

**BİYOKÜTLEDEN SIVI ÜRÜN ÜRETİMİNDE
KULLANILACAK HETEROJEN
KATALİZÖRÜN SENTEZLENMESİ**

Pelin MISIROĞLU
Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Ocak - 2013

**Bu tez çalışması Anadolu Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyonu Başkanlığı tarafından desteklenmiştir. Proje No: 1101F008**

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Pelin Mısıroğlu'nun “Biyokütleden Sıvı Ürün Üretiminde Kullanılacak Heterojen Katalizörün Sentezlenmesi” başlıklı **Kimya Mühendisliği** Anabilim Dalındaki, YüksekLisans Tezi 21.12.2012 tarihinde, aşağıdaki jüri tarafından Anadolu Üniversitesi Lisansüstü EğitimÖğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Adı-Soyadı	İmza
Üye (Tez Danışmanı) : Doç. Dr. Nezihe AZCAN
Üye : Prof. Dr. Mehmet Rıza ALTIOKKA
Üye : Prof. Dr. Ayşegül AŞKIN

Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

BİYOKÜTLEDEN SIVI ÜRÜN ÜRETİMİNDE KULLANILACAK HETEROJEN KATALİZÖRLERİN SENTEZLENMESİ

Pelin MISIROĞLU

Anadolu Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Nezihe AZCAN

2012,74 sayfa

Bu tezde biyokütleden sıvı ürün eldesinde kullanılacak heterojen katalizörler ($\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Co/ZrO_2 ve Co/TiO_2) ıslak emdirme yöntemiyle sentezlenmiş olup belirli sıcaklık ($400\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$) ve sürelerde (2-4 saat) kalsine edilmiştir. Katalizörlerin karakterizasyonu için XRD (X-Işını Kırınım Desenleri), SEM (Taramalı Elektron Mikroskopisi), BET (Brunauer, Emmet ve Teller Yüzey Alanı Ölçümü) ve XRF (X-Işınları Floresans Spektrometresi) analizleri yapılmıştır. $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörünün aktivitesi soya yağından biyodizel üretimi için transesterifikasyon reaksiyonunda maksimum %98,83 metil ester içeriğine ulaşılarak test edilmiştir. Co/ZrO_2 ve Co/TiO_2 katalizörlerinin aktivitesi ise gliserolden kritik altı su ortamında alkol sentezinde belirlenmiştir. Bu katalizörlerin alkol üretiminde etkin olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Heterojen Katalizör, Islak Emdirme, Biyodizel, Alkol

ABSTRACT

Master of Science Thesis

SYNTHESIZING OF HETEROGENEOUS CATALYSTS USED IN THE PRODUCTION OF LIQUID PRODUCTS FROM BIOMASS

Pelin MISIROĞLU

Anadolu University
Graduate School of Science
Chemical Engineering Program

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Nezihe AZCAN

2012, 74 pages

In this study, the synthesizing and characterization of KOH/Al₂O₃, Co/ZrO₂ and Co/TiO₂ heterogeneous catalysts were carried out in order to obtain the liquid products from biomass. Catalysts were synthesized by wet-impregnation method, then calcined at 400-600 °C for 2-4 h in dry air atmosphere. Catalysts were characterized by using XRD (X-Ray Diffraction), SEM (Scanning Electron Microscope), BET (Brunauer, Emmet and Teller) and XRF (X-Ray Fluorescence). The activity of KOH/Al₂O₃ was tested in the transesterification of soybean oil with methanol to obtain biodiesel. The highest methyl ester content of biodiesel was determined as 98.83%. The Co/ZrO₂ and Co/TiO₂ catalysts were tested for production of alcohol from glycerol in sub-critic water media. The alcohol content in the reaction mixture was determined.

Key Words: Heterogeneous Catalyst, Wet-Impregnation, Biodiesel, Alcohol

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmalarım boyunca gösterdiği her türlü destek, yardım ve anlayıştan dolayı çok değerli hocam Doç.Dr. Nezihe AZCAN'a,

Laboratuvar çalışmalarım boyunca benden yardımlarını ve dostluklarını esirgemeyen Kimya Yüksek Mühendisi Özlem YILMAZ'a, Kimya Mühendisi Semih YURTDAŞ'a ve Kimya Mühendisi Merve YURDAKUL'a,

Bu günlere gelmem için maddi manevi en büyük emeği veren başta Anneciğim Münire MISIROĞLU olmak üzere Canım Ailem'e çok teşekkür ederim.

Pelin MISIROĞLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Katalizör.....	2
2.1.1. Katalizör aktivitesi	4
2.1.2. Katalizörün seçiciliği.....	4
2.1.3. Katalizörün kararlılığı	5
2.1.4. Katalizör çeşitleri	5
2.1.4.1 Homojen katalizörler	6
2.1.4.2 Heterojen katalizörler	6
2.1.5. Katalizör sentezi	7
2.1.5.1 Emdirme yöntemi.....	7
2.1.5.2 Çöktürme yöntemi.....	9
2.1.5.3 Sol-jel yöntemi	10
2.1.5.4 Kalsinasyon	11
2.1.6. Katalizör karakterizasyonu.....	11
2.1.6.1 XRD (X-IşınıKırınımDesenleri)	12
2.1.6.2 SEM (Taramalı Elektron Mikroskopisi)	12
2.1.6.3 BET (Brunauer, Emmet ve Teller Yüzey Alanı).	13
2.1.6.4 XRF (X-Işınları Floresans Spektrometresi)	14

2.2. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları.....	14
2.2.1. Biyokütle Enerjisi	15
2.2.2. Biyodizel	15
2.2.2.1 Üretimde kullanılan hammaddeler	16
2.2.2.2 Biyodizelin özellikleri.....	16
2.2.2.3 Biyodizelin motorinle karşılaştırılması ve kullanımı.....	17
2.2.2.4 Biyodizel için kullanılan yakıt standartları	19
2.2.2.5 Üretim yöntemleri	19
2.2.2.6Biyodizel üretiminde kullanılan katalizörler	21
2.2.3. Gliserol	24
2.2.4. Metanol	25
2.2.4.1 Metanol üretimi.....	26
2.2.4.2 Metanol üretiminde kullanılan katalizörler	30
2.2.4.3 Metanolün kullanım alanları	30
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	31
3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar	31
3.2. Yöntem.....	32
3.2.1. KOH/Al ₂ O ₃ katalizörünün hazırlanması	32
3.2.2. Co/ZrO ₂ ve Co/TiO ₂ katalizörlerinin hazırlanması	33
3.2.3. KOH/Al ₂ O ₃ , Co/ZrO ₂ ve Co/TiO ₂ katalizörlerinin karakterizasyonu	33
3.2.3.1 XRD	33
3.2.3.2 BET	34
3.2.3.3 SEM	34
3.2.3.4 XRF	34
3.2.4. Aktivite.....	34
3.2.4.1 KOH/Al ₂ O ₃ katalizörünün biyodizel üretimi için transesterleşme reaksiyonundaki aktivitesi	34
3.2.4.2 Co/ZrO ₂ ,Co/TiO ₂ katalizörlerinin alkolsentezindeki aktivitesi	36

4. DENEYSEL SONUÇLAR	39
4.1 Karakterizasyon.....	39
4.1.1. XRD desenleri.....	39
4.1.1.1 KOH/Al ₂ O ₃ katalizörü XRD deseni.....	39
4.1.1.2 Co/ZrO ₂ ve Co/TiO ₂ katalizörleri için XRD desenleri	46
4.1.2. BET	50
4.1.3. SEM.....	51
4.1.4. XRF	54
4.2. Aktivite.....	54
4.2.1. KOH/Al ₂ O ₃ katalizörünün biyodizel üretimindeki aktivitesi	54
4.2.1.1 Geleneksel yöntem.....	55
4.2.1.2 Mikrodalga sentez ünitesi	58
4.2.2. Co/ZrO ₂ ve Co/TiO ₂ katalizörlerinin alkol üretimindeki aktivite- aktiviteleri	59
4.2.2.1 Reaksiyon.....	60
4.2.2.2 Kalitatif yöntem ile alkol tayini	60
4.2.2.3 Sıvı ürün kompozisyonunun GC/MS ile belirlenmesi.....	61
5. TARTIŞMA	62
5.1. Katalizörlere Ait XRD Desenlerinin Değerlendirmesi	62
5.1.1. KOH/Al ₂ O ₃ katalizörünün XRD desenleri	62
5.1.2. Co/ZrO ₂ ve Co/TiO ₂ katalizörlerinin XRD desenleri	64
5.2. BET Yüzey Alanı Sonuçlarının Değerlendirilmesi	66
5.3. SEM Sonuçlarının Değerlendirilmesi	66
5.4. XRF Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	66
5.5. Katalizörlerin Aktivitelerinin Değerlendirilmesi	67
5.5.1. KOH/Al ₂ O ₃ katalizörünün biyodizel üretimindeki aktivitesi.....	67
5.5.2. Co/ZrO ₂ ve Co/TiO ₂ katalizörlerinin alkol üretimindeki aktivite- aktiviteleri	70
KAYNAKLAR	71

ŞEKİLLER DİZİNİ

2.1. Katalizörün aktivasyon enerjisine etkisi	2
2.2. Katalizörün reaksiyona etkisi.....	3
2.3. Islak emdirme yöntemi akım şeması.....	8
2.4. Birlikte çöktürme yöntemi akım şeması	10
2.5. Yenilenebilir enerji kaynakları.....	15
2.6. Biyodizel üretimi.....	19
2.7. Gliserolden elde edilebilecek ürünler.....	25
2.8. Süperkritik su koşullarında gliserolhidrotermolizi reaksiyonun basamakları	27
2.9. Suyun faz diyagramı	29
3.1. Katalizör sentezi akım şeması.....	32
3.2. Yüksek sıcaklık yüksek basınç reaktörü. 1-karıştırıcı, 2-ısı çift, 3-reaktör, 4-ısı değiştirici, 5-basınç göstergesi, 6-motor, 7-kontrol ünitesi	36
4.1. Al ₂ O ₃ 'e ait XRD deseni	39
4.2. %15 KOH/Al ₂ O ₃ katalizörüne ait XRD deseni.....	40
4.3. %20 KOH/Al ₂ O ₃ katalizörüne ait XRD deseni.....	40
4.4. %25 KOH/Al ₂ O ₃ katalizörüne ait XRD deseni.....	41
4.5. %30 KOH/Al ₂ O ₃ katalizörüne ait XRD deseni.....	41
4.6. %35 KOH/Al ₂ O ₃ katalizörüne ait XRD deseni.....	42
4.7. %40 KOH/Al ₂ O ₃ katalizörüne ait XRD deseni.....	42
4.8. 2 saat kalsine edilen KOH/Al ₂ O ₃ katalizörüne ait XRD deseni.....	43
4.9. 3 saat kalsine edilen KOH/Al ₂ O ₃ katalizörüne ait XRD deseni.....	43
4.10. 4 saat kalsine edilen KOH/Al ₂ O ₃ katalizörüne ait XRD deseni.....	44
4.11. 400°C sıcaklıkta kalsine edilen KOH/Al ₂ O ₃ katalizörüne ait XRD deseni.....	44
4.12. 500°C sıcaklıkta kalsine edilen KOH/Al ₂ O ₃ katalizörüne ait XRD deseni.....	45
4.13. 600°C sıcaklıkta kalsine edilen KOH/Al ₂ O ₃ katalizörüne ait XRD deseni.....	45
4.14. ZrO ₂ 'e ait XRD deseni	46

4.15. %5 Co/ZrO ₂ katalizörüne ait XRD deseni	46
4.16. %10 Co/ZrO ₂ katalizörüne ait XRD deseni	47
4.17. %15 Co/ZrO ₂ katalizörüne ait XRD deseni	47
4.18. TiO ₂ 'e ait XRD deseni	48
4.19. %5 Co/TiO ₂ katalizörüne ait XRD deseni	48
4.20. %10 Co/TiO ₂ katalizörüne ait XRD deseni	49
4.21. %15 Co/TiO ₂ katalizörüne ait XRD deseni	49
4.22. SEM resimleri (a) Al ₂ O ₃ (b) %30 KOH/Al ₂ O ₃ (20 kV x 10.000).....	51
4.23. SEM resimleri (a) ZrO ₂ (b) %10 Co/ZrO ₂ , (20 kV x 10.000)	52
4.24. SEM resimleri (a) TiO ₂ (b) %10 Co/TiO ₂ (20 kV x 5.000).....	53
4.25.%30 KOH/Al ₂ O ₃ katalizörü kullanılarak elde edilen biyodizelin GC kromatogramı.....	56
4.26. 400 °C'dekalsine edilen katalizör kullanılarak elde edilen biyodizelin GC kromatogramı.....	57
4.27. Mikrodalga sentez ünitesinde %30 KOH/Al ₂ O ₃ katalizörü kullanılarak elde edilen biyodizelin GC kromatogramı	59
5.1. 500 °C sıcaklıkta 3 saat kalsine edilen %0-40 KOH/Al ₂ O ₃ katalizörlerine ait XRD desenleri	62
5.2. 500 °C sıcaklıkta2-4 saat kalsine edilen %30 KOH/Al ₂ O ₃ katalizörlerine ait XRD desenleri	63
5.3. 400-600 °C sıcaklıkta 3 saat kalsine edilen KOH/Al ₂ O ₃ katalizörlerine aitXRD desenleri	64
5.4.500 °C sıcaklıkta 4 saat kalsine edilen %0-15 Co/ZrO ₂ katalizörlerine ait XRD desenleri	65
5.5. 500 °C sıcaklıkta 4 saat kalsine edilen %0-15 Co/TiO ₂ katalizörlerine ait XRD desenleri	65
5.6. Katalizör yükleme miktarına göre metil esterleri dönüşüm değerleri.....	67
5.7. Kalsinasyon süresine göre metil ester dönüşümleri	68
5.8. Kalsinasyon sıcaklığına göre metil ester dönüşümleri.....	69
5.9. Reaksiyon süresine göre metil ester dönüşümleri.....	69

ÇİZELGELER DİZİNİ

2.1. Biyodizel ve motorinin özelliklerinin karşılaştırılması.....	17
2.2. Emisyon açısından biyodizelin motorin ile karşılaştırılması	18
2.3. Biyodizel üretiminde kullanılan katalizörler.....	24
2.4. Metanolün fiziksel ve kimyasal özellikleri	26
3.1. GC analizi koşulları.....	35
3.2. GC/MS analiz koşulları.....	38
4.1. BET yüzey alanı değerleri.....	50
4.2. Sentezlenen katalizörlerin K içerikleri	54
4.3. Katalizör yükleme miktarına göre metil esterleri dönüşüm değerleri.....	55
4.4. Kalsinasyon süresine göre metil ester dönüşüm değerleri	56
4.5. Kalsinasyon sıcaklığına göre metil ester dönüşüm değerleri	57
4.6. Reaksiyon süresine göre metil ester dönüşümleri.....	58
4.7. Farklı reaksiyon koşulları ve katalizör varlığında alkol oluşumu.....	60
4.8. Sıvı ürün kompozisyonu	61

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

XRD:	X-Işını Kırınım Desenleri
SEM:	Taramalı Elektron Mikroskopisi
BET:	Brunauer, Emmet ve Teller Yüzey Alanı
XRF:	X-Işınları Floresans Spektrometresi
GC:	Gaz Kromatografi Cihazı
GC/MS:	Gaz Kromatografi- Kütle Spektrofotometresi
MTBE:	Metil Tersiyer Butil Eter
n:	Yansıma Sayısı
λ :	X-ışınlarının Dalga Boyu
d:	Kristal Örgü Düzlemleri Arasındaki Mesafe
θ :	X-ışınlarının Yansıma Açısı

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun ve yaşam standardının artmasına bağlı olarak enerji talebi de önemli ölçüde artmaktadır. Bu enerji ihtiyacı büyük oranda fosil kaynaklı yakıtlarla karşılanmaktadır. Bilinen petrol rezervleri limitli bir kaynaktır ve tüketim bu hızla gittiğinde 50 yıl içerisinde tükeneyeceği varsayılmaktadır. Petrol fiyatlarındaki büyük artış, fosil yakıtların sınırlı miktarda olması, çevresel etkileri hakkında artan kaygı, sera etkisine neden olan gaz emisyonları, sağlık ve güvenlik konularındaki görüşler dünyadaki motorlu araçlara yeni enerji kaynakları bulmaya zorlamaktadır (Balat, 2009).

Biyokütle yenilenebilir enerji kaynağı olup günümüzde dünya enerji arzının %10-14'ünü karşılamaktadır. Biyokütlenin enerjiye dönüştürülmesi termokimyasal veya biyo-kimyasal/biyolojik proseslerin kullanılmasıyla gerçekleştirilir (Lu, 2006). Biyoetanol, biyodizel, biyohidrojen biyokütleden elde edilen yenilenebilir enerji kaynakları arasında yer almaktadır.

Biyodizel ve alkol eldesinde düşük maliyetle yüksek verim elde etmek için birçok çalışma yapılmaktadır. Alkol ve biyodizel üretiminde önemli parametrelerden biri olan katalizörler üzerine de çalışmalar yoğunlaşmaktadır. Özellikle homojen katalizörler kullanıldığında oluşan yan ürünlerin ve katalizörün uzaklaştırılması için uygulanan yıkama basamağının verim kaybına neden olmasından dolayı heterojen katalizörlere ilgi artmaktadır. Heterojen katalizörlerde aktif madde uygun bir destek materyaline yüklenerek hem aktifliği artırılmakta hem de tekrar kullanılabilirliği sağlanmaktadır. Ayrıca yıkama basamağına gerek duyulmamaktadır.

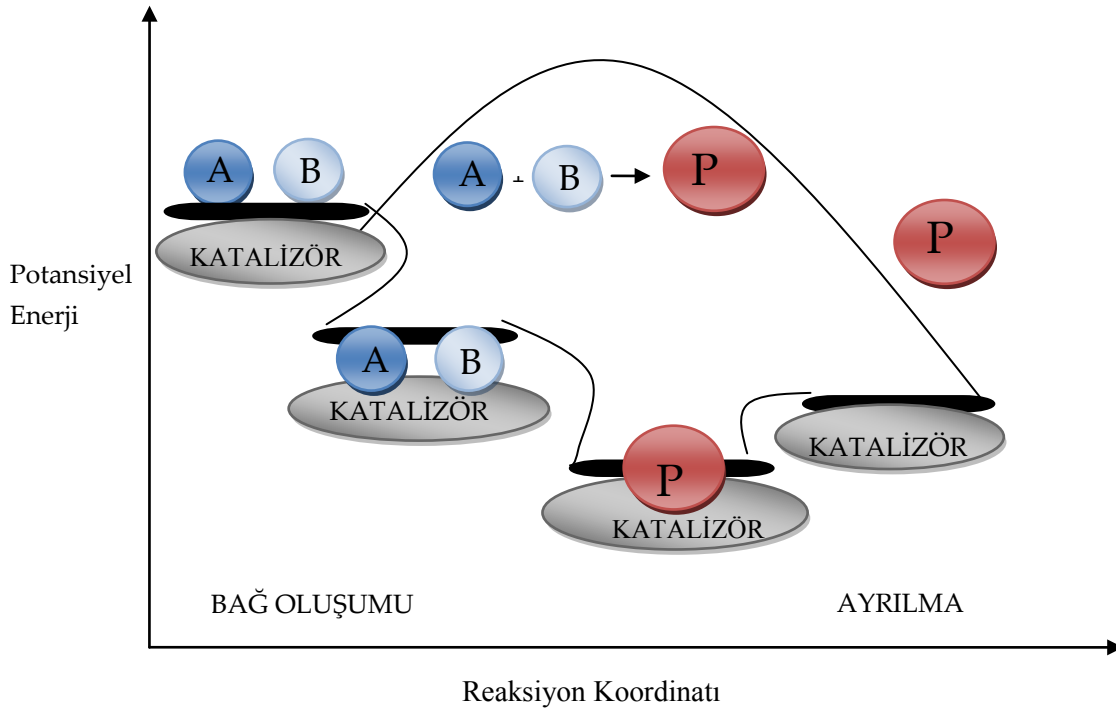
Bu çalışmada soya yağından biyodizel üretiminde kullanılmak üzere KOH/Al₂O₃ ve gliserolden kritikaltı su koşullarında alkol sentezinde kullanılmak üzere Co/TiO₂ ve Co/ZrO₂ katalizörleri sentezlenip karakterize edildikten sonra aktiviteleri belirlenmiştir. Elde edilen heterojen katalizörlerin biyodizel sentezinde homojen katalizörlere göre avantajları belirlenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

Bu bölümde yapılan çalışmalar ile ilgili teorik bilgiler verilmektedir.

2.1. Katalizör

Termodinamik olarak istemli olan bir kimyasal tepkimenin hızlandırılması işlemine kataliz denir. Kataliz işleminde kullanılan ve reaksiyona katılmadan reaksiyon hızını arttıran malzemelere katalizör denir (Bowker, 1998). Katalizörler kimyasal tepkimelerin aktivasyon enerjisi daha düşük olan bir başka mekanizma üzerinden yürümesine yol açarak tepkimenin daha kısa sürede gerçekleşmesine neden olmaktadır. Şekil 2.1’de potansiyel enerjiye karşılık reaksiyon koordinatı ifade edilmektedir.

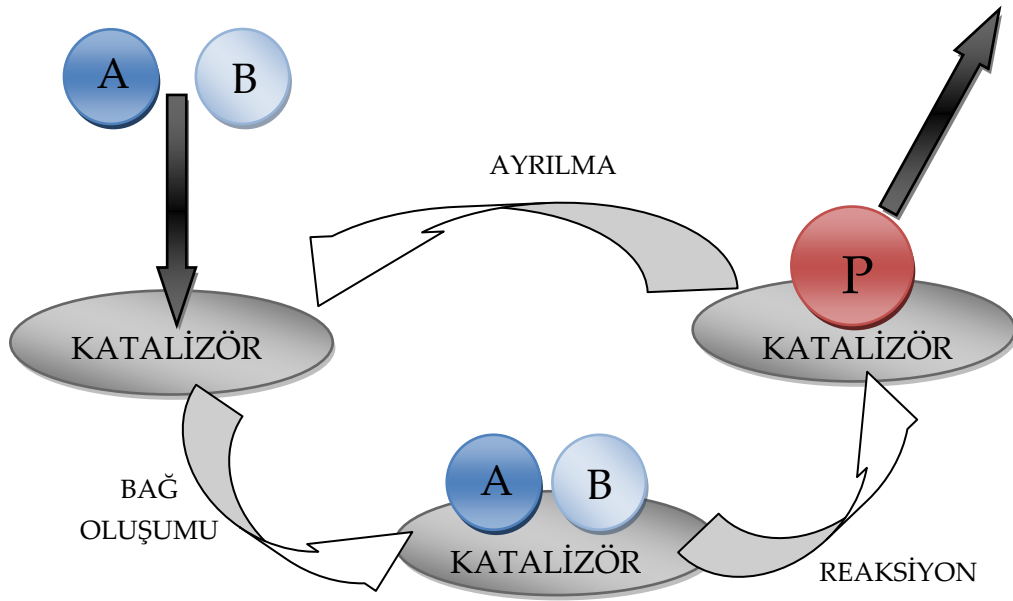


Şekil 2.1. Katalizörün aktivasyon enerjisine etkisi

Her katalizör her tepkimeyi katalizleyemez. Bir tepkime için en uygun katalizör ancak deneysel olarak belirlenir. Katalizörler, aynı maddelerden yola çıkıldığında, termodinamik olarak yürümesi olası olan iki tepkimeden yalnızca

birini katalizleyebilmektedir. Katalizörlerin olası tepkimelerden yalnızca birini katalizlemesi olgusuna katalizör seçiciliği, bir tepkimeyi hızlandırma ölçüsüne ise katalizör aktifliği denir. Bir katalizörün aktifliği ve seçiciliği deneysel olarak belirlenmektedir (Şişman, 2007).

Katalizör terimi, ilk defa 1835'te İsveçli kimyacı Jöns Jakob Berzelius tarafından kullanılmıştır. Berzelius, katalizörün reaksiyona giren maddelerin bağlarını çözecek şekilde tesir ettiğini ve böylece reaksiyonun daha hızlı bir şekilde gerçekleşmesine yardım ettiğini kabul etmiştir (Usluoğlu, 2006).



Şekil 2.2. Katalizörün reaksiyona etkisi

Katalizörler, hem dönüşüm veriminde hem de çar ve tar oluşumuna neden olduğu tıkanma problemlerini çözmede önemli oranda avantajlıdırlar. Bu özellikleri nedeniyle de birçok araştırmacının bu konu üzerine eğilmesine neden olmuşlardır (Calzavara, 2005).

Katalizörün aktivitesi, kararlılığı, seçiciliği ve rejenerasyonu tamamen aktif malzemelerin doğru dağılımı ve yerleşimine bağlıdır. Dağılım, yerleşim ve rejenerasyondan her biri aktif bileşenler ile destek maddesi arasındaki etkileşim

sonucu oluşur ve katalizörün hazırlanışı, aktivasyonu, kullanımı ve rejenerasyonu bunu etkiler.

İyi bir katalizör,

- Yeterince aktif olmalı,
- Yüksek seçiciliğe sahip olmalı,
- Kolay deaktive olmamalı,
- Ekonomik olmalı,
- Kolay depolanabilmelidir (Acres, 1981).

2.1.1. Katalizör aktivitesi

Genellikle katı katalizörler, aktif bileşenlerin destek materyalinin yüzey gözeneklerine emdirilmesi ile hazırlanmaktadır. Bu sebeple, emdirilen bileşiğin katalitik aktivitesi ve aktif bileşiklerin yoğunluğu katalizörün aktifliğinde rol oynayan en önemli faktörlerdir. Katı katalizörün aktifliğini maksimize etmek için, ilk olarak aktifliği yüksek bileşiklerin seçilmesi gereklidir. Katalizörlerin aktif maddelerle olan ilişkisi destek maddesine göre değişebilir. Katalitik performansın yüklenen aktif bileşenlerin yanı sıra destek malzemesinin aktifliğine bağlı olduğu da bulunmuştur. Bunun sebebi oksijenin bazlığının aktif metaldeki katyonlara bağlı olmasıdır. Uygun destek materyali de aktifliği arttıracak olarak tanımlanmış olmalıdır.

