

**T.C.**  
**SİNOP ÜNİVERSİTESİ**  
**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**  
**MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**



**FOTOKATALİTİK YÖNTEM İLE BİYODİZEL ÜRETİMİNDEKİ**  
**GELİŞMELER**

**MERVE NUR DAĞLI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**DANIŞMAN**

**DOÇ. DR. MUSTAFA KEMAL BALKİ**

**SİNOP- 2025**

## TEZ KABUL

**Merve Nur DAĞLI** tarafından hazırlanan “**FOTOKATALİTİK YÖNTEM İLE BİYODİZEL ÜRETİMİNDEKİ GELİŞMELER** ” başlıklı bu çalışma, 03.10.2025 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak, jürimiz tarafından oybirliği ile **YÜKSEK LİSANS tezi** olarak kabul edilmiştir.

|                           |                                                                                                       |      |
|---------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| <b>Başkan</b>             | Dr. Öğr. Üyesi Mustafa TEMUR<br>İstanbul Gelişim Üniversitesi /İstanbul Gelişim Meslek<br>Yüksekokulu | İmza |
| <b>Üye<br/>(Danışman)</b> | Doç. Dr. Mustafa Kemal BALKİ<br>Sinop Üniversitesi /Mühendislik Mimarlık Fakültesi                    | İmza |
| <b>Üye</b>                | Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin SÖYLER<br>Sinop Üniversitesi /Gerze Meslek Yüksekokulu                         | İmza |

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Onur ŞAHİN

İmza

## ETİK BEYANI

Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Faaliyetlerinde Üretken Yapay Zekâ Kullanımına Dair Etik Rehber İlkelerine uyduğumu bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Merve Nur DAĞLI

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

#### FOTOKATALİTİK YÖNTEM İLE BİYODİZEL ÜRETİMİNDEKİ GELİŞMELER

MERVE NUR DAĞLI

SİNOP ÜNİVERSİTESİ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ  
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
DANIŞMAN:DOÇ. DR. MUSTAFA KEMAL BALKİ

Bu tez, biyodizel üretiminde kullanılan fotokatalitik yöntemi çevresel, ekonomik ve mühendislik yönleriyle kapsamlı biçimde incelemektedir. Fotokatalitik yöntem, yarıiletken fotokatalizörlerin (özellikle  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  ve  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) ışık enerjisi etkisiyle trigliseritleri biyodizele dönüştürmesine dayanmaktadır. Bu süreçte güneş ışığı gibi yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanılması, toksik olmayan katalizörlerin tercih edilmesi ve atık yağların doğrudan dönüştürülebilmesi yöntemi hem çevreci hem de ekonomik kılınmaktadır. Araştırmada, fotokatalitik sistemlerin geleneksel asit-baz katalizörlere göre daha düşük enerji tüketimiyle yüksek verim sağladığı;  $\text{ZnO/SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  ve  $\text{SrTiO}_3$  gibi kompozit katalizörlerle %90'ın üzerinde, hatta %98,6'ya varan dönüşüm oranlarına ulaşıldığı belirtilmiştir. Fotokatalitik reaksiyonlar, düşük sıcaklıkta ve yeniden kullanılabilir katalizörlerle yürütülerek üretim maliyetini azaltmakta, atık su oluşumunu en aza indirmekte ve karbon salımını düşürmektedir. Bununla birlikte, sanayi ölçeğinde uygulanabilirlik için fotoreaktör tasarımlarının ve katalizör kararlılığının geliştirilmesi gerekmektedir. Elde edilen sonuçlar, fotokatalitik yöntemin gelecekte sürdürülebilir biyoyakıt üretiminde enerji verimliliği yüksek, çevre dostu ve ekonomik bir alternatif olacağını göstermektedir.

**ANAHTAR KELİMELER:** Biyodizel; Fotokatalitik; Katalizör

Temmuz 2025 79 Sayfa

## **ABSTRACT**

### **MSC THESIS**

#### **DEVELOPMENTS IN BIODIESEL PRODUCTION BY PHOTOCATALYTIC METHOD**

**MERVE NUR DAĞLI**

**SINOP UNIVERSITY INSTITUTE OF GRADUATE PROGRAMS**

**DEPARTMENT OF MECHANICAL ENGINEERING**

**SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. MUSTAFA KEMAL BALKİ**

This thesis provides a comprehensive examination of the photocatalytic method for biodiesel production in terms of environmental, economic, and engineering aspects. The photocatalytic process utilizes semiconductor photocatalysts (mainly  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , and  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) to convert triglycerides into biodiesel under light irradiation. The use of renewable solar energy, non-toxic catalysts, and direct conversion of waste oils makes this method both eco-friendly and cost-effective. The study demonstrates that photocatalytic systems achieve high yields with lower energy input compared to conventional acid-base catalysts, reporting conversion rates exceeding 90% and up to 98.6% with composite catalysts such as  $\text{ZnO/SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ , and  $\text{SrTiO}_3$ . These reactions operate efficiently at low temperatures, with reusable catalysts reducing wastewater generation and carbon emissions. However, industrial scalability still requires further improvements in photoreactor design and catalyst stability. The findings indicate that the photocatalytic method offers a highly energy-efficient, sustainable, and environmentally friendly alternative for next-generation biodiesel production.

**KEYWORDS:** Biodiesel; Photocatalytic; Catalyst

July 2025 79 Page

## TEŞEKKÜR

Bu tezin hazırlanmasında katkıda bulunan herkese içten teşekkürlerimi sunarım. Öncelikle, bana bu süreçte rehberlik eden danışman hocam Doç. Dr. Mustafa Kemal BALKİ ve Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin SÖYLER'e eşsiz bilgi, sabır ve yönlendirmeleri için teşekkür ederim.

Ayrıca jüride değerli vaktini ayırarak yorumlarıyla ve düzeltmeleriyle tez çalışmasına katkıda bulunan x ve x hocalara teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca, bu zorlu araştırma yolculuğunda ve tüm eğitim hayatım boyunca desteklerini esirgemeyen annem Yüksel DAĞLI ve babam Mehmet DAĞLI 'ya teşekkürü bir borç bilirim. Maddi ve manevi desteklerinin yanı sıra her daim yanımda olmaları benim için dünyalara bedeldir.

Son olarak, bu zorlu süreçte her zaman yanımda olan, desteği ve motivasyonu bana güç veren sevgili arkadaşım Kaan ŞAVLI 'ya teşekkür ederim.

Merve Nur DAĞLI

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

|                                                                     |            |
|---------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>TEZ KABUL .....</b>                                              | <b>ii</b>  |
| <b>ETİK BEYANI .....</b>                                            | <b>iii</b> |
| <b>ÖZET .....</b>                                                   | <b>iv</b>  |
| <b>ABSTRACT .....</b>                                               | <b>v</b>   |
| <b>TEŞEKKÜR .....</b>                                               | <b>vi</b>  |
| <b>İÇİNDEKİLER .....</b>                                            | <b>vii</b> |
| <b>TABLolar DİZİNİ .....</b>                                        | <b>ix</b>  |
| <b>ŞEKİLLER DİZİNİ .....</b>                                        | <b>x</b>   |
| <b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....</b>                         | <b>xi</b>  |
| <b>1. GİRİŞ .....</b>                                               | <b>1</b>   |
| <b>2. GENEL BİLGİLER .....</b>                                      | <b>6</b>   |
| 2.1 Biyodizel .....                                                 | 6          |
| 2.2 Biyodizel Üretim Yöntemleri.....                                | 9          |
| 2.2.1 Piroлиз yöntemi.....                                          | 9          |
| 2.2.2 Mikrobiyal üretim yöntemi .....                               | 11         |
| 2.2.3 Mikroemülsiyon yöntemi.....                                   | 13         |
| 2.2.4 Doğrudan kullanım ve karıştırma yöntemi .....                 | 13         |
| 2.2.5 Transesterifikasyon yöntemi .....                             | 14         |
| 2.2.5.1 Geleneksel transesterifikasyon yöntemi.....                 | 16         |
| 2.2.5.2 Ultrasonik destekli transesterifikasyon yöntemi .....       | 19         |
| <b>3 FOTOKATALİTİK YÖNTEM İLE BİYODİZEL ÜRETİM TEKNİKLERİ .....</b> | <b>27</b>  |
| 3.1 Fotokatalitik Yöntemler .....                                   | 27         |
| 3.1.1 UV ışınıyla fotokatalitik biyodizel üretimi .....             | 33         |
| 3.1.2 Mekanizma ve temel prensipler .....                           | 34         |
| 3.1.3 Kullanılan fotokatalizörler ve modifikasyonları .....         | 34         |
| 3.1.3.1 Metalik nanopartiküller .....                               | 34         |
| 3.1.3.2 Yarıiletken fotokatalizörler .....                          | 36         |
| 3.1.3.3 Karbon esaslı malzemeler .....                              | 36         |
| 3.1.4 Optimum reaksiyon koşulları ve verimlilik .....               | 38         |
| 3.1.6 UV ışınının avantaj ve dezavantajları .....                   | 39         |

|       |                                                              |    |
|-------|--------------------------------------------------------------|----|
| 3.2   | Doğrudan Güneş Yoluyla Fotokatalitik Biyodizel Üretimi ..... | 40 |
| 3.2.1 | Mekanizma ve temel prensipler .....                          | 40 |
| 3.2.2 | Doğrudan güneş ışınının avantaj ve dezavantajları.....       | 41 |
| 3.2.3 | Örnek uygulamalar ve verimlilik .....                        | 44 |
| 4.    | <b>DEĞERLENDİRME VE TARTIŞMA</b> .....                       | 54 |
| 5.    | <b>SONUÇ</b> .....                                           | 58 |
|       | <b>KAYNAKLAR</b> .....                                       | 62 |
|       | <b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....                                        | 67 |



## TABLÖLER DİZİNİ

### Sayfa

|                                                                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tablo 1.1</b> Türkiye'nin biyokütle enerji potansiyeli: Teorik ve ekonomik değerler.....                                                                                     | 2  |
| <b>Tablo 2.1</b> Biyodizel ve Dizel Teknik Özelliklerinin Karşılaştırılması .....                                                                                               | 8  |
| <b>Tablo 2.2</b> Geleneksel transesterifikasyon yönteminin tipik koşulları.....                                                                                                 | 16 |
| <b>Tablo 2.3</b> Transesterifikasyon Yöntemlerinin Karşılaştırılması .....                                                                                                      | 24 |
| <b>Tablo 3.1</b> Fotokatalitik ve geleneksel transesterifikasyonda kritik reaksiyon parametrelerinin karşılaştırılması .....                                                    | 30 |
| <b>Tablo 3.2</b> UV ışınının avantaj ve dezavantajlarını gösteren tablo .....                                                                                                   | 39 |
| <b>Tablo 3.3</b> Doğrudan güneş ışınının avantaj ve dezavantajları .....                                                                                                        | 42 |
| <b>Tablo 3.4</b> %3 ağırlıkta katı alkali katalizör ve 6 metanol/palm yağı oranıyla UV ışınımıyla ve ışınım olmadan hazırlanan biyodizel özelliklerinin karşılaştırılması ..... | 45 |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

### Sayfa

|                                                                                                                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1 Bitkisel yağların yakıt özelliklerinin geliştirilmesi .....                                                                                                                                                 | 7  |
| Şekil 2.2 Transesterifikasyon reaksiyonunun gösterimi .....                                                                                                                                                           | 15 |
| Şekil 3.1 Farklı katalizör tiplerinin diyagramı.....                                                                                                                                                                  | 29 |
| Şekil 3.2 (A) $\text{TiO}_2$ nanoparçacıklarının ve g- $\text{C}_3\text{N}_4$ XRD spektrumu, (B) kompozit $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ eğilimi ve (C) kompozitlerdeki g- $\text{C}_3\text{N}_4$ eğilimi..... | 47 |
| Şekil 3.3 $\text{La}_3+/\text{ZnO-TiO}_2$ tarafından katalize edilen FFA esterifikasyon mekanizması                                                                                                                   | 48 |
| Şekil 3.4 $\text{ZnO/SiO}_2$ sentezinin şematik diyagramı .....                                                                                                                                                       | 49 |
| Şekil 3.5 (A) etanol/yağ mol oranının, (B) katalizör dozajının, (C) reaksiyon süresinin ve (D) reaksiyon sıcaklığının biyodizel verimi üzerindeki etkisi.....                                                         | 50 |
| Şekil 3.6 A) $\text{TiO}_2$ B) $\text{CuO}$ ve C) $\text{GO}$ için öngörülen ve deneysel değerlerin karşılaştırılması.....                                                                                            | 53 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

|                                                              |                                         |
|--------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| <b>BEPA</b>                                                  | : Biyokütle Enerjisi Potansiyeli Atlası |
| <b>kg</b>                                                    | : Kilogram                              |
| <b>Mj</b>                                                    | : Mega Joule                            |
| <b>g</b>                                                     | : Gram                                  |
| <b>mol</b>                                                   | : Madde Miktarı Birimi                  |
| <b>L</b>                                                     | : Litre                                 |
| <b>mm</b>                                                    | : Milimetre                             |
| <b>s</b>                                                     | : Saniye                                |
| <b>mg</b>                                                    | : Miligram                              |
| <b>°C</b>                                                    | : Santigrat                             |
| <b>C<sub>12,226</sub>H<sub>23,29</sub>S<sub>0,0575</sub></b> | : Dizel Yakıt                           |
| <b>SYA</b>                                                   | : Serbest Yağ Asidi                     |
| <b>NaOH</b>                                                  | : Sodyum Hidroksit                      |
| <b>CH<sub>3</sub>OH</b>                                      | : Metanol                               |
| <b>H<sub>2</sub>C</b>                                        | : Hidrokarbon                           |
| <b>OH</b>                                                    | : Hidroksit                             |
| <b>O</b>                                                     | : Oksijen                               |
| <b>C</b>                                                     | : Karbon                                |
| <b>KOH</b>                                                   | : Potasyum Hidroksit                    |
| <b>VB</b>                                                    | : Valans Bandı                          |
| <b>CB</b>                                                    | : İletim Bandı                          |
| <b>e<sup>-</sup></b>                                         | : Elektron                              |
| <b>h<sup>+</sup></b>                                         | : Delik                                 |
| <b>p</b>                                                     | : Proton                                |
| <b>n</b>                                                     | : Nötron                                |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>                                       | : Titanyum Oksit                        |
| <b>eV</b>                                                    | : Elektronvolt                          |
| <b>UV</b>                                                    | : Ultraviyole                           |
| <b>g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub></b>                          | : Grafit Karbon Nitrür                  |
| <b>R-COOH</b>                                                | : Serbest Yağ Asitleri                  |
| <b>H<sub>2</sub>O</b>                                        | : Su                                    |
| <b>Cu</b>                                                    | : Bakır                                 |
| <b>Fe</b>                                                    | : Demir                                 |
| <b>Ni</b>                                                    | : Nikel                                 |
| <b>Au</b>                                                    | : Altın                                 |
| <b>Ag</b>                                                    | : Gümüş                                 |
| <b>SPR</b>                                                   | : Yüzey Plazmon Rezonansı               |
| <b>ZnO</b>                                                   | : Çinko Oksit                           |
| <b>SiO<sub>2</sub></b>                                       | : Silisyum Dioksit                      |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>                           | : Demir Tri Oksit                       |
| <b>CdS</b>                                                   | : Kadmiyum Sülfür                       |
| <b>MoS<sub>2</sub></b>                                       | : Molibden Disülfür                     |
| <b>GO</b>                                                    | : Grafen Oksit                          |
| <b>SBA</b>                                                   | : Santa Barbara Amorf                   |
| <b>ASTM</b>                                                  | : Amerikan Malzeme ve Testler Derneği   |
| <b>COF</b>                                                   | : Kovalent Organik Çerçeve              |

|                          |                                             |
|--------------------------|---------------------------------------------|
| <b>SrTiO<sub>3</sub></b> | : Stronsiyum Titanat                        |
| <b>FAME</b>              | : Yağ Asidi Metil Esterleri                 |
| <b>CaO</b>               | : Kalsiyum Oksit                            |
| <b>TAG</b>               | : Triaçilgliserol                           |
| <b>N</b>                 | : Azot                                      |
| <b>pH</b>                | : Hidrojenin Gücü                           |
| <b>CO<sub>2</sub></b>    | : Karbondioksit                             |
| <b>TG</b>                | : Triglicerit                               |
| <b>MG</b>                | : Monogliserit                              |
| <b>ME</b>                | : Metil Ester                               |
| <b>DG</b>                | : Digliserit                                |
| <b>dev</b>               | : Devir                                     |
| <b>OPEX</b>              | : İşletme Maliyeti                          |
| <b>CH<sub>3</sub>ONa</b> | : Sodyum Metoksit                           |
| <b>XRD</b>               | : X-Işınları Difaktometresi                 |
| <b>EDX</b>               | : Enerji Dağılım Spektroskopisi             |
| <b>FTIR</b>              | : Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi |
| <b>WCO</b>               | : Atık Yemeklik Yağı                        |
| <b>SiH</b>               | : Silidin                                   |
| <b>TEM</b>               | : Geçirimli Elektron Mikroskobu             |
| <b>AYK</b>               | : Ananas Yapağı Külü                        |
| <b>CuO</b>               | : Bakır (II) Oksit                          |
| <b>SEM</b>               | : Taramalı Elektron Mikroskobu              |

## 1. GİRİŞ

Son yıllarda artan sanayileşme, nüfus artışı ve teknolojik gelişmeler, enerjiye olan talebi küresel ölçekte önemli ölçüde artırmıştır. Enerji; kimyasal, nükleer, potansiyel ve kinetik gibi fiziksel biçimlerde bulunabilir. Ayrıca güneş, rüzgâr, hidroelektrik, jeotermal ve biyokütle gibi kaynaklardan da elde edilebilir (Kılıç, 2015).

Yenilenebilir enerji doğa tarafından sürekli olarak yenilenen ve tükenme riski taşımayan enerji kaynaklarını ifade eder. Yenilenemeyen enerji kullanımındaki artışla birlikte bu enerji kaynaklarının hızla azalması, insanların dünyadaki yenilenebilir enerjinin önemine dikkatini çekmiştir. Yenilenemez enerji kaynaklarının hızla tükenmesi, insanları alternatif enerji kaynaklarına yöneltmiştir. Yenilenemez enerji kaynaklarının kullanımı, çevreye geri dönüşü mümkün olmayan zararlar vermektedir. Temiz hava, temiz enerji ve kirliliği önlemek için uygun çözümler güneş ışığı, jeotermal, biyokütle enerjisi, hidroelektrik, rüzgar enerjisi vb. enerji kaynaklarını kullanmaktan geçmektedir (Kılıç, 2015).

Sonsuz ve yenilenebilir enerji kaynaklarından önemli bir tür olan biyokütle enerjisi, yaşayan organizmalardan ya da atıklardan üretilen organik maddenin enerji üretimi için kullanımını ifade eder. Biyokütle enerjisi, küresel ısınmayı azaltma, düşük karbonlu ekonomiye geçiş ve enerji güvenliğini artırma açısından önemli bir yenilenebilir kaynaktır. Bu kapsamda, biyokütle enerjisi; hayvansal atıklar, orman ürünleri, doğal atıklar ve özel enerji bitkileri gibi biyolojik kaynaklardan elde edilmektedir. Bu kaynaklardan ısı enerjisi, elektrik enerjisi ve biyoyakıtlar gibi farklı enerji türleri üretilmektedir (Akyıl Yılmaz, 2024).

Biyokütle enerjisi klasik ve modern olmak üzere 2 gruba ayrılmaktadır. Klasik olan; doğrudan ağaçlardan elde edilen odun ve hayvansal atık olan gübrenin basit bir biçimde yakılmasıdır. Modern olan ise; özel olarak üretilen enerji bitkileri ve ormanları veya ağaç endüstrisi atıklarından üretilen biyodizel, etanol vs. gibi çeşitli yakıtlardır. Klasik yöntemdeki enerji üretiminin azalmasından kaynaklı modern yöntemle başlanmıştır. Modern biyokütle enerji yöntemleri hem çevresel etkileri azaltması hem de ekonomik katkıları nedeniyle ülkeler açısından stratejik öneme sahiptir. Ülkemiz de bu ekolojik yapıya sahiptir. Türkiye, iklim koşulları, su kaynakları, kullanılabilir alan durumu bakımından biyokütle materyal üretimi için uygundur (Topal, 2008). Tablo 1.1’de, Biyokütle Enerjisi Potansiyeli Atlası (BEPA) verilerine dayanarak Türkiye’nin biyokütle kaynaklarına ilişkin potansiyel üretim miktarları ve kaynak türleri özetlenmiştir.

**Tablo 1.1** Türkiye'nin biyokütle enerji potansiyeli: Teorik ve ekonomik değerler (BEPA, 2025)

| Teorik Değerler                                          | Ekonomik Değerler |
|----------------------------------------------------------|-------------------|
| Nüfus                                                    | 82 003 882        |
| Hayvan Sayısı (adet)                                     | 422 832 374       |
| Hayvan Sayısı (ton/yıl)                                  | 193 878 079       |
| Hayvansal Atıkların Teorik Enerji Eşdeğeri (TEP/yıl)     | 4 385 371         |
| Hayvansal Atıkların Ekonomik Enerji Eşdeğeri (TEP/yıl)   | 1 084 506         |
| Bitkisel Üretim Miktarı (ton/yıl)                        | 171 399 002       |
| Bitkisel Atık Miktarı (ton/yıl)                          | 62 206 754        |
| Bitkisel Atıkların Teorik Enerji Eşdeğeri (TEP/yıl)      | 25 384 268        |
| Bitkisel Atıkların Ekonomik Enerji Eşdeğeri (TEP/yıl)    | 1 462 159         |
| Belediye Atıkları Miktarı (ton/yıl)                      | 32 170 975        |
| Belediye Atıkların Teorik Enerji Eşdeğerleri (TEP/yıl)   | 3 373 011         |
| Belediye Atıkların Ekonomik Enerji Eşdeğerleri (TEP/yıl) | 485 858           |
| Orman Varlığı Artıkları (ster / yıl)                     | 3 914 904         |
| Orman Varlığı Artıklarının Enerji Eşdeğeri (TEP / yıl)   | 859 899           |
| Biyodizel İşleme Lisansı Sahibi Firmalar                 | 8                 |
| Biyoetanol İşleme Lisansı Sahibi Firmalar                | 5                 |
| Biyokütle Kaynaklı Elektrik Üretim Santral Sayısı        | 199               |
| Atıkların Toplam Enerji Eşdeğeri (TEP/yıl)               | 34 002 549        |

Dünya üzerinde üretilen enerjilerin büyük bir çoğunluğu fosil kaynaklardan gelmektedir. Kullanılan bu fosil kaynakların sınırlı ve belirli yerlerde olması yani klasik yöntemin kısıtlılığı insanları alternatif bir enerji kaynağı bulmaya yöneltmiştir. Bu yönelimin üzerine modern yöntem olarak özel olarak üretilen enerji bitki ve ormanları kurulmuştur. Bu alternatif enerji kaynaklarının kullanımı mevcut yakıt dağıtım altyapısıyla uyumlu olması, egzoz emisyonunun diğer kaynaklara göre daha iyi olması, yenilenebilir ve sürdürülebilir olması sayesinde kısa zamanda dünya üzerinde kendisine geniş bir yer edinmiştir. Bu cazip özellikleri sayesinde özellikle ulaşım sektöründe sera gazlarının emisyonunun azaltılması için biyoyakıt kullanımı oldukça önemlidir (Yaşar, 2020). Motorlu taşıtlarda daha sıklıkla kullanılan petrol, kaynağının kısıtlı olması sebebiyle düzenli fiyat artışları ve çevreye verdiği zararlar da göz önünde bulundurulduğunda petrole alternatif bir yakıt ortaya çıkarılması kaçınılmazdı. Ortaya çıkan bu dizel yakıtlarda hammadde olarak bitkisel ve hayvansal yağlar kullanılmaktadır. Hayvansal ve bitkisel yağlardan kimyasal olarak üretilen biyodizel, yağ asidi zincirinin mono alkil esteri olarak ifade edilmektedir. Biyodizel adını ise canlılardan üretilen yakıt olduğu için 'biyo', motorlu dizel taşıtlarda kullanılabilir olduğu için de 'dizel' adlarının birleşimini almıştır (Özdemir & Mutlubaş, 2016). Biyodizel, yağların transesterifikasyonu ile hazırlanan uzun zincirli monoalkil yağ asitlerinin metil esterlerinin karışımıdır. Soya fasulyesi yağı, atık kızartma ve balık yağı, jatropha yağı, thumba yağı, algler ve sabun cevizi yağı gibi çeşitli yağlar metanol veya etanol ile transesterifikasyon yolu ile biyodizel üretimi için kullanılmıştır (Gadore, Mishra, Roy, vd., 2024). Biyodizel, petrole göre daha düşük emisyon profillerine ve daha iyi yağlama özelliklerine sahiptir. Tarımsal kaynaklardan üretilen biyodizel, kırsal kesimlerdeki kalkınmayı geliştirdiği için köyden şehre olan göçü de azaltmaktadır. Atık kızartma yağları ve katı yağlar gibi yenmeyen hammaddelerden üretilen biyodizel, yenilebilir yağ fiyatlarında artışa sebep olmaması ve gıda tedarikindeki dengeyi de koruduğu için çok doğru bir yakıttır. Bu atık hammaddelerine ek olarak algler de düşünülebilir. Alglerden üretilen biyodizel üçüncü nesil biyoyakıt olarak tanımlanmaktadır. Alternatif bir enerji kaynağı olmasının çok avantajı vardır. Algler, diğer yağ bitkilerine göre güneş ışığını daha aktif kullanan organizmalardır. Bölünme potansiyelleri ve büyüme oranları da daha yüksektir. Üstelik bazı yosun bitkileri tarladaki türlerden daha çok yağ içerir ve iklimsel değişikliklerden etkilenmezler (Yaşar, 2020).

Dizel yakıtlar için en iyi aday olan biyodizel, petrol dizeli gibi yanar. Ayrıca petrolden daha iyi verimliliğe sahiptir. Öte yandan sıkıştırma ateşlemeli motorlarda oldukça büyük bir potansiyel sergilemektedir. Biyodizel şu anda çoğunlukla soya fasulyesi, koza tohumu ve palmye yağlarından üretilmektedir. Biyodizellerin üst ısı değerleri (39 – 41 Mj/kg), benzinin petrolün ve petrodizelin değerlerinden biraz daha düşük fakat kömürün değerlerinden daha yüksektir. Biyodizel saf veya %100 biyodizel yakıttır. B100 olarak adlandırılır. Biyodizel karışımı petrodizel ile karıştırılmış saf biyodizeldir. BXX olarak gösterilir. XX, karışımdaki biyodizel miktarının göstermektedir (Demirbas, 2008). Çevre dostu olan biyodizel yakıt, kısa zamanda doğada bölünebilmektedir. Dizel ve biyodizel yakıtlar arasında çok fazla fark bulunmamaktadır. Biyodizel yakıtlarının alevlenme noktası dizel yakıtlara göre daha yüksek olması sayesinde biyodizelin kullanımı, taşınması ve depolanması daha emniyetli bir biçimde yapılmaktadır (Özdemir & Mutlubas, 2016).

