T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HETEROJEN KATALİZÖR VARLIĞINDA ULTRASES DESTEKLİ BİYODİZEL ÜRETİMİ

İBRAHİM KORKUT

DOKTORA TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2018

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HETEROJEN KATALİZÖR VARLIĞINDA ULTRASES DESTEKLİ BİYODİZEL ÜRETİMİ

İBRAHİM KORKUT
DOKTORA TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. MAHMUT BAYRAMOĞLU

GEBZE
2018

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

ULTRASOUND ASSISTED BIODIESEL PRODUCTION IN PRESENCE OF HETEROGENEOUS CATALYST

İBRAHİM KORKUT

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY

DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. MAHMUT BAYRAMOĞLU

GEBZE

2018

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**DOKTORA JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 27/12/2017 tarih ve 2017/64 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 22/01/2018 tarihinde tez savunma sınavı yapılan İBRAHİM KORKUT'un tez çalışması Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Prof.Dr. MAHMUT BAYRAMOĞLU

ÜYE : Prof. Dr. H. YILDIRIM ERBİL

ÜYE : Prof. Dr. A. NİLGÜN AKIN

ÜYE : Doç. Dr. REZAN DEMİR ÇAKAN

ÜYE : Doç. Dr. M. A. FARUK ÖKSÜZÖMER

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi ..... Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

ÖZET

Bu çalışmada, heterojen katalizör varlığında ultrases destekli biyodizel üretiminin deneysel optimizasyonu araştırılmıştır. Kalorimetrik deneylerden ve biyodizel üretim ön deneylerinden elde edilen veriler kullanılarak, D-optimal deney planı oluşturulmuş olup, CaO, kalsine dolomit ve CaDG katalizörlerinin performansları karşılaştırıldı. D-optimal deneylerinden elde edilen regresyon modelleri maksimum biyodizel veriminin elde edilmesi gereken optimum proses şartlarının belirlenmesinde kullanıldı. Maksimum biyodizel verimleri CaO, kalsine dolomit ve CaDG katalizörü için sırasıyla %98.7, %95.9 ve %86.3 olarak hesaplandı. Regresyon modelinin geçerliliğini test etmek ve optimum sonuçları hassaslaştırmak için optimum proses şartlarının etrafında ek deneyler yapıldı. CaO katalizörü için maksimum biyodizel veriminin (%99.4) bulunduğu optimum deney şartları şöyledir: katalizör miktarı: %5.35 (ağ.yağ), metanol/kanola yağı molar oranı: 7.48, ultrases gücü: 40 W, sıcaklık: 60°C ve süre: 150 dakikadır. Kalsine dolomit katalizörü içinse; maksimum biyodizel verimi (%96.6) için optimum deney şartları şöyledir: katalizör miktarı: %5.32 (ağ.yağ), metanol/kanola yağı molar oranı: 7.63, ultrases gücü: 40 W, sıcaklık: 60°C ve süre: 150 dakikadır. Bulunan optimum şartlarda katalizörlerin tekrar kullanılabilirlik performansları incelenmiştir. CaO katalizörü için ilk kullanımdaki verim %99.1 iken sekizinci kullanım sonrası verim %90.4'e düşmektedir. Benzer şekilde kalsine dolomit katalizörü için ilk kullanımda biyodizel verimi %98.8 iken sekizinci kullanım sonrası verim %89.8'e düşmektedir. Düşen katalizör aktivitesini arttırmak için 8. kullanım sonrası katalizörler, 750°C'de 90 dakika süreyle kalsine edilerek rejenere edilmiştir. Rejenerasyon sonrası CaO katalizörü için biyodizel verimi %90,4'ten %97.2'e çıkmıştır. Rejenerasyon sonrası kalsine dolomit katalizörü için biyodizel verimi %89,8'den %96.5'e çıkmıştır. Katalizörler rejenerasyondan sonra tekrar sekiz kere kullanılmış olup biyodizel verimleri yaklaşık olarak %90'lara düşmektedir.

Anahtar Kelimeler: Ultrases, Heterojen katalizörler, Biyodizel üretimi, D-optimal deney tasarımı, Katalizör rejenerasyonu.

SUMMARY

In this study, the experimental optimization of ultrasound assisted biodiesel production in presence of heterogeneous catalyst was investigated. Using the data obtained from calorimetric experiments and preliminary biodiesel production experiments, D-optimal experimental plan was created and the performances of CaO, calcined dolomite and CaDG catalysts were compared. To obtain maximum biodiesel yield, the process conditions were determined using regression models obtained from D-optimal experiments. Maximum biodiesel yields were calculated as 98.7%, 95.9% and 86.3% for CaO, calcined dolomite and CaDG respectively. Additional experiments were conducted around optimum process conditions to test the validity of the regression models and to refine the optimum results. The optimum experimental conditions for the maximum biodiesel yield (99.4%) in the case of CaO catalyst are as follows: catalyst amount: 5.35% (wt. of oil), methanol/canola oil molar ratio: 7.48, ultrasound power: 40 W, temperature: 60 °C and time: 150 minutes. In the case of calcined dolomite, maximum biodiesel yield (96.6%) was obtained at the following conditions: catalyst amount: 5.32% (wt. of oil), methanol / canola oil molar ratio: 7.63, ultrasound power: 40 W, temperature: 60 °C and time: 150 minutes. The reusability performances of the catalysts were investigated under optimum conditions. For CaO catalyst, biodiesel yield was found as 99.1% at the first use and decreases to 90.4% after eighth reuse. Similarly for calcined dolomite catalyst, biodiesel yield was found as 98.8% at the first use and declines to 89.8% after eighth reuse. After eighth reuse catalysts were regenerated by calcining at 750°C for 90 minutes to increase the catalyst activity. After the regeneration step, biodiesel yield was increased from 90.4% to 97.2% and from 89.8% to 96.5% for CaO and calcined dolomite catalysts respectively. The catalysts were used up eight times after regeneration and the biodiesel yields drops to about 90%.

Key Words: Ultrasound, Heteregeneous catalysts, Biodiesel production, D-optimal experimental design, catalyst regeneration.

TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitimime başladığımdan bu yana çalışmalarımın tamamında engin bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen, bitmek tükenmek bilmeyen azmiyle bizlere örnek olan çok değerli sayın hocam Prof. Dr. Mahmut Bayramoğlu'na,

Tez çalışmamdaki biyodizel analizlerinin gaz kromotografisinde yapılmasında bana laboratuvar imkânı sağlayan sayın Prof.Dr. Ayşe Nilgün Akın'a ve analizlerde bana yardımcı olan Arş.Gör. İmge Şenoymak ve Arş. Gör. Emel Çakırca 'ya,

Tez çalışmamdaki katalizörlerin XRD analizinde bilgi ve desteğini esirgemeyen Uzman Adem Şen'e,

Beni yetiştiren, hayatımın her anında sürekli yanımda olan, benden maddi ve manevi hiçbir fedakârlığı esirgemeyen ve çalışmalarım boyunca bana sabır ve anlayış gösteren babam Mehmet Selçuk Korkut, annem Gönül Korkut'a,

Bu çalışmanın ortaya çıkma sürecindeki desteği için ve ayrıca evde çalıştığım süre içerisindeki hoşgörüsü ve desteği için sevgili eşim Gizem Korkut'a,

Çalışmalarım esnasında yanımda olan, bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan başta Ömür Aras, Meltem Kasapoğlu Çalık ve Ebubekir Sıddık Aydın olmak üzere kimya mühendisliği bölümündeki tüm arkadaşlarıma en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLOLAR DİZİNİ	xiv
1.GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı ve İçeriği	2
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	4
2.1. Ultrases Destekli Heterojen Katalizör Varlığında Biyodizel Üretimi	9
3.DENEYSEL ÇALIŞMA	13
3.1. Kullanılan Kimyasallar	13
3.2. Deney Düzeneğinde Kullanılan Ekipmanlar ve Cihazlar	14
3.2.1. Ultrases Üreteci	14
3.2.2. Uni-T Ut71e Güç Ölçer	15
3.2.3. Elimko Em 200 Sıcaklık Ölçer ve NI Usb 6009	16
3.2.4 Mf 120 Nüve Kül Fırını	16
3.2.5 Koehler Benchmark 2000 Santrifüj Cihazı	17
3.3. Kalorimetrik Deneyler	17
3.4. Katalizör Hazırlama	19
3.5. Ultrases Destekli Biyodizel Üretimi Ön Deneyleri	20
3.6. D-Optimal Deney Tasarımı ile Yapılan Biyodizel Deneyleri	23
3.7. Katalizör Tekrar Kullanım Deneyleri	26
3.8. Biyodizel Analizi	28
3.8.1. Biyodizel'in Kimyasal Analizi	28
3.8.2. Biyodizel'in Yakın Infrared Spektrofotometresi (FT-NIR) ile Analizi	28

4. BULGULAR VE TARTIŞMA 32
4.1. Kalorimetrik Deney Sonuçları 32
4.2. Ultrases Destekli Biyodizel Üretimi Ön Deneylerinin Sonuçları 34
4.2.1. Ultrases Destekli Biyodizel Üretiminde Tepkime Parametrelerinin Etkisi 35
4.2.1.1. Katalizör Miktarının Etkisi 35
4.2.1.2. Metanol/Kanola Yağı Oranı Etkisi 36
4.2.1.3. Ultrasonik Gücün Etkisi 37
4.2.1.4. Sıcaklığın Etkisi 38
4.2.1.5. Sürenin Etkisi 39
4.2.1.6. Katalizörün Tekrar Kullanılabilirliği 40
4.3. D-Optimal Deneysel Tasarım Deneylerinin Sonuçları 41
4.3.1. Optimizasyon Sonuçları 48
4.3.2. Optimizasyon Sonuçlarının Tartışılması 50
4.4. Katalizör Tekrar Kullanım Deneylerinin Sonuçları 58
4.4.1. Katalizörlerin Rejenerasyonu Deneyleri 61
4.4.2. Katalizör Rejenerasyonu Deneylerin Sonuçları 61
5. SONUÇLAR ve YORUMLAR 66

KAYNAKLAR 69
ÖZGEÇMİŞ 74
EKLER 75

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
V	:	Volt
A	:	Amper
cos φ	:	Güç faktörü
W	:	Güç
$W_{kalorimetrik}$	:	Kalorimetrik güç
$W_{elektrik}$	:	Elektrik gücü
t	:	Zaman
Hz	:	Hertz
●	:	Radikal
dak.	:	Dakika
s	:	Saniye
°C	:	Santigrat derece
T	:	Sıcaklık
% ağ.	:	Yüzde ağırlıkça
% ağ. yağ	:	Yüzde ağırlıkça yağ
R^2	:	Korelasyon katsayısı
$R^2_{düz.}$	:	Düzeltilmiş bağıntı katsayısı
$R^2_{tah.}$	:	Tahmini bağıntı katsayısı
BÜ	:	Biyodizel üretimi
BÜH	:	Biyodizel üretim hızı
CaDG	:	Kalsiyum di gliserit
GC	:	Gaz kromotografisi
KBÜ	:	Kümülatif biyodizel üretimi
nm	:	Nanometre
RSM	:	Yanıt Yüzey Yöntemi
US	:	Ultrases
XRD	:	X ray ışını kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
2.1:	Biyodizel üretim denklemi.	4
2.2:	Biyodizel üretiminde kullanılan katalizörlerin tipi ve temel bileşenleri.	5
3.1:	Ultrases sistemi.	14
3.2:	Ultrases üreteci kontrol paneli.	15
3.3:	UNI-T UT71E Güç Ölçer.	15
3.4:	a) Elimko EM 200 proses kontrolör. b) NI USB 6009 veri toplama kartı.	16
3.5:	Nüve MF 120 kül fırını.	16
3.6:	Koehler Benchmark 2000 santrifüj cihazı.	17
3.7:	Kalorimetrik deney sistemi.	18
3.8:	Ultrases destekli biyodizel üretimi deney düzeneği.	22
3.9:	Biyodizel üretim akış diyagramı.	23
3.10:	Özel yapım santrifüj tüpleri.	27
3.11:	Biyodizel analizinde kullanılan Bruker MPA FT-NIR spektrofotometresi.	29
3.12:	OPUS program menüsü.	31
3.13:	Biyodizel içeriğinin tahmin ve gerçek değerinin uyumu.	31
4.1:	a) Sıcaklık-güç ilişkisi. b) Sabit sıcaklıkta elektrik gücünün zamanla değişimi.	34
4.2:	CaO ve kalsine dolomitin XRD grafikleri.	35
4.3:	Katalizör miktarının biyodizel verimine etkisi.	36
4.4:	Metanol/kanola yağı molar oranının biyodizel verimine etkisi.	37
4.5:	Ultrasonik gücün biyodizel verimine etkisi.	38
4.6:	Sıcaklığın biyodizel verimine etkisi.	39
4.7:	Ultrases maruziyet süresinin biyodizel verimine etkisi.	40
4.8:	Kanola yağının transesterifikasyonunda katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği.	41
4.9:	Sentezlenen CaDG'in XRD grafiği.	42
4.10:	Gerçek verim-tahmin edilen verim ilişkisi grafiği.	46

4.11:	Model değişkenlerinin pareto grafiği.	47
4.12:	CaO katalizörü için katalizör miktarı ve metanol/kanola yağı molar oranının biyodizel verimine etkisi grafiği (optimum deney şartlarında).	51
4.13:	Kalsine dolomit katalizörü için katalizör miktarı ve metanol/kanola yağı molar oranının biyodizel verimine etkisi grafiği (optimum deney şartlarında).	52
4.14:	CaO katalizörü için ultrasonik güç ve zamanın biyodizel verimine etkisi grafiği (optimum deney şartlarında).	53
4.15:	Kalsine dolomit katalizörü için ultrasonik güç ve zamanın biyodizel verimine etkisi grafiği (optimum deney şartlarında).	53
4.16:	CaO katalizörü için ultrasonik güç ve sıcaklığın biyodizel verimine etkisi grafiği (optimum deney şartlarında).	54
4.17:	Kalsine dolomit katalizörü için ultrasonik güç ve sıcaklığın biyodizel verimine etkisi grafiği (optimum deney şartlarında).	55
4.18:	CaO katalizörü için sıcaklık ve katalizör miktarının biyodizel verimine etkisi grafiği (optimum deney şartlarında).	56
4.19:	Kalsine dolomit katalizörü için sıcaklık ve katalizör miktarının biyodizel verimine etkisi grafiği (optimum deney şartlarında).	56
4.20:	CaO katalizörü için ultrasonik güç ve metanol/kanola yağı oranının biyodizel verimine etkisi grafiği (optimum deney şartlarında).	57
4.21:	Kalsine dolomit katalizörü için ultrasonik güç ve metanol/kanola yağı oranının biyodizel verimine etkisi grafiği (optimum deney şartlarında).	57
4.22:	CaO (taze katalizör) XRD grafiği.	59
4.23:	Sekizinci kullanım sonrası katalizörün XRD grafiği.	60
4.24:	Kalsine dolomit (taze katalizör) XRD grafiği.	60
4.25:	Sekizinci kullanım sonrası katalizörün XRD grafiği.	61
4.26:	Fırın sıcaklığının zamana göre değişimi.	62
4.27:	Tekrar kullanım sayısı ile biyodizel veriminin değişimi grafiği.	64
4.28:	Toplam reaksiyon süresine(saat) göre kilogram katalizör başına kümülatif biyodizel üretimi.	65

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
2.1:	Katalizör tiplerinin avantaj ve dezavantajları.	6
2.2:	Heterojen katalizörlü sistemlerde kullanılan katalizör ve optimum tepkime şartları.	7
2.3:	Heterojen katalizörlü sistemlerde kullanılan katalizör ve optimum tepkime şartları.	11
3.1:	Kullanılan kimyasallar ve uygulama alanları.	13
3.2:	Deneylerde kullanılan cam malzemeler ve özellikleri.	14
3.3:	Ultrases destekli biyodizel üretimi ön deneylerindeki değişkenler ve numerik değerleri.	21
3.4:	D-optimal deney planındaki numerik ve kategorik değişkenler.	24
3.5:	D-optimal deney planındaki numerik değişkenlerin incelendiği seviyeler.	24
3.6:	D-optimal deney planındaki deneylerin dağılımı.	25
3.7:	Katalizör tipine göre deney sayıları.	26
3.8:	D-optimal deney planında kullanılan aday noktalar.	26
3.9:	Sentetik karışımların yağ-biyodizel bileşimi.	30
4.1:	Kalorimetrik deney sonuçları.	33
4.2:	D optimal deney planı ve biyodizel verimleri.	43
4.3:	İndirgenmiş quadratik modelin varyans analizi.	44
4.4:	Modelin istatistiki göstergeleri.	45
4.5:	Yeni optimizasyondaki nümerik değişken limitleri.	49
4.6:	İkinci D-optimal plan nümerik değişkenleri ve limitleri.	49
4.7:	CaO ve kalsine dolomit katalizörleri için deneysel ve model tahmin sonuçları.	50
4.8:	Katalizör rejenerasyon deneylerindeki nümerik değişkenler ve değişkenlerin seviyeleri.	62
4.9:	Katalizör rejenerasyon deney planı ve deney sonuçları.	63

1. GİRİŞ

Biyodizel, bitkisel veya hayvansal yağların kısa zincirli alkoller ile tepkimeye girmesi sonucunda oluşan, yenilenebilir ve çevre dostu bir biyoyakıttır. Trigliseritlerden biyodizel üretiminde biyodizelin yanında yan ürün olarak gliserin de oluşur. Biyodizel üretiminde genel olarak bazik ya da asidik homojen katalizörler varlığında (kullanılan yağın serbest yağ asidine göre) gerçekleştirilir. Heterojen katalizörler ile biyodizel üretimi için son onbeş yılda önem kazanmış ve bu konudaki çalışmalar halen devam etmektedir. Homojen katalizörlerin varlığında gerçekleştirilen tepkimelerde katalizör ile reaktanlar aynı fazda olduğunda tepkimeler genel olarak hızlıdır. Fakat kullanılan katalizörün üründen ayrılması sırasında nötralizasyon ve yıkama gibi bir takım işlemlerden geçmekte, bu işlemlerde de proses maliyetini arttırmakla beraber biyodizelin yıkanma ve saflaştırılması işleminde ortaya çıkan atık yıkama suları çevresel problemlere neden olmaktadır. Heterojen katalizörlerin (katı katalizörlerinin) kullanıldığı üretimlerde ise katalizör katı fazında olduğundan, reaksiyon sonrası katalizörü ayırmak için sadece süzme işlemi yeterli olmakta ve atık su oluşmamakla beraber çevresel problemlerin önüne geçilmektedir.

Heterojen katalizörlerle gerçekleşen üretimin bazı dezavantajları vardır. Bu dezavantajlardan en önemlisi tepkime süresinin homojen katalizörlere göre yavaş olmasıdır. Bu dezavantaj heterojen katalizör varlığında biyodizel üretiminde ultrases kullanılarak aşılabilir. Bu sebeple biyodizel üretiminde ultrases kullanımı son yıllarda önem kazanmaya başlamıştır. Ultrases 2.10^4-10^7 Hz frekansında sonik dalgalardır. Ultrasonikasyon insanın duyabileceği ses frekansından daha yüksek frekansta ses dalgası üretilmesi ile gerçekleşir. Ultrases sıvı bir ortamdan geçtiği zaman birçok sayıda mikro baloncuk oluşur, büyür ve birkaç mikrosaniye gibi kısa bir zaman zarfında patlar. Bu etkiye ultrasonik kavitasyon denir. Kavitasyon baloncuklarının patlaması sonucu, iki fazlı sıvı sistemlerindeki faz sınırlarını bozulur ve ultrasonik jetler, sıvıların emulsiyonlaşmasını sağlar. Trigliseritler ve alkoller birbirleri içinde çok az çözünürler ya da hiç çözünmezler. Transesterifikasyon tepkimesi sıvı-sıvı heterojen fazların ara yüzeyinde gerçekleşir. Bu sebeple tepkime hızları çok düşüktür. Bu sebeple tepkime karışımının ara yüzeyinin arttırılması için kuvvetli bir karıştırma gerekmektedir. Ultrasesin sıvı-sıvı heterojen tepkime sistemlerinde kendine has fiziksel ve kimyasal etkileri vardır. Ultrasesin oluşturduğu kavitasyon habbelerin

patlaması sonucu oluşan H· ve OH· radikallerinin bulk ortamda kimyasal tepkimeleri hızlandırması ultrasesin kimyasal etkisidir. Ultrasesin fiziksek etkisi ise emülsiyonlaştırma etkisidir. Ultrasesin oluşturduğu kavitasyon habbelerin radyal hareketi sonucu oluşan mikroturbulansın birbirine karışmayan sıvıların birbirini karışır hale getirmesidir. Ultrasesin biyodizel üretiminde sadece fiziksel etkileri vardır. Buna ek olarak ultrasesin yoğun yayma ve karıştırma etkisi de vardır. Bu da heterojen katalizör varlığında gerçekleşen tepkimedeki katı fazdaki katalizörün tepkime ortamına dispersiyonunu arttırarak katalizörle tepkenlerin daha fazla temasta olmasını sağlar [Ramachandran et al.,2013]. Ayrıca ultrases enerjisinin, sonokimyasal teori, hesaplamalar ve deneylerden çıkan sonuçlara göre 5000 K gibi yüksek lokal sıcaklık noktaları, 500 atm gibi yüksek lokal basınç noktaları, 10^9 K/s gibi ısıtma ve soğutma hızları, normal şartlar altında başlayamayabilecek, kimyasal tepkimeleri başlatabilecek bir çevre oluşturarak kimyasal tepkimeler üzerinde katalizör etkisi vardır[Iida et al.,2005]. Böylelikle ultrases hem kütle transferlerini arttırır, hem de kimyasal tepkimeleri katalizler.

Sonuç olarak; ultrases transesterifikasyon tepkimesinde karışma için gerekli olan mekanik enerjiyi sağlarken aynı zamanda transesterifikasyon tepkimesinin başlaması için gerekli olan aktivasyon enerjisini de sağlar. Böylelikle tepkime süresi kısalır ve birim zamanda biyodizel üretimini arttırır.

1.1. Tezin Amacı ve İçeriği

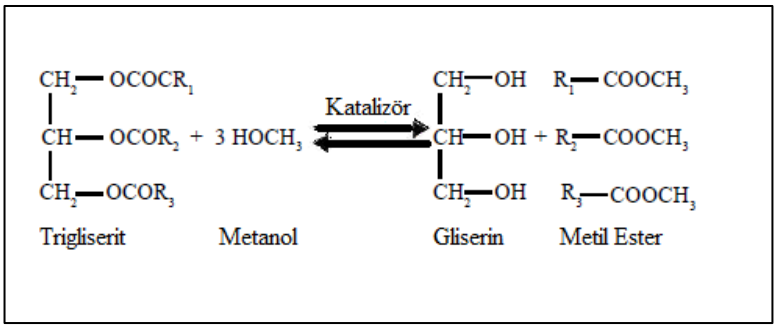
Bu çalışmanın amacı; ultrases destekli heterojen katalizör varlığında transesterifikasyonu ile biyodizel üretim sürecinin araştırılmasıdır. Bunun için öncelikli olarak kalorimetrik deneyler gerçekleştirilerek, ultrasesin biyodizel üretim ortamında(yağ ve alkol karışımlarında)ki etkiler incelenmiştir. Daha sonra literatürdeki yapılmış benzer çalışmalarda dikkate alınarak, heterojen katalizör varlığında ultrases destekli biyodizel üretiminde etkili olan değişkenlerin, etkilerinin incelendiği biyodizel üretim ön deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ön deneylerden elde edilen bilgiler doğrultusunda D-optimal istatistiksel deney planı oluşturulmuş, CaO, kalsine dolomit ve CaDG katalizörlerinin katalitik aktiviteleri karşılaştırılmış ve katalizörler için model denklikleri oluşturularak, maksimum biyodizel verimini sağlayan optimum deney şartları belirlenmiştir. Belirlenen optimum deney şartlarında katalizörlerin tekrar kullanılabilirlik performansları incelenmiş olup, katalizörlerin

aktivite kaybı nedenleri araştırılarak ve uygun katalizör rejenerasyon yöntemi geliştirilerek katalizörler rejenere edilerek tekrar kullanılabilirlik performansları incelenmiştir.

Bölüm 2'de literatür araştırması kapsamında ultrases destekli heterojen katalizör varlığında biyodizel üretimini inceleyen literatür çalışmaları bulunmaktadır. Bölüm 3'de yapılan deneysel çalışmalar anlatılmaktadır. Bölüm 4'de ise deneysel çalışmaların bulguları ve literatürdeki benzer çalışmalarla karşılaştırılarak irdelenmesi yer almaktadır. Bölüm 5'de ise çalışmada elde edilen sonuçlar ve ultrases destekli heterojen katalizör varlığında biyodizel üretimi ile ilgili gelecekteki çalışmalara önerilerde bulunulmuştur.

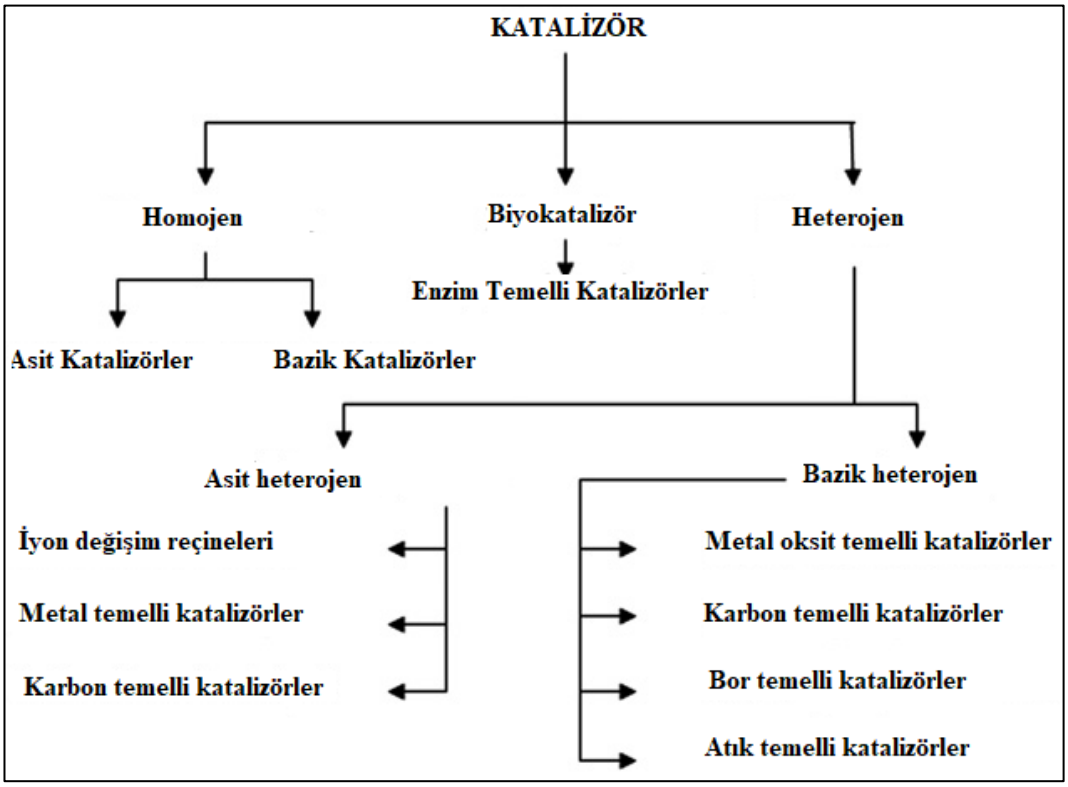
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Geleneksel fosil yakıtların sınırlı olması, temiz ve yenilenebilir alternatif enerji kaynaklarının bulunması gerekliliğini doğurmuştur. Biyodizel bitkisel yağların, alg yağlarının ve hayvansal yağlarının uzun zincirli yağ asitlerinin mono alkil(metil ya da etil) esterleridir. Biyodizel yenilenebilir özellikte ve iyi yanma performansından sahip olması petrol dizeline alternatiftir. Çevre dostu olmasının yanı sıra biyobozunur özelliktedir. Toksit olmayışı, sülfür ve aromatik bileşikler içermemesinden dolayı petrol dizeline göre daha temiz bir yanma sağlar. Biyodizel petrol dizeliyle her oranda karışabilmekle beraber, karıştırılmadan da (B100) olarak kullanılabilir. Petrol dizeliyle benzer fiziksel ve kimyasal özellikleri vardır. Bununla beraber yüksek parlama noktasına, yüksek setan sayısı ve yüksek yoğunluğa, düşük sülfür içeriğine ve etkin yağlama özelliğine sahip olması biyodizelin avantajları arasındadır[Ramachandran et al.,2013]. Biyodizel üretimi genelde yağların transesterifikasyonu ile üretilir. Genel olarak en çok kullanılan alkol metanol ya da etanoldür. Biyodizel metanolden üretildiğinde YAME (yağ asidi metil esteri) ismini alırken, etanolden üretildiğinde YAEE(yağ asidi etil esteri) ismini alır. Günümüzde 4 farklı metotla yağların vizkositesi azaltılır. Bunlar bitkisel ya da alg yağların dizelle karıştırılması, proliz, emülsifikasyon ve transesterifikasyondur. Yağ işlem görmeden dizel motorda kullanılacaksa motorda karbon birikiminin önlenmesi için motor modifiye edilmeli ya da normal dizelle karıştırılmalıdır. Proliz ve emülsifikasyon işlemleri yüksek karbon birikimine, tam yanmamaya, motor yağının vizkositesinin artmasına ve yan ürünlerin oluşmasına neden olur. Bu nedenle en çok tercih edilen yöntem transesterifikasyondur [Ramachandran et al.,2013]. Transesterifikasyon üretimi tepkimesinin şeması şekil 2.1'de yer almaktadır.