Destek materyalinin gözenekliliği, gözenek hacmi ve içyapısı uygun destek seçiminde önemli kriterlerdendir (Lee, 2010).

2.1.2. Katalizörün seçiciliği

Bir katalizörün seçiciliği söz konusu reaksiyonda istenen bir yada daha fazla ürün açısından reaksiyonun hızlandırılmasıyla ölçülebilir. Bu özellik katalizörler için çok önemlidir çünkü aynı reaktanlardan farklı katalizörler kullanılarak tamamen farklı ürünler elde edilebilmektedir.

Eğer bir reaksiyonda birden fazla ürün elde ediliyorsa seçicilik aktiviteden daha önemli hale gelir. Katalizör seçiciliği istenen reaksiyon hızının maksimum

olduğu buna karşılık istenmeyen reaksiyon hızının minimum olduğu durumda söz konusudur (Usluoğlu, 2006).

2.1.3. Katalizörün kararlılığı

Katı katalizörlerin önemli avantajlarından biri tekrar kullanılabilirlikleri olmasına rağmen, aktiviteleri genellikle tekrar kullanıldıklarında azalır. İnorganik katalizördeki aktif bileşiklerin filtrasyonu ve katalizörlerin reaksiyon ortamında organik maddelerle nötralizasyonu, katalizörün deaktivasyonu için kullanılan bazı faktörler arasındadır (Lee, 2010).

Katalizörler aşağıda belirtilen nedenlerden dolayı aktivitelerini ya da seçiciliklerini kaybederler.

- Zehirlenme
- Kirlenme
- Göç ya da sinterlenme nedeniyle aktif alanların indirgenmesi
- Aktif merkezlerin kaybı

Katalizör zehiri, besleme akımında mevcut olan ve katalizör aktivitesini azaltan safsızlıktır. Katalizör yüzeyindeki aktif merkezlerde adsorblanarak, reaktanların katalizörle temasının kesilmesine neden olurlar

Destekli metal katalizörlerin aktivitesi ya da seçiciliği, katalizörün metal safsızlıkla alaşım oluşturmaları ya da taşıyıcı ile reaksiyona girmesiyle azalır. Örneğin, Nikel/Alümina katalizörü nikel alüminata dönüşebilir. Ayrıca kimyasal bir işlem vasıtasıyla destek materyalinin yavaş yavaş çözünürleştirilmesi nedeniyle katalizör bozulur.

Katalizör özelliklerinin önem sırası;

Seçicilik > Kararlılık > Aktivite

şeklindedir (Hagen, 2006).

2.1.4 Katalizör çeşitleri

Reaksiyon hızını arttıran katalizörlere pozitif katalizörler denir. Reaksiyon hızını azaltan katalizörlere negatif katalizörler denir. Negatif katalizörler,

zincirleme reaksiyonlardaki bir basamağa etki ederek bunu takip eden basamakları durdururlar. Katalizör, reaksiyon ortamındaki maddelerden biriyle birleşerek reaksiyonun ilerlemesine engel olur (Keogh, 1995).

Katalizörler, katı, sıvı, gaz halinde bulunabilir. Eğer ilave edildiği sistemle homojen bir faz oluşturuyorsa homojen katalizör, ayrı faz oluşturursa heterojen katalizör adını alır.

2.1.4.1 Homojen katalizörler

Bu tip katalizörler katıldığı sistemle tek bir faz oluşturur. Bu tür katalizörler, gaz ve sıvı sistemlere özgüdür. Katalizör birçok reaksiyonda aktivasyon enerjisi daha düşük olan bir kompleks üzerinden yeni bir reaksiyon mekanizması sağlar ve böylece belirli bir sıcaklıkta reaksiyonun daha hızlı olarak gerçekleşmesine yardım eder. Homojen sistemlerde katalizörün rolü, daha düşük aktivasyon enerjili bir ara bileşik oluşturmaktadır. Bu ara bileşik reaksiyona girer ve katalizörle birlikte reaksiyon ürünlerini verir.

2.1.4.2 Heterojen katalizörler

Katalizör katıldığı sistemden farklı fazda bulunmaktadır. Katalitik etkinin katı yüzeyinde reaksiyon verecek moleküllerin adsorplanmalarıyla yerel konsantrasyon artışına yol açıldığı ve reaksiyona daha yatkın bir duruma getirildikleri düşünülmeye rağmen, katalizörün sadece bazı noktaları aktif olmaktadır. Katalizör üzerindeki sınırlı sayıda olan ve reaksiyonun gerçekleştiği bu noktalara aktif merkez denir. Katalizörün yüzey alanı ne kadar büyükse o kadar fazla sayıda aktif merkez içerebilir. Aktif merkezlerin özellikleri şöyle açıklanabilir. Katı yüzeylerinin hemen hiçbiri düzgün olmadığından, yüzeydeki atomların alanı adsorpsiyon için etkindir ve reaksiyon için her yer aynı etkiyi göstermez. Düz bir yüzeyde bir atom kendi benzeri atomlarla 180°C'lik bir açı ile temastadır. Fakat tepedeki bir atom ya da köşedeki bir atom diğer atomlarla paylaşılan elektrostatik çekimin çok küçük bir kısmına sahip olur. Böylece bunlardan açık kalan alan daha büyük olacaktır.

Heterojen katalizörler üzerinden yürüyen mekanizma şu esaslara dayanmaktadır;

- Katı yüzeyinde reaktantların adsorplanmasıyla yerel bir konsantrasyon artışının olması ve bunun da reaksiyon hızını arttırması,
- Reaktant moleküllerinin katı yüzeyinde adsorplanmaları sırasında reaksiyonun oluşumuna elverişli bir biçimde yönelmelerini sağlayarak reaksiyonu kolaylaştırması,
- Adsorpsiyon sonucunda, reaksiyona giren moleküllerin bağlarının zayıflaması, hatta kopması ve böylece başka moleküllerle reaksiyona girmelerinin kolaylaşması,
- Katalizörün kimyasal adsorpsiyon sonucu bir ara ürün vererek reaksiyonu kolaylaştırması,

Heterojen katalizörlerin homojen katalizörlere göre birçok avantajı olmasına rağmen, katı katalizörlerin yüksek kütle transfer kısıtlaması vardır. Bunun nedeni birçok katı katalizörün destek maddesinin gözeneklerine yüklenmesi, reaksiyonların katı-sıvı-sıvı (örneğin katalizör-metanol-trigliserid veya katalizör-gliserol-su) fazda gerçekleşmesidir. Katalizörün uygun çalışma koşulları için doğru şekilde tasarlanması ile kütle transfer kısıtlaması minimize edilebilir ve yüksek ürün dönüşümü sağlanabilir (Lee, 2010).

2.1.5. Katalizör sentezi

Katalizör; emdirme, çöktürme ve sol jel gibi yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Yüksek metal yüklemelerinde emdirme yöntemi, değerli metallerin yüklenmesinde ise birlikte çöktürme yöntemi daha sık kullanılmaktadır (Pinna, 1998).

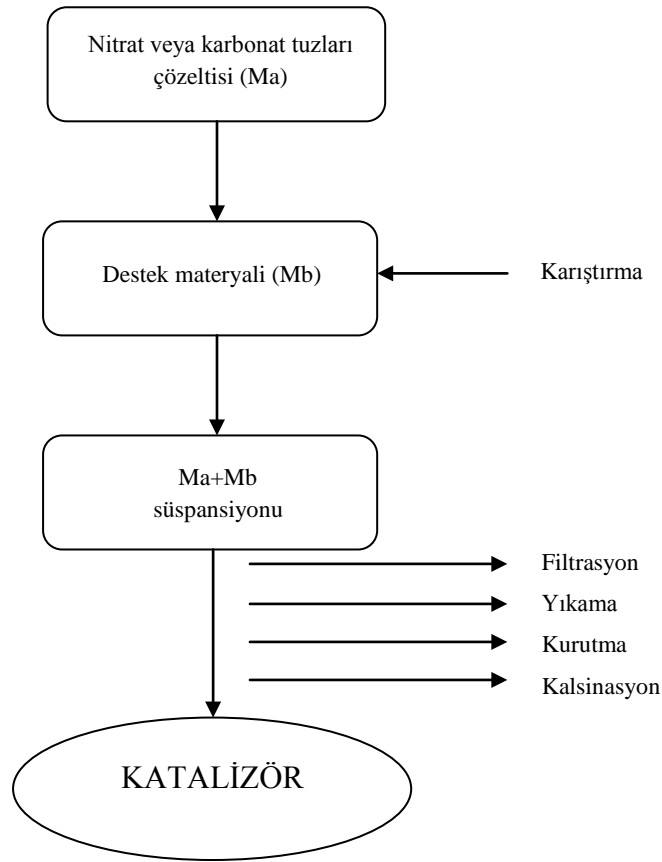
2.1.5.1 Emdirme yöntemi

Temel prensibi, gözenekli yapıda destek maddesinin uygun konsantrasyonda metal tuzu çözeltisiyle karıştırılarak yüklenmesidir. Emdirme yöntemi ile hazırlanmış katalizörler çöktürme ile hazırlanmış katalizörlere göre

yüzey alanlarının daha geniş olması, yükleme oranının yüksek tutulabilmesi ve gözenek yapılarından dolayı daha avantajlıdır. Islak ve kuru olmak üzere iki çeşit emdirme yöntemi mevcuttur (Usluoğlu, 2006).

Islak emdirme yönteminde; fazla miktarda çözelti hazırlanarak destek maddesi üzerine yükleme yapılır, daha sonra suyun fazlası uzaklaştırılır.

Kuru emdirmede ise destek materyalinin gözenek hacmini dolduracak kadar çözelti hazırlanır ve yükleme gerçekleştirilir (Pinna, 1998). Islak emdirme yöntemi akım şeması Şekil 2.3’de gösterilmektedir.

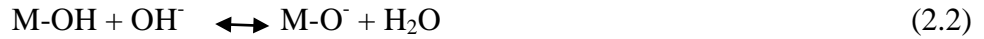


Şekil 2.3. Islak emdirme yöntemi akım şeması (Puna, 2010)

Emdirme yönteminin en büyük avantajı az ekipmana ihtiyaç olduğundan daha ekonomik olmasıdır (Pinna, 1998).

- **İyon değişimi**

Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, MgO gibi inorganik oksitler kutuplaşma eğiliminde oldukları ve çözeltilerde içinde yüzeyleri yüklenebildiğinden genellikle destek materyali olarak kullanılmaktadırlar. Bu yükleme ise çözeltinin pH'ı ile kontrol edilebiliyor olup aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir.

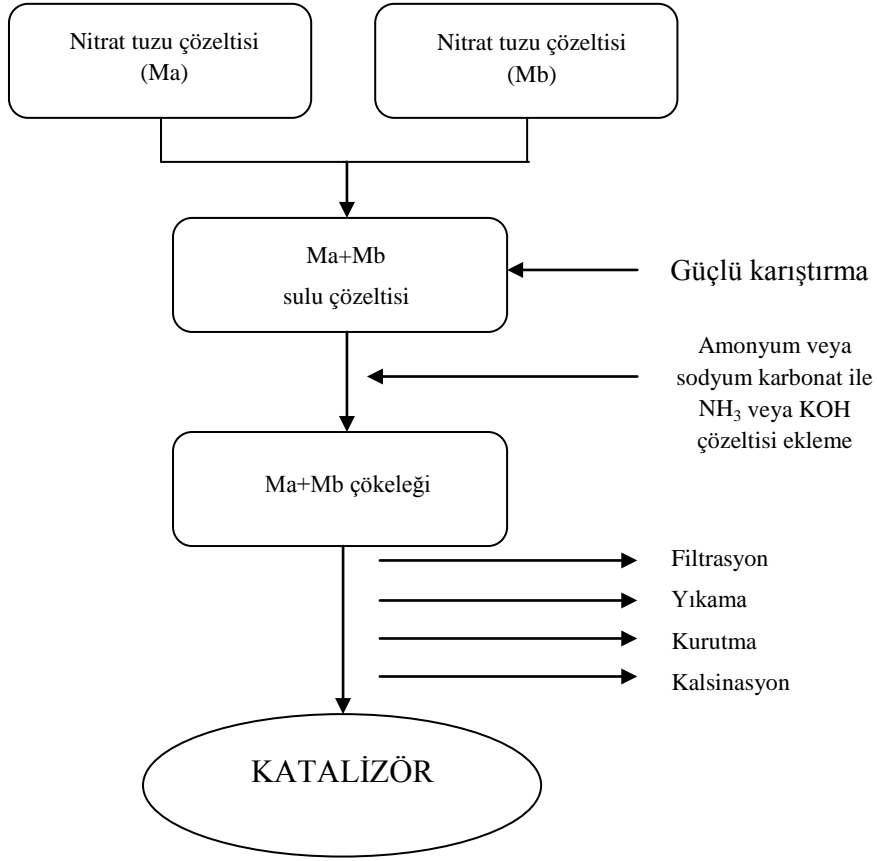


Denklem 2.1'deki asidik ortamda adsorbsiyon yüzeyi (M-OH) pozitif yüklenerek anyonlar tarafından kaplanırken, 2.2'de asidik yüzey negatif yüklenerek katyonlar tarafından kaplanır (Pinna, 1998).

2.1.5.2 Çöktürme yöntemi

Bu yöntemde metal tuzu ve destek materyaline dönüşecek materyalin tuzunu içeren çözelti, hidroksit ya da karbonat çökeltisi oluşturabilecek bir baz eğliğinde karıştırılarak temas ettirilir. Yıkama işleminden sonra çökelti ısıtılarak oksitlere dönüştürülür. Endüstride Ni/Al₂O₃ ve Cu-Zn oksitleri/alümina katalizörleri bu yöntemle elde edilen katalizörlere örnek olup, buhar reforming ve metanol sentezi gibi büyük ölçekli proseslerde kullanılmaktadır.

Birlikte çöktürme yöntemi ile katalizör sentezi sırasında kontrol edilmesi gereken değişkenler, etkili karıştırma, çözeltilerin eklenme şekilleri ve konsantrasyonları, sıcaklık, çökeltinin dinlendirilmesi, süzme ve yıkama aşamalarıdır (Pinna, 1998). Çöktürme yöntemi akım şeması şekil 2.4'de gösterilmektedir.



Şekil 2.4. Birlikte çöktürme yöntemi akım şeması (Puna, 2010)

2.1.5.3 Sol-jel yöntemi

Sol jel metodu ile desteklenmiş metal katalizörlerin hazırlanmasında, yüksek metal dağılımlı ve yüksek homojenlikte malzeme elde edilebildiğinden sık kullanılan bir metottur. Örneğin Pd/SiO₂ katalizörünün hazırlanmasında sol jel metodunun emdirme metoduna göre yüksek yüzey alanı, küçük gözenek dağılımı ve yüksek termal stabilite sağlamanın yanı sıra metal partiküllerinin sinterleşmesine direnç göstermesi, metan yanması reaksiyonlarında az deaktive olması gibi avantajları vardır (Irurzun, 2009).

Sol-jel tekniği ile malzeme sentezi; sıvı halde (sol) düşük sıcaklıkta kimyasal polimerizasyonun ardından, eski yöntemlere oranla oldukça düşük sıcaklıklarda hidroliz veya yoğunlaşma gibi reaksiyonlarla gerçekleşir. Sol, sıvı faz içinde nanometre boyutlu yüzlerce katı partikülün bir araya gelmesi ile oluşan

yapı olarak adlandırılır. Daha sonra sol üzerinde yoğunlaşma reaksiyonları oluşturularak karışımın jelleşmesi sağlanır. pH, reaktif çeşiti, yaşlandırma ve kurutma sol-jel sistemine etki eden parametrelerdendir (Ergü, 2006).

2.1.5.4 Kalsinasyon

Elde edilen katalizörler, tortulaşmış hidroksitleri ve karbonatları kararlı oksitler ya da metallere dönüştürmek için atmosferik koşullara bağlı olarak kalsine edilmektedir. Kalsinasyon işlemi aktif maddeyi oksit formuna dönüştürmek, su, CO₂ gibi gazlar ile anyon ve katyonları uzaklaştırmak amacıyla uygulanmaktadır. Endüstriyel proseslerde ise bağlayıcılar, yağlama yağları gibi safsızlıkları uzaklaştırmak amacıyla gerçekleştirilmektedir. Kalsinasyon işlemi yukarda belirtilen işlemler haricinde sıcaklığa bağlı olarak aktif maddenin sinterleşmesi veya destek materyaliyle reaksiyona girmesine de sebep olmaktadır. Bu nedenle kalsinasyon sıcaklığı katalizör sentezi için önemli bir parametredir (Pinna, 1998).

2.1.6. Katalizör karakterizasyonu

Elde edilen katalizörün karakterizasyonu için; yığın faz yapısını ve parçacık boyutunu belirlemek amacıyla XRD (X-Ray diffraction) cihazı, yüzeyin kimyasal kompozisyonunu, faz geçişlerini, yabancı maddelerin tortulaşmasını belirlemek için taramalı elektron mikroskopisi (SEM-scanning electron microscopy) kullanılmaktadır. SEM, belirli bileşenlerin (metal/destek) yerleşmeleri ve boyut dağılımı ile ilgili bilgi sağlamaktadır. Spesifik yüzey alan ölçümleri ise BET (Brunauer, Emmett and Teller) cihazı ile gerçekleştirilmektedir (Balıkçı, 2007).

2.1.6.1 XRD (X-Işını Kırınım Desenleri)

XRD, malzemelerin iç yapısını, yığın fazını ve kristalin yapıdaki bileşiminin karakterizasyonu ve tanımlaması için uygun bir metottur. XRD deseni ise malzemenin parmak izi gibidir (Noiroj, 2009).

Bu yöntemde X-ışınlarının minarelin kristal örgülerindeki kırınımından yararlanır. Kristal malzemedan 5-6 mg toz örnek alınarak cam üzerindeki bölmeye yerleştirilir. Hazırlanan numunenin üzerine monokromatik X-ışını gönderilir. Toz örnek bir eksen etrafında dönerek X-ışınlarının çeşitli kristal örgü düzlemlerinde yansması sağlanır. Gelen X-ışınları örgü düzlemi ile θ açısını yapar ve aynı açıyı meydana getirerek yansır. Yansıma açısı (θ) ile örgü düzlemleri arasındaki uzaklıklar (d) arasında aşağıdaki eşitliğe uyan matematiksel bir bağıntı vardır (Niemantsverdriet, 2000).

$$n\lambda = 2d \sin \theta \text{ (Bragg yasası)} \quad (2.3)$$

Denklem 2.3.'de λ dalga boyunu, n yansıma sayısını ifade etmektedir. Eşitlikten yararlanılarak, her kristal örgü için karakteristik değerler olan ve d değeri olarak isimlendirilen kristal örgü düzlemleri arasındaki mesafeler (katmanlar arası uzaklık) bulunur. Bir kristaldeki her d değeri 2θ açısı ile bağlantılı olarak pik verir ve çok sayıda d uzaklığı için, bir kristal örgü “ d değeri serisi” ile karakterize edilir (Balıkçı, 2007).

2.1.6.2 SEM (Taramalı Elektron Mikroskopisi)

Elektron mikroskopisi, yüzey topografyasını, yüzeyin kimyasal kompozisyonunu, faz geçişlerini, yabancı maddelerin tortulaşmasını belirlemek için kullanılmaktadır. Belirli bileşenlerin (metal/destek katalizördeki metal parçacıkları) yerleşmeleri ve boyut dağılımı ile ilgili bilgi sağlamaktadır. Malzeme yüzeyi ve kesitinde bulunan her türlü hata rahatlıkla incelenebilir ve mikron boyutunda bölgelerin kimyasal analizleri, faz haritalaması, renkli kompozisyon görüntülemesi vb. yapılabilir. Endüstriyel katalizörler taramalı

elektron mikroskopisi (SEM) ve geçirmeli elektron mikroskopisi (TEM) ile incelenmektedir.

Elektron mikroskopisi çalışmalarında katının yüzey yapısı ölçüm için gerekli koşullar olan vakum, elektron bombardımanı ve ısıtma altında değişebilmektedir.

SEM incelemeleri için örneğin yüzeyi elektrik iletkenliği özelliğine sahip olmak zorundadır. Bu nedenle iletken olmayan katılar elektriksel iletken tabaka ile (vakumla Au-Pd) kaplanmaktadır (Baiker, 1985).

2.1.6.3 BET (Brunauer, Emmet ve Teller Yüzey Alanı)

BET cihazı, toz veya yığınsal numunelerde yüzey alanı ölçümleri ile nano, mezo veya makro por boyutu ve por boyut dağılımı analizlerinde kullanılmaktadır. Ölçüm, katı maddelerin yüzey enerjileri nedeniyle atmosferdeki gaz moleküllerini adsorplama prensibi üzerine kuruludur. Cihaz, numune yüzeyini tek bir moleküler tabaka kaplamak için gerekli gaz miktarını tayin etmekte ve Brunauer, Emmett ve Teller (BET) teorisini kullanarak yüzey alanını hesaplamaktadır.

Adsorplanan moleküller ya da atomlarla katı yüzeyi arasındaki etkileşme cinsine bağlı olarak fiziksel adsorpsiyon ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki fark ortaya çıkmaktadır. Katının yüzey alanını ölçmek için fiziksel adsorpsiyon yöntemi kullanılmaktadır ama katının belirli bileşenlerle yüzeyinin kaplanma oranı sadece kimyasal adsorpsiyon yöntemi ile ölçülmektedir. Fiziksel adsorpsiyonla katının toplam yüzey alanının ölçülmesi tek sıra adsorbent ile katının yüzeyinin kaplanması için gerekli olan gaz moleküllerinin sayısının belirlenmesidir. Eğer tek bir molekül tarafından kaplanan alan biliniyorsa, katının yüzey alanı volumetrik ya da gravimetrik olarak ölçülen adsorplanan gaz moleküllerinin sayısından hesaplanmaktadır. Gazın katı yüzeyinde adsorpsiyonu bir izoterm ile karakterize edilmektedir. İzoterm, dengede katı yüzeyinde adsorplanan gaz moleküllerini sıcaklığa ya da basınca bağlı olarak göstermektedir (Cvetanovic, 1972).

2.1.6.4 XRF (X-Işınları Floresans Spektrometresi)

Bir malzemenin kimyasal bileşimini tespit etmek için petrol, yağ, plastik ve tekstil, eczacılık ürünleri, kozmetik, vücut koruma ürünleri, mineraller, kayalar, kumlar, cürufur, ısıtıcı eleman malzemeleri, cam ve seramik ürünlerde, araştırma geliştirme çalışmalarında ve kalite kontrolünde kullanılır.

XRF, kompleks numunelerin analizinde iyi bir performans ve esneklik sağlamaktadır. Hafif elementler kolay ve net bir şekilde tespit edilmektedir. XRF malzemenin kimyasal bileşimi hakkında elementel, oksit ve özel bileşik olarak (Fe, Fe₂O₃, FeS₂) bilgi verir. Analizlerde standart numuneleri olması koşuluyla tam kantitatif sonuç alınabilir.

2.2. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynakları

Dünyanın enerji ihtiyacı büyük oranda fosil kaynaklı yakıtlarla karşılanmaktadır. Bununla birlikte bilinen petrol rezervlerinin belirli bölgelerde toplanmış olması, bu bölgelerdeki siyasi ve ekonomik istikrarsızlıklar, petrol ürünlerinin elde edilmesindeki zorluklar yenilenebilir alternatif enerji kaynakları ve yakıtları üzerine gerçekleştirilen araştırmaları arttırmıştır.

Tüm dünyada biyoyakıtların kullanımı son yıllarda oldukça önem kazanmıştır. Bunda yüksek yağ fiyatları, sera gazı emisyonları nedeniyle oluşan iklimsel değişimler, yerel, kırsal ekonominin geliştirilmeye teşvik edilmesi etkili olmuştur. Biyoyakıt endüstrisinin gelir kaynağı ve tarımsal bölgeler ve küçük çiftçiler için yeni pazarlar oluşturması ilgiyi daha da arttırmıştır. Biyoyakıt için büyüyen uluslar arası talep gelişmekte olan ülkelerin ekonomik büyüme ve ticaret için uygun fırsat araştırması ile de ilgilidir (Balat, 2009).

Biyometanol, biyodizel, biyohidrojen gibi alternatif araç yakıtları dünyanın geleceğinde önemli rol oynamaktadır. Biyometanol ile biyohidrojen gelecekte benzinin yerine geçeceği beklenmektedir (Balat, 2009).



Şekil 2.5. Yenilenebilir enerji kaynakları

2.2.1. Biyokütle Enerjisi

Yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları içinde “Biyokütle” en büyük teknik potansiyele sahiptir. Ana bileşenleri karbo-hidrat bileşikleri olan bitkisel ve hayvansal kökenli tüm maddeler "Biyokütle Enerji Kaynağı", bu kaynaklardan üretilen enerji ise "Biyokütle Enerjisi" olarak tanımlanmaktadır. Gaz ürün olarak biyohidrojen, sıvı ürün olarak da biyodizel ve biyoetanol biyokütleden elde edilen yenilenebilir enerji kaynakları arasında yer almaktadır. Biyodizel dizel yakıtı alternatif olabilecek en önemli biyoyakıttır.