Hidrokarbon bazlı dizel yakıtlarının özelliklerine ve performansına yaklaşım bitkisel yağ türevleri geliştirmek için çok önemli çabalar sarf edilmiştir. Biyodizel üretimi 4 yöntemle incelenmektedir. Sentezleme, bitkisel yağ dizel yakıtla karıştırılabilir ve doğrudan bir motoru çalıştırmak için kullanılabilir. Çeşitli araştırmacılar tarafından bitkisel yağın başarılı bir şekilde dizel yakıtla karıştırılması deneysel olarak yapmıştır. Motorlarda yakıt olarak saf bitkisel yağların kullanımıyla ilgili sorunlar artan viskozite nedeniyle ilişkilendirilmiştir. Bu sorunu çözmek için çare olarak mikroemülsiyon, piroliz ve transesterifikasyon yöntemleri kullanılmıştır. Mikroemülsiyon, bir ester ve dağıtıcı içeren bitkisel yağlardan veya dizel yakıtlı veya dizel yakıtsız bitkisel yağlardan, bir alkolden ve bir yüzey aktif maddeden yapılabilir. Alkol içeriği nedeniyle dizel yakıtlarda daha düşük hacimsel ısıtma değerlerine sahiptir. Fakat bu alkoller yüksek buharlaşma gizli ısılarına sahiptir ve yanma odasını soğuttuğu için nozul koklaşmasını azaltır (Yusuf vd., 2011). Piroliz, bir organik maddenin ısı yardımıyla veya bir katalizör varlığında ısı yardımıyla dönüştürülme işlemidir. Bu yöntemle oluşturulan yakıt transesterifikasyona göre daha ucuzdur. Bu yöntemle bitkisel yağ molekülleri oksijensiz bir ortamda yüksek sıcaklıkta daha küçük moleküllere parçalanır. Diğer yöntemler arasında kolay ve etkili bir yöntemdir (Aktaş vd., 2021).

Geleneksel olarak, sodyum ve potasyum gibi homojen katalizörler hidroksitler düşük maliyetleri ve yüksek verimlilikleri nedeniyle yağların transesterifikasyonunda



kullanılmıştır. Bununla birlikte homojen katalizörlerin ayrılması tipiktir. Bir sonraki döngüde tekrar kullanılamaz. Homojen katalizörler, katalizör yüklemesi ve alkol-yağ oranı daha yüksek ve yüksek sıcaklıklar gibi affedici olmayan reaksiyon koşullarına ihtiyaç duyar. İkincil kirlilik oluşturan fazla katalizörleri gidermek için biyodizelin yıkanması ve arıtılması gerektiği için bunların biyodizelden çıkarılması zorlu ve enerji ve zaman kaybına sebep olan işlemlerdir. Bu nedenle homojen katalizörleri değiştirerek biyodizel üretimini arttırmak ve çevre kirliliğini en aza indirmek için geri dönüştürülebilir heterojen katalizörler geliştirilmiştir (Gadore, Mishra, Roy, vd., 2024). Heterojen katalizörler, reaksiyon karışımından farklı fazlarda hareket eder ve biyodizelin kolay ayrılması ve katı katalizörün yeniden kullanılması avantajına sahiptir. Sıvı asit katalizörle karşılaştırıldığında, katı asit katalizör, çevre kirliliğinin etkisini azaltmanın yanı sıra endüstriyel biyodizel üretimine olan ilgiyi de arttırmaktadır (Xie & Wan, 2019).

Bu yüksek lisans tezi, ulaşımda fosil yakıt bağımlılığını azaltmak ve sürdürülebilir enerjiye geçişi desteklemek amacıyla, biyodizel üretiminde katalizör mühendisliği ve fotokatalitik süreçleri inceleyerek önemli bilimsel ve mühendislik katkıları sunmaktadır. Çalışma, homojen, heterojen ve nanokatalizörlerin biyodizel verimi ve kalitesi üzerindeki etkilerini titizlikle analiz ederek, mevcut üretim yöntemlerinin verimliliğini artırma potansiyelini gözler önüne sermektedir. Özellikle, fotokatalitik yaklaşımların sunduğu enerji verimliliği ve çevresel sürdürülebilirlik avantajları, biyodizel üretiminde daha çevre dostu ve yenilikçi rotaların geliştirilmesi için kritik bir zemin hazırlamaktadır. Yapılan çalışmalarda, katalizörlerin yeniden kullanılabilirliği, ayırma kolaylığı ve çeşitli hammadde türlerine uyarlanabilirliği gibi mühendislik parametrelerinin değerlendirilmesiyle, endüstriyel ölçekte biyodizel üretim süreçlerinin optimizasyonu için değerli içgörüler sunmaktadır. Bu araştırma, enerji tüketimini azaltma ve üretim maliyetlerini düşürme potansiyeliyle biyodizelin ticari uygulanabilirliğini artırmakta, böylece küresel dekarbonizasyon çabalarına, enerji güvenliğinin pekiştirilmesine ve yeni nesil sürdürülebilir yakıtların geliştirilmesine doğrudan katkı sunmaktadır. Biyokütle dönüşüm süreçlerinde plazmonik nanokatalizörlerin kullanımı gibi ileri teknolojilerle net sıfır emisyon hedeflerine ulaşma yolunda önemli bir adım olan bu tez, makine mühendisliği disiplininin enerji sistemleri ve çevresel sürdürülebilirlik alanındaki yenilikçi yaklaşımlarla küresel zorluklara nasıl yanıt verdiğini açıkça ortaya koymaktadır.

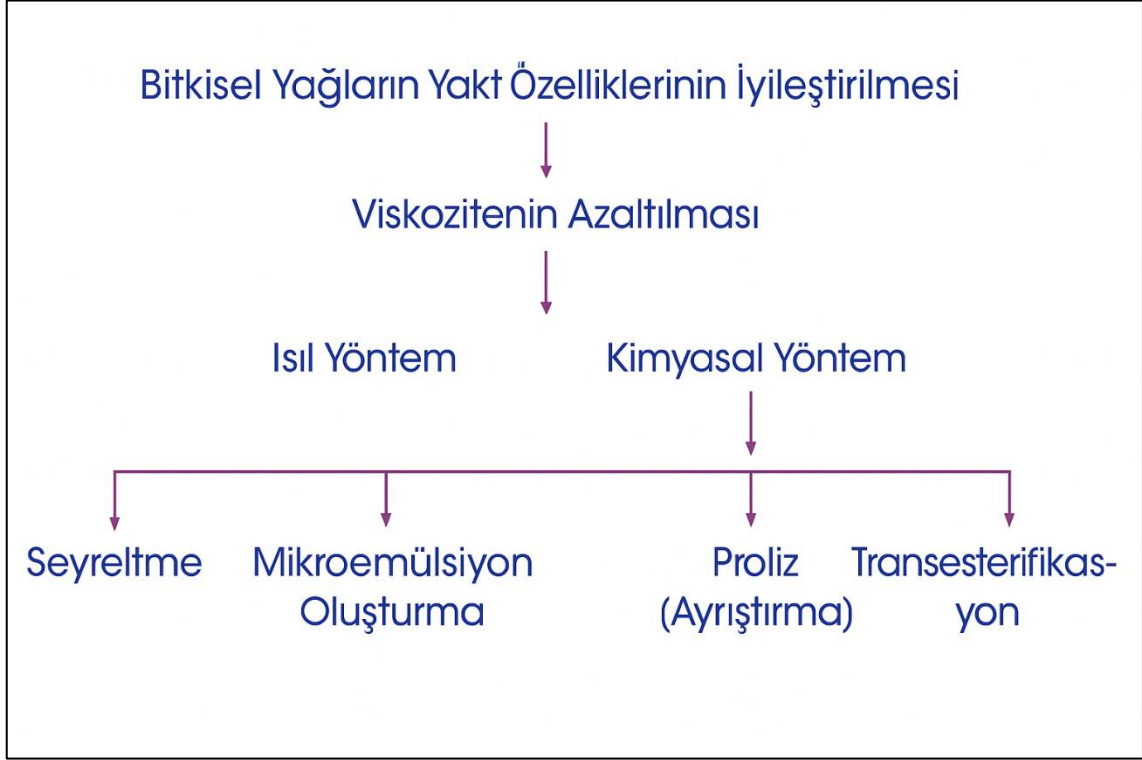
## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1 Biyodizel

Günümüzde birincil enerji kaynaklarının tükenme eğilimi ve küresel enerji talebindeki hızlı artış, dünya genelinde yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ihtiyacı kritik bir seviyeye taşımıştır. Bu bağlamda biyodizel, biyokütle enerjisinin önemli bir bileşeni olarak, çevresel sürdürülebilirlik ve alternatif yakıt arayışlarında öne çıkmaktadır. Küresel petrol rezervlerindeki azalmalar, petrol fiyatlarındaki dalgalanmalar ve özellikle petrol kaynaklarına sahip olmayan ülkelerin kendi iç enerji potansiyellerini değerlendirme arzusu, biyodizel üretim ve kullanımının son yıllarda ivme kazanmasının temel motivasyonları arasında yer almaktadır. Bu durum, biyodizelin yalnızca çevresel avantajlarıyla değil, aynı zamanda ülkelerin enerji bağımsızlığını güçlendirme ve yerel ekonomik kalkınmayı destekleme potansiyeliyle de stratejik bir önem taşıdığını göstermektedir. Biyodizelin sistematik üretimi, ekonomik büyümeyi teşvik etme potansiyeli sunmakta ve bölgesel bir enerji kaynağı olmaması sayesinde dünyanın hemen her yerinde üretilebilmesi, küresel enerji güvenliğine önemli katkılar sağlamaktadır (Özdemir & Mutlubaş, 2016). Biyodizelin tarihi, 1900'lü yılların başında Rudolf Diesell'in fındık yağı ile çalışan bir dizel motorunu başarıyla sergilemesiyle başlamıştır; bu deney, bitkisel yağların motor yakıtı olarak kullanılabileceğini bilimsel olarak kanıtlamıştır. Ancak, bu erken keşfe rağmen, yüksek üretim maliyetleri nedeniyle biyodizelin yaygın kullanımı yüzyılı aşkın bir süre gerçekleşmemiştir. Günümüzdeki artan ilgi ve kullanım, yalnızca çevresel ve enerji güvenliği kaygılarından değil, aynı zamanda üretim teknolojilerindeki ilerlemelerin maliyetleri düşürmesi sayesinde mümkün olmuştur (Alptekin & Çanakçı, 2006).

Biyodizel, kimyasal olarak hayvansal veya bitkisel yağlardan türetilen, uzun zincirli yağ asidi mono alkil esteri olarak tanımlanır. Daha geniş bir ifadeyle, yenilenebilir organik yağların bir baz ve alkol ile reaksiyona sokulması sonucu elde edilen ester tabanlı, oksijenli bir yakıt türüdür. "Biyo" ön eki, yakıtın biyolojik kökenli (hayvansal ve bitkisel yağlar) olduğunu, "dizel" kelimesi ise motorlu dizel taşıtlarda kullanımını ifade eder. Biyodizelin bu spesifik kimyasal yapısı, yani bir yağ asidi mono alkil esteri ve oksijenli bir yakıt olması, onun dizel motorlarında neden ve nasıl kullanılabildiğini doğrudan açıklar. Bu moleküler yapı, ham bitkisel yağlara kıyasla daha düşük viskozite gibi iyileştirilmiş yakıt özelliklerinden ve içerdiği oksijenin daha eksiksiz bir yanma sağlamasından sorumludur. Bu kimyasal temel, biyodizelin motor performansı ve

emisyon karakteristiklerini anlamak için esastır (Özsezen & Çanakçı, 2009). Bitkisel yağların viskozitelerinin iyileştirilmesine yönelik adımlar şekil 2.1’de gösterilmiştir.



**Şekil 2.1** Bitkisel yağların yakıt özelliklerinin geliştirilmesi (Alptekin & Çanakçı, 2006)

Biyodizel, trigliseritlerin (yağların ana bileşeni) kısa zincirli bir alkol ile reaksiyona girerek yağ asidi alkil esterleri (biyodizel) ve gliserin oluşturduğu "transesterleşme" adı verilen kimyasal bir süreçle elde edilir. Bu işlem sonucunda metil esterler ana ürün olarak, gliserin ise genellikle sabun ve diğer endüstriyel ürünlerde değerlendirilen değerli bir yan ürün olarak elde edilir (Balo vd., 2006).

Biyodizel üretiminde kullanılan hammaddeler genellikle bitkisel ve hayvansal kökenli yağlardır. Yağlı tohum bitkileri (kolza/kanola, ayçiçek, soya, aspir gibi), atık kızartma yağları, donmuş yağlar ve balık yağı gibi hayvansal yağlar biyodizel üretiminde yaygın olarak kullanılabilir. Son yıllarda, fotosentetik mikroalgler de biyodizel hammaddesi olarak değerlendirilmeye başlanmıştır; mikroalgler, bitkisel kaynaklara kıyasla daha yüksek üretim miktarı ve üretimde daha fazla otonomi sağlayabilme potansiyeli sunmaktadır. Kullanılan hammaddelerin geniş yelpazesi, biyodizel üretiminde esneklik sağlamaktadır. Ancak, küresel gıda kıtlığı ve tarım arazilerinin gıda üretimi yerine yakıt üretimine ayrılmasına ilişkin etik ikilemler, önemli bir sürdürülebilirlik sorununu gündeme getirmektedir. Bu durum, biyodizel üretiminde hammadde seçiminin, yakıtın

genel toplumsal ve çevresel ayak izini önemli ölçüde etkilediğini göstermektedir. Atık yağlar veya mikroalgler gibi gıda zinciriyle rekabet etmeyen kaynakların önceliklendirilmesi, biyodizelin çevresel ve ekonomik faydalarını maksimize ederken etik sorunları minimize edebilir. Bu yaklaşım, biyodizel politikalarının sadece teknik değil, aynı zamanda sosyo-ekonomik faktörleri de dikkate alması gerektiğini ortaya koymaktadır (Özdemir & Mutlubaş, 2016). Tablo 2.1’de biyodizel ve dizel hakkında teknik bir karşılaştırma verilmiştir.

**Tablo 2.1** Biyodizel ve dizel teknik özelliklerinin karşılaştırılması (Özdemir & Mutlubaş, 2016)

| <b>Yakıt Özellikleri</b>             | <b>Birim</b>       | <b>Biyodizel</b>    | <b>Dizel</b>                    |
|--------------------------------------|--------------------|---------------------|---------------------------------|
| <b>Kapalı Formül</b>                 |                    | $C_{19}H_{35,2}O_2$ | $C_{12,226}H_{23,29}S_{0,0575}$ |
| <b>Molekül Ağırlığı</b>              | g/mol              | 296                 | 120-320                         |
| <b>Özgül Ağırlığı<br/>(15 °C)</b>    | kg/L               | 0,87-0,88           | 0,82-0,86                       |
| <b>Kinematik<br/>Viskozite-40 °C</b> | mm <sup>2</sup> /s | 4,3                 | 2,5-3,5                         |
| <b>Setan Sayısı</b>                  |                    | >55                 | 49-55                           |
| <b>Alevlenme Noktası</b>             | °C                 | >100                | >55                             |
| <b>Su Miktarı</b>                    | mg/kg              | <300                | <200                            |

Tablo 2.1’de biyodizel ve dizelin yakıt özellikleri karşılaştırıldığında farklılıkları çok az olduğu görülmektedir. Öte yandan alevlenme noktasının dizel yakıtlarda daha yüksek olduğu da görülmektedir. Bu özelliği sayesinde biyodizel daha güvenilir bir biçimde kullanılır, taşınır ve depolanabilir. Dizelin kalitesini arttırmak için biyodizel ile karıştırılmasındaki amaç, yanma sonucunda çevreye giden zararlı gazların oranını

düşürmek ve motor gücünü arttırmak için motordaki birikintilerin çözülmesini sağlamaktır (Özdemir & Mutlubaş, 2016).

## **2.2 Biyodizel Üretim Yöntemleri**

Biyodizel üretimi için kullanılan başlangıç malzemeleri bitkisel yağlar veya büyük ölçüde triasilgliserollerden oluşan diğer yağlar ve katı yağlardır. Geçmişte ve bugüne kadar en yaygın hammaddeler, kolza tohumu, palmiye, soya fasulyesi ve hindistancevizi gibi emtia bitkisel yağları olmuştur. Bu gözlem, fıstık, palmiye ve ayçiçeği gibi yağlar üzerinde yapılan tarihsel araştırmalarla doğrulanmıştır. Hammadde tabanının genişletilmesi konusu, triasilgliserol bazlı yağların diğer potansiyel kaynaklarına yönelik önemli bir ilgiye yol açmıştır. Çoğu bitkisel yağın ortak bir özelliği, yağ asidi profillerinin çoğunun en yaygın beş yağ asidinden oluşmasıdır; palmitik, stearik, oleik ve linolenik. Ancak bu asitlerin miktarları yağlar arasında değişir ve metil esterleri farklı özelliklere sahip olduğundan bu yağlardan elde edilen biyodizel yakıtları da farklı özellikler gösterir. Öte yandan bazı bitkisel yağlar, örneğin hint yağı, kişniş, kufea ve çayır köpüğü, ana bileşenler olarak diğer yağ asitleriyle birlikte yağ asidi profilleri sergiler ve bu da yine bu yağlardan elde edilen biyodizelin yakıt özelliklerini büyük ölçüde etkiler. Bununla birlikte, yağ asidi profilinde bulunan diğer yağ asidi metil esterleri, steril glikozitler, monoasilgliseroller ve transesterifikasyon reaksiyonundan sonra üründe kalan diğer asilgliseroller gibi küçük bileşenler ve hammaddeden taşınan malzemeler genellikle biyodizel yakıt özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir (Knothe & Razon, 2017).

Biyodizel üretiminin maliyeti önemli ölçüde (%75-80) hammaddenin maliyeti tarafından belirlendiğinden, daha ucuz hammaddeler uzun zamandır ilgi görmektedir. Bu düşük maliyetli hammaddeler arasında kullanılmış yemeklik yağlar, gresler ve hayvansal yağlar bulunur. Maliyetleri daha düşük olsa da genellikle daha düşük kalitededirler, neredeyse her zaman yüksek asit değerleri veya su içeriği ve yabancı maddelerin varlığı sergilerler. Bu da biyodizel üretiminden önce kalite iyileştirilmesi gerektirmektedir (Knothe & Razon, 2017).

### **2.2.1 Piroliz yöntemi**

Piroliz, biyokütle hammaddelerinin oksijen yokluğunda yüksek sıcaklıkta (genellikle 300-700°C) termokimyasal olarak parçalanması sürecidir. Bu süreçte, bitkisel yağ molekülleri gibi karmaşık organik yapılar daha küçük moleküllere ayrılır (Kızıлтаş, 2020). Katı biyokütleyi sıvı biyo-yag, katı biyo-kömür ve gaz (sentez gazı) gibi değerli biyo-

yakıtlara dönüştüren bir termokimyasal dönüşüm sürecini de içinde barındırır. Üretilen ürün miktarı ve bileşimi, kullanılan piroliz yöntemine (yavaş, orta, hızlı veya katalitik) ve reaksiyon parametrelerine (sıcaklık, ısıtma hızı, bekleme süresi) bağlı olarak önemli ölçüde değişir. Reaksiyon, C-C veya C-H bağlarının kırılması şeklinde gerçekleşir. Piroliz süreci, hidrokraking, katalitik kraking ve termal kraking gibi alt kategorilere ayrılabilir (Talwar vd., 2025).

Piroliz yöntemi, çok çeşitli biyokütle kaynaklarını kullanma esnekliği sunar. Bunlar arasında bitkisel yağ molekülleri, tarımsal biyokütle, orman atıkları, diğer karbonlu atıklar, lignoselülozik biyokütle, ahşap, plastikler, belediye katı atıkları, mısır sapı ve buğday samanı gibi kaynaklar yer almaktadır. Bu çeşitlilik, bölgesel atık kaynaklarının değerlendirilmesi açısından önemli bir avantaj sağlar (Aktaş vd., 2021).

Piroliz proses koşulları:

- **Sıcaklık:** Piroliz reaksiyonları genellikle 300-700°C aralığında gerçekleştirilir. Hızlı piroliz için optimum sıcaklık genellikle 400-600°C arasında, en yüksek biyo-yag verimi için ise 500°C civarındadır (Talwar vd., 2025).
- **Isıtma Hızı:** Yüksek ısıtma hızları (örneğin hızlı piroliz için 1000°C/s'den fazla) sıvı ürün verimini maksimize etmek için kritik öneme sahiptir (Lachos-Perez vd., 2023).
- **Bekleme Süresi:** Hızlı pirolizde, sıvı verimini artırmak için çok kısa bekleme süreleri (genellikle 1 ila 10 saniye, hatta 2 saniyenin altında) tercih edilir (Talwar vd., 2025).
- **Parçacık Boyutu:** Biyokütle parçacık boyutu ve akışkanlaştırma ortamı, piroliz verimliliğini doğrudan etkiler. Genellikle ince parçacık boyutu (<1 mm) optimal verim ve biyo-yag kalitesi için tercih edilir (Carrasco Díaz vd., 2024).

Atık kaynaklarından pirolizle %4,4 ila %67,8 arasında biyodizel verimi bildirilmiştir. İki aşamalı yükseltme süreçleriyle %74,35-%78,29 metil ester saflığına ulaşılabilir (Karmee vd., 2015).

Pirolizle elde edilen biyo-yagın doğrudan biyodizel olarak kullanılamaması, piroliz prosesinin tek başına yeterli olmadığını, aksine bir biyodizel üretim zincirinin yalnızca ilk adımı olduğunu gösterir. Bu durum, piroliz tabanlı biyodizel üretiminin karmaşıklığını ve toplam maliyetini artırır, çünkü ek yükseltme ve saflaştırma adımları gereklidir.

Biyoyağın sahip olduğu yüksek oksijen içeriği, yüksek asitlik, yüksek viskozite ve ısıya karşı dayanıksızlık gibi özellikler, bu yağı doğrudan yakıt olarak kullanmayı engeller. Bu nedenle piroliz işlemi sonucunda elde edilen biyoyağ, yakıt olarak kullanılmadan önce işlenmesi gereken bir ara üründür. Biyodizel elde etmek için hidroişlem, hidrokraking, esterifikasyon gibi ek yükseltme ve saflaştırma adımlarının zorunlu olması, piroliz tabanlı biyodizel üretiminin sadece piroliz reaktörünü kurmakla bitmediğini, aynı zamanda karmaşık ve maliyetli bir akış aşağı süreç gerektirdiğini göstermektedir (Lachos-Perez vd., 2023).

## 2.2.2 Mikrobiyal üretim yöntemi

Mikrobiyal üretim yöntemi, biyodizel üretimi için umut vadeden üçüncü nesil bir yaklaşım olarak öne çıkmaktadır. Bu yöntem, yağ biriktirme yeteneğine sahip mikroorganizmaları kullanarak lipid üretimi ve ardından bu lipidlerin biyodizele dönüştürülmesini içerir (Archana & Ganganagappa, 2018). Mikrobiyal biyodizel, oleajinöz mikroorganizmalar tarafından üretilen lipidlerden elde edilir. Oleajinöz mikroorganizmalar, kuru ağırlıklarının %20'sinden fazlasını lipid olarak biriktirebilen organizmalardır. Bu lipidler genellikle triaçilgliseroller (TAG'lar) formunda depolanır (Shalini vd., 2021).

Mikrobiyal biyodizel üretiminde, maliyeti düşürmek ve gıda-yakıt rekabetini önlemek amacıyla çeşitli düşük maliyetli veya atık hammaddeler kullanılmaktadır. Bunlar arasında lignoselülozik biyokütle (tarımsal atıklar, orman ürünleri), atık yemeklik yağlar, hayvansal yağlar ve çeşitli endüstriyel atık sular (belediye, süt ürünleri, kağıt hamuru ve kağıt, bira fabrikası, tekstil atık suları) gibi besin açısından zengin substratlar bulunmaktadır. Karbon dioksit (CO<sub>2</sub>) ve sentez gazı (syngas) gibi gazlar da mikroorganizmalar tarafından karbon kaynağı olarak kullanılabilir (Al Azad vd., 2024).

Mikrobiyal lipid akümülayonu, çeşitli proses koşullarının dikkatli bir şekilde kontrol edilmesini gerektirir:

- **Besin Kısıtlaması:** Özellikle azot kısıtlaması, mikroorganizmaların metabolizmasını büyümeden lipid birikimine yönlendiren güçlü bir tetikleyicidir. Yüksek karbon-azot (C/N) oranları (genellikle 30-120 arası, hatta 100'ün üzeri) lipid üretimini teşvik eder. Fosfor ve kükürt gibi diğer besinlerin kısıtlanması da lipid birikimini artırabilir (Costa vd., 2024).

- **Karbon Kaynağı:** Karbon kaynağının türü ve konsantrasyonu lipid üretimini önemli ölçüde etkiler. Glukoz, ksiloz, sakaroz gibi basit şekerler ve gliserol gibi atık kaynaklar yaygın olarak kullanılır. Gliserol, yüksek lipid verimi potansiyeli nedeniyle etkili bir substrat olarak öne çıkmaktadır (Costa vd., 2024).
- **Sıcaklık:** Mikroalgler için optimum büyüme sıcaklığı genellikle 20-30°C arasında değişirken, mayalar ve mantarlar için de benzer aralıklar geçerlidir. Aşırı yüksek veya düşük sıcaklıklar, hücre metabolizmasını olumsuz etkileyebilir ve lipid birikimini azaltabilir (Zhang vd., 2022).
- **pH:** Ortamın pH değeri, lipid üreten suşların optimal performansı için kritik öneme sahiptir. pH değişimleri, istenmeyen tepkilere ve proses veriminde düşüşe neden olabilir. Optimal pH aralığı suşa göre değişmekle birlikte, genellikle 4 ile 6 arasındadır (Costa vd., 2024).
- **Havalandırma (Oksijen Varlığı):** Birçok yağ içeren mikroorganizmanın büyümesi ve lipid metabolizması için havalandırma ve yeterli oksijen transferi gereklidir. Aerobik koşullar, özellikle doymamış yağ asitlerinin sentezi ve TAG birikimi için önemlidir. Yüksek basınçlı reaktör koşulları, gaz transferini artırarak mikrobiyal büyümeyi ve hacimsel verimliliği artırabilir (Costa vd., 2024).
- **Işık (Mikroalgler İçin):** Mikroalgler için ışık yoğunluğu ve süresi, fotosentez ve lipid sentezi için temel parametrelerdir. Optimal ışık yoğunluğu, foto-oksidasyonu önlerken yeterli büyümeyi sağlar. CO<sub>2</sub> varlığı da fotosentezi ve biyokütle üretimini artırır (Zhang vd., 2022).

Mikrobiyal biyodizel üretiminde verimlilik, kullanılan mikroorganizma türüne, kültür koşullarına ve proses optimizasyonuna bağlı olarak büyük ölçüde değişir. Oleajinöz mikroorganizmalar, kuru ağırlıklarının %20 ila %80'i oranında lipid biriktirebilirler. Mikroalgler, diğer yağlı tohumlu bitkilere göre çok daha yüksek yağ verimi potansiyeline sahiptir; bazı tahminlere göre, dönüm başına yağ verimi 200 kattan fazla olabilir. Mikroalglerin yağ içeriği %1 ila %70 arasında değişebilirken, bazı türlerde %90'a kadar çıkabilir. Mayalar ve bakteriler de sırasıyla %58-72 ve %20-40 lipid içeriği bildirilmiştir (Tkachenko vd., 2013). Biyodizel verimi açısından, 10.000 ton lignoselülozik biyokütleden 406.4 ton biyodizel üretilebileceği tahmin edilmektedir. İdeal koşullar altında (%22 lipid verimi ve 100.000 t/yıl kapasite), üretim maliyetleri önemli ölçüde düşürülebilir, bu da mikrobiyal biyodizelin pazarda rekabetçi olmasını sağlayabilir.



Mikrobiyal yakıtlar, petrol dizeline kıyasla benzer güç çıkışı ve tork üretirken, daha düşük CO ve hidrokarbon emisyonları sergilemektedir (Tkachenko vd., 2013).

