

AKÜ FEMÜBİD 20 (2020) 055702 (892-899)

AKU J. Sci. Eng. 20 (2020) 055702 (892-899)

DOI: 10.35414/akufemubid.713632

Araştırma Makalesi / Research Article

Atık Mermer Tozu Katalizörlüğünde Haşhaş Yağından Biyodizel Eldesi

Oğuzhan ALAGÖZ^{1*}, Nur Seda ŞAHİN²¹Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar.²İstanbul Ayyansaray Üniversitesi, Harita ve Kadastro Programı, İstanbul.

*Sorumlu yazar e-posta: oalagoz@aku.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-1843-9068>nursedasahin@ayvansaray.edu.tr ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-0294-7559>

Geliş Tarihi: 02.04.2020

Kabul Tarihi: 05.10.2020

Öz

Anahtar kelimeler

Atık Mermer; Biyodizel;
CaO; Heterojen Kataliz;
Transesterifikasyon;
Haşhaş Yağı

Bu çalışmada, mermer atıkları katalizörlüğünde haşhaş yağı ve metanolden, transesterifikasyon tepkimesi ile biyodizel üretimi incelenmiştir. Katalizör olarak kullanılan CaO, toz haline getirilen mermer atıklarının 850 °C'de 3 saat süresince kalsinasyonu ile hazırlanmıştır (verim %43) ve XRD ve SEM-EDX yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Biyodizel verimine metanol-yağ molar oranı, katalizör miktarı, tepkime süresi ve sıcaklığın etkisi incelenmiş, bu parametrelerin optimum değerleri sırası ile 6:1, %1, 120 dakika ve 65 °C olarak belirlenmiştir. Elde edilen biyodizelin yakıt özellikleri TS EN 14214 standardı ile karşılaştırılarak belirlenmiş ve dizel yakıt ile karıştırılarak kullanılabileceği öngörülmüştür.

Production of Biodiesel from Poppy Oil by Using Waste Marble Dust as Catalyst

Keywords

Marble Dust; Biodiesel;
CaO; Heterogeneous
Catalysis;
Transesterification
reaction; Poppy Oil

Abstract

In this study, biodiesel production from poppy oil and methanol, by transesterification reaction, was investigated by using waste marble dust as catalyst. The CaO, used as catalyst, was prepared (yield 43%) by calcination of powdered marble dust at 850 °C for 3 h and characterized by XRD and SEM-EDX techniques. The effects of methanol: oil molar ratio, catalyst amount, reaction time and temperature on the biodiesel yield were investigated and optimum values of these parameters were determined as 6:1, 1%, 120 min and 65°C, respectively. The properties of the produced biodiesel were determined by compared with TS EN 14214 standard and it is expected to use with diesel.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Ekonominin büyümesi ve teknolojinin gelişmesiyle birlikte enerji ihtiyacı da artmakta olduğundan sanayi atıklarının değerlendirilmesi enerji tasarrufu ve çevre açısından büyük önem taşımaktadır (Mittelbach and Remschmidt 2006). İnsanların ihtiyacı olan enerjinin büyük bölümü fosil yakıtlardan elde edilmekte ve bu yakıtların yanması sonucu meydana gelen gazlar küresel ısınma ve çevre kirliliğine neden olmaktadır (Knothe 2010). Ayrıca fosil kaynaklı yakıtlar da giderek tükenmeye başlamıştır. Dünya üzerindeki devletler de bu olumsuzlukları ciddiye alıp alternatif ve temiz enerji kaynağı elde etmeye yönelik çalışmalar

başlatmıştır. Ülke ekonomilerinin büyümesi onları yeni enerji kaynakları aramaya ve yenilenebilir enerjiler üretmeye yöneltmiştir. Enerji ile ilgili ortaya çıkan bu olumsuz etkilerin önüne geçilmesi için kullanılabilecek yenilenebilir enerji kaynaklarından biri de biyodizeldir (Lynd 1996, Ilgen 2012).

