

ATIK YAĞLARDAN BİYODİZEL ÜRETİMİNDE YENİLİKÇİ BİYOKÖMÜR KATALİZÖRÜ

Gökçen AKGÜL^{1*}, Sözer SÖZER¹, Mustafa CULFA¹
*gokcen.akgul@erdogan.edu.tr

¹*Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Enerji Sistemleri
Mühendisliği Bölümü, 53100, Rize, Türkiye*

Özet

Fosil yakıtların hızla tükenmeye başlamasıyla birlikte alternatif enerji kaynakları enerji üretiminde önemli bir rol üstlenmeye başlamıştır. Bunlardan birisi de biyodizeldir. Biyodizel üretiminde farklı ve yerli katalizörler geliştirilmesi bu çalışmanın amacıdır. Bu projede ucuz ve yenilenebilir karbon esaslı olan biyokömürlerin biyodizel üretiminde katalizör olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. GC-MS, SEM, FTIR gibi analiz yöntemleri ile çalışma detaylandırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, biyokömürlerin katalizör olarak kullanılabilirliğini, özellikle asit aktivasyonu ile türetilen katalizörlerin çok defa kullanılma avantajı olduğunu göstermektedir. Bu çalışma ile yenilenebilir enerji kaynaklarından hem biyodizel hem de biyokömür kullanımı konusunda değerli veriler elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: biyokömür, biyodizel, katalizör

A NOVEL BIOCHAR CATALYST FOR BIODIESEL PRODUCTION FROM WASTE COOKING OIL

Abstract

Alternative energy resources has been becoming an important aspect of energy production since fossil fuels are depleting very fast. One of the alternative energy resources is biodiesel. Development of different catalysts for the production of biodiesel is the aim of this study. In this project, the use of cheap and renewable carbon based biochar as a catalyst in biodiesel production has been investigated and the study was detailed such methods GC-MS, SEM, and FTIR. The results show that biochar can be used as a catalyst, especially the catalysts derived by acid activation have the advantage of repeated use. This study has provided valuable data on the use of both biodiesel and biochar in renewable energy sources.

Key Words: biochar, biodiesel, catalyst

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun artışı ve hızlı teknolojik gelişmeler nedeniyle insanlığın enerji ihtiyacı giderek artmaktadır. Dünyanın ana enerji kaynağı petrol, doğalgaz, kömür gibi fosil yakıtlardır ve enerji üretimi genel olarak bu yakıtların yakılmasıyla sağlanır. Fosil enerji rezervlerinin giderek azaldığı ve yakın bir gelecekte tükeneceği de bilinen bir gerçektir [1].

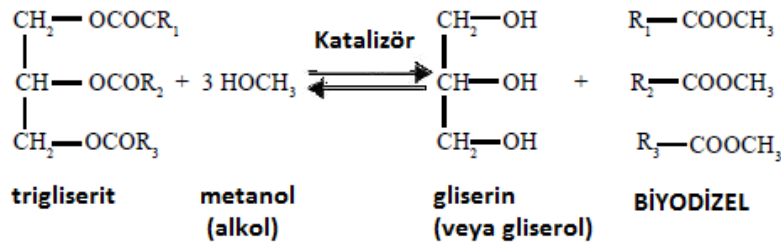
Diğer yandan, yanma reaksiyonları sonucu karbondioksit gazı ortaya çıkar. Bu gaz günümüzde ekosistemin tolere edemeyeceği bir seviyeye ulaşmış ve atmosferde birikmeye başlamıştır. Karbon dioksit gazı dünyayı adeta bir battaniye gibi sararak sera etkisi oluşturmakta ve dünya iklimini daha sıcak hale getirmektedir.

Enerji kaynakları rezervlerinin azalması ve fosil kaynakların kullanımının iklim değişikliğine olan negatif etkileri nedeniyle yerel, sürdürülebilir ve temiz enerji kaynaklarının kullanımının önemi artık anlaşılmıştır [2-4].

Fosil yakıtların yerine sürdürülebilir, alternatif bir enerji kaynağı olan biyokütle ve biyodizelin kullanılması, hem artan enerji ihtiyacını karşılamaya, hem de karbondioksit emisyonlarının azaltılmasına katkılar sağlayan opsiyonlardan bir tanesidir [5].

Biyodizel, bitkisel ve hayvansal yağların bir katalizör eşliğinde kısa zincirli bir alkolle (metanol, etanol veya diğer uygun alkoller) reaksiyonu sonucunda açığa çıkan ve yakıt olarak kullanılabilen bir transesterifikasyon ürünüdür. Biyodizel üretimi için atık, kullanılmış veya sırf biyodizel üretimi amaçlı üretilen yenilemeyen yağlar kullanılabilir, ancak atık yağların kullanımı çevre ve enerji bakımından daha ekonomiktir.

Transesterifikasyon prosesi ile yağ içindeki trigliseritlerin hidrolizi ile ortaya çıkan ve serbest halde bulunan yağ asitleri, alkol ile tepkimeye girer ve yağ asidi ester karışımı (biyodizel) ve gliserin meydana gelir (Şekil 1).