### **2.2.3 Mikroemülsiyon yöntemi**

Mikroemülsiyon yöntemi, yağın viskozitesi ve atomizasyon özellikleri ile ilgili sorunları çözmeyi amaçlayan bir biyodizel üretim yaklaşımıdır. Bu yöntem, termodinamik olarak kararlı, izotropik sıvı karışımları oluşturur. Bu karışımlar genellikle yağ, su ve bir sürfaktan (yüzey aktif madde) içerir. Proses, yağın uçucu özelliğini artırmak ve dumanı azaltmak için alkol (metanol veya etanol) kullanımını içerebilirken, setan sayısını iyileştirmek için alkil nitrat gibi katkı maddeleri de eklenebilir (Aktaş vd., 2021). Avantajları, dizel motor enjektörüne püskürtüldüğünde yakıtın püskürtme özelliğini iyileştirebilir. Yakıtın viskozitesini düşürmeye yardımcı olur (Kızıлтаş, 2020). Dezavantajları ise mikroemülsiyonla elde edilen yakıtın enerji içeriği ve setan sayısı düşük olabilir, bu da motorun performansını olumsuz etkileyebilir (Özdemir & Mutlubaş, 2016).

### **2.2.4 Doğrudan kullanım ve karıştırma yöntemi**

Doğrudan kullanım ve karıştırma yöntemi, biyodizel üretiminde en basit yaklaşımlardan biridir. Bu yöntemde, bitkisel yağlar veya hayvansal yağlar, herhangi bir kimyasal dönüşüm olmaksızın doğrudan dizel motorlarda yakıt olarak kullanılır veya geleneksel fosil yakıtlarla belirli oranlarda karıştırılır. Karışım oranları genellikle B10, B20, B50, B100 gibi "B" faktörü ile ifade edilir; örneğin B20, %20 biyodizel ve %80 petrodizel karışımını temsil eder (Özdemir & Mutlubaş, 2016). Avantajları, bitkisel yağlar ve hayvansal yağlar iyi bir ısı değerine sahiptir ve yeterli güç sağlayabilmektedir. Geleneksel fosil yakıtlarla karıştırıldığında yakıt kalitesini iyileştirebilir ve fosil yakıt tüketimini azaltabilir. Diğer yöntemlere kıyasla daha az işlem gerektiren uygun maliyetli ve basit bir alternatif yakıt kullanım yöntemidir. Biyodizelin güçlü çözücü özellikleri nedeniyle fırınlarda biriken vernikleri temizleyebilir ve genellikle daha verimli hale gelmelerini sağlayabilir (Kızıлтаş, 2020). Dezavantajları ise, işlenmemiş bitkisel veya hayvansal yağların doğrudan dizel motorlarda kullanılması, yüksek viskozite, düşük uçuculuk ve doymamış hidrokarbonların aktivitesi gibi kabul edilemez özellikleri nedeniyle sorunlara yol açabilmektedir. Bu sorunlar arasında enjektör tıkanması, karbon birikintisi ve motor parçalarının hasar görmesi yer alabilir. Biyodizel kalorifik değeri standart dizele göre yaklaşık %9 daha düşüktür, bu da yakıt verimliliğini etkileyebilir. Saf biyodizel çoğu

motorda modifikasyon olmadan kullanılamaz, bu sebeple maliyete yol açar (Özdemir & Mutlubaş, 2016).

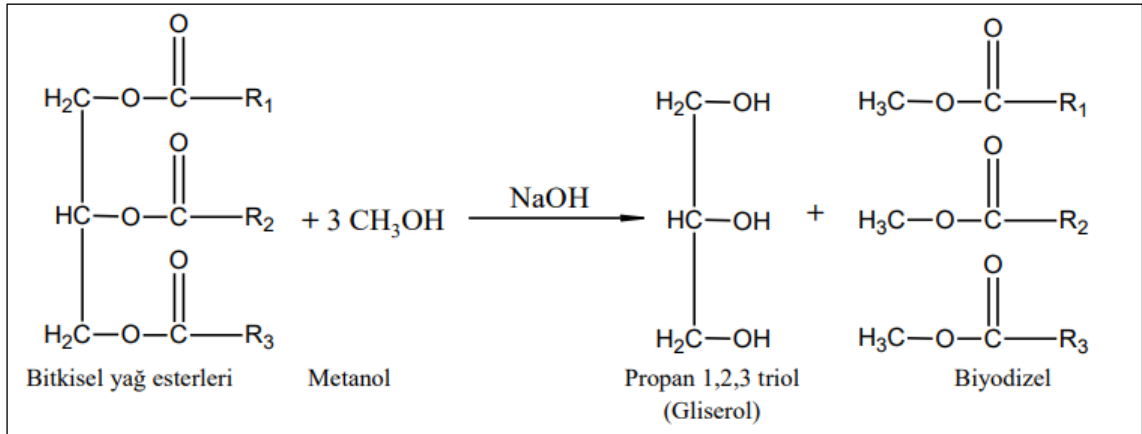
### 2.2.5 Transesterifikasyon yöntemi

Yağlar, katı yağlar ve diğer reaktanları içeren çok çeşitli değişim reaksiyonları reaksiyon mekanizmasıyla açıklanabilir. Bu üç işlemden oluşur: monogliserid, digliserid ve diğer esterleri veren yeni bir düzenleme olan transesterifikasyon. Alkol ve lipitler, yağ asidi alkil esterleri üretmek için kimyasal olarak reaksiyona girdiği bu uygulamaya transesterifikasyon denir. Doğal bitkisel yağlar, hayvansal yağlar ve gıda endüstrisi atık yağı biyodizel üreten bir işlem olan transesterifikasyon için kaynak malzeme olarak kullanılmaktadır. Trigliseridler ve alkol, serbest yağ asidi (FFA) ve gliserol üretmek için transesterifiye edilir. Trigliseridler ve alkoller ilk aşamada digliseridler, daha sonra monogliseridlere ve gliserole dönüştürülür. Bunların her biri bir alkil ester verir. Transesterifikasyonda biyodizel verimini etkileyen faktörler arasında zaman, sıcaklık, katalizörün türü ve konsantrasyonu, hammadde yağı türü ve alkol-yağ oranı vardır. Transesterifikasyon işlemini tersine çevirmek mümkündür. Yalnız reaksiyonun dengesini ürünün üretimi lehine kaydırmak için daha fazla alkol gereklidir. Bu işlem kısa zincirli, uzun zincirli ve döngüsel zincirli alkollerin hepsinde kullanılır. Metanol, etanol, propanol, butanol ve pentanol transesterifikasyon için kullanılabilen alkoller arasındadır. Ucuz, kısa zincirli yağ asidi gliseridleriyle hızla reaksiyona giren güçlü polar bir hammadde olduğundan bunların en yaygın kullanılabileni metanoldür (Farouk vd., 2024).

Biyodizel üretimi 4 basamaktan oluşmaktadır. Bunlar; ön işlemler, reaksiyon, ayırma ve yıkamadır. Ön işlemde, saflığının kesin olduğu hammaddelerde bu aşamaya ihtiyaç yoktur. Fakat atık yağ hammadde olarak kullanılıyorsa kesinlikle bir ön işlemden geçmelidir. Ön işlem aşamasında atık yağ filtrasyona geçerek filtrelendirildikten sonra yağ ve su ayrılır ve temiz atık yağ elde edilmiş olur. Reaksiyon aşamasında, yağ asitleri normalde gliserin molekülüne bağlıdır, bu gliserin transesterifikasyon sırasında yağ asidi zincirinden ayrılır ve yerine başka alkol molekülü bağlanır. Bu değişim sonucunda yeni ester bileşikler (biyodizel) oluşur. Gliserin ise reaksiyon sonunda ağır olduğu için çökerek karışımdan ayrılır. Bu süreç bir esterlin başka bir alkolle yer değiştirmesi şeklinde gerçekleşir. Bu reaksiyon için alkol ve yağ arasındaki oran çok önemlidir. Metanol diğer yağlara göre daha güçlü bir hammadde olduğundan sonuçları da daha verimlidir. Son basamak olan ayırma ve yıkamada ise teorik olarak reaksiyon tamamlandığında yağ asitlerinin gliserinden ayrılması beklenir fakat pratikte bu tam gerçekleşmez ve bazı

monogliserit ve digliseritler karışımında kalır. Bu kalıntılar biyodizelin içinde çözündükleri için ayrıştırılamazlar. Bu ayrışmama sorunu nedeniyle de reaksiyon veriminin düşmesine ve motor parçalarında korozyona sebep olur. Biyodizelin serbest yağ asidi içeriği ne kadar düşükse, yakıt kalitesi ve motor performansı açısından o kadar iyidir (Çelik Tolu, 2023).

Biyodizel üretim sürecinde iki farklı kimyasal reaksiyon gerçekleşir. İlk reaksiyon, bitkisel yağlar ile metanolün bir katalizör (genellikle sodyum hidroksit (NaOH) veya potasyum hidroksit (KOH) eşliğinde tepkimeye girmesiyle oluşur. Bu reaksiyon sonucunda biyodizel (metil esterler) ve yan ürün gliserin oluşur. Bu biyodizel üretiminin asıl ve istenen kısmıdır. İkinci reaksiyon ise sistemde bulunan serbest yağ asitleri ile sodyum metanol çözeltisinin tepkimeye girmesiyle oluşur. Bu durumda metanol yine kullanılır. Ancak sonuç olarak sabun oluşur. Bu da biyodizelin verimini azaltabileceğinden istenmeyen bir reaksiyondur (Özdemir & Mutlubaş, 2016). Şekil 2.2’de transesterifikasyon reaksiyonu gösterilmektedir.



**Şekil 2.2** Transesterifikasyon reaksiyonunun gösterimi (Özdemir & Mutlubaş, 2016)

Trigliseritlerin transesterifikasyonu üç adımda gerçekleşir: Trigliseritler (TG) digliseritlere (DG), digliseritler monogliseritlere (MG) ve monogliseritler gliserine (G) dönüşürken her adımda bir metil esteri (ME) oluşur. Reaksiyonun çoğu ilk birkaç dakika içinde gerçekleşir; trigliserit konsantrasyonu azalır, ester konsantrasyonu artar ve mono- ve digliserit konsantrasyonları bir maksimuma ulaşır ve sonra azalır. Reaksiyon tersinir olduğundan, dengeyi ürün tarafına kaydırmak ve dönüşüm verimliliğini artırmak için genellikle fazla alkol kullanılır. Stoikiometrik oran 1 mol yağ 3 mol alkol gerektirirken, pratikte %100 alkol fazlası (1 mol yağ 6 mol alkol) yaygın olarak kullanılır. Transesterifikasyon reaksiyonunun trigliseritlerin doğrudan biyodizele dönüşümü yerine, digliserit (DG) ve monogliserit (MG) gibi ara ürünler üzerinden üç ardışık adımda

ilerlemesi, proses optimizasyonu için reaksiyon kinetiğinin ve ara ürünlerin oluşumunun neden kritik olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Reaksiyonun erken aşamalarında trigliseritler azalırken, ester (biyodizel) konsantrasyonu artmakta ve ara ürünler olan mono- ve digliseritlerin konsantrasyonu önce bir maksimuma ulaşır sonra azalmaktadır. Bu ara ürünlerin varlığı ve dinamik konsantrasyon profili, reaksiyonun tamamlanma derecesini ve dolayısıyla nihai biyodizel ürününün saflığını doğrudan etkilemektedir. Yüksek oranda kalıntı DG ve MG, biyodizel kalitesini düşürmekte ve son saflaştırma adımlarının yükünü artırmaktadır. Bu nedenle, reaksiyon kinetiğinin tam olarak anlaşılması ve kontrolü, sadece biyodizel verimini maksimize etmekle kalmayıp, aynı zamanda sonraki saflaştırma maliyetlerini ve karmaşıklığını optimize etmek için de hayati öneme sahiptir (Chiras, 2009). Biyodizel üretiminde transesterifikasyonun geleneksel homojen katalizli yöntemleri uzun süredir kullanılmakta olup, yüksek dönüşüm oranı ve düşük ekipman maliyeti nedeniyle endüstride yaygındır. Bununla birlikte, son yıllarda mikrodalga destekli, ultrasonikasyon (sonikasyon) ve diğer proses yoğunlaştırma teknikleri geleneksel süreci hızlandırmak ve enerji verimliliğini artırmak amacıyla geliştirilmiştir (Ghani vd., 2021).

#### 2.2.5.1 Geleneksel transesterifikasyon yöntemi

Geleneksel transesterifikasyon yöntemi, biyodizel üretiminde en yaygın kullanılan ve iyi bilinen bir süreçtir. Bu yöntem, bir dizi ardışık adımdan oluşur ve tipik olarak belirli reaksiyon koşulları altında gerçekleştirilir (Kızıltaş, 2020).

Biyodizel üretim sürecinde reaksiyonun verimliliğini ve ürün kalitesini doğrudan etkileyen çeşitli işlem parametreleri bulunmaktadır. Bu parametreler; sıcaklık, reaksiyon süresi, karıştırma hızı, alkol/yağ oranı ve kullanılan katalizörün türü ile konsantrasyonudur. Reaksiyonun başarıyla gerçekleşebilmesi için bu koşulların belirli aralıklarda optimize edilmesi gerekmektedir. Tablo 2.2’de literatürde yaygın olarak kullanılan ve başarılı sonuçlar elde edilen tipik reaksiyon koşulları özetlenmiştir. Bu koşullar, özellikle transesterifikasyon reaksiyonunun hızını, denge yönünü ve nihai biyodizel verimini doğrudan etkilemesi bakımından önem arz etmektedir.

**Tablo 2.2** Geleneksel transesterifikasyon yönteminin tipik koşulları (Tillem, 2005)

| TİPİK KOŞULLARI |          |
|-----------------|----------|
| Sıcaklık        | 50-60 °C |

Tablo 2.2'nin devamı

|                                 |                                                                                                                                                                                                                                                          |
|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Reaksiyon Süresi</b>         | 1-2 saat                                                                                                                                                                                                                                                 |
| <b>Karıştırma Hızı</b>          | Yaklaşık 900 dev/dak (reaktör tipine göre değişebilir). Sürekli karıştırma, alkol ve yağların oda sıcaklığında karışmaması nedeniyle kütle transferini artırmak için gereklidir.                                                                         |
| <b>Alkol/Yağ Oranı</b>          | Stoikiometrik oran 1 mol yağa 3 mol alkol gerektirse de, reaksiyonun tersinir olması nedeniyle dengeyi ürün tarafına kaydırmak için genellikle %100 alkol fazlası (1 mol yağa 6 mol alkol) kullanılır. Bu, hacimce 1:4 alkol/yağ oranına denk gelebilir. |
| <b>Katalizör Konsantrasyonu</b> | Yağın asitliğine bağlı olarak değişmekle birlikte, tipik olarak %0.5-1.5 (ağırlıkça) KOH veya NaOH kullanılır.                                                                                                                                           |

Geleneksel transesterifikasyon sürecinin temel adımlarını gösteren basitleştirilmiş bir akış şeması vardır. Bu şema 7 adımdan oluşmaktadır. Bunlar;

- **Adım 1: Hammadde Ön İşlemi:** Bitkisel yağ veya hayvansal yağ gibi hammaddeler, katı maddelerden ve sudan arındırılır. Yüksek serbest yağ asidi (SYA) içeriği olan yağlar için asit katalizli ön esterifikasyon işlemi uygulanabilir. Bu adım, sabun oluşumunu ve reaksiyon veriminde düşüşü önler (Dash & Lingfa, 2017).
- **Adım 2: Metoksit Hazırlama:** Bir karıştırma tankında, metil alkol (veya başka bir kısa zincirli alkol) ve bazik katalizör (NaOH veya KOH) karıştırılarak metoksit çözeltisi hazırlanır. Katalizörün alkolde tamamen çözünmesi sağlanır (Dash & Lingfa, 2017).

- **Adım 3: Reaksiyon:** Önceden ısıtılmış yağ, reaktöre alınır (yaklaşık 50-60 °C). Üzerine metoksit çözeltisi eklenir ve karışım belirli bir süre (1-2 saat) boyunca sürekli olarak karıştırılır. Bu aşamada trigliseritler, metil esterlerine (biyodizel) ve gliserine dönüşür (Dash & Lingfa, 2017).
- **Adım 4: Faz Ayrımı:** Reaksiyon tamamlandıktan sonra, karışım bir ayırma tankına veya ayırma hunisine aktarılır. Yoğunluk farkı nedeniyle biyodizel (üst faz) ve gliserin (alt faz) birbirinden ayrılır. Bu işlem, yer çekimi etkisiyle birkaç saat sürebilir (Dash & Lingfa, 2017).
- **Adım 5: Gliserin Tahliyesi:** Alt fazda biriken gliserin, tankın altından tahliye edilir. Gliserin, saflaştırılarak yan ürün olarak değerlendirilebilir (Dash & Lingfa, 2017).
- **Adım 6: Biyodizel Yıkama:** Ayrılan ham biyodizel, içinde kalmış olabilecek gliserin, reaksiyona girmemiş alkol ve katalizör kalıntılarını temizlemek için suyla yıkanır. Genellikle ilk yıkama asitlendirilmiş suyla nötralizasyon için yapılır, ardından iki veya daha fazla kez saf suyla yıkanır. Emülsiyon oluşumunu önlemek için dikkatli olunmalıdır (Dash & Lingfa, 2017).
- **Adım 7: Kurutma ve Filtreleme:** Yıkama işleminden sonra biyodizel içinde kalan su izlerini gidermek için kurutma (genellikle ısıtma veya vakumla) yapılır. Son olarak, üretilen biyodizel yakıt, motor performans testlerinde kullanılmak üzere filtrelenir ve depolanır (Dash & Lingfa, 2017).

Gliserin saflaştırması, transesterifikasyonun bir yan ürünü olan gliserin, başlangıçta ticari değeri olmayan ham bir üründür. Ancak, büyük ölçekli üretim tesislerinde gliserinin saflaştırılması ekonomik olarak uygulanabilir bir alternatiftir. Bu süreç, yüksek kaliteli gliserin elde edilmesinin yanı sıra, biyodizel üretim maliyetlerini düşürmeye yardımcı olan metanolün geri kazanılmasını da sağlar (Öner, 2011).

Geleneksel transesterifikasyon yöntemi, biyodizel üretiminde yaygın olarak kullanılsa da kendine özgü avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır. Avantajları; yöntem nispeten basittir ve yüksek dönüşüm oranları ile iyi yakıt kalitesi ve verim etkinliği sağlar (Dash & Lingfa, 2017). Endüstriyel ölçekte uzun süredir kullanılan ve kanıtlanmış bir teknolojidir. Karmaşık özel ekipman gerektirmemesi, başlangıç yatırım maliyetlerini düşürebilir (Kızıлтаş, 2020). Özellikle baz katalizörler (NaOH, KOH) yaygın olarak bulunur ve düşük maliyetlidir (Ghedini vd., 2021). Dezavantajları ise; reaksiyonun tamamlanması için genellikle 1-2 saat gibi nispeten uzun süreler ve sürekli karıştırma ile

ısıtma gerektirir, bu da enerji tüketimini artırır (Romano & Sorichetti, 2011). Hammaddelerdeki yüksek serbest yağ asidi (SYA) ve su içeriği, sabunlaşma reaksiyonuna yol açarak katalizör verimliliğini düşürür ve ürün saflaştırmasını zorlaştırır. Bu durum, ön işlem gerekliliğini ortaya çıkarır. Homojen katalizörlerin reaksiyon karışımından ayrılması zor ve maliyetlidir. Ayrıca, saflaştırma sürecinde (özellikle suyla yıkama) önemli miktarda atık su oluşur. Bu atık suyun arıtılması ek maliyet ve çevresel yük getirir (Ghedini vd., 2021). Yıkama adımları sırasında emülsiyon oluşumu riski vardır, bu da saflaştırma verimliliğini düşürür (Romano & Sorichetti, 2011).

Geleneksel transesterifikasyon yöntemi, biyodizel üretiminde uzun yıllardır kullanılan ve yüksek verimlilik sunan yerleşik bir teknolojidir. Ancak, artan çevresel düzenlemeler ve maliyet hassasiyeti, bu yöntemin bazı dezavantajlarını daha belirgin hale getirmiştir. Özellikle yüksek enerji tüketimi, atık su oluşumu ve hammadde kalitesine olan hassasiyet, geleneksel yöntemin endüstriyel ölçekte daha fazla optimize edilmesi gerektiğini göstermektedir. Bu durum, araştırmacıları daha verimli, çevre dostu ve esnek alternatifler aramaya itmiştir (Ghedini vd., 2021).

#### **2.2.5.2 Ultrasonik destekli transesterifikasyon yöntemi**

Ultrasonik destekli transesterifikasyon, geleneksel yöntemin sınırlamalarını aşmak için geliştirilmiş yenilikçi bir yaklaşımdır. Bu yöntemin temelinde, yüksek frekanslı ses dalgalarının sıvı ortamda yarattığı "akustik kavitasyon" etkisi yatar. Akustik kavitasyon, sıvıda mikroskobik vakum kabarcıklarının oluşumu, büyümesi ve ani çökmesi (implode etmesi) sürecidir. Bu kabarcıkların çökmesi, lokalize yüksek sıcaklıklar (713-758 °C) ve basınçlar (159.55-235.58 bar) yaratır (Sajjadi vd., 2015).

Kavitasyon etkisi, reaksiyon ortamında yoğun mekanik kesme kuvvetleri (high-shear mixing) ve türbülanslar oluşturur. Bu kuvvetler, normalde birbiriyle karışmayan yağ ve alkol fazları arasındaki temas yüzeyini dramatik şekilde artırır ve kütle transferini önemli ölçüde iyileştirir. Geleneksel karıştırma yöntemlerinde kütle transferi reaksiyon hızını sınırlayan bir faktörken, ultrasonik kavitasyon bu engeli ortadan kaldırarak reaksiyon hızını ve verimliliğini artırır. Ayrıca, sonokimyasal etkiler olarak bilinen bu lokalize aşırı koşullar, kimyasal aktiviteyi ve reaksiyon hızını doğrudan artırarak ester oluşumunu teşvik eder (Chandrasekaran & Aalam, 2024).

Ultrasonik destekli transesterifikasyonun proses adımları, geleneksel yöntemle benzer olmakla birlikte, ultrasonik ışınlamanın entegrasyonu ile önemli ölçüde hızlanır ve optimize edilir (Chandrasekaran & Aalam, 2024).

Proses adımları;

- **Metoksit Karışımının Hazırlanması:** Katalizör (genellikle KOH veya NaOH) metanol içinde çözülerek bir ön karışım elde edilir. Bu karışım, bir statik mikser aracılığıyla önceden işlenmiş hammadde (yağ) akışına beslenebilir (Thawornprasert vd., 2025).
- **Ultrasonik Reaksiyon:** Hazırlanan ön karışım, doğrudan ultrasonik reaksiyon odasına beslenir. Burada, kavitasyonel yüksek kesmeli karıştırma ve sonokimyasal işlem gerçekleşir. Ultrasonik dalgalar, yağ ve alkol fazları arasında homojen bir emülsiyon oluşturarak reaksiyonun hızla ilerlemesini sağlar (Thawornprasert vd., 2025).
- **Ürün Oluşumu:** Reaksiyonun ürünleri alkil esterler (biyodizel) ve gliserindir. Ultrasonikasyon, trigliseritlerin FAME'ye dönüşümünü çok kısa sürelerde (örneğin, mekanik karıştırma ile 2 saat süren bir reaksiyonu 5 dakikaya kadar düşürebilir) yüksek verimle (örneğin %95,69'a kadar) tamamlayabilir (Thawornprasert vd., 2025).
- **Faz Ayrımı:** Ultrasonik olarak üretilen biyodizel ve gliserin karışımı, yoğunluk farkına göre ayrılır. Bu ayırma, geleneksel yöntemdeki gibi çöktürme veya santrifüjleme ile gerçekleştirilebilir (Ortega Alegria & Floréz Marulanda, 2019).
- **Saflaştırma:** Elde edilen biyodizel, yüksek kaliteli ve daha az safsızlık içerdiğinden, saflaştırma adımları geleneksel yöntemle göre daha az yoğun olabilir (Ortega Alegria & Floréz Marulanda, 2019).

Ultrasonik destekli transesterifikasyonun en belirgin özelliği, reaksiyon koşullarında sağladığı iyileştirmelerdir:

- **Reaksiyon Süresi:** Dramatik şekilde azalır. Geleneksel yöntemde saatler süren reaksiyonlar, ultrasonikasyon ile dakikalara (örneğin 5-15 dakika) düşebilir (Chandrasekaran & Aalam, 2024).



- **Sıcaklık:** Genellikle daha düşük sıcaklıklarda (örneğin 40-65 °C) veya hatta oda sıcaklığına yakın koşullarda yüksek verim elde edilebilir, bu da enerji tüketimini azaltır (Chandrasekaran & Aalam, 2024).
- **Alkol/Yağ Molar Oranı:** Kütle transferinin iyileşmesi sayesinde, geleneksel yöntemle göre daha düşük alkol/yağ molar oranları (örneğin 6:1) ile yüksek verim elde edilebilir, bu da alkol tüketimini azaltır (Thawornprasert vd., 2025).
- **Katalizör Konsantrasyonu:** Benzer şekilde, daha düşük katalizör konsantrasyonları (örneğin %0,7-1,12 ağırlıkça) yeterli olabilir, bu da kimyasal maliyetleri ve atık miktarını düşürür (Bizualem & Nurie, 2024).
- **Ultrasonik Güç ve Frekans:** Tipik olarak 20 kHz frekans ve 500-1000 W güç aralığındaki ultrasonik cihazlar kullanılır (Ortega Alegria & Floréz Marulanda, 2019).

Ultrasonik destekli transesterifikasyon, biyodizel üretiminde hem verimi artırmakta hem de reaksiyon süresini önemli ölçüde kısaltmaktadır. Bu yöntemle, 5 dakikada %90'ın üzerinde veya 10 dakikada %90'ın üzerinde FAME verimi elde edildiği bildirilmiştir. Bazı çalışmalarda ise 120 dakikada %98,8 veya 62 °C'de 5 dakikada %96,9 gibi yüksek verimler rapor edilmiştir. Optimum koşullar altında %97.61'den %98,4'e kadar metil esteri verimi elde edildiği deneysel olarak doğrulanmıştır (Ortega Alegria & Floréz Marulanda, 2019). Ultrasonikasyon, reaksiyonu daha verimli hale getirerek, elde edilen ham biyodizelin kalitesini artırabilir ve dolayısıyla saflaştırma süreçlerini potansiyel olarak basitleştirebilir. Ultrasonik olarak üretilen biyodizel, yüksek kaliteli olup metanol ve katalizör tasarrufu sağlayarak enerji ve maliyet etkinliği sunar. Saflaştırma prensipleri geleneksel yöntemle benzerdir (faz ayrımı, yıkama, kurutma), ancak reaksiyonun daha temiz gerçekleşmesi nedeniyle daha az yoğun saflaştırma adımları gerekebilir (Bizualem & Nurie, 2024).

Ultrasonik destekli transesterifikasyon, geleneksel yöntemle göre birçok önemli avantaj sunarken, bazı dezavantajları da bulunmaktadır. Avantajları; ultrasonik dalgalar, kavitasyon etkisiyle reaksiyon hızını önemli ölçüde artırır. Bu sayede, geleneksel yöntemde saatler süren reaksiyonlar dakikalara (örneğin 5 dakikadan 30 dakikaya) düşürülebilir (Chandrasekaran & Aalam, 2024). Daha kısa reaksiyon süreleri ve genellikle daha düşük reaksiyon sıcaklıkları (örneğin 40-65 °C) sayesinde, genel enerji tüketimi azalır. Ultrasonikasyon, kütle transferini ve kimyasal aktiviteyi artırarak daha

yüksek biyodizel verimi ve kalitesi sağlar (Boffito vd., 2013). Gelişmiş karıştırma ve kütle transferi sayesinde, daha az alkol ve katalizör ile yüksek dönüşüm oranları elde edilebilir, bu da maliyetleri düşürür (Bizualem & Nurie, 2024). Ultrasonikasyon, yüksek serbest yağ asidi (SYA) içeriğine sahip atık yağlar gibi düşük kaliteli hammaddelerin işlenmesinde bile verimli olabilir, bu da ön işlem gerekliliğini azaltır. Daha az katalizör ve alkol kullanımı, yıkama sonrası oluşan atık su miktarını potansiyel olarak azaltabilir (Chandrasekaran & Aalam, 2024). Ultrasonik reaktörler, zaman alıcı parti (batch) işlemleri yerine sürekli (inline) proseslerde kullanılabilir, bu da üretim hacmini artırır (Boffito vd., 2013). Dezavantajları ise; Ultrasonik ekipmanların (aktüatörler, reaktörler) kurulumu, geleneksel karıştırıcılara göre daha yüksek bir başlangıç sermayesi gerektirebilir (Ghedini vd., 2021). Bazı durumlarda, ultrasonikasyon katalizörün aktif bölgelerinden süzülmesine neden olabilir, bu da katalizör aktivitesini azaltır (Sajjadi vd., 2015). Bazı ultrasonik reaktör tasarımlarında, daha büyük hacimlerde homojen olmayan ısıtma riski bulunabilir (Boffito vd., 2013).

