

# Soya Yağı Metil Esterlerin Üretimi için Bazik Heterojen Katalizör Tasarımı

Nebahat DEĞİRMENBAŞI<sup>1,\*</sup>, Nezahat BOZ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Kimya Bölümü, Fen Fakültesi, Gazi Üniversitesi, 06500, Teknikokullar, Ankara  
<sup>2</sup> Kimya Mühendisliği Bölümü, Gazi Üniversitesi, 06570, Maltepe, Ankara

Başyuru: 10/02/2015 Kabul: 23/02/2015

## ÖZET

Bu çalışmada, hidroksiapatit (HAP) katalizör destek malzemesi olarak birlikte çöktürme yöntemine göre hazırlandı. %25 potasyum hidroksit (KOH) HAP destek malzemesine ıslak emdirme yöntemi ile yüklenerek yapının bazikliği 1,6 mmol/g olarak bulundu. Elde edilen katı bazik katalizör soya yağının metanol ile transesterleşme tepkimesinden biyodizel (yağ asidi metil esterleri) üretimi için farklı sıcaklık aralığında (25-65°C) ve farklı alkol/yağ oranında (6/1-15/1) kütlece %3 katalizör miktarında 5 saat süre ile test edildi. Elde edilen soya yağ asidi metil esterlerinin saflığı ve yapısı ATR-IR spektroskopisi ile doğrulandı. KOH yüklenen HAP bazik katı katalizörü soya yağının transesterleşme tepkimesinde %93,3 metil ester verimi vererek oldukça başarılı bulundu.

**Anahtar Kelimeler:** Hidroksiapatit, biyodizel, soya yağı, transesterleşme.

## ABSTRACT

In this study, hydroxyapatite (HAP) was prepared by using the co-precipitation method and used as a catalyst support material. 25 % KOH loaded HAP catalyst was prepared by wet-impregnation method and basicity of synthesized catalyst was found to be 1.6 mmol/g. Synthesized solid basic catalyst was tested for the soybean oil transesterification with methanol at different reaction temperatures (25-65°C) and different alcohol/oil molar ratios (6/1-15/1) when catalyst amount of 3 wt.% and reaction time of 5 h were kept constant. The chemical structure and purity of the fatty acid methyl esters obtained in this study was verified by the ATR-IR spectroscopy method. Methyl ester yield of 93.3% was obtained by using KOH loaded HAP solid basic catalyst which was found to be very successful catalyst.

**Keywords:** Hydroxyapatite, biodiesel, soybean oil, transesterification.

## 1. GİRİŞ

Biyodizel 1992 yılında pazar piyasasına sunulan yenilenebilir çevre dostu bir enerji kaynağı olarak önemli bir sektör oluşturma aşamasında çok hızlı bir potansiyel kazanmaktadır [1]. Bunun nedeni enerji taleplerinin artması, fosil yakıt rezervlerinin azalması ve enerji araştırmalarının alternatif yenilenebilir enerji kaynaklarına kayması ile ilgilidir. Biyodizel üretim teknikleri içinde ön plana çıkan ve yaygın olarak kullanılan homojen alkali katalizör (KOH, NaOH) varlığında transesterleşme reaksiyonudur [1]. Ayrıca biyodizel eldesinde asit

katalizörler, enzim katalizörler ve katalitik olmayan reaksiyon sistemleride araştırılmaktadır [2-6]. Bu metodlar içinde homojen alkali katalizörlerin katalitik aktivitesi asidik katalizörlerden hem yüksek hem de bir saat gibi kısa sürede reaksiyon tamamlanabilmektedir. Ayrıca soya yağı biyodizel tesisleri şeker kamışından biyoetanol tesisleri ile bütünleşerek daha ekonomik ve çevre dostu üretimler yapılmaktadır [7]. Bunun yanısıra asidik katalizörler bazik katalizörlere nazaran daha çok korozyona neden olmaktadır. Ticari olarak homojen bazik katalizörler tercih edilmesine rağmen atık su sorunu, serbest yağ asidi varlığında sabunlaşma ve ürün

saflaştırma problemleri nedeniyle araştırmalar heterojen bazik katalizörler üzerine yoğunluk kazandı. Yakın gelecekte araştırmalar homojen katalizörlerin yerini heterojen katalizörlere bırakması yönündedir. Bunun nedenide heterojen sistemlerin daha basit olması, katalizörün geri kazanımı ve saf ürün elde edilebilen çevre dostu prosesler olmasındandır [8].

