

**KATI ASİT KATALİZÖR VARLIĞINDA BİYODİZEL KALİTESİNİN
ARTIRILMASI**

Buse SAKARYA

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Elif AKBAY

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Eylül 2022

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Buse SAKARYA'nın KATI ASİT KATALİZÖR VARLIĞINDA BİYODİZEL KALİTESİNİN ARTIRILMASI başlıklı çalışması 08/09/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek “Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği”nin ilgili maddeleri uyarınca, Kimya Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

<u>Jüri Üyeleri</u>	<u>Unvan Adı Soyadı</u>	<u>İmza</u>
Üye	: Doç.Dr. Elif AKBAY	
Üye	: Doç. Dr. Başar UYAR	
Üye	: Dr. Öğretim Üyesi Suzan BİRAN AY	

Prof. Dr. Murat TANIŞLI

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

08/09/2022

DANIşMAN ONAYI

Danişmanlığını yürüttüğüm Yüksek Lisans ğrencisi Buse SAKARYA, KATI ASİT KATALİZÖR VARLIğINDA BİYODİZEL KALİTESİNİN ARTIRILMASI başlıklı tez çalışmasını tamamlamıştır. Hazırlamış olduğu tez tarafımca incelenmiş ve öğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun görülmüştür.

Tez Danişmanı

Doç. Dr. Elif AKBAY

ÖZET
KATI ASİT KATALİZÖR VARLIĞINDA BİYODİZEL KALİTESİNİN
ARTIRILMASI

Buse SAKARYA

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Eylül 2022

Danışman: Doç. Dr. Elif AKBAY

Bu çalışmada glukozdan elde edilen küresel karbon desteğine farklı miktarlarda (%10, 30, 50) heteropoli asit katalizörleri hidrotermal sentez yöntemi ile yüklenmiştir. Sentezlenen katalizörler XRD, SEM-EDS, XRF, N₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon, TGA ve FTIR ile karakterize edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda; glukozdan elde edilen küresel karbon destekli katalizörlerin başarılı şekilde sentezlendiği görülmüştür.

Oleik asit/metanol esterifikasyonu ile yapılan deneyde sentezlenen tüm katalizörler kullanılarak 30:1 yağ/alkol oranında ağırlıkça %5 katalizör kullanılarak 100°C ve 6 saatte reaksiyon gerçekleştirilerek oleik asit dönüşümleri incelenmiştir. En yüksek dönüşüme sahip olan %50 HPW/CS katalizörünün dönüşümü 64.45%'tir.

Birlikte ıslak emdirme yöntemi ve Few-HPW/CS doğrudan ıslak emdirme yöntemiyle sentezlenen Few-HPW/CS ve Fe-HPW/CS katalizörlerini karşılaştırabilmek için XRD, SEM-EDS, XRF, N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon ve FT-IR ile karakterize edilmişlerdir. Belirlenen koşullarda yapılan esterleşme reaksiyonu sonucunda her iki katalizör dönüşümü sırasıyla %95,3 ve %94 bulunmuştur. Yüzey alanının düşük olması, küresel karbonların yığılma oluşturması sebebiyle doğrudan ıslak emdirme yöntemi ile sentezlenen Fe-HPW/CS optimum katalizör olarak seçilmiştir. Bu katalizörün tekrar kullanılabilirlik çalışmaları yapılmış olup beş döngü sonunda dönüşüm %83'e düşmüştür. Katalitik aktivitede küçük bir azalma görülmüştür.

Anahtar Sözcükler: Glukoz, Heteropoli asit, Hidrotermal sentez, Oleik asit, Esterifikasyon.

ABSTRACT

BIODIESEL ENHANCEMENT IN THE PRESENCE OF SOLID ACID CATALYST

Buse SAKARYA

Department of Chemical Engineering

Programme in Process and Reactor Design

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, September 2022

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Elif AKBAY

In this study, heteropoly acid catalysts (tungstosilicic acid, molybdophosphoric acid, tungstophosphoric acid) with different amounts (10, 30, and 50 %) were loaded on the spherical carbon support obtained from glucose by using the hydrothermal synthesis method. The synthesized catalysts were characterized by XRD, SEM-EDX, XRF, N₂ adsorption/desorption, TGA, and FTIR. As a result of the characterization studies; it has been observed that spherical carbon-supported heteropoly acid catalysts obtained from glucose by the hydrothermal method have been successfully synthesized.

The esterification of oleic acid and methanol was realized at 30:1 oil/alcohol, 5% catalyst weight at 100°C for 6 hours with all catalysts. The highest conversion of 50% HPW/CS is 64.45%.

In order to compare the Few-HPW/CS obtained by loading iron metal and H₃PW₁₂O₄₀ on the CS catalyst by the wet impregnation method, and the Fe-HPW/CS catalyst obtained by directly loading Fe metal with the direct wet impregnation method on 50% HPW/CS catalyst. The synthesized catalysts were characterized by XRD, SEM-EDX, XRF, N₂ adsorption/desorption, and FT-IR. All two catalyst conversion values were obtained as a 95.3 and 94 % at given reaction conditions, respectively. Although conversion values were found similarly, Fe-HPW was chosen as the optimum catalyst due to the low surface area and accumulation of spherical carbons. Reusability studies of this catalyst have been carried out for 5 runs and the conversion has decreased to 83%. A small decrease in catalytic activity was observed.

Keywords: Glucose, Heteropoly acid, Hydrothermal treatment, Oleic acid, Esterification.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisansım boyunca bana her zaman yol gösteren ve desteğini esirmeyen danışmanın Sayın Doç. Dr. Elif AKBAY'a

Deneysel çalışmalarına başladığım günden beri her zaman yanımda olan, desteğini hep hissettiğim canım arkadaşım Gamze ŞENOL'a

Karakterizasyon çalışmalarım için Bitki, İlaç ve Bilimsel Araştırmalar Merkezi (BİBAM) personellerinden Şennur GÖRGÜLÜ ve Fulya KAYNARCA'ya, Eskişehir Teknik Üniversitesi Seramik Araştırma Merkezi personellerinden Orhan ÇETİN ve Ferhat POLAT'a

Maddi ve manevi hiçbir fedakarlıktan kaçınmadan büyük bir özveriyle beni yetiştiren, üzerimde sonsuz emeği olan, her anımda arkamda olduğunu bildiğim biricik aileme teşekkür ederim.

Buse SAKARYA

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Buse SAKARYA

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	IV
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	V
DANIŞMAN ONAYI	VI
ÖZET	VII
ABSTRACT.....	VIII
TEŞEKKÜR	IX
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	X
İÇİNDEKİLER.....	XI
TABLolar DİZİNİ.....	XV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XVI
GÖRSELLER DİZİNİ	XVIII
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XIX
1. GİRİŞ.....	1
2. BİYODİZEL.....	4
2.1. Biyodizelin Özellikleri.....	4
2.1.1. Yoğunluk	5
2.1.2. Viskozite	6
2.1.3. Setan sayısı	6
2.1.4. Parlama noktası.....	6
2.1.5. Oksidasyon kararlılığı.....	6
2.1.6. İyot sayısı.....	7
2.1.7. Su içeriği.....	7
2.2. Biyodizel Üretim Yöntemleri	7
2.2.1. Piroliz.....	8
2.2.2. Mikro emülsiyon.....	8
2.2.3. Karışım yöntemi	8
2.2.4. Transesterifikasyon	8

2.2.4.1. Katalizör miktarı	10
2.2.4.2. Yağ/alkol oranı.....	10
2.2.4.3. Reaksiyon süresi ve sıcaklığı	10
2.2.4.4. Su ve serbest yağ asidi	11
2.3. Biyodizel Üretiminde Kullanılan Katalizörler	11
2.3.1. Enzimatik katalizörler	11
2.3.2. Homojen katalizörler	12
2.3.3. Heterojen katalizörler	12
2.4. Biyodizel Üretiminde Kullanılan Hammaddeler	13
2.4.1. Birinci nesil hammaddeler.....	13
2.4.2. İkinci nesil hammaddeler	13
2.4.3. Üçüncü nesil hammaddeler	14
2.4.4. Dördüncü nesil hammaddeler	14
3. KARBON BAZLI MALZEMELER	16
3.1. Aktif Karbon	17
3.2. Sülfonathı Karbonlar	18
3.3. Karbon Nanotüpler.....	19
3.4. Karbon Bazlı Malzeme Sentezi	19
3.4.1. Karbonizasyon (piroliz)	19
3.4.2. Hidrotermal karbonizasyon	20
3.4.2.1. Sıcaklık.....	21
3.4.2.2. Basınç.....	21
3.4.2.3. Süre	21
4. HETEROPOLİ ASİTLER (HPA).....	22
4.1. Keggin Yapısı Heteropoli Asit	22
4.2. Well-Dawson Tipi Heteropoli Asit.....	23
5. LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI	25
5.1. Literatür Çalışması	25
5.2. Çalışmanın Amacı	34
6. KATALİZÖR KARAKTERİZASYONU	36
6.1. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi/ ATR (FT-IR/ ATR).....	36

6.2. X-Işınlari Kırınım Desenleri (XRD)	36
6.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	37
6.4. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)	38
6.5. N ₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi (BET Yöntemi)	38
6.6. X-Işınlari Floresans Spektrometresi (XRF).....	42
7. MATERYAL VE YÖNTEM.....	43
7.1. Kullanılan Kimyasallar ve Ekipmanlar	43
7.1.1. Kullanılan kimyasallar.....	43
7.1.2. Kullanılan ekipmanlar	43
7.2. Katalizör Sentezi	44
7.2.1. Few-HPW/CS'nin ıslak emdirme yöntemi ile sentezlenmesi	44
7.2.2. Fe-HPW/CS'nin doğrudan ıslak emdirme yöntemi ile sentezlenmesi.....	44
7.3. Katalizörlerin Karakterizasyonu.....	44
7.3.1. FT-IR (Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi)	45
7.3.2. XRD (X-ışınları kırınım desenleri)	45
7.3.3. SEM-EDS (taramalı elektron mikroskobu) ve XRF (X-ışınları flüoresansı).....	45
7.3.4. TGA (Termal gravimetrik analiz)	45
7.3.5. BET (Brunauer, emmet ve teller)	45
7.4. Esterleşme Reaksiyonu Deneyleri.....	46
8. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	48
8.1. HSiW Yüklü Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları	48
8.1.1. Fourier transform infrared spektroskopisi analiz sonuçları (FT-IR)	48
8.1.2. X-ışını kırınımı sonuçları (XRD).....	49
8.1.3. Taramalı elektron mikroskobu sonuçları (SEM)	49
8.1.4. X-ışınları flüoresans sonuçları (XRF).....	52
8.1.5. Termal gravimetrik analiz sonuçları (TGA).....	52
8.1.6. N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analiz sonuçları (BET).....	53
8.2. HPMo Yüklü Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları	56

8.2.1. Fourier transform infrared spektroskopisi analiz sonuçları (FT-IR)	56
8.2.2. X-ışını kırınım sonuçları (XRD).....	57
8.2.3. Taramalı elektron mikroskobu sonuçları (SEM)	57
8.2.4. X-ışınları flüoresans sonuçları (XRF).....	60
8.2.5. Termal gravimetrik analiz sonuçları (TGA).....	60
8.2.6. N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi analizi sonuçları (BET)	61
8.3. HPW Yüklü Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları	64
8.3.1. Fourier transform infrared spektroskopisi analiz sonuçları (FT-IR)	64
8.3.2. X-ışını kırınım sonuçları (XRD).....	65
8.3.3. Taramalı elektron mikroskobu sonuçları (SEM)	66
8.3.4. X-ışınları flüoresans analiz sonuçları (XRF)	69
8.3.5. Termal gravimetrik analiz (TGA)	71
8.3.6. N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analizi sonuçları (BET).....	71
8.4. Esterleşme Reaksiyonu Sonuçları.....	75
8.5. Parametre Sonuçları	77
8.5.1. Sıcaklığın reaksiyona etkisi	77
8.5.2. Molar oranın reaksiyona etkisi	78
8.5.3. Katalizör miktarının reaksiyona etkisi.....	79
8.5.4. Zamanın reaksiyona etkisi.....	80
8.5.5. Fe-HPW/CS ve Fe-HPW/CS katalizörlerinin sentez yönteminin reaksiyona etkisi	81
8.6. Tekrar Kullanılabilirlik.....	82
9. SONUÇLAR	86
KAYNAKÇA	88
ÖZGEÇMİŞ	

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Biyodizelin tarihi gelişimi (Nayab, ve diğerleri, 2022)	5
Tablo 2.2. Dizel yakıtı ve biyodizel yakıtı özellikleri.....	7
Tablo 5.1. Farklı katalizörler kullanılarak biyodizel sentezi.....	25
Tablo 5.2. Oleik asitten biyodizel sentezinde kullanılan katalizörler	28
Tablo 5.3. D-glukozdan karbon malzeme sentezi	31
Tablo 7.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar.....	43
Tablo 7.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan ekipmanlar	43
Tablo 8.1. HSiW yüklü katalizörlerin SEM-EDS sonuçları	51
Tablo 8.2. HSiW yüklü katalizörlerin XRF analizi sonuçları	52
Tablo 8.3. HSiW yüklü katalizörlerin BET analizi sonuçları	56
Tablo 8.4. HPMo yüklü katalizörlerin SEM-EDS sonuçları.....	59
Tablo 8.5. HPMo yüklü katalizörlerin XRF analizi sonuçları	60
Tablo 8.6. HPMo yüklü katalizörlerin BET analizi sonuçları	64
Tablo 8.7. HPW yüklü katalizörlerin SEM-EDS sonuçları	69
Tablo 8.8. HPW yüklü katalizörlerin XRF analiz sonuçları	70
Tablo 8.9. HPW yüklü katalizörlerin BET analizi sonuçları	74
Tablo 8.10. Taze Fe-HPW/CS ve iyileştirilen Fe-HPW/ CS re katalizörlerinin SEM-EDS sonuçları.....	85

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Transesterifikasyon reaksiyonu	9
Şekil 3.1. Karbon türleri (Zailan, Tahir, Jusoh, & Zakaria, 2021)	16
Şekil 3.2. Katalizör olarak kullanılan karbona genel bakış (Zailan, Tahir, Jusoh, & Zakaria, 2021)	18
Şekil 3.3. Sülfonatlı karbon hazırlama aşamaları (Fonseca, Spessato, Cazetta, Silva, & Almeida, 2022)	18
Şekil 6.1. Adsorpsiyon izotermi	40
Şekil 6.2. IUPAC sınıflandırmasına göre histerizis döngüleri	41
Şekil 8.1. HSiW yüklü katalizörlerin FT-IR spektrumları	48
Şekil 8.2. HSiW yüklü katalizörlerin XRD diyagramları	49
Şekil 8.3. a) CS, b) %10 HSiW/CS, c) %30 HSiW/CS, d) %50 HSiW/CS katalizörlerinin SEM görüntüleri	50
Şekil 8.4. a) CS, b) %10 HSiW/CS, c) %30 HSiW/CS, d) %50 HSiW/CS katalizörlerinin SEM-EDS yüzey haritaları	51
Şekil 8.5. HSiW yüklü katalizörlerin TGA sonuçları	53
Şekil 8.6. a) CS, b) %10 HSiW/CS, c) %30 HSiW/CS, d) %50 HSiW/CS katalizörlerinin izoterm eğrileri	54
Şekil 8.7. HPMo yüklü katalizörlerin FT-IR spektrumları	56
Şekil 8.8. HPMo yüklü katalizörlerin XRD diyagramları	57
Şekil 8.9. a) CS, b) %10 HPMo/CS, c) %30 HPMo/CS, d) %50 HPMo/CS katalizörlerinin SEM görüntüleri	58
Şekil 8.10. a) CS, b) %10 HPMo/CS, c) %30 HPMo/CS, d) %50 HPMo/CS katalizörlerinin SEM-EDS yüzey haritaları	59
Şekil 8.11. HPMo yüklü katalizörlerin TGA sonuçları	60
Şekil 8.12. a) CS, b) %10 HPMo/CS, c) %30 HPMo/CS, d) %50 HPMo/CS katalizörlerinin izoterm eğrileri	62
Şekil 8.13. HPW yüklü katalizörlerin FT-IR spektrumları	64
Şekil 8.14. HPW yüklü katalizörlerin XRD diyagramları	65
Şekil 8.15. a) CS, b) %10 HPW/CS, c) %30 HPW/CS, d) %50 HPW/CS, e) Fe-HPW/CS, f) Fe-HPW/CS katalizörlerinin SEM görüntüleri	66

Şekil 8.16. a) CS, b) %10 HPW/CS, c) %30 HPW/CS, d) %50 HPW/CS, e) Fe-HPW/CS, f) Few-HPW/CS katalizörlerinin SEM-EDS yüzey haritaları	67
Şekil 8.17. HPW yüklü katalizörlerin TGA sonuçları.....	71
Şekil 8.18. a) CS, b) %10 HPW/CS, c) %30 HPW/CS, d) %50 HPW/CS, e) Fe-HPW/CS, f) %Few HPW/CS katalizörlerinin izoterm eğrileri.....	72
Şekil 8.19. HPW yüklü katalizörlerin dönüşümleri (Reaksiyon koşulları 30:1 yağ/alkol, %5 katalizör miktarı, 100°C, 6 saat)	75
Şekil 8.20. HSiW yüklü katalizörlerin dönüşümü (Reaksiyon koşulları 30:1 yağ/alkol, %5 katalizör miktarı, 100°C, 6 saat)	76
Şekil 8.21. HPMo yüklü katalizörlerin dönüşümü (Reaksiyon koşulları 30:1 yağ/alkol, %5 katalizör miktarı, 100°C, 6 saat)	76
Şekil 8.22. Fe-HPW'nin sıcaklığa bağlı dönüşümü	78
Şekil 8.23. Fe-HPW'nin molar oranına bağlı dönüşümü	79
Şekil 8.24. Fe-HPW'nin katalizör miktarına bağlı dönüşümü	80
Şekil 8.25. Fe-HPW'nin zamana bağlı dönüşümü	81
Şekil 8.26. Sentez yöntemine bağlı olarak katalizörlerin dönüşümü	81
Şekil 8.27. Fe-HPW'nin tekrar kullanılabilirliği.....	82
Şekil 8.28. Taze ve yeniden kullanılan Fe-HPW/CS katalizörünün XRD diyagramı	83
Şekil 8.29. a,b) Fe-HPW/CS, Fe-HPW/CS re katalizörlerinin SEM görüntüleri c,d) Fe-HPW/CS, Fe-HPW/CS re katalizörlerinin SEM-EDS yüzey haritaları	84

GÖRSELLER DİZİNİ

Sayfa

Görsel 4.1. Keggin yapısına ait heteropoli asit (Ertaş, 2018)	23
Görsel 4.2. Wells-Dawson yapısına ait heteropoli asit (Ertaş, 2018)	24



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

FFA	: Serbest yağ asidi
ASTM	: Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu
ISO	: Uluslararası Standartlar Organizasyonu
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
HPA	: Heteropoli asit
HPW	: Tungstofosforik asit
HSiW	: Tungstosilisilik asit
HPMo	: Molibdofosforik asit
CS	: Küresel karbon
XRD	: X-Işınları Kırınım Desenleri
FAME	: Yağ asidi metil esterleri
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	: Elektron Dispersiv Spekturumu
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
BET	: Brunauer, Emmett ve Teller
FESEM	: Alan Emisyonlu Taramalı Elektron Mikroskobu
XRF	: X-Işınları Floresans Spektrometresi

1. GİRİŞ

Toplumun, ekonominin ve endüstrilerin olağanüstü gelişimi, malzeme kullanımında ve enerji tüketiminde önemli bir artışa yol açmıştır. Günümüzde hammadde ve yakıtların büyük bir kısmı petrol ve kömür kaynaklarından elde edilmektedir; sürdürülemez doğal kaynaklara bağımlılığın yanı sıra, doğal kaynakların üretimi ve kullanımı bahsi geçen malzeme ve yakıtlar beraberinde sera gazları salınımı nedeniyle küresel ısınma veya zararlı gazlar salarak asit yağmurları gibi ciddi çevresel sorunlara neden olmaktadır. Malzemeler, enerji ve çevre ile ilgili bu acil sorunlar göz önüne alındığında, birçok ülke fosil yakıtlara olan yoğun bağımlılığı azaltmak için yenilenebilir enerji kaynaklarının daha çevre dostu kullanımını teşvik etmek için önemli önlemler almaktadır. Mevcut yenilenebilir kaynaklar arasında biyokütle, ulaşılabilirlik, kaynak fazlalığı ve biyolojik olarak parçalanabilirlik açısından tercih edilirken biyoyakıt, farklı teknolojileri aracılığıyla ısı veya kimyasal yollarla dönüştürüldüğünden tercih edilir (Mao, Zhang, Zhang, Jia, & Yao, 2019).

Biyodizel yenilenebilir monoalkil esterlerden oluşan fosil dizele alternatif bir yakıttır. Petrol kaynaklarının azalmaya başlaması ve fiyatlarındaki şiddetli artış, biyodizele olan ilgiyi arttırmıştır. Temel olarak biyodizel veya bilimsel olarak yağ asidi metil ester (FAME), trigliseritler ve yağ asitleri içeren bitkisel yağlardan ve hayvansal yağlardan elde edilebilir. Başlangıç maddelerinin FAME'ye dönüştürülmesi alkol varlığında mümkündür. Prosesler ayrıca esterifikasyon ve transesterifikasyon reaksiyonları olarak da bilinir. Her iki reaksiyon işlemi de sırasıyla serbest yağ asitlerinden (FFA) ve trigliseritlerden (TG'ler) biyodizel üretmek için yaygın olarak kullanılan tersinir reaksiyonlardır (Lokman, Rashid, Taufiq-Yap, & Yunus, 2015).

Yenilebilir ve yenilebilir olmayan yağlar, biyodizel üretimi için kullanılan birinci ve ikinci hammadde nesilleri olarak tanıtılmaktadır. Palmitik asit, stearik asit, oleik asit ve linoleik asit hem yenilebilir hem de yenmeyen yağlarda en bol bulunan serbest yağ asitleridir. Raf ömrünün uzun ve stabilitesinin yüksek olması, oksidasyona daha iyi mukavemet göstermesi, kızartma yağı özelliklerinin daha iyi olması, kullanım sayısının daha fazla ve tortu bırakma derecesinin daha düşük olması gibi avantajlara sahip olan oleik asit içerikli yağlar, diğer yağlara göre daha fazla tercih edilir (Doyle, Albayati, Abbas, & Alismael, 2016).

Biyodizel üretimi için hammadde olarak ayçiçeği, hurma çekirdeği, kolza tohumu, kanola ve hindistancevizi yağı gibi bitkisel kaynaklı hammaddeler kullanılabilir. Son

zamanlarda, biyodizel üretimine olan talebin artması ile hammadde ve ilgili kimyasalların kıtlığına ve biyodizel üretim maliyetinin fiyatının artmasına neden olmuştur. Bununla birlikte, biyodizel fiyatı dizelden daha pahalı hale gelmiştir. Bu nedenle yenilebilir olmayan ve daha ucuz alternatif hammaddeler araştırılmış ve çalışılmıştır. Jatropha, jojoba, kauçuk tohumu vb. gibi hayvansal yağlar ve atık yemeklik yağlar düşük maliyet nedeniyle biyodizel üretiminde tercih edilmektedir (Kefas, Yunus, Taufiq-Yap, & Rashid, 2018).

Biyodizel üretimi için piroliz, mikro emülsiyon, seyreltme/karıştırma ve alkoliz (transesterifikasyon/esterifikasyon) gibi farklı metodolojiler kullanılmıştır. Bunlar arasında alkoliz, yüksek kaliteli biyodizel ürettiği için en çok kullanılan tekniktir (Esmi, Borugadda, & Dalai, 2022).

Transesterifikasyon, laboratuvar ve endüstriyel seviyelerde biyodizel sentezi için en yaygın kullanılan araçtır. Transesterifikasyon, yenilebilir veya yenilebilir olmayan yağın 3 mol alkol ve bir mol yağ ile katalizörlü veya katalizörsüz olarak reaksiyonudur (Nayab, ve diğerleri, 2022).

Kataliz, biyodizel sektörünün önemli ilerleme kaydetmesini sağlayan kilit bir teknolojidir. Katalizör, biyodizel sentezinde reaksiyon hızını artırması, verimlilik ve üretim maliyeti açısından çok önemli bir rol oynar. Biyodizel sentezinde kullanılan katalizörler homojen, enzim ve heterojen katalizörler olarak sınıflandırılır. Homojen katalizörler iki tiptir, bunlar homojen asit ve homojen bazdır. Homojen asit katalizörleri, yüksek alkol/yağ oranı, yüksek basınç ve yüksek reaksiyon sıcaklık gerekliliği ve ayrıca katalizörün reaksiyondan kolayca ayrılamamasından kaynaklı problemler nedeniyle biyodizel sentezinde yaygın olarak kullanılmamaktadır. Homojen bazik katalizörleri ise daha kısa sürede reaksiyonu bitirmesine rağmen, dönüşüm sırasında sabun oluşturur ve düşük biyodizel verimine sahiptir. Homojen asit katalizörler gibi katalizörü ayırabilmek kolay değildir (Islam, Basumatary, Rokhum, Mochahari, & Basumatary, 2022).

Heterojen katalizörler, katalizör ürün ayrımı, suyla yıkama ve katalizörün yeniden kullanılabilirliği gibi verimli ve çevre dostu reaksiyon sonrası işlemlerle transesterifikasyon reaksiyonlarını katalize etmedeki mükemmel yetenekleri nedeniyle biyodizel üretimi için en çok tercih edilen katalizörlerdir. Esterleştirme yoluyla bir ön işlem aşaması atlanabileceğinden, heterojen katalizörler, yüksek konsantrasyonlarda serbest yağ asitleri (FFA'lar) içeren hammaddeler için uygundur. Biyodizel üretimi için heterojen katalizörlerin kullanılması, yeniden kullanılabilirlik için katalizörlerin

reaksiyon çözeltisinden kolayca ayrılmasını sağlar. Son yıllarda sıklıkla kullanılan heterojen katalizörler heteropoli asit katalizörleri, zeolit katalizörler, karbon bazlı katalizörler ve metal katalizörlerdir (Orege, ve diğerleri, 2022).

Birkaç katı asit katalizörü arasında, heteropoli asitlerin yüksek asitlikleri, yüksek oranda serbest yağ asidine karşı yüksek toleransları ve su içeriği nedeniyle biyodizel üretimi için çok verimli olduğu düşünülmektedir. Heteropoli asitlerin başlıca dezavantajları düşük yüzey alanı ve termal kararlılık olsa da esnek yapıları, mükemmel dağılma özellikleri ve destek malzemeleriyle doğru etkileşimi ile işlevi arttırılmaktadır. Heteropoli asitlerin destek üzerinde immobilizasyonu, katalizörün yüzey alanını ve termal stabilitesini arttırır. Heteropoli asitin yükleneceği uygun destek malzemesinin seçimi, katalizörün verimini ve katalitik aktivitesini arttırmak için yüksek yüzey alanına ve uygun gözenekliliğe sahip olmak açısından önemlidir (Esmi, Borugadda, & Dalai, 2022).

İdeal ve etkili bir heterojen katı asit katalizörü, yüksek asitlik özelliklerine sahip çok sayıda aktif bölgeye ve çok az sızıntı ve katalizörün deaktivasyonu ile oldukça iyi stabilizeye sahip olmalıdır. Yakın zamanda yapılan bir araştırmada, karbonhidrat türevli katı asit katalizörünün mükemmel bir heterojen katı asit katalizörü olarak ideal özelliklere sahip olduğu bildirilmiştir. Karbon bazlı katı asit katalizörleri, yüksek asit yoğunlukları, kimyasal inertlikleri, mekanik özellikleri, yapısal çeşitliliği, yüksek stabilitesi ve yüzey hidrofobikliği nedeniyle son yıllarda sıklıkla tercih edilen asidik katalizörlerdendir (Lokman, Rashid, Taufiq-Yap, & Yunus , 2015), (Mao, Zhang, Zhang, Jia, & Yao, 2019).

Karbonhidrat bazlı katalizörler literatürde sıklıkla piroliz ve sülfonasyon işleminden geçirilmektedir. Piroliz işlemi sonrasında elde edilen ürün dönüşümü ve verimi yüksek olmasına rağmen işlem uzun ve karmaşıktır. Aynı zamanda büyük miktarda atık sıvı ve gaz açığa çıkar (Mao, Zhang, Zhang, Jia, & Yao, 2019). Son zamanlarda tek aşamalı yöntem olan hidrotermal sentez yöntemi, kısa süreli hazırlık aşaması, düşük sıcaklık, atık madde olmaması gibi avantajlara sahip olduğundan içerisine destekleyici bir madde eklenerek kullanılmaya başlanmıştır.

Bu tez kapsamında glukoz desteği üzerine heteropoli asit yükledikten sonra metanol ve oleik asit ile esterifikasyonu sonrasında dönüşümü incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en aktif katalizör belirlenip tekrar kullanılabilirliği test edilmiştir.

2. BİYODİZEL

Fosil yakıtların ilk alternatifi biyodizeldir. Biyodizel, adı 1992 yılında ABD’de Ulusal Soya Dizel Geliştirme Kurulu tarafından kullanıldı ve bu şekilde biyodizel ticari olarak kullanılmaya başlandı. ASTM’ye göre biyodizel, bitkisel ya da hayvansal yağlardan üretilen uzun zincirli yağ asitlerinin mono alkil esterlerinden oluşan ve B100 olarak adlandırılan bir yakıt türüdür (Karmakar & Halder, 2019). biyodizelin tarihi gelişimi Tablo 1’de verilmiştir.

Biyodizel, çeşitli metil ester yağ asitleri içeren alternatif bir dizel kaynağıdır. İçerisinde uzun ve kısa hidrokarbon zinciri bulunan dizel yakıtları ile aynı bileşime sahiptir (Asghari, Samani, & Ebrahimi, 2022). Biyodizel sentezi ile dizel sentezi benzerdir fakat tamamen aynı değildir. Dizel, fraksiyonel damıtma işlemi ile yapılan ham petrolden üretilen bir ürünken biyodizel, eş değer karbon sayılarına sahip yağ asidi ester bağları (-COOR) ile uzun zincirli hidrokarbonların bir karışımıdır ve hidrokarbon bakımından dizelin benzer özelliklerini sergiler (Ganesan, ve diğerleri, 2021).

Piroliz, transesterifikasyon, seyreltme ve mikro emülsifikasyon biyodizel sentez yöntemleridir. Yüksek kalitede ve miktarda biyodizel sentezi için en uygun yöntem transesterifikasyondur (Gaur, Dwivedi, Baredar, & Jain, 2022).

Biyodizel bitkisel ve hayvansal yağlardan transesterifikasyon yoluyla elde edilebilen yağ asidi esterlerinin bir karışımından oluşan biyolojik olarak parçalanabilen bir yakıttır. Yenilenebilirlik, çevre dostu, petrol türevi dizel ile karışabilirlik, petrol türevi dizele göre daha düşük toksisite ve sera gazı emisyonları, düşük kükürt seviyesi, düşük egzoz emisyonu, yüksek parlama noktası, yüksek setan sayısı ve biyobozunur olması biyodizelin avantajları arasındadır (Fonseca, Spessato, Cazetta, Silva, & Almeida, 2022).

Biyodizel, metanol veya etanol gibi kısa zincirli alkoller ile reaksiyona giren esterifikasyon veya transesterifikasyon yöntemi ile yenilebilir yağlar, yenilemeyen yağlar, atık yemeklik yağlar ve mikroalgallipitlerden kimyasal olarak üretilir (Kalita, Basumatary, Saikia, Bipul, & Basumatary, 2022).

2.1. Biyodizelin Özellikleri

Biyodizelin herhangi bir problemle karşılaşmadan kullanılması için bazı standartlara uyulması gerekmektedir. Standartlara uygun biyodizelin özellikleri aşağıdaki gibidir.

Tablo 2.1. Biyodizelin tarihi gelişimi (Nayab, ve diğerleri, 2022)

Çalışma yılı	Enerji kaynağı	Bilim adamı/ Ülke/ Şirket	Durum detayı
1893	Fıstık yağı	Rudolf Diesel	Dizel motoru test edildi.
1900	Fıstık yağı	Rudolf Diesel	Dünya fuarında test edildi.
1937	Sebze yağı	G. Chavanne, Belçikalı bilim adamı	Sebze yağının biyodizele dönüşümü
1977		Expedito Parento, Brezilyalı bilim adamı	Biyodizel üretimi için endüstride telif hakkı kaydı yapıldı.
1979	Ayçiçek yağı	Kuzey Afrika	Ayçiçek yağı esterifikasyonu yapıldı ve dizele rafine edildi.
1987		Gaskokss, Avusturyalı şirket	İlk biyodizel elde edildi.
1989		Gaskokss, Avusturyalı şirket	Endüstriyel ölçekli tesis kuruldu.
1991		Avusturya	İlk biyodizel standardı elde edildi.
1997		Almanya	DIN51606 biyodizel standardı
2002		ABD	ASTM D6751 biyodizel standardı
2003		Avrupa	DI EN14214 Avrupa standardı
2005		Minnesota, ABD eyaleti	Dizel bazlı yakıtın biyodizelden elde edilmesi (en az %2 oranında)
2008		ABD	Yeni ASTM biyodizel karışımı standartları

2.1.1. Yoğunluk

Yakıtın tam olarak yanabilmesi için enjeksiyon sistemleri tarafından verilen yakıtın yaklaşık miktarına belirleyebilmek için gerekli en önemli özelliklerden biri yoğunluktur. Yoğunluk, belirli bir sıcaklık ve basınçta bir sıvının birim hacmi başına kütlesidir. ASTM

D1298, EN ISO 3675/12185 ve ISO 3675/P32 prosedürleri ile biyodizel yoğunluğu standartları belirlenir (Singh D. , Sharma, Soni, Sharma, & Kumari, 2019). Molekül ağırlığı düşük olan ve kısa zincir uzunluklarına sahip saf doymuş metil esterler ile çift bağa sahip doymamış metil esterler daha yüksek yoğunluğa sahiptir. Diğer bir deyişle, karbon zincir uzunluğu ve metil esterlerin molekül ağırlığı azaldıkça biyodizel yoğunluğu artar (Krishnasamy & Bukkarapu, 2021).

2.1.2. Viskozite

Viskozite, kinematik ve dinamik viskozite olmak üzere ikiye ayrılır. Dinamik viskozite, sabit sıcaklıktaki belli bir akışkan için kayma geriliminin biçim değişkenliği iken kinematik viskozite dinamik viskozitenin sıvının özgül kütesinin ağırlığına bölümüdür. Biyodizelin viskozitesi dizel yakıtının viskozitesine çok yakındır. Özellikle viskozite, yakıt enjeksiyon ekipmanının düşük sıcaklıklarda çalışmasını güçlü bir şekilde etkiler. ASTM D445 ve EN ISO 3104'e göre maksimum uygun kinematik viskozite değeri 1,9–6,0 mm²/sn ve 3,5–5,0 mm²/sn'dir (Maheshwari, ve diğerleri, 2022).

2.1.3. Setan sayısı

Setan sayısı, yakıtın motora püskürtüldükten sonra tutuşma kabiliyeti olarak tanımlanır. Biyodizelin setan sayısı ne kadar yüksek olursa, ateşleme kalitesi o kadar iyi olur. Bu nedenle setan sayısı, biyodizel için kritik bir parametredir. Setan sayısı, yağ asidi zincir uzunluğu ve asidin doygunluk derecesi arttıkça artar. Biyodizelin setan sayısı dizel yakıtı göre daha fazladır (Zhang, Duan, & Esmaeili, 2022).

2.1.4. Parlama noktası

Bir yakıt numunesi için parlama noktası, sıvı yakıtın yüzeyine yakın bir tutuşturma kaynağının sıvı yakıtın tutuşmak için yeterli buhar sunduğu ve anlık parlama verdiği en düşük sıcaklıktır. Biyodizelin parlama noktası 150°C iken diğer dizel yakıtların 55-66°C arasındadır (Maheshwari, ve diğerleri, 2022).

