

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HAVACILIK SEKTÖRÜ İÇİN HETEROJEN KATALİZÖR
KULLANILARAK YENİLENEBİLİR BAZLI, BİYOJET YAKIT
ÜRETİMİ**

SILA ÖZKAN

KOCAELİ 2019

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HAVACILIK SEKTÖRÜ İÇİN HETEROJEN KATALİZÖR
KULLANILARAK YENİLENEBİLİR BAZLI, BİOJET YAKIT
ÜRETİMİ

SILA ÖZKAN

Dr.Öğr.Üyesi Nurcan KAPUCU
Danışman, Kocaeli Üniversitesi

Doç.Dr. Güralp ÖZKOÇ
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi

Doç.Dr. Hande ÇELEBİ
Jüri Üyesi, Eskişehir Teknik Üniversitesi


.....
.....
.....

Tezin Savunulduğu Tarih: 25.07.2019

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması, günümüzde yenilenebilir enerji kaynaklarına doğan ihtiyacın sonucu olarak havacılık sektörüne yenilik vaat eden biyojet yakıtın geliştirilmesi ve veriminin incelenip yorumlanabilmesi amacıyla yapılmıştır.

Tez çalışmamda ve katıldığım “Erasmus+” öğrenci değişim programı boyunca, tez çalışmamın tüm aşamalarında benden hiçbir yardımı esirgemeyen, bilgi, anlayış ve destekleriyle katkıda bulunan, çalışmalarına yön veren, bana güvenen ve yüreklendiren hocalarım Prof. Dr. João Fernando Pereira Gomes ve Prof. Dr. Jaime Filipe Borges Puna’ya; laboratuvar çalışmaları sırasında tüm bilgi birikimi ve yardımlarıyla yanımda olan çalışma arkadaşım Tiago Cabrita’ya sonsuz teşekkür ediyorum.

Tez çalışmam ve yüksek lisans eğitimim boyunca gösterdiği anlayış, destek ve bilgi aktarımı için sayın danışmanım Dr.Öğr.Üyesi Nurcan KAPUCU’ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Akademik çalışmalarım sırasında, birçok aşamada beni destekleyen Kimya Mühendisliği Bölümü araştırma görevlilerine teşekkür ediyorum.

Fen Bilimleri Enstitüsü’ndeki çalışma hayatım boyunca, üzerimdeki emekleri için minnettar olduğum Fen Bilimleri Enstitüsü çalışanlarına da teşekkürü borç bilirim.

Hayatım boyunca beni her konuda ve aşamada destekleyen, güvenini eksik etmeyen, sıkıntılarımı ve mutluluklarımı paylaşan sevgili babam Mehmet ÖZKAN, annem Sevgi ÖZKAN, kardeşim Seren ÖZKAN ve anneannem Ümmühan ÖZBAY’a teşekkürlerimi sunarım.

Haziran – 2019

Sıla ÖZKAN

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
ŞEKİLLER DİZİN	iv
TABLOLAR DİZİNİ	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ÖZET	iix
ABSTRACT.....	ix
GİRİŞ.....	1
1. GENEL BİLGİLER	3
1.1. Biyodizelin Genel Tanımı	3
1.2. Dünya Enerji Üretimi ve Talebine Genel Bakış.....	3
1.3. Biyodizelin Avantajları	8
1.4. Biyodizelin Dezavantajları	9
1.5. Biyodizel Spesifikasyon ve Standartları.....	9
1.6. Biyodizel Üretimi	15
1.7. Katalizör Kullanımı	17
1.7.1. Alkali Homojen Katalizörler	19
1.7.2. Asidik Homojen Katalizörler.....	20
1.7.3. Alkali Heterojen Katalizörler.....	20
1.7.4. Asidik Heterojen Katalizörler.....	21
1.7.5. Enzim Katalizörler.....	21
1.8. Katalizör Hazırlama Yöntemleri	22
2. MALZEME VE YÖNTEM	29
2.1. Kullanılan Materyal ve Ekipmanlar	29
2.2. Atık Yağ İyileştirmesi	30
2.2.1. Vakum Filtrasyonu	30
2.2.2. Reçine Giderme	30
2.2.3. Asidite İndisinin Belirlenmesi	31
2.2.4. Nötralizasyon Prosesi	31
2.2.5. Santrifüj İşlemi	32
2.2.6. Yıkama İşlemi.....	33
2.2.7. Kurutma Prosesi	34
2.3. Katalizör Hazırlama	34
2.4. Transesterifikasyon Reaksiyonu Prosesi	37
2.5. Ayırma ve Saflaştırma Prosesleri	39
2.5.1. Ayırma Prosesi	39
2.5.2. Saflaştırma Prosesi.....	40
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	43
3.1. Biyodizel Karakterizasyonu	43
3.2. Katalizör Karakterizasyonu	49
3.2.1. Fourier Dönüşümü ile Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR-ATR).....	49
3.3. Biyodizel Üretimi Tekrarlanabilirlik Testi.....	53
3.4. Biyodizel Ürünü Kinetik Testi	54

3.5. Katalitik Stabilite Testi.....	55
3.6. Transesterifikasyon Reaksiyonu Kinetiğinin Belirlenmesi.....	57
3.7. Biyodizel ve Biojet Yakıt Karışımının Fiziksel Özelliklerini Belirlenmesi	62
3.7.1. Asidite İndisinin Belirlenmesi.....	62
3.7.2. Yoğunluğun Belirlenmesi.....	63
3.7.3. Kinetimatik Viskozitenin Belirlenmesi.....	65
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	69
KAYNAKLAR.....	72
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER.....	75
ÖZGEÇMİŞ.....	76

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. 1993'ten 2018'e kadar dünya birincil enerji tüketimi, milyon ton petrol eşdeğeri (Mtoe).....	3
Şekil 1.2. Bölgesel yakıt tüketim verileri, 2018	3
Şekil 1.3. Bölgelere göre yenilenebilir tüketim tüketimi ve kaynak verilere göre yenilenebilir enerji üretimi, 1998- 2018.....	4
Şekil 1.4. Yağ ve metanol transesterifikasyonunun stokiyometrik gösterimi.....	17
Şekil 2.1. Atık yemeklik yağ (AYY) iyileştirme işlem basamakları	30
Şekil 2.2. Su yataklı kesikli reaktörde reçine giderme işlemi.....	31
Şekil 2.3. Asidite indisinin belirlenmesi.....	32
Şekil 2.4. Hermle Z-300 santrifüj cihazı.....	33
Şekil 2.5. Ayırma hunisine alınan yağ örneklerine uygulanan yıkama prosesi.....	34
Şekil 2.6. Katalizör hazırlama işlem basamakları.....	34
Şekil 2.7. Yengeç kabuğu ve koyu renkli istiridye kabukları.....	35
Şekil 2.8. Sülünez kabukları ve karides kabukları.....	35
Şekil 2.9. Açık renkli istiridye kabukları.....	36
Şekil 2.10. Öğütülmüş katalizör komponentleri.....	36
Şekil 2.11. Heraus kül fırını.....	36
Şekil 2.12 (a), (b). Kurutma işlemi için kullanılan inkübatör.....	37
Şekil 2.13. Kesikli reaktör içerisinde transesterifikasyon reaksiyonu.....	38
Şekil 2.14. Reaktanların hazırlanması.....	38
Şekil 2.15. Plakalı ısıtıcı ve yağ.....	38
Şekil 2.16. Vakum filtrasyon ile ayırma işlemi.....	39
Şekil 2.17. Comecta-Ivymen filtrasyon cihaz.....	39
Şekil 2.18. Transesterifikasyon sonrası alınan katalizör örnekleri.....	40
Şekil 2.19. Ayırma hunisinden alınan ürün.....	41
Şekil 2.20 (a) Distile su ile yıkama, (b) nitrik asit çözeltisi ile yıkama.....	41
Şekil 2.21. Biyodizel kurutma işlemi.....	42
Şekil 2.22. Tüpler içinde saklanan ürün ve kullanılmış katalizörler.....	42
Şekil 3.1. Biyodizel ürünleri ve iyileştirilmiş yağ FTIR-ATR sonuçları.....	44
Şekil 3.2. Homojen yöntemle üretilen biyodizelden elde edilen kalibrasyon eğrisi.....	45
Şekil 3.3. Farklı deney koşulları altında elde edilen biyodizel örnekleri için serbest yağ metal ester (YAME) içerikleri.....	47
Şekil 3.4. Yumurta kabuklarının katalizör olarak kullanıldığı transesterifikasyon işlemi ve sonrası.....	48
Şekil 3.5. FTIR Spektrometrenin basınç aksesuarı.....	49
Şekil 3.6. Kalsinasyon işlemi öncesi yumurta, açık renkli istiridye ve sülünez kabuklarının FTIR-ATR sonuçları.....	50
Şekil 3.7. Kalsinasyon işlemi öncesi karides ve koyu renkli istiridye kabuklarının FTIR-ATR sonuçları.....	50
Şekil 3.8. Kalsinasyon işlemi sonrası kabuk karışımı ve komponentlerin ayrı ayrı kalsine edildiği kabuk karışımının FTIR-ATR sonuçları.....	51

Şekil 3.9. Kalsinasyon işlemi sonrası karides ve koyu renkli istiridye kabuklarının FTIR-ATR sonuçları.....	52
Şekil 3.10. Kalsinasyon işlemi sonrası yumurta, açık renkli istiridye ve sülünez kabuklarının FTIR-ATR sonuçları.....	52
Şekil 3.11. Farklı reaksiyon sürelerinde uygulanan kinetik test sonuçları.....	54
Şekil 3.12. Kinetik testler sonucunda elde edilen Sigmoid eğrisi.....	55
Şekil 3.13. Katalitik stabilite testlerinde (sırasıyla soldan sağa 1, 2, 3 ve 4. deneyler) yapılan transesterifikasyon işlemlerinden sonra katalizörlerin görünümü.....	55
Şekil 3.14. Katalitik stabilite testi ile üretilen biyodizel numunelerinin ve iyileştirilmiş atık yemeklik yağın FTIR-ATR karşılaştırmalı sonuçları.....	57
Şekil 3.15. Kinetik testlerden sonra kurutulmuş katalizör örneklerinin FTIR-ATR sonuçları.....	58
Şekil 3.16. Birinci dereceden kinetik modele göre zaman / yağ konsantrasyonu.....	60
Şekil 3.17. Birinci dereceden kinetik modele göre reaksiyon hızı.....	60
Şekil 3.18. İkinci dereceden kinetik modele göre zaman / yağ konsantrasyonu.....	61
Şekil 3.19. İkinci dereceden kinetik modele göre reaksiyon hızı.....	61
Şekil 3.20. Piknometre ile yoğunluğu belirleme.....	63
Şekil 3.21. Kapiler viskozimetre ile ölçüm için hazırlıklar.....	65
Şekil 3.22. $\mu/\mu^{(yag)}$ doğrusal korelasyonu (Jet A-1'e karıştırılmış biyodizel)	67
Şekil 3.23. Heterojen yöntemle üretilen biyodizel ve JET A-1 FTIR spektrumu.....	68

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1. Jet Yakıt Üretim Yollarının Özeti	6
Tablo 1.2. Jet A1 Spesifikasyonları.....	7
Tablo 1.3. Biyodizel Standartı.....	10
Tablo 1.4. Avrupa Biyodizel Standartı (EN 14214)	11
Tablo 1.5. Amerika Biyodizel Standartı (ASTM D6751)	12
Tablo 1.6. Biyodizel ve ticari dizelin fiziksel özellikleri	14
Tablo 1.7. Homojen, heterojen ve enzimatik katalizör örnekleri.....	18
Tablo 1.8. Atık yemeklik yağ transesterifikasyonunda kullanılan farklı çeşit katalizörlerin avantaj ve dezavantajları.....	22
Tablo 1.9. Biyodizel üretimi için farklı yumuşakça kabuklarından türetilmiş katalizörler.....	23
Tablo 1.10. Farklı atık türlerinin üretim oranı.....	24
Tablo 1.11. Yapılan çalışma ile ilgili literatürden bazı incelemeler.....	25
Tablo 3.1. Farklı koşullarda altında üretilen biyodizel örneklerinin YAME içerikleri.....	45
Tablo 3.2. Revize edilen kabuk karışımındaki komponentlerin yüzde dağılımı.....	48
Tablo 3.3. Biyodizel ürünü için yapılan tekrarlanabilirlik testleri sonuçları.....	53
Tablo 3.4. Farklı reaksiyon sürelerinde uygulanan kinetik test sonuçları.....	54
Tablo 3.5. Katalitik stabilite testleri sonucunda elde edilen biyodizel ürünlerinin YAME dönüşüm yüzdeleri.....	56
Tablo 3.6. Katalitik stabilite testleri için ayırma işlemi sırasında kullanılan filtre kağıtlarının boş ve kurutma işlemi sonrasındaki ölçüm değerleri.....	56
Tablo 3.7. Katalitik stabilite testlerinden üretilen biyodizelin asidite indis değerleri.....	62
Tablo 3.8. Tüm örneklerin yoğunluk değerleri, 25 °C ve 40 °C'de.....	64
Tablo 3.9. Tüm örneklerin kinematik viskozite değerleri.....	66

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

m	: Mol
mm	: Milimetre
t	: Zaman
R ²	: Korelasyon katsayısı
C	: Konsantrasyon
k	: Sabit hız
w	: Ağırlık
v	: Hız
°C	: Derece santigrat
V	: Hacim
rpm	: Dakikadaki devir sayısı

KISALTMALAR

YAME	: Serbest yağ asidi metil esteri
AYY	: Atık yemeklik yağ
SYA	: Serbest yağ asidi
KOH	: Potasyum hidroksit
AI	: Asidite indisi
Me	: Metanol
NaOH	: Sodyum hidroksit
CaO	: Kalsiyum oksit
CaCO ₃	: Kalsiyum karbonat
FTIR-ATR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi – Zayıflatılmış toplam yansıma
JET-A1	: Havacılık motorlarında kullanılan jet yakıtı

HAVACILIK SEKTÖRÜ İÇİN HETEROJEN KATALİZÖR KULLANILARAK YENİLENEBİLİR BAZLI, BİYOJET YAKIT ÜRETİMİ

ÖZET

Günümüzde, fosil yakıtların ve çevresel etkilerin yüksek maliyetleri, biyodizel gibi sürdürülebilir kaynakların aranmasında birincil itici güç olmuştur. Biyodizel, fosil yakıtlar yerine çevre dostu ve biyolojik olarak çözünebilir bir seçenek olan, uzun zincirli yağ asidi metil esterlerinin bir karışımı ile oluşturulur. Biyodizel, kükürt içeriği, aromatik içeriği ve parlama noktası bakımından geleneksel dizelden daha üstündür.

Çevre sorunlarının çözümü ve biyodizel üretim maliyetlerinin düşürülmesi için atık yemeklik yağ (AYY) düşük değerli potansiyel bir hammadde olarak kullanılabilir.

Biyodizel üretiminde, örneğin MgO, CaO ve hidrotalsitler gibi çeşitli heterojen katalizörler kullanılmıştır. Yumurta kabuğu, yumuşakça kabuğu, karides kabuğu, deniz kabukları ve kemik gibi atıklardan da elde edilen birçok doğal kalsiyum kaynağı katalizör sentezi için hammadde olarak kullanılmıştır. Böylece, bu atıklar değerlendirilmiş ve aynı zamanda düşük maliyetli katalizör olarak değerlendirilmiştir.

Bu deneysel çalışmada, doğal kalsiyum atıkları ayrı olarak veya heterojen katalizle biyodizel üretimi için bir kabuk karışımı içinde kullanılmıştır. Birkaç reaksiyondan sonra, 30 dakikadan 8 saate kadar farklı reaksiyon sürelerinde, 60 ° C'de, %5 ($w_{\text{katalizör}} / w_{\text{yağ}}$) katalizör ve molar metanol oranı: yağ = 12, 1 varlığında gerçekleştirilmiş; saflaştırma işleminden sonra, ölçülen yağ asidi metil esteri (YAME) içeriğine sahip biyodizel ürünü %99'dan yüksek olduğu kaydedilmiştir. Bu da bir biyodizel saf olduğunu gösteriyor. Ayrıca, bu çalışma, inorganik katı atıkların heterojen katalizör olarak kullanılan kabuk karışımını 3 kez tekrar kullanabileceğini ve yine de %99'dan daha yüksek bir YAME içeriği sağladığını kanıtlamıştır. Sonuç olarak, gerçekleştirilen 40 farklı transesterifikasyon reaksiyonundan sonra, yukarıda belirtilen spesifik koşullar altında biyodizel üretmek için sıvı ve katı atıkların kullanılması, başarılı, yenilikçi ve ümit verici bir yoldur.

Ayrıca, jet yakıt A1 ve biyodizel ile hazırlanan karışımlar, belirli testlerden sonra geçersiz sonuç olmadan kaydedilmiştir. Bu durumda, %10'luk karışım hariç, eklenen biyodizelin biojet yakıtın akışkanlığı üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır.

Anahtar Kelimeler: Atık Yemeklik Yağ, Biyodizel, Heterojen Kataliz, Jet yakıt A1, Kabuk Karışımı, Transesterifikasyon, Yenilenebilir Enerji.

DEVELOPMENT OF RENEWABLE BASED ON FUELS FOR AVIATION, USING HETEROGENEOUS CATALYSIS

ABSTRACT

Nowadays, the high costs of fossil fuels and environmental impacts have been the primary driving power for searching the sustainable sources such as biodiesel. Biodiesel is formed by a mixture of long chain fatty acid methyl esters, environmentally friendly and biodegradable option instead of fossil fuels. Biodiesel is superior to conventional diesel in terms of its sulphur content, aromatic content and flash point.

Solving the environmental problems and decreasing the biodiesel production costs, waste cooking oil (WCO) can be used as a potential low value raw material.

Several heterogeneous catalysts have been used in the biodiesel production, for example MgO, CaO, and hydrotalcites; but CaO is closely resembled to an environmental-friendly material. Several natural calcium sources from wastes, such as eggshell, mollusk shell, shrimp shell, sea shells and bone, have been used as raw materials for catalyst synthesis, thus valorizing these wastes and, simultaneously, producing the catalysts with high cost effectiveness.

In this experimental work, natural calcium wastes have been used, separately or, in a blend of shellmix for producing biodiesel by heterogeneous catalysis. After several reactions, occurred between 30 minutes until 8 hours of reaction time, at 60 °C, with a mass content of 5% (w_{cat}/w_{oil}) and a molar ratio of methanol: oil = 12, after the purification process, biodiesel with fatty acid methyl ester (FAME) content measured, was higher than 99%, which indicates that was a biodiesel pure. Also, this work proved that, the inorganic solid wastes shell mixture used as heterogeneous catalyst, can be reused 3 times and still gives a FAME content higher than 99%. As a result, after 40 different transesterification reactions that were performed, using liquid and solid wastes for producing biodiesel under specific conditions which are stated above, is a successful, innovative and promising way.

In addition, blends prepared with jet fuel A1 and biodiesel were recorded with no invalid results after certain tests. In this case, except for the 10% blend, the added biodiesel had no significant effect on the fluidity of the biojet fuel.

Keywords: Biodiesel, Heterogeneous Catalysis, JET-A1, Renewable Energy, Shellmix, Transesterification, Waste Frying Oil.

GİRİŞ

İnsanların artan ihtiyaçları ve teknolojinin gelişmesiyle birlikte, enerji ihtiyacı önemli ölçüde artmıştır. Bununla birlikte, fosil yakıtların, hava, su ve toprak kirliliği üzerindeki yüksek maliyetleri ve çevresel etkileri, dolayısıyla küresel çevresel sorunlara neden olan dış kaynaklara bağımlı olma isteksizliği, biyodizel gibi sürdürülebilir enerji kaynaklarını araştırmanın ana nedeni olmuştur. Biyodizel, fosil yakıtlar yerine uzun zincirli yağ asidi metil esterlerinin bir karışımından oluşan çevre dostu ve biyobozunur bir yakıttır.

Dünyadaki tüm ülkelerin kaynaklarını göz önünde bulundurarak, biyodizel üretimine uygun yeni hammaddeler, tarım ve sanayinin desteklenmesinde iyi bir strateji olabilir. Ayrıca, istihdam olanakları sağlamak için yeni bir yol yaratmaya yardımcı olur, böylece yeni bir enerji ve ekonomik alternatif çözümdür.

Biyodizel üretiminde atık yemeklik yağlar, hayvansal ve yağlı tohumlardan (kanola, soya, kolza tohumu, hurma ve ayçiçeği gibi) elde edilen bitkisel yağlar, metanol veya etanol gibi kısa zincirli bir alkol ile bir katalizör varlığında reaksiyona girmek için hammadde olarak kullanılmaktadır.

Son zamanlarda, bitkisel yağ fiyatlarındaki ve hatta daha yüksek fiyatlı ham petrol, üreticileri başka hammaddeler aramaya itmiştir. Bu nedenle, atık yağlar çok ucuz bir alternatif olarak kabul edildi ve kullanımları yaygınlaşmıştır. Bu çalışmada, atık yemeklik yağın hammadde olarak tercih edilmesinin nedeni, çevre sorunlarının azalmasına yardımcı olmuş ve ayrıca biyodizel üretim işleminin maliyetini düşürmüştür.

Biyodizel üretimi için bir başka önemli parametre, reaksiyon karışımındaki katalizör ağırlığıdır. Halen kullanılmakta olan asidik ve alkali homojen katalizörler, başlangıçtan beri, (araştırma birimlerinde) zamanla tekrar kullanılabilen ve sabunlaşma reaksiyonunun oluşma ihtimalini azaltan yüksek verimli heterojen katalizörler ile yer değiştirmiştir. Heterojen katalizörlerin bir başka avantajı, biyodizel saflaştırma işleminin basitleştirilebilmesi, bazı teknik adımların

azaltılmasıdır. Alkali olanlar ayrıca heterojen işlem için daha avantajlıdır, çünkü katı katalizör sıvı reaksiyon ortamında çözünmez, çünkü hiçbir bileşende (reaktifler ve ürünler) çözünmez. Ve bu çalışmada, hem doğal hem de kalsiyum açısından zengin olduğu ve düşük maliyetli olduğu için, kabuk karışımı heterojen katalizör olarak tercih edilmiştir.

Transesterifikasyon reaksiyonu, mevcut bir yağ asidi esterinin bir metil estere dönüştürülmesine karşılık gelmiş; buradaki trigliseritler, 1 mol biyodizel (3 mol metil ester) ve 1 mol gliserol (yan ürün) üretmek üzere 3 mol alkolle (normalde metanol) reaksiyona girmiştir.

Bu çalışmada, transesterifikasyon işleminde hammadde olarak atık yemeklik yağ (AYY) kullanılmış, ancak sabunlaşma reaksiyonunu (sabun üretimi) önlemek için önceden iyileştirilmiştir. Bu ön iyileştirme işlemi asitlik indeksi içeriğini (yağ asitleri konsantrasyonu), su içeriğini ve ayrıca çözünmeyen parçacıkların varlığını azaltmıştır.

Bir başka amaç, 60 °C sabit sıcaklıkta işlem görmüş AYY kullanılarak ve farklı katalizör kütle içeriklerinin ağırlıkları ve reaksiyon süreleriyle 12:1'lik metanol/yağ molar oranı beslemesiyle, biyodizel üretiminde en uygun çalışma koşullarını belirlemek, mümkün olan maksimum YAME içeriğini sağlamak için heterojen katalizör kullanılmasıdır. Bu katalizör aktivitesini karakterize etmek için stabilite ve kinetik çalışmalar da yapılmıştır.

Diğer amaç, AYY ve katı bazik katalizör olarak kalsiyum bakımından zengin atık kabukları ile üretilen bu biyodizel numunelerinin yoğunluğu, viskoziteyi, asit indeksini ve YAME kütle içeriğini ölçüp, "Avrupa Biyodizel Kalitesi Standartları"na (EN14214) uygun olup olmadığını gözlemlenmiştir.

Son olarak, havacılık endüstrisinde (JET-A1) kullanılan jet yakıtındaki biyodizel kütle katılımının, bu havacılık yakıtının akışkanlığındaki bu karışımların viskozitesinin etkisini araştırmaktır. Viskozite sabit kalırsa, sadece akışkanlık parametresiyle ilgili olarak, biyodizelin JET-A1'in performansı olumsuz yönde etkilenmemiştir.