Bitkisel yağlardan en çok biyodizel üretiminde soya yağı kullanılmaktadır. Soya yağının metanol ile heterojen katalizör varlığında transesterleşme reaksiyonu üzerine literatürde çeşitli çalışmalar mevcuttur. Zeolit destekli Na katalizörler [8], metal oksitlerden ZnO [9], CaO [10, 11], MgO [12], SrO [13], Mg-Al hydrotalcites [14] ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> [15] heterojen katalizörleri %90'ların üzerinde metil ester verimi vermiştir.

Bu çalışma kapsamında destek malzemesi olarak transesterleşme reaksiyonunda daha evvel kullanılmamış hidroksiapatit kullanıldı. HAP kalsiyum fosfat temelli [Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>] bir yapıya sahiptir. Bu çalışma kapsamında literatürde verilen reçeteye göre sentezlenmiştir [16]. Hidroksiapatit iyon değiştirici, adsorbant ve biyomateryal olarak avantajlı gözenekli yapısından dolayı araştırılan ve sentezlenen bir malzemedir [17]. Hidroksiapatit sulu çözeltilerden sol-jel metoduyla, hidrotermal metodla, termal çökeltme, sürekli çökeltme ve katı hal reaksiyonları yardımıyla üretilebilir [17]. Biyodizelin yan ürünü gliserinin dimetil karbonat ile transesterleşme tepkimesinde hidroksiapatit destek malzemesi olarak bir çalışmada kullanılmış, 78°C'de %99 gliserin karbonat verimi elde edilmiştir [18].

Bu çalışmada HAP gözenekli yapısından dolayı seçildi ve heterojen katalizör destek malzemesi olarak sentezlendi. Alkali metallere potasyum hidroksit HAP destek malzemesine emdirme yöntemi ile yüklendi. KOH malzemesi bazikliğin yüksek olması, ucuz ve kolay temin edilebilir olmasından dolayı seçildi. Destek malzemesinin yapısına KOH yüklemesi ile sentezlenen katalizörün bazikliğinin artırılması sağlandı. Elde edilen HAP temelli katalizör soya yağının transesterleşme reaksiyonu sonunda soya yağı metil esterleri yani biyodizel üretiminde farklı sıcaklık aralığında (25-65°C) ve farklı alkol/yağ mol oranlarında (6/1-15/1) katalizör miktarlarının kütlece %3 ve 5 saat reaksiyon süresinde test edildi. HAP destek malzemesine yüklenen KOH miktarı %25 olarak sabit alındı. Sentezlenen HAP temelli KOH katalizörünün faz ve kristal yapısı X-ışını difraktometresi (XRD) ile yapıldı. Katalizörün bazikliği ve baziklik kuvveti Hammett indikatörleri titrasyon yöntemi ile bulundu. En yüksek metil ester veriminin elde edildiği tepkime koşullarında soya yağı asidi metil esterlerin yapısı ATR-IR spektroskopisi ile karakterize edildi.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMA

### 2.1. Materyaller

Bu çalışmada, destek malzemesi olarak hidroksiapatit literatüre uygun olarak tarafımızdan sentezlendi [16]. HAP sentezinde kullanılan kalsiyum nitrat tetra hidrat (237124) ve sodyum fosfat (342483) Sigma-Aldrich firmasından temin edildi. %99,9 saflıkta metanol (67-56-1) Carlo Erba Reagents firmasından, KOH (105033) Merck Millipore

firmasından temin edildi. Ticari olarak satılan soya yağı yerel marketten temin edildi. Kullanılan kimyasallar temin edildiği gibi kullanıldı.