Biyodizel, asit veya baz katalizörlüğünde, bitkisel veya hayvansal yağların metil alkol ile gerçekleştirilen esterleşme tepkimesi sonucunda elde edilen uzun zincirli karboksilik asitlerin metil esterleri karışımıdır (Lin *et al.* 2006). Esterleşme tepkimesi üç tane arka arkaya tersinir tepkimenin

oluşumundan meydana gelmektedir. Bu süreç esnasında triaçilgliserid, her bir basamakta 1 mol alkil esterinin oluştuğu adım adım diaçilgliserid, monoaçilgliserid ve son basamakta da gliserole dönüştürülür. Esterleşme tepkimesi diye de isimlendirebileceğimiz transesterifikasyon tepkimesinin verimi kullanılan alkol: yağ molar oranına, katalizörün türüne ve miktarına, tepkime zamanı ve sıcaklığı gibi çeşitli parametrelere bağlı olarak değişmektedir. Tepkimede kullanılacak maddelerin saflıkları da ayrıca etkilidir (Aygün 2009, Dönmez 2011, Helwani *et al.* 2009).

Tepkime esnasında kullanılan katalizörler, tepkime hızını ve dolayısıyla tepkimenin verimini artırmak için kullanılmaktadırlar. Bunlar homojen ya da heterojen katalizörler olarak kullanılabilir. Homojen baz katalizörler genellikle alkali metal hidroksitler (NaOH, KOH vb.), homojen asit katalizörler ise genellikle HCl veya H₂SO₄ gibi güçlü asitlerdir. Heterojen katalizörler olarak ise en çok Al₂O₃ ve CaO kullanılmaktadır (İlgen 2012, Boz and Kara 2009, Benjapornkulaphong *et al.* 2009). Ayrıca mermerin ana bileşeni olan CaCO₃'ün kalsinasyonu ile elde edilen CaO' in de biyodizel üretiminde heterojen katalizör olarak kullanıldığı çalışmalar mevcuttur (Liu *et al.* 2008, Kouzu and Hidaka 2012).

Transesterifikasyon tepkimesi tersinir olduğu için yağa göre ortamda aşırı miktarda bulunan alkol, tepkimenin seyrini ileri yönde avantaja dönüştürebilmektedir. Tepkimede genellikle metanol, etanol, propanol, bütanol gibi alkol türleri kullanılmaktadır. Fakat bunlardan en sık kullanılanı ucuzluğu ve biyodizel oluşumunda daha hızlı tepkime vermesi nedeniyle metanoldür (Schuchardt *et al.* 1998, Fukuda *et al.* 2001).

Bu çalışmada ise atık mermer tozlarından elde edilen CaO katalizörlüğünde, Afyon'a özgü haşhaş yağı kullanılarak metanol varlığında alternatif enerji kaynaklarından biri olan biyodizel eldesi incelenmiştir. Ayrıca heterojen katalizör olarak CaO' in kullanılmasıyla, mermer blokların kesimi esnasında oluşan atığın geri kazanımıyla, çevre ve sağlık açısından oluşturduğu sorunların

azaltılmasına katkı sağlanmıştır (Karaşahin 2007, Topçu *et al.* 2009, Helwani *et al.* 2009).

2. Malzeme ve Yöntem

Çalışmada kullanılan haşhaş yağı Afyonkarahisar bölgesinde bulunan üretici firmadan sağlanmıştır. Yağın bileşen analizi Shimadzu GC-MS-QP2020 (Kolon: DB-5MS, enjeksiyon sıcaklığı: 250 °C, sürükleyici gaz: helyum-1.2 mL/dk) cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan metanol (CH₃OH) Sigma-Aldrich firmasından satın alınmıştır. Tepkimede katalizör olarak kullanılan CaO mermer atıklarının 850 °C'de 3 saat süre ile kül fırınında kalsine edilmesiyle elde edilmiştir. CaO' in analizleri Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi Laboratuvarında (TUAM) yaptırılmıştır. XRD Shimadzu marka X-ışınları kırınımı cihazı ile ve SEM analizleri ise Leo marka taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır. Çalışma sonucunda üretilen biyodizelin kalorimetrik analizi Afyon Kocatepe Üniversitesi TUAM laboratuvarındaki Ika Werke marka kalorimetre cihazı ile yapılmıştır. Yakıt analizleri ise ODTÜ Petrol Araştırma Merkezi'nde EN 14214 standardına göre yaptırılmıştır.