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Biyodizelin Genel Tanımı

Biyodizel, yenilenebilir kaynak olan bitkisel ve hayvansal yağlardan elde edilen, zehirli olmayan, biyobozunur, uzun zincirli yağ asitlerinin monoalkil esteri bir biyoyakıttır. Biyoyakıtlar, petrol bazlı dizel yakıtına alternatif olan yenilenebilir ve biyolojik bir kaynaktır. Biyodizeli oluşturan C₁₆ – C₁₈ metil esterleri, doğada hızla bozunmaktadır.

Biyodizel en basit haliyle, biyolojik bazlı bir yağ (bitkisel, hayvansal ve atık yağlar) ve metanol veya etanol gibi kısa zincirli bir alkolün katalizör varlığında reaksiyona girerek oluşturduğu üründür. [1]

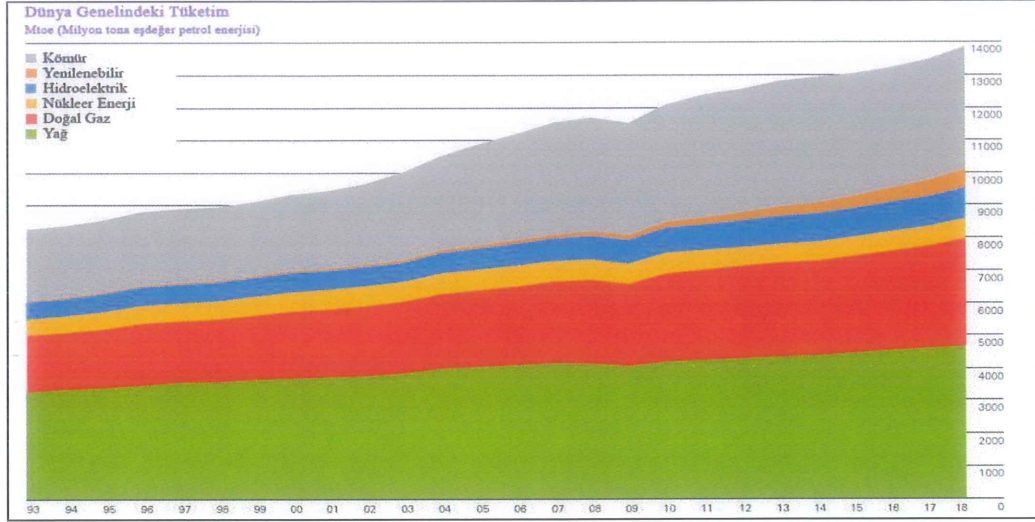
1.2. Dünya Enerji Üretimi ve Talebine Genel Bakış

Günümüzde, halihazırda kullanılan yağdan türetilmiş yakıtların çeşitli uygulamalar için yerine kullanılabilmesi için kullanılabilen, özellikle yenilenebilir kaynaklardan yeni ve daha ucuz yakıtlar geliştirmek için önemli bir sürücü vardır.

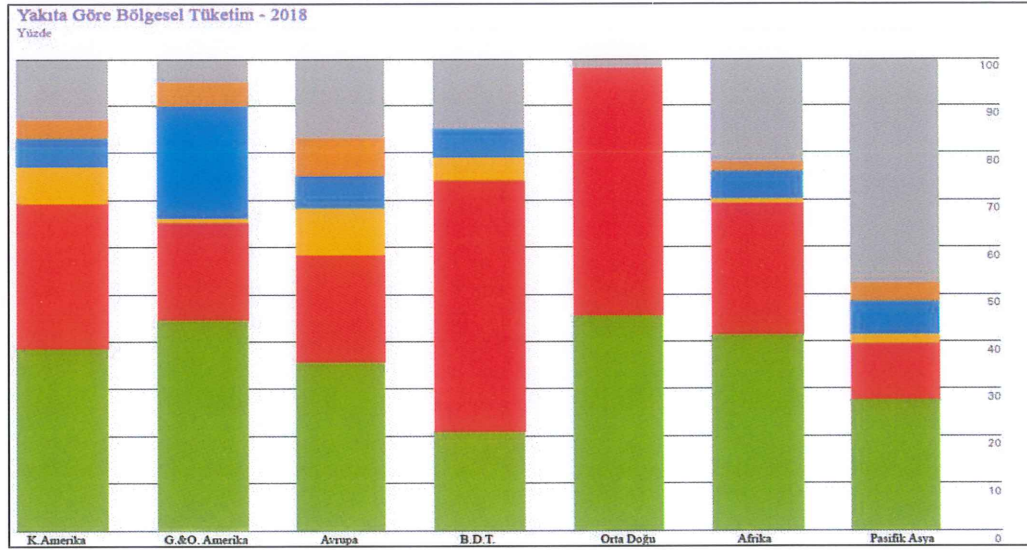
Enerji kaynakları üç ana başlık altında incelenmektedir: birincil enerji, ikincil enerji ve nihai enerji kaynakları. Birincil enerji, doğal kaynaklarda (yenilenebilir veya yenilenemeyen) bulunan ve başka bir formun dönüşümünden elde edilemeyen bir enerji türüdür. Nihai enerji, ikincil enerjiden üretilebilecek enerjidir ve belirli bir amaç için kullanılacaktır. [2]

Fosil yakıtların “en kolay” mevcudiyeti ve artan tüketimi (yenilenemeyen enerji kaynakları) ve bazı yenilenebilir kaynaklardan daha düşük maliyeti nedeniyle, fosil yakıtları son 25 yılda en çok tercih edilenler olmuştur. [4]

Şekil 1.1 ve 1.2, yenilenebilir ve yenilenemeyen enerji kaynaklarını ve aynı zamanda 1993'ten 2018'e kadar olan küresel ve bölgesel toplam enerji tüketimini tanımlayan mevcut küresel enerji çerçevesini göstermektedir. [4]

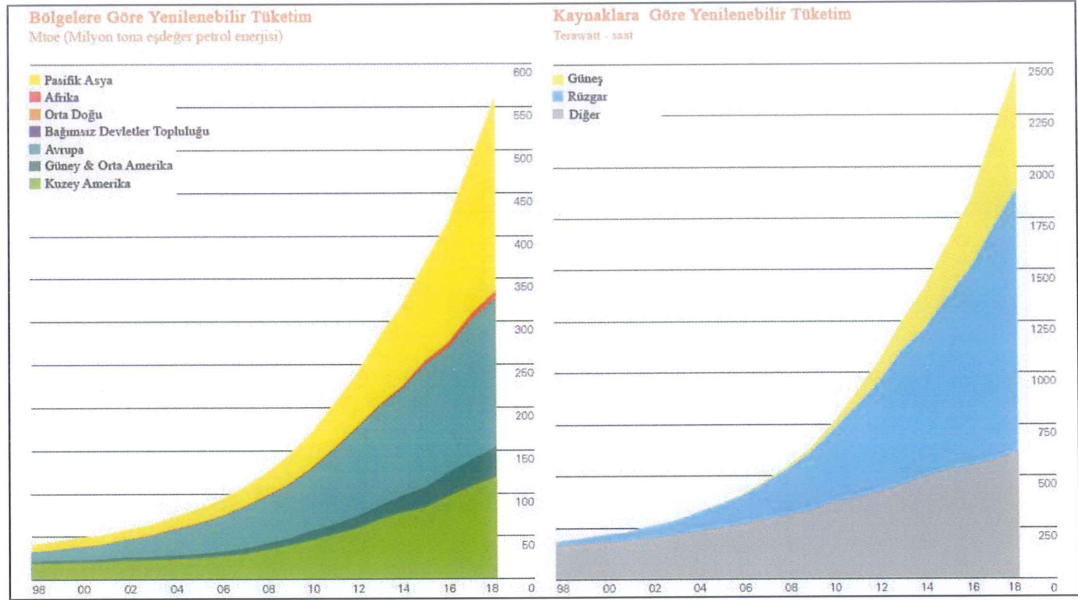


Şekil 1.1. 1993'ten 2018'e kadar dünya birincil enerji tüketimi, milyon ton petrol eşdeğeri (Mtoe)



Şekil 1.2. Bölgesel yakıt tüketim verileri, 2018 [4]

Petrol, Afrika, Avrupa ve Amerika'daki birincil enerji kaynağı olmaya devam ederken, doğal gaz BDT ve Orta Doğu'da hakimdir ve her iki bölgedeki enerji karışımının yarısından fazlasını oluşturur. Asya Pasifik bölgesinde kömür baskındır. Şekil 1.3, son 20 yılda, yenilenebilir enerji kaynaklarının bölgesel tüketimini göstermektedir. [4]



Şekil 1.3. Bölgelere göre yenilenebilir tüketim tüketimi ve kaynak verilerine göre yenilenebilir enerji üretimi, 1998-2018 [4]

Enerji üretiminde yenilenebilir enerji (hidroelektrik hariç) 2018'de %14 artarken, 10 yıllık ortalama büyümenin biraz altında (%16). Ancak, enerji terimlerindeki artış (71 Mtoe), 2017'deki rekor kıran artışın biraz altındaydı. Çin, küresel büyümenin %45'ini oluşturdu ve son 10 yılda tüketimi arttı. Rüzgar enerjisi, son birkaç yılda yenilenebilir enerji üretiminin yaklaşık %50'sini oluşturmuştur. Solar sürekli payını arttırdı ve şimdi %24'ü temsil ediyor. [4]

Mevcut veriler, yenilenebilir yakıtların toplamı 2018 yılında, 1.401 milyon litre eşdeğerini göstermektedir. bu da toplam karayolu ve yol dışı mobil makine yakıtının %4'üdür. Bunun yanı sıra, 676 milyon litre eşdeğeri Bu yakıtın (%58) şu ana kadar biyodizelin %58 arzi, %39 biyoetanol ve %1 biyometanol içerdiği sürdürülebilirlik gereksinimlerini karşıladığı gösterilmiştir. Biyometanol ve biyometan dahil az miktarda başka biyoyakıt miktarı vardır. (Şekil 1.4). [3]

“Dünya Enerjisi 2019 BP İstatistiksel İncelemesi” verilerine göre, yenilenebilir yakıtlar adına yeni atılımlar görülebilmektedir.

- Yenilenebilir güç, geçmiş ortalamasının biraz altında, %14,5 arttı.
- Güneş enerjisi üretimi, rüzgardaki artışın hemen altında 30 Mtoe arttı ve yenilenebilir enerji kaynaklarının %40'ından fazlasını sağladı.

- Ülkeye göre, Çin, yenilenebilir büyümeye (32 Mtoe) en fazla katkıda bulunan ve OECD (26 Mtoe) genelinde büyümeyi aşan, Japonya (5 Mtoe) ise ikinci en büyük artış oldu.
- Hidroelektrik üretimi, ortalamanın üzerinde %3,1 oranında artarken, Avrupa üretimi %9,8 oranında artmıştır (12,9 Mtoe). [4]

Uçağa güç vermek için kullanılan petrol bazlı bir yakıt olan havacılık yakıtı, karayolu taşımacılığında katı kalite gereksinimlerine sahiptir. Jet yakıtı, özellikle gaz türbini motorlarına güç vermek için tasarlanmış bir havacılık yakıtıdır. ABD Enerji Bilgi İdaresi Başkanlığı (ABD Enerji Bilgi İdaresi 2013) tarafından yayınlanan bir rapora göre, jet yakıtı üretmek için her 42 galonluk ham petrol varilinden 4 galon kullanılıyor. Dünya havacılık endüstrisi, yılda yaklaşık 1,5-1,7 milyar varil geleneksel jet yakıtı (JET-A1) tüketmektedir. [5]

Enerji güvenliği sağlama ve çevresel valiliğin artırılması stratejisinde, yurtiçinde ve yenilenebilir birkaç ham madde bazlı yakıt sistemi kritik öneme sahiptir. 2010 yılında, ABD Tarım Bakanlığı (USDA) ve Donanma, yerli, rekabetçi fiyatlı dizel ve jet yakıtı yedeklerinin geliştirilmesi için "Çiftlikten Filoya" adlı bir ortak girişimi başlattı (USDA News Release 2013). Çiftlikten filoya programı, 2013 yılında, jet yakıtı ve deniz dizel yakıtları için biyoyakıt harmanlarının satın alınmasının düzenli yurt içi uygulamalara dahil edildiğini duyurdu (USDA News Release 2013). Donanma, %10 ila %50 geleneksel yakıtlarla harmanlanmış JP-5 ve F-76 ileri düzey biyoyakıtlar satın almaya çalışacak. [5]

Biyokütle bazlı malzemeleri jet yakıtına dönüştüren birçok proses teknolojisi vardır (bkz. Tablo 2.1). Bazıları ticari veya ticari öncesi bir ölçekte bulunurken, diğerleri hala araştırma ve geliştirme aşamasındadır. Bu teknolojiler çeşitlilik gösterir ve ham madde türüne bağlıdır. [5]

Tablo 1.1. Jet Yakıt Üretim Yollarının Özeti [5]

KATEGORİ	ÜRETİM YÖNTEMİ	FİRMA	ÜRETİCİ FİRMA
Alkolden Jet Yakıtı	Etanolden Jet Yakıtı	Terrabon/MixAlco; Lanza Tech/SwedishBiofuels; Coskata	Boeing, Virgin Atlantic
	Bütanolden Jet Yakıtı	Gevo; Byogy; Albemarle/Cobalt	Continental Airlines, United Airlines
Yağdan Jet Yakıtı	Hidro İşlenmiş Yenilenebilir Jet Yakıtı	UOP; SG Biofuels; Altair Fuels; Agrisoma Biosciences; Neste Oil; PetroChina	Boeing, Lufthansa, Virgin Atlantic, Air Mexico, United Airlines, Air China, Etihad Air
	Katalitik Hidrotermoliz	Applied Research Assoc.; Aemetis/Chevron Lummus Global	Rolls-Royce, Pratt&Whitney
	Hidro İşlem Görmüş Depolimerize Selülozik Jet Yakıtı	GTI; Dynamotive; Klor/Hunt Refining/PetroTech	Veri yok.
Gazdan Jet Yakıtı	Fischer-Tropsch Sentezi	Syntroleum; Synfuels, Rentech; Shell; Solena	Qatar Airways, United Airlines, British Airways
	Gaz Fermentasyonu	Swedish Biofuels	Virgin Atlantic
Şekerden Jet Yakıtı	Şekerin Jet Yakıtına Katalitik Olarak Yükseltilmesi	Virent/Shell; Virdia	Veri yok.
	Direkt Biyolojik Şekerin Hidrokarbonlara Dönüşümü	Amyris/Total; Solazyme	Boeing, Azul Airlines, Trip Airlines, Embraer

Havacılık, büyüyen ulaştırma sektörlerinden biridir. Küresel havayolu operasyonları, 2013 yılında yaklaşık 1,5 milyar varil Jet A-1 yakıt tüketerek 705 milyon mt (Mt) CO₂ üretti ve toplam CO₂ emisyonunun yaklaşık %2'sini üretti. 2050 yılına kadar, dünya çapında havacılık, aşağıdaki hedefle, yılda %5 oranında büyümeyi bekliyor: “yılda 12 milyon ton: AB havacılık için performans gösteren biyoyakıt tedarik zinciri”. EC (2013) [6]

Avrupa, 2012'de %1,7 artarak 2013 yılında (Eurostat'ın bildirdiğı gibi) 842 milyon yolcunun serbest dolaşımını destekleyen yaklaşık 3 bin yolcu uçağı ve 700'den fazla ticari havaalanına sahipti. Avrupa'da 2012 yılında havacılıktan kaynaklanan CO emisyonları toplam taşımacılık emisyonlarının %12,9'unu temsil ediyordu. Havacılık 2012'de nihai enerji tüketimi, 49.1 Mtoe veya ulaştırma enerji kullanımının %14'üydü. [6] Tablo 2.2, JET-A1 havacılık yakıtının bazı özelliklerini göstermektedir. [7]

Tablo 1.2. Jet A1 Spesifikasyonları [7]

SPESİFİKASYON	DEĞER
Toplam asidite (mg KOH/ g)	0,015
Toplam aromatikler (% hacimce)	26,5
Toplam sülfür (% ağırlıkça)	0,30
Distilasyon sıcaklığı- %10'luk geri kazanımda (°C)	205,0
Parlama noktası (°C)	38,0
Yoğunluk @ 15°C (kg/m ³)	775,0 – 840,0
Donma noktası (°C)	-47,0
Viskozite @ -20°C (cSt)	8,000

Fosil yakıtlara (JET-A1 gibi) biyoyakıt eklenmesi, CO / CO₂ (karbon monoksit / dioksit) ve NO_x (nitrik oksitler) GHG emisyonlarını düşürür. Saf biyoyakıt (B100) ve akaryakıt performansı arasındaki fark, CO için %40 daha az ve CO₂ sera gazı emisyonları için %50 daha azdı. Tüm yakıtlar için, NO_x konsantrasyonu bir miktar arttı (<%5) ve CO / CO₂ konsantrasyonu önemli ölçüde azaldı. [8]

Genel olarak, yapılan çalışmaların çoğunun, fosil yakıtta biyoyakıt ilavesinin statik baskıyı düşürdüğünü ve biyoyakıtın düşük ısı içeriğinden dolayı yakıt tüketimini %8 ve %4 oranında arttırdığını söyledi. Biyoyakıt moleküllerinde oksijen varlığının daha temiz bir yanma ile sonuçlanması ve dolayısıyla ısı verimi ve NO_x emisyonlarında küçük bir artışla sonuçlanması bekleniyordu. [9]

1.3. Biyodizelin Avantajları

Biyodizel, biyolojik bir yakıt olmaması sebebiyle, fosil yakıtlar ile karşılaştırıldığında birçok avantajı göze çarpmaktadır. Öncelikle zehirli olmaması, biyobozunur olması ve parlama noktasının yüksek olmaması sebebiyle kolay tutuşmaması, onu birçok fosil yakıttan daha avantajlı kılmaktadır. Taşınması ve depolanması kolaydır, normal dizelin saklama koşullarında saklanabilir. Ayrıca, sülfür içermemesi, CO₂ emisyonunu arttırmaması ve biyolojik yollarla elde edilmesi gibi sebeplerde de çevreye verilen zararı en aza indirmektedir. Üretiminde hammadde olarak kullanılan atık ve bitkisel yağlar nedeniyle, tarımı desteklemekte ve üretiminin kompleks olmaması sebebiyle de eldesi kolaydır. Dizel motorlu taşıtlarda kullanıma elverişli olması, herhangi bir modifikasyona ihtiyaç duymaması ve motor performansını olumsuz yönde etkilememesi de başka bir faydadır.

Biyodizel kullanımında CO emisyonu %50, partikül madde 30 azalmaktadır. Asit yağmurlarına neden olan sülfatlar tamamen ortadan kalkmaktadır. Aldehit bileşikleri, geleneksel dizele göre %30, hidrokarbon emisyonları %95 azalmaktadır. [3]

Biyodizel aynı zamanda toksik olmayan etkiye sahiptir. 96 saatlik ölümcül konsantrasyon testi sonuçları 1000 mg/L'den büyük olarak kaydedilmiş ve ölümcül konsantrasyon önemsiz olarak değerlendirilmektedir. Yapılan araştırmalara göre, sofr tuzu (NaCl), biyodizelden 10 kat daha fazla ölümcül etki içermektedir. Ayrıca yapılan bir başka araştırmaya göre, 24 saat süren insanlarla yapılan elle temas testi

sonucunda çok küçük irritasyona sebep olmuştur; ciltte %4'lük sabun çözeltisinden daha az toksik etkisi vardır.

Biyodizel suya bırakıldığında 28 günün sonunda %95'i tamamen çözünürken, geleneksel dizelin çözünme oranı %40 civarındadır. [4]

1.3. Biyodizelin Dezavantajları

Biyodizelin taşıtlar için kullanımında dikkat edilmesi gereken birkaç nokta vardır. Örneğin; çinko, bakır, mangan, kurşun üzerinde aşındırıcı etkisi vardır.

Biyodizel, çözücü eğilimi gösterdiğinden depodaki kalıntı ve çökeltileri çözerek tıkanmalara yol açabilir. Oksidasyona uğraması sonucu, saponifikasyon (sabunlaşma) reaksiyonu verebilir veya sıcaklığın düşmesi ile viskozitesi artan yönde bir davranış sergileyecektir; böylece yine çökelmelere ve tıkanıklıklara yol açabilir. Düşük sıcaklıklarda özellikle viskozitesi artacağından olumsuz etki gösterecek olan biyodizel, kullanıldığı bölgeye göre normal dizel ile karışım oluşturularak kullanımı tercih edilmelidir. [5]

1.5. Biyodizel Özellikleri ve Standartları

Biyodizel kalitesinin ana kıstası, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yeterli standart şartlarına dahil edilmesidir. Bu standartlar, mevcut dizel yakıt standartlarının özellikleri, en yaygın dizel motor türlerinin yoğunluğu, emisyon düzenlemeleri ve iklim özellikleri gibi değişkenlere göre düzenlenmiştir.

Brezilya ve ABD'deki biyodizel standartları hem yağ asidi metil esterleri (FAME) hem de yağ asidi etil esterleri (FAEE) için geçerli iken; Avrupa biyodizel standardı sadece yağ asidi metil esterleri (FAME) için geçerlidir. Ayrıca, Avustralya, Brezilya, Hindistan, Japonya, Güney Afrika ve ABD'deki biyodizel standartları, geleneksel hidrokarbon bazlı dizel yakıttaki bir karışım bileşenini temsil eden ürünü tanımlamak için kullanılırken, Avrupa biyodizel standardında kullanılabilecek ürün tanımlanmaktadır. Bu tanımlardaki çeşitlilik temel olarak hammaddenin kaynağı ve yerel pazarların özellikleri ile ilgilidir.

