullanılan kimyasallar

Kimyasal Adı	Formülü	Safılık	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Kaynak
Asetik asit	CH ₃ COOH	Saf	60	Merck
Kloroform	CHCl ₃	%99	119	Merck
Potasyum iyodür	KI	Saf	166	Riedel-de Haën
Potasyum hidroksit	KOH	≥%84	56	Merck
Etanol	C ₂ H ₆ O	>%99	46	Riedel-de Haën
Sodyum tiyosülfat pentahidrat	Na ₂ O ₃ S ₂ .5H ₂ O	-	248	Merck
Periyodik asit	H ₅ IO ₆	>%99	228	Riedel-de Haën
Nişasta	(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n	Renksiz / saf	50000-100000	Merck

Yağlara oleik asit ekleme öncesi ve sonrası yağın asit değeri ölçümünde kullanılan kimyasallar Çizelge 4.4’de listelenmiştir.

Çizelge 4.4. Asit değeri ölçümünde kullanılan kimyasallar

Kimyasal Adı	Formülü	Safılık	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Kaynak
Fenolftalein indikatörü	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	%98-100	318	Merck
Oleik asit	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	%99-Viskoz-Renksiz	282	Sigma-Aldrich
Etanol	C ₂ H ₆ O	>%99,8	46	Riedel-de Haën
Dietil eter	(C ₂ H ₅) ₂ O	%99-Renksiz	74	Sigma-Aldrich
Sodyum hidroksit	NaOH	>%97-Beyaz-Topaklanmış	40	Sigma-Aldrich

4.2. DeneySEL GereçLER ve Yöntemler

4.2.1. Katalizör destek malzemesinin hazırlanması: hidroksiapatit sentezi

Bu çalışmada hidroksiapatit katalizör destek malzemesi olarak birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlendi. Hidroksiapatit Ca/P oranı yaklaşık 1,67 olan $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$ bir apatittir. Literatüre bakıldığında hidroksiapatit sentezlemek için genel olarak iki yöntem sıklıkla kullanılmaktadır. Islak yöntem ve katı hal tepkime yöntemidir. Birlikte çöktürme yönteminin organik emülsiyon malzemeleri ile modifiye edilen yöntemler en çok tercih edilen hidroksiapatit sentez metotlarıdır [18, 24, 25, 26]. Organik emülsiyon malzemesi olarak Tween-80 katkılı bir çalışmada gözenek boyutunu artırma hedeflenmiştir. Bu çalışmada hidroksiapatit sentezi ıslak yöntemlerden birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenmiştir. Bu yöntem hem ekonomik olması hem de ılımlı tepkime şartları nedeniyle seçilmiştir (Metot A). Birlikte çöktürme metodu organik emülsiyon katkı maddesi Tween-80 eklenmesiyle modifiye edilmiştir (Metot B). Ayrıca hidroksiapatit püskürtmeli kurutma yöntemi ile de sentezlenerek farklı gözenek ve yüzey alanı özelliklerine sahip malzeme sentezi yapılmıştır (Metot C).

METOT A: Birlikte çöktürme yöntemi

Bu yöntemde kalsiyum nitrat tetra hidrat $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$ ve amonyum fosfat $[(NH_4)_2HPO_4]$ hidroksiapatit sentezinde kullanılmıştır. Hidroksiapatit sentez deney düzeneği bir adet manyetik karıştırıcı, yıkama ve süzmeyi gerçekleştirmek için nüçe erlenine bağlı vakum pompasından oluşmaktadır ve Şekil 4.1’de verilmiştir. Hazırlanan reçeteye göre Ca/P oranı 1,67 olacak şekilde 100 ml 0,3 molar kalsiyum nitrat tetra hidrat, 60 ml 0,3 molar amonyum fosfat çözeltisi içerisine damla damla ilave edildi ve oda sıcaklığında 3 saat kadar karıştırıldı. Karıştırma işleminden sonra çökelme şartlarının sağlanması için ortam pH değeri NaOH ile 11 civarına ayarlandı ve jel kıvamında bir elde edildi. Bu karışım sonrasında vakum altında süzüldü (Şekil 4.1). Süzme sonunda elde edilen beyaz çökelek saf su ile yıkandı. Yıkama sonunda beyaz jel formundaki çökelek 100°C’de gece boyunca etüve kurutmaya bırakıldı. Etüvden alınan kuru toprak beyaz madde havanda öğütülerek toz haline getirildi ve desikatörde saklandı (Şekil 4.2).

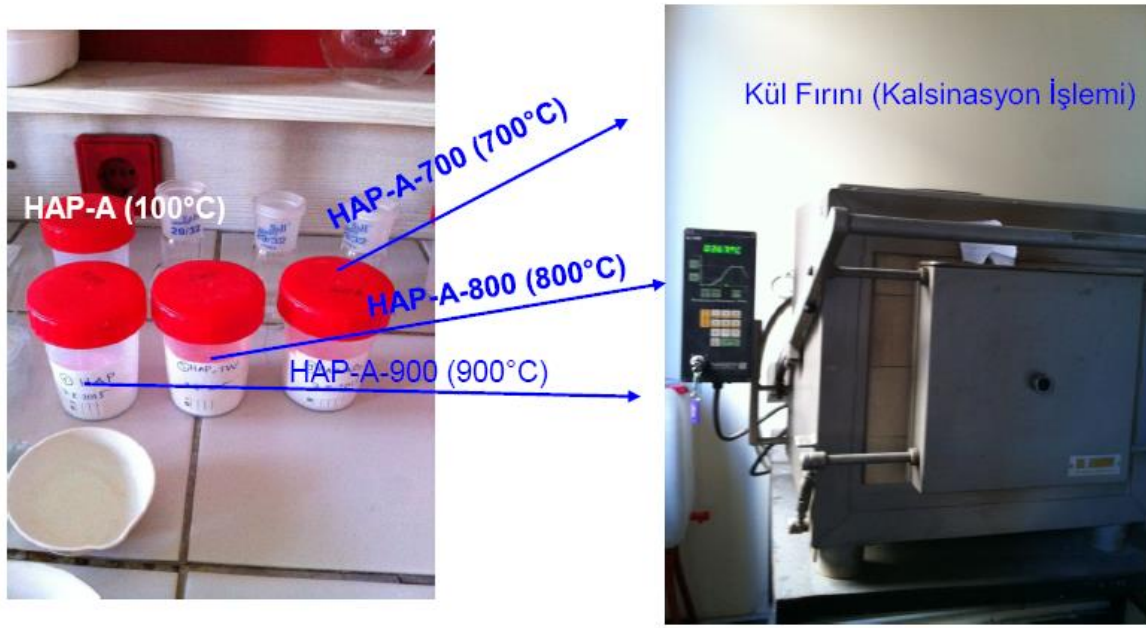


Şekil 4.1. Metot A: Hidroksiapatit malzemesinin birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlama deney düzeneği



Şekil 4.2. Metot A: Hidroksiapatit malzemesinin birlikte çöktürme yöntemi ile hazırlama basamakları

Kalsinasyon sıcaklığının malzeme morfolojisine etkisini araştırmak amacı ile elde edilen hidroksiapatit tozları dört porsiyona ayrılarak 1. porsiyon kalsine edilmiştir. Kalsinasyon süresi 3 saat olarak sabit tutuldu (Şekil 4.3).



Şekil 4.3. Metot A: Hidroksiapatit malzemesinin kül fırınında kalsinasyon işlemi

METOT B: Tween 80 ile birlikte çöktürme yöntemi

Bu yöntemde Metot A yöntemi literatürde verilen organik bir emülsiyon malzemesi olarak bilinen Tween 80'in sulu çözeltisi eklenerek modifiye edilmiştir [45]. Tween 80 polisorbitat 80 olarakta bilinen hayvansal ve bitkisel yağlardan elde edilen organik bir kıvam artırıcı ve köpük önleyici bir maddedir. Bu yöntemde Metot A'da olduğu gibi 100 ml 0,3 molar kalsiyum nitrat tetra hidrat çözeltisi 60 ml 0,3 molar amonyum fosfat çözeltisi içerisine damla damla karıştırma işlemi devam ederken ilave edildi. Sonrasında Metot A'dan farklı olarak bu yöntemde, kütlece %5 Tween 80 çözeltisi içeren sulu karışım bu karışımın içine damla damla ilave edilmiştir. Bu esnada homojen bir karışım elde etmek için karıştırma sürekli devam etmiştir. Elde edilen Tween 80 içeren karışım oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Karıştırma işleminden sonra ise karışımın pH değeri NaOH ile 11 civarına ayarlandı. Sonrasında jel kıvamında beyaz renkli bir karışım elde edildi. Bu karışım hızlı süzme sağlamak amacı ile vakum altında süzüldü. Elde edilen beyaz çökelek saf su ile yıkandı ve yıkama sonunda elde edilen jel 100°C'de gece boyunca etüvde kurutuldu. Kurutma sonrası kuru faz havanda öğütülerek toz haline getirildi ve desikatörde saklandı.

METOT C: Püskürtmeli kurutma cihazı ile hidroksiapatit sentezi

Bu çalışmada püskürtmeli kurutma cihazı ile de hidroksiapatit sentezi yapılmıştır. Püskürtmeli kurutma işlemi besleme akımının sıcak kurutma ortamına püskürtülmesiyle sıvı halden kuru partikül haline dönüştürülmesi işlemi olarak tanımlanır. Sisteme beslenen çözelti süspansiyon, emülsiyon veya solüsyon gibi farklı formlarda olabilir. Kurutma sonunda ürün partikül veya granül halinde olabilir. Bu yöntemle farklı partikül boyutuna sahip hidroksiapatit sentezi amaçlanmıştır.

Bu yöntemde hazırlanan çözelti derişimleri Metot A ve B'deki reçeteye uygun olarak hazırlanmıştır. Yine Ca/P oranı 1,67 olacak şekilde çözelti hazırlanmıştır. Önceki yöntemlerde olduğu gibi 100 ml 0,3 molar kalsiyum nitrat tetra hidrat, 60 ml 0,3 molar amonyum fosfat çözeltisi içerisine damla damla ilave edildi ve oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Bu yöntemde farklı olarak bu karışıma hacimce %1,2 nitrik asit eklenerek çözeltinin pH değeri 2 civarında olacak şekilde asidik yapıldı. Çözelti beyaz koyu çökelek formdan su gibi kıvama geldi. Bunun nedeni püskürtmeli kurutucu içinde ısının etkisiyle nitrik asitin çabucak çözeltiden buharlaşarak ayrılmasını sağlamak ve hidroksiapatit partiküllerinin püskürtme sonrası oluşmasını sağlamak içindir. Sisteme pompa ile beslenen çözeltiye besleme esnasında hidroksiapatit oluşumunu hızlandırmak için 10 ml kadar NH₄OH çözeltisi (hacimce %25'lik) damla damla eklenmiştir. Besleme karışımı bitince sistem kapatılarak numune toplama işlemi yapılmıştır. Toplama kabının içinde ve kolon çeperlerinde oluşan beyaz hidroksiapatit partikülleri toplanmış ve kurutulmuştur. Sistemde çözelti besleme hızı $1,5 \times 10^{-6}$ m³/dakika ve hava sıcaklığı 55°C olarak sabit tutuldu. Toplanan beyaz partiküller 100°C'de bir gece boyunca etüvde kurutuldu. Kurutma sonrasında mermer havanda öğütülerek desikatörde analiz için saklandı.

4.2.2. Hidroksiapatit destekli bazik katı katalizör sentezi

Sentezlenen hidroksiapatit destek malzemelerinden Metot A'ya göre sentezlenen hidroksiapatit malzemesi HAP-A olarak adlandırılmış ve yüksek yüzey alanı (101,9 m²/g) ve yüksek gözenek hacmi vermesinden dolayı bu çalışmada destek malzemesi olarak seçilmiştir.

Bazik katalizörlerin sentezi HAP-A destek malzemesine kütlece %1-5-10-15-25-35 aralığında farklı potasyum bileşikleri (KOH, KF ve K_2CO_3) yüklenmesiyle yapılmıştır. Bu işlem hidroksiapatit gözeneklerine potasyum bileşiklerinin kuruluğa kadar emdirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Kuruluğa kadar emdirme işleminde ilk önce HAP-A malzemesinin emeceği su miktarı (su tutma kapasitesi: g su/g destek malzemesi) tespit edilmiştir. Bu yöntemde yapının ne kadar su tutacağından önceden bilinmesi gerekmektedir. Belirli miktarda HAP-A (0,23 g) içeren tüp içine malzemeyi örtecek şekilde saf su eklendi ve 1500 rpm’de 5 dakika karışım santrifüj edilmiştir. İşlem sonrası üstte kalan sıvı faz şırınga ile çekildi ve çökelen ıslak HAP-A destek malzemesi tartılmıştır. Islak ve kuru madde kütleleri arasındaki fark HAP-A’nın emdiği su miktarı vermiştir. Bu su miktarına göre emdirme işleminde kullanılacak potasyum bileşiklerinin sulu çözeltileri hazırlanmıştır. Bu nedenle bu işlem kuruluğa kadar emdirme yöntemi olarak tanımlanmaktadır.

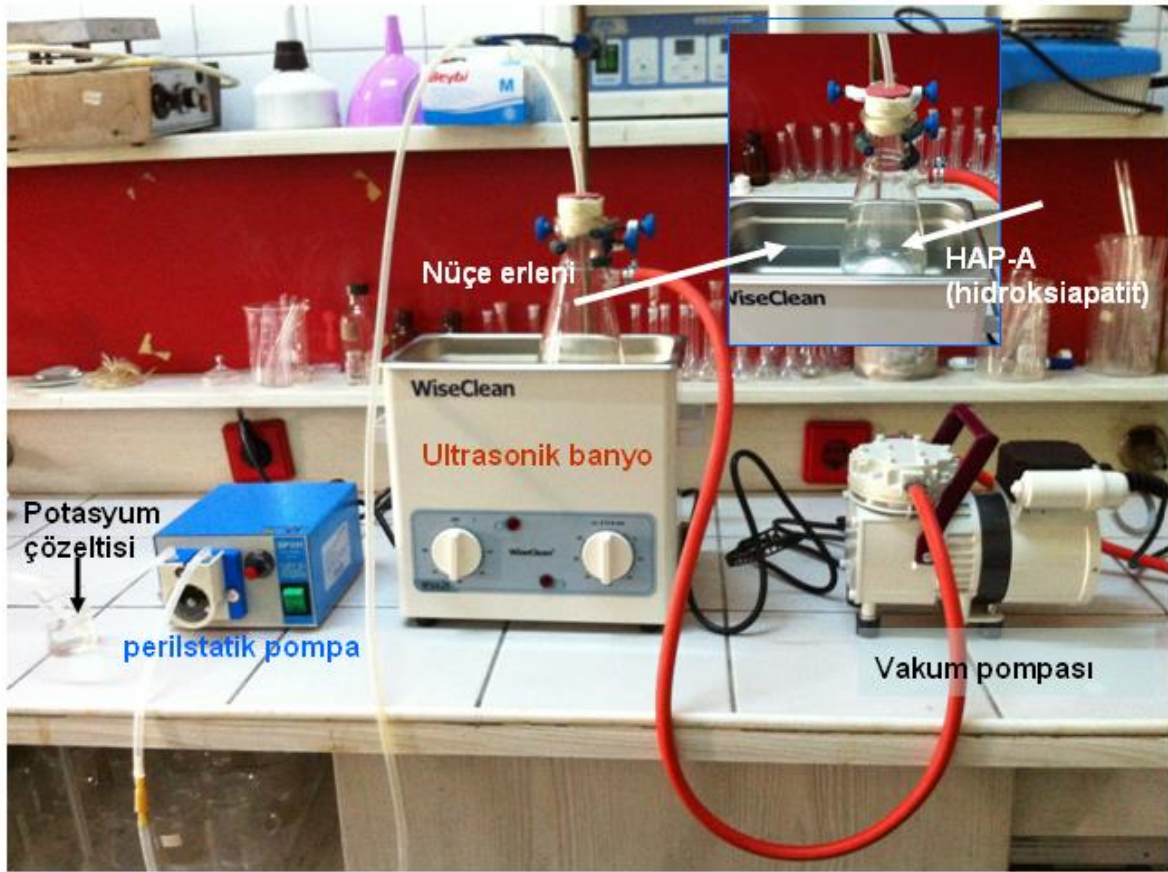
HAP-A destek malzemesinin su tutma kapasitesi 1,086 g su/1 g HAP-A olarak bulundu ve su miktarına göre potasyum bileşiklerinin sulu çözeltileri hazırlama reçetesi Çizelge 4.5’de verilmiştir. Her bir yükleme için 5 g HAP-A alınarak Çizelge 4.5’de verilen potasyum bileşiği miktarına 5,43 g su eklenmiştir. Böylece potasyum bileşiklerinin sulu çözeltileri hazırlanmış oldu.

Çizelge 4.5. Potasyum bileşiklerinin sulu çözeltileri hazırlama reçetesi

Yükleme Miktarı (%)	KOH (g)	K_2CO_3 (g)	KF (g)
1	0,05	0,05	0,05
5	0,29	0,29	0,29
10	0,60	0,60	0,60
15	0,96	0,96	0,96
25	1,81	1,81	1,81
35	2,92	2,92	2,92

Hidroksiapatit destekli bazik katı katalizör hazırlama deney düzeneğinin fotoğrafı Şekil 4.4’de verilmiştir. Katalizör hazırlama düzeneğinde pompaya bağlı bir nüçe erleni, potasyum çözeltilerini destek malzemesine damla damla besleyen peristaltik pompa ve nüçe erleninin yerleştirildiği bir ultrasonik banyo kullanılmıştır. 5 g kadar hidroksiapatit destek malzemesi nüçe erlenine tartılarak konur. Hidroksiapatit partiküllerinin tüm gözeneklerinin emdirme işleminde aktif olarak kullanılabilmesi için nüçe erleni bir vakum pompasına

bağlanmıştır. Böylece emdirme işleminin verimini artırmak planlanmıştır. Vakum pompasına bağlı nüçe erleni içindeki hidroksiapatit üzerine damla damla potasyum sulu çözeltisi peristaltik pompa ile ilave edilmiştir. Beslenen potasyum çözeltisi bitince nüçe erleni 15 dakika kadar ultrasonik banyoda tutulmuştur. Daha sonra elde edilen beyaz renkli çökelek nüçe erleninden saat camına alındı. 100°C’de 24 saat kurutuldu. Kurutma işleminden sonra numune ezilerek öğütüldü. Yapıyı daha kararlı hale getirmek için numuneler 2 saat sürecince 500°C sıcaklıkta kül fırınında kalsine edildi. Sentezlenen bazik katı katalizörler sonrasında desikatörde saklanmıştır. Böylece elde edilen farklı potasyum içeren katalizör ve isimleri Çizelge 4.6’da verilmiştir.



Şekil 4.4. Katalizör destek malzemesi HAP-A’nın modifiye edilerek bazik katı katalizör hazırlama deney düzeneği

Çizelge 4.6. Potasyum bileşikleri ile modifiye edilen HAP-A destekli bazik katalizörlerin adlandırılması

Katalizör Sayısı	Katalizör Adı	Yükleme Miktarı (%)	Potasyum Bileşiği
1	HAP-A-KOH-%1	1	KOH
2	HAP-A-KOH-%5	5	
3	HAP-A-KOH-%10	10	
4	HAP-A-KOH-%15	15	
5	HAP-A-KOH-%25	25	
6	HAP-A-KOH-%35	35	
7	HAP-A- K ₂ CO ₃ -%1	1	K ₂ CO ₃
8	HAP-A- K ₂ CO ₃ -%5	5	
9	HAP-A- K ₂ CO ₃ -%10	10	
10	HAP-A- K ₂ CO ₃ -%15	15	
11	HAP-A- K ₂ CO ₃ -%25	25	
12	HAP-A- K ₂ CO ₃ -%35	35	
13	HAP-A-KF-%1	1	KF
14	HAP-A-KF-%5	5	
15	HAP-A-KF-%10	10	
15	HAP-A-KF-%15	15	
17	HAP-A-KF-%25	25	
18	HAP-A-KF-%35	35	

4.3. Sentezlenen Hidroksiapatit ve Bazik Katalizörlerin Karakterizasyonu

Sentezlenen hidroksiapatit numunelerinin ve hidroksiapatit destekli katalizörlerin karakterizasyonu ODTÜ-Merkezi Laboratuvarında Brunauer-Emmett-Teller (BET) yüzey alanı, X-ışını difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımı spektrometresi (SEM-EDS) ve azot adsorpsiyon-desorpsiyon yöntemleriyle yapıldı.

Sentezlenen malzemelerinin yüzey özellikleri AUTOSORB-6B cihazı ile analiz edildi. Yüzey alanı BET yöntemine göre ve gözenek boyutu dağılımı ise Barrett-Joyner-Halenda (BJH) çoklu nokta adsorpsiyon-desorpsiyon metodu ile karakterize edildi. Analiz öncesi nemin sonuçlara etkisini azaltmak için tüm numuneler bir gece boyunca 100°C sıcaklıkta etüvde tutuldu.

Sentezlenen malzemelerin kristal yapısı ve faz analizi oda sıcaklığında çalışan Rigaku Ultima IV X-ışını kırınım cihazı ile (CuK_{α} , Cu X-ray tüp, 40 kV/40 mA) ölçüldü. Bütün ölçümler Bragg açısının (2θ) 5-75° tarama aralığında ve sabit bir grazing açısı (GIXD-minimum 0,1°)'da yapıldı. SEM görüntü analizleri ise QUANTA 400F Field Emission yüksek çözünürlüklü (1,2 nm) taramalı elektron mikroskopu ile yapıldı. Katı bazik katalizörlerin bazik kuvvetleri ve baziklikleri katalizörün aktifliği ile doğrudan ilgili bir parametredir. Bu nedenle sentezlenen katalizörlerin bazikliği Hammett indikatörü metodu ile belirlenmiştir.

4.4. Transmetilleme Tepkime Deneyleri

Transmetilleme tepkime sistemi bir cam balon, ısıtıcı-karıştırıcı manyetik karıştırıcı ve geri soğutucudan oluşmaktadır. Yağların dimetil karbonat ile transmetilleme tepkimesi sentezlenen ve ticari katalizörler varlığında farklı tepkime koşullarında Şekil 4.5'de verilen kesikli reaktör deney düzeneklerinde gerçekleştirildi. Çalışma kapsamında araştırılan transmetilleme tepkime parametreleri ve aralıkları ise Çizelge 4.7'de verilmiştir. Farklı yağ, farklı sıcaklıkların (25°C, 45°C, 65°C ve 85°C), katalizör miktarının (kütlece %1, 3, 5, 7, 12) ve başlangıç tepken mol oranlarının (Dimetil karbonat/yağ: 3:1, 6:1, 9:1, 12:1, 15:1, 18:1) metil ester verimine etkisi incelenmiştir.



Şekil 4.5. Transmetilleme kesikli sıvı tepkime düzeneği

Çizelge 4.7. Transmetilleme tepkimesinde kullanılan değişkenler ve aralıkları

Değişkenler	Değerleri
Katalizör çeşidi	- Sentezlenen hidroksi apatit destekli bazik katı katalizörler - Ticari asidik ve bazik iyon değiştirici reçine katı katalizörleri (Örneğin: Amberlyst-15, Amberlyst-36, Amberlyst-IR-120, Amberlyst-A21, Amberjet-4200) - Ticari organik bazik homojen katalizörler (guanidinyum karbonat ve guanidinyum hidroksit)
Yağ çeşidi	- Bitkisel yağlar (kanola, ayçiçeği ve soya yağı) - Atık bitkisel yağ modelleri: ➤ Kanola yağı (eklenen kütlece oleik asit: 1, 3, 5, 7, 10 ve 20) ➤ Ayçiçeği yağı (eklenen kütlece oleik asit: 1, 3, 5, 7, 10 ve 20) ➤ Soya yağı (eklenen kütlece oleik asit: 1, 3, 5, 7, 10 ve 20)
Sıcaklık (°C)	25, 45, 65 ve 85
Dimetil karbonat/yağ (molar)	3:1, 6:1, 9:1, 12:1, 15:1, 18:1
Katalizör yükleme oranı (kütlece % yağa göre)	1, 3, 5, 7, 12

4.5. Sentezlenen Bazik Katı Katalizörlerin Aktivitesinin Belirlenmesi

Transmetilleme tepkime deneylerinde en iyi tepkime koşullarının bulunabilmesi için her bir katalizör için farklı sıcaklıklarda (25°C, 45°C, 65°C ve 85°C), farklı katalizör derişimlerinde (kütlece %1, 3, 5, 7, 12) ve farklı başlangıç tepken mol oranlarda (DMC/yağ molar oranı: 3:1, 6:1, 9:1, 12:1, 15:1, 18:1) çalışılmıştır. Tepkime parametrelerinin tepkime verimine etkilerini araştırmak üzere öncelikle sentezlenen katalizörlerden bir tanesi seçilmiştir. Bu katalizör üzerinde önce katalizör yükleme oranı, sonra sıcaklık, DMC/yağ oranları ve katalizör miktarının metil ester verimine etkisi çalışılmış ve en iyi tepkime koşulları belirlenmiştir. Deneylerde tepkime süresi 9 saat ve karıştırma hızı 500 rpm olacak şekilde sabit tutuldu.

Örnek bir deneyde tepkime koşullarının DMC/yağ mol oranı: 6/1, sıcaklık: 85°C, tepkime süresi: 9 saat, katalizör miktarı: kütlece %5 olduğu bir deneyde 8,38 g dimetil karbonat 0,625 g katalizör ile cam reaktörde karıştırıldı ve sonra üzerine belirli miktarda (12,5 g) yağ ilave edildi. Karışım 85°C sıcaklıkta 9 saat süresince ve 500 rpm hızında gerçekleştirilmiştir.

Tepkime sonunda katı katalizör parçacıkları vakum yardımıyla süzülerek tepkime karışımından alınarak geri kazanılmıştır. Geri kazanılan katalizör, katalizörün kararlılığını test etmek için tekrar kullanımlar için saklandı. Tepkime sonunda biyodizel+FAGC+GDC karışımından oluşan bir yakıt karışımı elde edildi. Karışımındaki fazla DMC döner evaporatör ile geri kazanıldı. Elde edilen yakıt karışımı ayırma gerektirmeksizin ürün olarak değerlendirildi. Tepkime sonunda elde edilen ürünlerdeki trigliserid miktarı toplam gliserid olarak hesaplandı [46]. Trigliserid (TG) dönüşüm değerleri (X_{TG}) Denklem 4.1 kullanılarak hesaplandı. Denklem 4.1’de görüldüğü gibi kullanılan yağın trigliserid miktarı deney öncesi yağ içinde ve sonrasında yakıt karışımı içinde ölçüldü.

$$X_{TG} = \frac{TG(yağ) - TG(ürün)}{TG(yağ)} \times 100 \quad (4.1)$$

Ayrıca transmetilleme tepkime verim hesaplamaları %metil ester olarak 1H -NMR analizleri ile de yapılmıştır. Şekil 2.6’da görüldüğü gibi transmetilleme tepkime mekanizmasında 1. basamakta bir mol TG bir mol DMC ile tepkimeye girmekte ve iki mol yağ asidi metil esterleri ve bir mol yağ asidi gliserin karbonat (FAGC) oluşmaktadır. Tepkimenin 2. basamağında bir mol FAGC bir mol DMC ile tepkimeye girer ve iki mol yağ asidi metil esteri ve bir mol gliserin dikarbonat (GDC) vermektedir. Genellikle DMC/yağ oranı yüksek oranlarında çalışıldığından tepkimenin 2. basamağı kaçınılmazdır ve 1. basamakta oluşan FAGC ürünü DMC ile tepkimeye girmektedir. Toplam tepkimeye bakıldığında bir mol bitkisel yağ (Trigliserid) iki mol DMC ile tepkimeye girdiğinde üç mol yağ asidi metil ester karışımı ve bir mol GDC vermektedir. GDC metil ester karışımı içinde çözünmektedir ve yakıt karışımından ayırmak zordur. Bazı çalışmalarda tepkime yakıt karışımı biyodizel+FAGC veya biyodizel+GDC karışımı olarak adlandırılmaktadır. Tepkime tamamlandığında ortamda fazla DMC ile birlikte metil ester+GDC+FAGC karışımı bulunmaktadır. Tepkime karışımında oluşan FAGC ve GDC tamamen metil ester fazına karışmaktadır. 1H -NMR ile yapılan ürün analizinde %metil ester verimi hesaplanmıştır. Ürün karışımı 1H -NMR ile analiz edilerek oluşan ürün karışımının yapısı da doğrulanmıştır.