### 2.2. Destek malzemesi sentezi

Bazik katalizör destek malzemesi olarak HAP'ın hazırlanması için birlikte çöktürme yöntemi literatüre göre uygulandı [16]. Belirli oranda kalsiyum nitrat tetra hidrat çözeltisi sodyum fosfat çözeltisi içerisine damla damla ilave edildi. Oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldı. Karıştırıldıktan sonra pH NaOH ile 10-11 arasına ayarlanarak filtre edildi. Elde edilen çökelek 100 ml saf su ile 5 kez yıkandı. Yıkama sonunda elde edilen jel 80°C'de gece boyunca kurutuldu. Elde edilen kuru faz kırılarak toz haline getirildi. İki saat boyunca 700°C sıcaklıkta kalsine edildi. Böylece HAP destek malzemesi hazırlanmış oldu.

### 2.3. Destekli Katalizörün Hazırlanması

HAP destekli katalizör sentezinde %25'lik KOH sulu çözeltisi destek malzemesine emdirme yöntemiyle yüklendi. Emdirme işlemi sırasında KOH çözeltisi damla damla HAP'a ultrasonik banyo içerisinde vakum altında emdirildi. Daha sonra 100°C'de gece boyunca etüvde kurutuldu. Sonrasında HAP destekli katalizör kül fırınında 500°C'de 3 saat kalsine edildi. Elde edilen katalizör transesterleşme tepkimesinde kullanılmak üzere ezilerek partikül boyutu 45 and 60 mesh aralığında olanlar desikatörde saklandı.

### 2.4. Transesterleşme Tepkimesi

Transesterleşme reaksiyonu bir geri akış soğutucusuna bağlı cam kesikli reaktörde atmosferik şartlarda gerçekleştirildi. Tüm hesaplamalar 50 g soya yağı temel alınarak yapıldı. Soya yağının molekül ağırlığı 874 g/mol olarak ortalama bir değer alındı [9]. Karışım 600 rpm'lik manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Katalizör, metanol ve soya yağı karıştırılarak cam reaktöre konuldu. Tepkime sonunda katalizör vakum altında filtre edilerek reaksiyon ünitesinden alındı. Kalan karışım ortalama 15 saat ayırma hunisinde bekletilerek faz ayrımı için bekletildi. Üst faz soya yağ asidi metil esteri analiz için ayrıldı. Damıtma ile üründeki fazla metanol ayrıldı.

Soya yağ asidi methyl ester verimi Agilent 6890 model gaz kromatografisi (FID dedektörü ve Carbowax 20M kolonu) kullanılarak tayin edildi. Bu analizde hesaplamalar TS EN 14103 standardına uygun olarak yapıldı [19].

Ayrıca metil ester fazının kimyasal yapısını ve saflığını analiz etmek için ATR-IR metodu kullanılarak yapıldı. Soya yağının transesterleşme tepkimesi %25 KOH içeren HAP destekli katalizörü varlığında farklı alkol/yağ oranlarında (6/1-15/1) ve farklı sıcaklıklarda (25, 45 ve 65°C) test edildi.

## 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 3.1. Katalizör karakterizasyonu

Sentezlenen HAP temelli KOH katalizörünün bazikliği ve baziklik kuvveti Hammett indikatörleri titrasyon yöntemi

ile bulundu. Bu yöntem literatürde detaylı bir şekilde verilmiştir [14, 15, 20, 21]. Tablo 1'de katalizörün bazikliği ve başlangıç tepkime şartlarında %85 metil ester verimi verdi. Alkali bir metal olan KOH'in yapıya yüklenmesiyle elde edilen katı katalizörün hem bazik kuvvet aralığı hem de bazikliği artmıştır. HAP soya yağının metanol ile transesterleşme reaksiyonunda ürün vermezken KOH yüklenen HAP katalizörü %85 metil

ester verimini 5 saat içinde alkol/yağ oranının 6/1, reaksiyon sıcaklığının metanolün kaynama noktasında (65°C) ve katalizör miktarının yağa göre kütlece %3 olduğunda verdi. Daha sonra alkol/yağ oranı ve sıcaklığın ve katalizör miktarının metil ester verimine etkileri detaylı bir şekilde araştırıldı.