2.2.2. Biyodizel

Geleneksel dizel yakıtı alternatif olan biyodizel, biyolojik olarak bozunabilirliği, toksik olmaması, yenilenebilir olması ve CO₂, SO₂ ve hidrokarbon emisyonunu azaltması nedeniyle geleneksel yakıtlarla karşılaştırılmakta ve petrol bazlı yakıtlara yakın özellikleri nedeniyle dizel motorlarda kullanılabilir. Biyodizel yüksek parlama noktasına ve setan sayısına sahiptir ve hiçbir motor değişikliği gerektirmeden kullanılabilir. Transesterleşme bitkisel veya hayvansal yağlar ve alkolün, katalizör kullanılarak alkil esterleri ve gliserol

formuna dönüşmesi reaksiyonudur. Alkil esterlerin tipi kullanılan alkolün ve yağın içerdiği serbest yağ asitlerinin çeşidine göre değişmektedir. Metanol uygun viskozitesi, kaynama noktası ve yüksek setan sayısı nedeniyle en çok kullanılan alkollerden biridir (Noiroj, 2009).

2.2.2.1 Üretimde kullanılan hammaddeler

Biyodizel üretiminde kullanılan hammadde, üretim maliyetlerinin büyük çoğunluğunu oluşturduğundan ve biyodizelin yakıt özelliklerini belirleyen en önemli parametre olduğundan büyük önem taşır.

Biyodizel üretimde kullanılabilir yağ kaynakları şunlardır;

- **Bitkisel Yağlar:** Ayçiçeği, soya, kolza, aspir, pamuk, palm yağları vb...
- **Geri Kazanım Yağları:** Bitkisel yağ endüstrisi yan ürünleri (soapstock)
- **Hayvansal Yağlar:** Don yağları, balık yağları ve kanatlı hayvan yağları
- **Atık Bitkisel Yağlar:** Kullanılmış yemeklik yağlar

2.2.2.2 Biyodizelin özellikleri

Biyodizel çoğunlukla orta uzunlukta C16-C18 yağ asidi zincirlerini içeren metil veya etil ester tipi bir yakıttır. Yapısında oksijen bulundurması biyodizeli, petrol kökenli motorinden ayırır.

Biyodizel;

- Çevre dostu
- Yenilenebilir hammaddelerden ve atık yağlardan üretilen
- Toksik olmayan, kanserojen madde ve kükürt içermeyen
- Biyolojik olarak hızlı ve kolay bozunabilen
- Yüksek parlama noktası ile kolay depolanabilir, taşınabilir ve kullanılabilir
- Araçlarda motorun ömrünü uzatan
- Mevcut dizel motorlarda hiçbir değişiklik gerektirmeden kullanılabilen
- Ticari başarıyı yakalamış

bir yeşil yakıttır.

2.2.2.3 Biyodizelin motorinle karşılaştırılması ve kullanımı

Biyodizel, ana yakıt karakteristikleri bakımından motorine oldukça yakındır. Bu nedenle motorda herhangi bir modifikasyon gerektirmez. Motorinle uyumludur ve tek başına kullanılabilirdiği gibi motorinle karıştırılarak da kullanılabilir. Çizelge 2.1’de motorin ve biyodizel karışımlarına ait fiziksel ve kimyasal özellikler verilmektedir (Ölçüm, 2006).

Çizelge 2.1. Biyodizel ve motorinin özelliklerinin karşılaştırılması (Ölçüm, 2006)

Özellikler	Motorin	Biyodizel
Molekül Ağırlığı	120-320	296
Ester Değeri (mmol/g)	0,0182	3,2464
Asit Değeri	0,46	1,05
Alevlenme Noktası (°C)	79	110
Yoğunluk (15°C g/mL)	0,83-0,85	0,87-0,88
Viskozite (cSt)	2,922	4,175
Nem (ppm)	37	582
Setan sayısı	44,7	48,7
Bulutlanma Noktası (°C)	11	6
Akma Noktası (°C)	19	1
Alt Isıl Değeri (Kütlesel MJ/kg)	42,7	37,1
(Hacimsel MJ/L)	35,5	32,6
Karbon (ağırlıkça %)	86,55	77,44
Hidrojen (ağırlıkça %)	12,87	12,18
Azot (ağırlıkça %)	0,31	0,28
Kükürt (ağırlıkça %)	<0,05	<0,01
Kül (ağırlıkça %)	<0,01	<0,01

Biyodizel yakıt olarak saf halde ya da motorin ile çeşitli oranlarda karıştırılarak kullanılabilir. Bu yakıtlar aşağıdaki gibi adlandırılmaktadır:

- B5 : %5 Biyodizel+ %95 Motorin
B20 : %20 Biyodizel+ %80 Motorin
B50 : %50 Biyodizel+ %50 Motorin
B100 : %100 Biyodizel

Biyodizel biyolojik karbon döngüsü içinde fotosentez ile karbondioksiti oksijene dönüştürerek karbon döngüsünü hızlandırır, ürettiği CO₂'yi tükettiği için sera etkisini artırıcı yönde etkisi yoktur (Ölçüm, 2006).

Çizelge 2.2. Emisyon açısından biyodizelin motorin ile karşılaştırılması

Emisyonlar	B20 (%) (Motorin+Biyodizel)	B100 (%) (Biyodizel)
CO: Karbonmonoksit	-6,90	-34,50
PM: Partikül Madde	-6,48	-32,41
HF: Hidroflorik Asit	-3,10	-15,51
SO _x : Kükürt Oksitler	-1,61	-8,03
CH ₄ : Metan	-0,51	-2,57
NO _x : Azot Oksitler	2,67	13,35
HCl: Hidroklorik Asit	2,71	13,54
HC: Hidrokarbonlar	7,19	35,96

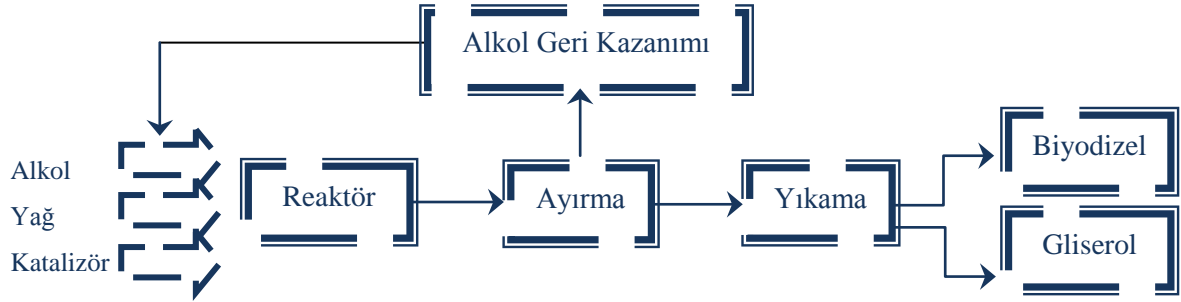
Çizelge 2.2'de B100 ve B20 yaşam döngüsü emisyonlarının, motorin emisyonlarına göre farkları karşılaştırılmıştır. Örneğin B100'ün CO salınımı motorinin CO salınımindan %34,50, B20'nin ise %6,90 daha azdır.

2.2.2.4 Biyodizel için kullanılan yakıt standartları

Dünya’da biyodizel için kabul görmüş yakıt standartları EN 14214 ve EN 14213 Avrupa Birliği Standartları ile ASTM D 6751 Amerikan Standardıdır. Ülkemizde ise EN 14214 Standardı temel alınarak hazırlanan TS EN 14214 (oto biyodizel) ve TS EN 14213 (yakıt biyodizeli) standartları yürürlükte (Ölçüm, 2006).

2.2.2.5 Üretim yöntemleri

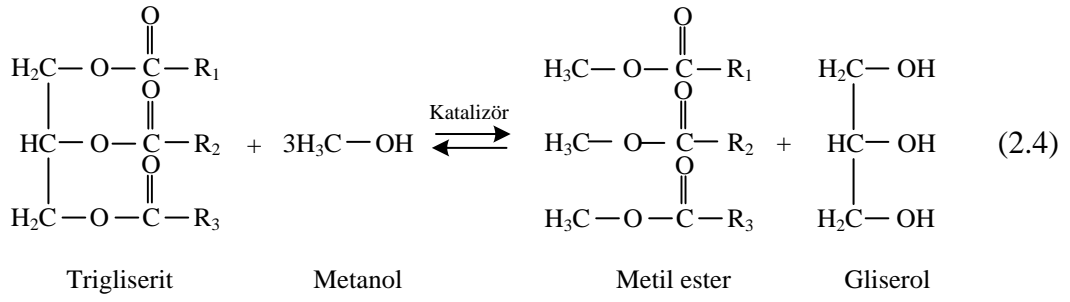
Yağdan (%95 trigliserit) yola çıkılarak yağ asidi metil esterleri üretildiğinde transesterleşme reaksiyonu, yağ asitlerinden yola çıkılarak üretildiğinde ise esterleşme reaksiyonu gerçekleşir.



Şekil 2.6. Biyodizel üretimi

- **Transesterleşme reaksiyonu**

Transesterleşme reaksiyonu bitkisel yağlardan biyodizel üretiminde gerçekleştirilen reaksiyon olup yağların, monohidrik bir alkolle (etanol, metanol), katalizör (asidik, bazik katalizörler ile enzimler) varlığında ana ürün olarak yağ asidi esterleri ve gliserol vererek esterleşmesi olarak tanımlanır. Transesterleşme reaksiyonu (2.4)'de gösterildiği gibidir (Azcan, 2007).



Alkol/katalizör karışımı geri soğutmalı kapalı reaksiyon kabı içerisine doldurulur ve bitkisel veya hayvansal yağ ilave edilir. Alkol, katalizör ve yağ belli bir sıcaklıkta belli bir süre (1-8 saat) ile geri soğutucu altında reaksiyon gerçekleştirir. Bazı sistemler reaksiyonun oda sıcaklığında olmasını gerektirir. Hayvansal veya bitkisel yağların esterlerine tamamen dönüştürülmesinden emin olabilmek için stokiyometrik orandan fazla alkol kullanılır.

Kullanılan yağın içerdiği su ve serbest yağ asitlerinin miktarının yüksek olması, baz katalizörler kullanıldığında sabun oluşumu ve gliserol yan ürününün alt akım olarak ayrılması problemlerine neden olabilir.

Reaksiyon sonrası elde edilen ürün karışımı biyodizel, gliserol, fazla alkol ve katalizörden oluşur. Reaksiyon karışımı bu basamakta nötralize edilerek katalizör ortamdan uzaklaştırılır. Gliserol fazının yoğunluğu, biyodizelden yüksek olduğundan yoğunluk farkına bağlı olarak ayrılarak gliserol fazı ayırma hunisi yardımıyla kolaylıkla uzaklaştırılabilir. Bazı durumlarda bu iki malzemeyi daha hızlı ayırmak amacıyla santrifüj kullanılır.

Gliserol ve biyodizel fazları ayrıldıktan sonra her bir fazdaki alkol fazlası buharlaştırma veya distilasyon prosesi ile uzaklaştırılır. Her iki durumda da alkol distilasyon kolonu kullanılarak geri kazanılır ve tekrar kullanılır.

Yan ürün olarak elde edilen gliserol, katalizör ve sabun gibi safsızlıklar içerir ve ham gliserol olarak depolanmak üzere depolama tankına gönderilir. Su ve alkol, ham gliserol olarak satışa hazır olan %80-88 saflıkta gliserol elde etmek amacıyla uzaklaştırılır. Daha karmaşık işlemlerle gliserol %99 veya daha yüksek saflığa kadar saflaştırılır ve kozmetik ve ilaç sektörüne satılır.

Gliserolden ayrıldıktan sonra biyodizel, kalıntı katalizör ve sabunları uzaklaştırmak amacıyla ılık suyla yavaşça yıkanır, su buharlaştırılarak

Transesterleşme reaksiyonlarda baz katalizörler asit katalizörlere göre oldukça yüksek katalitik aktiflik gösterirler. Asidik katalizörler transesterleşme reaksiyonunu yavaş bir şekilde katalizler. Fakat baz katalizörler ancak kullanılan hammaddenin serbest yağ asidi seviyesi %0,5'in altında olduğu zamanlarda kullanılabilir. Geleneksel transesterleşme reaksiyonlarında NaOH, KOH gibi homojen baz katalizörler sıklıkla kullanılmalarına rağmen reaksiyon ürününden uzaklaştırılması için yıkama basamağı gerektirmesi gibi bazı dezavantajları vardır. Bu nedenle katı katalizörlerin geliştirilmesi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmektedir (Boz, 2008).

- **Heterojen Katalizörler**

Ticari proseslerde yaygınlıkla kullanılan homojen katalizörlerin tekrar kullanılmama, yüksek miktarlarda atık su ve düşük kaliteli yan ürün gliserol üretimine sebep olması gibi bazı dezavantajları vardır. Buna karşı heterojen katalizörlerin basitleştirilmiş üretim ve saflaştırma prosesleri sunmakla birlikte düşük maliyet, minimum çevre etkisine sahip olacağı beklenmektedir. Hatta bazı araştırmacılar, heterojen katalizörlerin homojenlere göre ekonomik avantajları olduğunu belirtmektedirler. Bu nedenle değişik yağlardan biyodizel eldesine uygun bazı heterojen katalizörler geliştirilmiş ve üretimde değerlendirilmiştir. Ancak yüksek verimli katı katalizörlerin geliştirilmesi için çalışmalar devam etmektedir (Lee, 2010).

Transesterleşme etkinliğini arttırmak için genellikle alkali metaller aktif bileşenler olarak araştırılmaktadır. Aktif bileşenleri gözenekli destek malzemelerine yüklemek, dağılımı arttırmak için diğer metaller ile birlikte çöktürme ve aktif bileşenlerin diğer metaller ile yükseltilmesi metotları denenmektedir. Bu çalışmalar doğrultusunda aktif metallerin destek malzemesine yüklenmesi ve diğer metallerle birlikte çöktürülmesi işlemlerinin bileşenlerin aktifliklerini geliştirdiklerine karar verilmiştir (Lee, 2010).

Heterojen katalizör olarak da biyodizel üretiminde amorf zirkon, titanyum, alüminyum ve potasyum dolgulu zirkonlar gibi heterojen katalizörler sentezlenip kullanılmaktadır.

- **Enzimler**

Son dönemlerde transesterleşme reaksiyonları biyokatalizörlerle de gerçekleştirilmektedir. Biyodizel üretiminde biyokatalizör kullanılması endüstride yaygın olarak kullanılan alkali katalizör prosesinden gelen dezavantajları elimine ederek yüksek saflıkta ürün elde edilmesini sağlamıştır. Son yıllarda, biyodizel üretiminde kullanılabilir enzim katalizörlerinden, doğal substratı yağlar olan lipazlar yaygın bir şekilde araştırılmaktadır. Lipazlar, altı enzim sınıfının üçüncü sırasında yer alan hidrolazlar sınıfının triaçil gliserol hidrolazları grubuna girerler. Lipazların doğal fonksiyonları canlı organizmalarda lipidleri tersinir olarak hidrolizini katalize eden enzimlerdir. Suda çözünmeyen lipidin bulunduğu organik faz ile enzimin bulunduğu sulu fazın ara yüzeylerinde ester bağlarını hidrolizler, yüzey aktif madde olan safra tuzları lipidleri emülsiyon halinde tutarak hidrolizi kolaylaştırır. Susuz ortamda hidrolizin tersi sentez reaksiyonlarını katalizlerler. Günümüzde lipazlar serbest ve immobilize formda; özel öneme sahip yağ cinsleri ve yağ asitleri, yüzey aktif maddeler, deterjanlar, parfümeri, kozmetik, gıda katkı maddeleri, yüksek basınç kaydırıcıları gibi alanlarda endüstriyel kullanımı en çok olan enzimlerdir. Lipazlar mikrobiyal, hayvansal ve bitkisel kaynaklardan elde edilirler. Lipazların biyodizel üretiminde endüstriyel ölçekte kullanımı henüz çok sınırlıdır. Ancak araştırma aşamasında özellikle mikrobiyal lipazları kısmen saflaştırılmış halde, kısmen de maliyetin artmaması için doğrudan mikroorganizma halinde katalitik performansları incelenmektedir. Araştırmalarla mikrobiyal lipazların, yüksek aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında mikroorganizmaların hızlı çoğalma yetenekleri ve modifikasyonlarıyla bol miktarda ve ekonomik olarak enzim elde edilmesini mümkün kılmaktadır. Enzim katalizörlerin en önemli avantajı destek materyaline tutturularak herhangi bir ayırma gerektirmeden defalarca kullanılabilmesidir (Sağiroğlu, 2004).

Biyodizel üretiminde kullanılan katalizörler Çizelge 2.3’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.3. Biyodizel üretiminde kullanılan katalizörler

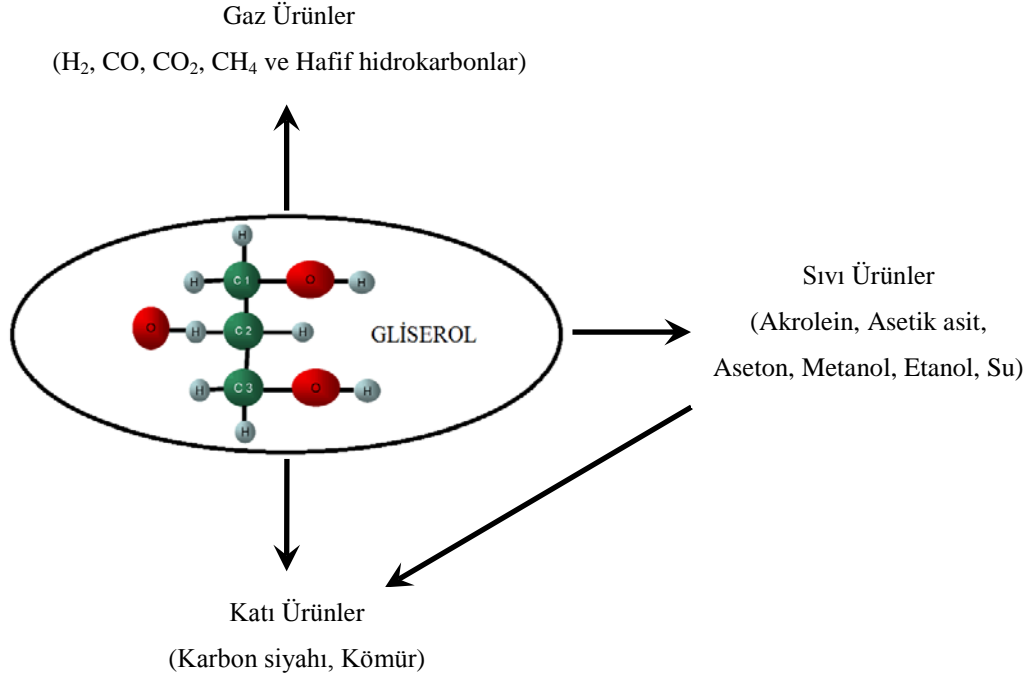
Homojen Katalizörler	Heterojen Katalizörler	Enzim Katalizörler
NaOH	KOH/Al ₂ O ₃	Lipaz
KOH	KI/ Al ₂ O ₃	
KI	KNO ₃ / Al ₂ O ₃	
HCl	Al ₂ O ₃	
H ₂ SO ₄	CaO	

2.2.3. Gliserol

Gliserol (1,2,3-propanetriol) doğal ve petrokimyasal hammaddelerden türeyen renksiz, kokusuz, tatlı, viskoz bir sıvıdır. Ham gliserol %70-80 saflıktadır ve genellikle safsızlıklarından arındırılıp konsantre hale getirildikten sonra ticari olarak %95,5-99 saflıkta satışa sunulur. Gliserol alkollerde ve suda tamamen çözünür, sık kullanılan eter gibi çözücülerde kısmen çözünür fakat hidrokarbonlar ile asla çözünmez (Pagliaro, 2008).

Günümüzde gliserol en çok biyodizel üretiminde yan ürün olarak elde edilmektedir. Biyodizel üretimi yan ürünü olan ham gliserol içerdiği safsızlıklardan ötürü çok düşük fiyata sahiptir. Ham gliserol genel olarak filtrasyondan geçirilerek, kimyasal ilaveler yapılarak ve vakum altında fraksiyonlu distilasyon işlemine tabi tutularak rafine edilir ve çeşitli ticari saflıklara getirilir. Eğer kozmetik, ilaç ve gıda endüstrilerinde kullanılacak ise ağartma (bleaching), koku giderme (deodorizing), ve arda kalan eser miktarda safsızlıkları gidermek için iyon değişimi işlemleri gerekebilir. Tüm bu saflaştırma işlemleri yüksek maliyetler getirmektedir. Biyodizel endüstrisi tarafından sürekli olarak üretilen düşük değerli ham gliserolün ekonomik olarak değerlendirilme yolları bulunduğu büyük küresel piyasaya sahip biyodizelin üretim maliyetinin büyük kısmı karşılanabilecektir (Pachauri, 2006).

Gliserolü var olan uygulamalarda kullanarak veya gliserolün yakıtı dönüştürüldüğü ya da gliserolden katma değer kazandırılmış kimyasalların üretildiği (örneğin, ketnolar, alkoller) yeni yöntemler geliştirerek gliserole değer kazandırılabilir. Ham gliserolden ikincil ürünlerin elde edilmesi ile biyodizel ekonomisi de geliştirilebilir (Stelmachowski, 2011).



Şekil 2.7. Gliserolden elde edilebilecek ürünler

2.2.4. Metanol

Normal koşullarda renksiz organik bir sıvı olan metanol, içerisinde metil alkol bulunan odun, kömür gibi fosil yakıtların ısı altında damıtılmasıyla, doğal gaza bir takım distilasyon işlemleri uygulanarak veya CO ve H₂'nin katalitik ortamda sentezleri sonucunda elde edilebilir. Metanol üretimi düşük basınçta sentez prosesi ile gerçekleştirilebilir. Çizelge 2.4' de metanolün fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmektedir (Taymaz, 2009).

Çizelge 2.4. Metanolün fiziksel ve kimyasal özellikleri

Kimyasal formülü	CH ₃ OH
Moleküler kütle (g/mol)	32,04
Viskozite cP. 20 (°C)	0,59
Isıl değeri (Mj/Litre)	15,9
Tutuşma sınırları (%hacim)	6-37
Adyabatik alev sıcaklığı (°C)	1878
Kaynama noktası (°C)	65,1
Donma noktası (°C)	-97,6
Kendi kendine tutuşma sıcaklığı (°C)	470

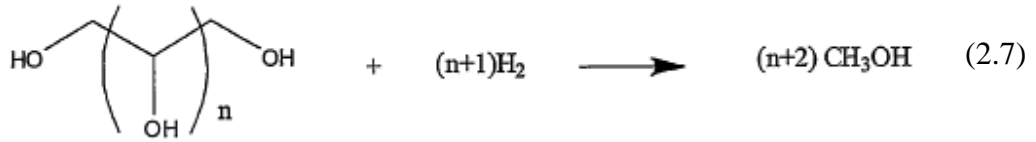
2.2.4.1. Metanol üretimi

Günümüzde metanol sentez gazından, metan gazının direk oksidasyonu ile, gliserolün katalitik hidrojenoliziyle, süperkritik ve kritikaltı su koşullarında gliserolün katalitik reaksiyonu ile elde edilmektedir.

- **Gliserolün katalitik hidrojenolizi ile metanol eldesi**

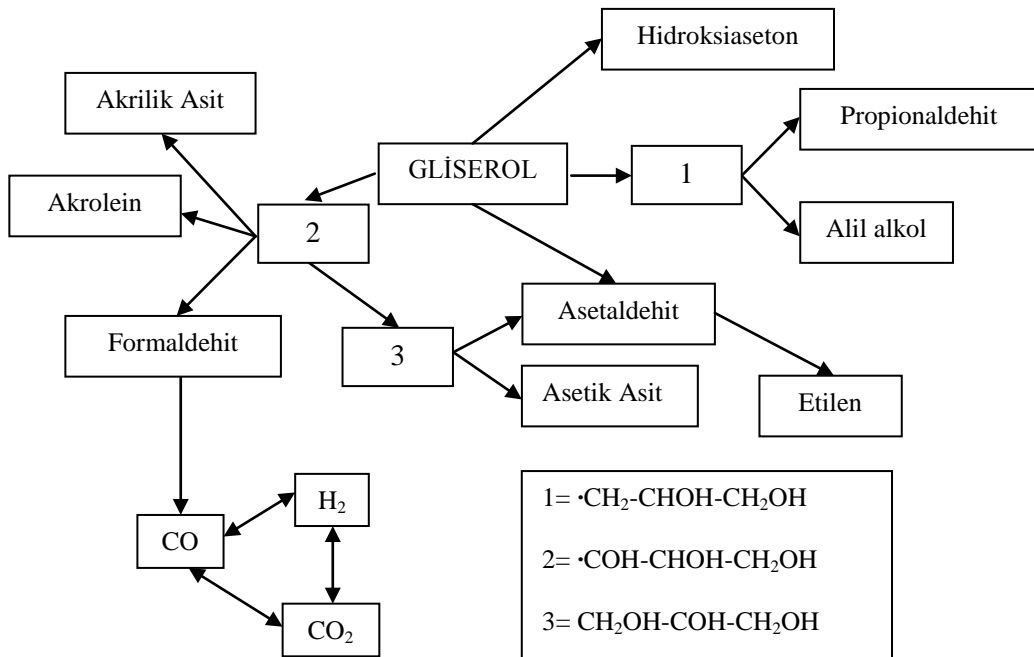
Biyodizel yan ürünü olan gliserolden katalitik hidrojenoliz işlemi ile doğrudan metanol üretilebilir. Oxford Üniversitesi tarafından geliştirilen ve patenti 2010 yılında alınan direkt katalitik hidrojenoliz yöntemi ile tek aşamada gliserolün metanole ve diğer bazı ağır alkollere dönüşümü, %60-100 arasındaki seçicilikler ile sağlanmıştır. Hidrojenoliz reaksiyonları sırasında karbon-oksijen bağları ayrılır ve reaksiyon koşullarında ortama hidrojen gazı eklenir. Yöntemde kullanılan hidrojenoliz katalizörü genellikle zeolit veya silika desteklidir ve geçiş metali (örneğin, rutenyum, molibdenyum) içermektedir. Bu katalizör hidrojen varlığında gliserolün metanole dönüşümünü sağlamaktadır. Reaksiyon sıcaklığı ortalama 150 °C ve reaksiyon basıncı ortalama 20 bar'dır. Aynı yöntem ile yapılan başka bir çalışmada elde edilen üründe ağırlıklı olarak etilen glikol ve propandiol elde edilmiştir. Ancak bu çalışmada hazırlanan katalizörler ile metanol eldesi yüksek seçicilikle sağlanmış, yan ürün olarak düşük miktarlarda etilen

glikol elde edilmiştir. Oluşan reaksiyon ürün karışımına uygulanan ayırım prosesiyle elde edilen metanol, biyodizel üretiminde kullanılabilir özelliklerdedir. Yöntem aynı zamanda biyodizel yan ürünü olan ham gliserole de uygulanabilmektedir (Tsang, 2009). Gliserolün katalitik hidrojenolizi ile metanol oluşum reaksiyonu Denklem 2.7’de gösterilmiştir.