Şekil 1. Transesterifikasyon reaksiyonu

Transesterifikasyon reaksiyonunda katalizör önemli bir rol oynar; hem yavaş olan transesterifikasyon reaksiyonunun hızını artırır, hem de biyodizel ürün verimini yükseltir. Katalizörsüz reaksiyonun tamamlanması, yüksek sıcaklıklar ve basınç gerektirirken, reaksiyon hızı da çok düşüktür ve biyodizel verimi azdır. Bu yüzden transesterifikasyon reaksiyonunda mutlaka katalizör kullanılmalıdır. Ayrıca, katalizörlerin asit veya bazik özelliklerinden de faydalanılır.

Biyodizel üretiminde kullanılan katalizörler, homojen, heterojen ve biyokatalizörler olmak üzere üç temel çeşide ayrılırlar [6-8]. Homojen katalizörler, reaksiyon ortamı ile aynı fazda bulunabilen maddelerdir. Örneğin sülfürik asit veya sodyum hidroksit homojen katalizörler grubuna girer. Heterojen katalizörler, reaksiyon ortamı ile aynı fazda olmayan katalizörlerdir. Sıvı ortama eklenen katı metal oksitler, metalik katalizörler, heterojen katalizörlerdir. Biyokatalizörler sınıfına ise enzimler, algler, funguslar, mikrobiyal bakteriler gibi biyolojik maddeler girmektedir, homojen veya heterojen olabilirler [9].

Bazen homojen katalizörler, katı heterojen destek maddeleri ile taşınırlar. Bu işlemin avantajı, katalizörün yüzeye sabitlenmesi, yüzey alanlarının artırılması, daha az korozyon ve reaksiyon sonrası katalizörün ortamdan kolayca uzaklaştırılabilmesidir. Örneğin Al_2O_3 veya silika destek maddesine tutundurulmuş metal oksitler gibi katalizörler bu gruptandır [10].

Biyodizel üretimi sonrası, biyodizelin kullanıma hazır hale gelmesi için barındırdığı katalizörün uzaklaştırılması gerekir. Bu yüzden heterojen katalizörler homojen katalizörlere göre daha fazla tercih edilirler. Homojen katalizörler reaksiyon ortamında kaldığı halde ve uzaklaştırılması için yıkama, kurutma gibi ekstra işlemler gerektirdiği halde, heterojen katalizörler reaksiyon ortamından süzme gibi basit fiziksel yöntemlerle uzaklaştırılabilirler ve daha kaliteli biyodizel elde edilir. Ayrılan katalizör tekrar kullanılabilir [11].

Diğer yandan asidik heterojen katalizörler, bazik heterojen katalizörlere göre daha fazla tercih edilir çünkü transesterifikasyon sırasında istenmeyen sabun oluşumundan kaçınılır.

Çok çeşitli asit karakterli heterojen katalizörler biyodizel üretiminde kullanılır, örneğin geçiş metal oksitleri, metal alaşımlar veya zeolitler [6,10–13]. Bu çalışmanın konusu olan karbon temelli katı asit katalizörler esterifikasyon reaksiyonlarında başarı ile uygulanmaktadır. Konwar ve diğerleri [14] biyodizel üretiminde kullanılan karbon katalizörler ve son gelişmeleri yayınlamışlardır. Biyodizel üretim prosesini “yeşil ve temiz” yapmak için biyokütle gibi yenilenebilir enerji kaynağından karbon esaslı katalizör geliştirmenin önemini vurgulamışlardır ve daha ekonomik olduğunu belirtmişlerdir. Karbon esaslı katalizörler atık biyokütle kaynaklarından üretilebilirler. Yüzey fonksiyonel gruplarınca zengin olduklarından asit veya baz karakteristik gösterebildikleri gibi, yüksek yüzey alanlı ve termal kararlı özellikleri nedeniyle ideal katalizör ve katalizör destek malzemesi olarak değerlendirilmektedir.

Zhou ve diğerleri [15] bambu biyokütlesini kısmen karbonize ederek bir karbon materyal üretmişlerdir. Sülfürik asit ile muamele ederek asit özelliği artırılan bu karbonu oleik asidin etanol ile esterifikasyonunda katalizör olarak kullanmışlardır. Esterifikasyon reaksiyonu 90 °C ve 2 saat gibi bir sürede %98 başarı ile gerçekleştirilmiştir. Katalizör tekrar kullanıldığında halen %94 etkili olduğu görülmüştür.

Son yıllarda benzer olarak türetilen asidik karbonize materyalin katalizör olarak transesterifikasyon reaksiyonlarında biyodizel üretme amacıyla kullanımı ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır [16–18]. Bu çalışmalara göre, biyokütle 300-500 °C gibi kısmen düşük sıcaklıklarda inert atmosfer ortamında (N₂ veya Ar gazı ile) veya kısmi hava içeren ortamda karbonize edilmektedir yani piroliz edilmektedir ve oluşan katı ürün-karbonize materyal biyokömür (biochar) olarak adlandırılmaktadır. Biyokömür, yüzey fonksiyonel gruplarca zengindir ve bu gruplar asit veya baz özellik de göstermektedir. İleri basamak olarak türetilen biyokömür, biyodizel reaksiyonlarında homojen katalizör olarak kullanılan H₂SO₄ ile muamele edilerek biyokömürün asidik karakteri artırılır. Transesterifikasyon reaksiyonlarında asidik katı katalizör olarak başarı ile kullanılır. Reaksiyon ortamından kolayca ayrılabilmesinin yanında çok defa kullanılma avantajına da sahiptir. Biyokömürün katalizör olarak biyodizel üretiminde kullanılması, hem alternatif, yerel ve yenilenebilir biyokütle enerji kaynağının değerlendirilmesi hem de diğer alternatif enerji kaynağı olan biyodizel üretiminde etkili olması bakımından önemlidir.