Literatürde transmetilleme tepkimesi sonunda oluşan yakıt karışımı 1H -NMR ile analiz edilmiş ve metil ester verimi hesaplanmıştır [13]. Benzer şekilde bu çalışmada biyodizel yakıt karışımı verimi %metil ester verimi şeklinde verilmiştir. %metil ester verimi literatüre göre Denklem 4.2 kullanılarak hesaplanmıştır. Denklem 4.2’de 1H -NMR spektrumunda

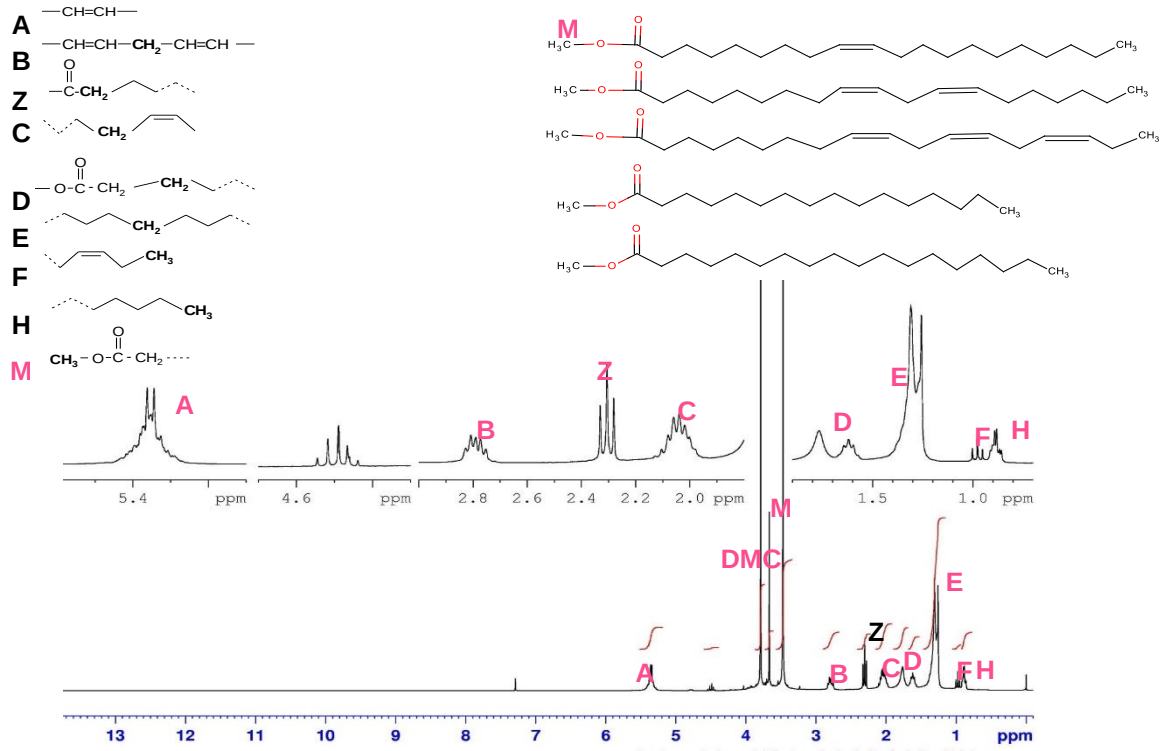
sadece metil ester yapısında 3,63'de gözlenen estere ait olan metoksi protonlarının alanı ile trigliserid ve metil ester yapısında 2,3'de gözlenen α -karbonil metilen proton pikinin alanı kullanılmıştır [13].

$$\text{metil ester verimi(\%)} = \left[\frac{2A_{\text{-OCH}_3}}{3A_{\text{-CH}_2}} \right] \times 100 \quad (4.2)$$

$A_{\text{-OCH}_3}$: metil estere ait metoksi proton pikinin alanı

$A_{\text{-CH}_2}$: trigliseridteki α -karbonil metilen protonuna ait pik alanı

Bu çalışmada transmetilleme tepkimesi sonunda elde edilen ürün karışımı $^1\text{H-NMR}$ ile analiz edilerek ürün saflığı, kimyasal yapısı ve metil ester verim hesabı Denklem 4.2'ye göre yapıldı. Örnek olarak bir deneye ait spektrumlar Şekil 4.6 ve 4.7'de verildi. Yağ, DMC ve ürünün spektrumları 400 MHz'de çalışan CDCl_3 çözücüsü ile Bruker ARX-400 $^1\text{H-NMR}$ spektrometresi (Bruker, Rheinstetten, Almanya) kullanılarak yapıldı. Şekil 4.6'da yağ ve DMC'nin spektrumları verilmiştir. Spektrumda DMC'ye ait pik kimyasal kaymanın 3,79 ppm'de bir pik vermiştir. Trigliserid yapısında ise 2,3 ppm kimyasal kaymada beklenildiği gibi α -karbonil metilen proton piki ve beklenen diğer pikler gözlenmiştir. Şekil 4.7'de ise tepkime sonunda elde edilen yakıt karışımına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu verilmiştir. Spektrumda trigliserid ve metil ester fazlarında 2,3 ppm kimyasal kaymada gözlenen α -karbonil metilen proton piki gözlenmiştir. Ayrıca sadece metil ester yapısında 3,63 ppm kimyasal kaymada gözlenen metoksi protonlarına ait pikler elde edilmiştir. Bu piklerin alanları cihaza ait MestReNova paket programı ile hesaplanmıştır. Metoksi piklerinin gözlenmesi ve transmetilleme tepkimesinde elde edilen yakıt karışımı metil ester içerdiği için $^1\text{H-NMR}$ spektrumları bu çalışmada ürün verim hesabında kullanılmıştır [13]. Tepkime karışımında bulunan yağ asidi gliserin karbonat 5,4 ppm'de, gliserin dikarbonatdaki metoksi protonları 3,63'de ve fazla DMC ise 3,79 ppm kimyasal kayma değerinde gözlenmiştir. Bu çalışmada transmetilleme tepkimesi sonucunda metil ester+FAGC+GDC+DMC karışımından oluşan biyoyakıt elde edilmiştir. Yapının doğruluğu bu yöntem ile kanıtlanmış oldu. FAGC, GDC ve DMC oksijenli yapıya sahip olduğundan ve yanma kalitesini artıracığından dolayı ürün karışımı saflaştırma gerektirmeden yakıt olarak



Şekil 4.7. Tepkime karışımına ait ^1H -NMR spektrumu

4.5.1. Ticari bazık ve asidik katalizörlerin aktivitesinin belirlenmesi

Bu çalışmada araştırılan ticari bazık ve asidik katalizörlerin fiziksel özellikleri Çizelge 4.8’de özetlenmiştir. Guanidin hidroksit ticari olarak piyasada satılmamaktadır. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve guanidin karbonatın sulu çözeltileri birlikte çöktürme yöntemiyle guanidin hidroksit sentezi yapılmıştır. Bu katalizörler sentezlenen bazık katalizörler için elde edilen en iyi tepkime koşullarında aktivite testine tabi tutulmuştur. Böylece sentezlenen katalizörler ticari katalizörler ile karşılaştırılmıştır. Deneyler 85°C sıcaklık, DMC/yağ oranının 12/1 ve katalizör miktarının %7 olduğu koşullarda yapılmıştır. Deney süresi 9 saat ve karıştırma hızı 500 rpm olarak sabit tutulmuştur.

Çizelge 4.8. Ticari bazik ve asidik katalizörlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Ticari Katalizör Adı	Bazik-Asidik	Firma	İyon Değişim Kapasitesi (eq/kg)	BET Yüzey Alanı (m ² /g)
0BAmberlyst-15	Asidik	Sigma-Aldrich-216399	4,7	53
Amberlyst-36		Sigma-Aldrich-436712	5,4	33
Amberlyst-IR-120		Sigma-Aldrich-216534	1,8	-
Amberlyst-A21	Bazik	Sigma-Aldrich-216410	4,6	35
Amberjet-4200		Sigma-Aldrich-436747	1,3	-
Guanidinyum karbonat (Guanidin karbonat)	Bazik	Sigma-Aldrich-G11659	pH: 11-12	-
Guanidinyum hidroksit (Guanidin hidroksit)		Sentezlendi	pH: 11-12	-

4.5.2. Farklı yağlarla yapılan transmetilleme tepkime deneyleri

Trigliserid kaynağı olarak kullanılan yağın cinsi önemli tepkime parametrelerinden biridir. Transmetilleme tepkimesinin transesterleşme tepkimesine göre en önemli avantajı %10 kadar gliserin yan ürününün olmamasıdır. Transmetilleme tepkimesinde oluşan gliserin dimetil karbonat ile yağ asidi gliserin karbonata ve gliserin dikarbonata dönüşmektedir. Yağ asidi gliserin karbonat ve gliserin dikarbonat ise metil ester fazında (biyodizel içinde) çözünmektedir. Bu bileşenler oksijenli bileşen olduğu için oksijen kaynağı olarak biyodizel yakıtının yanma özelliklerine katkı sağlamaktadır. Yağların DMC ile transmetilleme tepkimesinin bu bağlamda dizel yakıt maliyetini düşürmesi beklenmektedir. Bunun yanı sıra yağ kaynağı olarak atık yağların kullanılması da hem çevresel katkı sağlayacak hem de dizel maliyetini düşürecektir. Ayrıca yemeklik yağların gıda dışı kullanılması yerine yemeklik olmayan ve özellikle atık yağların bu amaçla kullanılması daha ekonomik olacaktır. Toplanan atık yağlar farklı yağların karışımı olduğundan farklı serbest yağ asidi miktarına sahiptir. Yağın kullanım sayısı ve bekleme süresi arttıkça serbest yağ asidi miktarıda artmaktadır. Bu çalışma kapsamında parametrik olarak serbest yağ asidi miktarının verime etkisi araştırılacağından atık yağ modelleri hazırlanmıştır.

Bu bölümde yağ olarak kanola yağı, ayçiçek yağı ve soya yağı marketten alındığı gibi herhangi bir işleme tabi tutulmadan saf olarak kullanıldı. Bu bölümde bu yağlara ek olarak bu yağlara belli oranlarda oleik asit eklenerek elde edilen atık bitkisel yağ modelleri hazırlanmıştır. Soya, ayçiçeği ve kanola yağlarına kütlece %1, 3, 5, 7, 10 ve 20 oranlarında oleik asit eklenerek farklı serbest yağ asidine sahip atık bitkisel yağ modelleri oluşturuldu.

Yağlara oleik asit eklendikten sonra her bir yağın serbest yağ asidi (% olarak) “AOCS Official Method Cd 3a-63” metoduna göre belirlenmiştir ve asit değeri hesaplanmıştır [47]. Asit değeri (mg KOH/g) serbest yağ asidinin 2 katı alınarak hesaplanmıştır. Serbest yağ asidi (SYA) verimi ise Denklem 4.3’e göre hesaplanmıştır.

$$SYA \text{ verimi (\%)} = \frac{SYA \text{ (reaksiyon öncesi)} - SYA \text{ (reaksiyon sonrası)}}{SYA \text{ (reaksiyon öncesi)}} \times 100 \quad (4.3)$$

Bu bölümde yapılan deneyler önceki bölümlerde elde edilen en iyi tepkime koşullarında (DMC/yağ oranı: 12/1, sıcaklık: 85°C, tepkime süresi: 9 saat ve katalizör miktarı: %7 yağ) araştırılmıştır.

4.6. Sentezlenen ve Ticari Katı Katalizörlerin Tekrar Kullanılabilirliği Deneyleri

Bu çalışma kapsamında seçilen katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği DMC ile yağların transmetilleme tepkimesinde 3 kez aynı deney şartlarında çalışılmıştır. Sentezlenen HAP-A-KOH-%35 katalizörü, asidik Amberlyst-15 ve Amberlyst-36 reçine katalizörleri, guanidin karbonat ve guanidin hidroksit bazık katalizörleri tekrar kullanım deneylerinde incelenmiştir. Yağ olarak kanola yağı seçilmiştir. Tepkime parametreleri her bir set deneyde T: 85°C; DMC/yağ: 12/1; katalizör miktarı: %7 ve tepkime süresi ise 9 saat olarak sabit tutuldu. Her bir tekrar kullanım sonunda katalizör tepkime karışımından süzülerek geri kazanıldı. Sonrasında geri kazanılan katalizör partikülleri 5 ml kadar n-hekzan içinde 2 saat bekletildikten sonra 100°C’de 5 saat süre boyunca kurutulup, tartılıp tekrar kullanım için desikatörde saklanmıştır. Her bir katalizör için bu işlem 3 kez devam etmiştir.

4.7. Ürün karışımının Yakıt Karakterizasyonu

En yüksek dönüşüm veren katalizör varlığında elde edilen yakıt karışımının yakıt özellikleri araştırılmıştır. Sentezlenen HAP-A-KOH-%35 bazik katalizörü varlığında kanola yağının transmetilleme tepkimesi sonunda %94,5 metil ester verimi elde edilmiştir (Tepkime koşulları: DMC/kanola yağ oranı: 12/1, sıcaklık: 85°C, tepkime süresi: 9 saat, katalizör miktarı: yağa göre kütlece %7). Bu tepkime koşullarında HAP-A-KOH-%35 bazik katalizörü varlığında tepkime gerçekleştirilmiştir.

Tepkime sonunda elde edilen ürün karışımının yakıt özellikleri, biyodizel yakıtı için geçerli olan Avrupa (EN 14214) ve Amerika (ASTM D6751) standartlarına göre analiz edilmiştir. Bu çalışmada yakıt özelliklerinden yoğunluk 15°C'de (ASTM D941), viskozite 40°C'de (ASTM D445), akma noktası (ASTM D97), parlama noktası (ASTM D93), donma noktası (ASTM D2386), bulutlanma noktası (ASTM D5772), metil ester miktarı (EN 14103), asit değeri (AOCS Cd 3a-63), toplam ve serbest gliserol miktarı (AOCS Ca 14-56) testleri yapılarak elde edilen sonuçlar hem fosil kökenli dizel ile hem de literatürdeki diğer yapılan çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Hidroksiapatit Sentezi ve Karakterizasyonu

Bu çalışmada sentezlenen hidroksiapatit destek malzemelerinin numune isimleri, yöntemleri ve kalsinasyon sıcaklıkları Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Sentezlenen hidroksiapatit malzemelerinin sentez koşulları ve adlandırılması

Numune Sayısı	Metot	Numune Adı	Yöntem	Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)
1	Metot A	HAP-A	Birlikte çöktürme yöntemi	Kalsine edilmedi
2		HAP-A-700		700
3		HAP-A-800		800
4		HAP-A-900		900
5	Metot B	HAP-B-TW	Birlikte çöktürme yöntemi (Kütlece %5 Tween 80 eklendi)	Kalsine edilmedi
6	Metot C	HAP-C	Püskürtmeli kurutucu	Kalsine edilmedi

Hidroksiapatit destek toz numunelerinin fiziksel özellikleri Çizelge 5.2’de özetlenmiştir. Metot A’ya göre birlikte çöktürme yöntemi ile sentezlenen HAP-A’nın yüzey alanı 101,9 m²/g olarak bulundu. Bu metoda göre hazırlanan fakat 700, 800 ve 900°C’de kalsine edilen numunelerin yüzey alanları ise 2,6-4,4 m²/g aralığında oldukça düşük yüzey alanı verdi. Bunun nedeni yüksek sıcaklıkta gözeneklerin yıkılarak kaybolması ve yapının daha gözeneksiz hale gelmesi ile açıklanabilir. Ayrıca yüksek sıcaklık nedeniyle 100 kat kadar daha düşük gözenek hacmi ve gözenek çapı elde edildi.

HAP-A partikülleri küre şeklinde irili ufaklı olmasına rağmen 700, 800 ve 900°C’de kalsine edilen numuneler ince uzun çubuklar şeklindedir. Sıcaklığın etkisiyle küre şeklindeki partiküller uzayarak çubuk şeklini almıştır. 800 ve 900°C kalsine sıcaklıklarında özellikle çubuk şeklindeki partiküller birbirine yapışarak daha kısa daha öbek şeklinde bir yapı oluşturmuştur. %5 Tween 80 eklenen HAP-B-TW numunesinin yüzey alanı 116,1 m²/g olarak HAP-A’ya göre yüksek bulundu. Fakat HAP-B-TW numunesinin gözenek hacmi ve gözenek çapı HAP-A’ya göre düşük bulunmuştur. Püskürtmeli kurutucu ile üretilen HAP-

C'nin yüzey alanı $16,2 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak düşük bulunmuştur. Bunun yanı sıra gözenek hacmi ve gözenek çapı HAP-A'ya göre düşük bulunmuştur.

Çizelge 5.2. Sentezlenen hidroksiapatit malzemelerinin fiziksel özellikleri

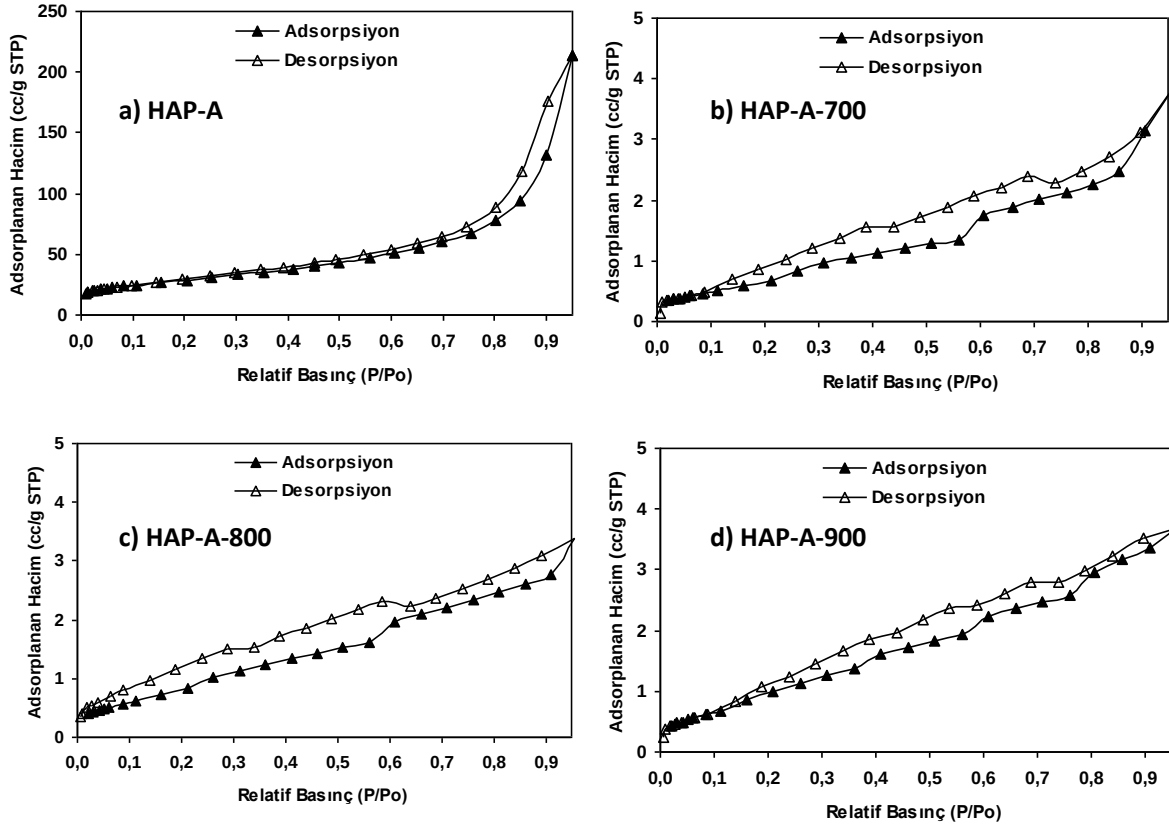
Numune Adı	BET Yüzey Alanı (m^2/g)	Gözenek Hacmi (cm^3/g)	Gözenek Çapı (nm)	Ortalama Partikül Boyutu* (nm)	Partikül Şekilleri (SEM Fotoğraflarına Göre)
HAP-B-TW	116,1	0,385	0,92	100-1800	Küre şeklinde, irili ufaklı (nano-mikro boyutlu)
HAP-A	101,9	0,331	17,17	Çap: 50-1300	Küremsi-kübik irili ufaklı (nano-mikro boyutlu)
HAP-C	16,2	0,036	1,88	50-1500	Küre şeklinde, üzüm salkımı gibi, irili ufaklı (nano-mikro boyutlu)
HAP-A-700	4,4	0,0086	2,25	Çap:1130 Boy: 5700	İnce uzun çubuk şeklinde
HAP-A-800	3,1	0,0079	2,24	Çap: 350 Boy: 2400	Kısa kalın çubuk şeklinde, öbek halinde
HAP-A-900	2,6	0,0059	0,94	Çap:1200 Boy: 3500	Çubuklar birbirine yapışmış, blok halinde

* SEM fotoğraflarına göre ortalama partikül boyutu verilmiştir.

Katalizör destek malzemesinde aranan en önemli özellik yüksek yüzey alanına sahip olması ve ucuz olmasıdır. Yüksek yüzey alanına sahip olmak daha fazla aktif merkezlerin yapıya yüklenmesi ve aktif merkezlerinin artması anlamına gelmektedir. Ayrıca gözenek hacmi ve gözenek çapı da tepkime sırasında yağ gibi büyük moleküllerin gözeneklere girmesi tüm aktif merkezlerin tepkimede verimli kullanılması anlamında önem taşımaktadır. Bu nedenle sentezlenen hidroksiapatit numunelerinden HAP-A destek malzemesi hem yüzey alanının yüksek olması hem de gözenek hacmi ve gözenek çapının da yüksek olmasından dolayı destek malzemesi olarak seçildi. Bazik katalizör eldesi için potasyum bileşiklerinin yüklemesi HAP-A destek malzemesine yapılmıştır.

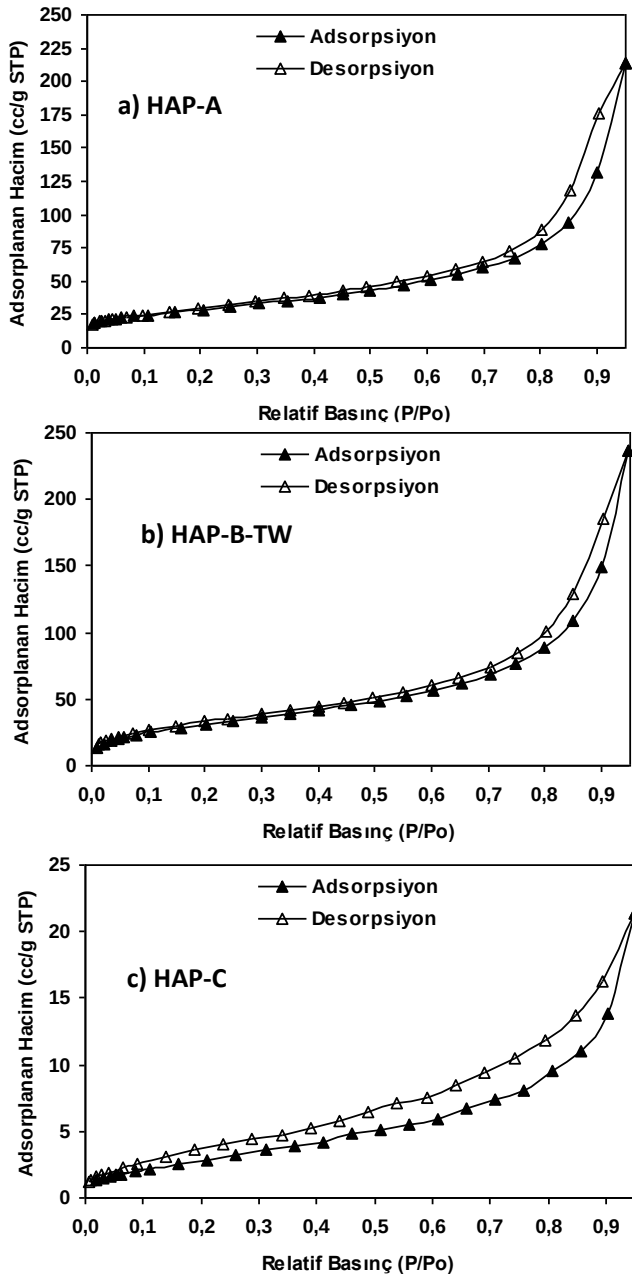
Sentezlenen HAP-A destek malzemelerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 5.1'de verildi. HAP-A meso gözenekli, yüksek adsorpsiyon enerjisi gösteren Tip IV yapısını

vermektedir [48]. Buna rağmen HAP-A destek malzemesi 700, 800 ve 900°C’de kalsine edildiğinde, HAP-A yapısı daha gözeneksiz ve mikro gözenekli yapıya Tip I’e dönüşmüştür [48]. Yüksek sıcaklıklarda beklenildiği gibi HAP-A yapısının gözenekleri yıkılarak meso gözenekten (yaklaşık 17 nm civarında) mikro gözenekli (1-2,2 nm) yapıya dönüşmüştür.



Şekil 5.1. Sentezlenen hidroksiapatit destek malzemelerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri

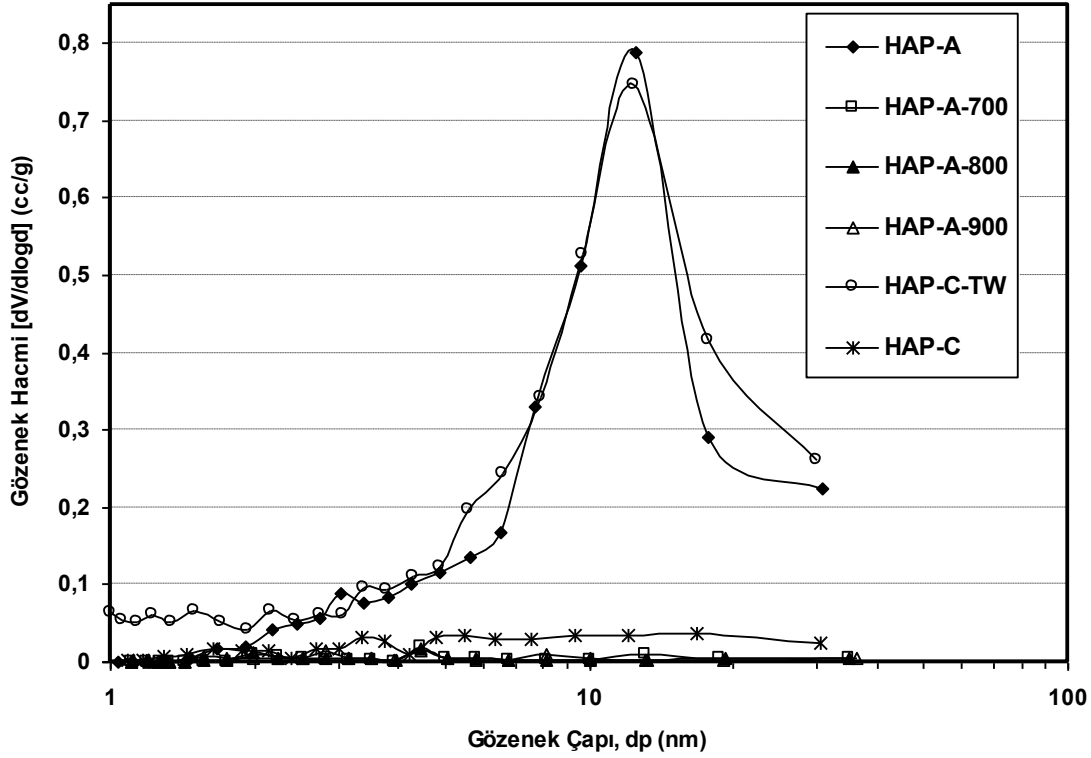
Sentezlenen HAP-A, HAP-B-TW ve HAP-C destek malzemelerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri ise hazırlama metodlarını karşılaştırmak amacıyla Şekil 5.2’de verildi. HAP-A meso gözenekli, yüksek adsorpsiyon enerjisi gösteren Tip IV yapısını vermektedir [48]. Tween 80 eklenenerek elde edilen HAP-B-TW malzemesi de HAP-A gibi yüksek adsorpsiyon hacmi vermiştir. Fakat püskürtmeli kurutucu ile elde edilen HAP-C düşük adsorpsiyon hacmi vermiştir.