- **Sentez gazından metanol eldesi**

Gliserolün metanole dönüştürülmesi bir proste birleştirilebilen iki farklı aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada ham gliserol süperkritik su koşullarında sentez gazı oluşturmak üzere gazlaştırılır. Süper kritik su koşullarında gliserol gazlaştırılması ile elde edilen ürünler Şekil 2.8’de gösterilmektedir.



Şekil 2.8. Süperkritik su koşullarında gliserol hidrotermolizi reaksiyonun basamakları

Sonrasında bu sentez gazı metanol sentezleme prosesinde metanole dönüştürülür. Bu proses ile biyodizel üretiminde kullanılan metanolün %50'si yan ürün olan ham gliserol tabanlı 'yeşil' metanol ile değiştirilebilmektedir.

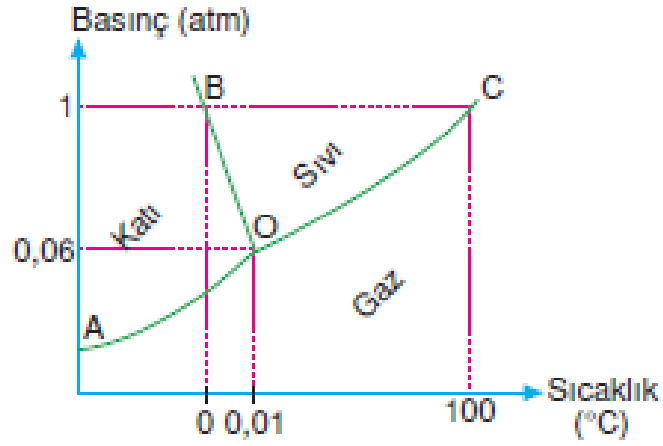
Metanolün sentez gazından elde edilmesi üç ana reaksiyon eşitliğine göre gerçekleşmektedir.



Metanol ilk iki reaksiyonda üretilmektedir, üçüncü reaksiyon ise su-gaz yer değiştirme reaksiyonudur. Metanol sentez reaksiyonları ısı veren reaksiyonlardır. Bu sebeple yüksek metanol verimleri düşük sıcaklık ve yüksek basınçlarda elde edilir. Gliserolün metanole dönüşümü sırasında prosesin ısı ihtiyacını karşılayabilecek yakıt gazı üretilir (Goetsch, 2008).

- **Gliserolün süperkritik ve kritikaltı su ile reaksiyonu sonucu doğrudan metanol eldesi**

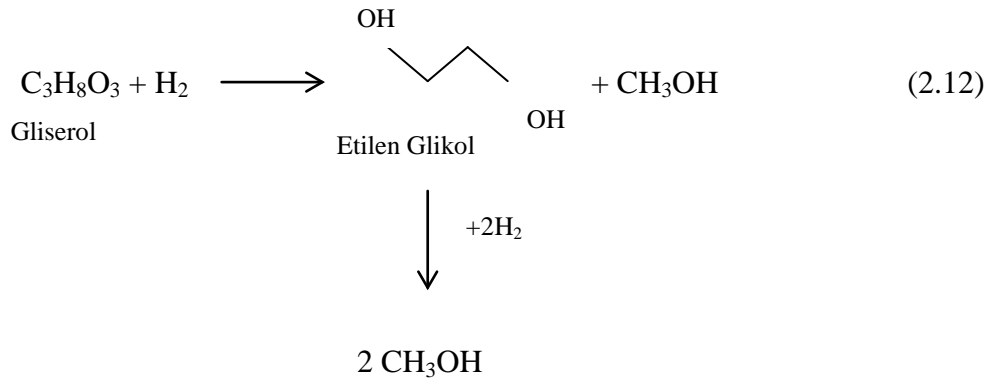
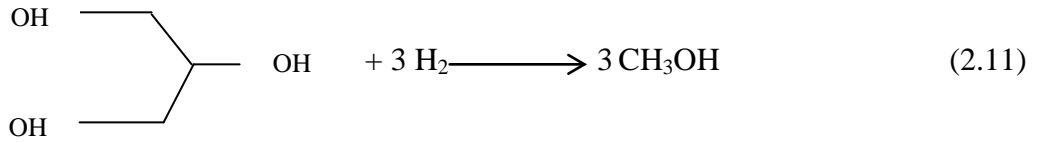
Süperkritik su, organik moleküllerin dönüşümü için oldukça reaktif ve homojen bir ortam sağlayan belirli özelliklere sahiptir. Süperkritik su, sıvı sudan daha zayıf olan hidrojen bağları ve düşük dielektrik sabiti dolayısıyla organik bileşikler ve gazlarla karışabilir ancak aynı zamanda oldukça yüksek iyonik ürünü nedeniyle iyonik kimyanın ortaya çıkmasını da kolaylaştırmaktadır. Yüksek difüzyon hızı ve düşük viskozite özellikleri ile de kütle transfer hızını arttırmakta ve katalizör yüzeyinde kok oluşumu azalmaktadır (Shaw, 1991). Suya ait faz diyagramı Şekil 2.9'de gösterilmektedir.



Şekil 2.9. Suyun faz diyagramı

Süperkritik ve süperkritik altı su koşullarındaki gliserolün bozunma reaksiyonu bir dizi reaksiyon basamağından oluşmaktadır. Gliserolün bozunma reaksiyonunun başlıca ürünleri: metanol, asetaldehit, propiyonaldehit, akrolein, allil alkol, etanol, formaldehit, CO, CO₂ ve hidrojenidir (Bühler, 2002).

Gliserolün bozunma reaksiyonuna bağlı olarak metanol oluşumu aşağıdaki gibidir.



2.2.4.2 Metanol üretiminde kullanılan katalizörler

Metanol üretiminde kullanılan katalizörler Cu, CuO, ZnO, Cr₂O₃, çinko kromat, Al₂O₃ gibi metaller, metal oksitler ve bunların desteklenmiş halleri olup Cu/ZnO/Al₂O₃ katalizörü örnek olarak verilmektedir (Hazar, 2011; Ortiz, 2013)

2.2.4.3 Metanolün kullanım alanları

Metanol formaldehit, biyodizel, metil tersiyer butil eter (MTBE), asetik asit sentezleri, ısıtma işlemi, tiner, yıkama çözeltileri, ilaç, tekstil, plastik, matbaa gibi sektörlerde kullanılmaktadır (Koç, 2006).

Biyodizel, metanol ile bitkisel ya da hayvansal yağların bir katalizör eşliğinde reaksiyonu sonucu elde edilmektedir. Türkiye’de biyodizel amaçlı metanol kullanımı toplam formülasyonda %20 kullanım miktarı ile 60.000 ton’dur. Dünyada üretilen metanolün yaklaşık %30’u metil tersiyer butil eter (MTBE) üretiminde kullanılmaktadır. Toplam metanol ithalatının %10’u ısıtma işlemi, tiner, kimyasal çözeltiler, plastik, matbaa ve mürekkep sektöründe kullanılmaktadır. Toplam metanol ithalatının %15’i dimetil teraftalat (polyester elyaf hammaddesi) ve amin içerikli çözücü (Akkim) üretiminde kullanılmaktadır (Koç, 2006)

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölümde deneysel çalışmalarda kullanılan materyal, cihaz ve uygulanan yöntem verilmektedir.

3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

KOH Sigma Aldrich

Al₂O₃ Fluka

ZrO₂ Sigma Aldrich

TiO₂ Sigma Aldrich

Co(NO₃)₂·6H₂O Fluka

Metanol Sigma Aldrich

Soya yağı (Ticari)

Gliserol Sigma Aldrich

Hassas terazi (Ohaus EP214C)

Mikrodalga sentez ünitesi (Milestone, Start S)

Su banyosu (Electro-mag M 254)

Etüv (Ecocell)

Tüp kalsinasyon fırını (Protherm PTF 12/50/450)

Manyetik karıştırıcı (Heidolph MR3001K)

Yüksek sıcaklık, yüksek basınç reaktörü (Parr, 500 °C, 5000 psi)

Gaz kromatografi (GC) cihazı (Agilent 6890N)

Gaz kromatografi- Kütle spektrofotometresi (Shimadzu GCMS QP5050A)

XRD (X-Ray diffraction) cihazı (Rigaku Rint 2200)

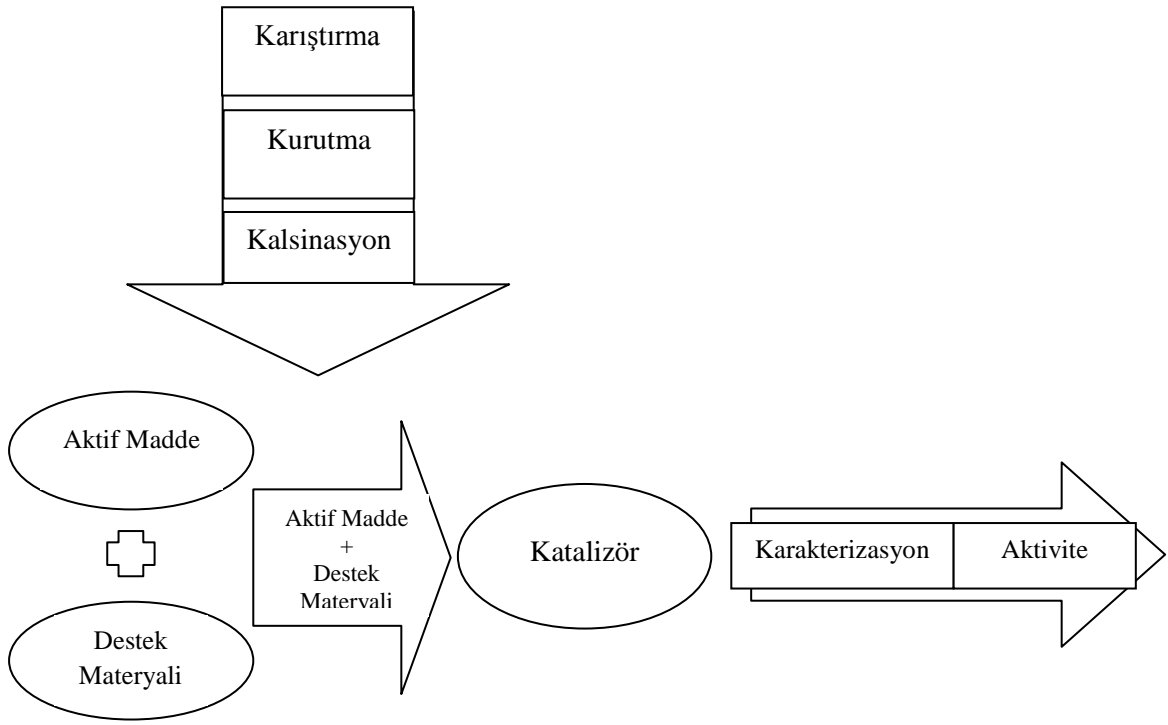
SEM (Scanning electron microscopy) (ZEISS EVO 50 EP)

BET (Brunauer, Emmett and Teller) (Quantochrome Autosorb-1 C)

XRF (X-ışınları floresans spektrometresi) (Rigaku ZSX Primus)

3.2. Yöntem

Biyokütleden sıvı ürün eldeğinde kullanılan katalizör sentezinde ıslak emdirme yöntemi kullanılmıştır. Sentez akım şeması Şekil 3.1’de gösterildiği gibidir. Sentezlenen katalizörlerin karakterizasyonu için XRD, BET ve SEM çekimleri yapılmış, aktiviteleri reaksiyonlarla test edilmiştir.



Şekil 3.1. Katalizör sentezi akım şeması

3.2.1. KOH/Al₂O₃ katalizörünün hazırlanması

Al₂O₃ destek materyali üzerine ıslak emdirme yöntemiyle KOH yüklenmiştir. Bu amaç çerçevesinde destek materyalinin ağırlıkça %15-40'ı oranlarında KOH, destek materyaline yüklenmek üzere saf suda çözülmüştür. Çözüldükten sonra Al₂O₃ çözeltiye ilave edilerek 75 °C’de çözeltinin suyu tamamen uzaklaşana kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Suyun büyük oranını kaybeden madde bir gece boyunca 110 °C etüvde kurutulmuştur. Daha sonra 400-600 °C (7 °C/dk.) ve 2-4 saat kalsinasyon sürelerinde, kuru hava akımı

altında tüp fırında kalsine edilmiş ve en uygun kalsinasyon sıcaklığı ve süresi karakterizasyon ve aktivite deney sonuçlarına göre belirlenmiştir.

3.2.2. Co/ZrO₂ ve Co/TiO₂ katalizörlerinin hazırlanması

ZrO₂ ve TiO₂ destek materyaline Co(NO₃)₂·6H₂O çözeltisi ıslak emdirilmiştir. Bu amaç çerçevesinde destek materyalinin ağırlıkça %5-15'i oranlarında Co içerecek şekilde Co(NO₃)₂·6H₂O destek materyaline yüklenmek üzere saf suda çözülmüştür. Yükleme yapılacak olan destek maddesi çözelti üzerine eklenerek 75 °C'de çözeltinin suyu tamamen uzaklaşana kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Suyun büyük oranını kaybeden madde bir gece boyunca 110 °C etüvde kurutulmuştur. Daha sonra 500 °C sıcaklıkta ve 4 saat süreyle kuru hava akımı altında kalsine edilmiştir.

3.2.3. KOH/Al₂O₃, Co/ZrO₂, Co/TiO₂ katalizörlerinin karakterizasyonu

Sentezlenen KOH/Al₂O₃, Co/ZrO₂, Co/TiO₂ katalizörlerinin karakterizasyonu XRD, BET, SEM cihazları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca katalizörlerin aktiviteleri sırasıyla biyodizel ve alkol üretiminde kullanılarak test edilmiştir.

3.2.3.1 XRD

XRD çekimleri için Rigaku Rint 2200 X-ray difraktometresi kullanılmıştır. KOH/Al₂O₃ için çekimler CuK_α radyasyon, 2θ değeri 3-80 arasında 0,02° tarama açısı ve 4°/dk. tarama hızında, Co/ZrO₂ ve Co/TiO₂ için ise CuK_α radyasyon, 2θ değeri 5-90 arasında 0,02 ° ve 4°/dk. tarama hızında gerçekleştirilmiştir.

3.2.3.2 BET

Yüzey alanı ve gözenek hacmini belirlemek için Quantochrome Autosorb-1 C cihazı kullanılmıştır. Cihazda absorban olarak azot kullanılmıştır. Numunenin nemi 150 °C’de 105 dk.’da uzaklaştırılmıştır. Ölçümler 7 noktalı yapılmıştır.

3.2.3.3 SEM

Taramalı elektron mikroskobu ve mikro analiz ünitesi, katalizörlerin yüzey, kesit veya kırık yüzeyinin kimyasal analizi için kullanılmıştır. SEM görüntüleri ZEISS EVO 50 EP cihazında 20 kV hızlandırma voltajı ve 15 mm çalışma uzaklığı ile elde edilmiştir.

3.2.3.4 XRF

X-Işınları floresans spektrometresi katalizörlerin kimyasal bileşimini belirlemek üzere kantitatif analiz için kullanılmıştır.

3.2.4. Aktivite

Sentezlenen KOH/Al₂O₃ katalizörü soya yağından biyodizel, Co/ZrO₂ ve Co/TiO₂ katalizörleri ise gliserolden alkol üretiminde kullanılarak aktiviteleri test edilmiştir.

3.2.4.1 KOH/Al₂O₃ katalizörünün biyodizel üretimi için transesterleşme reaksiyonundaki aktivitesi

KOH/Al₂O₃ katalizörü biyodizel üretiminde kullanılarak aktivitesi test edilmiştir. Transesterleşme reaksiyonu geleneksel ve mikrodalga olmak üzere iki farklı ısıtma şekli kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

➤ **Geleneksel yöntem ile biyodizel sentezi**

Biyodizel üretimi 3 saat reaksiyon süresi 1:12 yağ metanol molar oranı ve %3 (a/a) KOH/Al₂O₃ oranı varlığında soya yağı kullanılarak su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Destek materyaline %15-40 (a/a) KOH yüklenen KOH/Al₂O₃ katalizörleri kullanılmıştır

➤ **Mikrodalga sentez ünitesi ile biyodizel sentezi**

Geleneksel yöntem ile en uygun yükleme miktarı belirlenen katalizör %3 (a/a) kullanılarak, 1:12 yağ metanol molar oranı ve 5-42 dk. reaksiyon sürelerinde mikrodalga sentez ünitesinde biyodizel sentezi gerçekleştirilmiştir.

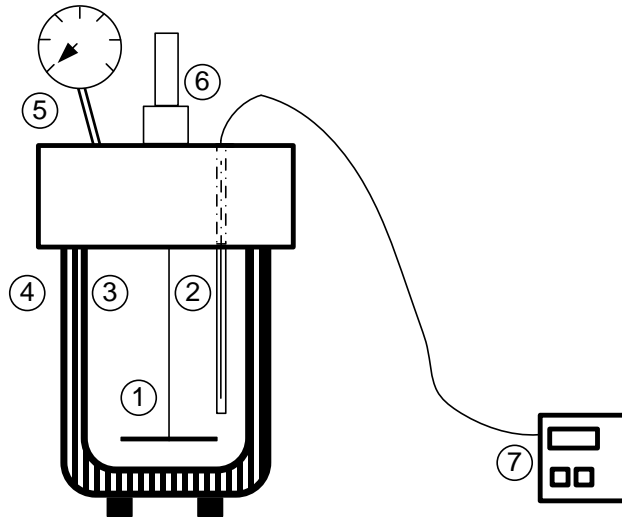
Elde edilen biyodizelin metil ester dönüşümü gaz kromatografisi analizi ile belirlenmiştir. Analiz koşulları Çizelge 3.1 de verilmiştir.

Çizelge 3.1. GC analizi koşulları

Sistem	Agilent 6890N
Kolon	DB-5HT (15 mX0,32 mmX0,10 µm)
Detektör	FID
Taşıyıcı gaz	Helyum
Taşıyıcı gaz akış hızı	1,0 mL/dak
Enjeksiyon sıcaklığı	250°C
Kolon sıcaklık programı	50°C - 15°C/dk-180°C 7°C/dk-230°C 10°C/dk-370°C 370°C -20 dk
Detektör	380°C
Split oranı	60:1
Enjeksiyon miktarı	1 µL

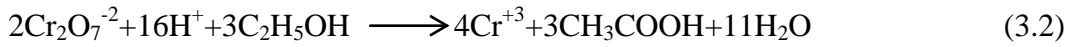
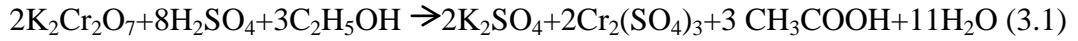
3.2.4.2 Co/ZrO₂, Co/TiO₂ katalizörlerinin alkol sentezindeki aktivitesi

Co/ZrO₂ ve Co/TiO₂ katalizörlerin aktiviteleri yüksek sıcaklık ve basınç (500 °C, 5000 psi) reaktöründe gliserolün alkole dönüşümü reaksiyonlarında kullanılarak test edilmiştir. 1:2 ile 1:27 gliserol:su (h/h) oranı ve %1 katalizör (Co/TiO₂ veya Co/ZrO₂) eşliğinde 300-350°C sıcaklıkta 76-169 bar basınçta 10 dk. süresince reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.2’de yüksek sıcaklık ve basınç reaktörü şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.2. Yüksek sıcaklık yüksek basınç reaktörü. 1-karıştırıcı, 2-ısıl çift, 3-reaktör, 4-ısı değiştirici, 5-basınç göstergesi, 6 motor, 7-kontrol ünitesi

Elde edilen ürünün içeriği öncelikle kalitatif olarak belirlenmiştir. Kalitatif yöntemde asidik potasyum dikromat ortamına koyulan numunenin içindeki alkolün buharlaşarak potasyum dikromatla reaksiyona girmesi sonucu asetik asit oluşturarak çözeltinin renk değiştirmesi esasına dayanmaktadır. Örneğin etil alkol oluşması durumunda etanol oksidasyonu için reaksiyon denklemleri aşağıdaki gibidir.



Asidik potasyum dikromat ortamı için 70 mL 5M'lık H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak 250 mL 0,1 M potasyum dikromat çözeltisi hazırlanmıştır. Elde edilen reaksiyon ürünlerinden 10 mL alınarak 100 mL asidik potasyum dikromat çözeltisinin buharıyla etkileştirilerek alkol analizi yapılmıştır. Çözeltinin rengine göre alkol varlığına karar verilmiştir.

Alkol varlığı belirlenen sıvı ürünün kompozisyonunu belirlemek için öncelikle distilasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon ürün karışımı distilasyon işlemine tabi tutularak ortamda bulunan su uzaklaştırılmıştır. Elde edilen sıvı ürünün kompozisyonu GC/MS ile belirlenmiştir. Analiz koşulları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. GC/MS analiz koşulları

Sistem	Shimadzu QP 5050A
Kolon	HP Innowax (60 m x 0,25 mm x 0,25 µm)
Taşıyıcı gaz	Helyum
Taşıyıcı gaz akış hızı	1,0 mL/dk.
Enjeksiyon sıcaklığı	250°C
İyonlaşma modu	EI
Elektron enerjisi	70 ev
Kütle aralığı	10-550 <i>m/z</i>
Kolon sıcaklık programı	60 °C- 10 dk. 220°C- 4 oC/dk.- 10 dk. 240 °C-1 oC/dk-10 dk.
Split oranı	150:1

4. DENEYSEL SONUÇLAR

4.1 Karakterizasyon

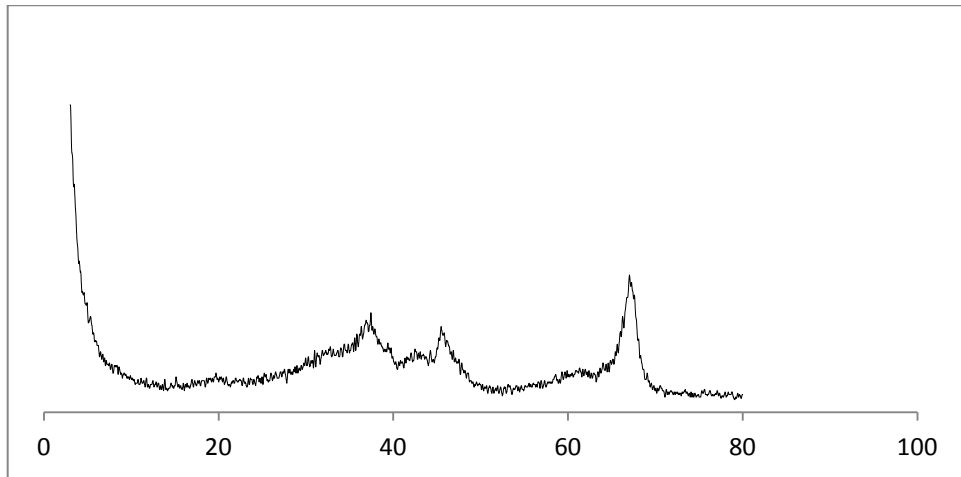
Sentezlenen KOH/Al₂O₃, Co/ZrO₂ ve Co/TiO₂ katalizörlerinin karakterizasyonu için X-ışını kırınım desenleri (XRD), BET fiziksel adsorbsiyon yöntemi, taramalı elektron mikroskopisi (SEM) ve X-ışınları floresans spektroskopisi (XRF) analizleri yapılmıştır.

4.1.1. XRD desenleri

Bu bölümde farklı koşullarda sentezlenen ve kalsine edilen katalizörlerin XRD desenleri verilmiştir.

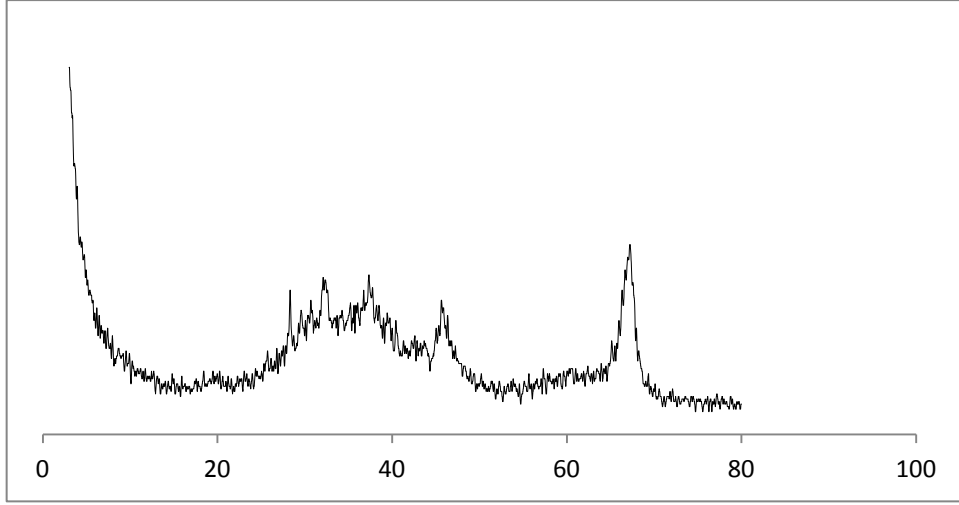
4.1.1.1 KOH/Al₂O₃ katalizörü XRD deseni

Destek materyaline göre (a/a) %0-40 KOH/Al₂O₃ olacak şekilde yüklenen, 1 gece 110 °C de etüvde kurutulan ve 500 °C 3 saat süre ile kalsine edilen katalizörlere ait XRD desenleri Şekil 4.1.-4.7' de verilmektedir.



