



PUROLİTE CT169DR HETEROJEN KATALİZÖRÜ VARLIĞINDA METANOL İLE OLEİK ASİDİN ESTERİFİKASYONU

¹Melike İmge ŞENOYMAK TARAKÇI , ²Oğuzhan İLGEN 

Kocaeli Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Kocaeli, TÜRKİYE

¹imge.senoymak@kocaeli.edu.tr, ²oilgen@kocaeli.edu.tr

Geliş/Received: 12.05.2022; Kabul/Accepted in Revised Form: 16.09.2022

ÖZ: Biyodizel üretim sürecinde hammadde olarak atık yağ kaynaklarının kullanılabilmesi için esterifikasyon aşaması çoğunlukla gerekli olduğundan bitkisel ve hayvansal yağlarda en bol miktarda bulunan yağ asitlerinden biri olan oleik asit ile metanolün esterifikasyon reaksiyonunun yüksek asit konsantrasyonuna ve seçiciliğe sahip olan çevre dostu heterojen asidik iyon değiştirici reçinelerden biri olan Purolite CT169DR katalizörü varlığında parametrik incelemesi yapılmış ve sonuçta elde edilen oleik asit dönüşümleri hesaplanarak, %90,62 oleik asit dönüşümü ile reaksiyon için en uygun koşulların, oleik asit miktarı baz alınarak hesaplanmış ağırlıkça %9 katalizör miktarı, 6/1 metanol/oleik asit molar oranı ve 5 saatlik reaksiyon süresi olduğu bulunmuştur. Ayrıca reaksiyon kinetiği incelenmiş ve reaksiyonun yalnızca homojen birinci dereceden kinetik modele uygunluğu gösterilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Esterifikasyon, Heterojen Katalizör, Biyodizel, İyon Değiştirici Reçine, Reaksiyon Kinetiği

Oleic Acid Esterification with Methanol in the Presence of Purolite CT169DR Heterogeneous Catalyst

ABSTRACT: Esterification step is mostly necessary in order to use waste oils as a feedstock in the biodiesel production process. In this study oleic acid was preferred because it is one of the most abundant fatty acid in vegetable oils and animal fats. Parametric study of the esterification reaction of oleic acid and methanol was carried out in the presence of Purolite CT169DR catalyst which is one of the environmentally friendly heterogeneous acidic ion exchange resins with high acid concentration and high selectivity. According to obtained free fatty acid conversions, most suitable conditions with 90.62% oleic acid conversion for the esterification reaction were found as 9 wt. % catalyst amounts based on the weight of oleic acid, 6/1 methanol/oleic acid molar ratio and 5 hours reaction time. Additionally, reaction kinetics were examined and the suitability of the reaction to the pseudo-homogeneous first order model was proven.

Keywords: Esterification, Heterogeneous catalyst, Biodiesel, Ion exchange resin, Reaction Kinetics

GİRİŞ (INTRODUCTION)

Son yıllarda fosil esaslı yakıt kaynaklarının sınırlı olması ve bu yakıtların çevresel etkilerinin daha iyi anlaşılması nedeniyle yenilenebilir ve alternatif enerji kaynaklarına talep giderek artmaktadır. Biyodizel, petrol dizeline nazaran çevre dostu ve biyo esaslı bir yakıt olarak tüm dünyada dikkat çekmektedir. Yağ asidi alkil esteri olarak da isimlendirilen biyodizel, temel olarak bitkisel ve hayvansal yağlardan trigliseritlerin transesterifikasyonu veya yağ asitlerinin metanol ya da etanol gibi alkollerle bir alkali ya da asit katalizörü varlığında esterifikasyonu yolu ile elde edilmektedir. Bununla birlikte, yüksek üretim

maliyeti biyodizelin ticari üretimi için bir engel oluşturmaktadır (Kaur ve Ali, 2015; Sirisomboonchai *ve diğ.*, 2015; Li *ve diğ.*, 2015; Liu *ve diğ.*, 2016).

Biyodizel üretiminde atık bitkisel yağlar ve hayvansal yağlar, yemeklik rafine yağlara daha ucuz ve umut verici alternatif hammaddeler olarak önem kazanmaktadır. NaOH ve KOH gibi alkali katalizörler, genellikle rafine bitkisel yağlar gibi düşük serbest yağ asidi (SYA) içeren hammaddeler ile biyodizel üretiminde tercih edilmektedir (Liu *ve diğ.*, 2016; Ilgen, 2014; Demirbas, 2008). Alkali katalizör kullanımı istenmeyen sabunlaşma reaksiyonuna yol açar ve kullanılan bitkisel yağlar yüksek seviyelerde SYA (>2) içerdiğinde asit katalizörler kullanılarak SYA'lar esterleştirilebilir. Asit katalizörlerin kullanımı hem transesterifikasyon hem de esterifikasyon reaksiyonlarını aynı anda katalize edebilen yüksek SYA içeriğine sahip bitkisel yağlar için uygundur (Lam *ve diğ.*, 2010). Alternatif olarak, alkali katalizli transesterifikasyon adımı önce bitkisel yağın SYA içeriğini düşürmek için asit katalizli esterifikasyon reaksiyonu da uygulanabilir. Ancak biyodizel üretimi için homojen asit ve alkali katalizörlerin kullanımının ayırma güçlüğü, yan reaksiyon oluşumu, tekrar kullanılabilir olmayışı ve ekipmanların korozyonuna sebep oluşu gibi bazı dezavantajları bulunmaktadır. Homojen katalizörlerin tüm bu dezavantajlarını ortadan kaldırmak için literatürde sıklıkla iyon-değiştirici reçineler (Lam *ve diğ.*, 2010; Ali *ve diğ.*, 2007) heteropoli asitler (Pesaresi *ve diğ.*, 2009), karbon esaslı katalizörler (Lou *ve diğ.*, 2008), zeolitler (Shu *ve diğ.*, 2007) veya katalizör destekleri (Verhoef *ve diğ.*, 1999; Bamoharram *ve diğ.*, 2006; Sepulveda *ve diğ.*, 2005) önerilmektedir.