Şekil 5.2. Farklı yöntemlere göre hazırlanan hidroksiapatit destek malzemelerinin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermeleri

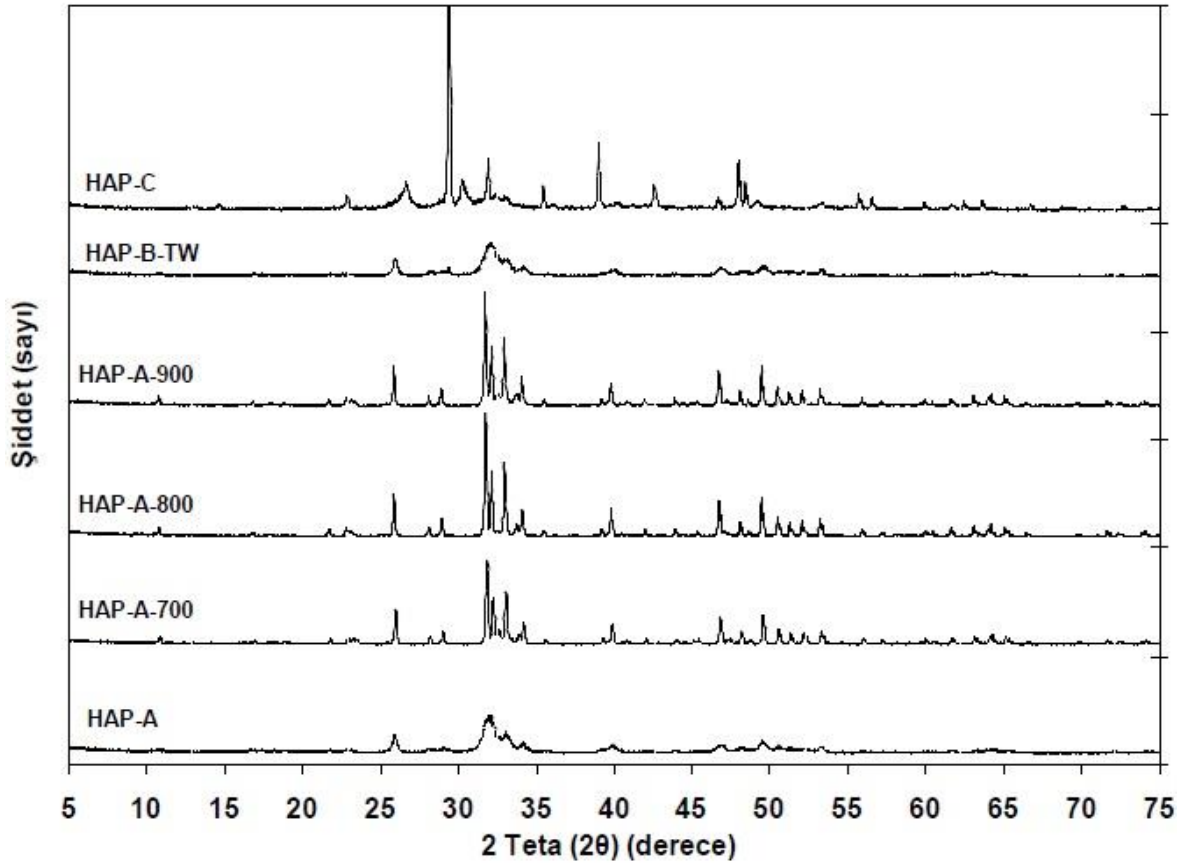
Sentezlenen hidroksiapatit destek malzemelerinin BJH diferansiyel gözenek boyutu dağılımı Şekil 5.3’de verildi. HAP-A ve HAP-B-TW malzemeleri benzer gözenek boyutu dağılımı vermiş ve gözeneklerinin çoğu yaklaşık 1–20 nm aralığında bulunmuştur. Bu da yapının meso gözenekli yapıda olduğunu doğrulamaktadır. Püskürtmeli kurutucu ile üretilen HAP-C ise daha düşük gözenek hacmi ve 1-20 nm aralığında geniş bir gözenek boyutu dağılımı vermiştir. Yüksek sıcaklıklarda kalsine edilen HAP-A-700, HAP-A-800 ve HAP-A-900

malzemelerinde ise kalsinasyon sıcaklığı arttıkça gözenek hacmi oldukça düşmüştür ve 1-20 nm aralığında geniş bir gözenek boyutu dağılımı gözlenmiştir.



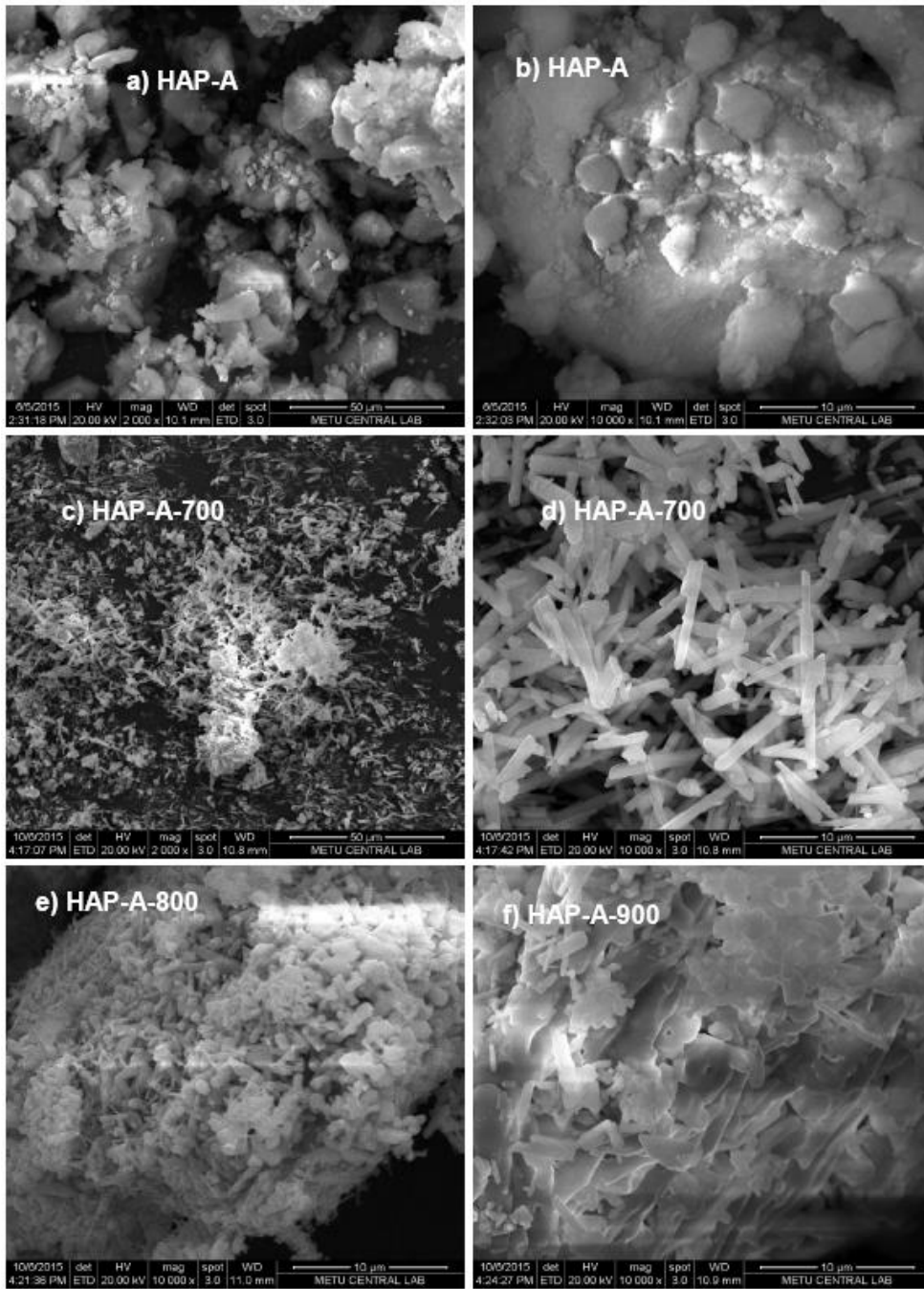
Şekil 5.3. Hidroksiapatit destek malzemelerinin gözenek boyutu dağılımı

Sentezlenen hidroksiapatit destek malzemelerinin kristal yapısı ve fazların analizi XRD ile yapılmıştır ve XRD desenleri Şekil 5.4’de verilmiştir. HAP-A ve HAP-B-TW diğer malzemelere göre düşük kristal yapısı vermiştir. Bunun nedeni bu iki malzeme 100°C’de kurutma işlemi sonrası kalsinasyon işlemine tabi tutulmamıştır. Fakat püskürtmeli kurutucuda elde edilen HAP-C numunesi ise yine 100°C’de kurutulmasına rağmen yüksek kristal yapısı vermiştir. Bu da püskürtmeli kurutucunun en önemli avantajlarından biridir. Hidroksiapatit olarak sentezlenen bu malzemeler, hidroksiapatit fazına ait üç dominant piki $[(211)(2\theta = 31,7^\circ), (112)(2\theta = 32,3^\circ) \text{ ve } (300)(2\theta = 32,9^\circ)]$ vermiştir ve 09-0432 PDF (Powder Diffraction File) deseni ile karşılaştırıldığında üretilen hidroksiapatitlerin “hidroksiapatit” yapısında olduğu doğrulanmıştır. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda kalsine edilen HAP-A-700, HAP-A-800 ve HAP-A-900 malzemeleride yine hidroksiapatit fazında bulunmuştur. Kalsinasyon sıcaklığı arttıkça piklerin şiddetleri artmış ve daha kristal apatit yapısı elde edilmiştir.



Şekil 5.4. Hidroksiapatit toz destek malzemelerinin XRD pikleri ve desenleri

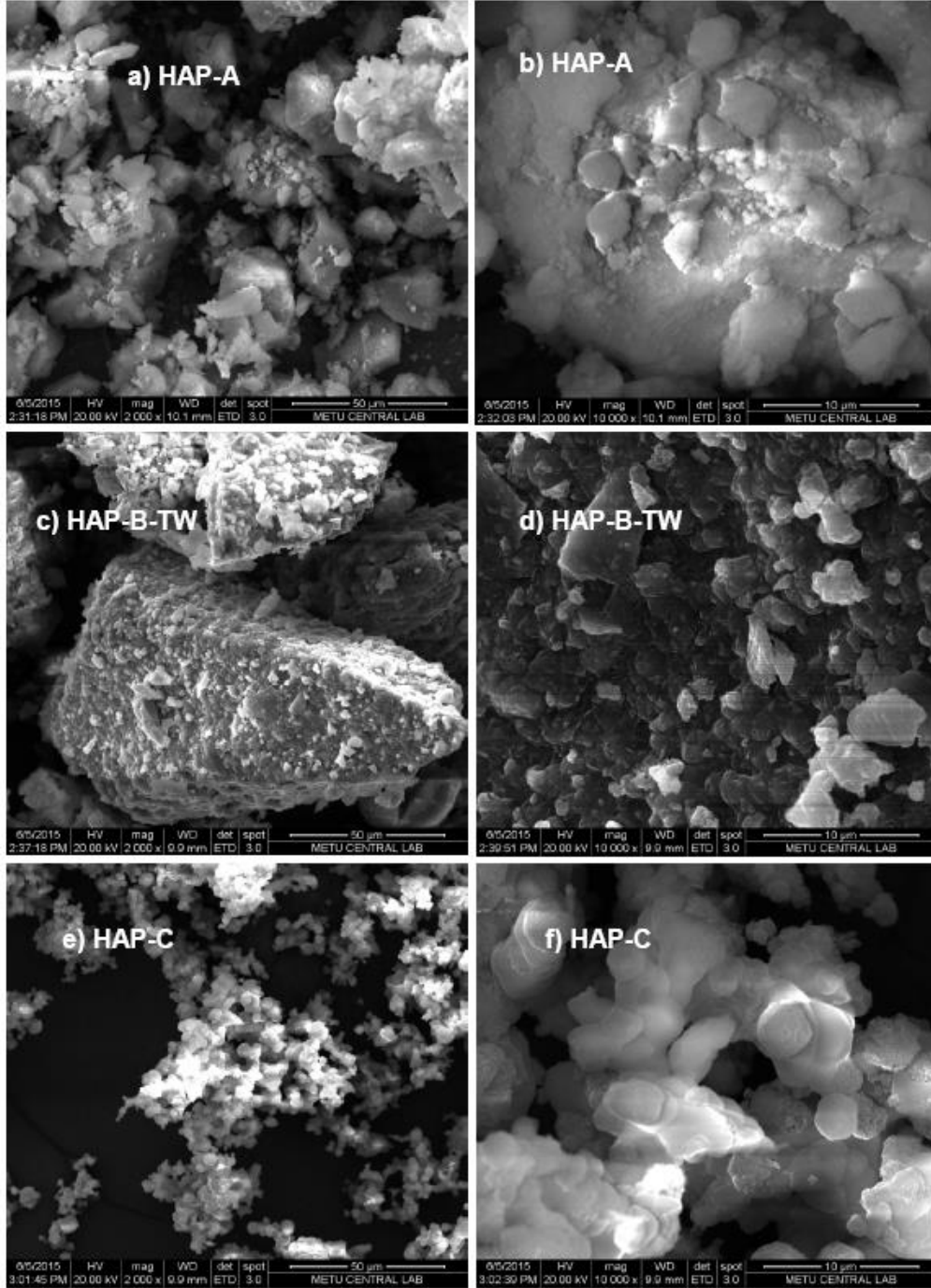
HAP-A ve yüksek sıcaklıklarda kalsine edilen HAP-A toz destek malzemelerinin SEM mikrofotografı Şekil 5.5’de verildi. HAP-A malzemesinin parçacıkları küresel-küçük yapıda, parçacık boyutu ortalama 50-1300 nm aralığında nano-mikro boyut aralığında bulunmuştur. Yüksek sıcaklıklarda kalsine edilen HAP-A-700, HAP-A-800 ve HAP-A-900 malzemelerinde ise sıcaklık arttıkça partiküller uzayarak yapı daha çubuksu bir forma dönüşmüştür. Çubuksu yapıların çapları ortalama 350-1200 nm aralığında boyları ise ortalama 2400-5700 nm aralığında bir dağılım vermiştir. 700°C’de çubuksu yapı elde edilmiş fakat sıcaklık arttıkça çubuklar birleşerek öbekler halinde gözeneksiz bir yapı oluşturmuştur.



Şekil 5.5. HAP-A ve yüksek sıcaklıklarda kalsine edilen HAP-A destek malzemelerinin SEM mikro fotoğrafları

Sentezlenen HAP-A, HAP-B-TW ve HAP-C destek malzemelerinin SEM mikro fotoğrafları ise Şekil 5.6’da verildi. HAP-A malzemesinin parçacıkları küre-kübik yapıda, parçacık boyutu ortalama 50-1300 nm aralığında nano-mikro boyut aralığında bulunmuştur. Tween 80 eklenerek elde edilen HAP-B-TW malzemesi küre şeklinde ortalama 100-1800 nm boyut aralığında bulunmuştur. Püskürtmeli kurutucuda sentezlenen HAP-C partikülleri ise küre

şeklinde, üzüm salkımı gibi, ortalama 50-1500 nm aralığında nano-mikro boyut aralığında bulunmuştur.



Şekil 5.6. Farklı yöntemlere göre hazırlanan hidroksiapatit destek malzemelerinin SEM mikro fotoğrafları

SEM-EDS analizlerine göre sentezlenen tüm HAP destek malzemeleri 1,65-1,68 aralığında Ca/P oranı vererek teorik hidroksiapatit Ca/P oranına yani 1,67'ye ulaşmıştır. Bu sonuçlar

sentezlenen yapının hidroksiapatit yapısı olduğunu ve başarılı bir şekilde her üç metoda göre sentezlendiğini desteklemiştir.

5.2. Hidroksiapatit Destekli Bazik Katı Katalizörlerin Karakterizasyonu

Bu bölümde sentezlenen HAP-A destekli bazik katı katalizörlerden kütlece %1-35 aralığında KOH, KF ve K_2CO_3 yüklenmiş katalizörlerin karakterizasyonu yapılmıştır. Sentezlenen katalizörlerin bazik aralığı ve bazikliği Hammett indikatör yöntemine göre ölçülmüştür [49-51]. Bu yöntemle göre 10 mL metanol 1 mL Hammett indikatörü içeren 300 mg numune üzerine eklendi. Karışım 2 saat süresince bekletildi. Baziklik tanımı güçlü indikatörden zayıfa olmak üzere tanımlandı. Renk değişiminin olduğu indikatör baziklik aralığının belirlenmesinde kullanıldı. Numunenin bazikliği ise benzen karboksilik asit indikatörü kullanılarak titrasyon sonunda örneğin original rengine dönene kadar yapıldı. Baziklik mmol/g olarak tanımlandı.

Sentezlenen HAP-A destekli bazik katı katalizörlerin fiziksel özellikleri Çizelge 5.3’de özetlenmiştir. HAP-A destek malzemesi $101,9 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanı vermiştir. KOH ile yükleme sonrası yapının yüzey alanı azalarak %35 KOH yüklemede $2,81 \text{ m}^2/\text{g}$ ’a kadar düşmüştür. Bu durum beklenen bir durumdur ve destek malzemesinin tüm gözeneklerinin aktif olarak kullanıldığını ve bazik merkezlerin yükleme işinin başarılı olduğunu göstermektedir. Literatürde aynı yöntemle sentezlenen katalizörlerde de yükleme arttıkça yüzey alanı düşmüştür ve sonuçlar literatürle uyum içinde bulunmuştur [49-51].

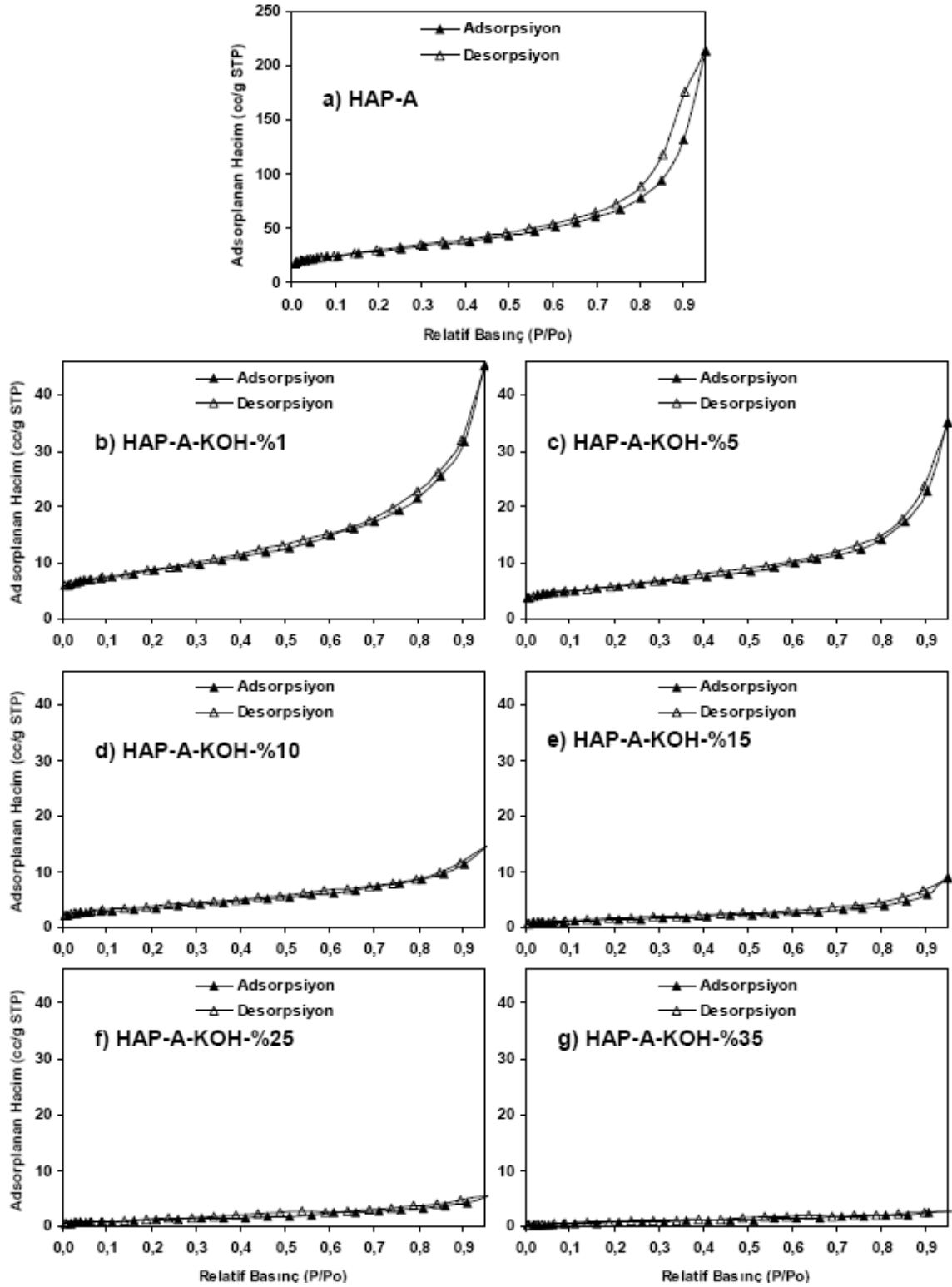
Ayrıca potasyum bileşiklerini yapıya yükleme sonrası gözenek hacmi ve gözenek boyutu da azalmıştır. %25 ve %35 KOH yüklemede benzer gözenek hacmi ve boyutu vermiştir. Bu durum yapının KOH yüklemesi ile dolduğunu göstermiştir. %1-35 aralığında KOH yüklemesi arttıkça katalizörlerin bazikliği artış göstermiştir. Kütlece %35 KF ve %35 K_2CO_3 yükleme yapılan katalizörlerde %35 KOH yüklenen katalizör ile benzer fiziksel özellikler vermiştir. Bu katalizörlerin baziklikleri de $KF > KOH > K_2CO_3$ sırasına göre artış göstermiştir.

Çizelge 5.3. Sentezlenen HAP-A destekli bazık katı katalizörlerin fiziksel özellikleri

Numune Adı	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)	Gözenek Çapı (nm)	Bazık Aralığı (pKa değeri=H ₊)	Baziklik (mmol/g)
HAP-A	101,90	0,331	17,17	<7,2	-
HAP-A-KOH-%1	29,69	0,068	5,02	9,8-15,0	0,12
HAP-A-KOH-%5	20,06	0,054	4,97	9,8-15,0	0,15
HAP-A-KOH-%10	12,83	0,022	4,43	9,8-15,0	0,25
HAP-A-KOH-%15	6,05	0,014	3,12	9,8-15,0	0,49
HAP-A-KOH-%25	4,60	0,0091	2,24	15,0-18,4	1,26
HAP-A-KOH-%35	2,81	0,0051	2,23	15,0-18,4	2,09
HAP-A-K ₂ CO ₃ -%35	2,73	0,00093	2,25	15,0-18,4	2,02
HAP-A-KF-%35	6,46	0,00052	2,24	15,0-18,4	2,15

Sentezlenen HAP-A destekli kütlece %1-35 KOH yüklenen bazık katı katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 5.7’de verildi. HAP-A meso gözenekli, yüksek adsorpsiyon enerjisi gösteren Tip IV yapısını vermektedir [48]. Buna rağmen yapıdaki KOH yükleme miktarı arttıkça daha gözeneksiz ve mikro gözenekli yapıya sahip Tip I yapısına dönüşmüştür [48].

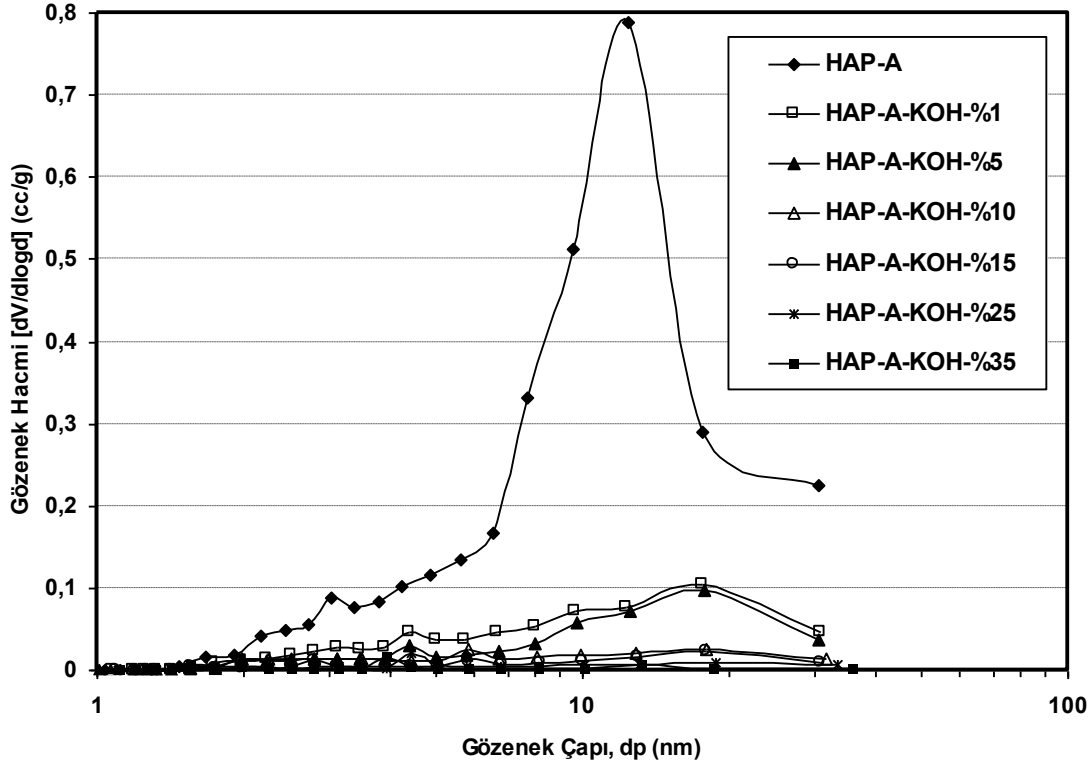
Ayrıca 500°C kalsinasyon sıcaklığının etkisiyle katmanlar üst üste yığılarak gözeneksiz bir yapıya dönüşmüştür. Bu nedenle yapı potasyum bileşiği yüklendikten sonra kalsine edildiğinden KF, KOH ve K₂CO₃ ile yükleme yapılan tüm katalizörler daha düşük adsorpsiyon hacmi vermiştir. Hidroksiapatit malzemesi yükleme öncesi yaklaşık 225 cc/g (mL/g) adsorplanan hacim değeri vermesine rağmen, yükleme sonrası hazırlanan katalizörlerin adsorplanan hacim değerleri yaklaşık 3-45 cc/g aralığında değişmektedir.



Şekil 5.7. HAP-A destekli KOH yüklenen bazik katı katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

HAP-A destekli kütlece %1-35 KOH yüklenen bazik katı katalizörlerin BJH diferansiyel gözenek boyutu dağılımı Şekil 5.8’de verildi. HAP-A destek malzemesinin ve yükleme sonrası bazik katalizörlerin gözenek boyutu yaklaşık 1–20 nm aralığında bulunmuştur. Fakat

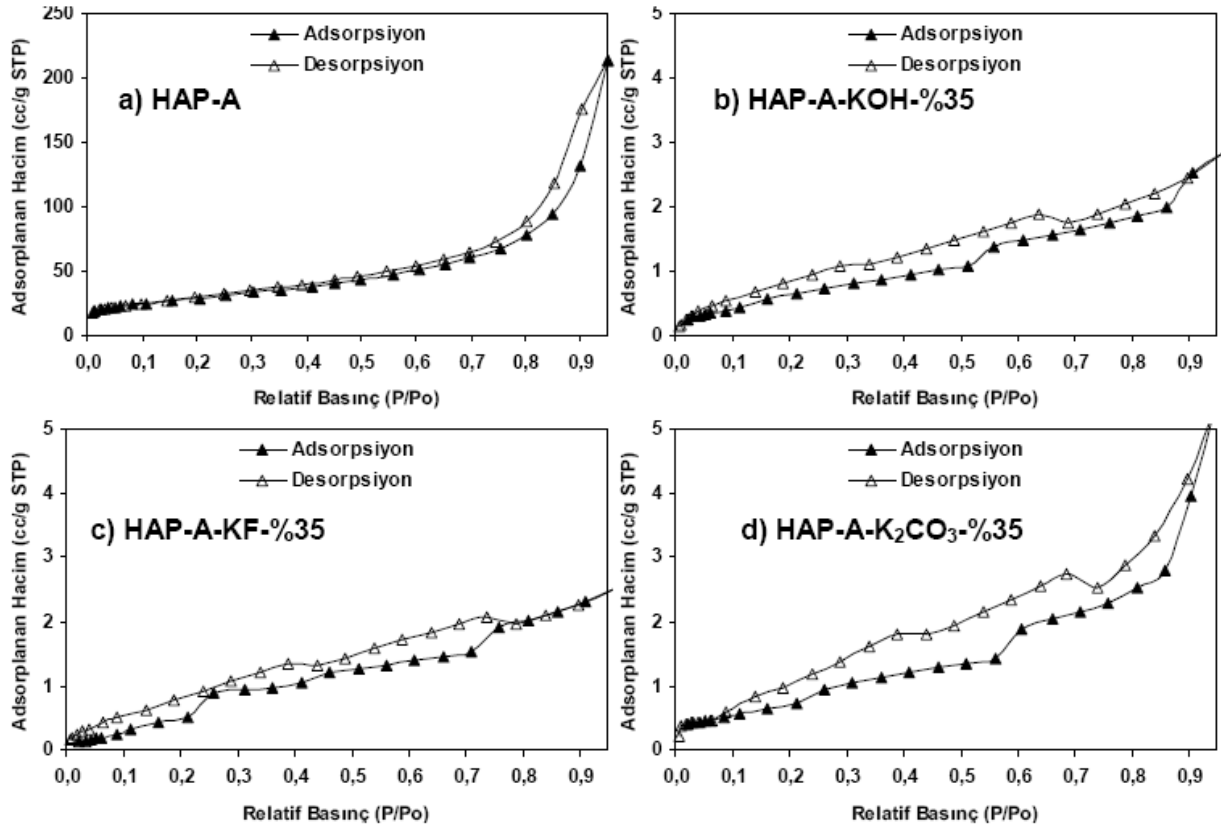
KOH yükleme miktarının artmasıyla katalizörlerin gözenek çapının beklenildiği gibi daraldığı gözlenmiştir.