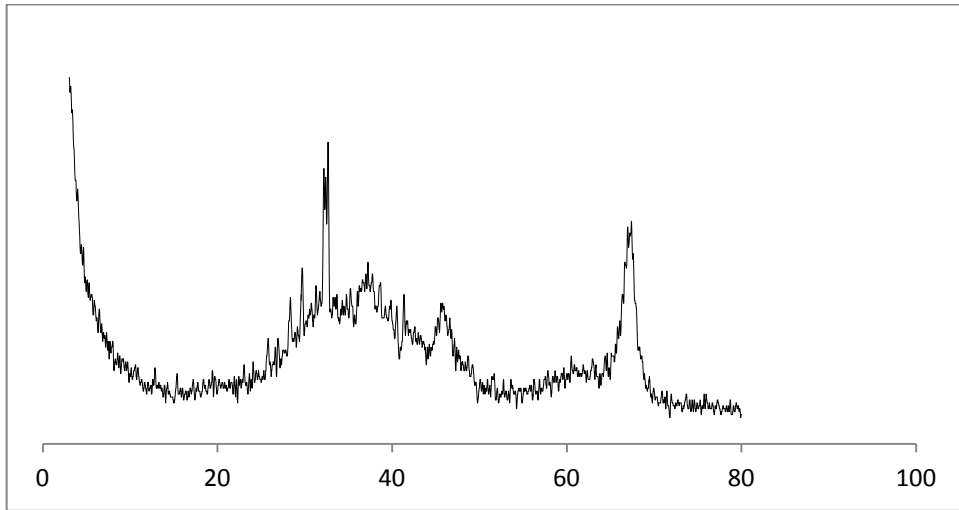
Şekil 4.1. Al₂O₃'e ait XRD deseni

Al₂O₃ bileşiği 38-43-68 tetalarda pik vermektedir.



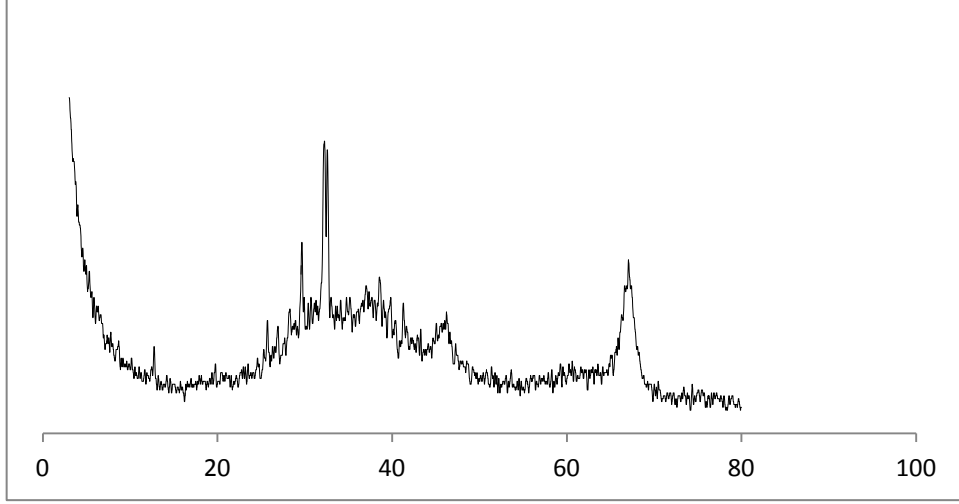
Şekil 4.2. %15 KOH/Al₂O₃ katalizörüne ait XRD deseni

Aluminyum oksitin XRD deseninden farklı olarak 28-35 teta arasında pikler görülmektedir.



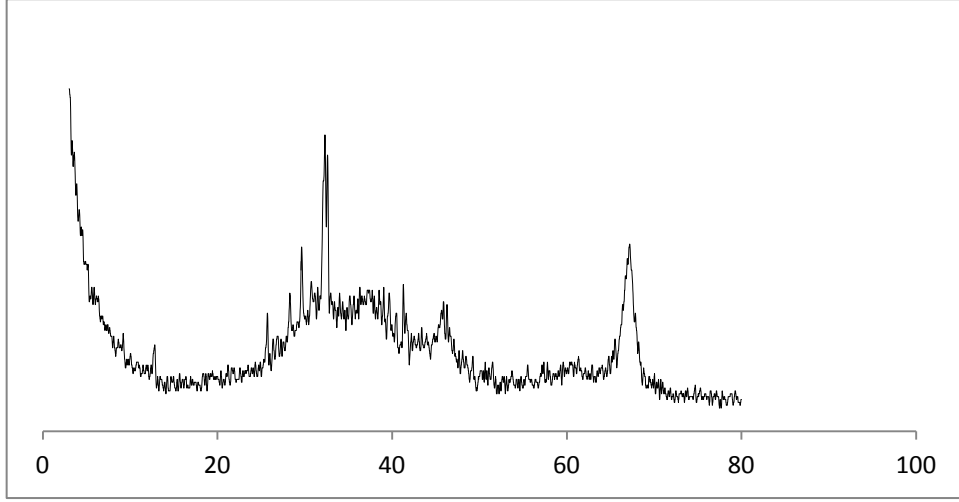
Şekil 4.3. %20 KOH/Al₂O₃ katalizörüne ait XRD deseni

32 tetada belirgin bir K₂O piki görülmektedir.

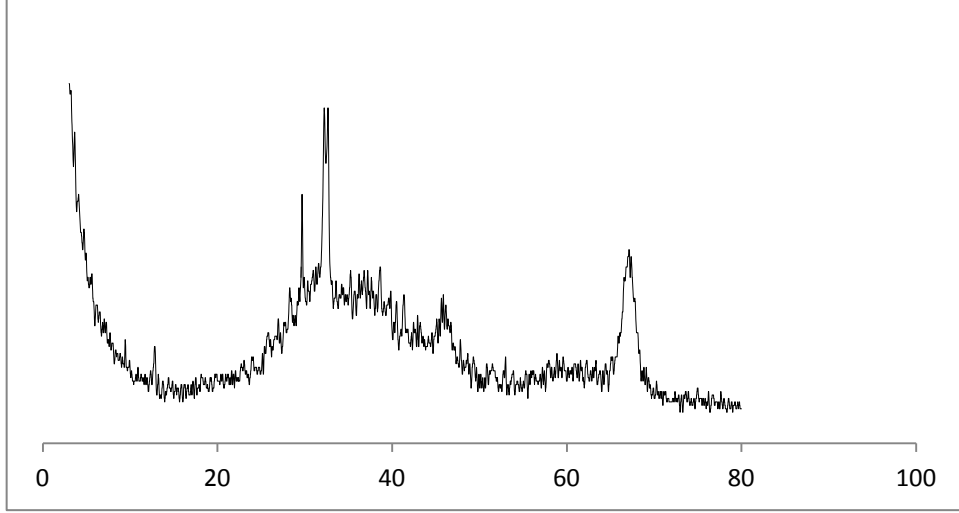


Şekil 4.4. %25 KOH/Al₂O₃ katalizörüne ait XRD deseni

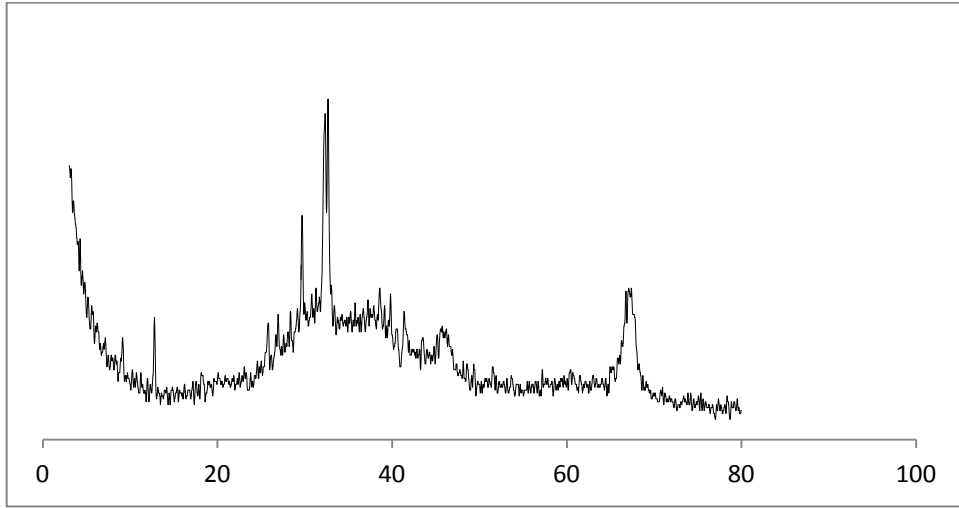
32 tetada görülen K₂O pikinin şiddeti artarken Al₂O₃'e ait piklerin şiddetinin giderek azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.5. %30 KOH/Al₂O₃ katalizörüne ait XRD deseni



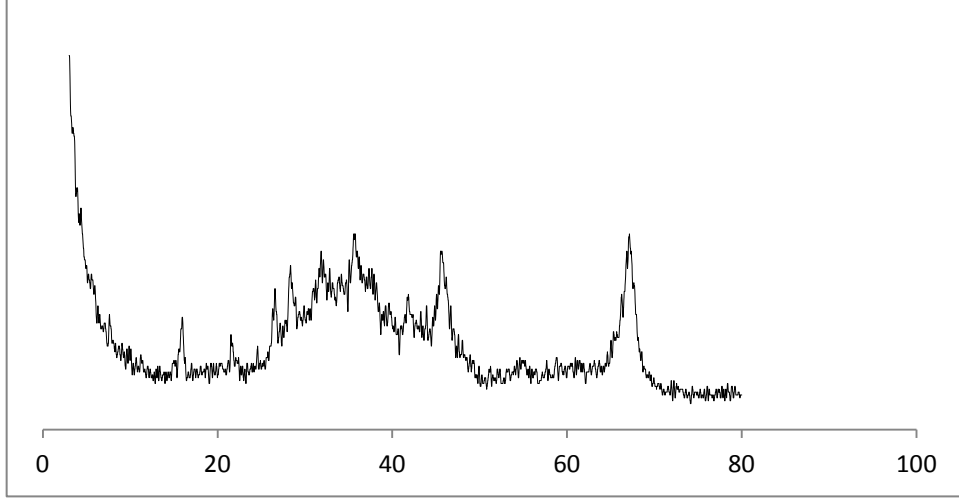
Şekil 4.6. %35 KOH/Al₂O₃ katalizörüne ait XRD deseni



Şekil 4.7. %40 KOH/Al₂O₃ katalizörüne ait XRD deseni

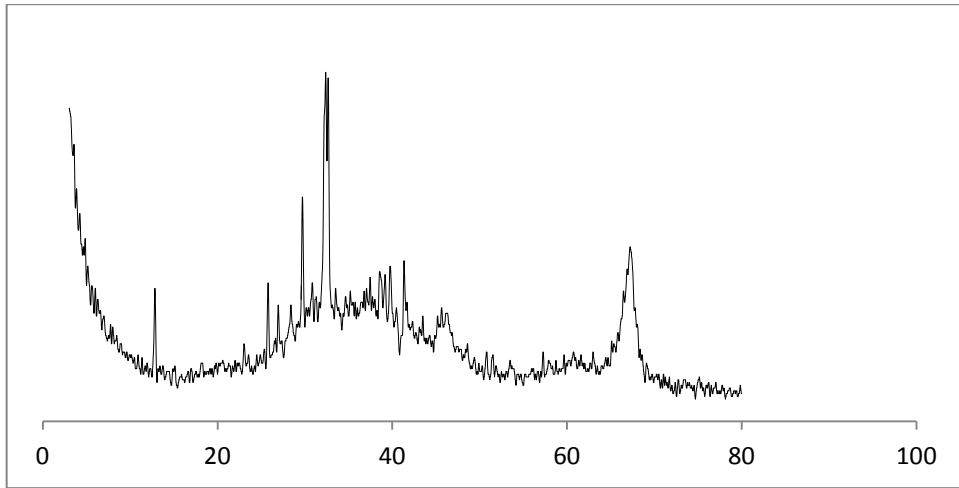
Yükleme miktarı arttıkça da K₂O piklerinin şiddetleri artmış, Al₂O₃ piklerinin azalmıştır.

500 °C sıcaklıkta 2-4 saat süre ile kalsine edilen katalizörlere ait XRD desenleri Şekil 4.8-4.10'da verilmektedir.



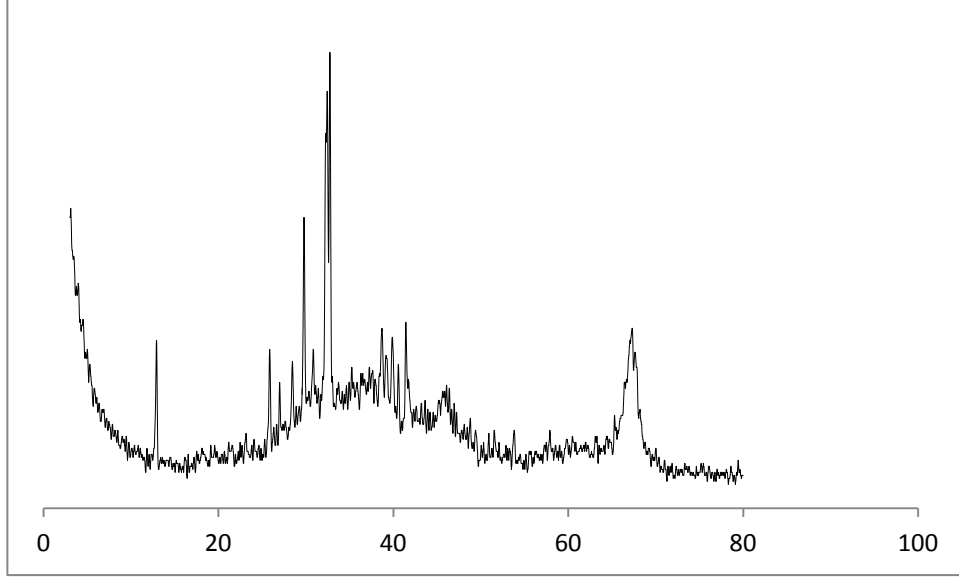
Şekil 4.8. 2 saat kalsine edilen KOH/Al₂O₃ katalizörüne ait XRD deseni

İki saat kalsinasyon süresinde Al₂O₃ piklerinin şiddetinde çok değişme olmazken K₂O'e dönüşüm tamamen olmadığı için 15-45 teta arasında K bileşiklerine ait pikler oluşmaktadır.



Şekil 4.9. 3 saat kalsine edilen KOH/Al₂O₃ katalizörüne ait XRD deseni

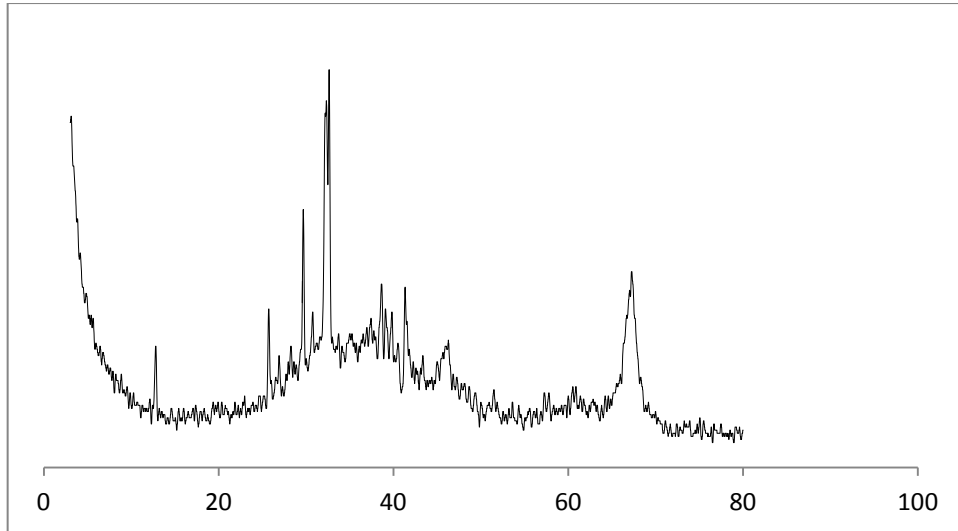
Üç saat kalsine edilen katalizörün ise K₂O pikleri net olarak görülmektedir.



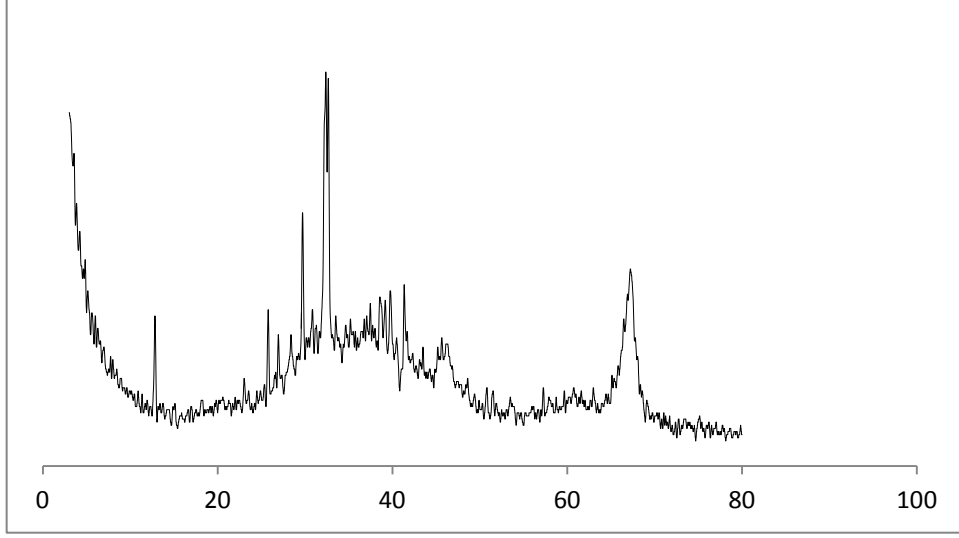
Şekil 4.10. 4 saat kalsine edilen KOH/Al₂O₃ katalizörüne ait XRD deseni

Dört saat kalsinasyon işlemi uygulandığında ise aynı şekilde K₂O pikleri oluşmuştur.

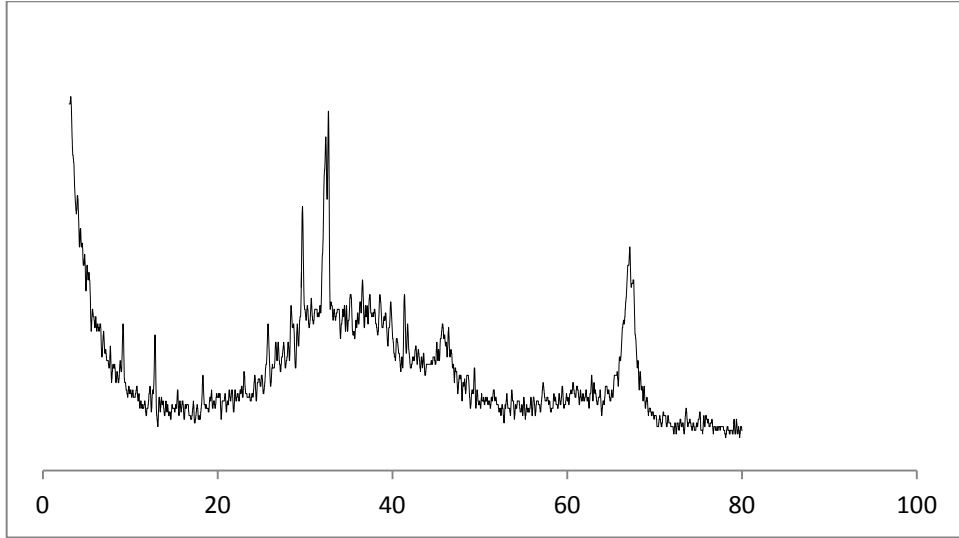
400-600 °C sıcaklıkta 3 saat süre ile kalsine edilen katalizörlere ait XRD desenleri Şekil 4.11-4.13’de verilmektedir.



Şekil 4.11. 400°C sıcaklıkta kalsine edilen KOH/Al₂O₃ katalizörüne ait XRD deseni



Şekil 4.12. 500°C sıcaklıkta kalsine edilen KOH/Al₂O₃ katalizörüne ait XRD deseni

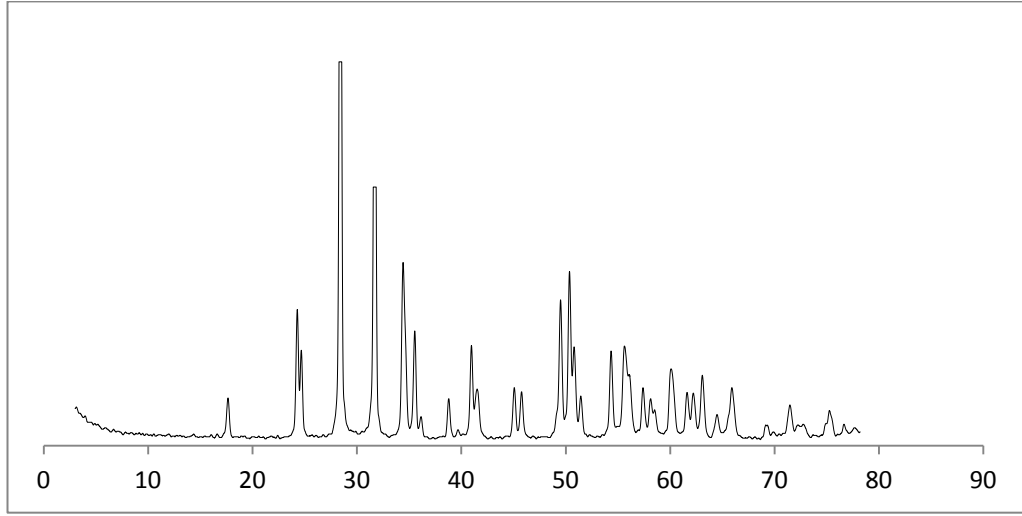


Şekil 4.13. 600°C sıcaklıkta kalsine edilen KOH/Al₂O₃ katalizörüne ait XRD deseni

Diğer katalizörlerden farklı olarak sıcaklık yükseldikçe 8 tetada K-Al elementlerini içeren bileşiklerin pikleri görülmeye başlanmıştır.

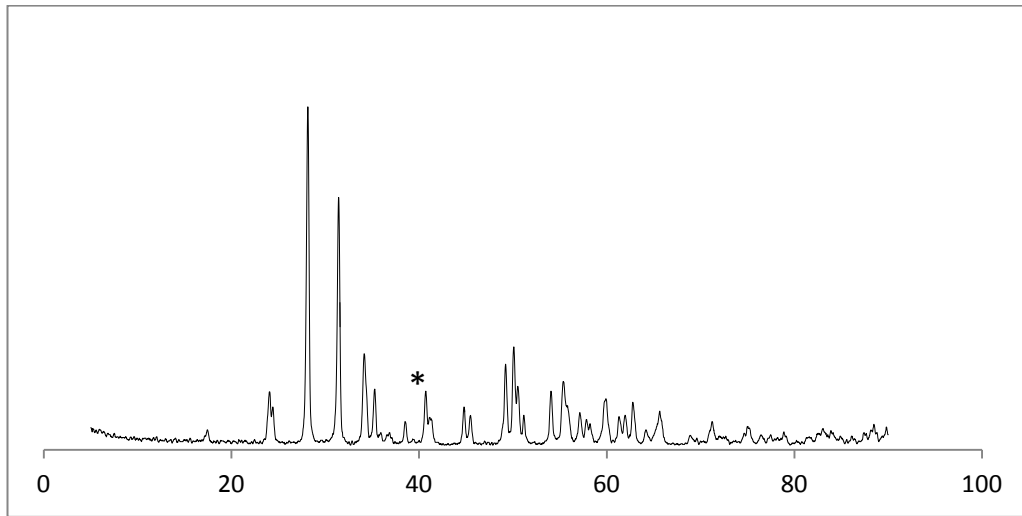
4.1.1.2 Co/ZrO₂ ve Co/TiO₂ katalizörleri için XRD desenleri

Islak emdirme yöntemi ile destek malzemesi (ZrO₂, TiO₂) üzerine %5-10-15 oranında aktif madde (Co) yüklenerek hazırlanan, 500 °C sıcaklık ve 4 saat süresince kalsinasyon yapılan katalizörlerin XRD analizleri Şekil 4.14-4.21.'de gösterilmektedir.