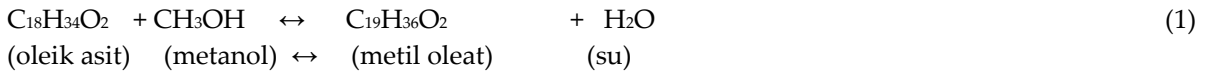
Bunların içerisinde iyon-değiştirici reçineler yüksek asit konsantrasyonları nedeniyle reaksiyonu daha hafif koşullarda katalizleyebildiklerinden, yüksek oranda seçici olduklarından, çevreye zarar vermeyen karakterlerinden ve ticari olarak kolay ulaşılabilir olmalarından kaynaklı sıklıkla tercih edilmektedirler (Kitakawa *ve diğ.*, 2007; Lachter *ve diğ.*, 2019). Biyodizel üretiminde kullanılan birçok iyon-değiştirici reçine, sülfonik asit grubu (-SO₃H) taşıyan çapraz bağlı polistiren-divinil benzen kopolimerleridir. Son yıllarda biyodizel üretim prosesinde katalizör olarak iyon-değiştirici reçinelerin geliştirildiği birçok çalışma yapılmıştır (Veljković *ve diğ.*, 2006; Feng *ve diğ.*, 2010; Yun ve Ling, 2009; Leyva *ve diğ.*, 2013; Banchemo ve Gozzelino, 2018; Ilgen, 2014; Alhassani *ve diğ.*, 2018; Zhang *ve diğ.*, 2016).

Bu çalışmada, metanol ile oleik asidin esterifikasyon reaksiyonunda heterojen asidik katalizör olarak yukarıda bahsedilen avantajlarından dolayı iyon değiştirici reçinelerden Purolite CT169DR seçilmiştir. Ayrıca Purolite CT169DR iyon değiştirici reçinenin esterifikasyon reaksiyonunda kullanımıyla ilgili çok sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Örneğin, bu çalışmalardan birinde Abidin ve Saha, 2017, bitkisel atık yağdan biyodizel eldesinde ilk adım olarak atık yağı, Purolite D5081 katalizörü varlığında esterifikasyon reaksiyonu aracılığıyla ön işleme tabi tutmuş ve buradan elde ettiği ön işleme tabi olmuş atık bitkisel yağ ile metanol arasındaki transesterifikasyon reaksiyonunda katalizör olarak farklı iyon değiştirici reçinelerin (Purolite CT122, Purolite CT169, Purolite CT175, Purolite CT275, Purolite D5081, Diaion PA306s) performansını incelemiştir. Purolite CT169 katalizörü ile kayda değer bir Yağ Asidi Metil Ester (YAME) dönüşümü elde edemediğini raporlamıştır (Abidin ve Saha, 2017). Galia *ve diğ.*, 2011, ticari stiren- divinil benzen makro gözenekli asit reçineleri tarafından katalizlenen kolza yağının metanolizi reaksiyonunu süperkritik karbondioksitin (ScCO₂) proses performansları üzerindeki etkilerini incelemek için kesikli bir reaktörde 100-140°C ve 10-46MPa koşullarında gerçekleştirilmiştir. İki sıvı fazlı sistemde CO₂ destekli transesterifikasyon reaksiyonunda farklı polimerik asit katalizörleri (Purolite CT275 DR ve Purolite CT169DR), 8,6- 8,7g katalizör miktarı, 27,7 mol/mol metanol/yağ oranı ve 140 °C reaksiyon koşulları altında incelenmiştir. Purolite CT275DR katalizörü ile %52 YAME verimi elde edilirken Purolite CT169DR katalizörü ile %33 YAME verimi elde etmişlerdir (Galia *ve diğ.*, 2011). Oleik asidin tercih edilme sebebi ise, bitkisel ve hayvansal yağlarda bulunan en yaygın doymamış yağ asitlerinden biri olmasıdır. Bu çalışmada, metanol ile oleik asidin esterifikasyonunda Purolite CT169DR'nin katalitik performansı, reaksiyon süresine karşı farklı metanol/oleik asit molar oranları ve farklı katalizör miktarları altında incelenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM (MATERIAL AND METHOD)

Bu çalışmada kullanılan %99,9 saflıkta olan Oleik asit ve metanol Merck firmasından tedarik edilmiştir. %99,9 saflıkta olan Purolite CT169DR ise Purolite firmasından tedarik edilmiştir. Purolite CT169DR'ye ait başlıca özellikler Çizelge 1'de verilmiştir. Reaksiyonlar bir kondenser içeren üç boyunlu bir cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaktöre gerekli miktarda metanol, 50g oleik asit ve Purolite CT169DR katalizörü yüklenmiştir. Katalizör miktarı, oleik asidin ağırlıkça yüzdesine göre hesaplanmıştır. Karıştırma hızı 500 rpm olarak sabit tutulmuştur. Reaksiyon sıcaklığı istenilen noktaya ulaştığında reaksiyon süresi başlatılmıştır.

Oleik asidin metanol ile metil oleat ve suya esterleşmesi reaksiyonu aşağıdaki şekildedir:



Reaksiyondan sonra katalizör, reaksiyon ortamından süzülerek ayrılmıştır. Fazla metanol ve reaksiyon sonucu açığa çıkan su ise buharlaştırılarak uzaklaştırılmıştır. 0,01M KOH çözeltisi ile titrasyondan önce reaksiyon karışımından alınan ~1g numune hacimce 1:1 oranında etanol/dietil eter karışımı içerisinde çözülmüş ve indikatör olarak birkaç damla fenolftalein çözeltisi eklenmiştir. Titrasyondan sonra sarf edilen KOH çözeltisinin hacmi kaydedilmiş ve karışımın oleik asit içeriği ve dönüşümü aşağıdaki formüllere göre hesaplanmıştır:

$$\text{Oleik asit (\%)} = \frac{V_{KOH} C_{KOH} MW_{OA}}{m_s \cdot 10} \quad (2)$$

$$\text{Dönüşüm (\%)} = 100 - \text{Oleik asit (\%)} \quad (3)$$

Burada; V_{KOH} = KOH çözeltisinin hacmi (ml); C_{KOH} = KOH çözeltisinin konsantrasyonu (mol/l); MW_{OA} = oleik asidin moleküler ağırlığı (g/mol); m_s = numune ağırlığı (gr).

Tüm deneyler ve titrasyonlar iki kez tekrarlanmış ve ortalama değerler kullanılmıştır. Tekrarlar arasındaki fark $\pm\%2'$ den az bulunmuştur.