Şekil 5.8. HAP-A destekli KOH yüklenen bazik katalizörlerin gözenek boyutu dağılımı

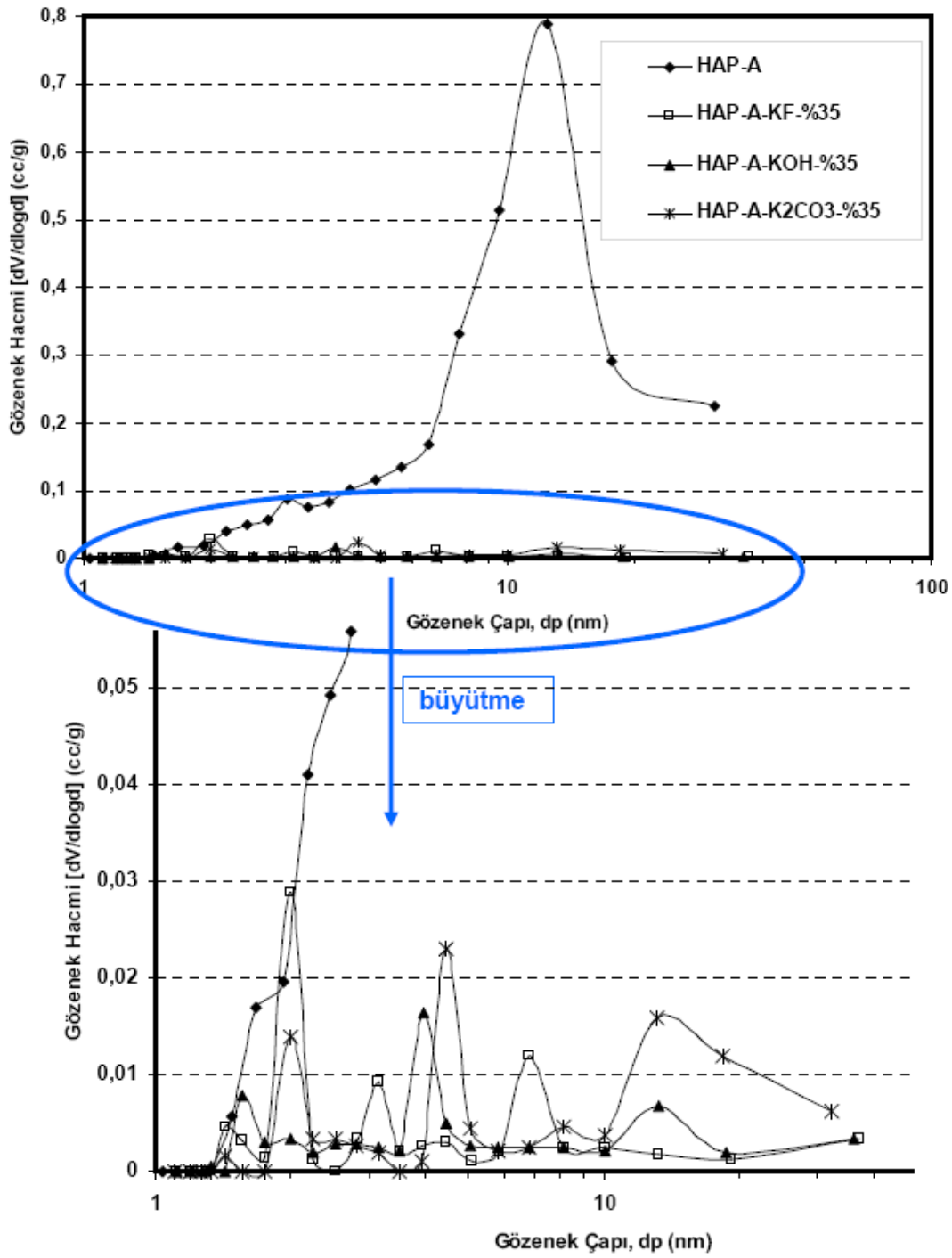
Ayrıca farklı potasyum bileşiklerinin etkisini araştırmak amacıyla kütlece %35 yükleme ile elde edilen KOH, KF ve K_2CO_3 bazik katı katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi Şekil 5.9'da verildi. HAP-A meso gözenekli, yüksek adsorpsiyon enerjisi gösteren Tip IV yapısını vermektedir [48]. Kütlece %35 KOH, KF ve K_2CO_3 yükleme yapılan bazik katı katalizörler daha gözeneksiz ve mikro gözenekli yapıya Tip I'e dönüşmüştür [48].

Aynı şekilde 500°C kalsinasyon sıcaklığının etkisiyle yapıda katmanlar yığın şekline dönüşmüştür ve %35 yükleme yapılan katalizörler daha düşük adsorpsiyon hacmi vermiştir. Hidroksiapatit malzemesi yükleme öncesi yaklaşık 225 cc/g (mL/g) adsorplanan hacim vermesine rağmen, yükleme sonrası hazırlanan katalizörlerin adsorplanan hacim değerleri yaklaşık 3-5 cc/g aralığında değişmektedir.



Şekil 5.9. HAP-A destekli farklı potasyum bileşikleriyle yüklenen bazik katı katalizörlerin azot adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi

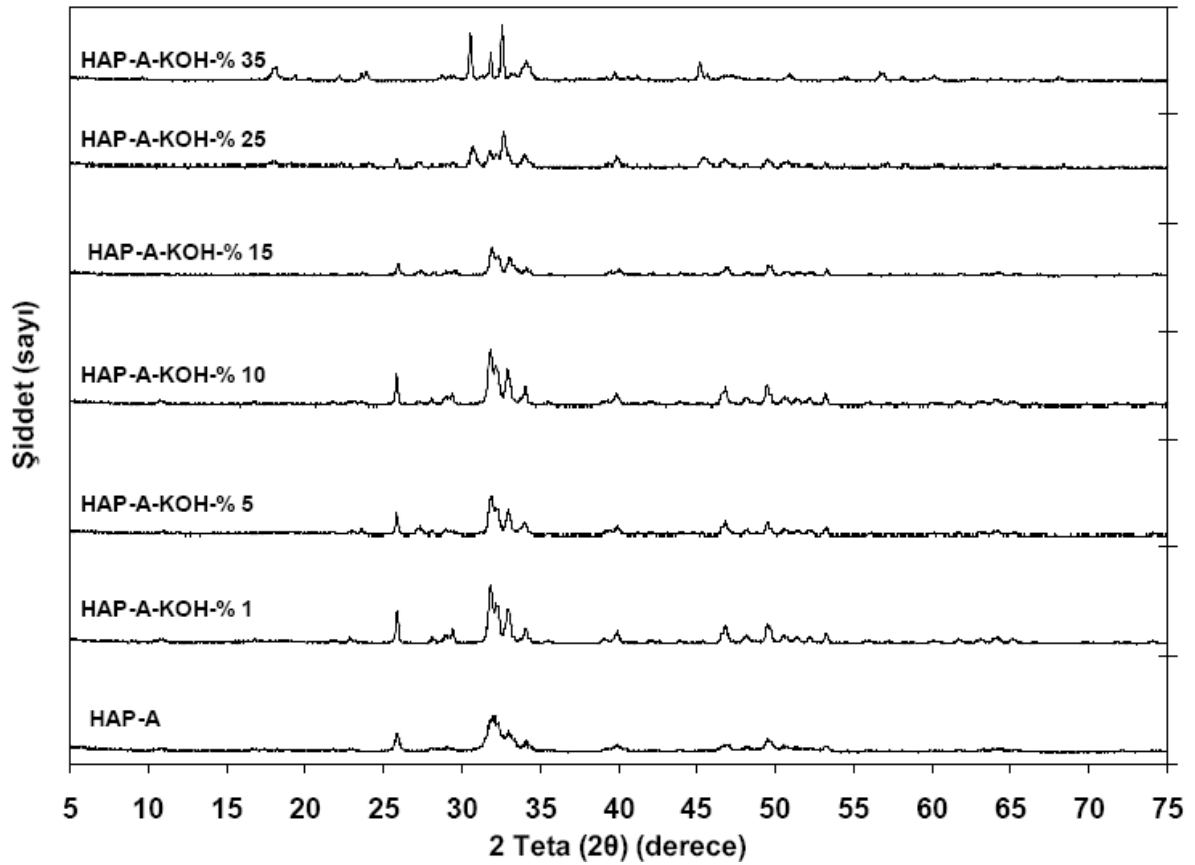
Farklı potasyum bileşiklerinin %35 HAP-A destek malzemesine yüklenmesiyle sentezlenen katalizörlerin BJH diferansiyel gözenek boyutu dağılımı Şekil 5.10'da verildi. HAP-A destek malzemesinin ve yükleme sonrası potasyum bileşiği içeren bazik katalizörlerin gözenek boyutu yaklaşık 1–20 nm aralığında bulunmuştur. Fakat %35 yükleme sonrası katalizörlerin gözenek çapının beklenildiği gibi çok daraldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 5.10. HAP-A destekli farklı potasyum bileşikleriyle yüklenen bazik katı katalizörlerin gözenek boyutu dağılımı

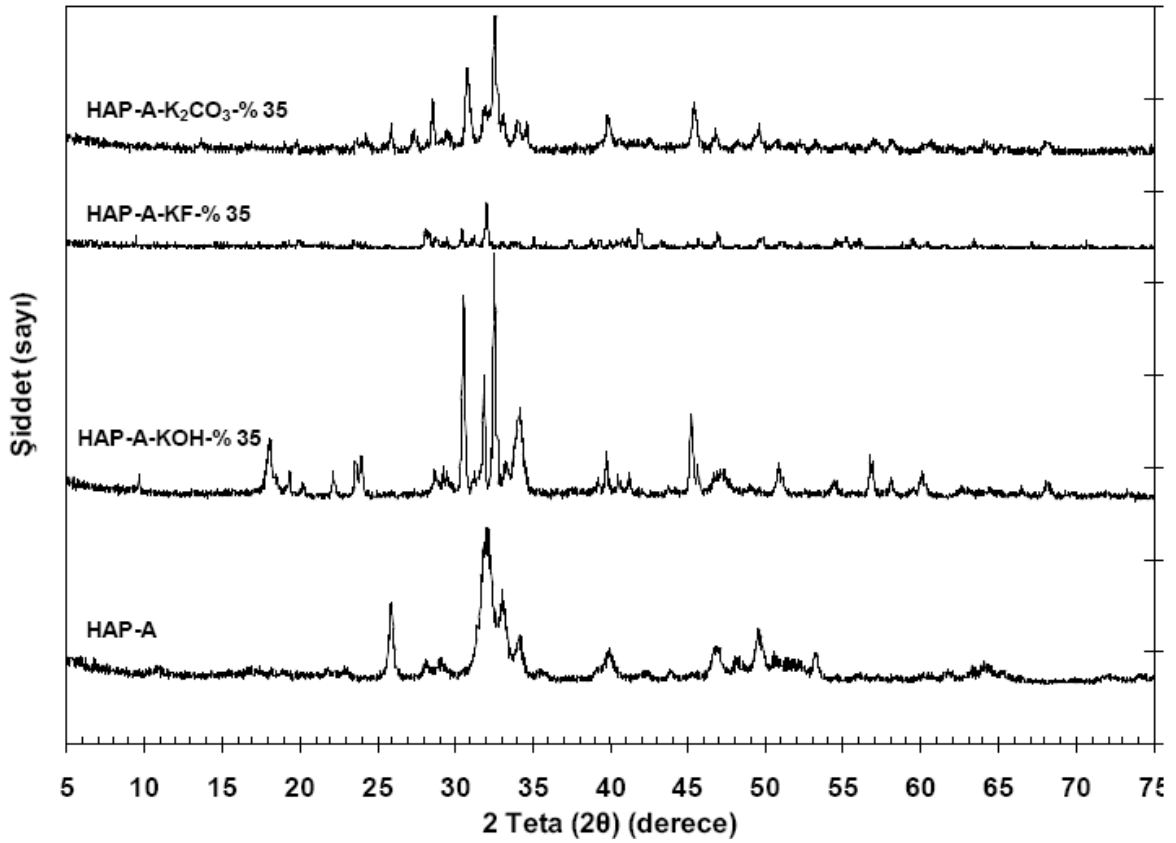
HAP-A destekli kütlece %1-35 KOH yüklenen bazik katı katalizörlerin XRD sonuçları Şekil 5.11’de verilmiştir. Kütlece %1-35 KOH yüklenen HAP-A destek malzemesi daha kristal bir yapıya dönüşmüştür. Bu durum bazik katalizörlerin yükleme sonrası 500°C’de kalsine edilmesiyle açıklanabilir. Yükleme sonrası sentezlenen katalizörlerin yapısında kalsinasyon sonrası yeni K₂O fazı oluşmuş ve bu faz 2θ açısının 37,36; 52,18; 57,46 ve 63,46° olduğu

bölgelerde gözlenmiştir. HAP-A destek malzemesine yükleme sonrası yapıda oluşan K_2O fazı yapının bazikliğini artırmaktadır. Benzer yorumlar literatürde alümina destekli alkali katalizörlerde de yapılmıştır [48-51]. Buna bağlı olarak baziklik arttıkça katalizörün aktivitesi de artmaktadır.



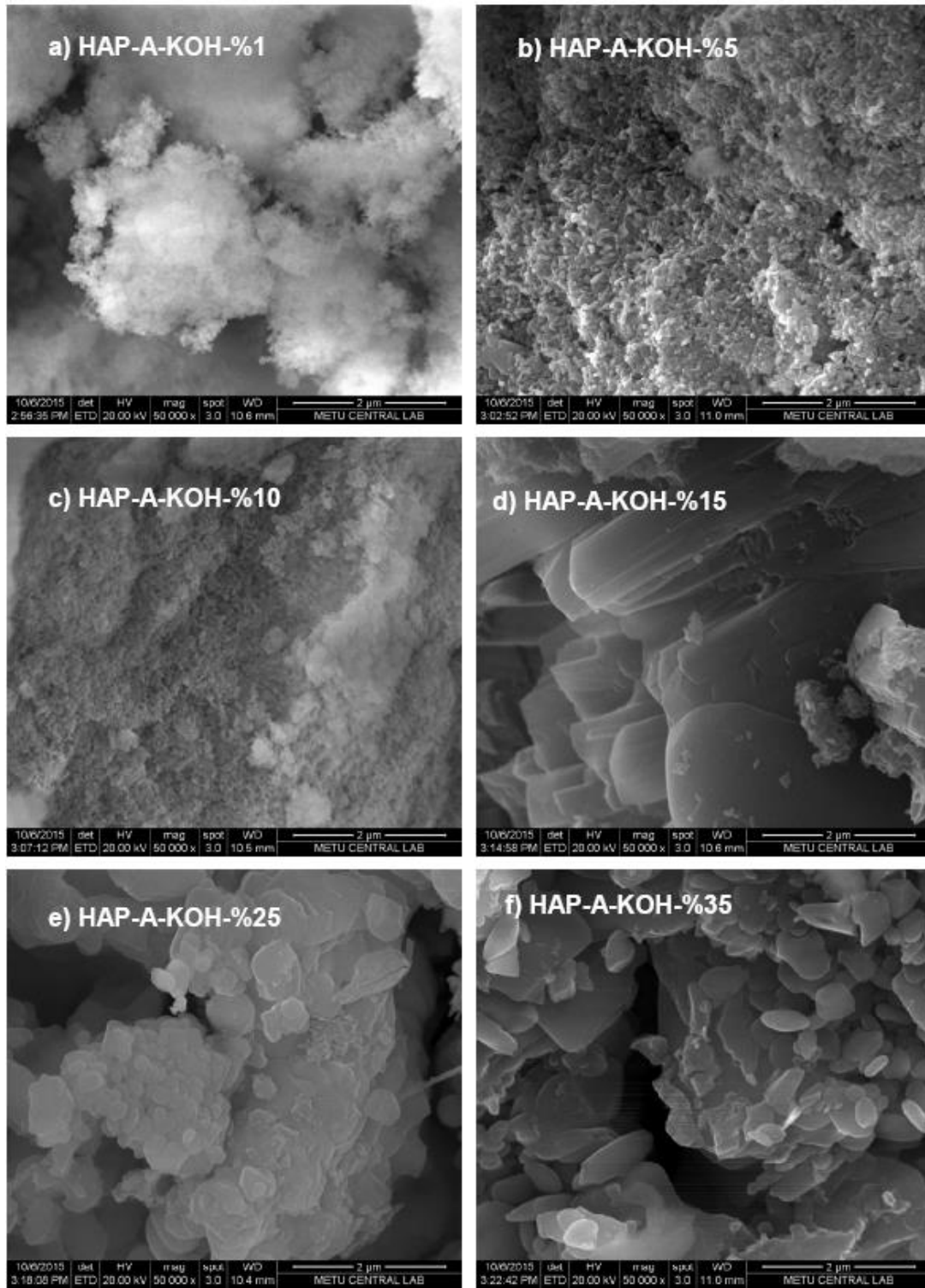
Şekil 5.11. HAP-A destekli kütlece %1-35 KOH yüklenen bazik katı katalizörlerin XRD pikleri ve desenleri

HAP-A destekli farklı potasyum bileşikleriyle yüklenen bazik katı katalizörlerin yapısı XRD çekimleri ile analiz edilmiş ve pik desenleri Şekil 5.12’de verilmiştir. Kütlece %35 yükleme ile elde edilen KOH, KF ve K_2CO_3 bazik katı katalizörlerin kristallliği oldukça yüksektir. HAP-A yapısı yükleme sonrası karakteristik yapısını korumuştur. HAP-A destek malzemesine beklenildiği gibi %35 KOH, KF ve K_2CO_3 yükleme sonrası oluşan K_2O fazı 2θ açılarının $37,36^\circ$; $52,18^\circ$; $57,46^\circ$ ve $63,46^\circ$ olduğu bölgelerde gözlenmiştir.



Şekil 5.12. HAP-A destekli farklı potasyum bileşikleriyle yüklenen bazik katı katalizörlerin XRD pikleri ve desenleri

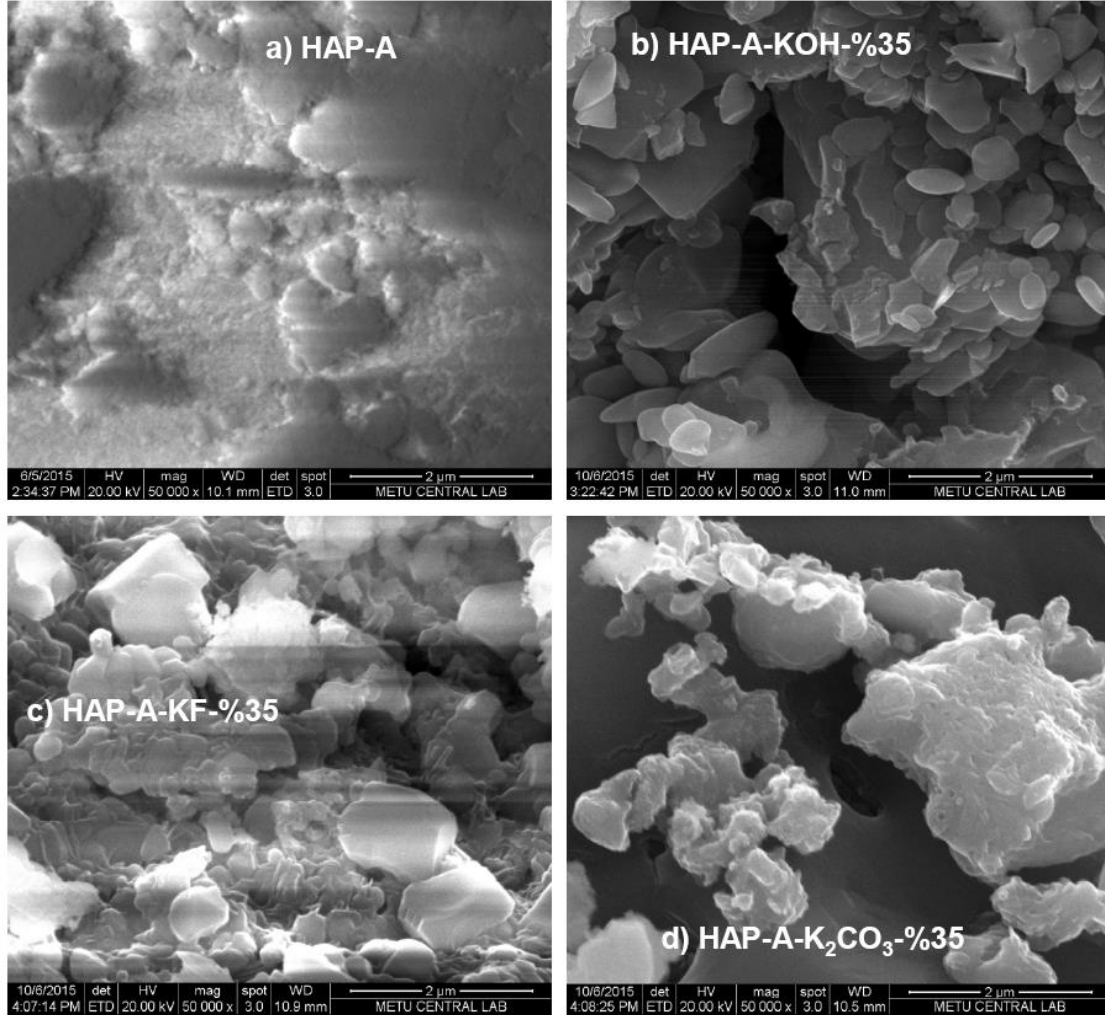
HAP-A destekli kütüğe %1-35 KOH yüklenen bazik katı katalizörlerin SEM mikrofotografıları Şekil 5.13’de verildi. %1 KOH yüklenen katalizör küresel üzüm salkımı şeklinde parçacık boyutu ortalama 2-50 nm aralığında nano boyutlu bulunmuştur. %5 KOH yüklenen katalizör ortalama 25 nm çapında 250 nm uzunluğunda çubuksu yapı göstermiştir. Aynı şekilde %10 KOH yüklenen katalizör ortalama 25 nm çapında 150 nm uzunluğunda çubuksu yapı göstermiştir. Fakat yapıya yüklenen KOH miktarı arttıkça (%25-35) ortalama 50-1500 nm çapında küresel parçacıklar yığın şeklinde bir yapı gözlenmiştir. Çubuksu yapının oluşması yine hazırlanan katalizörlerin 500°C’de kalsine edilmesi sonucu sıcaklık etkisiyle meydana gelmiştir. Sıcaklığın etkisiyle KOH yükleme oranının %1-10 olduğu malzemelerde parçacıklar uzamış ve çubuk şeklinde bir yapı oluşmuştur. Fakat yüksek KOH (%25-35) içeren HAP-A yapısında ise yüzey tamamen potasyum hidroksit ile kaplandığından küresel parçacıklar gözlemlenmiştir. Yapı daha yığın şeklinde ve küresel parçacıklardan oluşan yığın kümeleri şeklinde görülmektedir.



Şekil 5.13. HAP-A destekli kütlece %1-35 KOH yüklenen bazik katı katalizörlerin SEM mikro fotoğrafları

HAP-A destekli farklı potasyum bileşikleriyle yüklenen bazik katı katalizörlerin SEM mikro fotoğrafları ise Şekil 5.14’de verildi. Kütlece %35 yükleme ile elde edilen KOH, KF ve

K_2CO_3 bazık katı katalizörlerin küresel parçacıklar şeklinde ve yığın şeklinde kümелendiği gözlenmiştir. Partikül boyutu ortalama bu katalizörler için 50-1400 nm aralığındadır.



Şekil 5.14. HAP-A destekli farklı potasyum bileşikleriyle yüklenen bazık katı katalizörlerin SEM mikro fotoğrafları

5.3. Bazık Katı Katalizörlerin Metil Ester Verimine Etkileri

Sentezlenen bazık katalizörlerden KOH yüklenen HAP-A katalizörlerinin deney sonuçları Çizelge 5.4’de özetlenmiştir. Çizelge 5.4’de görüldüğü gibi KOH miktarı arttıkça HAP-A destekli bazık katalizörlerin bazıklığı artmaktadır. DMC/kanola yağ oranının 6/1, sıcaklığın $85^{\circ}C$, tepkime süresinin 9 saat ve katalizör miktarının yağa göre kütlece %5 olduğu tepkime şartlarında kanola yağının DMC ile transmetilleme tepkimesinde en yüksek metil ester verimi % 92,5 olarak %35 KOH yüklenen HAP-A katalizörü varlığında elde edildi. %35 KOH yüklenen HAP-A katalizörü yüksek bazıklığa sahip olduğundan en yüksek metil ester

verimini vermiştir. Bu tip benzer bazik katalizörlerle yapılan transesterleşme tepkimelerinde baziklik ile aktivite arasında güçlü bir bağlantı olduğu baziklik arttıkça verimin arttığı literatürde rapor edilmiştir [49-51]. Elde edilen sonuçlar literatürle uyumlu bulunmuştur. Bu çalışmada da baziklik arttıkça metil ester verimi de artmaktadır.

Çizelge 5.4. HAP-A destekli bazik katı katalizörlerin trigliserid dönüşümü ve metil ester verimi (Tepkime koşulları: DMC/yağ oranı: 6/1, sıcaklık: 85°C, tepkime süresi: 9 saat, katalizör miktarı: kütlece %5)

Numune Adı	Bazik Aralığı (pKa değeri=H ₊)	Baziklik (mmol/g)	Trigliserid Dönüşümü X _{TG} (%)	Metil Ester Verimi (%)
HAP-A	<7,2	-	-	-
HAP-A-KOH-%1	9,8-15,0	0,12	40,9	47,9
HAP-A-KOH-%5	9,8-15,0	0,15	51,6	61,1
HAP-A-KOH-%10	9,8-15,0	0,25	68,1	77,2
HAP-A-KOH-%15	9,8-15,0	0,49	70,1	78,6
HAP-A-KOH-%20	15,0-18,4	1,26	80,3	89,3
HAP-A-KOH-%35	15,0-18,4	2,09	84,4	92,5

Farklı oranlarda KOH yüklenmiş HAP-A destekli katalizör setinden en yüksek metil ester verimine (%92,5) ve bazikliğe sahip olan HAP-A-KOH-%35 katalizörü seçildi. Tepkime parametrelerinden sıcaklığın verime etkisinin sonuçları Çizelge 5.5’de, DMC/yağ oranı ve katalizör miktarının verime etkisi sonuçları ise Çizelge 5.6’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre en yüksek verim kanola yağının DMC ile transmetilleme tepkimesinde sıcaklığın 85°C, DMC/yağ oranının 12/1 ve en iyi katalizör miktarının %7 olduğu tepkime koşullarında %94,5 olarak bulunmuştur. Tepkime boyunca 9 saatlik tepkime süresi ve 500 rpm karıştırma hızı sabit tutulmuştur.