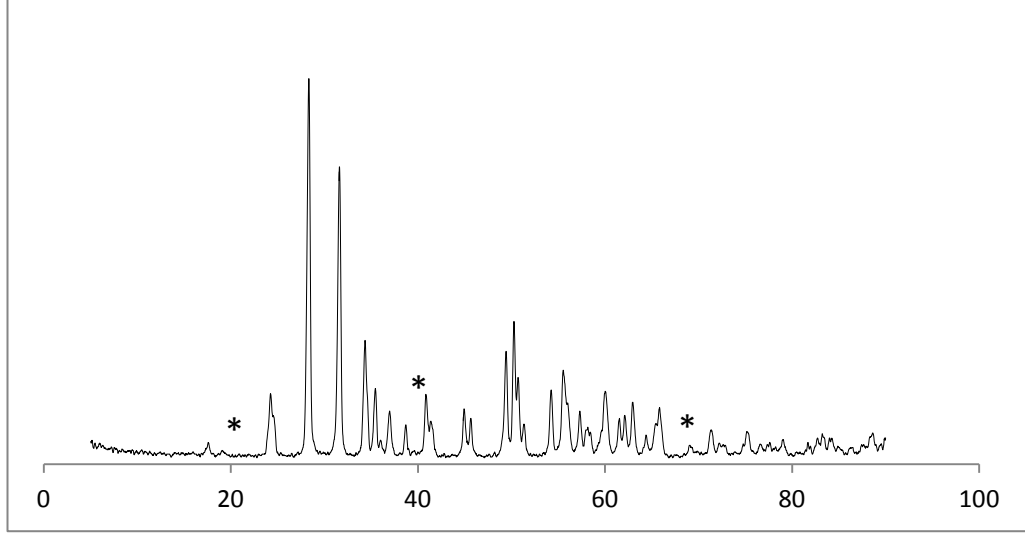
Şekil 4.14. ZrO₂'e ait XRD deseni

Destek materyali ZrO₂ ye ait XRD deseni Şekil 4.14'de gösterilmiştir.



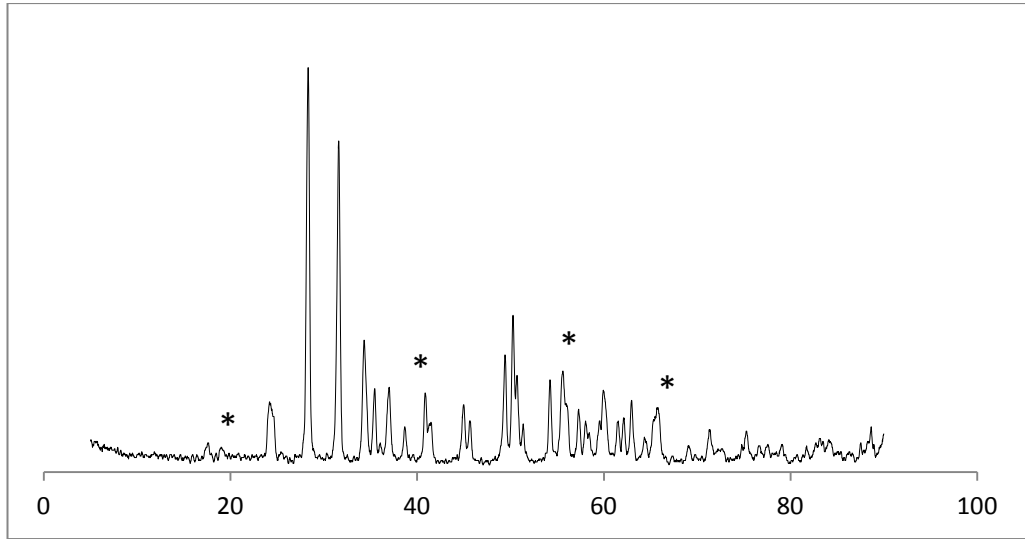
Şekil 4.15. %5 Co/ZrO₂ katalizörüne ait XRD deseni (*=Co)

Ağırlıkça %5 yüklemede ZrO_2 'den farklı olarak 37 tetada en belirgin Co_3O_4 piki görülmüştür.



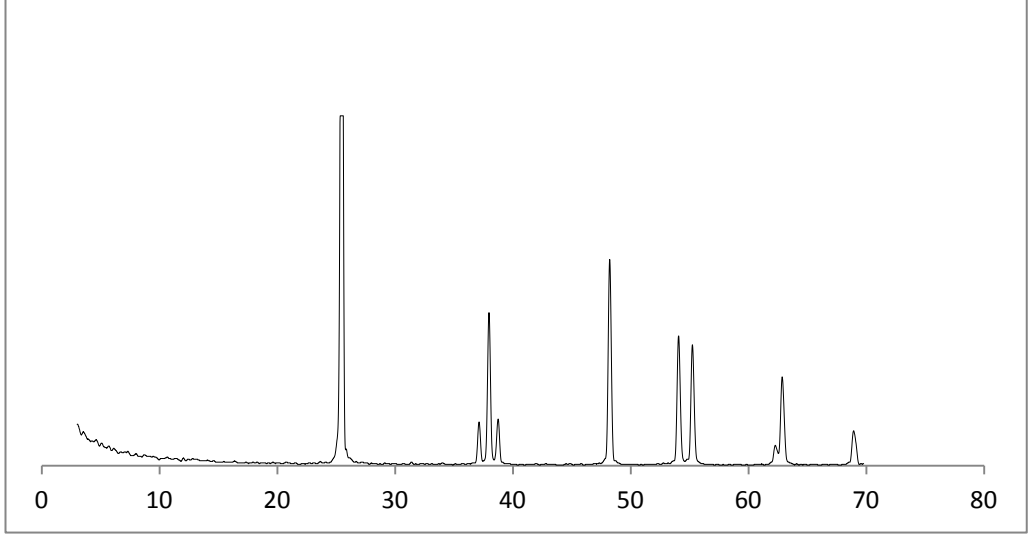
Şekil 4.16. %10 Co/ZrO₂ katalizörüne ait XRD deseni (*=Co)

19-37-59-65 tetalarda Co_3O_4 pikleri görülmektedir.



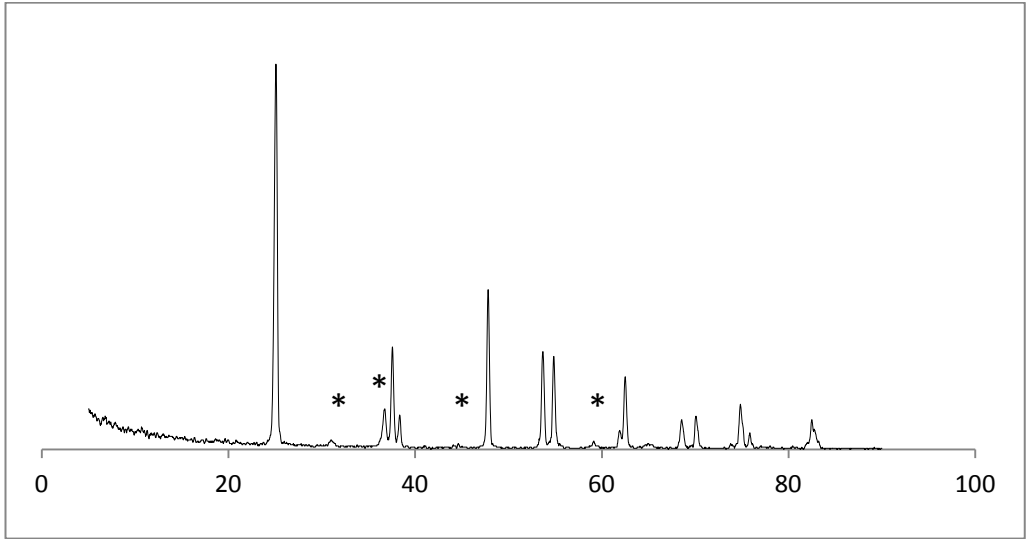
Şekil 4.17. %15 Co/ZrO₂ katalizörüne ait XRD deseni (*=Co)

19-37-59-65 tetadaki piklerin şiddetleri artarken ZrO_2 'ye ait piklerin şiddetleri azalmıştır.



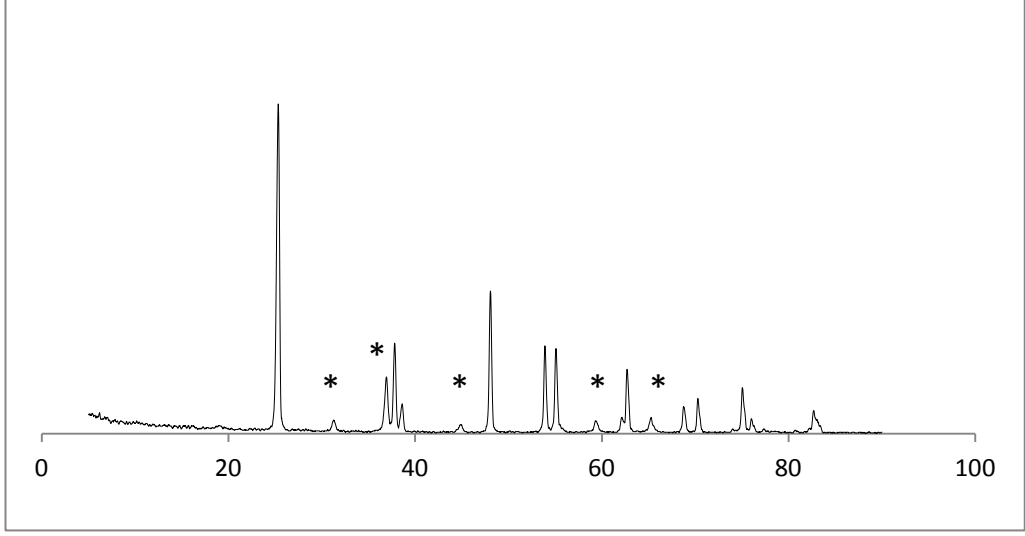
Şekil 4.18. TiO_2 'e ait XRD deseni

Destek materyali TiO_2 ye ait XRD deseni Şekil 4.18'de gösterilmiştir.

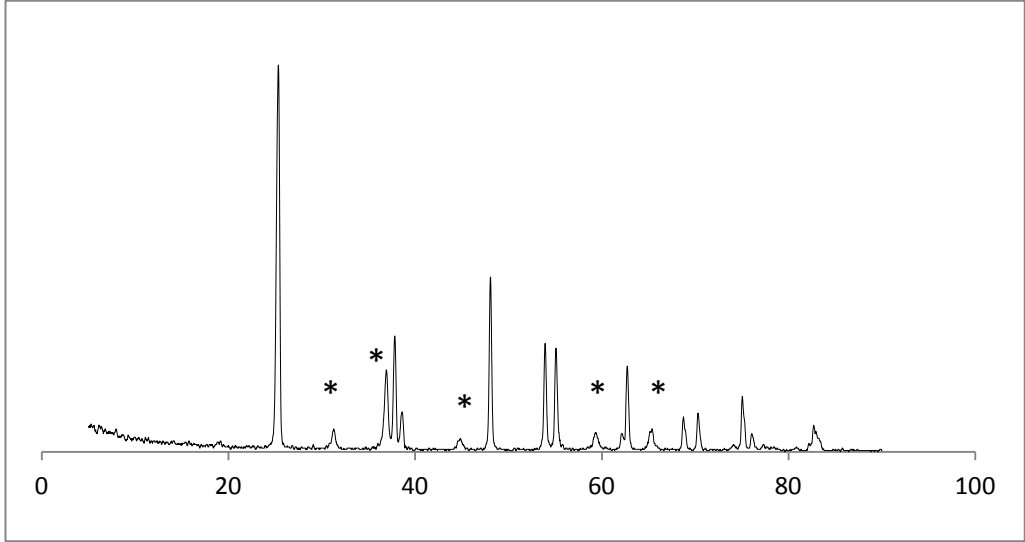


Şekil 4.19. %5 Co/TiO_2 katalizörüne ait XRD deseni (*= Co)

Co_3O_4 bileşiğine ait pikler 19-31-37-45-59-65 tetalarda görülmeye başlamıştır.



Şekil 4.20. %10 Co/TiO₂ katalizörüne ait XRD deseni (*=Co)



Şekil 4.21. %15 Co/TiO₂ katalizörüne ait XRD deseni (*=Co)

Yükleme miktarı arttıkça 19-31-37-45-59-65 tetalarda görülen pikler şiddetlenmiş, TiO₂ ye ait piklerin şiddeti azalmıştır.

4.1.2. BET

Destek materyalleri ve belirli oranlarda yüklenen katalizörlere ait BET yüzey alanı sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

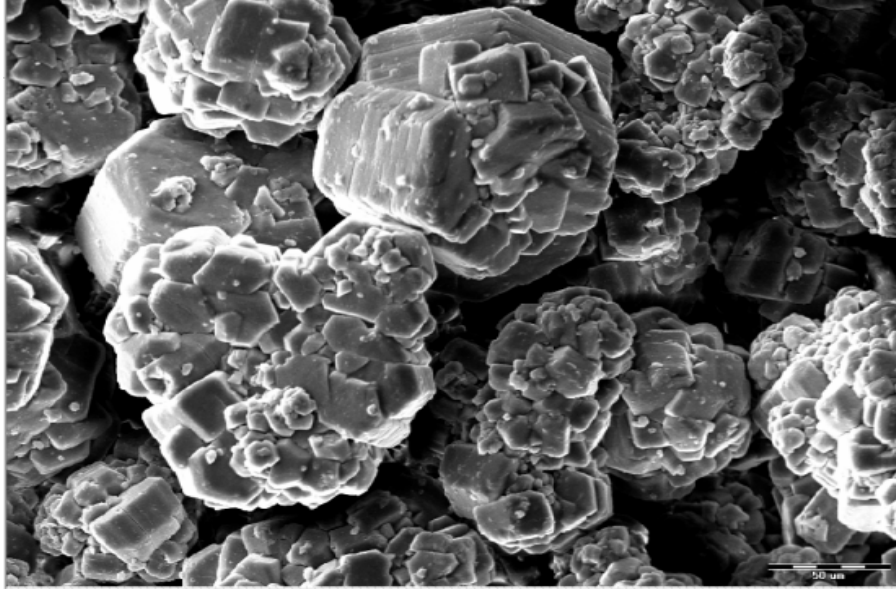
Çizelge 4.1. BET yüzey alanı değerleri

Katalizör	BET Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Çapı (Å)	Gözenek Hacmi (cm ³ /g)
Al ₂ O ₃	163,21	-	-
% 15 KOH/Al ₂ O ₃ (500 °C kalsinasyon sıcaklığı)	93,93	-	-
% 30 KOH/Al ₂ O ₃ (500 °C kalsinasyon sıcaklığı)	76,76	52,25	0,10
% 30 KOH/Al ₂ O ₃ (400 °C kalsinasyon sıcaklığı)	78,61	52,41	0,10
ZrO ₂	5,33	108,45	0,014
% 5 Co/ZrO ₂	6,09	179,22	0,027
% 10 Co/ZrO ₂	6,85	-	-
% 15 Co/ZrO ₂	6,36	-	-
TiO ₂	11,48	128,30	0,037
% 5 Co/TiO ₂	11,96	162,55	0,048
% 10 Co/TiO ₂	13,26	-	-
% 15 Co/TiO ₂	13,12	162,68	0,053

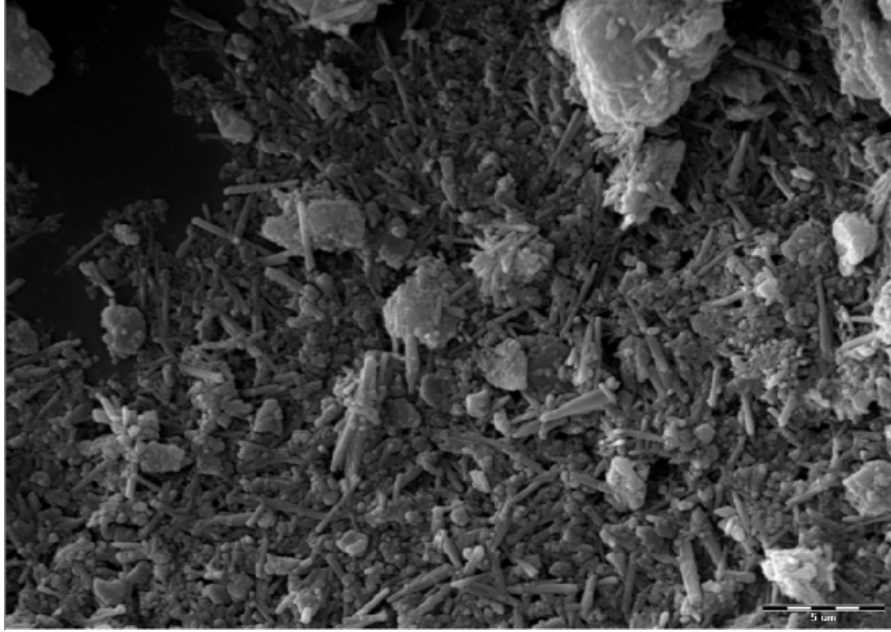
Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi destek materyallerinin BET yüzey alanı belirlenmiş olup yüklenen aktif maddelerin miktarlarına ve yapılarına bağlı olarak sentezlenen katalizörlerin BET analizi ile yüzey alanları belirlenmiştir. KOH/Al₂O₃ katalizöründe en yüksek yüzey alanına (78,61 m²/g) 400 °C de 3 saat kalsine edilen %30 KOH/Al₂O₃ katalizöründe ulaşılmıştır. Co/ZrO₂ katalizöründe en yüksek alan %10 yüklemde 6,85 m²/g, Co/TiO₂ katalizöründe ise yine %10 yüklemde 13,26 m²/g olarak belirlenmiştir.

4.1.3. SEM

Destek materyallerinin ve sentezlenen katalizörlerin SEM görüntüleri Şekil 4.22-4.24'de verilmiştir.



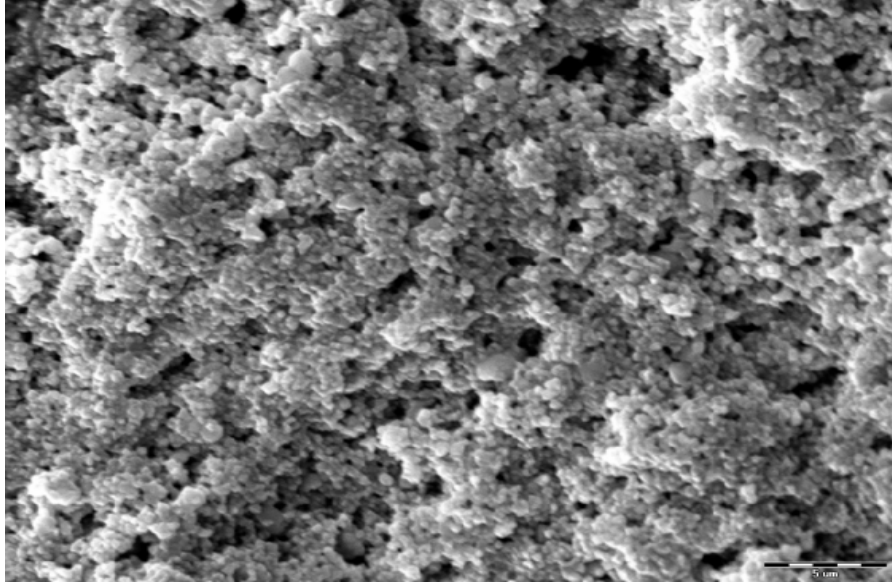
(a)



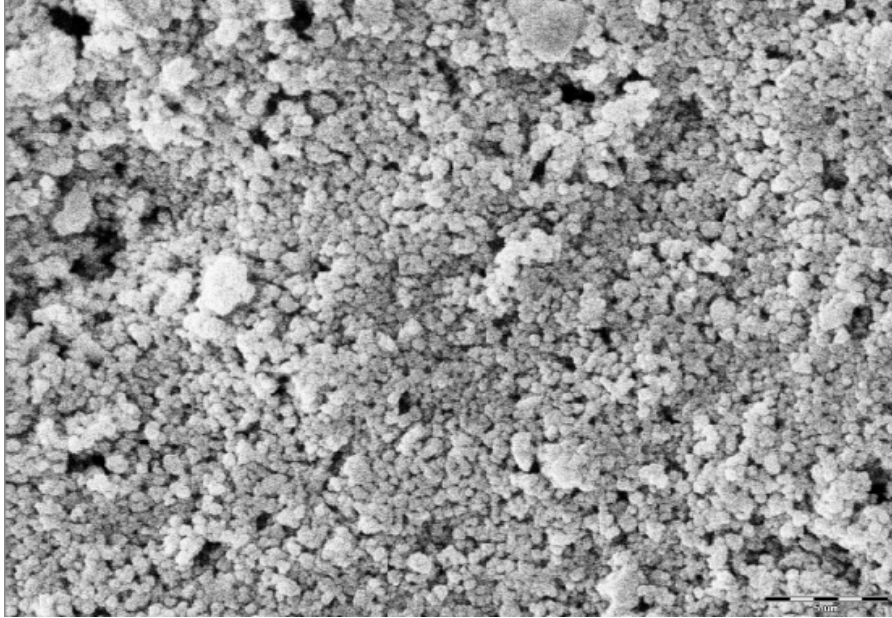
(b)

Şekil 4.22. SEM resimleri (a) Al₂O₃ (b) %30 KOH/Al₂O₃ (20 kV x 10.000)

Al_2O_3 destek materyalinin yüzey morfolojisi Şekil 4.22 (a)'da, %30 KOH/ Al_2O_3 katalizörünün görüntüsü ise (b)'de verilmektedir. Destek materyali aktif madde yüklenmeden önce hegzahedron yapıdayken, yükleden sonra iğnemi yapıya dönüşmüş olup dağılımın hemen hemen homojen olduğu görülmektedir (Xie, 2006).

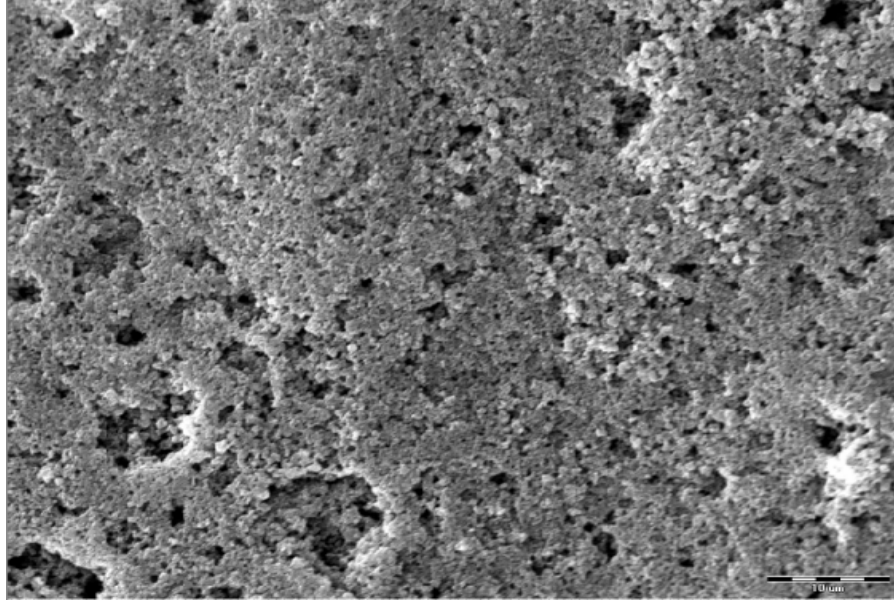


(a)



(b)

Şekil 4.23. SEM resimleri (a) ZrO_2 (b) %10 Co/ ZrO_2 , (20 kV x 10.000)



(a)



(b)

Şekil 4.24. SEM resimleri (a) TiO_2 (b) %10 Co/TiO_2 (20 kV x 5.000)

Şekil 4.23 ve 4.24’de ise destek materyalleri süngerimsi bir yapıdayken Co yüklenmesi ile nodüler yapı oluşmuştur ve bu dağılımın homojen olduğu görülmektedir (Srivastava, 2010).

4.1.4. XRF

Farklı yükleme oranlarına sahip KOH/Al₂O₃ katalizörleri için elde edilen XRF sonuçları Çizelge 4.2’de verilmiştir. XRF sonuçlarına bakıldığında ise yüklemelerin istenen oranlarda gerçekleştiği görülmektedir.

Çizelge 4.2. Sentezlenen katalizörlerin K içerikleri

% KOH/Al ₂ O ₃	% K
15	13,46
20	17,54
25	22,28
30	27,55
35	27,41
40	27,98

4.2. Aktivite

Bu bölümde KOH/Al₂O₃ katalizörü kullanılarak soya yağından biyodizel, Co/ZrO₂ ve Co/TiO₂ katalizörleri kullanılarak gliserolden alkol üretimi gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar verilmiştir.

4.2.1. KOH/Al₂O₃ katalizörünün biyodizel üretimindeki aktivitesi

Sentezlenen KOH/Al₂O₃ katalizörü biyodizel üretiminde kullanılmıştır. Hem geleneksel (su banyosu) ve mikrodalga ısıtmalı sentez ünitesinde transesterleşme reaksiyonunda sentezlenen katalizörler kullanılmıştır. Elde edilen dönüşüm değerlerine göre en uygun katalizör ve sentez koşulu belirlenmiştir.

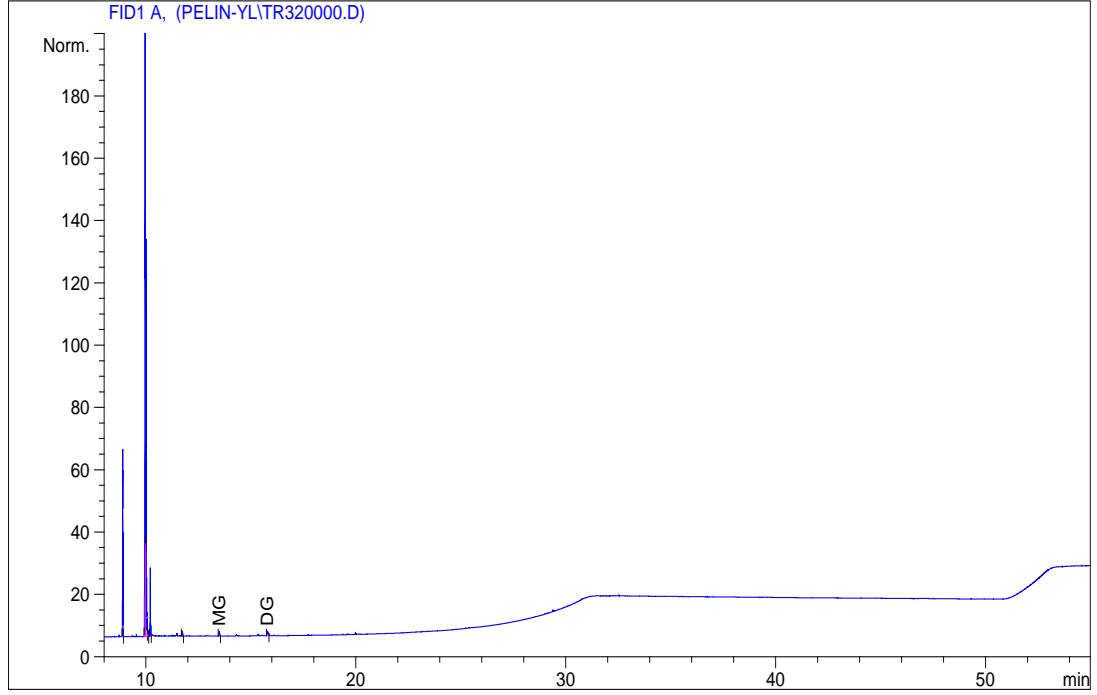
4.2.1.1 Geleneksel yöntem

Biyodizel üretimi soya yağından, 3 saat reaksiyon süresi, 65 °C sıcaklık, 1:12 yağ metanol molar oranı ve %3 katalizör oranı varlığında su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Öncelikle %15-40 yükleme yüzdelerine sahip ve 500 °C 'de 3 saat kalsine edilmiş katalizörler kullanılmış, en yüksek biyodizel dönüşümü %30 KOH/Al₂O₃ katalizörü varlığında %98,64 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.3).