Ultrasonik destekli transesterifikasyon yöntemi, geleneksel yöntemin karşılaştığı temel sınırlamaları (uzun reaksiyon süresi, yüksek enerji tüketimi, hammadde kalitesine bağımlılık) ele alarak biyodizel üretiminde önemli bir teknolojik ilerlemeyi temsil etmektedir. Bu yöntem, daha hızlı, daha verimli ve daha az kaynak tüketen bir üretim süreci sunarak, biyodizelin endüstriyel ölçekte daha rekabetçi ve sürdürülebilir hale gelmesine katkıda bulunma potansiyeline sahiptir. Ultrasonik teknolojinin sağladığı bu verimlilik artışı, biyodizel üretiminin ölçeklenebilirliğini ve ekonomik uygulanabilirliğini artırma yolunda önemli bir adım olarak değerlendirilmektedir (Boffito vd., 2013).

#### **2.2.5.3 Biyodizel üretiminde kullanılan katalizörler**

Genel olarak, biyodizel üretimi için kullanılan alkaliler, asitler ve enzimler olarak bilinen üç katalizör kategorisi vardır. Alkali ve asit katalizörler biyodizel üretiminden, enzim katalizörüne kıyasla daha yaygın olarak kullanılır. Daha sonra katalizörler homojen ve heterojen olarak iki gruba ayrılmıştır. Enzim katalizörleri sabun oluşumunu önleyebildiği ve arıtma işleminin gerçekleştirilmesi basit olduğu için son zamanlarda daha çok tercih edilmiştir. Bunun üzerine yapılan araştırmada daha uzun reaksiyon süreleri ve daha yüksek maliyet nedeniyle ticari olarak kullanıma uygun olmadığı belirlenmiştir. Bu ticari sebep yüzünden bazı araştırmacılar yeni biyokatalizörler geliştirmiştir. Bu geliştirilen biyokatalizörlerin avantajı kullanmak için hiçbir saflaştırmaya gerek olmamasıdır (Talha & Sulaiman, 2016).

Katalizörler, tepkime maddelerine göre homojen veya heterojen fazda olabilir. Katalizör alkoliz sırasında tepkime maddelerine göre aynı fazda kalırsa homojen, farklı bir fazda ise heterojen katalizördür. Uygun katalizör seçimi birkaç faktöre bağlıdır. Yani yağdaki serbest yağ asitleri miktarı, su içeriği vb. Homojen katalizörler genellikle düşük serbest yağ asitleri ve su içeren tek kökenli hammaddeli biyodizeli dönüştürmede etkilidir. Daha yüksek serbest yağ asitleri içeriğine sahip yağlar sabun oluşumuna yol açar ve dolayısıyla katalizörün aktivitesini etkiler. Ayrıca katalizör biyodizelde ve gliserolde kısmen karışabilir ve bu da reaktan karışımından ürün ayrılmasında sorunlara neden olur (Rizwanul Fattah vd., 2020). Çoğu zaman bir homojen katalizör tüm reaktanlarla birlikte çözücüde çözülür veya birlikte çözülür. Sodyum hidroksit (NaOH) veya potasyum hidroksit (KOH) çoğunlukla tercih edilen bir homojendir. Fakat bu homojen bazlı katalizörler düşük serbest yağ asitleri için uygundur. Serbest yağ asidi %6 ağırlıktan fazla ise baz katalizör işlemi biyodizel sentezi için uygun değildir (Ruhul vd., 2015).

Heterojen katalizör genellikle düzenli olarak pratik bir malzemedir. Reaksiyon atmosferi altında reaktanlarıyla aktif bölgeler oluşturur. Bu heterojen katalizörün daha basit ve daha az maliyetli ayırma işlemlerinin yanında ek sermaye ve enerji maliyeti açısından daha çok tercih edilmesini sağlamaktadır. Heterojen katalizörlerin dezavantajları arasında yüksek sıcaklıklar ve homojen katalitik prosedürde gerekenlerden daha yüksek yağ/alkol oranları yer alır. Bu katalizörlerden bazıları homojen katalizörler için kullanılan reaksiyon koşulları altında bile iyi performans göstermiştir. Katalizörün ayrılması, saflaştırılması ve yeniden kullanılabilirliği heterojen katalitik işlemin daha çekici özellikleri arasındadır. Alkali metallerin karbonatları ve hidrokarbonatları, alkali metal oksitleri, alkali metal oksitleri anyonik reçineleri ve baz zeolitleri heterojen katalizörler olarak kullanılabilir (Ruhul vd., 2015).

Bilim insanları son yıllarda nano malzemeler, teller ve parçacıklar üzerine farklı kullanımlar için yeni ve uygun maliyetli malzemeler üzerinde ileri araştırmalar yürüttüler. Nano parçacıklar 10 nm'den küçük olan küresel parçacıklardır. Bu parçacıklar çok sayıda katalitik süreçte önemli rol alabilmektedirler. Bu uygulama nano teknolojinin en eski kullanımlarından biridir. Nano parçacıkların katalitik süreçteki rolü, seçicilik, yüksek dayanıklılık ve geri dönüştürülebilirlik gibi belirli özelliklerle gömülü oldukları için çevresel, sosyal, bilimsel ve teknolojik bakış açılarıyla ilgili olarak çok önemlidir. Bu sebeple nano katalizörlerin seçiciliği, yüksek aktivite seviyeleri, uzun ömürlülüğü ve ultra düşük enerji tüketimi en önemli özelliklerindendir (Bohlouli & Mahdavian, 2021).

#### 2.2.5.4 Transesterifikasyon yöntemlerinin karşılaştırılması

Transesterifikasyon yöntemleri, biyodizel üretiminde farklı performans özellikleri sunar. Aşağıda Tablo 2.3'te, temel kriterler bazında bu yöntemler karşılaştırmaktadır.

**Tablo 2.3** Transesterifikasyon Yöntemlerinin Karşılaştırılması

| Yöntem                                               | Temel Özellik                                                                                              | Avantajlar                                                                                           | Dezavantajlar                                                                       |
|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Geleneksel Homojen Katalizli Transesterifikasyon     | NaOH, KOH veya $\text{NaOCH}_3$ katalizörleriyle 60–65 °C'de, 1–2 saatte yüksek dönüşüm sağlar.            | Düşük sıcaklıkta yüksek verim; kolay uygulanabilirlik, düşük ekipman maliyeti.                       | Su ve FFA'ya duyarlı; atık su oluşumu, yüksek saf alkol gereksinimi.                |
| Mikrodalga Destekli Transesterifikasyon              | Reaksiyon karışımı mikrodalga ile ısıtılır, homojen ısı dağılımı sağlanır.                                 | Reaksiyon süresini 10–15 dakikaya kadar düşürebilir; daha az enerji tüketimi, yüksek dönüşüm verimi. | Büyük ölçekli uygulamalarda mikrodalga penetrasyonu sınırlı; cihaz maliyeti yüksek. |
| Ultrasonik (Sonikasyon) Destekli Transesterifikasyon | Yüksek frekanslı ses dalgalarıyla kavitasyon oluşturularak yağ ve alkol fazlarının karışımı iyileştirilir. | Kütle transferi artar; kısa sürede yüksek verim, düşük sıcaklık gereksinimi.                         | Endüstriyel ölçekte çoklu prob gereksinimi; cihaz bakım maliyeti.                   |
| Süperkritik Metanol Yöntemi                          | 240–350 °C, 8–12 MPa basınçta katalizörsüz çalışır.                                                        | Katalizör gerekmez; saf ürün, düşük atık miktarı.                                                    | Çok yüksek sıcaklık ve basınç; enerji tüketimi yüksek, yüksek ekipman maliyeti.     |
| Enzimatik Transesterifikasyon                        | Lipaz enzimleriyle düşük sıcaklıkta gerçekleştirilir (30–50 °C).                                           | Sabunlaşma yok; yüksek ürün saflığı, FFA içeren yağlarla uyumlu.                                     | Enzim maliyeti yüksek; reaksiyon süresi uzun, enzim geri kazanımı zor.              |

Biyodizel üretiminde transesterifikasyon, yağ asitlerinin kısa zincirli alkoller (genellikle metanol) ile katalitik reaksiyona girmesiyle gerçekleşen temel bir kimyasal süreçtir. Geleneksel yöntem olan homojen baz katalizli transesterifikasyon, yüksek dönüşüm

verimi (%90'ın üzerinde), düşük sıcaklık gereksinimi (60–65 °C) ve ekonomik uygulanabilirliği sayesinde endüstriyel üretimde en çok tercih edilen yaklaşımdır (Archana & Ganganagappa, 2018). Ancak bu yöntem, serbest yağ asidi (FFA) içeriği yüksek hammaddelerde sabunlaşma eğilimi göstermekte ve atık su oluşumuna neden olmaktadır. Bu durum, düşük kaliteli veya atık yağların değerlendirilmesinde sınırlayıcı bir faktör oluşturmaktadır. Bu sınırlamaları aşmak amacıyla geliştirilen mikrodalga destekli ve ultrasonik (sonikasyon) destekli transesterifikasyon yöntemleri, geleneksel yöntemin reaksiyon kinetiğini hızlandıran modern alternatiflerdir. Mikrodalga yöntemi, reaksiyon karışımının homojen ısıtılmasını sağlayarak reaksiyon süresini 10–15 dakikaya kadar kısaltmakta ve enerji verimliliğini artırmaktadır (Ghani vd., 2021). Ultrasonik transesterifikasyon ise kavitasyon etkisiyle yağ ve alkol fazları arasındaki kütle transferini geliştirir; bu sayede düşük sıcaklıkta yüksek dönüşüm oranı elde edilir. Ancak her iki yöntemin de endüstriyel ölçekli uygulamalarında ekipman maliyeti, prob tasarımı ve enerji yönetimi gibi teknik zorluklar sürmektedir (Putri vd., 2023).

Daha ileri düzey alternatifler arasında süperkritik metanol ve enzimatik transesterifikasyon yöntemleri yer almaktadır. Süperkritik metanol tekniği, katalizör gerektirmeden yüksek sıcaklık ve basınç altında çalışarak saf ürün elde edilmesini sağlar; fakat yüksek enerji tüketimi ve ekipman maliyeti önemli dezavantajlardır (Atla et al., 2022). Enzimatik yöntemler ise lipaz enzimlerinin kullanımıyla düşük sıcaklıkta sabunlaşma olmayan reaksiyon olanağı sunar ve çevresel açıdan en sürdürülebilir seçenektir. Ancak enzim maliyetinin yüksekliği ve reaksiyon sürelerinin uzunluğu bu yöntemin ticari uygulanabilirliğini sınırlamaktadır. Genel olarak değerlendirildiğinde, mikrodalga ve ultrasonik sistemlerin kısa vadede, heterojen ve enzimatik sistemlerin ise uzun vadede biyodizel üretiminde daha çevreci ve enerji verimli alternatifler olarak önem kazandığı görülmektedir (Archana & Ganganagappa, 2018).

Biyodizel üretiminde temel üretimden entegre, sürdürülebilir biyorefinerilere doğru bir dönüşüm yaşanmaktadır. Başlangıçta odak noktası sadece biyodizel üretimi iken, artan sürdürülebilirlik endişeleri ve maliyet baskıları, süreç verimliliğini artırma ve atık oluşumunu azaltma ihtiyacını ortaya çıkarmıştır. Bu durum, biyodizel üretimini, yan ürünlerin (örneğin gliserin) de değerli ürünlere dönüştürüldüğü, entegre biyorefineri modellerine doğru yönlendirmektedir. Bu yaklaşım, genel ekonomik uygulanabilirliği artırırken, çevresel etkiyi de minimize etmeyi hedeflemektedir. Ultrasonik teknolojiler

gibi yenilikçi yöntemler, bu entegre ve sürdürülebilir biyodizel üretim modellerinin önemli bir parçası olma potansiyeline sahiptir (Chandrasekaran & Aalam, 2024).

### 3. FOTOKATALİTİK YÖNTEM İLE BİYODİZEL ÜRETİM TEKNİKLERİ

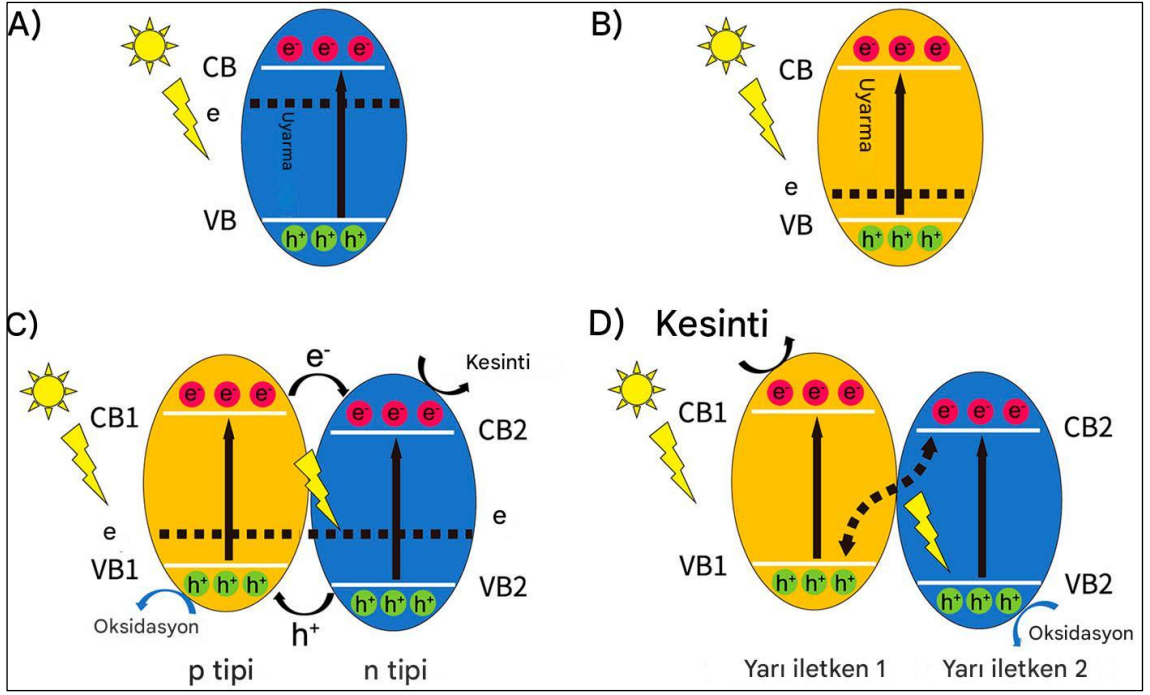
Biyodizel üretimi tipik olarak transesterifikasyon reaksiyonu ile gerçekleştirilir. Geleneksel yöntemde bitkisel/hayvansal yağlar, baz katalizörler (sodyum veya potasyum hidroksit gibi) eşliğinde alkol ile tepkimeye sokularak ester ve gliserol üretir. Bu homojen kataliz yönteminde yüksek sıcaklık (genellikle  $\sim 60^{\circ}\text{C}$ ) ve karıştırma gerekir; ayrıca katalizörün reaksiyon sonrası nötralizasyonu ve yan ürünlerin ayrılması gibi zorluklar mevcuttur. Heterojen katalizör kullanımı, katalizörün geri kazanımı ve yan ürün oluşumunun azaltılması açısından avantaj sağlamış olsa da, yüksek sıcaklık ve uzun reaksiyon süresi gereksinimi gibi sorunlar tam olarak giderilememiştir. Bu noktada fotokatalitik biyodizel üretimi, daha düşük enerji girdiyle ve çevre dostu koşullarda reaksiyonu hızlandırmak için ışık enerjisini kullanan yenilikçi bir yaklaşım olarak ortaya çıkmıştır. Fotokatalitik sistemlerde yarıiletken bir fotokatalizör, ışık (örneğin güneş veya UV ışınları) ile uyarılarak transesterifikasyon reaksiyonunu oda koşullarına yakın şartlarda gerçekleştirebilir. Son yıllarda yapılan çalışmalar, fotokatalitik yöntemle biyodizel sentezinin, yüksek verim (%95'in üzerinde) ile daha kısa sürede ve daha az enerji harcayarak mümkün olduğunu göstermiştir. Bu araştırma metni, fotokatalitik biyodizel üretim sistemlerinin temel prensiplerini, literatürde bildirilen güncel gelişmeleri, uygulanan yöntem ve mekanizmaları, elde edilen bulguları ve sağlanan avantajlarla karşılaşılan zorlukları derinlemesine ele almaktadır. Ayrıca fotokatalitik sistemlerin sera gazı azaltımı ve küresel ısınmayı hafifletmedeki potansiyel etkileri tartışılarak geleceğe yönelik öneriler sunulmaktadır (Aghel & Biabani, 2024).

#### 3.1 Fotokatalitik Yöntemler

Fotokatalize olan ilgi Honda ve Fujishima'nın 1972'deki ve Reiche ve Bard'ın 1979'daki öncü çalışmalarından bu yana artmaktadır. O zamandan beri çeşitli katalizör malzemeleri ve fotokatalitik uygulamalar araştırılmıştır ancak fotokatalizin ticari uygulamaları nadirdir. Ticari uygulamaların nadirliği genellikle görünür veya güneş ışığı altında düşük fotokatalitik aktiviteye atfedilir. Performansı iyileştirilmiş fotokatalizör malzemelerin geliştirilmesinde önemli çabalar harcanmıştır. Fotokatalitik reaksiyonlar, birkaç aşamadan oluşur ve bu süreçlerin her biri genel verimlilik üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Bu fotokatalitik süreç ışığın bir yarı iletken malzeme tarafından emilmesiyle başlar. Bu emilim, elektronların uyarılmasıyla birlikte valans bandından iletim bandına geçmesine ve böylece elektron-delik çiftlerinin oluşmasına neden olur. Bu fotojenerasyonlu taşıyıcılar, malzeme içinde hareket ederek yüzeye ulaşmaya çalışır.

Ancak bu taşıyıcılar, yüzeye ulaşmadan önce birbirleriyle birleşerek etkisiz hale gelebilir veya yüzeye ulaşp burada indirgeme-yükseltgeme reaksiyonlarına katılarak fotokatalitik etkinliği ortaya çıkarabilir. Bu süreçteki temel hedef, ışığın maksimum düzeyde emilmesini sağlamak, taşıyıcıların yüzeye en verimli şekilde ulaştırılmasını kolaylaştırmak ve yüzeyde gerçekleşen kimyasal reaksiyonların etkinliğini arttırmaktır. Aynı zamanda taşıyıcıların rekombinasyonunu engellemek, yük ayrımını ve taşınımını iyileştirmek de fotokatalitik performansın arttırılmasında temel hedefler arasındadır. Bu nedenle malzeme geliştirme çalışmaları; ışık emilimi ve fotojenerasyon, yük taşıyıcılarının göçü ve ayrılması ve yüzey redoks reaksiyonları olmak üzere bu üç ana unsuru optimize etmeye yönelik tasarlanmaktadır (Djurišić vd., 2020). Şekil 3.1’de fotokatalitik süreçlerde kullanılan yarı iletken malzeme sistemlerinin farklı enerji bandı hizalanmaları ve taşıyıcı davranışlarını göstermektedir. Gösterilen şekillerde farklı fotokatalitik sistem yapılarını temsil eder. A ve B şekilleri tek yarı iletken sistemlerini göstermektedir. Güneş ışığı (foton) yarı iletken malzeme tarafından soğurulur, valans bandından (VB) iletim bandına (CB) elektronlar uyarılır. Elektronlar ( $e^-$ ) iletim bandına geçerken valans bandında delikler ( $h^+$ ) oluşur. Klasik fotokatalitik mekanizma örneğidir. C şekli p-n heteroeklem fotokatalizör sistemini göstermektedir. Burada iki farklı yarı iletken bir araya gelir ve ışık her ikisini de uyarır. Oksidasyon reaksiyonlarında p tipi malzemeden oluşan delikler kullanılır, n tipi malzeme ise redüksiyon reaksiyonlarına katılır. Yük ayrımı daha etkili olur, bu da fotokatalitik verimliliği arttırır. D şekli ise Z-şeması fotokatalizör sistemini göstermektedir. Burada iki yarı iletken birlikte çalışır. Her ikisi de ışıkla uyarılır. Yüksek redoks kapasitesi sağlar.





**Şekil 0.1** Farklı katalizör tiplerinin diyagramı (Djurišić vd., 2020)

Fotokataliz, heterojen katalizörlerin ışık enerjisi altında (çoğunlukla UV veya Güneş ışığı) uyarılmasıyla biyodizel üretimine olanak tanıyan, çevre dostu ve enerji tasarrufu sağlayan yenilikçi bir yaklaşımdır. Fotokatalitik sistemlerin cazibesi, özellikle ücretsiz ve bol bulunan güneş ışığı kaynaklarını kullanabilme yeteneğinden gelmektedir (Lin & Tseng, 2024). Geleneksel yöntemler, katalizör geri kazanımı ve yüksek SYA içeren hammaddeler için ön işlem maliyetleri nedeniyle ekonomik zorluklar taşır. Fotokatalitik sistemler ise, güneş ışığının kullanımı ve bazı katalizörlerin manyetik ayrılma potansiyeline sahip olması sayesinde bu operasyonel zorlukların üstesinden gelebilir. Bu durum, fotokatalitik yöntemin sadece kimyasal bir yenilik değil, aynı zamanda operasyonel maliyetleri (OPEX) düşürerek genel sürdürülebilirlik ve işletme ekonomisi açısından önemli bir mühendislik çözümü olduğunu göstermektedir (M. Khan vd., 2021). Fotokatalitik sistemlerin biyodizel üretiminde uygulanabilir olduğunu ve doğru tasarlanmış fotokatalizör/modifikasyon stratejileriyle yüksek verimler elde edilebildiğini ortaya koymaktadır. Bununla birlikte, alan hâlâ gelişme aşamasındadır ve özellikle katalizör geliştirme, görünür ışık altında çalışma, proses optimizasyonu ve uzun süreli stabilite konularında daha fazla araştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır (Aghel & Biabani, 2024). Tablo 3.3'te fotokatalitik ve geleneksel transesterifikasyonda kritik reaksiyon parametrelerinin karşılaştırılması verilmiştir.

**Tablo 0.1** Fotokatalitik ve geleneksel transesterifikasyonda kritik reaksiyon parametrelerinin karşılaştırılması (M. Khan vd., 2021)

| Parametre           | Geleneksel Baz Kataliz (Tipik)                                            | Fotokatalitik Proses (Literatür Ortalaması)                                             | Optimizasyon Gerekçesi                                                                                                                                                                                                                 |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Alkol/Yağ Mol Oranı | 06:01                                                                     | 06:01                                                                                   | Kimyasal dengeyi ürün yönüne kaydırmak ve gliserol çözünürlüğünü yönetmek                                                                                                                                                              |
| Reaksiyon Süresi    | 0.5-1 Saat                                                                | 6-7 Saat                                                                                | Fotokatalitik mekanizmanın kinetik sınırlamaları ve kütle transfer hızı                                                                                                                                                                |
| Reaksiyon Sıcaklığı | 55-65 °C                                                                  | 80 °C (Geri soğutma altında)                                                            | Yüksek hız ve metanol kaynama noktasına yakın çalışarak reaksiyon hızını maksimize etmek                                                                                                                                               |
| Katalizör Tipi      | Homojen güçlü baz katalizör, suda çözünür alkali katalizörler kullanılır. | Heterojen yarıiletken fotokatalizör, ışıkla aktivite olan katı katalizörler kullanılır. | Reaksiyon hızı ve yan reaksiyonları belirleyerek verimi doğrudan etkiler. Geleneksel katalizörler, yüksek aktiviteyle kısa sürede yüksek dönüşüm sağlar. Fotokatalitik katalizörler ise kolayca ayrılabilir ve yeniden kullanılabilir. |

Hammadde kaynağı olarak atık yağlar veya düşük kaliteli bitkisel yağlar kullanıldığında, yüksek Serbest Yağ Asidi (SYA) içeriği yaygın bir sorundur. SYA içeriği, bazik katalizörlerin kullanıldığı tek aşamalı transesterifikasyon verimini düşürmektedir, çünkü baz katalizörler sabunlaşma tepkimesi sonucu tükenir ve üretilen sabun, reaksiyon karışımının viskozitesini artırarak gliserol ayrımını zorlaştırır. Fotokatalitik yöntem, bu SYA kısıtlamasını aşmak için bir çözüm sunar (Guo vd., 2021). Yüksek SYA içeren yağları verimli bir şekilde işlemek için iki aşamalı bir yöntem izlenmelidir:

1. **Ön İşlem (Esterleşme):** İlk aşamada, yağın asit miktarını düşürmek için asit katalizörlü (veya fotokatalitik) esterleşme tepkimesi uygulanır. Bu işlemle SYA oranı genellikle %2'nin altına düşürülür. Fotokatalitik esterleşme, serbest yağ asitlerini doğrudan metil estere dönüştürme yeteneğine sahiptir, bu da biyodizel verimini doğal olarak artırır (Guo vd., 2021).
2. **Transesterifikasyon:** SYA oranı düşürüldükten sonra, yüksek aktif fotokatalizörler veya bazik katalizörler ile trigliseritin ana transesterifikasyonu gerçekleştirilir (Guo vd., 2021).

Doğada iki farklı formda (rutil ve anataz) bulunan titanyum dioksit ( $\text{TiO}_2$ ) fotokatalizör olarak en yaygın kullanılan malzemedir.  $\text{TiO}_2$  bol miktarda bulunur ve formları olan rutil ve anataz fotokatalitik reaksiyonlarda etkindir. Ayrıca toksik olmaması ve kimyasal olarak çok kararlı olması gibi avantajları vardır. Fakat  $\text{TiO}_2$ 'nin bazı sınırlamaları vardır. Yaklaşık olarak 3,2 eV'lik bir bant aralığına sahiptir. Bu da sadece UV ışığını emebildiği anlamına gelir. UV ışığı ise güneş ışığının sadece küçük bir kısmını (%5) oluşturur. Ayrıca  $\text{TiO}_2$  ile çalışırken, ışıkla oluşan elektronlar ve delikler çok hızlı şekilde yeniden birleştiği için istenilen kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi zorlaşır. Bu sınırlamalar nedeniyle bilim insanları grafit karbon nitrür ( $\text{g-C}_3\text{N}_4$ ) gibi alternatif malzemelere yönelmiştir. Bu malzeme metal içermeyen bir yarı iletken ve 2,7 eV'lik bant aralığı sayesinde görünür ışığı soğurabilir, yani güneş ışığının daha büyük bir kısmından faydalanabilir. Bu da daha ılımlı ve pratik koşullarda çalışmasını sağlar. Ayrıca bu malzeme farklı fonksiyonel gruplarla modifiye edilebilir veya başka yarı iletkenlerle birleştirilebilir. Böylece performansı artırılabilir ve yeni işlevler kazandırılabilir. Fotokatalitik sistemlerin gerçek hayatta kullanılabilir hale gelmesi için sadece iyi malzeme geliştirmek yetmemektedir, aynı zamanda sistemin verimli ve uygulanabilir olması gerekmektedir. Literatürde, geleneksel fotokataliz sistemlerinin bazı kısıtlamalara sahiptir. Bu kısıtlamaların başında, sistemin ölçek büyütülmesi ve verimliliğin korunması

gelmektedir. Küçük laboratuvar ortamlarında çalışan bir sistem daha büyük ölçekte de aynı başarıyla çalışmayabiliyor. Özellikle ışığın temas ettiği alanın hacme oranının büyük sistemlerde de aynı kalması kolay değil, bu da reaksiyonun verimini düşürebiliyor. Ayrıca, sürekli akışlı sistemler teorik olarak daha verimli olsa da, şu ana kadar yapılan çoğu çalışma toplu sistemlerde (reaktanların sabit durduğu kapalı sistemler) yapılmış. Bunun sebebi ise sürekli akışlı sistemlerde heterojen fotokatalizin (katı bir katalizörün sıvı veya gaz ortamda kullanılması) hala yeni araştırılmaya başlanmasıdır (Constantino vd., 2022).