Çizelge 5.5. KOH yükleme miktarının ve sıcaklığın verime etkisi

KOH yükleme miktarının verime etkisi				Sıcaklığın verime etkisi			
HAP-A-KOH bazık katalizörü Yağ: Kanola yağı DMC/yağ = 6 T = 85°C Tepkime süresi = 9 saat Katalizör miktarı = kütlece %5 (yağa göre)				Katalizör = HAP-A-KOH-%35 Yağ: Kanola yağı DMC/yağ = 6 Tepkime süresi = 9 saat Katalizör miktarı = kütlece %5 (yağa göre)			
Katalizör ismi	KOH Yükleme Oranı (%)	Trigliserid Dönüşümü (X _{TE}) (%)	Metil Ester Verimi (%)	Katalizör ismi	Sıcaklık (°C)	Trigliserid Dönüşümü (X _{TE}) (%)	Metil Ester Verimi (%)
HAP-A-KOH-%1	1	40,9	47,9	HAP-A-KOH-%35	25	69,2	76,2
HAP-A-KOH-%5	5	51,6	61,1		45	70,2	78,1
HAP-A-KOH-%10	10	68,1	77,2		65	76,4	82,7
HAP-A-KOH-%15	15	70,1	78,6		85	84,4	92,5
HAP-A-KOH-%25	25	80,3	89,3				
HAP-A-KOH-%35	35	84,4	92,5				

Çizelge 5.6. DMC/yağ oranı ve katalizör miktarının verime etkisi

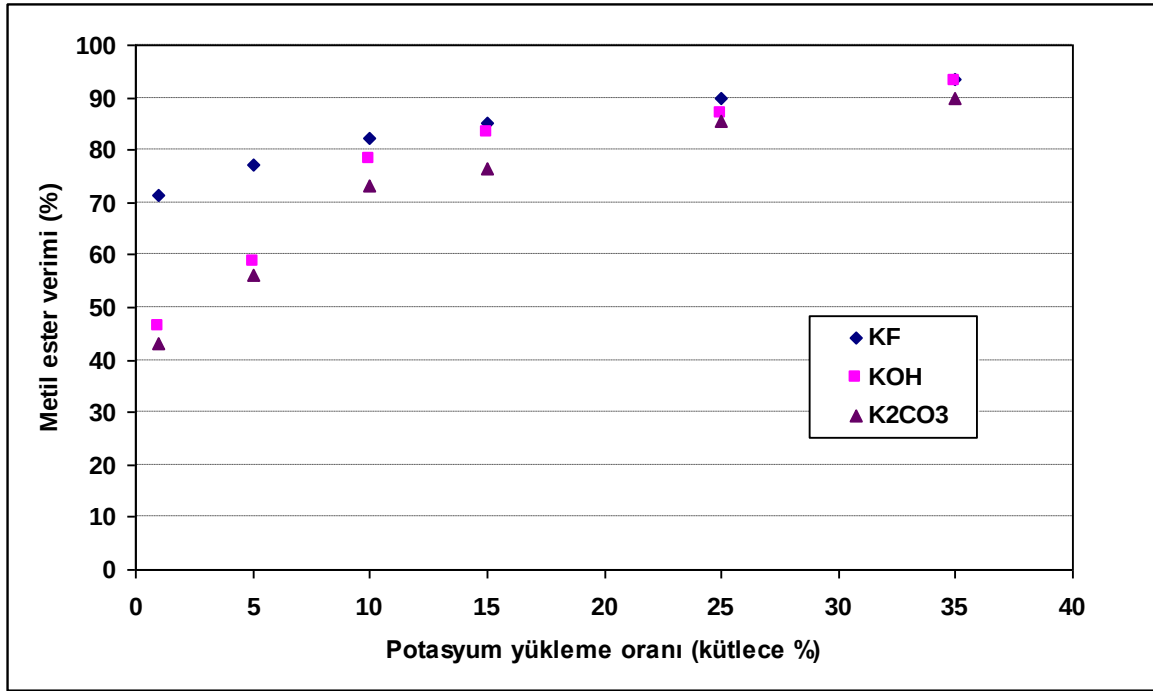
DMC/Yağ oranının verime etkisi				Katalizör miktarının verime etkisi			
Katalizör = HAP-A-KOH-%35 Yağ: Kanola yağı T = 85°C Tepkime süresi = 9 saat Katalizör miktarı = kütlece %5 (yağa göre)				Katalizör = HAP-A-KOH-%35 Yağ: Kanola yağı DMC/yağ = 6 T = 85°C Tepkime süresi = 9 saat			
Katalizör ismi	DMC/yağ oranı	Trigliserid Dönüşümü (X _{TE}) (%)	Metil Ester Verimi (%)	Katalizör ismi	Katalizör miktarı (kütlece %)	Trigliserid Dönüşümü (X _{TE}) (%)	Metil Ester Verimi (%)
HAP-A-KOH-%35	3	62,4	68,1	HAP-A-KOH-%35	1	60,8	71,3
	6	84,4	92,5		3	77,1	86,2
	9	66,9	77,4		5	84,4	92,5
	12	89,0	94,5		7	88,0	94,2
	15	58,6	70,8		12	74,0	83,2
	18	84,7	93,1				

En aktif destek malzemesini seçmek amacıyla en iyi tepkime şartlarında diğer destek malzemeleri (HAP-A, HAP-TW, HAP-700, HAP-800, HAP-900) kullanılarak sentezlenen bazık katalizörlerin bazıklığı ve %metil ester verimleri Çizelge 5.7’de verilmiştir. Trigliserid dönüşümü metil ester veriminden yaklaşık %6-8 kadar az bulunmuştur. Bunun nedeni bitkisel yağların yaklaşık %90-95 aralığında trigliserid içermesi ile açıklanabilir. HAP-A destek malzemesine %35 KF, KOH ve K₂CO₃ bileşiklerinin yüklenmesiyle sentezlenen katalizörler varlığında en yüksek metil ester verimi elde edilmiştir. Potasyum bileşiklerinin baziklikleri KF>KOH>K₂CO₃ sırasıyla artmaktadır. En iyi katalizör beklenildiği gibi en yüksek bazıklığa sahip olan %35 KF ve KOH yüklenen katalizörler olmuştur.

Çizelge 5.7. Katalizör destek malzemelerinin en iyi tepkime koşullarında verimlerinin karşılaştırılması (Kanola yağı, DMC/yağ: 12; T: 85°C; 9 saat; katalizör kütlece %7)

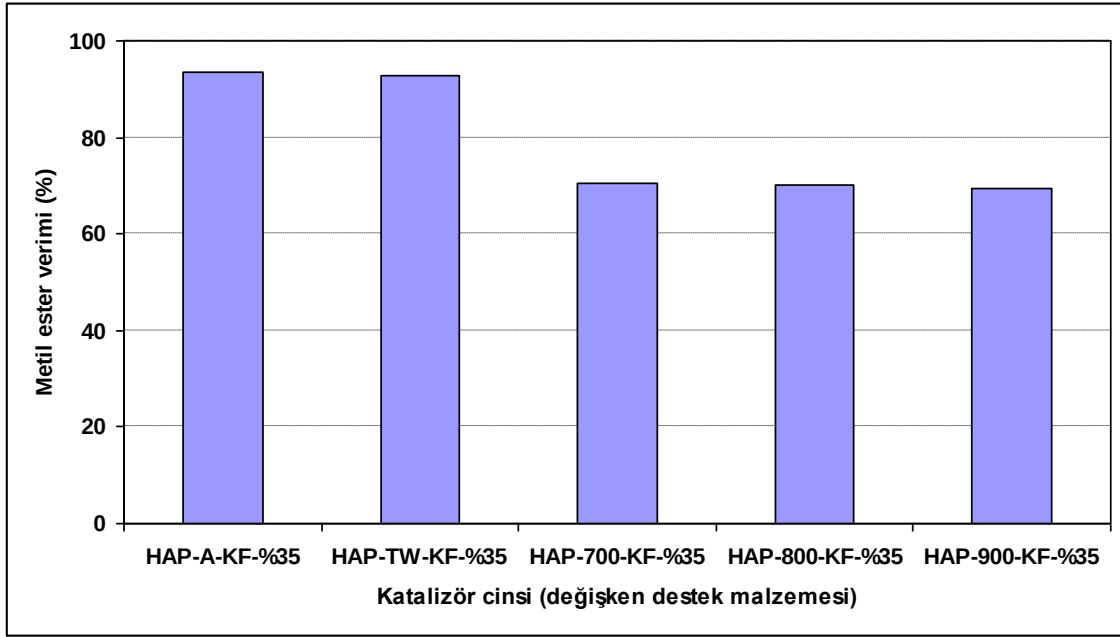
Katalizör Adı	Baziklik (mmol/g)	Trigliserid Dönüşümü (X_{TG}) (%)	Metil Ester Verimi (%)
HAP-A-KF-%1	0,14	64,2	71,2
HAP-A-KF-%5	0,16	70,1	77,1
HAP-A-KF-%10	0,35	75,2	82,2
HAP-A-KF-%15	0,82	79,1	85,1
HAP-A-KF-%25	1,32	82,8	89,8
HAP-A-KF-%35	2,15	86,7	93,5
HAP-A-KOH-%1	0,12	42,3	46,4
HAP-A-KOH-%5	0,15	53,9	58,6
HAP-A-KOH-%10	0,25	70,2	78,4
HAP-A-KOH-%15	0,49	76,7	83,5
HAP-A-KOH-%25	1,26	81,8	86,9
HAP-A-KOH-%35	2,09	89,0	94,5
HAP-A- K_2CO_3 -%1	0,09	36,0	43,0
HAP-A- K_2CO_3 -%5	0,13	49,2	56,2
HAP-A- K_2CO_3 -%10	0,24	66,3	73,3
HAP-A- K_2CO_3 -%15	0,44	69,5	76,5
HAP-A- K_2CO_3 -%25	1,18	78,5	85,5
HAP-A- K_2CO_3 -%35	2,02	82,8	89,8
HAP-TW-KF-%35	2,12	85,8	92,8
HAP-700-KF-%35	0,48	64,4	70,4
HAP-800-KF-%35	0,35	63,1	70,1
HAP-900-KF-%35	0,34	62,6	69,6

HAP-A destekli potasyum bileşiklerinin farklı yükleme oranlarında metil ester verimine etkisi Şekil 5.15’de verilmiştir. Potasyum yükleme oranı arttıkça metil ester verimi artmaktadır. En yüksek bazikliğe sahip KF yüklenen katalizörler varlığında yapılan deneylerde daha yüksek metil ester verimi elde edilmiştir. %35 KF, KOH ve K_2CO_3 yüklenen katalizörler yaklaşık %93’ün üzerinde metil ester verimi vermişlerdir.



Şekil 5.15. HAP-A destekli potasyum bileşiklerinin farklı yükleme oranlarında metil ester verimine etkisi (En iyi tepkime koşulları: DMC/kanola yağ oranı: 12/1, sıcaklık: 85°C, tepkime süresi: 9 saat, katalizör miktarı: kütlece %7)

Çizelge 5.7’de baziklikleri ve metil ester verimleri verilen diğer destek malzemelerine de %35 KF yüklenerek en iyi tepkime koşullarında destek malzemelerinin verime etkisi araştırılmış ve Şekil 5.16’da karşılaştırılmıştır. HAP-A ve HAP-TW katalizörleri benzer yüzey alanı ve benzer baziklik gösterdiklerinden yaklaşık %93 metil ester verimi vermişlerdir. Fakat 700, 800 ve 900°C’de kalsine edilmiş diğer destek malzemeleri kullanılarak %35 KF yükleme yapılan katalizörler daha düşük yüzey alanı ve daha düşük bazikliğe sahip olduğundan beklenildiği gibi daha düşük yaklaşık %65 metil ester verimi elde edilmiştir.



Şekil 5.16. Farklı destek malzemelerine %35 KF yüklenmiş katalizörlerin metil ester verimine etkisi (En iyi tepkime koşulları: DMC/kanola yağ oranı: 12/1, sıcaklık: 85°C, tepkime süresi: 9 saat, katalizör miktarı: kütlece %7)

Bu bölümde yapılan deneyler sonucunda kanola yağının dimetil karbonat ile transmetilleme tepkimesinde en iyi katalizör olarak HAP-A destek malzemesine %35 KOH yüklenmiş HAP-A-KOH-%35 katalizörü seçilmiştir. KOH ve KF benzer metil ester verimi vermesine ve KF'nin daha bazik olmasına rağmen KOH yüklenmiş katalizör en iyi katalizör olarak seçilmiştir. Bunun nedeni KOH yükleme sonrası nüçe erleninden kolayca kazınıp alınmasına rağmen KF ile yapılan deneylerde katalizörün sentez sonrası nüçe erleninden kazınması/toplanması daha zor olmuştur. Bu nedenle HAP-A-KOH-%35 katalizörü kanola yağının transmetilleme tepkimesinde hem katalizörün tekrar kullanılabilirliği hem de yakıt karakterizasyonu çalışmalarında en verimli katalizör olduğu için araştırmaya değer görülmüştür.

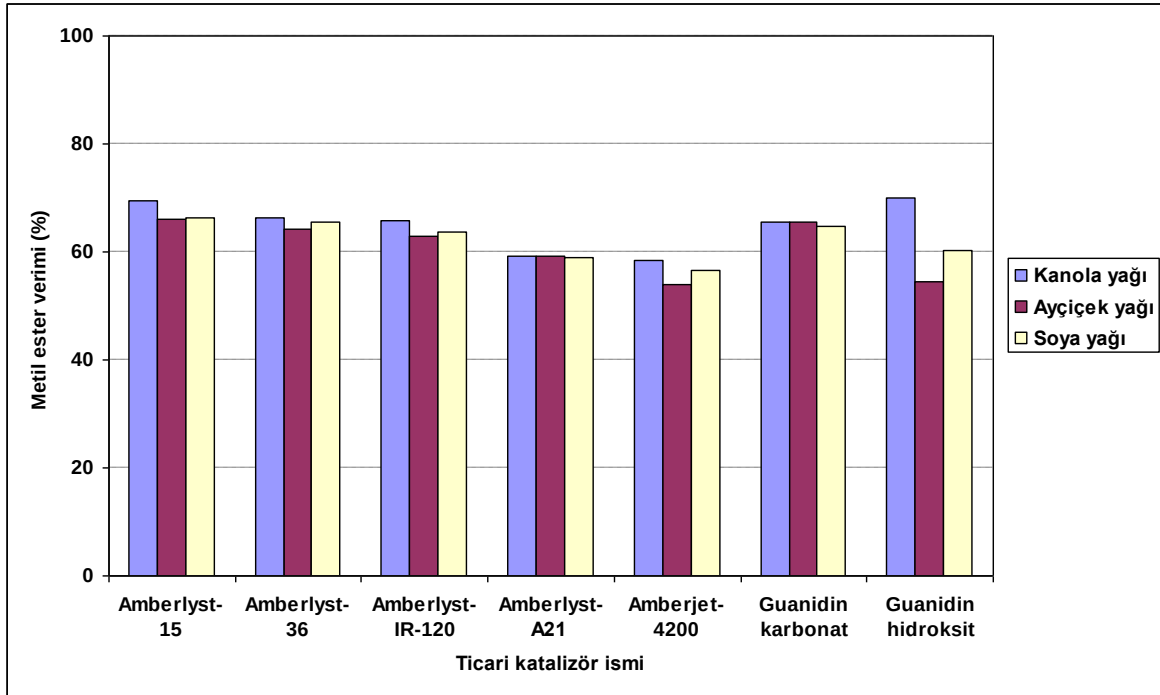
5.4. Ticari Bazik ve Asidik Katalizörlerin Metil Ester Verimine Etkileri

Bu bölümde ticari asidik ve bazik katalizörlerin transmetilleme tepkimesinde aktiflikleri karşılaştırılmıştır. Deneyler en iyi tepkime koşullarında DMC/kanola yağ oranı: 12/1, sıcaklık: 85°C, tepkime süresi: 9 saat ve katalizör miktarı: kütlece %7 olduğu şartlarda yapılmıştır. Her bir katalizör için farklı yağlarla deneyler yapılmıştır. Böylece sentezlenen ve ticari katalizörlerin tümünü karşılaştırma ve en aktif katalizörü belirleme imkanı

sağlanmıştır. Sonuçlar Çizelge 5.8 ve Şekil 5.17’de verilmiştir. Ticari katalizörlerin hepsi deney esnasında katı formlarını korumuşlardır. Bu nedenle ticari katalizörler de heterojen katalizör olarak değerlendirilmiştir. Çizelge 5.8 ve Şekil 5.17’de görüldüğü gibi ticari asidik katalizörler (Amberlyst-15, Amberlyst-36 ve Amberlyst-IR-120) tüm yağlarda %48-69 aralığında metil ester verimi vermişlerdir. Bu katalizörlerin aktiflikleri birbirine yakın olmasına rağmen Amberlyst-15>Amberlyst-36>Amberlyst-IR-120 sırasıyla %metil ester verimi de artmaktadır. Bu sonuçlar literatürle uyum göstermiştir. Literatürde bu tip katalizörlerde iyon değişim kapasitesi arttıkça % metil ester verimide artmaktadır [52, 53]. Heterojen asidik katalizörler ile yapılan transesterleşme deneylerinde tepkime süresi bazik katalizörlere nazaran oldukça uzundur. Bu çalışmada 9 saat tepkime süresi kısa geldiğinden verimler düşük bulundu. Bazik reçine katalizörlerden Amberlyst-A21 ve Amberjet-4200 ise her bir yağ için ortalama %55 metil ester verimi vermişlerdir. Bazik katı katalizörlerden guanidin karbonat ve guanidin hidroksit karşılaştırıldığında (Çizelge 5.8) kanola yağında her iki katalizör de sırasıyla yaklaşık %65 ve %70 metil ester verimi vermişlerdir.

Çizelge 5.8. Ticari bazik ve asidik katalizörlerin metil ester verimlerinin karşılaştırılması

Yağ: Kanola yağı DMC/yağ: 12; T: 85°C Tepkime süresi: 9 saat Katalizör miktarı: Kütlece %7						
Katalizör Adı	Trigliserid Dönüşümü (X_{TG}) (%)			Metil Ester Verimi (%)		
	Kanola Yağı	Ayçiçek Yağı	Soya Yağı	Kanola Yağı	Ayçiçek Yağı	Soya Yağı
Amberlyst-15	63,5	61,0	61,3	69,5	66,0	66,3
Amberlyst-36	61,7	59,1	59,4	66,2	64,1	65,4
Amberlyst-IR-120	61,4	57,9	58,7	65,9	62,9	63,7
Amberlyst-A21	54,8	54,2	54,0	59,3	59,2	59,0
Amberjet-4200	54,0	49,0	51,5	58,5	54,0	56,5
Guanidin karbonat	60,9	60,6	59,9	65,9	65,6	64,9
Guanidin hidroksit	65,4	48,4	55,2	70,4	54,4	60,2



Şekil 5.17. Ticari bazik ve asidik katalizörlerin farklı yağlarda metil ester verimlerinin karşılaştırılması (Tepkime koşulları: dimetil karbonat/kanola yağ oranı: 12/1, sıcaklık: 85°C, tepkime süresi: 9 saat, katalizör miktarı: kütlece %7)

Bu çalışma kapsamında kullanılan ticari bazik ve asidik katalizörler ilk kez yağların dimetil karbonat ile transesterleme tepkimesinde kullanılmıştır. Bu katalizörler yaklaşık %48-70 aralığında metil ester verimi vererek literatürde transesterleşme tepkime sonuçları ile uyumlu sonuç vermiştir [52, 53]. Çizelge 5.8’de yer alan aktif reçine asidik katalizörlerden Amberlyst-15 ve Amberlyst-36 kanola yağının dimetil karbonat ile transesterleme tepkimesinde diğer tepkime parametrelerinin metil ester verimine etkisinin araştırılması için seçildi. Ayrıca bazik katı katalizörlerden guanidin karbonat ve guanidin hidroksit yine kanola yağının dimetil karbonat ile transesterleme tepkimesinde farklı tepkime parametrelerinin metil ester verimine etkisini incelemek üzere seçilmiştir. Amberlyst-15 asidik katalizörü kanola yağının dimetil karbonat ile transesterleme tepkimesinde farklı sıcaklık, farklı dimetil karbonat/yağ oranlarında ve katalizör miktarının metil ester verimine etkisi incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.9 ve 5.10’da verilmiştir. Dimetil karbonat/kanola yağ oranı: 12/1, sıcaklık: 85°C, tepkime süresi: 9 saat, katalizör miktarı: %7 olduğu tepkime şartlarında yaklaşık % 69,5 metil ester verimi elde edilmiştir.

Çizelge 5.9. Amberlyst-15 asidik katalizörü varlığında sıcaklığın ve dimetil karbonat/yağ oranının verime etkisi

Sıcaklığın verime etkisi			DMC/Yağ oranının verime etkisi		
Katalizör: Amberlyst-15			Katalizör: Amberlyst-15		
Yağ: Kanola yağı			Yağ: Kanola yağı		
DMC/yağ: 12			T: 85°C		
Tepkime süresi: 9 saat			Tepkime süresi: 9 saat		
Katalizör miktarı: Kütlece %7			Katalizör miktarı: Kütlece %7		
Sıcaklık (°C)	Trigliserid Dönüşümü (X_{TG}) (%)	Metil Ester Verimi (%)	DMC/Yağ Oranı	Trigliserid Dönüşümü (X_{TG}) (%)	Metil Ester Verimi (%)
25	52,0	56,0	3	48,9	52,9
45	56,4	61,4	6	55,8	59,8
65	59,4	65,9	9	57,2	62,2
85	63,5	69,5	12	63,5	69,5
			15	62,5	67,5
			18	62,3	67,3

Çizelge 5.10. Amberlyst-15 asidik katalizörü varlığında katalizör miktarının verime etkisi

Katalizör miktarının verime etkisi		
Katalizör: Amberlyst-15		
Yağ: Kanola yağı		
DMC/yağ: 12; Tepkime süresi: 9 saat; T:85°C		
Katalizör Miktarı (kütlece %)	Trigliserid Dönüşümü (X_{TG}) (%)	Metil Ester Verimi (%)
1	38,0	45,0
3	52,9	58,9
5	60,8	67,8
7	63,5	69,5
10	57,6	63,6
12	56,9	61,9

Amberlyst-36 asidik katalizörü için de farklı tepkime parametrelerinin kanola yağının DMC ile transmetilleme tepkimesinde metil ester verimine etkisi incelenmiştir. Sonuçlar Çizelge 5.11 ve 5.12’de verilmiştir. DMC/kanola yağ oranı: 12/1, sıcaklık: 85°C, tepkime süresi: 9

saat, katalizör miktarı: kütlece %7 olduğu tepkime şartlarında yaklaşık %66 metil ester verimi elde edilmiştir.

Amberlyst-15 ve Amberlyst-36 iyon değişim kapasiteleri yaklaşık aynı olduğundan metil ester verimleri de birbirine yakın değerler bulunmuştur. Asidik katalizörlerle yapılan deneylerde elde edilen verimlerin düşük bulunmasının nedeni asidik transmetilleme tepkimelerinin çok yavaş olması ile açıklanmıştır. 9 saatlik tepkime süresi asidik katalizörler için yeterli olmamıştır. Ayrıca katı katalizörlü heterojen sistemlerde tepkime hızı homojen sistemlere nazaran daha yavaştır.

Çizelge 5.11. Amberlyst-36 asidik katalizörü varlığında sıcaklığın ve dimetil karbonat/yağ oranının verime etkisi

Sıcaklığın verime etkisi			DMC/Yağ oranının verime etkisi		
Katalizör: Amberlyst-36			Katalizör: Amberlyst-36		
Yağ: Kanola yağı			Yağ: Kanola yağı		
DMC/yağ: 12			T: 85°C		
Tepkime süresi: 9 saat			Tepkime süresi: 9 saat		
Katalizör miktarı: Kütlece %7			Katalizör miktarı: Kütlece %7		
Sıcaklık (°C)	Trigliserid Dönüşümü (X_{TG}) (%)	Metil Ester Verimi (%)	DMC/Yağ Oranı	Trigliserid Dönüşümü (X_{TG}) (%)	Metil Ester Verimi (%)
25	51,1	55,1	3	53,7	57,7
45	57,2	62,2	6	54,2	58,2
65	61,2	65,7	9	58,2	63,2
85	61,7	66,2	12	61,7	66,2
			15	61,6	66,6
			18	61,4	66,4

Çizelge 5.12. Amberlyst-36 asidik katalizörü varlığında katalizör miktarının verime etkisi

Katalizör miktarının verime etkisi		
Katalizör: Amberlyst-36		
Yağ: Kanola yağı		
DMC/yağ: 12 T: 85°C		
Tepkime süresi: 9 saat		
Katalizör Miktarı (kütlece %)	Trigliserid Dönüşümü (X _{TG}) (%)	Metil Ester Verimi (%)
1	39,3	46,3
3	53,7	59,7
5	59,5	66,5
7	61,7	66,2
10	60,2	66,2
12	59,5	64,5

Ayrıca bazık katı katalizörlerden guanidin karbonat ve guanidin hidroksit kanola yağında yüksek dönüşüm verdiğiinden bu iki katı bazık katalizör seçilmiş ve kanola yağının dimetil karbonat ile transmetilleme tepkimesinde farklı tepkime parametrelerinin metil ester verimine etkileri de incelenmiştir. Guanidin karbonat bazık katalizörü ile yapılan deney sonuçları Çizelge 5.13 ve 5.14’de verilmiştir. Dimetil karbonat/kanola yağ oranı: 9/1 ve 12/1, sıcaklık: 85°C, tepkime süresi: 9 saat ve katalizör miktarı: kütlece %7 olduğu tepkime şartlarında yaklaşık %66 metil ester verimi elde edilmiştir. Bu verimler beklentilerimizin altında bulunmuştur. Guanidin karbonat ve guanidin hidroksit tepkime ortamında katı formlarını korumuştur. Bu katalizörler tepkime ortamında çözünmediği için heterojen katalizörler olarak değerlendirilmiştir. Tepkime heterojen bir katalizör varlığında yürüdüğüinden transmetilleme tepkime hızı daha yavaş olduğundan düşük metil ester verimi elde edilmiştir. Ayrıca bu katalizörler toz halinde ve gözeneksiz bir yapıda olduğundan tepkimenin sadece yüzey tepkimesi ile sınırlı olduğu varsayılmıştır. Buna bağlı olarak yaklaşık %66 seviyesinde düşük metil ester verimi vermişlerdir.

Çizelge 5.13. Guanidin karbonat bazik katalizörü varlığında sıcaklığın ve dimetil karbonat/yağ oranının verime etkisi

Sıcaklığın verime etkisi			DMC/Yağ oranının verime etkisi		
Katalizör: Guanidin karbonat			Katalizör: Guanidin karbonat		
Yağ: Kanola yağı			Yağ: Kanola yağı		
DMC/yağ: 12			T = 85°C		
Tepkime süresi: 9 saat			Tepkime süresi: 9 saat		
Katalizör miktarı: Kütlece %7			Katalizör miktarı: Kütlece %7		
Sıcaklık (°C)	Trigliserid Dönüşümü (X_{TG}) (%)	Metil Ester Verimi (%)	DMC/Yağ Oranı	Trigliserid Dönüşümü (X_{TG}) (%)	Metil Ester Verimi (%)
25	40,5	44,5	3	51,5	55,5
45	46,9	51,9	6	54,9	58,9
65	52,3	58,8	9	61,1	66,1
85	60,9	65,9	12	60,9	65,9
			15	59,0	64,0
			18	59,5	64,5

Çizelge 5.14. Guanidin karbonat katalizörü varlığında katalizör miktarının verime etkisi

Katalizör miktarının verime etkisi		
Katalizör: Guanidin karbonat		
Yağ: Kanola yağı		
DMC/yağ: 12 Tepkime süresi: 9 saat T: 85°C		
Katalizör Miktarı (kütlece %)	Trigliserid Dönüşümü (X_{TG}) (%)	Metil Ester Verimi (%)
1	37,7	44,7
3	51,6	57,6
5	58,6	65,6
7	60,9	65,9
10	57,8	63,8
12	57,1	62,1

Guanidin hidroksit bazik katalizörü ile yapılan deney sonuçları ise Çizelge 5.15 ve 5.16’da verilmiştir. Guanidin karbonat ve guanidin hidroksit tepkime ortamında katı formlarını koruduğundan tepkime heterojen katalizli sistemde yürütüldüğü için 9 saat deney süresi yeterli olmadığından %70 civarında metil verimi elde edilmiştir.