Çizelge 1. Purolite CT169DR katalizörüne ait fiziksel ve kimyasal özellikler (Product data sheet, 2016)

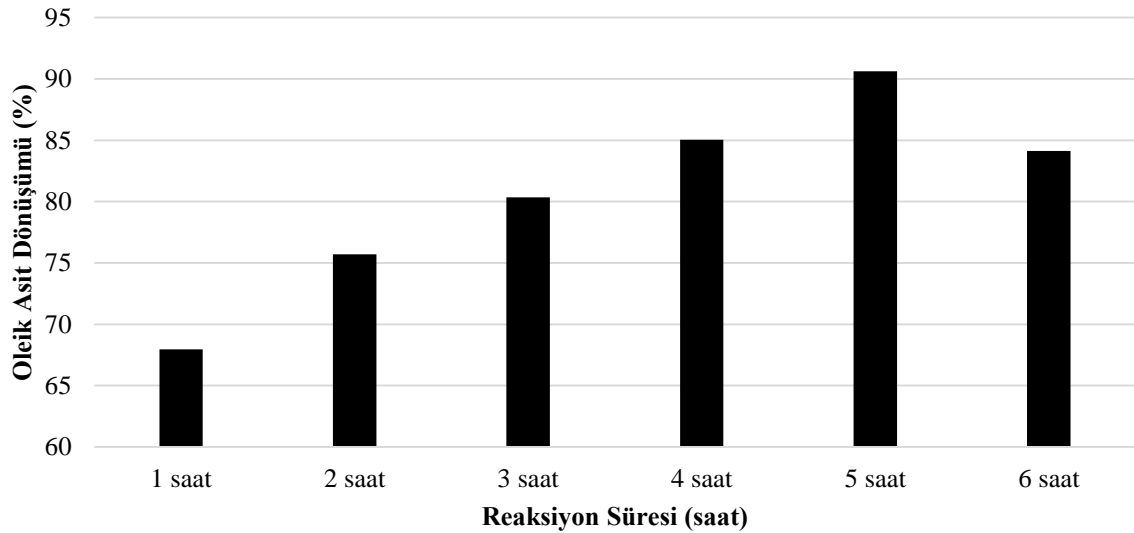
Table 1. Physical and chemical properties of Purolite CT169DR catalyst

Polimer yapısı	Divinilbenzen ile çapraz bağlanmış makro-gözenekli polistiren
Görünüş	Küresel boncuklar
Fonksiyonel grup	Sülfonik asit
İyonik form	H
Kuru ağırlık kapasitesi (min.) (eq/kg)	4,7
Nem tutma (%)	51-57 (H formunda)
Nem oranı (max.) (%)	3
Partikül boyut aralığı (μm)	425- 1200
<425 μm (max.) (%)	2
Yüzey alanı (m^2/g)	35- 50
Gözenek hacmi (mL/g)	0,3- 0,5
Orta gözenek çapı (Å)	250- 425
Özgül ağırlık	1,2
Çalışma sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	180 $^{\circ}\text{C}$ (356,0 $^{\circ}\text{F}$)

SONUÇLAR VE TARTIŞMA (SONUÇLAR VE TARTIŞMA)

Reaksiyon Süresinin Etkisi (Effect of Reaction Time)

Bu çalışmada reaksiyon süresi incelenirken diğer parametreleri sabit tutularak (ağırlıkça %9 katalizör miktarı, 6/1 metanol/yağ molar oranı) bir reaksiyon gerçekleştirilmiş ve reaksiyon süresi 1 saat-6 saat aralığında incelenmiştir. Şekil 1’de görüldüğü üzere % oleik asit dönüşümü 5 saate kadar sürekli artış göstermiş ve 90,62’ye ulaşmıştır. Ancak 5 saatten sonraki ilave artışlar, muhtemelen esterifikasyon reaksiyonunun tersinir karakterinden dolayı % oleik asit dönüşümünde bir azalmaya sebep olmuştur. Literatürdeki birçok çalışmada da belirtildiği üzere 5 saatlik reaksiyon süresinden sonra geri reaksiyon devreye girmiş ve ürünleri azaltmıştır (Moradi *ve diğ.*, 2021; Cao *ve diğ.*, 2021; Zhang *ve diğ.*, 2017). Bundan dolayı bu çalışma için en uygun reaksiyon süresi olarak 5 saat seçilmiştir.



Şekil 1. Purolite CT169DR katalizörü varlığında oleik asidin esterifikasyonu reaksiyonunda reaksiyon süresinin etkisi. Reaksiyon koşulları: ağırlıkça %9 katalizör miktarı; 6/1 metanol/oleik asit molar oranı; geri akış sıcaklığı (65°C).

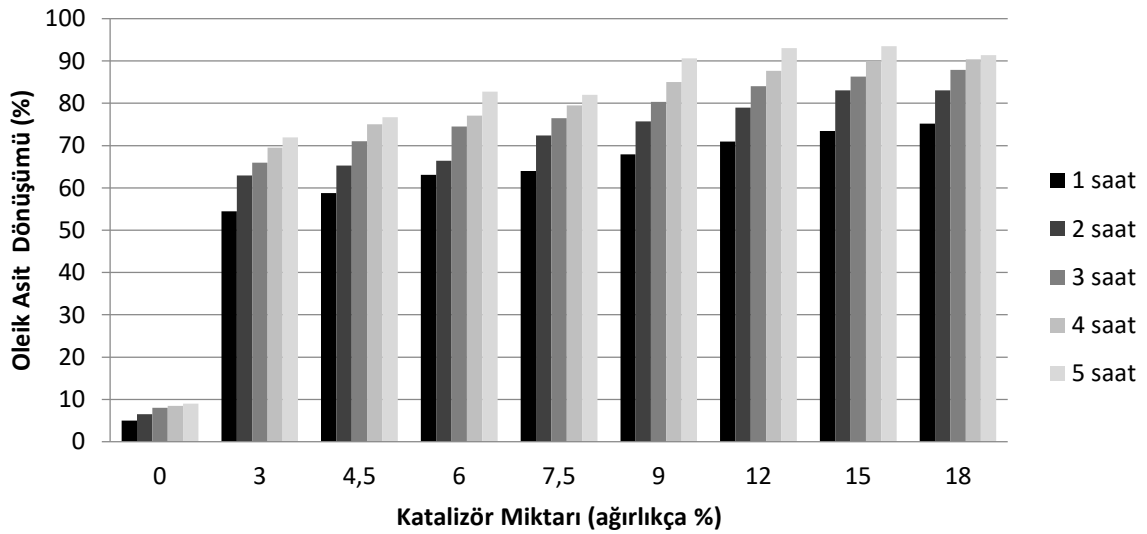
Figure 1. Effect of reaction time on esterification reaction of oleic acid in the presence of Purolite CT169DR catalyst. Reaction conditions: catalyst amount, 9 wt.%; methanol/oleic acid molar ratio, 6/1; reaction temperature, reflux temperature (65 °C).