Haşhaş yağından biyodizel eldesinde Şekil 1'deki düzeneğe gösterildiği gibi transesterifikasyon (alkoliz) yöntemi uygulanmıştır. Bu çalışmada 1000 rpm karıştırma hızında metanol/yağ molar oranı, katalizör miktarı, tepkime sıcaklığı ve tepkime sürelerinin biyodizelin verimine etkisi incelenmiştir.

Tepkime parametreleri; metanol: yağ molar oranı 3:1, 6:1, 9:1, 12:1 ve 15:1, heterojen katalizör CaO miktarı (yağa göre kütlece) %0,5, 1, 2, 3 ve 4, tepkime sıcaklığı 45, 55, 65 ve 75 °C ve tepkime süresi ise 15, 30, 60, 120 ve 180 dakika olarak belirlenmiştir.

Biyodizele dönüştürülen yağ yuvarlak dipli bir balona konularak önceden tepkime sıcaklığına getirilmiştir. Başka bir kaptaki hazırlanan alkol-katalizör karışımı yağın üzerine ilave edilerek belirlenen süre ve sıcaklıkta geri soğutucu altında tepkime gerçekleştirilmiştir (Şekil 1).

Tepkime sonunda elde edilen gliserin-ester faz ayrımı Şekil 2’de verilmiştir.



Şekil 1. Transesterifikasyon tepkimesi deney düzeneği

Tepkime sonunda oda sıcaklığına getirilen ham ürün karışımından CaO’ in uzaklaştırılması için öncelikle santrifüj, sonrasında ise vakumda süzme işlemi uygulanmıştır. Katalizörün ayrılmasının ardından sıvı karışım ayırma hunisine alınmış ve fazların ayrılması için beklemeye bırakılmıştır. Biyodizele göre daha yoğun olan gliserin ayırma hunisinden alt faz olarak ayrılmıştır. Üst faz olarak hunide kalan biyodizel ise, safsızlıkların uzaklaştırılması amacıyla 80 °C’deki distile su ile birkaç kez yıkanmıştır. Yıkama işlemine alt fazdan berrak su elde edilinceye kadar devam edilmiştir. Böylece biyodizel ürünü saf olarak elde edilmiştir.



Şekil 2. Gliserin-biyodizel (ester) faz ayrımı

3. Bulgular

Transesterifikasyon yöntemiyle haşhaş yağı kullanılarak, metanol ve CaO varlığında gerçekleştirilen transesterifikasyon tepkimesinde elde edilen biyodizel ürününün verimine metanol: yağ molar oranı, katalizör miktarı, tepkime sıcaklığı ve tepkime süresinin etkisi incelenmiştir. Tepkimede heterojen katalizör olarak kullanılan CaO, mermer atıklarının toz partiküller haline getirilip, 850 °C’de 3 saat kalsinasyonundan elde edilmiştir. Elde edilen CaO’ in verimi ise %43’dir.

3.1. Haşhaş Yağının GC-MS Analiz Sonuçları

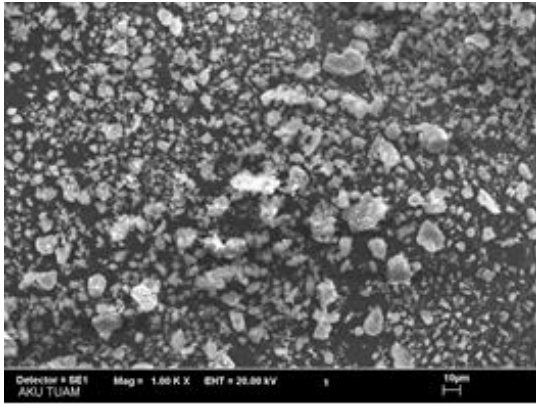
Haşhaş yağının GC-MS analiz sonuçları, yağ asidi bileşikleri ve sınır değerleri ile birlikte Çizelge 1’deki gibi yüzde bileşimi olarak gösterilmiştir. Analize göre yağın ana bileşeni %72,94 oranındaki linoleik asit, %14,79 oleik asit ve %9,07 palmitik asittir.