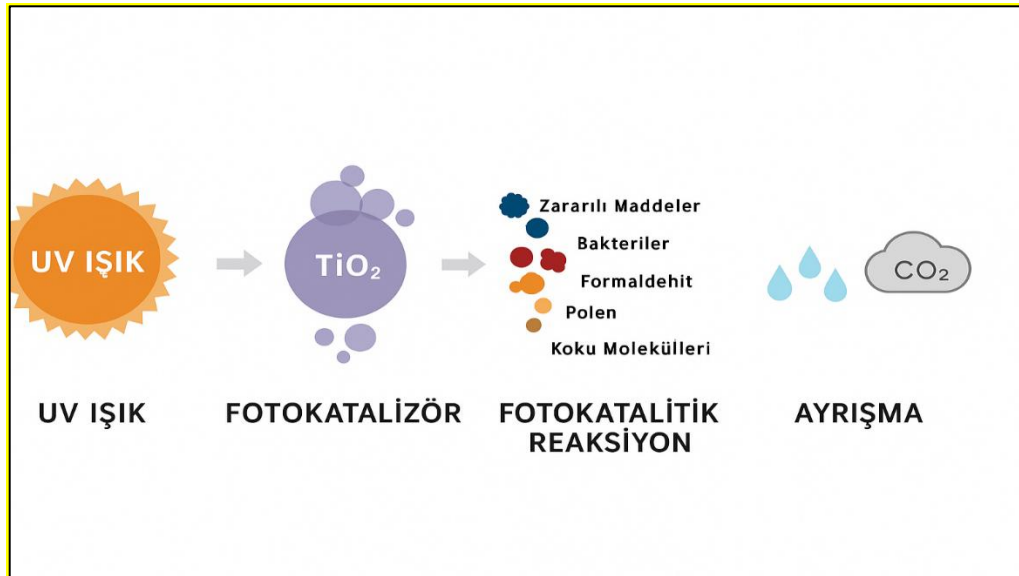
Fotokatalizörde metal nanoparçacıkların kullanımı da bir diğer önemli stratejidir. Nano-boyutlu altın veya gümüş gibi metaller, yüzey plazmon rezonansı sayesinde geniş bir spektrum aralığında ışığı kuvvetle soğurup fotokatalitik süreçlere enerjiyi aktarabilmektedir. Plazmonik metal katkısı, özellikle görünür bölgedeki ışını etkin kullanarak taşıyıcı oluşturma verimini artırabilir. Ancak, bu yaklaşımın dezavantajları arasında değerli metallerin yüksek maliyeti ve metal nanoparçacıkların zamanla aglomere olarak etkinliklerini yitirme eğilimi sayılabilir. Metal oksitlerin yanı sıra daha dar bant aralığına sahip sülfür ve nitrit tabanlı yarıiletkenler de fotokatalitik yapay fotosentez araştırmalarında dikkat çekmektedir. Düşük bant aralığı nedeniyle bu malzemeler görünür ışığı etkin soğurabilir ve potansiyel olarak daha yüksek güneş enerjisi kullanım verimi sunar. Nitekim, son yıllarda metal sülfür bazlı fotokatalizörlerin daha düşük bant aralığı sebebiyle fotokatalitik tepkimelerde yüksek potansiyel gösterdiği vurgulanmıştır. Bununla birlikte, özellikle sülfid türü yarıiletkenlerde fotokorozyon ve kararlılık problemleri görülebilmektedir; bu nedenle bu malzemelerin yüzeylerinin koruyucu kaplamalarla stabilize edilmesi veya uygun koşullar altında kullanılması gerekmektedir (Huang vd., 2022).

Fotokatalitik reaksiyonunun verimini etkileyen çeşitli parametreler bulunmaktadır. Genel olarak reaksiyon süresi, kullanılan fotokatalizör miktarı, alkol/yağ molar oranı, sıcaklık ve ışık şiddeti gibi faktörler optimize edilerek maksimum biyodizel verimine ulaşılmaya çalışılır. Örneğin, alkol:yağ oranı reaksiyonun dengede olması nedeniyle kritik bir parametredir. Belirli bir optima değere kadar, metanol oranının artırılması reaktan derişimini yükselttiği için biyodizel verimini artırır; ancak çok yüksek metanol varlığında reaksiyonun tersine dönmesi ve gliserolün ürün fazında çözünmesi nedeniyle verimde azalma görülür. Çoğu fotokatalizör bazik karakterde olduğundan, aşırı alkol varlığı bu bazik yüzey aktif merkezlerini seyrelterek katalitik aktiviteyi de düşürebilir. Benzer

şekilde, katalizör miktarı başlangıçta arttıkça daha fazla aktif yüzey sunacağından verimi artırırken, belli bir miktarın üzerinde ışık geçirgenliğini engelleyecek düzeyde yoğun ortam oluşturarak verime katkı sağlamamaktadır. Reaksiyon sıcaklığı da fotokatalitik transesterifikasyon için önemli bir değişkendir; tipik olarak 60 °C civarında ılımlı bir ısıtma, reaksiyon hızını artırırken fotokatalitik süreç için de faydalıdır. Uygun sıcaklık, yağların viskozitesini düşürerek karışabilirliği artırır ve aynı zamanda fotokatalizörün bant aralığını aşmak için gereken enerjinin bir kısmını termal olarak sağlar. Ancak çok yüksek sıcaklıklarda fotokatalizör yüzeyinde istenmeyen termal tepkimeler tetiklenebilir veya fotoyük taşıyıcılarının çabuk rekombinasyonu gerçekleşebilir. Bu nedenle fotokatalitik sistemlerde hem ışık hem ısı alanlarının birlikte optimize edildiği fototermal koşullar kullanmak verimi maksimize edebilmektedir. Son olarak, ışık şiddeti ve dalga boyu da beklenen şekilde reaksiyonun hızını belirler; fotokatalizörün bant aralığına uygun dalga boyunda ve yeterli şiddette ışık sağlanması yüksek dönüşüm için gereklidir. Özellikle görünür ışık altında çalışan fotokatalizörlerin geliştirilmesi, güneş enerjisinin doğrudan kullanılabilmesi açısından büyük önem taşımaktadır (Aghel & Biabani, 2024).

### 3.1.1 UV ışınıyla fotokatalitik biyodizel üretimi

Ultraviyole (UV) ışını, fotokatalitik biyodizel üretiminde kullanılan önemli bir enerji kaynağıdır. Bu yöntem, özellikle yüksek bant aralığına sahip yarı iletken fotokatalizörlerin aktive edilmesi için etkilidir (Amiruddin vd., 2021). Şekil 3.2’de de UV ışınının çalışma şeması gösterilmiştir.



**Şekil 3.2** UV ışınının çalışma şemasının gösterimi (Fotokatalizörün Fotokatalitik Prensibi - Bilgi, 2023)

### 3.1.2 Mekanizma ve temel prensipler

Fotokatalizörler ışık enerjisini kullanarak  $e^-/h^+$  çiftleri üretir. Işık altında fotokatalizördeki değerlik bandı elektronları iletim bandına uyarılır ve aynı sayıda delik ( $h^+$ ) geride kalır. Bu fotouyarılmış yükler, adsorplanmış metanol ve yağ asitleri ile etkileşerek radikal türler oluşturur. Fotokatalitik (trans)esterifikasyon reaksiyonu Langmuir–Hinshelwood mekanizmasına göre dört adımda gerçekleşir. Örneğin, metanol ( $CH_3OH$ ) ve serbest yağ asitleri ( $R-COOH$ ) için tipik dört adım şöyledir:

**1. Adım:** Metanol fotokatalizör yüzeyine adsorbe olup fotodeliklerle ( $h^+$ ) birleşerek metoksi radikali ( $CH_3O\cdot$ ) oluşturur; aynı anda yağ asidi ( $R-COOH$ ) fotouyarılmış elektronlarla etkileşerek  $R-COO\cdot$  radikalini meydana getirir.

**2. Adım:** Oluşan  $CH_3O\cdot$  radikali yağ asidi karbonil ( $C=O$ ) grubuna saldırarak ara ürünler oluşturur.

**3. Adım:** Bu ara ürünler yeniden düzenlenip su ( $H_2O$ ) atımı ile yağ asidi metil esterine (biyodizel) dönüşür.

**4. Adım:** Son adımda ortaya çıkan yağ asidi metil ester fotokatalizör yüzeyinden desorbe olarak sıvı faza geçer.

Ayrıca, metanol ve yağ asidi radikallerinin eşzamanlı ortaya çıkışı  $e^-/h^+$  çiftlerinin simültane üretimine bağlanır. Kuvvetli karıştırma ise reaktantların yüzeye adsorpsiyonunu ve ürünün desorpsiyonunu hızlandırarak reaksiyon verimliliğini artırır (Huang vd., 2022).

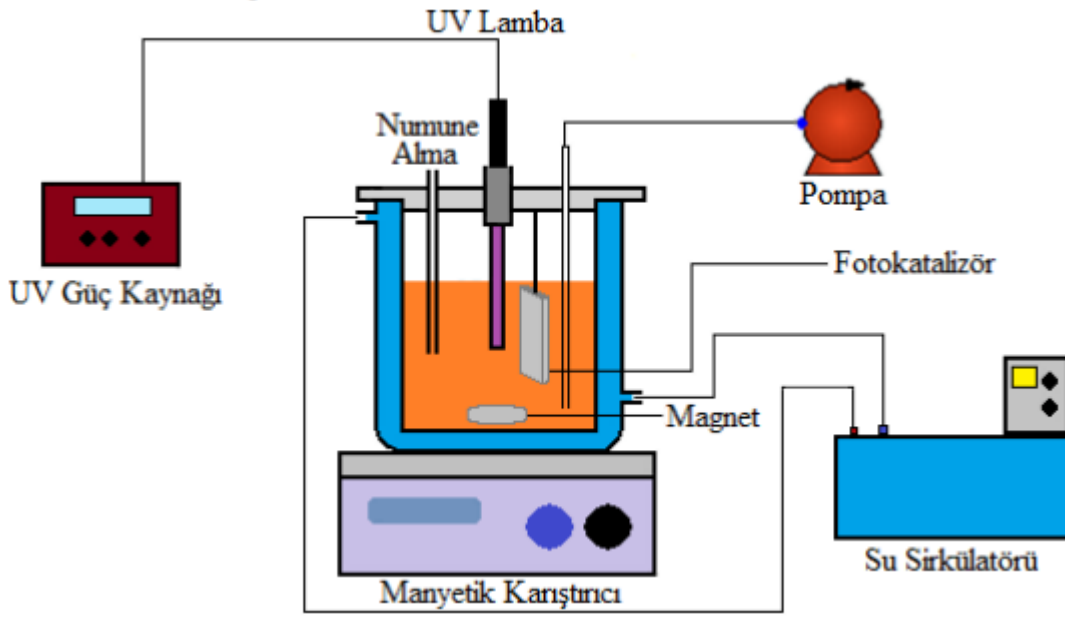
### 3.1.3 Kullanılan fotokatalizörler ve modifikasyonları

#### 3.1.2.1 Metalik nanopartiküller

Bakır (Cu), demir (Fe), nikel (Ni), altın (Au), gümüş (Ag) gibi metaller, yüzey plazmon rezonansı (SPR) sayesinde güneş ışığını geniş bir spektrumda emerek etkili fotokatalitik aktivite sağlar. Bu nanopartiküllerin morfolojisi ve büyüklüğü optik absorpsiyonunu ve katalitik performansını belirler. Örneğin, Corro vd. (2017) Cr/SiO<sub>2</sub> destekli fotokatalizör ile atık yağdan %20 verim elde ederken, Nagaraju vd. (2017) Ag/ZnO katalizörü ile Simarouba yağından %84,5'e varan verimler rapor etmişlerdir. Ul Haq vd. ise SiO<sub>2</sub>–CuFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kompoziti ile kullanılmış ve atık yağdan %98 verim almıştır (Huang vd., 2022). Metal nanopartiküller konvansiyonel termal esterifikasyona kıyasla reaktör ısıtması

gerektirmediginden enerji tasarrufu ve çevresel fayda sağlar. Ancak aglomerasyon eğilimi, aşınma/tozlaştırma ve yüksek maliyet dezavantajdır (Hassaan vd., 2023).

Yapılan bir deneysel çalışmada titanyum levhaların anodizasyonu ile  $\text{TiO}_2$  nanotüpler sentezlenmiş, ardından elektrokimyasal yöntemle bor katkısı uygulanmıştır. Deney düzeneği tipik olarak bir DC güç kaynağı, elektrokimyasal hücre (anot-katot) ve manyetik karıştırıcı gibi standart laboratuvar malzemelerini içerir. Elde edilen nanotüpler düzenli silindirik yapıda ve 100–120 nm çapında olup, SEM ile doğrulanmıştır. Bor katkısı sonucu nanotüplerin çevresinde B içeren küçük partiküller oluşmuş; bu da EDS ve XPS ile saptanmıştır. Tüm karakterizasyonlar, kristal yapı olarak anataz  $\text{TiO}_2$ 'nin korunduğunu ve borun kimyasal olarak bağlandığını ortaya koymuştur. Sonuçta bor katkılı malzeme, saf  $\text{TiO}_2$  fotokatalizöre göre hem fotoelektrik akım hem de boya gideriminde belirgin üstünlük sağlamıştır. Bu biçimde yürütülen bir deney, metalik (veya metal oksit) nanoparçacık senteziyle elde edilen yeni malzemenin üretimi, yapısal karakterizasyonu ve etkinlik değerlendirmesine yönelik tipik bir deneysel çalışma örneğidir (Lin & Tseng, 2024). Şekil 3.2’de UV ışınımıyla metalik fotokatalitik biyodizel üretiminin şematik gösterimi verilmiştir.



**Şekil 3.2** UV ışınımıyla metalik fotokatalitik biyodizel üretiminin şematik gösterimi (Kızıлтаş, 2020)

### 3.1.2.2 Yarıiletken fotokatalizörler

ZnO, TiO<sub>2</sub> gibi metal oksitler ile CdS, MoS<sub>2</sub> gibi yarıiletken materyaller düşük maliyetli ve toksik olmayan özellikleriyle tercih edilir. Bu katalizörlerle yüksek biyodizel verimleri elde edilmiştir. Örneğin Manique vd. (2016) oleik asidin esterifikasyonunda TiO<sub>2</sub> kullanarak %86 verim rapor etmiştir. Ancak TiO<sub>2</sub>'nin geniş bant aralığı (~3,28 eV) yalnızca UV'yi absorbe ettiği için güneşin görünür/IR bileşeni verimsiz kalır. Bu sınırlamayı aşmak için çeşitli modifikasyonlar geliştirilmiştir. Örneğin, TiO<sub>2</sub>'ye ZnO eklenmesi partikül büyümesini engelleyerek optik absorpsiyonu artırmış ve fotokarrier ayrışmasını iyileştirmiştir. Corro vd. (2013) ZnO/SiO<sub>2</sub> kompozitiyle Jatropha yağı üzerinden %96 verime ulaşmış ve katalizör performansı 10 döngüde bozulmamıştır. N-dopantlı TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>'ye göre daraltılmış bant aralığına sahip olup görünür ışık absorpsiyonunu belirgin şekilde artırmaktadır. Benzer şekilde, La<sup>3+</sup> iyonlarının TiO<sub>2</sub>'ye doping'i oksijen boşlukları oluşturarak fotokarrier ayrışmasını teşvik eder. Bu stratejiler fotokatalizörün ışık yanıtını genişletmek ve etkinliğini artırmak için kullanılmaktadır (Huang vd., 2022).

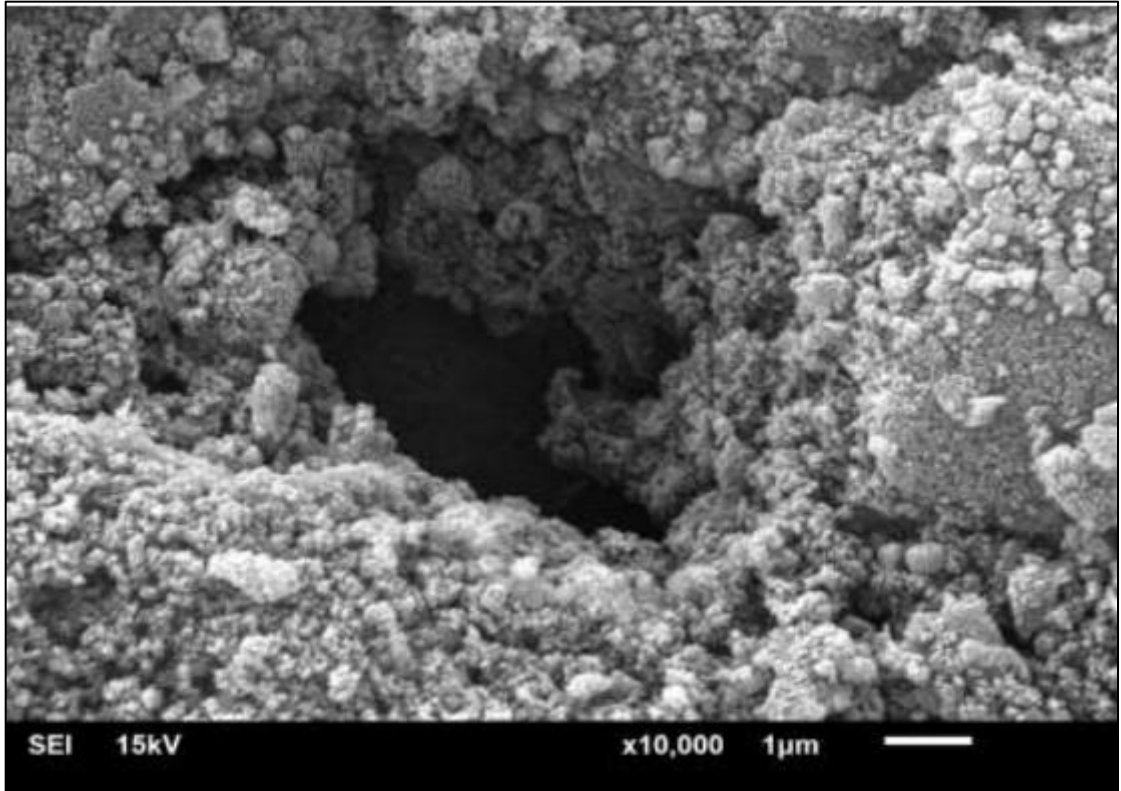
### 3.1.2.3 Karbon esaslı malzemeler

Grafen, grafen oksit ve grafitik karbon nitrür (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) gibi karbon bazlı fotokatalizörler de incelenmiştir. Grafen temelli katalizörlerin yüksek elektron iletkenliği, e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> yeniden birleşmesini azaltarak etkinliği artırır. Ticari grafen oksit tek başına güçlü oksidasyon yeteneğine sahip olmadığından verim düşüktür (%33). Ancak karbon bazlı kompozitler yüksek performans göstermektedir. Örneğin, Hussain vd. ZnO/Ni-SBA-16 üzerine grafen oksit (GO) birleştirerek atık yağdan %98'e varan dönüşüm elde etmişlerdir (Hassaan vd., 2023). Benzer şekilde, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> düşük bant aralığı (2,7 eV) ve yüzey alanı kısıtlamaları nedeniyle genellikle bileşik olarak kullanılır; Ghani vd. SrTiO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> kompozitiyle atık yağdan %96 verim elde etmiştir. Bu kompozit fotokatalizörlerin ürettiği biyodizelin yakıt özelliklerinin ASTM standartlarına uygun olduğu da rapor edilmiştir. Özetle, karbon temelli fotokatalizörler de yüksek verim ve uygun yakıt kalitesi sunmaktadır (Huang vd., 2022).

Kovalent organik çerçeveler (COF) gibi yeni sınıf malzemeler, yüksek özgül yüzey alanları nedeniyle termal katalizde araştırılmaktadır. Örneğin Zhou vd. (2021) manyetik Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>COF ile termal yoldan %70 verim elde etmiştir; ancak COF-tabanlı fotokatalitik biyodizel üretimi henüz çalışılmamıştır (Huang vd., 2022).



Yapılan bir çalışmada, tekstil endüstrisi atık sularında bulunan ve doğal yollarla bozunması zor olan boyaların neden olduğu çevresel kirlilik sorununa, maliyet etkin ve sürdürülebilir bir çözüm sunmayı amaçlamaktadır. Çalışma kapsamında, hidrotermal sentez tekniği kullanılarak farklı konsantrasyonlarda (%5, %10 ve %20) aktif karbon destekli kadmiyum sülfür (CdS) fotokatalizörleri başarılı bir şekilde üretilmiştir. Sentezlenen bu materyaller sırasıyla CdS\_1, CdS\_2 ve CdS\_3 olarak adlandırılmıştır. Deneysel çalışmaların ilk aşamasında, bu fotokatalizörlerin metilen mavisinin fotokatalitik bozunması üzerindeki aktiviteleri karşılaştırılmıştır. Elde edilen bulgular, %10 aktif karbon içeren CdS\_2 katalizörünün en yüksek bozunma verimini sağladığını göstermiştir. Bu optimum oran belirlendikten sonra, en iyi performansı gösteren CdS\_2 fotokatalizörü kullanılarak, katalizör miktarı ve boya konsantrasyonu gibi kritik parametrelerin bozunma süreci üzerindeki etkileri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Çalışmanın son bölümünde, en yüksek aktiviteye sahip olan bu katalizörün yapısal, morfolojik ve elementsel özellikleri, sırasıyla X-ışını difraksiyonu (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağıtıcı X-ışını (EDX) gibi ileri karakterizasyon teknikleriyle analiz edilerek sentez işleminin başarısı ve malzemenin özellikleri doğrulanmıştır (Izgi vd., 2020). Şekil 3.3'te ilgili çalışmanın SEM görüntüsü verilmiştir.



**Şekil 3.3** CdS\_2 fotokatalizörüne ait kaydedilen bir SEM görüntüsü. (Izgi vd., 2020)

### 3.1.3 Optimum reaksiyon koşulları ve verimlilik

Fotokatalitik biyodizel üretiminde reaksiyon verimi, metanol/yağ molar oranı, katalizör yüklemesi, sıcaklık ve reaksiyon süresi gibi parametrelere bağlıdır. Literatürde tipik olarak metanol/yağ oranı 3:1–10:1 arasında tutulmuştur. Örneğin  $\text{SrTiO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  ile yapılan bir çalışmada 3:1 oran ve %1 katalizör yüklemesi altında %96 dönüşüm sağlanmıştır (Lin & Tseng, 2024). Katalizör yüklemesi genellikle %1–3 aralığındadır. Reaksiyon sıcaklığı çoğunlukla 50–60 °C civarında tutulur. Reaksiyon süresi birkaç saat (örneğin 3–4 saat) olabilmektedir. Ayrıca güçlü karıştırma, reaktantların katalizör yüzeyine taşınımını hızlandırarak reaksiyonu destekler. Bu koşullar altında çalışmalar %80–99 arasında dönüşüm oranları bildirmiştir. Optimum değerlerin üzerinde katalizör yüklemesinin veya dengesiz metanol/yağ oranlarının verimi azalttığı gözlenmiştir (Dasgupta vd., 2024).

### 3.1.4 Yakıt özellikleri üzerine etkiler

Fotokatalitik yöntemle üretilen biyodizel (yağ asidi metil esterleri), yakıt standartlarını karşılayacak kalite özelliklerine sahiptir. Çeşitli çalışmalarda, bu yolla elde edilen biyodizelin viskozite, yoğunluk, kalorifik değer gibi önemli parametrelerinin ASTM veya EN biyodizel normları içinde kaldığı rapor edilmiştir. Örneğin karbon esaslı kompozit fotokatalizörlerle üretilen biyodizelin tüm yakıt özelliklerinin ASTM standartlarına uygun olduğu belirtilmiştir. Bu da fotokatalitik süreçle elde edilen FAME ürünü biyodizelin motor yakıtı olarak kullanılabileceğini göstermektedir (Lin & Tseng, 2024).

Fotokatalitik transesterifikasyon yöntemiyle elde edilen biyodizelin yakıt özelliklerinin büyük ölçüde uluslararası standartlarla uyumlu olduğunu bilinmektedir. Bu yöntem genellikle yüksek FAME verimi (%90–98+) sağladığı için, üründe kalan gliserid ve safsızlık miktarı çok düşüktür. Sonuç olarak fotokatalitik süreçle elde edilen biyodizelin viskozite, yoğunluk, ısı değeri gibi ana parametreleri, geleneksel yöntemlerle üretilen biyodizel yakıtlarıyla benzer düzeydedir ve belirlenen limitler içerisindedir. Nitekim Lin ve Tseng'in 2024 yılı çalışmalarında fotokatalizör kullanarak ürettikleri biyodizelin bütün yakıt karakteristiklerinin ASTM standartlarına uygun olduğu vurgulanmıştır; bu da fotokatalitik süreçle elde edilen FAME biyodizelin motor yakıtı olarak doğrudan kullanılabileceğini ortaya koymaktadır (Lin & Tseng, 2024).

### 3.1.5 UV ışınının avantaj ve dezavantajları

Avantajlar; fotokatalitik biyodizel üretimi enerji verimliliği sağlar ve çevreci kabul edilir. Süreçte reaktörün veya solventin ısıtılmasına gerek kalmaz; ışık enerjisi doğrudan kimyasal dönüşüme katkıda bulunur. Ayrıca heterojen katalizör kullanımı homojen alkali katalizörlerin sabunlaşma sorununu ortadan kaldırır. Güneş ışığı gibi yenilenebilir bir enerji kaynağı kullanılarak işlem yapıldığında, harcanan elektrik enerjisi azalır. Yüksek asit değerli atık yağların doğrudan dönüştürülmesi kolaylaşır. Çeşitli çalışmalarda fotokatalitik yöntemle %90'ın üzerinde verimler elde edilmiştir (Dasgupta vd., 2024).