2.1.5. Oksidasyon kararlılığı

Biyodizelin oksidasyon kararlılığı, yakıtın hava ile olası reaksiyonunu ve biyodizelin kalitesini belirler. Oksidasyon, havadaki O₂ ile anında reaksiyona giren bir molekülde doymamış yağ asitlerinin varlığı ve çift bağ nedeniyle gerçekleşir. 110 °C'de ASTMD 6751 ve EN14214 standartlarına göre minimum oksidasyon kararlılığı sırasıyla 3 ve 6 saattir (Zhang, Duan, & Esmaeili, 2022).

2.1.6. İyot sayısı

Yakıttaki serbest yağ asidi moleküllerinin çift bağları tarafından iyot miktarı absorbe edilir. Yakıtın hava ile temas ettiğinde doymamışlık derecesini ve oksidasyon eğilimini değerlendirmek için kullanılır. İyot sayısı, oksidasyon için mevcut olan çift bağların yeri ile ilgilenmez (Singh D. , Sharma, Soni, Sharma, & Kumari, 2019).

2.1.7. Su içeriği

Biyodizel yakıtın saflığı, biyodizelde bulunan su ve tortu miktarı ile gösterilir. Biyodizelde su, çözülmüş veya asılı damlacıklar şeklinde bulunabilir. Biyodizelin kalorifik değeri yakıtta su bulunması ile azalmakta ve ayrıca varlığı motorun parçalarını aşındırmaktadır. Biyodizel yakıtta bulunan tortu, yakıt hatlarında sorun oluşturabilecek (tıkanma) kir parçacıkları içerebilir. Yüksek miktarda su, biyodizelde bulunan yağ asitlerinin hidroliz reaksiyonunu artırır. Biyodizelde bulunan su ve tortu miktarını bulma metodolojisi ASTM D2709, EN ISO 12.937 ve D2709/P40 standartlarında belirtilmiştir (Singh D. , Sharma, Soni, Sharma, & Kumari, 2019).

Tablo 2.2’de biyodizelin ve dizel yakıtın standart özellikleri listelenmiştir.

Tablo 2.2. Dizel yakıtı ve biyodizel yakıtı özellikleri

Özellikler	Dizel yakıtı	Biyodizel
Formül	$C_{12,226}H_{23,29}S_{0,0575}$	$C_{19}H_{35,202}$
Molekül kütlesi (g/mol)	120-320	296
Yoğunluk 15°C (kg/ml)	820-860	875-880
Alt ısı değeri		
Kütlesel (kJ/kg)	42700	37100
Hacimsel (kJ/L)	35500	32600
Kükürt içeriği (%kütlesel)	<0,05	<0,01
Kül (%kütlesel)	<0,01	<0,01
Kinematik viskozite 40 °C (mm ² /s)	2,5-3,5	4,3
Alevlenme noktası (°C)	>55	>100
Tutuşma katsayısı (setan sayısı)	49-55	>55
Su miktarı (mg/kg)	<200	<300

2.2. Biyodizel Üretim Yöntemleri

Biyodizel üretimi için kullanılan dört farklı teknik vardır. Bunlar, mikro emülsiyon, karışım, transesterifikasyon ve pirolizdir.

2.2.1. Piroliz

Piroliz ya da diğer bir deyişle termal parçalanma, belirli bir sıcaklık altında organik malzemenin daha küçük moleküllere ayrılması işlemidir. Hayvansal ve bitkisel yağlardaki trigliseritlerin termal olarak parçalanması için kullanılan bir yöntem olan piroliz, daha çok bitkisel yağların parçalanması için kullanılmıştır. Yağların termal olarak parçalanması sonucunda alkan, alken, alkadien, karboksilik asit ve aromatik halka yapısı gibi birçok bileşik grubunun üretilmesine yol açmıştır (Tamjidi, Esmaeili, & Moghadas, 2021).

Piroliz ile elde edilen yakıt transesterifikasyon ile elde edilen yakıttan daha ucuza mal edilebilir. Düşük kaliteli yağlar için uygundur. Pirolizin başlıca dezavantajları ise yüksek viskozite, düşük uçuculuk ve düşük stablitedir.

2.2.2. Mikro emülsiyon

Yakıt karışımlarının mikro emülsiyonu, yakıta gerekli miktarda yüzey aktif maddesi, yardımcı aktif maddeler ve su eklenerek hazırlanır. Yüzey aktif kullanımının amacı yakıtın ve suyun yüzey gerilimini azaltmaktır. Mikro emülsiyon yöntemi ile dizel yakıt, alkol, yağ ve yüzey aktif maddelerinden oluşan biyodizel, yeterli miktarda setan sayısı içerir (Tamjidi, Esmaeili, & Moghadas, 2021).

Yardımcı aktif madde olarak alkol kullanılmasının sebebi, alkol eklendiğinde mikro emülsiyonun stabilitesi artar ve soğuk akış özelliklerini iyileştirir. Etanolün enerji içeriği ve setan sayısı düşük olduğundan mikro emülsiyon yönteminde kullanımı hacimce %20 ile sınırlandırılmıştır (Kannan & Anand, 2011).

Yüksek sıcaklık, pahalı ekipmanlar ve son üretilen biyodizelin düşük orandaki saflığı yöntemin dezavantajları arasındadır.

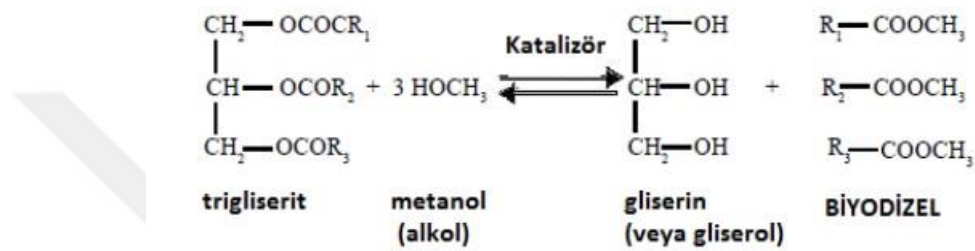
2.2.3. Karışım yöntemi

Dizel yakıtı ile bitkisel yağların farklı oranlarda karıştırılması işlemidir. Düşük uçuculuk ve yüksek viskozite dezavantajken, bitkisel yağlar ile karışım işlemiyle viskozite düşürülmeye çalışılır fakat hayvansal yağlar için uygun değildir (Tamjidi, Esmaeili, & Moghadas, 2021).

2.2.4. Transesterifikasyon

Şekil 2.1’de transesterifikasyon yöntemiyle sebze yağından katalizör kullanılarak alkol yardımıyla biyodizel sentezinin şematik diyagramı verilmiştir.

Transesterifikasyon, gliserol ve metil ester elde edebilmek için yağ ve alkolün reaksiyona girmesi işlemidir. Transesterifikasyon yönteminde çoğunlukla alkol olarak metanol ve etanol kullanılır. Metanolün sıklıkla tercih edilmesinin sebebi ucuz, kolayca ulaşılabilir, yüksek aktivite ve çevre dostu bir alkol olmasıdır. Diğer bir yandan etanol metanole göre daha az toksiktir, Şekil 2.1’de yağ ile metanolün transesterifikasyonu gösterilmiştir. Reaksiyonun tersinir olduğu göz önüne alındığında reaksiyon koşulları (sıcaklık, molar oran, süre), katalizör miktarı, reaktant oranı reaksiyon verimini doğrudan etkiler (Foroutan, Mohammadi, Esmaili, Bektashi, & Tamjidi, 2020).



Şekil 2.1. Transesterifikasyon reaksiyonu

Dizel ile oldukça benzer özelliklere sahip olan biyodizel, çeşitli hammaddelerden üretilir. Transesterifikasyon katalizörlü ya da katalizörsüz olarak yapılabilir fakat katalizör kullanılmadan yapılan reaksiyon oldukça yavaştır ve verim beklenen düzeyde olmaz (Maleki, Talesh, & Mansouri, 2022).

Reaksiyonda kullanılan katalizörler asidik ve bazik olabilir. Asidik katalizörler reaksiyon esnasında esterlerin karbonil grubuna bir proton sağlarken, bazik katalizörler kullanılan alkolden bir proton uzaklaştırır (Kayode & Hart, 2019).

Reaksiyonda kullanılan katalizörler reaksiyonun performansı için oldukça önemlidir. Asidik, bazik ve enzimatik katalizörler transesterifikasyonda kullanılabilir. Bazik katalizörlerin reaksiyonu kısa sürede tamamlaması onları endüstride tercih edilebilir kılar (Hosseini, 2022).

Biyodizel üretiminden sonra katalizörü reaksiyondan uzaklaştırmak için ekstra bir ayırma işlemi yapılmaktadır. Katalizör reaksiyon ile aynı fazda yani homojen olursa katalizörü ayırmak için daha uzun işlemler gerekirken, heterojen katalizör için sadece fiziksel işlemler uygulanabilir.

Transesterifikasyon reaksiyonunu etkileyen bir dizi parametre vardır. Yağın su ve serbest yağ asidi içeriği, reaksiyon süresi, alkol/yağ oranı, reaksiyon sıcaklığı, katalizörün türü, miktarı ve konsantrasyonudur. Bu faktörlerin her biri, yağın biyodizele dönüşüm

oranını ve ayrıca ilgili biyodizeli üretmek için katalizörün asitliğini, bazlığını, hidrofilikliğini, hidrofobikliğini ve/veya gözenekliliğini etkiler. Biyodizel verimi büyük ölçüde parametrelerin verimli ve optimum kombinasyonuna bağlıdır.

2.2.4.1. Katalizör miktarı

Katalizörün türü ve miktarı transesterifikasyonu etkileyen parametreler arasındadır. Asit katalizörler yüksek serbest yağ asidi içeriği olan hammaddelere eğilimliken, bazik katalizörler düşük serbest yağ asidi içeriğine sahip hammaddelere eğilimlidir.

Az miktarda katalizör genel olarak düşük oranda reaksiyon verimi demektir. Bunun sebebi az miktardaki katalizörün transesterifikasyon reaksiyonunda küçük miktardaki yüzey alanını etkilemesidir. Reaksiyonda az miktarda katalizör kullanımının bir başka sebebi ise fazla miktarda reaksiyona girmemiş metanol kaldığından biyodizel yan ürünü olan gliserol içinde çözülür bu da biyodizel sentez sürecini olumsuz etkiler (Mohiddin, ve diğerleri, 2021).

2.2.4.2. Yağ/alkol oranı

Alkolün esterlere dönüşümünü etkileyen bir diğer etkili faktör, alkolün yağa molar oranıdır. Biyodizel oluşumu için 3:1 (alkol/trigliserit) molar oranında transesterifikasyon gerçekleşir. Yüksek molar oran, alkol ve trigliserit arasındaki etkileşimi arttırarak daha fazla ürün oluşumuna sebep olur ve denge reaksiyonunu ileriye kaydırır, ancak gliserolün zayıf ayrılması nedeniyle azalan geri kazanım oranı yaşanabilir.

Düşük alkol/yağ molar oranı reaksiyonun tamamlanmasını geciktirir. Bu nedenle, hem daha yüksek verim hem de iyi gliserol ayrımı elde etmek için, kullanılan yağın kalitesine ve türüne bağlı olarak molar oranın optimum olması gerekir (Orege, ve diğerleri, 2022).

Metanol, etanol, propanol, bütanol gibi alkoller reaksiyon için kullanılabilir fakat metanol diğer alkollere göre daha kısa zincirli olduğundan biyodizel sentezi için yüksek oranda tercih edilir. Transesterifikasyon için daha ucuz, ulaşılabilir bir seçenektir. Metanol aynı zamanda su ile azeotrop oluşturmaz böylece geri kazandırılabilir (Ma, ve diğerleri, 2021).

2.2.4.3. Reaksiyon süresi ve sıcaklığı

Transesterifikasyon ve esterifikasyon reaksiyonları endotermik reaksiyonlardır. Reaksiyonun istenen yöne ilerlemesi için dışarıdan ısı mutlaka kullanılmalıdır. Reaksiyon sıcaklığının yüksek olması kullanılan hammaddenin viskozitesini azaltacağından alkol ve katalizör arasındaki kütle transferi azalır. Genelde optimize reaksiyon sıcaklığı

reaksiyonda kullanılan alkolün kaynama noktası civarındadır. Reaksiyon sıcaklığı kaynama noktasının üzerinde olduğunda kullanılan reaktöre bağlı olarak, reaksiyon sistemindeki alkoller yoğun şekilde buharlaşır ve bu da katalizör yüzeyinde çok fazla kabarcık oluşumuna sebep olur (Ma, ve diğerleri, 2021). Başka bir deyişle yüksek sıcaklık yüksek enerji tüketimi demektir (Zhang, ve diğerleri, 2017).

Reaksiyon süresi diğer parametrelere nispeten daha az önemlidir. Reaksiyon süresi arttıkça metil ester dönüşümü artar. Dönüşüm sabitlendiğinde reaksiyon dengeye gelmiş olur. Alkali katalizörler, asidik ve enzimatik katalizörlere kıyasla daha kısa sürede reaksiyonu tamamlar (Ma, ve diğerleri, 2021).

2.2.4.4. Su ve serbest yağ asidi

Hammaddede bulunan su miktarı hidroliz reaksiyonunu hızlandırır ve aynı zamanda ester oluşumunu azaltır. Asit katalizli biyodizel üretiminde yan ürün olarak elde edilen su reaksiyonu engeller ve dolayısıyla motor performansını düşürür. Enzimatik katalizörlerin aktif olabilmesi için su gerekir, çünkü su miktarı, enzim moleküllerinin etrafındaki tek bir katmandaki su moleküllerinin sayısından daha azdır.

Yüksek orandaki serbest yağ asidi içeriği sabunlaşmaya ve su oluşumuna neden olur. Serbest yağ asidi içeriği %3'ten fazla ise kullanılan hammadde alkali katalizör için uygun değildir (Maheshwari, ve diğerleri, 2022).

2.3. Biyodizel Üretiminde Kullanılan Katalizörler

Transesterifikasyon, biyodizel sentezinde yağ ve kısa zincirli alkol varlığında uygun katalizör kullanılarak yapılır. Kimyasal reaksiyonlarda kullanılan katalizörler enzim, homojen ve heterojen katalizörler olmak üzere üçe ayrılır. Homojen katalizörler biyodizel sentezi için uygun birçok özelliğe sahip olmasına rağmen sentez sonrasında katalizörü ayırmak oldukça güçtür ve endüstride büyük ölçekli çalışabilmek için uygun değildir (Hosseini, 2022).

2.3.1. Enzimatik katalizörler

Enzimler, biyodizel sentezi için kullanılan çevre dostu katalizörlerdir. Enzimatik katalizörler, serbest yağ asitlerine karşı duyarsız oldukları, reaksiyon sırasında sabunlaştırma oluşturmadıkları ve saflaştırma için uzun işlemler gerektirmediğinden verimli kabul edilmesine rağmen yüksek enzim maliyeti ve uzun reaksiyon süresi enzimatik katalizörlerin çok sık tercih edilmeme sebepleri arasındadır (Mukhtar, ve diğerleri, 2022).

2.3.2. Homojen katalizörler

Esterleşme, ester hidrolizi ve transesterifikasyon için homojen katalizörler asit ve baz olarak ikiye ayrılmıştır. Yapılan çalışmalarda, alkali katalizörlerin düşük miktardaki serbest yağ asidi transesterifikasyonunu asit katalizörlere göre daha fazla hızlandırdığı görülürken, yüksek miktarda su içeriği ve serbest yağ asidi içeren yağlar hammadde olarak kullanıldığında asit katalizörlerin tercih edildiği görülmüştür (Hosseini, 2022).

Homojen asidik katalizörler, asit değeri yüksek düşük derecedeki yağlar için uygundur. Yağın içerisindeki serbest yağ asitleri ve suya karşı duyarsızdır. Heterojen katalizörler ile kıyaslandığında düşük reaksiyon hızı, sabunlaşma, yüksek maliyet ve reaksiyon sonundaki ayırma işlemlerindeki güçlük gibi özelliklere sahip olduğundan daha az tercih edilir (Zhang, Duan, & Esmaeili, 2022).

2.3.3. Heterojen katalizörler

Heterojen katalizörler, reaktant ya da ürün ile farklı fazda olduğundan ayırma prosesi uygulanırken homojen katalizörlere kıyasla daha kolay ayrılır. Tekrar kullanılabilir olması, daha az tehlikeli madde sızıntısı ve atık su üretiminin düşük miktarda olması avantajları arasındadır. Heterojen bazik katalizörler yüksek reaksiyon hızı ve yüksek katalitik aktiviteye sahiptir.

Heterojen bazik katalizörlerin depolama esnasında nemden büyük oranda etkilenmesi en önemli dezavantajları arasındadır. Yüksek orandaki serbest yağ asidi içeriği biyodizel yakıt verimini kötü etkilediğinden sabunlaşmaya sebep olur (Bashir, ve diğerleri, 2022).

Asidik katalizörler bazik katalizörlerle karşılaştırıldığında, ham maddelerdeki serbest yağ asitlerinden etkilenmez. Geri kazanılan ve yeniden kullanılan karakteristik ve çevresel iyi huylu özelliklere sahip heterojen asit katalizörleri, homojen asit katalizörlerinin ikamesi olarak araştırılmıştır. Ayrıca, heterojen asit katalizör tarafından katalize edilen eşzamanlı esterleştirme ve transesterifikasyon reaksiyonunun yüksek verimli heterojen asit katalizörlerinin olduğu düşük dereceli hammaddelerle biyodizel üretimi için en ekonomik görünüm ve gelişme potansiyeli teknolojisi olduğu kanıtlanmıştır. Heteropoli asitler, katyon değişim reçineleri, metal oksitler heterojen asit katalizörlere örnektir (Zhou, Niu, & Li, 2016).

2.4. Biyodizel Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Yaklaşık 100 yıl önce bitkisel kaynaklı yağlar dizel motorlarında direkt olarak kullanılmasına rağmen bitkisel kaynaklı yağların düşük uçuculuğu, yüksek parlama noktası, yüksek viskozite ve karbon salınımı gibi özellikler motorda çeşitli problemlere yol açmaktaydı. Transesterifikasyon yöntemi sayesinde bu sorunlar minimize edilebilir. Kullanılan hammaddeler bitkisel, hayvansal, atık ve mikrobiyal yağlardır.

Üretimde kullanılan hammaddeler kendi aralarında kategorize edilir. Birinci, ikinci, üçüncü ve dördüncü nesil hammadde olarak dörde ayrılır.

2.4.1. Birinci nesil hammaddeler

Yenilebilir yağlardan ve biyokütleden oluşan birinci nesil hammaddeler en geniş kullanım alanına sahiptir. Yenilebilir yağların biyodizel için uygun bir hammadde olması, gıda fiyatlarını olumsuz etkilemektedir. Toprak bozulması, su kıtlığı, ormansızlaşma, biyolojik çeşitlilik kaybı birinci nesil hammaddelerin çevreye açtığı olumsuz özellikler arasındadır (Mohiddin, ve diğerleri, 2021).

2.4.2. İkinci nesil hammaddeler

Biyodizel üretimi için yemeklik yağa olan bağımlılığı azaltmak için yenilebilir olmayan yağların kullanılması çözümlerden biridir. Bu günlerde, yenmeyen yağlar, dünyanın birçok yerinde, özellikle de yemeklik yağ bitkileri yetiştirmek için uygun olmayan çorak arazilerde geniş mevcudiyetleri nedeniyle dünya çapında önem kazanmaktadır. Bu onların gıda ile rekabetini ortadan kaldırır, üretim daha verimlidir, ormansızlaşma oranı azalır ve yemeklik yağlardan daha ekonomiktirler. Karanja, kanola, jatropha ve ham kauçuk yağı en popüler yenilemeyen yağlardandır. Tablo 2.3’de bazı biyodizel hammaddelerinin içerisindeki doymuş ve doymamış yağların miktarları verilmiştir.

İkinci nesil hammaddelerin dezavantajı her toprakta yetişmemesi ve kolayca ulaşılabilir olmamasıdır. Balık yağı, don yağı, kümes hayvanları yağı gibi yenilemeyen yağlar da bu kategoride yer alır. Bu yağların yenilebilir yağlara göre çeşitli avantajları olmasına rağmen serbest yağ asidi içeriği, nem ve diğer safsızlıklar açısından yenilebilir yağlardan daha düşüktür (Singh D. , ve diğerleri, 2020).

Tablo 2.3. *Biyodizel hammaddelerindeki doymuş ve doymamış yağlar* (Singh D. , ve diğerleri, 2020)

Hammadde	Oleik asit (%)	Linoleik asit (%)	Palmitik asit (%)	Stearik asit (%)	Linolenik asit (%)
Palmiye	36-44%	9-12%	39-48%	3-6%	-
Soya fasulyesi	20-30%	50-60%	6-10%	-	5-11%
Ayçiçek	15-40%	30-70%	5-8%	2-6%	-
Pamuk tohumu	19.2-23.26%	55.2-55.5%	11.67-20.1%	-	-
Jatropha	34.3-44.7%	31.4-43.2%	13.6-15.1%	7.1-7.4%	-
Jojoba	43.5-66%	25.2-34.4%	-	-	-
Karanja	44.5-71.3%	10.8-18.3%	-	2.4-8.9%	-
Mahua	41-51%	8.9-18.3%	16-28.2%	20-25.1%	-
Keten tohumu	20.17-24.05%	46.10-51.12%	5.85-6.21%	5.47-5.63%	-
Neem	25-54%	6-16%	-	9-24%	-
Kauçuk tohumu	24.6%	39.6%	-	-	16.3%
Tobacco	-	69.49-75.58%	-	-	-

2.4.3. Üçüncü nesil hammaddeler

Üçüncü nesil hammaddeler alglerden oluşur. Algler makroalgler ve mikroalgler olmak üzere ikiye ayrılır. Çevre dostu olan algler büyümek için bol güneş ışığına, suya CO₂'ye ve besin maddelerine ihtiyaç duyarlar. Büyüme için küçük alanlar yeterlidir (Mohiddin, ve diğerleri, 2021).

Mikroalgler, farklı ürünler için hammadde olarak kullanılabilecek yüksek miktarda protein, lipit ve karbonhidrat içerir ve karıştırma ve konsantre etme işlemlerini içeren açık havuzlarda veya kapalı sistemlerde yetiştirilirler. Mikroalgler deniz suyu, atık su ve tuzlu-alkali topraklarda yetiştirilebilir. Sonuç olarak, gıdalarla arazi rekabeti için herhangi bir çatışmaya neden olmaz (Chen, ve diğerleri, 2020).

2.4.4. Dördüncü nesil hammaddeler

Fotobiyolojik güneş yakıtları ve elektro-yakıtlar, dördüncü nesil biyodizellerde ele alınmaktadır. Solar biyoyakıtlar, güneş enerjisinin hammadde kullanılarak biyodizele dönüştürülmesiyle üretilir, bu dönüşüm yöntemi yeni bir araştırma alanıdır.

Hammaddeler yaygın olarak bulunur, tükenmez ve ucuzdur (Singh D. , ve diğerleri, 2020).



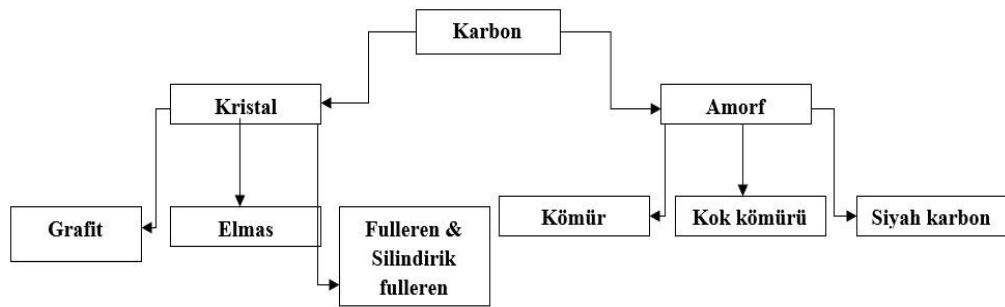
3. KARBON BAZLI MALZEMELER

Karbon malzemeler esas olarak karbon elementinden oluşur. Karbon atomik yapısı, kendine ve diğer elementlere bağ kurmasını sağlayan benzersiz özellikler sağlar. Çeşitli amaçlar için kullanımı eski Mısır uygarlıklarından bu yana tarihlenmektedir. Linyit ve antrasit gibi yenilenemeyen kaynaklardan, karbonhidratlar ve biyokütle gibi biyokütle yan ürünlerine kadar birçok karbon öncüsü vardır.

Karbon bazlı malzemeler şekil ve boyutları açısından sıfır boyutlu nano malzemeler (karbon noktaları), tek boyutlu nano malzemeler (karbon nano tüpleri ve karbon nanofiberler), iki boyutlu nano malzemeler (grafen) ve üç boyutlu nano malzemeler (karbon süngerler) olarak sınıflandırılır.

Gözenekli malzemeler geniş spesifik yüzeyleri, yüksek kimyasal kararlılıkları, sayısız gözenekleri, benzersiz elektriksel, optik, termal ve mekanik özellikleri ve sıklıkla daha yüksek reaktiviteleri nedeniyle ve ayrıca ayarlanabilir bir gözenek yapısı, büyük fiziksel ve kimyasal kararlılık avantajlarına olduğundan karbon bazlı malzemelerin ilgi çekici alanlarından. Gözenekli malzemeler, IUPAC'a göre onları oluşturan gözeneklerin boyutuna göre üç sınıfa ayrılır. 0-2 nm aralığında gözenek boyutuna sahip olan malzeme mikro gözenekli, 2-50 nm aralığında gözenek boyutuna sahip olan malzeme mezo gözenekli, 50-100 nm aralığında gözenek boyutuna sahip olan malzeme makro gözenekli olarak adlandırılır (Soffian, ve diğerleri, 2022).

Karbon malzemeler, amorf ve kristal karbonlar olmak üzere kendi aralarında ikiye ayrılırlar. Karbon malzemelerin sınıflandırılması Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Karbon türleri (Zailan, Tahir, Jusoh, & Zakaria, 2021)

Karbon malzemeler, güçlü asidik ve alkali ortamlarda yüksek termal direnç ve kararlılık gibi özellikler sunar. Kimyasal yüzeyi (fonksiyonel gruplar) ve dokusal

özellikleri (gözenekli yapı), diğer fonksiyonel grupları tutturmak için destek olarak kullanılmalarına izin vererek değiştirilebilir, bu nedenle genellikle hidrofobik olduklarında katalizörler için uygun adaylar olarak kabul edilirler. Karbon bazlı katalizörler arasında son yıllarda sülfonatlı karbonlar ön plana çıkmıştır (Fonseca, Spessato, Cazetta, Silva, & Almeida, 2022). İyi bir dönüşüm ve ürün verimi elde edilmesine rağmen sülfonatlı katalizörlerin hazırlanması karmaşıktır ve büyük miktarda atık gaz ve sıvı üretilir (Mao, Zhang, Zhang, Jia, & Yao, 2019).

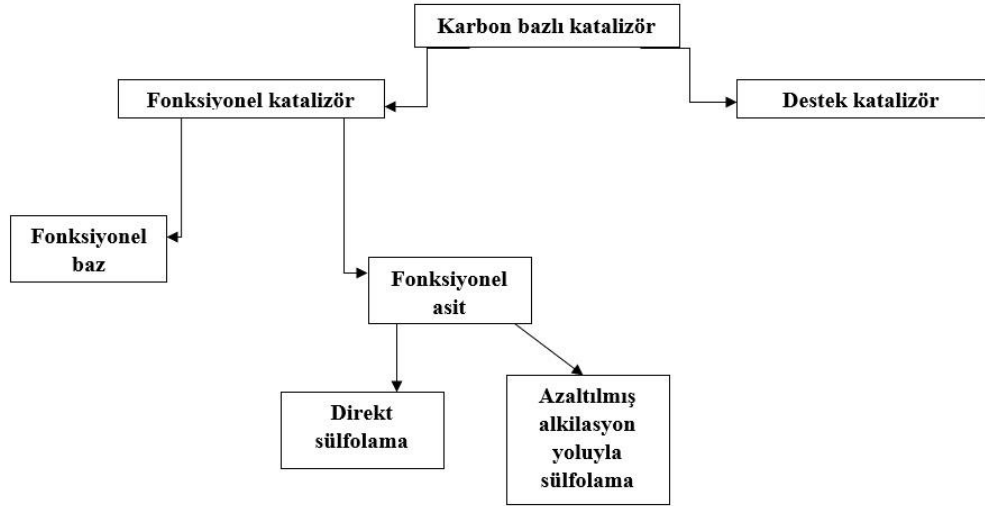
Son zamanlarda, karbon bazlı malzemeler, bulunabilirlikleri, kolay ve ucuz sentezleri ve metalik olmayan bileşimleri nedeniyle biyodizel üretimi için ilginç, verimli ve alternatif heterojen katalizörler olarak kullanılmaya başlanmıştır. Karbon bazlı katalizörler ayrıca yüksek asit yoğunlukları ve kararlı çerçeveleri nedeniyle asit katalizli reaksiyon için kimyasal inertlik, termo-mekanik kararlılık, yapısal çeşitlilik, iyi katalitik aktivite sergilerken, içerdikleri hidrofobik karbon tabakaları nedeniyle de iyi hidrofobiklik gösterirler (Orege, ve diğerleri, 2022).

3.1. Aktif Karbon

Aktif karbon, homojen bir mikro gözenek ve makro gözenek dağılımına sahip olan ve böylece kimyasal bir reaksiyon sırasında adsorpsiyon için uygun olan geniş bir yüzey alanı sağlayan amorf bir karbondur. Aktif karbon tipik olarak yüksek karbon içeriğine sahip odun, kömür, hindistancevizi kabukları, turba ve petrol kalıntıları gibi malzemelerden piroliz veya hidrotermal karbonizasyon tekniği ile başlatılan karbonizasyon işlemi ile sentezlenir.

Aktif karbon kimyasal veya enzimatik katalize dayalı reaksiyon için düşük maliyetli ve umut verici bir katı taşıyıcı olarak tanımlanmıştır. Kimyasal ve fiziksel aktivasyon yoluyla çeşitli karbonlu malzemelerden elde edilebilirler. Yüksek derecede gözeneklilik, düşük maliyet, ısı ve radyasyon direnci, oksitlerin varlığı nedeniyle yüksek katalitik aktivite gibi karakteristik özellikler, biyodizel üretiminde bir katalizör olarak onları çekici kılmaktadır (Orege, ve diğerleri, 2022).

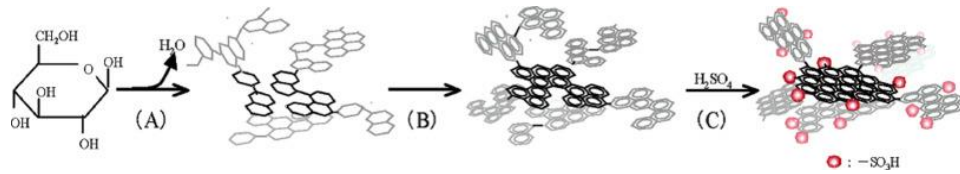
Karbon katalizörü fonksiyonel ve destek katalizörü olarak kullanılabilir. Karbon bazlı katalizörlerin sınıflandırılması Şekil 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Katalizör olarak kullanılan karbona genel bakış (Zailan, Tahir, Jusoh, & Zakaria, 2021)

3.2. Sülfonatlı Karbonlar

Sülfonatlı karbonlar, türbostratik polisiklik aromatik katmanların amorf yapısında bulunan kimyasal elementlerden oluşur. İlk sülfonatlı karbonlar karbonhidratlardan hazırlanmıştır. Sülfonatlı karbon hazırlamak için öncelikle dehidrasyon ile C-O-C bağları karbonizasyon ya da piroliz yöntemiyle ayrışır, aromatik karbon halkaları oluşur ve amorf karbon elde edilir. -SO₃H grupları, karbon halkalarına sülfonasyon yoluyla dahil edilir. Sülfonasyon reaksiyonunda, aromatik karbon halkalarının oksidasyonu meydana gelir, böylece sülfonik gruplar karbon bazlı olana kovalent olarak bağlanır. Ayrıca, sülfonasyon sırasında diğer oksijenli gruplar oluşur. Şekil 3.3'te sülfonatlı karbon hazırlama prosesi verilmiştir.



Şekil 3.3. Sülfonatlı karbon hazırlama aşamaları (Fonseca, Spessato, Cazetta, Silva, & Almeida, 2022)

Sülfonatlı karbonun katalitik özellikleri, konsantre sülfürik aside yakındır. Asit özelliği, yüzeyinde farklı kuvvetlere sahip üç ana asidik grubun varlığından kaynaklanmaktadır: karboksilik asit (-COOH), fenolik asit (-OH) ve sülfonik asit (-SO₃H). Sülfonatlı karbonlar, yüzeylerinde başka bir asit grubunun varlığı ile diğer asit katalizörlerinden farklıdır. Bu malzemeler, hidrofilik grupların (-COOH ve -OH) varlığından dolayı yüzeylerinde su gibi hidrofilik molekülleri içerebilir. Böylece, reaksiyon reaktifleri, küçük bir yüzey alanına sahip malzemelerde bile, katalitik

aktiviteden sorumlu olan ve reaksiyon hızlarını artıran sülfonik gruba kolay erişime sahiptir. Bununla birlikte, hidrofilik gruplar, hidrofobik moleküllerin kütleye erişimini engelleyebilir, böylece reaksiyonlar genellikle katalizörün yüzeyinde meydana gelir ve katalitik aktiviteyi azaltır. Yüzey alanının geliştirilmesi, katalizör yüzeyinin hidrofobikliğini koruyarak bu soruna geçici bir çözüm getirebilir.

3.3. Karbon Nanotüpler

Karbon nanotüpler fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı çevre bilimi, enerji kullanımı ve mekanikte yaygın olarak kullanılmaktadır. Karbon nano tüpler, esas olarak karbon atomu sp^2 kovalent bağ yapısı ile hibritlenen tek, çift veya çoklu duvarlara sahip boru şeklindeki tek boyutlu nano malzemelerdir ve temel yapısal birimi karbon altıgendir. Karbon nano tüpler, tamamen düz değildir ve yüzeylerinde yerel içbükey ve dışbükey parçalar bulunur. Bu parçalar, genellikle karbon nano tüplerin sarmal yapısını değiştiren, dokuma işlemi sırasında karbon beşgenlerinin (pozitif bükülme) ve karbon yedigenlerin (negatif bükülme) topolojik kusurlarının karbon altıgenden oluşması nedeniyle elektronik bant yapılarında değişikliklere neden olur (Wu, Liu, Reddy, & Zhou, 2022).

3.4. Karbon Bazlı Malzeme Sentezi

İstenilen ürün özelliklerine ve ürünün uygulama alanına bağlı olarak karbonlu malzeme çeşitli yöntemlerle sentezlenebilir. Karbonlu malzeme hazırlama prosesleri doğrudan karbonizasyon (piroliz), hidrotermal karbonizasyon ve karbon nano yapı sentezi prosesleri olarak kategorize edilebilir. Piroliz ve hidrotermal karbonizasyon teknikleri, biyokütleden (karbonhidrat, aktif karbon, hidrokömür ve biyokömür) türetilen karbonlu materyal üretmek için kullanılan en yaygın yöntemlerdir. Piroliz, yüksek sıcaklıklarda inert veya sınırlı oksijen atmosferinde gerçekleştirilir, hidrotermal karbonizasyon ise biyokütleyi karbonlu malzemelere dönüştürmek için kullanılan termokimyasal bir işlemi ifade eder (Manasa, Sambasivam, & Ran , 2022).

3.4.1. Karbonizasyon (piroliz)

Karbonlu malzemenin hava yokluğunda ve inert ortamın (N_2 , argon) varlığında, yüksek sıcaklıkta CO_2 , CO , H_2O gibi gazlar veya yoğun sıvılar biçimindeki uçucu organikleri uzaklaştırması karbonizasyon olarak bilinir. Ortaya çıkan ürün, az miktarda nitrojen ve hidrojen içeren saf karbon yapısına sahip kömürdür. Daha basit bir deyişle, organik materyalin karbonizasyonu, inert bir ortamda piroliz yoluyla artan karbon (element) içeriğine sahip katı bir tortu ile sonuçlanır. Piroliz ve hidrotermal

karbonizasyon, biyokütleyi karbona dönüştürmek için en sık kullanılan iki yöntemdir (Manasa, Sambasivam, & Ran , 2022).