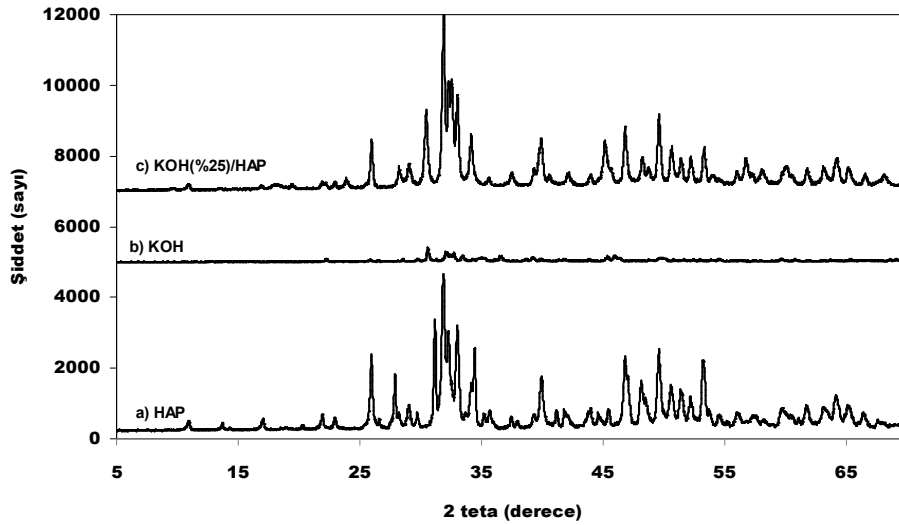
**Tablo 1.** Sentezlenen katalizörün baziklik, yüzey alanı ve katalitik performansları\*

Katalizörler	Bazik kuvvet (pKa değeri=H )	Baziklik (mmol/g)	BET (m <sup>2</sup> /g)	Metil Ester Verimi (%)
HAP	H <sub>-</sub> <7,2	-	35,4	Ürün yok
KOH(%25)/HAP	15<H <sub>-</sub> <18,4	1,6	13,5	85

\*Reaksiyon koşulları: alkol/yağ : 6/1, sıcaklık : 65°C, reaksiyon süresi: 5 saat, katalizör miktarı: kütlece %3.

%25 KOH içeren HAP destekli katı bazik katalizörünün faz ve kristal yapısı X-ışını difraktometresi ile analiz edildi. Şekil 1'de sentezlenen destek malzemesi HAP, KOH ve %25 KOH içeren HAP katalizörünün XRD deseni verildi. Sentezlenen HAP destek malzemesi 2θ = 26,2; 32,3; 39,8; 47,1; 49,9; 53,5 ve 64,5° civarında tipik piklerini vermiştir. KOH'e ait XRD deseninde pikler ise 2θ = 31,2; 32,84; 36,7; 46,2; 50,3 ve 60,0°'de gözlenmiştir. KOH yüklenen HAP katalizörünün kristal

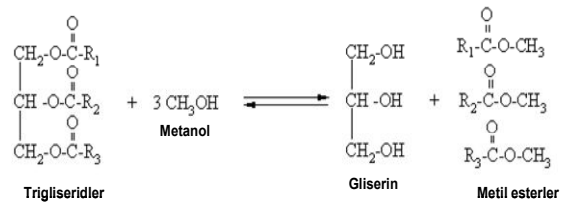
yapısı HAP destek malzemesine oldukça benzemektedir. Bu tip katalizörlerde bazikliği artıran K<sub>2</sub>O fazı ile KOH pikleri örtüşmektedir. Bazikliği artıran KOH'ın ısı işlem sonrası K<sub>2</sub>O fazına dönüştüğünü gösterdi. Bazikliğin artmasıyla metil ester verimi de artmıştır (Tablo 1). Bu sonuç alkali metallerin yapıya yüklenmesiyle bazikliğin ve buna bağlı olarak aktivitenin de arttığını ve literatür ile uyumlu olduğunu gösterdi [14, 15, 20, 21].