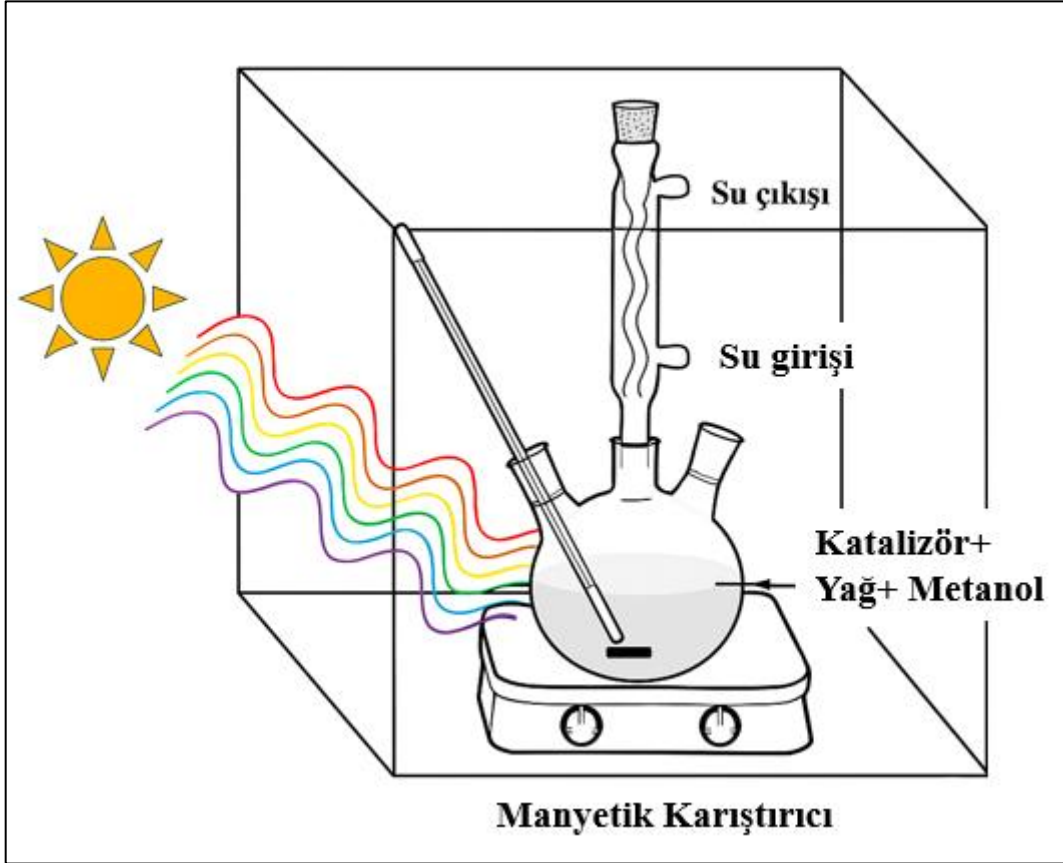
Dezavantajlar; fotokatalizörlerin çoğu geniş bant aralığı nedeniyle güneşin görünür ve kızılötesi bileşenini verimli kullanamaz; örneğin  $TiO_2$  esaslı katalizörler büyük oranda UV ışığa bağımlıdır. Bu durum daha düşük fotokatalitik etkinliğe yol açar. Metalik nanopartiküller pahalı ve aglomerasyona eğilimlidir. Süreç genellikle birkaç saat aldığından, reaksiyon hızı termal katalize göre daha düşüktür. Ayrıca doğrudan güneş ısıldanmasıyla çalışmak hava koşullarına bağımlıdır (bulutluluk, mevsimsel değişiklikler verimi etkiler). Örneğin Dasgupta vd. çalışmasında optimum %0,5 katalizör yüklemesi tespit edilmiştir; daha yüksek yüklemeler veya uygunsuz metanol/yağ oranları dönüşümü azaltmıştır. Dolayısıyla optimum dışı koşullarda verim düşebilir (Huang vd., 2022). Tablo 3.2'de UV ışınının avantaj ve dezavantajları verilmiştir.

**Tablo 0.2** UV ışınının avantaj ve dezavantajlarını gösteren tablo (Huang vd., 2022)

| Avantajlar                                            | Dezavantajlar                            |
|-------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Enerji verimliliği sağlar                             | Geniş bant aralığı                       |
| Çevreci                                               | Maliyeti fazladır                        |
| Işık enerjisi doğrudan kullanılabilir                 | Reaktör hızı düşüktür                    |
| Sabunlaşma sorunu yok                                 | Hava koşullarına bağımlıdır              |
| Yüksek asitli atık yağların dönüştürülmesi kolaylaşır | Optimum dışı koşullarda verimi düşebilir |

### 3.2 Doğrudan Güneş Yoluyla Fotokatalitik Biyodizel Üretimi

Doğrudan güneş ışığıyla biyodizel üretimi, UV ışını kullanımına kıyasla daha sürdürülebilir ve ekonomik bir yaklaşım sunar, zira güneş enerjisi bol ve ücretsiz bir kaynaktır. Ancak, güneş ışığının spektral dağılımı ve yoğunluğundaki değişkenlikler, bu yöntemin temel zorluklarını oluşturur (Galushchinskiy vd., 2022). Şekil 3.4'te doğrudan güneş yoluyla fotokatalitik biyodizel üretiminin şematik gösterimi verilmiştir.



**Şekil 3.4** Güneş yoluyla fotokatalitik yöntemin şematik gösterimi (Huang vd., 2022)

#### 3.2.1 Mekanizma ve temel prensipler

Doğrudan güneş ışığı altında fotokataliz mekanizması, elektron-delik çiftlerinin oluşturulmasına dayanır. Örneğin CaO/ZnO bileşimli bir katalizörde ZnO, güneş spektrumunu absorbe ederek fotouyarılmış  $e^-/h^+$  üretir; bu sayede aktivasyon enerjisi azalır ve reaksiyon hızı artar. Mekanizma dört aşamada gerçekleşir: metanol ve yağ asitleri yüzeye adsorbe olarak radikallere dönüşür, ara ürünler oluşur, biyodizel elde edilir ve ürün serbest kalır (Dasgupta vd., 2024). Güneş ışığı ile çalışan sistemlerde, katalizörün görünür ışığı etkin kullanabilmesi çok önemlidir; bu yüzden genellikle dopantlar, SPR nanopartiküller veya heterojonksiyon teknikleriyle spektral aralık genişletilir. Bu şekilde,

UV dışında kalan güneş ışığı da fotokatalitik süreçte daha iyi değerlendirilebilir (S. Khan vd., 2024).

Fotokatalitik transesterifikasyon, düşük hazırlık maliyeti, güvenli operasyon ve yüksek performans potansiyeli sunan, geleceği parlak bir alandır. Heterojen katalizörlerin kolay ayrılması, özellikle manyetik özellikli katalizörler kullanıldığında, sürekli akışlı reaktör sistemlerine entegrasyon için önemli bir mühendislik avantajıdır. Ayrıca, bu yöntem yüksek SYA içeren düşük kaliteli hammaddeleri işleme yeteneği sayesinde biyodizel endüstrisine daha geniş bir hammadde yelpazesi sunmaktadır (Marlan vd., 2025). Ancak, yöntemin endüstriyel ölçeklendirilmesi önünde bazı zorluklar bulunmaktadır:

1. **Reaksiyon Süresi Kısıtlaması:** Yüksek dönüşüm verimine ulaşmak için gereken nispeten uzun reaksiyon süresi (6-7 saat) , geleneksel baz katalizörlere kıyasla reaktör hacminin ve buna bağlı olarak sermaye maliyetinin artmasına neden olabilir (M. Khan vd., 2021).
2. **Katalizör Optimizasyonu:** Endüstriyel boyutta, yüksek stabilite gösteren, geniş yüzey alanına sahip ve laboratuvar ölçeğinin ötesinde özellikle doğal güneş ışığına (görünür ışık) güçlü tepki veren katalizörlerin tasarımı hala devam eden bir araştırma alanıdır (Marlan vd., 2025).

Fotokatalitik esterifikasyon, SYA giderimi için yenilikçi bir yöntem olarak ortaya çıkmaktadır. Bu yöntemde yarı iletken özellikli bir fotokatalizör ve uygun ışık kaynağı kullanılarak, düşük sıcaklıklarda ve atmosferik basınçta SYA'ların metanol ile esterleştirilmesi mümkündür. Özellikle güneş ışığının fotokatalitik süreçlerde kullanılması, enerji maliyetlerini düşürürken süreci daha sürdürülebilir kılar. Ancak yaygın fotokatalizörlerden biri olan  $\text{TiO}_2$  veya  $\text{ZnO}$  gibi malzemeler, band aralıkları geniş olduğu için sadece UV bölgesinde etkindir ve görünür ışıkta (güneş spektrumunun büyük bölümü) yeterince aktif değildir. Güneş ışığının büyük kısmını oluşturan görünür bölgeyi kullanabilecek fotokatalizörlerin geliştirilmesi, bu nedenle fotokatalitik biyodizel süreçlerinin uygulanabilirliği açısından kritik görülmektedir (Gadore, Mishra, Roy, vd., 2024).

### 3.2.2 Doğrudan güneş ışınının avantaj ve dezavantajları

Avantajlar; güneş enerjili fotokatalizör kullanımı, enerji tüketimini önemli ölçüde azaltır ve karbon ayak izini düşürür. Heterojen katalizörler sabunlaşma sorununu ortadan kaldırır; Dasgupta vd. heterojen  $\text{CaO}/\text{ZnO}$  ile sabun oluşumu yaşamadan yüksek verime

ulaşmıştır. Ayrıca süreç genellikle düşük veya orta sıcaklıklarda (ör. ~50–60 °C) yürütülebilir; Dasgupta vd. bu çalışmada 60 °C’de en yüksek verimi gözlemlemiştir. Güneş ışığını kullanmak, dış enerji kaynağı ihtiyacını yok ederek işlemi daha sürdürülebilir kılar (Dasgupta vd., 2024).

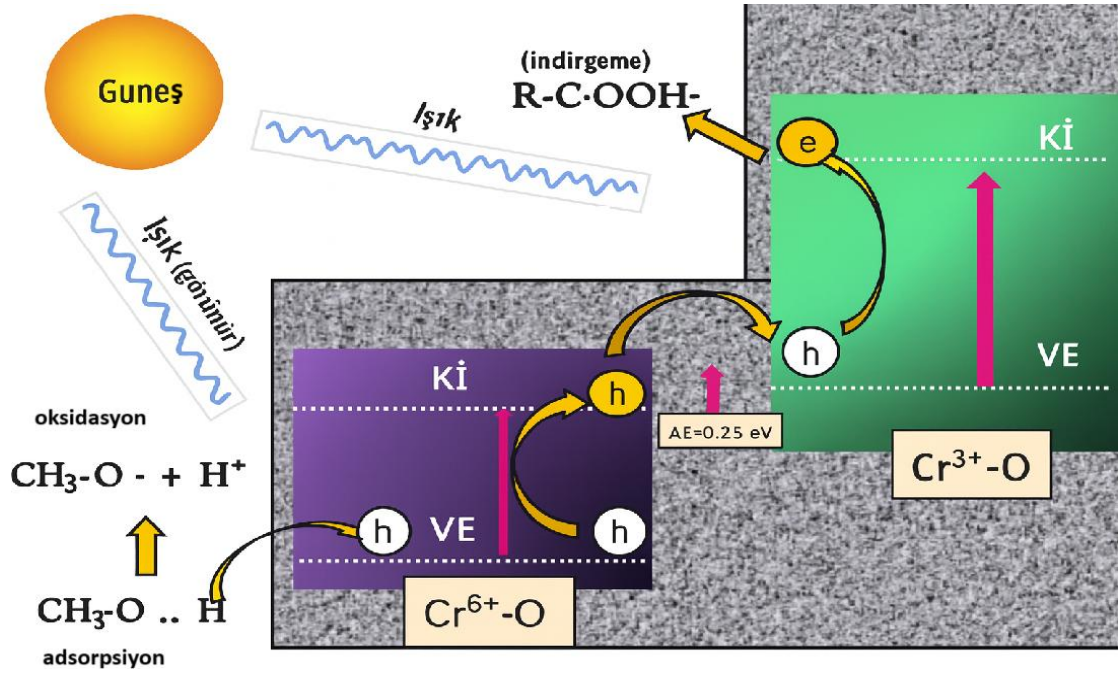
Dezavantajlar; güneş ışığı yoğunluğu gün içinde ve mevsimlere göre değişir; bu nedenle reaktör performansı hava koşullarına bağlıdır. Genellikle hafif ısıtma uygulanmakla beraber (örneğin 50–60 °C) optimum koşullarda çalışma gereklidir. Aksi takdirde dönüşüm düşebilir. Ayrıca katalizörün güneş spektrumu dışındaki ışığı verimli kullanamaması sınırlayıcıdır; geniş bant aralıklı katalizörler bile güneşin tüm ışığını absorbe edemez. Bu zorluklara rağmen, doğrudan güneş destekli fotokatalitik prosesler uygun katalizör tasarımı ve koşullarıyla yüksek verimli biyodizel üretimi vaat etmektedir (Galushchinskiy vd., 2022). Tablo 3.3’te avantaj ve dezavantajlarının tablo hali verilmiştir. Tablo 3.3’te doğrudan güneş ışınının avantaj ve dezavantajları verilmiştir.

**Tablo 0.3** Doğrudan güneş ışınının avantaj ve dezavantajları (Galushchinskiy vd., 2022)

| <b>Avantajlar</b>                           | <b>Dezavantajlar</b>                                                     |
|---------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Karbon ayak izini düşürür                   | Reaktör performansı hava koşullarına bağlıdır                            |
| Enerji verimliliği sağlar                   | Optimum koşullarda çalışma gereklidir                                    |
| Heterojen katalizörlerde sabunlaşmayı önler | Sınırlayıcıdır                                                           |
| Düşük ve orta sıcaklıkta çalışabilir        | Geniş bant aralıklı katalizörler bile güneşin tüm ışığını absorbe edemez |

Serbest yağ asitlerinin fotokatalitik esterifikasyonu için özgün bir laboratuvar ölçekli fotoreaktör tasarlanıp kullanılmıştır. Reaktör, kapağı sızdırmaz şekilde kapatılabilen silindirik bir kuvars kap olup içerisine bir manyetik karıştırıcı ve reaksiyon sıcaklığını izlemek üzere K-tip termokupul yerleştirilmiştir. Reaktör, açık havada doğrudan güneş ışığına maruz bırakıldığında, iç sıcaklığın ortalama 35 °C civarında sabitlenmesi

hedeflenmiştir. Deneyler, genellikle günün en yoğun güneş ışığı alan saatleri olan 11:00–15:00 aralığında gerçekleştirilmiş ve yaklaşık 4 saatlik ışınlamalar yapılmıştır. Belirtilen koşullarda reaktör içerisine giren güneş ışığının UV bölgesindeki şiddeti (örneğin 254–320 nm ve 300–400 nm aralıklarında) ölçülmüş; 280 nm civarında maksimuma ulaşan UV ışıınımı ile 360 nm civarında maksimuma ulaşan yakın UV-görünür ışıınımın reaktör içinde mevcut olduğu tespit edilmiştir. Reaksiyon süresince sıcaklığın 35 °C civarında kalması için reaktöre küçük elektrikli fanlar entegre edilmiş ve bu fanlar sayesinde güneş ışığı altında oluşabilecek istenmeyen termal ısınma engellenmiştir. Fan ve karıştırıcıların elektrik ihtiyacı, fotovoltaiik bir güneş paneliyle karşılanarak sistem tamamen yenilenebilir enerjiyle çalışır hale getirilmiştir. Fotokatalitik esterifikasyon için reaksiyon karışımı, 100 mL hacimli fotoreaktör kabı içinde hazırlanmıştır. Atık yağdaki serbest yağ asitlerini esterleştirmek üzere metanol reaktöre ilave edilmiştir. Optimum verim için metanol:yağ molar oranı 12:1 olarak seçilmiştir; bu oran, önceki çalışmalarda belirlenen en uygun değerdir. Katalizör miktarı, başlangıçtaki yağ kütlesinin %7,5'i olacak şekilde ayarlanmıştır. Karışım, manyetik karıştırıcı ile sürekli ve kuvvetli biçimde karıştırılarak hem kütle transferi hızlandırılmış hem de katalizöre homojen ışık erişimi sağlanmıştır. Reaksiyon sıcaklığı fotokatalitik koşullar için 35 °C'de tutulmuş ve bu aşamada harici bir ısıtıcı kullanılmamıştır; ısıtma yalnızca güneş ışığının kısmi ısı etkisiyle ve gerektiğinde fotokatalitik olmayan termal reaksiyonları engellemek için fanlarla kontrol edilmiştir. Kontrol deneyleri kapsamında, aynı koşullarda ancak karanlık bir kutu içinde (güneş ışığı olmaksızın) esterifikasyon denemeleri yapılarak reaksiyonun saf termal/kimyasal etkilerle ilerleyip ilerlemediği test edilmiştir. Fotokatalitik reaksiyon sonunda sistem, iki faza ayrılmaktadır: üstte metanol ve reaksiyon yan ürünü suyu içeren bir faz, altta ise esterleşmiş yağ (metil esterler) ve çözünmeyen fotokatalizör parçacıklarını içeren faz. Katı fotokatalizör, çökmesine izin verilerek veya süzülerek karışımdan ayrılmış ve bir sonraki denemede tekrar kullanılmak üzere saklanmıştır. Alt fazdaki esterlenmiş yağ, transesterifikasyon aşamasına geçilmeden önce içerdiği fazla metanol ve suyu uzaklaştırmak için hafifçe ısıtılarak uçurulmuştur (Gadore, Mishra, Roy, vd., 2024). Şekil 3.2'de güneş ışıını altında Cr/SiO<sub>2</sub> (800-1000 °C) katalizörleri üzerinde SYA'ların esterleşme sürecinin şematik gösterimi verilmiştir.



**Şekil 3.2** Güneş ışını altında Cr/SiO<sub>2</sub> (800-1000 °C) katalizörleri üzerinde SYA'ların esterleşme sürecinin şematik gösterimi(Gadore, Mishra, Roy, vd., 2024)

### 3.2.3 Örnek uygulamalar ve verimlilik

Literatürde güneş ışığı kullanılarak yüksek verimli biyodizel üretimi gösteren çalışmalar mevcuttur. Örneğin Dasgupta vd. (2024) doğrudan güneş ışığı altında palmye yağından %94 FAME verimi elde etmişlerdir. Bu çalışmada %0,5 CaO/ZnO katalizör karışımı, 1:5 metanol/yağ oranı ve 60 °C optimum koşullar olarak belirlenmiştir (Dasgupta vd., 2024). Benzer şekilde, SrTiO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> kompozitiyle yapılan bir çalışmada %1 katalizör yüklemesi ve 3:1 oranında metanol/yağ ile %96 dönüşüm rapor edilmiştir. Bu örnekler, uygun fotokatalizör ve reaksiyon koşulları altında doğrudan güneş enerjisi kullanılarak yüksek verimli biyodizel üretilebileceğini göstermektedir (M. Khan vd., 2021).

Palm yağından biyodizel üretiminde TiO<sub>2</sub>/ CH<sub>3</sub>ONa fotokatalizörünün UV ışığı altında kullanımını ve yakıt özelliklerine etkisini incelemiştir. TiO<sub>2</sub> nanoparçacıkları, yüksek gözenekliliğe sahip olup, güçlü bir alkali katalizör olan CH<sub>3</sub>ONa ile emprenye edilerek TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>ONa katalizörü oluşturulmuştur. Anataz fazındaki TiO<sub>2</sub>, kararlılığı, toksik olmaması ve yüksek fotokatalitik aktivitesi nedeniyle tercih edilen bir fotokatalizördür. CH<sub>3</sub>ONa ise transesterifikasyon için yaygın olarak kullanılan güçlü bir alkali katalizördür. Hurma yağı, metanol ve TiO<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>ONa katalizörü karışımı, LED lambalardan gelen UV ışığı ile aydınlatılmıştır. UV ışığının dalga boyu 320-380 nm arasında, ışınlama gücü ise 200 mW olarak ayarlanmıştır (Kızıлтаş, 2020).



Optimal koşullar şu şekilde belirlenmiştir:

- **Metanol/Hurma Yağı Molar Oranı: 6**
- **Katalizör Miktarı: %3 ağırlıkça (yağın ağırlığına göre)**
- **Işık Kaynağı: UV ışınlama**

Bu koşullar altında, yağ asidi metil esteri (FAME) oluşumu %98,4'e ulaşmıştır. UV ışınlaması, biyodizelin damıtma sıcaklığını ve setan indeksini artırırken, asit değerini düşürmüştür. En düşük kinematik viskozite (4.23 mm<sup>2</sup>/s) ve asit değeri (0.21 KOH mg/g) optimal koşullarda gözlemlenmiştir. Isıtma değeri de UV ışınlamasıyla artmıştır (39.85 MJ/kg). Bu özellikler, üretilen biyodizelin EN 14214 standardı kinematik viskozite spesifikasyonları dahilinde olduğunu göstermektedir (Kızıлтаş, 2020). Tablo 3.4'de ışınlama olmadan ve UV ışınlama olan biyodizel özelliklerinin karşılaştırılması verilmiştir.

**Tablo 0.4** %3 ağırlıkta katı alkali katalizör ve 6 metanol/palm yağı oranıyla UV ışınlama ve ışınlama olmadan hazırlanan biyodizel özelliklerinin karşılaştırılması (Kızıлтаş, 2020)

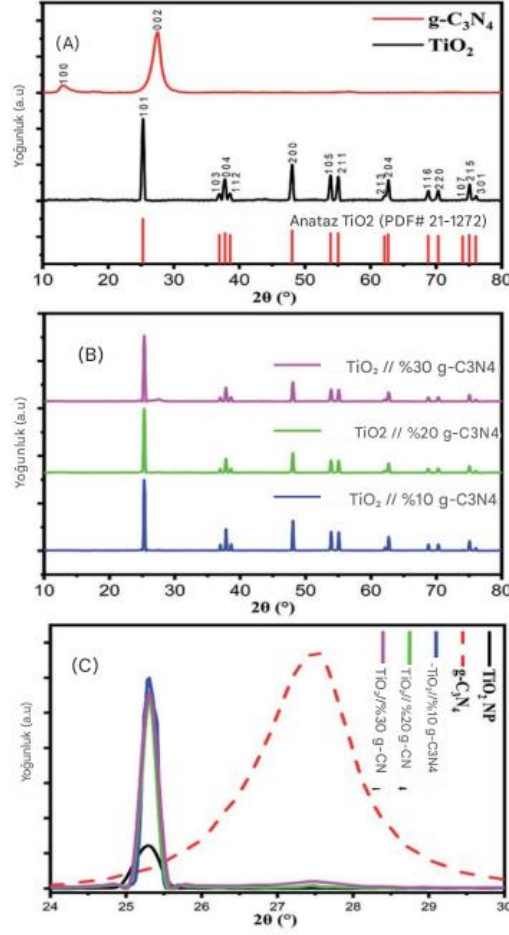
| <b>Yakıt Özelliği</b>                    | <b>Hafif Aydınlatma</b> | <b>Işık Aydınlatması Yok</b> |
|------------------------------------------|-------------------------|------------------------------|
| Yağ asidi metil içeriği (%)              | 98.4                    | 95.95                        |
| Asit değeri (mg KOH/g)                   | 0,21                    | 0,32                         |
| Kinematik viskozite (mm <sup>2</sup> /s) | 4.23                    | 4.17                         |
| Isıtma Değeri (Mj/kg)                    | 39.75                   | 40.02                        |
| Özgül ağırlığı en yüksek                 | 31.89                   | 30.77                        |
| Damıtma sıcaklığı setan indeksi          | 355                     | 354                          |
| Setan indeksi                            | 51.01                   | 50.05                        |

Atık yemeklik yağından (WCO) biyodizel üretimi için  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  kompozit fotokatalizörünün transesterifikasyon reaksiyonundaki performansını araştırmıştır.  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  kompoziti, ıslak emprenye yöntemiyle hazırlanmıştır.  $\text{TiO}_2$ , kararlılığı, bolluğu ve toksik olmaması nedeniyle umut vadeden bir fotokatalizör olarak kabul edilirken,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  toksik olmayan ve metal içermeyen bir fotokatalizör olup uygun bant aralığı sayesinde görünür ışığı absorbe edebilir. Kompozit, XRD, SEM, EDX, UV-Vis DRS ve FTIR gibi tekniklerle karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonuçları,  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  ilavesiyle  $\text{TiO}_2$ 'nin bant aralığının azaldığını ve daha geniş bir ışık spektrumunu absorbe edebildiğini göstermiştir. Reaksiyonlar, atık yemeklik yağ ve metanol kullanılarak kesikli reaktörlerde (alüminyum folyo/siyah renk ile kaplı borosilikat reaktörler) güneş ışığı altında gerçekleştirilmiştir (M. Khan vd., 2021).

Optimal koşullar şu şekilde belirlenmiştir:

- **Sıcaklık:** 60 °C
- **Yağ/Metanol Molar Oranı:** 1:9
- **Katalizör Konsantrasyonu:** %2 ağırlıkça  $\text{TiO}_2$ /20%  $\text{g-C}_3\text{N}_4$
- **Reaksiyon Süresi:** 1 saat
- **Işık Kaynağı:** Güneş ışığı

Bu koşullar altında, %89,5'lik maksimum biyodizel dönüşüm verimi elde edilmiştir. Üretilen biyodizelin yoğunluk, viskozite, parlama noktası ve asit değeri gibi yakıt özellikleri ASTM standartları dahilinde bulunmuştur (M. Khan vd., 2021). Şekil 3.2'de deneyde kullanılan parametrelerin eğrileri verilmiştir.



**Şekil 0.2** (A)  $\text{TiO}_2$  nanoparçacıklarının ve  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  XRD spektrumu, (B) kompozit  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  eğilimi ve (C) kompozitlerdeki  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  eğilimi (Talwar vd., 2025)

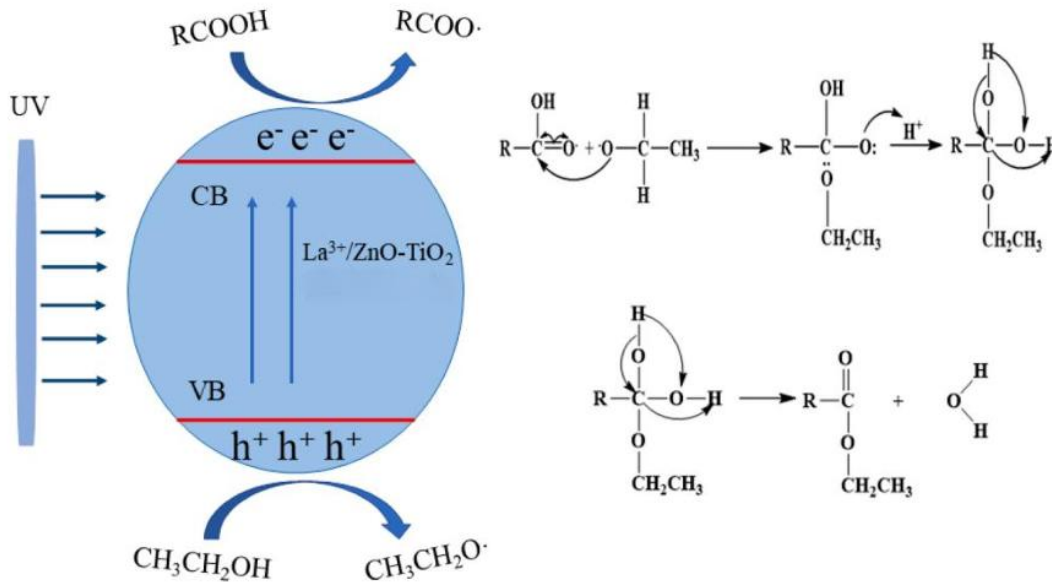
Atık yemeklik yağdan (WCO) biyodizel üretimi için iki aşamalı bir yöntemin ilk adımı olarak  $\text{La}_3+\text{ZnO-TiO}_2$  fotokatalizörü kullanılarak serbest yağ asitlerinin (SZA) etanolle fotokatalitik esterifikasyonunu incelemiştir.  $\text{La}_3+\text{ZnO-TiO}_2$  fotokatalizörü, sol-jel yöntemiyle hazırlanmıştır. Katalizör, TG, XRD, SEM-EDS, HRTEM, BET, UV-Vis spektroskopisi ve Raman spektrumları gibi çeşitli yöntemlerle karakterize edilmiştir. Bu karakterizasyonlar, katalizörün yüksek aktiviteye ve yeniden kullanılabilirliğe sahip olduğunu göstermiştir. Esterifikasyon adımı UV ışınlaması altında gerçekleştirilmiştir (Guo vd., 2021).