Biyokütlenin pirolizi, sıcaklık 300 ila 1200 °C arasında olduğunda, oksijenin sınırlı olduğu bir atmosferde gerçekleştirilir. Isıtma hızlarına bağlı olarak, piroliz, yavaş piroliz ve hızlı piroliz olarak sınıflandırılır. Yavaş piroliz işlemi, daha uzun kalma süresine (>1 saat) ve daha düşük ısıtma hızlarına (5 ila 7 °C dk⁻¹ arası) sahiptir. 400-600 °C sıcaklıkta gerçekleştirilir, bu da maksimum biyokömür verimine ve düşük biyo yağ ve sentez gazı verimine yol açar. Buna karşılık, hızlı piroliz çok daha yüksek bir ısıtma hızına (>200 °C dk⁻¹) ve daha düşük kalma süresine (<10 s) sahiptir ve maksimum biyo yağ verimi avantajını sunar. Reaksiyon süresi, ısıtma hızı ve besleme stoğunun partikül boyutu ile karşılaştırıldığında, sıcaklık piroliz mekanizmasını kontrol etmede ve ardından özellikleri ve biyokömür verimini etkilemede önemli bir rol oynar. Piroliz sıcaklığının artırılması biyokömür verimini, katyon değişim kapasitesini ve besin içeriğini azaltır, ancak aromatisasyon seviyelerini, daha yüksek ısıtma değerini, çözeltideki spesifik yüzey alanını ve pH'ı artırır. Ayrıca, daha düşük piroliz sıcaklığında üretilen biyokömür, daha yüksek sıcaklıklarda üretilen biyokömüre göre daha düşük kararlılık oranına sahiptir. Düşük sıcaklık pirolizinde üretilen biyokömür, düşük iletkenlikleri, düşük özgül yüzey alanı ve düşük gözenek özellikleri nedeniyle enerji depolama ve dönüştürme malzemeleri olarak kullanılmaya uygun değildir. Bu nedenle uygulama öncesinde yüzey modifikasyonu ve aktivasyon işlemleri gereklidir (Zhu & Xu, 2020).

3.4.2. Hidrotermal karbonizasyon

Karbon malzeme sentezinde kullanılan piroliz düşük nem kapasitesine sahip biyokütleler için uygun iken düşük sıcaklıkta işleme yöntemi olarak hidrotermal karbonizasyon, yüksek nem içeriğine sahip hammaddeler için uygundur. Kapalı bir reaktörde, 120-250 °C'lik düşük sıcaklıklarda, suyun kendi kendine oluşturduğu basınçta gerçekleştirilir. Hydrochar, yaklaşık %40-70 verimle ana ürün olarak üretilir. Karbonhidratlardan türetilen hidrotermal karbonlar, normalde çeşitli polar işlevselliklere sahip küresel şekilli parçacıklardır ve onlara hidrofilik özellikler kazandırır. Hidrotermal karbonizasyondan sonra, biyokütle öncülerinin morfolojisi bir dereceye kadar homojenleştirilebilir. Parçacıkların boyutu, karbonizasyon süresine ve öncül konsantrasyonlarına göre değişir (Zhu & Xu, 2020).

Hidrotermal karbonizasyon tekniği ile sentezlenen çeşitli hammaddeler bulunmaktadır. Bunlar glukoz, selüloz, tarımsal atık, gıda atığı, alg ve su kültürü atığı örnek verilebilir. Hidrotermal  r nler genellikle katı (hidrok m r gibi karbonca zengin malzeme), sıvı (biyoyağ) ve gaz (CH_4 , CO , CO_2 gibi sentez gazları) bileşenlerinden oluşur. Bu türün özellikleri, süreç koşulları ve dağılımı hammaddeden büyük ölçüde etkilenir. Katı karbon bakımından zengin malzeme, birincil hidrotermal karbonizasyon ürünü olarak görülür ve homojen ve hidrofobik özelliği nedeniyle süspansiyondan etkin bir şekilde izole edilebilir. Ayrıca, hidrotermal karbonizasyon parametreleri hidrok m r n fizikokimyasal özelliklerinde büyük bir çeşitlilik oluşturabilir (Khan, ve diğerleri, 2019).

Hidrotermal karbonizasyona etki eden belirli parametreler vardır. Bunlar sıcaklık, süre ve basınç bunlardan bazılarıdır.

3.4.2.1. Sıcaklık

Hidrotermal karbonizasyon işlemindeki reaksiyon hızı, sıcaklıktan önemli ölçüde etkilenir. Hidrotermal proste, kritik altı bölgelerde iyonik reaksiyonu başlatan su özelliklerinin kilit faktörü olduğu için sıcaklık hayati bir faktördür. Kilit noktanın ötesinde, reaksiyon mekanizması süper kritik bölgede iyonik reaksiyonlardan serbest radikal reaksiyonlara geçer. İyon liderliğindeki hidrotermal reaksiyonda, artan sıcaklık suyun viskozitesini değiştirerek gözenekli ortama kolay nüfuz etmeyi sağlar ve bu nedenle biyokütleyi daha da bozar (Khan, ve diğerleri, 2019).

3.4.2.2. Basınç

Hidrotermal reaksiyonda artan basınçla, viskozite ve yoğunluk gibi su özellikleri büyük ölçüde etkilenir ve bu nedenle hidrotermal ağ reaksiyonu, Le Chatelier ilkesi olarak da bilinen denge yasasını takip eder. Daha yüksek bir reaksiyon basıncında, ana genel reaksiyonlar baskı altında kaldığından hem dehidrasyon hem de dekarboksilasyonun basitçe belirlenebilir (Lachos-Perez, Torres-Mayanga, Abaide, Zabet, & Castilhos, 2022).

3.4.2.3. Süre

Zaman, hidrotermal karbonizasyon sürecini etkileyen bir diğer önemli faktördür, daha uzun reaksiyon süresi daha şiddetli reaksiyonlara neden olur. Bu nedenle, daha yüksek dönüşüm oranları elde edilir. Hidrotermal reaksiyon zamana karşı daha az duyarlı olmasına rağmen katı içerik artan kalış süresi ile azalır (Ababneh & Hameed, 2021).

4. HETEROPOLİ ASİTLER (HPA)

Heteropoli asitler, daha yüksek Brønsted asitliği, proton hareketliliği ve seçiciliği açısından diğer homojen ve heterojen asit katalizörlerine göre daha iyi katalizörlerdir. Çevre dostu ve toksik olmamaları bir başka avantajlarıdır. Genel olarak, transesterifikasyon sırasında katalizör çevresinde su oluştuğunda, reaktanlar katalizör aktif bölgelerine erişemez, su bir bariyerdir. Bununla birlikte, heteropoli asit katalizörleri yüksek serbest yağ asidi ve su içeriğine duyarlı olmadığından, alkoliz reaksiyonlarında aktif katı asit katalizörleri olarak görev yaptıklarından, transesterifikasyon sırasında su oluşumunun ve heteropoli asit katalizörleri ile etkileşimin hiçbir etkisi yoktur. Fosforik ve sülfürik asitlere kıyasla suda daha düşük proton çözünürlüğü gösterdiler (Esmi, Borugadda, & Dalai, 2022).

Heteropoli asitler daha çevre dostu ürünler üretmek için kullanılan potansiyel katalizörlerdir. Bununla birlikte, heteropoli asitler düşük yüzey alanına sahip katılardır. Ayrıca suda, gliserolde, alkil alkollerde ve biyokütlede yaygın olarak bulunan diğer polar bileşiklerde çözünürler. Heteropoli asitlere dayalı heterojen katalizörler silika, karbon, zirkonya ve moleküler elekler gibi yüksek yüzey alanlı katı maddeler üzerine yüklenebilir. Bu destek katıları üzerinde heteropoli asitlerin dağılmasına rağmen, katalizörün suda çözünmesi her zaman üstesinden gelinmesi gereken bir eksikliktir (Silva & Liberto, 2016).

Heteropoli asitler, vanadyum (V), molibden (Mo), tungsten (W) gibi asidik hidrojen-oksijen-ekleni atomlarından ve silikon (Si), arsenik (As) veya fosfor (P) gibi hetero atomlardan oluşur. Heteropoli asit katalizörleri, yüksek oksitleme yetenekleri, asitlikleri ve termal kararlılıkları nedeniyle çok işlevli yeşil katalizörler olarak kabul edilir. Heteropoli asitler yapılarına göre Keggin tipi heteropoli asitler, Well-Dawson tipi heteropoli asitler ve Anderson tipi heteropoli asitler olarak sınıflandırılır.

4.1. Keggin Yapısı Heteropoli Asit

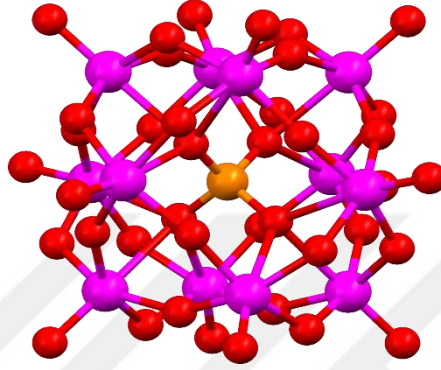
Heteropoli asitin Keggin yapısının genel formülü $H_{8-x}X^xM^{12}O^{40}$ 'tır.

M atomu Mo^{VI} , W^{VI} iken

X ise P^V , Si^{IV} , Ge^{IV} , As^V 'dir.

Keggin tipi heteropoli asitler, uygun bir taşıyıcı malzemeyi hareketsiz hale getirerek geliştirilebilen küçük bir yüzey alanına sahiptir. İmmobilizasyon için karbon, silika,

reçine, zeolit ve metal oksitler gibi taşıyıcı malzemeler kullanılmıştır. Bu malzemeler, biyodizel üretiminde yüzey alanı termal kararlılığını artırır ve çözünürlüğü ve reaksiyon ortamındaki sızıntıyı azaltır. Diğer heteropoli asit türleri ile karşılaştırıldığında, Keggin yapılı heteropoli asitlerin, kararlı yapıları, yüksek seçicilikleri, yüksek termal stabiliteleri ve sentez kolaylığı nedeniyle diğer HPA'lara göre daha fazla tercih edilirler (Orege, ve diğerleri, 2022).



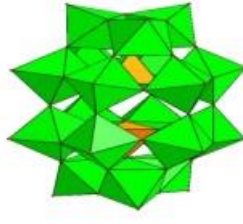
Görsel 4.1. Keggin yapısına ait heteropoli asit (Ertaş, 2018)

Heteropoli anyonun düzenlenmesi, heteropoli asitlerin aktivitesinde temel bir rol oynar. Sentez sıcaklığı sıklıkla heteropoliasit hidrasyon seviyesini kontrol eder. Keggin birimi başına su molekülü miktarı 13 ila 30 molekül mol arasında değişebilir. Hidratlı heteropoli asit, yüksek proton hareketliliği sergileyen nispeten hareketli yapısal birimlerden oluşan ayrı bir iyonik yapıya sahiptir. 573 K'ye yakın yüksek sıcaklıklarda ısıtma, komşu heteropolianyonların oksijen atomlarına doğrudan bağlı H + kationlarını bırakarak su moleküllerini uzaklaştırır. Bu dönüşümler Keggin'in anyon yapısını yok etmek için yeterli değildir, çünkü sadece 623 K'den yüksek sıcaklıklarda ısıtma Keggin yapısını bozabilir. Keggin heteropoli asitleri sırasıyla $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiW_{12}O_{40}$ ve $H_3PMo_{12}O_{40}$ için 738, 718 ve 648 K'ye eşit ayrışma sıcaklıkları ile yüksek termal stabiliteye sahiptir (Silva & Liberto, 2016).

4.2. Well-Dawson Tipi Heteropoli Asit

Wells-Dawson yapısının kimyasal gösterimi $[X^{n+})_2M_{18}O_{62}]^{(16-2n)}$ dir. X tipik olarak P^V , S^{VI} , As^V iken M atomu ise Mo^{VI} , W^{VI} dir.

Proseslerde süper asit olarak sıklıkla kullanılan Wells–Dawson asitleri (fosfotungstik $H_6P_2W_{18}O_{62} \cdot 24H_2O$, fosfo-molibdik $H_6P_2Mo_{18}O_{62} \cdot nH_2O$ ve arsenik-molibdik $H_6As_2Mo_{18}O_{62} \cdot nH_2O$) dir.



Görsel 4.2. Wells-Dawson yapısına ait heteropoli asit (Ertay, 2018)

5. LİTERATÜR ARAŞTIRMALARI

Yapılan bu çalışmada D-glukozun hidrotermal yöntem ile sentezi, biyodizel sentezinde kullanılan farklı katalizör türleri ile ilgili araştırmalara yer verilmiştir.

5.1. Literatür Çalışması

Yapılan bu çalışmada literatür kaynakları incelenerek Tablo 5.1’de biyodizel sentezinde kullanılan katalizörler, Tablo 5.2’de oleik asitten biyodizel sentezinde kullanılan katalizörler ve Tablo 5.3’te D-glukozdan karbon malzeme sentezi ile ilgili çalışmalara yer verilmiştir.

Tablo 5.1. Farklı katalizörler kullanılarak biyodizel sentezi

Katalizör	Reaksiyon süresi	Sıcaklık (°C)	Verim/Dönüşüm	Kaynak
H β	40 dakika	75°C	91%	(Umriga r, Chakraborty, Parikh, & Kohli, 2022)
H β	40 dakika	75°C	90%	(Umriga r, Chakraborty, Parikh, & Kohli, 2022)
H β	40 dakika	75°C	94%	(Umriga r, Chakraborty, Parikh, & Kohli, 2022)
Karbon katalizör	6 saat	80 °C	96%	(Chen & Fang, 2011)
Cu ₃ (MoO ₄) ₂ (OH) ₂	5 saat	140 °C	98.38%	(Silva Junior, ve diğerleri, 2021)
Sn-SBA-15-PrSO ₃ H	2 saat	100 °C	96%	(Tututi-Ríos, González, Cabrera-Munguia, Gutiérrez-Alejandre, & Rico, 2022)

Tablo 5.1. (Devam) Farklı katalizörler kullanılarak biyodizel sentezi

Katalizör	Reaksiyon süresi	Sıcaklık (°C)	Verim/Dönüşüm	Kaynak
HPW30/ACP	2 saat	115 °C	86.4%	(de Almeida, ve diğerleri, 2021)
BS _{1.8}	3 saat	100 °C	95%	(Ballotin, da Silva, Lago, & Teixeira, 2020)
CS _{0.073} O _{0.541}	12 saat	80 °C	90%	(Chen & Fang, 2011)
0.3HPW/OM S-SO ₃ H	10 saat	120 °C	95.3%	(Yu, ve diğerleri, 2022)
SBA-15-SO ₃ H-5	10 saat	120 °C	57.4%	(Yu, ve diğerleri, 2022)

Umrigar ve arkadaşları mikrodalga reaktörü kullanarak oleik asitin farklı alkoller ile esterifikasyonu çalışmalarında yüksek Bronsted asit içeriğine sahip H β katalizörünü kullanarak, oleik asitin dönüşümünü incelemiştir. Metanol kullanarak esterifikasyon yapıldığında dönüşüm %91 gelmiştir ancak ana ürün olan metil oleat %86 oranında iken kalan %14 ise istenmeyen ürünlerdir. Oleik asit ile etanol esterifikasyonunda ise dönüşüm %90 olmasına rağmen etil oleat seçiciliği düşmüştür. Oleik asit ile propanol esterifikasyonunda da dönüşüm %94 olmasına rağmen propil oleat seçiciliği düşük çıkmıştır. Yapılan bu çalışmada metanol, kolayca parçalanması ve metil oleata dönüşmesi sebebiyle, diğer kullanılan alkollere kıyasla, en uygun alkoldür (Umrigar, Chakraborty, Parikh, & Kohli, 2022).

Almeida ve arkadaşları oleik asit ile metanol esterifikasyonunda katalizör olarak çarkıfelek meyvesinin hammaddesinden aktif karbon elde ederek aktif karbonun üzerine tungstofosforik asiti ıslak emdirme ve süspansiyon emdirme ile yöntemiyle üzerine yüklemiştir. Tungstofosforik asitin aktif karbon üzerine süspansiyon ile emdirme yöntemi

yüklenmesi, biyodizel sentezi için daha aktif ve daha kararlı bir katalizör elde etmek için daha belirleyici olduğunu göstermiştir. Süspansiyon ile tungstofosforik asit yüklenmesi sonucunda destek madde ile güçlü bir etkileşim içerisinde olduğu görülmüştür (de Almeida, ve diğerleri, 2021).

Chen ve arkadaşları glukoz-niştasta karışımını piroliz ederek üzerine H_2SO_4 eklemiştir. Elde edilen karbon bazlı katalizörün oleik asit ile transesterifikasyonu sonucunda katalitik aktivitesinin oldukça yüksek olduğu gözlemlenmiştir (Chen & Fang, 2011).

Yu ve arkadaşları tungstofosforik asit ve propil sülfonik asit içeren HPW/OMS- SO_3H katalizörünü doğrudan sentez yöntemi ile elde etmiştir. Katalizörün karakteristik yapısı incelendiğinde tungstofosforik asitin Keggin yapısının bozulmadığı görülmüştür. Biyodizel sentezi, yağ banyolu ısıtıcı ile hidrotermal olarak Teflon kaplı paslanmaz çelik otoklav reaktör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Saf HPW ile 0.3HPW/OMS katalizörünün oleik asit dönüşümü incelendiğinde homojen HPW katalizörünün dönüşümünün çok daha yüksek olduğu görülmüştür. Tek fonksiyonel grubu bulunan 0.3HPW/OMS ve SBA-15- SO_3H -5 katalizörlerinin katalitik aktivitesi, homojen katalizörler olarak reaksiyonda kullanılan HPW ve H_2SO_4 katalizörlerinin katalitik aktivitesinden düşüktür. Bu yüzden çift fonksiyonel grubu bulunan 0.3HPW/OMS- SO_3H katalizörü ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Toplam asit miktarı artması sebebiyle katalitik olarak artış gözlemlenmiştir (Yu, ve diğerleri, 2022).

Dhawane ve arkadaşları, katalizörü hazırlamak için kullanılacak baklayı ön işlemlerden geçirdikten sonra boyutu küçültülmüş tanecikleri karbonizasyon işlemine tabi tutmuşlardır. Elde edilen karbonize madde, buhar aracılığı ile aktive edilmiştir. Hazırlanan aktif karbon, farklı konsantrasyonlarda ve işlem değişkenlerinde demir sülfatın ıslak emdirme yöntemiyle demir (II) yüklemesi için bir katalizör desteği olarak kullanılmıştır. Mevcut araştırmada, Fe/C katalizörünün sentezi incelenmiş ve kauçuk tohumu yağından biyodizel üretiminde kullanılmıştır. Demir (II) katkılama işleminin parametrik etkileri ve optimizasyonu ayrıca emdirme süresi, sıcaklık, katalizör içeriği ve çalkalama hızı gibi parametrelerin etkisi altında Taguchi yöntemi kullanılarak detaylı olarak incelenmiştir. Taguchi metodu kullanılarak seçilen optimum reaksiyon koşulları 15 saat emdirme süresi, 40°C sıcaklık, 5% katalizör miktarı ve 500 rpm karıştırma hızı ile 96.31% verim elde edilmiştir (Dhawane, Kumar, & Halder, 2016).

Son yıllarda yapılan çalışmalar, tungstofosforik asit ($H_3PW_{12}O_{40}$, HPW), molibdofosforik asit ($H_3PMo_{12}O_{40}$, HPMo) ve tungstosilisilik asit ($H_4SiW_{12}O_{40}$, HSiW) gibi Keggin yapısına sahip (moleküler formül $H_nAB_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ 'dur) heteropoli asitlere odaklanmıştır. Heteropoli asitler genellikle hem sıvı hem de katı halde güçlü Brönsted asitliği sergilemeleri her tür katalizör olarak kullanılmasını sağlarken, reaksiyon tamamlandıktan sonra heteropoli asit katalizörünü sıvı fazdan ayırmak ve geri dönüştürmek elverişli olmaması katı katalizör kullanımına yöneltmiştir. Bunların arasında tungstofosforik asit (HPW), daha güçlü asitliği, daha yüksek termal kararlılığı ve daha düşük oksidasyonu nedeniyle daha çok tercih edilen katalizör olmuştur (Shu, ve diğerleri, 2021).

Tablo 5.2. Oleik asitten biyodizel sentezinde kullanılan katalizörler

Katalizör	Alkol	Reaksiyon koşulları	Dönüşüm (%)	Kaynak
SGSA-6	Metanol	0.1 g katalizör mik., 8 saat, 2.55:1 alkol/yağ oranı, 80°C	93.3%	(Mao, Zhang, Zhang, Jia, & Yao, 2019)
H_2SO_4	Metanol	2.38% katalizör mik., 4 dakika, 8.02:1 alkol/yağ oranı, 20-22°C	80.78%	(Wu, Bashir, & Zhu, 2020)
Bi_2SiO_5	Metanol	0.3 g katalizör mik., 2 saat, 120:1 alkol/yağ oranı, 80°C	90%	(Mahmoud, 2019)
HTC3	Metanol	5% katalizör mik., 2 saat, 20:1 alkol/yağ oranı, 80°C	97.5%	(Rokhum, Changmai, Kress, & Wheatley, 2022)

Tablo 5.2. (Devam) *Oleik asitten biyodizel sentezinde kullanılan katalizörler*

Katalizör	Alkol	Reaksiyon koşulları	Dönüşüm (%)	Kaynak
AS	Metanol	5% katalizör mik., 4 saat, 15:1 alkol/yağ oranı, 120°C	100%	(Prates, ve diğerleri, 2020)
GO- PrSO ₃ H	Metanol	5% katalizör mik., 4 saat, 10:1 alkol/yağ oranı, 80°C	60%	(Masteri- Farahani, Hosseini, & Forouzeshfar, 2020)
La-PW- SiO ₂ /SWCNT	Metanol	1.5% katalizör mik., 8 saat, 15:1 alkol/yağ oranı, 65°C	93.1%	(Shu, Liu ve diğerleri 2022)
[DPhPE- PS][HSO ₄] ₂	Metanol	5% katalizör mik., 3 saat, 10:1 alkol/yağ oranı, 70°C	98.65%	(Han, Yang, & Huang, 2022)
F ⁻ -SO ₄ ²⁻ /MWCNTs	Metanol	0.9% katalizör mik., 6 saat, 12:1 alkol/yağ oranı, 65°C	90%	(Shu, ve diğerleri, 2019)
D418	Etanol	10.2% katalizör mik., 10 saat, 14:1 alkol/yağ oranı, 115°C	92.02%	(Yin, ve diğerleri, 2012)

Tablo 5.2. (Devam) *Oleik asitten biyodizel sentezinde kullanılan katalizörler*

Katalizör	Alkol	Reaksiyon koşulları	Dönüşüm (%)	Kaynak
[BHSO ₃ MI M]HSO ₄	Metanol	10% katalizör mik., 4 saat, 2:1 alkol/yağ oranı, 80°C	92.6%	(Li, Hu, Cheng, & Lou, 2014)
PA-HPW-1	Metanol	7% katalizör mik., 5 saat, 10:1 alkol/yağ oranı, 80°C	100%	(Gong, Lu, Wang, Liu, & Zhang, 2014)

Mao ve arkadaşları, SGSA-6 katalizörünü tek adımlı yöntem olan hidrotermal yöntem ile glukoz hammaddesine farklı konsantrasyonlarda H₂SO₄ sulu çözeltisi ekleyerek hazırlamışlardır. Hazırlanan katalizörler, propiyonik ve oleik asit ile ayrı ayrı reaksiyona sokularak esterleşme reaksiyonu gerçekleşmiştir. Her iki reaksiyonda da H₂SO₄ konsantrasyonu arttıkça katalizörlerin katalitik aktivitesi arttığı gözlenmiştir. Oleik asitin dönüşümü en yüksek konsantrasyona sahip SGSA-6 ile %93,3'e ulaşmıştır (Mao, Zhang, Zhang, Jia, & Yao, 2019).

Han ve arkadaşları, çift fonksiyonel gruba sahip asidik iyonik sıvılara tungstofosforik asit (HPW) ve H₂SO₄ yükleyerek katalizörlerini oleik asit esterifikasyonu için belirli parametrelerde kıyaslamışlardır. [DPhPE-PS] [HSO₄]₂ ile [DPhPE-PS]₃[PW₁₂O₄₀]₂ karşılaştırıldığında asidik bölgelerinin güçlülüğünden dolayı daha yüksek dönüşüm oranına sahiptir. Çift bölgeli asidik iyonik sıvı katalizörü, oleik asit esterifikasyonunun dönüşümünü iyileştirmesi ve çevre dostu olması yönünden verimli bir katalizördür (Han, Yang, & Huang, 2022).

Gong ve arkadaşları, yaptıkları çalışmada pikolinik asite modifiye edilmiş tungstofosforik asit katalizörünü oleik asitten biyodizel sentezinde kullanmışlardır. Reaksiyon koşulları sabit tutularak HPW, Cs₂HPW₁₂O₄₀, PA-HPW-1, PA-HPW-2 ve PA-HPW-3 katalizörleri ile oleik asit esterifikasyonunda dönüşümler GC-MS analizi sonrasında sırasıyla 90.5%, 63.1%, 100%, 85.8%, 79.4%'tür. HPW ve Cs₂HPW₁₂O₄₀'ün dönüşümlerinin farklı olmasının sebebi HPW'nin içerisindeki asit miktarının daha fazla olmasıdır. HPW katalizör olarak kullanıldığında dönüşüm yüksek olmasına rağmen

reaksiyondan ayrılması homojen bir reaksiyon olduğundan zordur. Heterojen katalizör olan PA-HPW-X için modifiye edilmiş numunelerdeki pikolinik asit içeriği arttıkça oleik asit dönüşümü azalmıştır. Katalizör, biyoyakıt sentezine inorganik asit alternatifi sağlar (Gong, Lu, Wang, Liu, & Zhang, 2014).

Prates ve arkadaşları, bu çalışmada madencilik atıklarından üretilen sülfatlanmış demir oksit bazlı heterojen katalizörleri farklı işlemlerden geçirerek hazırlamışlardır. Kuru sentez (DS), ıslak sentez (WS) ve asidik sentez (AS) ile hazırlanan katalizörler aynı koşullarda reaksiyona sokularak dönüşümleri incelenmiştir. Optimum reaksiyon koşulları altında en uygun katalizör AS'dir. Karakterizasyon teknikleri ve katalitik testler ile sülfürik asit ile sentezin (AS), daha fazla miktarda dağılmış asit alanlarının oluşması nedeniyle en verimli süreç olduğunu göstermiştir (Prates, ve diğerleri, 2020).

Yapılan çalışmalar incelendiğinde saf oleik asitten biyodizel eldesinde kullanılan katalizörlerin birçoğu heterojen asit katalizörlerdir. Reaksiyondan kolayca ayrılabilmesi, tekrar kullanılabilir olması bu katalizörlerin tercih sebepleri arasında olmuştur.

Tablo 5.3. *D-glukozdan karbon malzeme sentezi*

Katalizör	Sentez yöntemi	Sıcaklık	Süre	BET yüzey alanı(m ² /g)	Kaynak
D-glukoz	Piroliz	400°C	12 saat	4	(Kefas, Yunus, Taufiq-Yap, & Rashid, 2018)
D-glukoz	Piroliz	400°C	12 saat	4-10	(Lokman, Rashid, Taufiq-Yap, & Yunus, 2015)
D-glukoz	Piroliz	400°C	15 saat	4.1	(Lou, Zong, & Duan, 2008)
D-glukoz	Piroliz	300-550°C	15 saat	2	(Okamura, ve diğerleri, 2006)
D-glukoz	Piroliz	400°C	15 saat	4.13	(Zong, Duan et al. 2007)
D-glukoz	Hidrotermal yöntem	195°C	19 saat	7	(Fraile, García-Bordejé, & Roldán, 2012)

Tablo 5.3. (Devam). *D-glukozdan karbon malzeme sentezi*

Katalizör	Sentez yöntemi	Sıcaklık	Süre	BET yüzey alanı(m ² /g)	Kaynak
D-glukoz	Hidrotermal yöntem	150°C	15 saat	5.9	(de la Calle, Fraile, García-Bordeje, Pires, & Roldán, 2015)
D-glukoz	Hidrotermal yöntem	180°C	24 saat	<1	(Zhang, ve diğerleri, 2010)
D-glukoz	Hidrotermal yöntem	80°C	18 saat	7.364	(Rokhum, Changmai, Kress, & Wheatley, 2022)
D-glukoz	Hidrotermal yöntem	195°C	19 saat	7	(de la Calle, Fraile, García-Bordeje, Pires, & Roldán, 2015)
D-glukoz	Hidrotermal yöntem	150°C	15 saat	5.9	(de la Calle, Fraile, García-Bordeje, Pires, & Roldán, 2015)
D-glukoz	Hidrotermal yöntem	180°C	4 saat	373	(Mao, Zhang, Zhang, Jia, & Yao, 2019)

Kefas ve arkadaşları, karbon nanotüp elde edebilmek için sülfonatlı D-glukoz asit katalizörünü piroliz yöntemini kullanarak sentezlediler. Sentezlenen katalizör D-glukozun sülfonatlanmamış hali ile karşılaştırılması için XRD, FTIR, FESEM, EDS, TGA ve BET kullanılarak karakterize edilmiştir. Yapılan BET analizi sonucunda BET yüzey alanı sülfonatlanmamış D-glukozun 1.32 m²/g iken sülfonatlı D-glukozun 4.47 m²/g'dır. Yüzey alanı teorik olarak katalizörün katalitik aktivitesine katkıda bulunduğundan, D-glukozun sülfonatlandıktan sonra katalitik aktivitesinin arttığını ispatlamışlardır. Sentezlenen katalizör, distile palmye yağı ve metanol ile esterleşme reaksiyonu sonrasında gaz kromatografisi (GC) ile verimi incelenmiştir. %4 katalizör yüklemesi, alkol/yağ oranı 10:1, 65°C ve 4 saat esterleşme reaksiyonu sonucunda %93.23 dönüşüm elde edilmiştir (Kefas, Yunus, Taufiq-Yap, & Rashid, 2018).

Lou ve arkadaşları, D-glukoz, sakkaroz, selüloz ve nişastadan tam olarak karbonize edilmemiş karbonhidratın sülfonasyonu ile hazırlanan karbonhidrat türevli asit katalizörlerin karakterizasyonunu inceleyerek, biyodizel sentezi için kullanmışlardır.

Kullanılan karbonhidratın yapısına bağlı olarak karbonizasyon süresi ve sıcaklığı, sülfonasyon sıcaklığı ve katalizör hazırlama süresi değişkenlik gösterir. Yapılan karakterizasyonlar sonrasında en yüksek yüzey alanı ($7.2 \text{ m}^2/\text{g}$), asit yoğunluğu (1.97 mmol/g) ve sülfür içeriğine (%5,9 ağırlıkça) sahip olan nişastanın katalitik aktivitesinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Karbonhidrat türevli katalizörler, oleik asit ve metanol ile optimum koşullar altında (alkol/yağ oranı 10:1, 0.4 g katalizör, 80°C , 3 saat) reaksiyona girdikten sonra dönüşümlerinin oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Biyodizel üretimi için potansiyel olarak faydalı olmalarının yanı sıra, karbonhidrat türevli katalizörler, heterojen güçlü asit katalizörü olarak geniş uygulamalar bulabilecekleri sonucu çıkarılmıştır (Lou, Zong, & Duan, 2008).

Fraile ve arkadaşları, sulu glukoz çözeltisini Teflon kaplı otoklav reaktöre yerleştirerek farklı konsantrasyonlar (0.55 ve 1 M), sentez sıcaklıkları (180 ve 195°C) ve süreler (8, 19 ve 43 saat) kullanılarak hidrotermal sentez gerçekleştirmişlerdir. Sentezden sonra elde edilen malzeme sülfonatlanmıştır. Yapılan karakterizasyonlar sonrasında, sentez süresi arttıkça yüzey alanına ve gözenek boyutuna minimum etki eden parçacık boyutundaki artıştır. SEM görüntüleri incelendiğinde, sentez süresi arttıkça daha büyük küreler oluştuğu görülmüştür. Hidrotermal sentez kullanılarak D-glukoz için optimum koşullar 195°C ve 19 saat seçilmiştir (Fraile, García-Bordejé, & Roldán, 2012).

Mao ve arkadaşları, D-glukozun sülfürik asit çözeltisi ile farklı konsantrasyonlardaki sentezi 180°C 'de 4 saatte hidrotermal yöntem ile Teflon kaplı paslanmaz çelik otoklav reaktörde gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen katalizörlerin SEM görüntüleri incelendiğinde, en düşük sülfürik asit konsantrasyonunda mikro boyutta küresel parçacıklar görülürken, konsantrasyon arttıkça küreselliğin bozulduğu ve yığılma olduğu görülmüştür. Yüzey alanlarına bakıldığında ise düşük konsantrasyonlu katalizörlerin diğer çalışmalardaki gibi düşük yüzey alanına sahip olduğu ($1-7 \text{ m}^2/\text{g}$), konsantrasyon arttıkça yüzey alanının arttığı görülmüştür. Sentezlenen katalizörler hem propiyonik asit ve metanol esterifikasyonunda hem de oleik asit metanol esterifikasyonunda kullanılmışlardır. Deneysel sonuçlar incelendiğinde, kullanılan sülfürik asit konsantrasyonu arttıkça katalizörlerin katalitik aktivitesi ve seçiciliğinin en yüksek boyuta ulaştığı gözlemlenmiştir (Mao, Zhang, Zhang, Jia, & Yao, 2019).

De la Calle ve arkadaşları, D-glukozu Teflon kaplı bir otoklav reaktörde sülfonatlı ve sülfonatsız şekilde farklı koşullar altında hidrotermal yöntemden geçirmişlerdir.

Hidrotermal yöntem işleminden sonra küresel nano parçacıklar oluşmuştur. Sülfonasyon yolu ile küresel parçacıkların yapısında değişiklik olmadığı gözlemlenmiştir. Sentezlenen sülfonatlı katalizör, gliserolün esterleşmesinde asetik asit, butirik asit ve kaprilik asit ile yüksek bir aktivite göstermiştir. Ürün seçiciliği, reaksiyon sıcaklığı değiştirilerek artmıştır. Yüksek reaksiyon sıcaklıkları ve uzun reaksiyon süresi sülfonik grupların gliserol ile esterleştirilmesi yoluyla katalizörün deaktivasyonuna sebep olmuştur (de la Calle, Fraile, García-Bordeje, Pires, & Roldán, 2015).

Tablo 5.3 incelendiğinde, piroliz ve hidrotermal karbonizasyon işlemi, sülfonasyon adımı destek olarak uygulanan karbon bazlı D-glukozun hazırlanması için en çok kullanılan sentez yöntemleridir. Bununla birlikte, piroliz yöntemlerindeki sıcaklıklar, 300 ila 550 °C arasında kısa bir değer aralığındayken, süreler 12 ila 15 saati kapsamaktadır. Hidrotermal karbonizasyon son yıllarda öne çıkan pirolize alternatif daha düşük sıcaklıklarda kullanılan bir yöntemdir. Tablo 5.3'teki veriler analiz edildiğinde, sülfonatlı karbonlar en yüksek yüzey alanı değerlerini sunmuştur, çünkü yüksek sıcaklık altında piroliz ile birlikte kimyasal veya fiziksel aktivasyon süreçleri gözenekli yapıların verimli gelişimine neden olmuştur. Gözeneklerin hacmi ile ilgili olarak, yüzey alanı ile bir ilişki elde etmek mümkün değildir. BET yüzey alanı, mikro gözeneklerin hacmi ile ilgilidir; mikro gözeneklerin hacmi ne kadar büyükse, yüzey alanı da o kadar büyüktür (Fonseca, Spessato, Cazetta, Silva, & Almeida, 2022).