Tablo 1.3. Biyodizel Standartı [12]

ÜLKE/BÖLGE	SPESİFİKASYON	BAŞLIK
Avrupa	EN 14213	Isıtma Yakıtları – Yağ Asidi Metil Esterleri (YAME)
Avrupa	EN 14214	Otomotiv Yakıtları - Yağ Asidi Metil Esterleri (YAME)
Amerika	ASTM D6751	ASTM D6751 – Orta Distilat Yakıtlar, Biyodizel Karışım Stoğu (B100) için 11a Standart Özellikleri
Avustralya		Yakıt Standart Tayini 2003
Brezilya	ANP 42	Brezilya Biyodizel Standartı (<i>Agência Nacional do Petróleo</i>)
Hindistan	IS 15607	Dizel Yakıt için Biyodizel (B100) Karışım Stoğu – Özellikleri
Japonya	JASO M360	Otomotiv Yakıtı – Karışım Stoğu olarak Yağ Asidi Metil Esterleri (YAME)
Güney Afrika	SANS 1935	Otomotiv Biyodizel Yakıtı

EN 14214 Avrupa standardı, Avrupa Standardizasyon Komitesi'nin (CEN) 31 üye ülkelerce kabul edilmiştir. Bu ülkeler; Avusturya, Belçika, Bulgaristan, Hırvatistan, Kıbrıs, Çek Cumhuriyeti, Danimarka, Estonya, Finlandiya, Fransa, Almanya, Yunanistan, Macaristan, İzlanda, İrlanda, İtalya, Letonya, Litvanya, Lüksemburg, Malta, Hollanda, Norveç, Polonya, Portekiz, Romanya, Slovakya, Slovenya, İspanya, İsveç, İsviçre ve İngiltere'dir. Dolayısıyla, biyodizel kalitesiyle ilgili ulusal düzenlemeler yoktur, ancak soğuk akış özelliği düzenlemeleri sağlayan ayrı ek bir bölüm vardır. EN 590 standart dizel kalite standardı, ticari dizel yakıtının EN 14214 standardına uygun olarak %7 biyodizel içerebileceğini belirtir. ASTM D6751 standardı, kalite gereksinimlerini ve dizel yağ ile karışım hazırlanmış biyodizel için kullanılan analiz yöntemlerini açıklar. Standart ASTM D975, ticari dizel yağının ASTM D6751'in gereksinimlerini karşılayan %5 biyodizel ile karıştırılmasına izin

verir ve ASTM D7467, %5-20 biyodizel ile karışımların kalite gereksinimlerini belirler. [12]

Tablo 1.4. Avrupa Biyodizel Standartı (EN 14214) [12]

ÖZELLİK	TEST METODU	SINIR DEĞERİ		BİRİM
		Min	Max	
Ester içeriği	EN 14103	96.5	-	% (m / m)
Özkütle 15 °C	EN ISO 3675, EN ISO 12185	860	900	kg / m ³
Viskozite 40 °C	EN ISO 3104, ISO 3105	3.5	5.0	mm ² / s
Parlama noktası	EN ISO 3679	120	-	°C
Sülfür içeriği	EN ISO 20846, EN ISO 20884	-	10.0	mg / kg
Karbon kalıntısı	EN ISO 10370	-	0.30	% (m / m)
Ketan numarası	EN ISO 5165	5.1	-	-
Sülfatlanmış kül	ISO 3987	-	0.02	% (m / m)
Su içeriği	EN ISO 12937	-	500	mg / kg
Toplam kirlilik	EN 12662	-	24	mg / kg
Bakır şerit aşınması (3 saat, 50 °C)	EN ISO 2160	-	1	Sınıf
Oksidatif stabilite 110 °C	EN 14112	6.0	-	Saat
Asit değeri	EN 14104	-	0.50	mg KOH / g

Tablo 1.4. Avrupa Biyodizel Standartı (EN 14214) (devamı) [12]

ÖZELLİK	TEST METODU	SINIR DEĞERİ		BİRİM
		Min	Max	
İyot değeri	EN 14111	-	120	g.I / 100 g
Linoleik asit içeriği	EN 14103	-	12	% (m / m)
Methanol içeriği	EN 14110	-	0.20	% (m / m)
Monogliserit içeriği	EN 14105	-	0.80	% (m / m)
Digliserit içeriği	EN 14105	-	0.20	% (m / m)
Trigliserit içeriği	EN 14105	-	0.20	% (m / m)
Serbest gliserin	EN 14105; EN 14106	-	0.02	% (m / m)
Toplam gliserin	EN 14105	-	0.25	% (m / m)

Tablo 1.5. Amerika Biyodizel Standartı (ASTM D6751) [12]

ÖZELLİK	TEST METODU	SINIR DEĞERİ		BİRİM
		Min	Max	
Kombine kalsiyum & magnezyum	EN 14538	-	5	ppm (µg / g)
Parlama noktası	D93	93	-	°C
Alkol kontrolü				
1.Metanol içeriği	EN 14110	-	0.2	% (m / m)
2.Parlama noktası	D93	130	-	°C

Tablo 1.5. Amerika Biyodizel Standartı (ASTM D6751) (devamı) [12]

ÖZELLİK	TEST METODU	SINIR DEĞERİ		BİRİM
		Min	Max	
Su & tortu	D 2709	-	0.05	% (v / v)
Kinematik viskozite 40 C	D 445	1.9	6.0	mm ² / saniye
Sülfatlanmış kül	D 874	-	0.02	% (m / m)
Sülfür: S 15 derece	D 5453	-	0.0015	% (m / m)
S 500 derece	D 5453	-	0.05	% (m / m)
Bakır şerit aşınması (3 saat, 50 C)	D 130	-	3	Hayır
Ketan	D 613	47	-	-
Bulutlanma noktası	D 2500	rapor	°C	
Karbon kalıntısı	D 4530	-	0.05	% (m / m)
Asit değeri	D 664	-	0.05	mg KOH / g
Serbest gliserin	D 6584	-	0.020	% (m / m)
Toplam gliserin	D 6584	-	0.240	% (m / m)
Fosfor içeriği	D 4951	-	0.001	% (m / m)
Distilasyon – Atmosferik sıcaklık	D 1160	-	360	°C
Kombine sodyum & potasyum	EN 14538	-	5	ppm (µg / g)
Oksidasyon stabilitesi	EN 15751	-	3	Saat

Biyodizelin özellikleri birden fazla karakter özelliğine göre gruplandırılmaktadır. Motorda meydana gelen süreçler, soğuk hava özellikleri, bulutlanma noktası, akma noktası, oksidatif ve hidrolitik stabilite, parlama noktası, mikrobiyal kontaminasyon, filtreleme limit sıcaklığı ve motor parçalarının aşınması bu özelliklerden bazılarıdır. [12]

Tablo 1.6. Biyodizel ve ticari dizelin fiziksel özellikleri [12]

ÖZELLİKLER	BİRİM	SINIR DEĞERİ		BİYODİZEL	DİZEL
		Min	Max		
Kapalı Formül	-			$C_{19}H_{35,2}O_2$	$C_{12,226}H_{23,2}S_{0,0575}$
Molekül Ağırlığı	g / mol			296	120 – 320
Alt Isıl Değeri					
Kütlesel	Mj / kg			37,1	42,7
Hacimsel	Mj / L			32,6	35,5
Özgül Ağırlık 15 °C	kg / L	0,875 – 0,90		0,87 – 0,88	0,82 – 0,86
Kinematik Viskozite 40 °C	mm ² / s	2	4,5	4,3	2,5 – 3,5
Tutuşma Noktası	C	55	-	>100	>55
Kükürt İçeriği	% kütlese	-	0,05	<0,01	<0,05
Tutuşma Katsayısı	Setan sayısı	49	-	>55	49 – 55
Kül	% kütlese	-	0,01	<0,01	<0,01
Su Miktarı	mg / kg	-	200	<300	<200

2.6. Biyodizel Üretimi

Biyodizel üretimi için kullanılan farklı yöntemler vardır. Bunlardan bazıları; piroliz, seyreltme, transesterifikasyon, süperkritik metod, mikrodalga destekli transesterifikasyon ve ultrason destekli transesterifikasyondur.

Piroliz; bir maddenin bir katalizör varlığında yüksek ısı verilerek başka bir maddeye dönüştürülmesi işlemidir. Piroliz işlemi bitkisel, hayvansal yağlara, doğal yağ asitleri ve yağ asitlerinin metil esterlerine uygulanabilir. Ancak bu işlem için gereken ısılara ulaşmak için ekstra maliyete yol açmaktadır. Burada oluşan son ürün, geleneksel dizel kompozisyonuna çok benzer. [20]

Seyreltme; bitkisel yağların çözücüler ile seyreltilmesi prosesidir. Böylece viskozite düşer, motor performansına etki eden problem en aza indirgenir. Yağın viskozitesi, saf etanol kullanılarak düşürülebilir. [13]

Transesterifikasyon, bir trigliserit ve kısa zincirli bir alkol arasında, katalizör varlığında gerçekleşen kimyasal bir reaksiyondur. Önce trigliseritler digliserite; ardından digliseritlerin monogliserite ve son olarak da monogliseritlerin gliserole dönüştüğü üç basamaklı geri dönüşümlü reaksiyonlar meydana gelir. Her adımda bir ester üretilir, bu sebeple de her trigliserit molekülünden üç ester molekülü meydana gelir. Transesterifikasyon prosesi, viskozitenin azaltılması için kabul görmüş en geçerli ve diğer yöntemlere oranla daha basit olanıdır. Transesterifikasyon reaksiyonunun hızını ve verimini arttırmak için katalizör varlığında işlem gerçekleştirilir. Reaksiyon tersinirdir ve denge ürün tarafına kaysın diye alkol beslemesi aşırı oranda yapılır. [20] Bu yöntemin bir de dezavantajı vardır; o da reaksiyon sonunda gliserol oluşması ve atık su problemidir. [18]

Mikrodalga destekli transesterifikasyon; biyodizel üretimi için gerekli olan hammaddeyi çok hızlı bir şekilde ısıtmak için kullanılan bir yöntemdir. Mikrodalga ışıması, sürekli değişen manyetik alanla polar moleküllerin ve iyonların değişkenlik derecesini harekete geçirir; moleküler dipoller ve yüklü iyon ile etkileşime giren değişen elektrik alanı, moleküllerin ya da iyonların hızlı bir rotasyona sahip olmalarına sebep olur. Böylece moleküler sürtünme nedeniyle ısı oluşur, bu durum reaktanların sıcaklığının çok hızlı bir şekilde artmasına neden olur ve kimyasal

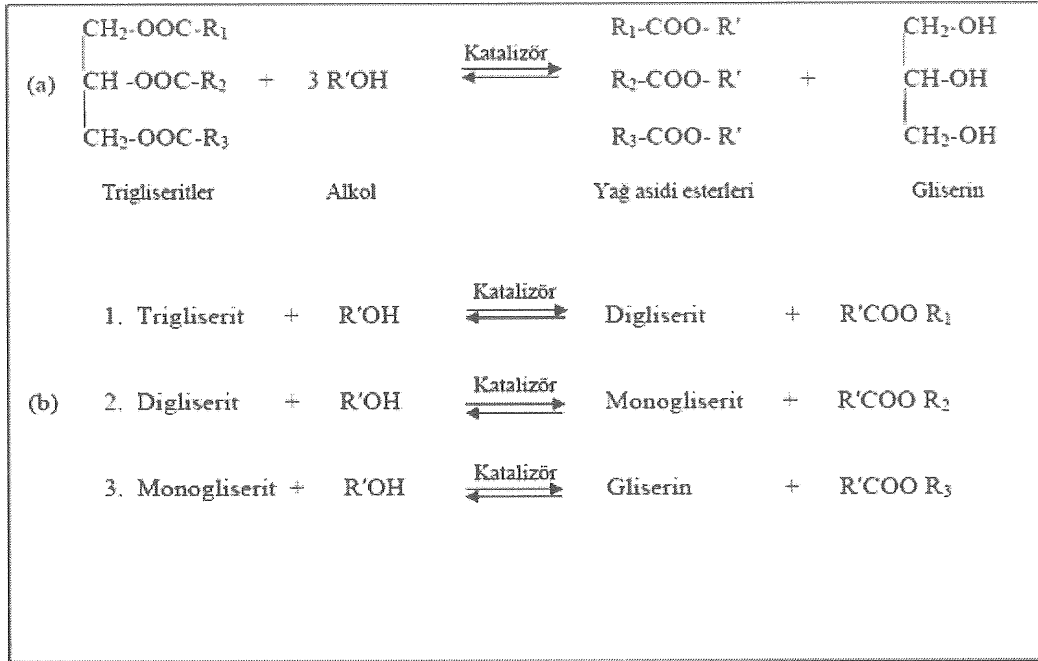
reaksiyonlar başlar. Bu yöntem, geleneksel ısıtma yöntemlerine alternatif olarak doğmuş ve geleneksel ısıtmanın verimsiz veya yavaş olduğu durumlar için kullanışlı bir opsiyondur. [14]

Süperkritik yöntem, biyodizel üretiminde kullanılan bir diğer yöntemdir. Bu yöntemle biyodizel katalitik değil, süperkritik bir işlemle elde edilmektedir. Süperkritik bir akışkan, kritik noktası üzerindeki sıcaklık ve basınçtaki herhangi bir maddedir. Genellikle, su, karbondioksit ve alkol süperkritik akışkanlar olarak kullanılır. Süperkritik yöntem, alg yağı, tavuk yağı, atık yemeklik yağ, ayçiçek yağı, keten tohumu yağı, hurma yağı gibi farklı hammaddelerden biyodizel üretiminde kullanılmıştır. [14]

Süperkritik yöntemin YAME verimi, bazik bir katalizör kullanılarak üretilen ürünün veriminden daha yüksektir. Süper kritik metanol, hidrofobik bir doğaya sahiptir, bu nedenle polar olmayan trigliseritler süper kritik bir metanol ile iyi çözünme verir. Bu nedenle yağdan metile esteri dönüşüm oranının süperkritik durumda çarpıcı bir şekilde arttığı ifadesi önceki çalışmalarda görülmüştür. Süperkritik yöntemi etkileyen ana faktörler sıcaklık, basınç ve alkol - yağ arasındaki molar oranın etkisidir. Ancak, bu yöntem için yüksek sıcaklık ve basınç gerektiğinden işletme maliyetine olumsuz etki etmektedir. Ayrıca metanol – yağ beslemesi için molar oran ise oldukça fazladır; bu oran arttıkça YAME verimi artmıştır. Bunların yanı sıra, reaksiyonun çok hızlı gerçekleşmesi, katalizöre gerek duyulmaması, kolay ayırma ve fazla ekipman maliyetine yol açmaması gibi de avantajları vardır. [14]

Ultrason destekli proses, biyodizel verimini arttırmak için önemli bir unsur olan karıştırma işlemi baz alınarak kullanılan bir yöntemdir. Ultrasonik karıştırma, biyodizel üretimi için kullanılan yağ ve metanolü için etkili karıştırma gerçekleştirerek, yağ ve alkol fazları arasındaki temas alanını geleneksel karıştırmaya kıyasla daha çok artırır. Karıştırma etkileri ortamdaki kütle ve ısı transferini artırır ve bu nedenle reaksiyon hızını ve verimi artırır. Buna ek olarak, ultrasonik karıştırma desteği, transesterifikasyon reaksiyonunu başlatmak için gerekli aktivasyon enerjisini sağlar. [14]

Transesterifikasyon işlemi, bitkisel veya hayvan kaynaklı bir yağ ile etanol veya metanol gibi kısa zincirli bir alkol arasında gerçekleşen ve sonucunda da biyodizel ve gliserolün ortaya çıktığı bir süreçtir. Stokiyometrik olarak gösterimi verilmiştir. [15]



Şekil 1.4. Yağ ve metanol transesterifikasyonunun stokiyometrik gösterimi [15]

Reaktan olarak, kısa zincirli alkol olarak etanol yerine genellikle metanol tercih edilmektedir. Çünkü, metanol maliyet açısından daha mantıklı ve hızlı reaksiyona girme davranışı sergilemektedir. Reaksiyon sonrası ortaya çıkan gliserin de viskozitenin yükselmesine yol açabildiğinden, viskozite artışı biyodizel üretiminde karşılaşılan önemli bir problemdir. [15]

1.7. Katalizör Kullanımı

Bir katalizör, reaksiyonun aktivasyon enerjisini azaltan ve daha kısa sürede gerçekleşmesini sağlayan bir maddedir. Katalizör bir reaksiyon başlatmaz, ancak sadece hızlı bir şekilde üstesinden gelmek ve reaksiyon dengesini ürün yönüne kaydırmak için reaksiyonun aktivasyon enerjisini azaltmaya yardımcı olur. Homojen ve heterojen olanlar olmak üzere iki tür katalizör, biyodizel üretiminde, homojen ve heterojen olanlarda kullanılabilir. [16]

Homojen katalizörler, tepkenler ve ürünlerle aynı fazda olan maddelerdir. Böylece, reaktif ve ürün molekülleri birbirleriyle daha kolay reaksiyona girerler. Bu durumda,

katalizör, sıvı reaktanlar ve ürünlerde çözüldürülür. Aksine, heterojen katalizörler, tepkenler ve ürünlerle farklı aşamalarda ve genellikle katı fazda kuruludur. Heterojen katalizör kullanımında, reaksiyon çoğunlukla katalizör yüzeyinde gerçekleştiğinden temas yüzeyi çok önemlidir. Bu nedenle, katalizörün yüzey alanı, heterojen katalizde nicelendirmek için önemli bir parametredir. [16]

Biyodizel üretiminde, katalizör varlığında veya katalizör olmadan gerçekleştirilebilir. Bununla birlikte, bu son durumda, reaksiyon süresi büyük ölçüde artacak ve reaksiyon sonunda elde edilecek verim azalacaktır. [16]

Homojen ve heterojen katalizörler, tablo 1.7'de gösterildiği gibi asidik, alkali ve enzimatik olabileceğinden üç kategoriye ayrılır. [16]

Tablo 1.7. Homojen, heterojen ve enzimatik katalizör örnekleri [16]

KATALİZÖR	REAKSİYON KOŞULLARI				DÖNÜŞÜM
	Sıcaklık (°C)	Alkol türü	Katalizör yüklemesi (%ağırlık)	Reaksiyon Süresi (saat)	Yüzde Verim (%)
Alkali homojen katalizör					
NaOH	60	Metanol (7:1)	1.1	0,33	88,8
KOH	87	Metanol (9:1)	6	2	87
Asidik homojen katalizör					
H ₂ SO ₄	95	Metanol (20:1)	4	20	>90
H ₂ SO ₄	70	Metanol (245:1)	41,8	4	99

Tablo 1.7. Homojen, heterojen ve enzimatik katalizör örnekleri (devamı) [16]

Alkali heterojen katalizör					
CaO	60-65 (metanol beslemesi)	Metanol (12:1)	0,85	1	66
Hurma yağı	60	Metanol (18:1)	5,35	0,5	71,7
Asidik heterojen katalizör					
Zeolite Y	400	Metanol (6:1)	Belirtilmemiş	0,37	26,6
WO ₂ /ZrO ₂	75	Metanol (19,4:1)	Belirtilmemiş	20	85
Enzimatik Katalizör					
<i>Pseudomonas cepacia</i> (PS30)	38,4	Etanol (6,6:1)	13,2	2,47	93

1.7.1. Alkali Homojen Katalizörler

Biyodizel, genellikle sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit gibi homojen baz katalizörü kullanılarak üretilmektedir. Bu katalizörler, düşük reaksiyon sıcaklığına sahip olma, atmosferik basınçta tepkimeyi katalizleme, yüksek dönüşüm verme ve kolay bulunabilme, ekonomik olması gibi özellikleri sebebiyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Aslında, bu katalizörün kullanım alanı sınırlıdır; sadece ağırlıkça %0,5'ten az SYA veya asit değeri 1 mg KOH / g'den az olan rafine bitkisel yağ için kullanımı uygundur. [16]

Bu nedenle, atık yemeklik yağın hammadde olarak kullanıldığı durumlarda kullanımı uygun değildir. Çünkü, atık yemeklik yağın ağırlıkça SYA içeriği yaklaşık olarak %6'dan fazladır. Böyle bir durumda, SYA ile katalizör tepkimeye girecek ve bir sabunlaşma reaksiyonu gerçekleşecektir. Sabunlaşma istenmeyen bir olaydır. Ortaya

çıkan aşırı sabun, tepkime sonundaki YAME verimini düşürecek, katalizöre etki ederek reaksiyon hızını yavaşlatacak ve biyodizeli gliserolden ayırma ve saflaştırma işlemlerini zorlaştıracaktır. [16]

Ayrıca, atık yemeklik yağdaki yüksek su içeriği YAME verimini etkiler. Su, digliseridleri oluşturmak ve serbest yağ asidi oluşturmak için trigliseridleri hidrolize edebilir. Doymuş yağ asitleri sabunları, oda sıcaklıklarında katılaşmaya meyillidir ve karışım jelleşebilir ve geri kazanılması çok zor olan yarı katı bir kütle oluşturabilir. [16]

2.1.2. Asidik Homojen Katalizörler

Sıvı baz katalizli transesterifikasyon işlemi için genellikle sıvı asit kullanılmaktadır. Şimdiye kadar en çok tercih edilen katalizörler sülfürik asit ve hidroklorik asittir. Asit asit katalizörü, besleme hammaddelerindeki SYA'lara duyarsızdır ve eş zamanlı olarak esterifikasyon ve transesterifikasyonu katalizleyebilir.

Asit katalizörlü sistem, alkali katalizörlü sistem ile kıyaslandığında daha maliyetlidir; çünkü yüksek sıcaklığa ihtiyaç duyar, tepkime hızı yavaştır ve alkol yağ molar oranı oldukça yüksektir. Bu sebepler de endüstride çok da tercih edilmemesine yol açmaktadır.[18]

2.1.3. Alkali Heterojen Katalizörler

Bugüne kadar, zeolit, alkali toprak metal oksit ve hidrotalsitler gibi biyodizel üretimi için farklı farklı katı alkali katalizörü geliştirilmiştir. Alkali toprak metal oksitler, özellikle kalsiyum oksit (CaO), yüksek bazik dayanımları, metanolde düşük çözünürlüğü sebebiyle oldukça öne çıkmıştır. [18]

Doğal Ca bakımından zengin mineraller ayrıca CaO katalizörlerinin öncüleri olarak da kullanılabilir, ancak bu malzemeler yumuşakça kabukları, karides kabukları, beyaz deniz kabukları, deniz kabukları vb. gibi deniz ürünleri inorganik atıklarından da üretilir. Temel olarak, bu materyaller, kalsiyum karbonatı CaO'ya dönüştürmek için sadece 850 °C'ye kadar basit bir kalsinasyon işlemine ihtiyaç duyar. [19]

Bir başka çalışmada, su ve karbondioksitin, aktif CaO'nun katalitik performansı ve davranışı konusunda nasıl bir tavır sergilediği gözlemlenmiştir. Çalışma, CaO'nun havada hızla hidratlandığını ve karbonatlandığını kanıtlamış, 20 günden fazla havaya maruz kaldıktan sonra örneklerde CaO'ya ait pik gözlenmemiştir. Zehirlenme eğilimi de gösteren CaO katalitik aktifliğini tekrar kalsinasyon işlemi uygulanırsa geri kazanabilir. [18]

2.1.4. Asidik Heterojen Katalizörler

Son günlerde, araştırmacılar transesterifikasyon reaksiyonu için yeni ve sürdürülebilir bir katı asit katalizörü keşfetmeyi amaçlamaktadır. Katı asit katalizörü kullanmanın; SYA içeriğine duyarlı olmama, esterleşme ve transesterifikasyon olaylarını aynı anda yapma, biyodizelin saflaştırma basamağı olan yıkama prosesini elimine etme, katalizörün daha düşük kirlenme ihtimaline sahip olması gibi avantajları sebebiyle tercih edilesidir. Fakat, biyodizel üretimi için katı asit katalizörünün doğrudan kullanımına ilişkin araştırmalar, reaksiyon hızının yavaş olması ve yan reaksiyonların meydana gelmesi sebebiyle derinlikli bir şekilde araştırılmamıştır. [16]

2.1.5. Enzim Katalizörler

Enzim katalizörler, diğer katalizörlerin aksine yüksek SYA yağına duyarsızdır, transesterifikasyon gerçekleşirken yan ürün oluşturmaz ve katalizörün yeniden kullanılabilmesi gibi özelliklerinden dolayı dikkat çekmektedir. Ancak bu avantajların yanında, yüksek enzim maliyeti, reaksiyon hızının yavaş olması ve enzim deaktivasyonu gibi dezavantajlara da sahiptir. [16]

Tablo 1.8. Atık yemeklik yağ transesterifikasyonunda kullanılan farklı çeşit katalizörlerin avantaj ve dezavantajları [16]

KATALİZÖR TİPİ	AVANTAJLAR	DEZAVANTAJLAR
Alkali homojen katalizör	Katalizörün ucuzdur ve diğer katalizörlere kıyasla çok hızlı reaksiyon verir.	Çok fazla sabunlaşma vererek biyodizel verimini düşürür, saflaştırma işlemini zorlaştırır.
Asidik homojen katalizör	Esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonları eş zamanlı yürür, yağdaki su içeriği ve SYA varlığına karşı hassas değildir.	Reaksiyon çok yavaş yürür, katalizör korozif olduğundan reaktör ve ekipmanlara aşındırıcı etkisi olabilir.
Alkali heterojen katalizör	Hafif koşullarda bile reaksiyon gerçekleşir, enerji gereksinimi düşüktür, tekrar kullanılabilir, katalizör türünden kolay ayrılır.	Yağın SYA içeriği ağırlıkça %2'den fazlaysa sabunlaşma verir ve bu da biyodizel verimini düşürür, katalizör ortam havasına maruz kaldığında zehirlenir.
Asidik heterojen katalizör	Hafif koşullarda bile reaksiyon gerçekleşir, enerji gereksinimi düşüktür, tekrar kullanılabilir, katalizör türünden kolay ayrılır.	Genel olarak yüksek reaksiyon sıcaklığı, fazla reaktan beslemesi ve yüksek enerjiye ihtiyaç duyar, maliyeti arttırır, reaksiyon süresi uzundur.
Enzimatik katalizör	Reaksiyon için çok düşük sıcaklığa ihtiyaç duyar, oldukça basit bir saflaştırma işlemi gerektirir, katalizör tekrar kullanılabilir.	Maliyeti yüksektir, reaksiyon süresi çok uzundur, alkole karşı hassastır ve aktifliğini kaybedebilir.