Biyokömür, aktif karbondan farklı bir materyaldir. Aktif karbona göre karbon içeriği daha azdır ancak yüzey fonksiyonel gruplarınca daha zengindir. Ayrıca aktif karbon üretimine göre daha düşük sıcaklıklarda türetilir ve aktif karbon üretimindeki gibi yüzeyin aktivasyonunu sağlamak için kimyasallarla muamele edilmesine gerek yoktur. Biyokömür jenerik bir terimdir ve karakteristikleri üretildiği biyokütlenin cinsine ve piroliz koşullarına göre çok değişmektedir [19].

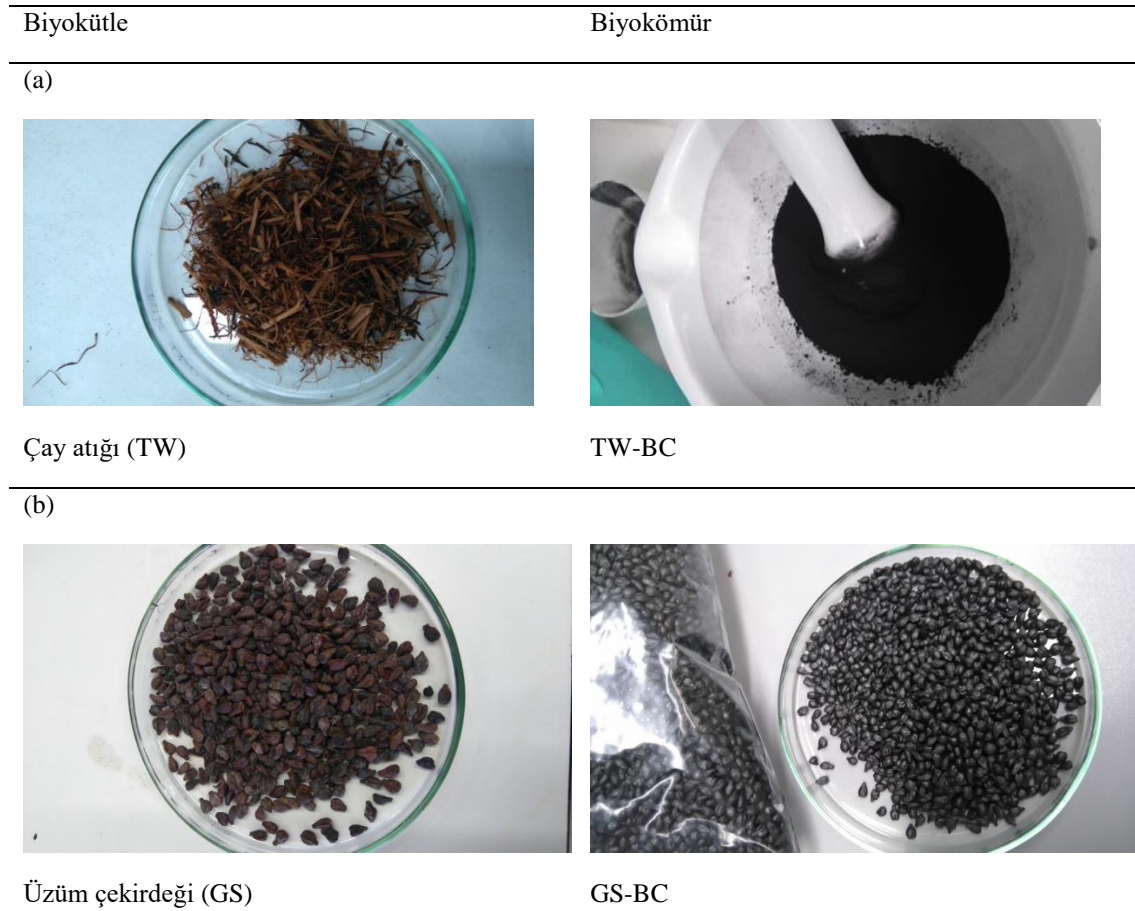
Bu çalışmada çayın ve üzümün işlenmesi sonucu açığa çıkan çay farika atığı biyokütlesi ve üzüm çekirdeği biyokütlesinden biyokömür türetilmiş ve elde edilen biyokömürün atık pişirme yağından biyodizel üretiminde katı asidik katalizör olarak kullanılabilirliği incelenmiştir.

2. DENEYSEL

Bu çalışmada öncelikle çay fabrika atığı biyokütlesi ve üzüm çekirdeği biyokütlesinden katalizörler hazırlanmış, daha sonra biyodizel üretiminde kullanılmıştır. Katalizörler ve biyodizel numuneleri karakterize edilmiştir.