Çizelge 1. Haşhaş yağının GC-MS analiz sonuçları.

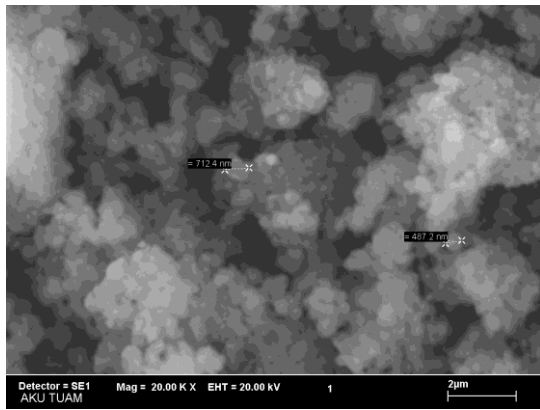
Yağ Asidi Bileşikleri	Sınır (%)	Analiz Sonucu (%)
C16:0	9-11	9,07
C16:1	-	0,13
C18:0	1-2	2,26
C18:1	13-18	14,8
C18:2	70-77	72,9
C18:3	1-3	0,58
C20:0	-	0,13
C20:1	-	0,07

3.2. Mermer Tozundan Elde Edilen CaO’ in SEM Analiz Sonuçları

Küçük mermer parçaları iyice öğütüldükten sonra 850 °C’de kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Parçacık boyutunun belirlenmesi için SEM analizleri yapılmış, parçacık boyu dağılımı 500-900 nm olarak belirlenmiştir (Şekil 3).



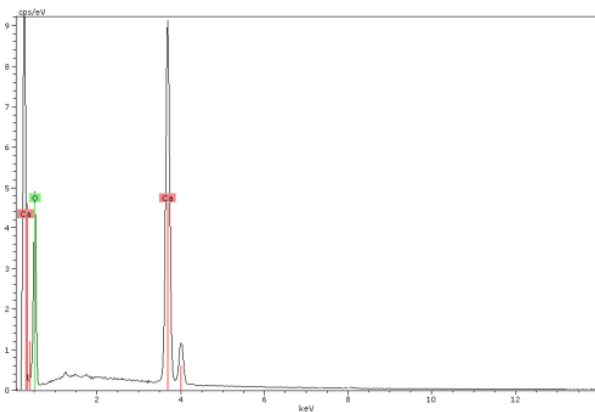
(a)



(b)

Şekil 3. Mermer tozundan elde edilen CaO' in 1000 (a) ve 20000 büyütme (b) için SEM görüntüleri.

SEM-EDX analizleri sonucunda ise, yapısında kütlece %71,3 oranında Ca ve %28,7 oranında oksijen bulunduğu tespit edilmiştir (Şekil 4).

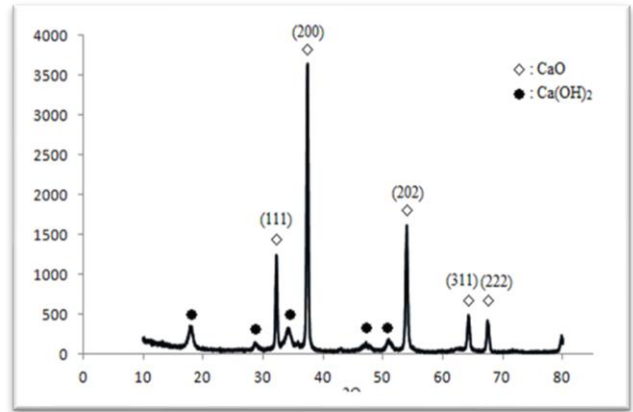


Atom	Yüzde, % (kütlece)
Kalsiyum (Ca)	71.3
Oksijen (O)	28.7
TOPLAM	100.00

Şekil 4. CaO' in SEM-EDX analiz sonuçları.