Çizelge 5.15. Guanidin hidroksit bazik katalizörü varlığında sıcaklığın ve DMC/yağ oranının verime etkisi

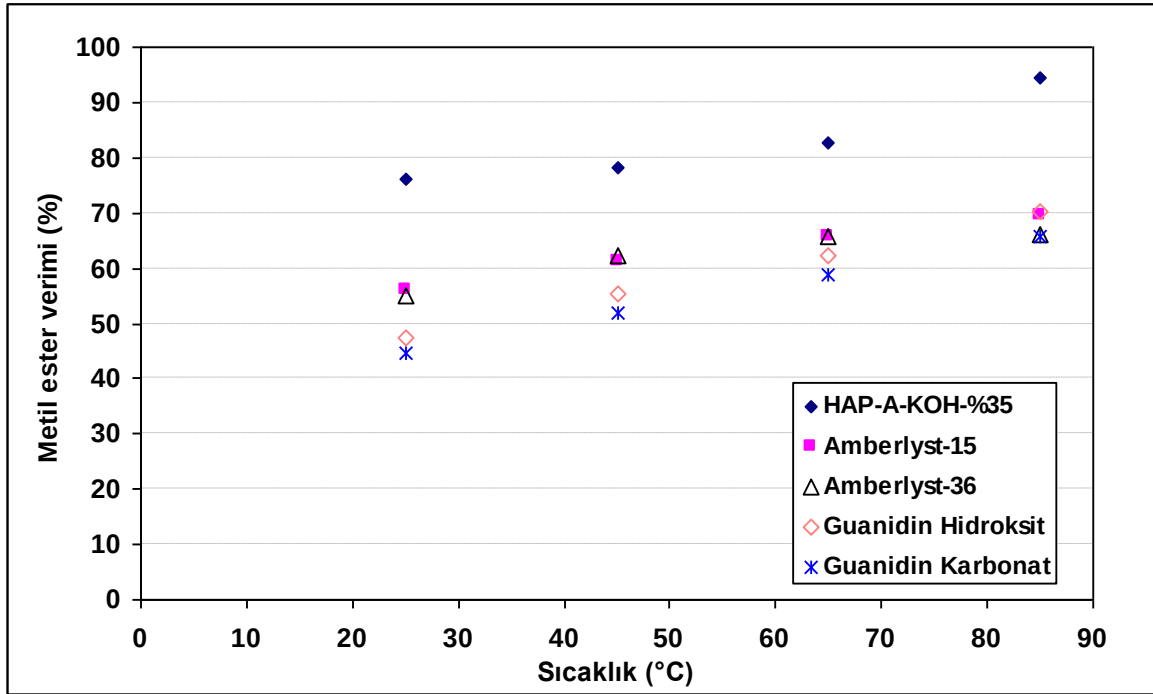
Sıcaklığın verime etkisi			DMC/Yağ oranının verime etkisi		
Katalizör: Guanidin hidroksit			Katalizör: Guanidin hidroksit		
Yağ: Kanola yağı			Yağ: Kanola yağı		
DMC/yağ: 12			T: 85°C		
Tepkime süresi: 9 saat			Tepkime süresi: 9 saat		
Katalizör miktarı: Kütlece %7			Katalizör miktarı: Kütlece %7		
Sıcaklık (°C)	Trigliserid Dönüşümü (X _{TG}) (%)	Metil Ester Verimi (%)	DMC/Yağ Oranı	Trigliserid Dönüşümü (X _{TG}) (%)	Metil Ester Verimi (%)
25	43,4	47,4	3	55,1	59,1
45	50,2	55,2	6	58,7	62,7
65	55,9	62,4	9	66,2	71,2
85	65,4	70,4	12	65,4	70,4
			15	63,1	68,1
			18	63,6	68,6

Çizelge 5.16. Guanidin hidroksit katalizörü varlığında katalizör miktarının verime etkisi

Katalizör miktarının verime etkisi		
Katalizör: Guanidin hidroksit		
Kanola yağı, DMC/yağ : 12		
T: 85°C; Tepkime süresi: 9 saat		
Katalizör Miktarı (Kütlece %)	Trigliserid Dönüşümü (X _{TG}) (%)	Metil Ester Verimi (%)
1	40,3	47,3
3	55,1	61,1
5	65,7	72,7
7	65,4	70,4
10	61,8	67,8
12	61,1	66,1

Buraya kadar yapılan çalışmalarda amaç, sentezlenen bazik katalizör verimi ile ticari asidik ve bazik katalizör verimlerini karşılaştırmaktı. Bu amaçla bu katalizörler yağların transmetilleme tepkimesinde test edilerek en iyi tepkime şartları bulunmuştur. Parametrik

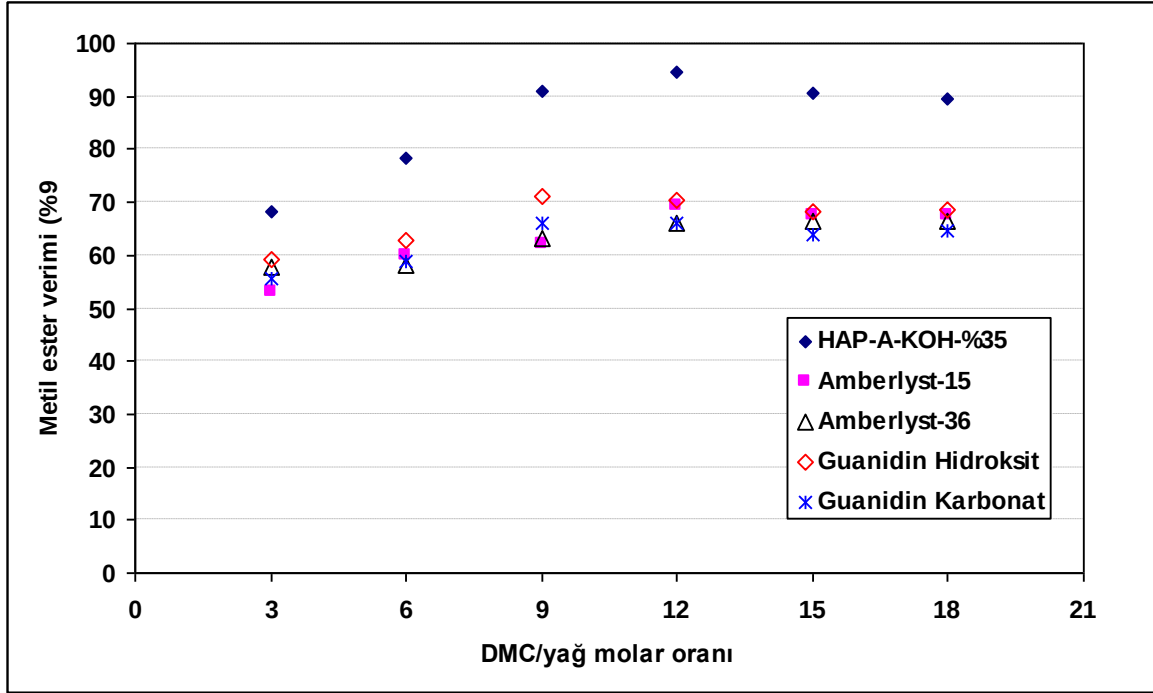
olarak yapılan deneyler sonucunda sentezlenen HAP-A-KOH-%35 bazik katalizörü, asidik ticari katalizörlerden Amberlit-15 ve 36, bazik katalizörlerden guanidin karbonat ve guanidin hidroksit aynı tepkime şartlarında karşılaştırılmıştır. Bu amaçla sıcaklığın metil ester verimine etkisi 25-85°C sıcaklık aralığında çalışılmıştır ve sonuçlar Şekil 5.18’de verilmiştir. Tüm katalizörlerde sıcaklık artarken metil ester verimi artmıştır. En yüksek verim her bir katalizör için DMC’nin kaynama noktasına yakın olan 85°C’de elde edilmiştir. Dimetil karbonatın kaynama noktası yaklaşık 90°C civarındadır. Ticari katalizörler 85°C’de birbirine yakın verim (ortalama %65) vermesine rağmen sentezlenen HAP-A-KOH-%35 bazik katalizörü en yüksek %94,5 metil ester verimi vermiştir.



Şekil 5.18. Sıcaklığın metil ester verimine etkisi (Dimetil karbonat/kanola yağ oranı: 12/1, tepkime süresi: 9 saat, katalizör miktarı: kütlece %7)

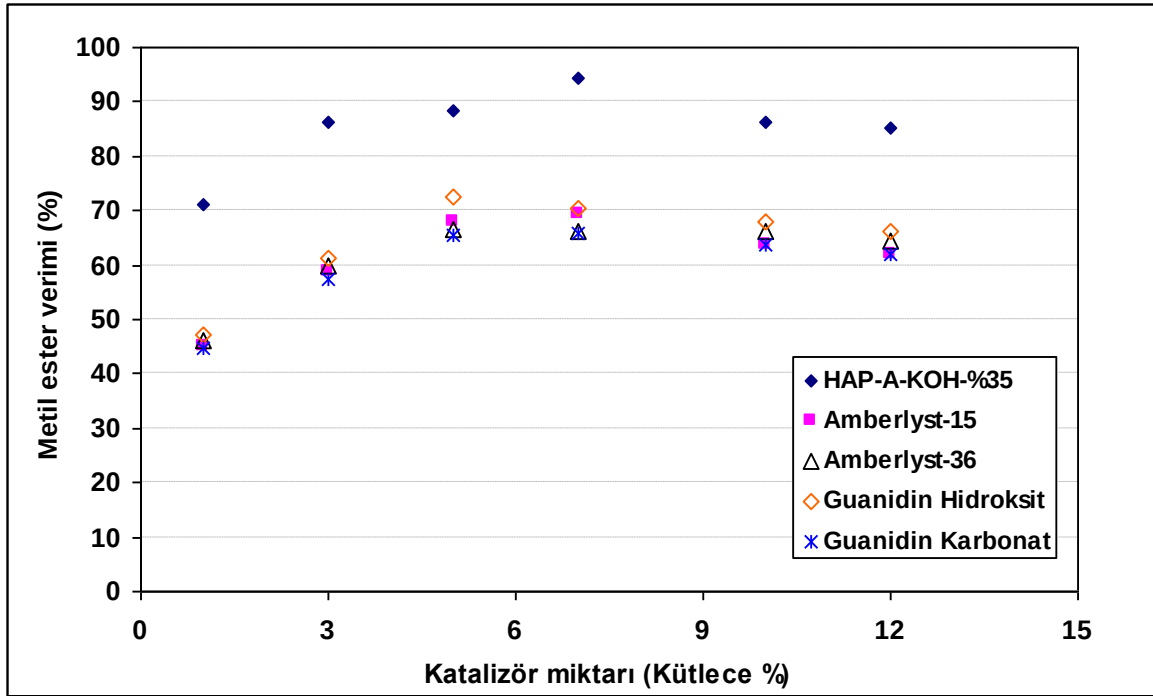
Dimetil karbonat/yağ oranı transmetilleme tepkimelerinde önemli parametrelerden biridir. Transmetilleme tepkimesinde dimetil karbonat/yağ oranı stokiyometrik olarak 2/1'dir. Heterojen katalizör varlığında daha önce yapılmış çalışmalarda dimetil karbonatın yüksek miktarlarında çalışılmış ve tepkimenin ürünler yönüne devam etmesi sağlanmıştır [27, 52, 53]. Bu nedenle dimetil karbonat/yağ oranının metil ester verimine etkisi DMC/yağ oranının 3/1-18/1 aralığında incelenmiştir ve sonuçlar Şekil 5.19’da verilmiştir. Tüm katalizörlerde DMC/yağ oranı artarken metil ester verimi 9/1-12/1 aralığına kadar artmıştır. 9/1-12/1 aralığında tüm katalizörler bir plato vermiş sonrasında metil ester veriminde düşme

gözlenmiştir. En yüksek metil ester verimi her bir katalizör için DMC/yağ oranının 12/1 olduğu noktada elde edilmiştir. Ticari katalizörler DMC/yağ oranının 12/1 olduğu noktada birbirine yakın verim ortalama %65 metil ester verimi vermiştir. Aynı tepkime şartlarında sentezlenen HAP-A-KOH-%35 bazik katalizörü en yüksek %94,5 metil ester verimi vererek en verimli katalizör olarak bulunmuştur.



Şekil 5.19. DMC/kanola yağ oranının metil ester verimine etkisi (Tepkime koşulları: sıcaklık: 85°C, tepkime süresi: 9 saat ve katalizör miktarı: kütlece %7)

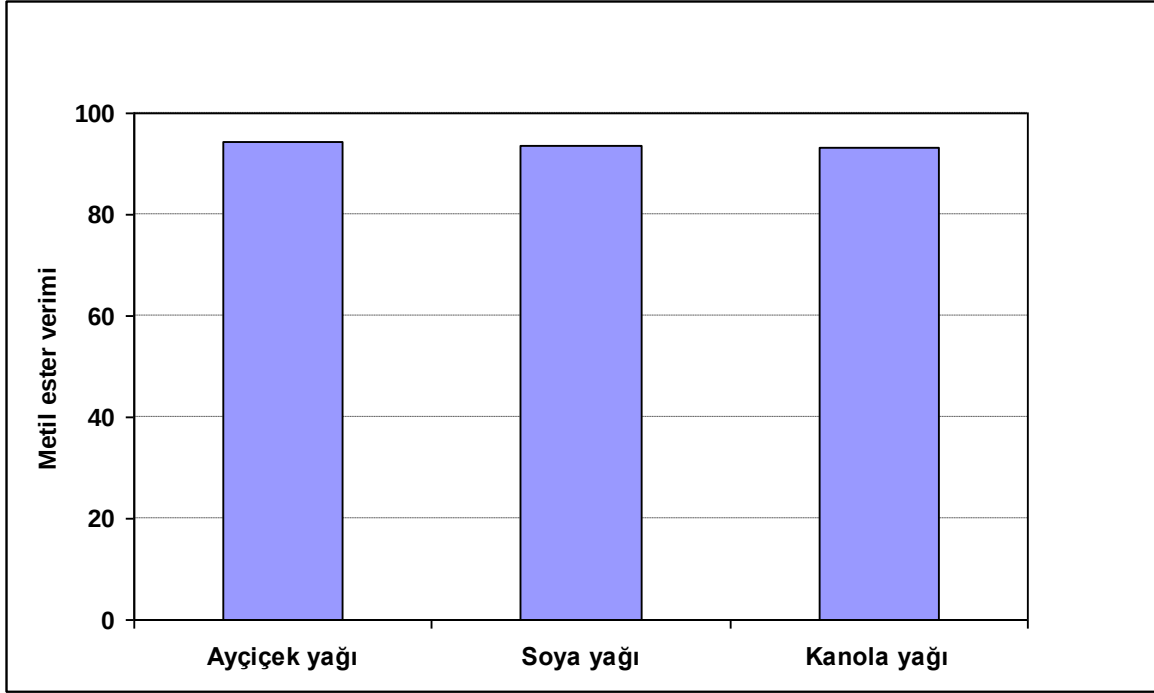
Katalizör miktarının metil ester verimine etkisi katalizör miktarının yağa göre kütlece %1-12 aralığında aynı tepkime koşullarında incelenmiştir ve sonuçlar Şekil 5.20’de verilmiştir. Tüm katalizörlerde metil ester verimi katalizör miktarı %5’e kadar artış göstermiş bu noktadan sonra %5-10 aralığında bir plato vermiştir. Sonrasında metil ester veriminde düşme gözlenmiştir. Katalizör miktarı %10 ve 12 aralığında ise katalizör miktarının tepkime ortamında çok miktarda olması nedeniyle sistemde karıştırma problemlerine neden olmuş ve katalizörün bir kısmı cam reaktör duvarlarına yapışmıştır. Bu nedenle katalizör miktarının %10 ve üzerinde olduğu şartlarda metil ester veriminde düşüş gözlenmiştir. Tüm katalizörlerde en iyi katalizör yükleme miktarı %7 olarak bulunmuştur. Ticari katalizörler katalizör miktarının %7 olduğu noktada birbirine yakın ortalama %65 civarında metil ester verimi vermesine rağmen sentezlenen HAP-A-KOH-%35 bazik katalizörü en yüksek %94,5 metil ester verimi vermiştir.



Şekil 5.20. Katalizör miktarının metil ester verimine etkisi (Tepkime koşulları: DMC/kanola yağ oranı: 12/1, sıcaklık: 85°C, tepkime süresi: 9 saat)

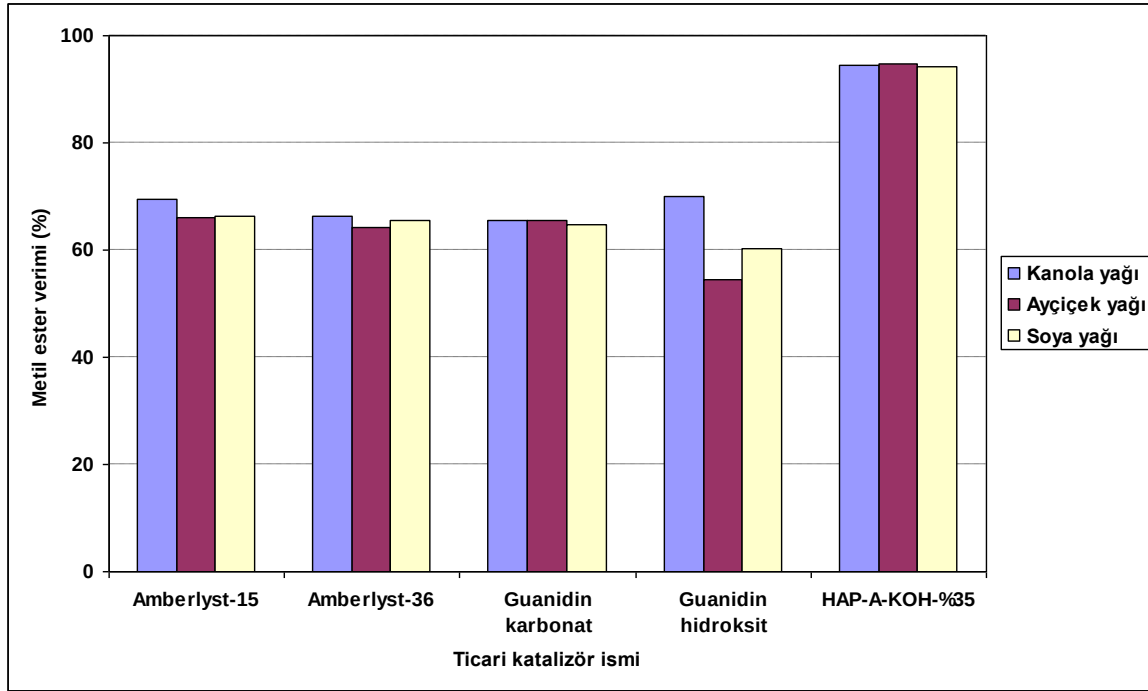
5.5. Yağ Cinsinin Metil Ester Verimine Etkileri

Biyodizel eldesinde yağ cinsinin maliyeti direk olarak yakıtın maliyetini etkilemektedir. Atık yağların bu kapsamda değerlendirilmesi hem biyodizel maliyetini düşürecek hem de bu tepkime çevre dostu olacaktır. Kullanılan yağın metil ester verimine etkisi HAP-A-KOH-%35 katalizörü varlığında kanola, soya ve ayçiçek yağlarının DMC ile transmetilleme tepkimesinde en iyi tepkime koşullarında yapılmıştır. Şekil 5.21’de verildiği gibi elde edilen metil ester verimleri her bir yağ için yaklaşık %93’ün üzerindedir ve literatürde benzer yağlar ile yapılan çalışmalarla uyum göstermiştir. Literatürde kanola ve soya yağının DMC ile transmetilleme tepkimesinde yapılan çalışmalarda metil ester verimi %96-99,5 aralığında bulunmuştur [12, 27, 30]. Bu çalışmalardan kanola yağının DMC ile transmetilleme tepkimesinde dimetil karbonat/kanola yağı: 3/1, T: 65°C ve %2 katalizör miktarı varlığında 2 saatlik tepkime sonunda %96 metil ester verimi bulunmuştur [30]. Soya yağı ile yapılan transmetilleme tepkimesinde ise DMC/kanola yağı: 3/1, T: 90°C ve %5 katalizör miktarı olduğunda 5 saat tepkime sonunda %99,5 metil ester verimi rapor edilmiştir [12]. Kanola yağı ile yapılan diğer bir çalışmada ise triazabisikloodesen katalizörü varlığında DMC/kanola yağı: 3/1, T: 60°C ve %5 katalizör yüklemesi ile 6 saat tepkime sonunda %99 metil ester verimi elde edilmiştir [27].



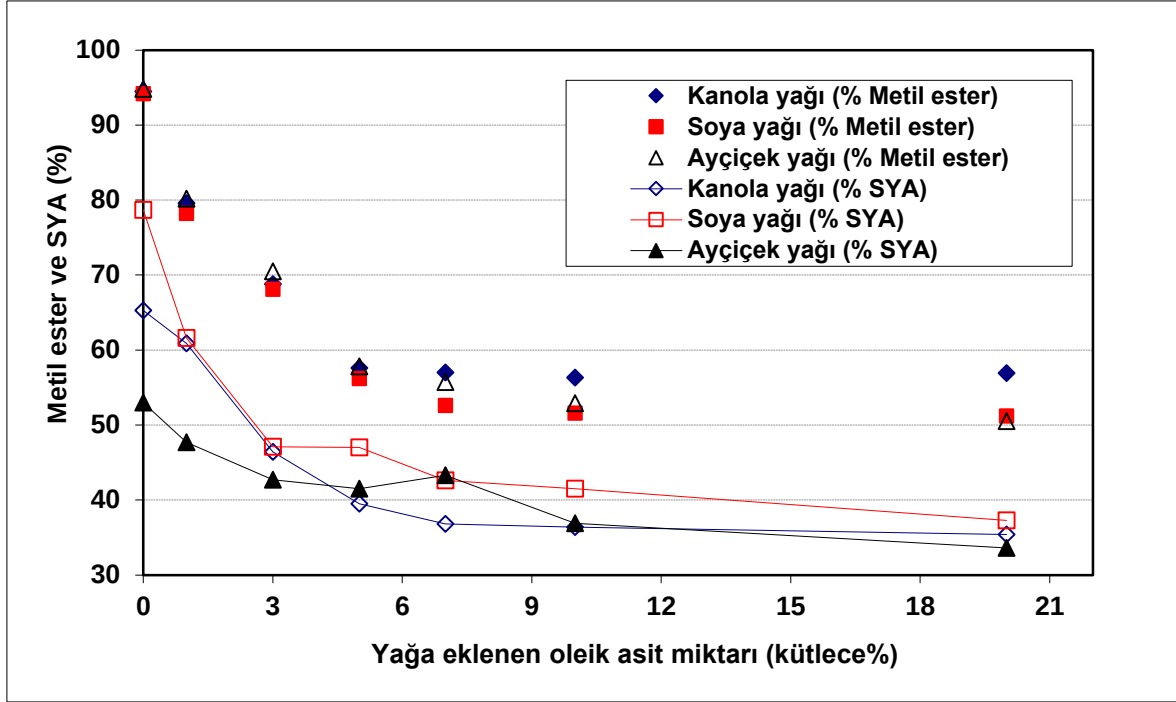
Şekil 5.21. Yağ cinsinin HAP-A-KOH-%35 katalizörü varlığında metil ester verimine etkisi (Tepkime koşulları: DMC/kanola yağ oranı: 12/1, sıcaklık: 85°C, tepkime süresi: 9 saat, katalizör miktarı: kütlece %7)

Yağ cinsinin metil ester verimine etkisi seçilen ticari katalizör ve sentezlenen HAP-A-KOH-%35 katalizörü varlığında aynı tepkime koşullarında incelenmiştir (Şekil 5.22). Sentezlenen HAP-A-KOH-%35 katalizörü tüm yağlarda yaklaşık %94 metil ester verimi vermiştir. Ticari katalizörlerin tümü her üç yağda ortalama %65 metil ester verimi vermiştir. Literatürde farklı yağların DMC ile transmetilleme tepkime çalışmalarında metil ester verimi yaklaşık %96-99,5 aralığında bulunmuştur [12, 27, 30]. Bu çalışmada yağın cinsi genel olarak bu tepkime şartlarında metil ester veriminde çok etkili olmamış ve tüm katalizörlerde yaklaşık benzer sonuçlar vermiştir.



Şekil 5.22. Yağ cinsinin metil ester verimine etkisi (Dimetil karbonat/kanola yağ oranı: 12/1, sıcaklık: 85°C, tepkime süresi: 9 saat, katalizör miktarı: kütlece %7)

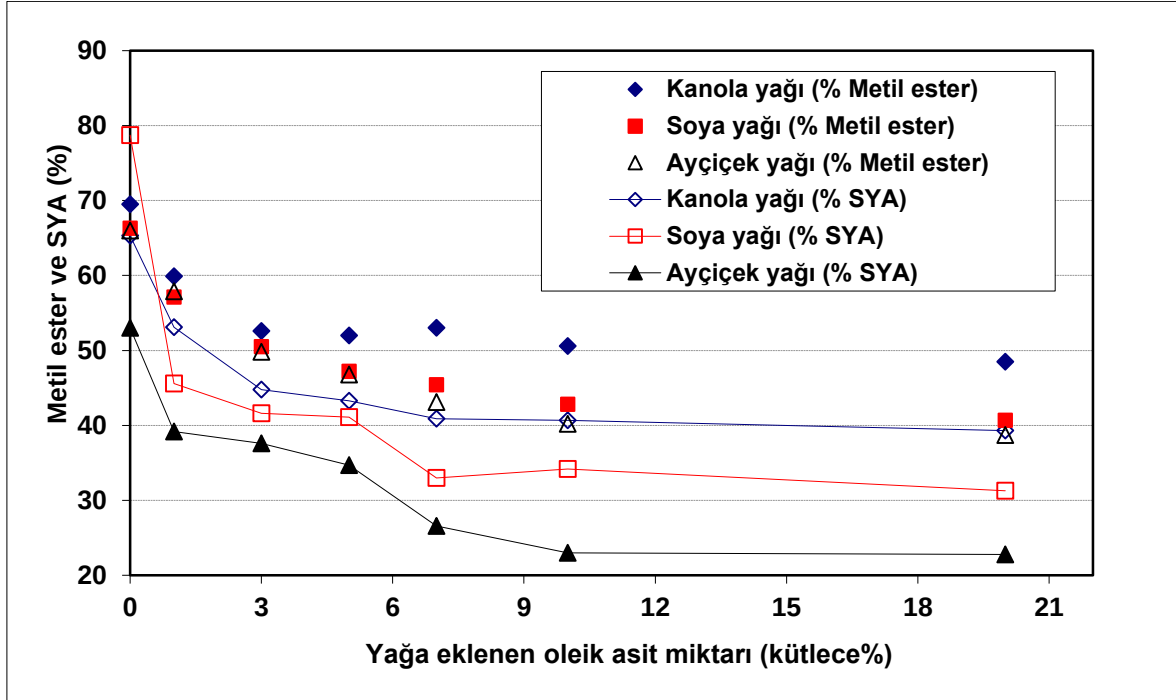
Farklı serbest yağ asidi (SYA) içerikli yağların bu tepkimede değerlendirilmesi amacıyla kanola, ayçiçek yağı ve soya yağları temel alınarak farklı miktarlarda oleik asit orjinal yağa eklenerek atık yağ modelleri oluşturulmuştur. Böylece serbest yağ asidinin metil verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Bu bölümde yapılan deneyler en iyi tepkime koşullarında (DMC/kanola yağ oranı: 12/1, sıcaklık: 85°C, tepkime süresi: 9 saat, katalizör miktarı: kütlece %7) sentezlenen en aktif bazik HAP-A-KOH-%35 katalizörü ve asidik Amberlyst-15 reçine katalizörü varlığında incelenmiştir. HAP-A-KOH-%35 katalizörü varlığında yapılan deney sonuçları Çizelge Ek-2.1’de verilmiştir. Bu katalizöre ait sonuçlar tüm yağların metil ester verimi ve SYA dönüşümü Şekil 5.23’te verilmiştir. Kanola-0, ayçiçek-0 ve soya-0 ile gösterilen yağlar saf yağlardır ve marketten alındığı hali ile ölçümler yapılmıştır. Bu yağların serbest yağ asidi değeri %1’in altındadır. Bazik katalizör varlığında SYA %1’in altında olan yağların metanol ile transesterleşme tepkimesinde sabunlaşma yan tepkimesi gerçekleşmez. HAP-A-KOH-%35 bazik katalizörü her bir oleik asit katkısız yağda oldukça yüksek %94 metil ester verimi vermişlerdir. Fakat SYA arttıkça %metil ester verimi her bir yağ için ortalama %50’ye kadar düşmüştür. SYA verimi ise SYA değeri %8 ve üzerinde olan yağlarda ortalama her bir yağ için %35’de sabit bulunmuştur. Bunun nedeni bazik ortamda SYA ile KOH arasında sabunlaşma yan tepkimesinin oluşması ve ortamda sabun ve su oluşmasıdır. Bu durum metil ester verimini düşürmüştür.



Şekil 5.23. Hazırlanan atık bitkisel yağ modellerinin HAP-A-KOH-%35 katalizörü varlığında aktifliklerinin karşılaştırılması (Tepkime şartları: T: 85°C; DMC/yağ: 12/1; Katalizör miktarı: %7; tepkime süresi: 9 saat)

Asidik ticari Amberlyst-15 reçine katalizörü varlığında elde edilen sonuçlar Çizelge Ek.2.2’de özetlenmiştir. Amberlyst-15 katalizörüne ait sonuçlar tüm yağların metil ester verimi ve SYA dönüşümü Şekil 5.24’de verilmiştir. Asidik Amberlyst-15 reçine katalizörü oleik asit katkısız her bir yağda verilen tepkime şartlarında ortalama %65 metil ester verimi vermiştir. Fakat yağ içindeki SYA arttıkça %metil ester verimi her bir yağ için ortalama %40’lara kadar düşmüştür. SYA verimi ise SYA değeri %8 ve üzerinde olan her bir yağ için ortalama %35’de sabit bulunmuştur. Literatürde asit katalizör varlığında yapılan transesterleşme tepkime çalışmalarında tepkime hızı bazik katalizör varlığında gerçekleşen transesterleşme tepkimelerine nazaran oldukça yavaştır. Yağ içindeki serbest yağ asidi miktarının artmasıyla metil ester veriminde azalma eğilimi literatürde de rapor edilmiştir [53]. Bu çalışmada elde edilen sonuçlara benzer şekilde literatürde atık yağların transesterleşme tepkimesinde Amberlyst-15 katalizörü varlığında serbest yağ asidi verimi %40’larda sabit bulunmuştur [53]. Bunun nedeni yüksek serbest yağ asidi varlığında ortamda su ve sabun oluşmasıdır. Genel olarak serbest yağ asidi yüksek olan yağlarda bazik katalizörler sabunlaşma tepkimesine neden olduğundan asidik katalizörler tercih edilmektedir. Sabunlaşmanın oluşması ürün safsızlığını bozmaktadır. Ticari biyodizel sentez tesislerinde serbest yağ asidi yüksek olan yağlar önce HCl ve H₂SO₄ gibi asitlerle muamele

edilerek yağ asitlerinin esterleşme tepkimesi sağlanmaktadır ve sonrasında bazik bir katalizör ile transesterleşme tepkimesinin tamamlanması sağlanmaktadır.