2.1 Katalizörlerin hazırlanması

Biyokömür numuneleri çay atıklarından 300°C’de, üzüm çekirdeklerinden 600°C’de inert atmosferde türetilmiştir (Şekil 1). Reaksiyon süreleri istenilen sıcaklıkta sabit kalacak şekilde sırasıyla 30 dakika ve 2 saat şeklindedir. Isıtma hızı 10 °C/dk’dır. Biyokömür üretimiyle ilgili daha detaylı bilgiye RTEÜ BAP 2014.109.04.01 nolu projenin Sonuç Raporu ve “Report to COST Action TD1107 STSM Reference Number: COST-STSM-TD1107-30627” kaynaklarından ulaşılabilir.



Şekil 1. (a) çay atıklarından biyokömür (TW-BC) ve (b) üzüm çekirdeğinden biyokömür (GS-BC)

Üzüm çekirdekleri ve çay atıkları biyokömür haline getirilirken herhangi bir şekilde öğütme işlemine tabi tutulmamıştır. Çay atıkları biyokömüre dönüştürüldükten sonra kolaylıkla parçalanır hale gelmiştir. Bu biyokömür pulverizörde (Fritsch Pulverisette 9) 1,5 dk öğütülmüş ve 150 µm elekten elenmiştir. Üzüm çekirdeği biyokömürü olduğu şekilde kullanılmıştır.

Türetilen biyokömür numuneleri ayrı ayrı derişik H₂SO₄ ile muamele edilmiştir. Bunun için 5 gr biyokömürle 50 ml derişik H₂SO₄ düztabanlı balon kaba eklenmiş, geri soğutucu düzeneği altında 150 °C sıcaklıkta 7 saat boyunca karıştırılarak ısıtılmıştır. Daha sonra biyokömür numunesi süzölmüş ve yıkama

suyu pH değeri yaklaşık 7 oluncaya kadar su ile yıkanmıştır. En son olarak etüvde 100 °C'de bir gece boyunca kurutulmuştur. Türetilen katalizörler TW-BCH ve GS-BCH olarak adlandırılmıştır.

Katalizörlerin yapısal karakterizasyonları Scanning Electron Microscope SEM (JEOL/ JSM-6610), FT-IR (Perkin Elmer, Spectrum 100 ATR) ve BET (Quantachrome Autosorb 1C and Quantachrome ASiQwin™) ile yapılmıştır. Elemental analizler LECO CHNS 932, pH değerleri Metrohm-914 type pH/conductometer ile ölçülmüştür.

2.2 Biyodizelin üretilmesi

Atık pişirme yağı (zeytinyağı) bir restorandan temin edilmiştir. Atık yağın yoğunluk, serbest yağ asidi oranı ve asit sayısı belirlenmiştir. Deneylerde kullanılmadan önce atık yağ kaba filtre kâğıdından birkaç kez süzölmüştür.

Biyodizel deneylerinde alkol:yağ oranı 6:1 olarak belirlenmiştir. Alkol olarak metanol kullanılmıştır. Yağ ağırlığının %5'i kadar katalizör kullanılmıştır. Geri soğutuculu düzenekte karıştırılarak 80 °C sıcaklıkta 6-7 saat süre ile transesterifikasyon reaksiyonunun gerçekleşmesi sağlanmıştır. Oluşan yağ asidi metil esterleri (FAME) gaz kromatografisi (Shimadzu GC-MS 2010 plus) ile analizlenmiştir.

TW-BCH ve GS-BCH'in aktivitesini karşılaştırmak için H₂SO₄ ve asit ile muamele edilmemiş biyokömürler de katalizör olarak kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1 Katalizörlerin karakterizasyonu

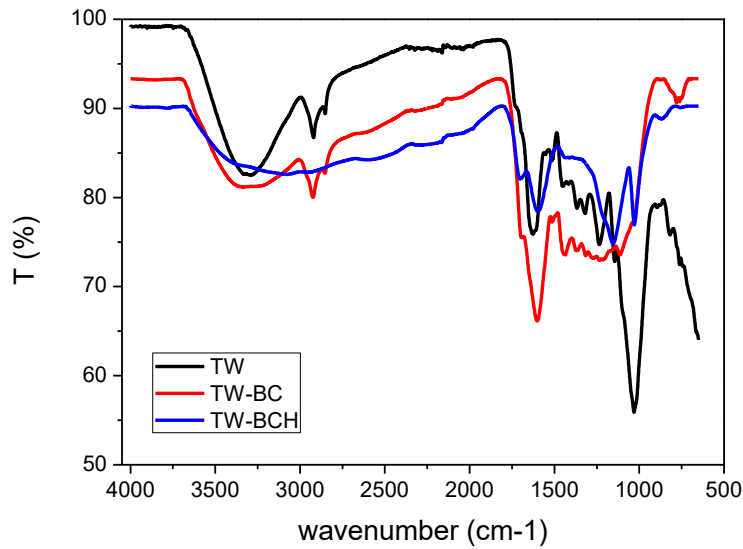
Bu çalışmada kullanılan biyokütle, türetilen biyokömür ve katalizörlerin bazı özellikleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Biyokütle, biyokömür ve katalizörlerin bazı özellikleri