3.3. Mermer Tozundan Elde Edilen CaO' in XRD Analiz Sonuçları

Mermer tozundan elde edilen katalizöre ait XRD analizi Şekil 5'de verilmiş olup XRD analizinde CaO bileşiğine ait 2θ açıları $32,2^\circ$, $37,3^\circ$, $54,5^\circ$, $64,5^\circ$ ve $67,3^\circ$ olarak belirlenmiştir. Bu değerler literatürdeki bilgilerle uyum içerisinde olup, yapının yüksek oranda kristalin CaO içerdiğini göstermektedir (Tangboriboon *et al.* 2012). Aynı zamanda analizde CaO' in nemlenmesi sonucunda oluşan Ca(OH)_2 'e ait düşük şiddette piklerin olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5. Mermer tozundan elde edilen CaO' in XRD analizi.

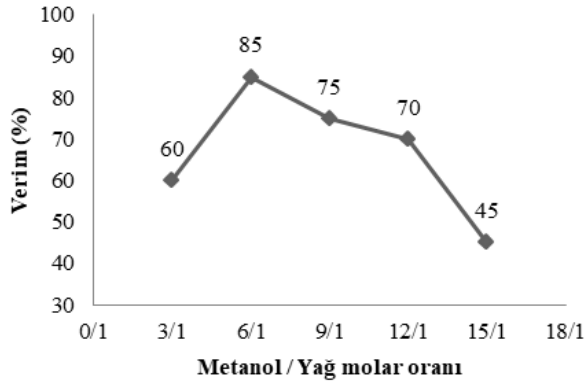
3.4. Farklı Parametrelerin Biyodizel Verimine Etkisinin İncelenmesi

3.4.1. Metanol: Yağ Molar Oranı

Metanol: yağ molar oranındaki değişimin biyodizel verimine etkisini gösteren grafik Şekil 6'da verilmiştir. Bu çalışma gerçekleştirilirken katalizör miktarı %1, tepkime sıcaklığı 65°C ve tepkime süresi 2 saat olacak şekilde sabit tutulmuştur.

Yapılan bu çalışmada metanol: yağ molar oranları 3:1, 6:1, 9:1, 12:1 ve 15:1 olarak belirlenmiş ve tepkimenin verimine etkisi incelenmiştir. En yüksek verim (%85) 6:1 metanol: yağ molar oranı kullanılarak elde edilmiştir ($\% \text{ verim} = \frac{\text{oluşan biyodizel kütlesi (g)}}{\text{oluşması gereken biyodizel kütlesi (g)}} \times 100$). Bu oran azaldığında veya arttığında ürün veriminde düşüş meydana gelmiştir. Bu durumun metanol miktarı azaltıldığında tepkimenin gerçekleşmesi için yeterli

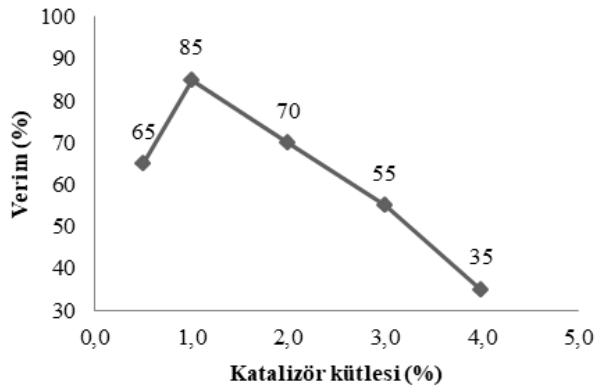
metanol olmaması veya arttırıldığında ise katalizörün aktif yüzeyleri ile etkileşip bloke ederek tepkimenin gerçekleşme oranını azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 6. Metanol: yağ molar oranının tepkime verimine etkisi (%1 CaO, 65 °C, 2sa)

3.4.2. Katalizör Miktarı

Katalizör miktarındaki değişimin biyodizel verimine etkisini gösteren grafik Şekil 7'de verilmiştir. Bu çalışma gerçekleştirilirken metanol: yağ molar oranı 6:1, tepkime sıcaklığı 65 °C ve tepkime süresi 2 saat olacak şekilde sabit tutulmuştur.