Şekil 2.1: Biyodizel üretim denklemi.

Transesterifikasyonda kullanılan katalizörlerin tipi (homojen ya da heterojen) ve katalizörlerin temel bileşenleri şekil 2.2'de verilmiştir [Ramachandran et al.,2013].



Şekil 2.2: Biyodizel üretiminde kullanılan katalizörlerin tipi ve temel bileşenleri.

Biyodizel üretiminde kullanılan katalizörler homojen ve heterojen tipte olmak üzere ikiye ayrılırken, katalizörler asidik ve bazik olmak üzere de sınıflandırabilir. Tablo 2.1'de biyodizel üretiminde kullanılacak katalizörlerin avantaj ve dezavantajları yer almaktadır[Mazubert et al., 2013]. Kullanılacak katalizörün asidik ya bazik katalizör olması biyodizel üretiminde kullanılacak yağın serbest yağ asidine ve içeriğindeki su miktarına bağlı olarak belirlenir. Eğer yağın serbest yağ asidi ve su miktarı fazla ise asidik katalizör kullanılması faydalı olacaktır. Yenilebilir kalitede ve serbest yağ asidi düşük bir yağ kullanılacaksa bazik katalizör kullanılmalıdır. Homojen katalizör kullanmanın dezavantajları daha fazla olmak birlikte bu dezavantajlar, heterojen katalizör kullanılarak ortadan kaldırabilir. Heterojen katalizörün dezavantajları arasında ise tepkime hızının homojen katalizöre göre düşük olmasıdır.

Tablo 2.1: Katalizör tiplerinin avantaj ve dezavantajları.

Katalizör tipi	**Avantajları**	**Dezavantajları**
Homojen bazik	• Yüksek tepkime hızı • Ilımlı tepkime koşulları • Ucuz	• Serbest yağ asidine duyarlı • Sabun oluşumu (Verim azalması ve ürün-katalizör ayrımının zorlaşması
Heterojen bazik	• Asidik katalizörlere göre hızlı • Ilımlı tepkime koşulları • Katalizörün kolay ayrılması • Katalizörün tekrar kullanımının ve rejenerasyonunun kolay olması	• Katalizörün havadan zehirlenmesi • Serbest yağ asidine duyarlı • Sabun oluşumu • Katalizör liçinginin ürünü kirletmesi • Yoğun enerji gereksinimi
Homojen asidik	• Serbest yağ asidi ve suya duyarsızlık • Esterifikasyon ve transesterifikasyonun beraber olması • Ilımlı tepkime koşulları	• Reaksiyon hızının düşük olması • Korozif katalizörler • Katalizör ayrımının zor olması
Heterojen asidik	• Serbest yağ asidi ve suya duyarsızlık • Esterifikasyon ve transesterifikasyonun beraber olması • Katalizörün kolay ayrılması • Katalizörün tekrar kullanımının ve rejenerasyonunun kolay olması	• Komplike tepkime sentezlerinin neden olduğu yüksek proses maliyeti • Yüksek tepkime sıcaklığı, yüksek alkol/yağ molar oranı, uzun tepkime süresi • Yoğun enerji gereksinimi • Katalizör liçinginin ürünü kirletmesi
Enzim	• Düşük tepkime sıcaklığı (homojen bazik katalizörlere göre) • Sadece saflaştırma basamağı gerekli	• Düşük tepkime hızı • Yüksek maliyet • Alkole özellikle metanole duyarlılık (deaktivasyon nedeni)

Heterojen katalizörlü reaksiyon sistemlerinin etkinliği katalizörün aktivitesine bağlıdır. Transesterifikasyon sistemlerinde genel olarak katı bazik katalizörlerle çalışmalar yapılmıştır. Magnezyum oksit (MgO), kalsiyum oksit (CaO), baryum oksit

(BaO), stronsiyum oksit (SrO), titanyum oksit, çinko oksit (ZnO), ikili karışım oksitler ve hidrotalsitler genel olarak en çok tercih edilen katalizörlerdir. Bu katalizörler arasında en çok CaO aktifliği, bulunabilirliği ve uygun maliyetiyle dikkat çekmektedir. Tablo 2.2'de ise farklı heterojen katalizörlerin sistemlerinin, kullandıkları katalizörler ve optimum deney şartları yer almaktadır. Tablo 2.2'de asidik heterojen katalizörlerle yapılan çalışmalarla beraber bazik heterojen katalizörlerle de yapılan çalışmalar yer almaktadır[Ramachandran et al., 2013].

Tablo 2.2: Heterojen katalizörlü sistemlerde kullanılan katalizör ve optimum tepkime şartları.

Yağ adı	**Katalizör**	**Optimum tepkime koşulları**	**Verim (% ağ.)**	**Referans**
Ayçiçek yağı	Fe-Zn çift metal syanit	Kat.=%3 ağ. metanol/yağ=15:1,T=170°C, t=8 saat	92	[Yoo et al., 2010]
Ayçiçek yağı	ZrO_2 destekli La_2O_3 kat.	Kat.=%2 ağ. metanol/yağ=3:1,T=60°C, t=5 saat	84.9	[Antunes et al., 2008]
Soya yağı	$Sr(NO_3)_2$ yüklü ZnO	Kat.=%5 ağ. metanol/yağ=12:1,T=65°C, t=4 saat	84.7	[Sreeprasanth et al., 2006]
Soya yağı	S-ZrO_2	Kat.=%5 ağ. metanol/yağ=20:1,T=120°C, t=1 saat	98.6	[Yang et al., 2007]
Palm yağı	CaO (yumurta kabuğu)	Kat.=%10 ağ. metanol/yağ=18:1,T=65°C, t=2 saat	98	[Cho et al., 2010]
Palm yağı	CaO (Al_2O_3)	Kat.=%1.3 ağ. metanol/yağ=12:1,T=64°C, t=5 saat	98.64	[Zabati et al., 2010]
Palm yağı	KF/Ca-Al hidrotalsit	Kat.=%4 ağ. metanol/yağ=12:1,T=65°C, t=5 saat	97.98	[Gao et al., 2010]
Kanola yağı	KNO_3/CaO	Kat.=%1 ağ. metanol/yağ=6:1,T=65°C, t=3 saat	98	[Encimar et al., 2010]

Tablo 2.2: Devamı.

Yağ adı	**Katalizör**	**Optimum tepkime koşulları**	**Verim (% ağ.)**	**Referans**
Atık kız. yağı	MgO/TiO_2	Kat.=%10 ağ. metanol/yağ=50:1,T=170°C, t=6 saat	91.6	[Wen et al., 2010]
Jatropya yağı	Mg-Al hidrotalsit	Kat.=%1 ağ. metanol/yağ=4:1,T=45°C, t=1.5 saat	95.2	[Xu et al., 2011]
Soya yağı	Sodyum silikat	Kat.=%3 ağ. metanol/yağ=7.5:1,T=60°C, t=1 saat	≈100	[Guo et al., 2010]
Moringa yağı	SO_4^{-2}/SnO_2-SiO_2	Kat.=%3 ağ. metanol/yağ=19.5:1,T=150°C,t= 2.5 saat	84	[Kafuku et al., 2010b]
Atık kız. yağı	$Al(HSO_4)_3$	Kat.=%0.5 ağ. metanol/yağ=16:1,T=220°C, t=50 dak	81	[Ramachandran et al., 2011]
Saf palm yağı	SO_4-ZrO_2	Kat.=%0.5 ağ. metanol/yağ=25:1,T=250°C, t=10 dak	90	[Petchmala et al., 2010]
Ayçiçek yağı	SO_4^{-2}/ZrO_2-SiO_2	Kat.=%14.6 ağ. etanol/yağ=12:1,T=200°C, t=6 saat	91.5	[Jimenez et al., 2011]
Pamuk yağı	Karbon temelli asit kat.	Kat.=%0.2 ağ. metanol/yağ=16.8:1,T=220°C, t=4.5 saat	94.8	[Shu et al., 2010]
Kroton yağı	SO_4^{-2}/SnO_2-SiO_2	Kat.=%3 ağ. metanol/yağ=15:1,T=180°C, t=2 saat	95	[Kafuku et al., 2010a]
Sarı boynuz	Heteropolik asit (HPA)-$Cs_{2,5}$	Kat.=%1 ağ. metanol/yağ=12:1,T=60°C, t=10 dak.	96.22	[Zhang et al., 2010]

2.1.Ultrases Destekli Heterojen Katalizör Varlığında Biyodizel Üretimi

Trigliseritler ve alkoller birbirleriyle karışmazlar. Transesterifikasyon tepkimesi sıvı-sıvı heterojen fazın arayüzeyinde gerçekleştiğinden dolayı çok yavaştır. Bu tepkime bazik, asidik ve enzimatik olarak yürütülebilmekle beraber daha öncede belirtildiği gibi kullanılan katalizörlerin farklı avantaj ve dezavantajları vardır. Lipaz enzimi kullanıldığında yan tepkimeler gerçekleşmez. Fakat lipaz enzimi endüstriyel ölçekli üretim için oldukça pahalıdır. Superkritik metanol prosesi ile katalizörsüz transesterifikasyon tepkimesi yürütebilir. Saka ve Kusdiana superkritik metanol prosesinin basit saflaştırma işlemleri içermesi ve tepkime süresinin kısalığı temel avantajlarını belirtilmişlerdir[Saka and Kusdiana, 2001]. Barbosa et al. mikrodalga destekli heterojen katalizör varlığında yaptıkları heterojen katalizör çalışmasında tepkimenin bir iki dakika arasında tamamlandığında bulmuşlardır[Barbosa et al.,2006]. Fakat bu tekniklerde yüksek sıcaklık koşullarının sağlanması için yüksek enerji tüketimi vardır. Diğer taraftan transesterifikasyon için etkin bir katalizörün bulunması gereklidir.

Toda et al. geleneksel katı asit katalizörlerine göre daha aktif, sulfatlanmış amorf karbon katalizörünü bulmuşlardır [Toda et al.,2005]. Birbirine karışmayan ve birbiri içerisinde çok az çözünen sıvılar olan trigliseritler ve alkollerin tepkimeleri iki sıvının arayüzeyinde olur. Bu sebeple sıvı karışımların arayüzeyini arttırmak için şiddetli karıştırma gerekir. Daha önce de bahsedildiği gibi bir sıvının ultrasese maruz bırakılması akustik kavitasyona neden olur. Akustik kavitasyon ise sıvının iyi karışmasını sağlar. Davidson et al. sıvı NaOH çözeltisinde bitkisel, hayvansal yağların ve mumların hidrolizinin akustik kavitasyonla hızlandırabileceğini bulmuş olup bunun kavitasyon habbelerinin patlamasına ve ultrasesin emülsiyonlaştırıcı etkisine bağlamışlardır [Davidson et al.,1987]. Kimyasal proseslerdeki ultrases maruziyeti, kütle transferini ve kimyasal tepkimeleri hızlandırır. Ultrases tepkime süresinin kısalabilmesine, proseste daha ucuz kimyasallar kullanılabilmesine ve daha uygun fiziksel şartlarda tepkimenin yürüyebilmesine olanak sağlar.

Biyodizel üretiminde ultrases kullanımı önem kazanmaya başlanmıştır. Ultrases insan kulağının duyma yeteneğinden daha yüksek frekanstaki (>20 kHz) ses dalgalarına denir. Ultrases karıştırma ve transesterifikasyonu başlatmak için gerekli olan enerjiyi sağlar [Singh et al., 2007]. Böylelikle tepkime süresi azalır ve biyodizel

verimi artar [Deshmane et al.,2008], [Armenta et al.,2007],[Hanh et al., 2009]. Ultrasesin kendine has fiziksel ve kimyasal etkileri vardır[Kalva et al., 2009]. Ultrasesin kimyasal etkisi; kavitasyon habbelerinin şiddetli çöküşü sonunda H· ve OH· gibi radikallerin oluşması sonucu oluşan bu radikallerin sıvı ortamda yürüyen tepkimeleri hızlandırmasıdır. Ultrasesin fiziksel etkisi yani emulsiyonlaştırma; habbelerin radyal yöndeki hareketinin oluşturduğu mikro türbülansların neden olduğu şiddetli karıştırmanın birbiri ile karışmayan reaktanların birbirine karışmasıdır. Tüm bu olaylar düşünüldüğünde, alkol ve sıvı arasındaki ara yüzey artar, bu da tepkime kinetiği, yağın yüksek dönüşümünü ve ürün verimini arttırır.

Ultrases destekli heterojen katalizör varlığında yapılmış literatürdeki bazı çalışmaların tepkime parametreleri ve biyodizel verimleri Tablo 2.3'de verilmiştir. Tablo 2.3'den de görüleceği üzere homojen katalizörlere kıyasla tepkime verimleri yüksektir. Fakat tepkime sıcaklığı ve tepkime süreleri daha yüksektir. Ultrases destekli heterojen kataliz çalışmalarında katalizör yükleme miktarları homojen katalizörlere nazaran yüksek olsa da bu proses ekonomisi açısından önemli değildir. Çünkü heterojen katalizör kullanmak basit ayırma işlemleri içerir ve katalizör tekrar kullanılabilir. Tablo 2.2 ile tablo 2.3 karşılaştırıldığında ultrases desteğinin heterojen katalizörler üzerindeki olumlu etkisi görülmektedir. Ultrases destekli heterojen kataliz tepkimelerinde tepkime süresi ve katalizör yükleme miktarları geleneksel heterojen katalizörlere göre daha azdır. Metanol/yağ oranları geleneksel yöntemlere göre düşük olup ürün verimi yüksektir. Homojen katalizörlerin yüksek aktivitelerine, daha çevreci olan heterojen katalizörlerin ultrases desteği ile kullanılmasıyla ulaşılabilir. [Ramachandran et al.,2013]. Salamatinia ve arkadaşlarının yaptığı palm yağının BaO ve SrO katalizörleri varlığında transesterifikasyonu çalışmasında yanıt yüzey metodolojisi kullanarak, tepkime süresinin (10-60 dak.), alkol/yağ oranının (3/1-15/1), katalizör miktarının (% 0.5-3 ağ.) ve ultrases gücünün (%25-100) biyodizel verimine etkisini olan etkilerini incelemişler ve modelleme çalışması yaparak prosesin optimizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları çalışmada ultrasesin proses süresini 50 dakikadan daha aza indirdiğini, %2.8 ağ. yağ katalizör miktarının biyodizel verimini %95'e çıkardığını bulmuşlardır. Optimum alkol/yağ oranını 9/1 ve ultrases gücünü BaO ve SrO için sırasıyla %70 ve %80 olarak bulmuşlardır [Salamantinia et al., 2010]. Choudhary ve arkadaşlarının Jatropya yağı ve CaO katalizörü kullanarak yaptıkları ultrases destekli biyodizel çalışmasında en yüksek biyodizel verimi alkol/yağ molar oranını yaklaşık 11, katalizör konsantrasyonunu yaklaşık % 5.5 (ağ.

kat.) ve tepkime sıcaklığını da yaklaşık 64 °C olarak bulmuşlardır. Reaksiyonun aktivasyon enerjisini 133.5 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. Ultrasesin sebep olduğu yoğun mikro konveksiyon etkisiyle reaksiyon sisteminin kütle transferinin arttığını ve geleneksel karıştırmalı sistemlere göre reaksiyonun aktivasyon enerjisinin %20 azaldığını bulmuşlardır. Tepkimede ultrasesin kullanılması sayesinde, orta seviyede katalizör miktarı ve orta seviyede alkol/yağ molar oranı için yüksek transesterifikasyon verimi elde edilebileceğini bulmuşlardır [Choudhary et al., 2014].

Tablo 2.3: Heterojen katalizörlü sistemlerde kullanılan katalizör ve optimum tepkime şartları.

Yağ	**Katalizör**	**Optimum tepkime koşulları**	**Verim (%ağ.)**	**Referans**
Palm yağı	BrO ve SrO	Kat.=%2.8 ağ, Alkol/yağ=9:1, T=65°C, t=50 dak., 20 kHz	≈95	[Salamatinia et. al., 2010]
Palm yağı	CaO	Kat.=%3 ağ,Metanol/yağ=15:1, T=65°C, t=60 dak., 20 kHz	77.3	[Mootabadi et.al., 2010]
Palm yağı	BaO	Kat.=%3 ağ, Metanol/yağ=15:1,T=65°C, t=60 dak., 20 kHz	95.2	[Mootabadi et.al., 2010]
Palm yağı	SrO	Kat.=%3 ağ, Metanol/yağ=15:1,T=65°C, t=60 dak., 20 kHz	95.2	[Mootabadi et.al., 2010]
Kızartma yağı	Mg-MCM-41 Mg-Al hidrotalsit K/ZrO_2	Metanol/yağ=15:1, T=60°C, t=6 saat	87	[Georgogianni et.al., 2009]
Jatropya yağı	Na/SiO_2	Kat.=%3 ağ, Metanol/yağ=9:1,düşük sıcaklık, t=15 dak., 24 kHz	98.53	[Kumar et.al., 2010]

Tablo 2.3: Devamı.

Yağ	**Katalizör**	**Optimum tepkime koşulları**	**Verim (%ağ.)**	**Referans**
Soya yağı	Immobilize novozym 435	Kat.=%6 ağ, Metanol/yağ=6:1,T=40°C, t=240 dak., 40 kHz	96	[Yu et.al.,2010]
Jatropya yağı	Nano Mg/Al oksit	Kat.=%1 ağ, Metanol/yağ=4:1,T=45°C, t=90 dak., US gücü=210 W	95.2	[Deng et.al., 2011]
Jatropya yağı	Ca-Mg-Al	Kat.=%1.5 ağ, Metanol/yağ=4:1, T=60°C, t=30 dak., 20 kHz	94.3	[Deng et.al., 2009]
Jatropya yağı	KF/CaO	Kat.=%3 ağ, Metanol/yağ=12:1, T=65°C, t=60 dak., 40 kHz	99.6	[Ren et.al., 2010]
Soya yağı	$KF/\gamma Al_2O_3$	Kat.=%3.5 ağ, Metanol/yağ=12:1, T=65°C, t=60 dak., 53.3 W/l	98.7	[Ren et.al., 2010]

Sonuç olarak ultrases destekli heterojen katalizör varlığında yapılan deneysel çalışmalarda daha ılıman tepkime koşullarında yüksek verimler elde edilmiş olup genel olarak katalizör miktarının, alkol/yağ molar oranının, tepkime süresinin, sıcaklığın, ultrases gücünün etkileri ve katalizör tekrar kullanılabilirlik performansı incelenmiştir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Katalizörlerin hazırlanmasında, ultrases destekli transesterifikasyon tepkimelerinde ve biyodizel analizinde kullanılan kimyasallar ve özellikleri Tablo 3.1'de yer almaktadır. Deneylerde kullanılan cam malzemeler ve özellikleri Tablo 3.2'de yer almaktadır.

Tablo 3.1: Kullanılan kimyasallar ve uygulama alanları.

Kimyasal	**Formülü**	**Marka**	**Özelliği**	**Kullanım türü**
Kanola yağı	-	Aymar	Yenilebilir kalitede	Tepken
Metanol	CH_3OH	Merck	HPLC saflıkta	Tepken
Kalsiyum karbonat	$CaCO_3$	Deajung Chemicals	Ekstra saf	Katalizör hazırlanmasında
Dolomit	$CaMg(CO_3)_2$	Rızalar Mozaik	0-200 mikron	Katalizör hazırlanmasında
Gliserin	$C_3H_8O_3$	Merck	≥%95	Katalizör hazırlanmasında
Metilheptadekanoat	$C_{18}H_{36}O_2$	Merck	≥%99	GC analizi
Heptan	C_7H_{16}	Merck	≥% 99	GC analizi
Helyum	He	Linde Gaz	%99.99	GC analizi (Taşıyıcı gaz)
Hidrojen	H_2	Linde Gaz	%99.99	GC analizi (FID)
Kuru Hava	N_2-O_2 karışımı	Linde Gaz	%99.99	GC analizi(FID)

Tablo 3.2: Deneylerde kullanılan cam malzemeler ve özellikleri.

Malzeme	**Özellik**
Silindirik 400 ml hacimli	Borucam (1 adet 29/32 – 2 adet 14,5/23 boyunlu)
Geri soğutucu	Borucam (30 cm)
Ayırma hunisi	Borucam(250 ml)
Santrifüj tüpü	(50 ml dibi konik)
Nüçe erleni	Borucam (250 ml)
Porselen süzgeç	Borucam (110 mm)
Porselen kroze	50 ml

3.2. Deney Düzeneğinde Kullanılan Ekipmanlar ve Cihazlar

3.2.1. Ultrases Üreteci

Kanola yağının katı katalizör varlığında yapılan transesterifikasyon tepkimelerinde Bandelin ® firmasının ürettiği "HD 2200 SONOPULS" cihaz kullanıldı. HD 2200 Sonopuls cihazı 20 ile 1000 ml sıvı hacminde çalışabilen, 2, 3, 6, 13, 19 ve 25 mm çaplarında problar takılabilen, 20 kHz frekansında ses dalgası üretebilen, pulslu ya da sürekli çalışabilen ve en fazla 200 W elektrik enerjisi harcayan bir ultrases üretecidir.

Şekil 3.1: Ultrases sistemi.

Şekil 3.2: Ultrases üreteci kontrol paneli.

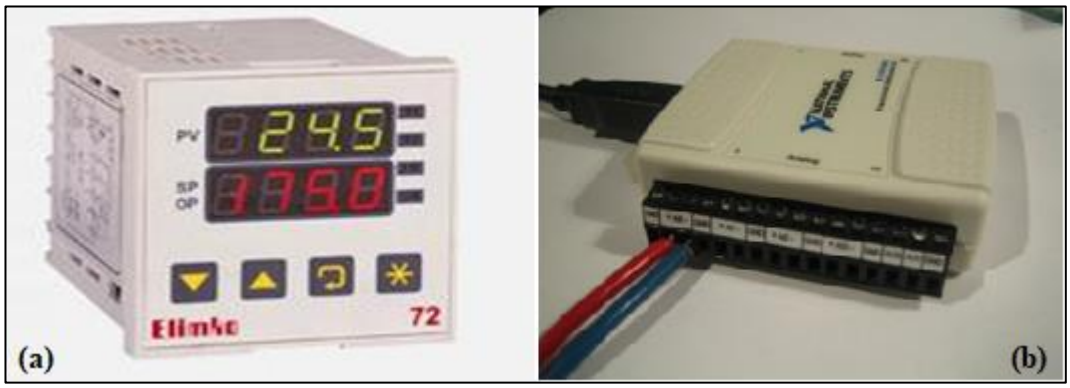
3.2.2. UNI-T UT71E Güç Ölçer

Tüm deneylerde ultrases üretecinin harcadığı elektrik gücünü ölçebilmek için UNI-T ® firmasının UT71E modeli kullanıldı. UT 71-E multimetresi 2500 W' a kadar 0,1 W çözünürlüğünde, %2 doğruluğunda gerçek kare ortalama karekök (RMS) ölçüm yapmaktadır. Ayrıca multimetrede bulunan USB çıkışından elektrik güç ölçüm değerleri anlık olarak bilgisayara aktarılabilmekte ve bilgisayara kaydedilebilmektedir.

Şekil 3.3: UNI-T UT71E Güç Ölçer.

3.2.3. Elimko EM 200 Sıcaklık Ölçer ve NI USB 6009

Kalorimetrik deneylerde sıcaklığın çevrim içi (on line) ölçülüp bilgisayara aktarabilmesi için Elimko EM 200, J tipi termokupl ile birlikte kullanıldı. Analog olarak ölçülen sıcaklık değerleri NI® USB 6009 DAQ (veri toplama) ile bilgisayara aktarıldı.



Şekil 3.4: a) Elimko EM 200 proses kontrolör. b) NI USB 6009 veri toplama kartı.

3.2.4. MF 120 NÜVE Kül Fırını

Katalizör hazırlanmasında kullanılan kül fırını 600 ile 1200 °C arasındaki sıcaklıkta çalışmakta olup, 2800 W kurulu güce ve 6 litre hacme sahiptir.

Şekil 3.5: Nüve MF 120 kül fırını.

3.2.5. Koehler Benchmark 2000 Santrifüj Cihazı

Motor güç kontrollü 0 ile 1800 devir/dakika hıza sahip, süre ayarlı, numune ısıtma özellikli ve 4 hazneli olan cihaz tepkime sonrası oluşan biyodizel ve gliserin fazlarının ayırılmasında kullanıldı.

Şekil 3.6: Koehler Benchmark 2000 santrifüj cihazı.

3.3. Kalorimetrik Deneyler

Kalorimetrik deneyler ultrases dönüştürücüsünün enerji verimliliğini değerlendirmek amacıyla yapıldı. Kalorimetrik deneylerden önce, deneylerde kullanılacak olan 3 boyunlu 400 ml hacminde cam reaktör, ısı kaybını önlemek için cam yünü ile yalıtıldı. Her deneyde reaktöre, reaktörün hacminin 300 mililitresinin dolduracak miktarda su, metanol, kanola yağı, metanol-kanola yağı karışımları (metanol/yağ molar oranı: 6/1, 9/1 ve 12/1) konuldu. Sıcaklık J tipi termokupl ile ölçülmeden önce termokupl'ın kalibrasyonu yapıldı. Deney süresince sıcaklık çevrim içi (online) olarak Elimko® M-200 bağlanmış J tipi termokupl ile ölçüldü, Elimko® dan alınan analog sinyal (0-20 mA), NI® USB 6009'la (DAQ) bilgisayara aktarılarak Labview ® programıyla sıcaklık verileri kaydedildi. Ultrasonik reaktörde sıcaklığın homojen dağılması için, reaktör manyetik karıştırıcıyla 200 devir/dak. ile sürekli olarak karıştırıldı. Kalorimetrik verim hesabında global verimin bulunabilmesi için de şehir şebekesinden harcanan elektrik gücü UT 71-E güç ölçer kullanılarak online

olarak ölçülüp 5 saniyelik aralıklarla bilgisayara kaydedildi. Ultrasesin kalorimetrik etkilerinin incelenirken, 19 mm çaplı prob kullanılarak, farklı % nominal güçlerde (%10-%70 aralığında), farklı puls oranlarında (0.8-1) incelendi. Deneylerde reaktöre ultrases verildiği anda sıcaklık(20 °C'de) ölçülmeye başlandı, sıcaklık istenen seviyeye(50°C) geldikten sonra ultrases durduruldu.