1.8. Katalizör Hazırlama Yöntemleri

Literatürdeki araştırmalar, katalizör hazırlamak için çeşitli yöntemler olduğunu göstermiştir. Kalsinasyon, bunların en çok tercih edileni olmasına rağmen, normalde katalizörleri aktif hale getirmek, aktif bölgeleri arttırmak ve yüzey materyallerinde bazı adsorbe edilmiş türleri çıkarmak için kalsinasyon kullanılır. [21]

Yumurta kabukları, yengeçler, midye ve istiridye kabukları gibi kalsiyum bakımından zengin atık kabukları, doğada bol miktarda atık maddedir. Bu kabukların ana bileşeni CaCO_3 olduğundan, CaO bazlı katalizörler 700-1000 °C arasındaki yüksek sıcaklıklarda kalsine edilir ve biyodizel sentezi için kolayca elde edilir. Kalsine edilmiş yumuşakçalardan elde edilen CaO bazlı katalizörlerden katalizörlerin sentezi, Tablo 1.9'da listelenmiştir. [21]

Birla ve diğ., biyodizel üretimi için kalsine salyangoz kabuğunu araştırmıştır. Atık yemeklik yağın transesterifikasyonu için 900 °C'de kalsine edilmiş salyangoz kabuğu kullanılmış, böylece %87,27'lik bir biyodizel verimi elde edilmiştir. [22] Lee ve diğ., biyodizel sentezi için deniz salyangozu kabuğundan elde edilen CaO katalizörleri kullanılmıştır. 800 °C'de kalsine edildikten sonra kalın boynuzlu kabuklardaki CaO içeriğinin %98'den fazla olduğunu belirtmişlerdir. Elde edilen biyodizel dönüşümü, 6 saatlik bir reaksiyon süresi, yağa bağlı %5'lik (ağırlıkça) bir katalizör yüklemesi ve 12:1 metanol / yağ mol oranı ile %86,75 olarak belirtilmiştir. [23] Nakatani ve diğ., katalizör sentezi için hammadde olarak atık istiridye kabukları kullanılmıştır. 700 °C'nin üzerinde kalsine edilmiş istiridye kabuğunun CaCO_3 'ü CaO 'ya dönüştürülmüştür. Optimum koşullar altında, biyodizel verimi %98,4 olarak kaydedilmiştir. [24] Boey ve diğ., kalsine edilmiş yengeç kabuklarının biyodizel sentezi için uygun olduğunu doğrulamıştır. [25] Bütün bu çalışmalar, 700-900 °C'nin katalizör sentezi için uygun kalsinasyon sıcaklığı aralığı olduğunu göstermiştir. [21]

Tablo 1.9. Biyodizel üretimi için farklı yumuşakça kabuklarından türetilmiş katalizörler [21]

YUMUŞAKÇA KABUĞU	YAĞ	KATALİZÖR	HAZIRLAMA METODU	DÖNÜŞÜM (%)
Karides	Kolza	CaO	450 °C'de kalsinasyon	
Deniz kabuğu	AYY	CaO	900 °C'de kalsinasyon, 3 saat	87,28
İstiridye kabuğu	Soya	CaO	1000 °C'de kalsinasyon, 3 saat	73,8

Tablo 1.9. Biyodizel üretimi için farklı yumuşakça kabuklarından türetilmiş katalizörler (devamı) [21]

Midye kabuğu	Soya	CaO	1050 °C'de kalsinasyon, 2 saat	94,1
Deniz tarağı	AYY	CaO	1000 °C'de kalsinasyon, 2 saat	86
Kabuk karışımı	Palm	CaO	600 °C'de kalsinasyon 2saat, Zn(NO ₃).6H ₂ O ve Al ₂ O ₃ eklenip 500 °C'de kalsinasyon, 2 saat	98

Portekiz'de yadsınamaz bir atık yumurta kabuğu birikimi olduğu sonucuna varılabilir. Bu sonuca dayanarak, biyodizel üretimi için heterojen katalizör olarak yumurta kabuğunu hazırlama yöntemleri hakkında bir araştırma yapılmıştır. [26]

Tablo 1.10. Farklı atık türlerinin üretim oranı [26]

ATIK ÜRÜNÜ	BİLDİRİLEN ATIK ÜRETİM ORANI (YILLIK)
Pirinç kabuğu külü (Dünya çapında)	151 milyon ton (2017)
Yumurta kabuğu (Portekiz)	10.678 ton (2016)
Baca külü	112 milyon ton
Kırmızı çamur (Hindistan)	>4 milyon ton
Demir ve çelik çürüğü (Amerika)	16 milyon ton (2014)

Transesterifikasyon reaksiyonu için ilk kalsine edilmiş yumurta kabuğu katalizörü, ham yumurta kabuğundan elde etmek için 2 saat boyunca 1000 °C'de kalsine edilmiştir. Bu katalizör biyodizel için yüksek katalitik performans göstermiş ve %95 biyodizel verimi elde edilmiştir. [28]

Viriya-empikul ve arkadaşları, yumurta kabuğu, 800 °C optimum sıcaklıkta kalsine edildiğinde, 2-4 saatlik bir reaksiyon süresi aralığı için bir katalizör ile 12:1'lik bir molar oran (metanol: yağ) için hurma yağından %94,1 YAME verimi elde etti.

ağırlıkça 10 miktar. % yağ ile ilgili %60'lık bir reaksiyon sıcaklığı. Ayrıca, Tablo 1.11'de özetlenen bu konularla ilgili daha fazla literatür oluşturulmuştur. [27]

Tablo1.11. Yapılan çalışma ile ilgili literatürden bazı incelemeler

ÇALIŞMA	REFERANS	PERFORMANS	YORUMLAR
Atık kızartma yağlarından kireç katalizörleri üzerinden biyodizel üretimi	Puna ve diğ. [30]	Yarı rafine yağlardan ve atık kızartma yağlarından biyodizel üretimi incelenmiş; heterojen katalizör olarak, ticari CaO kullanmıştır. Metanoliz testleri 62 °C'de gerçekleştirilmiş, SRO (soya fasulyesi ve kolza tohumu) biyodizel üretmesine izin verilmiştir. %97–98 oranında YAME bulunurken, AYY yalnızca %86–87 oranında YAME sağlamıştır.	CaO, AYY'nin transesterifikasyonu için aktif olduğunu göstermiş; ağırlıkça %5 katalizörü ve 12:1'lik bir metanol / yağ oranı molar oranı kullanılarak 62 °C'de 4 saatlik reaksiyondan sonra %87 YAME verimi elde edilmiştir. Ayrıca, katalizör ardışık üç parti için aktivitesini sürdürdü. AYY ve yarı rafine kolza yağları kullanılarak yapılan kinetik çalışmalar S şeklindeki eğrileri göstermektedir.
Atık kızartma yağları ve hayvansal yağlardan heterojen bazik kataliz ile biyodizel üretimi	Catarino, M. [31]	Transesterifikasyon, 3 gün boyunca 800 ° C'de topraklanmış ve kalsine edilmiş, yumuşakça kabukları gibi Ca bazlı katalizörler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Metanoliz testleri, metanolde ağırlıkça %5 katalizör (yağ bazında) kullanılarak 150 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir.	Domuz yağı ve soya yağını birlikte işleme, düşük dereceli ham maddelerin asitliğini asgariye indirmek için geçerli bir strateji olarak görünmektedir. Sonuçlar, YAME veriminin domuz yağı için %90'dan daha yüksek olduğunu göstermiştir. Domuz yağı metanoliz testleri için sabun oluşumu doğrulanmıştır. Bir yardımcı çözücü olarak IPA kullanımının, yağlı türlerin katalizör yüzeyinde adsorpsiyonunu azalttığı kanıtlanmıştır.

Tablo 1.11. Yapılan çalışma ile ilgili literatürden bazı incelemeler (devamı)

ÇALIŞMA	REFERANS	PERFORMANS	YORUMLAR
Kalsiyum bakımından zengin gıda artıklarının katalizör olarak biyodizel üretiminde kullanımı	Catarino ve diğ. [32]	Biyodizel, atık kızartma yağları ve kalsinasyon yoluyla heterojen katalizörler üretmek üzere yumuşakça, karides, yumurta kabukları ve mürekkepbalığı gibi Ca açısından zengin gıda atıkları kullanılarak üretilmiştir. Reaksiyon sonrası numuneler kalsiyum digliseroksit ve metoksit nedeniyle çizgiler sunmuştur. Kullanılan katalizörlerin termogramları bu kalsiyum bileşiklerinin bir miktar ağırlık kaybını göstermiştir. YAME verimi, 2,5 saatlik reaksiyondan sonra %96; AYY kullanırken, %65 vermiştir.	Ağırlıkça %5 katalizör ve metanol / yağ = 12: 1 mol oranı koşullarında, rafine soya yağı kullanıldığında test edilen tüm katalizörler için yüksek YAME verimleri elde edilmiştir. AYY kullanıldığında, düşük YAME verimi ve sabun oluşumu ile gözlenmiştir. Katalizör aktivitesindeki düşüş, oluşan kalsiyum digliseroksit oluşumuna bağlanabilir (homojen katkı).
Yağ asitliliğinin kireç katalizörlü biyodizelin atık kızartma yağlarından metanoliz performanslarına etkisi	Dias ve diğ. [33]	Yarı rafine kolza tohumu yağı kullanılarak biyodizel üretmek amacıyla etkili bir heterojen katalizör bulmak için CaO malzemesi kullanılmıştır. Aynı katalizör için, katalitik aktivite, yüksek aktiviteli düşük fiyatlı malzemelerin kullanımını simüle etmek için oleik asit ile test edilmiştir. Katalizör nötralizasyonuna bağlı olarak yağ asitliği arttığında, YAME veriminin doğrusal bir şekilde azalması gözlenmiştir.	

Tablo 1.11. Yapılan çalışma ile ilgili literatürden bazı incelemeler (devamı)

ÇALIŞMA	REFERANS	PERFORMANS	YORUMLAR
Katalizör olarak nehir salyangoz kabuğu külünden CaO kullanılarak biyodizel üretimi	Kaewdaeng ve diğ. [35]	<p>Bu çalışma, atık yemeklik yağdan biyodizel üretimi ve transesterifikasyon işleminde katalizör olarak nehir salyangoz kabuğu külünden CaO kullanılması ile ilgilidir.</p> <p>Nehir salyangozu kabuğu külü, 800 °C'de 4 saat boyunca kalsine edilmiştir. Deneyler, metanol / yağ mol oranı 6:1, 9:1 ve 12:1, ağırlıkça %1-3 katalizör, 65 °C'de 1-3 saat reaksiyon süresi, reaksiyon koşulları altında yapılmıştır.</p>	<p>Bu çalışmada, optimal koşulların ağırlıkça %3 katalizör, 9:1 metanol / yağ molar oranı, 65 °C'de reaksiyon, 1 saatlik reaksiyon süresi olduğu bulunmuştur. Biyodizel ürünlerinin yüksek YAME verimi %98,19 olmuştur.</p>
Biyodizelde trigliseritlerin transesterifikasyonu için yeni heterojen katalizörlerin geliştirilmesindeki ilerlemeler	Puna ve diğ. [34]	<p>Heterojen katalitik işlem homojen işlemden birçok farklılığa sahiptir. Asıl avantajı, daha düşük yatırım maliyetleri gerektirmesidir, çünkü üründen katalizör için herhangi bir ayırma basamağına ihtiyaç duymaz.</p> <p>Bu çalışma, YAME ürününün %92'den daha yüksek olduğunu gösteren Li katalizörleri ile değiştirilmiş CaO ve CaO seçimiyle sonuçlanmıştır.</p>	<p>Sonuçlar, Li ile modifiye edilmiş CaO ve CaO'nun, yüksek katalitik aktivite ve biyodizel verimi ile %92'den daha yüksek verimde kararlılık gösteren ümit verici katalizörler olduğu sonucuna varılabilir.</p>

2. MALZEME VE YÖNTEM

2.1. Materyal ve Ekipmanlar

Bu çalışma için kullanılan tüm malzeme ve ekipmanlar aşağıda listelenmiştir.

Malzemeler (üretici firma bilgileri de verilmiştir):

- ✓ Fosforik asit %85 (H_3PO_4) – PANREAC
- ✓ Saf aseton (C_3H_6O) - Jose Manuel Gomes Dos Santos, LDA
- ✓ Potasyum hidroksit %85 (KOH) - PANREAC
- ✓ Etanol (C_2H_5OH) > %99.5– MERCK
- ✓ Metanol (CH_3OH) > %99.5– CARLO ERBA
- ✓ Sodyum hidroksit (NaOH), saf ve katı – LABCHEM
- ✓ Sitrik asit ($C_6H_8O_7$), katı
- ✓ Nitrik asit (HNO_3) – MERCK
- ✓ JET-A1 – Portekiz’de bulunan rafine ham petrol firmasından alındı.

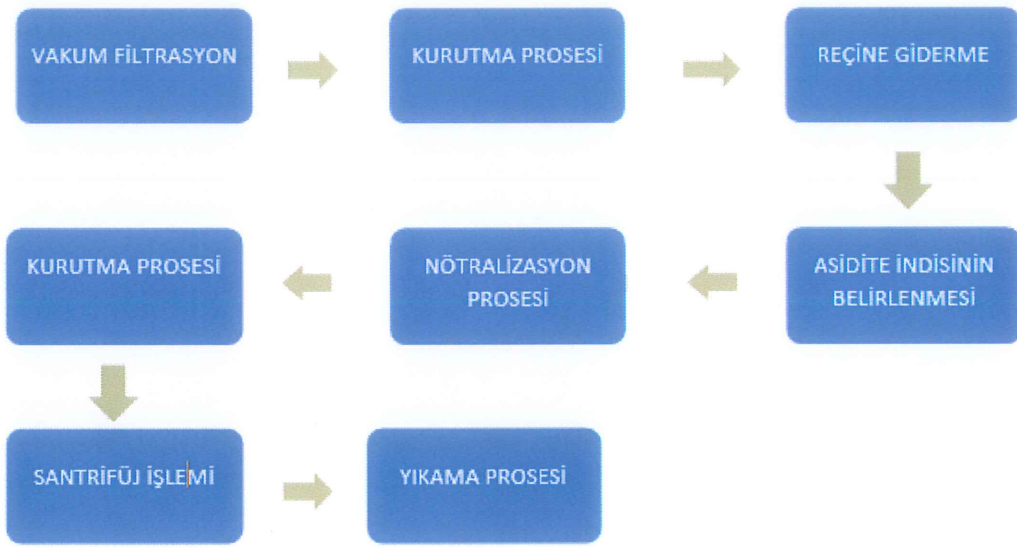
Kullanılan ekipmanlar (marka ve modelleriyle beraber verilmiştir):

- ✓ Kesikli reaktör - LAUDA Ecoline 019; başlık – LAUDA E100
- ✓ İnkübatör – ERT
- ✓ Hassas terazi – KERN EMB-V
- ✓ Soğutuculu termostatik kesikli reaktör – JULABO F32
- ✓ Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı plaka – LBX
- ✓ Mekanik karıştırıcı – LBX OS20 Series
- ✓ Santrifüj cihazı – HERMLE-Z 300
- ✓ Yakma fırını – HERAUS Instruments
- ✓ FTIR-ATR Spektrometre – Interspec 200-X
- ✓ Vakum filtrasyon cihazı – COMECTA IVYMEN
- ✓ Refraktometre D’Abbé – ATAGO

Ek olarak, beher, bütretler, erlenler, huniler, boşaltma hunileri, kapsüller, pipetler (cam ve plastik olanlar), pompalar, buzdolapları, akik havan, “*Buchner*” hunileri ve kalın cidarlı kauçuk tüpler gibi başka laboratuvar malzemeleri de kullanılmıştır.

2.2. Atık Yemeklik Yağ (AYY) Arıtımı

“*Instituto Superior de Engenharia de Lisboa - ISEL*” üniversite kantininden toplanan atık yemeklik yağlar, Şekil 2.1'de gösterildiği gibi, birkaç işlem adımıyla iyileştirildi.



Şekil 2.1. Atık yemeklik yağ (AYY) iyileştirme işlem basamakları

2.2.1. Vakum Filtrasyon

Atık yağda kirlenmeye neden olan parçacıkları gidermek için kullanılan bir yöntemdir. Ancak, kullanılan AYY’de böyle bir sorunla karşılaşılmadığından bu işlem adımı atlandı.

2.2.2. Kurutma Prosesi

Atık yağ içindeki suyu gidermek için, 90 dakika boyunca 110 ° C’de gerçekleştirilen kurutma işlemi için manyetik karıştırıcı “*LBX*” ısıtma plakası kullanılmıştır. İşlem sonunda numune soğumaya bırakılmıştır.

2.2.3. Reçine Giderme

Bu işlem için, daha önce 45 °C'de ısıtılmış bir su banyosunda iki seri reaktöre karşılık gelen iki mekanik karıştırıcı kullanılmıştır. İstenilen sıcaklığa ulaşıldığında, %85'lik fosforik asit (H₃P₀4) çözeltisi, aşağıdaki denklem (2.1) uyarınca hesaplanmış ve iki reaktöre (her 100 g yağ için 0.05 fosforik asit) ilave edilmiştir.

$$m(\text{H}_3\text{P}_04) = m_{\text{yağ}} \cdot (0,05 / 0,85) \cdot 100 \quad (2.1)$$

Toplamda, örnekler 1,911 g fosforik asit çözeltisi eklenmiş ve tam ekleme işlemi yapıldığında, reaksiyon başladığından 15 dakikalık süreç başlatılmıştır. Reçine giderme işlemi için şekil 2.2'ye bakınız.



Şekil 2.2. Su yataklı kesikli reaktörde reçine giderme işlemi

2.2.4. Asidite İndisinin Belirlenmesi

AYY'deki serbest yağ asitleri konsantrasyonunu 0,5 mg KOH / g yağdan daha düşük bir seviyeye düşürmek için nötralizasyon işlemi gerekiyordu. Serbest yağ asitleri (SYA) sonraki transesterifikasyon işlemi olumsuz etkilediğinden, SYA'nın alkalik katalizör ile reaksiyona girdiği sabunlaşma reaksiyonu nedeniyle aktivitesini düşüren sabunlaşma reaksiyonu nedeniyle elde edilen gliserol ve metil esterleri (biyodizel) ayırmayı zorlaştırır, Nötralizasyon adımından önce asit indeksi kontrol edilmelidir. Bu amaçla, 250 mL erlenmeyere belirli miktarlarda yağ numunesi (± 2 g) alınmış ve yağın karışabilirliğini arttırmak için AYY numunelerine birkaç damla aseton (C₃H₆O) eklenmiş ve daha sonra, varlığında titre edilmiştir. Titrant ajanı olarak 0,1

M potasyum hidroksit (KOH) etanol çözeltisi. Asit baz göstergesi olarak (fenolftalein etanol çözelti) naftalin (C₁₀H₈) ve etanol (C₂H₅OH) kullanılmıştır.

Bu zamanda, titrasyon işlemine başlar ve her bir numuneye 0,1 M KOH çözeltisini (damla damla) hafifçe ekler. Numuneler renk değiştirdiğinde ve pembeye döndüğünde, titrasyon işlemi sırasında belirli bir süre sonra titrasyonu durdurdu. Daha sonra, asitlik indeksi denklem (2.2) 'ye göre ölçülmüş ve 0,5 mg KOH / g yağdan büyük olduğu için serbest yağ asitlerini nötralize etmek için nötralizasyon işlemi başlatılmıştır. Şekil 2.3'e bakınız.

$$AI \text{ (mgKOH / gyağ)} = V_{\text{KOH}} \times 0.1 \times 56.11 / m_{\text{yağ}} \quad (2.2)$$



Şekil 2.3. Asidite indisinin belirlenmesi

2.2.5. Nötralizasyon Prosesi

Her AYY örneğine eklenecek %8 (ağırlıkça) sodyum hidroksit (NaOH) sulu çözeltisi, %20 fazla, sırasıyla aşağıdaki korelasyonlara (2.3 ve 2.4), NaOH kütlelerine ve suya göre ölçülmüştür. kitle. Sırasıyla 40,00 ve 56,11 g / mol, NaOH ve KOH'nin molar kütleleridir. SYA'nın nötrleştirme işlemi NaOH çözeltisi ile yapılırken, asit indeksi miktarının KOH çözeltisi ile yapılması gerçeğinden dolayı bir düzeltme faktörüdür.

$$m_{\text{NaOH}} = m_{\text{yağ}} \cdot AI \cdot (40,00 / 56,11) \cdot (1,2 / 1000) \quad (2.3)$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}} = m_{\text{NaOH}} \cdot (92 / 8) \quad (2.4)$$

Karışımlar hazırlandıktan sonra, karışım su içinde çözülene kadar bir cam pipet ile elle gerçekleştirildi. Aynı zamanda, su banyosu (kesikli reaktör) 45 °C'ye ayarlandı ve aynı mekanik karıştırıcılar kullanıldı. İstenilen sıcaklığa ulaşıldığında,

nötrleştirme işlemini 30 dakika boyunca gerçekleştirmek için numunelere 7,81 g olarak hazırlanan karışım eklendi.

30 dakikalık nötralizasyon süresinden sonra, SYA'nın nötrleştirme işleminin başarılı olup olmadığının kontrol edilmesi için, daha önce olduğu gibi, 0,5 mg KOH / g yağdan düşük veya yüksek olması durumunda yeni değere bağlı olarak tekrar belirlendi. Eğer daha yüksekse, nötralizasyon işlemi daha önce belirtilenden daha düşük bir Aİ değerine ulaşana kadar tekrar yapılmalıdır.

2.2.6. Santrifüj İşlemi

Nötrleştirme başarıyla tamamlandıktan sonra, bileşende bulunan nötrleştirme işlemi sırasında üretilen sabunları çıkarmak için santrifüjleme aşaması gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, santrifüjleme işlemi, numunelerin 5 dakika süreyle 4000 rpm'ye (bu ekipmanın maksimum hızı) gönderildiği bir “*Hermle Z-300*” santrifüjleme cihazında gerçekleştirildi (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. *Hermle Z-300* Santrifüj cihazı

2.2.7. Yıkama Prosesi

Santrifüjleme işleminin ardından, kalan sabunları, reçine artıklarını ve balmumlarını yağdan ayırmak için birkaç yıkama yapıldı. Numuneler, 500 mL'lik boşaltma hunisine alındı; burada ilk yıkanmış, sulu sitrik asit ($C_6H_8O_7$) çözeltisi (15 mL, her 100 g yağ için %0,1 konsantrasyonda sitrik asit) ve daha sonra da damıtık su ile ikincil yapıldı. (Önceki yıkamada kullanılan kalan sitrik asidi çıkarmak için (her 100 g yağ için 25 mL distile su). Şekil 2.5'e bakınız.



Şekil 2.5. Ayırma hunisine alınan yağ örneklerine uygulanan yıkama prosesi

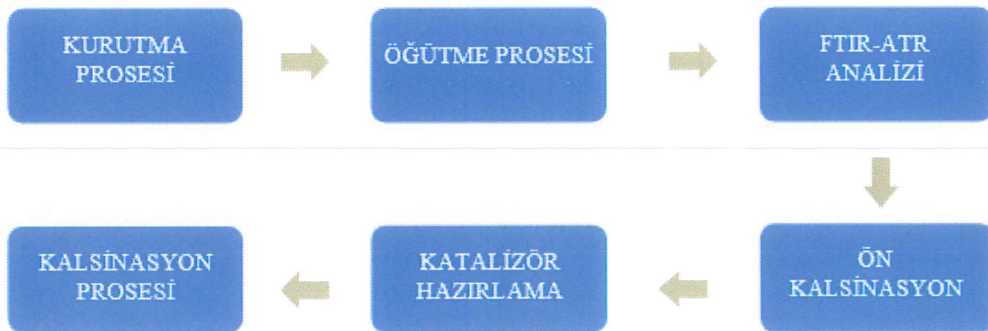
2.2.8. Kurutma İşlemi

Santrifüj işleminden sonra, yağ numunelerinde kalan su içeriğini gidermek için 2 saat boyunca 120 °C'de manyetik karıştırırmalı bir "LBX" ısıtma plakasında kurutma işlemi gerçekleştirildi.

Tüm bu işlemlerin bir sonucu olarak, yağ numunesi hala az miktarda sabun içerir, bu nedenle santrifüj işlemi tekrar, "Hermle Z-300" santrifüj cihazında 4000 rpm'de 10 dakika boyunca tekrar yürütüldü, ardından sitrik asit ve damıtılmış su 50 °C'ye ısıtıldı. Son olarak, yine aynı çalışma koşulları altında numuneler kurutulmuş ve saflaştırılmış yağ elde edilmiştir.