**Şekil 1.** Sentezlenen HAP destek malzemesi, KOH ve %25 KOH içeren HAP katalizörünün XRD eğrileri.

### 3.2. Soya yağı transesterleşme değişkenlerinin metil ester verimine etkileri

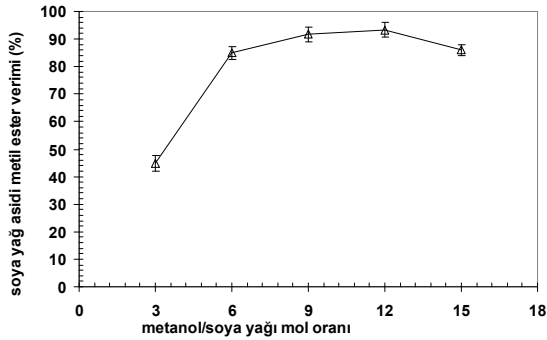
Soya yağının yağ asidi kompozisyonu %12,3 palmitik asit, %5,8 stearik asit, %26,5 oleik asit, %49,4 linoleik asit ve %5,9 linolenik asit olarak verilmiştir [9]. Soya yağı biyodizeli (yağ asidi metil esterleri), 1 mol trigliseritlerin 3 mol metanol ile transesterleşme tepkimesi sonucunda bir katalizör varlığında gerçekleşir (Şema 1). Tepkime de alkol/yağ oranı stokiyo-metrik olarak 3/1 olmasına rağmen tepkime tersinir olduğundan tepkime yönünü ürünler yönüne çevirmek için fazla alkol şartlarında tepkime yürütülür.



**Şema 1.** Soya yağının metanol ile toplu transesterleşme tepkimesi

Transterleşme tepkimesine pratik ve ekonomik olarak etki eden en önemli değişkenler alkol/yağ oranı, tepkime sıcaklığı, katalizör miktarı ve tepkime süresidir. Yapılan deneylerde tepkime süresi 5 saat olarak, katalizör miktarı yağa göre kütlece %3 ve karıştırma hızı 600 rpm olarak sabit tutuldu. Tasarlanan deneylerde en yüksek metil ester verimini veren en iyi tepkime koşulları belirlendi. Her bir parametre deneyinde sadece bir parametre değiştirilip diğer bütün parametrelerin sabit tutulması suretiyle deneyler yapıldı. Böylece değişen parametrenin biyodizel verimi üzerine etkileri çeşitli şekillerde incelendi.

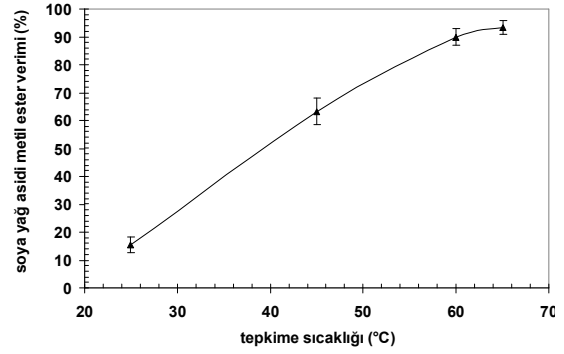
Soya yağı ile metanolün 65°C'de farklı metanol/soya yağı oranlarının metil ester verimine etkisi 5 saat süreyle %3 katalizör miktarı ile araştırıldı ve sonuçlar Şekil 2'de verildi. %25 KOH içeren HAP katalizörü kullanıldı. Alkol/yağ oranı artarken metil ester verimi de artmaktadır. Fakat alkol/yağ oranının 12/1 olduğu yerde maksimum %93,3 metil ester verimi elde edilmiş bu tepe noktasından sonra alkol/yağ oranı artarken metil ester veriminde düşüş gözlemlendi. Bu durum fazla alkol varlığında tepkime ortamında reaktantların katalizör ile gerekli etkileşimi yapamadığını doğruladı. En iyi alkol/yağ oranı böylece 12/1 olarak bulundu. Bu tip katı katalizörlü transterleşme tepkimelerinde tepkime yönünü ürünler yönüne çevirmek için literatürde yüksek alkol/yağ oranı (5/1-21/1) kullanılmaktadır [14, 15, 20, 21].