Katalizör Miktarının Etkisi (Effect of Catalyst Amount)

Kullanılan katalizör miktarı, dönüşümü büyük ölçüde etkileyen önemli parametrelerdendir. Şekil 2’de görüldüğü üzere, katalitik olmayan bir reaksiyon sisteminde ve tüm reaksiyon sürelerinde oleik asit dönüşümü %10’dan daha düşük değerlerde elde edilmiştir. Oleik asit dönüşümüne katalizör miktarının etkisi ise diğer reaksiyon parametreleri sabit tutularak ve oleik asit ağırlığı esas alınarak ağırlıkça %3 - %18 aralığında incelenmiştir.

Şekil 2’de gösterildiği üzere, katalizör miktarı ağırlıkça %3’ten %15’e yükseldiğinde aktif bölgelerdeki artıştan kaynaklı oleik asit dönüşümünde sürekli bir artış gözlenmiştir (Senoyamak Tarakçı ve Ilgen, 2018). Başka bir deyişle giderek artan bir dönüşüm elde edilmesinin sebebi katalizör ve metanol arasındaki teması iyileştiren katalizör miktarının artışıdır (Gan *ve diğ.*, 2012). Katalizör miktarı ağırlıkça %18’e yükseltildiğinde ise kayda değer bir artış olmadığı gözlenmiştir. Örneğin, 5 saatlik bir reaksiyonun ardından ağırlıkça %15

katalizör miktarı ile elde edilen oleik asit dönüşümü %90 iken ağırlıkça %18 katalizör miktarının kullanıldığı reaksiyonda oleik asit dönüşümü %90,37 olarak bulunmuştur. Bununla birlikte, 5 saatlik bir reaksiyon sonunda ağırlıkça %9 katalizör miktarı ile elde edilen % oleik asit dönüşümü 90.62 iken %15 katalizör miktarı ile elde edilen % oleik asit dönüşümü 93,5 olarak bulunmuştur. Katalizör miktarında gerçekleştirilen yaklaşık 1,5 kat artış, % oleik asit dönüşümündeki artışa aynı oranda yansımamıştır. Bunun nedeni denge noktasına ulaşan katalizör, metanol ve oleik asit arasındaki kütle aktarım hızı veya temas hızıdır. (Lokman ve diğ., 2015). Benzer bir ifade ile artan katalizör miktarının reaksiyon ortamındaki maddelerin temaslarını kısıtlaması olarak değerlendirilmektedir. Bu nedenle tüm sonuçlar dikkate alındığında ayırma işlemini ve dolayısıyla maliyeti en aza indirmek için en uygun katalizör miktarının ağırlıkça %9 katalizör miktarı olduğu sonucuna varılmıştır. Literatürde katalizör miktarının dönüşüm üzerine benzer etkileri birçok çalışmada rapor edilmiştir. Örneğin, Gupta ve diğ., çalışmalarında süper-asit katalizör olan $\text{HClSO}_3\text{-ZrO}_2$ varlığında palm yağ asidinin esterifikasyonu incelemişler ve katalizör miktarının ağırlıkça %3,5'tan sonraki artışlarda aktif bölgelerin artışına bakılmaksızın dönüşüm üzerinde hiçbir etkisinin olmadığı sonucunu raporlamışlardır (Gupta ve diğ., 2020). Benzer sonuçlara Bai ve arkadaşlarının çalışmasında da rastlanmıştır. Çalışmada atık bitkisel yağın biyodizel üretiminde kullanılabilirliği incelenmiş ve öncelikle yağın SYA miktarını belli bir seviyeye düşürmek için H_2SO_4 katalizörü kullanılarak esterifikasyon reaksiyonuna tabi tutulmuştur. Esterifikasyon reaksiyonunda katalizör miktarının da etkisi araştırılmış ve katalizör miktarı, ağırlıkça %2'den %5'e arttırıldığında SYA dönüşümünün arttığı ancak %5'ten sonraki artışlarda SYA dönüşümünde herhangi bir artışın olmadığı rapor edilmiştir (Bai ve diğ., 2022).



Şekil 2. Purolite CT169DR katalizörü varlığında oleik asidin esterifikasyonu reaksiyonunda reaksiyon süresine karşı katalizör miktarının etkisi. Reaksiyon koşulları: 6/1 metanol/oleik asit molar oranı; geri akış sıcaklığı (65°C).

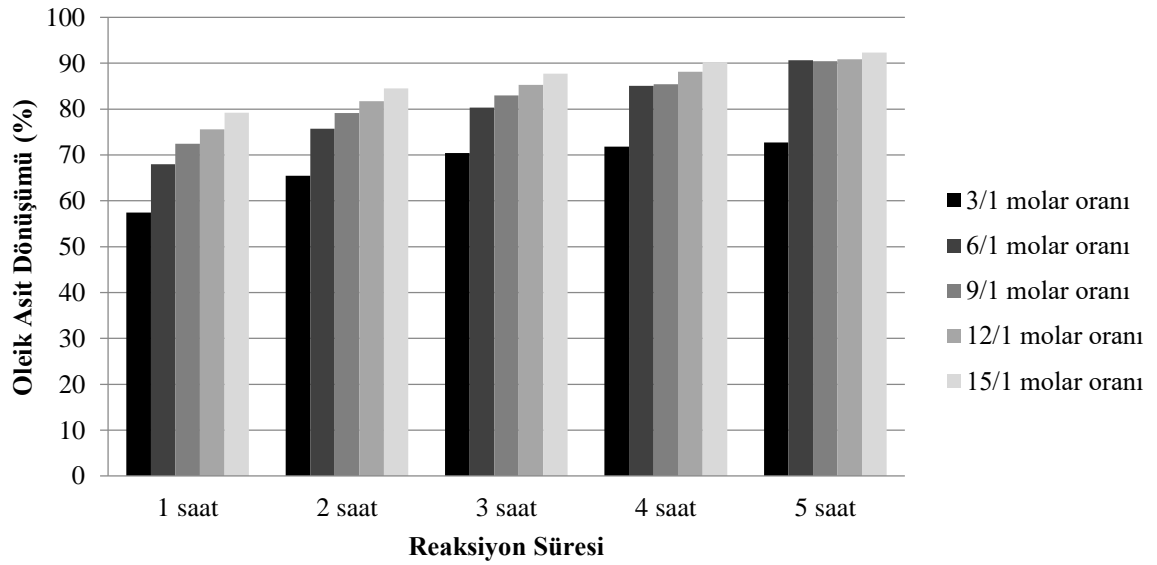
Figure 2. Effect of catalyst amount versus reaction time on esterification reaction of oleic acid in the presence of Purolite CT169DR catalyst. Reaction conditions: methanol/oleic acid molar ratio, 6/1; reaction temperature, reflux temperature (65 °C).