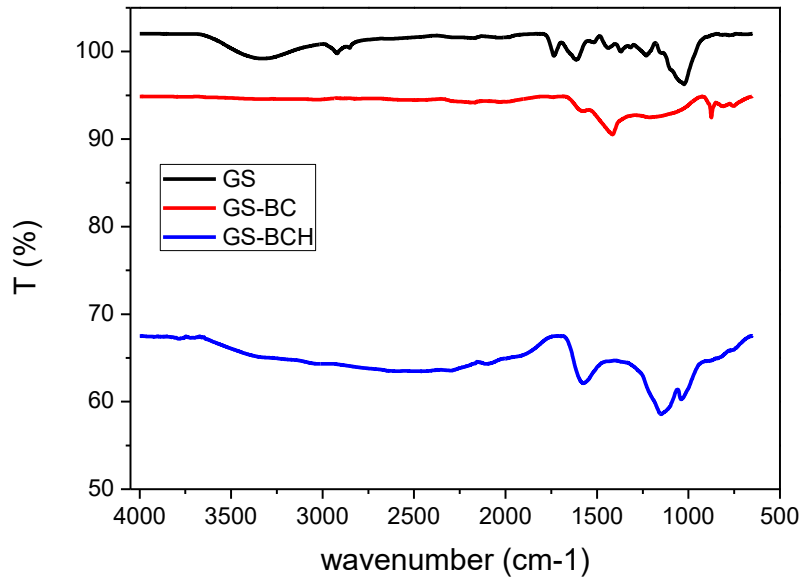
	TW	TW-BC	TW-BCH	GS	GS-BC	GS-BCH
Nem (%)	7,20	1,0		4,0	0,71	-
Uçucu madde (%)	70,29	-	-	-	-	-
Kül (%)	3,74	-		2,5	-	-
Son analizler (ağırlıkça %, kuru olarak)						
C	45,4	58,8	51,7	51,7	85,5	75,6
H	5,7	4,3	3,8	6,3	2,7	2,8
N	2,9	3,3	2,3	1,0	1,1	1,4
S	0	0	5,5	0,2	-	1,4
O	46,0	33,6	36,7	40,8	10,7	18,8
Yüzey alanı (m ² /g)	12,7	4,4	0,659	3,947	-	0,923

Çay atığı ve üzüm çekirdeği biyokütelleri %3,74 ve %2,5 gibi düşük kül içeriğine sahiptir. Bu da karbon materyal biyokömür üretimi için istenen bir durumdur. Piroliz sonrası biyokömür numunelerinin karbon içerikleri çay atığı için %45'den %59 a yükselirken, üzüm çekirdeği için %52'den %86'ya yükselmektedir. Bu da biyokütle karbonizasyonunun piroliz ile başarı ile gerçekleştirildiğini göstermektedir. Biyoküteller

eser miktarda kükürt içerirken sülfürik asit muamele edilmiş TW-BCH ve GS-BCH numunelerinin yapıya kükürtü bağladığı anlaşılmaktadır. TW-.BC ve GS-BC neredeyse hiç kükürt içermezken TW-BCH ve GS-BCH yapısal kükürt miktarı %5,5 ve %1,4'e yükselmiştir. Diğer yandan oksijen miktarı da artmaktadır. Bu da göstermektedir ki biyokömür numuneleri ile sülfürik asit arasında güçlü bir etkileşim oluşmaktadır ve her ne kadar asit muamelesi, biyokömürlerin sahip olduğu yapısal hidrojen miktarını çok değiştirmemiş olsa da biyokömür oksit-asidik yüzey fonksiyonlarının geliştiği söylenebilir. Elemental analiz sonuçları yüzeydeki fonksiyonel grupların değişimini gösteren FTIR analizleri ile desteklenmektedir. Şekil 2 ve 3, sırasıyla çay atıkları ve üzüm çekirdeğinden türetilen biyokömür numunelerinin ve ham biyokütle numunelerinin FTIR analiz sonuçlarını göstermektedir. Genel olarak biyokütle ve biyokömür numuneleri OH gerilimleri (3600-3200 cm⁻¹), C=O ve aromatik C=C (1617-1599 cm⁻¹), alifatik C-H (2956-2856 cm⁻¹) bağlarınca zengin olduğu söylenebilir. Numunelerin asidik karakterleri arttıkça OH bandları daha da genişlemiş ve geçirgenlik özellikleri azalmıştır. Tüm numuneler halen aromatik bölgede pikler vermektedir.



Şekil 2. Çay atıkları (TW), biyokömürü (TW-BC) ve asit muamele edilmiş biyokömürün (TW-BCH) FTIR spektrumları