**Şekil 2.** Metanol/soya yağı mol oranının metil ester verimi üzerine etkisi (Tepkime şartları: T=65°C, katalizör miktarı: kütlece % 3 (yağ miktarına göre), tepkime süresi: 5 saat).

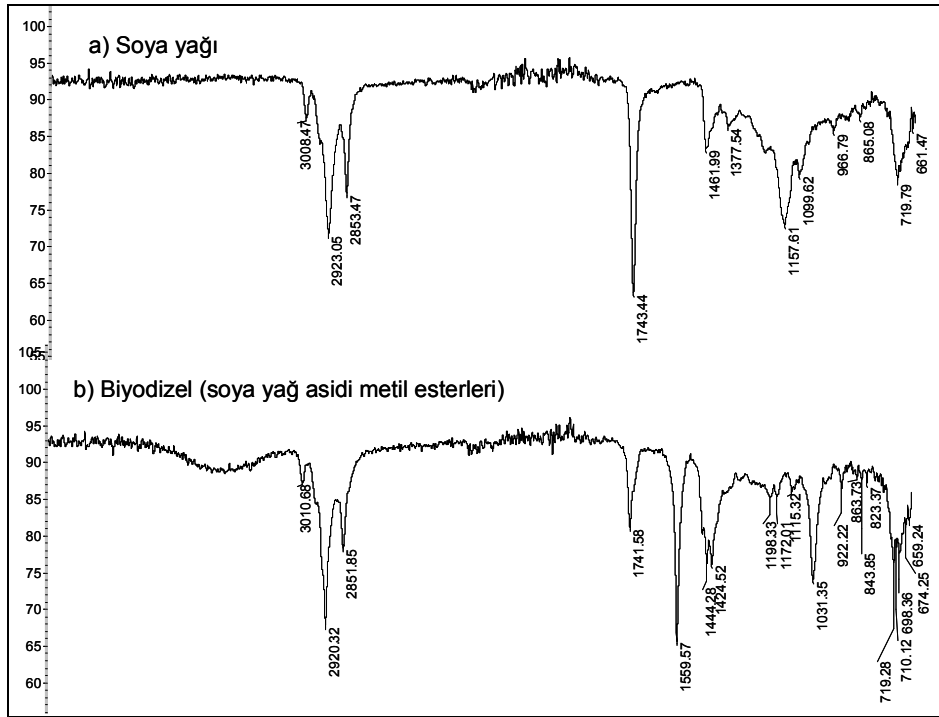
Transterleşme reaksiyonunun en önemli parametrelerinden biri de reaksiyonun gerçekleştirildiği sıcaklıktır. Kullanılan metanol uçucu bir kimyasal olmasından dolayı tepkime sıcaklığının seçilmesinde belirleyici rolü oynar. Bu nedenle transterleşme tepkimesinde kullanılan alkolün kaynama sıcaklığı tepkime sıcaklığının belirlenmesinde sınırlayıcı olmaktadır. Metanolün kaynama sıcaklığı 65°C'dir ve

buna geri akış sıcaklığı da denir. Atmosferik koşullarda tepkime yürütüldüğünden tepkime sıcaklığı 25-65°C aralığı olarak belirlendi. Şekil 3'te görüldüğü üzere transterleşme tepkimesinde sıcaklık arttıkça metil ester veriminin arttığı gözlemlendi ve en iyi metil ester verimine (%93,3) ise beklenildiği gibi 65°C sıcaklıkta ulaşıldı.



**Şekil 3.** Transterleşme tepkime sıcaklığının metil ester verimi üzerine etkisi (Tepkime şartları: metanol/soya yağı: 12/1, katalizör miktarı: kütlece % 3 (yağ miktarına göre), tepkime süresi: 5 saat).