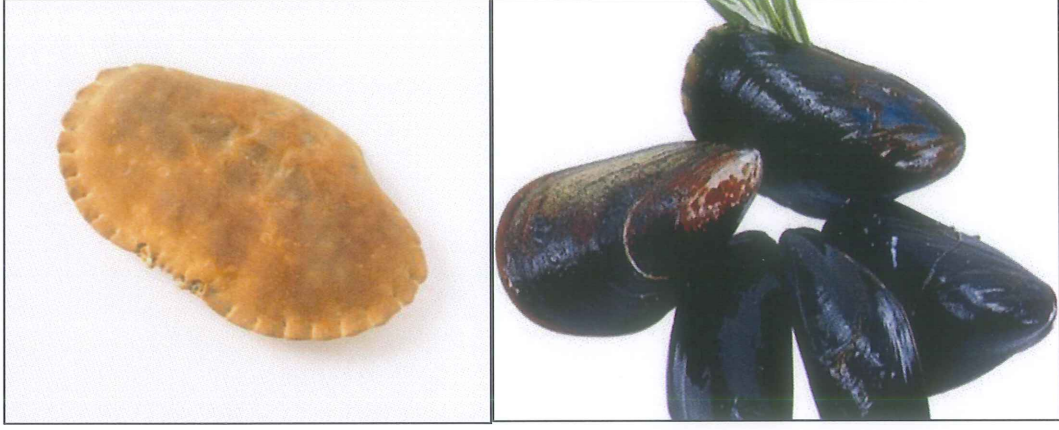
2.3. Katalizör Hazırlama

Katalizör hazırlama ve aktivasyon işlemi için izlenen adımlar şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Katalizör hazırlama işlem basamakları

Katalizör karışımı için altı farklı kalsiyumca zengin bileşen kullanılmıştır. Katalizörü oluşturan bileşenler sırasıyla yumurta kabukları, karides kabukları, yengeç, sülünez (*navalha*), koyu renkli ve beyaz renkli deniz kabuklarıdır (istiridyeye). “*Instituto Superior de Engenharia de Lisboa - ISEL*” üniversite kantininden yumurta kabukları alınmıştır. Kalsiyum bazlı “kabuk karışımı” katalizörünün hazırlanması için Lizbon sahillerinden başka kabuklar toplanmıştır. Komponentler için şekil 2.7 ila 2.8'e bakınız.



Şekil 2.7. Yengeç kabuğu ve koyu renkli istiridyeye kabukları



Şekil 2.8. Sülünez kabukları ve karides kabukları



Şekil 2.9. Açık renkli istiridye kabukları

Toplanan kabuklar yıkandı ve gece boyunca kül fırınında bırakılmıştır (Şekil 2.12), bu işlem 110 °C'de gerçekleştirilmiştir. Kurutulduktan sonra, şekil 2.10'da gösterildiği gibi ince toz materyal elde etmek için bir akik havan içinde el ile öğütülerek işlem tamamlanmıştır.



Şekil 2.10. Öğütülmüş katalizör componentleri



Şekil 2.11. Heraus kül fırını



Şekil 2.12(a), (b). Kurutma işlemi için kullanılan inkübatör

Daha sonra, her bir bileşenden belirli miktarlarda katalizör bileşenleri alınmış ve önceden kalsine etme işlemi bir fırın fırınında (Şekil 2.12) 300 °C'de 3 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Bundan sonra, materyal için FTIR-ATR analizi yapıldı.

Kalsinasyon işleminin gerçekleştirilmesi için, aynı katalizör karışımı (kabuk karışımı), aynı fırın fırında 850 °C'de 3 saat süreyle kalsinasyon işlemi ile hazırlandı. Amaç, katalizör karışımında bulunan nemi ve karbon dioksiti çıkarmak ve kalsiyum karbonatı (CaCO_3) kalsiyum okside (CaO) dönüştürmektir. Böylece, katalizör aktive edildi. İşlemin sonunda, seramik kapsül içindeki katalizör, soğuma için kurutucuya alındı.

2.4. Transesterifikasyon Reaksiyonu Prosesi

Transesterifikasyon işlemi için reaktör olarak 500 mL'lik üçlü boyunlu balon kullanılmıştır. Çift bıçaklı karıştırıcı aparat içerisine yerleştirilmiş ve mekanik karıştırıcılara monte edilmiştir. Reaktör girişlerinden birine bağlı reaksiyon sırasında metanolün buharlaşmasını önlemek için bir soğutucu kullanılmıştır. Su banyosunun ayar noktası sıcaklığı, reaktör içinde 60 °C'ye ulaşacak şekilde ayarlanmıştır (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. Kesikli reaktör içerisinde transesterifikasyon reaksiyonu

İstenilen sıcaklığa ulaşıldığında, 12:1 mol metanol/yağ oranı ve %5 ($W_{\text{katalizör}} / W_{\text{yağ}}$) hazırlanmış (Şekil 2.14) ve reaktörün içine eklenmiştir.



Şekil 2.14. Reaktanların hazırlanması



Şekil 2.15. Plakalı ısıtıcı ve yağ

Reaktöre bir plakalı ısıtıcı yardımı ile (Şekil 2.15) 60 °C'ye ısıtılmış saflaştırılmış yağ ilave edilmiş ve reaksiyon başlatılmıştır. Farklı reaksiyon süreleri incelenmiş ve 6 saatin optimum reaksiyon süresi olduğu görülmüştür. Katalizörün bileşimini değiştirdikten sonra, transesterifikasyon reaksiyonu sonuçlarına göre (Tablo 3.4), 2 saat optimum reaksiyon süresi olarak görülmüştür (Tablo 3.1).

2.5. Ayırma ve Saflaştırma Prosesleri

2.5.1. Ayırma Prosesi

Transesterifikasyon işleminin sonunda, katalizör, filtre kağıdının üzerine vakumla süzülerek toplanmış ve nihai sıvı üründen ayrılmıştır (Şekil 2.16 ve 2.17).



Şekil 2.16. Vakum filtrasyon ile ayırma işlemi



Şekil 2.17. Comecta-Ivymen filtrasyon cihazı

Filtreleme işlemi için, 120 mm yarıçapına sahip filtre kağıtları kullanılmıştır. Katı katalizörün Buchner hunisinden çıkarılmasından sonra, her örnek bir gece boyunca 90 °C'ye ayarlanmış inkübatörde kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra ölçülen katalizörün ağırlığı (Şekil 2.18), transesterifikasyon reaksiyonundan önce ve sonra katalizör kütle farkını görmek için ölçülmüştür. Tüm katalizör numuneleri için ölçülen değerler kaydedilmiştir (Tablo 3.6).



Şekil 2.18. Transesterifikasyon sonrası alınan katalizör örnekleri

2.5.2. Saflaştırma İşlemi

Ayırma aşamasının sonunda, 2-fazlı sıvı ayrılmasının gözlemlenmesi için, konik balonun içindeki sıvı ürün, 250 mL'lik ayırma hunisine alınmıştır (Şekil 2.19). Alt fazdaki gliserin (gliserol + reaksiyona girmemiş metanol) boşaltma hunisinden boşaltılmıştır. Reaksiyonda kullanılan 100 g AYY için, biyodizel ve bazı safsızlıkları içeren üst faz, 15 mL distile su ile ve daha sonra, ikinci bir yıkama aşamasında, 10 mL %1,5 (ağırlıkça) sulu çözelti ile yıkanmıştır. Nitrik asit kullanılmıştır. Bu nedenle, bu aşamada, her bir biyodizel numunesinden sabunlar, çözülebilir su safsızlıkları, bazı reaksiyona girmemiş metanol ve az miktarda katalizör miktarı gibi safsızlıkların giderilmesi amaçlanmaktadır. Son olarak, önceki yıkama adımında kullanılan kalan nitrik asit muhtevasını gidermek için 25 mL distile su ile üçüncü bir yıkama aşaması gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.20).



Şekil 2.19. Ayırma hunisinden alınan ürün



Şekil 2.20 (a) Distile su ile yıkama, (b) nitrik asit çözeltisi ile yıkama

Son olarak, ısıtma plakası üzerine alınan son ürün (biyodizel), kalan suyu çıkarmak için 110 °C'de 40 dakika ısıtılmıştır (Şekil 2.21). Soğumaya bırakılan ürünün bulanıklığı varsa, transesterifikasyon işlemi sırasında bazı sabun üretimi nedeniyle, bu sabunları çıkarmak için santrifüjleme gerçekleştirilmiş ve kurutma işlemi aynı koşullar altında tekrar edilmiştir. Biyodizelde bulanıklık yoksa, depolama için ve ayrıca saflığını ölçmek için bir şişeye aktarılmıştır (Şekil 2.22).



Şekil 2.21. Biyodizel kurutma işlemi



Şekil 2.22. Tüpler içinde saklanan ürün ve kullanılmış katalizörler

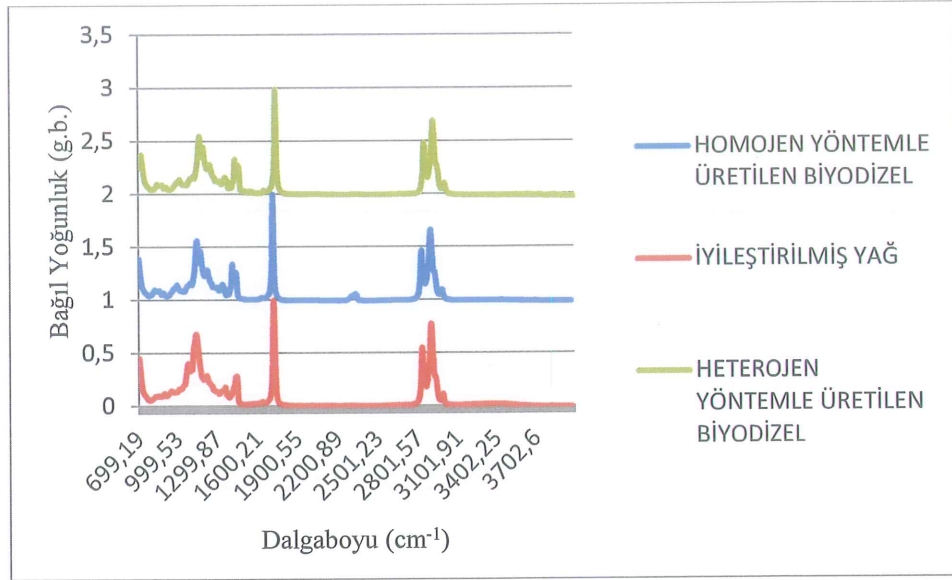
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Biyodizel Karakterizasyonu

Biyodizel verimi (YAME), bir boşaltma hunisinde, metil esterler (üst faz) ve gliserin (alt faz) arasındaki faz ayrımı gözlemlendikten sonra belirlenmiştir. Ayrıldıktan sonra, biyodizel distile su ile ve ayrıca reaksiyona girmemiş metanol ve diğer kirleticileri uzaklaştırmak için %1,5 (ağırlıkça) nitrik asit sulu çözeltisi ile yıkanmıştır. Biyodizelin son saflaştırma adımında, kalan su, bir kurutma işlemi vasıtasıyla, 40 dakika boyunca 110 °C'de manyetik karıştırma ile bir ısıtma plakası üzerinde saflaştırılması yoluyla çıkarılmıştır.

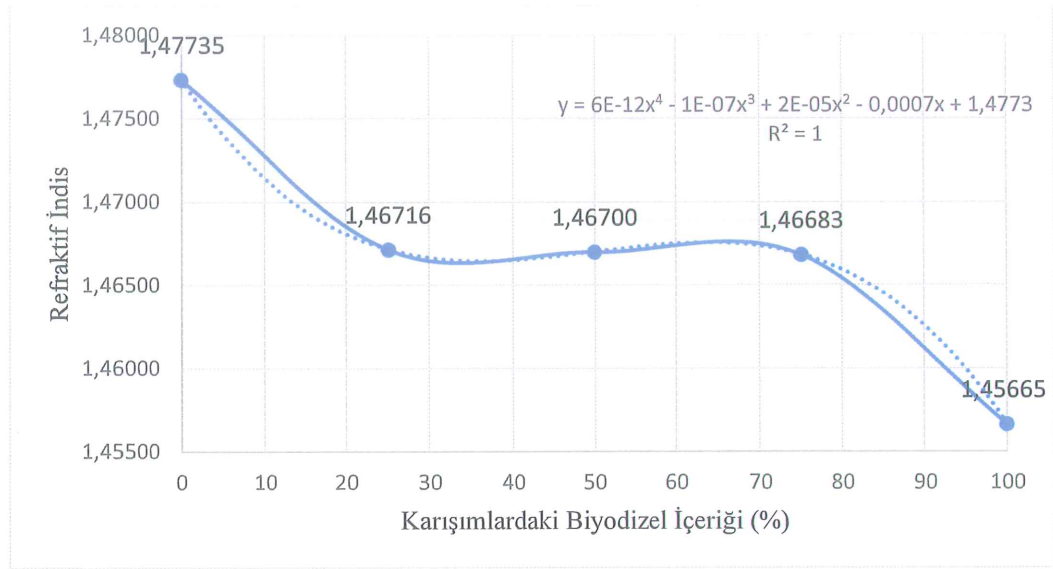
Transesterifikasyon ve ayrıştırma-saflaştırma işlemlerinden sonra, elde edilen biyodizel, absorpsiyon zirvelerini belirlemek ve onu iyileştirilen AYY ile biyodizel homojen sentezi ile karşılaştırmak için FTIR-ATR (Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi) ile analiz edilmiştir.

“*Interspec 200-X*” serisi FTIR spektrometreleri düşük maliyetli bir FTIR-ATR'yi temsil eder, ancak güvenilir olanı sunar ve kompakt bir cihazdan yüksek performans sağlayan bir dizi benzersiz özellik kullanır. “*Interspec 200-X*” sadece 59x39x19 cm boyutlarındadır ve kompakt, çok yönlü kızılötesi FTIR spektrofotometrelerinden biri olarak kabul edilir. Ayrıca, sıvı ve katı örneklerle farklı örnek tutucular kullanır. Katı madde için, aynı zamanda bir aplikatör basıncı kullanır ve ayrıca bir Zn-Se kristali vardır. Interspec 200-X FTIR spektrometresinin veri sayfası değerleri ekte verilmiştir. Şekil 3.1, karşılaştırmak yapabilmek için laboratuvarında sentezlenen işlenmiş AYY ile homojen ve heterojen yöntemlerle üretilen biyodizel numunelerin FTIR spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 3.1. Biyodizel ürünleri ve iyileştirilmiş yağ FTIR-ATR sonuçları

Biyodizel verimi ve yağ asidi metil esterleri (YAME) içeriğini belirlemek için bir refraktometre kullanılmıştır. Kalibrasyon eğrisi için NaOH homojen katalizör olarak kullanılmış, %0,6 ($w_{\text{katalizör}} / w_{\text{yağ}}$), 6:1 molar metanol / yağ oranı, 60 °C ve 2 saat transesterifikasyon reaksiyonu ile biyodizel üretilmiş ve heterojen yolla üretilen biyodizel dönüşümü hakkında yorum yapabilmek için metil ester standardı olarak kullanılmıştır. Bu, dönüşüm oranına ve verimine bağlı olan biyodizel saflığı ile doğrudan ilişkili olan YAME içeriğini ölçmeyi amaçlamaktadır. Çünkü bu süreçte, ilgili ortak yan reaksiyonlar yoktur. Saflaştırma adımı, heterojen katalizör metodu ile aynıdır ve bunlar aynı şekilde gerçekleştirilmiştir. %0, %25, %50, %75 ve %100 oranında 5 farklı biyodizel / saflaştırılmış AYY karışımı hazırlanmış ve refraktometre yardımıyla ölçüm yapılarak kırılma indisleri kaydedilmiştir. Şekil 3.2, korelasyon katsayısı bire eşit olduğundan ($R^2=1$) elde edilen kalibrasyon eğrisini göstermektedir. Bu eğri, heterojen katalizör yöntemiyle üretilen biyodizel verimini belirlemek ve yorumlamak için bir kaynak olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Homojen yöntemle üretilen biyodizelden elde edilen kalibrasyon eğrisi

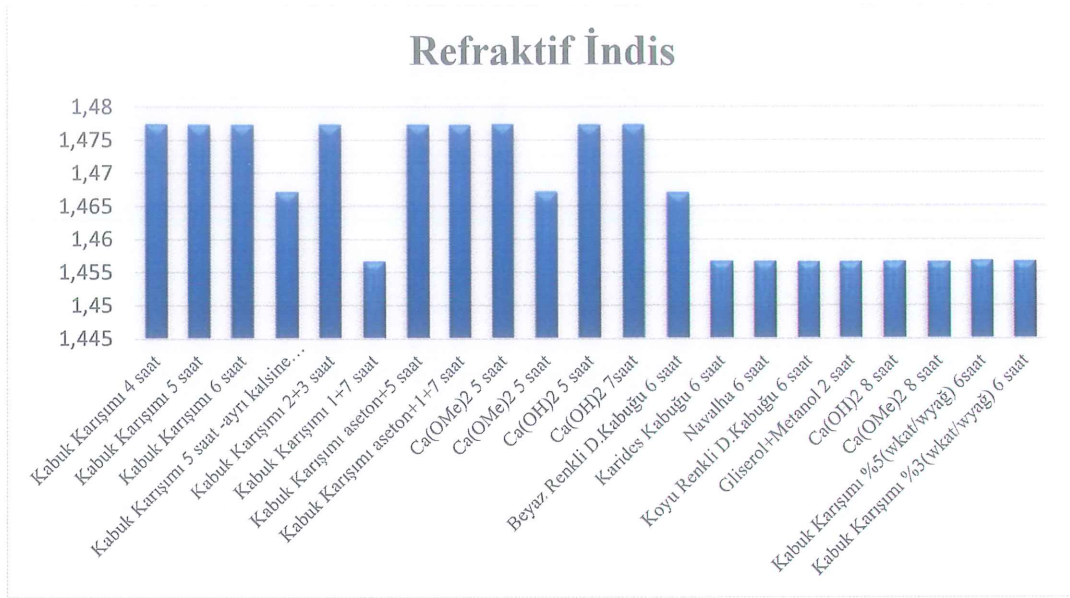
Kurutma işleminden sonra, bir termostatik banyo aracılığıyla 25 °C sabit sıcaklıkta bir “D-Abbé” refraktometre kullanılarak her örnek için kırılma indeksleri belirlenmiştir. Sonuçlar Tablo 3.1 ve Şekil 3.3'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Farklı koşullarda altında üretilen biyodizel örneklerinin YAME içerikleri

KATALİZÖR	REAKSİYON SÜRESİ	REFRAKTİF İNDİS	DÖNÜŞÜM (%)
Kabuk Karışımı	4 saat	1,47735	1,10
Kabuk Karışımı	5 saat	1,47731	1,20
Kabuk Karışımı	6 saat	1,47729	1,30
Kabuk Karışımı	5 saat (komponentleri ayrı ayrı kalsine edilen)	1,46709	49,9
Kabuk Karışımı	2 saat Me+Katalizör; 3 saat yağ	1,47733	1,20
Kabuk Karışımı	1 saat Me+Katalizör; 7 saat yağ	1,45669	> 99,5

Tablo 3.1. Farklı koşullarda altında üretilen biyodizel örneklerinin YAME içerikleri

KATALİZÖR	REAKSİYON SÜRESİ	REFRAKTİF İNDİS	DÖNÜŞÜM (%)
Kabuk Karışımı	1 saat Me+Katalizör; 3 saat aseton	1,47725	1,80
Kabuk Karışımı	1 saat Me+Katalizör; 7 saat aseton	1,47723	1,90
Ca(OMe) ₂	5 saat	1,4773	1,20
Ca(OMe) ₂	7 saat	1,46716	50,8
Ca(OH) ₂	5 saat	1,47727	1,40
Ca(OH) ₂	7 saat	1,47726	1,40
Koyu Renkli Deniz Kabuğu	6 saat	1,46700	50,0
Karides Kabuğu	6 saat	1,45665	> 99,5
Sülünez	6 saat	1,45663	> 99,5
Koyu Renkli Deniz Kabuğu	6 saat	1,45662	> 99,5
Gliserol+Metanol	2 saat	1,45662	> 99,5
Ca(OH) ₂	8 saat	1,45661	> 99,5
Ca(OMe) ₂	8 saat	1,45661	> 99,5
Kabuk Karışımı %5(w _{katalizör} /w _{yağ})	6 saat	1,45662	> 99,5
Kabuk Karışımı %3(w _{katalizör} /w _{yağ})	6 saat	1,46690	50,4

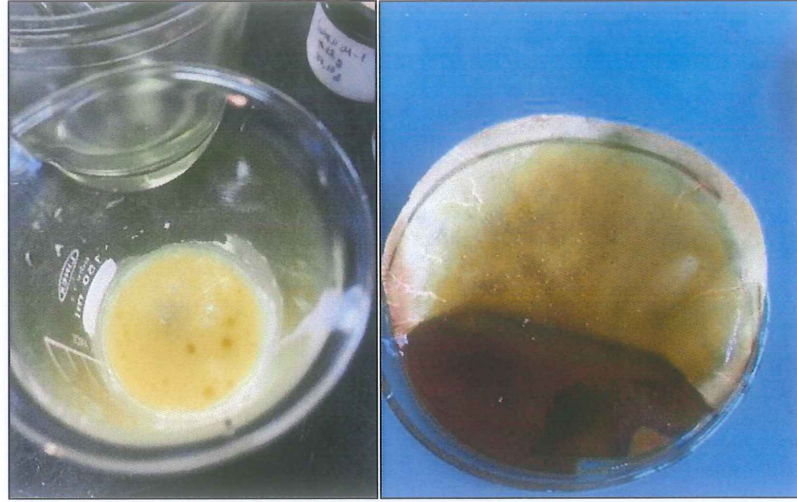


Şekil 3.3. Farklı deney koşulları altında elde edilen biyodizel örnekleri için serbest yağ metal ester (YAME) içerikleri

Aynı çalışma koşulları altında tamamlanan transesterifikasyon işlemleri sonunda optimum katalizör çeşidi, reaksiyon süresi ve metoda karar verilmiştir. Tablo 3.1 ve grafik 3.5.'te de görüldüğü üzere, başlangıçta bütün komponentleri bir arada kalsine edilen kabuk karışımı 8 saatlik reaksiyon süresi sonunda vermiştir. Ancak, bunun çok da pratik olmadığı düşünülerek tüm komponentler tek tek 850 °C'de 3 saat boyunca kül fırınında kalsine edilip transesterifikasyon işlemine tabii tutulmuştur. Elde edilen dönüşüm yüzdeleri yorumlanmış ve beyaz renkli deniz kabuklarının YAME yüzdesinin düşük olduğu yorumu yapılmıştır. Ayrıca, yumurta kabukları ile ilgili bir sonuca yaşanan problem sebebiyle aynı şartlarda çalışma üç kez yenilenmesine rağmen başarılı olunamamıştır. Proses sonunda katalizörün (yumurta kabukları) çözündüğü ve ürünün jelleşme davranışı gösterdiği gözlemlenmiştir. Yine de, vakum filtrasyon ile ayırma işlemi denenmiş ve viskoz bir ürün elde edilmiştir. Kurutma işlemi için, filtre kağıdı üzerinde fırında bekletilen ürün yoğun yağ içeriğinden dolayı renk değiştirme eğilimi göstermiştir (Şekil 3.4).

Ancak, daha önce literatürde bahsedilen bir çalışmada, CaO'nun, soya fasulyesi yağının metanol ile transesterifikasyon işlemi sonrasında gliserol ile reaksiyona girdiği ve kalsiyum digliseroksitin meydana geldiği bildirilmiştir. Bu nedenle, biyodizeldeki çözünür içeriği gidermek için iyon değiştirme reçinesi gibi ekstra bir saflaştırma aşamasına ihtiyaç duyulmaktadır. Yani bu çalışmada, yumurta kabukları

zengin CaO içeriği nedeniyle, transesterifikasyon işleminden hemen sonra gliserol ile tepkimeye girip aynı yapıyı oluşturma eğilimi göstermiş olabilir. [17]



Şekil 3.4. Yumurta kabuklarının katalizör olarak kullanıldığı transesterifikasyon işlemi ve sonrası

Tüm bu sonuçlar ışığında, kabuk karışımının içeriği ve komponent yüzdeleri değiştirilmiştir. Başlangıçta tüm komponentlerden 20'şer gram alınarak (her bir komponent için %20'lik oranda) hazırlanan kabuk karışımı yeni yüzdesi verilmiştir.