5.2. Çalışmanın Amacı

Çalışmanın amacı, D-glukoz ve heteropoli asitlerden (tungstofosforik asit, tungstosilisilik asit, molibdofosforik asit) hidrotermal yöntem ile karbon malzeme sentezlenerek oleik asit ve metanol esterifikasyonu reaksiyonundaki dönüşümlerini incelemektir. Bu doğrultuda D-glukozdan elde edilen heteropoli asit yüklü karbon katalizörlerin katalitik aktivitelerini artırmak amacıyla ıslak emdirme yöntemi ile Fe-HPW/CS katalizörü sentezlenmiştir. Tekrar kullanılabilirlik çalışmaları ile de katalizör verimliliği araştırılarak, sentezlenen katalizörün maliyeti ucuz yeşil, etkili, çevre dostu olması amaçlanmıştır. Çalışma iki aşamada yürütülmüştür.

Birinci aşamada;

- 0.1 M D-glukoz ve belirlenen miktarlarda heteropoli asit yükleyerek katalizörlerin sentezlenmesi.
- Sentezlenen katalizörlerin oleik asit ve metanol esterikasyonundaki katalitik aktivitelerinin incelenmesi ve karakterizasyonlarının (XRD, SEM, XRF, N₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon, FT-IR, TGA ve BET) incelenmesi
- En iyi dönüşüme sahip olduğu belirlenen katalizöre katalitik aktiviteyi artırması amacıyla Fe metalinin yüklenmesi.

İkinci aşamada;

- Islak emdirme ve doğrudan ıslak emdirme yöntemi ile sentezlenen Few-HPW/CS ve Fe-HPW/CS katalizörlerinin etkinliklerinin oleik asit ile metanol esterifikasyonu reaksiyonunda karşılaştırılması.
- Her iki katalizörün karakterizasyon çalışmalarının (XRD, SEM, XRF, N₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon, FT-IR, TGA ve BET) yapılması.
- Etkinliği en yüksek bulunan katalizörün tekrar kullanılabilirlik çalışmalarının incelenmesidir.



6. KATALİZÖR KARAKTERİZASYONU

6.1. Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi/ ATR (FT-IR/ ATR)

FT-IR, analitik testler yoluyla malzemeleri ve ürünleri derinlemesine anlamalarına yardımcı olmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. FT-IR'dan elde edilen spektral veriler numunenin kimyasal bileşiminin tanımlanmasına yardımcı olmak için kullanılır. Bu teknik boyalardan, gıdalardan, ilaçlardan, polimerlerden doku ve biyo akışkanlar gibi biyolojik kaynaklı numunelere kadar çok çeşitli malzemeleri araştırmak için uygulanabilir.

FT-IR, organik ve inorganik malzemelerin hem kalitatif hem de kantitatif analizinde kullanılabilir. Orta kızılötesi spektrumun ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) her dalga sayısı için absorpsiyon yoğunluklarından oluşan bir spektrokimyasal bilgiyi kaydeder. Kızılötesi bantlar, moleküler bileşenleri ve bunların ilgili yapılarını tanımlamak için kullanılan titreşim bilgilerini taşır; böylece spektrumlar, çeşitli segmentlerdeki örnekleri taramak ve taramak için kullanılan ayırt edici bir moleküler parmak izi üretir. Biyo-parmak izi bölgesi olarak da adlandırılan biyolojik örnekler için parmak izi spektrumu $1800\text{ ile }900\text{ cm}^{-1}$ arasında değişir ve lipidler, proteinler, karbonhidratlar ve nükleik asitler gibi temel biyomoleküllerin bilgilerini içerir. Bu biyomoleküller için IR imzasındaki değişiklikler, konsantrasyon değişiklikleri (bant yoğunluğundaki değişiklikler) ve moleküler konfigürasyon ve komşu fonksiyonel gruplardaki değişiklikler (bant daha yüksek veya daha düşük dalga sayılarına doğru kayma) ile ilişkilidir (Lilo, Morais, Shenton, Ray, & Guringhe, 2022).

6.2. X-Işınları Kırınım Desenleri (XRD)

X-ışınları kırınım spektroskopisi (XRD), güçlendirilmiş malzemelerin tanımlanması için güçlü bir yöntemdir. Literatürde daha yaygın olarak kullanılan tekniklere kıyasla XRD, elementel bileşimden ziyade yapısal kristalin parametreleri ölçer. X-ışını kırınımı, adli bir ortamda daha az yaygın olmasına rağmen, jeoloji ve toprak bilimi laboratuvarlarında ince taneli malzemelerin analizi için kullanılan standart bir analitik tekniktir. X-ışını kırınımı ile kristal boyutu, ince film veya toz şeklindeki materyaller, örgü parametreler, kristal yapısındaki değişimler, kristal yönlenmesi, atom pozisyonu gibi parametreler hakkında bilgi sahibi olunmasına yardımcı olur. X-ışını kırınımı metal ve alaşım analizlerinde, seramik ve çimento sanayinde, polimerlerin

analizinde, ilaç endüstrisi gibi farklı alanlarda kullanım alanına sahiptir. X-ışını kırınımı yönteminin çalışma prensibi Bragg yasası ile açıklanır.

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

Kristalin atomik kafesindeki düzlemler arasındaki atomlar arası mesafesi (d),

Gelen x-ışınlarının dalga boyu (λ),

X-ışınlarının geliş açısı (θ),

Yansıma düzeni (n)

X-ışını kırınım metodu, her kristalin içerisindeki fazların atomik dizilimlerine göre karakteristik bir düzen içerisinde ışığın kırılmasını sağlayan bir yöntemdir. Bu sayede kırınım numunenin kristal yapısını yansıtır ve her kristal belirli bir şekilde düzenlenmiş belirli bir atom setinden oluştuğundan, yapıcı girişim açıları benzersiz desenler oluşturur. Kristaller için özgün bir yöntem olduğu söylenebilir. X-ışını kırınımı analizi yapılacak numunenin fiziksel veya kimyasal yapısına zarar vermediğinden, numune tekrar kullanılabilir ve küçük miktar kullanılması analizin sonucunu değiştirmez (Bergslien, 2022).

6.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), heterojen organik ve inorganik malzemelerin mikrometreden nanometreye kadar bir ölçekte gözlemlenmesine ve analizine izin veren çok yönlü bir karakterizasyon aracıdır. SEM, çok çeşitli malzemelerin yüzeylerinin üç boyutlu benzeri görüntülerini elde etme yeteneğine sahiptir. SEM öncelikle görüntüleme için kullanılsa da, diğer mikro analizlerde de geniş bir uygulama alanına sahiptir. Taramalı elektron mikroskobunda, mikro analiz edilecek alan, yüzey boyunca bir elektron ışını ile ışınlanır. Elektronun numune yüzeyi ile etkileşimi nedeniyle, yüzeyden ikincil elektron, geri saçılan elektron, X-ışını karakteristikleri ve çeşitli enerjideki diğer fotonlar gibi çeşitli sinyal türleri gelebilir.

SEM'deki görüntüleme sinyalleri, esas olarak topografik değişiklikler nedeniyle farklılık gösterdikleri için düşük enerjili ikincil elektrondan ve geri saçılan elektrondan gelir. Everhart-Thornley dedektörü (ETD) ve lens aracılığıyla (TLD) olmak üzere iki özel dedektör, temel olarak topografik görüntüleme için kullanılır ve hem ikincil elektronları hem de geri saçılan elektronları algılayabilirler. Genellikle, daha düşük çözünürlüklü görüntüleme için ETD kullanılır. Yüksek çözünürlüklü görüntüleme için ise TLD tercih edilir. İkincil elektronları tespit ederek üretilen görüntüler numunenin topografyası

hakkında değerli bilgiler sağlarken, geri saçılan elektronları tespit ederek üretilen görüntüler numunenin bileşimi hakkında çok daha fazla bilgi verir. İki dedektörün de kendilerine ait uygulamaları vardır. Bu dedektörlere ek olarak, modern SEM araçları, herhangi bir malzemenin bileşim analizini sağlayan yerleşik bir enerji dağıtıcı x-ışını (EDX) dedektörü ile birlikte gelir. EDX dedektörü malzemelerin element analizi yapar (Mazumder, Ahmed, Ali, & Lee, 2018).

6.4. Termal Gravimetrik Analiz (TGA)

Termal gravimetrik analiz (TGA), bir numunenin ağırlığının kontrollü bir sıcaklık programı altında sürekli olarak ölçüldüğü bir termal analiz tekniğidir. Numune ağırlığının sıcaklığa veya zamana göre değişimine bağlı olarak, diferansiyel termal gravimetrik (DTG) eğri, numunelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak belirlenebildiği termal gravimetrik analiz eğrisinin farklılaştırılmasıyla elde edilebilir. Termal gravimetrik analizör kullanımı, minimum miktarda besleme stoğu, hassas kontrol ve sıcaklık ve numune ağırlık kaybının kaydı gibi avantajlara sahiptir. Termal gravimetrik analiz, biyokütlenin yaklaşık analizini gerçekleştirmek ve mikroalglerin yanma, ateşleme ve tükenmişlik, burulma, piroliz gazlaştırma ve kimyasal kinetik gibi termal davranışlarını bulmak için kullanılmıştır (Bach & Chen, 2017).

Termal gravimetrik analizde analizi yapılacak numune oda sıcaklığı ile belirlenen sıcaklığa gelene kadar belirli ısıtma hızında ısıtılır. bu sürede kütlesi(ağırlığı) sürekli olarak izlenir. Kütlenin sıcaklığa karşı çizilen grafiğinin adı termogramdır. Termal gravimetrik analiz cihazı hassas analitik terazi, fırın, kontrolör, programlayıcı ve kaydediciden oluşur. Kaydedici, numunenin kütleye karşı sıcaklık grafiğini çizer. Termal gravimetrik analiz cihazı ile numune saflığı, bozunma davranışı ve kimyasal kinetik incelenir (Felix, ve diğerleri, 2022).

6.5. N₂ Adsorpsiyon/Desorpsiyon İzotermi (BET Yöntemi)

Gaz adsorpsiyon ölçümleri, endüstriyel adsorbanlar, katalizörler, pigmentler, seramikler ve yapı malzemeleri gibi çeşitli farklı katı malzemelerin yüzey alanını ve gözenek boyutu dağılımını belirlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Gaz/katı ara yüzeyinde adsorpsiyon ölçümü, katı yüzeylerin doğası ve davranışına ilişkin birçok temel ve uygulamalı araştırmanın önemli bir parçasını oluşturur.

Bir adsorpsiyon izotermi, sabit bir sıcaklıkta adsorbat konsantrasyonunun veya kısmi basıncının bir fonksiyonu olarak adsorban yüzeyine adsorbe edilen moleküllerin

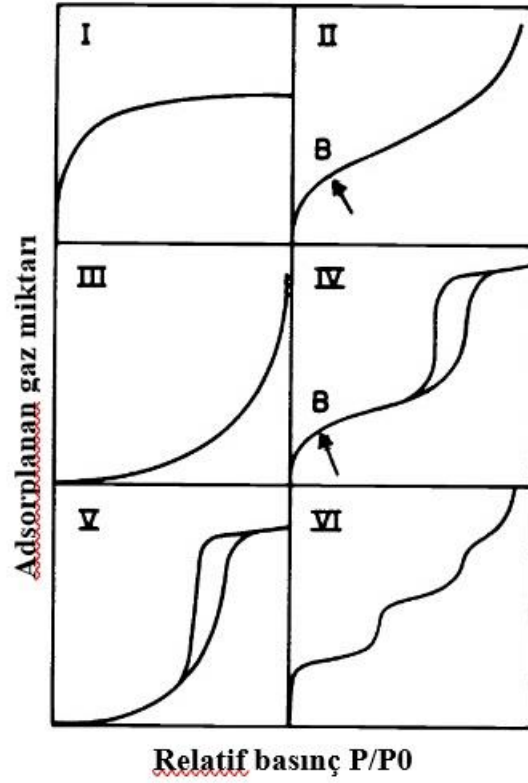
miktarının bir eğrisine karşılık gelir. En uygun izoterm modelini elde etmek için deneysel olarak elde edilen veriler farklı izoterm modellerine uygulanır. Adsorpsiyon mekanizmasını açıklamak için, adsorbat ve adsorban malzemelerin özelliklerine bağlı olarak, bir veya daha fazla izoterm modeli adsorpsiyon işlemi için uygun olabilir. Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin–Radushkevich, Harkins–Jura ve Halsey, Redlich-Peterson ve BET (Brunauer, Emmett ve Teller) gibi çeşitli adsorpsiyon izoterm modelleri, adsorbanların yüzeyleri arasındaki etkileşimler hakkında ayrıntılı bilgi elde etmek için kullanılır. Bu adsorpsiyon izoterm modelleri arasında Langmuir, Freundlich ve BET adsorpsiyon modelleri adsorpsiyon çalışmalarının değerlendirilmesinde en yaygın olarak uygulanan izoterm modelleridir.

Öte yandan, 1938'de geliştirilen Brunauer, Emmett ve Teller (B.E.T.) adsorpsiyon izotermine göre gaz molekülleri adsorbanın homojen yüzeyine birden fazla katman adsorbe eder. Adsorbat molekülleri katı yüzey üzerinde fiziksel olarak adsorbe edilir ve adsorbe edilen katmanların sınırı yoktur. Adsorpsiyon dengesi sağlandığında, katmanların her biri için bir denge durumu oluşur. Ayrıca, ilk katman hariç her katman için eşit adsorpsiyon enerjisi olduğunu varsayar. Adsorbanın yüzey alanı ve gözenek boyutu dağılımı BET yöntemi ile doğrudan ölçülebilir (Büyüktiryaki, Keçili, & Hussain, 2020).

Brunauer-Emmett-Teller (BET) gaz adsorpsiyon yöntemi, teorinin temel aldığı modelin aşırı basitleştirilmesine rağmen, ince bölünmüş ve gözenekli malzemelerin yüzey alanının belirlenmesi için en yaygın kullanılan standart prosedür haline gelmiştir.

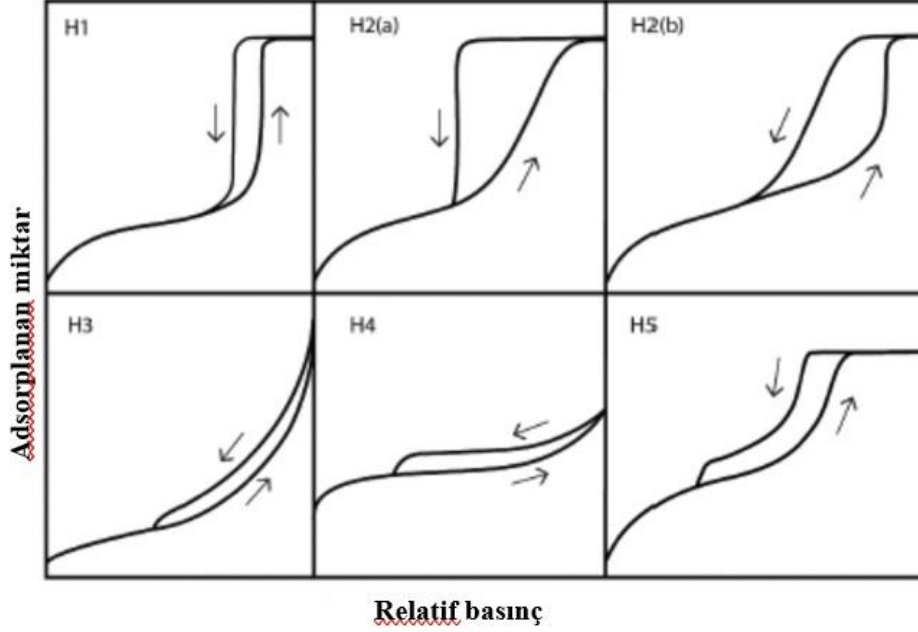
Fiziksel adsorpsiyon sonucu oluşan izotermier Şekil 6.1'de görülmektedir. Langmuir izotermi olarak bilinen I. çeşit izoterm nispeten küçük dış yüzeylere sahip çok küçük gözeneğe sahip ya da aktif karbonlar, zeolitler gibi mikro gözenekli katılarda görülür. II. çeşit izoterm, gözeneksiz veya makro gözenekli bir adsorban ile elde edilen normal izoterm şeklindedir. Sınırsız tek tabakalı-çok tabakalı adsorpsiyonu temsil eder. B noktası, genellikle tek katmanlı kaplamanın tamamlandığı ve çok katmanlı adsorpsiyonun başlamak üzere olduğu aşamayı belirtmek için alınır. III. çeşit izoterm, tüm aralığı boyunca boru eksenine dışbükeydir ve bu nedenle bir B Noktası göstermez. Bu tip izotermier yaygın değildir. IV. çeşit izoterminin ilk kısmı, gözeneksiz bir biçimde adsorbanın aynı yüzey alanı üzerinde verilen adsorpsiyon ile elde edilen bir II. çeşit izoterminin karşılık gelen kısmı ile aynı yolu izlediğinden, tek tabakalı-çok tabakalı adsorpsiyona atfedilir. Bu tip eğriler birçok çeşit gözenekli yapılarda oldukça sık görülür

ve endüstriyel katalizörlerde sıkça rastlanır. V. çeşit izoterm yaygın değildir; adsorban-adsorbat etkileşiminin zayıf olması, ancak belirli gözenekli adsorbanlar ile elde edilmesi bakımından III. çeşit izoterm ile benzerlik gösterir. Adımların keskinliğinin sisteme ve sıcaklığa bağlı olduğu VI. çeşit izoterm, düzgün gözeneksiz bir yüzey üzerinde adım adım çok katmanlı adsorpsiyonu temsil eder. Adım yüksekliği artık adsorplanan her katman için tek tabaka kapasitesini temsil eder ve en basit durumda, iki veya üç adsorbe edilmiş katman için neredeyse sabit kalır. VI. çeşit izotermelerinin en iyi örnekleri arasında sıvı nitrojen sıcaklığında grafitleştirilmiş karbon karaları üzerinde argon orkripton ile elde edilen izotermelerdir (Sing, 1985).



Şekil 6.1. Adsorpsiyon izotermeleri

Tam bir fizisorpsiyon analizi için, adsorpsiyon izoterminin hem artan basınç (adsorpsiyon) hem de azalan basınç (desorpsiyon) koşulları altında toplanması gerekir. Histerizis, izotermin genel kalitesi ve malzemenin gözenek yapısı hakkında ek bilgi verecektir. Histerizis döngülerinin IUPAC sınıflandırmaları Şekil 6.2’de gösterilmiştir.



Şekil 6.2. IUPAC sınıflandırmasına göre histerizis döngüleri

Histerizisin IUPAC sınıflandırması 4 döngüden oluşur. 6 tip özelliğinin her biri türleri, gözenek yapısının belirli özellikleri ve altta yatan adsorpsiyon mekanizması ile yakından ilişkilidir. Veri azaltma yöntemlerinin uygulanmasından önce bir ilk malzeme karakterizasyonu amacıyla, histerizisin Tip H1 olup olmadığı belirlenmelidir. Tip H1 histerizisli malzemeler için, gözenek boyutu dağılımı, uygun yöntemler kullanılarak adsorpsiyon veya desorpsiyon dallarından güvenilir bir şekilde elde edilebilir. Tip H2-H5 histerizisine sahip malzemeler için, adsorpsiyon metastabilitesine ek olarak, ağ yapılı yapılarda gözenek buharlaşması ile bağlantılı çeşitli sebepler nedeniyle desorpsiyon dalı ertelenir. Bu tür malzemeler için tam bir gözenek boyutu dağılımı, yalnızca adsorpsiyon dalında gecikmiş yoğunlaşmayı doğru bir şekilde açıklayan istatistiksel mekanik tabanlı bir yaklaşım kullanılarak elde edilebilir. Desorpsiyon dalının toplanması, gözlemlenen gözenek buharlaşma fenomenini karakterize etmede hala faydalıdır ve bazı durumlarda, malzemenin gözenek ağındaki boyun boyutlarının dağılımını belirlemek için kullanılabilir. Daha karmaşık malzemelerin, adsorban gözenek özelliklerine bağlı olarak birden fazla izoterm türünden özellikler sergileyebileceği vurgulanmalıdır. Ayrıca, IUPAC sınıflandırmaları katı adsorbanlara özeldir. Rijit olmayan malzemelerde adsorpsiyonun yorumlanması güçtür ve adsorban yapısının daralması veya genişlemesi ile ilişkili düşük basınç histerizisi veya belirgin izoterm geçişleri gösterebilir. Sert

olmayan malzemelerin karakterizasyonu, adsorban yapının esnek doğasını hesaba katan özel yöntemler gerektirir (Sotomayor, Cychosz, & Thommes, 2018).

6.6. X-Işınları Floresans Spektrometresi (XRF)

X-ışını floresan (XRF) spektrometrisi, hem endüstriyel hem de endüstride temel belirlemeler için araştırma ve geliştirme laboratuvarlarında yaygın olarak kullanılan analitik bir tekniktir. Atomik spektrometri teknikleri ailesine aittir, ancak bazı ayırt edici özelliklere sahiptir. XRF spektrometrisi, neredeyse tüm elementleri belirleme yeteneğine sahiptir. Periyodik tabloda, geleneksel olarak sodyum ve uranyum arasında (klor, fosfor gibi elektronegatif elementler dahil, kükürt, brom ve iyot) tespit limitlerine kadar, genellikle 1-10 mg/ kg⁻¹ aralığında yapılır. XRF spektroskopisinin önemli bir analitik özelliği, ölçümlerin doğası gereği yüksek hassasiyette olmasıdır. Analizde elde edilen, genellikle izotopa dayalı olanlar dışındaki diğer birçok atomik spektrometri tekniğinden üstündür.

XRF, iyonizasyona neden olmak için yeterince enerjik olan bir X-ışını foton kaynağı kullanılarak bir numunedeki atomların uyarılmasını içerir. Ortaya çıkan atomlar, bir iç elektron yörüngesinde bir boşluğa sahip oldukları için özünde kararsızdır ve hemen daha kararlı bir elektronik duruma bozunur. Bu bozunma, bunu doldurmak için bir dış yörüngeden bir elektronun geçişini içerir. Elektron, potansiyel enerji gradyanından çekirdeğe daha yakın bir yörüngeye düştüğünde, enerji kaybeder ve bir X-ışını fotonu yayar, böylece kararlı bir enerjisel konfigürasyonu yeniden kazanır. Bu fotonun enerjisi farkın karakteristiğidir (Potts, 2005).

7. MATERİYAL VE YÖNTEM

7.1. Kullanılan Kimyasallar ve Ekipmanlar

7.1.1. Kullanılan kimyasallar

Biyodizel sentezinde kullanılmak amacı ile sentezlenen katalizörlerde ve reaksiyonda kullanılan kimyasallar ile temin edildiği firmalar Tablo 7.1’de verilmiştir.

Tablo 7.1. *Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasallar*

Kimyasallar	Formül	Marka
12-Tungstosililik asit hidrat	$H_3PW_{12}O_{40}.nH_2O$	Merck
12-Tungstosilik asit hidrat	$H_4SiW_{12}O_{40}.nH_2O$	Merck
12-Molibdofosforik asit hidrat	$H_3PMO_{12}O_{40}.nH_2O$	TCI
Demir (III) Nitrat Nonahidrat	$Fe(NO_3)_3.9H_2O$	Carlo Erba Reagents
Metanol	CH_3OH	Merck
D(+)-glukoz	$C_6H_{12}O_6$	AFG Bioscience LLC
Oleik asit	$C_{18}H_{34}O_2$	ZAG Kimya

7.1.2. Kullanılan ekipmanlar

Deneysel çalışmalarda kullanılan ekipmanlar Tablo 7.2’de listelenmiştir.

Tablo 7.2. *Deneysel çalışmalarda kullanılan ekipmanlar*

Ekipmanlar	Marka
Etüv	Memmert VO 500
Isıticılı manyetik karıştırıcı	Wise Stir MSH-20A
Manyetik karıştırıcı	DLAB MS PA
Hassas terazi	(Shimadzu AUX320
Fırın	Proterm Furnoces)
Santfrüj	Thermo Scientific Pico 21
X-Işınları kırınımı	Rigaku Mint Flex 600
Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	HITACHI TM 3030 Plus
X-Işınları flüoresansı (XRF)	(Rigaku ZSX Primus II
N ₂ adsorpsiyon/desorpsiyon	Micromeritics Tri Star II 3020
Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi (FT-IR)	Thermo-Scientific Nicolet is10
Termal gravimetrik analiz (TGA)	Perkin Elmer marka STA6000

7.2. Katalizör Sentezi

0.1 M D-glukoz ultra saf su ile 50 ml'ye tamamlanarak sulu çözelti hazırlanmıştır. Heteropoli asit yükleyebilmek için hazırlanan çözeltiye belirlenen yükleme oranlarını sağlayacak miktarda heteropoli asit ekleyerek 50 ml'ye tamamlanmıştır. Sentez, hidrotermal olarak Teflon kaplı paslanmaz çelik otoklav reaktör kullanılarak 180°C'de 6 saat boyunca etüvde bekletilmiştir. Reaktör etüvden alındıktan sonra, elde edilen katalizördeki safsızlıkların, kirliliklerin ve tutunmayan heteropoli asidin uzaklaştırılması amacıyla kaba süzgeç kâğıdı kullanılarak deiyonize su yardımıyla katalizör pH 7 oluncaya kadar yıkanmıştır. Daha sonra ise 60°C'de gece boyunca kurumaya bırakılmıştır. Tungstofosforik asit (HPW), tungstosilisilik asit (HSiW) ve molibdofosforik asit (HPMo) heteropoli asitleri kullanılarak %10, %30 ve %50 yükleme oranlarında katalizörlerin sentezi gerçekleştirilmiştir.

7.2.1. Few-HPW/CS'nin ıslak emdirme yöntemi ile sentezlenmesi

İlk işlem olarak belirlenen oranda $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ saf su içinde çözündürülmüştür. Çözeltiye 1 g glukozdan elde edilmiş küresel karbon malzemeden eklenmiştir ve manyetik karıştırıcıda homojen hale gelinceye kadar manyetik balık yardımı ile karıştırılmıştır. Elde edilen çözelti 110°C'de 2 saat kurutulmuştur. Daha sonra 300°C'de kalsine edilmiştir. Belirli oranda tungstofosforik asit (HPW) metanol içinde çözölmüştür. İlk aşamada elde edilen katı heteropoli asit çözeltisi manyetik karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra 110°C'de 2 saat kurutulmuştur. Daha sonra 300°C'de kalsine edilmiştir. Fazla metanol varlığında 2 saat boyunca karıştırılmıştır. Son olarak 12000 rpm'de 30 dakika santfrüjlenerak 100°C'de gece boyunca kurutulmuştur.

7.2.2. Fe-HPW/CS'nin doğrudan ıslak emdirme yöntemi ile sentezlenmesi

Öncelikle belirlenen oranda $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ saf su içinde çözölmüştür. %50 HPW/CS katalizöründen 1 g alınarak hazırlanan $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ sulu çözelti içerisinde eklenmiş ve karıştırılmıştır. 2 saat boyunca 110°C'de kurutulan katalizör 300°C'de kalsine edilerek tüm aşamalar tamamlanmıştır.

7.3. Katalizörlerin Karakterizasyonu

Sentezlenen glukozdan elde edilen küresel karbon destekli katalizörlerin FT-IR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi), XRD (X-Işını Kırınım Desenleri), TGA (Termal Gravimetrik Analiz), SEM-EDX (Taramalı Elektron Mikroskobu), BET (Yüzey

Alanı Ölçüm Cihazı) ve XRF (X-Işını Floresans) cihazları kullanılarak karakterizasyonları yapılmıştır.

7.3.1. FT-IR (Fourier dönüşümlü kızıl ötesi spektroskopisi)

Moleküllerin fonksiyonel gruplarını belirlemek, moleküllerin yapısını incelemek ve bağları arasındaki titreşim frekanslarını ölçmek için Thermo-Scientific Nicolet is10 marka FT-IR cihazı kullanılmıştır. FT-IR cihazı ATR metodu ile gerçekleştirilmiştir. Numunenin karakterizasyonunda ön hazırlığa gereksinim duyulmadığından küçük miktarda numune ATR ünitesine yerleştirilerek $650-4000\text{ cm}^{-1}$ bant aralığında analizi yapılmıştır.

7.3.2. XRD (X-ışınları kırınım desenleri)

Katalizörlerin kristal yapılarının belirlenmesi ve hangi fazlardan meydana geldiğini görebilmek için bu teknik kullanılmaktadır. Bu analiz için Eskişehir Teknik Üniversitesi Malzeme Bilimi Laboratuvarındaki RigakuRind XRD MiniFlex 300/600 cihazı kullanılmıştır.

Örnekler cihaza yerleştirilmeden önce havanda ezilerek homojen hale getirilmiştir. Sonrasında cihaza özel olarak hazırlanan cam materyalin üzerine belirli miktarda örnek konularak materyalin üzeri kaplanır. Cu-K α radyasyonu ($1,54\text{ Å}$) üreten, dönen anotlu XRD ile ve 2 derece/saniye tarama hızında $10-70^\circ$ desen aralığında analizler yapılmıştır. Bu analiz sentezlenen tüm katalizörler için tekrarlanmıştır.

7.3.3. SEM-EDS (taramalı elektron mikroskobu) ve XRF (X-ışınları flüoresansı)

Katalizörlerin yüzey morfolojisi hakkında bilgi almak amacıyla HITACHI TM 3030 Plus markalı SEM cihazında 5 kV 'da görüntüler alınmıştır. XRF analizi için Rigaku ZSX Primus II marka cihaz kullanılmıştır. Sentezlenen katalizörlerin boyutlarını ölçebilmek için Digimizer Image Analysis 2021 uygulaması kullanılmıştır.

7.3.4. TGA (Termal gravimetrik analiz)

Sentezlenen katalizörlerin ısı kararlılığını inceleyebilmek için Perkin Elmer marka STA6000 sistemi ile çalışan TGA kullanılmıştır. $10^\circ/\text{dakika}$ hızla $40-900^\circ$ aralığında çekilmiştir.

7.3.5. BET (Brunauer, emmet ve teller)

Katalizörlerin gözenek boyutları, yüzey alanları ve adsorpsiyon-desorpsiyon izotermi bu metot ile belirlenmiştir. Analiz için belirli miktardaki örnek, 180°C 'de 12

saat boyunca DEGAS'a bırakılmıştır. Analiz yapılırken Tristar II 3020 operator manual v3.02 micrometrics BET cihazı kullanılmıştır.

7.4. Esterleşme Reaksiyonu Deneyleri

Deneyler 100 ml hacminde Teflon kaplı paslanmaz çelik otoklav reaktör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Isıtma ve karıştırma işlemi için ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Silikon yağı ile doldurulmuş su banyosuna reaktör yerleştirilerek sabit karıştırma hızında reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı termometre ile kontrol edilmiştir.

Oleik asitin metanol ile esterifikasyonu için 30:1 yağ/alkol oranında, yağın ağırlıkça %5'i kadar katalizör kullanılarak 100°C'de 6 saatte reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra reaktör içerisindeki çözelti soğuması için buz dolu küvette 15 dakika bekletilmiştir. Çözelti soğuduktan sonra içerisinden 4 ml örnek alınarak katalizörü çözeltilerden ayırmak için 15 dakika 10000 rpm karıştırma hızında santfrüjlenmiştir. Alınan örneğin içerisindeki metanolün uçurulması için 100°C'de 1 saat boyunca havalandırılmalı etüvde bırakılmıştır.

Reaksiyon çözeltisinden alınan örnekler titrasyon yöntemi ile analiz edilmiştir. Alınan örnek hassas terazi ile tartılır ve kaydedilir. Titrasyon için 0.5 M NaOH ve indikatör olarak fenolftalein kullanılır. Çözelti bir erlene alınarak üzerine birkaç damla fenolftalein damlatılır ve hazırlanan 0.5 M NaOH ile titre edilir. Titrasyon sırasında harcanan NaOH miktarı kaydedilir. Asit değeri formülü ile dönüşüm hesaplanır. Asit değeri formülü aşağıda verilmiştir. Sentezlenen tüm katalizörler ile reaksiyon gerçekleştirilmiştir (Li, ve diğerleri, 2022).

$$\text{Asit değeri} = \frac{M_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}} \times (V_0 - V_1)}{m_{\text{çözelti}}} \quad (7.1)$$

M_{NaOH} = NaOH'ın kütlesi

C_{NaOH} = Hazırlanan NaOH'ın konsantrasyonu

V_0 = t_0 anında alınan numune için harcanan NaOH miktarı (ml)

V_1 = t_1 anında alınan numune için harcanan NaOH miktarı (ml)

$$\text{Oleik asit dönüşümü (\%)} = \frac{(AV_0 - AV_1)}{AV_0} \times 100 \quad (7.2)$$

AV_0 = İlk andaki oleik asitin asit değeri

AV_1 = Reaksiyon sonundaki oleik asitin asit değeri

Oleik asit metanol esterifikasyonuna uygun reaksiyon koşullarını belirleyebilmek için bazı parametrik çalışmalar yapılmıştır. Bunun sonucunda reaksiyon dönüşümleri incelenmiştir. Yapılan parametrik çalışma Tablo 7.3'te gösterilmiştir.

Tablo 7.3. *Oleik asit metanol esterifikasyonu için yapılan parametrik çalışmalar*

Parametre	Koşul
Molar oran(yağ/alkol)	20:1, 30:1, 40:1
Katalizör miktarı	%2,5, %5, %7,5
Süre (saat)	1,2,4,6,8,10,12
Reaksiyon sıcaklığı (°C)	80°C, 100°C, 120°C

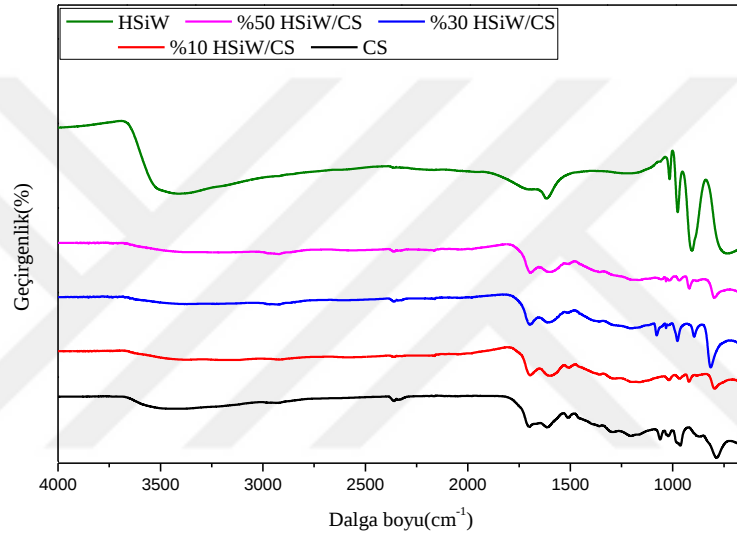
8. BULGULAR VE TARTIŞMA

Sentezlenen tüm katalizörler bileşik, morfolojik, kimyasal yapılarının ve kütle kaybı değişimlerinin incelenmesi amacıyla FT-IR, XRD, SEM-EDX, XRF, TGA ve BET cihazları ile karakterize edilmiştir.

8.1. HSiW Yüklü Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları

8.1.1. Fourier transform infrared spektroskopisi analiz sonuçları (FT-IR)

Sentezlenen HSiW yüklü katalizörlerin bileşik yapılarının incelenmesi amacı ile FT-IR analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 8.1’de verilmiştir.