Şekil 3.7: Kalorimetrik deney sistemi.

Deneysel hesaplamalarla ilgili aşağıda örnek bir hesaplama verilmiştir.Deneysel hesaplama için gereken temel denklem:

$$\sum m \,.\, c_p = m_{sıvı} . c_{p\ sıvı} + m_{reaktör} . c_{p\ reaktör} \tag{3.1}$$

Burada $m_{sıvı}$ ultrases verilen sıvının kütlesi (g), $c_{p\ sıvı}$ sıvının ısı kapasitesi (J/g °C), $m_{reaktör}$ reaktörün kütlesi (g), $C_{p\ reaktör}$ reaktörün ısı kapasitesi (J/g °C) ise zamana bağlı sıcaklık değişim değeridir. Su için örnek hesaplamada %10 nominal 0.8 puls oranında sıcaklığın zamana bağlı artması 0.014 °C/s olarak bulundu. Buna göre $W_{kalorimetrik}$ 21.05 W olarak hesaplandı. Elektrik gücü hesaplamalarında şehir şebekesinden harcanan gücün aktif kısmı kullanılmış olup, reaktif kısım ihmal edilmiştir.

$$W_{elektrik} = V . A . \cos\varphi \tag{3.2}$$

3.4. Katalizör Hazırlama

Biyodizel üretiminde kullanılmak üzere $CaCO_3$ 840 °C'de 3 saat süreyle yapıldı. Kalsinasyondan sonra oluşan CaO(tepkime 3.3'e göre) porselen havanda öğütüldü. Öğütülme sırasında katalizörlerin havadan kaptığı nem ve CO_2'in uzaklaşması için 1 saat süreyle tekrar 840 °C'de kalsine edildi. Kül fırınından çıkarıldıktan sonra biyodizel deneyine kadar desikatörde saklandı. Aynı deney serisinde kullanılacak katalizörün miktarının hepsi bir kerede kalsine edilerek, deneyler arası katalizör farklılığı önlendi.

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \tag{3.3}$$

Deneylerde kullanılan dolomitin kimyasal bileşimi %23.50 kalsiyum, %12.07 magnezyum, %63.02 karbonat ve diğer bileşenlerden (Fe, SiO_2 gibi) %1.41 oluşmaktadır [Ilgen,2011]. Aynı süreçler dolomit için de uygulandı. Kalsine dolomit oluşum tepkimesi aşağıdaki 3.4 tepkimesinde verilmiştir.

$$CaMg(CO_3)_2 \rightarrow CaO + MgO + 2\ CO_2 \tag{3.4}$$

Deneylerde kullanılacak olan CaO ve kalsine dolomit katalizörlerinden farklı olarak kalsiyum digliseroksit (CaDG) katalizörü ise şu şekilde hazırlandı. 11.88 g CaO ve 39.8 g gliserin 172.16 g metanol içeren bir kaba konuldu. Bu karışım 60 °C'de 3 saat süreyle geri soğutuculu kapta karıştırıldı. Tepkime ilerledikçe katının rengi beyazdan açık sarıya döndüğü gözlemlendi. Daha sonra oluşan katı vakum altında nüçe erleninden filtre edildi. THF ile yıkandı. 60 °C'de vakumlu etüvde bir gece boyunca kurutuldu. Aşağıdaki 3.5 tepkimesine göre meydana gelen katı (CaDG) desikatörde saklandı. Sentezlenen CaDG'in saflığı titrasyon ve kalsinasyon ile bulundu.

$$CaO_{(katı)} + 2C_3H_8O_{3(sıvı)} \rightarrow Ca(C_3H_7O_3)_{2(katı)} + H_2O \tag{3.5}$$

3.5. Ultrases Destekli Biyodizel Üretimi Ön Deneyleri

Ultrases destekli biyodizel üretim ön deneylerinde tepkime hacmi (250 ml) aynı tutularak akustik güç yoğunluğunun her deneyde aynı olması hedeflendi. 6/1 metanol/kanola yağı molar oranı için örnek hesaplama aşağıda yer almaktadır. 6/1 Alkol/yağ oranı için;

$$v_{metanol} + v_{kanola\ yağı} = 250\ ml \tag{3.6}$$

$$n_{metanol} = 6.\, n_{kanola\ yağı} \tag{3.7}$$

$$\frac{v_{metanol}.d_{metanol}}{m_{a_{metanol}}} = 6.\ \frac{v_{kanola\ yağı}.d_{kanola\ yağı}}{m_{a_{kanola\ yağı}}} \tag{3.8}$$

$$\frac{v_{metanol}\ 0.792}{32.04} = 6.\frac{v_{kanola\ yağı}.\ 0.915}{876.6} \tag{3.9}$$

$$v_{metanol} = 0.253\ v_{kanola\ yağı} \tag{3.10}$$

$$1.253\ x\ v_{kanola\ yağı} = 250\ ml \tag{3.11}$$

$$v_{kanola\ yağı} = 199.521\ ml \tag{3.12}$$

$$m_{kanola\ yağı} = v_{kanola\ yağı} \times d_{kanola\ yağı} \tag{3.13}$$

$$m_{kanola\ yağı} = 199.521 \times 0.915 = 182.562\ g \tag{3.14}$$

$$v_{metanol} = 50.479\ ml \tag{3.15}$$

$$m_{metanol} = v_{metanol} \times d_{metanol} \tag{3.16}$$

$$m_{metanol} = 50.479 \times 0.792 = 39.979\ g \tag{3.17}$$

Deneysel planda katalizör miktarı (% ağ.yağ), metanol/kanola yağı oranı (mol/mol), sıcaklık(°C), ultrases elektrik gücü (W) ve ultrases maruziyet süresi (dak.) dikkate alınarak deney planı yapıldı. Numerik değişkenlerin alt ve üst sınır tablo 3.3'de verildi. Bu deney planı CaO ve kalsine dolomit katalizörleri için uygulanarak, katalizör tipinin biyodizel verimine olan etkisi de incelendi.

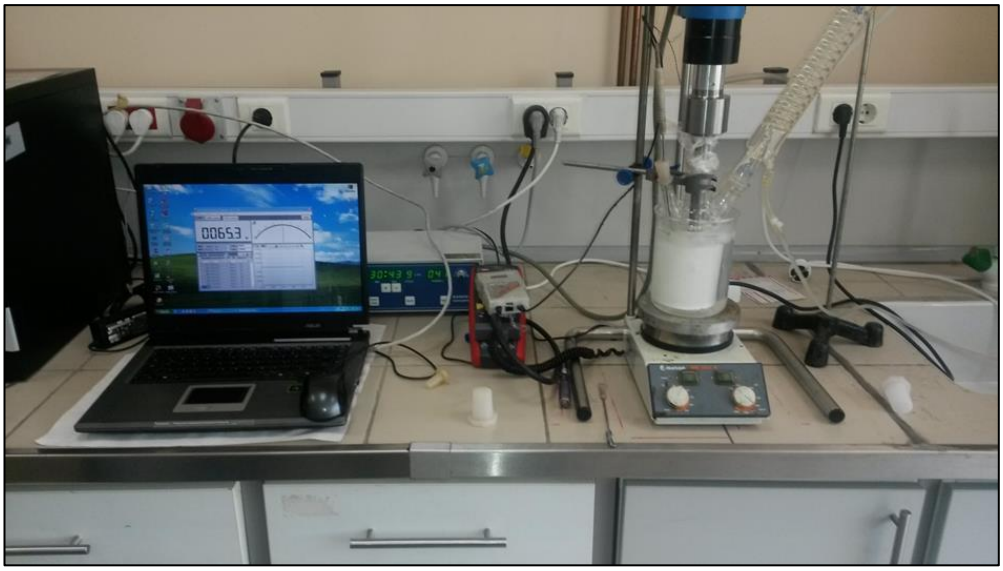
Tablo 3.3: Ultrases destekli biyodizel üretimi ön deneylerindeki değişkenler ve numerik değerleri.

Değişkenler	**Alt Seviye**	**Başlangıç Deney Şartları**	**Üst Seviye**
Katalizör miktarı (%ağ. yağ)	3	5	7
Metanol/kanola yağı oranı (mol/mol)	4	9	15
Süre (dak.)	60	90	120
Ultrases elektrik gücü (W)	30	40	50
Sıcaklık (°C)	25	55	60

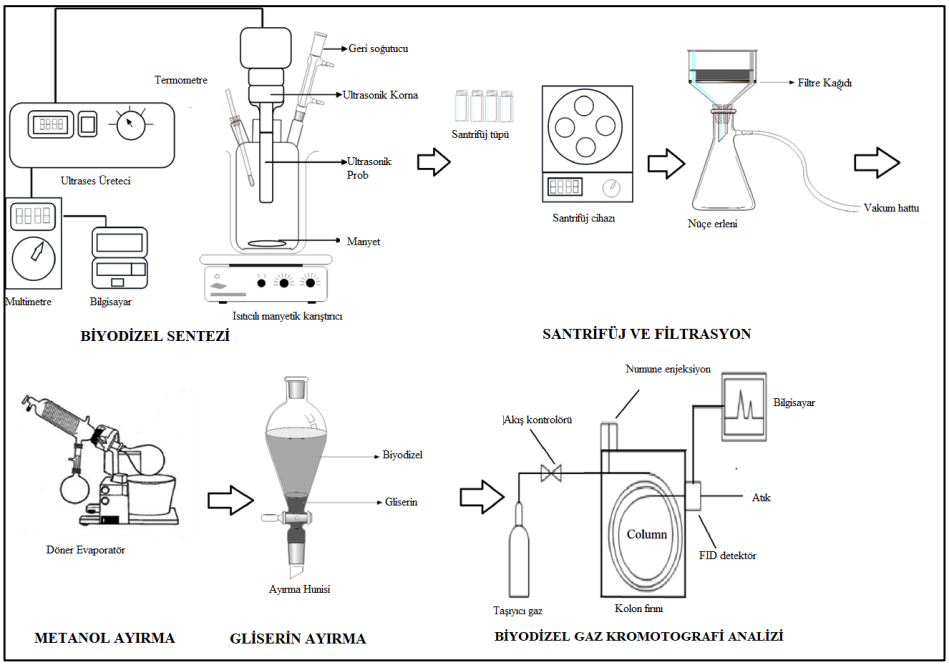
Transesterifikasyon deneyleri 300 ml üç boyunlu geri soğutuculu reaktörde yapıldı. Tepkime başlangıcında önceden belirlenen miktarda metanol ve katalizör reaktöre boşaltıldı ve karışım manyetik olarak karıştırılmaya başlandı. Daha sonra karışıma kanola yağı eklendi. Her bir deney başlamadan önce, elde edilen heterojen karışıma sürekli modda ultrases verilerek bileşenlerin iyi bir şekilde karışması sağlandı. Ultrasesin kalorimetrik etkisiyle yani ultrasese maruz bırakılan sıvıların ısınmasıyla ve ısıtıcılı manyetik karıştırıcının ısıtıcısının açılmasıyla, karışımın sıcaklığı, tepkime yapılmak istenen sıcaklığa getirildi. Bütün deneylerde heterojen karışıma pulslu modda (puls oranı 0.9) ultrases verildi. Ultrases pulslu modda verilerek, enerji tüketimini azaldı, reaksiyon sıcaklığını iyi kontrol edebildi ve ayrıca ultrases üretecinin fazla ısınmaması sağlandı.

Sonoreaktördeki kavitasyonel aktivitenin homojen ve kararlı olması için ayrıca her deneyde 600 devir/dak. manyetik karıştırma uygulandı. Ultrasesin tepkime ortamını ısıtma etkisinden dolayı sonoreaktörün içine yerleştirildiği behere kristal buz ilave edilerek, tepkime sıcaklığının ayar noktasına ± 2 °C aralığında tutulmaya çalışıldı.

Tepkime bitiminde heterojen karışım santrifüj(50 ml) tüplerine alındı. 30 dakika süreyle 1200 devir/dak. hızında santrifüj edildikten sonra katı katalizör santrifüj ile ayrıldı. Daha sonra askıda kalabilecek ya da santrifüjle ayrılamamış katı katalizörü ayırmak için heterojen karışım mavi bant süzgeç kâğıdıyla porselen süzgeçten nüçe erlenine süzüldü. Filtrasyon sonrası karışımda kalan fazla metanol döner evaporatörle (100 mbar) vakum altında ayrıldı. Elde edilen sıvı ürün ayırma hunisine konulduktan sonar 1 gün bekletildi ve biyodizel fazı ile gliserin fazının ayrılması sağlandı. Daha sonar biyodizel fazından alınan örnek gaz kromotografisinde (GC) ve yakın infrared spektrofotometresinde (NIR)'da analiz edildi.



Şekil 3.8: Ultrases destekli biyodizel üretimi deney düzeneği.



Şekil 3.9: Ultrases destekli biyodizel üretimi akış diyagramı.

3.6. D-Optimal Deney Tasarımı ile Yapılan Biyodizel Deneyleri

Biyodizel veriminin en yüksek olduğu proses şartlarının belirlenmesi amacıyla, daha önce yapılan klasik deney tasarımından farklı olarak istatistiksel deney tasarımı kullanarak deneyler yapıldı. İstatistiksel planlama metotları arasında Yanıt Yüzey Yöntemi (RSM) değişkenlerin taranmasında, model geliştirilmesi ve optimizasyonunda geleneksel metotlardan daha az sayıda deney içermesinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. Proses yanıtlarının seçimi, numerik değişkenlerin ve değişken seviyelerinin belirlenmesi gibi planlanmanın çeşitli safhalarında kullanılmaktadır.

Katalizör miktarı (A), metanol/kanola yağı molar oranı (B), ultrases elektrik gücü(C), süre(D) ve sıcaklık (E) numerik değişkenler olarak; katalizör tipi(F) kategorik değişken olarak belirlendi. Değişkenlerin alt ve üst seviyeleri biyodizel üretimi ön deneylerinden elde edilen sonuçlara göre belirlendi. Tablo 3.4'de numerik değişkenlerin alt ve üst seviyelerin sayısal değerleri ve kategorik değişken olan katalizör tipi yer almaktadır.

Tablo 3.4: D-optimal deney planındaki numerik ve kategorik değişkenler.

Değişken Adı	**Alt Seviye**	**Üst Seviye**
Katalizör miktarı (%ağ. yağ) (A)	3	7
Metanol/kanola yağı molar oranı (mol/mol) (B)	4	12
Ultrases gücü (W) (C)	0	60
Süre (dak.) (D)	75	135
Sıcaklık (°C) (E)	45	60
Katalizör tipi(F)	CaO, kalsine dolomit ve CaDG	

Kategorik değişken olan katalizör tipi(F) ise katalizör tipinin (katalizör aktivitesinin) biyodizel verimine olan etkisini incelemek için CaO, kalsine dolomite ve kalsiyum digliserit (CaDG) katalizörleri kullanıldı. Katalizör miktarı, (A), metanol/kanola yağı oranı (B), Ultrases gücü(C) ve süre (D) dört seviyede; sıcaklık(E) değişkeninin alt ve üst sınırının birbirine yakın olmasından dolayı üç seviyede incelendi. Ultrases gücünün(W) alt limiti 0 W olarak belirlendi. Böylelikle deney planına sessiz deneylerde ilave edilerek ultrases destekli ve sessiz yani geleneksel biyodizel üretim verimleri karşılaştırıldı. Ayrıca deney planı hazırlanırken incelenen numerik değişkenlerin en az 3 seviyede olmasına dikkat edilmiş olup, numerik değişken proses yanıtına yani biyodizel verimine olan etkinlerinin daha iyi belirlenmesi istendi. Tablo 3.5'da numerik değişkenlerin incelendiği seviyeler verilmiştir.

Tablo 3.5: D-optimal deney planındaki numerik değişkenlerin incelendiği seviyeler.

Değişken Adı	**Seviye sayısı**	**İncelendiği seviyeler**
Katalizör miktarı (%ağ.yağ)	4	3.00, 5.00, 5.67, 7.00
Metanol/yağ oranı (mol/mol)	4	4, 8, 9.33, 12
Sıcaklık (°C)	3	45, 52.5, 60
Süre (dak.)	4	75, 105, 115, 135
Ultrasonik güç (W)	4	0, 30, 40, 60

Son yıllarda, optimal tasarımlar, karışık tip (numerik/kategorik) deneylerin tasarlanmasındaki başarılı uygulamalarından dolayı sıkça tercih edilmektedir. D optimal, minimum varyansla parametrelerin bağımsız tahminlemek için deney planlanmasında kullanılır. Bu çalışmada ikinci dereceden model seçildi. Bu model numerik ve kategorik değişkenler için birinci derece (doğrusal) terimleri, ikili etkileşimleri ve numerik değişkenler için ikinci derece (quadratik) terimleri içermektedir.Deney planında kullanılan model parametre sayısı 33 olup, D optimal deney tasarımı 46 deneyden oluşmaktadır. Bu deneylerden beş tanesi uyum eksikliğini hesaplamak, diğer beş tanesi de deneysel hatayı hesaplamak için ve üç tanesi de üç farklı katalizör için merkez noktası ek deneyi olarak tasarlandı. Tablo 3.6'de D-optimal deney planındaki deneylerin dağılımı ve sayısı verilmiştir. Katalizör tipine göre deney sayıları Tablo 3.7'de verilmiştir. Design Expert® 7.0 (deneme sürümü) D optimal deney planının oluşturulması için kullanıldı. Model geliştirme çalışmalarında üç regresyon metodu kullanıldı. Bu regresyon metotları sırasıyla; geri eleme, ileri seçme ve adım adım seçme olup deneysel veriye ayrı ayrı uygulandı. Geri eleme, en iyi regresyon modelinin seçiminde daha başarılı oldu. Düzeltilmiş bağıntı katsayısı ($R^2_{düz.}$) ve tahmini bağıntı katsayısı ($R^2_{tah.}$) istatistiksel göstergeler olarak dikkate alındı. Varyans analizi (ANOVA) için, %5 güven aralığı uygulanarak modeldeki anlamlı terimler belirlendi. Tablo 3.8'de ise D-optimal deney planında kullanılan aday noktalar verilmiştir. Aday noktaların doğru seçimi istatistiksel deney planının oluşturulmasında ve deney planı yanıtının doğru tahminlenmesi açısından çok önemlidir.

Tablo 3.6: D-optimal deney planındaki deneylerin dağılımı.

Deney noktaları	**Deney Sayısı**
Model noktası	33
Model uyumu tahmini	5
Tekrar deneyleri	5
Ağırlık merkezi deneyi	1 x 3 (3 farklı katalizör)
Toplam	46 deney

Tablo 3.7: Katalizör tipine göre deney sayıları.

Katalizör Tipi	**Tekrar deney sayısı**	**Sessiz deney sayısı**	**Ultrases destekli deney sayısı**	**Toplam Deney Sayısı**
CaO(A)	2	6	10	16
Kalsine Dolomit (B)	2	5	11	15
CaDG (C)	2	6	9	15

Tablo 3.8: D-optimal deney planında kullanılan aday noktalar.

Aday Noktalar
Tepe noktaları
Kenar merkezleri
Kısıtlanmış düzlem ağırlık merkezi
Eksenel kontrol noktaları
İç noktalar
Ağırlık merkezi (Orta nokta)

Deney şartları ve biyodizel verimleri Bulgular ve Tartışma kısmında verilmiştir. Deneyler tamamlandıktan sonra programa girilen biyodizel verimleri ile global model denklemi ve her bir katalizör için model denklemi çıkarıldı. Daha sonra maksimum biyodizel veriminin olduğu deney şartları Design Expert programınının optimizasyon alt programıyla bulundu ve bu şartlarda katalizör tekrar kullanım deneyleri yapıldı.

3.7. Katalizör Tekrar Kullanım Deneyleri

Optimum deney şartları belirlendikten sonra optimum deney şartlarında taze katalizörle deney yapıldıktan sonra özel olarak yapılmış santrifüj tüplerine aktarılan heterojen karışım 1000 devir/dakika hızda 30 dakika süreyle santrifüjlendi. Şekil 3.10’da santrifüj tüpleri gösterilmektedir.

Şekil 3.10: Özel yapım santrifüj tüpleri.

Santrifüj kabının üst kısmından sıvı kısım alındı. Daha sonra sıvı kısım mavi band kâğıdıyla nüce erleni ve porselen süzgeç ile süzüldü. Sıvının içerisindeki fazla metanolün uzaklaştırılması için döner evaporatör kullanıldı. Daha sonra heterojen sıvı-sıvı karışım ayırma hunisinde biyodizel ve gliserin fazlarının ayrılması için beklendi. Daha sonra biyodizel fazından numune alınarak NIR'da analiz edildi.

Santrifüj tüpünde kalan katı katalizör spatül yardımıyla ve en sonunda metanolle süpürülerek hiç bir rejenerasyon işlemi yapılmadan reaktöre geri döndürüldü. Aynı katalizör tekrar hiçbir işlem yapmadan reaktöre aktarıldı. Katalizör bir sonraki deneye kadar katalizörün santrifüj tüpünden alınmasında kullanılan metanolde hava almayacak şekilde reaktörün içerisinde ve metanolün buharlaşmasını engellemek için buzdolabında bekletildi. Yeni tekrar kullanım deneyine geçmeden önce; ultrasonik proba, reaktörün ölü noktalarına ve santrifüj tüpüne yapışan katalizörlerin telafisi için reaktöre başlangıçta konan katalizör ağırlığının %5'i kadar yeni katalizör takviyesi yapıldı. Başlangıç biyodizel verimi, %90'ın altına düştüğü noktaya kadar tekrar kullanım deneyleri aynı şekilde yürütüldü.

Ayrıca katalizör aktivitesine ultrasesin etkilerini incelemek için (sadece CaO için) aynı şartlarda (CaO için ultrases destekli optimum deney şartlarında) sessiz yöntemle de katalizörün tekrar kullanılabilirliği incelendi. Katalizör tekrar kullanım deneylerinin verimleri ve katalizör deaktivasyon nedenleri ve katalizör rejenerasyon yöntemleri ile ilgili sonuçlar Bulgular ve Tartışma kısmında verildi.

3.8. Biyodizel Analizi

3.8.1. Biyodizel'in Kimyasal Analizi

Biyodizel üretildikten sonra saflığının belirlenmesi için gaz kromotografisi kullanıldı. Gaz kromotograsine verilen örneklerde GC cihazında yüklü olan program gereği, örnekte olan yağ asidi metil esteri miktarına (FAME) bakıldı. Transesterifikasyon reaksiyonu sonundaki metil ester içeriğinin verimi; alev iyonizasyon dedektörü (FID) ve kapilar bir kolon ile (CARBOWAX 20M) donatılmış, Agilent 6890 gaz kromotografisi kullanılarak analiz edildi. Metil ester içeriği verimi aşağıdaki formulasyonla değerlendirilmiştir (Avrupa Standartı EN 14103, Nisan 2003):

$$C = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\% \qquad (3.18)$$

Burada, ΣA C_{14} 'teki metil esterden $C_{24:1}$ 'teki metil estere kadar olan toplam pik alanı; A_{EI} metil heptadekanoat'ın karşılığı olan pik alanı; C_{EI} metil heptadekanoat çözeltisinin konsantrasyonu (mg/ml) 10 mg/ml çözelti; V_{EI} metil heptadekanoat çözeltisinin hacmi (ml) ve m ise örneğin kütlesidir (mg).

3.8.2. Biyodizel'in Yakın Infrared Spektrofotometresi (FT-NIR) ile Analizi

NIR spektroskopisi, 800-2500 nm (12500- 4000 cm^{-1}) dalga boyu aralığındaki elektromanyetik radyasyonun absorpsiyonu temeline dayanan ve analiz amaçlı kullanılan bir tekniktir. Bahsedilen dalga boyu aralığındaki elektromanyetik spektrumdaki absorpsiyon ile örnekteki özelliklerin korelasyon halinde olması ve bu korelasyonun NIR spektroskopisi ile belirlenerek çözülmesi NIR cihazının özellikle ürünlerin fiziksel ve kimyasal analizlerinde rutin olarak kullanılabilmesine imkan sağlar. NIR tekniği kullanımının kolay olmasından dolayı endüstriyel kuruluma uygun olup, ekipman temini ve çalışması bakımından diğer tekniklere oranla daha kolaydır. NIR spektroskopisi genellikle gıda analizlerinde kullanılmakla beraber tarım, kimya sanayisi ve eczacılık gibi alanlarda da kullanılabilmektedir.

Üretilen biyodizelin saflığının belirlenmesi için biyodizel örnekleri Yakın Infrared Spektrofotometresi FT-NIR ile analiz edildi. Tüm yakın kızılötesi spektrumlar 800-2500 nm (4000-12500 cm^{-1}) arasında 8 cm^{-1} çözünürlükte Bruker® Multi Purpose Analyzer (MPA) Fourier Transform Near Infrared Analyzer spektrometre cihazı ile elde edilmiştir. Kullanılan spektrometre TE-InGaAs dedektör ve 20 W tungsten-halojen lambası ile donatılmıştır. Cihaz her bir örnek spektrumu için 25 kez tarama yapacak şekilde ayarlandı. Şekil 3.11'de analizlerde kullanılan NIR spektrofotometresi yer almaktadır. NIR spektrofotometresi Biyodizel'in NIR spektrofotometresinde analizi için, saflığı, %100 olan biyodizel hazırlanması ve farklı oranlarda yağ ile karıştırılıp, elde edilen karışımların cihaza okutulması ile kalibrasyon eğrisinin oluşturulması ile yapıldı. %100 saf biyodizel numunesi elde etmek için 6/1 oranda 65° C'de %1 KOH kullanılarak 1 saatlik reaksiyon sonucunda biyodizel sentezlendi. Biyodizel numunesinin saflığı gravimetrik olarak ve gaz kromotografisi ile de doğrulandı. Reaksiyon sonrası biyodizel ve gliserin ayrıldıktan sonra gliserin aşağıdan alındı. Gliserin daha iyi ayrılması için gliserinin üzerine biraz daha biyodizel numunesi alınarak tüm gliserin uzaklaştırıldı. Daha sonra kalan biyodizel içindeki KOH'ın ayrılması için biyodizel miktarının 1/3'ü kadar saf su ile 5 defa yıkandı. Son ayrımın gerçekleşmesi için bir gün bekletildi.