Tablo 3.2. Revize edilen kabuk karışımındaki komponentlerin yüzde dağılımı

KOMPONENT	İÇERİK (%)
Beyaz renkli deniz kabuğu	%16,7
Koyu renkli deniz kabuğu + yengeç kabuğu	%25
Sülünez	%25
Karides kabuğu	%33,3

Tablo 4.1.'de yer alan son iki veri için, Tablo 4.2.'de belirtilen değerleri revize edilen katalizör kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar ışığında, %5 ($w_{\text{katalizör}}/w_{\text{yağ}}$), 12:1 molar metanol-yağ oranı, 60 °C çalışma şartlarında, 6 saatlik reaksiyon süresi çalışma

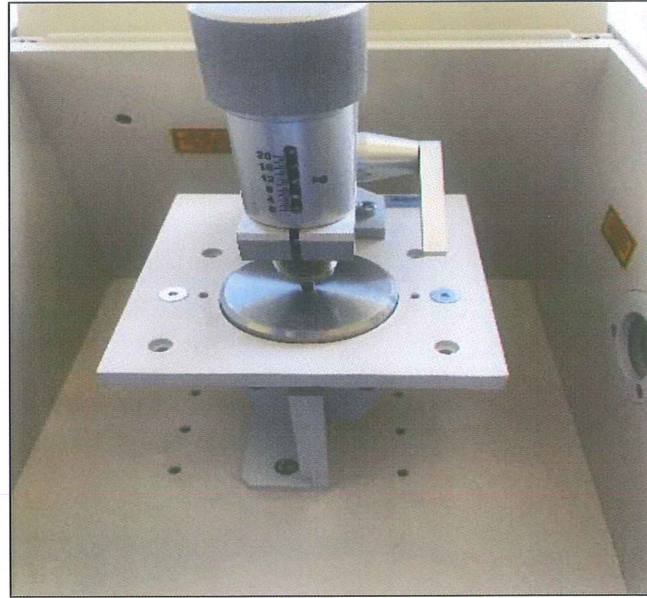
koşullarında “Tekrarlanabilirlik testleri” uygulandıktan sonra ana metod olarak uygun görülmüştür.

3.2. Katalizör Karakterizasyonu

3.2.1. Fourier Dönüşümü ile Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR-ATR)

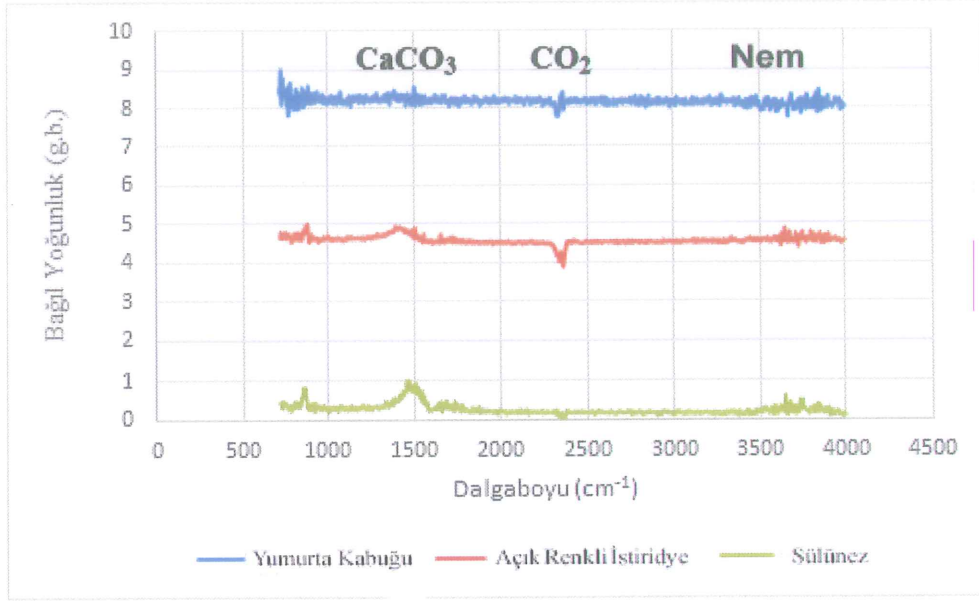
Kalsiyumca zengin katalizör hammaddeleri ilk önce 350 °C’de önceden kalsinasyona tabi tutulmuş (ayrı ayrı sülünez, beyaz renkli istiridye, koyu renkli istiridye, yengeç kabukları, karides kabukları ve yumurta kabukları). Ön kalsinasyon işleminden önce ve sonra, Fourier Transform Infrared spektrumu FTIR-ATR spektrometresi ile ölçülmüştür.

Basınca Dayalı Toplam Yansıma (ATR) aksesuarı, tek katalizör yatay ATR ölçümlerinde, bu katalizörler gibi katı numuneler için kullanılıyordu. Bu aksesuar, olağanüstü hassasiyet IR çıkışı sağlar. Aksesuarın tek yansıma örnekleme plakası 1.8 mm'lik yuvarlak bir Zn-Se kristal yüzeye sahiptir ve küçük numunelerin güvenilir analizini sağlar, yani güvenilir sonuçlara ulaşmak için kolay bir yol sağlar (Şekil 3.5.). [29]

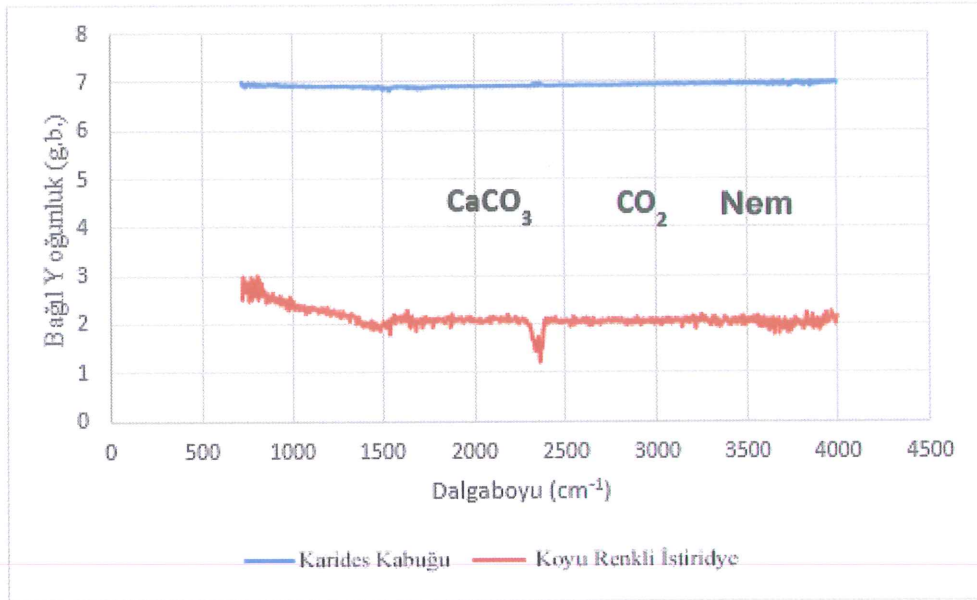


Şekil 3.5. FTIR Spektrometrenin basınç aksesuarı

Şekil 3.6 ve 3.7’de kalsiyumca zengin her katı komponent için tüm FTIR spektrum sonuçlarını görmek mümkündür.



Şekil 3.6. Kalsinasyon işlemi öncesi yumurta, açık renkli ıstiridye ve sülünez kabuklarının FTIR-ATR sonuçları



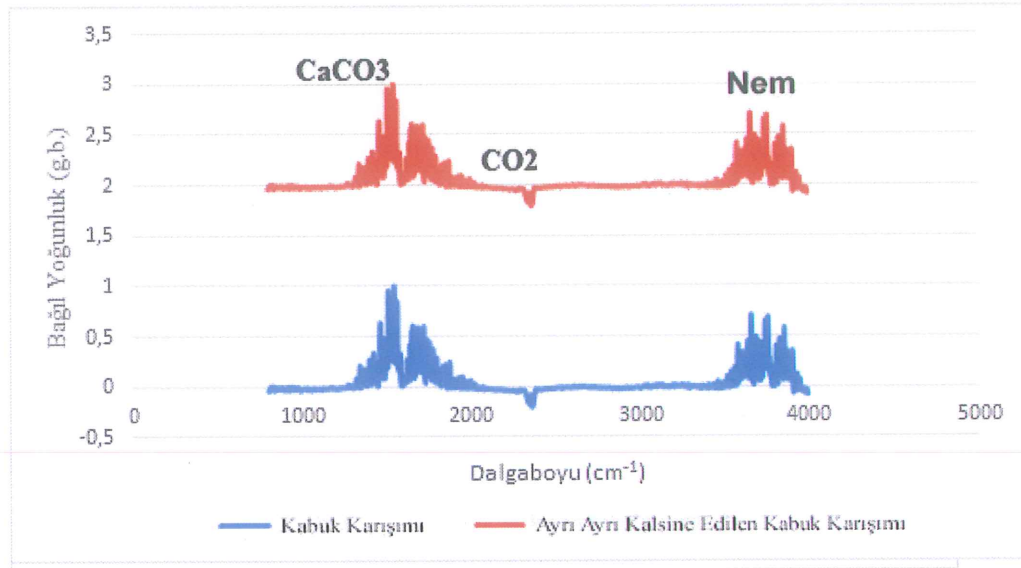
Şekil 3.7. Kalsinasyon işlemi öncesi karides ve koyu renkli ıstiridye kabuklarının FTIR-ATR sonuçları

Şekil 3.8 ve 3.9’da, kabuklu karışımın veya herhangi bir komponentte FTIR spektrumunda görünüp görünmediğin belirlemek için, daha önce hazırlanan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve $\text{Ca}(\text{OMe})_2$ ’nin FTIR-ATR spektrumları gösterilmektedir. Kalsiyum hidroksit ve

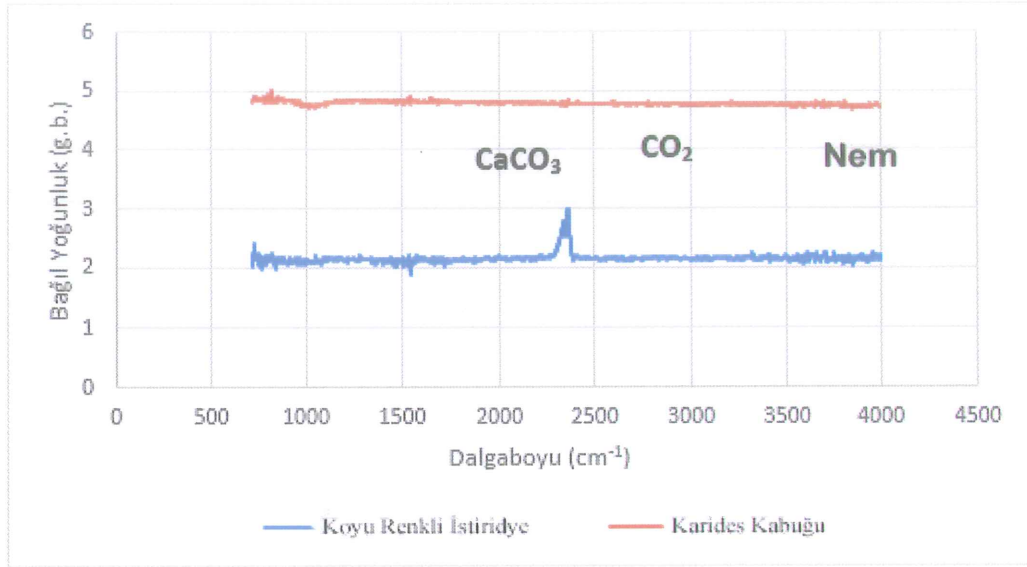
kalsiyum metoksit, 3-boyunlu 500 mL'lik balonda, 60 ° C'de, 2 saat boyunca, mekanik karıştırma, kalsiyum oksit distile suyla ve metanolla (>%99,5 saflıkta karıştırıldığı) hazırlanmıştır.

Amaç, bu bileşenlerin yapısında bulunan kalsiyum karbonatı (CaCO₃) kalsiyum okside (CaO) dönüştürmektir. Böylece, katalizör aktif hale gelmiş ve metanoliz reaksiyon mekanizmasında başarılı sonuçlar elde edilmiş, transesterifikasyon reaksiyonu sonucu biyodizel elde edilmiştir.

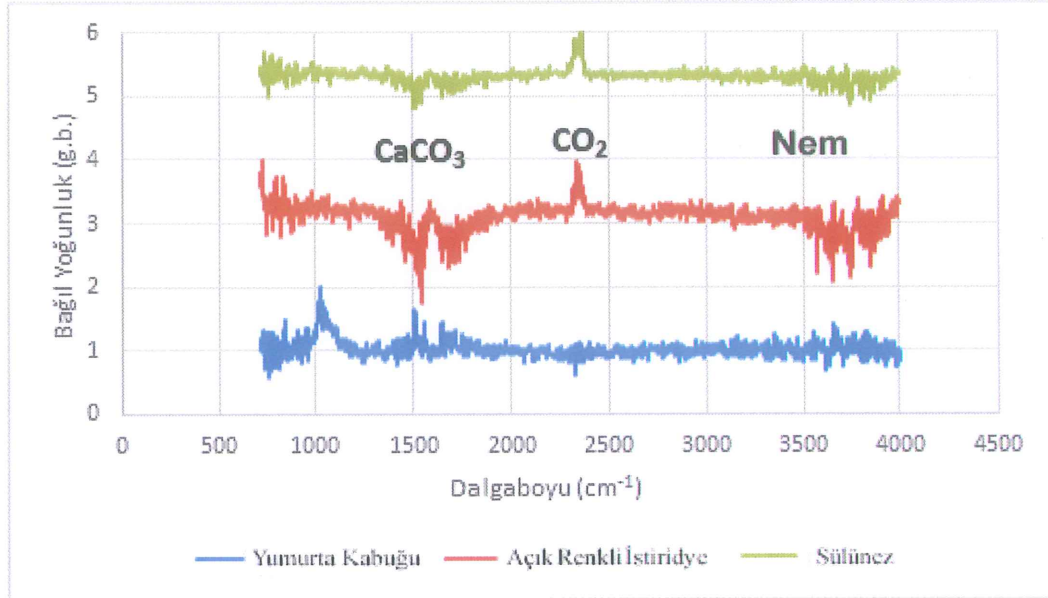
Önceki çalışmalarda bahsedildiği gibi, katalizörü hazırlamak için, optimum kalsinasyon sıcaklığı 800-900 °C arasında gözlemlendiğinden, kül fırınında 850 °C'de 3 saat kalsinasyon gerçekleştirilmiştir. Yüzey alanı kaybına neden olan sinterleme olayları, sıcaklığı optimum değerlerde tutularak korunur. Sinterlemenin, malzemeye bağlı olarak 900 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştiği bilinmektedir. Bu işlemin sonunda, Fourier Transform Infrared Spectrum analizi FTIR-ATR spektrometresi ile, adsorbe edilmiş nem, adsorbe edilmiş karbondioksit (CO₂) ve adsorbe edilmiş CaCO₃ -> CaO dönüşüm oranı gibi her bir bileşikte ayrı ayrı ve karışımda bulunan karşılık gelen absorpsiyon pik değerlerini belirlemek için yapılmıştır (Şekil 4.8, 4.9 ve 4.10).



Şekil 3.8. Kalsinasyon işlemi sonrası kabuk karışımı ve komponentlerin ayrı ayrı kalsine edildiği kabuk karışımının FTIR-ATR sonuçları



Şekil 3.9. Kalsinasyon işlemi sonrası karides ve koyu renkli istiridye kabuklarının FTIR-ATR sonuçları



Şekil 3.10. Kalsinasyon işlemi sonrası yumurta, açık renkli istiridye ve sülünöz kabuklarının FTIR-ATR sonuçları

FTIR analizinin sonuçlarından, bileşenlerde ve kabuk karışımındaki karbondioksit (CO_2) ve nem içeriği giderilmiş; yüksek sıcaklıklarda kalsiyum oksit, kalsiyum karbonata dönüştürülmüş ve transesterifikasyon reaksiyonunda kullanılmak üzere ihtiyaç duyulan katalizör oluşturulmuştur. Bununla birlikte, şekillerde görülebileceği gibi, CaCO_3 'ün CaO 'ya tamamen dönüşmesi için belirlenen sıcaklık düşüktür. Tüm komponentler içinde ise karides kabuğu maksimum CaCO_3 içeriğini vermiştir.

3.3. Biyodizel Üretimi Tekrarlanabilirlik Testi

Biyodizel sentezi için en uygun yöntem ve koşullar belirlendikten sonra, doğruluğu saptamak için tekrarlanabilirlik testi 5 kez aynı şartlar altında gerçekleştirilmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi, transesterifikasyon reaksiyonu, üç boyunlu bir şişede, mekanik bir karıştırıcı kullanılarak, %5 ($w_{\text{katalizör}} / w_{\text{yağ}}$) katalizör yüklemesi, 12:1 molar metanol / yağ oranı, 60 °C'de, su banyolu kesikli reaktör içerisinde 6 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Tekrarlanabilirlik testlerinin sonuçları Tablo 3.3'te gösterilmiştir.

Tablo 3.3. Biyodizel ürünü için yapılan tekrarlanabilirlik testleri sonuçları

REAKSİYON	REFRAKTİF İNDİS DEĞERİ	YÜZDE DÖNÜŞÜM DEĞERİ (YAME)
1. Deneme	1,45662	%99,9
2. Deneme	1,45663	%99,9
3. Deneme	1,45661	%99,9
4. Deneme	1,45674	%99,8
5. Deneme	1,45665	%99,9

Sonuçlardan anlaşıldığı gibi, bu yöntemin doğruluğu tekrarlanabilirlik testleriyle kanıtlanmıştır.

Standart sapmayı hesaplamak için;

$$\delta = \sqrt{\sum \frac{(X_i - X_{\text{ortalama}})^2}{N}} \quad (3.1)$$

$$X_{\text{ortalama}} = \%99,98$$

Tüm ortalama YAME verimi ve standart sapma hesaplamaları yapıldıktan sonra nihai sonuç elde edilmiştir (3.2).

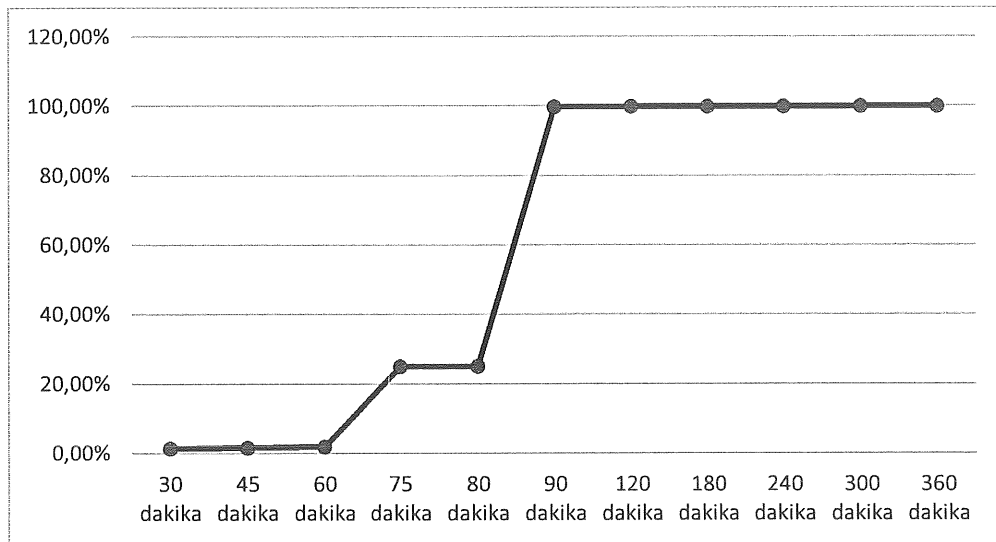
$$\% \text{ YAME} = X \text{ (her deneyin dönüşümü)} \pm \% \delta = 99,9 \pm \%0,89 \quad (3.2)$$

3.4. Biyodizel Üretimi Kinetik Testi

Kabuk karışımı 6 saat, 5 saat, 4 saat, 3 saat, 2 saat, 90 dakika, 80 dakika, 75 dakika, 60 dakika, 45 dakika ve 30 dakika farklı reaksiyon sürelerinde kinetik analize tabi tutulmuştur. Sonuçlar tablo 3.4'te ile şekil 3.11 ve 3.12'de verilmiştir. Kinetik “Sigmoid Eğrisi (Sigmoid Curve)” elde edilmeye çalışılmıştır.

Tablo 3.4. Farklı reaksiyon sürelerinde uygulanan kinetik test sonuçları

REAKSİYON SÜRESİ	REFRAKTİF İNDİS DEĞERİ	YAME DÖNÜŞÜM YÜZDESİ (%)
30 dakika	1,47728	%1,30
45 dakika	1,47725	%1,50
60 dakika	1,47721	%1,80
75 dakika	1,46718	%24,80
80 dakika	1,46715	%24,96
90 dakika	1,45671	%99,70
2 saat	1,45666	%99,8
3 saat	1,45666	%99,8
4 saat	1,45665	%99,8
5 saat	1,45662	%99,9
6 saat	1,45662	%99,9



Şekil 3.11. Farklı reaksiyon sürelerinde uygulanan kinetik test sonuçları



Şekil 3.12. Kinetik testler sonucunda elde edilen Sigmoid eğrisi

Kinetik testler, 2 ila 6 saat reaksiyon süresi arasında önemli YAME dönüşümünün sağlandığını göstermiştir. Bu sonuç, kullanılan yöntemin doğruluğunu ve başarısını kanıtlamıştır.

3.5. Katalitik Stabilite Testi

İlk transesterifikasyon reaksiyonundan (1. katalitik döngü) sonra katalizörün uygunluğunu ve stabilitesini değerlendirmek için katalitik stabilite testleri yapılmıştır. Transesterifikasyon reaksiyonu için tüm çevre ve çalışma koşulları korunmuş, yalnızca reaksiyon süresi 6 saat yerine 2 saat olarak uygulanmıştır. Bu değişiklik “Kinetik Test” sonuçlarına dayanmaktadır. Katalizör, aşamalar arasında, sıvı fazın ayrılmasından sonra, vakumla altında süzülerek, 90 °C'ye ayarlanmış bir inkübatörde, filtre kağıdı üzerinde gece boyunca kurutulmuştur (Şekil 3.13).



Şekil 3.13. Katalitik stabilite testlerinde (sırasıyla soldan sağa 1, 2, 3 ve 4. deneyler) yapılan transesterifikasyon işlemlerinden sonra katalizörlerin görünümü

Tablo 3.5. Katalitik stabilite testleri sonucunda elde edilen biyodizel ürünlerinin YAME dönüşüm yüzdeleri

DENEYLER	REFRAKTİF İNDİS DEĞERİ	YAME YÜZDE DÖNÜŞÜMÜ (%)
1. Deney	1,45662	%99,9
2. Deney	1,45662	%99,9
3. Deney	1,45664	%99,8
4. Deney	1,46706	%28,9

4 katalitik stabilite numunesinin kurutma işleminden önce ve sonra değerlerini göstermektedir.