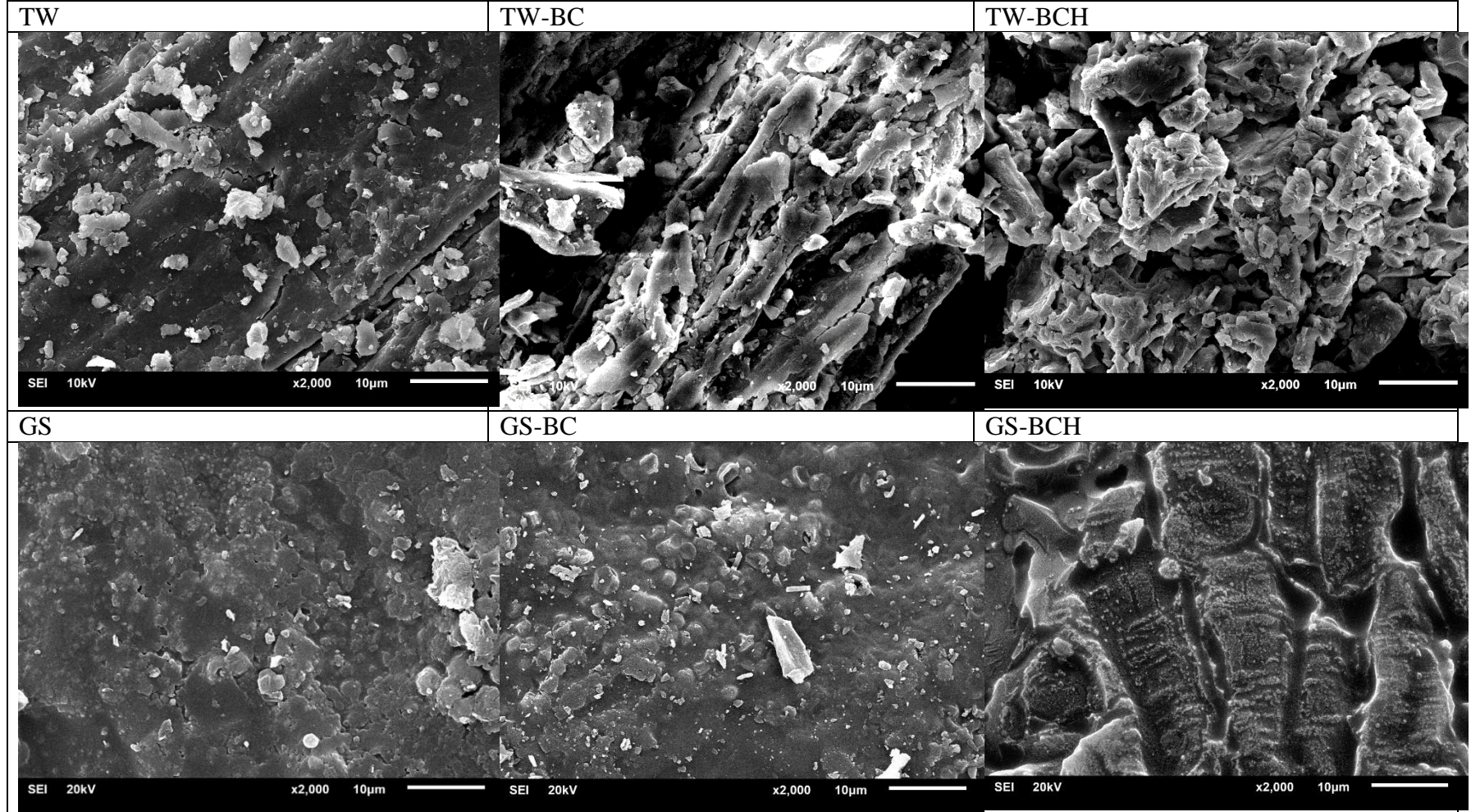


Şekil 3. Üzüm çekirdeği (GS), biyokömürü (GS-BC) ve asit muamele edilmiş biyokömürün (GS-BCH) FTIR spektrumları

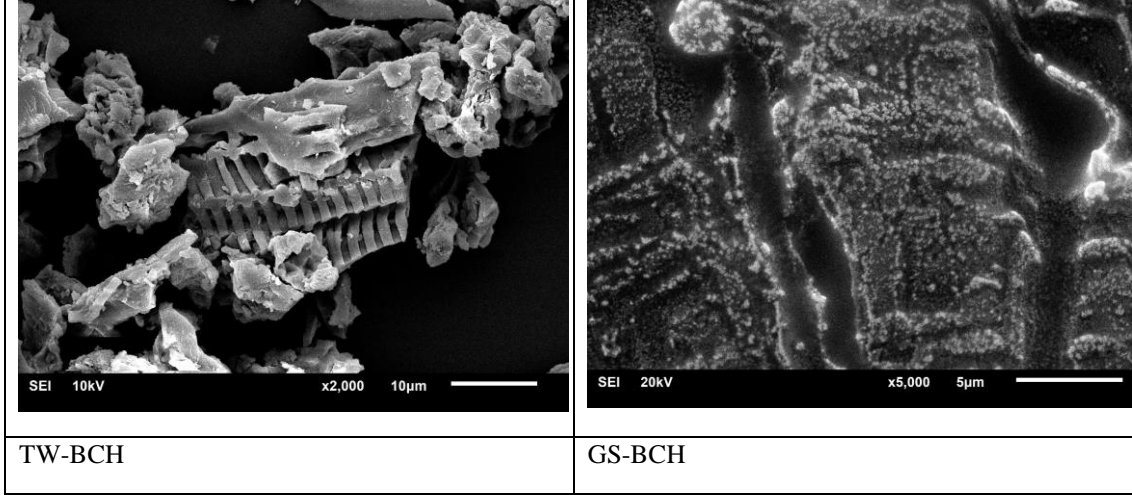
Yüzey alanı katalizörlerin bir diğer önemli özelliğidir. Asit muamelesi ve karbonizasyon, biyokütlenin yüzey alanını azaltmaktadır. Bu da ısıl işlem veya asit muamelesi sırasında gözeneklerin dolması veya yapıların çökmesi ile ilgili olabilir.