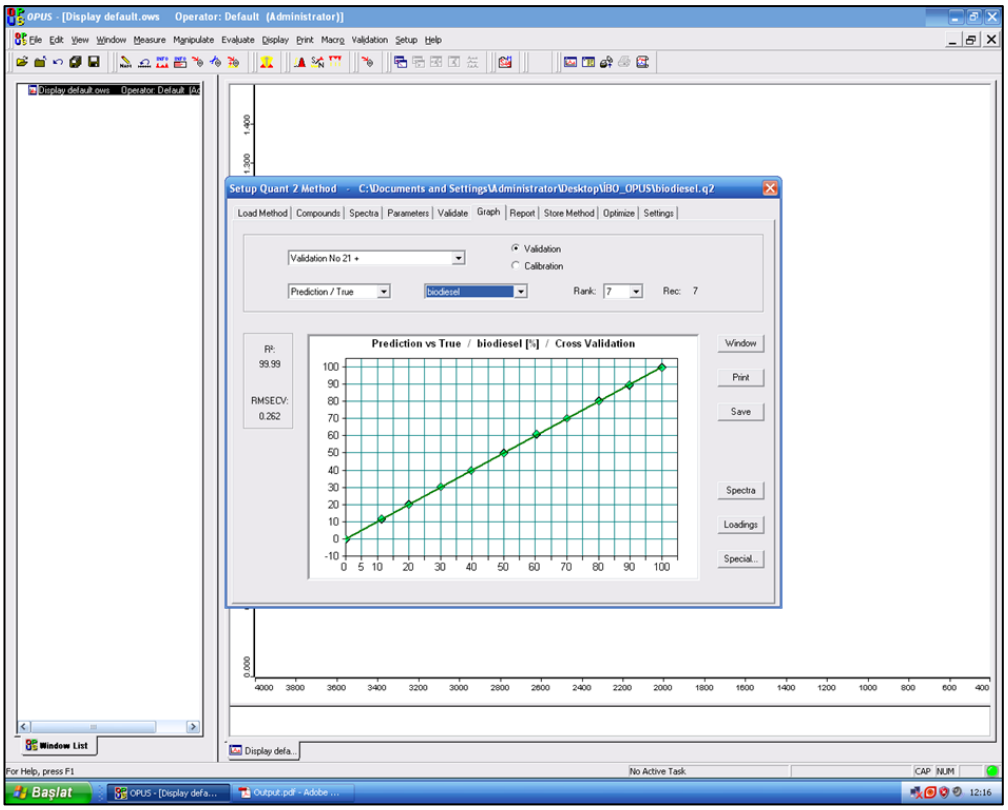
Şekil 3.11: Biyodizel analizinde kullanılan Bruker MPA FT-NIR spektrofotometresi.

Saflığı %100 olan biyodizel numunesi, farklı oranlarda yağ ile karıştırılıp hazırlanan sentetik karışımlar cihazda üçer kere okutulduktan sonra cihazın bağlı

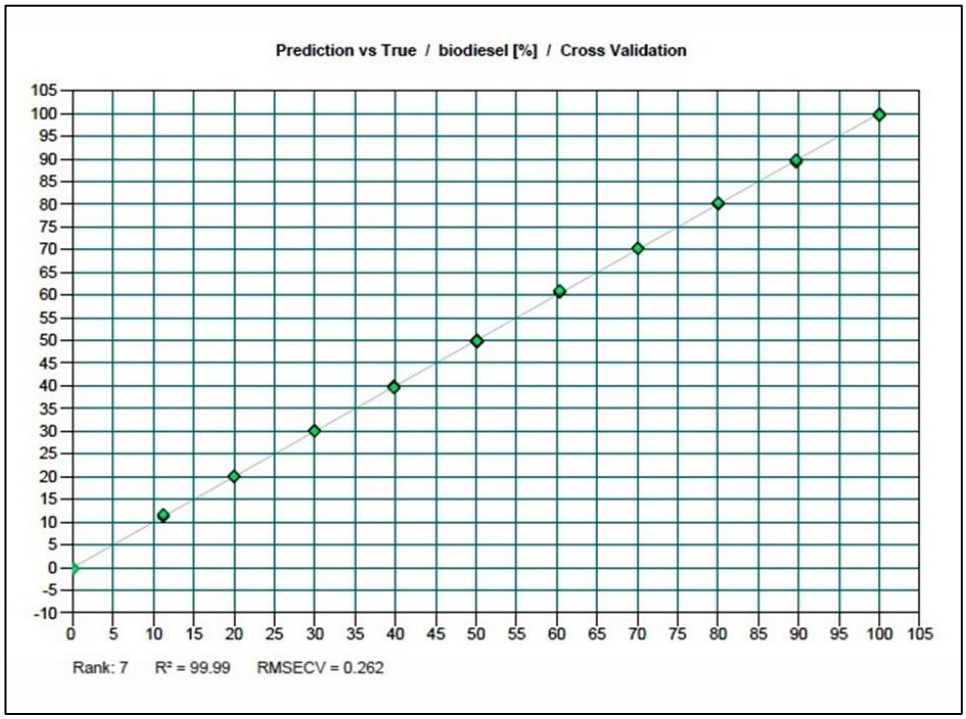
olduğu bilgisayardaki OPUS programından karışım yüzdeleri girilerek kalibrasyon eğrisi ve model oluşturuldu. Karışımların bileşimi Tablo 3.9'da yer almaktadır. Kullanılan OPUS programının menüsü Şekil 3.12'de verilmiştir. Şekil 3.13'de ise biyodizel içeriğinin tahmini ve gerçek değerinin uyumu yer almaktadır. Oluşturulan modelin grafikleri aşağıda yer almaktadır. NIR'da analiz yapılmadan önce dikkat edilecek hususlar şunlardır. Biyodizel fazında gliserin, katı madde ve askıda madde olmamalıdır. Biyodizel numunesi berrak olmalı ve bulanıklık olmamalıdır. Ayrıca biyodizel numunesinde metanol veya diğer sıvı bileşenler olmamalıdır.

Tablo 3.9: Sentetik karışımların yağ-biyodizel bileşimi.

Örnek kodu	**Eklenen yağ miktarı (g)**	**Eklenen biyodizel miktarı (g)**	**Biyodizel (% ağ.)**	**Yağ (% ağ.)**
1	9.993	0.000	0.00	100.00
2	9.495	0.520	5.19	94.81
3	8.998	1.137	11.22	88.78
4	8.529	1.586	15.68	84.32
5	8.000	1.998	19.98	80.02
6	7.500	2.542	25.31	74.69
7	7.016	3.003	29.97	70.03
8	6.527	3.644	35.83	64.17
9	6.049	3.997	39.79	60.21
10	5.510	4.552	45.25	54.76
11	4.008	4.022	50.09	49.91
12	4.531	5.517	54.91	45.09
13	2.001	3.045	60.34	39.66
14	3.539	6.539	64.88	35.12
15	1.508	3.525	70.04	29.96
16	2.501	7.657	75.38	24.62
17	1.008	4.037	80.02	19.98
18	1.575	8.516	84.39	15.61
19	0.530	4.607	89.68	10.32
20	0.552	10.000	94.77	5.23
21	0.000	5.302	100.00	0.00



Şekil 3.12: OPUS program menüsü.



Şekil 3.13: Biyodizel içeriğinin tahmin ve gerçek değerinin uyumu.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Kalorimetrik Deney Sonuçları

Sonokimyasal dönüşümler için gereken gücün belirlenmesi büyük öneme sahiptir. Bu farklı yollardan işlemlerle spesifik ölçümler yapılarak gerçekleştirilebilir. Ultrasonik dönüştürücüye gelen elektrik enerjisinin (Watt) belirlenmesi, ultrasese maruz bırakılan ortam tarafından absorplanan akustik enerjinin değerlendirilmesi ile (Mekanik enerjinin ısıya dönüşmesi, Watt veya kimyasal türlerin kaybolması ya da oluşmasına dayanan kimyasal dozimetre ile belirlenebilir. Hidrojen peroksit (H_2O_2) oluşumu ve Weissler tepkimeleri örnek verilebilir [Iida et al.,2005].

Pratik açıdan bakacak olursak, kalorimetrik yöntem kolayca uygulanabilen ve reaktöre ne kadar enerji girdiğini ölçebildiğimiz basit bir yöntemdir. Ultrases destekli biyodizel üretiminde, ultrasesin biyodizel üretimine etkisini fiziksel ve mekanik olup, kimyasal herhangi bir etkisi olmadığından sadece kalorimetrik yöntem ile ultrasesin biyodizel üretimine etkilerini incelemek yeterli olacaktır. Bu amaçla kalorimetrik deneyler farklı elektrik güç seviyelerimde ve çeşitli sıvılarla yapıldı. Tablo 4.1'de de görüldüğü gibi ultrases üreticine uygulanan güç ile kalorimetrik güç arasında doğrusal bir ilişkinin olduğu görülmektedir.

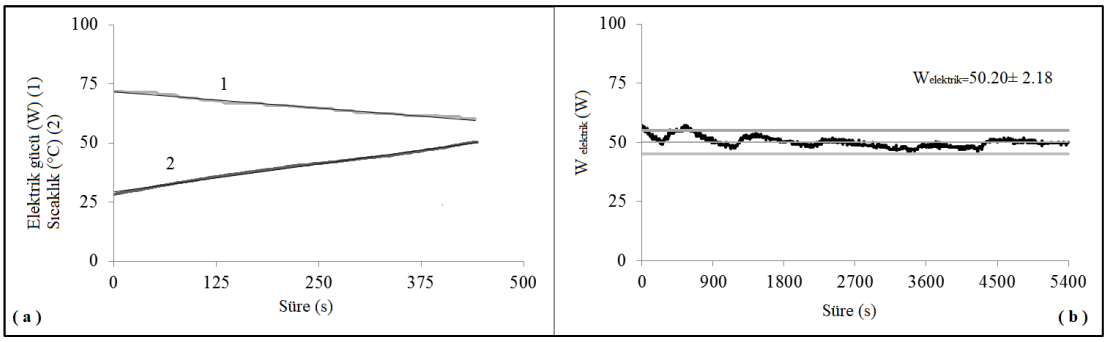
$$W_{kalorimetrik} = a.W_{elektrik} - b \tag{4.1}$$

Eğim değeri olan (a) US üretecinin enerji verimliliğini değerini ifade ederken, (b/a) değeri kavitasyon habbelerinin üretilmesi için ultrases üreticine verilmesi gereken minimum elektrik gücünü ifade etmektedir.

Tablo 4.1: Kalorimetrik deney sonuçları.

Sıvı	**Denklem**	**Korelasyon katsayısı (R^2)**
Su	$W_{kalorimetrik}=0.763*W_{elektrik}-6.40$	0.9939
Kanola yağı	$W_{kalorimetrik}=0.937*W_{elektrik}-15.24$	0.9790
Metanol	$W_{kalorimetrik}=0.615*W_{elektrik}-5.71$	0.9939
Metanol-kanola yağı karışımı (6/1 molar oran)	$W_{kalorimetrik}=0.659*W_{elektrik}-2.15$	0.9919
Metanol-kanola yağı karışımı (9/1 molar oran)	$W_{kalorimetrik}=0.677*W_{elektrik}-7.20$	0.9918
Metanol-kanola yağı karışımı (12/1 molar oran)	$W_{kalorimetrik}=0.645*W_{elektrik}-7.20$	0.9750

Tablo 4.1'de de görüldüğü gibi 4.1 denkliğindeki a ve b parametreleri ultrases maruz bırakılan sıvının kimyasal ve fiziksel özellikleri (vizkosite, buhar basıncı ve ısı kapasitesi gibi) göre değişmektedir. Sıcaklığın yükselmesine bağlı olarak ortam vizkositesinin düşmesine, ultrases dalgalarının ilerlemesini ve dağılmasına engel olur. Aynı zamanda, yüksek sıcaklıklarda metanol gibi uçucu bileşenlerin varlığına bağlı olarak oluşan buhar boşlukları, habbecik çöküş yoğunluğunu azaltır ve bunun sonucu olarak kavitasyon etkileri azalır. Ultrases maruziyeti süresi boyunca, sıcaklığın yükselmesiyle beraber, sisteme uygulanan elektrik gücü ve buna bağlı olarak ultrases kalorimetrik gücü, sıvının çeşitli özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonuyla değişmesiyle azalır. Bu sebeple ultrases sistemine verilen elektrik enerjisi tüm deney transesterifikasyon deneyleri boyunca izlendi. Izotermal tepkime şartlarında yürütülen bir transesterifikasyon tepkimesi için, ultrases gücünün zamanla değişimi şekil 4.1(b)'de yer almaktadır. Şekilde de görüldüğü gibi elektrik gücü ±2 W standart sapmayla deney süresi boyunca ayar noktasında sabit tutuldu.

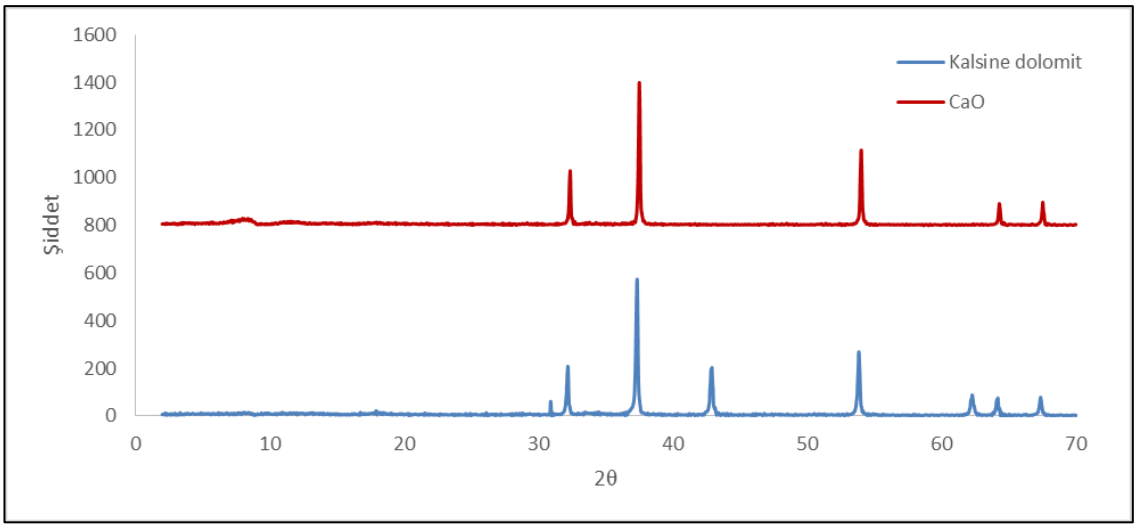


Şekil 4.1: a) Sıcaklık-güç ilişkisi. b) Sabit sıcaklıkta elektrik gücünün zamanla değişimi.

Kalorimetrik deneylerin sonuçları incelediğimizde, ultrasesin fiziksel ve mekanik etkilerinin, ultrasese maruz bırakılan ortama göre değiştiği ve sıcaklık arttığında azaldığı görülmektedir. Bu sebeple, ultrases destekli transesterifikasyon deneyinin başında sisteme verilen güç ile tepkime boyunca verilen gücün aynı olması için, tepkime süresi boyunca sisteme verilen elektrik gücün ölçülmesinin ve güç ayar(set) noktasının özellikle sıcaklık değişiminin olduğu deneylerde deney boyunca güncellenmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

4.2. Ultrases Destekli Biyodizel Üretimi Ön Deneylerinin Sonuçları

Transesterifikasyon tepkimelerini gerçekleştirmeden önce biyodizel üretimi ön deneylerinde kullanılacak olan katalizörlerin yani CaO ve kalsine dolomitin XRD'leri çekilerek karakterizasyonu yapıldı. Katalizörlerin XRD desenleri, 40 kV ve 40 mA'de çalışan bakır anotlu Rigaku difraktometresi ile, 2-70 θ aralığında, 0.02 tarama basamak genişliği ve 0.3 s hızıyla elde edildi. CaO ve kalsine dolomitin XRD'leri şekil 4.2'de verilmiştir. 32.1°, 37.3°, 53.8°, 64.1° ve 67.4° CaO'in karakteristik pikleri olup MgO'in karakteristik pikleri ise 42.8° ve 62.3°'dir. Katalizörlerin XRD şekilleri incelendiğinde her iki katalizörün oksit formunda olduğu ve yüksek kristaliniteye sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.2: CaO ve kalsine dolomitin XRD grafikleri.

4.2.1.Ultrases Destekli Biyodizel Üretiminde Tepkime Parametrelerinin Etkisi

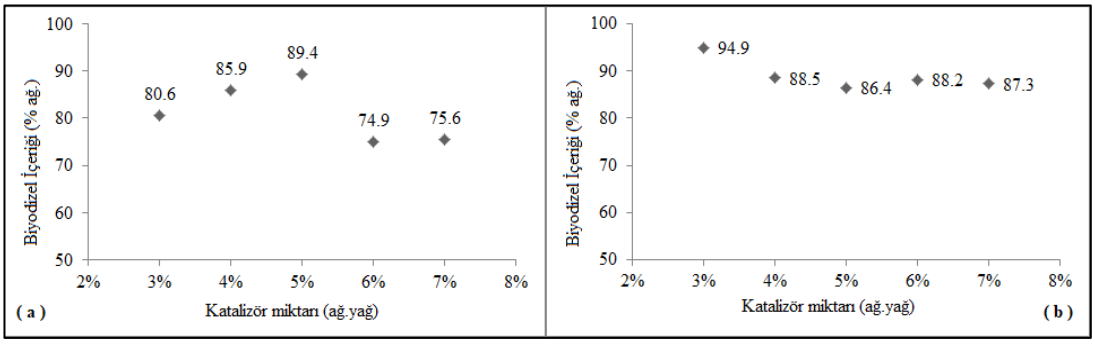
CaO ve kalsine dolomit katalizörlerinin ultrases destekli biyodizel üretimindeki katalitik aktivitelerini karşılaştırmak ve literatürdeki yapılmış benzer çalışmalardaki değişken aralıkları kullanarak, ultrases destekli biyodizel üretiminde değişkenlerin etkilerimi incelemek amacıyla ultrases destekli biyodizel üretim ön deneyleri yapıldı.

Katalizör miktarı (% ağ.yağ), metanol/kanola yağı oranı (mol/mol), sıcaklık(°C), ultrases elektrik gücü (W) ve ultrases maruziyet süresi (dak.) değişken olarak seçilmiş olup sırasıyla bu değişkenlerin etkileri CaO ve kalsine dolomit katalizörlerin varlığında ultrases destekli biyodizel üretiminde incelendi.

4.2.1.1. Katalizör Miktarının Etkisi

Katalizör miktarının etkisi %3 ağ. yağ ile %7 ağ. yağ aralığında 9/1 metanol/kanola yağı molar oranında, 55°C'de, 90 dakika tepkime süresiyle ve 40 W ultrases gücünde incelendi. Şekil 4.3'den de görüldüğü gibi, kalsine dolomit katalizörünün varlığında, biyodizel verimi %3'den %5 ağ. yağ katalizör miktarına kadar tepkime hızının aktif merkez sayısının artması durumuna bağlı olarak artmış [Gole and Gogate, 2010], %5 ağ. yağ katalizör miktarında maksimum değerine ulaşmıştır. CaO katalizörünün kullanıldığı durumda ise %3 ağ.yağ katalizör miktarı yüksek biyodizel verimi için uygundur. Yüksek katalizör miktarlarındaki sert verim

düşüşü, katalizör miktarının artmasına bağlı olarak katalizör taneciklerinin ultrases yayılımını engellemesine bağlı olabilir. Bu da katalizör partikülleri etrafındaki kütle aktarım hızlarının düşmesine neden olur. Aynı zamanda, yüksek katalizör miktarları özellikle bazik katalizörler için sabunlaşma gibi yan tepkimelerinin artmasına sebep olabilir. Mootabadi et al. 20 kHz frekansında ve 200 W ultrases gücünde CaO katalizör varlığında ultrasesin biyodizel verimine etkileri incelediklerinde, %3 ağ. yağ katalizör miktarında, 9/1 metanol/yağ oranında, 65°C'de ve 60 dakika sonunda %77.3 biyodizel verimi elde etmişlerdir [Mootabadi et al., 2010].

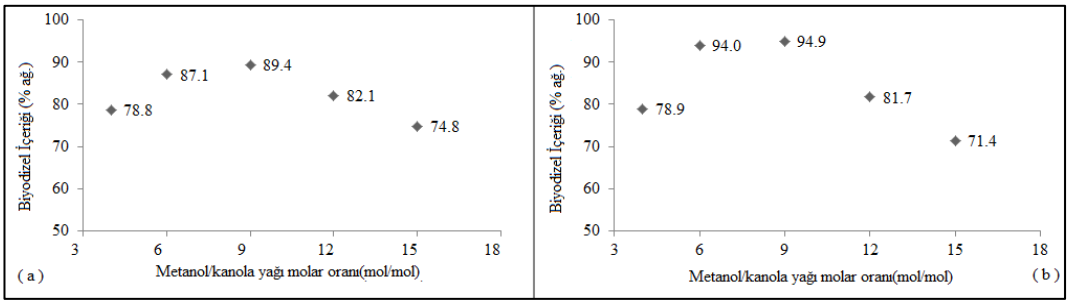


Şekil 4.3: Katalizör miktarının biyodizel verimine etkisi. a) Kalsine dolomit, b) CaO (Transesterifikasyon şartları: metanol/kanola yağı molar oranı:9/1, US gücü:40 W, sıcaklık: 55°C ve süre: 90 dak.).

4.2.1.2. Metanol/Kanola Yağı Oranı Etkisi

Transesterifikasyon tepkimesinin stokiyometrisine bağlı olarak, bir mol trigliserit için üç mol metanol gereklidir. Heterojen katalizör kullanıldığı durumlarda, tersinir transesterifikasyon tepkimesi 3/1 molar stokiyometrik oranda bile tamamlanabilir, çünkü yan tepkimelerin oluşması engellenir [Tsuji et al., 2009]. Transesterifikasyon tepkimesi baskın olarak hidrofilik katalizör yüzeyi ile temastaki metanol fazında gerçekleştiğinden dolayı bu çalışmada metanol/kanola yağı molar oranının alt seviyesi 4/1 olarak seçildi. Diğer taraftan yüksek alkol/yağ molar oranlarında, vizkositeye bağlı olarak değişen ultrasesin dispersiyon etkisi ve yağ fazının metanol fazındaki dispersiyonu problemi önem kazanır. 24/1 alkol/yağ molar oranında yağ fazında metanolün dispersiyonu tamamlanayabilir. Bunun sonucu olarak reaktan fazlarının arasındaki ara yüzey alanı ve buna bağlı olarak tepkime hızı düşebilir. Bu husus dikkate alınarak metanol/kanola yağı molar oranı üst sınırı 15/1

olarak seçilmiştir. Metanol/kanola yağı molar oranı beş farklı seviyede çalışıldı. Şekil 4.4'de de görüldüğü gibi her iki katalizör için artan metanol/kanola yağı molar oranında verim 9/1 molar oranına kadar artmıştır.



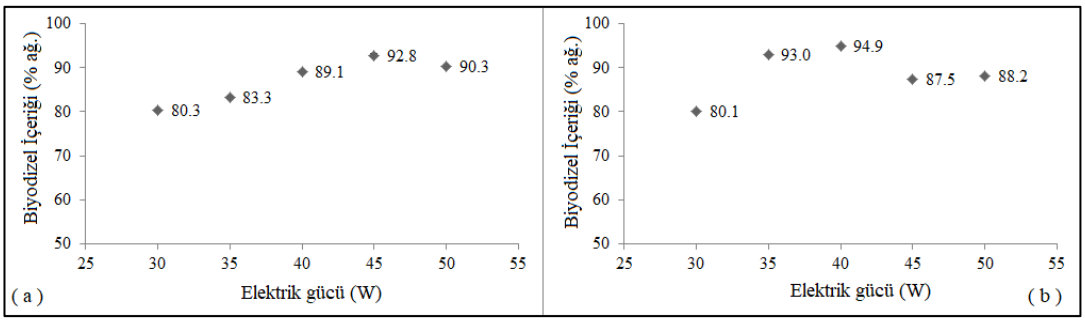
Şekil 4.4: Metanol/kanola yağı molar oranının biyodizel verimine etkisi. a) Kalsine dolomit (Transesterifikasyon şartları: katalizör miktarı:%5 ağ. yağ, US gücü:40 W, sıcaklık: 55°C ve süre:90 dak.), b) CaO (Transesterifikasyon şartları: katalizör miktarı:%3 ağ. yağ, US gücü:40 W, sıcaklık: 55°C ve süre:90 dak.).

Benzer sonuçlar başka araştırmacılar tarafından da bulunmuştur. Mootabadi et al. yaptıkları çalışmada ultrases destekli biyodizel çalışmasında, CaO katalizörü için 12/1, SrO ve BaO katalizörleri için de 9/1 molar oranının yüksek biyodizel verimi elde etmek için uygun olduğu bulmuşlardır[Mootabadi et al.,2010]. Choudhary ve arkadaşları CaO katalizörü için 10/1 metanol/yağ oranını optimum metanol/yağ oranı olarak bulmuşlardır [Choudhary et al.,2014].

4.2.1.3. Ultrasonik Gücün Etkisi

Ultrasonik gücün(elektrik gücünün) biyodizel verimi üzerine etkisi 30 W ile 50 W arasında çalıştırılarak araştırıldı. Şekil 4.5'de de görüldüğü gibi her iki katalizör içinde verim, artan kavitasyon habbesi sayısı ve artan akustik akışın sebep olduğu ultrasesin kütle aktarım etkisiyle artmıştır. Böylelikle, heterojen katalizör varlığında gerçekleşen transesterifikasyon adımlardan olan, metanolün katalizör yüzeyindeki aktif merkezlere adsorpsiyonu, oluşan metil ester ve gliserinin desorpsiyonu ve metanolün yağa difüzyonu artmaktadır. Bununla beraber yüksek akustik güç seviyelerinde, ultrasonik kornanın ucunda çok fazla habbecik oluşur ve oluşan fazladan habbecikler akustik dekuplaja neden olur. Ayrıca fazladan oluşan habbeciklerin birleşmesi sonucunda aktif kavitasyon habbeciklerinin sayısı azalır.

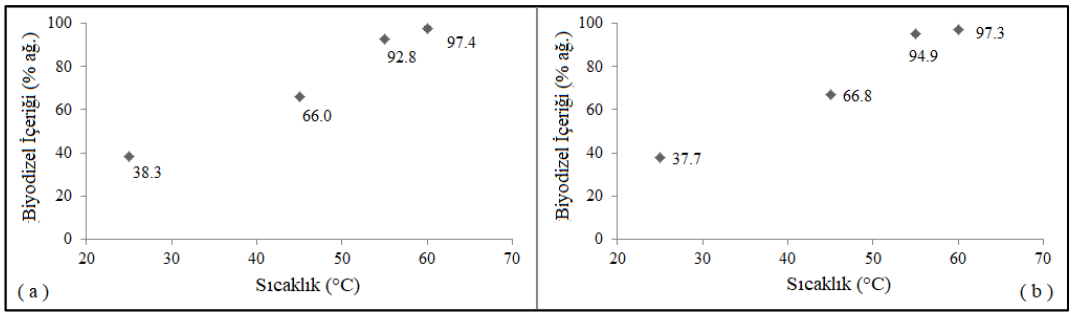
Şekil 4.5'e göre CaO katalizörünün kullanıldığında yüksek biyodizel verimi için uygun güç değerleri 40 W iken kalsine dolomit katalizörünü kullanıldığı durumlarda ise 45 Watt'tır.



Şekil 4.5: Ultrasonik gücün biyodizel verimine etkisi. a) Kalsine dolomit (Transesterifikasyon şartları: katalizör miktarı:%5 ağ. yağ, alkol/yağ oranı:9/1, sıcaklık: 55°C ve süre:90 dak.), b) CaO (Transesterifikasyon şartları: katalizör miktarı:%3 ağ. yağ, alkol/yağ oranı:9/1, sıcaklık: 55°C ve süre:90 dak.).