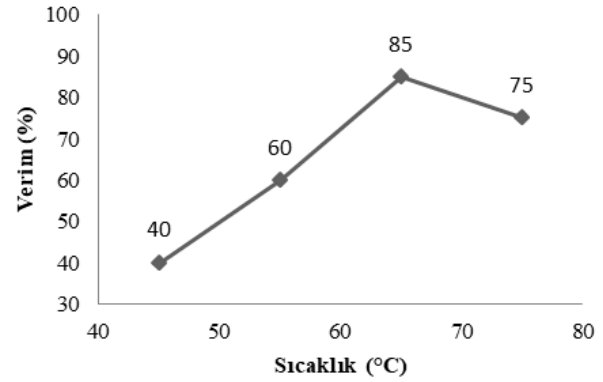


Şekil 7. Katalizör miktarının tepkime verimine etkisi (6:1 metanol: yağ, 65 °C, 2 sa.)

Katalizör (CaO) miktarı %0,5, 1, 2, 3 ve 4 olacak şekilde uygulanarak tepkime verimine etkisi incelenmiştir. En iyi sonuç %1 CaO ile gerçekleştirilen tepkimede elde edilmiştir (%85). Katalizör miktarının artırılması sabunlaşma gibi yan tepkimelerin oluşmasına veya azaltılması ise tepkimenin gerçekleşmesi için gerekli aktif yüzey miktarında azalmaya yol açmasından dolayı tepkimenin verimini olumsuz yönde etkilemiştir.

3.4.3 Tepkime Sıcaklığı

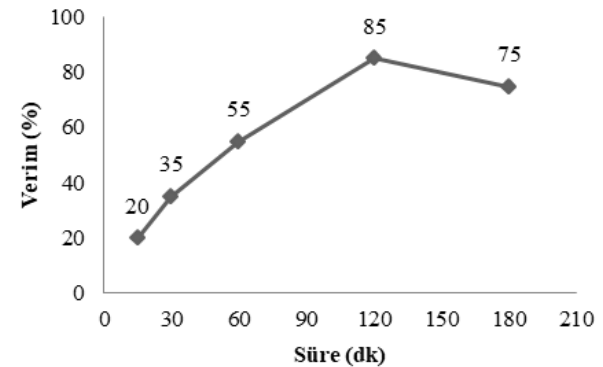
Tepkime sıcaklığındaki değişimin biyodizel verimine etkisini gösteren grafik Şekil 8'de verilmiştir. Bu çalışma gerçekleştirilirken metanol: yağ molar oranı 6:1, katalizör miktarı %1 ve tepkime süresi 2 saat olacak şekilde sabit tutulmuştur. Gerçekleştirilen bu çalışmada 45, 55, 65 ve 75 °C'deki sıcaklıklarda tepkime gerçekleştirilmiştir.



Şekil 8. Sıcaklığın tepkime verimine etkisi (6:1 metanol: yağ, %1 CaO, 2 sa.).

En iyi tepkime veriminin 65 °C sıcaklıkta %85 olduğu gözlemlenmiştir. Bu noktadan sonra sıcaklık arttıkça biyodizel dönüşümünde düşüş olduğu görülmüştür.

3.4.4 Tepkime Süresi



Şekil 9. Sürenin tepkime verimine etkisi (6:1 metanol: yağ oranı, %1 CaO, 65 °C).

Tepkime süresindeki değişimin biyodizel verimine etkisini gösteren grafik Şekil 9'da verilmiştir. Bu çalışma gerçekleştirilirken metanol: yağ molar oranı 6:1, katalizör miktarı %1 ve tepkime sıcaklığı 65 °C olacak şekilde sabit tutulmuştur. Tepkime süresi ise 15, 30, 60, 120 ve 180 dakika olacak şekilde

transesterifikasyon tepkimesi gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda en iyi ürün verimi (%85) 120 dk sonunda elde edilmiştir. Süre arttırıldığında istenilmeyen (yan) tepkimelerin (sabunlaşma vb.) gerçekleşmesi neticesinde verimde azalma meydana gelmiştir.