Biyokömürlerin pH değerleri 9-10 civarında iken asit muamelesi ile nötral pH değerlerine inilmiştir.

Numunelerin yüzey morfolojik görüntüleri SEM ile analizlenmiştir. Şekil 4, yüzey morforlojisinin biyokütle, biyokömür ve asit muamele edilmiş biyokömürdeki değişimini göstermektedir. Bu görüntüler göstermektedir ki piroliz ile karbonizasyon sonucunda, özellikle çay atıkları numunesinin parçacık boyutu küçülmektedir ve asit muamelesi ile daha farklı derin yapılar ortaya çıkmaktadır. GS numunesi için ise yüzeydeki girinti ve çıkıntılar daha belirgin hale gelmekte ve özellikle asit ile etkileşim sonucu yüzeyde dışa doğru bir takım çıkıntılar oluşmaktadır. Yapılara biraz daha yakından bakıldığında şekil 5'deki görüntüler elde edilmiştir.



Şekil 4. Biyokömür ve biyokütle numunelerinin SEM görüntüleri



Şekil 5. TW-BCH ve GS-BCH için bir diğer SEM görüntüleri

Şekil 5’de de görüldüğü gibi asit muamelesi TW-BC’ı daha çok ufak parçalarından temizlemiş görünürken GS-BC’nin yüzeyinde daha da tırtıklı bir yapının ortaya çıkmasına sebep olmuştur. Bu yapıların biyodizel verimine etkileri de farklı olmuştur.

3.2 Biyodizel karakterizasyonu

Biyodizel deneylerinde kullanılan yağın yoğunluk, serbest yağ asidi oranı ve asit sayısı Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Atık yağın özellikleri

Yoğunluk	0.94 kg/L
% Serbest Yağ Asitleri	%6.69 oleik asit
Asit sayısı	13.62 mg KOH/g

Biyokömür katalizörleri kullanılarak üretilen biyodizel numunelerinin metil ester % leri (FAME) Tablo 3’de verilmektedir. H_2SO_4 ’ün katalizör olarak kullanıldığı durumdaki ana metil ester ürünleri hexadekanoik asid metil ester, oktadekanoik asid metil ester, 9-oktadekanoik asid metil ester, 9,12-oktadekadienoik asid (Z,Z) metil ester ve 9,12,15-oktadekatrienoik asid metil esterlerdir. TW-BC ve GS-BC biyokömür numuneleri transesterifikasyon reaksiyonunda olduğu gibi kullanıldığında biyodizel üretimi gerçekleştirilememiştir ve sabunlaşma sonu katı bir ürün oluşmuştur. Diğer yandan asit muamele edilmiş biyokömür katalizörleri kullanıldığında elde edilen ana metil ester ürünlerinin oranlarının direkt H_2SO_4 kullanıldığı durumdaki ile yaklaşık aynı miktarlarda olduğu görülmüştür. Hatta GS-BCH katalizörü, en iyi metil ester verimini vermektedir.

Bu sonuç göstermektedir ki biyokömür katalizörler biyodizel üretiminde heterojen katı asit katalizör olarak başarı ile kullanılabilir. Hem çevreci hem de reaksiyon ortamından kolayca uzaklaştırılma avantajlarına sahiptir.

GS-BCH katalizörü reaksiyon ortamından uzaklaştırıldıktan sonra yıkanıp kurutulmuş ve diğer bir transesterifikasyon reaksiyonunda tekrar kullanılmıştır. Katalizörün halen %99 civarında etkili olduğu ve biyodizel üretimini gerçekleştirdiği gözlenmiştir.

Tablo 3. Biyodizel numunelerinin metil ester % leri

Katalizör	Hexadekanoik asid, metil ester (%)	Oktadekanoik asid, metil ester (%)	9-Oktadekanoik asid, metil ester	9,12-Oktadekadienoik asid (Z,Z), metil ester	9,12,15-Oktadekatrienoik asid, metil ester
H2SO4	18,1	4	28,1	40,2	4,6
TW-BC	Sabunlaştı				
GS-BC	Sabunlaştı				
TW-BCH	18,4	3,3	26,6	34,8	4,0
GS-BCH	19,0	3,8	28,7	38,2	5,1
GS-BCH (2. kullanma)	18,5	3,3	27,6	35,2	4,3

4. SONUÇ

Bu çalışma, biyokütle enerji kaynağından türetilen biyokömür numunelerinin biyodizel üretiminde heterojen katı asit katalizör olarak verimli bir şekilde kullanılabilirdiğini göstermiştir. Yerel enerji biyokütle kaynakları alternatif yakıt olan biyodizel üretiminde bu şekilde değerlendirilebilir. Böylece temiz-yeşil enerji kullanımı yaygınlaşırken, ekonomik prosesler gerçekleştirilebilir ve yerli kaynaklar değerlendirilebilir.