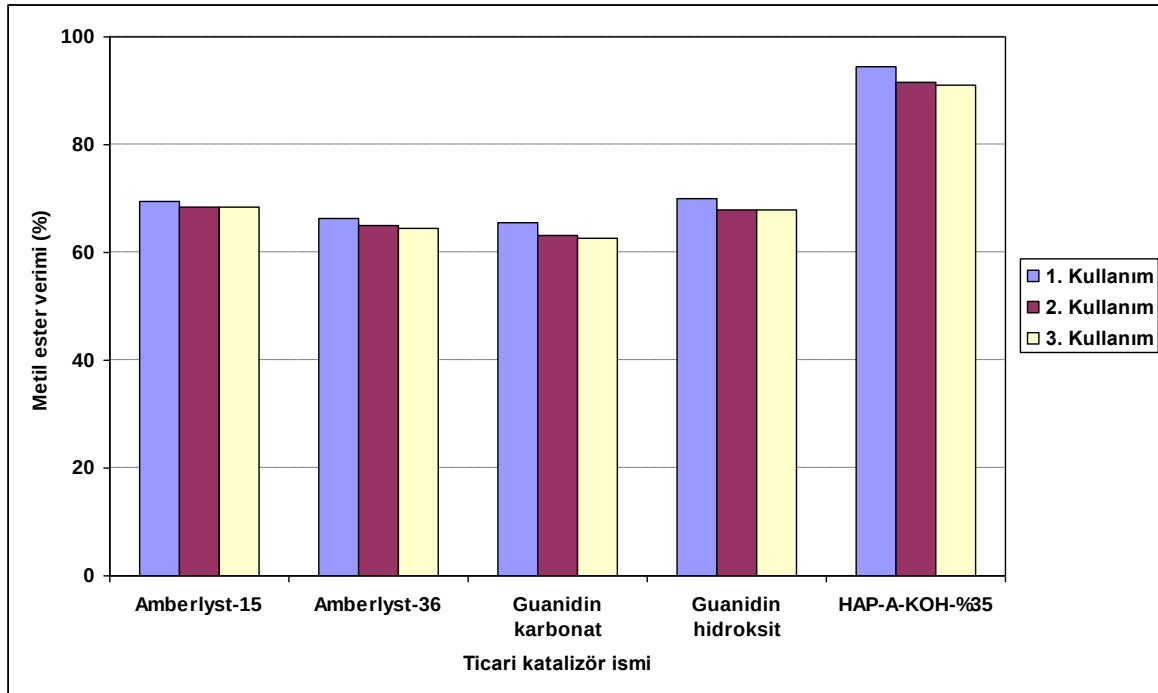
Şekil 5.24. Hazırlanan atık bitkisel yağ modellerinin Amberlyst-15 katalizörü varlığında aktifliklerinin karşılaştırılması (Tepkime şartları: T: 85°C; DMC/yağ: 12/1; katalizör miktarı: %7; tepkime süresi: 9 saat)

5.6. Katalizörün Tekrar Kullanılabilirliği

Heterojen katalikli sistemlerin homojen katalizli sistemlere göre tercih edilmesinin nedeni katalizörün aktifliğini kaybetmeden defalarca tepkimede kullanılabilmesi ve üründen kolaylıkla ayrılabilmesidir. Böylece daha ekonomik çevre dostu bir sentez yapılmaktadır. Bu çalışma kapsamında en yüksek metil ester verimi veren heterojen katalizörlerin DMC ile yağların transmetilleme tepkimelerinde tekrar kullanım deneyleri her bir katalizör için 3 kez aynı set deney parametrelerinde çalışılmıştır. Kullanılan katalizörler sentezlenen bazik HAP-A-KOH-%35 katalizörü, asidik Amberlyst-15 ve Amberlyst-36 reçine katalizörleri, guanidin karbonat ve guanidin hidroksit bazik katalizörleridir. Bu bölümde yağ olarak kanola yağı kullanılmıştır.

Katalizörlerin geri kazanım sonrası metil ester verimleri Şekil 5.25’de verildi. Ticari asidik katalizörler Amberlyst-15 ve 36’da 2. kullanım sonrası %2 kadar çok düşük bir verim kaybı olmuştur. Guanidin karbonat ve guanidin hidroksit bazik katı katalizörlerinde 2. kullanım

sonrası yaklaşık %3,5 kadar bir verim kaybı elde edilmiştir. Sentezlenen HAP-A-KOH-%35 bazik katalizöründe ise yaklaşık %4 verim kaybı gözlenmiştir. Fakat her bir katalizörde 2. kullanımdan sonra verim kaybı çok daha az olmuştur. Bunun nedeni katalizörün yüzeyinde ve yüzeyine yakın yerlerde bulunan aktif K_2O aktif merkezlerinin ısı ve mekanik karıştırma etkisiyle çok azda olsa tepkime karışımı içinde çözünmüş olabileceği düşünülmektedir. Transmetilleme tepkimesi ile ilgili yapılan tekrar kullanım çalışması literatürde olmadığı için sonuçlar sadece transesterleşme tepkimesi ile karşılaştırılmıştır. Literatürde Amberlyst-15'in kanola yağı ile transesterleşme tepkimesi çalışmasında katalizörün 3 kez verim kaybı olmadan kullanıldığı rapor edilmiştir [53]. Diğer bir çalışmada ise Amberlyst-15 transesterleşme tepkimesinde aktifliğini kaybetmeden 8 kez kullanılmıştır [54]. Guanidin karbonat ve guanidin hidroksit ile yapılan transmetilleme ve transesterleşme tepkime çalışması literatürde olmadığından bu katalizörler için karşılaştırma yapılamamıştır. Sentezlenen HAP-A-KOH-%35 bazik katalizörü de bu çalışma kapsamında incelenen diğer ticari katalizörlerle karşılaştırıldığında oldukça başarılı bulunmuştur.



Şekil 5.25. Katalizörlerin geri kazanım sonrası metil ester verimleri (Tepkime şartları: T: 85°C; DMC/yağ: 12/1; Katalizör miktarı: %7; tepkime süresi: 9 saat)

5.7. Ürün Karışımının Yakıt Karakterizasyonu

Bu çalışmada tepkime sonunda elde edilen ürün karışımının yağ asidi metil ester fazı yanı sıra az miktarda ise yağ asidi gliserin karbonat ve gliserin dikarbonattan oluştuğu ¹H-NMR analizleri ile doğrulanmıştır. Ürün karışımındaki fazla DMC döner buharlaştırıcı ile geri kazanılmıştır. Bu bölümde en yüksek metil ester verimi veren HAP-A-KOH-%35 katalizörü varlığında elde edilen yakıt karışımının yakıt özellikleri araştırılmıştır. Sentezlenen HAP-A-KOH-%35 bazik katalizörü varlığında kanola yağının transmetilleme tepkimesi sonunda %94,5 metil ester verimi elde edilmiştir (Tepkime koşulları: DMC/kanola yağ oranı: 12/1, sıcaklık: 85°C, tepkime süresi: 9 saat, katalizör miktarı: %7).

Sentezlenen ürün karışımının yakıt özellikleri biyodizel yakıtı için geçerli olan Avrupa (EN 14214) ve Amerika (ASTM D6751) standartlarına göre analiz edilmiştir [55, 56]. En önemli yakıt özelliklerinden yoğunluk 15°C’de (ASTM D941), viskozite 40°C’de (ASTM D445), akma noktası (ASTM D97), parlama noktası (ASTM D93), donma noktası (ASTM D2386), bulutlanma noktası (ASTM D5772), metil ester miktarı (EN 14103), asit değeri (AOCS Cd 3a-63), toplam ve serbest gliserol miktarı (AOCS Ca 14-56) testleri yapılarak, elde edilen sonuçlar hem fosil kökenli dizel ile hem de literatürdeki diğer yapılan çalışmalarla karşılaştırılmıştır.

Sentezlenen yakıtın ve fosil kökenli dizel yakıtın, yakıt özellikleri standart değerleriyle birlikte Çizelge 5.17’de özetlenmiştir. EN 14214 (2003) standartına göre eğer biyodizel %96,5 yağ asidi metil esteri içeriyor ise biyodizel saf olarak kabul edilmektedir. Bu çalışmada biyodizel saflığı %metil ester olarak %94,5 bulunmuştur. Bu değer Avrupa standartına göre çok az düşük bulunmuştur. Fakat Amerika standartında herhangi bir metil ester içeriği not edilmemiştir. Bu çalışmada heterojen katalitik sistemde tepkime hızı homojen katalizli sistemlere göre daha yavaş olduğundan 9 saat tepkimenin tamamlanması için yeterli değildir. Ayrıca tepkime hızının düşük bulunmasının nedeni kütle transfer dirençlerinin yüksek olması ve tepkime hızını etkilemesidir.

Yakıtın yoğunluğu motordaki enjektör ünitelerinde yakıtın harcanma miktarına ve yanma ısısına doğrudan etkileyen önemli bir parametredir. Hidrokarbon zinciri uzadıkça yoğunluk azalırken, çift bağ sayısı arttıkça yoğunluk artmaktadır. Alptekin ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada Petrol Ofisi markalı normal dizel ve Shell extra dizel yakıt testlerine tabi

tutulmuştur [57]. Bu çalışmada sentezlenen yakıtın özellikleri normal dizel ve Shell extra dizel ile Çizelge 5.17’de karşılaştırılmıştır. Beklenildiği gibi sentezlenen yakıtın yoğunluğu fosil dizel yakıtına göre daha yüksek bulunmuştur, fakat bu değer her iki standarta göre uygun aralıktadır.

Biyodizel eldesinde kullanılan temel hammadde olan bitkisel yağların viskozitesi oldukça yüksektir. Örneğin kanola yağının kinematik viskozitesi 78,2 mm²/saniye’dir. Biyodizel sentezinde transesterleşme tepkimesi seçilmesinin nedeni, bitkisel yağların viskozitesini düşürmektir. Biyodizelin viskozitesinin yaklaşık 3,5–6 mm²/saniye aralığında olması beklenmektedir. Kinematik viskozite, bir sıvının dinamik viskozitesinin yoğunluğuna oranı olarak tanımlanır. Dizel motorlarda viskozite, enjektör yağlama sistemini ve yakıt atomizasyonunu etkileyen önemli bir parametredir. Yüksek viskozite yakıtın fakir atomizasyonuna, kötü yanmaya, enjektör yağlama sistemlerinin tıkanmasına ve karbon birikmesine neden olur. Tam tersi, düşük viskozite de yakıt enjektör pompaları için yeterli yağlanmayı sağlayamaz. Bu çalışmada yakıtın viskozitesi ölçülmüş ve 5,14 mm²/saniye olarak hesaplanmıştır. Bu değer fosil kökenli dizellere göre yüksek olmasına rağmen ASTM 6751 standartına uygun bulunmuştur.

Çizelge 5.17. Sentezlenen yakıtın fosil kökenli dizel yakıt özellikleri ile karşılaştırılması

Yakıt Özellikleri	Bu çalışmada elde edilen yakıt	Dizel yakıt [57]		EN 14214	ASTM D6751
		Normal Dizel (Petrol Ofisi)	Shell Extra Dizel		
Ester İçeriği (%)	94,5	-	-	96,5	-
Yoğunluk (g/cm ³)	0,895	0.8424	0.8368	0.86 – 0.90	-
Viskozite (mm ² /s)	5,14	3.4301	2.7109	3.50 – 5.00	1,90-6,00
Parlama Noktası (°C)	187	58	55	min. 120	min.130
Akma Noktası (°C)	- 4,2	- 6	<- 21	-	-
Donma Noktası (°C)	- 7,8	-	-	-	-
Bulutlanma Noktası (°C)	- 2	-	-	96.5	-
Asit Değeri (mg KOH/g)	0,75	-	-	max. 0.50	max. 0.80
Toplam Gliserol (%)	0,025	-	-	max. 0.25	max. 0.24
Serbest Gliserol (%)	<0,002	-	-	max. 0.02	max. 0.02

Parlama noktası yakıt buharının hava ile temas anında tutuşacağı en düşük sıcaklık olarak tanımlanır. Biyodizelin parlama noktası, fosil dizel yakıtlardan daha yüksektir. Biyodizelin parlama noktası EN 14214 ve ASTM 6751 standartlarına göre sırasıyla minimum 120°C ve 130°C olmalıdır. Parlama noktası 130°C'nin altına düşerse, yakıt daha kolay tutuşur. Buna bağlı olarak taşıma ve depolama daha tehlikeli hale gelebilir [58]. Bu çalışmada elde edilen yakıtın parlama sıcaklığı 182°C olarak ölçülmüştür (Çizelge 5.17). Bu çalışmada elde edilen yakıt, taşıma ve depolama bakımından diğer yakıtlara göre oldukça başarılı bulunmuştur.

Elde edilen yakıtın kış şartlarında kullanılabilirliği ve performansı düşük sıcaklık akış özelliklerinden akma noktası, donma noktası ve bulutlanma noktası ile belirlenir. Donma noktası sıvı yakıtın katı forma döndüğü sıcaklıktır. Bulutlanma noktası sıvı yağlı maddenin doymuş esterlerin katılaşması ve kristal oluşumu nedeniyle bulanık bir görünüm almaya başladığı sıcaklık olarak tanımlanır. Akma noktası ise yakıtın tam jel formuna gelmeden akabildiği en düşük sıcaklıktır. Bu özellikler kış aylarında önemli olmaktadır. Bu çalışmada sentezlenen yakıtın akma noktası, donma noktası ve bulutlanma noktaları sıra ile -4,2°C, -7,8°C ve -2°C'dir (Çizelge 5.17). Elde edilen yakıt fosil dizel yakıtlardan beklenildiği gibi daha yüksek akma, donma ve bulutlanma noktası vermiştir. Daha soğuk iklim şartlarında kullanılabilmesi için bazı katkı maddeleri eklenerek bu değerler düşürülebilir.

Asit değeri biyodizeldeki korozyona yol açabilecek serbest yağ asitlerinin bir ölçüsüdür. 1 gram yakıt içindeki miligram cinsinden, serbest asidi nötralize etmek için kullanılması gerekli olan potasyum hidroksit miktarıdır (Örneğin: 0,75 mg KOH/ g yakıt). Yakıt içindeki asit değeri yükseldikçe, yakıt üniteleri, yakıt deposu, yakıt pompası, filtresi ve hortumları daha çok korozyona ve aşınmaya uğrayarak zarar görecektir [40]. Yapılan bu çalışmada üretilen yakıt karışımının asit değeri 0,75 mg KOH/g olarak bulunmuştur.

Gliserin transesterleşme tepkimesinin bir yan ürünüdür. Toplam gliserol ise, yağ asidi metil esterleri içindeki serbest ve bağlı halde bulunan gliserolün (mono-, di-, ve tri- gliserol) toplamı olarak ifade edilir. Serbest gliserol ise transesterleşme tepkimesi sonrasında, yakıt içinde bulunan moleküler gliserolün miktarıdır [40]. Biyodizel sentezi sonrası iyi bir ayırma yapılmazsa, yakıt içinde kalan gliserin, araç motor parçalarında tortuya ve aracın motor ömründe kısalmaya neden olmaktadır. Bu nedenlerden dolayı, toplam ve serbest gliserolün ölçülmesi ve değerlerinin belirlenmesi oldukça önemlidir. Yapılan çalışmada metanol yerine DMC kullanılarak, transmetilleme tepkimesi ile gliserinsiz biyodizel üretildiğinden

yakıt numunesinin içinde toplam ve serbest gliserol değerleri sıfıra yakın bir değer ölçülmüştür. Böylece üretilen yakıtın, her iki yakıt standartına da uygun olduğu bulunmuştur. Metanol yerine DMC ile transmetilleme tepkimesi ile üretilen yakıt karışımı biyodizel yerine kullanılabilir. Yan ürün olan gliserinin tepkimede olmaması hem çevresel hemde ekonomik kazanç sağlayacaktır. Yakıt içindeki oksijenli bileşenler GDC ve FAGC'ın varlığı, ayrıca fazla DMC varlığı bu tip yakıtlarda katkı maddesi görevi görerek emisyonlarda azalmaya neden olacaktır.

Bu çalışmada elde edilen yakıtın özellikleri ayrıca literatürde farklı bitkisel yağlarla DMC'nin transmetilleme tepkimesi sonunda elde edilen yakıtlarla karşılaştırılmıştır ve Çizelge 5.18'de özetlenmiştir. Kanola yağı ve DMC varlığında bu çalışma kapsamında üretilen yakıt karışımı literatürde verilen yakıt karışımları ile benzer sonuçlar vermiştir. Genel olarak DMC varlığında elde edilen yakıtın viskozitesi biyodizel yakıtına göre yüksek bulunmuştur, fakat bu değerler de standartları karşılamaktadır. Bu çalışmada elde edilen yakıtın akma noktası ve parlama noktası diğer çalışmalara göre daha yüksek bulunmuştur. Üretilen yakıt hem soğuk hava akış özelliği hem de güvenli taşıma ve depolama bakımından benzer çalışmalara kıyasla daha başarılı bulunmuştur.

Çizelge 5.18. Sentezlenen yakıtın literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılması

Yakıt Özellikleri	Bu çalışma KYBY	KYBY [27]	JYBY [15]	KAYB [15]	PYBY [29]	SYBY [12]
Ester İçeriği (%)	94,5	99,9	96,8	97,2	96,0	98
Yoğunluk (g/cm ³)	0,895	-	0,8815	0,8850	0,89	0,885
Viskozite (mm ² /s)	5,14	5,42	4,02	5,60	5,20	4,10
Parlama Noktası (°C)	187	97,1	185	97,2	122	95
Akma Noktası (°C)	- 4,2	-	-	-	3	-3,8
Donma Noktası (°C)	- 7,8	-	-	-	-	-
Bulutlanma Noktası (°C)	- 2	0,7	-	-	5	-
Asit Değeri (mg KOH/g)	0,75	0,22	0,32	0,42	0,28	<0,50
Toplam Gliserol (%)	0,025	0,081	-	-	-	-
Serbest Gliserol (%)	<0,002	<0,005	-	-	-	-

KYBY: Kanola yağı kökenli biyoyakıt; JYBY: Jatropha yağı kökenli biyoyakıt; KAYBY: Karanja yağı kökenli biyoyakıt; PYBY: Pongamia pinnata yağı kökenli biyoyakıt

6. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, geleneksel biyodizel eldesinden farklı olarak gliserin içermeyen biyodizel sentezi araştırılmıştır. Bu tepkime trigliseridlerin dimetil karbonat ile transmetilleme tepkimesi olarak adlandırılır. Biyodizel eldesinde transesterleşme tepkimesinin yan ürünü kütlece %10 gliserin içermektedir. Bu yan ürün bu çalışmada önerilen tepkime ile yakıt içinde çözünün oksijenli bileşenlerden yağ asidi gliserin karbonat ve gliserin dikarbonata dönüşmektedir. Bu yan ürünün metil ester fazından ayrılmasına ihtiyaç duyulmadan direk yakıt ile beraber yakıt sistemlerinde kullanılabilmesi bu çalışmanın en önemli katma değeridir. Yağ asidi gliserin karbonat ve gliserin dikarbonat oksijenli bir bileşen olduğundan ek olarak yakıtın yanma özelliklerini de iyileştirmektedir.

Bu çalışma kapsamında elde edilen en önemli sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

1. Katalizör destek malzemesi hidroksiapatit üç farklı yöntemle başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Yapının hidroksiapatit yapısı olduğu XRD ve SEM-EDS analizleri ile doğrulanmıştır. Bu malzemelerden en yüksek yüzey alanına sahip HAP-A ($101,9 \text{ m}^2/\text{g}$) malzemesi destek malzemesi olarak seçilmiştir. Bu malzeme üzerine potasyum bileşiklerden KF, KOH ve K_2CO_3 farklı miktarlarda emdirme yöntemiyle yüklenmiş ve 500°C 'de kalsine edilmiştir. Bu katalizörler kütlece %35 yüklemede %93'ün üzerinde benzer metil ester verimi vermiştir. En iyi tepkime koşullarında DMC/kanola yağ oranı: 12/1, sıcaklık: 85°C , tepkime süresi: 9 saat, katalizör miktarı: yağa göre kütlece %7 olarak alındığında, en yüksek %94,5 metil ester verimi HAP-A-KOH-%35 katalizörü varlığında elde edilmiştir. HAP-A ve HAP-TW katalizörleri benzer yüzey alanı ve benzer baziklik gösterdiklerinden yaklaşık %93 metil ester verimi vermişlerdir. Fakat 700 , 800 ve 900°C 'de kalsine edilmiş diğer destek malzemeleri kullanılarak %35 KF yükleme yapılan katalizörler daha düşük yüzey alanı ve daha düşük bazikliğe sahip olduğundan beklenildiği gibi daha düşük yaklaşık %65 metil ester verimi elde edilmiştir. Böylece HAP-A-KOH-%35 katalizörü kanola yağının transmetilleme tepkimesinde en başarılı katalizör seçilerek, hem katalizörün tekrar kullanılabilirliği hem de yakıt analizi çalışmalarında kullanılmıştır.

2. Sentezlenen katalizörlerin transmetilleme tepkimesinde test edilmesinin yanında, ticari bazik (Amberlyst-A21, Amberjet-4200, diguanidinyum karbonat ve guanidinyum hidroksit) ve asidik katalizörler (Amberlyst-15, Amberlyst-36 ve Amberlyst-IR-120) ilk kez bu

çalışma kapsamında farklı yağların DMC ile transmetilleme tepkimesinde kullanıldığından elde edilen sonuçlar orjinaldir ve özgündür. Bu katalizörler yaklaşık %48-70 aralığında metil ester verimi vererek literatürde transesterleşme tepkime sonuçları ile uyumlu sonuç vermiştir. Bu katalizörlerden Amberlyst-15 asidik katalizörü kanola yağının DMC ile transmetilleme tepkimesinde farklı sıcaklık, farklı DMC/yağ oranlarında ve farklı katalizör miktarında detaylı bir şekilde incelenmiştir. DMC/kanola yağ oranı: 12/1, sıcaklık: 85°C, tepkime süresi: 9 saat, katalizör miktarı: yağa göre kütlece %7 olduğu tepkime şartlarında yaklaşık %69,5 metil ester verimi elde edilmiştir. Amberlyst-36 asidik katalizörü ise DMC/kanola yağ oranı: 12/1, sıcaklık: 85°C, tepkime süresi: 9 saat, katalizör miktarı: yağa göre kütlece %7 olduğu tepkime şartlarında yaklaşık %66 metil ester verimi elde edilmiştir. Amberlyst-15 ve Amberlyst-36 iyon değişim kapasiteleri yaklaşık aynı olduğundan metil ester verimleri de birbirine yakın değerler bulunmuştur. Asidik katalizörlerle yapılan deneylerde elde edilen verimlerin düşük bulunmasının nedeni asidik transmetilleme tepkimelerinin çok yavaş olması ile açıklanabilir. Ayrıca katı katalizörlü heterojen sistemler homojen sistemlere nazaran daha yavaştır. Ticari katalizörler DMC/yağ oranının 12/1 olduğu noktada birbirine yakın ortalama %65 metil ester verimi vermiştir. Aynı tepkime şartlarında sentezlenen HAP-A-KOH-%35 bazik katalizörü en yüksek %94,5 metil ester verimi vererek en verimli katalizör olarak bulunmuştur.

3. Farklı yağların metil ester verimi üzerine etkileride araştırılmıştır. Bu çalışmada yağ cinsinin metil ester verimine etkisi olmamış ve tüm katalizörlerde yaklaşık benzer sonuçlar vermiştir. Kanola, ayçiçeği ve soya yağlarına kütlece %1, 3, 5, 7, 10 ve 20 oranlarında oleik asit eklenerek farklı serbest yağ asidine sahip atık bitkisel yağ modelleri oluşturulmuştur. Bu yağlarla yapılan deneylerde, serbest yağ asidi arttıkça %metil ester verimi her bir yağ için ortalama %50'ye kadar düşmüştür. Bunun nedeni bazik ortamda serbest yağ asidi ile KOH arasında sabunlaşma yan tepkimesinin oluşması ve su açığa çıkmasıdır. Bunun sonucunda metil ester verimi düşmüştür.

4. Katalizörün tekrar kullanılabilirliği çalışmalarında tüm katalizörlerde geri kazanım oldukça yüksektir. Sadece 3. kullanım sonunda, yaklaşık %1-4 oranlarında verim kaybı gözlenmiştir. Sentezlenen HAP-A-KOH-%35 bazik katalizörünün 3 kez tekrar kullanılabilirliği ticari katalizörlerle karşılaştırıldığında oldukça başarılı bulunmuştur.

5. Çalışmanın son aşamasında en iyi tepkime koşullarında elde edilen yakıtın yakıt özellikleri araştırılmıştır (DMC/kanola yağ oranı: 12/1, sıcaklık: 85°C, tepkime süresi: 9 saat, katalizör miktarı: yağa göre kütlece %7, metil ester verimi: %94,5 ve katalizör: HAP-A-KOH-%35). Üretilen yakıtın akma noktası ve parlama noktası diğer çalışmalara göre daha yüksek bulunmuştur. Böylece elde edilen yakıt hem soğuk hava akış özelliği hem de güvenli taşıma ve depolama bakımından benzer çalışmalara kıyasla daha başarılı bulunmuştur.

6. Bu çalışmada katı katalizör varlığında transmetilleme tepkime mekanizması Ek-4'de verilmiştir.

Bu çalışmayı takip edecek gelecekte yapılacak yeni çalışmalar için öneriler aşağıda özetlenmiştir:

Hidroksiapatit sentezinde üç farklı metot bu çalışmada uygulanmıştır. Ucuz ve ılımlı tepkime koşullarında gerçekleşen birlikte çöktürme yöntemi hidroksiapatit sentezinde önerilmektedir.

Tween 80 hidroksiapatit yapısında gözenek artırıcı madde olarak bu çalışmada kullanıldı. Fakat eklenen miktarı yeterli olmadığından yapıda istenilen yüzey artırma işini çok fazla gerçekleştirememiştir. İleride yapılacak çalışmalarda Tween 80 miktarının parametrik olarak değiştirilmesiyle daha yüksek gözenek yapısına sahip hidroksiapatit malzemesi farklı amaçlar için üretilebilir. Ayrıca Tween 80'e benzer farklı organik emülsiyon yapan maddelerin bu amaçla kullanılması önerilmektedir.

Bu çalışmada elde edilen yakıtın temel özellikleri test edilmiştir. Bu özelliklerin yanı sıra yakıtın distilasyon karakteristikleri, aracın performansı ve güvenliği hakkında bilgi veren yakıt distilasyonu testi ileride yapılacak çalışmalar için önerilmektedir. Ayrıca dizel yakıtların tutuşma kalitesinin bir göstergesi olan setan indeksinin de ölçülmesi ileride yapılacak çalışmalar için önerilmektedir.

12. Fabbri, D., Bevoni V., Notari M., Rivetti F. (2007). Properties of a potential biofuel obtained from soybean oil by transmethylation with dimethyl carbonate. *Fuel*, 86, 690-697.
13. Sangsri, P., Ratanawilai S., Meyer P., Tongurai C. (2011, 2-3 May). *Feasibility of biodiesel production from transmethylation of used cooking oil*. The 5th International Conference on Engineering and Thechnology (ICET), Songkhla, Tayland.
14. Nouredini, H., Gao, X., Philkana, R.S. (2005). Immobilized Pseudomonas Cepacia Lipase For Biodiesel Fuel Production From Soybean Oil, *Biosource Technology*, 96, 769-777.
15. Rathore, V., Tyagi S., Newalkar B., Badoni R.B. (2015). Jatropha and Karanja oil derived DMC-biodiesel synthesis: A kinetics, *Fuel*, 140, 597-608.
16. Halim, S. F. A., Kamaruddin, A. H. (2008). Catalytic studies of lipase on FAME production from waste cooking palm oil in a tert-butanol system. *Process Biochemistry*, 43, 1436–1439.
17. İnternet: Demir, C.,”Biyodizel Standartları ve Analiz Yöntemleri Yaşanılan Problemler”,URL:http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.albiyobir.org.tr%2Ffiles%2Fimg_etk%2Fe06-1008-cevdetdemir.ppt&date=2017-06-02, Son Erişim Tarihi: 02.06.2017
18. Corbridge, D. E. C. (1990). Phosphorous an Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology, Studies in Inorganic Chemistry 10, *Elsevier*, 4, 178-185.
19. Koutsopoulos, S. (2002). Synthesis and characterization of hydroxyapatite crystals: A review study on the analytical methods. *Journal of Biomedical Materials Research*, 62, 600-612.
20. Rao, R. R., Roopa, H. N., Kannan, T. S. (1997). Solid state synthesis and thermal stability pf HAP and HAP- β -TCP composite ceramic powders. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 8, 511-518.
21. Goto, T., Kim, I. Y., Kikuta, K., Ohtsuki, C. (2012). Hydrothermal synthesis of composites of well-crystallized hydrowyapatite and poly (vinyl alcohol) hdrogel, *Materials Science and Engineering: C*, 32, 397-403.
22. Chen, J., Wang, Y., Chen, X., Ren, L., Lai, C., He, W., Zhang, Q. (2011). A simple sol-gel technique for synthesis of nanostructured hydroxyapatite, tricalcium phosphate and biphasic powders. *Materials Letter*, 65, 1923-1926.
23. Valeri, S., Aleksandra, C.D. (2013). *Hydroxyapatite: Synthesis, Properties and Applications*. (1. Edition). New York: Nova Science Publisher, 91-132.
24. Mori, K., Yamaguchi, K., Hara, T., Mizugaki, T., Ebiani, K., Kaneda, K. (2002). Controlled synthesis of hydroxyapatite-supported palladium complexes as highly efficient heterogeneous catalysts. *Journal of the American Chem. Soc.*, 124, 11572-11573.