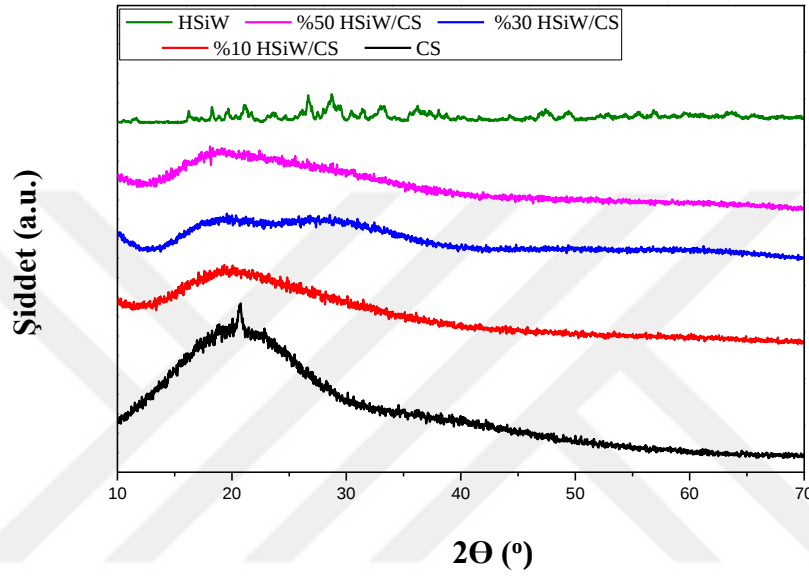
Şekil 8.1. HSiW yüklü katalizörlerin FT-IR spektrumları

Saf tungstosilisilik asit (HSiW) incelendiğinde sırasıyla 1017 cm^{-1} , 975 cm^{-1} , 898 cm^{-1} , 840 cm^{-1} , 756 cm^{-1} ve 540 cm^{-1} bantlarına sahip olduğu gözlemlenmiştir ve bu literatürde belirtilenlerle uyumludur. İlk bant belirli değildir, diğerleri ise sırasıyla W-O_d, Si-O_a, W-O_b-W ve W-O_c-W ve eğilme titreşimlerine karşılık gelirken O_a-Si-O_a ve W-O-W'a karşılık gelir. W ve heteroatom arasındaki köprü oksijeni O_a, köşe paylaşan oksijeni O_b, WO₆ oktahedrale ait olan oksijen O_c ve terminal oksijeni O_d'yi gösterir. CS katalizörünün pikleri 3450 cm^{-1} , 1694 cm^{-1} ve 1580 cm^{-1} 'dir. Bu pikler sırasıyla -OH gerilmesinden kaynaklanan bantların varlığını, karbon malzemenin -COOH arasındaki gerilmesini (C=O), aromatik halka yapısını (C=C) gösterir. Tungstosilisilik asit (HSiW) yüklü katalizörlere bakıldığında sırasıyla 1680 cm^{-1} ve 1590 cm^{-1} karbon malzemenin pikleriyken 972 cm^{-1} ve 898 cm^{-1} saf tungstosilisilik (HSiW) pikini gösterir. Yükleme

oranı azaldıkça W-O-W arasındaki gerilme titreşimi azalmıştır (Leal Marchena, Lerici, Renzini, Pierella, & Pizzio, 2016).

8.1.2. X-ışını kırınımı sonuçları (XRD)

XRD kırınım desenleri temel karakterizasyon tekniği olması nedeni ile sentezlenen tüm HSiW yüklü katalizörler için XRD analizi yapılmıştır. Analiz sonucu elde edilen diyagram Şekil 8.2’de verilmiştir.

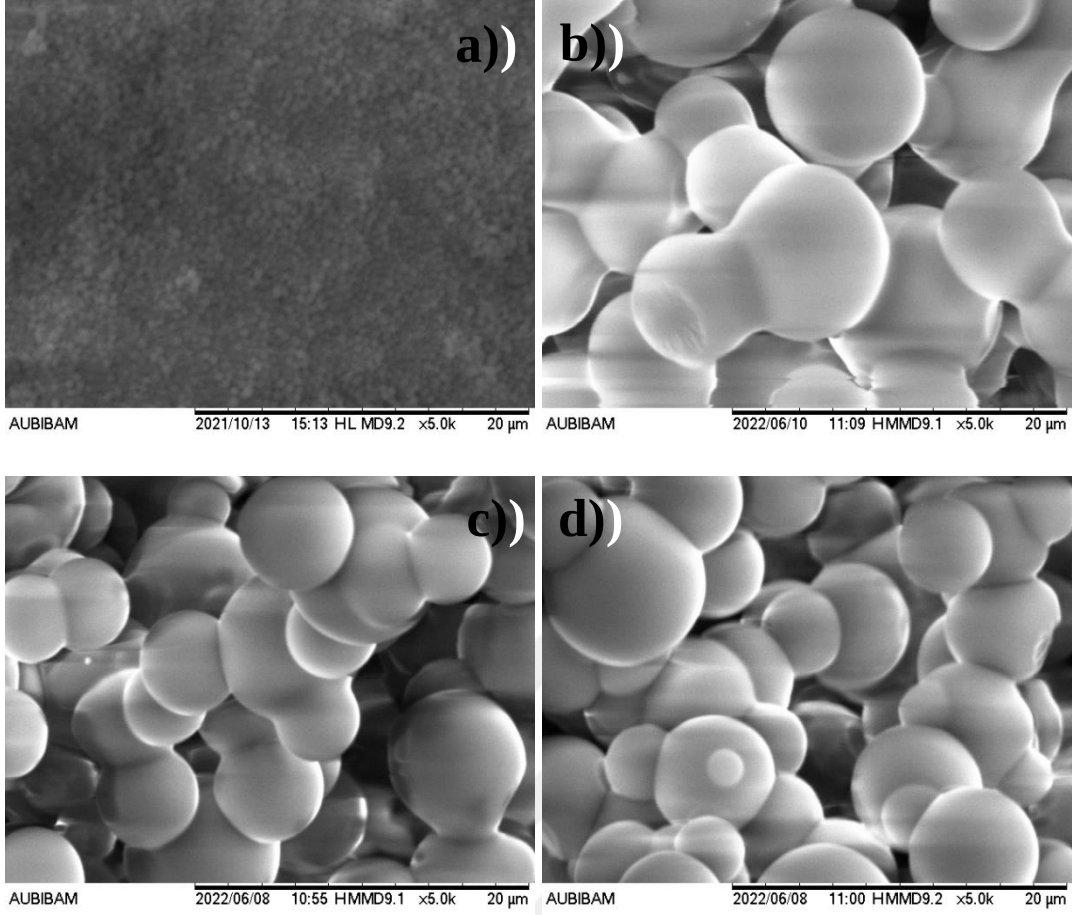


Şekil 8.2. HSiW yüklü katalizörlerin XRD diyagramları

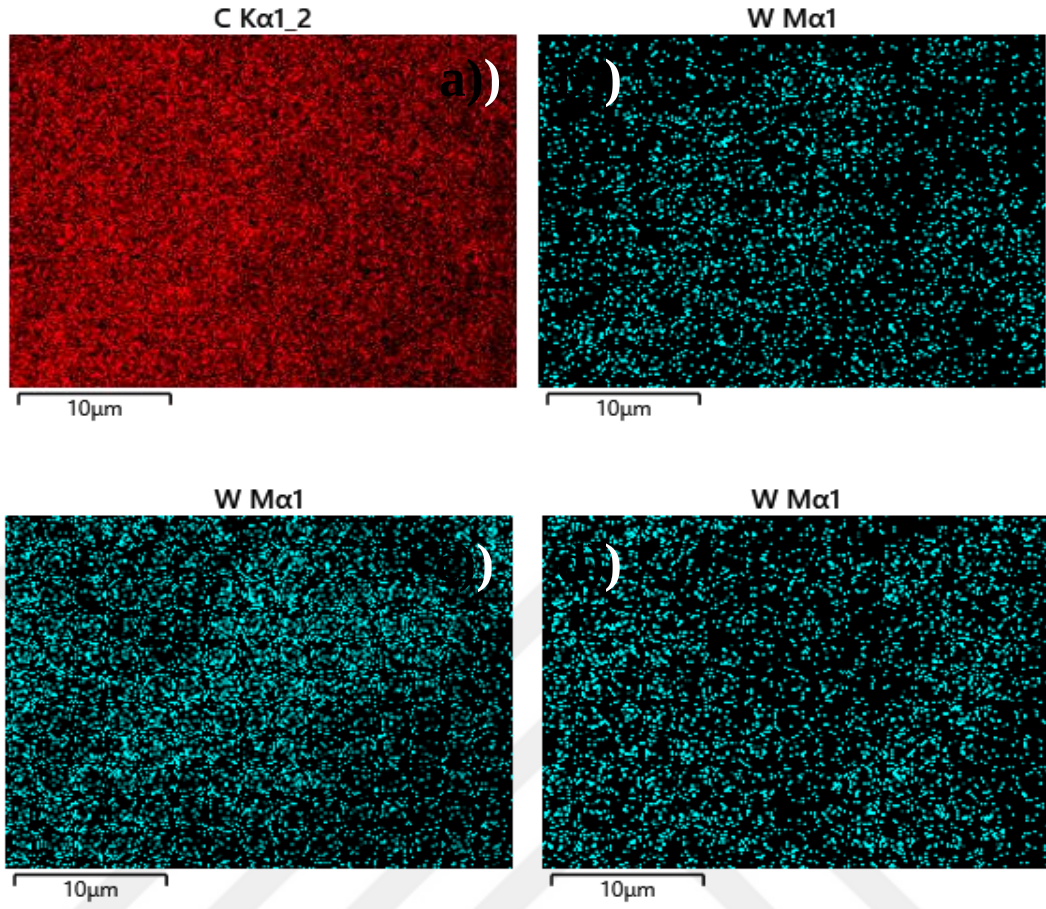
Hazırlanan tungstosilisilik asit (HSiW) yüklü katalizörlerin XRD spektrumları Şekil 8.8’de verilmiştir. Amorf karbon malzeme yapısını gösteren pik hepsinde $2\theta=10^\circ-30^\circ$ aralığında görülmektedir (Rokhum, Changmai, Kress, & Wheatley, 2022). Saf tungstosilisilik asitin (HSiW) XRD spektrumları, literatürle uyumlu olarak (1 1 0), (2 2 2) ve (4 0 0) düzlemlerine karşılık gelen $2\theta = 10.5^\circ$, 26° ve 30° ’de karakteristik piklerini gösterir. Glukozdan elde edilen küresel karbon destek malzemesinin üzerine yüklenen tungstosilisilik asit (HSiW) pikleri görünmemesi, destek malzemesinin yüzeyinde dağıldığını gösterir (Pithadia, Hegde, Brahmkhatri, & Patel, 2021).

8.1.3. Taramalı elektron mikroskobu sonuçları (SEM)

SEM görüntüler ile yüzeyde elementel dağılımı tespit etmek ve kimyasal yapısının koruduğunu kanıtlamak için SEM Enerji Dağılımlı X-Işını Floresans Spektrometresi (SEM-EDX) analizi yapılmıştır. Sonuçlar Şekil 8.3-8.4’te ve Tablo 8.1’de verilmiştir.



Şekil 8.3. a) CS, b) %10 HSiW/CS, c) %30 HSiW/CS, d) %50 HSiW/CS katalizörlerinin SEM görüntüleri



Şekil 8.4. a) CS, b) %10 HSiW/CS, c) %30 HSiW/CS, d) %50 HSiW/CS katalizörlerinin SEM-EDS yüzey haritaları

SEM görüntüleri, malzemenin oluşum mekanizmasına uyan küresel parçacıklardan oluştuğunu göstermiştir (Xi, ve diğerleri, 2022). Tüm katalizörler şekil ve boyut bakımından birbirine benzerlik göstermektedir. Glukozdan elde edilen küresel karbon destek malzemesine bakıldığında çok küresel tanecikler ile yığılma mevcuttur. Tungstosilisilik asit (HSiW) yüklendikçe küresel taneciklerin boyutları büyümüştür. Tanecik boyutları 4 ila 8 μm aralığındadır.

Tablo 8.1. HSiW yüklü katalizörlerin SEM-EDS sonuçları

Katalizör	WO ₃	A.C (Karbon mik.)	Yükleme yüzdesi (hesaplanan)
%10 HSiW/CS	3,01	96,98	2,5
%30 HSiW/CS	5,87	94,09	4,86
%50 HSiW/CS	10,57	87,96	8,75

Şekil 8.4'teki EDS görüntüleri incelendiğinde tüm tungstosilisilik asit (HSiW) yüklü katalizörlerde W varlığı görülmektedir. Farklı bölgelerden alınan SEM-EDS görüntülerine göre dağılımı incelendiğinde XRF analizi sonucuna göre yükleme oranları daha düşük çıkmıştır. SEM-EDX ve XRF sonuçları arasında oluşan sayısal farkın, SEM-EDX analizinin alınan numunenin yüzeyinde ve XRF analizinin alınan numunenin yığın halinde gerçekleşmesinden kaynaklandığı söylenebilir.

8.1.4. X-ışınları flüoresans sonuçları (XRF)

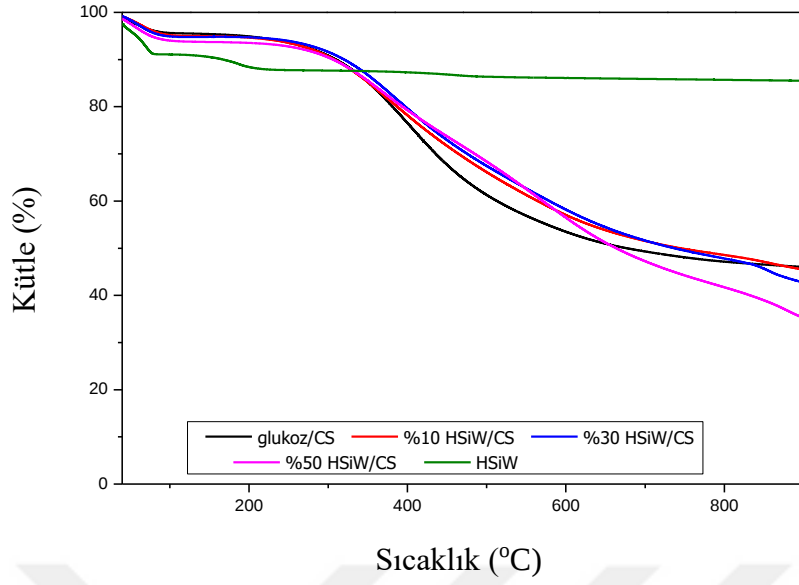
Sentezlenen tungstosilisilik asit (HSiW) yüklü katalizörlerin kimyasal yapılarının korunduğunu görmek amacıyla XRF analizleri yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 8.2'de verilmiştir.

Tablo 8.2. HSiW yüklü katalizörlerin XRF analizi sonuçları

Katalizör	WO ₃	A.C (Karbon mik.)	Yükleme yüzdesi (hesaplanan)
%10 HSiW/CS	3,29	96,72	2,5
%30 HSiW/CS	5,64	94,36	4,86
%50 HSiW/CS	15,64	87,97	8,75

8.1.5. Termal gravimetrik analiz sonuçları (TGA)

Saf tungstosilisilik asit (HSiW) ve glukozdan elde edilen küresel karbon destekli HSiW katalizörünün termal stabilitesini değerlendirmek için termogravimetrik analiz uygulanmıştır. Şekil 8.5'e bakıldığında saf tungstosilisilik asit (HSiW) için ilk kütle kaybı 75°C'de %5'lik kütle kaybı görülmüştür. İlk kütle kaybı ile su uzaklaştırılmıştır. Diğer kütle kayıpları sırasıyla 215°C'de ve 450°C'de gözlemlenmiştir. Tungstosilisilik asit (HSiW) çözeltisinin içerisindeki hidratlı su uzaklaşır ve sonraki kütle kaybı için Keggin yapısının bozulduğu söylenebilir. 40-900°C aralığında %12'lik bir kütle kaybı görülmüştür.



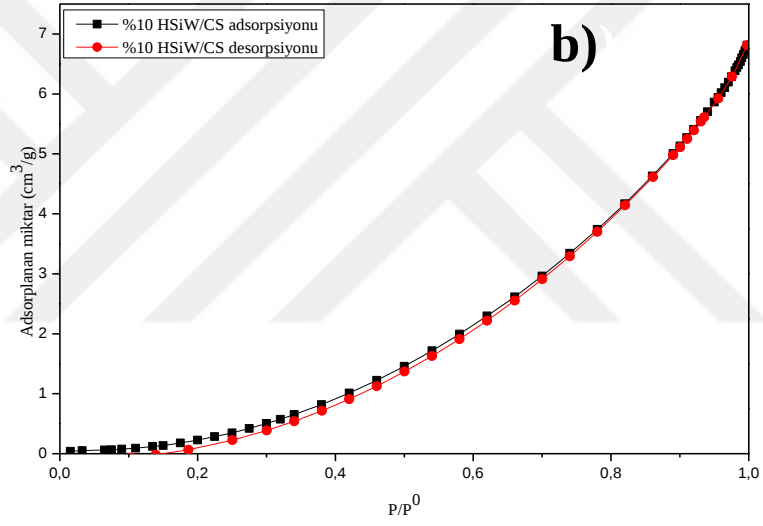
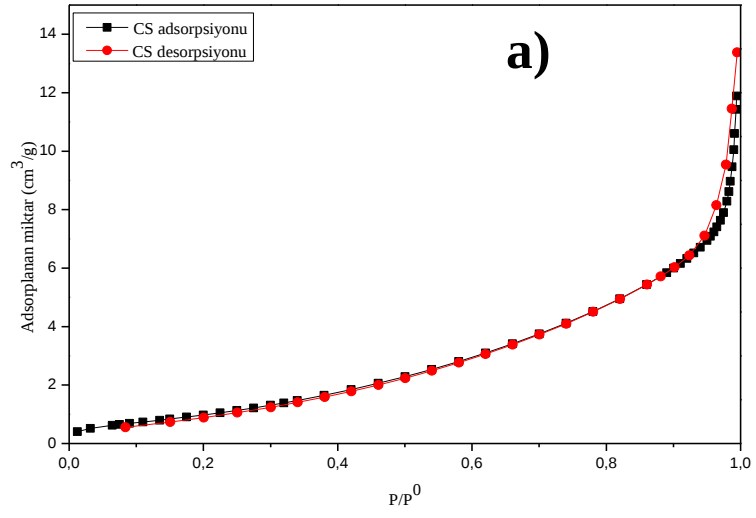
Şekil 8.5. *HSiW yüklü katalizörlerin TGA sonuçları*

Karbon bazlı katalizörlerdeki oksijen içeren grupların içeriğini belirlemek için yapılan TGA analizinde 300°C ile 550°C arasındaki ağırlık kaybı O=C-O, 550°C ve 700°C arasındaki ağırlık kaybı C-OH/C-O-C ve 700°C üzerindeki ağırlık kaybı karbon bazlı katalizörlerin yüzeyindeki C=O gruplarının ayrışmasına neden olmuştur (Cheng, ve diğerleri, 2022).

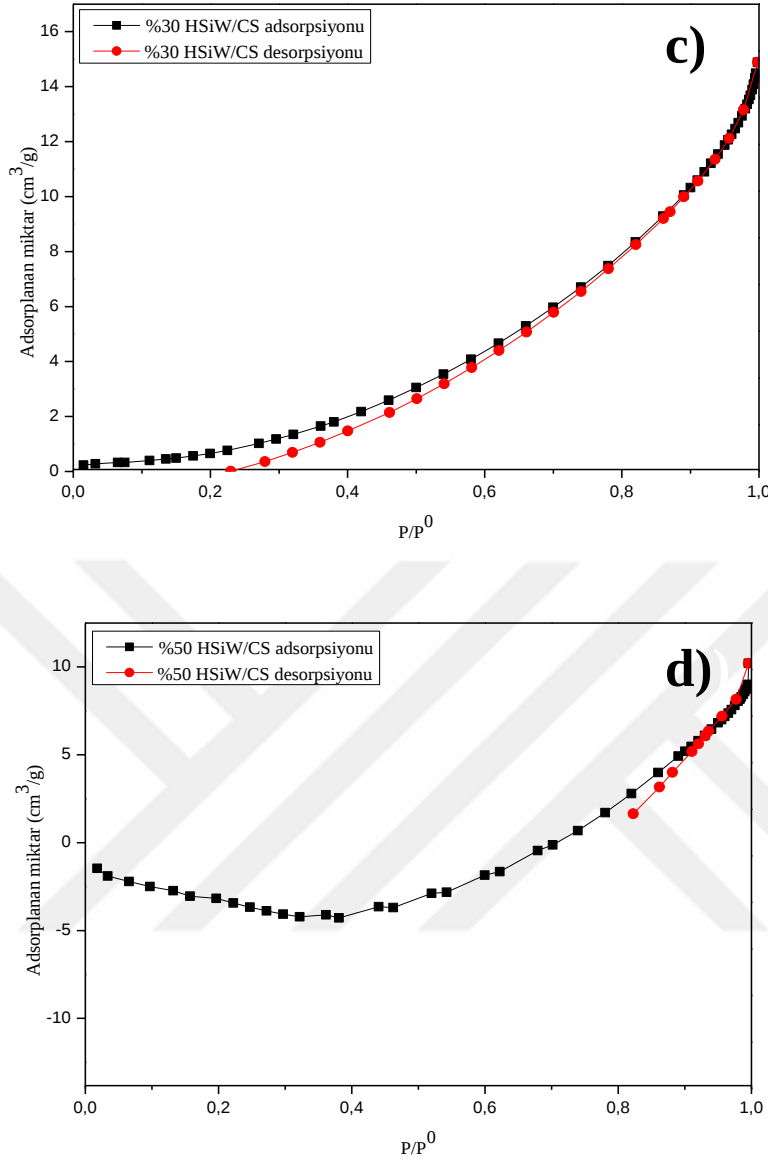
Desteklenen tungstosilisilik asit (HSiW) katalizörlerinin TGA analizine bakıldığında adsorbe edilmiş su molekülünün kaybı nedeniyle 100°C'de %4'lük ağırlık kaybı olduğu görülür. Yükleme oranı arttıkça kütle kaybının arttığı görülmektedir. Bu, destek ile tungstosilisilik asit arasında moleküler bağ oluşumundan kaynaklanabilir ve destek ile tungstosilisilik asit arasında kimyasal etkileşimin olduğunu göstermektedir (Altıokka, Akbay, & Him, 2014)

8.1.6. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analiz sonuçları (BET)

Glukozdan elde edilen küresel karbon desteğine tungstosilisilik asit (HSiW) yüklenerek sentezlenen katalizörlere ait N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 8.6'da verilmiştir.



Şekil 8.6. a) CS, b) %10 HSiW/CS, c) %30 HSiW/CS, d) %50 HSiW/CS katalizörlerinin izoterm eğrileri



Şekil 8.6. (Devam). a) CS, b) %10 HSiW/CS, c) %30 HSiW/CS, d) %50 HSiW/CS katalizörlerinin izoterm eğrileri

Tungstosilisilik asit yüklü küresel karbon katalizörleri için N_2 'nin adsorpsiyon desorpsiyon izotermi, IUPAC sınıflandırmasına göre tip III izotermine sahiptir (da Silva, Chaves, Júlio, Rodrigues, & Bruziquesi, 2020).

Tablo 8.3'te BET analiz sonuçları incelendiğinde glukozdan elde edilen küresel karbon desteğine tungstosilisilik asit (HSiW) yüklendiğinde yüzey alanının arttığı gözlemlenmiştir fakat yüzey alanı 4 ila 10 m^2/g aralığındadır. Bunun sebebi D-glukozun ve heteropoli asitlerin (HPA) çok düşük yüzey alanına sahip olmasıdır (Esmi, Borugadda, & Dalai, 2022), (Lou, Zong, & Duan, 2008).

Tablo 8.3. HSiW yüklü katalizörlerin BET analizi sonuçları

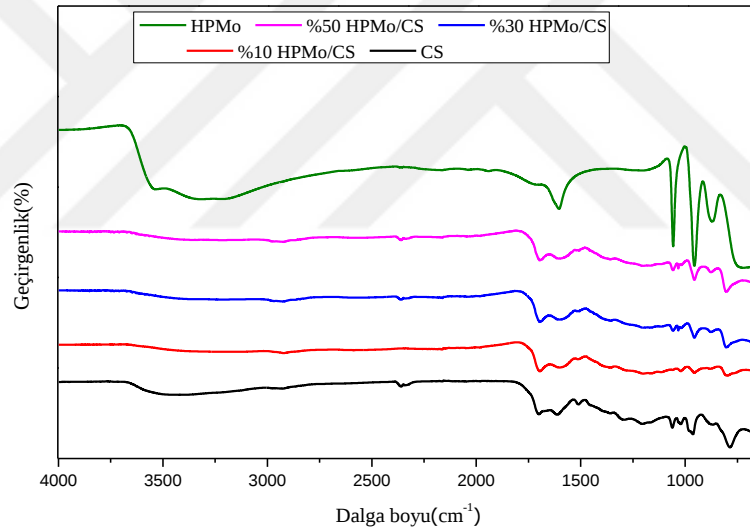
Katalizör	S _{BET} (m ² /g)	Ortalama gözenek çapı/nm
CS	4,4086	18,71
%10 HSiW/CS	- ^a	- ^a
%30 HSiW/CS	9,7787	1,65
%50 HSiW/CS	- ^a	- ^a

-^a BET ile analizi yapılmıştır ancak cihazdan anlamlı sonuç alınamamıştır.

8.2. HPMo Yüklü Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları

8.2.1. Fourier transform infrared spektroskopisi analiz sonuçları (FT-IR)

Sentezlenen molibdofosforik asit (HPMo) yüklü katalizörlerin bileşik yapılarının incelenmesi amacı ile FT-IR analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 8.7’de verilmiştir.



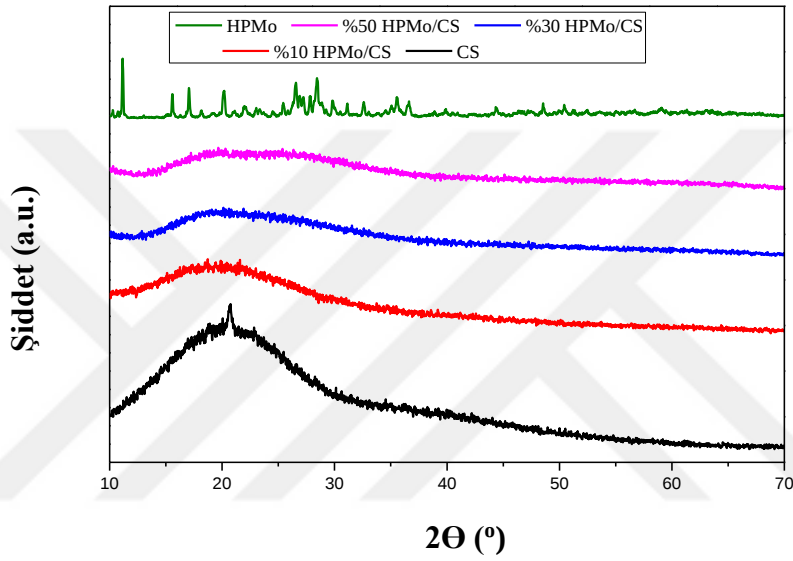
Şekil 8.7. HPMo yüklü katalizörlerin FT-IR spektrumları

Şekil 8.7’de molibdofosforik asit (HPMo) yüklü glukozdan elde edilen küresel karbon destekli katalizörler incelenmektedir. Saf molibdofosforik asit (HPMo) pikleri sırasıyla 1064 cm⁻¹ (P-O_a gerilmesi), 954 cm⁻¹ (Mo-O_d gerilmesi), 869 cm⁻¹ (oktahedraller arası gerilme Mo-O_b-Mo), 740 cm⁻¹ (oktahedraller içerisinde gerilme Mo-O_c-Mo)’dir ve Keggin yapısının varlığını gösterir. PO₄’ün merkezi tetrahedral oksijeni O_a, köprü oksijeni O_b, trimetalik grup içindeki iki MoO₆ oktahedralini bağlayan oksijen O_c, terminal oksijen atomu O_d olarak adlandırılır. Glukozdan elde edilen küresel karbon üzerine molibdofosforik asit (HPMo) yüklendikten sonra pikler sırasıyla 1064 cm⁻¹, 957 cm⁻¹,

877 cm^{-1} ve 800 cm^{-1} 'dir. Bu sonuç, iki bileşen arasında güçlü kimyasal etkileşim oluşumu yoluyla glukozdan elde edilen küresel karbon desteği üzerinde başarılı bir şekilde yükleme yapıldığını gösterir (Chavan & Shankarwar, 2015).

8.2.2. X-ışını kırınım sonuçları (XRD)

XRD kırınım desenleri temel karakterizasyon tekniği olması nedeni ile sentezlenen tüm molibdofosforik asit (HPMo) yüklü katalizörler için XRD analizi yapılmıştır. Analiz sonucu elde edilen diyagram Şekil 8.8'de verilmiştir.



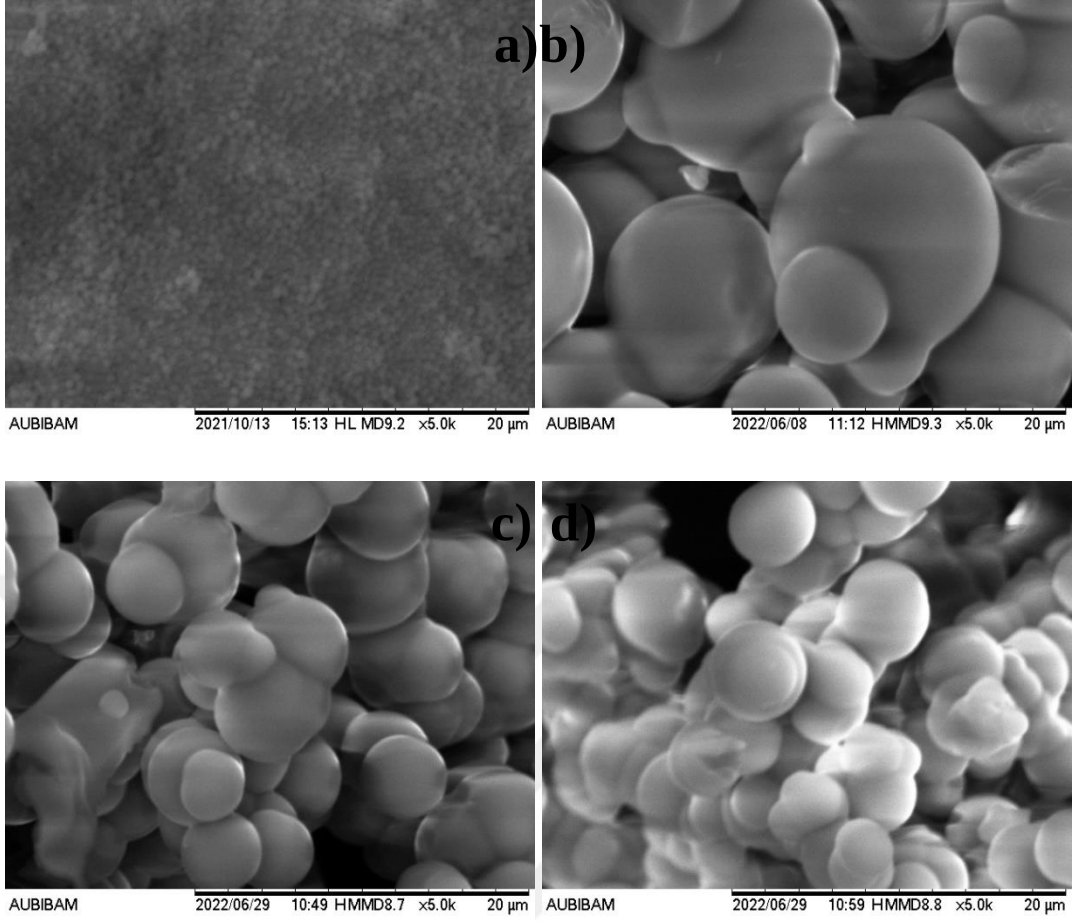
Şekil 8.8. HPMo yüklü katalizörlerin XRD diyagramları

Saf molibdofosforik asitin (HPMo) XRD spekturumunda (001) düzlemine karşılık gelen pik $2\theta=11.07^\circ$ 'dir (Kendell & Brown, 2010).

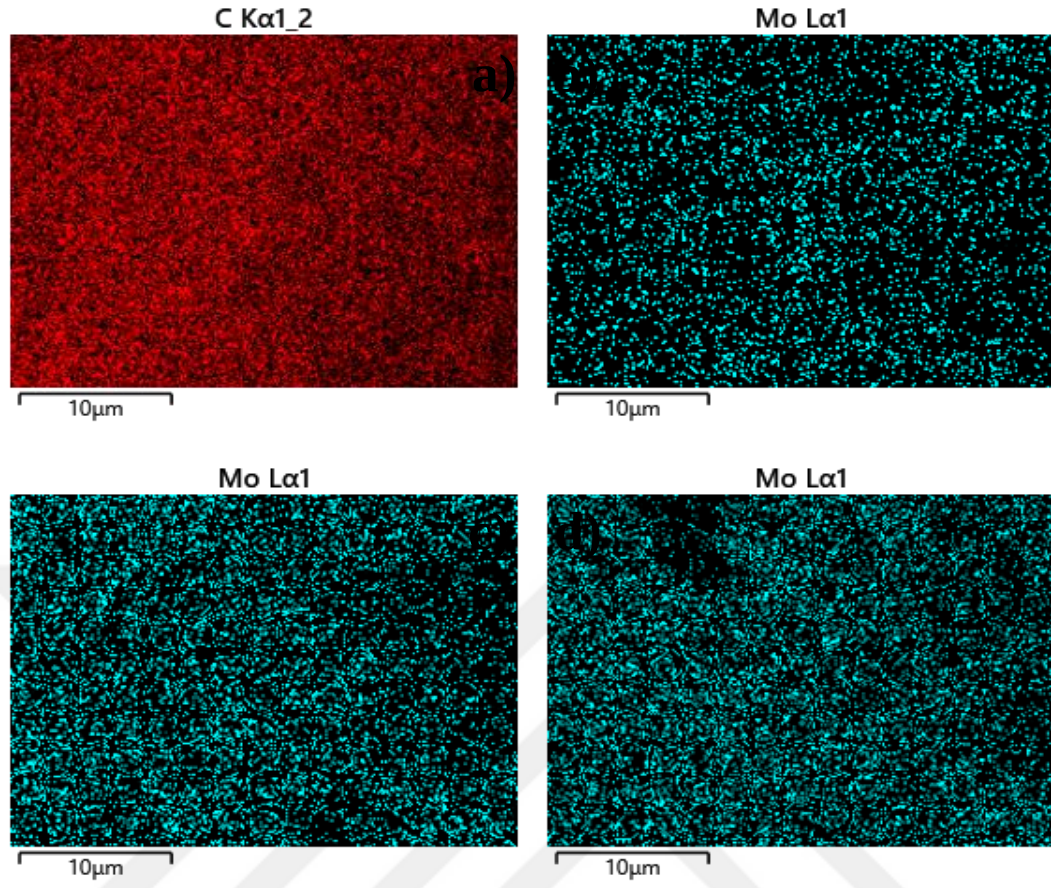
Kristal molibdofosforik asitin (HPMo) karakteristik yansımaları, glukozdan elde edilen küresel karbon katalizörlerinin XRD diyagramında görülmemektedir. Bu sonuç, molibdofosforik asitin (HPMo) küresel karbon desteğinin yüzeyinde iyi dağıldığını gösterir (Farhadi, Hakimi, & Maleki, 2018). Ayrıca molibdofosforik asitin (HPMo) glukozdan elde edilen karbon desteğine yeterince yüklenememesi molibdofosforik asit (HPMo) yüklü katalizörlerde saf HPMo karakteristik pikine rastlamama sebebi olabilir.