Tablo 3.6. Katalitik stabilite testleri için ayırma işlemi sırasında kullanılan filtre kağıtlarının boş ve kurutma işlemi sonrasındaki ölçüm değerleri

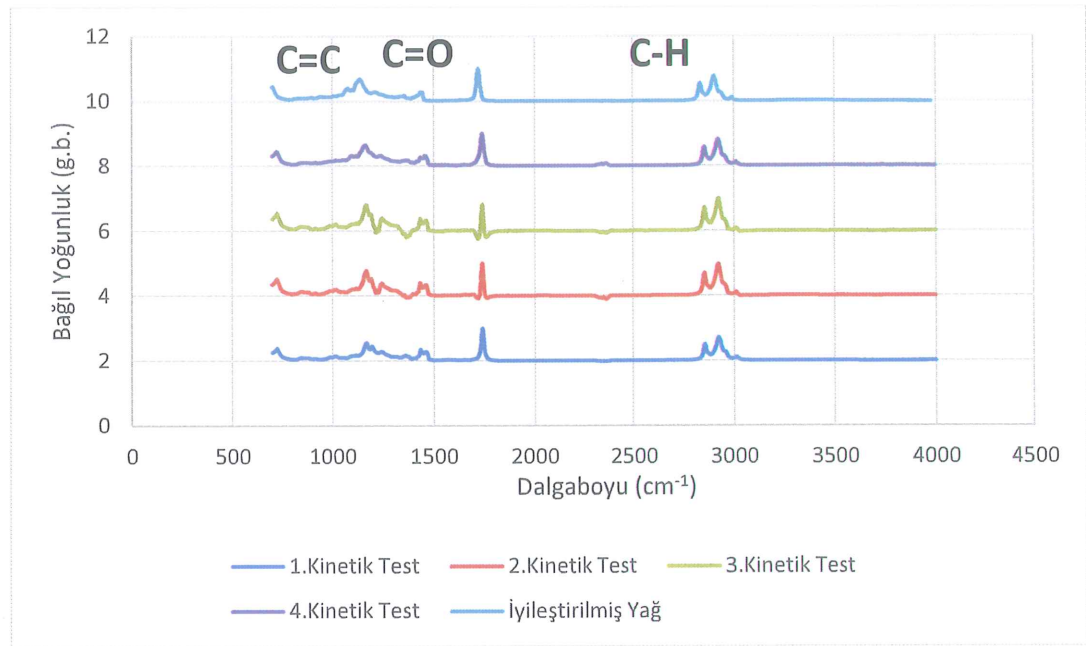
DENEYLER	BOŞ FİLTRE KAĞIDI ÖLÇÜM DEĞERİ (gram)	KURUTMA İŞLEMİ SONRASI FİLTRE KAĞIDI ÖLÇÜMÜ (gram)
1. Deney	0,853	5,620
2. Deney	0,855	4,144
3. Deney	0,835	4,136
4. Deney	0,820	3,223

Yukarıdaki değerler, gerçekleştirilen her katalitik testten sonra geri kazanılan katalitik kütle azaldığını göstermektedir. Bu durumu, tamamen doğrudan katalitik kütle kaybı olarak yorumlamak yanlıştır; çünkü, ölçme ve stoklama işlemleri sırasında, vakumlu filtreleme adımı olduğu gibi, küçük miktarlarda kayıplar yaşanmıştır. Bu testler sonucunda, heterojen katalizör olarak kullanılan kabuk karışımının arka arkaya 3 kez kullanım için uygun olduğu ve bunun oldukça ilginç bir sonuç olduğu görülmüştür. Literatürdeki bir başka çalışmada olduğu gibi, arka arkaya 3 kez aynı katalizör yüksek bir FAME dönüşümü ile kullanılabilir. [36]

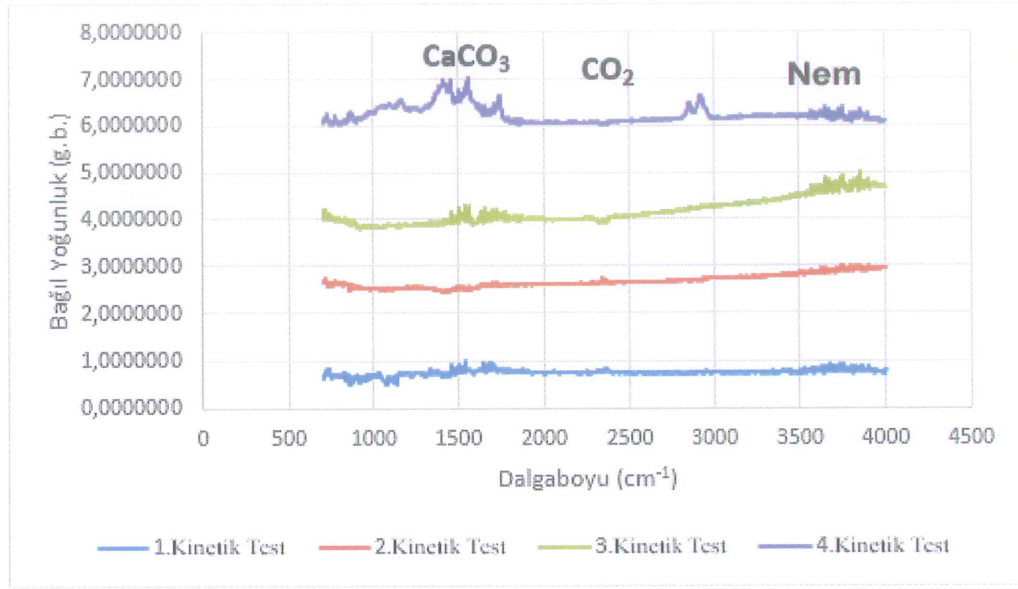
3.6. Transesterifikasyon Reaksiyon Kinetiğinin Belirlenmesi

Transesterifikasyon reaksiyonu kinetiği, belirli koşullar altında herhangi bir zamanda kimyasal reaksiyonun ölçümünü sağlar. Ayrıyeten, endüstriyel uygulamalardaki çalışma koşullarının optimizasyonu ve biyodizel üretiminde reaktör tasarımı konusunda önem taşır.

Şekil 3.14 ve 3.15, farklı zamanlarda toplanan kinetik test sıvı numunelerinin FTIR-ATR spektrumlarını ve farklı zamanlarda yapılan aynı kinetik testte toplanan katı katalizör numunelerinin FTIR-ATR spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 3.14. Katalitik stabilite testi ile üretilen biyodizel numunelerinin ve iyileştirilmiş atık yemeklik yağın FTIR-ATR karşılaştırmalı sonuçları



Şekil 3.15. Kinetik testlerden sonra kurutulmuş katalizör örneklerinin FTIR-ATR sonuçları

Şekil 3.12'den görülebileceği gibi, 4. kinetik testten sonraki ilk tepe, yoğunluğunu artıran CaCO_3 'ün varlığını tanımlayan bölgedir. Ayrıca, ikinci pik noktası, CO_2 varlığını gösteren kısım, artış göstermekte ve böylece katalizörün daha fazla kullanılamayacağını kanıtlamaktadır.

Katalizör daha önce görüldüğü gibi tekrar kullanılmak üzere sınırlı bir ömre sahiptir. Bu çalışmada, katalizörün yüksek aktivitesini kaybetmeden arka arkaya 3 kez kullanılabilmesi bulunmuştur. YAME içeriğinin dördüncü parti reaksiyonundan önemli ölçüde düşmesinin nedeni katalitik aktivitesinin azalması, yağ / metil ester moleküllerinin aşamalı adsorpsiyonu nedeniyle katalizör aktif alan sayısının azalmasıdır. Katalizör yüzeyinde bahsedilen aktif bölgeleri kaplanmış ve katalizör aktifliğini yitirmiştir.

Örneğin, yenilenebilir kaynaklardan türetilen saf CaO katalizörü için deaktivasyon nedenleri şöyledir; CO_2 ve havada bulunan H_2O ve reaktanlar, katalizör yüzeyinde adsorbe edilmiş zehirlenmiştir. Bunun yanı sıra, CaO oldukça higroskopiktir ve CO_2 'yi kolayca adsorbe eder. Diğer bir neden, katalizör yüzeyinde CaO ve gliserol arasındaki etkileşimin ve Ca^{2+} iyonlarının CaO yüzeyinden sızmasının sonucu olarak reaksiyon sırasında katalizör yüzeyinde kalsiyum digliseroksit oluşumu olabilir. Bütün bunlardan dolayı, katalizöre yeniden kalibrasyon uygulanırsa, katalizör kolayca yeniden etkinleştirilebilir. [28]

Transesterifikasyon reaksiyonunun kinetiği, belirli şartlar altında herhangi bir zamanda kimyasal reaksiyonun ölçülmesine izin verir. Reaksiyon hızı sabitlerini belirlemek için, reaksiyon hızını ve reaksiyon düzeni yasasını belirlemek için birinci ve ikinci dereceden kinetik modeller kullanılmıştır. 1. ve 2. mertebe kinetik yasa için sırasıyla 3.3 ve 3.4 korelasyonlar uygulanmıştır.

$$v = k \cdot C_{oil} \quad (3.3)$$

$$v = -d[C_{oil}] / dt$$

$$-dC_{oil} / dt = k \cdot C_{oil}$$

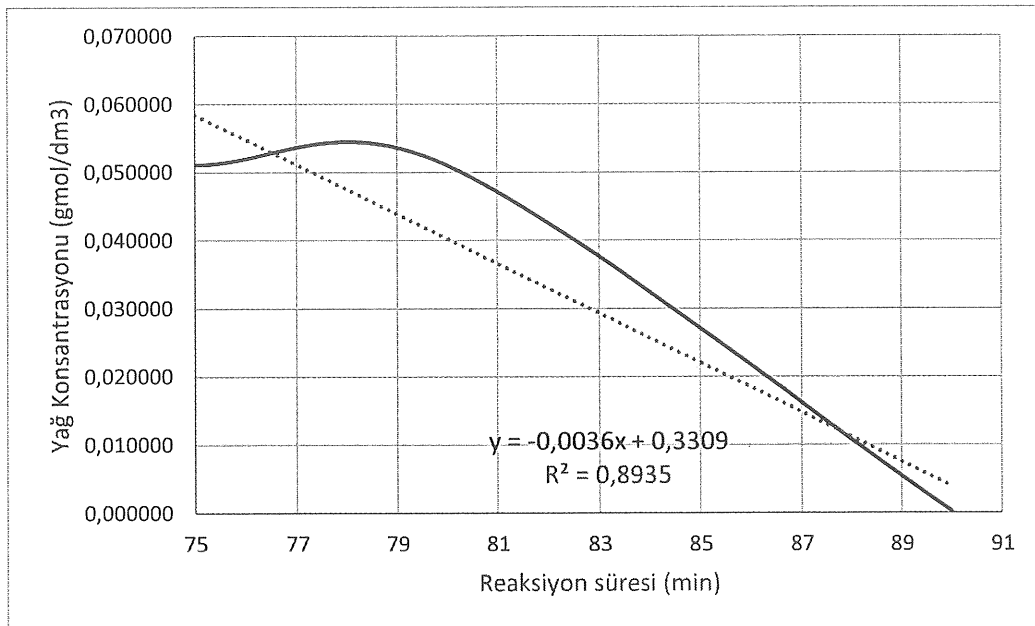
$$-dC_{oil} / C_{oil} = k \cdot dt$$

$$\int_{C_0}^C \frac{dC_{oil}}{C_{oil}} = k \cdot \int_0^t dt$$

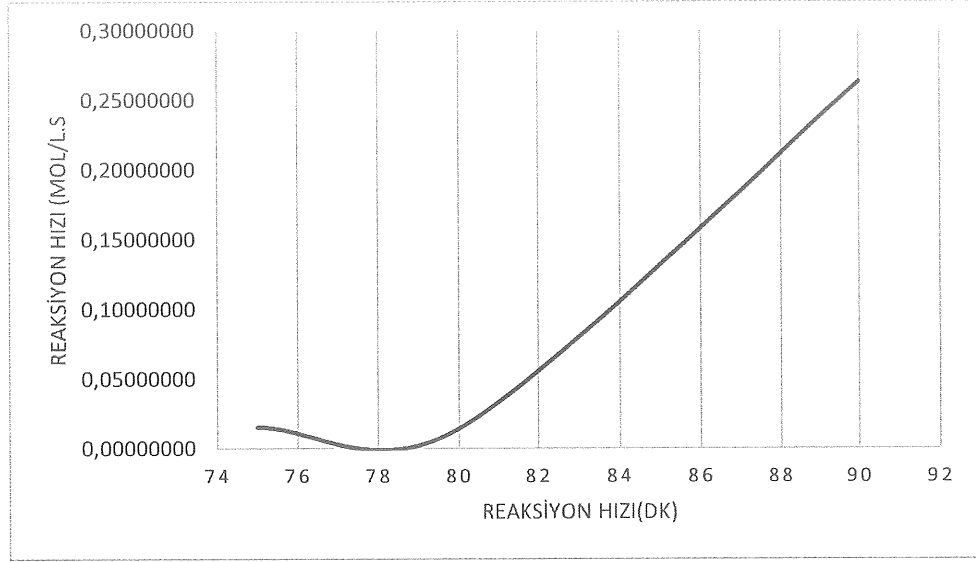
$$C_{oil} = C_{oil0} \cdot (1 - \%YAME) \quad (3.4)$$

$$\ln C_{oil} = \ln C_{oil0} - k \cdot T$$

Bu durumda, $t = 0$ olduğunda, FAME% dönüşümü sıfır olur ve $C_{oil} = C_{oil0}$ olur. Gerekli ayarlama ve hesaplamalar yapıldığında, sonuçlar Şekil 3.16'da gösterilmektedir, burada C_{oil} (3.4 ifadesinden alınmış) reaksiyon süresi boyunca çizilmiştir. Şekil 3.17'de, tepkime hızını tepkime süresi boyunca, birinci mertebe kinetik kanunu uyarınca çizilmiştir.



Şekil 3.16. Birinci dereceden kinetik modele göre zaman / yağ konsantrasyonu



Şekil 3.17. Birinci dereceden kinetik modele göre reaksiyon hızı

Aynı veriler kullanılarak, ikinci dereceden reaksiyon kinetiği modeli de uygulanmıştır.

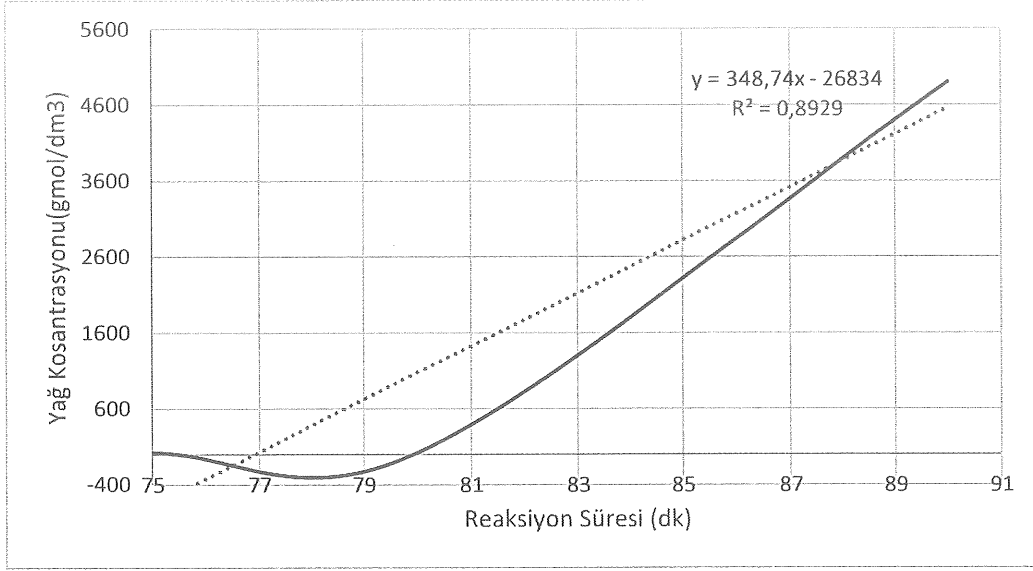
$$v = k \cdot (C_{oil})^2 \quad (3.5)$$

$$-dC_{oil} / dt = k \cdot (C_{oil})^2$$

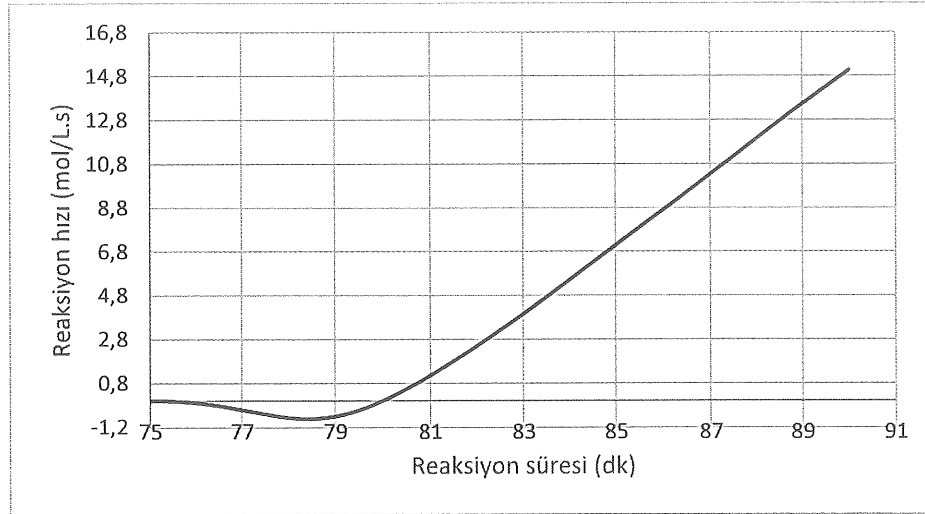
$$\int_{C_0}^C \frac{-dC_{oil}}{(C_{oil})^2} = k \cdot \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{C_{oil}} = \frac{1}{C_{oil0}} + k \cdot t \quad (3.6)$$

Bu korelasyon için hesaplamalar yapılmış, 2. dereceden kinetik reaksiyon sırasına göre, yağ konsantrasyonu (şekil 3.18) ve reaksiyon hızı (şekil 3.19) ile ilgili veriler elde edilmiştir.



Şekil 3.18. İkinci dereceden kinetik modele göre zaman / yağ konsantrasyonu



Şekil 3.19. İkinci dereceden kinetik modele göre reaksiyon hızı

Bu sonuçlar ışığında, birinci dereceden kinetik model uygun bulunmuştur, çünkü en iyi korelasyon katsayısı değerini (R^2) verir ve reaksiyon oranı, birinci dereceden oran korelasyonuna eşittir. $C_{yağ0} = f(t)$ ve hız denklemleri (r), $r = k$ ile verilecektir. $C_{yağ}$, (k), 60 °C'deki hız sabitidir. Bu durumda, (k) korelasyonunun (3.4) doğrusallaştırılmasının eğimine eşit olacaktır. Yani, $-k = -0.0036$ veya $k = 0.0036 \text{ dak}^{-1}$ anlamına gelir.

3.7. Biyodizel ve Biyojet Yakıt Karışımlarının Fiziksel Özelliklerini Belirleme

40 °C'de kinematik viskozite, yoğunluk ve asidite indisi gibi elde edilen biyodizel ürününün (%) YAME içeriği dışında fiziksel özellikleri belirlenmeye ve Avrupa Standardı EN14214 ile karşılaştırılmaya çalışılmıştır.

3.7.1. Asidite İndisinin Belirlenmesi

Biyodizel numunelerinin asitlik indisini ölçmek için, titrant ajanı olarak 0.1 M KOH etanolik çözeltisi hazırlandı. Katalitik stabilite testlerinden üretilen biyodizel örnekleri kullanılmıştır. Daha sonra, numuneler KOH çözeltisi ile titre edilmiş ve fenolftalein göstergesinin varlığı nedeniyle pembe-mor renk değişikliği gözlenmiştir. Performans analizi yöntemi, AYY numunelerindeki asitlik indisini nötralizasyon işleminden önce yapılan ölçme yöntemi ile tamamen aynıydı.

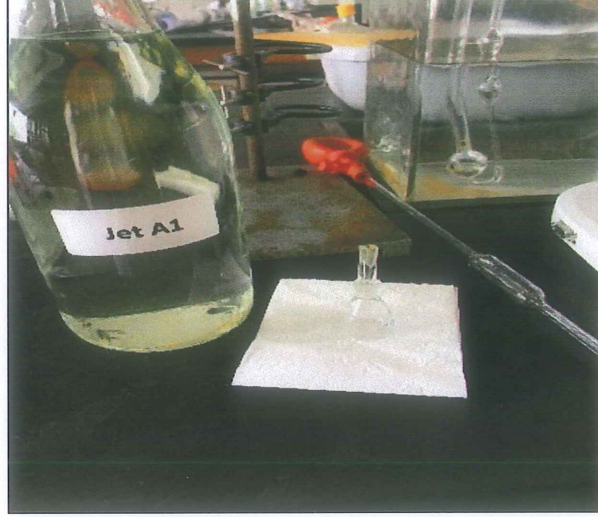
Tablo 3.7. Katalitik stabilite testlerinden üretilen biyodizelin asidite indis değerleri

BİYODİZEL ÖRNEKLERİ	ASİDİTE İNDİSİ – 1. KONTROL	ASİDİTE İNDİSİ – 2. KONTROL	ORTALAMA ASİDİTE İNDİSİ
1. Örnek	0,57	0,56	0,57
2. Örnek	0,55	0,53	0,54
3. Örnek	0,42	0,44	0,43
4. Örnek	0,56	0,55	0,56
5. Örnek	0,55	0,56	0,56

Tablonun 1, 2, 3 ve 4 numaralı numuneleri, katalitik stabilite sonrasında elde edilen biyodizel ürünlerine aittir (1. numune = 1. katalitik stabilite testinden sonra elde edilen ürün), 5. numune ise homojen katalizör kullanılarak üretilen biyodizele aittir. Asitlik indisi limit değeri 0,50-0,60 mg KOH / g yağ olduğundan, tüm numuneler biyodizel kalitesi AB standartlarına uygundur.

3.7.2. Yoğunluğun Belirlenmesi

Deney yönteminden elde edilen biyodizelin ticari dizel ile karşılaştırılması için piknometre yardımıyla yoğunluk ölçümü yapılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığı ve AB standartlarına bağlı olarak 40 °C'de yapılmıştır. Aynı prosedür jet yakıtı (JET-A1) ve harmanlanmış biyodizel-JET-A1 numuneleri için de uygulanmıştır (Şekil 3.20).



Şekil 3.20. Piknometre ile yoğunluğu belirleme

Bu test için, ilk önce piknometre boşaldığında ölçüm yapılmış (M_0), sonra piknometre damıtılmış suyla (referans akışkan) doldurulmuş ve 5 dakika boyunca 40 °C'ye ayarlanmış bir banyoda ısıtılmıştır. Isıtmadan sonra, su kütlesi artı piknometre (m_{H_2O}) ölçülmüş ve tekrar kaydedilmiştir. Aynı prosedür “Katalitik stabilite testlerinden” elde edilen biyodizel numuneleri ve ayrıca %1, %2, %3, %5 ve %10'luk karışım örneklerine (biyodizel: jet yakıtı A1) sırasıyla uygulanmıştır. 3.75'te verilen formüle göre gerekli hesaplamalar yapılmıştır.

$$\rho = \left(\frac{M_{\text{mixture}} - M_0}{M_{H_2O} - M_0} \right) \cdot \rho_{H_2O} \quad (3.7)$$

Tablo 3.8. Tüm örneklerin yoğunluk değerleri, 25 °C ve 40 °C’de

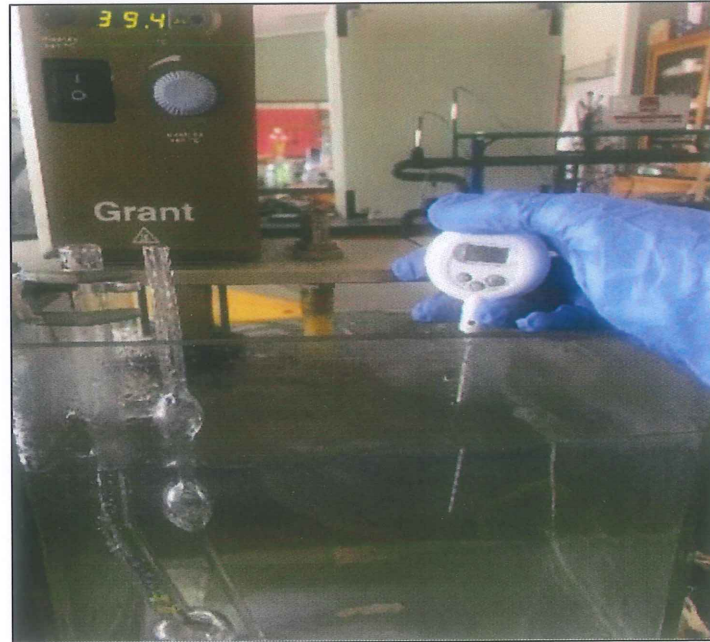
ÖRNEKLER	YOĞUNLUK (kg/m ³)
Homojen yöntemle üretilen biyodizel	865,0 (25°C)
Homojen yöntemle üretilen biyodizel (1. Katalitik stabilite testi)	890,5 (25 °C) 842,2 (40 °C)
Homojen yöntemle üretilen biyodizel (2. Katalitik stabilite testi)	889,9 (25 °C) 839,5 (40 °C)
Homojen yöntemle üretilen biyodizel (3. Katalitik stabilite testi)	892,7 (25 °C) 841,3 (40 °C)
Homojen yöntemle üretilen biyodizel (4. Katalitik stabilite testi)	919,8 (25 °C) 868,6 (40 °C)
İyileştirilmiş atık yemeklik yağ	925,0 (25 °C) 877,6 (40 °C)
Jet A1	793,8 (25 °C)
Biojet yakıt karışımı (%1 biyodizel katkısı)	793,6 (25 °C)
Biojet yakıt karışımı (%2 biyodizel katkısı)	794,8 (25 °C)
Biojet yakıt karışımı (%3 biyodizel katkısı)	795,0 (25 °C)
Biojet yakıt karışımı (%5 biyodizel katkısı)	796,2 (25 °C)
Biojet yakıt karışımı (%10 biyodizel katkısı)	801,9 (25 °C)

Biyoyakıt karışımları için ölçümler, jet yakıtının parlama noktası 38 ° C olduğundan, oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Operasyondaki ortam sıcaklığı 25 °C idi. Bu sonuçlara göre, katalitik stabilite testinden elde edilen tüm biyodizel numuneleri, 860-900 kg.m⁻³ arasındaki yoğunluğu tanımlayan Avrupa Standartları EN14214

uyarınca biyodizel için tanımlanan kalite parametreleri altındadır. JET-A1 ile ilgili olarak, bu jet yakıtı için kalite standartları, 775-840 kg.m⁻³ arasında bir yoğunluk farkı tanımlar. Bu nedenle, bu jet yakıtına hacimce %10 kadar olan biyodizelin eklenmesi temel olarak aynı kalite sınırlarında bulunan karışımların yoğunluğunu korur. Yani, karışımlar ilgili hiçbir fark gözlenmemiştir.