4.2.1.4. Sıcaklığın Etkisi

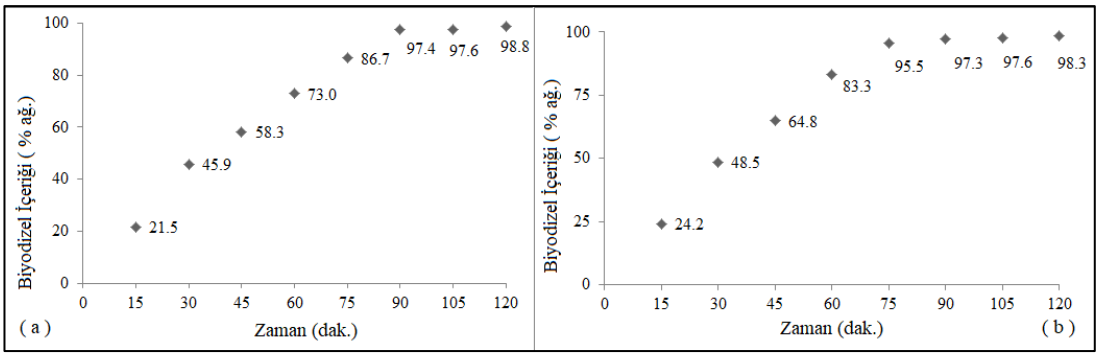
Şekil 4.6 tepkime sıcaklığının biyodizel verimi üzerinde etkisini göstermektedir. Sıcaklık tepkime hızını ve biyodizel verimini arttırır. Diğer taraftan, kalorimetrik deney sonuçlarında belirtildiği gibi, sıcaklıktaki artış, tüm kavitasyonel etkiyi azaltır [Korkut and Bayramoğlu, 2016]. Bu sebeple ultrases uygulamaları için düşük sıcaklıklar önerilir. Optimum tepkime sıcaklığı, kavitasyon olayındaki sıcaklığın negatif etkisi ve sıcaklığın kimyasal tepkime hızındaki pozitif etkisi dikkate alınarak belirlenmelidir. Şekil 4.6'da da görüldüğü gibi metanolün kaynama sıcaklığı olan 64.7 °C'ye yakın bir sıcaklık olan 60 ° C her iki katalizör için uygun sıcaklık olarak bulundu. Benzer sonuçlar başka araştırmacılar tarafından da elde edilmiştir.



Şekil 4.6: Sıcaklığın biyodizel verimine etkisi. a) Kalsine dolomit (Transesterifikasyon şartları: katalizör miktarı:%5 ağ. yağ, alkol/yağ oranı:9/1, US gücü:45 W ve süre:90 dak.), b) CaO (Transesterifikasyon şartları: katalizör miktarı:%3 ağ. yağ, alkol/yağ oranı:9/1,US gücü:40 W ve süre:90 dak.).

4.2.1.5. Sürenin Etkisi

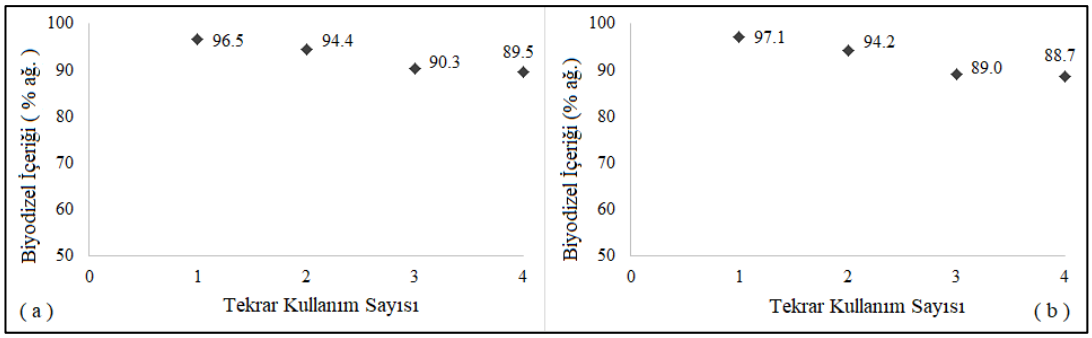
Ultrases maruziyet süresi ultrases destekli biyodizel üretiminin toplam enerji tüketimi üzerinde önemli bir parametredir. Şekil 4.7'de de görüldüğü gibi, kalsine dolomit katalizörü için 90. dakika sonunda biyodizel verimi %97.4 değerine ulaşırken, CaO katalizörü içinse 75.dakika sonunda biyodizel verimi %95.5 değerine ulaşmaktadır. Analitik sonuçlar her iki katalizör için de 90 dakika ultrases maruziyet süresinin tepkimeyi denge verimine getirmek için yeterli süre olduğunu göstermektedir. İlgen yaptığı geleneksel karıştırmalı dolomit katalizörü varlığında yaptığı biyodizel üretimi çalışmasında % 3 katalizör varlığında, 6/1 alkol/yağ molar oranında, 65 °C sıcaklıkta ve 180 dakika sonunda biyodizel verimini %91.8 olarak bulmuştur. Her iki çalışma karşılaştırıldığında tepkimeye ultrases uygulanması ile tepkime süresinin kısaldığı görülmektedir.



Şekil 4.7: Ultrases maruziyet süresinin biyodizel verimine etkisi. a) Kalsine dolomit (Transesterifikasyon şartları: katalizör miktarı:%5 ağ. yağ, alkol/yağ oranı:9/1, US gücü:45 W ve sıcaklık:60 °C), b) CaO (Transesterifikasyon şartları: katalizör miktarı:%3 ağ. yağ, alkol/yağ oranı:9/1,US gücü:40 W ve sıcaklık:60 °C).

4.2.1.6 Katalizörün Tekrar Kullanılabilirliği

Teknik, ekonomik ve çevresel açıdan bakıldığında homojen katalizörle karşılaştırıldığında, heterojen katalizörün tekrar kullanılabilirliği büyük öneme sahiptir. Bu amaçla, kalsine dolomit ve CaO katalizörlerinin tekrar kullanılabilirlik performanslarını değerlendirmek amacıyla tepkime sonrası katalizörler filtrasyonla ayrıldıktan sonra belirli miktardaki metanolle tekrar reaktöre konmuş ve 15 dakika süreyle ultrasese maruz bırakılmıştır. Katalizörün filtrasyon ve tepkime süresince kaybolan (reaktöre, ultrases probuna ya da filtre kâğıdına yapışan) kısmının telafisi için başlangıç katalizör miktarının %5'i kadar taze katalizör her tekrar deney öncesi reaktöre ilave edildi. Şekil 4.8'de de görüldüğü gibi kalsine dolomit katalizörü % 7'lik verim kaybıyla 4 defaya kadar kullanılabilirken, CaO katalizörü ise % 8,4'lük verim kaybıyla 4 kez kullanılabilmektedir. Mootabadi et al. yaptıkları çalışmada yaklaşık olarak %10 verim kaybıyla CaO katalizörünü 3 kere kullanabilmişlerdir[Mootabadi et al., 2010].



Şekil 4.8: Kanola yağının transesterifikasyonunda katalizörlerin tekrar kullanılabilirliği. a) Kalsine dolomit (Transesterifikasyon şartları : katalizör miktarı:%5 ağ. yağ, alkol/yağ oranı:9/1, US gücü:45 W, sıcaklık:60 °C ve süre:90 dak.) b) CaO (Transesterifikasyon şartları: : katalizör miktarı:%3 ağ. yağ, alkol/yağ oranı:9/1, US gücü:40 W, sıcaklık:60 °C ve süre:75 dak.).

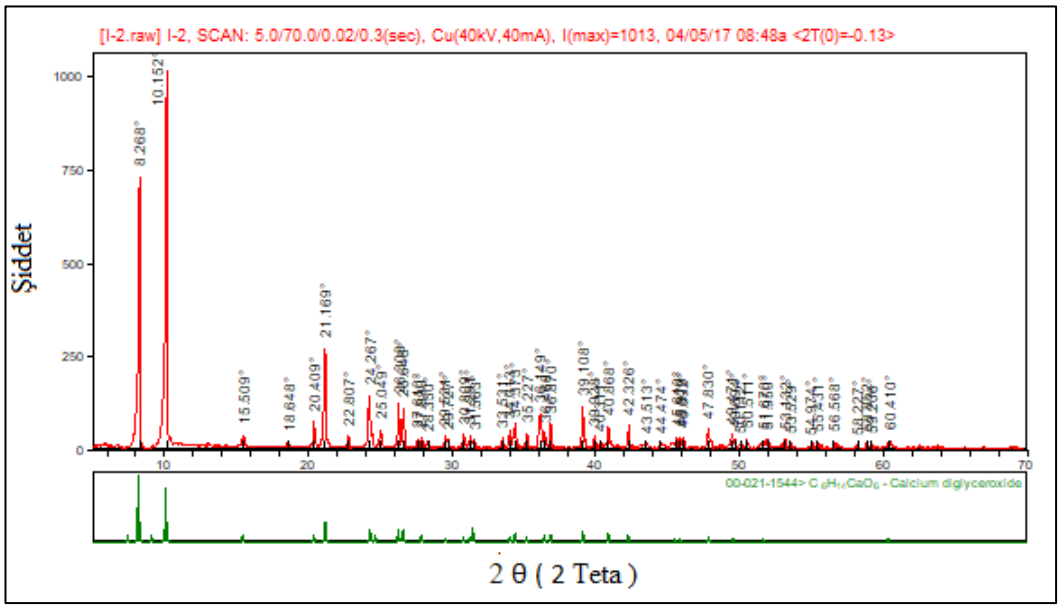
Ultrases destekli biyodizel üretim ön deneyleri tamamlanarak, değişkenlerin biyodizel verimi olan etkileri incelendi. Buradan çıkarılan sonuçlar D-optimal deney tasarımı oluşturulmasında kullanıldı. D-optimal deney tasarımı kullanılarak maksimum biyodizel verimi için optimum deney şartları bulundu.

4.3. D-Optimal Deneysel Tasarım Deneylerinin Sonuçları

Öncelikle, sentezlenen CaDG'in saflığının belirlenmesi için titrasyon ve kalsinasyon yöntemleri kullanıldı. Hazırlanan CaDG'ten 500 mg alındı. 50 ml saf su üzerine eklendikten sonra karıştırıldı. Daha sonra dönüm noktasının tayini için metil kırmızısı çözeltisinden bir iki damla çözeltiye ilave edildi. 1 M HCl asit ile titre edildi. İlk başta renk değişimini olması gözlemlenmesinin yanı sıra ortama konulan CaDG katısının tamamen çözünmesi de sağlanarak titrasyona son verildi. Titrasyonda 5.5 ml 1 M HCl asidi harcandı. Bu değerlerden harcanan mol kütlesine geçildi.500 mg katalizör numunesinin içerisinde 37 mg CaO ve 463 mg CaDG olduğu bulundu. Buna göre CaDG numunedeki miktarı %92.6 olarak bulundu. Kalsinasyon yönteminde ise kalsinasyon öncesi belirli miktar CaDG alınıp 840 ° C'de kalsine edildi. Kalsinasyon sonrası ağırlık azalması hesaplanarak CaDG ve CaO miktarları hesaplandı.1 g CaDG kalsine edildiğinde 0.252 g CaO elde edilir. Kalsinasyon öncesi 1 g CaDG numunesi alınarak kalsine edildi. Kalsinasyon sonrası numune 0.311 g ölçüldü. Kalsinasyon sonrası 0.311 g elde edildiğine göre bu da numunede başlangıçta 0.058 g CaO

olduğunu gösterir. 1 g'dan çıkardığımızda CaDG 0.942 g CaDG olduğunu hesaplanır. CaDG oranı %94.2 ve CaO oranı ise %5.8 olarak hesaplandı.

Sonuç olarak titrasyon yöntemi ve kalsinasyon yöntemi ile ettiğimiz sonuçlar birbiri ile uyumludur. Yukarıdaki prosedüre göre sentezlenen CaDG'in saflığı %93.4 (ortalama verim) olarak bulundu. Ayrıca sentezlenen katalizörün XRD si şekil 4.9'da yer almaktadır.



Şekil 4.9: Sentezlenen CaDG'in XRD grafiği.

Literatürdeki CaDG'in karakteristik piklerinin 2θ değerlerine bakıldığında 8.2°, 10.2°, 21.2°, 26.6°, 34.4°, 36.2°'de olduğu görülmektedir. Şekil 4.9 incelendiğinde bu değerlerin 0.1° açı kaymasıyla olduğu gözlemlenmiş ayrıca CaO ve Ca(OH)2'in karakteristik piklerinin olmaması da CaDG'in yüksek saflıkta sentezlendiğini göstermektedir. Katalizör hazırlanması ve karakterizasyonundan sonra D-optimal deney planında yer alan 46 adet deney sırasıyla yapıldı. Deneylerin şartları ve biyodizel verim değerleri tablo 4.2'de yer almaktadır.

Tablo 4.2: D optimal deney planı ve biyodizel verimleri.

Deney No	Katalizör miktarı (%ağ. yağ) (A)	Metanol/kanola yağı oranı (mol/mol) (B)	Ultrasonik güç (W) (C)	Zaman (dak.) (D)	Sıcaklık (°C) (E)	Katalizör tipi (F)	Biyodizel İçeriği (% ağ.) (R)
1	3.00	4.00	0.00	75.00	45.00	CaO	54.8
2	3.00	12.00	60.00	135.00	45.00	CaO	59.7
3	3.00	4.00	60.00	135.00	45.00	CaO	60.4
4	3.00	4.00	60.00	75.00	45.00	CaO	57.3
5	7.00	4.00	0.00	135.00	45.00	CaO	52.7
6	7.00	4.00	60.00	75.00	45.00	CaO	50.9
7	7.00	12.00	0.00	75.00	45.00	CaO	40.6
8	5.00	8.00	30.00	105.00	52.50	CaO	84.0
9	3.00	12.00	0.00	75.00	60.00	CaO	75.3
10	3.00	4.00	0.00	135.00	60.00	CaO	76.4
11	5.67	12.00	40.00	135.00	60.00	CaO	88.7
12	5.67	12.00	60.00	115.00	60.00	CaO	83.0
13	5.67	12.00	60.00	115.00	60.00	CaO	83.2
14	5.67	12.00	40.00	135.00	60.00	CaO	85.0
15	7.00	4.00	0.00	75.00	60.00	CaO	84.1
16	7.00	12.00	60.00	135.00	60.00	CaO	82.7
17	3.00	12.00	0.00	75.00	45.00	Kal. dolomit	53.1
18	3.00	4.00	60.00	75.00	45.00	Kal. dolomit	56.9
19	3.00	4.00	0.00	135.00	45.00	Kal. dolomit	59.2
20	7.00	12.00	0.00	135.00	45.00	Kal. dolomit	44.8
21	7.00	12.00	60.00	75.00	45.00	Kal. dolomit	50.2
22	7.00	12.00	60.00	135.00	45.00	Kal. dolomit	54.7
23	5.00	8.00	30.00	105.00	52.50	Kal. dolomit	87.2
24	5.00	8.00	30.00	105.00	52.50	Kal. dolomit	88.2
25	3.00	4.00	60.00	135.00	60.00	Kal. dolomit	80.3
26	3.00	12.00	0.00	135.00	60.00	Kal. dolomit	70.1
27	3.00	12.00	60.00	75.00	60.00	Kal. dolomit	76.7
28	5.67	9.33	60.00	135.00	60.00	Kal. dolomit	92.1
29	5.67	9.33	60.00	135.00	60.00	Kal. dolomit	91.4
30	7.00	12.00	60.00	135.00	60.00	Kal. dolomit	80.5
31	7.00	4.00	0.00	75.00	60.00	Kal. dolomit	77.9
32	3.00	12.00	60.00	75.00	45.00	CaDG	60.3
33	3.00	4.00	0.00	135.00	45.00	CaDG	53.9
34	3.00	12.00	0.00	135.00	45.00	CaDG	57.6
35	7.00	4.00	60.00	135.00	45.00	CaDG	55.2
36	7.00	4.00	0.00	75.00	45.00	CaDG	50.1
37	5.00	8.00	30.00	105.00	52.50	CaDG	86.3
38	3.00	4.00	60.00	135.00	60.00	CaDG	64.0
39	3.00	4.00	0.00	75.00	60.00	CaDG	63.7
40	7.00	12.00	0.00	75.00	60.00	CaDG	64.0
41	7.00	12.00	60.00	135.00	60.00	CaDG	71.3
42	7.00	4.00	60.00	75.00	60.00	CaDG	65.0
43	7.00	4.00	0.00	135.00	60.00	CaDG	67.8
44	7.00	9.33	40.00	135.00	60.00	CaDG	82.7
45	7.00	9.33	40.00	135.00	60.00	CaDG	82.3
46	7.00	4.00	60.00	75.00	60.00	CaDG	66.0

Bu deney grubundaki deneyler tamamlanıp programa girildikten deney sonuçlarına göre model olarak program tarafından quadratik model tavsiye edildi. Quadratik deney modeline göre tüm deney planı için ve her bir katalizör için biyodizel verim denklemi çıkartıldı. Quadratik modelin ANOVA(Varyans analiz) aşağıdaki Tablo 4.3'de verildi.

Tablo 4.3: İndirgenmiş quadratik modelin varyans analizi.

Kaynak	**Kareler Toplamı**	**Serbestlik derecesi**	**Kareli ortalama**	**F-değeri**	**p-değeri Prob>f**	**Açıklama**
Model	9126.57	19	480.35	160.48	<0.0001	Anlamlı
A	33.74	1	33.74	11.27	0.0024	
B	37.72	1	37.72	12.60	0.0015	
C	116.99	1	116.99	39.09	<0.0001	
D	33.45	1	33.45	11.17	0.0025	
E	3078.14	1	3078.14	1028.40	<0.0001	
F	253.88	2	126.94	42.41	<0.0001	
AB	37.21	1	37.21	12.43	0.0016	
AE	111.11	1	111.11	37.12	<0.0001	
BC	50.36	1	50.36	16.83	0.0004	
BF	65.36	2	32.68	10.92	0.0004	
CD	36.27	1	36.27	12.12	0.0018	
EF	264.67	2	264.67	44.21	<0.0001	
A^2	17.38	1	17.38	5.81	0.0233	
B^2	110.06	1	110.06	36.77	<0.0001	
C^2	50.04	1	50.04	16.72	0.0004	
E^2	17.75	1	17.75	5.93	0.0221	
Kalan	77.82	26	2.99			
Model uyumsuzluğu	69.63	20	3.48	2.55	0.1246	Anlamlı değil
Saf hata	8.19	6	1.37			
Ortalama düzeltilmiş toplam	9204.39	45				

Tablo 4.3'de de görüldüğü gibi modelin p değeri< 0.0001 olduğundan oluşturulan model geçerlidir. Oluşturulan modelin istatistiksel göstergeleri tablo 4.4'de verilmiştir. Tablo 4.4'de verilen $R^2_{düz.}$ düzeltilmiş korelasyon katsayısı ve $R^2_{tah.}$ tahmini korelasyon katsayısı yüksek olması ve ($R^2_{düz.}$- $R^2_{tah.}$) farkının 0.2'den düşük olması istenen bir durumdur. Ayrıca hassasiyet yeterliliğinin en az 4 olması gereklidir. Modelin hassasiyet değerliliği 44.032 olduğundan modelin uygun ayrımsama gücüne

sahip olduğunu göstermektedir. Biyodizel verimi tüm katalizörler için kodlanmış faktörlerle 4.2 nolu denklikte verilmiştir.

Tablo 4.4: Modelin istatistiki göstergeleri.

İstatistiki gösterge	**Değeri**	**İstatistiki gösterge**	**Değeri**
Standart sapma	1.73	R^2	0.9915
Ortalama	68.96	$R^2_{adj.}$	0.9854
Varyasyon katsayısı (%)	2.51	$R^2_{pred.}$	0.9743
Tahmin edilen artık kareler toplamı	236.23	Hassasiyet yeterliliği	44.032

CaO katalizörü için 4.3 nolu denklem kodlanmış faktörlerle 4.4 nolu denklem ise gerçek değerlerle biyodizel veriminin hesaplanabildiği denklemlerdir. Kalsine dolomit katalizörü için 4.5 nolu denklem kodlanmış faktörlerle, 4.6 nolu denklem ise biyodizel veriminin hesaplanabildiği denklemlerdir. 4.7 nolu denklem CaDG'in kodlanmış değerlerle, 4.8 nolu denklem ise CaDG'in gerçek değerlerle biyodizel veriminin hesaplanabildiği denklemlerdir.

$$\text{Verim} = +85.98 -1.17A -1.15B +2.20C +1.14D +9.97E +1.59F[1] +1.76F[2] -1.29AB +2.08AE +1.30BC-1.44BF[1] -0.79BF[2] +1.17CD +3.53EF[1] +0.66EF[2] -3.16A^2 -9.08B^2 -5.58C^2 -4.26E^2 \quad (4.2)$$

$$\text{Verim} = +87.57 -1.17A -2.59B +2.20C +1.14D +13.5E -1.29AB +2.08AE +1.30BC +1.17CD -3.16A^2 -9.08B^2 -5.58C^2 -4.26E^2 \quad (4.3)$$

$$\text{Verim} = -238.75315 +1.30865A +8.91340B +0.22206C -9.34923E\text{-}004D +9.06097E -0.16068AB +0.13886AE +0.010859BC +1.29837E\text{-}003CD -0.78978A^2 -0.56767B^2 -6.20139E\text{-}003C^2 - 0.075773E^2 \quad (4.4)$$

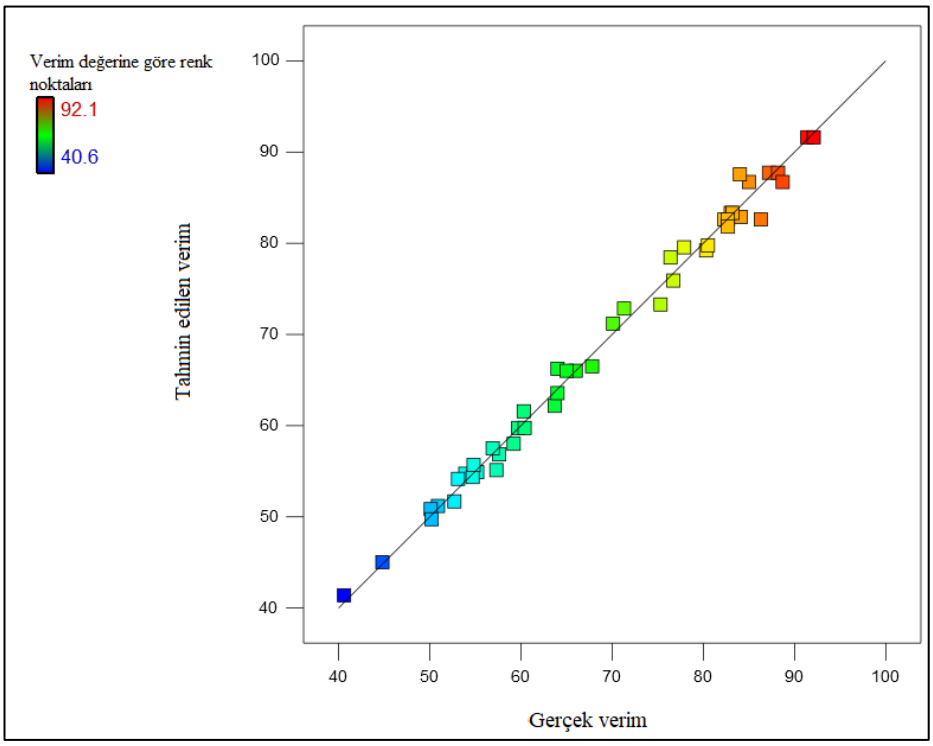
$$\text{Verim} = +87.74 -1.17A -1.94B +2.20C +1.14D +10.63E -1.29AB +2.08AE +1.30BC +1.17CD -3.16A^2 -9.08B^2 -5.58C^2 -4.26E^2 \quad (4.5)$$

$$\text{Verim} = -219.825+1.30865A +9.07596B +0.22206C-9.34923E-004D +8.67899E -0.16068AB +0.13886AE +0.010859BC +1.29837E-003CD -0.78978A^2 -0.56767B^2 -6.20139E-003C^2 -0.075773E^2 \quad (4.6)$$

$$\text{Verim} = +82.63 -1.17A +1.08B +2.20C +1.14D +5.78E -1.29AB +2.08AE +1.30BC +1.17CD -3.16A^2 -9.08B^2 -5.58C^2 -4.26E^2 \quad (4.7)$$

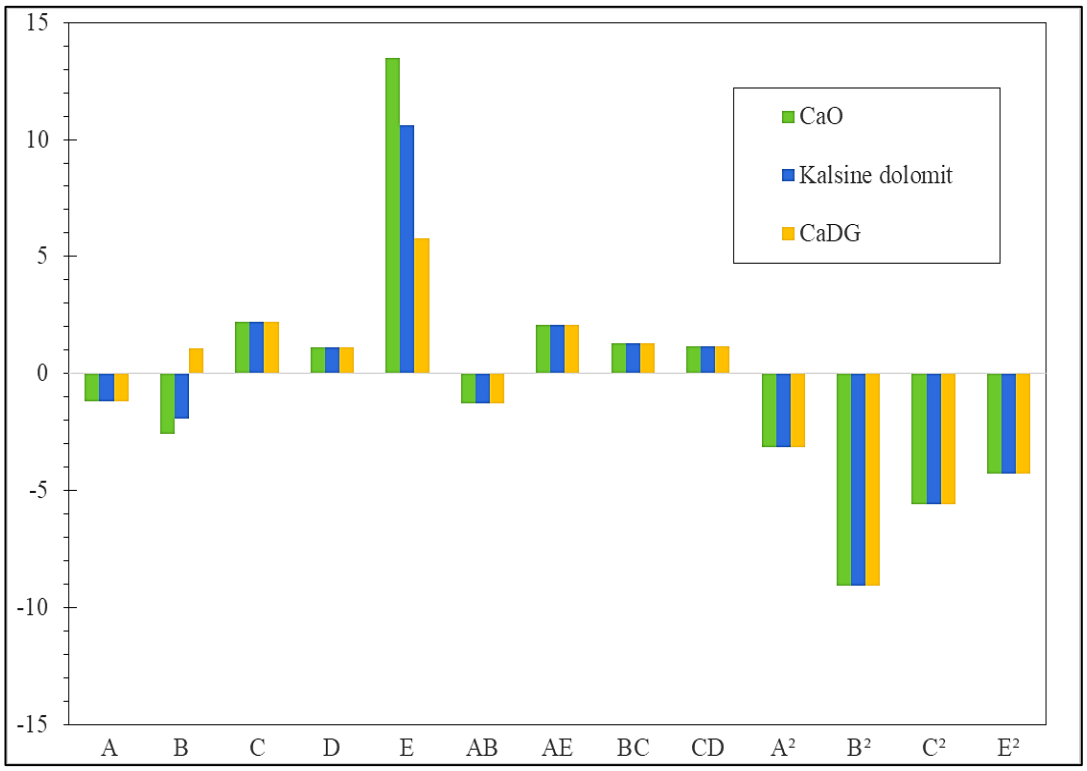
$$\text{Verim} = -197.05656 +1.30865A +9.83256B +0.22206C -9.34923E-004D +8.03257E -0.16068AB +0.13886AE +0.010859BC +1.29837E-003CD -0.78978A^2 -0.56767B^2 -6.20139E-003C^2 -0.075773E^2 \quad (4.8)$$

Şekil 4.10 gerçek deney sonuçları ile tahmin edilen sonuçlarının arasındaki ilişkiyi göstermekte olup modelin güvenilirliğini göstermektedir.



Şekil 4.10: Gerçek verim-tahmin edilen verim ilişkisi grafiği.

Pareto şemaları çeşitli model terimlerinin etkisinin görsel olarak analizinde kullanılan bir yöntem olup, terimin işareti ve değeri sonuç üzerindeki göreceli etkisini verir.



Şekil 4.11: Model değişkenlerinin pareto grafiği.