Çay atıkları ve üzüm çekirdeklerinin verimsiz şekilde yakılarak veya doğada bozunmaya terk edilerek bertaraf edilmesi yerine katma değeri yüksek olan karbon katalizörlere dönüştürülmesi, bu atıkların madde akım yönetimi ve çevreye olan negatif etkilerinin azaltılması bakımından da çok önemlidir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesi için olanak sağlayan Tübitak 2209A Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destekleme Programı'na ve Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne, biyokömür numunelerinin üretilmesinde katkısı bulunan Ege Üniversitesi'nden Prof. Dr. Jale Yanık hocamıza ve İspanya Universidad Autonoma de Madrid'den ortak çalışma partnerimiz Dr. Eduardo Moreno Jiménez ve Dr. Elena Diaz'a teşekkürlerimizi sunarız.

KAYNAKLAR

- [1] D. Helm, The future of fossil fuels-is it the end?, *Oxford Rev. Econ. Policy.* 32 (2016) 191–205. doi:10.1093/oxrep/grw015.
- [2] G.A. Jones, K.J. Warner, The 21st century population-energy-climate nexus, *Energy Policy.* 93 (2016) 206–212. doi:10.1016/j.enpol.2016.02.044.
- [3] N. Abas, A. Kalair, N. Khan, Review of fossil fuels and future energy technologies, *Futures.* 69 (2015) 31–49. doi:10.1016/j.futures.2015.03.003.
- [4] P.A. Owusu, S. Asumadu-Sarkodie, A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation, *Cogent Eng.* 3 (2016) 1–14. doi:10.1080/23311916.2016.1167990.
- [5] A.E. Atabani, A.S. Silitonga, I.A. Badruddin, T.M.I. Mahlia, H.H. Masjuki, S. Mekhilef, A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16 (2012) 2070–2093. doi:10.1016/j.rser.2012.01.003.
- [6] M. Di Serio, R. Tesser, L. Pengmei, E. Santacesaria, Heterogeneous catalysts for biodiesel production, *Energy & Fuels.* 22 (2008) 207–217. doi:10.1021/ef700250g.
- [7] O.E. Ajala, F. Aberuagba, T.E. Odetoeye, A.M. Ajala, Biodiesel: Sustainable Energy Replacement to Petroleum-Based Diesel Fuel - A Review, *ChemBioEng Rev.* 2 (2015) 145–156. doi:10.1002/cben.201400024.
- [8] L.T. Thanh, K. Okitsu, L. Van Boi, Y. Maeda, Catalytic Technologies for Biodiesel Fuel Production and Utilization of Glycerol: A Review, *Catalysts.* 2 (2012) 191–222. doi:10.3390/catal2010191.
- [9] A. Gog, M. Roman, M. Toşa, C. Paizs, F.D. Irimie, Biodiesel production using enzymatic transesterification - Current state and perspectives, *Renew. Energy.* 39 (2012) 10–16. doi:10.1016/j.renene.2011.08.007.
- [10] M. Zabeti, W.M.A. Wan Daud, M.K. Aroua, Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 770–777. doi:10.1016/j.fuproc.2009.03.010.
- [11] A.P.S. Chouhan, A.K. Sarma, Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 4378–4399. doi:10.1016/j.rser.2011.07.112.
- [12] K. Ramachandran, T. Suganya, N. Nagendra Gandhi, S. Renganathan, Recent developments for biodiesel production by ultrasonic assist transesterification using different heterogeneous catalyst: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 22 (2013) 410–418. doi:10.1016/j.rser.2013.01.057.
- [13] A.A. Kiss, A.C. Dimian, G. Rothenberg, Solid Acid Catalysts for Biodiesel Production --Towards Sustainable Energy, *Adv. Synth. Catal.* 348 (2006) 75–81. doi:10.1002/adsc.200505160.
- [14] L.J. Konwar, J. Boro, D. Deka, Review on latest developments in biodiesel production using carbon-based catalysts, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 29 (2014) 546–564. doi:10.1016/j.rser.2013.09.003.
- [15] Y. Zhou, S. Niu, J. Li, Activity of the carbon-based heterogeneous acid catalyst derived from bamboo in esterification of oleic acid with ethanol, *Energy Convers. Manag.* 114 (2016) 188–196. doi:10.1016/j.enconman.2016.02.027.
- [16] A.M. Dehkoda, A.H. West, N. Ellis, Applied Catalysis A: General Biochar based solid acid catalyst for biodiesel production, 382 (2010) 197–204. doi:10.1016/j.apcata.2010.04.051.
- [17] J.R. Kastner, J. Miller, D.P. Geller, J. Locklin, L.H. Keith, T. Johnson, Catalytic esterification of fatty acids using solid acid catalysts generated from biochar and activated carbon, *Catal. Today.* 190 (2012) 122–132. doi:10.1016/j.cattod.2012.02.006.
- [18] T. Dong, D. Gao, C. Miao, X. Yu, C. Degan, M. Garcia-pérez, B. Rasco, S.S. Sablani, S. Chen, Two-step microalgal biodiesel production using acidic catalyst generated from pyrolysis-derived bio-char, *Energy Convers. Manag.* 105 (2015) 1389–1396. doi:10.1016/j.enconman.2015.06.072.
- [19] S. Pyrolysis, W. Durio, Influence of Carbonization Temperature on Physicochemical Properties of Biochar derived from, 11 (2016) 3356–3372.