3.5 Biyodizelin Yakıt Analizi

Deneysel çalışmalar sonucunda haşhaş yağından elde edilen biyodizelin yakıt analizleri sonuçlarına göre biyodizelin yoğunluk, viskozite, parlama noktası, akma noktası gibi bazı yakıt özellikleri incelenmiştir (Çizelge 2). Ayrıca analizde metanol içeriği, iyot değeri, monoglisericid, diglisericid, triglisericid içeriği, serbest gliserol, toplam gliserol, II. Grup metaller içeriği de belirlenmiştir.

TS EN 14214 standardına göre yapılan yoğunluk tayini sonucunda ürünün yoğunluğu $0,903 \text{ g/cm}^3$ olarak belirlenmiştir. Standart aralık olarak verilen $0,86-0,90 \text{ g/cm}^3$ den bir miktar fazla olduğu gözlemlenmiştir.

Çalışmada kullanılan haşhaş yağının yoğunluğu ise $0,92 \text{ g/cm}^3$ olarak belirlenmiştir.

TS 1451 EN ISO 3104 standardına göre ölçülen biyodizelin viskozitesi $3,60 \text{ mm}^2/\text{s}$ olarak bulunmuştur.

EN 14214 standardına göre biyodizelin asitlik indisi $0,45 \text{ mg KOH/g}$, akma noktası ($-18 \text{ }^\circ\text{C}$) olarak bulunmuştur.

TS EN ISO 3679 yönetim sonucunda parlama noktası $161,5 \text{ }^\circ\text{C}$ olarak bulunmuştur.

Yapılan analize göre üretilen biyodizelin iyot değeri $101 \text{ g iyot}/100 \text{ g}$ olarak bulunmuştur. EN14111 standardına göre bulunan değer uygundur.

Üretilen biyodizelin kalorifik değeri 9.487 kcal/kg olarak bulunmuştur. Bu değer, araçlarda kullanılan dizel yakıtın 10.100 kcal/kg olan kalorifik değerine yakın olduğu belirlenmiştir.

TS EN 14110 yönetimine göre metanol içeriği $\%0,01$ 'den daha düşük bulunmuştur.

Çizelge 2. EN 14214 standartlarına göre biyodizelin yakıt özellikleri.

Yakıt Özelliği	TS EN 14214	Sonuç
Yoğunluk, kg/m^3 , $15 \text{ }^\circ\text{C}$	860-900	903,2
Viskozite, mm^2/s , $40 \text{ }^\circ\text{C}$	3,50-5,00	3,60
Parlama noktası, $^\circ\text{C}$	101 (en az)	161,5
Asitlik Değeri, mg KOH/g	0,50 (en fazla)	0,45
İyot Değeri, $\text{g iyot}/100\text{g}$	120 (en fazla)	101
Linolenik Asit Metil Ester, % (m/m)	12 (en fazla)	0,1
Metanol İçeriği, % (m/m)	0,20 (en fazla)	<0,01
Monoglisericid içeriği, % (m/m)	0,80 (en fazla)	0,06
Diglisericid içeriği, % (m/m)	0,20 (en fazla)	1,32
Triglisericid içeriği, % (m/m)	0,20 (en fazla)	3,57
Serbest Gliserol, % (m/m)	0,02 (en fazla)	<0,001
Toplam Gliserol, % (m/m)	0,25 (en fazla)	0,576
II. Grup Metaller (Ca+Mg), mg/kg	5,0 (en fazla)	3,29
Akma noktası, $^\circ\text{C}$		-18
Kalorifik Değer, kcal/kg		9487

TS EN 14105 yönetimine göre monoglisericid içeriği $\%0,06$, diglisericid içeriği $\%1,32$, triglisericid içeriği $\%3,57$ olarak bulunmuştur. Bu değerlerin düşük çıkması transesterifikasyon tepkimesinin gerçekleştiğinin göstergesidir.

TS EN 14105 yönetimine göre serbest gliserol $\%0,001$ 'den daha az çıkmıştır. Toplam gliserol miktarı ise $\%0,576$ olarak bulunmuştur.

TS EN 14538 standardına metoduna göre II. Grup metallere (Ca+Mg) 3,29 mg/kg olarak bulunmuştur.