Şekil 4.11'de de görüldüğü üzere, sıcaklık(E) model değişkenlerinin arasındaki en büyük pozitif etkiye sahip değişkendir. Her üç katalizör özellikle de CaO katalizör için sıcaklık yüksek seviyede tutulmalıdır. Sıcaklık tepkime hızını arttırarak biyodizel veriminin artmasını sağlar. Aynı zamanda, negatif değerli E^2 ifadesi de sıcaklığın artmasına bağlı olarak ultrasesin kavitasyonel etkisini düşürür. Daha önce yapılan ön deneylerin sonuçlarında belirttiğimiz gibi optimum tepkime sıcaklığının, kavitasyon olayındaki sıcaklığın negatif etkisini ve sıcaklığın kimyasal tepkime hızındaki pozitif etkisi dikkate alınarak belirlenmesi gerektiğini bir kez daha belirtmek gerekir. Ultrases gücünün (C) biyodizel veriminde pozitif etkisi vardır. Ultrases gücünün artması, ultrasesin dağıtıcı ve kütle transfer etkilerini arttırır. C^2 ifadesinin biyodizel üretiminde negatif etkisi vardır. Özellikle yüksek akustik güç seviyelerinde, ultrasesin faydalı özellikleri akustik dekuplaj nedeniyle azalır. Zaman (D) değişkeninin ise biyodizel verimin üzerinde orta ölçüde etkilidir ve ikinci dereceden ifadesi yoktur. Bu çalışmada

seçilen tepkime süresi aralığı yüksek biyodizel verimi için yeterlidir. Diğer taraftan CD (ultrases gücü*zaman) ara etkileşim ifadesinin biyodizel verimi üzerinde pozitif etkisi vardır ki bu da verimin sisteme verilen ultrases enerjisi ile orantılı olduğunu göstermektedir. Katalizör miktarı ve metanol/kanola yağı molar oranının esas terimleri (A) ve (B), ikinci dereceden terimleri (A^2) ve (B^2) ; ara etkileşim terimlerinin (AB) biyodizel verimi üzerinde negatif etkisi vardır. CaDG katalizöründe (B) metanol/kanola yağı molar oranı terimi pozitif olsa da (B^2) terimi negatif olarak daha etkilidir. Yüksek metanol/kanola yağı oranlarında yağ moleküllerinin katalitik aktif merkezlerle etkileşimi düşük yağ derişiminden dolayı azdır ve bu da tepkimenin yavaşlamasına neden olur. Bundan başka yüksek katalizör yüklemelerinde tepkime karışımının vizkositesi artar. Bütün katalizörler için BC (metanol/kanola yağı molar oranı*ultrases gücü) ara etkileşim teriminin biyodizel veriminde pozitif etkisi vardır ki yüksek metanol/kanola yağı molar oranlarında, metanolün kanola yağındaki dispersiyonunu arttırmak için ultrases gücü (C) yüksek tutulmalıdır. (AE) (katalizör miktarı*sıcaklık) ara etkileşim teriminin biyodizel veriminde pozitif etkisi vardır. Bu da düşük katalizör yüklemelerinde sıcaklığın yüksek tutulması gerektiğini işaret etmektedir. Sonuç olarak proses değişkenleri ara etkileşimli olarak verimi etkilemekte ve hepsi aynı anda optimize edilmelidir. Ayrıca yüksek biyodizel verimi içinde katalizör tipinin seçimi kritiktir.

4.3.1. Optimizasyon Sonuçları

Üç katalizörden her birinin ayrı olarak biyodizel verimini maksimize etmek için Design Expert 7.0 (deneme versiyonu) programı kullanıldı. Optimizasyon faktör limitlerinin arasında yapıldığında, verim CaO, kalsine dolomit ve CaDG katalizörü için sırasıyla %98.7, %95.9 ve %86.3 olarak tahmin edildi. Verimlerin %100'e yakın olması isteğiyle sürenin(D)'nin üst limiti arttırıldı ve sıcaklık 60°C'de sabit tutuldu. Tablo 4.5'deki değişken limitleri kullanılarak yeni bir optimizasyon yapıldı. Yapılan bu optimizasyonda program tarafından önerilen optimum değerler, CaO, kalsine dolomit ve CaDG için sırasıyla %99.4, %96.6 ve %87.1 olarak bulundu.

Tablo 4.5: Yeni optimizasyondaki nümerik değişken limitleri.

Simge	**Değişken**	**Amaç**	**Alt limit**	**Üst limit**
(A)	Katalizör miktarı	Alt-üst limit aralığında	3	7
(B)	Metanol/yağ molar oranı	Alt-üst limit aralığında	4	12
(C)	Ultrases gücü	Alt-üst limit aralığında	0	60
(D)	Zaman	Alt-üst limit aralığında	130	150
(E)	Sıcaklık	=60°C		
(F)	Katalizör tipi	A,B,C		

Model tahmini optimum koşulların geçerliliğini kontrol etmek amacıyla, yeni bir D-optimal plan oluşturuldu ve sadece CaO ve kalsine dolomit katalizörü için uygulandı. Yeni D-optimal planda kullanılan proses değişkenlerinin yeni aralıkları Tablo 4.6'de yer almaktadır. Tablo 4.7'de ise D-optimal plan ve verim sonuçları yer almaktadır.

Tablo 4.6:İkinci D-optimal plan nümerik değişkenleri ve limitleri.

Simge	**Değişken Adı**	**Alt limit**	**Üst limit**
(A)	Katalizör miktarı (% ağ.yağ)	5.0	6.5
(B)	Metanol/kanola yağı molar oranı (mol/mol)	6	8
(C)	Ultrasonik güç(W)	30	44
(D)	Zaman (dak.)	130	150

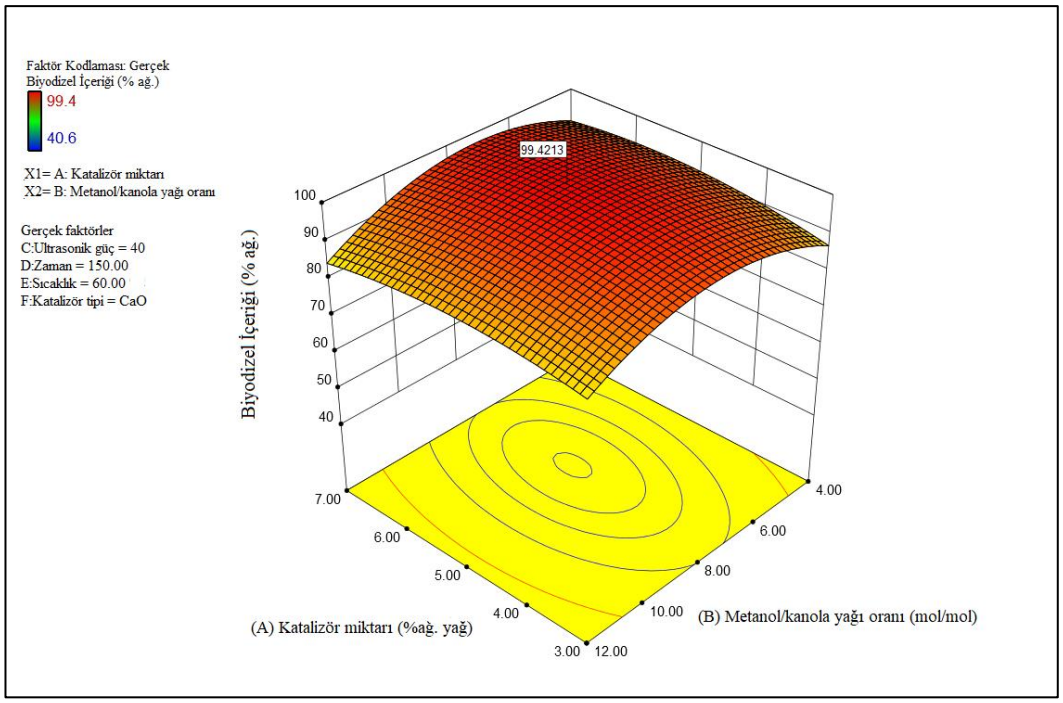
CaO katalizörü kullanıldığında en yüksek deneysel biyodizel verimi %99.1 olarak bulundu. Ayrıca deney sonuçları ve model tahmin sonuçları karşılaştırıldığında deney sonuçları ile model tahmin sonuçlarının birbiri ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Tablo 4.7: CaO ve kalsine dolomit katalizörleri için deneysel ve model tahmin sonuçları.

Deney no	**A**	**B**	**C**	**D**	**Deney verimi CaO (% ağ.)**	**Tahmini verim CaO (% ağ.)**	**Deney verimi Kal. dol. (% ağ.)**	**Tahmini verim Kal. dol. (% ağ.)**
1	6.5	8	30	150	95.9	97.4	97.3	94.7
2	5.0	6	44	150	97.9	97.9	98.5	94.8
3	5.0	8	30	130	97.7	97.8	93.8	95.1
4	6.5	6	30	130	98.3	96.2	96.3	93.1
5	5.7	7	37	140	95.1	98.7	93.9	95.8
6	6.5	8	44	130	99.1	97.0	96.7	94.2

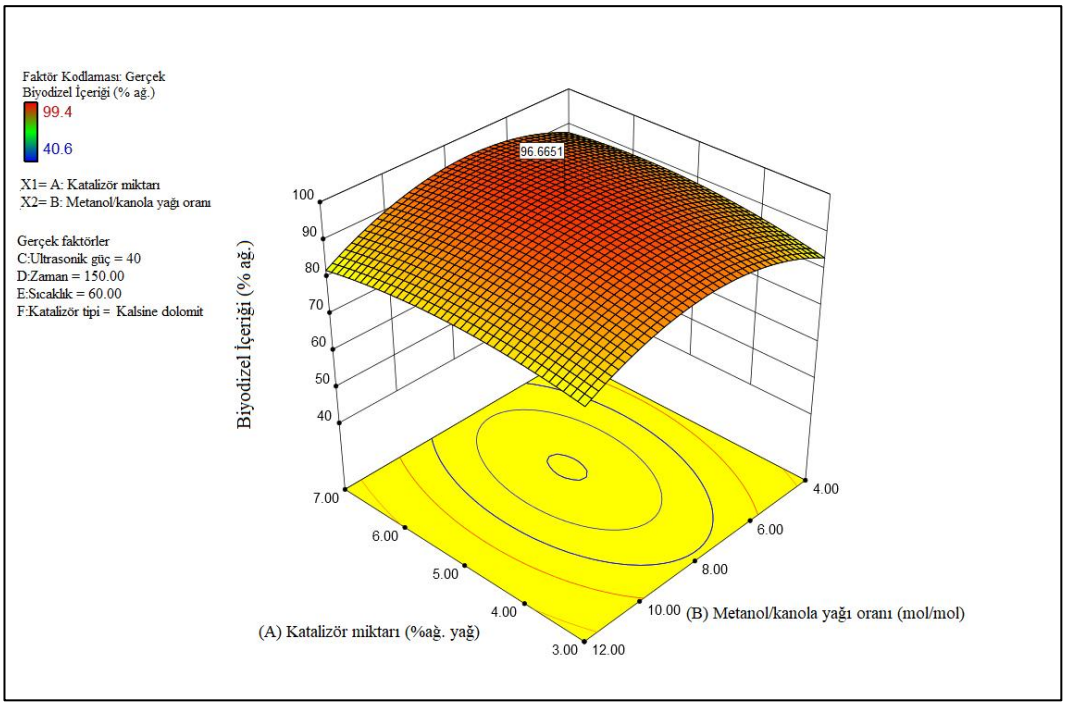
4.3.2. Optimizasyon Sonuçlarının Tartışılması

Şekil 4.12 CaO katalizörü için katalizör miktarı (A) ve metanol/kanola yağı molar oranının(B) biyodizel verimine olan etkilerini göstermektedir. Şekil 4.13 kalsine dolomit katalizörü için katalizör miktarı (A) ve metanol/kanola yağı molar oranının(B) biyodizel verimine olan etkilerini göstermektedir. Çizilen tüm 3 boyutlu grafiklerde diğer parametrelerin hepsi optimum değerinde tutulmuştur. Biyodizel verimi CaO katalizörü için maksimum %99.4 olarak bulundu. Bu deneyin optimum şartları katalizör miktarı %5.35, metanol/kanola yağı molar oranı:7.48, ultrasonik güç:40 W, süre:150 dakika ve sıcaklık:60°C'dir. Benzer şekilde dolomit katalizörü için maksimum biyodizel verimi %96.6 olarak bulundu. Bu deneyin optimum şartları ise katalizör miktarı %5.32, metanol/kanola yağı molar oranı:7.63, ultrasonik güç:40 W, süre:150 dakika ve sıcaklık:60°C'dir.



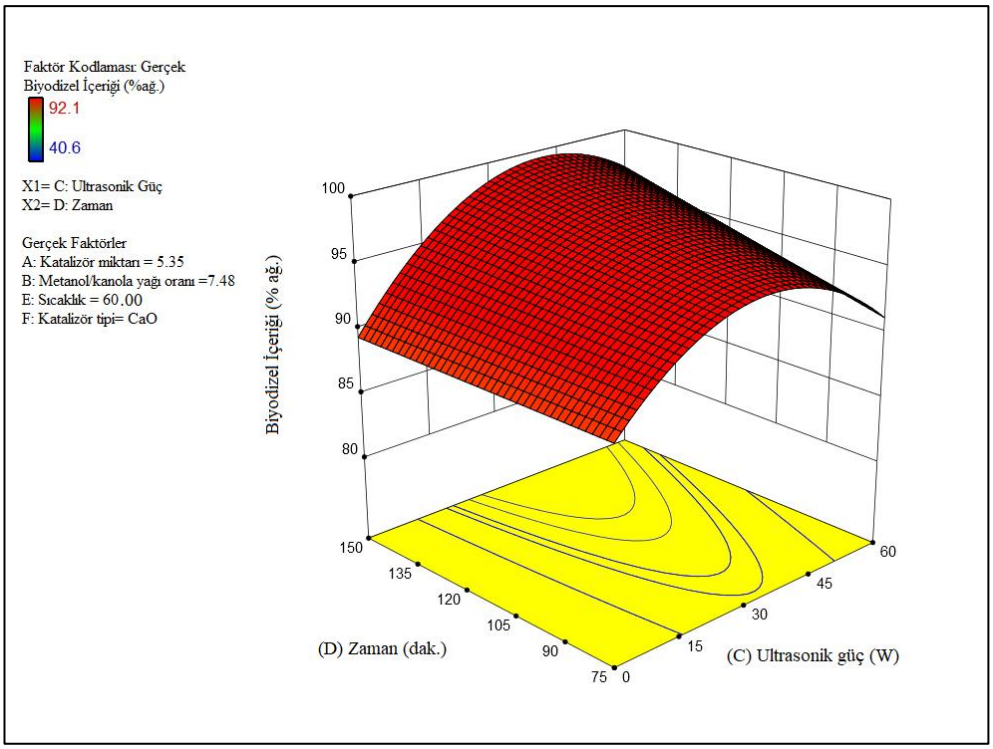
Şekil 4.12: CaO katalizörü için katalizör miktarı ve metanol/kanola yağı molar oranının biyodizel verimine etkisi grafiği (optimum deney şartlarında).

Her iki katalizör için, biyodizel verimi metanol/kanola yağı oranı 8.0'a artana kadar artmaktadır daha sonra ise az bir düşüş gözlemlenmektedir. Salamatinia ve arkadaşları optimum metanol/yağ oranını 9.0 olarak bulmuşlardır [Salamatinia et al., 2010]. Diğer taraftan biyodizel verimi %5.5 katalizör miktarına kadar, katalizör miktarının artmasına bağlı olarak artan aktif merkez sayısından dolayı artmaktadır. Yüksek katalizör miktarlarındaki biyodizel veriminin düşüşü ise ön deney sonuçlarının verildiği kısımda açıklanmıştır. Choudhary ve arkadaşları yüksek biyodizel verimi için optimum katalizör miktarını %6 (ağ.yağ) olarak bulmuşlardır. Aynı zamanda yaptıkları çalışmada optimum tepkime sıcaklığını 62 °C ve optimum metanol/yağ oranını 10.0 olarak bulmuşlardır [Choudhary et al., 2014] .

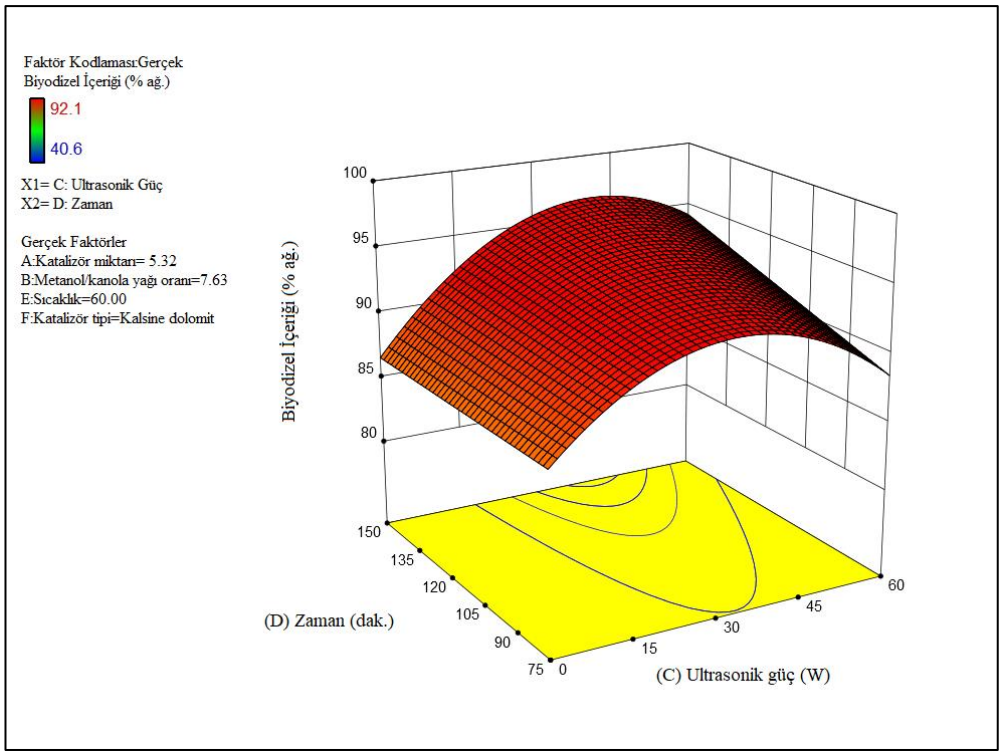


Şekil 4.13: Kalsine dolomit katalizörü için katalizör miktarı ve metanol/kanola yağı molar oranının biyodizel verimine etkisi grafiği (optimum deney şartlarında).

Şekil 4.14 CaO katalizörü için, şekil 4.15 de kalsine dolomit katalizörü için ultrasonik güç (W) ve zaman(D) biyodizel verimine olan etkilerini göstermektedir. Her iki katalizör için, ultrasonik gücün 40 W'a yükseltilmesiyle, biyodizel veriminin %95'e kadar çıktığı görülmektedir. Ultrases gücünün 40 W'tan yukarı olduğu durumlarda ise biyodizel verimin düştüğü gözlemlenmektedir. Sessiz deneyler(0 W) ile ultrases destekli deneyler karşılaştırıldığında, ultrasesin biyodizel verimi üzerindeki pozitif etkisi açıkça görülmektedir. Ultrases gücünün artmasıyla, kavitasyon habbelerinin sayısı ve akustik akışın yayılımı artar. Bu artış ultrasesin dispersiyon ve kütle transfer etkisini arttırır. Yüksek güçlerde daha öncede ön deneylerin sonuçlarında bahsedildiği gibi aksutik dekuplaj nedeniyle ultrasesin etkisi azalır. Bu sebeple maksimum sonokimyasal etkiden yararlanmak için optimum güç seçimi önemlidir. Her iki katalizör için 90.dakika sonrası biyodizel verimleri yaklaşık olarak %90 seviyelerine ulaşmaktadır. Ultrases maruziyet süresinin faydalı etkisi 90.dakikadan sonra düşmektedir. Mootabadi ve arkadaşları optimum şartlarda CaO, SrO ve BaO katalizörleri için biyodizel verimleri sırasıyla %77.3, %95.2 ve %95.2 olarak bulmuşlardır [Mootabadi et al.,2010].

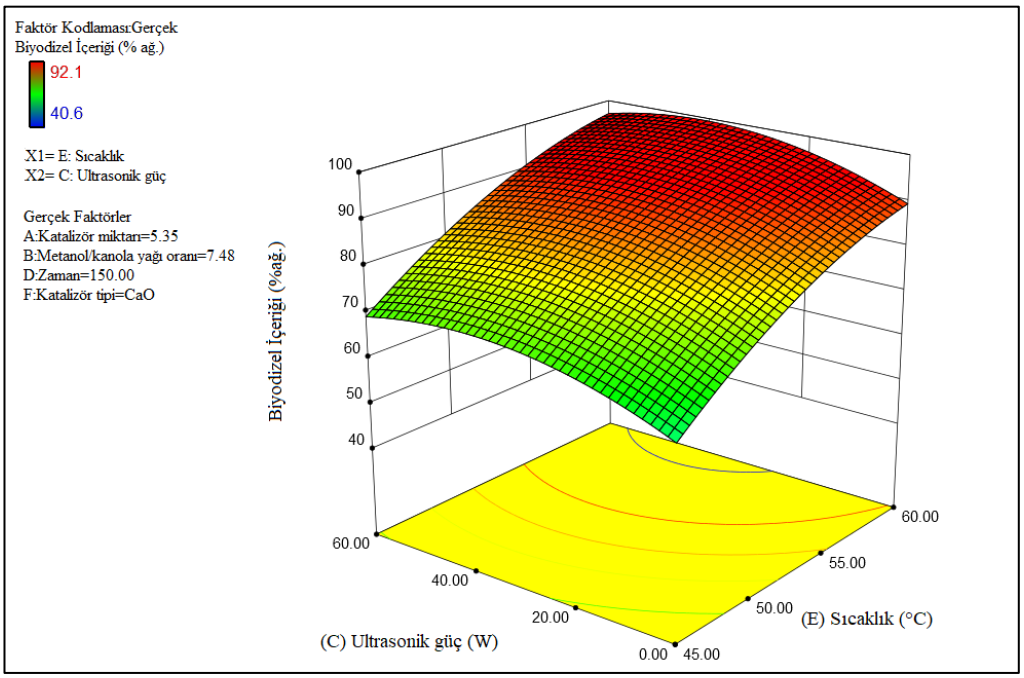


Şekil 4.14: CaO katalizörü için ultrasonik güç ve zamanın biyodizel verimine etkisi grafiği (optimum deney şartlarında).

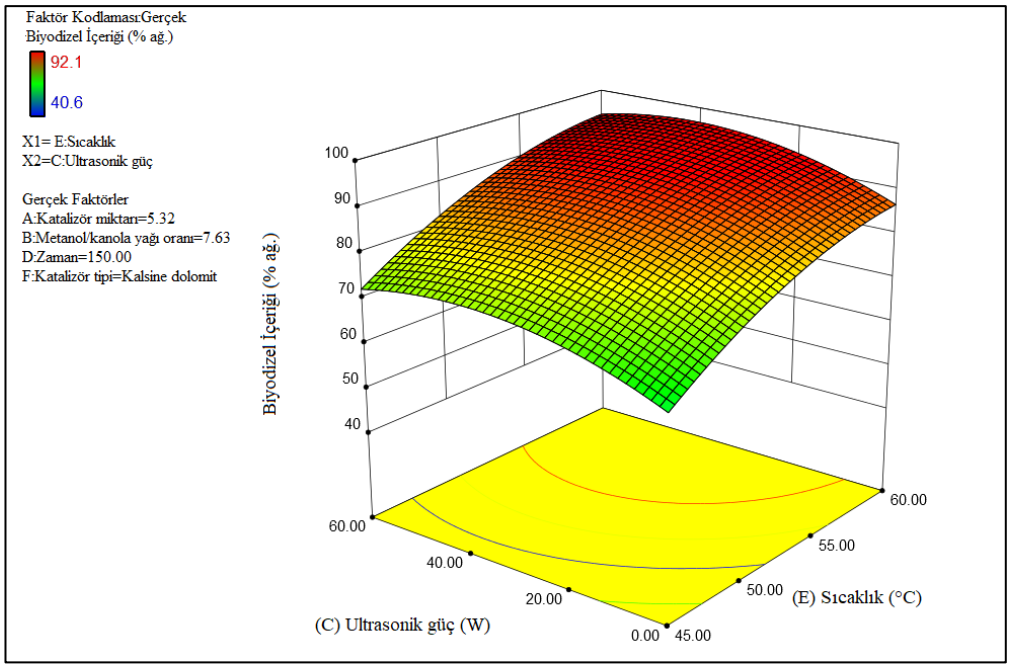


Şekil 4.15: Kalsine dolomit katalizörü için ultrasonik güç ve zamanın biyodizel verimine etkisi grafiği (optimum deney şartlarında).

Şekil 4.16 CaO katalizörü için, şekil 4.17 de kalsine dolomit katalizörü için ultrasonik güç (W) ve sıcaklığın (°C) biyodizel verimine olan etkilerini göstermektedir. Değişkenlerin biyodizel verimine olan etkilerinin incelendiği Pareto analizi kısmında da bahsedildiği gibi sıcaklık biyodizel veriminde en etkili değişkendir. 60 °C gibi metanolün kaynama noktasına yakın bir sıcaklık yüksek biyodizel verimi için uygun olup, ayrıca bu sıcaklıklarda ultrasesin tepkimeye olan olumlu etkilerinden yararlanılabilir.

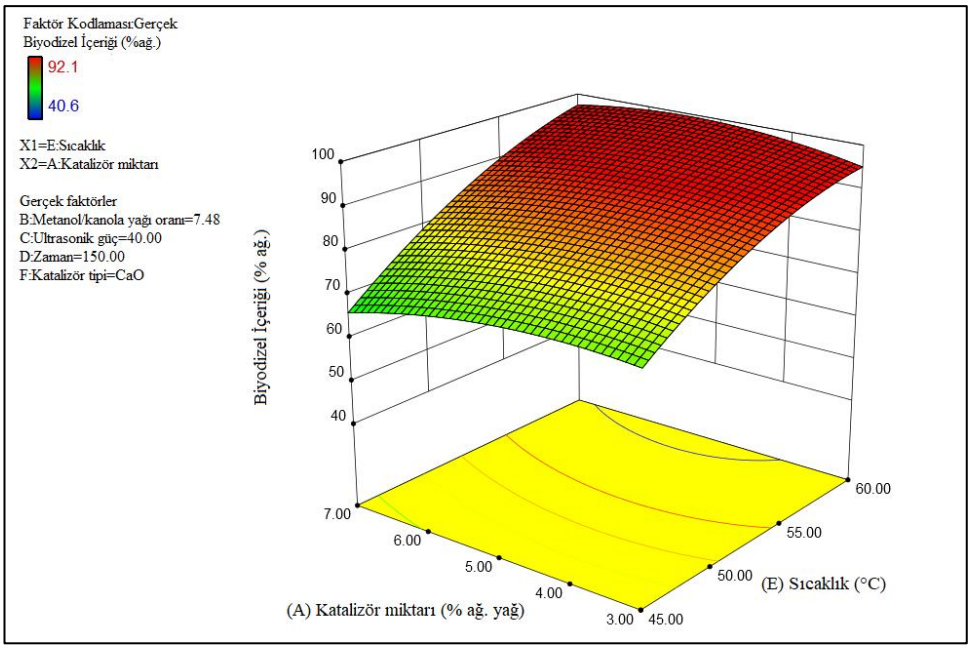


Şekil 4.16: CaO katalizörü için ultrasonik güç ve sıcaklığın biyodizel verimine etkisi grafiği (optimum deney şartlarında).