Metanol/Oleik Asit Molar Oranının Etkisi (Effect of Methanol/Oleic Acid Molar Ratio)

Esterifikasyon reaksiyon stokiyometrisine bakıldığında oleik asidin metanole molar oranı 1:1'dir. Bunun yanında, esterifikasyon reaksiyonu tersinir bir reaksiyon olduğundan aşırı alkol kullanımı dengeyi sağ

tarafa doğru kayarak yüksek verimli ester ürünü elde etmeyi mümkün kılmaktadır (Khan *ve diğ.*, 2021; Khazaai *ve diğ.*, 2021). Ayrıca fazla alkol kullanımı reaktanlar arasındaki yoğunluk farkının büyük olduğu durumlarda reaksiyon ortamının viskozitesini de düşürmeye yardımcı olmaktadır. Bu durum reaktanlar arasında temas yüzeyini arttırmaya yardımcı olmaktadır (Khan *ve diğ.*, 2021). Esterifikasyon reaksiyonlarında molar oranın artmasıyla elde edilen dönüşümün artması durumu literatürde sıklıkla rapor edilmiştir (Diaz-Felix *ve diğ.*, 2009; Lilja *ve diğ.*, 2002; Peng-Lim *ve diğ.*, 2013). Ancak fazla miktarda alkol kullanımının da bir sınırı vardır. Farklı çalışmalarda alkol konsantrasyonunu belirli sınırların üzerine çıkarmanın dönüşümü azalttığı veya önemli bir artış yaratmadığı görülmüştür (Khan *ve diğ.*, 2021; Jiang *ve diğ.*, 2013). Zheng *ve diğ.*, iyonik bir sıvı ile birleştirilmiş Bronsted asit-yüzey aktif madde katalizörü varlığında etanol ile oleik asit esterifikasyonunu incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada, 3/1, etanol/oleik asit molar oranından daha büyük değerlerdeki molar oranlarda muhtemelen oleik asit ve katalizörün belirli bir orandan sonraki aşırı alkol kullanımından dolayı aşırı derecede seyreltilmiş olacağından oleik asit dönüşümünde bir düşüş görmüşlerdir (Zheng *ve diğ.*, 2017).

Bu çalışmada, metanol/oleik asit molar oranının etkisi, reaksiyon süresine karşı, ağırlıkça %9 katalizör miktarı ve geri akış sıcaklığı (65°C) altında 5 farklı metanol/oleik asit molar oranında (3/1, 6/1, 9/1, 12/1, 15/1) denenmiştir. Şekil 3'te görüldüğü üzere, özellikle 5 saatlik reaksiyon süresinde metanol/oleik asit molar oranı 6/1 iken % oleik asit dönüşümü 90,62 olarak bulunmuş ve metanol/oleik asit molar oranındaki ilave artışlarda % oleik asit dönüşümü neredeyse sabit kalmıştır. Metanol/oleik asit molar oranı 2,5 kat arttırıldığında % oleik asit dönüşümünün ancak %92,32'ye yükseldiği görülmüştür. Alkolün aşırısının kullanımı geri kazanım için daha yüksek bir enerji gerektireceğinden ve metil esterin endüstriyel üretim maliyetini arttıracığından tercih edilmemektedir (Syazwani *ve diğ.*, 2017).



Şekil 3. Purolite CT169DR katalizörü varlığında oleik asidin esterifikasyonu reaksiyonunda reaksiyon süresine karşı metanol/oleik asit molar oranının etkisi. Reaksiyon koşulları: ağırlıkça %9 katalizör miktarı; geri akış sıcaklığı (65°C).

Figure 3. Effect of molar ratio of methanol to oleic acid versus reaction time on esterification reaction of oleic acid in the presence of Purolite CT169DR catalyst. Reaction conditions: catalyst amount, 9 wt.%; reaction temperature, reflux temperature (65 °C).

Reaksiyon Kinetiği (Reaction Kinetics)

Çalışmada elde edilen verilere uyum sağlayan kinetik modeli belirlemek amacı ile yalancı homojen birinci dereceden kinetik model önerilmiş ve reaksiyon hızı, denklem (4)'te görüldüğü şekliyle ifade edilmiştir.

$$-r_{OA} = k_f C_{OA} C_M - k_r C_{MeO} C_W \quad (4)$$

Burada, C_{OA} , C_M , C_{MeO} ve C_W terimleri sırasıyla, oleik asit, metanol, metil oleat ve suyun konsantrasyonlarını; k_f ve k_r terimleri ise, sırasıyla ileri ve geri reaksiyon hız sabitlerini göstermektedir. Nispeten yüksek miktarlarda metanol/oleik asit molar oranı kullanıldığından reaksiyon tersinmez olarak düşünülmüş ve esterifikasyon reaksiyonu boyunca metanol konsantrasyonunun sabit kaldığı kabul edilmiştir. Bu durumda, reaksiyon hız denklemi aşağıdaki şekilde basitleştirilmiş ve denklem (5) elde edilmiştir.