3.7.3. Kinematik Viskozitenin Belirlenmesi

Bu analiz için su banyosu kullanılmış ve kılcal viskozimetre su banyosuna sabitlenmiştir. Viskozimetrenin büyük ucundan dökülen ürün diğer tarafa geçmek için bir pompa vasıtasıyla üst faz hattı seviyesine getirilmiştir. Pompa kaldırıldıktan ve zaman başladıktan sonra, zamanlayıcı tutulmuş ve sıvı seviyesi alt faz hattına ulaşmaya kadar kaydedilmiştir. Jet yakıtının parlama noktası 38 ° C olduğundan, biojet yakıt karışım numuneleri için 25 ° C'de ölçümler yapılmıştır (Şekil 3.21).



Şekil 3.21. Kapiler viskozimetre ile ölçüm için hazırlıklar

3.8'deki formülasyon kinematik viskoziteyi (μ/ρ) hesaplamak için kullanılmıştır. Burada (ρ) kütle hacmi (yoğunluk), (μ) dinamik viskozite ve (t) örneğin numuneden kapiler viskozimetrenin tpo çizgisinden aşağı indiği zamandır (Tablo 4.9). Burada, AYY, biyodizel numunelerinin viskozimetre miktarları için referans sıvısıydı.

$$\frac{\mu}{\mu_{oil}} = \frac{t \cdot \rho}{t_{oil} \cdot \rho_{oil}} \quad (3.8)$$

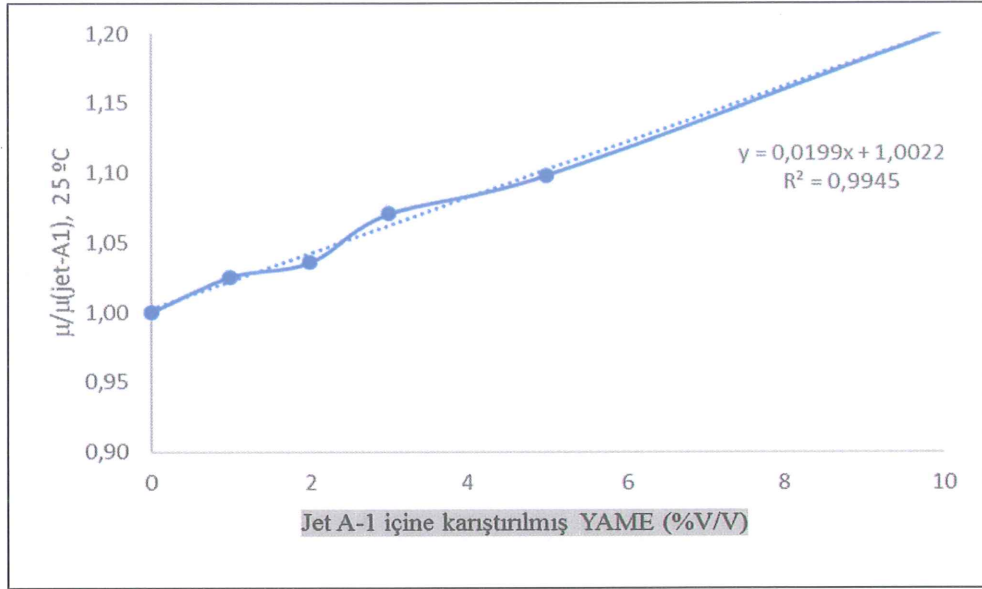
Tablo 3.9. Tüm örneklerin kinematik viskozite değerleri

ÖRNEKLER	KİNEMATİK VİSKOZİTE (mm ² /s), 40 °C
Homojen yöntemle üretilen biyodizel	3,50
Homojen yöntemle üretilen biyodizel (1. Katalitik stabilite testi)	3,72
Homojen yöntemle üretilen biyodizel (2. Katalitik stabilite testi)	3,52
Homojen yöntemle üretilen biyodizel (3. Katalitik stabilite testi)	3,60
Homojen yöntemle üretilen biyodizel (4. Katalitik stabilite testi)	12,6
İyileştirilmiş atık yemeklik yağ	32,9
Jet A1	1,00 (*)
Biyojet yakıt karışımı (%1 biyodizel katkısı)	1,03 (*)
Biyojet yakıt karışımı (%2 biyodizel katkısı)	1,04 (*)
Biyojet yakıt karışımı (%3 biyodizel katkısı)	1,07 (*)
Biyojet yakıt karışımı (%5 biyodizel katkısı)	1,10 (*)
Biyojet yakıt karışımı (%10 biyodizel katkısı)	1,20 (*)

*- 25 °C'de gerçekleştirilen ölçümler ve bu spesifik değerler bu sıcaklıktaki oranı ($\mu/\mu_{\text{Jet-A1}}$) temsil eder.

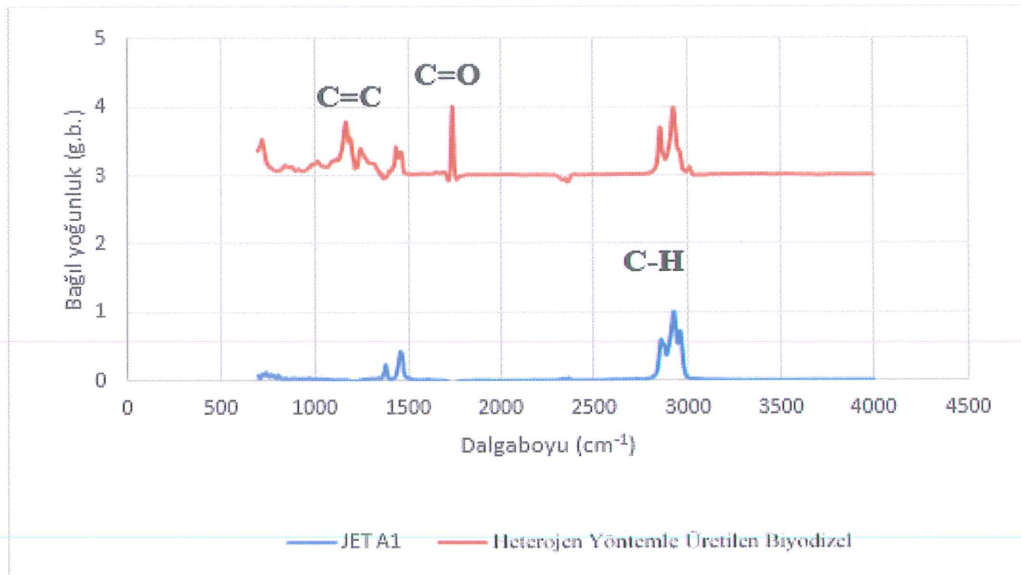
Biyodizel numuneleri viskozite sonuçları, 4. olanın haricinde, katalitik stabilite testinden analiz edilen tüm numunelerin EN14214 tarafından tanımlanan kalite sınırlarına uygun olduğu görülmüştür. Çünkü biyodizelinin kinematik viskozitesi 3.5 ila 5.0 mm² / s veya cSt arasında olmalıdır. 4. transesterifikasyon ürünü, düşük YAME dönüşümü verirken (%28), yüksek bir viskozite değeri göstermiştir. Düşük YAME içeriği, daha az biyodizel içeriği ve yüksek yağ içeriği anlamına gelir, çünkü

yağ viskozitesi biyodizelinkinden önemli ölçüde yüksektir. Diğer taraftan, biojet yakıt karışımları ile ilgili olarak, karıştırılmış numunenin kinematik viskozitesi ve saf jet-A1 kinematik viskozitesi, YAME içeriğinin artmasıyla biraz artmıştır. Bu korelasyon doğrusaldır ve laboratuvarında, Portekizli bir firma tarafından üretilen jet A-1 ve biyodizel kullanılarak %1, %2, %3, %5 ve %10'luk karışımlar hazırlanmıştır.



Şekil 3.22. $\mu/\mu^{(oil)}$ doğrusal korelasyonu (Jet A-1'e karıştırılmış biyodizel)

2. katalitik stabilite test grubundan sentezlenen heterojen biyodizel ve JET-A1'in FTIR-ATR spektrumları farklılıklarını yorumlamak için paylaşılmıştır (Şekil 3.23).



Şekil 3.23. Heterojen yöntemle üretilen biyodizel ve JET A-1 FTIR spektrumu

2500-3000 cm^{-1} dalga boyu arasında, numunelerin her ikisi de benzer spektrum vermiştir ve orta C-H bağlarını göstermektedir. Jet-A1 spektrumu için 1500 ila 2000 cm^{-1} dalga boyu arasında, Jet yakıtının aksine, biyodizel ve AYY'de olduğu gibi, tipik fonksiyonel grup esterler gibi zayıf C=O bağları gösteren önemli bir pik vardır, çünkü ham yağdan türetilen fosil yakıtların tümü, kimyasal olarak C-C ve C-H bağlarıyla hidrokarbonlardır. Bunun yanı sıra, 1200-1250 cm^{-1} civarında absorpsiyon pik değerleri, biyodizel numunesinde gözlenir ancak metil esterler ve AYY'de tipik olarak görülen C=C ve C=O bağlarından dolayı JET-A1 yakıtında gözlenmez.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmanın sonunda, önemli bir sıvı atığı değerlendirmek için atık yemeklik yağların (AYY) kullanıldığı, böylece sera gazı emisyonlarını azalttığı ve ayrıca yenilenemeyen birincil enerji kaynaklarını (biyokütle) kullanmak yerine yenilenebilir bir (dizel, ham yağdan) enerji kaynağı olarak atık yağların (AYY) kullanıldığı sonucuna varmak mümkündür. Belli ki, bitkisel ve hayvansal yağlardan elde edilen lipid biyokütle, biyodizel üretiminde kullanıldığında, biyoenerjinin ekonomik, sosyal ve çevresel avantajlarına katılarak sürdürülebilir kalkınmaya güçlü bir katkı yapılmıştır. Hammadde olarak kullanılan AYY geliştirilmiştir ve bu araştırma çalışmasında, bu kavram başarılıdır, çünkü YAME biyodizelini, alkali heterojen katalizörler olarak işlenmiş AYY ve kalsiyumca zengin deniz / gıda atıklarından elde etmek mümkün olmuştur. Katalitik aktivite ve stabilite testleri, bu malzemelerin, biyodizel üretiminde katı katalizörler olarak, katalitik homojen işlemlerin mevcut dezavantajlarından kaçınarak kullanılmaya uygun olduğunu kanıtlar. Bununla birlikte, bu AYY'lerin asitlik indisi daha düşük olmalıdır, aksi takdirde, istenmeyen sabunlaşma reaksiyonundan sabun oluşumu, biyodizel kütle verimini azaltacaktır. Çünkü bu sabunların ayrılması işlemi önemli biyodizel miktarını sürükleyecektir. Bu nedenle, AYY daha önce kurutma ve nötralizasyon işlemleri ile ön işleme tabi tutulmuştur. Aksi takdirde, bu işlem bütün süreci etkiler, katalizör aktivitesini yavaşlatır ve ayrıca biyodizel saflığını azaltır, YAME verimini düşürür ve işlemlerin ayrılması, saflaştırılmasında zorluklar ortaya çıkarır. Sıvı ürünün jelleşme eğiliminde olması, daha önce bildirildiği gibi, istenmeyen kalsiyum digliseroksit üretimi nedeniyle arzu edilen saflığa ulaşılmasını imkansız kılabilir.

Ayrıca, doğal ve kalsiyum bakımından zengin bir heterojen katalizör kullanılarak, biyodizel işletme maliyetleri önemli ölçüde azaltılabilir ve hatta bu katalizör bileşenlerinin bulunması ve kullanımı kolay olduğu için iyi bir alternatif olarak kabul edilebilir.

Transesterifikasyon reaksiyonu sırasında, elde edilen en iyi çalışma koşulları %5 ($W_{\text{katalizör}} / W_{\text{yağ}}$), 12:1 molar metanol / yağ oranı, 60 °C ve 2 saat reaksiyon süresiydi, dolayısıyla belirgin bir YAME dönüşümü (%99,5) üretilmiştir. Tekrarlanabilirlik ve katalitik stabilite testleri, bu Ca bakımından zengin atık malzemelerin aktivitesinin ve stabilitesinin, heterojen kataliz işlemi altında YAME biyodizelini üretmek için çok iyi bir katalizör olduğunu göstermiştir.

Yapılan kinetik çalışmalar, bu transesterifikasyon prosesi için uygun kinetik kanunun, bu şartlarda, ayrıca fazla miktarda metanol ile de, $r = k.C_{\text{yağ}}$ tarafından verilen hız oranı altında birinci dereceden olduğunu göstermiştir.

Sentezlenen heterojen biyodizel numunelerinin kalitesini sağlamak için, bazı kalite parametreleri, yoğunluk, kinematik viskozite ve YAME içeriği gibi “Avrupa Biyodizel Standartları”na (EN14214) göre ölçülmüştür. Bu parametreler, katalitik stabilite testinin dört numunesi için uygulanmıştır ve dördüncü olan hariç, diğer olanlar, tüm değerlerin, %99,5'ten yüksek olan FAME içeriği de dahil olmak üzere standart sınırlara yerleştirildiğini göstermektedir. Standart minimum %96,5 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, sentezlenen heterojen biyodizelin FTIR-ATR spektrumları, nihai ürünün yüksek saflığını kanıtlayan homojen olarak üretilen ile aynıydı.

Biyodizel üretiminin ardından, harmanlanmış biyojet yakıtı için optimum karışım oranları belirlenebilir ve havacılık endüstrisi için çevre dostu bir yenilenebilir biyoyakıt ortaya çıkabilir. Bir jet yakıtı ve biyodizel karışımı için geniş bir uygulama ve test yelpazesi, biyodizel ve jet yakıtı sonuçlarının uyumluluğunu görmek için daha geniş ve daha kesin sonuçlar doğurabilir.

Hazırlanan havacılık jet yakıtının (JET-A1) ve hazırlanan YAME biyodizelinin harmanı, bu karışımların viskozitesini ölçerek önemli bir görev verdi. %1, %2, %3, %5 ve %10 sentezlenmiş heterojen biyodizel, JET-A1'e eklenmiş ve saf jet yakıtı viskozitesi ile karşılaştırılmıştır. Bu uyumluluk testlerinden elde edilen verilerin kaydedilmiş ve neredeyse aynı olduğu bulunmuştur. Sadece %10'luk bir karışım için (biyodizel), fark 11 saniye olarak kaydedilmiştir. Bu nedenle, %10'luk bir karışım dışında, %1 ila %5 arasındaki ilave biyodizelin, 25 °C'deki biyojet yakıtın akışkanlığı üzerinde önemli bir etkisi olmadığı sonucuna varmak mümkündür. Gösterilen sonuçlara göre, harmanlanmış biyo-jet yakıtta 25 °C'de kinematik viskozite artışı,

çok düşük bir artış olan JET-A1'e YAME biyodizelini ilave eden her %1 (V / V) için sadece yaklaşık 0,02'dir.

Gelecekteki çalışmalar için, katalizör kabuk karışımının bileşenlerinden biri olan yumurta kabuğunun neden transesterifikasyon sırasında karışımda çözüldüğü ve transesterifikasyon reaksiyonundan sonra jelleşme davranışına neden olduğu araştırılabilir. Ortamın nemini, sıcaklığını ve yağın aşırı SYA'lar içerip içermediğini saptamak ve içeriyorsa azaltmak doğru olabilir. Ayrıca deneysel yöntemler sırasında; atık yemeklik yağın işlenmesi için 640,45g sıcak su ve biyodizel ürününün her saflaştırma aşaması için 40 mL distile su kullanılmıştır. Gelecekteki bir çalışma olarak, bu atık suyun geri kazanımında bazı çalışmalar yapılabilir. Bunun yanı sıra, harmanlanmış YAME biyodizelin, JET-A1 havacılık yakıtına, özellikle de çok düşük sıcaklıklarda (-20 °C'ye kadar -20 °C), daha önemli uyumluluk çalışmaları yapılması önemlidir.

KAYNAKLAR

- [1] Yıldız, M., Sabudak, T., “Atık yağlardan biyodizel üretimi ve karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, *Namık Kemal Üniversitesi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ, 2008, 233255.
- [2] Guerra, L., Gomes, J., Puna, J., Rodrigues, J., “Preliminary study of synthesis gas production from water electrolysis, using the ELECTROFUEL® concept”, *Energy*, **89**, 2015, 1050-1056.
- [3] Department of Transport, “Renewable Transport Fuel Obligation statistics”: report 2, 2018.
- [4] BP, “BP Statistical Review of World Energy”, 2019.
- [5] Wang, W., Tao, L., Markham, J., Zhang, Y., Tan, E., Batan, L., Warner, E., Bidy, M., “Review of biojet fuel conversion technologies”, *National Renewable Energy Laboratory*, July 2016.
- [6] Deane, P., Shea, R., Gallachoir, B., Buchholz, D., “Biofuels for aviation”, *Rapid Response Energy Brief*, Nisan 2015.
- [7] Exxon Mobile Aviation, “World Jet Fuel Specifications with Avgas Supplement”, 2005.
- [8] Marchetti, J.M., Miguel, V.U., Errazu, A.F., “Possible methods for biodiesel production”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **11** (6), 2007, 1300-1311.
- [9] Habib, Z., Parthasarathy, R., Gollahalli, S., “Performance and emissions characteristics of biofuel in a small scale gas turbine engine”, *Applied Energy* **87**, 2010, 1701-1709.
- [10] Tunca, I., “Biyodizel hakkında herşey”, *Biyodizel Dergisi*, Konya, 2013.
- [11] Bartan, A., “Biyodizel üretiminde heterojen katalizör geliştirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2009, 245583.
- [12] Barabás, I., Todoruț, I.A., 2011, “Biodiesel quality, standarts and properties”, Montero, G., Stoytcheva, M., “Biodiesel-Quality, Emissions and By-Products”, InTech, Croatia, 3-28.
- [13] Demirbas, A., “Progress and recent trends in biodiesel fuels”, *Energy Conversion and Management* **50**, 2009, 14–34.

- [14] Ozcimen, D., Yucel, S., “Novel methods in biodiesel production”, *Proceedings of the Biofuel's Engineering Process Technology*, **8**, 2011, 353-384.
- [15] Tillem, İ., Usta, N., “Dizel motorlar için alternatif yakıt olarak biyodizel üretimi ve kullanımı”, Yüksek Lisans Tezi, *Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*, Denizli, 2005, 197005.
- [16] Lam, M.K., Lee, K.T., Mohamed, A.R., “Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review”, *Biotechnology Advances* **28**, 2010, 500-518.
- [17] Kulkarni, M.G., Dalai, A.K., “Waste cooking oil - an economical source for biodiesel: A review”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 2006, 9.
- [18] Granados, M.L., Poves M.D.S., Mariscal, R., Galisteo, F.C., Moreno-Tost, R., “Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide”, *Applied Catalysis B: Environmental*, **73** (3-4), 2007, 317-326.
- [19] Puna, J.F., Correia, M.J., Dias, A.N.S., Gomes, J., Bordado, J., “Biodiesel production from waste frying oils over lime catalysts”, *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, **109** (2), 2013, 405-415.
- [20] Boro, J., Deka, D., Thakur, A.J., “A review on solid oxide derived from waste shells as catalyst for biodiesel production”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **16**, 2012, 904–910.
- [21] Shan, R., Zhao, C., Lv, P., Yuan, H., Yao, J., “Catalytic applications of calcium rich wastes materials for biodiesel: Current state and perspectives”, *Energy Conversion and Management* **127**, 2016, 273-283.
- [22] Birla, A, Singh, B, Upadhyay, S.N., Sharma, Y.C., “Kinetics studies of synthesis of biodiesel from waste frying oil using a heterogeneous catalyst derived from snail shell”, *Bioresour Technol*, **106**, 2012, 95–100.
- [23] Lee, S.L., Wong, Y.C., Tan, Y.P., Yew, S.Y., “Transesterification of palm oil to biodiesel by using waste obtuse horn shell-derived CaO catalyst”, *Energy Convers Manage*, **93**, 2015, 282–288.
- [24] Nakatani, N., Takamori, H., Takeda, K., Sakugawa, H., “Transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst”, *Bioresour Technol*, **100**, 2009, 1510–1513.
- [25] Boey, P.L., Maniam, G.P., Hamid, S.A., “Biodiesel production via transesterification of palm olein using waste mud crab (*Scylla serrata*) shell as a heterogeneous catalyst”, *Bioresour Technol*, **100**, 2009, 6362–6368.
- [26] Marwaha, A., Rosha, P., Mohapatra, S.K., Mahla, S.K., Dhir, A., “Waste materials as potential catalyst for biodiesel production: Current state and future scope”, *Fuel Processing Technology* **181**, 2018, 175-186.

- [27] Viriya-Empikul, N., Krasae, P., Nualpaeng, W., Yoosuk, B., Faungnawakij, K., Biodiesel production over Ca-based solid catalysts derived from industrial wastes, *Fuel* **91**, 2012, 239–244.
- [28] Shan, R., Lu, L., Shi, Y., Yuan, H., Shi, J., “Catalyst from renewable sources for biodiesel production”, *Energy Conversion and Management* **178**, 2018, 277-289.
- [29] ForLab, “Pressure ATR accessory for FTIR spectrometers” – User’s guide, 2017.
- [30] Puna, J.F., Correia, M.J.N., Dias, A.P.S., Gomes, J.F., Bordado, J., “Biodiesel production from waste frying oils over lime catalyst”, *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, **109** (2), 2013, 405-415.
- [31] Catarino, M., “Biodiesel production from waste frying oils and animal fat over heterogeneous basic catalysis”, Yüksek Lisans Tezi, *Instituto Superior Tecnico, Portekiz*, 2017.
- [32] Catarino, M., Ramos, M., Dias, A.P.S., Santos, M.T., Puna, J.F., Gomes, J.F., “Calcium rich food waste based catalysts for biodiesel production”, *Waste Biomass Valor*, **8**, 2017, 1699–1707.
- [33] Dias, A.P.S., Puna, J.F., Correia, M.J.N., Nogueira, I., Gomes, J.F., Bordado, J., “Effect of the oil acidity on the methanolysis performances of lime catalyst biodiesel from waste frying oils”, *Fuel Processing Technology* **116**, 2013, 94-100.
- [34] Puna, J.P., Gomes, J.F., Correia, M.J.N., Dias, A.P.S., Bordado, J., “Advances on the development of novel heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides in biodiesel”, *Fuel* **89**, 2010, 3602-3606.
- [35] Melero, J.A., Iglesias, J., Morales, G., “Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production: current status and future challenges”, *Green Chemistry* **11**, 2009, 1285-1308.
- [36] Kaewdaeng, S., Sintuya, P., Nirunsin, J., “Biodiesel production using CaO from river snail shell ash as catalyst”, *Energy Procedia* **138**, 2017, 937- 942.

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Özkan, S., Puna, J., Gomes J., Cabrita, T., “*Valorisation of liquid and solid wastes for biodiesel production*”, 6th Forum of Chemical and Biological Engineering, ISEL – Lizbon, Portekiz, 7-9 Mayıs 2019.

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında İstanbul'da doğdu. İlköğretim ve lise öğrenimini Karabük'te tamamladı. 2009 yılında lisans öğrenimi için giriş yaptığı Kocaeli Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünden 2014 yılında mezun oldu. 2016-2019 yılları arasında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek öğrenimini tamamladı.