Çizelge 4.3. Katalizör yükleme miktarına göre metil esterleri dönüşüm değerleri

Katalizör yükleme oranı (% KOH/Al ₂ O ₃)	Dönüşüm (Metil Ester İçeriği) (%)
15	91,06
20	91,72
25	98,09
30	98,80
35	98,47
40	93,04

%30 KOH/Al₂O₃ katalizörü kullanılarak elde edilen biyodizelin metil ester içeriğini (%98,80) gösteren kromatogram Şekil 4.25'de verilmektedir.



Şekil 4.25. %30 KOH/Al₂O₃ katalizörü kullanılarak elde edilen biyodizelin GC kromatogramı

Kromatogramda görüldüğü gibi biyodizel %98,80 oranında metil ester içerirken geri kalan kısmını monogliserid ve diğliseridler oluşturmaktadır.

Daha sonra %30 KOH/Al₂O₃ katalizörünün 500 °C sıcaklıkta 2, 3, 4 saat süresince kalsinasyonu gerçekleştirilmiş, bu katalizörler kullanıldığından da en yüksek dönüşüm yine 3 saat kalsinasyon süresinde elde edilmiştir (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.4. Kalsinasyon süresine göre metil ester dönüşüm değerleri

Kalsinasyon Süresi (saat)	Dönüşüm (Metil Ester İçeriği) (%)
2	91,53
3	98,80
4	97,82

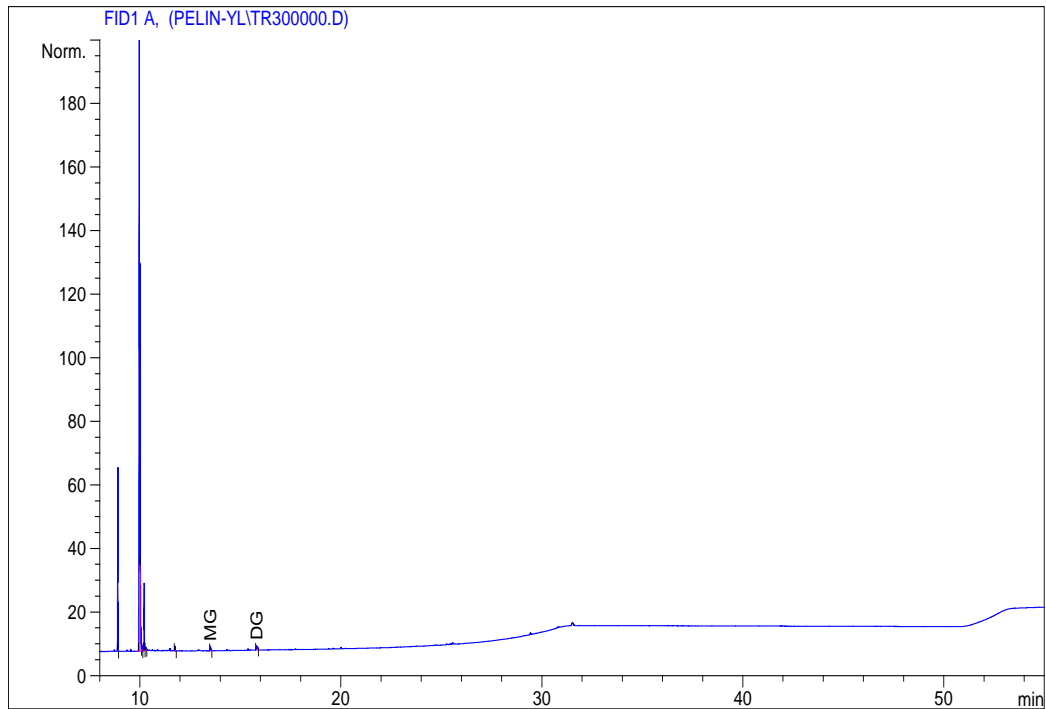
Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında 3 saat süre ile kalsine edilen %30 KOH/Al₂O₃ katalizörü varlığında elde edilen biyodizelin metil ester dönüşümü Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Kalsinasyon sıcaklığına göre metil ester dönüşüm değerleri

Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	Dönüşüm (Metil Ester İçeriği) (%)
400	98,83
500	98,80
600	98,76

Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında ise en yüksek dönüşümün sağlanması için 400 °C kalsinasyon süresinin yeterli olduğu görülmüştür. Kalsinasyon sıcaklığının biyodizel sentezinde kullanılan katalizörlerde çok etkili bir parametre olmadığı görülmüştür. Enerji maliyeti de düşünülerek en uygun kalsinasyon sıcaklığının 400 °C olduğu belirlenmiştir.

400 °C’de kalsine edilen katalizör kullanılarak elde edilen biyodizelin metil ester içeriğini (%98,83) gösteren kromatogram Şekil 4.26’de verilmektedir.



Şekil 4.26. 400 °C’de kalsine edilen katalizör kullanılarak elde edilen biyodizelin GC kromatogramı

Biyodizel sentezinde homojen katalizörlerin kullanımı çok yaygın olduğundan karşılaştırma yapabilmek ve avantaj ve dezavantajları belirleyebilmek adına homojen KOH katalizörü ile biyodizel sentezi gerçekleştirilmiştir. 3 saat reaksiyon süresi 1:12 yağ metanol molar oranı ve %0,9 katalizör oranı (KOH) varlığında gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda %95,98 biyodizel dönüşümü elde edilmiştir.

4.2.1.2 Mikrodalga sentez ünitesi

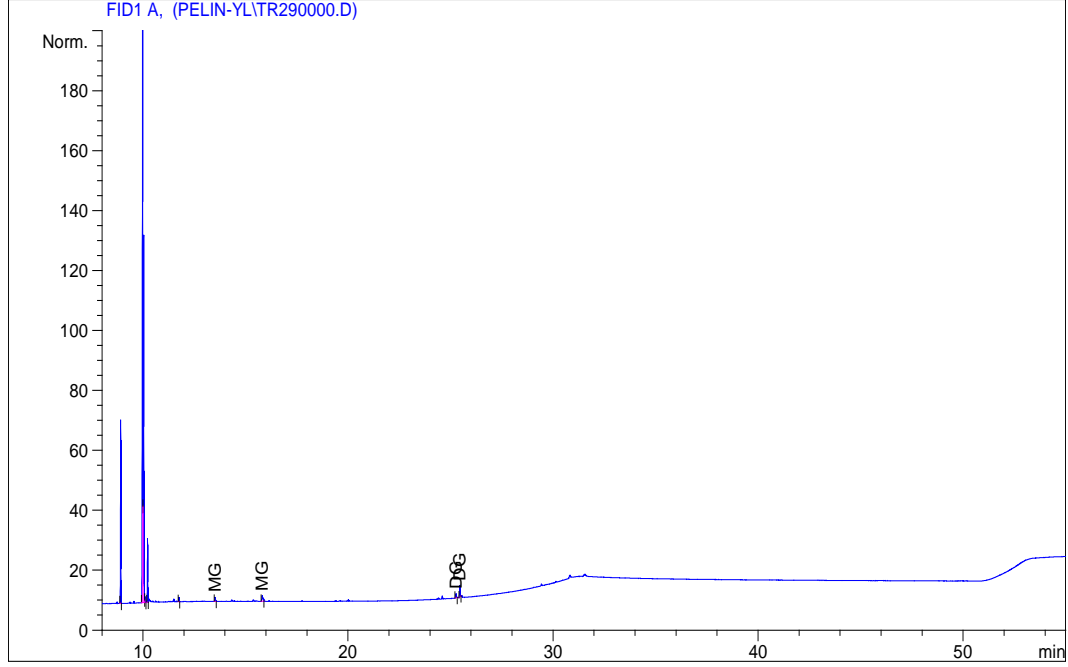
Geleneksel yöntemde en yüksek dönüşümü sağlayan katalizör (%30 KOH/Al₂O₃) kullanılarak mikrodalga sentez ünitesinde biyodizel sentezi gerçekleştirilmiştir. Buna göre en uygun reaksiyon süresi belirlenmiştir.

1:12 soya yağı metanol molar oranı, %3 katalizör (%30 KOH/Al₂O₃) oranı, 65 °C reaksiyon sıcaklığı ve 5, 12, 21, 28, 35, 42 dakika sürelerince gerçekleştirilen biyodizel sentezlerinde 20 dakikaya kadar biyodizel dönüşümü hızlı bir şekilde artmış fakat 20 dakikadan sonra artış hızı yavaşlamıştır. Çizelge 4.6'da de görüldüğü gibi 35 dk. reaksiyon süresinde en yüksek dönüşüm elde edilmiştir. Reaksiyon süresi daha da arttırıldığında transesterleşme reaksiyonu çift yönlü olduğu için geriye dönük reaksiyon gerçekleşmiştir. Bu nedenle dönüşümde azalma olmuştur.

Çizelge 4.6. Reaksiyon süresine göre metil ester dönüşümleri

Süre (dk.)	Dönüşüm (Metil Ester İçeriği) (%)
5	69,47
12	76,29
21	84,15
28	90,40
35	97,30
42	95,98

Mikrodalga sentez ünitesinde elde edilen biyodizelin metil ester içeriğini (%97,30) gösteren kromatogram Şekil 4.27’de verilmektedir.



Şekil 4.27. Mikrodalga sentez ünitesinde %30 KOH/Al₂O₃ katalizörü kullanılarak elde edilen biyodizelin GC kromatogramı

Homojen KOH katalizörü ile geleneksel yöntem kullanılarak karşılaştırma yapıldığında ise aynı katalizör miktarı ve reaksiyon koşullarında heterojen %30 KOH/Al₂O₃ katalizörü kullanıldığında %98,80, homojen KOH katalizörü kullanıldığında ise %95,98 dönüşüm elde edilmiştir.

4.2.2. Co/ZrO₂ ve Co/TiO₂ katalizörlerinin alkol üretimindeki aktiviteleri

Alkol üretiminde kullanılmak üzere sentezlenen katalizörler kritikaltı su koşullarında gerçekleştirilen reaksiyonlarda kullanılarak aktiviteleri test edilmiştir.

4.2.2.1 Reaksiyon

Sentezlenen katalizörlerin aktivitesi Parr yüksek basınç, yüksek sıcaklık (500 °C, 5000 psi) reaktöründe test edilmiştir. Belirli oranlarda (1:2 ile 1:27 arasında değişen gliserol:su (h/h) oranı) gliserol, su ve katalizör reaktöre alınmış ve ayarlanan sıcaklığa (300-350 °C) kadar karıştırılarak ısıtılmıştır. İstenen sıcaklığa ulaşıldığında karıştırma durdurularak reaktör soğumaya bırakılmıştır. Oda sıcaklığına gelen reaktör açılarak reaksiyon ürünleri alınmış ve katalizör santrifüj ile ayrılmıştır. Sıvı ürün analiz edilmiştir.

4.2.2.2 Kalitatif yöntem ile alkol tayini

Gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda elde edilen ürünün içeriği kalitatif yöntem ile belirlenmiştir.

Çizelge 4.7. Farklı reaksiyon koşulları ve katalizör varlığında alkol oluşumu

Sıcaklık	Katalizör	Katalizör oranı (% a/a)	(Gliserol:Su) (h/h)	Alkol testi	İndikatör rengi
300°C	%5 Co/TiO ₂	1	1:2	Yok	-
			1:27	Yok	-
350°C	-	-	1:7	Yok	-
	-	-	1:27	Yok	-
	%5 Co/TiO ₂	1	1:7	Var	Mavi
			1:27	Yok	-
			1:17	Yok	-
			1:2	Var	Yeşil
	%10 Co/TiO ₂	1	1:7	Var	Mavi
350°C	%5Co/ZrO ₂	1	1:7	Var	Mavi
	%10 Co/ZrO ₂			Var	Mavi

Çizelge 4.7’da görüldüğü gibi alkol oluşumu 350 °C sıcaklıkta 10 dk. reaksiyon süresi, 1:7 gliserol:su oranı, %1 (%5-10 yükleme oranlarında) Co/TiO₂ Co/ZrO₂ katalizörü varlığında tespit edilmiştir.

4.2.2.3 Sıvı ürün kompozisyonunun GC/MS ile belirlenmesi

Kalitatif olarak varlığı tespit edilen reaksiyon ürününe distilasyon işlemi uygulanmıştır. Elde edilen sıvı ürün GC/MS analizine tabi tutulmuştur. Sıvı ürünlerin bağıl oranları Çizelge 4.8 ‘de gösterilmiştir.

Çizelge 4.8. Sıvı ürün kompozisyonu

Alıkonma Zamanı (dk.)	Bileşik	%
4,057	Asetaldehit	12,34
4,308	Propanaldehit	1,23
4,455	Aseton	2,46
4,815	Metanol	53,08
5,131	Etanol	30,85

5. TARTIŞMA

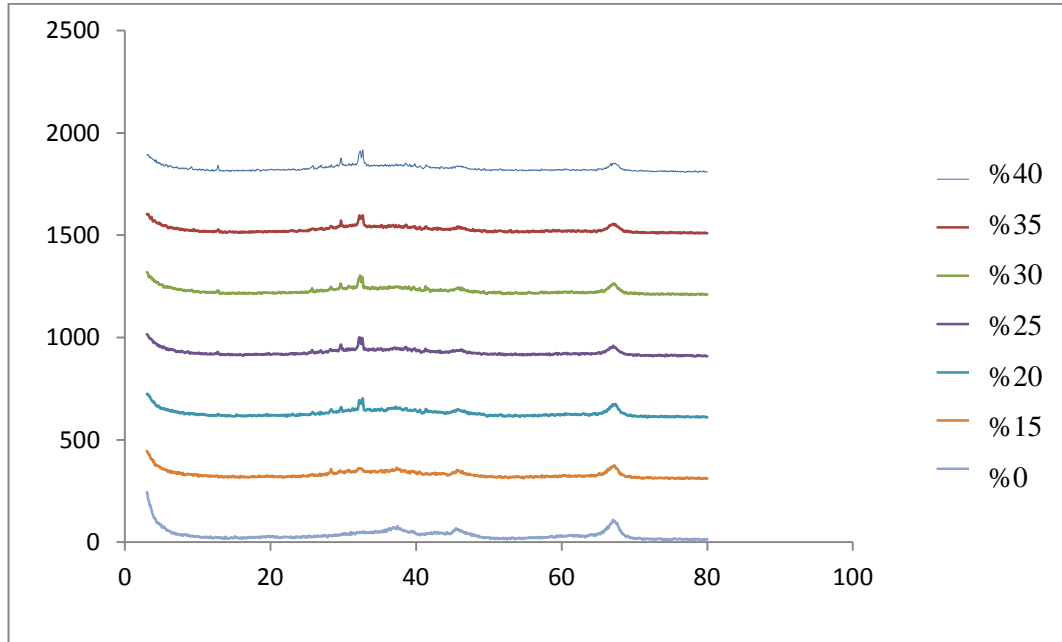
Bu bölümde elde edilen deneysel sonuçlar yorumlanıp literatür bilgileriyle karşılaştırılmıştır.

5.1. Katalizörlere Ait XRD Desenlerinin Değerlendirmesi

Bu bölümde katalizörlere ait XRD desenleri değerlendirilmiş ve yorumlanmıştır.

5.1.1. KOH/Al₂O₃ katalizörünün XRD desenleri

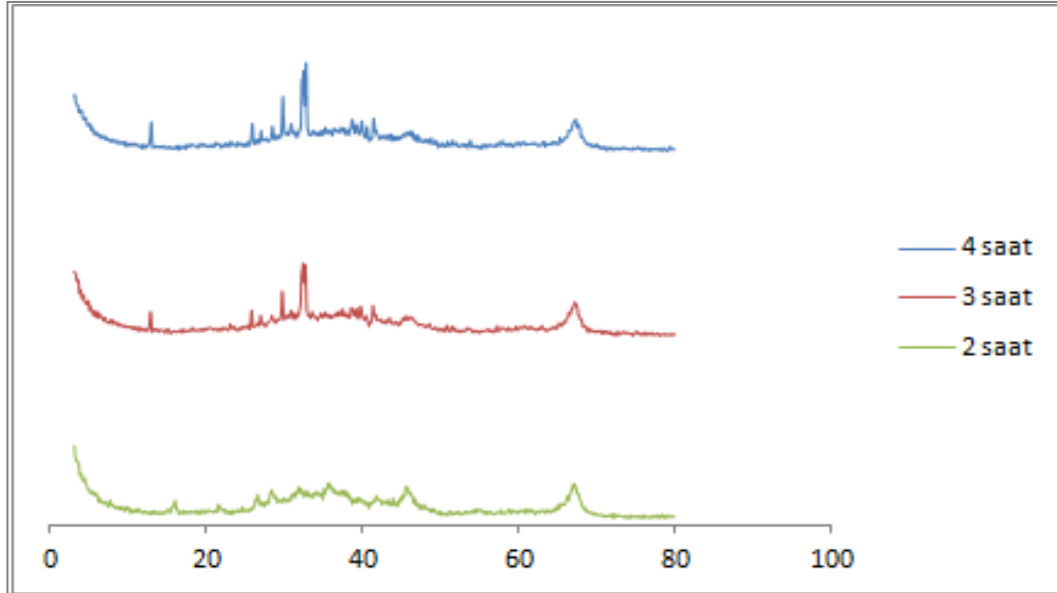
Destek materyaline göre ağırlıkça %0-40 arasında yüklenen (500 °C sıcaklıkta 3 saat kalsine edilen) ve farklı kalsinasyon sürelerinde (500 °C sıcaklıkta 2-4 saat) ve sıcaklıklarında (400-600 °C sıcaklıkta 3 saat) kalsine edilen %30 KOH/Al₂O₃ katalizörlerine ait XRD desenleri Şekil 5.1-5.3’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 5.1. 500 °C sıcaklıkta 3 saat kalsine edilen %0-40 KOH/Al₂O₃ katalizörlerine ait XRD desenleri

38-43-68 tetada görünen pikler Al_2O_3 pikleridir. Yükleme yapılmasıyla birlikte 28-40 teta arasında yeni pikler belirmeye başlamıştır. 32 ve 39 tetadaki pikler ise K_2O pikleri olup yükleme miktarı ile orantılı olarak artmıştır. Aynı zamanda yükleme miktarının artmasıyla birlikte 5-15 teta arasında yeni fazlara (Al-O-K bileşikleri) ait pikler belirmeye başlamıştır.

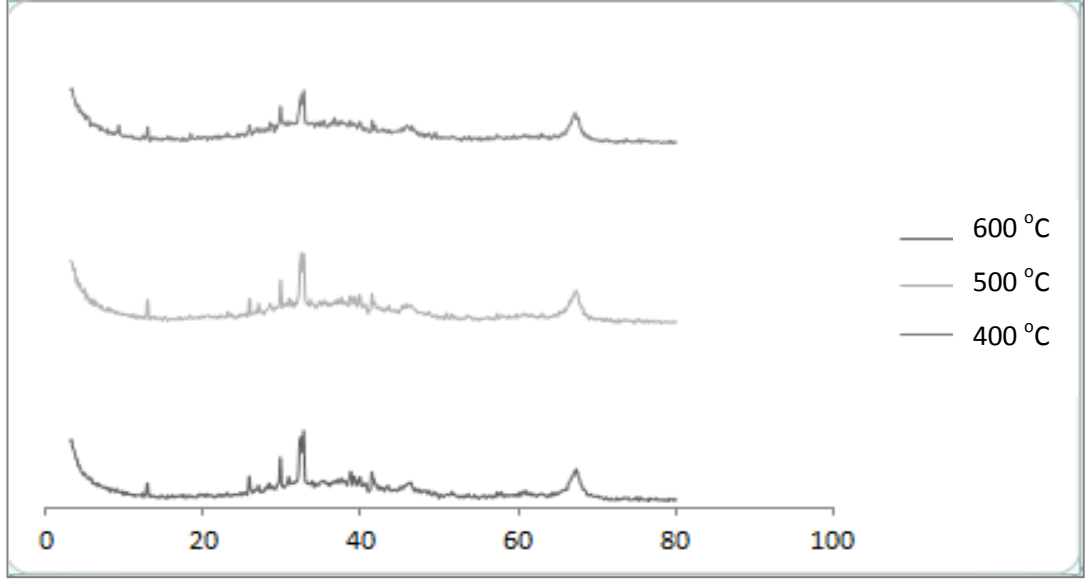
Düşük yükleme miktarlarında (%15) katalizör ile destek materyalinin desenleri arasında büyük farklar görülmemektedir. Bunun sebebi düşük KOH miktarlarının destek materyali üzerinde tek katman olarak dağılmasıdır. Yükleme miktarı arttığında ise yeni fazlar belirginleşmeye başlamaktadır (Noiroj 2009)



Şekil 5.2. 500 °C sıcaklıkta 2-4 saat kalsine edilen %30 KOH/ Al_2O_3 katalizörlerine ait XRD desenleri

32 tetada görünen K_2O pikleri 2 saat kalsinasyon süresinde çok düşük alana sahiptir. 2 saat kalsine edilen katalizörün XRD deseni Al_2O_3 'e benzemektedir (Noiroj 2009). Buradan da anlaşılacağı gibi 2 saat kalsinasyon süresi potasyum hidroksitin potasyum oksitlere dönüşümü için yetersiz kalmıştır. Ayrıca 15-45 teta arasında K bileşiklerine ait pikler dönüşümün yetersiz olduğunu göstermektedir.

3 ve 4 saat kalsinasyon sürelerinde ise K_2O 'e ait pikler süre arttıkça az da olsa keskinleşmiştir.



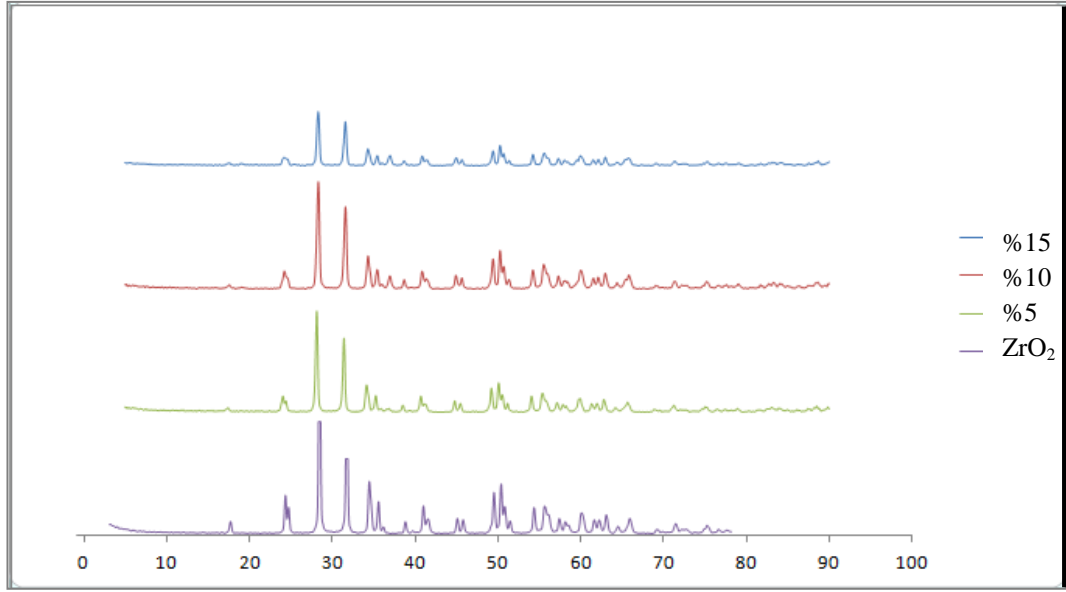
Şekil 5.3. 400-600 °C sıcaklıkta 3 saat kalsine edilen KOH/Al₂O₃ katalizörlerine ait XRD desenleri

400 °C de kalsine edilen katalizöre ait XRD deseninde K_2O pikleri daha keskin görünmektedir. Sıcaklık arttıkça K_2O pikleri azalır, 8-15 tetada K-O-Al elementlerini içeren bileşiklerin pikleri görülmüştür.

Xie ve arkadaşlarının 2006'da yaptıkları çalışmada da 500 °C de yapılan kalsinasyon sonucunda K-Al elementlerini içeren bileşikler oluşmuyorken 700 °C'de gerçekleştirilen çalışmada 8 ve 35 tetada ilgili pikler görülmüştür. Aynı şekilde %15-25 ve 35 yüklü KNO_3/Al_2O_3 katalizörlerinin XRD desenlerine bakılacak olursa %15 KNO_3/Al_2O_3 katalizöründe K_2NO_3 ve K_2O pikleri görülmüyorken, yükleme miktarı artmasıyla önce K_2NO_3 daha da arttırıldığında K_2O pikleri belirmiştir.