4. Değerlendirme ve Sonuç

Gerçekleştirilen bu çalışmada, yapılan diğer çalışmalardan farklı olarak Afyon yöresi mermer atıklarının geri kazanımı sonucunda elde edilen CaO katalizörlüğünde, yine Afyon'a özgü olan haşhaş yağının transesterifikasyon tepkimesi gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada biyodizel üretimine metanol-yağ molar oranı, katalizör miktarı, tepkime süresi ve sıcaklığın etkisi incelenmiş, optimum metanol: yağ oranı 6:1, katalizör miktarı %1, sıcaklık 65 °C ve tepkime süresi 120 dakika olarak belirlenmiştir.

Elde edilen biyodizelin yakıt analizleri TS EN 14214 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar ürünün standartlara uygun olduğunu göstermiştir.

Bu sonuçlara göre haşhaş yağından elde edilen biyodizelin yoğunluğunun standart aralığının üzerinde olmasından dolayı B100 (saf halde) formunda dizel yakıt olarak kullanılamayacağı belirlenmiştir. Fakat kalorifik değerinin dizel yakıtına yakınlığı sonucundan yola çıkılarak B5 (%90 dizel ve %5 biyodizel) ve B10 (%90 dizel ve %10 biyodizel) formunda yakıt olarak değerlendirilebileceği öngörülmüştür.

5. Kaynaklar

Aygün A., 2009. Hint Yağından Biyodizel Eldesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 111.

Benjapornkulaphong, S., Ngamcharussrivichai, C., and Bunyakiat, K., 2009. Al₂O₃-Supported alkali and alkali earth metal oxides for transesterification of palm kernel oil and coconut oil. *Chemical Engineering Journal*, **145**, 468–474.

Boz, N., and Kara, M., 2009. Solid base transesterification of canola oil. *Chemical Engineering Communications*, **196**, 80–92.

Dönmez, G., 2011. Maya ve Fungus Lipitlerinin Soxhlet Sistemi ile Ekstraksiyonu. Ankara Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Kesin Raporu 10H4240001, Ankara, 4-8.

Fukuda, H., Kondo, A. and Noda, H., 2001. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **92**, 405–416.

Helwani, Z., Othman, M.R., Aziz, N., Fernveo, W.J.N. and Kim, J., 2009. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. *Fuel Processing Technology*, **90**, 1502-1504.

Ilgen, O., 2012. Transesterification of canola oil using Marble Dust as a Heterogeneous Catalyst. *Energy Sources Part A-Recovery Utilization and Environmental Effects*, **34**, 1688-1694.

Karashahin, M., and Terzi, S., 2007. Evaluation of marble waste dust in the mixture of asphaltic concrete. *Construction and Building Materials*, **21**, 616-620.

Knothe G., 2010. Biodiesel and renewable diesel: A comparison. *Prog Energy Combust Sci*, **36**, 364-373.

Kouzu M. and Hidaka J., 2012. "Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO." *Fuel*, **93**, 1-12.

Lin, C.Y., Lin, H.A. and Hung, L.B., 2006. Fuel structure and properties of biodiesel produced by the peroxidation process. *Fuel*, **85**, 1743–1749.

Liu X., He H. and Wang Y., 2008. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel*, **8**, 216-221.

Lynd, L.R., 1996. Overview and evaluation of fuel ethanol from cellulosic biomass: technology, economics, the environment, and policy. *Annu. Rev. Energy Environ.*, **21**, 403-465.

Mittelbach, M. and Renschmidt, C., 2006. Biodiesel: the comprehensive handbook (third edition). Martin Mittelbach, Graz, Austria. 21-34.

Schuchardt U., Sercheli R. and Vargas R. M., 1998. Transesterification of vegetable oils: A review. *Journal of Brazil Chemical Society*, **9**, 199-210.

Tangboriboon, N., Kunanuruksapong, R., and Sirivat A., 2012. Preparation and properties of calcium oxide from eggshells via calcination. *Materials Science-Poland*, **30**, 313-322.

Topçu, I. B., Bilir, T., and Uygunoğlu, T., 2009. Effect of waste marble dust content as filler on properties of self-compacting concrete. *Construction and Building Materials*, **23**, 1947–1953.