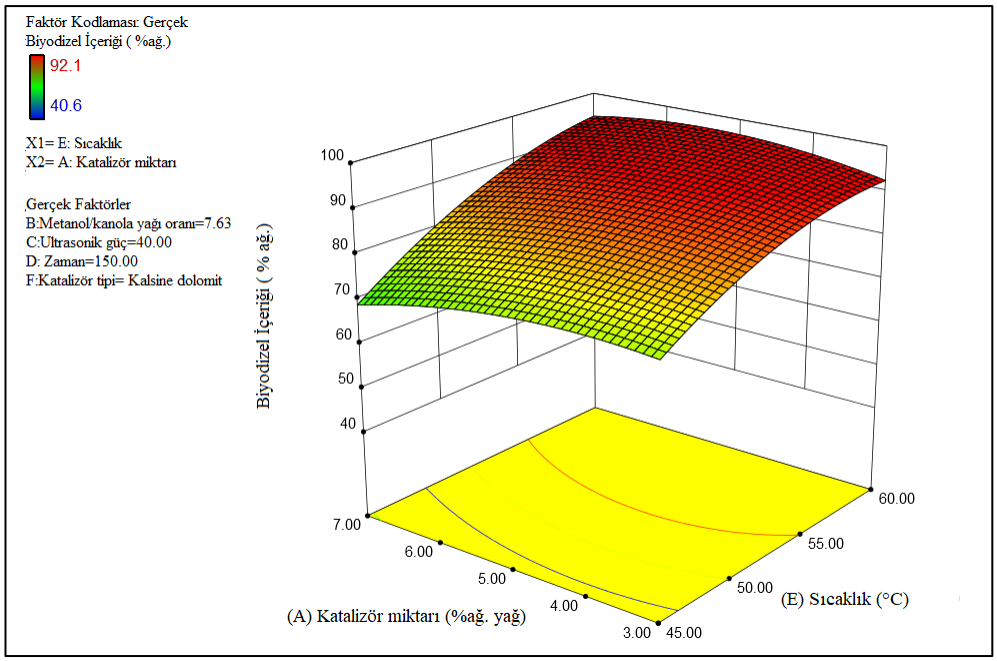


Şekil 4.17: Kalsine dolomit katalizörü için ultrasonik güç ve sıcaklığın biyodizel verimine etkisi grafiği (optimum deney şartlarında).

Şekil 4.18 CaO katalizörü için, şekil 4.19 da kalsine dolomit katalizörü için katalizör miktarı (%ağ. yağ) ve sıcaklığın (°C) biyodizel verimine olan etkilerini göstermektedir. Şekillerde de görüldüğü gibi sıcaklık ve katalizör miktarının biyodizel verimi üzerinde pozitif etkisi vardır. Salamatinia et al. çalışmış olduğu katalizörlerin hepsinde sıcaklığın 60°C'ye çıkana dek biyodizel verimi keskin bir şekilde yükseldiğini 60°C'den sonra sıcaklığın yükselmesiyle biyodizel verimin oldukça düz bir plato halinde olduğunu belirtmişlerdir[Salamatinia et al., 2013]. Bununla beraber yüksek biyodizel verimi için katalizör seviyesinin her iki katalizör için optimum seviyede tutulmalıdır.



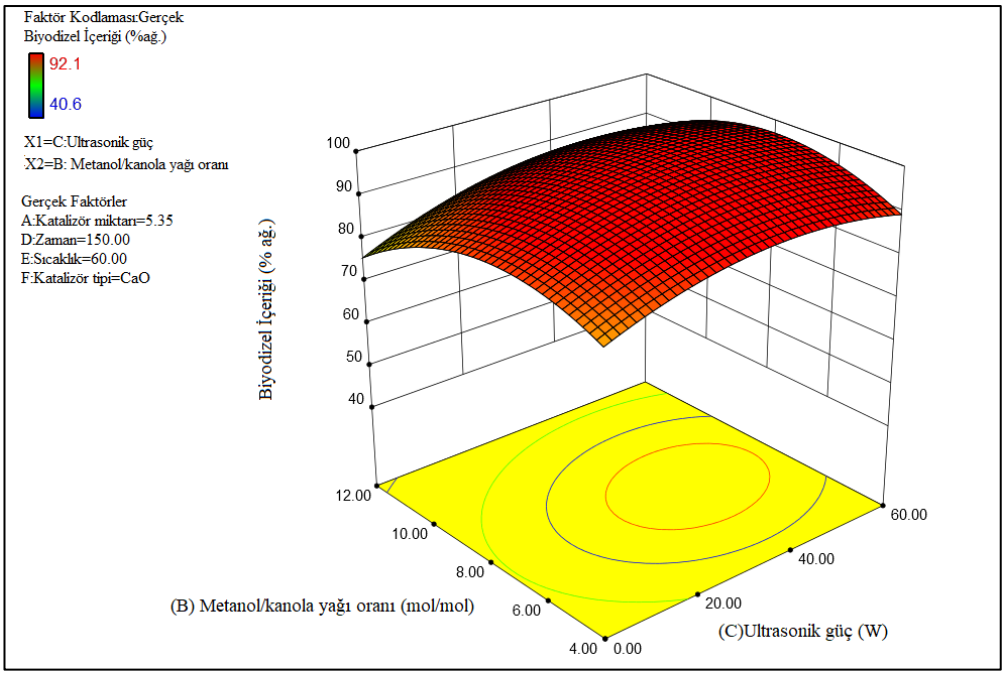
Şekil 4.18: CaO katalizörü için sıcaklık ve katalizör miktarının biyodizel verimine etkisi grafiği (optimum deney şartlarında).



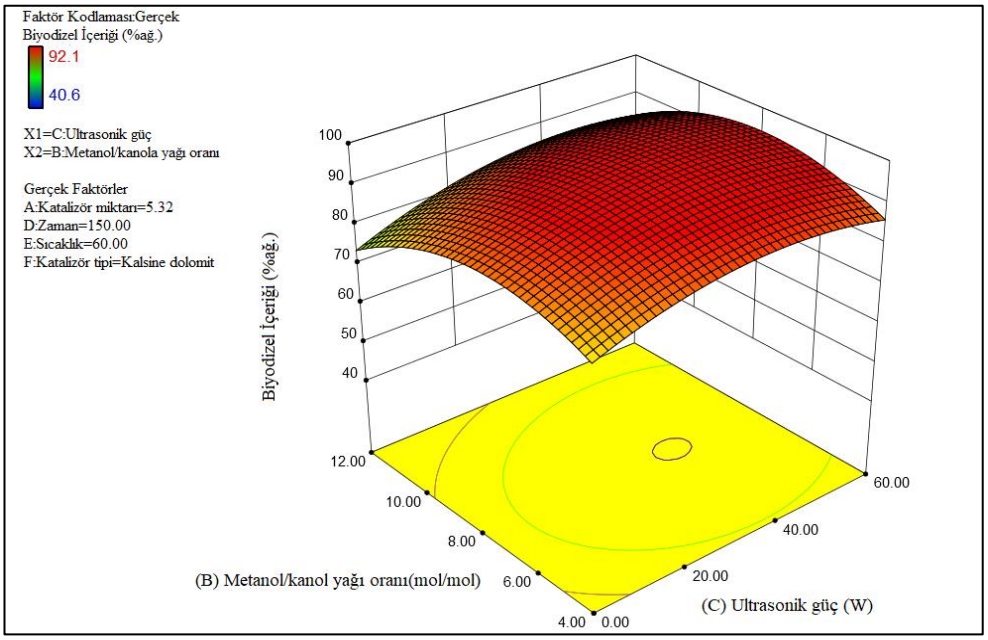
Şekil 4.19: Kalsine dolomit katalizörü için sıcaklık ve katalizör miktarının biyodizel verimine etkisi grafiği (optimum deney şartlarında).

Son olarak şekil 4.20 ve şekil 4.21 sırasıyla CaO ve kalsine dolomit katalizörü için ultrasonik güç ve metanol/kanola yağı molar oranının biyodizel verimine olan etkisi göstermektedir. Şekillerden de görüleceği üzere yüksek biyodizel verimi için ultrasonik güç ve metanol/kanola yağı oranı orta seviyede tutulmalıdır. Yüksek

metanol/kanola yağı molar oranında çalışmak verimi ve hacim başına üretilen biyodizel miktarını düşürür. Ayrıca tepkime sonrası ortamda kalan fazla metanolü uzaklaştırmak için daha fazla enerji gerekir. Proses ekonomisi açısından tüketilen enerji miktarı da önemli bir konudur.



Şekil 4.20: CaO katalizörü için ultrasonik güç ve metanol/kanola yağı oranının biyodizel verimine etkisi grafiği (optimum deney şartlarında).



Şekil 4.21: Kalsine dolomit katalizörü için ultrasonik güç ve metanol/kanola yağı oranının biyodizel verimine etkisi grafiği (optimum deney şartlarında).

Sonuç olarak; heterojen katalizör varlığında ultrases destekli biyodizel üretimi için istatistiksel olarak planlanmış deneysel çalışma tamamlanarak en yüksek biyodizel verimi için optimum deney şartları ve en iyi katalizör bulundu.

4.4. Katalizör Tekrar Kullanım Deneylerinin Sonuçları

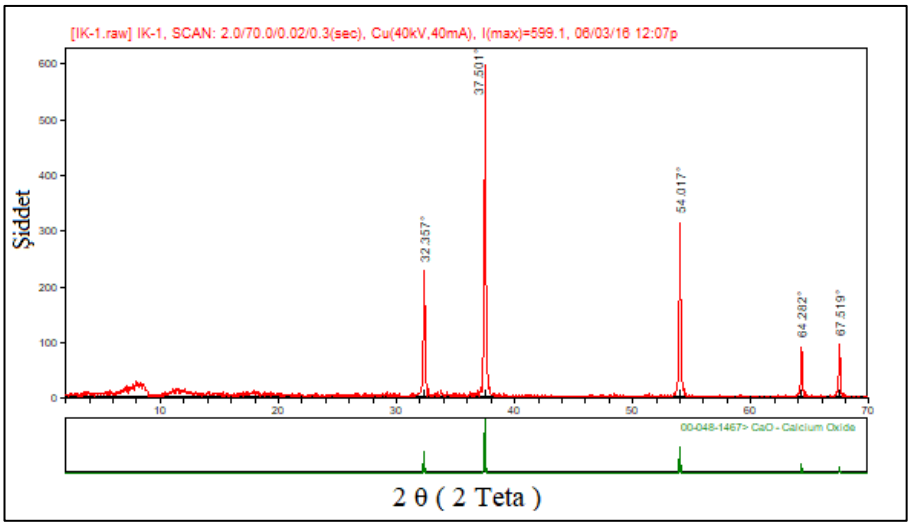
Biyodizel üretiminin ticarileşebilmesi için, karlılık, hammadde kullanılabilirliği ve uygun maliyeti üretim gereklidir. Bu konuda, katalizörün tekrar kullanılabilirliği önemli bir noktadır ve detaylı olarak incelenmelidir.

Wen ve arkadaşları talya tohumu yağının transesterifikasyonu için nano KF/CaO katalizörünü hazırladıktan sonra, hazırladıkları katalizörü 16 kere az bir verim kaybıyla kullanabilmişlerdir [Wen et al., 2010]. Hu ve arkadaşları ise biyodizel üretiminde kullanılmak üzere hazırladıkları nano-manyetik KF/CaO-Fe_3O_4 katalizörünü 16 kere kullanılabilmişlerdir[Hu et al., 2011]. Her iki çalışma da biyodizel üretiminin ticarileşebilmesi için katalizörün tekrar kullanılabilirlik sayısı açısından önemlidir. Yaptığımız çalışmada diğer çalışmalardan farklı olarak, sadece katalizörün tekrar kullanım sayısına odaklanmamakta ve katalizör deaktivasyon nedenleri ve katalizör rejenerasyonu için de öneriler getirmekte ve katalizör rejenerasyonundan sonra katalizör performansını da incelemektedir.

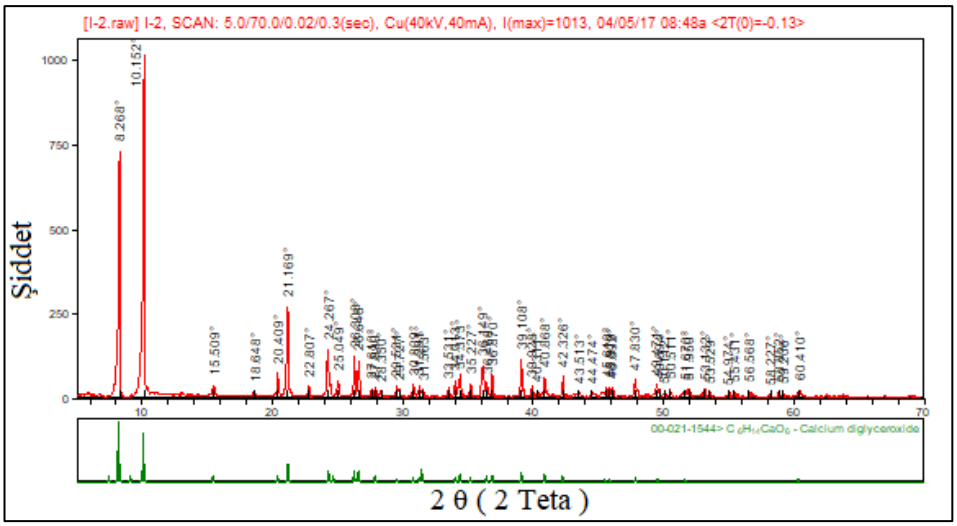
Maksimum biyodizel veriminin elde edildiği optimum deney şartları belirlendikten sonra optimum deney şartlarında CaO ve kalsine dolomit katalizörlerin tekrar kullanılabilirlik performansları tekrar kullanım deneyleri yapılarak belirlendi. Deney süresi 130 dakika olarak belirlendi. Ayrıca, ultrasesin katalizör aktivitesine ve katalizörün tekrar kullanılabilirlik performansına olan etkilerini incelemek için, CaO katalizörünün sessiz(ultrases destekli deneylerdeki optimum şartlarda) ve ultrases destekli biyodizel üretimindeki katalizör tekrar kullanılabilirlik deneylerinin biyodizel verimleri karşılaştırılmıştır. Katalizörlerin tekrar kullanım sayısı arttıkça, katalizörlerin çeşitli nedenlerden dolayı aktivite kaybına uğramasının sonucu olarak biyodizel verimi azalmaktadır. CaO katalizörü için, biyodizel verimi ilk kullanımda %99.1 iken sekizinci kullanım sonrası verim doğrusala yakın bir biçimde %90.4'e düşmektedir. Benzer şekilde kalsine dolomit katalizörü kullanıldığında ilk verim %98.8 iken sekizinci kullanım sonrası verim %89.8'e düşmektedir. Transesterifikasyon tepkimesi için katalizörlerin aktivasyon kaybı yani deaktivasyonu nedenleri aşağıda açıklanmıştır.

Katalizör olarak kullanılan kalsine dolomit ve CaO 840 ° C'de kalsine edildikten sonra havadaki CO_2 ve H_2O'ya çok duyarlı hale gelir. CaO üzerindeki bazik noktalar H_2O ile tepkimeye girdiğinde CaO $Ca(OH)_2$'e dönüşür. Literatürdeki yapılmış çalışmalar dikkate alındığında $Ca(OH)_2$'in biyodizel üretimindeki aktivesi CaO' e göre çok düşüktür. Önemli bir diğer husus ise kullanılan yağdaki serbest yağ asitlerinin CaO üzerindeki bazik noktalarla tepkimeye girip bazik noktaları nötralleştirmesi yani sabun oluşumudur. Önemli bir diğer husus ise CaO'ın liç olması yani yağda yüksek polar özellikli metanolün etkisi ile çözülmesi ve katalizörün süzme ile ayrılması sırasında katalizörün filtreden geçmesi ve biyodizel ürününü kirletmesidir [Oueda et al., 2017]. Ayrıca geleneksel heterojen katalizli biyodizel sentezinden farklı olarak ultrases destekli heterojen katalizde, ultrasesin etkisiyle katalizör, geleneksel yönteme göre daha fazla küçük parçacıklara ayrılır. Bu da katalizörün yüzey özelliklerini, gözenek büyüklüklerini ve yüzey alanını etkileyebilir.

Tüm bunlardan farklı olarak katalizörler ister homojen ister heterojen olsun tepkimeyi katalizledikten sonra tepkimeden değişmeden çıkmalıdır. Fakat CaO transesterifikasyon sırasında yan ürün olarak oluşan gliserin ile tepkimeye girerek kalsiyum di gliseroksit (CaDG) oluşturur. CaDG transesterikasyon sırasında aynı CaO gibi aktif kataliz görevi üstlenir. Fakat literatürde yapılan çalışmalara baktığımızda ve yaptğımız çalışmada da gördüğümüz gibi CaDG'in aktifliği CaO'ten düşüktür ve tekrar kullanım deneylerinde yağın biyodizele dönüşüm değeri %50'ye kadar düşer. Yaptığımız deneylerdeki katalizörün aktivite kaybını tepkime sonrası (8. tekrar kullanım) ve taze katalizörün XRD grafiklerinden görülmektedir.

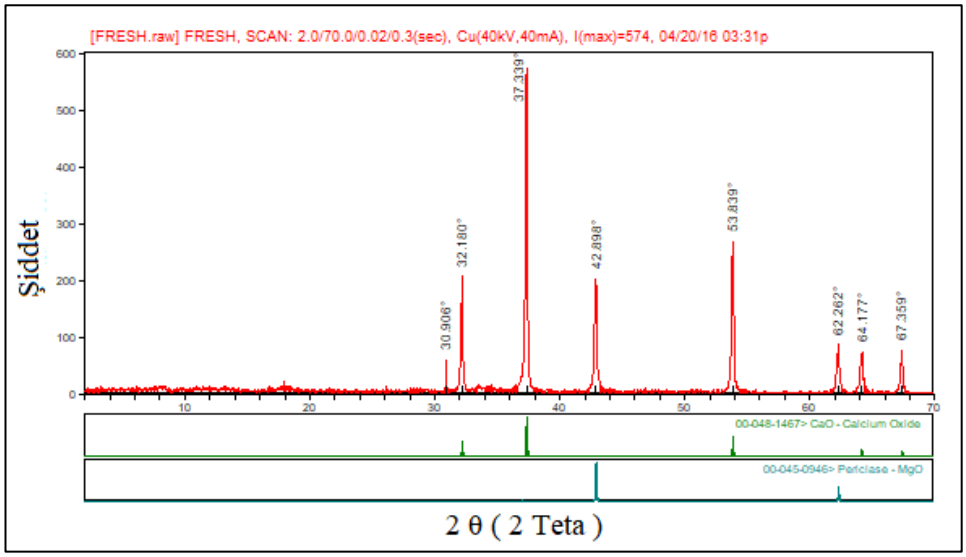


Şekil 4.22: CaO (taze katalizör) XRD grafiği.

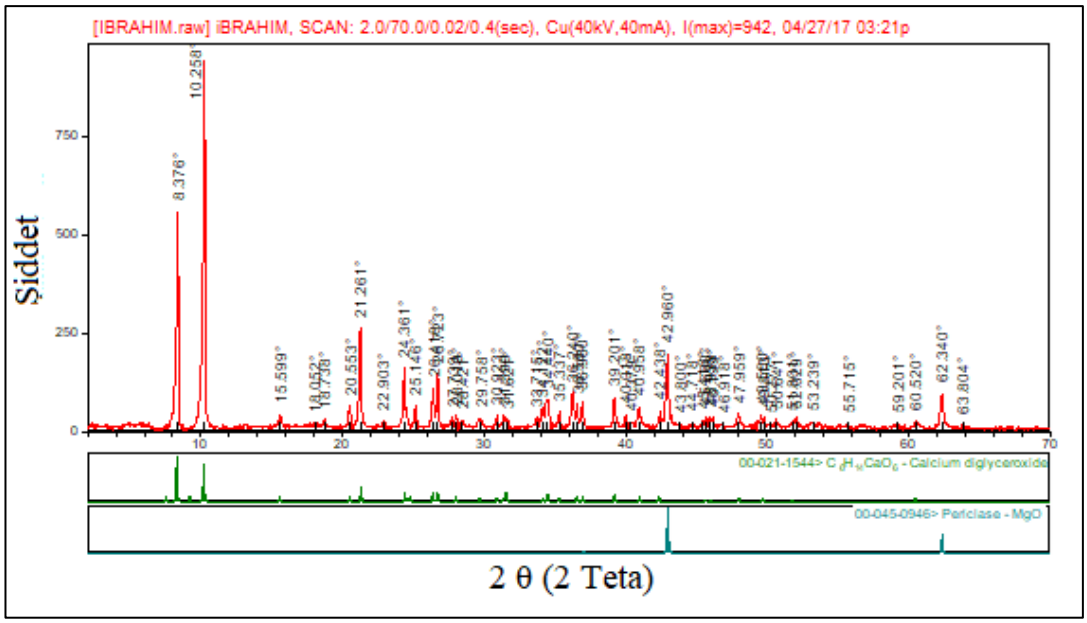


Şekil 4.23: Sekizinci kullanım sonrası katalizörün XRD grafiği.

Şekil 4.22 ve şekil 4.23 karşılaştırıldığında CaO piklerinin kaybolduğu, yerine CaDG piklerinin oluştuğu görülmektedir. Benzer şekilde şekil 4.24'de kalsine dolomitin taze ve şekil 4.25'de de 8.kullanım sonrası XRD grafiği yer almaktadır. Sekiz kere kullandıktan sonra kalsine dolomitin yapısındaki kalsiyum oksitin gliserinle tepkimeye girdiğini ve katalizördeki MgO fazının aynı kaldığını gözlemlenmektedir.



Şekil 4.24: Kalsine dolomit (taze katalizör) XRD grafiği.



Şekil 4.25: Sekizinci kullanım sonrası katalizörün XRD grafiği.

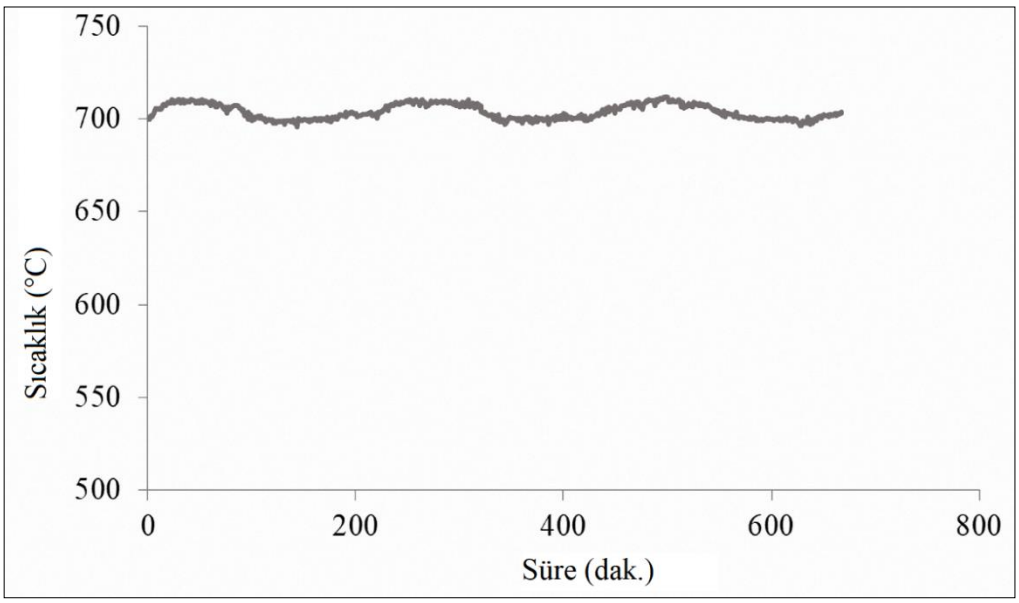
4.4.1. Katalizör Rejenerasyon Deneyleri

Katalizör rejenerasyonu, katalizörlerin aktivitelerini kaybettikten (deaktive olduklarında) sonra tekrar eski haline gelmesi için yapılan işlemlerdir. Biyodizel üretiminde kullanılan katalizörlerde çeşitli rejenerasyon yöntemleri kullanılsa da temel olarak tepkime sonrası katalizörü yıkama ve kalsinasyon en çok kullanılan rejenerasyon yöntemidir. Yıkama, katalizör üzerine yapışan ürün ya da reaktanları fiziksel olarak uzaklaştırmada faydalı olsada literatürdeki çalışmalara baktığımızda katalizörün aktivitesini geri kazandırma hususunda pek etkisi görülmemektedir. Literatürdeki çalışmalarda önce katalizör yüzeyindeki reaktan ve ürünleri çözebilecek metanol, aseton ve hekzan ile katalizörü yıkama daha sonra da kalsinasyon işlemi yapılması yani katalizörün termal yöntemle rejenerasyonu daha uygun görülmüştür.

4.4.2. Katalizör Rejenerasyonu Deneylerin Sonuçları

Katalizör rejenerasyonu deneylerindeki amacımız CaDG'i CaO'e, $CaCO_3$'in CaO'e kalsinasyondaki şartlara göre daha uygun şartlarda (proses ekonomisi açısından önemli) çevirerek aktivitesini tekrar kazandırmaktır. Bu amaçla 8. kullanımdan sonra sessiz deneylerde kullanılan CaO katalizörü metanolle yıkanıp, kurutulduktan sonra, 1 gramlık numunelere bölündü. 1 gramlık numunelerin kullanıldığı rejenerasyon

deneyleri için bir deney planı oluşturuldu. Deney planı oluşturulurken merkezi birleşik tasarımı (CCD) deney planı seçildi. Istatistiksel deney planı oluşturulurken Design Expert 7.0(deneme versiyonu) kullanıldı. Deney planında değişken olarak kalsinasyon süresi ve kalsinasyon sıcaklığı cevap olarak katalizördeki kütle azalması seçildi. 11 adet deney gerçekleştirildi. Tablo 4.8'de numerik değişkenlerin alt-üst değerleri ve tablo 4.9'da da kalsinasyon deneylerin şartları ve kalsinasyon sonrası kütle kayıpları yer almaktadır. Kalsinasyon deneyleri PID ile kontrol edilen fırında yapılmıştır. Şekil 4.26 fırın sıcaklığının 700°C'ye ayarlandığındaki sıcaklığın zamana göre değişimini göstermektedir. Fırın sıcaklığın standart sapma değeri ±5 °C'dir.



Şekil 4.26: Fırın sıcaklığının zamana göre değişimi.

Tablo 4.8: Katalizör rejenerasyon deneylerindeki nümerik değişkenler ve değişkenlerin seviyeleri.

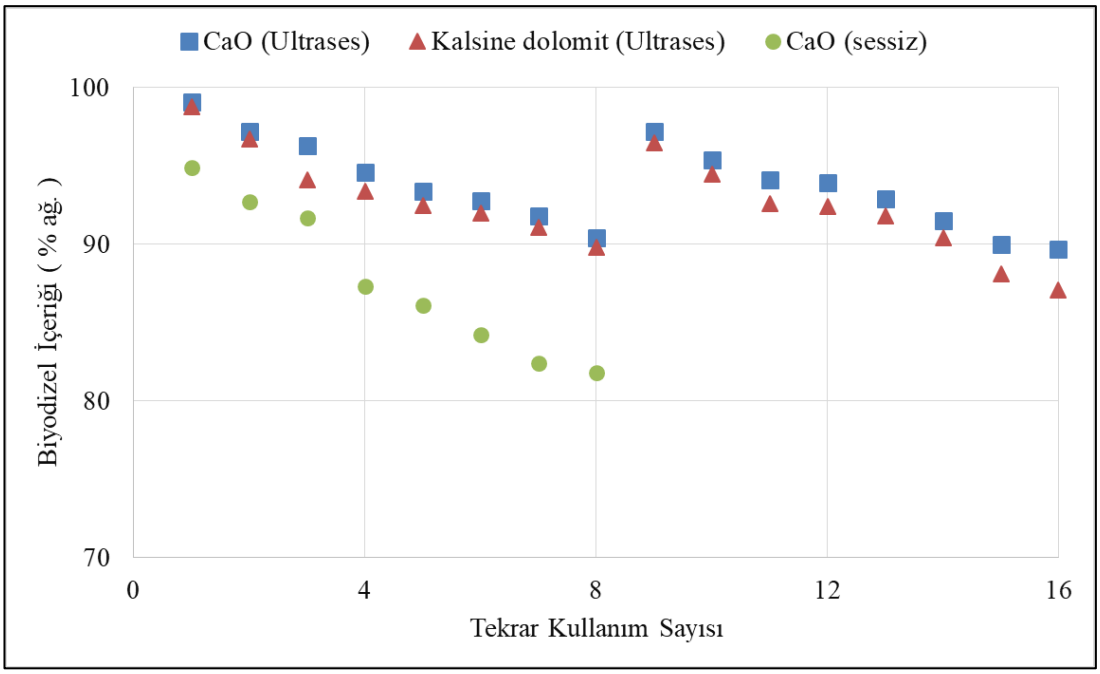
Değişken adı	**-1**	**+1**	**-α**	**+α**
Kalsinasyon sıcaklığı(°C)	550	750	450	850
Kalsinasyon süresi(dak.)	90	150	60	180

Tablo 4.9: Katalizör rejenerasyon deney planı ve deney sonuçları.