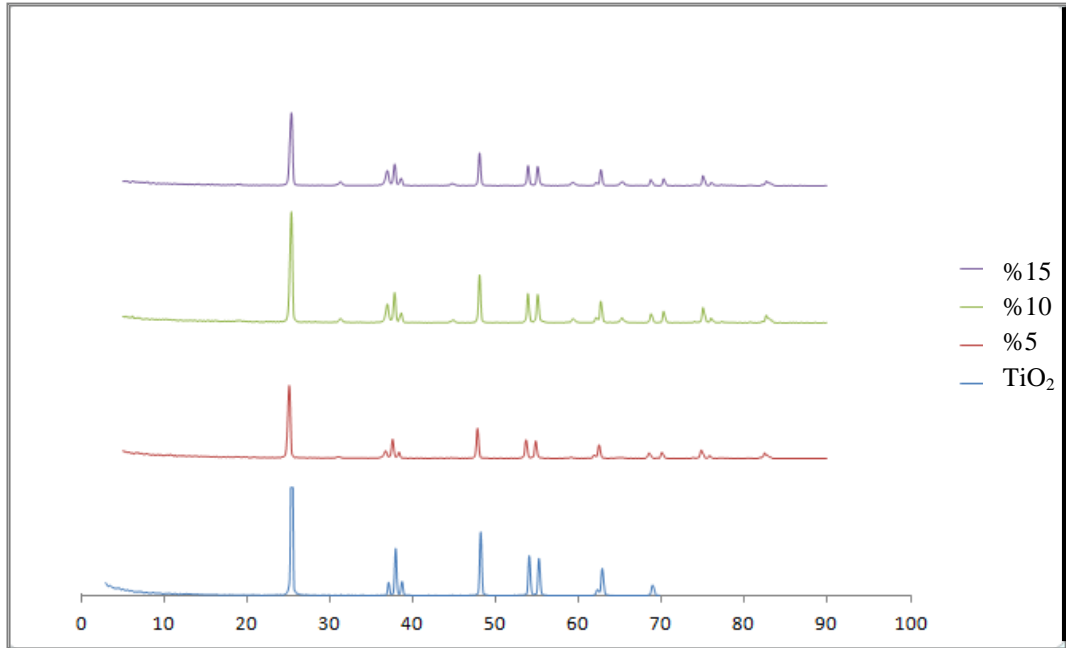
5.1.2. Co/ZrO₂ ve Co/TiO₂ katalizörlerinin XRD desenleri

Destek materyaline göre %0-15 arasında yüklenen ve 500 °C sıcaklıkta 4 saat kalsine edilen Co/ZrO₂ ve Co/TiO₂ katalizörlerine ait XRD desenleri Şekil 5.4-5.5'de verilmiştir.



Şekil 5.4. 500 °C sıcaklıkta 4 saat kalsine edilen %0-15 Co/ZrO₂ katalizörlerine ait XRD desenleri

19-37-59-65 tetada çıkan Co₃O₄ pikinin etkisi yükleme miktarına bağlı olarak artmıştır. Bu da beklenen bir sonuçtur. Aynı zamanda kobalt nitrat tuzlarının Co₃O₄ bileşiğine dönüşümü için kalsinasyon süresi ve sıcaklığının da yeterli olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 5.5. 500 °C sıcaklıkta 4 saat kalsine edilen %0-15 Co/TiO₂ katalizörlerine ait XRD desenleri

Destek malzemesi olarak TiO_2 kullanıldığında elde edilen sonuçlarda olduğu gibi 19-31-37-45-59-65 tetada beliren pikler Co_3O_4 bileşiğine ait olup yükleme miktarı arttıkça etkileri artmıştır. Aynı zamanda kobalt nitrat tuzlarının Co_3O_4 bileşiğine dönüşümü için kalsinasyon süresi ve sıcaklığının da yeterli olduğuna karar verilmiştir.

5.2. BET Yüzey Alanı Sonuçlarının Değerlendirilmesi

KOH/Al_2O_3 katalizörü için elde edilen sonuçlar incelendiğinde yüzey alanlarının yükleme miktarı arttıkça azaldığı ($163,21-78,61 \text{ m}^2/\text{g}$) görülmektedir. Elde edilen gözenek boyutu ve yüzey alanlarının literatür ile uygun olduğu tespit edilmiştir (Kim, 2004; Lukic, 2009).

Co/ZrO_2 ve Co/TiO_2 katalizörlerinde ise yükleme miktarı arttıkça yüzey alanı buna bağlı olarak da gözenek çapı ve hacmi artmıştır. %15 yükleme de ise kayda değer bir değişiklik olmamıştır. Katalizörlerdeki bu farkların sebebi ise yüklenen aktif maddenin yapısıyla ilgili olduğu düşünülmektedir.

Bütün katalizörlerin gözenek çaplarına bakıldığında ise mezo gözenekli katalizörler elde edilmiştir.

5.3. SEM Sonuçlarının Değerlendirilmesi

SEM görüntülerine bağlı olarak aktif maddenin destek materyali üzerinde yer yer topaklaşmalar olsa da genellikle düzenli bir şekilde dağılım gösterdiği tespit edilmiştir.

5.4. XRF Sonuçlarının Değerlendirilmesi

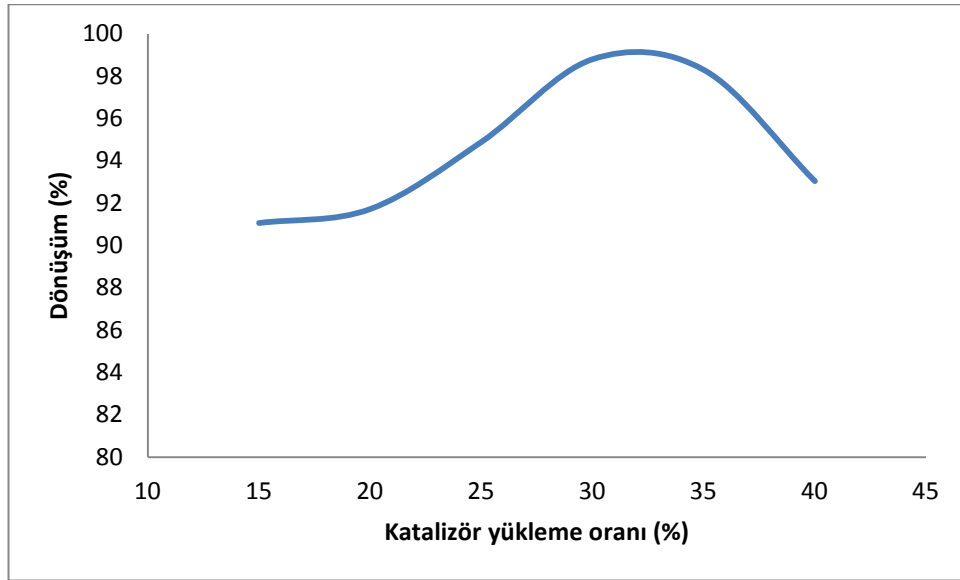
XRF sonuçlarına göre istenen oranlarda yüklendiği belirlenen KOH/Al_2O_3 katalizörlerinin yükleme miktarı arttıkça yüklenen K miktarının bir süre sonra değişmediği görülmüştür. Bunun sebebi ise destek materyalinin doygunluğa erişmesidir.

5.5. Katalizörlerin Aktivitelerinin Değerlendirilmesi

Sentezlenen KOH/Al₂O₃ katalizörü biyodizel üretiminde, Co/ZrO₂ ve Co/TiO₂ katalizörleri ise alkol üretiminde kullanılmış ve aktiviteleri test edilmiştir. Bu bölümde elde edilen reaksiyon sonuçları değerlendirilmektedir.

5.5.1. KOH/Al₂O₃ katalizörünün biyodizel üretimindeki aktivitesi

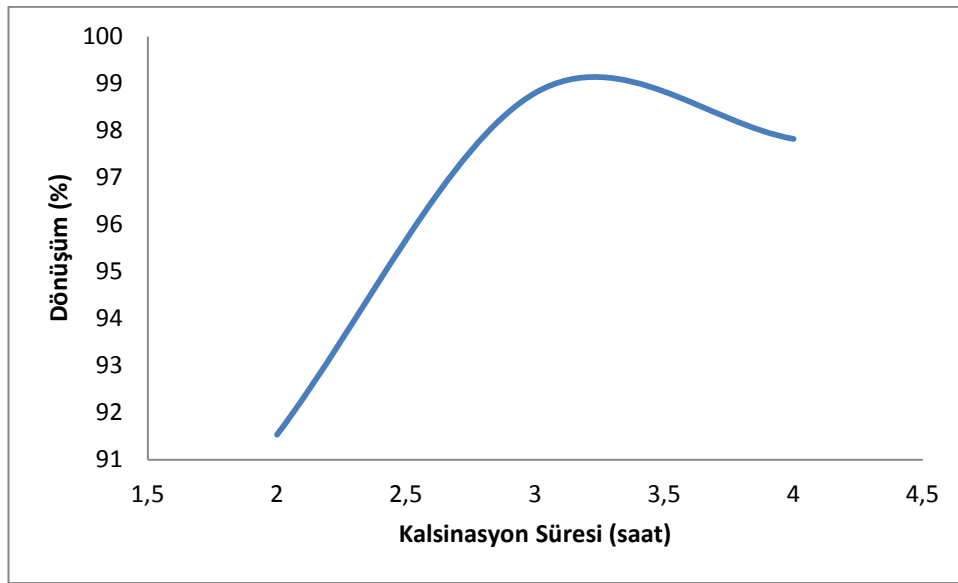
Biyodizel sentezinde elde edilen sonuçlar Şekil 5.6-5.9'da gösterilmektedir.



Şekil 5.6. Katalizör yükleme miktarına göre metil esterleri dönüşüm değerleri

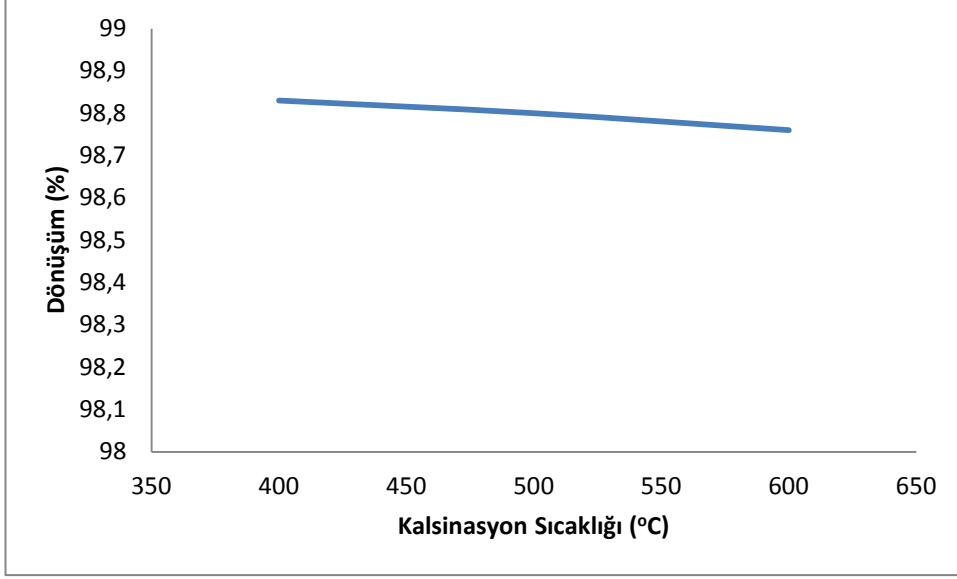
Şekil 5.6'da 65 °C sıcaklık, 1:12 yağ metanol molar oranı ve %3 katalizör oranı varlığında su banyosunda 3 saat süre ile gerçekleştirilen soya yağından biyodizel üretiminde kullanılan katalizörün yükleme miktarına göre elde edilen metil ester dönüşümü grafiğe geçirilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi en yüksek dönüşüm destek materyaline göre ağırlıkça %30 yüklenen KOH/Al₂O₃ katalizörü kullanıldığında %98,64 olarak elde edilmiştir. Aktif madde miktarı arttıkça reaksiyon ters yönde ilerleyerek dönüşümün azalmasına neden olmuştur. Literatür incelendiğinde Xie ve arkadaşlarının 2006'da yaptıkları çalışmada en yüksek

dönüşüm %35 $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü varlığında %87,4 olarak elde edilmiştir. Puna 2010'da ise $\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü ile %92 dönüşüm elde edebilmiştir. Xie ve Li'nin 2006'daki diğer bir çalışmasında ise $\text{KI}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü kullanılarak %96 metil ester dönüşümüne ulaşılmıştır. Noiroj'un çalışmasında ise %25 $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizörü ile en çok %86,93 dönüşüm elde edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen metil ester içerikleri (%98,80) literatür bilgileri (%86,93-96) ile karşılaştırıldığında kayda değer farkın olduğu tespit edilmiş olup TS EN 14214 standardına (%96,50) uygun ürün elde edilmiştir.



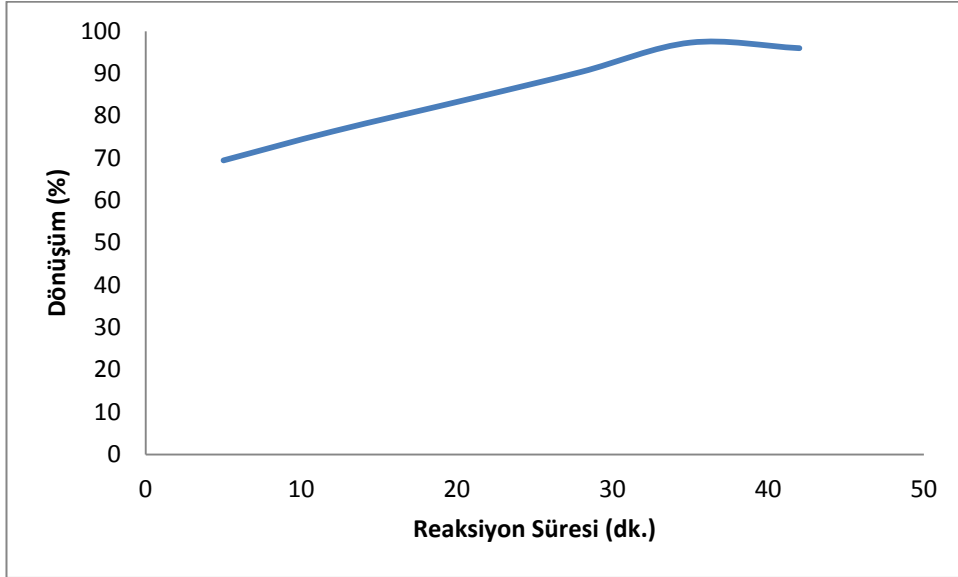
Şekil 5.7. Kalsinasyon süresine göre metil ester dönüşümleri

Şekil 5.7'de katalizörün kalsine edildiği süreye göre dönüşüm değerleri gösterilmektedir. En yüksek dönüşüm ise 3 saat kalsine edilen katalizörün varlığında %98,77 olarak elde edilmiştir. Bu sonuç aynı zamanda XRD desenleri değerlendirmelerini de desteklemektedir ve 2 saat kalsinasyon süresinin katalizör aktivitesi için de yetersiz olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.8. Kalsinasyon sıcaklığına göre metil ester dönüşümleri

Şekil 5.8’de katalizörün kalsine edildiği sıcaklığa göre dönüşüm değerleri gösterilmektedir. En yüksek dönüşüm ise 400°C sıcaklıkta kalsine edilen katalizörün varlığında %98,83 olarak elde edilmiştir. Literatürde ise en yüksek 600 °C’de %97,7 dönüşüm elde edilmiştir (Lukic, 2009)



Şekil 5.9. Reaksiyon süresine göre metil ester dönüşümleri

Şekil 5.9’de biyodizel sentez reaksiyonu 65 °C sıcaklık, 1:12 yağ metanol molar oranı ve %3 katalizör oranı varlığında mikrodalga sentez ünitesinde gerçekleştirildiğinde elde edilen dönüşümün zamana göre değişimi verilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi en yüksek dönüşüm 35 dk. reaksiyon süresinde %97,30 olarak elde edilmiştir. Bu değer standartları sağladığından dolayı mikrodalgada gerçekleştirilen sentez, geleneksel yöntemde 3 saat olan reaksiyon süresini 35 dk.’ya indirdiği için yüksek enerji tasarrufu ve zaman kazanılmasına neden olmuştur.

Bu sonuçların yanı sıra homojen katalizör kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlarda dönüşüm %95,98 olarak bulunmuştur. Bu değerlerin standartların altında kalmasının yanı sıra en büyük fark biyodizel veriminde olmuştur. Homojen katalizörler kullanıldığında oluşan yan ürünlerin (sabun v.b.) ve kullanılan katalizörün biyodizelden uzaklaştırılması için yıkama işlemi uygulanmaktadır. Heterojen katalizörlerde ise bu basamağa ihtiyaç duyulmayacak kadar düşük miktarlarda yan ürün oluşmakta ve katalizör karışımından çok kolay ayrılabilir. Homojen katalizör varlığında elde edilen biyodizel verimi yıkama sonunda %82,46 olarak bulunmuştur ve yıkama işleminden sonra ancak %95,98 dönüşüme ulaşılabilmiştir. Heterojen katalizörlerde ise bütün deneyler göz önüne alındığında verimin %96’nın altına düşmediği gözlemlenmiştir. Heterojen katalizörler de ise yıkama basamağı en çok dönüşümü %0,80 oranında arttırmaktadır. Verim ise %10 kadar azalmaktadır.

5.5.2. Co/ZrO₂ ve Co/TiO₂ katalizörlerinin alkol üretimindeki aktiviteleri

Co/ZrO₂ ve Co/TiO₂ katalizörleri kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlar sonucunda elde edilen ürünler kalitatif olarak analiz edilmiştir. Kalitatif analiz sonucunda %1 katalizör oranı ve 1:7 gliserol:su (h/h) oranı kullanıldığında elde edilen üründe alkol bulunduğu belirlenmiştir. Reaksiyon ürününe distilasyon işlemi uygulanmış ve GC/MS sonucunda gliserolün alkollere ve ketonlara dönüştüğü tespit edilmiştir. Katalizörsüz çalışma da katı ürün elde edilmiş ve sıvı üründe alkol varlığına rastlanmamıştır. Gliserol su oranı azaldığında alkol dönüşümünün az olduğu, arttırıldığında ise alkol oluşmadığı belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Acres, G. J. K., Bird, A. J., Jenkins, J. W., King, F. (1981), “The Design and Preparation of Supported Catalysts”, *Periodical Reports Catalysis*.
- Azcan N., Danisman A. (2007), “Alkali catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiasyon”, *Fuel*, 86, 2639–2644.
- Baiker, A. (1985), “Experimental methods for the characterization of catalysts. III. Electron microscopy, electron-probe microanalysis, Auger electron spectroscopy, photoelectron spectroscopy and secondary-ion mass spectroscopy”, *International Chemical Engineering*, 25, 1, 38-46.
- Balat M., Balat M. (2009), “Political, economic and environmental impacts of biomass based hydrogen”, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 3589-3603.
- Balıkçı, F. (2007), *Gümüş kobalt seryum karışık oksit katalizörlerinin sentezi, karakterizasyonu ve düşük sıcaklıkta seçici karbon monoksit oksidasyonunun reaksiyon mekanizmasının incelenmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Bowker M. (1998), *The basis and applications of heterogeneous catalysis*, Oxford University Pres, Newyork, 1-31.
- Boz N., İlgen O., Yıldız M., Kibar M. E., Kara M., Sunal O. (2008), atık yemeklik yağların ve bitkisel yağların transesterifikasyon reaksiyonu için uygun katalizör tasarımı ve kinetik çalışmalar, TÜBİTAK, Proje No: 106M041, Ankara.
- Buhler W., Dinjus E., Ederer H.J., Kruse A., Mas C. (2002), “Ionic reactions and pyrolysis of glycerol ascompeting reaction pathways in near and supercritical water”, *Journal of Supercritical Fluids*, 22, 37–53.
- Calzavara Y., Jousot-Dubien C., Boissonnet G., Sarrade S. (2005), “Evaluation of biomass gasification in supercritical water process for hydrogen production”, *Energy Conversion and Management*, 46, 615–631.

- Cvetanovic, R J., Amenomiya, Y. (1972), “A temperature programmed desorption technique for investigation of practical catalysts”, *Catalysts Reviews*, 6, 1, 21-48.
- Goetsch D., Machay I.S., White L.R. (2008), *Production of methanol from the crude glycerol byproduct of producing biodiesel*, A.B.D, Patent No: US 7,388,034 B1.
- Gupta, R.B. (2009), *Hydrogen Fuel: Production, Transport and Storage*, CRC Press.
- Hagen, J. (2006), *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, Wiley-VCH., Weinheim.
- Hazar H., Temizer İ., Gür F. (2011), “Effects of Additive Materials on Engine Performance and Parts in a Diesel Engine”, 6. *International Advanced Technologies Symposium (IATS'11)*, Elazığ, Turkey.
- Keogh, R.A., Srinivasan, R., Davis, B.H. (1995), “Pt-SO₂/ZrO₂ Catalysts: The Impact of Water on Their Activity for Hydrocarbon Conversion, *Journal of Catalysis*, 151, 292.
- Keskin A., Gürü M., Altıparmak D, Aydın K. (2008),”Using Of Cotton Oil Soapstock Biodiesel–Diesel Fuel Blends As An Alternative Diesel Fuel”, *Renewable Energy*, 33, 4, 553–557.
- Kim H., Kanga B., Kima M., Park Y. M., Kim D., Lee J., Lee K. (2004), “Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst”, *Catalysis Today*, 93–95, 315–320.
- Koç L. (2006), “Metanolün kullanım alanları”, *Biyoyakıt Dünyası*, 6.
- Lalurette, E., Thammannagowda, S., Mohagheghi, A., Pin-Ching Maness, Bruce E. L. (2009), Hydrogen production from cellulose in a two-stage process combining fermentation and electrohydrogenesis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 6201-621.
- Lu Y.J., Guo L.J., Ji C.M., Zhang X.M., Hao X.H., Yan Q.H. (2006), “Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: Aparametric study”, *International Journal of Hydrogen Energy* 31 822 – 831.

- Lu Y., Li S., Guo L., Zhang X. (2010), Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water over Ni/ γ -Al₂O₃ and Ni/CeO₂ γ -Al₂O₃ catalysts”, *International Journal Of Hydrogen Energy*, 1-8.
- Lukic´ I., Krstic´ J., Jovanovic´ D., Skala D. (2009), “Alumina/silica supported K₂CO₃ as a catalyst for biodiesel synthesis from sunflower oil” *Bioresource Technology*, 100, 4690–4696.
- Mert, B.D., Mert, M.E., Solmaz, R., Kardaş, G., Yazıcı, B., Erbil, M. (2008), Bazik ortamda nikel molibden kaplı pirinç elektrotta hidrojen gazı eldesi, VII. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumu, UTES 2008, İstanbul, 205-212.
- Niemantsverdriet, J.W. (2000), “Spectroscopy in Catalysis An Introduction”, *Second Completeley Revised Edition*, Wiley-Vch, Weinheim, 39-60, 138-139, 169-171.
- Ortiz F. J. G., Serrera A., Galera S., Ollero P. (2013), “Methanol synthesis from syngas obtained by supercritical water reforming of glycerol”, *Fuel*, 105, 739–751.
- Ölçüm T. (2006), *Biyodizel Teknolojisi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Makina Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.
- Pachauri N., He B. (2006), “Value-added Utilization of Crude Glycerol from Biodiesel Production: A Survey of Current Research Activities”, *American Society of Agricultural and Biological Engineers*, 066223, 1-2.
- Pagliari M., Rossi M. (2006), “The Future of Glycerol New Uses of a Versatile Raw Material”, *RSC Publishing*.
- Pinna, F. (1998), “Supported metal catalysts preparation”, *Catalysis Today*, 41, 129-137.
- Puna, J.F., Gomes J.F., Joana M., Correia N., Soares Dias A.P., Bordado J.C. (2010), “Advances on the development of novel heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides in biodiesel”, *Fuel*, 89, 3602–3606.
- Richardson, T.J. (1989), “Principles of catalyst development, fundamental and applied catalysis”, Plenum Press, U.K., 67-89.

- Sağıroğlu A. (2004), “Bitkisel yağlardan biyodizel üretimi ve katalizörleri”, Anadolu Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, 5, 1, 25-32.
- Shaw R. W., Thomas B. B., Antony A. C., Charles A. E., Franck E. U. (1991), “Supercritical Water-A Medium for Chemistry”, *Chem.Eng. News*, 23, 26.
- Stelmachowski M. (2011), Utilization of glycerol, a byproduct of the transesterification process of vegetable oils: A review, *Ecological Chemistry and Engineering*, 18, 1, 1-22.
- Srivastava M., Grips V. K. W., Rajam K. S. (2010), “Electrodeposition of Ni-Co composites containing nano-CeO₂ and their structure, properties”, *Applied Surface Science* 257, 717–722.
- Taymaz İ., Benli M., “Metanolün taşıtlarda enerji kaynağı olarak farklı kullanım yöntemlerinin incelenmesi”, *11. Otomotiv Sempozyumu*, No:50, 596.
- Tsang S.C.E. (2009), Methanol Production Process, WO2009/130452 A1, England.
- Şişman Yılmaz F. (2007), *Süperkritik CO₂ ortamında çözünebilen katalizör sentezi ve kimyasal tepkimelere uygulanması*, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Eskişehir.
- Usluoğlu A. (2006), *Katı asit katalizörlerin yüzey asitlik özelliklerinin belirlenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, İstanbul.
- Xie W., Peng H., Chen L. (2006), “Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst”, *Applied Catalysis A: General*, 300, 67-74.
- Xie W., Li H. (2006), “Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 255, 1–9.