$$-r_{OA} = \frac{dC_{OA}}{dt} = k C_{OA} \quad (5)$$

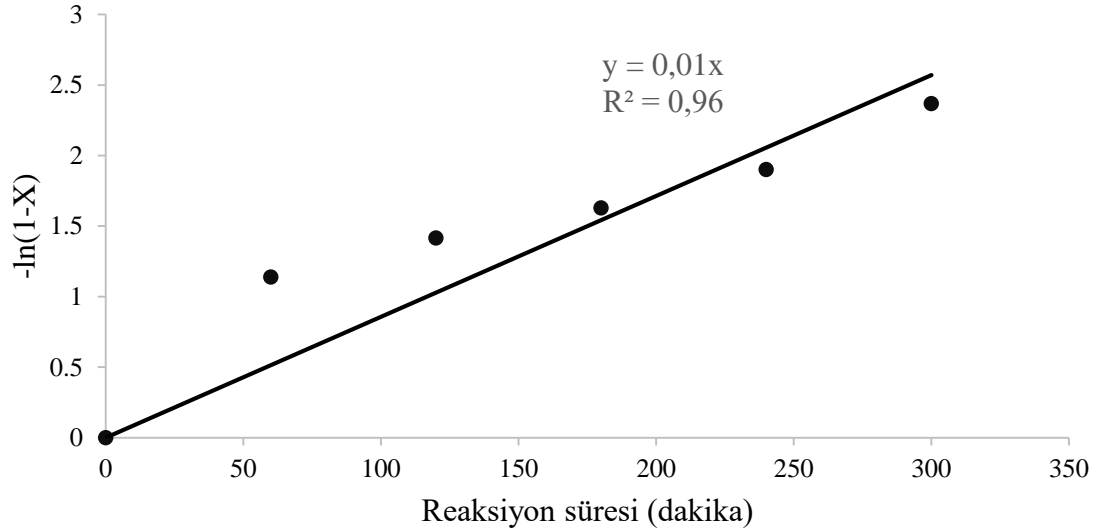
$$k = k_f C_M \quad (6)$$

$$C_{OA} = C_{OA_0} (1-X) \quad (7)$$

Burada C_{OA_0} ve X sırasıyla, oleik asidin başlangıç konsantrasyonunu ve oleik asit dönüşümünü ifade etmektedir. Denklem (5), (6) ve (7) birleştirilerek tekrar düzenlenmiş ve denklem (8) elde edilmiştir.

$$-\ln(1-X) = kt \quad (8)$$

Elde edilen bu denklemden yola çıkarak Şekil 4'te görüldüğü üzere, $-\ln(1-X)$ 'e karşı zaman grafiği çizilmiş ve reaksiyon hız sabiti $k = 0.01s^{-1}$ olarak bulunmuştur. Grafikten elde edilen regresyon katsayısı (R^2) ise yalancı homojen birinci dereceden kinetik modelin uygun olduğunu göstermektedir.



Şekil 4. Zamana karşı $-\ln(1-X)$ grafiği. Reaksiyon koşulları: 6/1 metanol/oleik asit molar oranı, ağırlıkça %9 katalizör miktarı, geri akış sıcaklığı (65°C)

Figure 4. Plot of $-\ln(1-X)$ versus time. Reaction conditions: methanol/oleic acid molar ratio, 6/1; catalyst amount, 9 wt.%; reaction temperature, reflux temperature (65 °C).

Bununla birlikte, literatürde de yalancı homojen birinci dereceden kinetik model önermesinin uygun bulunduğu birçok çalışma bulunmaktadır (Olagbende *ve diğ.*, 2021; Nandi *ve diğ.*, 2021; Salsabila *ve diğ.*, 2020; Prasertpong *ve diğ.*, 2020; Senoymak Tarakçı ve Ilgen, 2018).

SONUÇLAR VE TARTIŞMA (RESULT AND DISCUSSION)

Biyodizel üretim prosesi esnasında maliyet olarak uygun olması açısından sıklıkla tercih edilen atık bitkisel ve hayvansal yağların içeriğindeki yüksek miktarda bulunan SYA değerini belirli bir seviyenin (>2) altına düşürmek gerekmektedir. Çalışmada bu amaç doğrultusunda tercih edilen heterojen asit katalizörlerden Purolite CT169DR katalizörü, yüksek asit konsantrasyonu, çevreye zararsız oluşu ve ticari olarak kolay ulaşılabilir olması gibi özelliklere sahip olan iyon değiştirici reçine grubuna aittir. Çalışma süresince, Purolite CT169DR asidik heterojen katalizörü varlığında oleik asidin metanol ile esterifikasyon reaksiyonunda katalizör miktarı, metanol/oleik asit molar oranı ve reaksiyon süresi gibi reaksiyon parametrelerinin etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Purolite CT169DR katalizörü, oleik asit esterifikasyonunda iyi bir katalitik aktivite göstermiştir. Elde edilen en uygun reaksiyon koşulları olan ağırlıkça %9 katalizör miktarı, 6/1 metanol/oleik asit molar oranı ve 5 saatlik reaksiyon süresinde %90,62 değerinde oleik asit dönüşümü elde edilmiştir. Ayrıca çalışmada reaksiyon kinetiği de incelenmiştir. Reaksiyonun yalancı homojen birinci dereceden kinetik modele uygunluğu gösterilmiş ve reaksiyon hız sabiti (k) değeri $0.01s^{-1}$ olarak bulunmuştur.

SEMBOLLER (SYMBOLS USED)

C_{OA}	Oleik asit konsantrasyonu	[mol/l]
C_M	Metanol konsantrasyonu	[mol/l]
C_{MeO}	Metil oleat konsantrasyonu	[mol/l]
C_W	Su konsantrasyonu	[mol/l]
C_{OA_0}	Oleik asidin başlangıç konsantrasyonu	[mol/l]
C_{KOH}	KOH çözeltisi konsantrasyonu	[mol/l]
k_f	İleri reaksiyon hız sabiti	[1/s]
k_r	Geri reaksiyon hız sabiti	[1/s]
MW_{OA}	Oleik asidin moleküler ağırlığı	[g/mol]
m_s	Numune ağırlığı	[gr]
$-r_{OA}$	Reaksiyon hızı	[mol/s.l]
R^2	Regresyon katsayısı	
X	Oleik asit dönüşümü	
V_{KOH}	KOH çözeltisinin hacmi	[ml]

KISALTMALAR (ABBREVIATIONS)

SYA	Serbest Yağ Asidi
M	Metanol
MeO	Metil oleat
OA	Oleik asit
W	Su

KAYNAKLAR (REFERENCES)

Abidin, Z. S., Saha B., 2017, Environmentally Bening Biodiesel Production from Renewable Sources”, The Water-Feed- Energy Nexus: Processes, Technologies, and Challenges, CRC Press, 333-362.