Optimal koşullar ortogonal bir tasarım kullanılarak belirlenmiştir:

- **Sıcaklık:** 35 °C
- **Etanol/Yağ Molar Oranı:** 12:1
- **Katalizör Dozajı:** %4 ağırlıkça

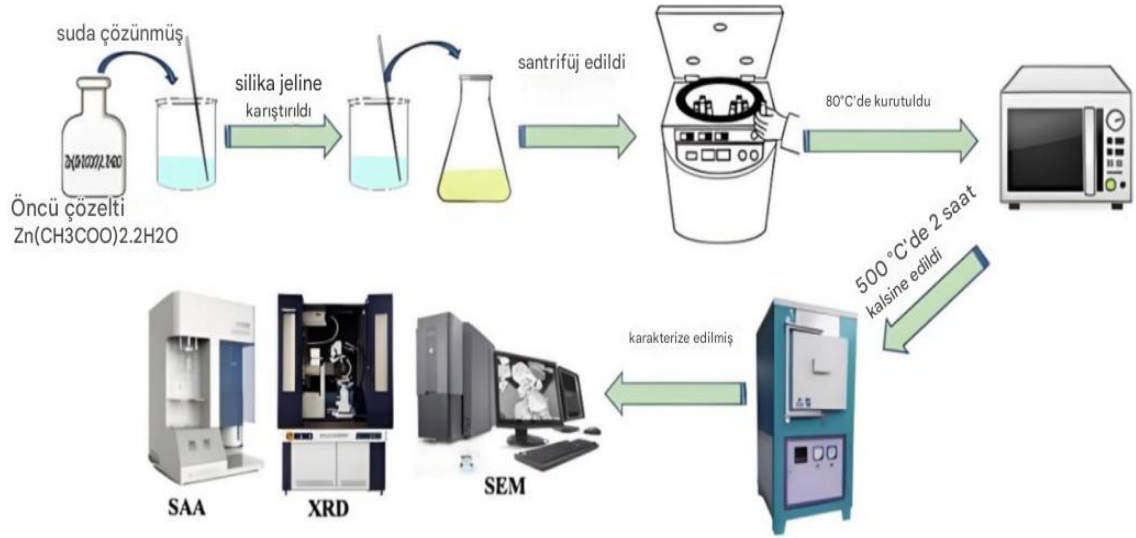
- **UV Işınlama Süresi:** 3 saat
- **Reaksiyon Süresi:** 3 saat

Bu koşullar altında, SZA dönüşümü %96.14'e ulaşmıştır. Katalizörün 5 döngüden sonra bile %87'nin üzerinde dönüşüm oranıyla kararlı aktivite gösterdiği ve kolayca geri kazanılabilir olduğu belirtilmiştir. Üretilen biyodizelin GB 25199-2017 ve EN 14214 standartlarına uygun olduğu analizlerle gösterilmiştir (Guo vd., 2021). Şekil 3.2'de  $\text{La}_3+\text{ZnO-TiO}_2$  tarafından katalize edilen serbest yağ asidinin esterifikasyon şeması gösterilmiştir. Şekil 3.3'te  $\text{La}_3+\text{ZnO-TiO}_2$  tarafından katalize edilen FFA esterifikasyon mekanizması verilmiştir.



**Şekil 0.3**  $\text{La}_3+\text{ZnO-TiO}_2$  tarafından katalize edilen FFA esterifikasyon mekanizması (Guo vd., 2021)

*Jatropha curcas* ham yağından biyodizel üretimi için  $\text{ZnO/SiO}_2$  fotokatalizörünün kullanımını araştırmıştır.  $\text{ZnO/SiO}_2$  fotokatalizörü, *Jatropha curcas* yağından biyodizel üretimi için kullanılmıştır. Katalizörün sentez detayları kaynakta doğrudan belirtilmemiştir, ancak yüksek aktiviteye ve yeniden kullanılabilirliğe sahip olduğu vurgulanmıştır (Putri vd., 2023). Şekil 3.4'te  $\text{ZnO/SiO}_2$  sentezinin şematik diyagramı verilmiştir.



**Şekil 0.4** ZnO/SiO<sub>2</sub> sentezinin şematik diyagramı (Talwar vd., 2025)

Reaksiyon koşulları şu şekilde belirlenmiştir:

- **Katalizör:** 3 g ZnO/SiO<sub>2</sub>-30
- **Reaksiyon Süresi:** 6 saat
- **Sıcaklık:** 57.5 °C
- **Yağ/Metanol Oranı:** 3:1
- **Işık Kaynağı:** Fotokatalitik bir süreç olduğu için ışık (kaynakta spesifik tür belirtilmemiştir, ancak genellikle UV veya güneş ışığı)

Bu koşullar altında, atık yemeklik yağın %96,17'lik bir dönüşüm oranı ve %98,62'lik bir biyodizel verimi elde edilmiştir. Katalizörün 10 kez geri dönüştürüldükten sonra bile katalitik aktivitesini koruduğu belirtilmiştir (Putri vd., 2023).

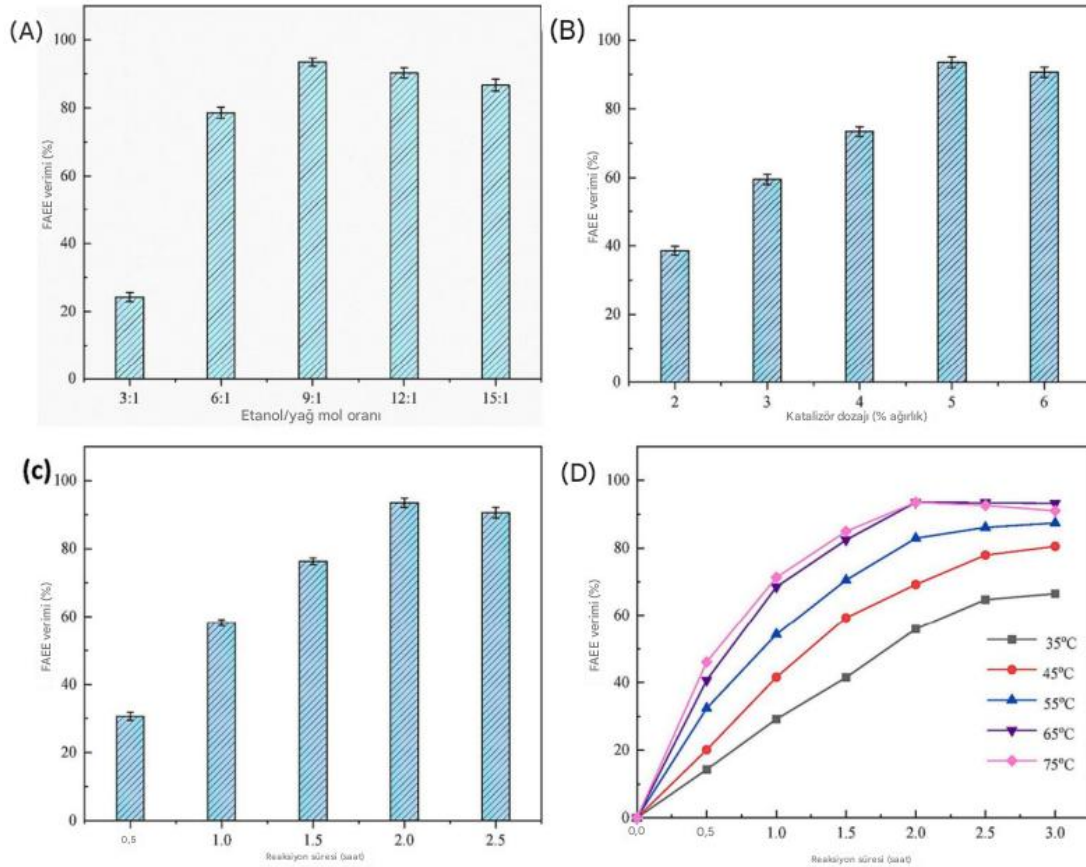
Görünür ışık altında Si/MgO heterojonksiyon fotokatalizörleri kullanarak verimli biyodizel üretimine odaklanmıştır. Si/MgO heterojonksiyon fotokatalizörleri, yüksek fotokatalitik verimlilik için yüzey işlevselliğinin kritik rolünü doğrulamak amacıyla XPS analizi ile karakterize edilmiştir. Katalizörün sentez detayları kaynakta doğrudan belirtilmemiştir, ancak görünür ışık altında üstün fotokatalitik aktivite sergilediği vurgulanmıştır (Gadore, Mishra, & Ahmaruzzaman, 2024).

Optimal koşullar şu şekilde belirlenmiştir:

- **Katalizör Miktarı:** %2 ağırlıkça
- **Metanol/Jatropha Yağı Molar Oranı:** 12:1

- **Reaksiyon Süresi:** 3.5 saat
- **Sıcaklık:** Ilıman koşullar (spesifik sıcaklık belirtilmemiştir, ancak genellikle 60 °C civarı)

Şekil 3.5'te deneyin etanol/yağ mol oranları, katalizör dozajları, reaksiyon süreleri ve sıcaklıklarının biyodizel üzerindeki verimini gösteren grafikler verilmiştir.



**Şekil 0.5** (A) etanol/yağ mol oranının, (B) katalizör dozajının, (C) reaksiyon süresinin ve (D) reaksiyon sıcaklığının biyodizel verimi üzerindeki etkisi (Lachos-Perez vd., 2023)

Bu koşullar altında, %96'lık bir biyodizel verimi elde edilmiştir. Transesterifikasyonun katalizör üzerinde SiH ve SiOH bağ oluşumu yoluyla gerçekleştiği belirtilmiştir (Gadore, Mishra, & Ahmaruzzaman, 2024).

### 3.3 Fotokatalitik Yöntemde Kullanılan Katalizörlerin Biyodizel Üretimine Etkileri

Atık kızartma yağından biyodizel üretimi için Cr/SiO<sub>2</sub> fotokatalizörünün kullanımını incelemiştir. Cr/SiO<sub>2</sub> fotokatalizörü, Cr'nin agregasyonunu önlemek ve fotokatalitik performansını artırmak amacıyla Cr'nin SiO<sub>2</sub> üzerine yüklenmesiyle hazırlanmıştır.

Katalizörün 1% Cr/SiO<sub>2</sub> olduğu belirtilmiştir. Reaksiyonlar, atık kızartma yağı kullanılarak güneş ışınlaması altında gerçekleştirilmiştir. Bu katalizörle %20'lik bir biyodizel verimi elde edilmiştir. Katalizörün 10 kez tekrar kullanımdan sonra bile katalitik aktivitesini koruduğu belirtilmiştir (Huang vd., 2022).

Atık kızartma yağından biyodizel üretimi için SrTiO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> kompozit fotokatalizörünün etkinliğini araştırmıştır. SrTiO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> kompozit fotokatalizörü, kolay bir yaklaşımla sentezlenmiştir. Katalizörün FTIR spektrumu, SrTiO<sub>3</sub> ve g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'ün birleşimini doğrulamıştır. Reaksiyonlar, atık kızartma yağı ve metanol kullanılarak fotokatalitik dönüşüm için gerçekleştirilmiştir (Ghani vd., 2021).

Optimal koşullar şu şekilde belirlenmiştir:

- **Katalizör Dozajı:** %1 ağırlıkça
- **Metanol/Yağ Oranı:** 3:1
- **Reaksiyon Süresi:** 4 saat
- **Sıcaklık:** 60 °C

Bu koşullar altında, %96'lık bir maksimum SZA dönüşüm verimi elde edilmiştir. Katalizörün saf g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>'ten daha iyi performans gösterdiği belirtilmiştir (Ghani vd., 2021).

Aegle marmelos bitkisinin doğal özütü kullanılarak yeşil sentez yoluyla ZnO nanoparçacıklarının (ZnO NPs) hazırlanmasını ve bunların biyodizel üretimindeki etkinliğini araştırmıştır. ZnO nanoparçacıkları, Moringa oleifera doğal özütü kullanılarak yeşil sentez yoluyla hazırlanmıştır. XRD ve Raman analizleri, kristal ZnO'nun wurtzite yapısını gösterirken, SEM ve TEM görüntüleri nanoparçacıkların ortalama boyutunun 100-200 nm olduğunu ortaya koymuştur. Bu nanoparçacıkların oksijen boşlukları sergilediği ve gelişmiş fotokatalitik aktivite ile iyi fotostabiliteye sahip olduğu belirtilmiştir. Biyodizel üretimi için transesterifikasyon süreci kullanılmıştır (Archana & Ganganagappa, 2018).

Optimal koşullar şu şekilde belirlenmiştir:

- **Metanol/Yağ Molar Oranı:** 8:1
- **Sıcaklık:** 120 °C
- **Katalizör Yükleme:** %1,5 ağırlıkça

Bu koşullar altında, %93,1'lik bir dönüşüm verimi elde edilmiştir. ZnO NPs kullanılarak elde edilen biyodizelin verimi %80,6 olarak bulunmuştur. Aegle marmelos biyodizelinin kinematik viskozitesi (4.5 cSt), yoğunluğu (880 kg/m<sup>3</sup>) ve asit değeri (0.3 mg KOH/g) ASTM D6751 standartları dahilinde bulunmuştur. Parlama noktası 149 °C olup, taşıma ve depolama için güvenli kabul edilmiştir (Archana & Ganganagappa, 2018).

Ananas yaprağı külünden (AYK) türetilen biyojenik silika destekli ZnO nanokatalizörünün atık yemeklik yağdan (WCO) sürdürülebilir biyodizel üretimi için sentezini ve karakterizasyonunu incelemiştir. ZnO/SiO<sub>2</sub> katalizörü, ananas yaprağı külünden elde edilen biyojenik silika kullanılarak sentezlenmiştir. Katalizör, XRD, FTIR, SEM ve N<sub>2</sub> adsorpsiyon-desorpsiyon yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Tüm ZnO/SiO<sub>2</sub> numunelerinin katalizör olarak kullanıma uygun özellikler sergilediği, ortalama kristalit boyutunun 31.83-34.15 nm ve yüzey alanının 88.97-93.41 m<sup>2</sup>/g olduğu belirtilmiştir (Putri vd., 2023).

Transesterifikasyon reaksiyonu için optimal koşullar şu şekilde belirlenmiştir:

- **Katalizör:** 3 g ZnO/SiO<sub>2</sub>-30
- **Reaksiyon Süresi:** 6 saat
- **Sıcaklık:** 57.5 °C
- **WCO/Metanol Oranı:** 3:1

Bu koşullar altında, WCO'dan biyodizel dönüşümünde %96,17'lik en yüksek dönüşüm ve %98,62'lik bir biyodizel verimi elde edilmiştir. Katalizörün altı döngüye kadar olağanüstü dayanıklılık gösterdiği ve sürdürülebilir kaynaklardan yenilenebilir bir katalizör olma potansiyeline sahip olduğu vurgulanmıştır (Putri vd., 2023).

Atık yemeklik yağın transesterifikasyonunda TiO<sub>2</sub>, CuO ve GO (grafen oksit) katalizörlerinin solar düz ve sarmal cam mikroreaktörlerde kullanımını araştırmıştır. TiO<sub>2</sub>, CuO ve GO katalizörlerinin özellikleri XRD, SEM ve FT-IR analizleri ile belirlenmiştir. Çalışma, solar enerji ve cam mikroreaktörler kullanarak gerçekleştirilmiştir (Aghel & Biabani, 2024).

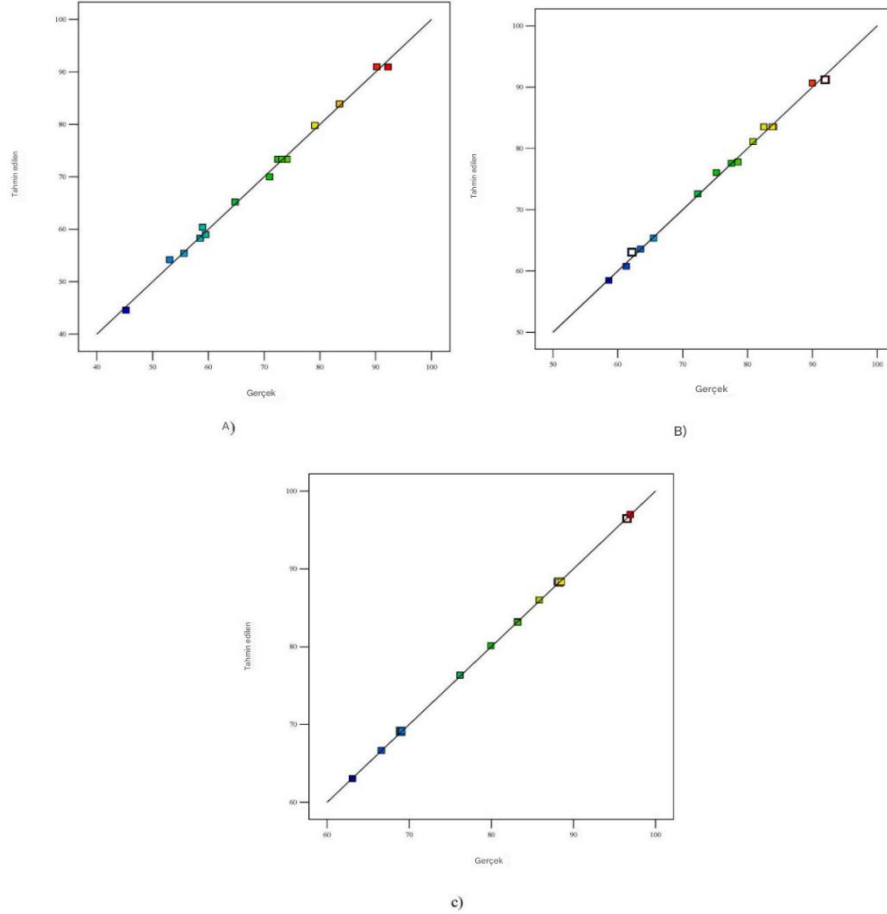
Optimal koşullar şu şekilde belirlenmiştir:

- **Katalizör Dozajı:** %3
- **Reaksiyon Süresi:** 200 saniye (kalış süresi)



- **Yağ/Metanol Hacim Oranı: 2:1**

Bu koşullar altında, GO katalizörü ve sarmal mikroyerleştirici en etkili olduğu bulunmuştur. En yüksek biyodizel saflığı GO ile %99,98, ardından  $\text{TiO}_2$  ile %95,78 ve  $\text{CuO}$  ile %93,55 olarak elde edilmiştir. Bu yöntem, enerji tüketiminde %94'lük bir azalma sağlamıştır (Aghel & Biabani, 2024). Şekil 3.6'da deneyde kullanılan katalizörlerin deneysel değerlerini ve öngörülen değerlerin eğrileri verilmiştir.



**Şekil 0.6** A)  $\text{TiO}_2$  B)  $\text{CuO}$  ve C) GO için öngörülen ve deneysel değerlerin karşılaştırılması (Al Azad vd., 2024)

#### 4. DEĞERLENDİRME VE TARTIŞMA

İncelenen tez çalışması kapsamında, fotokatalitik yöntem, yarıiletken fotokatalizörler (özellikle  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  ve  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  gibi) kullanılarak trigliserit yağların ışık enerjisi yardımıyla biyodizele dönüştürülmesi prensibine dayanmaktadır. Güneş ışığı gibi yenilenebilir bir enerji kaynağının kullanılabilmesi, toksik olmayan katalizör tercihleri ve atık yağların doğrudan biyoyakıtı dönüştürülebilmesi bu yöntemi çevre dostu ve ekonomik bir seçenek kılmaktadır.

Fotokatalitik süreçte reaksiyonun ilerlemesi için UV ışını veya doğrudan güneş ışığı kullanılabilir; her iki ışık kaynağı da verimlilik ve uygulanabilirlik açısından farklı avantajlar sunar. UV ışını, yüksek bant aralığına sahip yarıiletken fotokatalizörleri etkinleştirmede etkili olduğundan laboratuvar ortamında sıkça tercih edilmiştir. Nitekim UV ışığı altında gerçekleştirilen bir çalışmada palm yağı ile metanolün fototransesterifikasyonundan %98,4 gibi son derece yüksek bir metil ester verimi elde edilmiştir. Üstelik bu koşullarda üretilen biyodizelin viskozite, asit değeri ve setan sayısı gibi yakıt özellikleri uluslararası standartlarla uyumlu bulunmuştur. Ancak UV ışınları güneş spektrumunun yalnızca yaklaşık %5'ini oluşturduğundan, bu yöntemin yenilenebilir güneş enerjisinden tam anlamıyla yararlanabilmesi için harici bir UV lambasına ihtiyaç duyulmaktadır.

Doğrudan güneş ışığının fotokatalitik biyodizel üretiminde kullanımı ise ücretsiz ve bol bulunan bir enerji kaynağı olması nedeniyle sürdürülebilirlik açısından cazip bir alternatiftir. Güneş ışığı altında çalışan sistemlerde genellikle düşük ya da orta derecede sıcaklıklarla (~50-60 °C) dahi yüksek biyodizel dönüşüm verimleri elde edilebilmektedir. Örneğin,  $\text{CaO/ZnO}$  katalizörü kullanılarak palm yağı transesterifikasyonundan %94 verim elde edilirken,  $\text{SrTiO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  kompozit fotokatalizör ile %96'ya varan verim rapor edilmiştir; hatta grafen oksit (GO) katkılı bir solar mikroreaktörde biyodizel saflığı %99,98 seviyesine ulaşmıştır. Bu yöntemle üretilen biyodizelin önemli yakıt karakteristikleri (ör. yoğunluk, setan indeksi) ASTM standartlarını karşılamaktadır. Bununla birlikte, güneş ışığına dayalı fotokatalitik süreçlerde verim, ışık şiddetinin günlük ve mevsimsel değişimlerinden etkilenmekte ve reaktör performansı hava koşullarına bağımlı hale gelmektedir. Yine de her iki ışık kaynağını kullanan yaklaşımlarda heterojen fotokatalizör tercih edilmesi sayesinde, geleneksel baz katalizli yöntemlerde görülen sabunlaşma yan reaksiyonu ortadan kalkmakta ve yüksek saflıkta ürün elde edilebilmektedir. Dolayısıyla uygun fotokatalizör-ışık kombinasyonunun

belirlenmesi, fotokatalitik biyodizel üretiminde verimi maksimize etmek ve çevresel faydaları artırmak adına kritik önemdedir.

Fotokatalitik transesterifikasyonun öne çıkan avantajlarından biri enerji verimliliğidir. Reaksiyonlar genellikle atmosferik basınçta ve görece düşük sıcaklıklarda yürütülebildiği için harici ısıtma ve yüksek basınç ihtiyacı en aza inmektedir. Geleneksel kimyasal katalizli yöntemler çoğunlukla ısı ve basınç gereksinimleri nedeniyle yüksek enerji tüketirken, fotokatalitik süreç daha yumuşak koşullarda aynı dönüşümü sağlayarak enerji tüketimini ve dolayısıyla işletim maliyetlerini düşürür. Üstelik ışık kaynağı olarak güneş enerjisi kullanıldığında, fosil yakıt girdisine ihtiyaç duyulmadığı için sürecin karbon ayak izi son derece düşük seviyelere inmektedir. Fotokatalitik yöntemin bir diğer önemli avantajı yüksek seçicilik ve temiz reaksiyon profili sunmasıdır. Uygun bant yapısına sahip yarıiletken fotokatalizörler, istenmeyen yan reaksiyonları minimuma indirerek büyük oranda yalnızca hedef ürünün oluşmasını sağlayabilmektedir. Nitekim bu yöntemle üretilen biyodizel karışımında saflık oldukça yüksek olmakta; yan ürün olarak açığa çıkan gliserol nispeten saf ve kolaylıkla ayrılabilir formda elde edilebilmektedir. Bu durum, sonrasında gereken yakıt saflaştırma adımlarını basitleştirerek atık su oluşumunu da önemli ölçüde azaltmaktadır. Ayrıca heterojen fotokatalizör kullanımı, katalizörün ürüne karışmasını engelleyip sabunlaşma reaksiyonunu ortadan kaldırdığı için ürün kayıplarını ve atık oluşumunu en aza indirmektedir. Laboratuvar ölçeğindeki çalışmalarda uygun metanol/yağ oranı, katalizör dozu ve ışık şiddeti gibi parametreler optimize edilerek oldukça kısa sürelerde yüksek dönüştürme verimleri elde edilebildiği de gösterilmiştir. Optimum koşullar sağlandığında fotokataliz sisteminin küçük değişimlere dahi hızla tepki verip istenen ürüne yönelerek verimi artırabildiği belirtilmektedir. Ek olarak, bazı fotokatalizörlerin defalarca (örneğin on döngüye kadar) kullanılabilmesi ve etkinliğini koruması uzun vadede sürecin ekonomik sürdürülebilirliğine katkı sağlayan bir faktördür.

Fotokatalitik yöntemin tüm bu avantajlarına karşın, mevcut durumda bazı sınırlılıklar da söz konusudur. Öncelikle, UV ışığı kullanan fotokatalitik sistemler yenilenebilir güneş enerjisinden doğrudan faydalanamadığından, sürekli bir yapay UV kaynağı kullanımını gerektirmektedir. Güneş ışığıyla çalışan sistemler ise gece saatlerinde veya olumsuz hava koşullarında verim kaybı yaşayabilmekte, bu da üretimin sürekliliğini mevsimsel ve bölgesel ışıyım şiddetine bağımlı kılmaktadır. Bir diğer önemli kısıt, yüksek fotokatalitik aktivite sergileyen birçok katalizör formülasyonunun pahalı ve nadir bulunan soy metaller

içermesidir. Altın, platin, gümüş gibi metallere dayalı fotokatalizörler laboratuvar ölçeğinde etkin sonuçlar verse de bu malzemelerin yüksek maliyetleri ve sınırlı bulunurluğu teknolojinin büyük ölçekli uygulamalarını ekonomik açıdan zorlaştırmaktadır. Ayrıca fotokatalizörlerin uzun süreli kararlılığı ve tekrar kullanılabilirliği literatürde henüz yeterince kapsamlı incelenmemiş olup, katalizörlerin çoklu döngüler sonunda aktivite kaybına uğrayıp uğramadığı tam olarak bilinmemektedir. Bu durum, yöntemin endüstriyel uygulamaya geçişinde katalizör ömrünün kritik bir faktör olduğunu göstermektedir. Fotokatalitik reaktör tasarımları da halen standartlaşmamış olup, ölçek büyütme açısından ışık dağılımını ve kütle transferini verimli kılacak mühendislik çözümlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Mevcut sistemlerin çoğu laboratuvar prototipi düzeyinde kalmakta, sanayi ölçeğine uygun fotoreaktör ekipman eksiklikleri devam etmektedir. Son olarak, fotokatalitik transesterifikasyonun reaksiyon süreleri bazı durumlarda geleneksel yöntemlere kıyasla daha uzun olabilmektedir. Bu nedenle gelecekte reaksiyon hızını artırmaya yönelik stratejiler üzerinde durulması gerekmektedir.

Fotokatalitik biyodizel teknolojisinin yaygınlaşabilmesi için bahsi geçen engellerin aşılmasına yönelik araştırmalar sürdürülmektedir. Özellikle katalizör tasarımında, soy metal kullanımını en aza indiren ve bol bulunan ucuz elementlere dayalı yeni fotokatalizör formülasyonları geliştirilmeye başlanmıştır. Fotokatalizörleri desteklemek amacıyla iletkenliği yüksek ve maliyeti düşük karbon bazlı malzemelerin (grafen, karbon nanotüp, biyokömür vb.) kullanımının, katalizör aglomerasyonunu engelleyip aktif yüzey merkezi sayısını artırarak hem verimi hem de stabiliteyi yükseltebildiği gösterilmiştir. Reaksiyon mühendisliği alanında ise uzun süren reaksiyonları hızlandırmak ve ölçek büyütme için uygun sistemler tasarlamak için yenilikçi fotoreaktör konfigürasyonları geliştirilmektedir. Katalizör partiküllerinin ışıkla etkileşimini ve karışım içindeki dağılımını optimize eden, ışık yolu geometrisini iyileştiren reaktör tasarımları üzerinde durulması gerekmektedir. Ayrıca, mevcut literatürde fotokatalizör olarak çoğunlukla geniş bant aralıklı metal oksitlerin kullanıldığı görülmektedir; gelecekte görünür ışığı daha verimli kullanabilen daha dar bant aralıklı metal sülfid fotokatalizörlerin incelenmesi önerilmektedir. Katalizörlerin manyetik özellikler kazandırılarak reaksiyon sonrasında harici bir manyetik alan yardımıyla kolayca geri kazanılması da tekrar kullanım oranını artırabilecek bir çözüm olarak dikkat çekmektedir. Bütün bu gelişmeler ışığında, fotokatalitik yöntem günümüzde halen geliştirme ve optimizasyon aşamasında

olsa da çözüm bekleyen teknik sorunların giderilmesi durumunda sürdürülebilir biyoyakıt üretiminde çığır açabilecek bir teknoloji haline gelme potansiyeline sahiptir.