Deney no	**(A) Sıcaklık (°C)**	**(B) Zaman (dak)**	**(R) Kütle Kaybı**
3	450	120	54.56
10	550	90	56.99
2	550	150	57.24
4	650	60	59.48
5	650	120	64.64
6	650	120	64.30
7	650	120	64.84
11	650	180	66.67
1	750	90	74.00
9	750	150	74.60
5	850	120	74.60

Daha önceki kısımlarda anlatıldığı gibi, 1 g CaDG alınıp tam olarak yakıldığında 0.252 g CaO elde edilir. Maksimum yanma sonucu en fazla kütle kaybı %74.8 olarak elde edilir. Tablo 4.10'da yer alan 1, 5 ve 9 nolu deneylerin kütle kaybı değerleri %74.8'e en yakındır. Bu deneylerden 1 ve 9 nolu deneylerin sıcaklıkları 840 °C ($CaCO_3$ kalsinasyon sıcaklığı)'den az olup $CaCO_3$'ın kalsinasyon süresinden daha kısadır. Fakat rejenere edilecek katalizör miktarı daha fazla olduğu durumlarda ise kalsinasyon süresinin uzatılması uygun olabilir. Ayrıca katalizör kütle kaybı değerleri Design Expert® programında modellendiğinde katalizörlerin kütle kaybının sadece sıcaklık ile değiştiği bulundu.

CaO katalizörü için bulunan kalsinasyon sıcaklığı ve süresi kalsine dolomit katalizörü için de uygulandı. Ultrases destekli deneylerde kullanılan CaO ve kalsine dolomit katalizörleri 8.kullanım sonrası 750 °C ve 90 dakika süreyle kalsine edildi. Rejenere edilen katalizörler tekrar taze katalizör olarak kullanıldı. Şekil 4.27'de CaO ve kalsine dolomit katalizörlerinin tekrar kullanım sayısı ile biyodizel verimi değişimi grafiği yer almaktadır.



Şekil 4.27: Tekrar kullanım sayısı ile biyodizel veriminin değişimi grafiği.

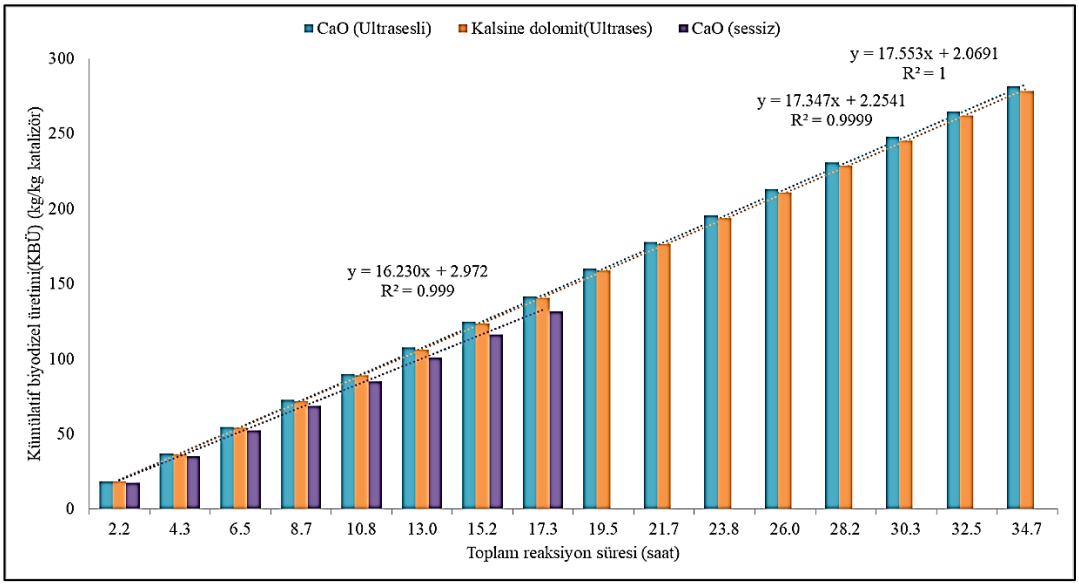
Rejenerasyon adımından sonra, CaO katalizörü için biyodizel verimi %90.4'ten %97.2'e, kalsine dolomit katalizörü için %89.8'den %96.5'a çıkmaktadır. Böylelikle CaO ve kalsine dolomit katalizörleri bir kere rejenere edilerek toplamda 16 kere tekrar kullanılabilmektedir. CaO ve kalsine dolomit katalizörlerinin büyük ölçekli ultrases destekli biyodizel üretiminde kullanılmak üzere iyi potansiyelleri vardır ve birbirlerinin yerine kullanılabilir.

Piker ve arkadaşları CaO katalizörünü, aynı şartlarda ham yağ ile 10 kere, atık yağ ile 4 kere kullanmışlardır. Her bir tepkimeden sonra katalizör santrifüj ile ayrılmış ve hiçbir işleme tabi tutulmamıştır[Piker et al.,2016]. Ham yağ kullanılan deneylerde 10. kullanımda biyodizel verimi %95'ten %75'e düşmüş olup, atık kızartma yağı ile yapılan deneylerde biyodizel verimi %93'ten %62'ye düşmüştür. Kouzu ve arkadaşları deneyde kullanılmış katalizörün deney sonrası, taze katalizöre nazaran aktif olmadığını ve deaktivasyonsuz olarak tekrar kullanılabileceğini bulmuşlardır. Katalizörün kimyasal yapısının değişmediğini savunmuşlardır [Kouzu et al.,2008]. Viola ve arkadaşları yaptıkları çalışmada CaO katalizörüne hiçbir işlem yapmadan, katalizör tekrar deneyinde kullanıldıklarında %14 verim kaybına uğradığını bulmuşlardır. Bunun sebebini ise katalizör yüzeyine yapışan gliserinin sebep olduğunu iddia etmişlerdir [Viola et al., 2012]. Kurayama ve arkadaşları kalsiyum yüklü mikrokapsülleri katalizör olarak kullanmışlar ve 4 saat sonundaki birinci, ikinci,

üçüncü ve dördüncü döngülerdeki biyodizel verimlerini sırasıyla %95.9, %97.7, %94.5 ve %80.9 olarak bulmuşlardır[Kurayama et al., 2013]. Castro ve arkadaşları CaO temelli MgAl oksit katalizörleri hazırlamışlar ve 40-Ca/MgAl katalizörünün en az 5 kereye kadar kullanılabileceğini ve aktivitesini neredeyse hiç kaybetmediğini bulmuşlardır[Castro et al., 2014].

Kilogram katalizör başına biyodizel verimi 4.9 denklemine göre hesaplanabilir. Burada kg katalizör başına biyodizel üretimini BÜ, $m_{yağ}$ kullanılan kanola yağının miktarınu (kg), α stokiyometrik düzeltme faktörünü, x ürünün biyodizel içeriğinin ve $m_{katalizör}$ ise kullanılan katalizörün miktarını ifade etmektedir. Kümülatif biyodizel üretimi(KBÜ), biyodizel üretim değerlerinin toplanmasıyla elde edilir. KBÜ değerlerinin zamana göre değişimi şekil 4.28'de verilmiştir.

$$BÜ=\frac{m_{yağ}.\alpha.x}{m_{katalizör}} \tag{4.9}$$



Şekil 4.28: Toplam reaksiyon süresine(saat) göre kilogram katalizör başına kümülatif biyodizel üretimi.

Ultrases destekli biyodizel üretiminde CaO ve kalsine dolomit katalizörlerinin kümülatif biyodizel üretim değerleri birbirine çok yakın olmakla birlikte, ultrasesin olmadığı durumlarda biyodizel üretim hızı düşmektedir. Biyodizel üretimi hızı BÜH(kg./kg.katalizör.saat) değerleri CaO, kalsine dolomit ve CaO(sessiz) için sırasıyla 17.55, 17.35 ve 16.23 olarak bulunmuştur.

5. SONUÇLAR ve YORUMLAR

Bu çalışmada ultrases destekli biyodizel üretiminde etkili olan değişkenlerin etkileri öncelikle olarak ultrases destekli biyodizel üretimi ön deneylerde incelenmiştir. Ultrases destekli biyodizel üretimi ön deneylerinde elde edilen verilerden yola çıkılarak, D-optimal deney planı oluşturulmuş ve biyodizel verimi üzerinde etkili olan model değişkenleri (birinci dereceden, ara etkileşimler ve ikinci dereceden terimler) bulunmuş ve model denklemleri oluşturulmuştur. Maksimum biyodizel verimi elde etmek için optimizasyon çalışmaları yapılmış ve maksimum biyodizel veriminin elde edildiği şartlarda katalizörlerin tekrar kullanılabilirlik performansları incelenmiştir. Katalizörlerin tekrar kullanım deneylerindeki katalizör aktivasyon nedenleri incelenmiş ve katalizör rejenerasyonu için uygun bit yöntem araştırılmıştır. Katalizörlerin rejenerasyonundan sonra tekrar kullanım performansları ölçülerek deneysel çalışma tamamlandı.

Yapılan deneysel çalışmalarda elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir. Kalorimetrik deney sonuçları incelendiğinde, ultrases verildiğin ortamın fiziksel özelliklerine göre verimliliği ve sonokimyasal etkinin başlayabilmesi için gereken minimum akustik eşiğin değiştiği ve kaynama noktasına düşük olan sıvılara ultrases verilirken, sıcaklığın artmasıyla ultrasesin verimliliği düştüğü sonucuna varılmıştır. Ultrases destekli biyodizel üretimi ön deneylerinden elde edilen verilere göre, kalsine dolomit katalizörü kullanıldığında biyodizel verimi 90. dakika da %97.4'e, CaO katalizörü kullanıldığında ise 75.dakika sonunda %95.5'e ulaştığı görülmüştür. Kalsine dolomit katalizörü için uygun deney şartları: katalizör miktarı:%5 (ağ.yağ), metanol/kanola yağı molar oranı:9/1, ultrases gücü:45 W, sıcaklık:60°C ve süre:90 dakikadır. Benzer olarak, CaO katalizörü için uygun deney şartları: katalizör miktarı:%3(ağ.yağ), metanol/kanola yağı molar oranı:9/1, ultrases gücü:40 W, sıcaklık:60°C ve süre:75 dakikadır. Elde edilen sonuçlara göre, nümerik değişkenlerin alt ve üst sınırlarının doğru belirlendiği ve daha sonra yapılacak olan D-optimal deney planı için kullanılmasının uygun olduğunun sonucuna varılmıştır. D-optimal deney tasarımın sonuçlarına göre; sıcaklığın biyodizel veriminde en etkili olan değişken olduğu ve yüksek tutulması gerektiği sonucuna varılmıştır. Sessiz ve ultrases destekli deneylerin sonuçları karşılaştırıldığında, ultrasesin biyodizel verimi üzerinde pozitif etkiye sahip olduğu ve biyodizel verimlerini en az %10 arttırdığı sonucuna varılmıştır.

Yüksek biyodizel verimi için; ultrases gücünün, katalizör miktarının ve metanol/kanola yağı molar oranının optimizasyonunun gerekli olduğu bulunmuştur. CaO katalizörü kullanıldığı durumlarda maksimum biyodizel verimi(%99.4) için optimum deney şartları şöyledir: katalizör miktarı: % 5.35(ağ.yağ), metanol/kanola yağı molar oranı:7.48, ultrases gücü:40 W, sıcaklık:60°C ve süre:150 dakikadır. Kalsine dolomit katalizörü kullanıldağında ise; maksimum biyodizel verimi(%96.6) için optimum deney şartları şöyledir: katalizör miktarı: % 5.32(ağ.yağ), metanol/kanola yağı molar oranı:7.63, ultrases gücü:40 W, sıcaklık:60°C ve süre:150 dakikadır. Ayrıca program tarafından önerilen deney koşullarının yakın bölgesinde ikinci D-optimal deney planı oluşturulmuş ve ikinci D-optimal deney planındaki deneylerde gerçekleştirilerek deneysel biyodizel verimleri bulunmuş ve model tarafından hesaplanan biyodizel verimleri ile uyumluluğu incelenmiş ve sonuçların birbirleri ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Bulunan optimum şartlarda katalizörlerin tekrar kullanılabilirlik performansları incelenmiştir. CaO katalizörü için ilk kullanımdaki verim %99.1 iken sekizinci kullanım sonrası verim %90.4'e düşmektedir. Benzer şekilde kalsine dolomit katalizörü için ilk kullanımda biyodizel verimi %98.8 iken sekizinci kullanım sonrası verim %89.8'e düşmektedir. Düşen katalizör aktivitesini arttırmak için 8.kullanım sonrası katalizörler, 750 °C'de 90 dakika süreyle kalsine edilerek rejenere edilmiştir. Rejenerasyon sonrası CaO katalizörü için biyodizel verimi %90.4'ten %97.2'e çıkmıştır. Rejenerasyon sonrası kalsine dolomit katalizörü için biyodizel verimi %89.8'den %96.5'e çıkmıştır. Katalizörler rejenerasyondan sonra tekrar 8.kere kullanılmış olup biyodizel verimleri yaklaşık olarak %90 civarına düşmüştür. Böylelikle CaO katalizörü ve kalsine dolomit katalizörleri bir kere rejenerasyonla 16 kere kullanılabilmektedir. Bu sonuçlara bağlı olarak, CaO ve kalsine dolomit katalizörlerinin büyük ölçekli ultrases destekli biyodizel üretiminde kullanılmak üzere çok uygun olduğu ve birbirleri yerine kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

Ultrasesin biyodizel üretiminde kullanılması proses maliyetini ve proses süresini azaltırken, CaO ve kalsine dolomit katalizörlerinin sekiz kereye kadar kullanılması katalizörlerin hazırlanmasındaki enerji gereksinimini düşürmektedir. Proses maliyetlerinin azaltılmasının yanı sıra, biyodizel üretim maliyetini düşürmek için esas yapılması gereken şey, hammaddelerin maliyetini azaltmaktır. Bunun için yenilebilir kalitedeki yağ yerine atık yağ kullanılarak hem hammadde maliyeti azalır, hem de çevresel problemler önlenmiş olur. Ayrıca gıda üretiminde kullanılmayan yağlar da iyi

bir tercih olabilir. Petrol menşeili metanol yerine, yenilenebilir kaynaklardan fermentasyon ya da başka yöntemlerle elde edilebilecek etanolün kullanılması da petrole olan ihtiyacı azaltarak ülke ekonomisine faydalı olabilir.

KAYNAKLAR

Antunes W.M., Veloso C.O, Henriques C.A., (2008), "Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids", Catalysis Today, 133, 548-554.

Armenta R. E., Vinatoru M., Burja A. M., Kralovec J. A., Barrow C. J., (2007), "Transesterification of fish oil to produce fatty acid ethyl esters using ultrasonic energy", Journal of the American Oil Chemists Society,84, 1045-1052.

Barbosa S.L., Dabdoud M.J., Hurtado G.R., Klein S.I., Baroni A.C.M., Cunha C., (2006), "Solvent free esterification reactions using lewis acids in solid phase catalysis", Applied Catalysis A:General, 313, 146-150.

Castro C.S., Junior L.C.F.G., Assaf J.M., (2014), "The enhanced activity of Ca/MgAl mixed oxide for transesterification", Fuel Processing Technology, 125, 73-78.

Cho Y.B., Seo G., (2010), "High activity of acid-treated quail eggshell catalyst in the transesterification of palm oil with methanol", Bioresource Technology, 101, 8515-8519.

Choudhury H.A., Goswami P.P., Malani R.S., Moholkar V.S., (2014), "Ultrasonic biodiesel synthesis from crude jatropha curcas oil with heterogeneous base catalyst: Mechanistic insight and statistical optimization", Ultrasonics Sonochemistry, 21, 1050-1064.

Davidson R.S., Safdar A., Spencer J.D., Robinson B., (1987), "Applications of ultrasound to organic chemistry", Ultrasonics, 25, 35-39.

Deng X., Fang Z., Hu Y., Zeng H., Liao K. Yu C., (2009), "Preparation of biodiesel on nano Ca-Mg-Al solid base catalyst under ultrasonic irradiation in microaqueous media", Petrochemical Technology, 38, 1071-1075.

Deng X., Fang Z., Liu Y.H., Yu C.L., (2011), "Production of biodiesel from Jatropha oil catalyzed by nanosized solid basic catalyst", Energy, 36(2), 777-784.

Deshmane V.G., Gogate P.R., Pandit A.B., (2008) "Ultrasound-assisted synthesis of biodiesel from palm fatty acid distillate", Industrial & Engineering Chemistry Research, 48, 7923-7927.

Encimar J.M., Gonzalez J.F., Pardal A., Martinez G., (2010), "Rape oil transesterification over heterogeneous catalyst", Fuel Processing Technology, 91, 1530-1536.

Gao L., Teng G., Xiao G., Wei R., (2010), "Biodiesel from palm oil via loading KF/Ca-Al hydrotalcite catalyst" , Biomass and Bioenergy , 34(9) , 1283-1288.

Georgogianni K.G., Katsoulidis A.P., Pomonis P.J., Kontominas M.G., (2009), "Transesterification of soybean frying oil to biodiesel using heterogeneous catalysts", Fuel Processing Technology, 90(5), 671-676.

Gole V.L., Gogate P.R., (2012), “A review on intensification of synthesis of biodiesel from sustainablefeed stock using sonochemical reactors”, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 53, 1-9.

Guo F., Peng Z.G., Dai J.Y., Xiu Z.L., (2010), “Calcined sodium silicate as solid base catalyst for biodiesel production”, Fuel Processing Technology, 91(3), 322-328.

Hanh H.D., Dong N.T., Okitsu K., Nishimura R., Maeda Y., (2009), “Biodiesel production through transesterification of triolein with various alcohols in an ultrasonic field” , Renewable Energy, 34(3) , 766-768.

Hu S., Guan Y., Wang Y., Han H., (2011), “Nano-magnetic catalyst KF/CaO–Fe_3O_4 for biodiesel production”, Applied Energy, 88(8), 2685-2690.

Iida Y., Yasui K., Tuziuti T., Sivakumar M., (2005) “Sonochemistry and its dosimetry” Microchemical Journal, 80(2), 159-164.

Ilgen O., (2011) “Dolomite as a heterogeneous catalyst for transesterification of canola oil”, Fuel Processing Technology, 92, 452-455.

Jimenez-Morales I., Santamaria-Gonzalez J., Maireles–Torres P., Jimenez-Lopez A., (2011), “Calcined zirconium sulfate supported on MCM-41 silica as acid catalyst for ethanolysis of sunflower oil”, Applied Catalysis B:Enviromental, 103(1-2), 91-98.

Kafuku G., Lam M.K., Kansedo J., Lee K.T., Mbarawa M., (2010a), “Croton megalocarpus oil a feasible non-edible oil source for biodiesel production” Bioresource Technology , 101(18) , 7000-7004.

Kafuku G., Lam M.K., Kansedo J., Lee K.T., Mbarawa M., (2010b), “Heterogeneous catalyzed biodiesel production from Moringa oleifera oil”, Fuel Processing Technology, 91, 1525-1529.

Kalva A., Sivasankar T., Moholkar V.S., (2009), “Physical mechanism of ultrasound-assisted synthesis of biodiesel”, Industrial & Engineering Chemistry Research, 48, 534-544.

Korkut I., Bayramoğlu M., (2016), “Ultrasound assisted biodiesel production in presence of dolomite catalyst”, Fuel, 180, 624-629.

Kouzu M., Kasuno T., Tajika M., Yamanaka S., Hidaka J., (2008), “Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol”, Applied Catalysis A: General, 334, 357-365.

Kumar D., Kumar G., Poonam, Singh C.P., (2010), “Ultrasonic-assisted transesterification of Jatropha curcus oil using solid catalyst, Na/SiO_2”, Ultrasonics Sonochemistry, 17(5), 839-844.

Kurayama F., Yoshikawa T., Furusawa T., Bahadur N.M.,Handa H., Sato M.,Suziki N., (2013), “Microcapsule with a heterogeneous catalyst for the methanolysis of rapeseed oil” Bioresource Technology , 135, 652-658.

Mazubert A., Poux M., Aubin J., (2013), “Intensified processes for FAME production from waste cooking oil: A technological review”, Chemical Engineering Journal, 233, 201-223.

Mootabadi H., Salamatinia B., Bhatia S., Abdullah A.Z., (2010) “Ultrasonic-assisted biodiesel production process from palm oil using alkaline earth metal oxides as the heterogeneous catalysts”, Fuel, 89(8), 1818-1825.

Oueda N., Bonzi-Coulibaly Y.L, Ouedraogo I. W.K., (2017) “Deactivation processes regeneration conditions and reusability performance of CaO or MgO based catalysts used for biodiesel production –A review”, Materials Sciences and Applications , 8(1), 94-122.

Petchmala A., Laosiripojana N., Jongsomjit B., Goto M., Panpranot J., Mekasuwandumrong O., Shotipruk A., (2010), “Transesterification of palm oil and esterification of palm fatty acid in near and super- critical methanol with SO_4-ZrO_2 catalysts” , Fuel , 89(8) , 2387-2392.

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

Ramachandran K., Sivakumar P., Tamilarasan S., Renganathan S., (2011), “Production of biodiesel from mixed waste vegetable oil using an aluminium hydrogen sulphate as a heterogeneous acid catalyst” , Bioresource Technology, 102, 7289-7293.

Ramachandran K., Suganya T., Nagendra Gandhi N., Renganathan S., (2013), “Recent developments for biodiesel production by ultrasonic assist transesterification using different heterogeneous catalyst: A review”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 22, 410-418.

Ren Q.G., Yan J., Huang G.H., Qiu T.Q., Yang R.F., Fan X.D., (2010) “Nano KF/γAI_2O_3 catalyzed transesterification of soybean oil for biodiesel production by using ultrasonic irradiation” Journal of Central South University Science Technology, 41, 883-889.

Saka S., Kusdiana D., (2001), “Biodiesel production rapeseed oil as prepared in supercritical methanol” Fuel, 80(2) , 225-231.

Salamatina B., Hashemizadeh I., Abdullah. A.Z, (2013), “Alkaline earth metal oxide catalysts for biodiesel production from palm oil: Elucidation of process behaviors and modeling using response surface methodology”, Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 32(1), 113-126.

Salamatina B., Mootabadi. H., Bhatia S., Abdullah. A.Z., (2010) “Optimization of ultrasonic-assisted heterogeneous biodiesel production from palm oil: A response surface methodology approach”, Fuel Processing Technology, 91(5), 441-448.

Shu Q., Gao J., Nawaz Z., Liao Y., Wang D., Wang J., (2010), “Synthesis of biodiesel from waste vegetable oil with large amounts of free fatty acids using a carbon-based solid acid catalyst”, Applied Energy , 87(8) , 2589-2596.

Singh A.K., Fernando S.D., Hernandez R., (2007), “Base-catalyzed fast transesterification of soybean oil using ultrasonication”, Energy & Fuels, 21(2), 1161-1164.

Sreeprasanth P.S., Srivastava R., Srinivas D., Ratnasamy P., (2006), “Hydrophobic , solid acid catalysts for production of biofuels and lubricants”, Applied Catalysis A: General, 314(2), 148-159.

Toda M., Takagaki A., Okamura M., Kondo J.N., Hayashi S., Domen K., Hara M., (2005), “Biodiesel made with sugar catalyst”, Nature, 438, 178.

Tsuji T., Kubo M., Shibasaki-Kitakawa N., Yonemoto T., (2009), “Is excess methanol addition required to drive transesterification of triglyceride toward complete conversion”, Energy Fuels, 23(12), 6163-6167.

Viola E., Blasi A., Valerio V., Guidi I., Zimbardi F., Braccio G., Giordano G., (2012), “Biodiesel from fried vegetable oils via transesterification by heterogeneous catalysis” Catalysis Today, 179(1), 185-190.

Wen L., Wang Y., Lu D., Hu S., Han H., (2010), “Preparation of KF/CaO nanocatalyst and its application in biodiesel production from Chinese tallow seed oil”, Fuel, 89(9), 2267-2271.

Wen Z.,Yu X., Tu S.T., Yan J., Dahlquist E., (2010), “Biodiesel production from waste cooking oil catalyzed by TiO_2–MgO mixed oxides”, Bioresource Technology, 101(24), 9570-9576.

Xu L., Yang X., Guo Y., Maynurkader, (2008), “Preparation of mesoporous polyoxometalate–tantalum pentoxide composite catalyst for efficient esterification of fatty acid”, Catalysis Communications, 9(7), 1607-1611.

Yang Z., Xie W., (2007), “Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals”, Fuel Processing Technology, 88(6), 631-638.

Yoo S. J., Lee H., Bambang V, Kim J., Kim J-D., Lee Y-W., (2010), “Synthesis of biodiesel from rapeseed oil using supercritical methanol with metal oxide catalysts”, Bioresource Technology, 101(22), 8686-8689.

Yu D., Tian L., Wu H., Wang S., Wang Y., Ma D., Fang X., (2010), “Ultrasonic irradiation with vibration for biodiesel production from soybean oil by Novozym 435”, Process Biochemistry, 45(4), 519-525.

Zabeti M., Daud W.M.A.W., Aroua M. K., (2010), “Biodiesel production using alumina-supported calcium oxide: An optimization study”, Fuel Processing Technology, 91(2), 243-248.

Zhang S., Zu Y.G., Fu Y.J., Luo M., Zhang D.Y., Efferth T., (2010), “Rapid microwave-assisted transesterification of yellow horn oil to biodiesel using a heteropolyacid solid catalyst”, Bioresource Technology, 101(3) , 931-936.

ÖZGEÇMİŞ

İbrahim Korkut 1986 yılında İstanbul'da doğdu. 2004 yılında başladığı Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümünü 2008 yılında başarıyla tamamlayarak, 2010 yılında yüksek lisans eğitimine Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalında başladı. 2012 yılında yüksek lisans eğitimini tamamladıktan sonra Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim dalında doktora eğitimine başladı. 2010 yılından bu yana Gebze Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Proses ve Reaktör Tasarımı anabilim dalında araştırma görevlisi olarak görevini sürdürmektedir.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Korkut I., Bayramoğlu M., (2018), "Selection of catalyst and reaction conditions for ultrasound assisted biodiesel production from canola oil", Renewable Energy, 116 (Part A), 543-551.

Korkut I., Bayramoğlu M., (2016), "Ultrasound assisted biodiesel production in presence of dolomite catalyst", Fuel, 180, 624-629.

Korkut I., Bayramoğlu M.,(2016), "Ultrasound assisted biodiesel production in presence of dolomite catalyst", NCC6-6. Catalysis Conference, 46, Bursa, Türkiye, 27-30 Nisan.

Korkut I., Bayramoğlu M., (2017), "Ultrases destekli biyodizel üretiminin proses şartlarının ve katalizör tipinin optimal seçimi", GTÜ 2. İnovatif Kimya Bilim Öğrenci Kongresi, 20, Kocaeli, Türkiye, 7 Nisan.

Korkut I., Bayramoğlu M., (2016), "Heterojen katalizör varlığında ultrases destekli biyodizel sentezi ve ultrasesin katalizör özelliklerine olan etkilerinin incelenmesi", 12.Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 491-496, İzmir, Türkiye, 23-26 Ağustos.

Korkut I., Bayramoğlu M., Akın A.N., (2014) "Ultrases destekli CaO varlığında biyodizel sentezi", 11. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi, 372-373, Eskişehir, 2-5 Eylül.