- Alhassani, M. H., Al-Jubouri, S. M., Noori, W. O., Al-Jendeel, H. A., 2018, "Esterification Reaction Kinetics Using Ion Exchange Resin Catalyst by Pseudo-Homogenous and Eley-Ridel Models", *International Journal of Engineering (IJE) IJE TRANSACTIONS B : Applications*, Cilt 31, Sayı 8, ss. 1172-1179.
- Ali, S. H., Tarakmah, A., Merchant, S. Q., Al-Sahhaf, T., 2007, "Synthesis of esters: Development of the rate expression for the Dowex 50 Wx8-400 catalyzed esterification of propionic acid with 1-propanol", *Chem. Eng. Sci.*, Cilt 62, Sayı 12, ss. 3197- 3217.
- Bai, H., Tian, J., Talifu, D., Okitsu, K., Abulizi, A., 2022, "Process optimization of esterification for deacidification in waste cooking oil: RSM approach and for biodiesel production assisted with ultrasonic and solvent", *Fuel*, Cilt 318, 123697.
- Bamoharram, F. F., Heravi, M. M., Roshani, M., Jahangir, M., Gharib, A., 2006, "Preyssler catalyst, $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$: A green, efficient and reusable catalyst for esterification of salicylic acid with aliphatic and benzylic alcohols", *Appl. Catal., A*, Cilt 302, Sayı 1, ss. 42-47.
- Banchero, M., Gozzelino, G., 2018, "A Simple Pseudo-Homogeneous Reversible Kinetic Model for the Esterification of Different Fatty Acids with Methanol in the Presence of Amberlyst-15" *Energies*, Cilt 11, Sayı 7, ss. 1843-1854.
- Cao, M., Peng, L., Xie, Q., Xing, K., Lu, M., Ji, J., 2021, "Sulfonated Sargassum horneri carbon as solid acid catalyst to produce biodiesel via esterification", *Bioresource Technology*, Cilt 324, 124614.
- Demirbas, A., 2008, "Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats", *Energy Convers. Manage.*, Cilt 49, ss. 125–130.
- Diaz-Felix, W., Riley, M. R., Zimmt, W., Kazz, M., 2009, "Pretreatment of yellow grease for efficient production of fatty acid methyl esters" *Biomass and Biorefinery*, Cilt 33, Sayı 4, ss. 558-563.
- Feng, Y., He, B., Cao, Y., Li, J., Liu, M., Yan, F., Liang, X., 2010, "Biodiesel Production using Cation-Exchange Resin as Heterogeneous Catalyst", *Bioresour. Technol.*, Cilt 101, Sayı 5, ss. 1518-1521.
- Galia, A., Scialdone, O., Tortorici, E., 2011, "Transesterification of rapeseed oil over acid resins promoted by supercritical carbon dioxide", *J. of Supercritical Fluids*, Cilt 56, ss. 186-193.
- Gan, S., Ng, H. K., Chan, P. H., Leong, F. L., 2012, "Heterogeneous free fatty acids esterification in waste cooking oil using ion-exchange resins", *Fuel Process. Technol.*, Cilt 102, ss. 67–72.
- Gupta, A. R., Chiplunkar, P. P., Pratap, A. P., Rathod, V. K., 2020, "Esterification of Palm Fatty Acid Distillate for FAME Synthesis Catalyzed by Super-Acid Catalyst $\text{HClSO}_3\text{-ZrO}_2$ ", *Waste and Biomass Valorization*, Cilt 12, ss. 281-292.
- İlgen, O., 2014, "Investigation of reaction parameters, kinetics and mechanism of oleic acid esterification with methanol by using Amberlyst 46 as a catalyst", *Fuel Process. Technol.*, Cilt 124, ss. 134–139.
- Jiang, Y., Lu, J., Sun, K., Ma, L., Ding, J., 2013, "Esterification of oleic acid with ethanol catalyzed by sulfonated cation exchange resin: Experimental and kinetic studies", *Energy Convers. Manage.*, Cilt 76, ss. 980-985.
- Kaur, N., Ali, A., 2015, "Lithium zirconate as solid catalyst for simultaneous esterification and transesterification of low quality triglycerides", *Appl. Catal., A*, Cilt 489, ss. 193–202.
- Khan, Z., Javed, F., Shamair, Z., Hafeez, A., Fazal, T., Aslam, A., Zimmerman, W. B., Rehman, F., 2021, "Current developments in esterification reaction: A review on process and parameters", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Cilt 103, ss. 80-101.
- Khazaai, S. N. M., Yiting, S., Rahim, M. H. A., Ibrahim, M. L., Maniam, G. P., 2021, "Application of Waste Catalyst CaO-SiO_2 in the Transesterification of Palm Oil", *Malaysian Journal of Analytical Sciences*, Cilt 25, Sayı 3, ss. 490-497.
- Kitakawa, N. S., Honda, H., Kuribayashi, H., Toda, T., Fukumura, T., Yonemoto, T., 2007, "Biodiesel Production using Anionic Ion-Exchange Resin as Heterogeneous Catalyst", *Bioresour. Technol.*, Cilt 98, Sayı 2, ss. 416-421.