25. Wang, A., Liu, D., Yin, H., Wu, H., Wu, Y., Wada, Y., Ren, M., Jiang, T., Cheng, X., Xu, Y. (2007). Size-controlled synthesis of hydroxyapatite nanorods by chemical precipitation in the presence of organic modifiers. *Materials Science & Engineering C*, 27, 865-869.
26. Değirmenbaşı, N., Kalyon, D. M., and Birinci, E. (2006). Biocomposites of nanohydroxyapatite with collagen and poly(vinyl alcohol). *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 48, 42-49.
27. Kurle, Y. M., Islam, M. R., Benson, T. J. (2013). Process development and simulation of glycerol-free biofuel from canola oil and dimethyl carbonate, *Fuel Processing Technology*, 114, 49-57.
28. Zhang, L., Sheng, B., Xin, Z., Liu, Q., Sun, S. (2010). Kinetics of transesterification of palm oil and dimethyl carbonate for biodiesel production at the catalysis of heterogeneous base catalyst. *Bioresource Technology*, 101, 8144-8150.
29. Panchal, B. M., Dhoot, S. B., Deshmukh, S. A., Sharma, M. R., Kachole, M. S. (2013). Production of DMC-BioD from Pongamia pinnata seed oil using dimethyl carbonate. *Fuel*, 109, 201-205.
30. Kai, T., Mak, G. L., Wada, S., Nakazato, T., Takanashi, H., Uemura, Y. (2014). Production of biodiesel fuel from canola oil with dimethyl carbonate using an active sodium methoxide prepared by crystallization. *Bioresource Technology*, 163, 360-363.
31. Pandiangan, K. D., Simanjuntak, W. (2013). Transesterification of coconut oil using dimethyl carbonate and $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ heterogeneous catalyst. *Indonesian Journal of Chemistry*, 13 (1), 47-52.
32. Gharat, N., Rathod, V. K. (2013). Enzyme catalyzed transesterification of waste cooking oil with dimethyl carbonate. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 88, 36-40.
33. Islam, M. R., Kurle, Y. M., Gossage, J. L., Benson, T. J. (2013). Kinetics of Triazabicyclodecene-Catalyzed Canola Oil Conversion to Glycerol-free Biofuel Using Dimethyl Carbonate. *Energy Fuels*, 27, 1564–1569.
34. Shuzhen, S., Liping, Z., Xin, M., Cong, M., Zhong X. (2014). Biodiesel production by transesterification of corn oil with dimethyl carbonate under heterogeneous base catalysis conditions using potassium hydroxide. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 50 (2), 99-107.
35. Dawodu, F.A., Ayodele, O.O., Xin, J., Zhang, S. (2014). Dimethyl carbonate mediated production of biodiesel at different reaction temperatures. *Renewable Energy*, 68, 581-587.
36. Irmawati, R., Shafizah, I., Sharina, A. N., Ahangar, H. A., Taufiq-Yap, Y. H. (2014). Transesterification of Palm Oil by Using Silica Loaded Potassium Carbonate ($\text{K}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$) Catalysts to Produce Fatty Acid Methyl Esters (FAME). *Energy and Power*, 4(1), 7-15.

37. Kwon, E. E., Yi, H., Jeon, Y. J. (2014). Boosting the value of biodiesel byproduct by the non-catalytic transesterification of dimethyl carbonate via a continuous flow system under ambient pressure. *Chemosphere*, 113, 87–92.
38. Panchal, B. M., Padul, M. V., Kachole, M. S. (2016). Optimization of biodiesel from dried biomass of *Schizochytrium limacinum* using methanesulfonic acid-DMC. *Renewable Energy*, 86, 1069-1074.
39. Syamsuddin, Y., Murat, M. N., Hameed, B. H. (2015). Transesterification of *Jatropha* oil with dimethyl carbonate to produce fatty acid methyl ester over reusable Ca–La–Al mixed-oxide catalyst. *Energy Conversion and Management*, 106, 1356-1361.
40. Tang, Y., Cheng, Q., Cao, H., Zhang, L., Zhang, J., Li, H. (2013). Coupling transesterifications for no-glycerol biodiesel production catalyzed by calcium oxide. *C. R. Chimie*, 18, 1328-1334.
41. Syamsuddin, Y., Murat, M. N., Hameed, B. H. (2016). Synthesis of fatty acid methyl ester from the transesterification of high- and low-acid-content crude palm oil (*Elaeis guineensis*) and karanj oil (*Pongamia pinnata*) over a calcium–lanthanum–aluminum mixed-oxides catalyst. *Bioresource Technology*, 214, 248-252.
42. Go, A.R., Lee, Y., Kim, Y.H., Park, S., Choi, J., Lee, J., Han, S.O., Kim, S.W., Park, C. (2013). Enzymatic coproduction of biodiesel and glycerol carbonate from soybean oil in solvent-free system. *Enzyme and Microbial Technology*, 53, 154-158.
43. Min, J.Y., Lee, E.Y. (2011). Lipase-catalyzed simultaneous biosynthesis of biodiesel and glycerol carbonate from corn oil in dimethyl carbonate. *Biotechnol Lett*, 33, 1789-1796.
44. Zhang, L., Sun, S., Xin, Z., Sheng, B., Liu, Q. (2010). Synthesis and component confirmation of biodiesel from palm oil and dimethyl carbonate catalyzed by immobilized-lipase in solvent-free system. *Fuel*, 89, 3960-3965.
45. Arsad, M.S.M, Lee P.M., Hung L.K. (2010, December 5-7). *Morphology and Particle Size Analysis of Hydroxyapatite Micro and Nano-Particles*. International Conference on Science and Social Research, Kaula Lumpur, Malasia.
46. American Oil Chemists' Society. (1991). *Official test method Ca 14–56 for total, free, and combined glycerol (iodometric–periodic acid method)*. In Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society; Champaign, III.
47. American Oil Chemists' Society. (1998) *Official test method Cd 3a–63 for acid value*. In Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists' Society, Champaign, III.
48. Condon, J.B. (2006). *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption: Measurements and Theory*. Amsterdam: Elsevier, 59.
49. Xie, W., Peng H., Chen L. (2006a). Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 300, 67-74.

50. Xie, W., Li H. (2006b). Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 255, 1-9.
51. Degirmenbasi, N., Boz N., Kalyon D.M. (2014). Biofuel Production via Transesterification using Sepiolite-supported Alkaline Catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 150-151, 147-156.
52. Gan, S., Kiat Ng H., Chan P.H., Leong F.L. (2012). Heterogeneous free fatty acids esterification in waste cooking oil using ion-exchange resins. *Fuel Processing Technology*, 102, 67-72.
53. Boz, N., Degirmenbasi N., Kalyon D.M. (2015). Esterification and transesterification of waste cooking oil over Amberlyst 15 and modified Amberlyst 15 catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 165, 723-730.
54. Dong, T., Wang J., Miao C., Zheng Y., Chen S. (2013). Two-step in situ biodiesel production from microalgae with high free fatty acid content. *Bioresource Technology*, 136, 8-15.
55. EN 14214: European Standard for Biodiesel European Committee of Standardization. (2003).
56. ASTM D6751: Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate; American Society for Testing and Materials. (2007).
57. Alptekin, E., Canakci, M. (2008). Determination of the density and the viscosities of biodiesel–diesel fuel blends. *Renewable Energy*, 33, 2623-2630.
58. Tyson, S.K. (2001). *Biodiesel Handling and Use Guidelines*. National Renewable Energy Laboratory, NREL Report, Golden, Colorado.

EKLER

EK-1. Toplam gliserid analizi

Analiz için gerekli kimyasallar; Asetik Asit, Kloroform, Periyodik Asit, Potasyum İyodür, Potasyum Hidroksit, Etil Alkol (Etanol), Sodyum Tiyosülfat Penta Hidrat, Nişasta, Saf Su.

Toplam gliserid ölçümü için gerekli kimyasalların hazırlanması;

- 2,7 g periyodik asit 50 ml. saf su içinde çözülerek, elde edilen çözeltiye 950 mL asetik asit eklenerek karıştırılır.
- 24,8 g sodyum tiyosülfat saf su içinde çözülür ve saf su ile 1000 mL'ye tamamlanarak 0.1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi elde edilir.
- 75 g potasyum iyodür (KI) saf su içinde çözülür ve saf su ile 500 mL'ye tamamlanır.
- 5 g nişasta çok az miktardaki soğuk saf su içinde macun kıvamına getirilir. Elde edilen macun kaynamakta olan 500 mL suya ilave edilir. Hızla karıştırılır ve ardından soğumaya bırakılır. Elde edilen solüsyon buzdolabında 4°C-10°C arasında saklanır.
- 20 g potasyum hidroksit (KOH) %95 saflıktaki etil alkol içinde çözünür.

Analiz;

- Gliserin miktarı ölçülecek numuneden (esterden veya yağdan) Çizelge Ek.2.1.'de verilen değerlere göre tartım yapılır. Tartılan numune üzerine 100 mL potasyum hidroksit-etil alkol karışımından eklenir. Bu karışım erlen içine dökülerek 30 dakika boyunca geri soğutucu altında kaynatılır.
- 95 mL kadar kloroform ve 25 mL asetik asit 1 L'lik balon joje içinde karıştırılır. Bir önceki adımda elde edilen kaynatılmış karışım balon joje içindeki karışım üzerine eklenir ve tekrar karıştırılır.
- Elde edilen karışım içine balon jojenin yarısına gelecek kadar saf su eklenir ve tekrar karıştırılır ardından karışım saf su ile 1 L'ye tamamlanır. Balon joje içinde malzeme iki tabaka halinde oluşur. Tayini yapılacak olan gliserin üst tabakada bulunur. Örnek bu kısımdan alınmalıdır.
- İki beher içine ayrı ayrı 50'sher ml. asetik asit-periyodik asit-su karışımı eklenir. Beherlerden bir tanesine 50 ml. saf su eklenir ve karışımın üstü kapatılarak 30 dakika beklemeye alınır. Elde edilen bu karışım referansımız (blank değeri) olacaktır. Diğer beher içine de, balon jojenin üst tabakasında bulunan çözeltiden 50 mL eklenir ve üzeri kapatılarak 30 dakika beklemeye alınır. Elde edilen karışım toplam gliserin miktarı tayin edilecek karışım olarak saklanır.

EK-1. (devam) Toplam gliserid analizi

Çizelge Ek.1.1. Numunenin asit değerine göre toplam gliserin tayininde kullanılması gereken numune miktarı

Asit Değeri	Numune Ağırlığı (g)	Tartım Doğruluğu (g)
0-1	20	$\pm 0,05$
1-4	10	$\pm 0,02$
4-15	2,5	$\pm 0,01$
15-75	0,5	$\pm 0,001$
>75	0,1	$\pm 0,0002$

Blank değerinin ölçülmesi:

- Bir önceki prosedürde elde edilen referans karışım içine 20 ml. potasyum iyodit solüsyonu eklenince 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. Karışımın rengi açık sarı olunca titrasyon durdurulur. Açık sarı renk elde edildikten sonra daha önceden hazırlanan ve buzdolabında bekletilen nişasta çözeltisinden karışım üzerine 2 mL Eklenir. Nişasta solüsyonu eklendikten sonra karışım koyu mavi bir renk alacaktır.
- Karışımın koyu mavi rengi saydam olana kadar 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titrasyon yapılır. Saydam renk elde edildiğinde titrasyon durdurulur.
- Titrasyonda harcanan 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisinin miktarı hesaplanır. Bu değer blank (B) değerini verecektir.

EK-1. (devam) Toplam gliserid analizi

Toplam gliseridin ölçülmesi:

- Beher içinde bekletilen gliserini ölçülecek karışım içine 20 mL potasyum iyodit solüsyonu eklenir. Karışım koyu kırmızı bir renk alır. Ardından karışım 1 dakika güneş ışığından uzak karanlık bir yerde bekletilir.
- 1 dakika kadar bekletilen karışım içine 200 mL saf su ilave edilir. Karışımın koyu kırmızı rengi gidinceye kadar 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisi ile titre edilir. Karışımın rengi açık sarı olunca titrasyon durdurulur. Elde edilen açık sarı renk blank değerinin tayininde elde edilen açık sarı renkle aynı olmalıdır.
- Bu açık sarı renk elde edildikten sonra daha önceden hazırlanan nişasta çözeltisinden 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 ile titrasyona devam edilir. Saydam renk elde edildiğinde titrasyon durdurulur.
- Titrasyonda esnasında harcanan 0,1 N sodyum tiyosülfat çözeltisinin miktarı hesaplanır. Bu değer toplam gliserin miktarının hesaplanmasında kullanılacak olan sample (S) değerini verecektir.

Toplam gliserid miktarının hesaplanması:

$$\text{Toplam Gliserid} = (B - S) \cdot N \cdot 2,302 / W$$

Buradan da % dönüşüm miktarları hesabına aşağıdaki formül yoluyla geçilir;

$$X_{TG} = \frac{TG(\text{yağ}) - TG(\text{ürün})}{TG(\text{yağ})} \times 100$$

EK-2. Asit sayısı ölçümü

1.Gerekli kimyasallar: Oleik Asit, Fenolftalein, Etil Alkol (Etanol), Dietil eter, Sodyum hidroksit.

2. Prosedür:

12,5 gram kanola yağı 25 mL alkol-eter hacimce (1:1) karışımında çözülür. Birkaç damla fenolftalin indikatörü damlatılıp pembe renge ulaşana kadar 0,1 N NaOH çözeltisi ile titre edilir.

$$\text{Serbest yağ asitleri} = \frac{V \times N \times 28,2}{m}$$

$$\text{Asit Sayısı} = \frac{V \times N}{m} \times 56 \text{ (bir gram örnek için gerekli KOH mg olarak)}$$

V: Titrasyonda harcanan NaOH çözeltisi (mL)

N: NaOH çözeltisinin normalitesi

m: Örneğin ağırlığı (g)

Yağın kütlesine göre % 1 Oleik asit eklenmesiyle elde edilen örneğin asit değeri tayini:

$$12,5 \text{ gram} \times (0,01) = 0,13 \text{ gram oleik asit}$$

$$\text{Toplam Kütle} = 12,5 + 0,13$$

$$= 12,63 \text{ gram}$$

Titrasyonda harcanan NaOH miktarı: 8,5 mL

$$\text{Serbest yağ asidi} = \frac{8,5 \times 0,1 \times 28,2}{12,6} = 1,90$$

$$\text{Asit Sayısı} = \frac{8,5 \times 0,1 \times 56}{12,6} = 3,8$$

Atık yağ modellerine ait deneysel veriler Çizelge Ek.2.1 ve Çizelge Ek.2.2’de verilmiştir.

EK-2. (devam) Asit sayısı ölçümü

Çizelge Ek.2.1. Hazırlanan atık bitkisel yağ modellerinin HAP-A-KOH-%35 katalizörü varlığında aktifliklerinin karşılaştırılması (Tepkime şartları: T: 85°C; DMC/yağ: 12/1; Katalizör miktarı: %7; tepkime süresi: 9 saat)

Yağ	Oleik Asit (% Kütlece)	SYA (%) (Tepkime öncesi)	SYA (%) (Tepkime sonrası)	SYA Verimi (%)	Trigliserid Dönüşümü (X _{TG}) (%)	Metil Ester Verimi (%)
Kanola-0	0	0,11	0,04	65,3	89,0	94,5
Kanola-1	1	1,90	0,74	60,9	75,6	79,6
Kanola-3	3	4,31	2,31	46,4	64,5	68,8
Kanola-5	5	6,02	3,64	39,5	53,6	57,6
Kanola-7	7	8,12	5,13	36,8	52,8	57,0
Kanola-10	10	10,46	6,65	36,4	52,3	56,3
Kanola-20	20	20,27	13,10	35,4	52,9	56,9
Ayçiçeği-0	0	0,14	0,06	53,0	88,9	94,8
Ayçiçeği-1	1	1,56	0,82	47,7	76,2	80,2
Ayçiçeği-3	3	3,70	2,12	42,7	66,5	70,5
Ayçiçeği-5	5	5,48	3,21	41,5	52,9	57,8
Ayçiçeği-7	7	8,52	4,83	43,3	51,6	55,7
Ayçiçeği-10	10	10,50	6,63	36,9	48,4	52,9
Ayçiçeği-20	20	20,08	13,33	33,6	46,3	50,5
Soya-0	0	0,36	0,08	78,7	88,7	94,2
Soya-1	1	1,56	0,60	61,6	74,2	78,2
Soya-3	3	4,53	2,40	47,1	63,5	68,1
Soya-5	5	6,62	3,51	47,0	51,7	56,2
Soya-7	7	8,26	4,74	42,6	48,6	52,6
Soya-10	10	11,59	6,78	41,5	47,3	51,6
Soya-20	20	21,24	13,32	37,3	46,9	51,2

EK-2. (devam) Asit sayısı ölçümü

Çizelge Ek.2.2. Hazırlanan atık bitkisel yağ modellerinin Amberlyst-15 katalizörü varlığında aktifliklerinin karşılaştırılması (Tepkime şartları: T: 85°C; DMC/yağ: 12/1; Katalizör miktarı: %7; tepkime süresi: 9 saat)

Yağ	Oleik Asit (% Kütlege)	SYA (%) (Tepkime öncesi)	SYA (%) (Tepkime sonrası)	SYA Verimi (%)	Trigliserid Dönüşümü (XTG) (%)	Metil Ester Verimi (%)
Kanola-0	0	0,11	0,04	65,3	63,5	69,5
Kanola-1	1	1,90	0,89	53,1	55,6	59,9
Kanola-3	3	4,31	2,38	44,8	48,3	52,6
Kanola-5	5	6,02	3,41	43,3	47,8	52,0
Kanola-7	7	8,12	4,80	40,9	48,9	53,0
Kanola-10	10	10,46	6,20	40,7	46,4	50,6
Kanola-20	20	20,27	12,30	39,3	44,3	48,5
Ayçiçeği-0	0	0,14	0,06	53,0	61,0	66,0
Ayçiçeği-1	1	1,56	0,95	39,2	53,4	57,9
Ayçiçeği-3	3	3,70	2,31	37,6	45,6	49,8
Ayçiçeği-5	5	5,48	3,58	34,7	42,5	46,8
Ayçiçeği-7	7	8,52	6,25	26,6	38,7	43,1
Ayçiçeği-10	10	10,50	8,08	23,0	36,1	40,2
Ayçiçeği-20	20	20,08	15,50	22,8	34,2	38,7
Soya-0	0	0,36	0,08	78,7	61,3	66,3
Soya-1	1	1,56	0,85	45,6	52,6	57,1
Soya-3	3	4,53	2,65	41,6	46,3	50,5
Soya-5	5	6,62	3,90	41,1	43,0	47,2
Soya-7	7	8,26	5,54	33,0	41,2	45,4
Soya-10	10	11,59	7,63	34,2	38,6	42,8
Soya-20	20	21,24	14,60	31,3	36,5	40,7

EK-3. Transmetilleme tepkime parametrelerinin hesabı

6:1 DMC/yağ oranı:

Kanola yağının molekül kütlesi: 880 g/mol

Dimetil karbonatın molekül kütlesi : 90 g/mol

Tepkimedeki kullanılan kanola yağı miktarı: 12,5 gram

Kanola yağı mol sayısı = $12,5 / 880 = 0,014$ mol

DMC/kanola yağ stokiyometrik molar oranı 6:1 olduğundan;

$0,014 \text{ mol} \times 6 = 0,084 \text{ mol DMC}$

$0,084 \text{ mol DMC} \times 90 \text{ g DMC/mol} = 7,6 \text{ g DMC}$

*Kanola yağı miktarı her deneyde 12,5 gram olarak alınmıştır.

3:1, 9:1, 12:1, 15:1 ve 18:1 DMC/yağ oranı için aynı işlemler yapılmıştır.

Çizelge Ek.3.1. DMC/yağ oranına göre hesaplanan DMC miktarı (g)

DMC/Yağ Oranı	Kullanılan DMC Miktarı (g)
3:1	3,8
6:1	7,6
9:1	11,4
12:1	15,1
15:1	18,9
18:1	22,7

EK-3. (devam) Transmetilleme tepkime parametrelerinin hesabı

Hidroksiapatit destekli kütlece %7 KF içeren katalizörün hazırlanması:

Katalizör miktarı kütlece yağ miktarına göre hesaplanmıştır.

Tepkimede kullanılan kanola yağı miktarı: 12,5 gram

Kütlece %7 katalizör miktarı için

$12,5 \text{ g} \times (0,07) = 0,875 \text{ g}$ katalizör

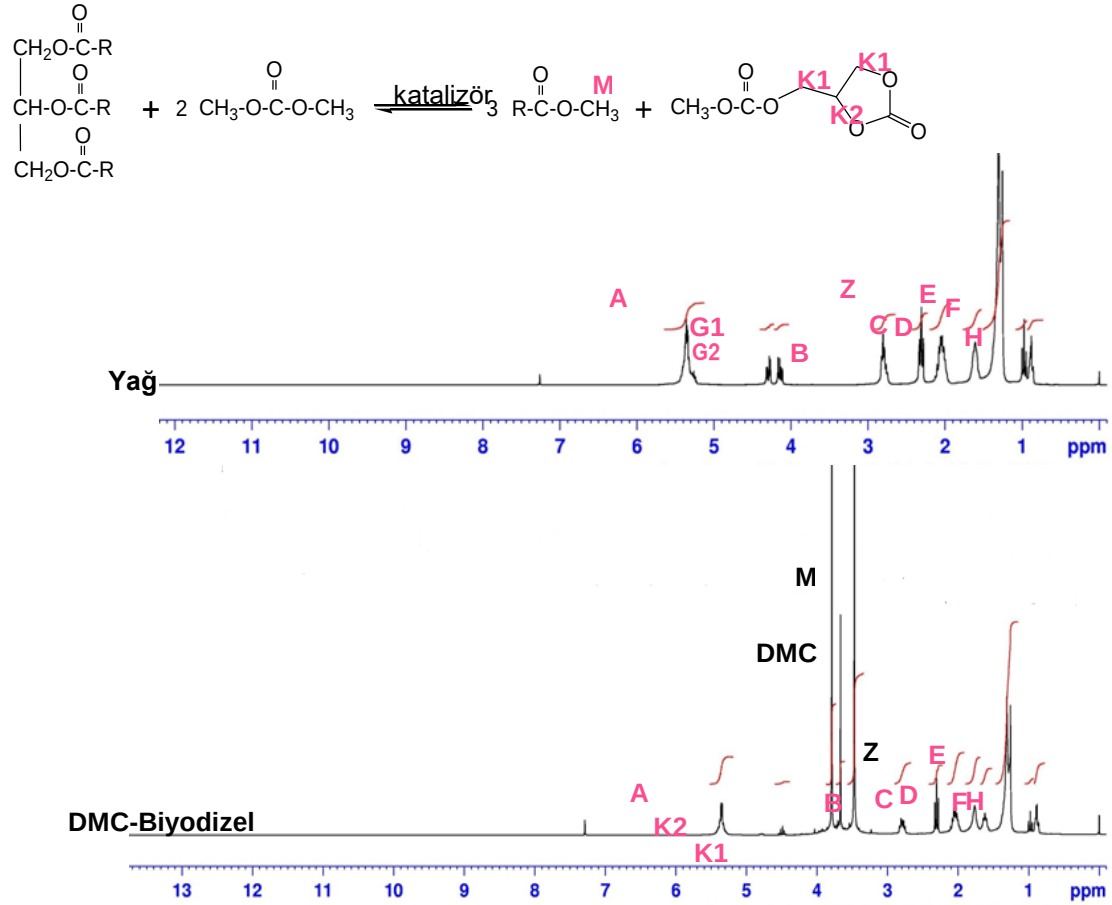
%1, %3, %5 ve % 12 katalizör miktarı için aynı işlemler yapılmıştır.

Çizelge Ek.3.2. Katalizör miktarı hesabı

Katalizör Miktarı (kütlece %)	Katalizör Miktarı (g)
%1	0,125
%3	0,375
%5	0,625
%7	0,875
%12	1,5

EK-4. Transmetilleme tepkime mekanizması

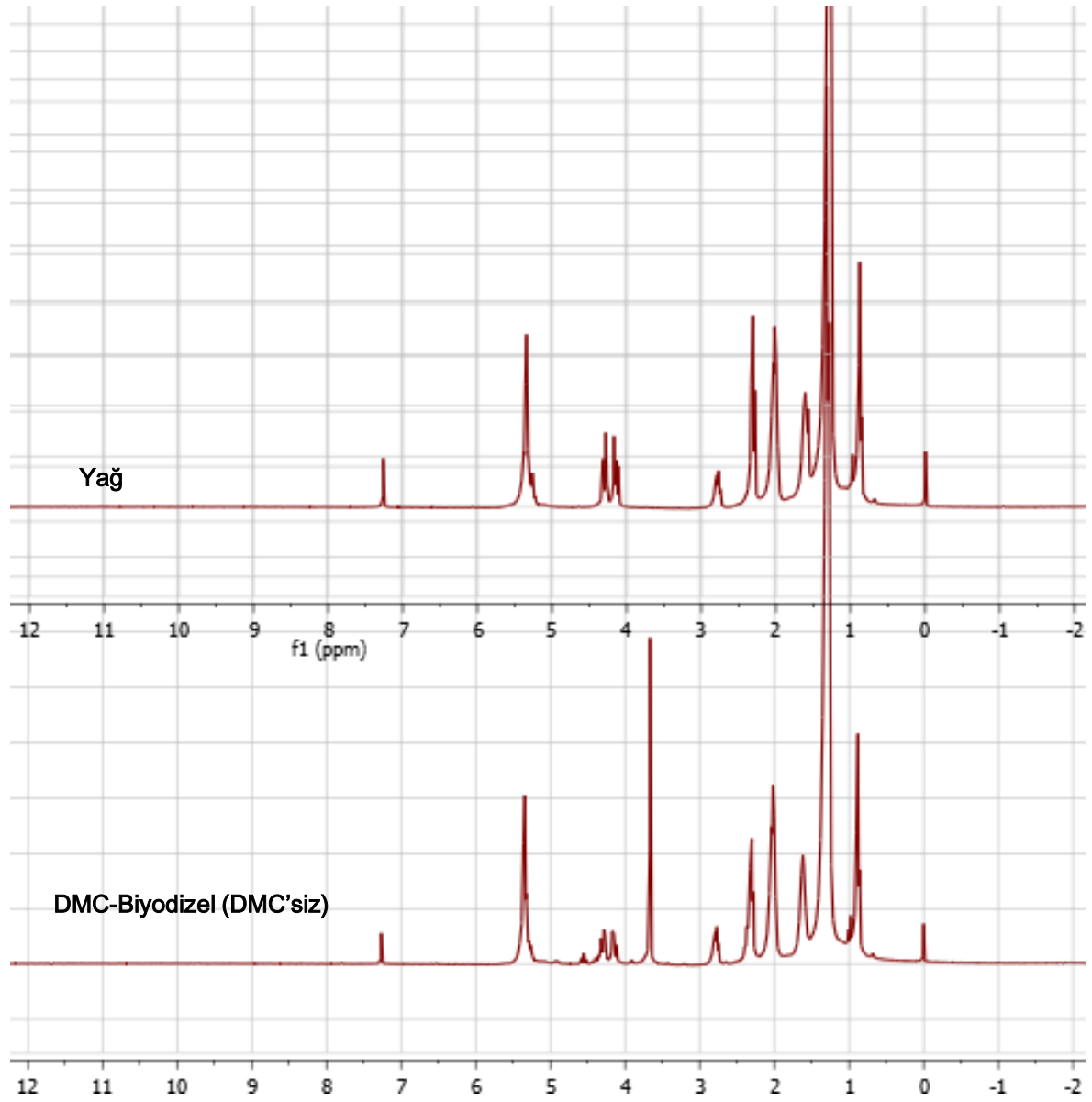
Soya yağı ve DMC-Biyodizel yakıtının ^1H -NMR spektrumlarının karşılaştırılması Şekil Ek.4.1’de verilmiştir.



Şekil Ek.4.1. Yağ ve DMC-Biyodizel yakıtına ait ^1H -NMR spektrumlarının karşılaştırılması

Yağ ve DMC içermeyen DMC-Biyodizel yakıtına ait ^1H -NMR spektrumlarının karşılaştırılması Şekil Ek.4.2’de verilmiştir.

EK-4. (Devam) Transmetilleme tepkime mekanizması



Şekil Ek.4.2. Yağ ve DMC'siz DMC-Biyodizel yakıtına ait ^1H -NMR spektrumlarının karşılaştırılması

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÖZGEN, Alkin
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 21.04.1989, Orenburg
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (535) 367 02 89
 e-mail : alkinozgen@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya	2017
Lisans	Gazi Üniversitesi/Kimya	2014
Önlisans	Gazi Üniversitesi/Kimya Teknolojisi	2010

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2015 – 2017	Gazi Üniversitesi Kimya Bölümü TÜBİTAK projesi (Bursiyer)	214M228 nolu

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar

Özgen, A., Değirmenbaşı, N. (2016, 23-26 Ağustos). *Bitkisel yağlardan gliserin içermeyen biyoyakıt üretimi için heterojen katalizör sentezi*. 12. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, İzmir.



GAZİ GELECEKTİR..