8.2.3. Taramalı elektron mikroskobu sonuçları (SEM)

Sentezlenen katalizörlerin morfolojik karakterizasyonu, yüksek çözünürlüklü yöntemle taramalı elektron mikroskobu kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 8.9'da SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 8.9. a) CS, b) %10 HPMo/CS, c) %30 HPMo/CS, d) %50 HPMo/CS katalizörlerinin SEM görüntüleri



Şekil 8.10. a) CS, b) %10 HPMo/CS, c) %30 HPMo/CS, d) %50 HPMo/CS katalizörlerinin SEM-EDS yüzey haritaları

Tablo 8.4. HPMo yüklü katalizörlerin SEM-EDS sonuçları

Katalizör	MoO ₃	A.C (Karbon mik.)	Yükleme yüzdesi (hesaplanan)
%10 HPMo/CS	2,93	97,01	4,5
%30 HPMo/CS	7,24	92,64	11,13
%50 HPMo/CS	8,21	91,71	12,63

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen katalizörlerin yüzeyinin pürüzsüz olduğu görülmüştür. Küresel taneciklerden oluşan görüntüler incelendiğinde boyutları arasında benzerlik olduğu Digimizer ile ölçülerek belirlenmiştir. Literatürdeki glukoz ve diğer karbonhidratlar ile sonuçlar uyumludur (Ischia, ve diğerleri, 2022). Desteğe molibdosfosforik asit (HPMo) yüklendikçe tanecik boyutu artmıştır. SEM-EDS görüntüleri ile molibdosfosforik asidin (HPMo) glukozdan elde edilen küresel karbon desteğine yüklendiği fakat istenilen oranda yüklenemediği söylenebilir.

8.2.4. X-ışınları flüoresans sonuçları (XRF)

Sentezlenen molibdofosforik asit (HPMo) yüklü katalizörlerin kimyasal yapılarının korunduğunu görmek amacıyla XRF analizleri yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 8.5'te verilmiştir.

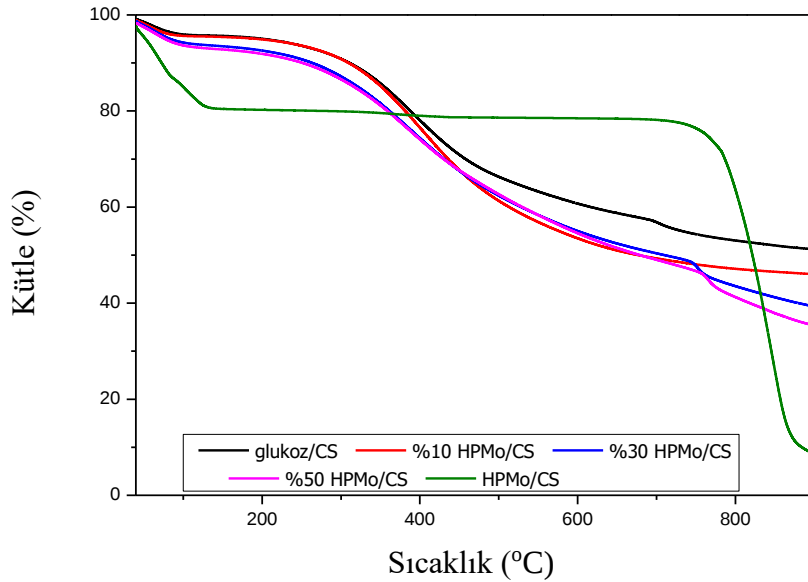
Tablo 8.5. HPMo yüklü katalizörlerin XRF analizi sonuçları

Katalizör	MoO ₃	A.C (Karbon mik.)	Yükleme yüzdesi (hesaplanan)
%10 HPMo/CS	4,41	93,6	2,12
%30 HPMo/CS	1,99	91,7	3,42
%50 HPMo/CS	3,33	94	4,5

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen molibdofosforik asit (HPMo) yüklü katalizörlere bakıldığında yüklenen miktarın tüm heteropoli asitler gibi düşük miktarda yüklendiği görülmektedir.

8.2.5. Termal gravimetrik analiz sonuçları (TGA)

Sentezlenen katalizörlerin sıcaklığa karşı kütle kaybı değişimlerinin ve kalsinasyon sıcaklığının belirlenmesi için termal gravimetrik analiz ölçümleri 40-900 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen TGA eğrileri Şekil 8.11'de verilmiştir.



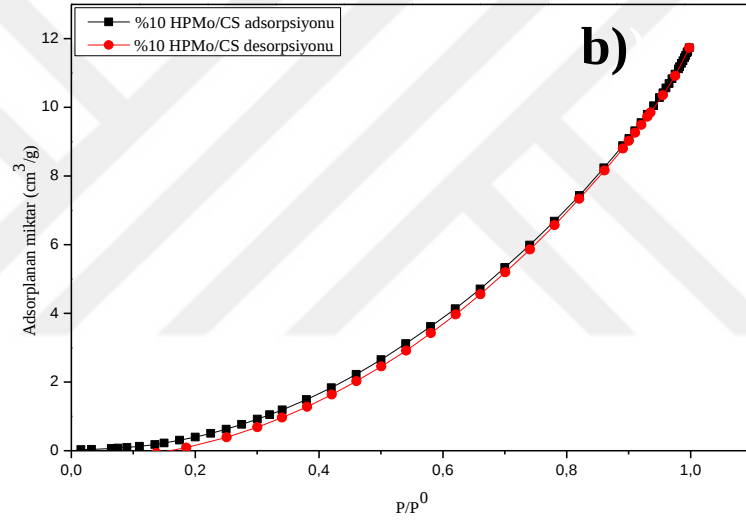
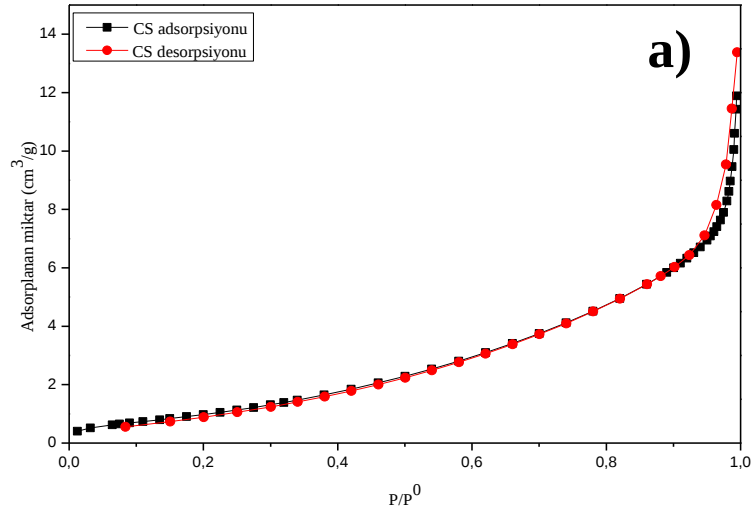
Şekil 8.11. HPMo yüklü katalizörlerin TGA sonuçları

Saf tungstomolibdik asitte (HPMo) ısıtılması sırasında gözlemlenen ana prosesler kristalizasyon suyunun birkaç adımda eliminasyonu, susuz asitlerin yapısal su uzaklaştırma ile ayrışması (hepsi endotermik etkilerle birlikte) ve son olarak kristalizasyon ekzotermik etkilerin eşlik ettiği yapıcı oksitler sürecidir. 700°C üzerindeki sıcaklıklarda Keggin yapısı parçalanır ve MoO₃ ve P₂O₅ yapısal oksitleri kristalleşir. Glukozdan elde edilen küresel karbon destekli molibdofosforik asit (%X HPMo/CS) katalizörleri ile saf molibdofosforik asit (HPMo) hidratlı suyun uzaklaştırılmasına karşılık gelen sıcaklık aralığında farklı davranış sergilerlerken glukozdan elde edilen küresel karbon ile benzer davranışlar sergilerler (Popa, Sasca, & Holclajtner-Antunović, 2012).

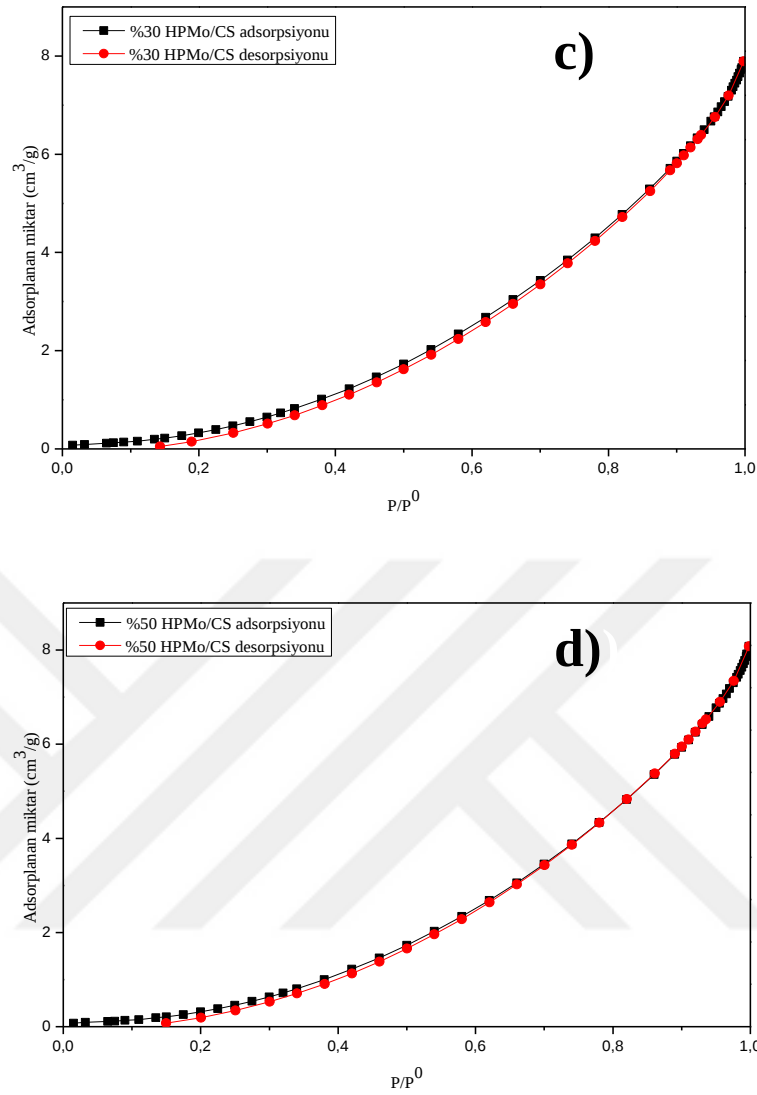
Tüm heteropoli asit (HPA) yüklü katalizörler karşılaştırıldığında 40°C ve 900°C arasında yapılan TGA analizinde tungstofosforik asit yüklü katalizörler arasında %52 kütle kaybına sahip %10 HPW/CS katalizörü, tungstosilisilik asit yüklü katalizörler arasında %63 kütle kaybına sahip %50 HSiW/CS katalizörü ve tungstomolibdik asit yüklü katalizörler arasında %63 kütle kaybına sahip %50 HPMo/CS katalizörü kendi benzerleri arasında en fazla kütle kaybına sahiptir. H₃PW₁₂O₄₀, H₄SiW₁₂O₄₀ ve H₃PMo₁₂O₄₀'in bozunmaya başlama sıcaklıkları sırasıyla 465°C, 445°C ve 375°C'dir (Pan, ve diğerleri, 2022).

8.2.6. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi analiz sonuçları (BET)

Şekil 8.9'da sentezlenen katalizörlerin BET izoterm eğrileri, Tablo 8.5'te BET yöntemi ile hesaplanan yüzey alanları verilmiştir.



Şekil 8.12. a) CS, b) %10 HPMo/CS, c) %30 HPMo/CS, d) %50 HPMo/CS katalizörlerinin izoterm eğrileri



Şekil 8.12. (Devam). a) CS, b) %10 HPMo/CS, c) %30 HPMo/CS, d) %50 HPMo/CS katalizörlerinin izoterm eğrileri

Sentezlenen katalizörlerin yüzey alanı ve gözenekli yapısı N₂ adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümleri ile araştırılmıştır. Şekil 8.12’de görülen tüm glukozdan elde edilen küresel karbon destekli heteropoli asit katalizörleri IUPAC sınıflandırmasına göre Tip III izoterm davranışı ile ilişkilidir (da Silva, Chaves, Júlio, Rodrigues, & Bruziquesi, 2020). Molibdofosforik asit yükleme miktarı arttıkça Tablo 8.5’te görüldüğü gibi BET yüzey alanı artmıştır.

Tablo 8.6. *HPMo yüklü katalizörlerin BET analizi sonuçları*

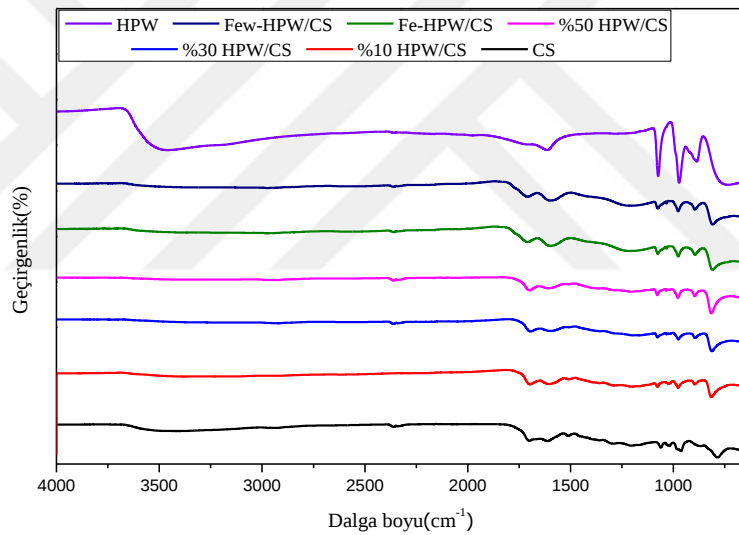
Katalizör	S _{BET} (m ² /g)	Ortalama gözenek çapı/nm
CS	4,4086	18,71
%10 HPMo/CS	- ^a	- ^a
%30 HPMo/CS	5,8201	8,2
%50 HPMo/CS	6,1339	8

-^a BET ile analizi yapılmıştır ancak cihazdan anlamlı sonuç alınamamıştır.

8.3. HPW Yüklü Katalizörlerin Karakterizasyon Sonuçları

8.3.1. Fourier transform infrared spektroskopisi analiz sonuçları (FT-IR)

Sentezlenen tungstofosforik asit (HPW) yüklü katalizörlerin bileşik yapılarının incelenmesi amacı ile FT-IR analizleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 8.13'te verilmiştir.



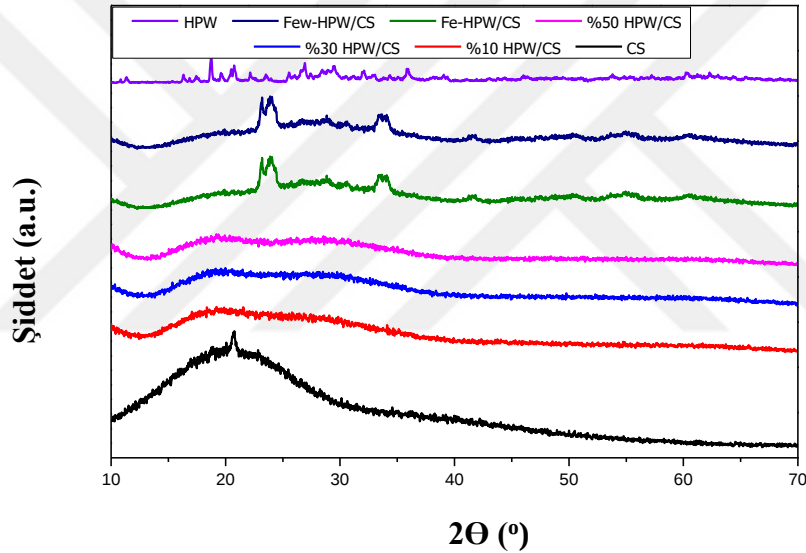
Şekil 8.13. HPW yüklü katalizörlerin FT-IR spektrumları

Glukozdan elde edilen küresel karbon destekli ve tungstofosforik asit (HPW) yüklü katalizörlerin FT-IR spektrumları Şekil 8.13'te gösterilmektedir. Tungstofosforik asit yüklü katalizörlerin yapısal titreşimler bölgesinde Keggin anyonu için karakteristik olan tüm bantlar gözlemlenmiştir. Keggin yapısına ait karakteristik pikler 1077 cm⁻¹ (P-O_a), 971 cm⁻¹ (W=O_t), 887 cm⁻¹, 799 cm⁻¹ (W-O-W)'dir. Keggin yapısına ait bu bantlar farklı oksijen türleri ile ilişkilidir. PO₄'ün merkezi tetrahedral oksijeni O_a, tungsten atomuna bağlı olan terminal oksijen O_t, farklı W₃O₁₃'ler arasındaki köprü oksijeni O_b ve aynı W₃O₁₃'ler arasındaki köprü oksijeni O_c'dir (Lopes da Costa, ve diğerleri, 2021). Bununla birlikte 3450 cm⁻¹, 1694 cm⁻¹ ve 1580 cm⁻¹ pikleri sırasıyla -OH gerilmesinden

kaynaklanan bantların varlığını, karbon malzemenin -COOH arasındaki gerilmesini (C=O), aromatik halka yapısını (C=C) gösterir (Zhang, ve diğerleri, 2010). Glukozdan elde edilen küresel karbon destek malzemesine heteropoli asit ve demir yüklendikten sonra CS katalizörünün piklerinde hafif bir kayma gözlemlenmiştir. Bu durumda glukozdan elde edilen küresel karbon ile heteropoli asit arasındaki bağlanmadan kaynaklı olduğu söylenebilir.

8.3.2. X-ışını kırınım sonuçları (XRD)

XRD kırınım desenleri temel karakterizasyon tekniği olması nedeni ile sentezlenen tüm tungstofosforik asit (HPW) yüklü katalizörler için XRD analizi yapılmıştır. Analiz sonucu elde edilen diyagram Şekil 8.14'te verilmiştir.



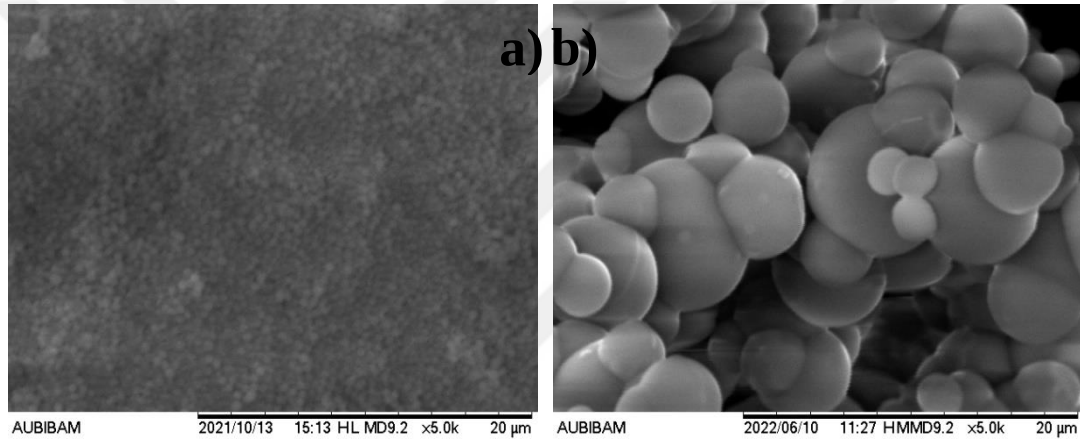
Şekil 8.14. HPW yüklü katalizörlerin XRD diyagramları

Sentezlenen tüm glukozdan elde edilen küresel karbon destekli HPW yüklü katalizörler için XRD analizi yapılmıştır. Glukozun hidrotermal yöntemle ısıtılmasından geçirilmesiyle elde edilen CS katalizörü $2\theta=10^\circ-30^\circ$ açısında (2 0 0) amorf karbon düzlemlerine atfedilen zayıf bir pik sergiler. Saf tungstofosforik pikleri sırasıyla 10.84° , 18.74° , 22.27° , 25.54° , 29.45° , 36° , 39.15° Kegg'in iyonunun varlığını gösterir (Lopes da Costa, ve diğerleri, 2021). Tungstofosforik asit yüklü glukozdan elde edilen küresel karbon katalizörlerine bakıldığında $2\theta=10^\circ-30^\circ$ aralığındaki geniş kırınım amorf karbonun yapısını gösterir. Düşük oranda tungstofosforik asit yüklü katalizörlerde karakteristik HPW piklerinin görünmemesi, glukozdan elde edilen küresel karbon destek malzemesi içinde dağıldığını gösterir. Yükleme oranı arttıkça HPW piklerinin şiddeti

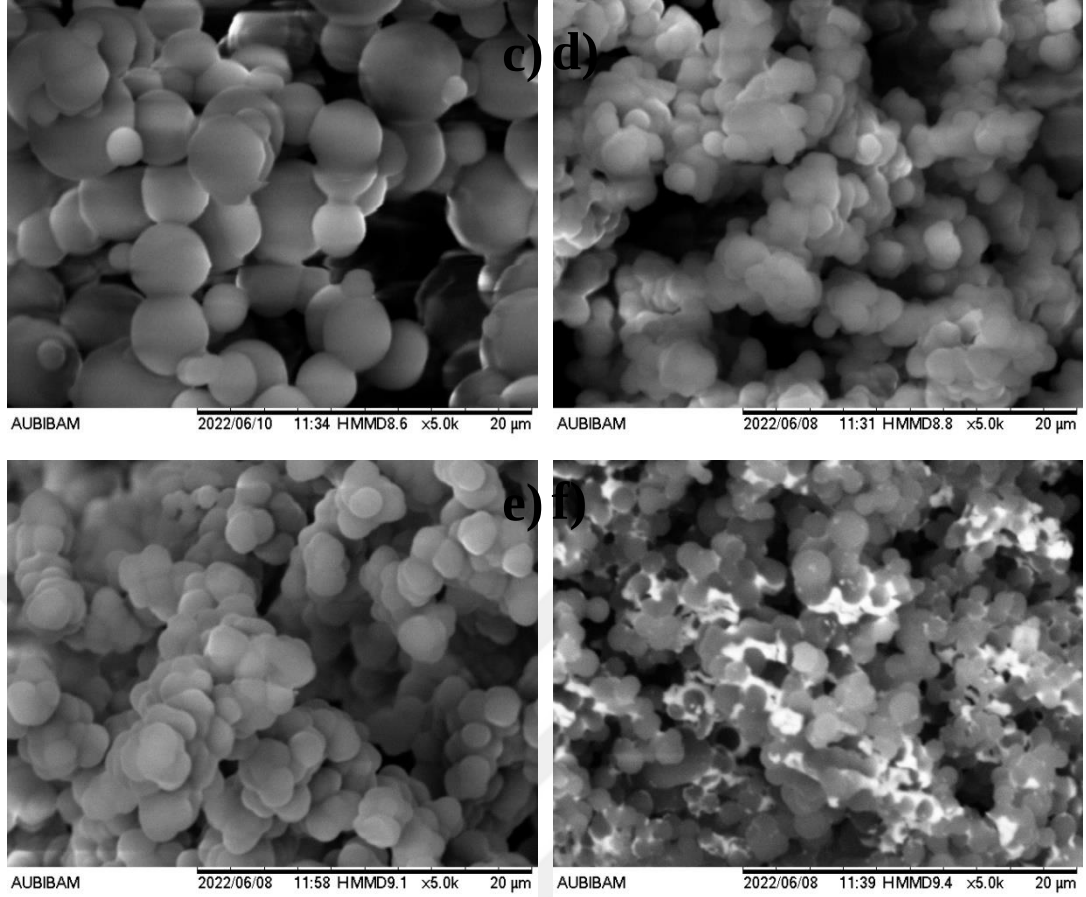
artmıştır. Fe-HPW/CS katalizörüne bakıldığında amorf karbon yapısını gösteren pik diğer katalizörlerdeki gibi $2\theta=10^\circ-30^\circ$ aralığındadır. 33.8° pik ise Fe (JCPDS, 01-079-5902) metalinin varlığını gösterir (Sosa-Acosta, ve diğerleri, 2018).

8.3.3. Taramalı elektron mikroskobu sonuçları (SEM)

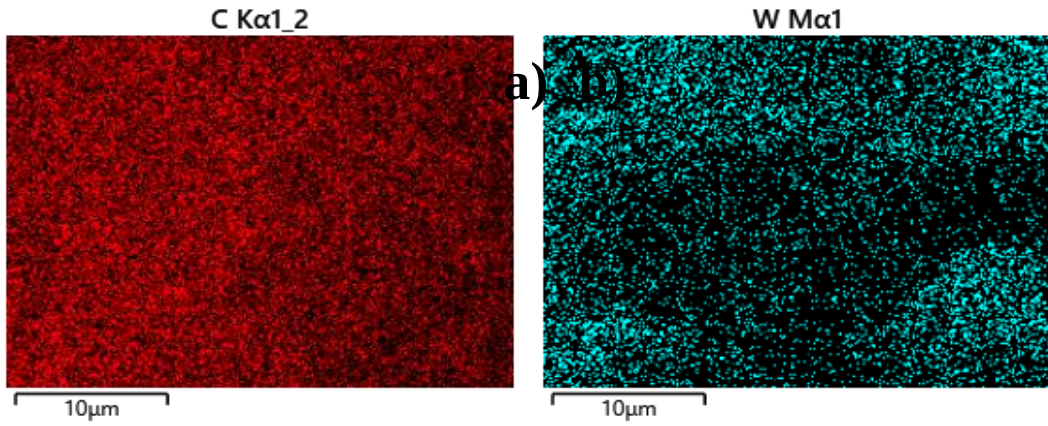
Sentezlenen HPW yüklü katalizörlerin morfolojik yapısının incelenmesi için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri çeşitli büyütmelerde 15 kV'da alınmıştır. Ayrıca alınan bu görüntüler ile yüzeyde elementel dağılımı tespit etmek ve kimyasal yapısının koruduğunu göstermek için ise SEM Enerji Dağılımlı X-Işını Floresans Spektrometresi (SEM-EDX) analizleri yapılmıştır ve sonuçlar aşağıdaki Şekil 8.15- Şekil 8.16 ve Tablo 8.6'da verilmiştir.



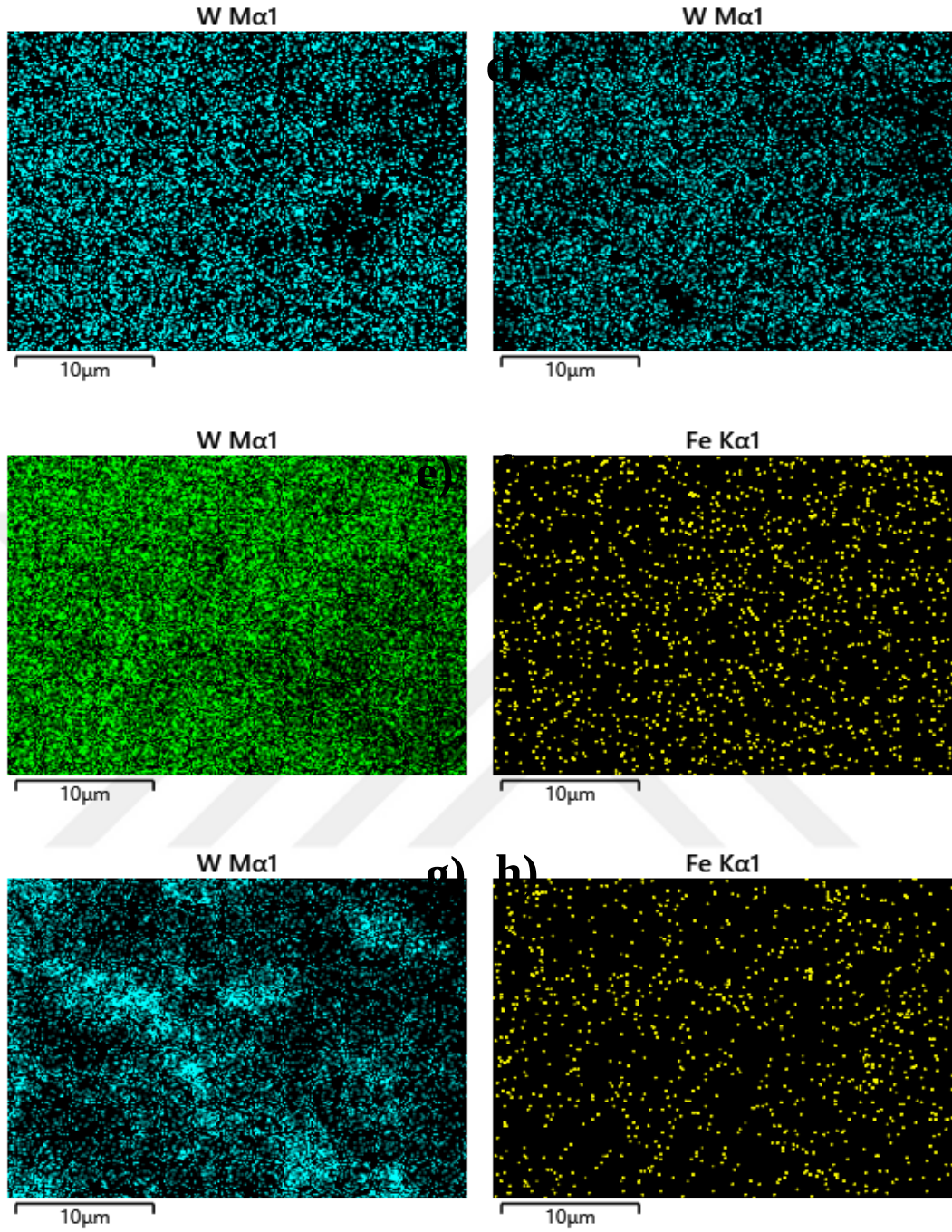
Şekil 8.15. a) CS, b) %10 HPW/CS, c) %30 HPW/CS, d) %50 HPW/CS, e) Fe-HPW/CS, f) Few-HPW/CS katalizörlerinin SEM görüntüleri



Şekil 8.15. (Devam). a) CS, b) %10 HPW/CS, c) %30 HPW/CS, d) %50 HPW/CS, e) Fe-HPW/CS, f) Few-HPW/CS katalizörlerinin SEM görüntüleri



Şekil 8.16. a) CS, b) %10 HPW/CS, c) %30 HPW/CS, d) %50 HPW/CS, e) Fe-HPW/CS, f) Few-HPW/CS katalizörlerinin SEM-EDS yüzey haritaları



Şekil 8.16. (Devam). a) CS, b) %10 HPW/CS, c) %30 HPW/CS, d) %50 HPW/CS, e) Fe-HPW/CS, f) Few-HPW/CS katalizörlerinin SEM-EDS yüzey haritaları

CS katalizörünün tane boyutu $0.67 \mu\text{m}$ iken, tungstofosforik desteğe eklendikçe küresel parçacık boyutunda belirginleşme olmuştur. Yüklenen tungstofosforik asit miktarı arttıkça tanecik boyutu küçülür ve yığınlaşma oluşur. Küresellik tüm katalizörler için korunur ve boyutları 2 ila $3 \mu\text{m}$ aralığındadır.

İki ayrı yöntem ile demir yüklü tungstofosforik asit katalizörlerine bakıldığında glukozdan elde edilen Few-HPW/CS katalizöründe parçacık boyutu 2,3 μm olup, küresel karbonlar arasında yığılma olmuştur. Fe-HPW/CS katalizöründe ise parçacık boyutu 1,95 μm 'dir. %50 HPW/CS ile benzer boyutlara sahiptir.

Hidrotermal karbonizasyon yönteminin karbonhidrat türevi malzemelerden farklı boyutlarda karbon küreleri üretebildiği literatürden bilinmektedir. Karbon küre sentezi, 0.5-3 μm tane boyutuna sahip glukozu dayalı hidrotermal karbonizasyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Glukozdan elde edilen karbon malzeme karakterizasyonunda birbirine bağlı bir matris içerisinde rastgele dağılmış küresel parçacıklar elde edilmiştir (Kızılduman, Turhan, & Doğan, 2021).

Tablo 8.7. HPW yüklü katalizörlerin SEM-EDS sonuçları

Katalizör	WO ₃	A.C (Karbon mik.)	Fe ₂ O ₃	Yükleme yüzdesi (hesaplanan)
%10 HPW/CS	9,03	90,43	-	11,77
%30 HPW/CS	9,49	90,27	-	12,37
%50 HPW/CS	11,14	88,65	-	14,52
Fe-HPW/CS	18,77	80,14	0,82	24,46
Few-HPW/CS	11,54	87,04	0,92	15,03

SEM-EDS analizinde ise tungstofosforik asit yüklü katalizörlerde farklı bölgelerden alınan 3 ayrı görüntünün ortalaması alınarak elementel dağılımı ile yükleme yüzdesi hesaplanmıştır. Tüm tungstofosforik asit yüklü katalizörlerde C, O, W, P görülmüştür. SEM-EDS analizi, elementel dağılımının yüzeyde orantılı olduğunu göstermiştir. Fe metali yüklenerek sentezlenen Fe-HPW/CS ve Few-HPW/CS katalizörlerinde Fe yükleme yüzdeleri birbirlerinden farklı çıkmıştır. Bunun sebebi, SEM belirli bölgelerden görüntü alan bir karakterizasyon tekniği olmasıdır (Xi, ve diğerleri, 2022).

8.3.4. X-ışınları flüoresans analiz sonuçları (XRF)

Sentezlenen HPW yüklü katalizörlerin kimyasal yapılarının korunduğunu görmek amacıyla XRF analizleri yapılmıştır. Sonuçlar Tablo 8.7'de verilmiştir.

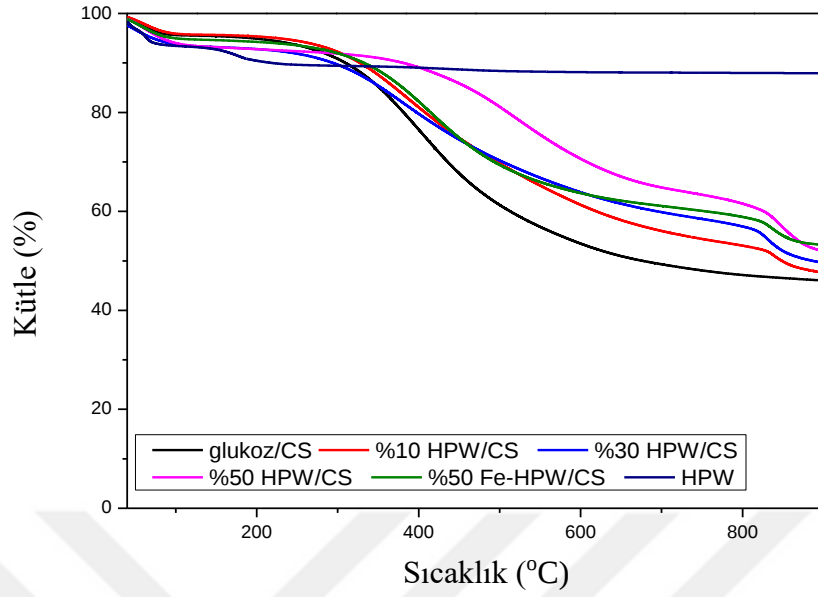
Tablo 8.8. HPW yüklü katalizörlerin XRF analiz sonuçları

Katalizör	WO ₃	A.C (Karbon mik.)	Fe ₂ O ₃	Yükleme yüzdesi (hesaplanan)
%10 HPW/CS	7,99	90,3	-	8,4
%30 HPW/CS	11,9	86,3	-	12,5
%50 HPW/CS	16,8	81,7	-	17,53
Fe-HPW/CS	29,2	67,8	0,626	22,93
Few-HPW/CS	23,4	74	0,763	27,94

Glukozdan elde edilen küresel karbon destekli HPW katalizörleri WO₃ ve karbon malzeme içeriğine sahip kimyasalları içerisinde bulundurmaktadır. %10 HPW/CS katalizörüne bakıldığında yükleme miktarı ile yakın sonuçlar görülmektedir. Yüklenen WO₃ miktarı arttıkça XRF analizi sonucunda yüklenen WO₃ miktarı beklenen şekilde artmamıştır. Bunun sebebi, sentez aşamasında yıkamadan kaynaklı tutunmayan WO₃'ün uzaklaşması, glukozdan elde edilen küresel karbon destekli maddenin çok küçük gözeneklere sahip olması ve WO₃'ün yüzeye tutunamaması, kullanılan hidratlı tungstofosforik içerisindeki su miktarı fazla olduğundan WO₃'ün istenilen oranda yüklenmemesi olabilir. Fe-HPW/CS ve Few-HPW/CS katalizörlerindeki metal yüklemesi incelendiğinde Fe metalinin istenen oranda yüklendiği görülmüştür.