- Lachter, E. R., Rodrigues, J. A., Teixeira, V. G., Mendonça, R. H., Ribeiro, P. S., Estupinan, S. V., 2019, Use of Ion-Exchange Resins in Alkylation Reactions. In: Inamuddin, Rangrez T., M. Asiri A. (eds) Applications of Ion Exchange Materials in Chemical and Food Industries. Springer, Cham.
- Lam, M. K., Lee, K. T., Mohamed, A. R., 2010, "Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review", *Biotechnol. Adv.*, Cilt 28, Sayı 4, ss. 500-518.
- Leyva, F., Orjuela, A., Miller, D. J., Gil, I., Vargas, J., Rodriguez, G., 2013, "Kinetics of Propionic Acid and Isoamyl Alcohol Liquid Esterification with Amberlyst 70 as Catalyst" *Ind. Eng. Chem. Res.*, Cilt 52, ss. 18153-18161.
- Li, X., Tong, D., Hu, C., 2015, "Efficient production of biodiesel from both esterification and transesterification over supported SO_4^{2-} - MoO_3 - ZrO_2 - Nd_2O_3 / SiO_2 catalysts", *J. Energy Chem.*, Cilt 24, Sayı 4, ss. 463-471.
- Lilja, J., Aumo, J., Salmi, T., Murzin, D. Y., Maki-Arvela, P., Sundell, M., Ekman, K., Peltonen, R., Vainio, H., 2002, "Kinetics of esterification of propanoic acid with methanol over a fibrous polymer-supported sulphonic acid catalyst", *Applied Catalysis A: General*, Cilt 228, Sayı 1-2, ss. 253-267.
- Liu, Y., Lu, H., Nyarko, K. A., MacDonald, T., Tavlarides, L. L., Liu, S., Liang, B., 2016, "Kinetic studies on biodiesel production using a trace acid catalyst", *Catal. Today*, Cilt 264, ss. 55-62.
- Lokman, I. M., Rashid, U., Taufiq-Yap, Y. H., Yunus, R., 2015, "Methyl ester production from palm fatty acid distillate using sulfonated glucose-derived acid catalyst", *Renewable Energy*, Cilt 81, ss. 347-354.
- Lou, W. Y., Zong, M. H., Duan, Z. Q., 2008, "Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts", *Bioresour. Technol.*, Cilt 99, Sayı 18, ss. 8752- 8758.
- Moradi, P., Saidi, P., Najafabadi, A. T., 2021, "Biodiesel production via esterification of oleic acid as a representative of free fatty acid using electrolysis technique as a novel approach: Non catalytic and catalytic conversion", *Process Safety and Environmental Protection*, Cilt 147, ss. 684-692.
- Nandi, S., Bhattacharyya, R., Mandal, B., 2021, "Optimization and kinetics of biodiesel from joboba (*Simmondsia chinensis* L. Schneider) oil", *World Scientific News*, Cilt 159, ss. 108-121.
- Olagbende, O. H., Falowo, O. A., Latinwo, L. M., Betiku, E., 2021, "Esterification of *Khaya senegalensis* seed oil with a solid heterogeneous acid catalyst: Modeling, optimization, kinetic and thermodynamic studies", *Cleaner Engineering and Technology*, Cilt 4, ss. 100200.
- Peng-Lim, B., Ganesan, S., Maniam, G. P., Khairuddean, M., Efendi, J., 2013, "A new heterogeneous acid catalyst for esterification: Optimization using response surface methodology", *Energy Conversion and Management*, Cilt 65, ss. 392-396.
- Pesaresi, L., Brown, D. R., Lee, A. F., Montero, J. M., Williams, H., Wilson, K., 2009, "Cs-doped $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ catalysts for biodiesel applications", *Appl. Catal., A*, Cilt 360, Sayı 1, ss. 50-58.
- Prasertpong, P., Shimpalee, S., Tippayawong, N., 2020, "Kinetic model for esterification of oleic acid catalyzed by a green catalyst in ethanol", *Energy Reports*, Cilt 6, ss. 66-70.
- Purolite, *Product Data Sheet*, <https://www.purolite.com/product-pdf/CT169DR.pdf>, ziyaret tarihi: 10.03.2022.
- Salsabila, R., Perdani, M. S., Kitikawa, N. S., Hermansyah, H., 2020, "Production of methyl caffeate as an intermediate product to produce caffeic acid phenethyl ester by esterification using cation-exchange resin", *Energy Reports*, Cilt 6, ss. 528-533.
- Senoyamak Tarakçı, M. I., Ilgen, O., 2018, "Esterification of Oleic Acid with Methanol Using $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ as a Heterogeneous Catalyst", *Chem. Eng. Technol.*, Cilt 41, Sayı 4, ss. 845-852.
- Sepulveda, J. H., Yori, J. C., Vera, C. R., 2005, "Repeated use of supported $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ catalysts in the liquid phase esterification of acetic acid with butanol", *Appl. Catal., A*, Cilt 288, Sayı 1-2, ss. 18-24.
- Shu, Q., Yang, B., Yuan, H., Qing, S., Zhu, G., 2007, "Synthesis of biodiesel from soybean oil and methanol catalyzed by zeolite beta modified with La^{3+} ", *Catal. Commun.*, Cilt 8, Sayı 12, ss. 2159- 2165.

- Sirisomboonchai, S., Abuduwayiti, M., Guan, G., Samart, C., Abliz, S., Hao, X., Kusakabe, K., Abudula, A., 2015, "Biodiesel production from waste cooking oil using calcined scallop shell as catalyst", *Energy Conversion and Management*, Cilt 95, ss. 242–247.
- Syazwani, O. N., Teo, S. H., Islam, A., Taufiq-Yap, Y. H., 2017, "Transesterification activity and characterization of natural CaO derived from waste venus clam (*Tapes belcheri* S.) material for enhancement of biodiesel production", *Process Safety and Environmental Protection*, Cilt 105, ss. 303-315.
- Veljković, V. B., Lekićević, S. H., Stamenković, O. S., Todorović, Z. B., Lazic, M. L., 2006, "Biodiesel Production from Tobacco (*Nicotiana Tabacum* L.) Seed Oil with a High Content of Free Fatty Acids", *Fuel*, Cilt 85, Sayı 17-18, ss. 2671-2675.
- Verhoef, M. J., Kooyman, P. J., Peters, J. A., Bekkum, H. V., 1999, "A study on the stability of MCM-41-supported heteropoly acids under liquid- and gas-phase esterification conditions", *Microporous Mesoporous Mater.*, Cilt 27, Sayı 2-3, ss. 365-371.
- Yun, L., Ling, W., 2009, "Bio-Diesel Preparation from Waste Oil using Cation Exchange Resin as Heterogeneous Catalyst" *Chem. Technol. Fuels Oils*, Cilt 45, Sayı 6, ss. 417-424.
- Zhang, H., Li H., Pan, H., Liu, X., Yang, K., Huang, S., Yang, S., 2017, "Efficient production of biodiesel with promising fuel properties from *Koelreuteria integrifoliola* oil using a magnetically recyclable acidic ionic liquid", *Energy Conversion and Management*, Cilt 138, ss. 47-53.
- Zhang, X., Deng, Q., Han, P., Xu, J., Pan, L., Wang, L., Zou, J., 2016, "Hydrophobic Mesoporous Acidic Resin for Hydroxyalkylation/Alkylation of 2-Methylfuran and Ketone to High-Density Biofuel" *AIChE Journal*, Cilt 63, Sayı 2, ss. 680-688.
- Zheng, Y., Zheng, Y., Yang, S., Guo, Z., Zhang, T., Song, H., Shao, Q., 2017, "Esterification synthesis of ethyl oleate catalyzed by Brønsted acid–surfactant-combined ionic liquid", *Green Chemistry Letters and Reviews*, Cilt 10, Sayı 4, ss. 202-209.