## 5. SONUÇ

Bu çalışmada fotokatalitik yöntemle biyodizel üretimi sürecinin güncel gelişmeleri detaylıca incelenmiştir. Literatürde fotokatalitik süreçlerin düşük sıcaklık ve atmosferik basınç altında çalışabilmesi, güneş ışığı gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından yararlanarak karbon ayak izini azaltabilmesi dolayısıyla çevreci ve enerji tasarrufu sağlayan bir yöntem olduğu vurgulanmıştır. Çalışmada, farklı fotokatalizör konfigürasyonlarıyla yapılan deneyler sonucunda yüksek biyodizel verimlerine ulaşılmıştır. Örneğin, UV ışığı altında  $\text{TiO}_2$  nanoparçacıklarının güçlü bir alkali kaynak olan  $\text{CH}_3\text{ONa}$  ile emprenye edilmesiyle elde edilen  $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{ONa}$  fotokatalizöründe, hurma yağı ve metanol karışımından %98,4 metil ester (FAME) verimi sağlanmıştır. Bu koşullarda üretilen biyodizelin fiziksel özellikleri (viskozite, setan indeksi, yanma değeri vb.) uluslararası EN 14214 standardı ile uyum göstermiştir. Benzer şekilde,  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$  kompozit fotokatalizörü kullanılarak gerçekleştirilen fototranesterifikasyonda da güneş ışığı altında %89,5'e varan dönüşüm verimi elde edilmiş; elde edilen biyodizel ASTM yakıt özellikleri standartlarını sağlamıştır. Ayrıca, kalsiyum ve nikel katkılı  $\text{SrTiO}_3/\text{g-C}_3\text{N}_4$  heterojonksiyon fotokatalizöründe %96'ya varan biyodizel verimleri rapor edilmiştir. Bu sonuçlar, fotokatalizör modifikasyonları (örneğin  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  ilavesiyle  $\text{TiO}_2$ 'nin bant aralığının daraltılması) ve uygun reaksiyon koşullarının verimliliği önemli ölçüde artırdığını göstermektedir.

Araştırmada fotokatalitik sistemlerin çevresel ve teknolojik potansiyeline de odaklanılmıştır. Fotokatalitik süreçlerde güneş enerjisi gibi yenilenebilir ışık kaynaklarının kullanılması ve toksik olmayan fotokatalizör malzemelerin tercih edilmesi çevresel fayda sağlamaktadır. Bu tür deneysel bulgular, sürdürülebilir bir üretim yöntemi olarak fotokatalitik metotların uygulanabilir olduğunu göstermektedir. Fotokatalitik biyodizel üretiminin ekolojik üstünlüğü ve yüksek enerji verimliliği, bu yöntemin geleceğin biyoyakıt stratejilerinde önemli bir rol oynayabileceğine işaret etmektedir.

Buna karşılık, fotokatalitik biyodizel üretiminin sanayi ölçeğine taşınması önünde hâlâ bazı zorluklar bulunmaktadır. Kullanılan fotokatalizörlerin birçoğu pahalı soy metaller içerebilmekte ve uzun süreli stabilite konuları sınırlı sayıda çalışmada ele alınmıştır. Ayrıca, fotokatalitik reaktör tasarımları henüz standartlaşmamıştır ve bu alandaki ekipman eksiklikleri çözülmeyi beklemektedir. Gelecekte yapılacak çalışmalarla, daha ucuz ve etkin yarıiletken fotokatalizörlerin geliştirilmesi ve fotoreaktör sistemlerinin ölçeklendirilmesi gereklidir.

Sonuç olarak, bu tez çalışmasında elde edilen bulgular, fotokatalitik katalizörlerin biyodizel üretiminde yüksek verim ve sürdürülebilirlik sunduğunu ortaya koymaktadır. Çalışma, farklı katalizör sınıfları arasındaki performans-çevresel etki dengesi arayışını vurgulamış; fotokatalitik yöntemlerin, biyodizel verimini artırırken çevresel etkileri azaltma potansiyeli taşıdığını göstermiştir. Bu sonuçlar, endüstriyel uygulamalarda enerji verimliliğini artırmaya ve karbon salımını düşürmeye katkıda bulunacak şekilde yorumlanabilir. Uzun vadede, fotokatalitik biyodizel üretimi üzerine sürecek araştırmaların, daha çevreci ve ekonomik biyoyakıt üretim teknolojilerine geçişte önemli rol oynaması beklenmektedir.

Bu çalışma, fotokatalitik araştırmalar alanına önemli bir katkı sunmaktadır. En önemli katkı, aktif karbon gibi ekonomik ve kolay bulunabilen bir malzemenin, CdS gibi umut verici bir yarı iletkenin performansını artırmak için etkin bir şekilde kullanılabileceğini göstermesidir. Daha önce kullanılan pahalı karbon bazlı destek malzemelerinin (örn. CNT, grafen) aksine, bu yaklaşım ticarileştirilebilirlik ve büyük ölçekli uygulamalar için pratik bir çözüm sunmaktadır. Çalışma, sadece en iyi malzeme bileşimini bulmakla kalmamış, aynı zamanda katalizör miktarının ve kirletici konsantrasyonunun sistem üzerindeki etkilerini de sistematik olarak inceleyerek, proses optimizasyonu için temel veriler sağlamıştır. Reaksiyon kinetiğinin birinci dereceye uyması, reaksiyonun yüzeyle kontrol edildiğini gösteren kritik bir bulgudur ve gelecekteki mekanizma çalışmalarına ışık tutmaktadır.

Bu tezin bulguları, fotokatalitik biyodizel üretiminde daha ileri adımlar atılması için önemli bir zemin oluşturmaktadır. Ancak, bu alandaki araştırmaların daha da ilerlemesi ve yöntemin endüstriyel ölçekte uygulanabilir hale gelmesi için ele alınması gereken bazı kritik noktalar bulunmaktadır.

İlk olarak, bir katalizörün ekonomik ve çevresel açıdan sürdürülebilir olması için, birden fazla reaksiyon döngüsünde etkinliğini koruması esastır. Gelecek çalışmalar, sentezlenen katalizörün geri kazanılması, temizlenmesi ve tekrar kullanılması süreçlerini incelemeli; her döngü sonrasında aktivite kaybını ve yapısal değişimleri kapsamlı bir şekilde analiz etmelidir.

İkinci olarak, reaksiyon mekanizmasının daha derinlemesine anlaşılması için kinetik analizlerin genişletilmesi önerilmektedir. Gelecekteki araştırmalar, bu alandaki ilerlemeleri hızlandırarak, daha temiz ve sürdürülebilir bir enerji geleceğine yönelik önemli adımların atılmasına olanak tanıyacaktır.

Fotokatalitik sistemler kullanılarak biyodizel üretimi, yenilikçi ve gelecek vadeden bir teknolojidir. Bu yöntemin temelinde, ışık enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürerek reaksiyonları hızlandırma prensibi yatmaktadır. Yapılan incelemeler, fotokatalitik biyodizel üretiminin maliyet etkinliği, işlem basitliği, kolay işletilebilirlik ve enerji verimliliği sayesinde küresel enerji kriziyle mücadelede önemli bir rol oynayabileceğini göstermektedir. Fotokatalitik süreç, geleneksel termal katalizörlere kıyasla hem daha verimli (daha kısa sürede yüksek verim alma) hem de daha çevre dostu olmasıyla öne çıkmaktadır. UV ışık altında  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  gibi çeşitli heterojen fotokatalizörlerle gerçekleştirilen deneylerde %95'in üzerinde biyodizel verimine ulaşılması, bu tekniğin etkinliğine dair güçlü bir kanıt sunmaktadır. Ayrıca fotokatalitik üretim, daha az enerji ve zaman gerektirdiği için büyük ölçekte uygulamaya elverişli görülmektedir. Laboratuvar ölçeğinde bazı fotokatalizörlerin on kata kadar tekrar kullanılabilirdiği gösterilmiş olup bu da uzun vadede ekonomik ve sürdürülebilir bir üretim sürecine işaret etmektedir. Sonuç olarak, fotokatalitik biyodizel üretim yöntemleri hâlihazırda geliştirme ve optimizasyon aşamasındadır; ancak sürdürülebilir biyoyakıt üretim teknolojilerinde bir dönüm noktası olma potansiyeline sahiptir. Gerekli AR-GE yatırımları ve ölçek büyütme çalışmalarıyla, fotokatalitik sistemlerin yakın gelecekte biyodizel üretiminin ana akım teknolojilerinden biri haline gelmesi mümkün görünmektedir.

Fotokatalitik biyodizel üretim sürecinde günümüzde kullanılan katalizörlerin çoğu nadir bulunan soylu metalleri içerdiğinden, gelecekteki çalışmalarda bu tür metallerden arındırılmış, kararlı, yeniden kullanılabilir ve düşük maliyetli yeni fotokatalizörlerin geliştirilmesi önemlidir. Özellikle, mevcut fotokatalizörlerin yüksek maliyeti ticari uygulanabilirliği sınırladığı için, bant aralığını düşürmek ve enerji gereksinimini azaltmak amacıyla ucuz katkı maddeleri ile toplanmış katalizör tasarımlarının araştırılması önerilmektedir. Ayrıca, fotokatalitik (trans)esterifikasyon reaksiyonunun kinetiği tam anlamıyla aydınlatılmamıştır. Bu nedenle reaksiyon hızını artıracak stratejilerin geliştirilmesi gerekmektedir. Örneğin, reaktör tasarımına yapılan modifikasyonlar veya süreç yoğunlaştırma teknikleri – hidrojen dinamik kavitasyon, sonokimyasal uygulamalar ve mikrodalga gibi – fotokatalizörün etkin kullanımını artırabilir.

İleriye yönelik bir diğer öneri de yüksek bant aralıklı metal oksit fotokatalizörler yerine, daha düşük bant aralıklı metal sülfid fotokatalizörlerin incelenmesidir. Ayrıca,



fotokatalizörün yüksek yeniden kullanılabilirliği ve stabilitesinin sağlanması kritik olduğundan, katalizörün manyetik özellikli materyallerle (örneğin  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  katkılı fotokatalizörler) desteklenerek kolayca ayrıştırılması araştırılmalıdır.

Düşük maliyetli karbonlu destek malzemeleri (örneğin biyokömür) kullanımı da ilgi çekici bir araştırma alanıdır; bu tür destekler, reaktantların adsorpsiyonunu kolaylaştırarak ve fotokatalizör parçacıklarının topaklanmasını önleyerek verimliliği artırabilir. Son olarak, ışık kaynağı türünün fotokatalitik etkinlik üzerindeki etkisi henüz net değildir, bu nedenle farklı ışık kaynaklarının (örneğin UV ve görünür ışık kaynakları) biyodizel verimi üzerindeki etkisi gelecek araştırmalarda ayrıntılı şekilde ele alınmalıdır.

Bu tez, fotokatalitik yöntemlerin biyodizel üretiminde sadece bir alternatif değil, geleceğin enerji dönüşümünde anahtar bir teknoloji olabileceğini ortaya koymaktadır. Güneş enerjisiyle desteklenen, yeniden kullanılabilir ve çevre dostu fotokatalizörlerin yaygınlaşmasıyla birlikte, fotokatalitik biyodizel üretimi; düşük karbon ekonomisine geçişte, sürdürülebilir enerji stratejilerinin merkezinde yer alabilecek bir çözüm olarak değerlendirilmektedir.

## KAYNAKLAR

- Aghel, B., & Biabani, A. (2024). Using solar microreactors and photocatalysts to synthesize biodiesel. *Renewable Energy*, 220, 119654. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.119654>
- Aktaş, E., Demir, Ö., & Uçar, D. (2021). Biodiesel production methods. *International Journal of Energy and Smart Grid*, 5(1-2), Article 1-2.
- Akyıl Yılmaz, P. (2024). *CBS desteği ile hayvansal biyokütle kaynakları potansiyelinin belirlenmesi: Denizli ili örneği*.
- Al Azad, S., Madadi, M., Song, G., Sun, C., & Sun, F. (2024). New trends in microbial lipid-based biorefinery for fermentative bioenergy production from lignocellulosic biomass. *Biofuel Research Journal*, 11(1), 2040-2064. <https://doi.org/10.18331/BRJ2024.11.1.5>
- Alptekin, E., & Çanakçı, M. (2006). Biyodizel ve Türkiye'deki durumu. *Mühendis ve Makine*, 47(561), 57-64.
- Amiruddin, M. I., Mashuri, S. I. S., Mutalib, A. A. A., Chayed, N. F., Rashid, U., & Ibrahim, M. L. (2021). Potential of advanced photocatalytic technology for biodiesel production from waste oil. İçinde *Advanced Technology for the Conversion of Waste into Fuels and Chemicals* (ss. 49-76). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823139-5.00002-2>
- Archana, B., & Ganganagappa, N. (2018). (PDF) *Bio-derived ZnO nanoparticles as an efficient catalyst for photocatalytic activity and biodiesel production*. [https://www.researchgate.net/publication/326827759\\_Bio-derived\\_ZnO\\_nanoparticles\\_as\\_an\\_efficient\\_catalyst\\_for\\_photocatalytic\\_activity\\_and\\_biodiesel\\_production](https://www.researchgate.net/publication/326827759_Bio-derived_ZnO_nanoparticles_as_an_efficient_catalyst_for_photocatalytic_activity_and_biodiesel_production)
- Balo, F., Kurtbaş, İ., & Yücel, H. L. (2006). Bitkisel yağların dizel yakıt özellikleri. *Fırat Üniversitesi Doğu Araştırmaları Dergisi*, 5(1), Article 1.
- BEPA. (2025). <https://bepa.enerji.gov.tr/>
- Bizualem, Y. D., & Nurie, A. G. (2024). A review on recent biodiesel intensification process through cavitation and microwave reactors: Yield, energy, and economic analysis. *Heliyon*, 10(2), e24643. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e24643>
- Boffito, D. C., Mansi, S., Leveque, J.-M., Pirola, C., Bianchi, C. L., & Patience, G. S. (2013). Ultrafast Biodiesel Production Using Ultrasound in Batch and Continuous Reactors. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1(11), 1432-1439. <https://doi.org/10.1021/sc400161s>
- Bohlouli, A., & Mahdavian, L. (2021). Catalysts used in biodiesel production: A review. *Biofuels*, 12(8), 885-898. <https://doi.org/10.1080/17597269.2018.1558836>
- Carrasco Díaz, A., Abdelouahed, L., Brodu, N., Montes-Jiménez, V., & Taouk, B. (2024). Upgrading of Pyrolysis Bio-Oil by Catalytic Hydrodeoxygenation, a Review Focused on Catalysts, Model Molecules, Deactivation, and Reaction Routes. *Molecules*, 29(18), Article 18. <https://doi.org/10.3390/molecules29184325>

- Chandrasekaran, M., & Aalam, C. S. (2024). *Recent Trends in Biodiesel Production Techniques: A Review*. 11(12). <https://ijaers.com/detail/recent-trends-in-biodiesel-production-techniques-a-review/>
- Chiras, D. D. (2009). *Environmental Science*. Jones & Bartlett Publishers.
- Constantino, D. S. M., Dias, M. M., Silva, A. M. T., Faria, J. L., & Silva, C. G. (2022). Intensification strategies for improving the performance of photocatalytic processes: A review. *Journal of Cleaner Production*, 340, 130800. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130800>
- Costa, G. dos S., Martinez-Burgos, W. J., dos Reis, G. A., Puche, Y. P., Vega, F. R., Rodrigues, C., Serra, J. L., Campos, S. de M., & Soccol, C. R. (2024). Advances in Biomass and Microbial Lipids Production: Trends and Prospects. *Processes*, 12(12), Article 12. <https://doi.org/10.3390/pr12122903>
- Çelik Tolu, M. (2023). *Biyodizel üretiminde yağ asidi bileşenlerinin yakıt özelliklerine etkisinin araştırılması*. <https://hdl.handle.net/20.500.12452/10130>
- Dasgupta, A., Paul, A., Saha, M., Dasgupta, R., Sikdar, D., Dasgupta, A., Paul, A., Saha, M., Dasgupta, R., & Sikdar, D. (2024). Sunlight-driven photocatalytic production of biodiesel from palm oil utilizing a solid catalyst composed of a blend of CaO and Zn. *International Journal of Science and Research Archive*, 12(1), Article 1. <https://doi.org/10.30574/ijsra.2024.12.1.1095>
- Dash, S. K., & Lingfa, P. (2017). A review on production of biodiesel using catalyzed transesterification. *AIP Conference Proceedings*, 1859(1), 020100. <https://doi.org/10.1063/1.4990253>
- Demirbas, A. (Ed.). (2008). Biodiesel. İçinde *Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines* (ss. 111-119). Springer. [https://doi.org/10.1007/978-1-84628-995-8\\_4](https://doi.org/10.1007/978-1-84628-995-8_4)
- Djurišić, A. B., He, Y., & Ng, A. M. C. (2020). Visible-light photocatalysts: Prospects and challenges. *APL Materials*, 8(3), 030903. <https://doi.org/10.1063/1.5140497>
- Farouk, S. M., Tayeb, A. M., Abdel-Hamid, S. M. S., & Osman, R. M. (2024). Recent advances in transesterification for sustainable biodiesel production, challenges, and prospects: A comprehensive review. *Environmental Science and Pollution Research*, 31(9), 12722-12747. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-32027-4>
- Fotokatalizörün Fotokatalitik Prensipli—Bilgi.* (2023). <https://tr.sffoundrymaterial.com/info/photocatalytic-principle-of-photocatalyst-78993057.html>
- Gadore, V., Mishra, S. R., & Ahmaruzzaman, Md. (2024). Advances in photocatalytic biodiesel production: Preparation methods, modifications and mechanisms. *Fuel*, 362, 130749. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130749>
- Galushchinskiy, A., González-Gómez, R., McCarthy, K., Farràs, P., & Savateev, A. (2022). Progress in Development of Photocatalytic Processes for Synthesis of Fuels and Organic Compounds under Outdoor Solar Light. *Energy & Fuels*, 36(9), 4625-4639. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c00178>
- Ghani, N., Iqbal, J., Sadaf, S., Bhatti, H. N., & Asgher, M. (2021). A Facile Approach for the Synthesis of SrTiO<sub>3</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Photo-catalyst and its Efficacy in Biodiesel Production. *ChemistrySelect*, 6(43), 12082-12093. <https://doi.org/10.1002/slct.202101787>

- Ghedini, E., Taghavi, S., Menegazzo, F., & Signoretto, M. (2021). A Review on the Efficient Catalysts for Algae Transesterification to Biodiesel. *Sustainability*, 13(18), Article 18. <https://doi.org/10.3390/su131810479>
- Guo, M., Jiang, W., Chen, C., Qu, S., Lu, J., Yi, W., & Ding, J. (2021). Process optimization of biodiesel production from waste cooking oil by esterification of free fatty acids using La<sup>3+</sup>/ZnO-TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Energy Conversion and Management*, 229, 113745. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113745>
- Hassaan, M. A., El-Nemr, M. A., Elkatory, M. R., Ragab, S., Niculescu, V.-C., & El Nemr, A. (2023). Principles of Photocatalysts and Their Different Applications: A Review. *Topics in Current Chemistry*, 381(6), 31. <https://doi.org/10.1007/s41061-023-00444-7>
- Huang, J., Jian, Y., Zhu, P., Abdelaziz, O., & Li, H. (2022). Research Progress on the Photo-Driven Catalytic Production of Biodiesel. *Frontiers in Chemistry*, 10. <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.904251>
- Izgi, M. S., Zörer, C., Baytar, O., Şahin, Ö., & Horoz, S. (2020). Etkili Aktif Karbon Destekli CdS Fotokatalizörlerin Fotokatalitik Uygulamaları. *Bitlis Eren Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 9(2), 662-670. <https://doi.org/10.17798/bitlisfen.642608>
- Karmee, S. K., Patria, R. D., & Lin, C. S. K. (2015). Techno-Economic Evaluation of Biodiesel Production from Waste Cooking Oil—A Case Study of Hong Kong. *International Journal of Molecular Sciences*, 16(3), Article 3. <https://doi.org/10.3390/ijms16034362>
- Khan, M., Farah, H., Iqbal, N., Noor, T., Amjad, M. Z. B., & Bukhari, S. S. E. (2021). A TiO<sub>2</sub> composite with graphitic carbon nitride as a photocatalyst for biodiesel production from waste cooking oil. *RSC Advances*, 11(59), 37575-37583. <https://doi.org/10.1039/D1RA07796A>
- Khan, S., Noor, T., Iqbal, N., & Yaqoob, L. (2024). Photocatalytic Dye Degradation from Textile Wastewater: A Review. *ACS Omega*, 9(20), 21751-21767. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c00887>
- Kılıç, F. Ç. (2015). Güneş enerjisi, Türkiye’deki son durumu ve üretim teknolojileri. *Mühendis ve Makina*, 56(671), Article 671.
- Kızıldaş, H. (2020). Bor Katkılı TiO<sub>2</sub> Nanotüp Fotokatalizörlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu. *Erzincan University Journal of Science and Technology*, 13(3), 962-971. <https://doi.org/10.18185/erzifbed.637208>
- Knothe, G., & Razon, L. F. (2017). Biodiesel fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, 58, 36-59. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.08.001>
- Lachos-Perez, D., Martins-Vieira, J. C., Missau, J., Anshu, K., Siakpebru, O. K., Thengane, S. K., Morais, A. R. C., Tanabe, E. H., & Bertuol, D. A. (2023). Review on Biomass Pyrolysis with a Focus on Bio-Oil Upgrading Techniques. *Analytica*, 4(2), Article 2. <https://doi.org/10.3390/analytica4020015>
- Lin, C.-Y., & Tseng, S.-L. (2024). Influence of Solid Alkaline Photocatalysts Irradiated with UV Light on Fuel Properties of Palm Oil Biodiesel. *ACS Omega*, 9(38), 39767-39775. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c04991>
- Marlan, A. R., Siddiqui, M. N., Saleh, T. A., & Putri, S. E. (2025). Sustainable Energy Solutions: Optimizing Biodiesel Production through Heterogeneous Catalysis

- Using ZnO/SiO<sub>2</sub> from Agricultural Waste. *Catalysis Letters*, 155(1), 56. <https://doi.org/10.1007/s10562-024-04907-4>
- Ortega Alegria, D. R., & Floréz Marulanda, J. F. (2019). Design and manufacturing of an ultrasonic reactor for biodiesel obtaining by transesterification. *Dyna (Medellín)*, 86(211), Article 211.
- Öner, Z. (2011). *Çukurova üniversitesi fen bilimleri enstitüsü*.
- Özdemir, Z. Ö., & Mutlubaş, H. (2016). Biyodizel üretim yöntemleri ve çevresel etkileri. *Kirklareli University Journal of Engineering and Science*, 2(2), Article 2.
- Özsezen, A. N., & Çanakçı, M. (2009). Biyodizel ve Karışımlarının Kullanıldığı bir Dizel Motorda Performans ve Emisyon Analizi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 15(2), Article 2.
- Putri, S. E., Herawati, N., Fudhail, A., Pratiwi, D. E., Side, S., Rahman, A., Desa, S. S., Ahmad, N., Junaedi, S., & Surleva, A. (2023). Biosynthesis of Copper Nanoparticles Using *Hylocereus costaricensis* Peel Extract and their Photocatalytic Properties. *Karbala International Journal of Modern Science*, 9(2). <https://doi.org/10.33640/2405-609X.3300>
- Rizwanul Fattah, I. M., Ong, H. C., Mahlia, T. M. I., Mofijur, M., Silitonga, A. S., Rahman, S. M. A., & Ahmad, A. (2020). State of the Art of Catalysts for Biodiesel Production. *Frontiers in Energy Research*, 8. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00101>
- Romano, S. D., & Sorichetti, P. A. (2011). Introduction to Biodiesel Production. İçinde S. D. Romano & P. A. Sorichetti (Ed.), *Dielectric Spectroscopy in Biodiesel Production and Characterization* (ss. 7-27). Springer. [https://doi.org/10.1007/978-1-84996-519-4\\_2](https://doi.org/10.1007/978-1-84996-519-4_2)
- Ruhul, A. M., Kalam, M. A., Masjuki, H. H., Fattah, I. M. R., Reham, S. S., & Rashed, M. M. (2015). State of the art of biodiesel production processes: A review of the heterogeneous catalyst. *RSC Advances*, 5(122), 101023-101044. <https://doi.org/10.1039/C5RA09862A>
- Sajjadi, B., Abdul Aziz, A. R., & Ibrahim, S. (2015). Mechanistic analysis of cavitation assisted transesterification on biodiesel characteristics. *Ultrasonics Sonochemistry*, 22, 463-473. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.06.004>
- Shalini, P., Raman, L. A., Santhanakrishnan, S., Vijayalakshmi, S., & Ranjitha, J. (2021). A review on recent trends in the microbial production of biodiesel. *AIP Conference Proceedings*, 2396(1), 020007. <https://doi.org/10.1063/5.0066418>
- Talha, N. S., & Sulaiman, S. (2016). Overview of catalysts in biodiesel production. *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*, 11(1), Article 1.
- Talwar, P., Agudelo, M. A., & Nanda, S. (2025). Pyrolysis Process, Reactors, Products, and Applications: A Review. *Energies*, 18(11), Article 11. <https://doi.org/10.3390/en18112979>
- Thawornprasert, J., Khamhuatoey, S., & Somnuk, K. (2025). Upgrading Esterified Pyrolysis Bio-Oil through a Two-Step Process and Assessing the Performance and Emissions of Diesel–Biodiesel–Transesterified Pyrolysis Bio-Oil Blends in Diesel Engines. *ACS Omega*, 10(16), 16481-16496. <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c11064>

- Tillem, İ. (2005). *Dizel motorlar için alternatif yakıt olarak biyodizel üretimi ve kullanımı* [Master Thesis, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. <https://gcris.pau.edu.tr/handle/11499/1214>
- Tkachenko, A. F., Tigunova, O. A., & Shulga, S. M. (2013). Microbial lipids as a source of biofuel. *Cytology and Genetics*, 47(6), 343-348. <https://doi.org/10.3103/S0095452713060054>
- Topal, M. (2008). *Biyokütle Enerjisi ve Türkiye*. 17-19.
- Xie, W., & Wan, F. (2019). Immobilization of polyoxometalate-based sulfonated ionic liquids on UiO-66-2COOH metal-organic frameworks for biodiesel production via one-pot transesterification-esterification of acidic vegetable oils. *Chemical Engineering Journal*, 365, 40-50. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.016>
- Yaşar, F. (2020). Comparison of fuel properties of biodiesel fuels produced from different oils to determine the most suitable feedstock type. *Fuel*, 264, 116817. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116817>
- Yusuf, N. N. A. N., Kamarudin, S. K., & Yaakub, Z. (2011). Overview on the current trends in biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, 52(7), 2741-2751. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.12.004>
- Zhang, S., Zhang, L., Xu, G., Li, F., & Li, X. (2022). A review on biodiesel production from microalgae: Influencing parameters and recent advanced technologies. *Frontiers in Microbiology*, 13. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2022.970028>

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Merve Nur DAĞLI

Yabancı Dili : İngilizce

### Eğitim Durumu

Lise : Hatay Osman Ötken Anadolu Lisesi, 2016

Lisans : Sinop Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi Enerji Sistemleri  
Mühendisliği, 2021

### Mesleki Deneyim

İş Yeri : Enerji Üretim Anonim Şirketi, Tufanbeyli Termik Santrali Enerjisa  
Üretim, Stajyer Mühendis, 08-09 2019