SEM-EDS ve XRF analizleri karşılaştırıldığında sentez aşamasında istenen yükleme miktarlarında HPW yüklü katalizörlerinin yüklenmediği görülmüştür. Bunun sebebi tungstofosforik asidin su içerisinde çözünmesi, glukozdan elde edilen küresel karbon malzemesinin gözeneklerinin çok küçük olması olabilir. Few-HPW/CS katalizörünün sonuçları incelendiğinde SEM-EDS analizinde yükleme yüzdesi 15,03% iken, XRF analizinde 27,95%'dir. Farklılığın sebebi SEM cihazının belli bir bölgeden görüntü alan bir karakterizasyon tekniği olmasıdır (Xi, ve diğerleri, 2022)

8.3.5. Termal gravimetrik analiz (TGA)



Şekil 8.17. HPW yüklü katalizörlerin TGA sonuçları

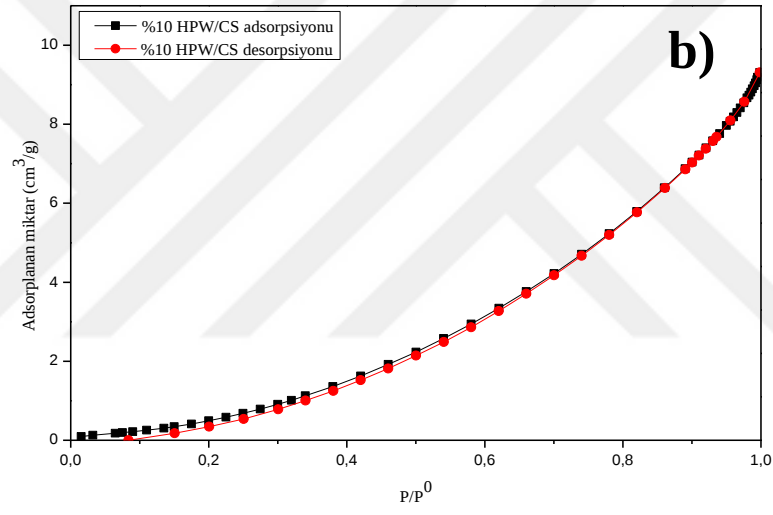
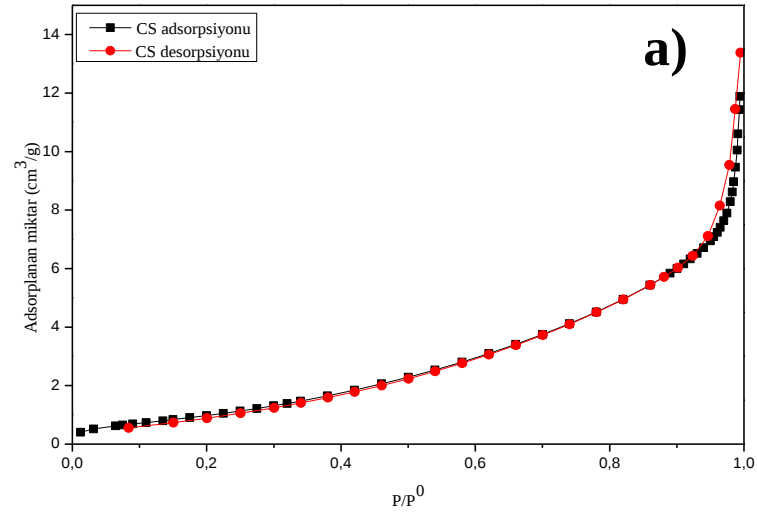
Şekil 8.17'ye bakıldığında CS için elde edilen TGA eğrisinde, yüzeye adsorbe edilen su moleküllerinin kütle kaybı 95°C'ye kadar gözlemlenmiştir. 380°C ve 700°C arasında karbon yapısının termal bozunmasına bağlı olarak kütle kaybı görülmektedir.

Keggin yapısına sahip saf tungstofosforik için ilk ağırlık kaybı suyun varlığına bağlı olarak 65°C'de gözlemlenmiştir. İkinci kütle kaybı ise 150°C ve 250°C arasında yapısal suyun termal bozunmasına bağlı olarak gerçekleşmiştir. 600°C'den sonrasında Keggin yapısının bozunması gerçekleşir (Mutlu & Yılmaz, 2021).

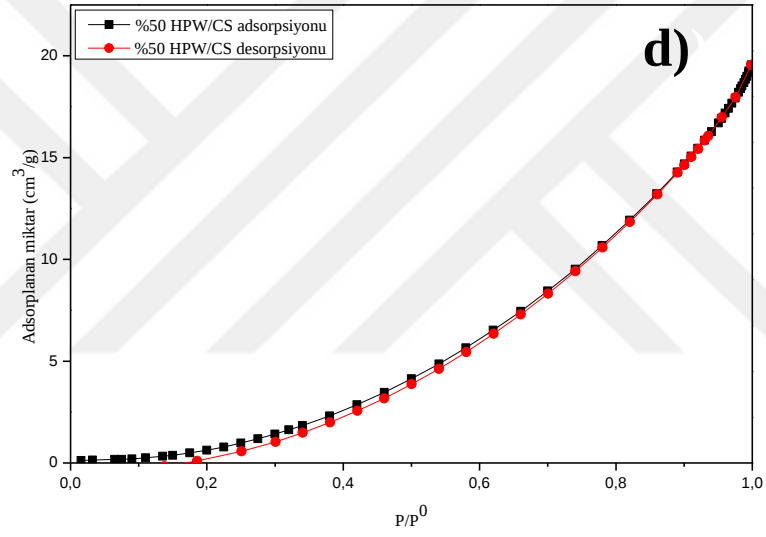
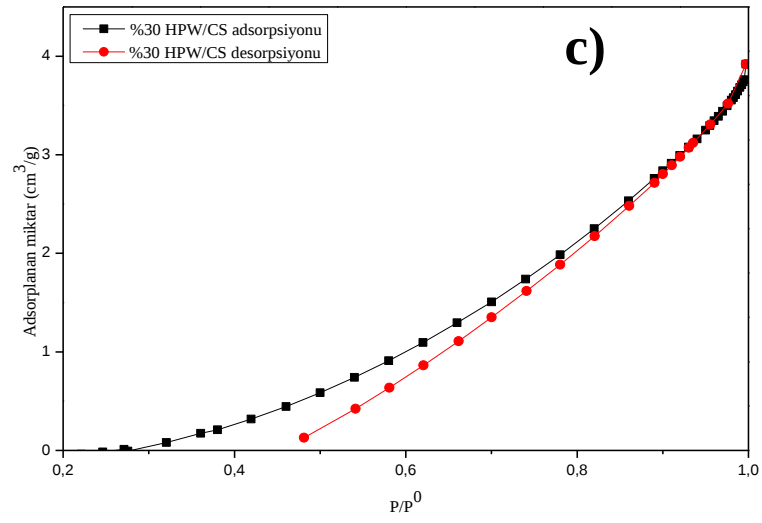
Glukozdan elde edilen küresel karbon destekli tungstofosforik katalizörleri için 100°C'ye kadar küçük bir ağırlık kaybı görülmektedir. Bundan sonra, 350 °C'den 850 °C'ye kadar termal bozunmaya karşılık %35'lik kütle kaybı görülür. Bu sıcaklıklarda karbon yapısının bozulması kütle kaybına sebep olmuştur. Tungstofosforik asit yüksek sayıda oksijen atomuna sahiptir ve güçlü bir oksidasyon kararlılığı vardır. Bu sayede karbon yapıları malzemelerin yanmasını engeller. Bu sonuçlar katalizörün kararlılığını artırır. (Lopes da Costa, ve diğerleri, 2021).

8.3.6. N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon analiz sonuçları (BET)

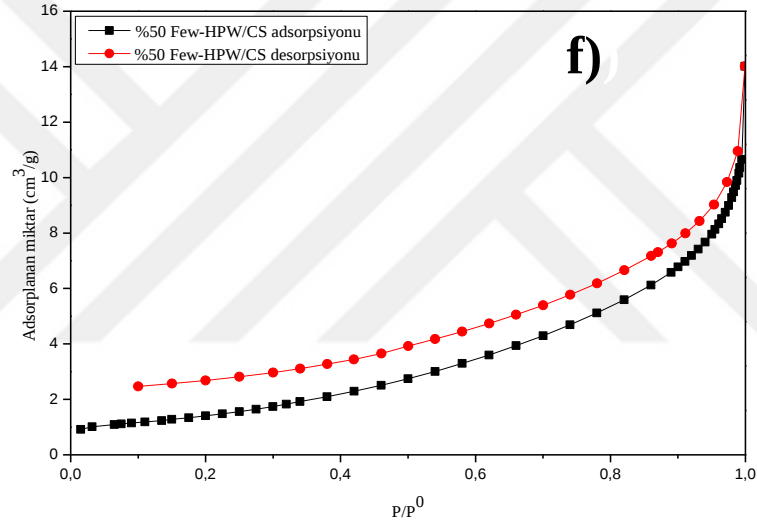
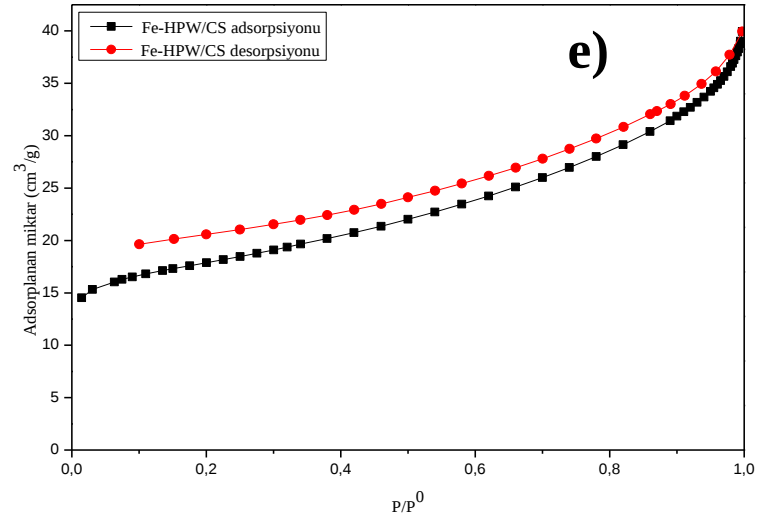
Glukozdan elde edilen küresel karbon desteğine tungstofosforik asit (HPW) yüklenerek sentezlenen katalizörlere ait N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi Şekil 8.18'de verilmiştir.



Şekil 8.18. a) CS, b) %10 HPW/CS, c) %30 HPW/CS, d) %50 HPW/CS, e) Fe-HPW/CS, f) %Few HPW/CS katalizörlerinin izoterm eğrileri



Şekil 8.18. (Devam). a) CS, b) %10 HPW/CS, c) %30 HPW/CS, d) %50 HPW/CS, e) Fe-HPW/CS, f) %Few HPW/CS katalizörlerinin izoterm eğrileri



Şekil 8.18. (Devam). a) CS, b) %10 HPW/CS, c) %30 HPW/CS, d) %50 HPW/CS, e) Fe-HPW/CS, f) %Few HPW/CS katalizörlerinin izoterm eğrileri

Tablo 8.9. HPW yüklü katalizörlerin BET analizi sonuçları

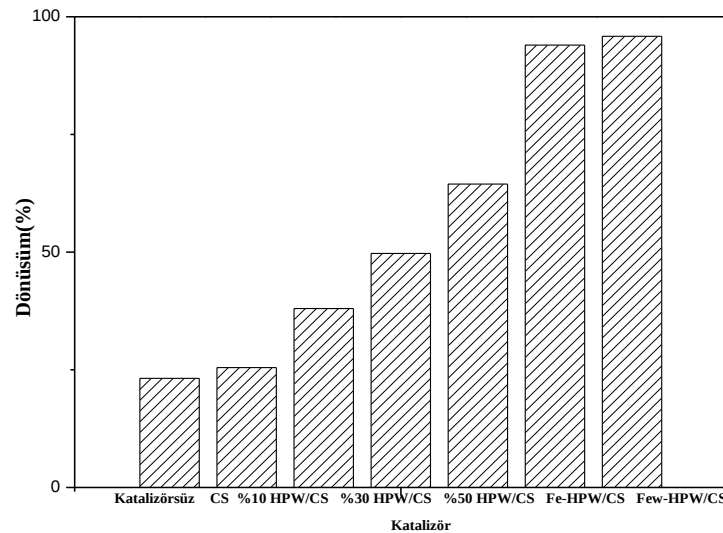
Katalizör	S _{BET} (m ² /g)	Ortalama gözenek çapı/nm
CS	4,4086	18,71
%10 HPW/CS	6,3961	8,9
%30 HPW/CS	- ^a	- ^a
%50 HPW/CS	- ^a	- ^a
Fe-HPW/CS	58,6318	4,14
Few-HPW/CS	5,4370	12,5

-^a BET ile analizi yapılmıştır ancak cihazdan anlamlı sonuç alınamamıştır.

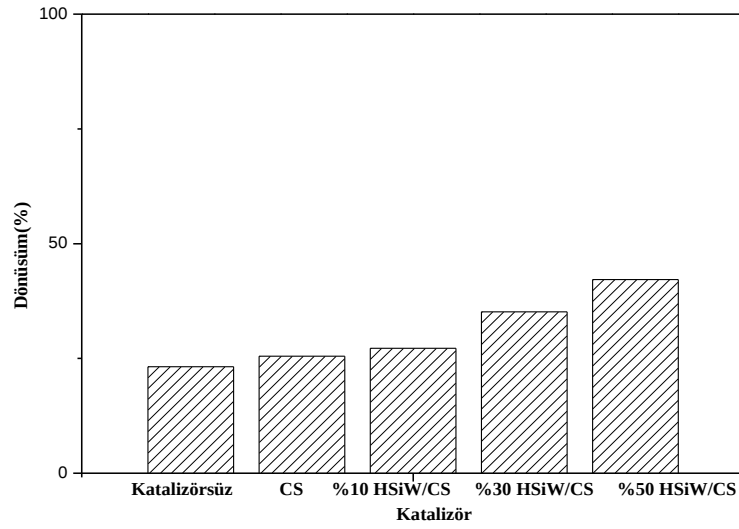
Sentezlenen katalizörlerin yüzey alanı ve gözenekli yapısı N_2 adsorpsiyon-desorpsiyon ölçümleri ile araştırılmıştır. Şekil 8.18’de görülen tüm glukozdan elde edilen küresel karbon destekli heteropoli asit katalizörleri IUPAC sınıflandırmasına göre Tip III izoterm davranışı ile ilişkilidir. Ek olarak, Sadece hafif bir histerizis Fe-HPW/CS ve Few-HPW/CS katalizörü için gözlemlenmiştir. Bu katalizörler H3 histerizis döngüsü ile uyumludur (da Silva, Chaves, Júlio, Rodrigues, & Bruziquesi, 2020). Glukozdan elde edilen küresel karbon destekli katalizörlerin Tablo 8.8’de görüldüğü gibi BET yüzey alanları heteropoli asit yükleme miktarından etkilenmiştir. %50 HPW/CS katalizörüne Fe metali yüklenerek hazırlanan Fe-HPW/CS katalizörü en yüksek yüzey alanına sahiptir. Yüklenen demir metali ve tungstofosforik asit glukozdan elde edilmiş küresel karbon desteğinin yüzeyine tutunarak yüzey alanını arttırmıştır. Yüzey alanı teorik olarak sentezlenen katalizörlerin katalitik aktivitesine katkıda bulunur, aktif grupların karbon yapısına bağlanması için daha fazla alan sağlar (Kefas, Yunus, Taufiq-Yap, & Rashid, 2018).

8.4. Esterleşme Reaksiyonu Sonuçları

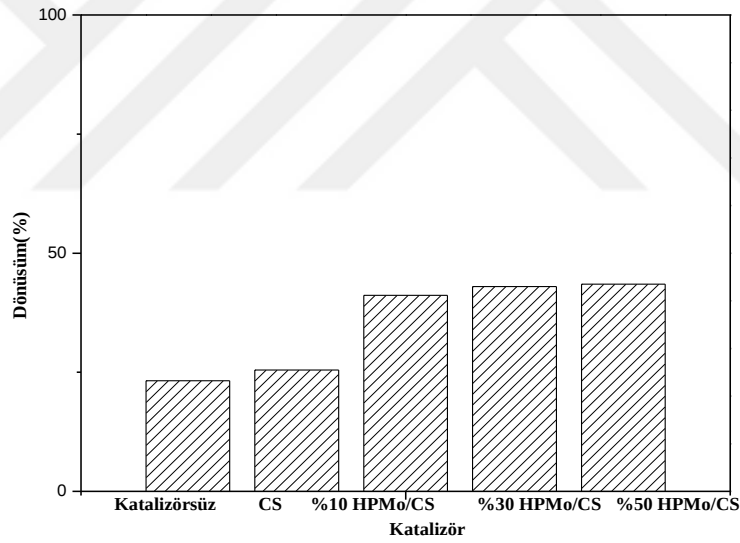
Oleik asit/metanol esterifikasyonu ile yapılan deneyde farklı katalizörler kullanılarak 30:1 yağ/alkol oranında ağırlıkça %5 katalizör kullanılarak $100^{\circ}C$ 6 saatte reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Tüm katalizörlerin dönüşüm grafikleri Şekil 8.19’da verilmiştir.



Şekil 8.19. HPW yüklü katalizörlerin dönüşümleri (Reaksiyon koşulları 30:1 yağ/alkol, %5 katalizör miktarı, $100^{\circ}C$, 6 saat)



Şekil 8.20. HSiW yüklü katalizörlerin dönüşümü (Reaksiyon koşulları 30:1 yağ/alkol, %5 katalizör miktarı, 100°C, 6 saat)



Şekil 8.21. HPMo yüklü katalizörlerin dönüşümü (Reaksiyon koşulları 30:1 yağ/alkol, %5 katalizör miktarı, 100°C, 6 saat)

Tüm katalizörler incelendiğinde yükleme oranı arttıkça dönüşüm oranı arttığı görülmektedir. Glukozdan elde edilen küresel karbon desteğine tungstofosforik asit yüklendikçe dönüşümün arttığı fakat istenilen düzeyde olmadığı, Fe metali ile desteklenerek dönüşümün yükseldiği Şekil 8.19’da belirtilmiştir. Heteropoli asit yüklü katalizörlerin dönüşüm sıralaması sırasıyla %X-HPW/CS> %X-HPMo/CS> %X-HSiW/CS (X= %10, 30, 50)’dir.

CS katalizörüne ıslak emdirme yöntemi ile belirli miktarlarda HPW ve Fe yüklenmesiyle elde edilen Few-HPW/CS katalizörü ile HPW/CS katalizörüne aynı oranda Fe metali yüklenerek hazırlanan Fe-HPW/CS katalizörü aynı reaksiyon koşullarında dönüşüm sonuçları sırası ile %95,5 ve %94 olduğu görülmüştür. Few-HPW/CS'nin dönüşümü çok az farkla daha yüksek olmasına rağmen, sentez aşamasındaki zorluklar göz önüne alındığında ve BET yüzey alanının karşılaştırılan katalizöre göre daha düşük olması sebebiyle oleik asit ve metanol esterifikasyonu için en uygun katalizör Fe-HPW/CS seçilmiştir. Yapılan parametre çalışmalarında Fe-HPW/CS'nin dönüşümleri incelenecektir.

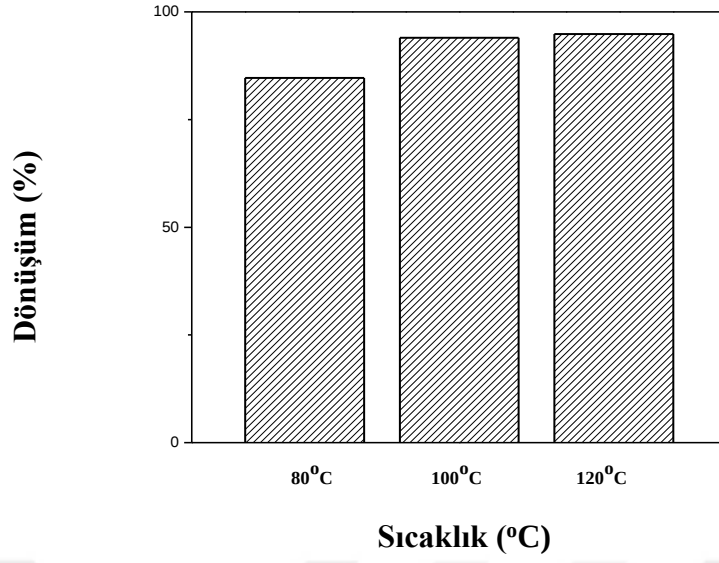
XRF analizleri incelendiğinde heteropoli asitlerin sentezden kaynaklı istenen yükleme miktarında yüklenmemesi dönüşümlerin düşük çıkmasına sebep olmuştur. Yükleme miktarı arttıkça dönüşüm arttığından katalitik aktivitelerinin de arttığı söylenebilir. Izumi ve arkadaşları, Pope'nin metodunu kullanarak heteropoli asitlerin asitlik gücünü karşılaştırdıkları çalışmada asitlik gücü sıralaması sırasıyla $H_3PW_{12}O_{40} > H_3PMo_{12}O_{40} > H_4SiW_{12}O_{40}$ olduğu görülmektedir (Hu, Hashimoto, Okuhara, & Misono, 1993). Yapılan deneyler sonrasındaki dönüşüm sonuçları literatür ile uyumludur.

8.5. Parametre Sonuçları

8.5.1. Sıcaklığın reaksiyona etkisi

Oleik asit ve metanol esterifikasyonu için 30:1 yağ/alkol, %5 katalizör miktarı, 6 saat reaksiyon koşulları sabit tutularak 80°C, 100°C ve 120°C sıcaklıkları test edilmiştir.

Şekil 8.22'ye bakıldığında reaksiyon sıcaklığının oleik asit dönüşümü üzerindeki etkisi 80–120°C aralığında analiz edilmiştir. Dönüşüm verimliliği, 120°C'ye kadar sıcaklıkla artmış fakat 100°C'den sonra belirgin bir fark görülmemiştir.

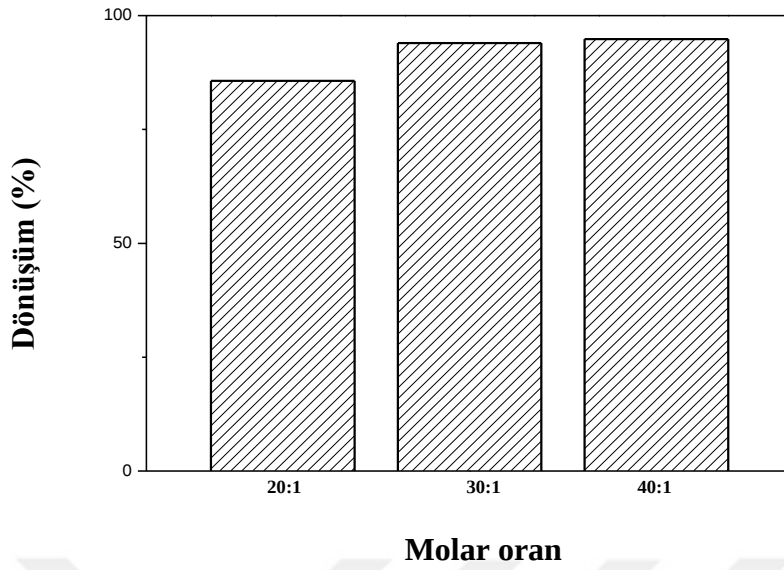


Şekil 8.22. Fe-HPW'nin sıcaklığa bağlı dönüşümü

8.5.2. Molar oranın reaksiyona etkisi

Oleik asit metanol esterifikasyonu için 100°C, %5 katalizör miktarı, 6 saat reaksiyon koşulları sabit tutularak 20:1, 30:1, 40:1 molar oranları test edilmiştir.

Metanol miktarının oleik asit dönüşümü üzerindeki etkisi, metanol/oleik asit molar oranı 20:1'den 40:1'e değiştirilerek incelenmiştir. Şekil 8.23'te molar oranının dönüşüm üzerindeki etkisi incelenmiştir. Alkol miktarı arttıkça katalizör yüzeyinde tepkimeye girecek reaktant miktarı artar ve tepkime hızı artar (Ertaş & Akbay, 2022). 40:1 molar oranında reaksiyon hızı sabitleşmiştir bu yüzden 30:1 optimum molar oran seçilmiştir.



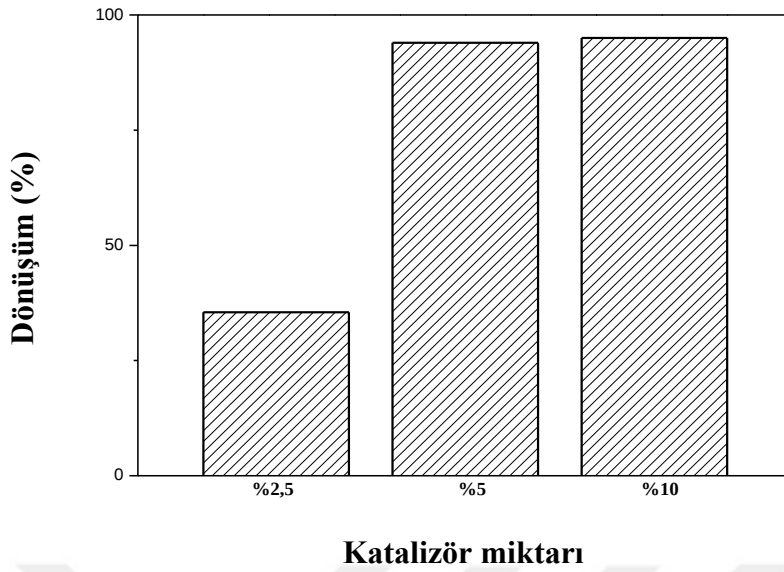
Şekil 8.23. Fe-HPW'nin molar oranına bağlı dönüşümü

8.5.3. Katalizör miktarının reaksiyona etkisi

Normal koşullarda uygulanan reaksiyon koşulları sabit tutularak kullanılan oleik asitin ağırlıkça %2,5, %5, %10'u kadar katalizör kullanılarak katalizör miktarı parametresi dönüşümleri incelenmiştir.

Kullanılan katalizör miktarı reaksiyonu kolaylaştırmak için mevcut toplam katalitik bölgeleri etkiler. Şekil 8.24'te görülebileceği gibi reaksiyon sistemindeki oleik aside göre katalizör miktarı ağırlıkça %2,5'ten %5'e yükseldiğinde dönüşüm hızlı bir şekilde artmıştır. %5'lik ve %10'luk katalizör yükleme miktarındaki dönüşümler benzer olduğundan optimum katalizör yükleme miktarı %5 seçilmiştir.

Yüklenen katalizör miktarı arttıkça, oleik asit ve metanol ile etkileşime girebilmek için mevcut olan katalizörler daha fazla katalitik aktif bölge sağlar (Go, ve diğerleri, 2022). %5'lik ve %10'luk katalizör yükleme miktarları arasındaki dönüşüm sonuçları incelendiğinde katalizör miktarı arttıkça katalitik yüzeye tutunan reaktant miktarı sabit kaldığı için reaksiyon hızı sabitlenmiştir ve optimum katalizör miktarı %5 seçilmiştir.

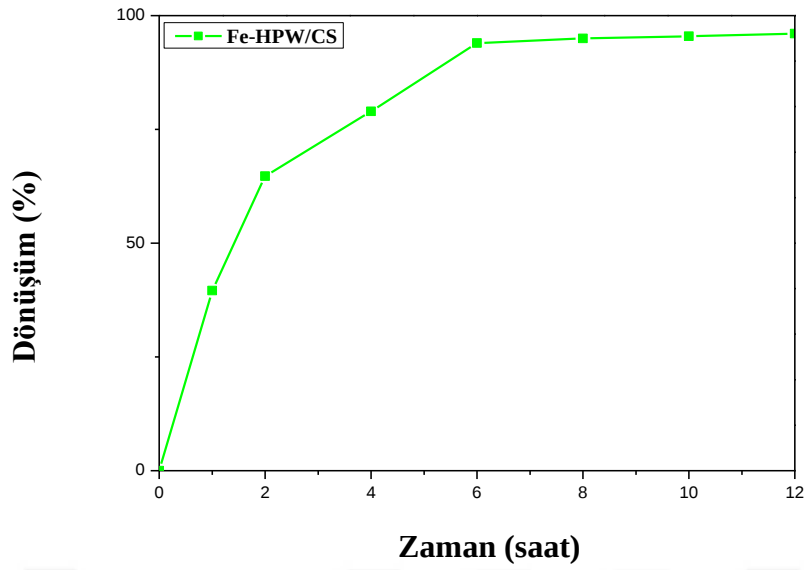


Şekil 8.24. Fe-HPW'nin katalizör miktarına bağlı dönüşümü

8.5.4. Zamanın reaksiyona etkisi

100°C, 30:1 yağ/alkol, %5 katalizör miktarı sabit tutularak farklı sürelerde reaksiyon yapılmıştır. Reaksiyon gerçekleştirilirken kullanılan reaktör kapalı olduğundan her süre için farklı reaksiyon yapılmıştır. Şekil 8.25'te dönüşüm sonuçları verilmiştir.

Şekil 8.25'te reaksiyon süresi ile Fe-HPW/CS üzerinden oleik asit dönüşümündeki artışları göstermektedir. Şekilde görülebileceği gibi, oleik asitin dönüşümü, esterleşme reaksiyonunun ilk 6 saatinde kademeli olarak artarken 6 saatin sonrasında yavaş bir hızla artmaya devam ederek sabitlenmiştir. 10 ile 12 saat aralığındaki dönüşümler kayda değer ölçüde değişmemiştir. Reaksiyonun başlangıcında, reaktantlar yüksek konsantrasyonlarda bulunur, bu nedenle reaksiyon hızla oluşum tarafına doğru hareket eder ve oleik asit dönüşümündeki hızlı artışa neden olur. Zaman geçtikçe, reaksiyon sistemindeki reaktanların konsantrasyonu azalır, ileri esterleşme reaksiyonunun hızını yavaşlatır. Kısaca reaksiyon dönüşümü arttıkça reaksiyon hızı düşer (Hussein, ve diğerleri, 2021).

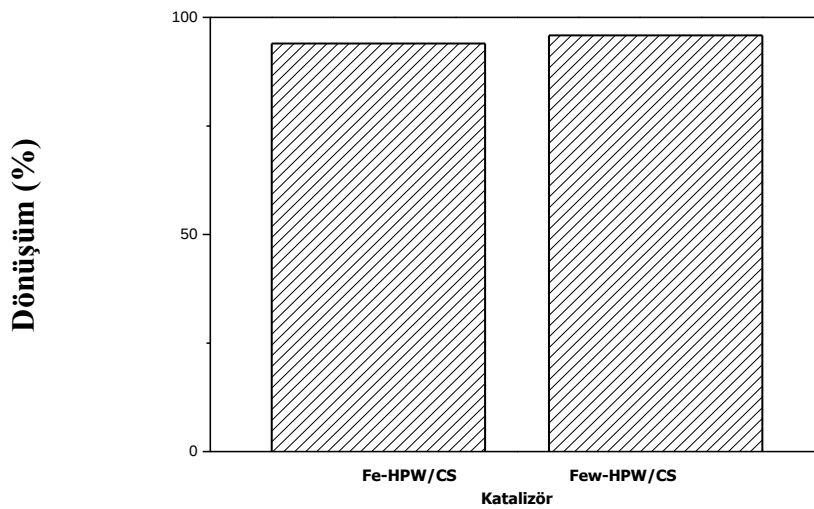


Şekil 8.25. Fe-HPW'nin zamana bağlı dönüşümü

8.5.5. Fe-HPW/CS ve Few-HPW/CS katalizörlerinin sentez yönteminin reaksiyona etkisi

Sentezlenen glukozdan elde edilen küresel karbon desteği üzerine Fe metali ve tungstofosforik asit yüklenerek birlikte ıslak emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizör (Few-HPW/CS) ve %50 HPW üzerine Fe metali yüklenerek doğrudan ıslak emdirme yöntemi ile sentezlenen katalizör (Fe-HPW/CS) bu aşamada karşılaştırılmıştır. Şekil 8.26'da dönüşümleri incelenmiştir.

İki katalizöründe dönüşümleri ve karakterizasyonları kıyaslandığında optimum katalizör Fe-HPW/CS seçilmiştir.

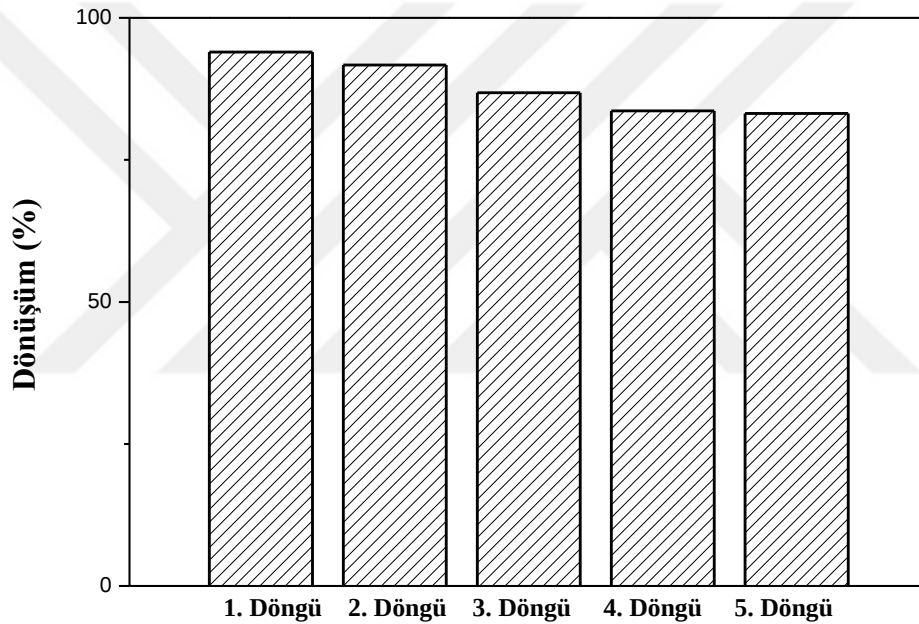


Şekil 8.26. Sentez yöntemine bağlı olarak katalizörlerin dönüşümü

8.6. Tekrar Kullanılabilirlik

Oleik asit/metanol esterifikasyonu ile yapılan deneyde iyileştirilen katalizörler kullanılarak 30:1 yağ/alkol oranında ağırlıkça %5 katalizör kullanılarak 100°C 6 saatte reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen katalizörlerin reaksiyon içerisindeki kararlılığı ticari kullanımda önem taşımaktadır. Tüm katalizörler kullanılarak yapılan reaksiyonlar sonrasında en iyi katalitik aktiviteyi Fe-HPW/CS katalizörü göstermiştir. Döngüler arası dönüşüm grafiği Şekil 8.27’de gösterilmiştir.