En iyi soya yağı transterleşme tepkime koşulları %93,3 metil ester veriminin elde edildiği 65°C sıcaklık, metanol/soya yağı oranının 12/1 olduğu, katalizör miktarının kütlece %3 olduğu ve 5 saat tepkime süresinde KOH(%25)/HAP katalizörü varlığında elde edildi. Elde edilen biyodizelin yapısının doğrulanması için ve reaksiyon girdilerinden soya yağı ile karşılaştırmak amacıyla ATR-IR spektrometresi kullanıldı. Soya yağı ve soya yağ asidi metil esterlerin ATR-IR spektrumu Şekil 4'de verildi. Soya yağının karakteristik titreşim bandları örneğin 3008,47 cm<sup>-1</sup> (C=C-H gerilmesi) ve 1157,61 cm<sup>-1</sup> (C-O-C gerilmesi) gözlemlendi. Elde edilen soya yağ asidi metil esterlerinin ATR-IR spektrumunda soya yağında olmayan 1424,52 cm<sup>-1</sup>'de CH<sub>3</sub> asimetrik eğilmesi (COO-CH<sub>3</sub>) ve 1198,33 cm<sup>-1</sup>'de O-CH<sub>3</sub> gerilmesi gözlemlendi ve bu veriler ester yapısını doğruladı. ATR-IR spektrum sonuçları, soya yağ asidi metil esterlerin %25 KOH yüklenen HAP katalizörü varlığında saf olarak elde edildiğini ve bu katalizörün transterleşme reaksiyonunda oldukça başarılı olduğu gösterdi. Ayrıca elde edilen sonuçlar literatürle uyum gösterdi [22-24].



Şekil 4. Soya yağı ve soya yağ asidi metil esterlerin ATR-IR spektrumu (Tepkime şartları: T: 65°C, metanol/soya yağı: 12/1, katalizör miktarı: kütlece %3 (yağ miktarına göre), katalizör: KOH(%25)/HAP, tepkime süresi: 5 saat)

#### 4. SONUÇLAR

Hazırlanan HAP destekli %25 KOH yüklenen bazik katı katalizörü soya yağının metanol ile transesterleşme tepkimesinde test edildi. Tepkimede en yüksek %93,3 soya yağ asidi metil esterleri verimi 65°C tepkime sıcaklığında, 12/1 alkol/yağ oranında, kütlece %3 katalizör miktarı ve 5 saat tepkime süresi sonunda elde edildi. Optimum tepkime koşullarında elde edilen soya yağ asidi metil esterlerin yapısı ATR-IR spektrometresi ile karakterize edilerek elde edilen ürünün yapısı doğrulandı. %25 KOH yüklenen HAP bazik katı katalizörü soya yağının transesterleşme tepkimesinde başarılı bulundu.

#### TEŞEKKÜRLER

Yazarlar ATR-IR spektrumları çekilmesinde desteği için Gazi Üniversitesi Kimya Bölümüne teşekkür ederler.

#### KAYNAKLAR

1. Van Gerpen, J., "Biodiesel processing and production", **Fuel Processing Technology**, Cilt 86, 1097-1107, 2005.
2. Canakci, M., Van Gerpen, J., "Biodiesel production via acid catalysis", **Transactions of the ASAE**, Cilt 42, 1203-1210, 1999.
3. Alcantara, R., Amores, J., Canoria, L., Fidalgo, E., Franco, M.J., Navarro, A., "Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow", **Biomass and Bioenergy**, Cilt 18, No 6, 515-527, 2000.
4. Du, W., Xu, Y., Zeng, J., Liu, D., "Novozym 435-catalysed transesterification of crude soya bean oils for biodiesel production in a solvent-free medium", **Biotechnology and Applied Biochemistry**, Cilt 40, No 2, 187-190, 2004.
5. Marchetti, J.M., Miguel V.U., Errazu A.F., "Possible methods for biodiesel production", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Cilt 11, No 6, 1300-1311, 2007.
6. Go, A.W., Sutanto, S., Nguyenhi, B.T., Cabatingan, L.K., Ismadji, S., Ju, Y., "Transesterification of soybean oil with methanol and acetic acid at lower reaction severity under subcritical conditions", **Energy Conversion and Management**, Cilt 88, 1159-1166, 2014.
7. Souzo, S.P., Seabra, J.E.A., "Integrated production of sugarcane ethanol ve soybean biodiesel: Environmental and economic implications of fossil diesel displacement", **Energy Conversion and Management**, Cilt 87, 1170-1179, 2014.
8. Xie, W., Huang, X., Li, H., "Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogenous catalyst", **Bioresource Technology**, Cilt 98, 936-939, 2007.
9. Xie, W., Huang, X., "Synthesis of Biodiesel from Soybean Oil using Heterogeneous KF/ZnO Catalyst", **Catalysis Letters**, Cilt 107, No 1-2, 53-59, 2006.

10. Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S., Piao, X., "Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel using CaO as a Solid Base Catalyst", **Fuel**, Cilt 87, No 2, 216-222, 2008.
11. Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Sugimoto, Y., Yamanaka, S., Hidaka, J., "Calcium Oxide as a Solid Base Catalyst for Transesterification of Soybean Oil and its Application to Biodiesel Production", **Fuel**, Cilt 87, 2798-2806, 2008.
12. Dossin, T.F., Reyniers, M.F., Berger, R.J., Marin, G.B., "Heterogeneously MgO-Catalyzed Transesterification for Fine-chemical and Biodiesel Industrial Production", **Applied Catalysis B: Environmental**, Cilt 67, 136-148, 2006.
13. Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S., "Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel Using SrO as a Solid Base Catalyst", **Catalysis Communications**, Cilt 8, 1107-1111, 2007.
14. Xie, W., Peng, H., Chen, L., "Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Cilt 246, 24-32, 2005.
15. Xie, W., Peng, H., Chen, L., "Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst", **Applied Catalysis A: General**, Cilt 300, 67-74, 2006.
16. Değirmenbaşı, N., Kalyon, D.M., Birinci, E., "Biocomposites of nanohydroxyapatite with collagen and poly(vinyl alcohol)", **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, Cilt 48, 42-49, 2006.
17. Mori, K., Yamaguchi, K., Hara, T., Mizugaki, T., Ebiani, K., Kaneda, K., "Controlled Synthesis of Hydroxyapatite-supported Palladium Complexes as Highly Efficient Heterogeneous Catalysts", **Journal of the American Chemical Society**, Cilt 124, No 39, 11572-11573, 2002.
18. Bai, R., Wang, S., Mei, F., Li, T., Li, G., "Synthesis of Glycerol Carbonate from Glycerol and Dimethyl Carbonate Catalyzed by KF Modified Hydroxyapatite", **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Cilt 17, No 4, 777-781, 2011.
19. European Standard of **TS-EN 14103**, 'Fat and oil derivatives-Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents', April 2003.
20. Boz, N., Değirmenbaşı, N., Kalyon, D.M., "Conversion of Biomass to Fuel: Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel using KF Loaded Nano- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as Catalyst", **Applied Catalysis B: Environmental**, Cilt 89, 590-596, 2009.
21. Boz, N., Değirmenbaşı, N., Kalyon, D.M., "Transesterification of canola oil to biodiesel using calcium bentonite functionalized with K compounds", **Applied Catalysis B: Environmental**, Cilt 138-139, 236-242, 2013.
22. Degirmenbasi, N., Boz, N., Kalyon, D.M., "Biofuel Production via Transesterification using Sepiolite-supported Alkaline Catalysts", **Applied Catalysis B: Environmental**, Cilt 150-151, 147-156, 2014.
23. Knothe, G., Kenar J.A., "Determination of the Fatty Acid Profile by <sup>1</sup>H-NMR Spectroscopy", **European Journal of Lipid Science and Technology**, Cilt 106, No 2, 88-96, 2004.
24. Linck, Y.G., Killner, M.N.M., Danieli, E., Blümich, B., "Mobile Low-Field <sup>1</sup>H-NMR Spectroscopy Desktop Analysis of Biodiesel Production", **Applied Magnetic Resonance**, Cilt 44, No 1-2, 41-53, 2013.