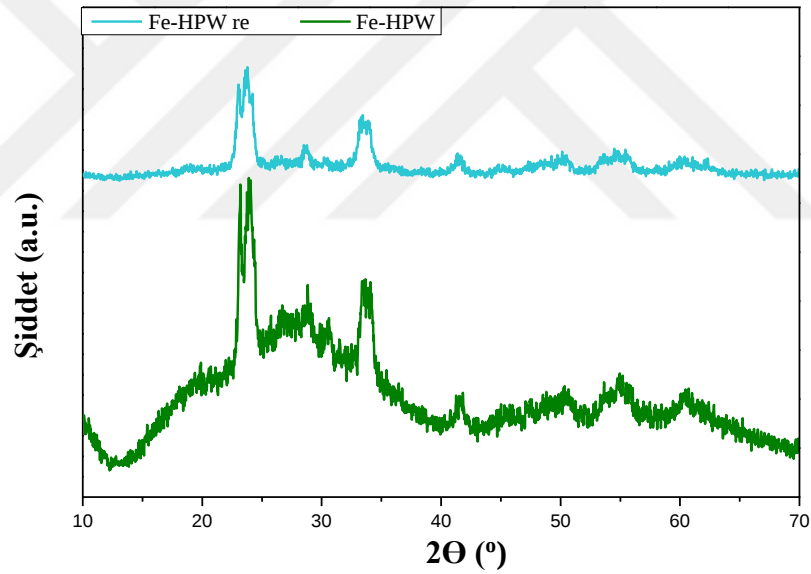


Şekil 8.27. Fe-HPW'nin tekrar kullanılabilirliği

Yeniden kullanılabilirlik, yeni heterojen katalizörler geliştirilirken dikkate alınması gereken önemli konulardandır. Bu göz önünde bulundurularak, oleik asitin metanol ile esterleştirilmesinde kullanılan katalizörün geri kazanımı ve yeniden kullanılabilirliği incelenmiştir. Belirlenen optimum koşullara dayalı olarak (100°C, 6 saat, %5 katalizör miktarı 30:1 alkol/yağ oranı) bir esterleştirme deneyi yapılmıştır. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra, harcanan katalizör santfrüj yöntemi ile karışımdan ayrılıp, kendi çözücüsü olan metanol ile birkaç kez yıkanıp ve 2 saat boyunca 120 °C'de kurutulmuştur. Son olarak 300°C'de kalsine edilerek geri kazanılmıştır. Yenilenen katalizör, aynı reaksiyon koşulları altında taze reaktanlarla ikinci bir esterifikasyon

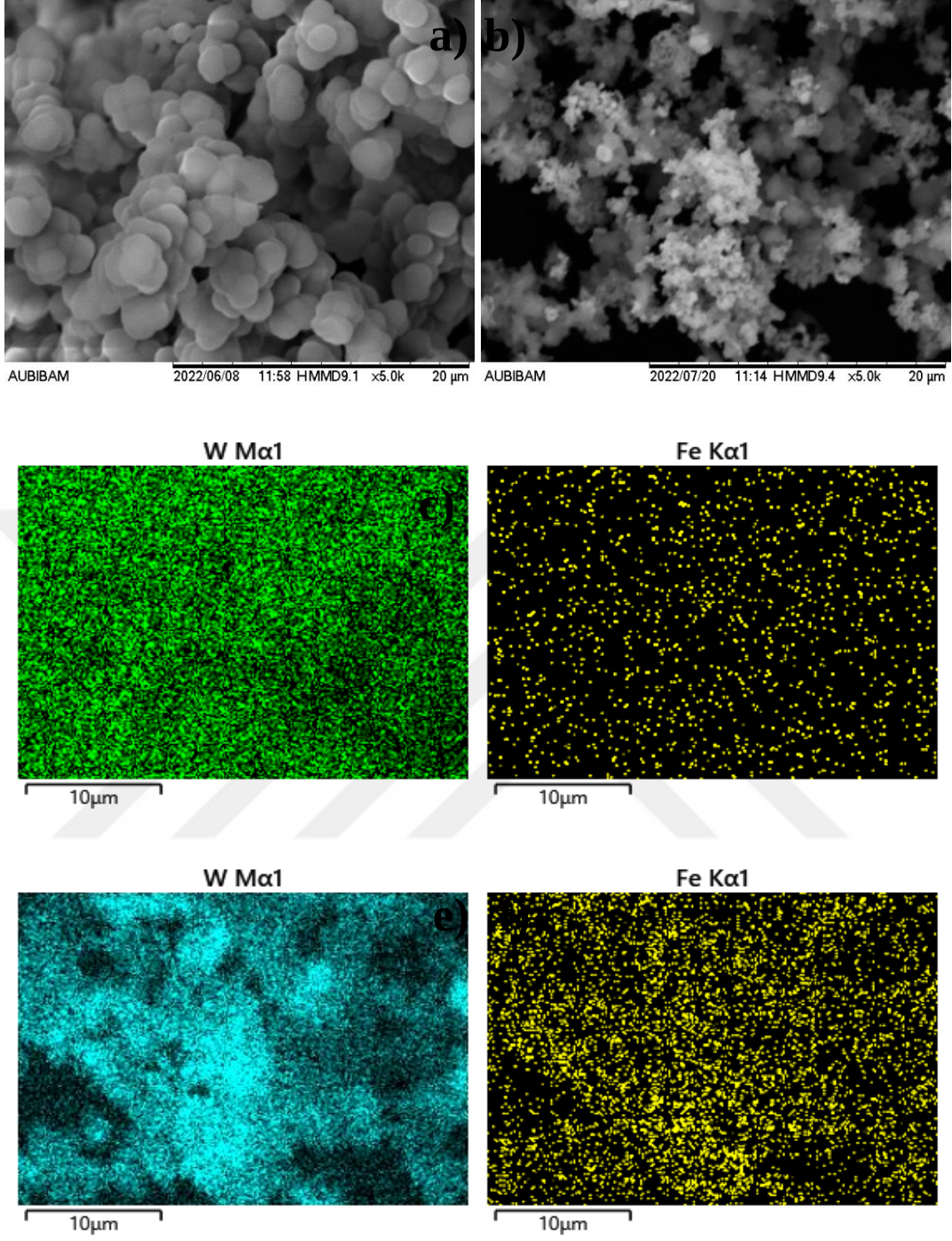
döngüsüne tabi tutulmuştur. Kullanılan katı katalizörün yeniden kullanılabilirliği, yukarıda açıklanan prosedür izlenerek beş kez tekrarlanmıştır. Şekil 8.29'da oleik asit 5. Döngü sonunda %94'ten %83'e düştüğü görülmüştür. Dönüşüm oranının diğer glukozdan elde edilen küresel karbon bazlı katalizörlere kıyasla daha yüksek gelmesi, Fe metalinin ve heteropoli asitlerin yüzeye tutunduğunu ve katalizörün katalitik aktivitesini koruduğunu göstermektedir (Hussein, ve diğerleri, 2021).

Şekil 8.28'de taze Fe-HPW/CS katalizörü ile yeniden kullanılan Fe-HPW/CS katalizörünün XRD diyagramı verilmiştir. Taze %50 Fe-HPW/CS'nin $2\theta=10^\circ-30^\circ$ açısındaki geniş tepe noktası karbon yapısını koruduğunu gösterirken, beş kez geri dönüştürülerek oleik asit ile metanol esterifikasyonundan geçirilmiş Fe-HPW/CS re katalizörünün amorf karbon yapısının korunmadığı gözlemlenmiştir. $2\theta=33.8^\circ$ ise Fe (JCPDS, 01-079-5902) metali pikini göstermektedir (Sosa-Acosta, ve diğerleri, 2018).



Şekil 8.28. Taze ve yeniden kullanılan Fe-HPW/CS katalizörünün XRD diyagramı

Şekil 8.29'da Fe-HPW/CS ve Fe-HPW/CS re'nin SEM görüntüleri verilmiştir. Beş döngüden geçirildikten sonra katalizörün küresel yapısını koruduğu, parçacık boyutunun küçüldüğü ve parçacıklar arasında yığılma olduğu gözlemlenmiştir. SEM-EDS görüntülerine bakıldığında ise $H_3PW_{12}O_{40}$ ve Fe metalinin varlığı her iki katalizör için de gözlemlenmiştir.



Şekil 8.29. a,b) Fe-HPW/CS, Fe-HPW/CS re katalizörlerinin SEM görüntüleri c,d) Fe-HPW/CS, Fe-HPW/CS re katalizörlerinin SEM-EDS yüzey haritaları

Tablo 8.9'daki taze ve iyileştirilen Fe-HPW/CS katalizörlerinin SEM-EDS sonuçları incelendiğinde iyileştirilen katalizörün demir miktarı arttığı görülmektedir. Katalizörü iyileştirme aşamalarındaki yıkama işlemlerinde karbon miktarındaki azalmaya bağlı olarak demir yükleme yüzdesinin arttığı gözlenmiştir.

Tablo 8.10. Taze Fe-HPW/CS ve iyileştirilen Fe-HPW/ CS re katalizörlerinin SEM-EDS sonuçları

Katalizör	WO ₃	A.C	Fe ₂ O ₃	Yükleme yüzdesi (hesaplanan)
Fe-HPW/CS	18,77	80,14	0,82	24,46
Fe-HPW/CS re	33,49	64,9	1,23	43,63

9. SONUÇLAR

Bu çalışmada glukozdan elde edilen karbon desteği üzerine heteropoli asitler (tungstosilisilik asit, molibdofosforik asit, tungstofosforik asit) yüklenerek katalizörler sentezlenmiş, sentezlenen katalizörler, oleik asit ile metanol esterifikasyonu reaksiyonunda kullanılarak dönüşümleri incelenmiştir. Reaksiyon dönüşüm sonuçları incelenerek en aktif heteropoli asit HPW seçilmiştir. HPW yüklü katalizörlere iki yöntem ile demir metali yüklenerek dönüşümün artırılması amaçlanmıştır. Sentezlenen tüm katalizörlere FT-IR, XRD, SEM, XRF, TGA, N₂ adsorpsiyon/ desorpsiyon metotları ile karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır.

Hidrotermal yöntem ile sentezlenen tüm katalizörlerin SEM görüntüleri incelendiğinde elde edilen tüm katalizörlerin küresel karbon yapısına sahip olduğu, heteropoli asit yükleme miktarı arttıkça küresel parçacıkların boyutunun küçüldüğü görülmüştür. Ischia ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, D-glukozun hidrotermal yöntem ile farklı süre ve sıcaklıklarda sentezlendikten sonraki SEM görüntülerinde de küresel karbon yapısı görülmüştür. Fraile ve arkadaşları, D-glukozu 195°C ve 19 saatte sentezlemişlerdir. Sentezlenen hidrotermal karbon düzgün ve küresel karbon yapısına sahiptir. Elde edilen sonuçlar literatür ile uyumludur.

XRF analizleri incelendiğinde heteropoli asit yükleme miktarlarının belirlenen şekilde artmadığı gözlemlenmiştir. Bunun sebebi heteropoli asitlerin suda çözünerek sentez aşamasındaki yıkamada uzaklaşması olabilir. Diğer heteropoli asit yüklü katalizörlere kıyasla en fazla yüklenen heteropoli asit tungstofosforik asittir.

Birlikte ıslak emdirme ile sentezlenen Few-HPW/CS ile doğrudan ıslak emdirme ile sentezlenen Fe-HPW/CS katalizörleri için kütlece % Fe yüklemesi SEM-EDS ve XRF analiz sonuçlarından elde edilen verilerle hesaplanmış, sonuçlar teorik hesaplamalarla karşılaştırılmıştır. Sonuçların teori ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Katalizörlerin N₂ adsorpsiyon/desorpsiyon izotermi IUPAC sınıflandırmasına göre tip III yapısına sahiptir. Artan heteropoli asit miktarı ile BET yüzey alanının arttığı görülmüştür fakat bu sonuçlarda çok büyük farklar yoktur (<10 m²/g). Nakajima ve arkadaşının yaptığı çalışma incelendiğinde selülozdan elde ettikleri selüloz bazlı karbon katı asitin izoterm davranışı gözeneksiz maddelerin sahip olduğu tip II iken yüzey alanı <5m²/g'dır (Nakajima & Hara, 2012). Mao ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada D-glukoz sulu sülfürik asit çözeltisi ile hidrotermal yöntem ile sentezlenmiştir. Sülfürik

asit konsantrasyonu yüksek olan katalizörlerdeki BET yüzey alanı 373, 620 m²/g iken, diğer katalizörler 1-7 m²/g aralığındadır (Mao, Zhang, Zhang, Jia, & Yao, 2019).

Gong ve arkadaşları, pikolinik asit ile modifiye edilmiş yeni bir HPW hazırlanmış ve oleik asidin metanol ile esterleştirilmesi ile %10,7 katalizör miktarı, 80°C, 5 saat sonunda %100 dönüşüm elde etmişlerdir. Heterojen katalizör olan PA-HPW-X için modifiye edilmiş numunelerdeki pikolinik asit içeriği arttıkça oleik asit dönüşümü azalmıştır (Gong, Lu, Wang, Liu, & Zhang, 2014). Almeida ve arkadaşları aktif karbon desteğine tungstofosforik asit yükleyerek ACP-HPW'yi elde etmişlerdir. Elde edilen katalizörün oleik asit ile metanol esterifikasyonunda 100°C, 2 saat sonundaki dönüşümü %86,4'tür (de Almeida, ve diğerleri, 2021). Fe-HPW/CS katalizörünün tipik reaksiyon koşulları (100°C, %5 katalizör miktarı, 30:1 alkol/yağ oranı, 6 saat) altında oleik asit ile metanol esterifikasyonu sonundaki dönüşümü %94'tür. Heteropoli asit miktarı arttıkça dönüşüm artarken, Fe metali yüklendikten sonra dönüşüm en yüksek düzeye ulaşmıştır.

Sonuçlar, heteropoli asitin ıslak emdirme yöntemi ile glukozdan elde edilen karbon üzerindeki etkisinin, biyodizel üretimi için daha kararlı ve daha aktif bir katalizör elde etmek için belirleyici olduğunu göstermiştir. Fe-HPW/CS katalizörü oleik asit ile metanol esterifikasyonunda yüksek katalitik aktivite ve dayanıklılık göstermiştir.

KAYNAKÇA

- Altiokka, M., Akbay, E., & Him, Z. (2014). Impregnation of 12-tungstophosphoric acid on tonsil: An effective catalyst for esterification of formic acid with n-butyl alcohol and kinetic modeling. *Molecular Catalysis* 385, 18-25.
- Bach , Q.-V., & Chen, W.-H. (2017). Pyrolysis characteristics and kinetics of microalgae via thermogravimetric analysis (TGA): A state-of-the-art review. *Bioresource Technology* 246:88, 100.
- Ballotin, F., da Silva, M., Lago, R., & Teixeira, A. (2020). Solid acid catalysts based on sulfonated carbon nanostructures embedded in an amorphous matrix produced from bio-oil: esterification of oleic acid with methanol. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8(2):103674.
- de Almeida, R., Aciole, R., Infantes-Molina, A., Rodríguez-Castellón, E., Pacheco, J., & Barros, I. (2021). Residue-based activated carbon from passion fruit seed as support to H3PW12O40 for the esterification of oleic acid. *Journal of Cleaner Production* 282:124477.
- Farhadi, S., Hakimi, M., & Maleki, M. (2018). 2-Molybdophosphoric acid anchored on aminopropylsilanized magnetic graphene oxide nanosheets (Fe3O4/GrOSi(CH2)3-NH2/H3PMo12O40): a novel magnetically recoverable solid catalyst for H2O2-mediated oxidation of benzylic alcohols under solvent-free conditions. *RSC Advances* 8(13), 6768-6780.
- Kayode, B., & Hart, A. (2019). An overview of transesterification methods for producing biodiesel from waste vegetable oils. *Biofuels* 10(3).
- Okamura, M., Takagaki, A., Toda, M., Kondo, J., Domen, K., Tatsumi, T., & Hayashi, S. (2006). Acid-Catalyzed Reactions on Flexible Polycyclic Aromatic Carbon in Amorphous Carbon. *Chemistry of Materials* 18(13).
- Sotomayor, F., Cychosz, K., & Thommes, M. (2018). Characterization of Micro/Mesoporous Materials by.
- Ababneh, H., & Hameed, B. (2021). Chitosan-derived hydrothermally carbonized materials and its applications: A review of recent literature. *International Journal of Biological Macromolecules* 186, 314-327.
- Asghari, M., Samani, B., & Ebrahimi, R. (2022). Review on non-thermal plasma technology for biodiesel production: Mechanisms, reactors configuration, hybrid reactors. *Energy Conversion and Management* 258:115514.
- Bashir, M., Wu, S., Zhu, J., Krosuri, A., Khan, M., & Aka, R. (2022). Recent development of advanced processing technologies for biodiesel production: A critical review. *Fuel Processing Technology* 227:107120.
- Bergslien, E. (2022). X-ray diffraction (XRD) evaluation of questioned cremains. *Forensic Science International* 332:111171.
- Büyüktiryaki, S., Keçili, R., & Hussain, C. (2020). Functionalized nanomaterials in dispersive solid phase extraction: Advances & prospects. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 127:115893.

- Chavan, L., & Shankarwar, S. (2015). KSF supported 10-molybdo-2-vanadophosphoric acid as an efficient and reusable catalyst for one-pot synthesis of 2,4,5-trisubstituted imidazole derivatives under solvent-free condition. *Chinese Journal of Catalysis* 36(7), 1054-1059.
- Chen, G., & Fang, B. (2011). Preparation of solid acid catalyst from glucose–starch mixture for biodiesel production. *Bioresource Technology* 102(3), 2635-2640.
- Chen, H., Ding, M., Li, Y., Xu, H., Li, Y., & Wei, Z. (2020). Feedstocks, environmental effects and development suggestions for biodiesel in China. *Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)* 7(6), 791-807.
- Cheng, Z., Wang, Y., Jin, D., Liu, J., Wang, W., Gu, Y., . . . Wu, M. (2022). Petroleum pitch-derived porous carbon as a metal-free catalyst for direct propane dehydrogenation to propylene. *Catalysis Today*.
- da Silva, M., Chaves, D., Júlio, A., Rodrigues, F., & Bruziquesi, C. (2020). Sn(II)-Exchanged Keggin Silicotungstic Acid-Catalyzed Etherification of Glycerol and Ethylene Glycol with Alkyl Alcohols. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 59, 9858-9868.
- de la Calle, C., Fraile, J., García-Bordeje, E., Pires, E., & Roldán, L. (2015). Biobased catalyst in biorefinery processes: sulphonated hydrothermal carbon for glycerol esterification. *Catalysis Science & Technology* 5(5).
- Dhawane, S., Kumar, T., & Halder, G. (2016). Parametric effects and optimization on synthesis of iron (II) doped carbonaceous catalyst for the production of biodiesel. *Energy Conversion and Management* 122, 310-320.
- Doyle, A., Albayati, T., Abbas, A., & Alismael, Z. (2016). Biodiesel production by esterification of oleic acid over zeolite Y prepared from kaolin. *Renewable Energy* 97, 19-23.
- Ertaş, M. (2018). *METAL YÜKLÜ HETEROPOLİ ASİT KATALİZÖRLERİ VE KİNETİK UYGULAMALARI*. Eskişehir: Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ertaş, M., & Akbay, E. (2022). Metal-exchanged phosphotungstate nanoparticles with improved acidity as the catalyst for esterification of glycerol with acetic acid. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*.
- Esmi, F., Borugadda, V., & Dalai, A. (2022). Heteropoly acids as supported solid acid catalysts for sustainable biodiesel production using vegetable oils: A review. *Catalysis Today*.
- Felix, C., Chen, W.-H., Ubando, A., Park, Y.-K., Lin, K.-Y., Pugazhendhi, A., . . . Dong, C.-D. (2022). A comprehensive review of thermogravimetric analysis in lignocellulosic and algal biomass gasification. *Chemical Engineering Journal* 445:136730.
- Fonseca, J., Spessato, L., Cazetta, A., Silva, C., & Almeida, V. (2022). Sulfonated carbon: synthesis, properties and production of biodiesel. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 170:108668.

- Foroutan, R., Mohammadi, R., Esmaeili, H., Bektashi, F., & Tamjidi, S. (2020). Transesterification of waste edible oils to biodiesel using calcium oxide@magnesium oxide nanocatalyst. *Waste Management* 105, 373-383.
- Fraile, J., García-Bordejé, E., & Roldán, L. (2012). Deactivation of sulfonated hydrothermal carbons in the presence of alcohols: Evidences for sulfonic esters formation. *Journal of Catalysis* 289, 73-79.
- Ganesan, R., Manigandan, S., Shanmugam, S., Chandramohan, V., Sindhu, R., Kim, S.-H., . . . Pugazhendhi, A. (2021). A detailed scrutinize on panorama of catalysts in biodiesel synthesis. *Science of The Total Environment* 777:145683.
- Gaur, A., Dwivedi, G., Baredar, P., & Jain, S. (2022). Influence of blending additives in biodiesel on physiochemical properties, engine performance, and emission characteristics. *Fuel* 321:124072.
- Go, A., Xiao, Y., Quijote, K., Gunarto, C., Alivio, R., Ju, Y.-H., . . . Santoso, S. (2022). An innovative approach in the synthesis of solid acid catalyst from sugarcane bagasse for the esterification of oleic acid and methanol. *Biomass and Bioenergy* 157:106351.
- Gong, S.-w., Lu, J., Wang, H.-h., Liu, L.-j., & Zhang, Q. (2014). Biodiesel production via esterification of oleic acid catalyzed by picolinic acid modified 12-tungstophosphoric acid. *Applied Energy* 134, 283-289.
- Han, S., Yang, J., & Huang, H. (2022). Novel self-solidifying double-site acidic ionic liquid as efficient and reusable catalyst for green biodiesel synthesis. *Fuel* 315:122815.
- Hosseini, S. (2022). Nanocatalysts for biodiesel production. *Arabian Journal of Chemistry* 15(10):104152.
- Hu, C., Hashimoto, M., Okuhara, T., & Misono, M. (1993). Catalysis by Heteropoly Compounds .XXII. Reactions of Esters and Esterification Catalyzed by Heteropolyacids in a Homogeneous Liquid-Phase Effects of the Central Atom of Heteropolyanions Having Tungsten as the Addenda Atom. *Journal of Catalysis* 143(2), 437-448.
- Hussein, M., Naga, A., Saied, M., AbuBaker, M., Shaban, S., & Kady, F. (2021). Potato peel waste-derived carbon-based solid acid for the esterification of oleic acid to biodiesel. *Environmental Technology & Innovation* 21:101355.
- Ischia, G., Cutillo, M., Guella, G., Bazzanella, N., Cazzanelli, M., Orlandi, M., . . . Fiori, L. (2022). Hydrothermal carbonization of glucose: Secondary char properties, reaction pathways, and kinetics. *Chemical Engineering Journal* 449:137827.
- Islam, S., Basumatary, B., Rokhum, S., Mochahari, P., & Basumatary, S. (2022). Advancement in utilization of nanomaterials as efficient and recyclable solid catalyst for biodiesel synthesis. *Cleaner Chemical Engineering* 3:100043.
- Kalita, P., Basumatary, B., Saikia, P., Bipul, D., & Basumatary, S. (2022). Biodiesel as renewable biofuel produced via enzyme-based catalyzed transesterification. *Energy Nexus* 6:100087.

- Kannan, G., & Anand, R. (2011). Experimental investigation on diesel engine with diestrol–water micro emulsions. *Energy* 36(3), 1680-1687.
- Karmakar, B., & Halder, G. (2019). Progress and future of biodiesel synthesis: Advancements in oil extraction and conversion technologies. *Energy Conversion and Management* 182, 317-339.
- Kefas, H., Yunus, R., Taufiq-Yap, Y., & Rashid, U. (2018). Modified sulfonation method for converting carbonized glucose into solid acid catalyst for the esterification of palm fatty acid distillate. *Fuel* 229, 68-78.
- Kendell, S., & Brown, T. (2010). Detailed product and kinetic analysis for the low-pressure selective oxidation of isobutane over phosphomolybdic acid. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 99(2), 251-268.
- Khan, T., Saud, A., Jamari, S., Rahim, M., Park, J.-W., & Kim, H. (2019). Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass for carbon rich material preparation: A review. *Biomass and Bioenergy* 130:105384.
- Kızılduman, B., Turhan, Y., & Doğan, M. (2021). Mesoporous carbon spheres produced by hydrothermal carbonization from rice husk: Optimization, characterization and hydrogen storage. *Advanced Powder Technology* 32(11), 4222-4234.
- Krishnasamy, A., & Bukkarapu, K. (2021). A comprehensive review of biodiesel property prediction models for combustion modeling studies. *Fuel* 302:121085.
- Lachos-Perez, D., Torres-Mayanga, P., Abaide, E., Zabet, G., & Castilhos, F. (2022). Hydrothermal carbonization and Liquefaction: differences, progress, challenges, and opportunities. *Bioresource Technology* 343:126084.
- Leal Marchena, C., Lerici, L., Renzini, S., Pierella, L., & Pizzio, L. (2016). Synthesis and characterization of a novel tungstosilicic acid immobilized on zeolites catalyst for the photodegradation of methyl orange. *Applied Catalysis B: Environmental* 188, 23-30.
- Li, Y., Hu, S., Cheng, J., & Lou, W. (2014). Acidic ionic liquid-catalyzed esterification of oleic acid for biodiesel synthesis. 35(3), 396-406.
- Li, Y., Zhang, S., Li, Z., Zhang, H., Li, H., & Yang, S. (2022). Green synthesis of heterogeneous polymeric bio-based acid decorated with hydrophobic regulator for efficient catalytic production of biodiesel at low temperatures. *Fuel* 329:125467.
- Lilo, T., Morais, C., Shenton, C., Ray, A., & Gurusinge, N. (2022). Revising Fourier-transform infrared (FT-IR) and Raman spectroscopy towards brain cancer detection. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy* 38:102785.
- Lokman, İ., Rashid, U., Taufiq-Yap, Y., & Yunus, R. (2015). Methyl ester production from palm fatty acid distillate using sulfonated glucose-derived acid catalyst. *Renewable Energy* 81, 347-354.
- Lopes da Costa, N., Pereira, L., Resende, J., Mendoza, C., Ferreira, K., Detoni, C., . . . Gomes, F. (2021). Phosphotungstic acid on activated carbon: A remarkable catalyst for 5-hydroxymethylfurfural production. *Molecular Catalysis* 500:111334.

- Lou, W.-Y., Zong, M.-H., & Duan, Z.-Q. (2008). Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts. *Bioresource Technology* 99(18), 8752-8758.
- Ma, X., Liu, F., Helian, Y., Li, C., Wu, Z., Li, H., . . . Zhou, S. (2021). Current application of MOFs based heterogeneous catalysts in catalyzing transesterification/esterification for biodiesel production: A review. *Energy Conversion and Management* 229:113760.
- Maheshwari, P., Haider, M., Yusuf, M., Klemeš, J., Bokhari, A., Beg, M., . . . Jaiswal, A. (2022). A review on latest trends in cleaner biodiesel production: Role of feedstock, production methods, and catalysts. *Journal of Cleaner Production* 355:131588.
- Mahmoud, H. (2019). Bismuth silicate ($\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ and Bi_2SiO_5) prepared by ultrasonic-assisted hydrothermal method as novel catalysts for biodiesel production via oleic acid esterification with methanol. *Fuel* 256:115979.
- Maleki, B., Talesh, S., & Mansouri, M. (2022). Comparison of catalysts types performance in the generation of sustainable biodiesel via transesterification of various oil sources: a review study. *Materials Today Sustainability* 18:100157.
- Manasa, P., Sambasivam, S., & Ran, F. (2022). Recent progress on biomass waste derived activated carbon electrode materials for supercapacitors applications—A review. *Journal of Energy Storage* 54:105290.
- Mao, D., Zhang, X., Zhang, X., Jia, M., & Yao, J. (2019). Glucose-derived solid acids and their stability enhancement for upgrading biodiesel via esterification. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 27(5), 1067-1072.
- Masteri-Farahani, M., Hosseini, M.-S., & Forouzeshfar, N. (2020). Propyl- SO_3H functionalized graphene oxide as multipurpose solid acid catalyst for biodiesel synthesis and acid-catalyzed esterification and acetalization reactions. *Renewable Energy* 151, 1092-1101.
- Mazumder, M., Ahmed, R., Ali, A., & Lee, S.-J. (2018). SEM and ESEM techniques used for analysis of asphalt binder and mixture: A state of the art review. *Construction and Building Materials* 186, 313-329.
- Mohiddin, M., Tan, Y., Seow, Y., Kansedo, J., Mubarak, N., Abdullah, M., . . . Khalid, M. (2021). Evaluation on feedstock, technologies, catalyst and reactor for sustainable biodiesel production: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 98, 60-81.
- Mukhtar, A., Saqib, S., Lin, H., Shah, M., Ullah, S., Younas, M., . . . Bokhari, A. (2022). Current status and challenges in the heterogeneous catalysis for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 157:112012.
- Mutlu, V., & Yılmaz, S. (2021). Synthesis of butyl glucoside over sulphated Zr-SBA-15 and tungstophosphoric acid incorporated SBA-15 catalysts. *Catalysis Today* 317, 213-219.
- Nakajima, K., & Hara, M. (2012). Amorphous Carbon with SO_3H Groups as a Solid Brønsted Acid. *ACS Catal.* 2, 1296-1304.

- Nayab, R., Imran, M., Ramzan, M., Tariq, M., Taj, M., Akhtar, M., & Iqbal, H. (2022). Sustainable biodiesel production via catalytic and non-catalytic transesterification of feedstock materials – A review. *Fuel* 328:125524.
- Orege, J., Oderinde, O., AronKifle, G., Ibikunle, A., Raheem, S., Ejeromedoghene, O., . . . Daramola, M. (2022). Recent advances in heterogeneous catalysis for green biodiesel production by transesterification. *Energy Conversion and Management* 258:115406.
- Pan, H., Xia, Q., Wang, Y., Shen, Z., Huang, H., Ge, Z., . . . Wang, Y. (2022). Recent advances in biodiesel production using functional carbon materials as acid/base catalysts. *Fuel Processing Technology* 237:107421.
- Pithadia, D., Hegde, V., Brahmkhatri, V., & Patel, A. (2021). New catalyst comprising Silicotungstic acid and MCM-22 for degradation of some organic dyes. 28, 10633-10641.
- Popa, A., Sasca, V., & Holclajtner-Antunović, I. (2012). The influence of surface coverage on textural, structural and catalytic properties of cesium salts of 12-molybdophosphoric acid supported on SBA-15 mesoporous silica. *Microporous and Mesoporous Materials* 156, 127-137.
- Prates, C., Ballotin, F., Limborço, H., Ardisson, J., Lago, R., & Teixeira, A. (2020). Heterogeneous acid catalyst based on sulfated iron ore tailings for oleic acid esterification. *Applied Catalysis A: General* 600:117624.
- Rokhum, S., Changmai, B., Kress, T., & Wheatley, A. (2022). A one-pot route to tunable sugar-derived sulfonated carbon catalysts for sustainable production of biodiesel by fatty acid esterification. *Renewable Energy* 184, 908-919.
- Shu, Q., Liu, X., Huo, Y., Tan, Y., Zhang, C., & Zou, L. (2021). Construction of a Brönsted-Lewis solid acid catalyst La-PW-SiO₂/SWCNTs based on electron withdrawing effect of La(III) on π bond of SWCNTs for biodiesel synthesis from esterification of oleic acid and methanol. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 44, 351-362.
- Shu, Q., Zou, W., He, J., Lesmana, H., Zhang, C., Zou, L., & Wang, Y. (2019). Preparation of the F-SO₄²⁻/MWCNTs catalyst and kinetic studies of the biodiesel production via esterification reaction of oleic acid and methanol. *Renewable Energy* 135, 836-845.
- Silva Junior, J., Nobre, F., de Freitas, F., de Carvalho, T., de Barros, S., Nascimento, M., . . . Couceiro, P. (2021). Copper molybdate synthesized by sonochemistry route at room temperature as an efficient solid catalyst for esterification of oleic acid. *Ultrasonics Sonochemistry* 73:105541.
- Silva, M., & Liberto, N. (2016). Soluble and solid supported keggins heteropolyacids as catalysts in reactions for biodiesel production: Challenges and recent advances. *Current Organic Chemistry* 20(12), 1263-1283.
- Sing, K. (1985). Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry* 57(4), 603-619.

- Singh, D., Sharma, D., Soni, S., Sharma, S., Sharma, P., & Jhalani, A. (2020). A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. *Fuel* 262:116553.
- Singh, D., Sharma, D., Soni, S., Sharma, S., & Kumari, D. (2019). Chemical compositions, properties, and standards for different generation biodiesels: A review. *Fuel* 253, 60-71.
- Soffian, M., Halim, F., Aziz, F., Rahman, M., Amin, M., & Chee, D. (2022). Carbon-based material derived from biomass waste for wastewater treatment. *Environmental Advances* 9:100259.
- Sosa-Acosta, J., Silva, J., Fernández-Izquierdo, L., Díaz-Castañón, S., Ortiz, M., Zuaznabar-Gardona, J., & Díaz-García, A. (2018). Iron Oxide Nanoparticles (IONPs) with potential applications in plasmid DNA isolation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 545, 167-168.
- Tamjidi, S., Esmaili, H., & Moghadas, B. (2021). Performance of functionalized magnetic nanocatalysts and feedstocks on biodiesel production: A review study. *Journal of Cleaner Production* 305:127200.
- Tututi-Ríos, E., González, H., Cabrera-Munguia, D., Gutiérrez-Alejandre, A., & Rico, J. (2022). Acid properties of Sn-SBA-15 and Sn-SBA-15-PrSO₃H materials and their role on the esterification of oleic acid. *Catalysis Today* 394-396, 235-246.
- Umrigar, V., Chakraborty, M., Parikh, P., & Kohli, H. (2022). Optimization of process parameters for oleic acid esterification using microwave reactor: Catalytic activity, product distribution and reactor energy model. *Energy Nexus* 7:100127.
- Wu, L., Liu, J., Reddy, B., & Zhou, J. (2022). Preparation of coal-based carbon nanotubes using catalytical pyrolysis: A brief review. *Fuel Processing Technology* 229:107171.
- Wu, S., Bashir, M., & Zhu, J. (2020). Optimization of a liquid-phase plasma discharge process for biodiesel synthesis from pure oleic acid. *Fuel Processing Technology* 202:106368.
- Xi, R., Tang, Y., Smith Jr., R., Liu, X., Liu, L., & Qi, X. (2022). Selective hydrogenation of glucose to sorbitol with tannic acid-based porous carbon sphere supported Ni–Ru bimetallic catalysts. *Green Energy & Environment*.
- Yin, P., Chen, L., Wang, Z., Qu, R., Liu, X., Xu, Q., & Ren, S. (2012). Biodiesel production from esterification of oleic acid over aminophosphonic acid resin D418. *Fuel* 102, 499-505.
- Yu, Z., Chen, X., Zhang, Y., Tu, H., Pan, P., Li, S., . . . Yang, X. (2022). Phosphotungstic acid and propylsulfonic acid bifunctionalized ordered mesoporous silica: A highly efficient and reusable catalysts for esterification of oleic acid. *Chemical Engineering Journal* 430(3):133059.
- Yürekli, A. (2019). Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kılavuzu. *Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*, 1-12.
- Zailan, Z., Tahir, M., Jusoh, M., & Zakaria, Z. (2021). A review of sulfonic group bearing porous carbon catalyst for biodiesel production. *Renewable Energy* 175, 430-452.

- Zhang, B., Ren, J., Liu, X., Guo, Y., Guo, Y., Lu, G., & Wang, Y. (2010). Novel sulfonated carbonaceous materials from p-toluenesulfonic acid/glucose as a high-performance solid-acid catalyst. *Catalysis Communications* 11(7), 629-632.
- Zhang, F., Tian, X.-F., Fang, Z., Shah, M., Wang, Y.-T., Jiang, W., & Yao, M. (2017). Catalytic production of Jatropha biodiesel and hydrogen with magnetic carbonaceous acid and base synthesized from Jatropha hulls. *Energy Conversion and Management* 142, 107-116.
- Zhang, Y., Duan, L., & Esmaeili, H. (2022). A review on biodiesel production using various heterogeneous nanocatalysts: Operation mechanisms and performances. *Biomass and Bioenergy* 156:106356.
- Zhou, Y., Niu, S., & Li, J. (2016). Activity of the carbon-based heterogeneous acid catalyst derived from bamboo in esterification of oleic acid with ethanol. *Energy Conversion and Management* 114, 188-196.
- Zhu, Z., & Xu, Z. (2020). The rational design of biomass-derived carbon materials towards next-generation energy storage: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 134:110308.

ÖZGEÇMİŞ

ORCID NO: 0000-0002-5710-4105

Adı Soyadı: Buse SAKARYA

Yabancı Dil: İngilizce

Eğitim Bilgileri:

2010-2014: Hüseyin Korkmaz Anadolu Lisesi

2014-2019: Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü

2019-2022: Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalı