MİKRODALGA İLE ÜRETİLEN BİYODİZELİN YANIT YÜZEY METODU İLE OPTİMİZASYONU VE KARBON KUANTUM NOKTA KATKISININ MOTOR PERFORMANSI VE EMİSYONLARI ÜZERİNE ETKİSİ

DOKTORA TEZİ

Mustafa BABAGİRAY

Danışman
Prof. Dr. Fatih AKSOY
İkinci Danışman
Prof. Dr. Alper CALAM

OTOMOTİV MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Haziran 2026

Bu tez çalışması 23.FEN.BİL.39 numaralı proje ile AKUBAP tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

MİKRODALGA İLE ÜRETİLEN BİYODİZELİN YANIT YÜZEY METODU İLE OPTİMİZASYONU VE KARBON KUANTUM NOKTA KATKISININ MOTOR PERFORMANSI VE EMİSYONLARI ÜZERİNE ETKİSİ

Mustafa BABAGİRAY

Danışman
Prof. Dr. Fatih AKSOY

İkinci Danışman
Prof. Dr. Alper CALAM

OTOMOTİV MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
Haziran 2026

TEZ ONAY SAYFASI

Mustafa BABAGİRAY tarafından hazırlanan **"Mikrodalga ile Üretilen Biyodizelin Yanıt Yüzey Metodu ile Optimizasyonu ve Karbon Kuantum Nokta Katkısının Motor Performansı ve Emisyonları Üzerine Etkisi**" adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 02 / 06 / 2026 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Otomotiv Mühendisliği Anabilim Dalı'nda DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman **:** Prof. Dr. Fatih AKSOY

İkinci Danışman : Prof. Dr. Alper CALAM

Başkan	**:** Prof. Dr. Hüseyin Serdar YÜCESU Gazi Üniversitesi, Teknoloji Fak.	**…… İmza ……**
Üye	**:** Prof. Dr. Fatih AKSOY Afyon Kocatepe Üni., Teknoloji Fak.	**…… İmza ……**
Üye	**:** Prof. Dr. Hamit SOLMAZ Gazi Üniversitesi, Teknoloji Fak.	**…… İmza ……**
Üye	**:** Prof. Dr. Ahmet UYUMAZ Burdur Mehmet Akif Üni., Müh.-Mim. Fak.	**…… İmza ……**
Üye	**:** Dr. Öğr. Üyesi Şükrü Ayhan BAYDIR Afyon Kocatepe Üni., Teknoloji Fak.	**…… İmza ……**

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

..... /..... /..... tarih ve

……. sayılı kararıyla onaylanmıştır.

…….

Prof. Dr. Bekir YALÇIN

Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

02/06/2026

İmza

Mustafa BABAGİRAY

ÖZET

Doktora Tezi

MİKRODALGA İLE ÜRETİLEN BİYODİZELİN YANIT YÜZEY METODU İLE OPTİMİZASYONU VE KARBON KUANTUM NOKTA KATKISININ MOTOR PERFORMANSI VE EMİSYONLARI ÜZERİNE ETKİSİ

Mustafa BABAGİRAY
Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Otomotiv Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Fatih AKSOY
İkinci Danışman: Prof. Dr. Alper CALAM

Bu çalışmada, mikrodalga destekli transesterifikasyon yöntemi kullanılarak ham ayçiçek yağından biyodizel üretiminin optimize edilmesi, üretilen biyodizelden hazırlanan %20 hacimsel karışımın (B20) farklı motor devri, motor yükü ve karbon kuantum nokta (KKN) nanopartikül konsantrasyonu altında tek silindirli, direkt enjeksiyonlu bir dizel motorda test edilerek motor performansı, yanma karakteristikleri ve egzoz emisyonlarının incelenmesi amaçlanmıştır. Çalışma iki temel optimizasyon aşamasından oluşmaktadır. İlk aşamada biyodizel üretim parametreleri, ikinci aşamada ise motor işletme koşulları yanıt yüzey metodu kapsamında merkezi kompozit tasarım kullanılarak istatistiksel olarak modellenmiş ve optimize edilmiştir. Biyodizel üretim aşamasında reaksiyon süresi, katalizör miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve metanol miktarı bağımsız değişkenler olarak ele alınmış; biyodizel verimi yanıt değişkeni olarak modellenmiştir. Deneysel verilere en uygun modelin indirgenmiş kübik model olduğu belirlenmiş ve varyans analizi sonuçları modelin istatistiksel açıdan yüksek düzeyde anlamlı olduğunu göstermiştir. Modelin belirleme katsayısı R^2 = 0,9912 olarak hesaplanmış ve uyumsuzluk testinin anlamsız bulunması (p = 0,3582) modelin deneysel verileri yüksek doğrulukla temsil ettiğini doğrulamıştır. Reaksiyon sıcaklığının verim üzerinde en etkili parametre olduğu, sıcaklık-reaksiyon süresi etkileşiminin ise en baskın etkileşim terimi olduğu belirlenmiştir. Optimizasyon sonuçlarına göre en yüksek biyodizel verimi 14,808 dk

reaksiyon süresi, %1,185 NaOH katalizör miktarı, 66,433 °C sıcaklık ve %29,854 metanol miktarında %87,072 olarak belirlenmiştir. Optimum koşullarda gerçekleştirilen doğrulama deneyinde biyodizel verimi %86,2 olarak ölçülmüş, model tahmini ile deneysel sonuç arasındaki hata oranı %1,001 olarak hesaplanmıştır. Optimum koşullarda üretilen biyodizelden hazırlanan B20 yakıtı ile bu yakıta üç farklı konsantrasyonda (80, 160 ve 240 ppm) KKN katkılı yakıtların (B20KKN80, B20KKN160 ve B20KKN240) saf dizel ile karşılaştırmalı motor analizleri 1800 d/d sabit motor devrinde üç farklı motor yükünde (10,98, 16,48 ve 21,97 Nm) gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda silindir içi basınç, ısı dağılımı, indike termik verim (İTV), özgül yakıt tüketimi (ÖYT), indike ortalama efektif basınç (IMEP), yanma süresi, KA50, karbon monoksit (CO), hidrokarbon (HC) ve azot oksit (NOx) emisyonları değerlendirilmiştir. Analiz sonuçları, en yüksek silindir basıncı, indike termik verim ve IMEP değerlerinin B20KKN160 yakıtında elde edilmiştir. 240 ppm KKN konsantrasyonunda kümeleşme nedeniyle performansın düştüğü belirlenmiştir. Emisyon açısından B20 ve KKN katkılı yakıtların CO ve HC emisyonlarını dizele kıyasla azalttığı, en düşük emisyon değerlerinin 160 ppm konsantrasyonda elde edildiği; buna karşın NOx emisyonlarının biyodizel kaynaklı olarak dizele göre arttığı tespit edilmiş ve bu durum NOx–CO ödünleşim davranışını doğrulamıştır. Motor performansı ve emisyon optimizasyonu aşamasında motor yükü, motor devri ve KKN nanopartikül konsantrasyonu bağımsız değişkenler olarak ele alınmış; ÖYT, İTV, CO, NOx ve HC yanıt değişkenleri olarak kuadratik YYM modelleriyle analiz edilmiştir. ANOVA sonuçları tüm modellerin istatistiksel açıdan anlamlı olduğunu ($p < 0,0001$) ve uyumsuzluk testlerinin anlamsız çıktığını göstermiştir. NOx modelinin en yüksek belirleme katsayısına ($R^2 = 0,994$), HC modelinin ise görece en düşük belirleme katsayısına ($R^2 = 0,917$) sahip olduğu belirlenmiştir. Motor yükünün hem performans hem de emisyon parametreleri üzerinde en baskın değişken olduğu, KKN katkısının ise istatistiksel olarak anlamlı ancak görece sınırlı bir etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Arzu edilebilirlik fonksiyonu yaklaşımıyla gerçekleştirilen çoklu yanıt optimizasyonu sonucunda optimum motor işletme koşulları 14,63 Nm motor yükü, 2037,85 d/d motor devri ve 136,44 ppm KKN nanopartikül katkısı olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında 244,08 g/kWh özgül yakıt tüketimi, %33,15 indike termik verim, %0,097 CO, 1025,24 ppm NOx ve 54,13 ppm HC emisyonu elde edilmiş; toplam arzu edilebilirlik değeri 0,81 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bulgular, mikrodalga destekli yöntemle ham ayçiçek

yağından yüksek verimle biyodizel üretilebildiğini ve KKN nanopartikül katkılı B20 yakıtının yenilenebilir yakıt uygulamaları açısından umut vadeden bir alternatif yakıt formülasyonu olduğunu ortaya koymaktadır.

2026, xvi + 197 sayfa

Anahtar Kelimeler: Biyodizel 1, Ham ayçiçek yağı 2, Karbon kuantum nokta 3, Yanıt yüzey metodu 4

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

OPTIMIZATION OF MICROWAVE ASSISTED BIODIESEL PRODUCTION USING RESPONSE SURFACE METHODOLOGY AND THE EFFECT OF CARBON QUANTUM DOT ADDITIVES ON ENGINE PERFORMANCE AND EMISSIONS

Mustafa BABAGİRAY

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Automotive Engineering

Supervisor: Prof. Fatih AKSOY

Co-Supervisor: Prof. Alper CALAM

In this study, biodiesel production from crude sunflower oil using a microwave-assisted transesterification method was optimized, and the engine performance, combustion characteristics, and exhaust emissions of a 20% biodiesel blend (B20) were investigated under different engine speeds, engine loads, and carbon quantum dot (CQD) nanoparticle concentrations in a single-cylinder, direct-injection diesel engine. The study consisted of two main optimization stages. In the first stage, biodiesel production parameters were optimized, while in the second stage, engine operating conditions were statistically modeled and optimized using the Response Surface Methodology (RSM) based on a Central Composite Design. In the biodiesel production stage, reaction time, catalyst amount, reaction temperature, and methanol content were considered independent variables, while biodiesel yield was selected as the response variable. The reduced cubic model was identified as the best-fitting model for the experimental data. Analysis of variance results demonstrated that the model was highly statistically significant. The coefficient of determination was calculated as $R^2 = 0.9912$, and the non-significant lack-of-fit test ($p = 0.3582$) confirmed that the model accurately represented the experimental data. Reaction temperature was found to be the most influential parameter affecting biodiesel yield, while the interaction between temperature and reaction time was

identified as the most dominant interaction term. According to the optimization results, the maximum biodiesel yield of 87.072% was achieved at a reaction time of 14.808 min, NaOH catalyst concentration of 1.185%, reaction temperature of 66.433 °C, and methanol content of 29.854%. In the validation experiment conducted under optimum conditions, the biodiesel yield was measured as 86.2%, with an error of only 1.001% between the predicted and experimental values. The biodiesel produced under optimum conditions was blended with diesel fuel at a volumetric ratio of 20% (B20). In addition, fuels containing three different concentrations of CQD nanoparticles (80, 160, and 240 ppm), namely B20KKN80, B20KKN160, and B20KKN240, were prepared and compared with neat diesel fuel. Engine tests were carried out at a constant engine speed of 1800 rpm and three different engine loads (10.98, 16.48, and 21.97 Nm). The evaluated parameters included in-cylinder pressure, net heat release rate, indicated thermal efficiency (ITE), specific fuel consumption (SFC), indicated mean effective pressure (IMEP), combustion duration, CA50, carbon monoxide (CO), hydrocarbon (HC), and nitrogen oxide (NOx) emissions. The results revealed that the highest cylinder pressure, indicated thermal efficiency, and IMEP values were obtained with the B20KKN160 fuel. The 160 ppm CQD concentration was identified as the optimum level for engine performance, whereas performance deterioration was observed at 240 ppm due to nanoparticle agglomeration. In terms of emissions, both B20 and CQD-blended fuels reduced CO and HC emissions compared with diesel fuel, with the lowest emission values achieved at the 160 ppm concentration. However, NOx emissions increased relative to diesel fuel because of the biodiesel content, confirming the well-known NOx–CO trade-off behavior. During the engine performance and emission optimization stage, engine load, engine speed, and CQD nanoparticle concentration were considered independent variables, while SFC, ITE, CO, NOx, and HC were selected as response variables and analyzed using quadratic RSM models. ANOVA results indicated that all models were statistically significant ($p < 0.0001$), and the lack-of-fit tests were non-significant. Among the developed models, the NOx model exhibited the highest coefficient of determination ($R^2 = 0.994$), whereas the HC model showed the lowest ($R^2 = 0.917$). Engine load was found to be the most dominant factor affecting both performance and emission characteristics, while the CQD additive had a statistically significant but comparatively limited effect. Multi-response optimization using the desirability function approach determined the optimum engine

operating conditions as an engine load of 14.63 Nm, engine speed of 2037.85 rpm, and CQD nanoparticle concentration of 136.44 ppm. Under these conditions, a specific fuel consumption of 244.08 g/kWh, indicated thermal efficiency of 33.15%, CO emission of 0.097%, NOx emission of 1025.24 ppm, and HC emission of 54.13 ppm were obtained, with an overall desirability value of 0.81. The findings demonstrate that high-yield biodiesel can be successfully produced from crude sunflower oil using a microwave-assisted transesterification process. Furthermore, the B20 fuel blend enhanced with CQD nanoparticles represents a promising alternative fuel formulation for renewable energy applications, offering improved engine performance and reduced emissions while maintaining practical feasibility.

2026, xvi + 197 pages

Keywords: Biodiesel 1, Crude sunflower oil 2, Carbon quantum dot 3, Response surface method 4

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının yürütülmesi sürecinde; yakıtların üretimi, motor performans testlerinin gerçekleştirilmesi ve tezin hazırlanması aşamalarındaki değerli bilgi, deneyim ve desteklerinden dolayı tez danışmanlarım Prof. Dr. Fatih AKSOY ve Prof. Dr. Alper CALAM'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmaların gerçekleştirilmesindeki kıymetli katkıları ve yol gösterici destekleri için Prof. Dr. Ahmet UYUMAZ ve Prof. Dr. Hamit SOLMAZ'a şükranlarımı ifade ederim.

Hayatımın her döneminde olduğu gibi eğitim hayatım boyunca da maddi ve manevi desteklerini, sevgilerini ve güvenlerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili anneme ve babama sonsuz teşekkür ederim.

Bu zorlu süreçte sabrı, sevgisi ve anlayışıyla her zaman yanımda olan kıymetli eşim Svitlana'ya; hayatıma mutluluk ve umut katan, bu çalışmayı anlamlı kılan yeni doğan kızım Elif Eyvana'ya sonsuz sevgi, teşekkür ve minnetlerimi sunarım.

Bu tez çalışması, 23.FEN.BİL.39 numaralı proje ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Katkılarından dolayı Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BAP)' ne teşekkür ederim.

Mustafa BABAGİRAY

Afyonkarahisar 2026

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

Sayfa

ÖZET i
ABSTRACT iv
TEŞEKKÜR vii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ xii
ŞEKİLLER DİZİNİ xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ xv
RESİMLER DİZİNİ xvi
1. GİRİŞ 1
1.1 Enerji Problemi ve Fosil Yakıtların Sınırları 1
1.2 Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Biyoyakıtların Önemi 2
1.3 Biyodizel Üretiminde Karşılaşılan Problemler 3
1.4 Mikrodalga Destekli Biyodizel Üretiminin Önemi 4
1.5 Yanıt Yüzey Metodu'nun (YYM) Bu Çalışmadaki Rolü 5
1.6 Nanopartikül Katkılarının Motor Performansına Etkisi 6
1.7. Çalışmanın Amacı ve Özgün Katkıları 7
2. BİTKİSEL YAĞLAR VE BİYODİZEL 8
2.1 Dünya ve Türkiye'de Bitkisel Yağ Üretimi 8
2.2 Ham ve Rafine Yağların Kimyasal Farkları ve Biyodizel Üretimine Etkileri 10
2.2.1 Ham Ayçiçek Yağının Biyodizel İçin Önemi 12
2.3 Biyodizel Üretim Yöntemleri 13
2.3.1 Seyreltme Yöntemi 13
2.3.2 Mikroemülsiyon Yöntemi 14
2.3.3 Piroliz Yöntemi 15
2.3.4 Transesterifikasyon Yöntemi 15
2.4 Isıtma Teknolojileri ile Biyodizel Üretimi 17
2.4.1 Konvansiyonel Isıtma Yöntemleri 17
2.4.2 Ultrasonik (Kavitasyon) Destekli Isıtma Yöntemi 19
2.4.3 Radyo Frekansı (RF) Isıtma Yöntemi 20
3. MİKRODALGA ISITMA TEKNOLOJİSİ 22
3.1 Mikrodalga Teknolojisinin Temel Prensipleri 22
3.2 Mikrodalga ile Biyodizel Üretiminde Reaksiyon Mekanizması 24

3.3 Mikrodalga ile Biyodizel Üretiminde Reaksiyona Etki Eden Faktörler 26
3.3.1 Reaksiyon Sıcaklığı 26
3.3.2 Mikrodalga Gücü 27
3.3.3 Reaksiyon Süresi 27
3.3.4 Katalizör Türü ve Miktarı 29
3.3.5 Metanol/Yağ Oranı 30
3.4 Mikrodalga Destekli Üretimin Avantajları 30
3.4.1 Reaksiyon Süresinin Kısalması 31
3.4.2 Enerji Verimliliğinin Yüksek Olması 31
3.4.3 Yüksek Ürün Verimi ve Kalitesi 31
3.4.4 Düşük Reaksiyon Sıcaklığı Gerekliliği 32
3.4.5 Çevresel Etkilerin Azalması 32
3.4.6 Sürekli Akış Sistemlerine Uygunluk 33
3.5 Mikrodalga Destekli Üretimin Dezavantajları 34
3.5.1 Yüksek İlk Yatırım Maliyeti 34
3.5.2 Elektromanyetik Alan Güvenliği 34
3.5.3 Ölçeklendirme Zorlukları 35
3.5.4 Elektrik Enerjisi Bağımlılığı 35
3.5.5 Ham Madde Özelliklerine Duyarlılık 36
3.5.6 Sıcaklık Kontrolü Zorlukları 36
4. YANIT YÜZEY METODU ve NANOPARTİKÜLLER 38
4.1 Yanıt Yüzey Metodu ile Biyodizel Optimizasyonu 38
4.1.1 Yanıt Yüzey Metodunun Tanımı ve Temel Kavramsal Çerçevesi 38
4.1.2 Yanıt Yüzey Metodunun Biyodizel Üretiminde Kullanım Amacı 40
4.1.2.1 Tek Değişkenli Yaklaşımın Sınırları 40
4.1.2.2 Parametre Etkileşimlerinin Önemi 41
4.1.2.3 Eş Zamanlı Optimizasyon 42
4.1.3 Konvansiyonel Yöntemle Üretilen Biyodizel Çalışmaları ve Yanıt Yüzey Metodu Uygulamaları 43
4.1.4 Mikrodalga Destekli Biyodizel Üretimi Çalışmaları ve YYM Uygulamaları 54
4.2 Nanopartikül Katkılar 64
4.2.1 Kuantum Nokta Nanopartiküller 64
4.2.2 Nanopartiküllerin Yanma Üzerine Etkisi 67

4.2.3 Nanopartiküllerin Emisyon ve Performans Üzerine Etkileri 68
5. MATERYAL ve METOT 71
5.1 Biyodizel Üretimi 71
5.1.1 Biyodizel Hammaddesi 71
5.1.2 Kullanılan Alkol ve Katalizör 71
5.1.3 Mikrodalga Destekli Reaksiyon Sistemi ve Deney Düzeneği 72
5.1.4 Biyodizel Üretim Prosedürü 72
5.1.4.1 Ön Isıtma 72
5.1.4.2 Reaksiyon Aşaması 73
5.1.4.3 Faz Ayrımı 73
5.1.4.4 Yıkama İşlemi 73
5.1.4.5 Son Isıtma 73
5.2 Karbon Kuantum Nokta (KKN) Nanopartikül İlavesi 73
5.3 Deneysel Tasarım ve Yanıt Yüzey Metodu 74
5.3.1 Yanıt Yüzey Metodunun (YYM) Deneysel Tasarımda Kullanımı 74
5.3.2 Biyodizel Üretim Parametrelerinin Yanıt Yüzey Metodu ile Optimizasyonu 75
5.3.2.1 Bağımsız Değişkenler ve Seviye Aralıkları 75
5.3.2.2 Yanıt Parametresi 76
5.3.2.3 Deneysel Tasarım Matrisi 77
5.3.3 Motor Performansının Yanıt Yüzey Metodu (YYM) ile Optimizasyonu 78
5.3.3.1 Bağımsız Değişkenler ve Seviye Aralıkları 79
5.3.3.2 Yanıt Parametreleri 79
5.3.3.3 Deneysel tasarım matrisi 82
5.3.3.4 Çoklu yanıt optimizasyonu 83
5.4 Motor Test Düzeneği 84
5.4.1 Test motoru 85
5.4.2 Egzoz gaz analizörü 86
5.4.3 Silindir içi basınç sensörü 87
5.4.4 Şarj amplifikatörü 87
5.4.5 Veri toplama kartı 88
5.4.6 Enkoder 88
6. BULGULAR VE TARTIŞMA 89
6.1 Biyodizel Üretim Optimizasyonu Sonuçları 89

6.1.1 Modelin İstatistiksel Analizi 90
6.1.2 Nihai Regresyon Denklemi 92
6.1.3 Biyodizel Üretim Parametrelerinin Verim Üzerindeki Etkileri 92
6.1.4 Optimum Koşulların Belirlenmesi 99
6.1.5 Model Doğrulama 100
6.2 Silindir İçi Basınç ve Yanma Karakteristikleri 102
6.2.1 Silindir İçi Basınç ve Isı Dağılım Analizi 102
6.2.2 İndike Termik Verim (İTV) Analizi 106
6.2.3 Özgül Yakıt Tüketimi (ÖYT) Analizi 109
6.2.4 İndike Ortalama Efektif Basınç Analizi (IMEP) 111
6.2.5 Yanma Süresi (YS) Analizi 113
6.2.6 KA50 Analizi 115
6.2.7 Karbonmonoksit (CO) Emisyonu Analizi 117
6.2.8 Hidrokarbon (HC) Emisyonu Analizi 120
6.2.9 Azot Oksit (NO_x) Emisyonu Analizi 122
6.3 Motor Performansı ve Emisyon Optimizasyonu Sonuçları 124
6.3.1 Modelin İstatistiksel Analizi 124
6.3.2 Motor Performans Parametrelerinin Analizi 127
6.3.2.1 Özgül Yakıt Tüketimi (ÖYT) 128
6.3.2.2 İndike Termik Verim (İTV) 130
6.3.3 Emisyon Parametrelerinin Analizi 133
6.3.3.1 Karbonmonoksit (CO) Analizi 134
6.3.3.2 Hidrokarbon (HC) Analizi 136
6.3.3.3 Azot Oksit Analizi (NO_x) 139
6.3.4 Çoklu Yanıt Optimizasyonu Sonuçları 142
6.3.5 Model Doğrulama 143
7. TARTIŞMA ve SONUÇ 146
8. KAYNAKLAR 153

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

β	Model parametresi
β_i	Lineer katsayılar
β_{ii}	Kuadratik katsayılar
β_{ij}	Etkileşim katsayıları
β_o	Sabit terim
Düz.R^2	Düzeltilmiş belirleme katsayısı
ε	Hata terimi
η	İndike termik verim
IMEPort	Ortalama IMEP değeri
k	Faktör sayısı
$\dot{m}_{yakıt}$	Birim zamandaki yakıt tüketim miktarı
P	Motor gücü
Hu	Yakıtın alt ısıl değeri
Tah.R^2	Tahmini belirleme katsayısı
Vstrok	Strok hacmi
Wnet	Bir çevrimde silindir içinde üretilen indike iş
Xi	Bağımsız değişken
Xj	Bağımsız değişken (etkileşim)
Y	Yanıt değişkeni

Kısaltmalar

ANOVA	Varyans analizi
BBT	Box-Behnken tasarımı
CO	Karbon monoksit
DSÖ	Dünya sağlık örgütü
HC	Hidrokarbon
IMEP	Ortalama efektif basınç
İTV	İndike termik verim
KKN	Karbon kuantum nokta
KOH	Potasyum hidroksit
MKT	Merkezi kompozit tasarım
NaOH	Sodyum hidroksit
ÖYT	Özgül yakıt tüketimi
PM	Partikül madde
RF	Radyo frekansı
TFT	Tam faktöriyel tasarım
THC	Toplam hidrokarbon
ÜON	Üst ölü nokta
YS	Yanma Süresi
YYM	Yanıt Yüzey Metodu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1 Dünyanın genel enerji kullanımının kaynaklara göre dağılımı. 1

Şekil 2.1 Türkiye'deki ayçiçeği yerel çeşitlerinin toplama alanları 9

Şekil 2.2 Transesterifikasyon reaksiyonu..... 16

Şekil 2.3 Konvansiyonel ısıtma yöntemi..... 18

Şekil 2.4 Ultrasonik ısıtma yöntemi 20

Şekil 2.5 Radyo frekansı ısıtma yöntemi..... 21

Şekil 3.1 Elektromanyetik spektrum 22

Şekil 3.2 Mikrodalga ısıtma ile ilişkili iyonik iletim (a) ve dipol rotasyonu (b) mekanizmaları 23

Şekil 3.3 Mikrodalga ve konvansiyonel ısıtma yöntemleri..... 25

Şekil 4.1 BBT ve MKT deney tasarımının şematik diyagramı 39

Şekil 4.2 Kuantum noktanın şematik görünümü..... 65

Şekil 5.1 Biyodizel üretiminde kullanılan mikrodalga deney düzeneği. 72

Şekil 6.1 Katalizör miktarı ve reaksiyon süresinin verim üzerine etkisi. 93

Şekil 6.2 Sıcaklık ve reaksiyon süresinin verim üzerine etkisi. 95

Şekil 6.3 Metanol miktarı ve katalizör miktarının verim üzerine etkisi. 96

Şekil 6.4 Metanol miktarı ve sıcaklığın verim üzerine etkisi. 98

Şekil 6.5 Biyodizel verimi için deneysel ve tahmin edilen verilerin karşılaştırması. .. 101

Şekil 6.6 1800 d/d motor devrinde üç farklı yük koşulunda (10,98 Nm, 16,48 Nm ve 21,97 Nm) dizel, B20, B20KKN80, B20KKN160 ve B20KKN240 yakıtının krank açısına bağlı silindir içi basınç ve ısı dağılım eğrileri. 102

Şekil 6.7 Dizel, B20, B20KKN80, B20KKN160 ve B20KKN240 yakıtları için 1800 d/d sabit motor devrinde motor yüküne bağlı olarak indike termik verimin değişimi. 107

Şekil 6.8 Dizel, B20, B20KKN80, B20KKN160 ve B20KKN240 yakıtları için 1800 d/d sabit motor devrinde motor yüküne bağlı olarak özgül yakıt tüketiminin değişimi. 110

Şekil 6.9 Dizel, B20, B20KKN80, B20KKN160 ve B20KKN240 yakıtları için 1800 d/d sabit motor devrinde indike ortalama efektif basıncın motor yüküne bağlı olarak değişimi. 112

Şekil 6.10 Dizel, B20, B20KKN80, B20KKN160 ve B20KKN240 yakıtları için 1800 d/d sabit motor devrinde yanma süresinin motor yüküne bağlı olarak değişimi 113

Şekil 6.11 Dizel, B20, B20KKN80, B20KKN160 ve B20KKN240 yakıtları için 1800 d/d sabit motor devrinde KA50'nin motor yüküne bağlı olarak değişimi..... 116

Şekil 6.12 Dizel, B20, B20KKN80, B20KKN160 ve B20KKN240 yakıtları için 1800 d/d sabit motor devrinde CO'nun motor yüküne bağlı olarak değişimi. 118

Şekil 6.13 Dizel, B20, B20KKN80, B20KKN160 ve B20KKN240 yakıtları için 1800 d/d sabit motor devrinde HC'nin motor yüküne bağlı olarak değişimi. 120

Şekil 6.14 Dizel, B20, B20KKN80, B20KKN160 ve B20KKN240 yakıtları için 1800 d/d sabit motor devrinde NO_x'in motor yüküne bağlı olarak değişimi 123

Şekil 6.15 a) Motor yükü ve motor devrinin özgül yakıt tüketimine etkisi b) Motor yükü ve KKN nanopartikül katkısının özgül yakıt tüketimine etkisi 129

Şekil 6.16 a) Motor yükü ve motor devrinin indike termik verime etkisi b) Motor yükü ve KKN nanopartikül katkısının indike termik verime etkisi 131

Şekil 6.17 a) Motor yükü ve motor devrinin CO emisyonuna etkisi b) Motor yükü ve KKN nanopartikül katkısının CO emisyonuna etkisi 134

Şekil 6.18 a) Motor yükü ve motor devrinin HC emisyonuna etkisi b) Motor yükü ve KKN nanopartikül katkısının HC emisyonuna etkisi 137

Şekil 6.19 a) Motor yükü ve motor devrinin NO_x emisyonuna etkisi b) Motor yükü ve KKN nanopartikül katkısının NO_x emisyonuna etkisi 140

Şekil 6.20 ÖYT ve İTV'ye ait parite grafikleri. 144

Şekil 6.21 CO, HC ve NO_x'e ait parite grafikleri. 145

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 4.1. Nanopartikül ile ilgili çalışmalar. 69
Çizelge 5.1 Biyodizel tasarım parametrelerinin sınır değerleri. 75
Çizelge 5.2 Biyodizel üretimi deneysel tasarım matrisi. 77
Çizelge 5.3 Motor emisyon ve performans tasarım parametrelerinin sınır değerleri. 79
Çizelge 5.4 Motor emisyon ve performans deneysel tasarım matrisi 83
Çizelge 5.5 Test motorunun özellikleri. 85
Çizelge 5.6 Bosch BEA 350 gaz analizörünün özellikleri. 86
Çizelge 6.1 Biyodizel verimi için oluşturulan modele ait ANOVA sonuçları. 91
Çizelge 6.2 Biyodizel verimi optimizasyon kriterleri. 99
Çizelge 6.3 Optimum koşullarda üretilen yakıtın özellikleri 100
Çizelge 6.4 Motor perfomans ve emisyon parametreleri için oluşturulan kuadratik yanıt yüzey modellerinin istatistiksel yeterlilik göstergeleri 125
Çizelge 6.5 Özgül yakıt tüketiminin ANOVA analizi 128
Çizelge 6.6 İndike termik verimin ANOVA analizi 131
Çizelge 6.7 CO emisyonunun ANOVA analizi 134
Çizelge 6.8 HC emisyonunun ANOVA analizi 137
Çizelge 6.9 NO_x emisyonunun ANOVA analizi 139
Çizelge 6.10 Motor performans ve emisyonu optimizasyon kriterleri 142

RESİMLER DİZİNİ

Sayfa

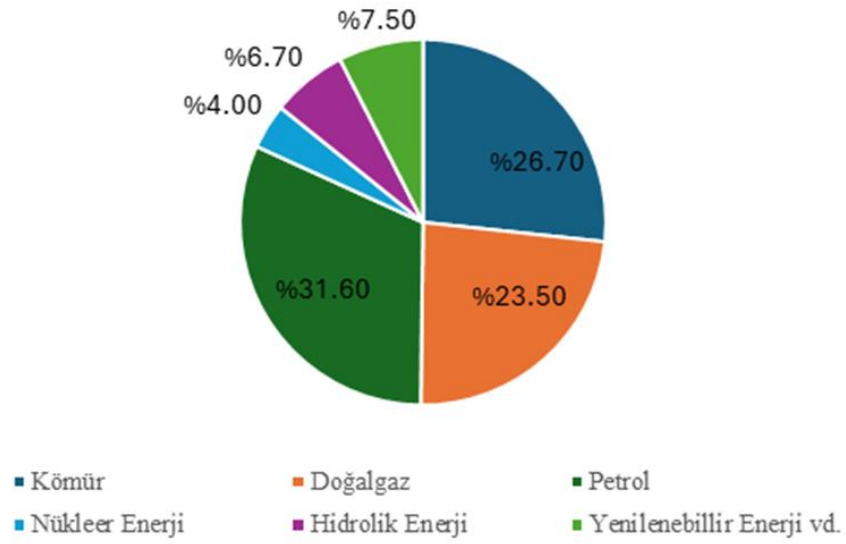
Resim 5.1 Karbon kuantum nokta (KKN) nanopartikül 74
Resim 5.2 Motor test düzeneği. 84
Resim 5.3 Test motoru. 85
Resim 5.4 Bosch BEA 350 gaz analizörü. 86
Resim 5.5 AVL QC34C silindir içi basınç sensörü. 87
Resim 5.6 Kistler 5018A şarj amplifikatörü. 87
Resim 5.7 National Instrument USB-6351 model veri toplama kartı. 88
Resim 5.8 Opkon PRI 50AR8 model enkoder. 88

1. GİRİŞ

1.1 Enerji Problemi ve Fosil Yakıtların Sınırları

Günümüz dünya enerji sistemi, fosil yakıt rezervlerinin hızla tükenmesi ve bunun yarattığı ekonomik ve jeopolitik istikrarsızlıklarla şekillenmektedir. Ancak bu kaynakların sınırlı olması hem mevcut hem de gelecekteki enerji güvenliği açısından ciddi riskler teşkil etmektedir. Mevcut üretim seviyeleri korunursa, petrol rezervlerinin yaklaşık 50 yıl süreceği öngörülmektedir (Uluslararası Enerji Ajansı 2023, Taş 2012). Bu durum enerji kaynaklarına erişimde fiyat artışlarına ve arz-talep dengesizliklerine yol açmaktadır.

Fosil yakıt rezervlerinin azalması, çıkarma maliyetlerinin artmasına da neden olmaktadır. Özellikle derin deniz sondajı ve kaya gazı sahalarının kullanılması ekonomik olarak daha maliyetli ve çevresel açıdan daha riskli süreçleri beraberinde getirmektedir (Cordes vd. 2016, Li vd. 2021). Ayrıca enerji üretiminin jeopolitik olarak sınırlı bölgelerde yoğunlaşması, bu bölgelerdeki siyasi istikrarsızlıkların enerji arz kesintisi riskini artırdığı konusunda güçlü göstergelere sahiptir (Özkan 2023, Wang vd. 2024). Şekil 1.1'de dünyadaki genel enerji kullanımının kaynaklara göre dağılımı görülmektedir.



Şekil 1.1 Dünyanın genel enerji kullanımının kaynaklara göre dağılımı (Morais ve Cardoso 2023).

Şekil 1.1'de görüldüğü gibi, 2022 yılı itibarıyla dünya genelinde enerji tüketimi büyük oranda fosil yakıtlara dayanmaktadır. Toplam tüketimin %81'i petrol, kömür ve doğalgaz gibi fosil kaynaklardan karşılanmaktadır. Bu kaynaklar arasında petrol %31 ile en büyük paya sahiptir. Ardından kömür %27'lik oranla, doğalgaz ise %23'lük oranla önemli birer enerji kaynağı olarak öne çıkmaktadır (Morais ve Cardoso 2023).

Fosil yakıtların çevresel etkileri de son derece yıkıcıdır. Küresel sera gazı emisyonlarının %75'inden fazlası doğrudan fosil yakıtların yanmasından kaynaklanmaktadır (JRC 2001). Karbon dioksit (CO_2), metan (CH_4) ve azot oksitler (NO_x) gibi gazlar, atmosferde sera etkisini artırarak dünya yüzey sıcaklıklarının artmasına sebep olmaktadır (Jones vd. 2023). 2022 yılında yayımlanan IPCC Altıncı Değerlendirme Raporu'na göre, insan faaliyetlerinin yol açtığı iklim değişikliğinin başlıca nedeni fosil yakıt tüketimidir (IPCC 2022). Fosil yakıtların yanması, sadece sera gazı emisyonlarını artırmakla kalmaz, aynı zamanda hava kirliliğine neden olan çeşitli zararlı maddelerin atmosfere salınmasına da yol açar (Bertrand 2021). Kükürt dioksit (SO_2), azot oksitler (NO_x), partikül madde (PM) ve uçucu organik bileşikler gibi kirleticiler, hava kalitesini düşürerek insan sağlığı üzerinde olumsuz etkiler yaratmaktadır (Global Climate and Health Alliance 2022). Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ) verilerine göre, dünya genelinde 7 milyon kişi her yıl hava kirliliğine bağlı hastalıklar nedeniyle hayatını kaybetmektedir (Burnett vd. 2022, Crouse vd. 2021, WHO, 2022).

1.2 Yenilenebilir Enerji Kaynakları ve Biyoyakıtların Önemi

Fosil yakıtlara olan bağımlılığın azaltılması ve temiz, yenilenebilir enerji kaynaklarına geçişin hızlandırılması hem çevresel sürdürülebilirlik hem de halk sağlığı açısından kritik öneme sahiptir (Algarni vd. 2023). Güneş, rüzgâr, biyoyakıt ve hidroelektrik gibi yenilenebilir enerji kaynakları, sera gazı emisyonlarını azaltarak iklim değişikliğiyle mücadelede önemli bir rol oynayabilir (Attanayake vd. 2024, Pawar ve Farooqui, 2023).

Biyoyakıtlar, fosil yakıtların oluşturduğu bu çevresel ve ekonomik baskılara karşı sürdürülebilir bir çözüm olarak ortaya çıkmaktadır. Tarımsal ürünler, atık yağlar ve biyokütle gibi yenilenebilir kaynaklardan elde edilen biyoyakıtlar, sera gazı emisyonlarını azaltma ve enerji güvenliğini artırma potansiyeline sahiptir (Akhtar 2023).

Biyoyakıtlar genel olarak üç nesil olarak sınıflandırılmaktadır: birinci nesil biyoyakıtlar yenilebilir bitkisel yağlardan (soya, palm, ayçiçeği, kanola vb.), ikinci nesil biyoyakıtlar yenilemeyen yağlardan ve atık yağlardan, üçüncü nesil biyoyakıtlar ise mikroalglerden elde edilmektedir (Farouk vd. 2024). Bu çeşitlilik, biyodizel üretiminde hammadde seçeneklerini genişleterek sürdürülebilir üretim olanaklarını artırmaktadır.

Özellikle biyodizel, mevcut dizel motor altyapısına uyumluluğu, biyolojik olarak parçalanabilirliği ve düşük emisyon profili ile dikkat çekmektedir (Öztürk 2023). Biyodizel, çoğunlukla bitkisel yağlar veya hayvansal yağların, metanol veya etanol ile katalitik transesterifikasyonu sonucu elde edilmektedir (Özdemir ve Mutlubaş 2016). Biyodizelin en önemli avantajlarından biri, karbon monoksit (CO), toplam hidrokarbon (THC) ve partikül madde (PM) emisyonlarını önemli ölçüde azaltabilmesidir (Tang vd. 2017).

1.3 Biyodizel Üretiminde Karşılaşılan Problemler

Biyodizel üretiminde kullanılan ham maddeler, işlem koşulları ve katalizör türleri gibi birçok değişken, elde edilen ürünün kalitesini ve verimini doğrudan etkilemektedir (Alsultan vd. 2023). Hammadde maliyeti, biyodizel üretim ekonomisini etkileyen en önemli faktördür ve toplam üretim maliyetinin %70-80'ini oluşturmaktadır. Atık pişirme yağı veya yerel olarak üretilen yağlar gibi ucuz hammaddelerin kullanılması üretim maliyetlerini önemli ölçüde azaltabilmektedir. Ancak hammadde seçimi, biyodizel verimini ve kalitesini optimize etmek için reaksiyon sıcaklığı, katalizör konsantrasyonu ve reaksiyon süresi gibi işlem koşullarında ayarlamalar gerektirebilmektedir (Farouk vd. 2024).

Hammaddenin yağ asidi profili, biyodizelin özellikleri ve performansını belirlemede kritik bir rol oynamaktadır. Yüksek doymuş yağ asidi içeren yağlar daha iyi soğuk akış özellikleri gösteren biyodizel üretirken, yüksek doymamış yağ asidi içeren yağlar daha iyi oksidatif stabilite sağlamaktadır (Suzihaque vd. 2022). Serbest yağ asidi içeriği, reaksiyon hızını ve biyodizel verimini önemli ölçüde etkilemektedir. Yüksek serbest yağ içeriği, asitliği azaltmak ve reaksiyonu engelleyebilecek ve biyodizel saflığını düşürebilecek sabun oluşumunu önlemek için esterifikasyon gibi ön işlem adımları

gerektirmektedir (Javidialesaadi ve Raeissi 2013). Hammaddedeki su miktarı da transesterifikasyon reaksiyonunu olumsuz etkileyebilmektedir. Fazla su, reaksiyon sırasında üretilen yağ asidi metil esterlerini hidrolize ederek biyodizel verimini düşürebilmektedir. Bu nedenle düşük su içerikli hammaddeler tercih edilmektedir (Atadashi vd. 2012).

Biyodizel üretiminin ölçeklenebilirliği de önemli bir zorluk oluşturmaktadır. Homojen asit ve baz kataliz reaksiyonları, sentez sırasında korozif etki göstermekte ve ölçeklendirmede risk oluşturmaktadır (Dayana 2023). Heterojen reaksiyonlar ise daha maliyetli olmakta ve lipidlerin transesterifikasyonunda düşük performans sergilemektedir. Geleneksel tek değişkenli analiz yöntemleri, bu tür kompleks sistemlerde yetersiz kalmakta ve daha fazla zaman ile kaynak gerektirmektedir. Ayrıca konvansiyonel ısıtma yöntemleri uzun reaksiyon süreleri, yüksek enerji tüketimi ve düşük verimlilik gibi dezavantajlara sahiptir (Rhithuparna vd. 2024).

1.4 Mikrodalga Destekli Biyodizel Üretiminin Önemi

Mikrodalga ısıtma, elektrik enerjisini radyasyona dönüştürerek reaktan moleküller tarafından edinilen iç enerjinin bir parçası haline getirmektedir. Bu yöntem, iletim ve konveksiyon yoluyla gerçekleştirilen konvansiyonel ısıtmaya kıyasla büyük enerji tasarrufu sağlamakta ve reaksiyon süresini en az %60 oranında azaltmaktadır (Mohamad Aziz vd. 2021). Konvansiyonel ısıtmada ısı transferi iletim ve konveksiyon yoluyla gerçekleşmekte ve bu süreç yavaş ve enerji tüketici olmaktadır. Mikrodalga ısıtmada ise polar moleküller elektromanyetik alan ile doğrudan etkileşime girerek hızlı ve homojen ısınma sağlanmaktadır (Gude vd. 2019).

Mikrodalga destekli reaksiyonlar sadece reaksiyon süresini azaltmakla ve biyodizel verimini artırmakla kalmayıp, aynı zamanda ürün ayırma süresini de önemli ölçüde kısaltmaktadır (Rhithuparna vd. 2024). Elgharbawy vd. (2025) tarafından yapılan karşılaştırmalı çalışmada, mikrodalga transesterifikasyonunun konvansiyonel yönteme kıyasla enerji tüketimini %97,5, metanol kullanımını %50 ve katalizör miktarını %60 oranında azalttığı tespit edilmiştir. Lin vd. (2019) ise mikrodalga destekli palm yağı transesterifikasyonunun sadece 0,486 MJ enerji gerektirdiğini, oysa konvansiyonel

yöntemin %99 verim için 11 MJ enerji tükettiğini belirlemiştir. Reaksiyon süresi 60 dakikadan 3 dakikaya düşmüştür. Bu sonuçlar, mikrodalga teknolojisinin biyodizel üretiminde hem ekonomik hem de çevresel açıdan önemli avantajlar sunduğunu göstermektedir. Bu avantajlara rağmen, mikrodalga destekli biyodizel üretiminde çok sayıda parametrenin eş zamanlı olarak kontrol edilmesi gerekmekte olup, bu durum sistematik optimizasyon yaklaşımlarını zorunlu kılmaktadır.

1.5 Yanıt Yüzey Metodu'nun (YYM) Bu Çalışmadaki Rolü

Çok değişkenli üretim sistemlerinin en verimli şekilde optimize edilmesi hem ekonomik hem de çevresel sürdürülebilirlik açısından büyük önem taşımaktadır. Bu bağlamda, istatistiksel temelli optimizasyon yaklaşımları ön plana çıkmakta; özellikle de yanıt yüzey metodu (YYM), biyodizel üretim süreçlerinin optimize edilmesinde sıkça tercih edilmektedir (Hamze vd. 2015). Yanıt Yüzey Metodu, deneysel tasarım verilerinden matematik-istatistiksel modeller oluşturarak, birden fazla işlem değişkeninin çıktı üzerindeki etkilerini eşzamanlı analiz etmeye ve en uygun işlem koşullarını belirlemeye olanak tanımaktadır (Raissi ve Eslami Farsani 2009).

Biyodizel üretiminde yaygın olarak kullanılan bu yöntem; metanol/yağ oranı, katalizör miktarı, sıcaklık ve reaksiyon süresi gibi parametrelerin optimize edilmesinde önemli rol oynamaktadır (Razzaq vd. 2022, Yahya vd. 2025). Ayrıca bu yöntem, daha az deneyle daha fazla bilgi edinmeyi sağlarken, parametreler arasındaki etkileşimleri de ortaya çıkararak üretim sürecine dair daha kapsamlı bir bakış sunar. Bu yönüyle YYM, hem yüksek verimli üretim hem de süreç iyileştirmeleri açısından değerli bir araçtır (Bekele vd. 2023). Bununla birlikte YYM, yalnızca üretimle sınırlı kalmayıp motor performansı ve egzoz emisyonlarının iyileştirilmesinde de etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Özellikle biyodizel ve biyodizel karışımlarıyla çalışan motorlarda; yakıt enjeksiyon basıncı, motor yükü ve hava/yakıt oranı gibi değişkenler optimize edilerek, yakıt tüketimi azaltılmakta ve emisyon değerleri düşürülmektedir (Simsek ve Uslu 2020, Khanjani ve Sobati 2021, Özgür 2021, Dubey vd. 2022). Bu sayede, biyoyakıtların çevresel etkileri azaltılmakta ve sürdürülebilir ulaşım çözümlerine katkı sağlanmaktadır.

1.6 Nanopartikül Katkılarının Motor Performansına Etkisi

Motor performansının artırılması ve emisyon değerlerinin azaltılması amacıyla yalnızca çalışma parametrelerinin değil, aynı zamanda yakıt formülasyonları da optimize edilebilir. Bu kapsamda, son yıllarda nanoteknolojinin sağladığı olanaklarla birlikte nanopartikül katkıları, biyodizel karışımlarında dikkat çekici bir araştırma alanı haline gelmiştir (Mikky vd. 2024, El-Fakharany vd. 2024, Tamrat vd. 2024, Hemtanon vd. 2025, Ghanbari vd. 2021). Nanopartiküller, biyodizel karışımlarına eklendiklerinde yakıtın termofiziksel özelliklerini, kalorifik değerini, ısı transfer hızını ve buharlaşma oranını önemli ölçüde iyileştirmektedir (Heidari-Maleni vd. 2020). Bu katkılar, tutuşma gecikmesini azaltarak yanmanın daha erken başlamasını sağlamakta ve tam yük altında silindir içi ısı salınımını ve basıncı düşürmektedir (Mahgoub 2023).

Özellikle kuantum nokta tipi nanopartiküller, son derece küçük boyutlara sahiptir ve sıvı formda bulunabilirler. Karışım içerisindeki sıvıların termal iletkenliğini artırma potansiyeline sahiptirler. Dolayısıyla motor yakıtlarında katkı maddesi olarak kullanılabilmektedir (Uyumaz vd. 2024).

Bu parçacıklar, yakıtın yanma verimini artırarak ısı salınımını iyileştirmekte, böylece motor performansını artırmakta ve karbon monoksit (CO), hidrokarbon (HC) ve partikül madde (PM) gibi zararlı emisyonları azaltabilmektedir. Özgören vd. (2025) tarafından yapılan çalışmada, karbon kuantum nokta (KKN) nanopartikül katkılı biyodizel karışımlarının özgül yakıt tüketimini azalttığı, CO emisyonlarını %14,12 ve kurum emisyonlarını %19 oranında düşürdüğü tespit edilmiştir. Ayrıca, kuantum nokta katkılı yakıtların yanma odasında daha homojen karışım oluşturarak yanma sürecini hızlandırdığı ve termal verimi artırdığı da yapılan deneysel çalışmalarla gösterilmiştir. Metal oksit nanopartiküllerin aksine, biyobozunur nanopartiküller çevresel kaygıları önemli ölçüde azaltmaktadır (Awogbemi vd. 2024). Bu nedenle, biyodizel ve nanopartikül katkılarının birlikte değerlendirilmesi hem enerji verimliliği hem de çevresel sürdürülebilirlik açısından yeni nesil motor teknolojileri için umut vadeden bir yaklaşım sunmaktadır.

1.7. Çalışmanın Amacı ve Özgün Katkıları

Bu tez çalışmasının temel amacı, mikrodalga destekli transesterifikasyon yöntemi ile ham ayçiçek yağından biyodizel üretimini optimize etmek ve elde edilen biyodizelin karbon kuantum nokta (KKN) nanopartikül katkıları ile dizel motorlardaki performans ve emisyon davranışlarını bütüncül bir yaklaşımla değerlendirmektir. Bu kapsamda, biyodizel üretim sürecini etkileyen işlem parametreleri ile motor çalışma koşulları, YYM kullanılarak iki aşamalı olarak optimize edilmiştir.

Literatürde biyodizel üretimi ve motor performansı çoğunlukla ayrı çalışmalar kapsamında ele alınmakta olup, yakıt üretim süreci ile motor çalışma parametrelerinin aynı istatistiksel optimizasyon yaklaşımıyla birlikte değerlendirilmesi sınırlı sayıdadır. Ayrıca, mikrodalga destekli biyodizel üretimi ile KKN nanopartikül katkılarının motor performansı, yanma ve emisyonlar üzerindeki etkilerinin eş zamanlı olarak optimize edildiği çalışmalar oldukça kısıtlıdır. Bu yönüyle, sunulan tez çalışması; mikrodalga destekli biyodizel üretimi, KKN nanopartikül katkılı yakıt formülasyonu ve motor optimizasyonunu bir arada ele alarak literatüre özgün bir katkı sağlamaktadır.

2. BİTKİSEL YAĞLAR VE BİYODİZEL

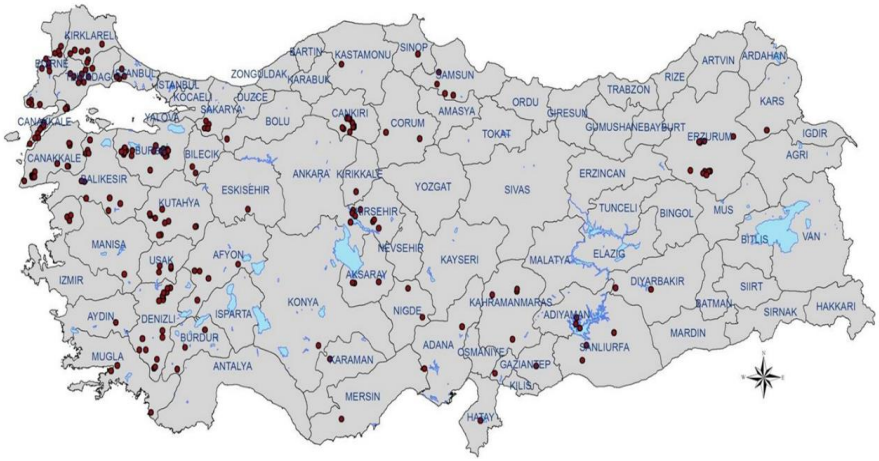
2.1 Dünya ve Türkiye'de Bitkisel Yağ Üretimi

Dünya genelinde bitkisel yağ üretimi, artan nüfus ve sanayileşme ile birlikte önemli bir büyüme kaydetmiştir. Günümüzde yaklaşık 330 milyon hektar arazi yağlı tohum üretimine ayrılmış olup, küresel bitkisel yağ üretimi yılda 200 milyon tonu aşmaktadır (Chiriacò vd. 2025). Bu üretimin yaklaşık %40'ı doğrudan insan tüketimine yönlendirilmektedir. En fazla üretilen bitkisel yağ, yıllık 73,5 milyon tonun üzerinde üretim miktarıyla palm yağıdır. Bunu yaklaşık 58 milyon ton ile soya yağı, 25 milyon ton ile kolza (kanola) yağı ve 20 milyon ton ile ayçiçeği yağı takip etmektedir. Bu dört yağlı tohum bitkisi, küresel bitkisel yağ ticaretinin %91'inden fazlasını oluşturmakta ve yıllık 223 milyar ABD doları değerinde bir pazar hacmine ulaşmaktadır (Murphy 2025).

2022 yılı verilerine göre, küresel biyodizel üretiminde palm yağı %36 ile en büyük paya sahipken, soya yağı %23, kolza yağı %14 ve atık pişirme yağı %14 oranında katkı sağlamaktadır (Nikolić vd. 2025). Bu dört hammadde, toplam biyodizel üretiminin %87'sini karşılamaktadır. Bölgesel açıdan değerlendirildiğinde, Avrupa ve dünya genelinde kolza yağı hâlâ baskın biyodizel hammaddesi olarak kullanılmaktadır (Yang vd. 2022). Amerika Birleşik Devletleri'nde soya yağı, Malezya ve Endonezya'da palm yağı, Brezilya ve Arjantin'de ise soya yağı birincil biyodizel hammaddesi olarak kullanılmaktadır (Pydimalla vd. 2023).

Hammaddelerin yağ asidi bileşimi, biyodizel üretim sürecini ve son ürün özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Hindistan cevizi, palm ve hayvansal iç yağları yüksek miktarda doymuş yağ asidi içerirken; mısır, kolza, aspir, soya ve ayçiçeği yağları doymamış yağ asitleri bakımından zengindir (Ramos vd. 2009). Soya yağının doymuşluk derecesi %14,7, palm yağının %49,6, kolza yağının %6,1, jatropha yağının %21,6, atık pişirme yağının %28,7, hayvansal yağların %46,9 ve alg yağının %36,1 olarak belirlenmiştir (Neupane 2023). Ayçiçeği yağı, tohumda %36'ya varan yağ içeriği ve hektar başına yaklaşık 950 litre verim kapasitesi ile önemli bir biyodizel hammaddesi olma potansiyeline sahiptir (Nikolić vd. 2025).

Türkiye, dünya ayçiçeği üretiminde ilk on ülke arasında yer almaktadır ve ayçiçeği ekim alanlarının yaklaşık %60-75'i Trakya Bölgesi'nde bulunmaktadır (Semerci vd. 2011, Konyalı 2017). Trakya Bölgesi, Türkiye ayçiçeği üretiminin %80,63'ünü karşılamakta ve ülkenin bitkisel yağ sanayisinin ana merkezi konumundadır (Semerci vd. 2007). 2017 yılı verilerine göre Türkiye'de yağlık ve çerezlik ayçiçeği toplam 779.622 hektar alanda yetiştirilmiş olup, 1.964.385 ton tohum üretilmiştir. Şekil 2.1'de Türkiye'deki ayçiçeği yerel çeşitlerinin toplama alanları görülmektedir. Yağlık ayçiçeği için ortalama verim hektar başına 2,64 ton, çerezlik tip için ise 1,67 ton olarak gerçekleşmiştir (Tan ve Kaya 2019). Türkiye'de ortalama ayçiçeği verimi 2,640 kg/ha düzeyindedir ve bu değer dünya ortalamasının üzerindedir (Konyalı 2017). Ancak yerli ayçiçeği tohumu üretimi, yurt içi ayçiçeği yağı tüketimini karşılamada yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle Türkiye, ayçiçeği tohumu ve ayçiçeği yağı ithal etmek zorunda kalmaktadır (USDA 2024).



Şekil 2.1 Türkiye'deki ayçiçeği yerel çeşitlerinin toplama alanları (Tan ve Kaya 2019).

2023/24 pazarlama yılı verilerine göre Türkiye'nin ayçiçeği tohumu üretimi, başta Trakya olmak üzere ana üretim bölgelerindeki kuraklık kaynaklı kayıplar nedeniyle yıldan yıla yaklaşık %20 oranında düşerek 1,6 milyon metrik tona gerilemiştir (USDA 2024). Üretimdeki bu açığı kapatmak amacıyla, önemli bir kısmı Ukrayna'dan olmak üzere ithal ayçiçeği tohumu miktarının artırılması beklenmektedir (Tarım ve Orman Bakanlığı 2020).

2.2 Ham ve Rafine Yağların Kimyasal Farkları ve Biyodizel Üretimine Etkileri

Bitkisel yağlar, biyodizel üretiminde hammadde olarak yaygın şekilde kullanılmakla birlikte, rafinasyon düzeylerine bağlı olarak kimyasal bileşimleri önemli farklılıklar göstermektedir. Doğal bitkisel yağlar ve hayvansal yağlar, presleme veya ekstraksiyon yoluyla ham yağ olarak elde edilmektedir. Bu ham yağlar tipik olarak serbest yağ asitleri, fosfolipitler, steroller, su, koku vericiler ve diğer safsızlıkları içermektedir. Rafine edilmiş yağlar ve katı yağlar bile düşük miktarlarda serbest yağ asidi ve su içermektedir (Çaylı ve Küsefoğlu 2008). Ham yağlardaki bu safsızlıkların varlığı, transesterifikasyon sürecini doğrudan etkilemekte ve reaksiyon verimini belirleyen kritik faktörler arasında yer almaktadır (Vilas Bôas vd. 2022).

Serbest yağ asidi içeriği, ham ve rafine yağlar arasındaki en belirgin farklardan birini oluşturmaktadır. Rafine bitkisel yağlar genellikle %1'in altında serbest yağ asidi içerirken, ham bitkisel yağlar yaklaşık %3, atık yağlar %5 ve hayvansal yağlar %20'ye varan oranlarda serbest yağ asidi içerebilmektedir (Dutton 2020). Bu nedenle hayvansal yağlar, biyodizel üretimi için daha az tercih edilen hammaddeler olarak değerlendirilmektedir. Yenilebilir yağ endüstrisinde rafine yağlar için kabul edilen gönüllü standart, yağ ağırlığının %0,05'ini aşmayan serbest yağ asidi içeriğidir (Dunford 2020). Biyodizel üretiminde ise serbest yağ asidi içeriği %0,5 ağırlık oranını aştığında, sabunlaşma reaksiyonu esterin gliserinden ayrılmasını engellemekte ve alkali katalizör tüketimi nedeniyle yağ asidi metil ester oluşum hızını ve verimini düşürmektedir (Berrios vd. 2010). Bu durum, ham yağlarla çalışıldığında asit katalizörlü ön esterifikasyon aşamasının gerekliliğini ortaya koymaktadır.

Hammadde kalitesi, biyodizel üretim sürecinde verim, kalite, maliyet ve çevresel sürdürülebilirlik açısından belirleyici bir rol üstlenmektedir. Yüksek serbest yağ asidi içeriği, sabun oluşumunu önlemek ve asiditeyi azaltmak için esterifikasyon gibi ön işlem adımlarını zorunlu kılmaktadır; aksi takdirde sabun oluşumu reaksiyonu engelleyebilmekte ve biyodizel saflığını düşürebilmektedir (Javidialesaadi ve Raeissi 2013). Benzer şekilde, hammaddedeki su miktarı da transesterifikasyon reaksiyonunu olumsuz etkilemektedir. Fazla su, reaksiyon sırasında üretilen yağ asidi metil esterlerini

hidrolize ederek biyodizel verimini azaltmaktadır. Bu nedenle, düşük su içeriğine sahip hammaddeler tercih edilmektedir (Atadashi vd. 2012). Ham yağların nem içeriği, rafine yağlara kıyasla belirgin şekilde yüksek olup, baz katalizli transesterifikasyon sırasında trigliseritlerin hidrolizine neden olarak ek serbest yağ asidi oluşumunu tetiklemekte ve sabunlaşma riskini artırmaktadır (Leung vd 2010).

Ham bitkisel yağların içerdiği bir diğer kritik safsızlık grubu fosfolipitlerdir (sakızlar). Ham soya yağı tipik olarak 800-1200 d/d fosfor içeriğine sahip olup, bu değer toplam yağın %2-3'üne karşılık gelen fosfolipit miktarına eşdeğerdir (Cesarini vd. 2014). Ham bitkisel yağlardaki en yaygın safsızlıklar fosfolipitler, şekerler, açilgliseroller, serbest yağ asitleri, steroidler ve eser metallerdir. Fosfolipitler, gliserole bağlı iki yağ asidi ve bir fosforik molekülden oluşan yapılardır. Biyodizeldeki fosfor varlığı doğrudan yağ rafinasyon derecesiyle ilişkili olup EN 14214 standardına göre 4 ppm'in altında tutulması gerekmektedir. Transesterifikasyon reaksiyonu sırasında fosfolipitler dönüşüme uğramakta ve büyük çoğunluğu (%97'ye kadar) gliserol fazında birikmektedir. Ancak tam olarak uzaklaştırılmadıklarında biyodizel kalitesini olumsuz etkilemektedirler. (Mendow vd. 2011)

Fosfolipitlerin ham yağlardan uzaklaştırılması, biyodizel üretimi için ham bitkisel yağların hammadde olarak kullanılabilmesi açısından zorunlu bir işlemdir. Bu katalizörü deaktive ederek transesterifikasyon reaksiyon hızını düşürmekte ve gliserol fazının biyodizelden ayrılmasını zorlaştırmaktadır. Ayrıca motor mekanizmalarında karbon parçacıklarının birikmesine neden olarak performansı olumsuz etkilemektedirler (Sharma vd. 2019).

Ham yağların biyodizel üretiminde tercih edilmesinin temel nedeni ekonomik ve çevresel avantajlarıdır. Hammadde maliyeti, toplam biyodizel üretim maliyetinin %70-88'ini oluşturmakta olup bu durum hammadde seçimini ekonomik açıdan kritik hale getirmektedir (Haas vd. 2006). Rafine bitkisel yağların biyodizel üretiminde kullanılması, yüksek hammadde maliyeti ve gıda kaynağı olarak öncelikli kullanımı nedeniyle pratik ve ekonomik olmaktan uzaktır. Bu bağlamda, atık pişirme yağları gibi düşük maliyetli alternatif hammaddelerin kullanılması, hammadde maliyetlerini %60-70 oranında

azaltabilmektedir (Raqeeb ve Bhargavi 2015). Ancak bu yaklaşım, yüksek serbest yağ asidi içeriği nedeniyle daha karmaşık bir reaksiyon ortamı ve hassas proses kontrolü gerektirmektedir (Thoai vd. 2019).

2.2.1 Ham Ayçiçek Yağının Biyodizel İçin Önemi

Ayçiçeği (*Helianthus annuus L.*), dünya genelinde en önemli yağlı tohum bitkilerinden biri olup, tohumlarında %22-55 oranında yağ içermektedir (Akkaya 2018). Ayçiçeği yağı, trigliseritlerin yanı sıra fosfolipidler, serbest yağ asitleri, tokoferoller (E vitamini) ve karotenoidler gibi bileşenler içermektedir. Yağın fiziksel özellikleri incelendiğinde, 40°C'de yoğunluğunun 0,934 kg/m³, sabunlaşma değerinin ise 186 mg KOH/g civarında olduğu belirlenmiştir (Konuskan vd. 2019). Bu özellikler, ayçiçeği yağının hem gıda hem de biyoyakıt endüstrisi için uygun bir hammadde olduğunu göstermektedir.

Ayçiçeği yağının yağ asidi bileşimi, yağın kalitesini ve kullanım alanlarını belirleyen en önemli faktörlerden biridir. Standart tip ayçiçeği yağı, yaklaşık %85 oranında doymamış yağ asitleri ve %15 oranında doymuş yağ asitleri içermektedir. Doymamış yağ asitleri içerisinde linoleik asit (C18:2) %44-75 oranıyla baskın bileşen olup, bunu %14-43 oranındaki oleik asit (C18:1) takip etmektedir (Akkaya, 2018). Doymuş yağ asitleri açısından ise palmitik asit (C16:0) %6-8, stearik asit (C18:0) ise %3-6 aralığında bulunmaktadır (Konuskan vd. 2019). Bu yağ asidi profili, ayçiçeği yağını kolza ve soya yağından sonra bitkisel yağlar arasında en düşük doymuş yağ asidi içeriğine sahip yağlardan biri haline getirmektedir. (Mannekote vd. 2018)

Ancak biyodizel üretimine yönelik literatürde kullanılan ayçiçek yağlarının büyük çoğunluğu rafine edilmiş ticari yağlardır. Soya, kolza, palm ve ayçiçek yağları, dünya genelinde biyodizel üretiminde kullanılan hammaddeler arasında en çok çalışılan dört yağ bitkisi olarak öne çıkmaktadır (Ramos vd. 2009). Rafine bitkisel yağların biyodizel üretiminde kullanılması, yüksek hammadde maliyeti ve gıda kaynağı olarak öncelikli kullanımı nedeniyle pratik ve ekonomik olmaktan uzaktır. Yenilebilir yağların biyodizel hammaddesi olarak kullanılması, bu yağların yüksek fiyatları nedeniyle üretim maliyetlerini artırmakta ve büyük ölçekli üretimde gıda arzı azalmasına ve ekonomik

dengesizliğe yol açabilmektedir (Atabani vd. 2022). Gıda endüstrisi ile biyoyakıt sektörü arasındaki hammadde rekabeti, rafine yağların biyodizel üretiminde kullanımını ekonomik ve etik açıdan tartışmalı hale getirmektedir. Buna karşılık, ham ayçiçek yağı; gıda kalitesi gerektirmeyen, daha düşük maliyetli ve doğrudan yağlı tohumlardan elde edilebilen bir hammadde olması nedeniyle biyoyakıt uygulamaları açısından daha sürdürülebilir bir alternatif sunmaktadır (Goh vd. 2020).

2.3 Biyodizel Üretim Yöntemleri

Bitkisel yağların dizel motorlarda doğrudan kullanımı, yüksek viskozite, düşük uçuculuk ve reaktif doymamış hidrokarbon zincirleri nedeniyle çeşitli sorunlara yol açmaktadır (Awogbemi ve Kallon 2023). Uzun süreli motor çalışmalarında enjektör tıkanması, yanma odası birikintileri, piston segmanı yapışması ve yağlama yağı kirlenmesi gibi problemler gözlemlenmektedir. Bu nedenle, bitkisel yağların yakıt özelliklerini iyileştirmek amacıyla seyreltme, mikro emülsiyon, piroliz (termal kırılma) ve transesterifikasyon olmak üzere dört temel yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında transesterifikasyon, üretilen yakıtın kalitesi ve dizel yakıta benzerliği açısından en yaygın tercih edilen yöntemdir (Gebremariam vd. 2017).

2.3.1 Seyreltme Yöntemi

Seyreltme yöntemi, bitkisel yağların petrol kökenli dizel yakıt veya düşük viskoziteli yakıtlarla belirli oranlarda karıştırılarak viskozitelerinin düşürülmesi esasına dayanmaktadır. Bu yöntem, kimyasal dönüşüm gerektirmemesi ve düşük sermaye maliyeti ile karakterize edilir (Awogbemi ve Kallon 2023). Tarihsel olarak, II. Dünya Savaşı döneminde Avrupa'da saf bitkisel yağ-dizel karışımları dizel motorlarda başarıyla kullanılmıştır. Brezilya'da Caterpillar şirketi, ön yanma odalı motorlarda %10 bitkisel yağ içeren dizel karışımlarını motor modifikasyonu yapmadan başarıyla uygulamıştır (Mhetras ve Gokhale 2025).

Seyreltme yönteminin temel avantajları arasında basit uygulama, düşük maliyet ve yan ürün oluşmaması sayılabilir. Ancak yüksek viskozite değerleri, yakıt atomizasyonunu

olumsuz etkilemekte ve uzun süreli motor çalışmalarında karbon birikintileri, enjektör tıkanması ve motor aşınması gibi sorunlara yol açmaktadır (Gebremariam vd. 2017). Bu nedenle seyreltme yöntemi, geçici veya acil durum çözümü olarak değerlendirilmekte ve daha etkin yöntemlerle desteklenmesi önerilmektedir (Demirbas 2005).

2.3.2 Mikroemülsiyon Yöntemi

Mikroemülsiyon yöntemi, bitkisel yağların viskozitesini düşürmek için geliştirilen alternatif bir yaklaşımdır. Mikroemülsiyonlar, birbirine karışmayan iki sıvının (yağ ve polar faz) yüzey aktif maddeler yardımıyla termodinamik olarak kararlı, izotropik ve optik olarak şeffaf tek fazlı sistemler oluşturmasıyla elde edilir (Arpornpong vd. 2014). Bu yöntemde, bitkisel yağlar kısa zincirli alkoller (metanol, etanol, bütanol) ve uygun sürfaktanlar ile karıştırılarak 1-150 nm boyutunda damlacıklar içeren mikroemülsiyonlar oluşturulur (Nayak vd. 2015).

Arpornpong vd. (2014) tarafından yapılan çalışmada, palm yağı/dizel mikroemülsiyon yakıtlarının faz davranışı, viskozite ve damlacık boyutu incelenmiştir. Araştırmacılar, metil oleat sürfaktanı kullanılarak formüle edilen mikroemülsiyonların en düşük viskozite ve en homojen damlacık boyutu dağılımı sağladığını belirlemiştir. Attaphong vd. (2023) ise palm yağı biyodizelinin (palm yağı metil esteri) biyo-bazlı sürfaktant olarak kullanılabileceğini ve formüle edilen mikroemülsiyon yakıtlarının dizel ve biyodizel ile karşılaştırılabilir faz stabilitesi ve yakıt özelliklerine sahip olduğunu göstermiştir. Mikroemülsiyon yönteminin avantajları arasında transesterifikasyon reaksiyonundan kaynaklanan kimyasal atıkların önlenmesi, çözünürlüğün artırılması ve NO_x emisyonlarının azaltılması sayılabilir (Leng vd. 2019). Bununla birlikte, mikroemülsiyonların uzun süreli depolama stabilitesi ve düşük sıcaklık koşullarındaki faz ayrışması potansiyeli dikkatle değerlendirilmelidir. Ayrıca sürfaktant maliyetleri ve yakıtın enerji yoğunluğundaki olası azalmalar bu yöntemin olumsuzlukları arasında yer almaktadır (Abrar ve Bhaskarwar 2021).

2.3.3 Piroliz Yöntemi

Piroliz, biyokütlenin oksijensiz veya oksijen bakımından fakir ortamda yüksek sıcaklıklarda termal olarak parçalanması sürecidir. Bu işlem sırasında trigliserit molekülleri, dekarboksilasyon ve dekarbonilasyon mekanizmaları aracılığıyla hidrokarbonlara, yağ asitlerine ve esterlere dönüştürülür (Lahijani vd. 2022). Piroliz işlemi sonucunda genellikle %60 biyo-yağ, %20 biyochar ve %20 sentez gazı elde edilmektedir. Biyo-yağ, yakıt veya kimyasal hammadde olarak kullanılabilirken, sentez gazı piroliz reaktörünün ısıtılması için enerji kaynağı olarak değerlendirilebilir (Inayat vd. 2022).

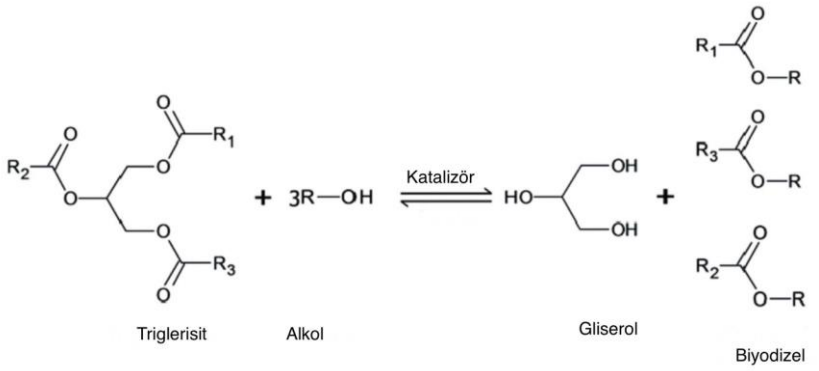
Termal kırılma işlemi, 300-500°C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmektedir. 105-150°C'de su buharlaşması başlamakta, 150-300°C'de reaksiyona girmemiş katran kondenserde toplanmakta ve 350°C'de biyodizel oluşumu başlamaktadır. 400-420°C sıcaklık aralığında ise hammadde miktarının azalmasıyla biyodizel üretim hızı yavaşlamaktadır (Prado ve Antoniosi 2009). Katalitik kırılma, termal kırılmaya kıyasla daha düşük sıcaklık ve atmosferik basınçta gerçekleştirilebilmesi nedeniyle ekonomik ve enerji açısından daha avantajlı bir alternatif sunmaktadır (Zhang vd. 2017).

Piroliz yönteminin avantajları arasında hammadde esnekliği, kısıtlayıcı olmayan koşullar, yüksek dönüşüm verimliliği, sınırlı çevresel etki ve mevcut motorlar ile yakıt standartlarıyla uyumluluk sayılabilir. Bununla birlikte, piroliz yoluyla elde edilen biyo-yağ, çok sayıda oksijenli bileşen ve yüksek su içeriği nedeniyle düşük kaliteye sahip olup kimyasal olarak kararsız, viskoz ve korozif özellik göstermekte ve düşük ısıl değere sahip bulunmaktadır (Su vd. 2022). Benzer şekilde, biyo-yağın düşük ısıl değeri, eksik uçuculuğu, asitliği, kararsızlığı ve standart petrol yakıtlarıyla uyumsuzluğu gibi özellikler uygulamasını önemli ölçüde kısıtlamaktadır (French vd. 2010).

2.3.4 Transesterifikasyon Yöntemi

Transesterifikasyon, bitkisel ve hayvansal yağlardan biyodizel üretiminde en yaygın kullanılan ve endüstriyel ölçekte tercih edilen yöntemdir. Bu reaksiyonda trigliseritler,

bir katalizör eşliğinde kısa zincirli alkollerle (genellikle metanol veya etanol) tepkimeye girerek yağ asidi alkil esterleri (biyodizel) ve gliserol oluşturur (Farouk vd. 2024). Transesterifikasyon, yakıt viskozitesini önemli ölçüde düşürmekte (27,2-53,6 mm²/s'den 3,59-4,63 mm²/s'ye) ve dizel yakıta benzer özelliklerde biyodizel üretilmesini sağlamaktadır (Demirbas 2005). Şekil 2.2'de transesterifikasyon reaksiyonu görülmektedir.



Şekil 2.2 Transesterifikasyon reaksiyonu (Baêsso 2017).

Transesterifikasyon reaksiyonlarında kullanılan katalizörler homojen, heterojen ve enzimatik olmak üzere üç ana kategoride sınıflandırılmaktadır. Homojen bazik katalizörler (NaOH, KOH, CH_3ONa, CH_3OK), hızlı reaksiyon süreleri ve yüksek verim avantajları nedeniyle endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak tercih edilmektedir. Düşük sıcaklık ve basınçta yüksek aktivite gösteren bu katalizörler, serbest yağ asidi içeriği %0,5'in altında ve asit değeri 1 mg KOH/g'ın altında olan saf bitkisel yağlarda %97'ye varan verimler sağlayabilmektedir (Mandari ve Devarai 2022). Bununla birlikte, yüksek serbest yağ asidi içerikli yağlarda sabunlaşma reaksiyonu gerçekleşmekte ve bu durum verimi düşürmekte, ürün ayrımını zorlaştırmaktadır. Homojen asit katalizörleri (H_3SO_4, HCl, H_3PO_4) ise yüksek serbest yağ asidi içerikli yağların esterifikasyonunda etkilidir. Ancak yüksek sıcaklık ve basınç gerektirmesi, korozyon sorunları ve uzun reaksiyon süreleri dezavantajları arasında yer almaktadır (Kibar vd. 2023). Heterojen katalizörler (metal oksitler, zeolitler, heteropoliasitler), ürün ayrımının kolaylığı, katalizörün geri kazanılabilirliği ve çevre dostu olması açısından avantajlar sunmaktadır. Homojen katalizörlere kıyasla heterojen katalizörlerle biyodizel üretim maliyetinin %4-20 oranında daha düşük olduğu belirlenmiştir (Bhan vd. 2025).

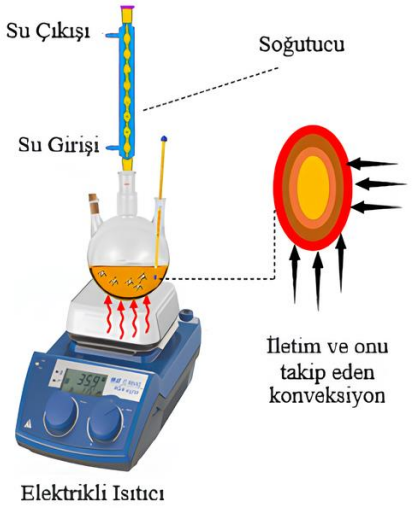
Enzimatik transesterifikasyon, lipaz enzimlerinin katalizör olarak kullanıldığı çevre dostu bir yöntemdir. Bu yöntem, düşük sıcaklıklarda çalışma, hem transesterifikasyon hem de esterifikasyonu tek aşamada gerçekleştirme ve yan ürün oluşumunu minimize etme avantajları sunmaktadır (Mandari ve Devarai 2022). Bununla birlikte, enzim maliyetlerinin yüksekliği ve reaksiyon hızının düşüklüğü endüstriyel uygulamaları sınırlandırmaktadır. Transesterifikasyon sürecinin verimi ise yalnızca katalizör türüne değil, aynı zamanda alkol/yağ molar oranı, reaksiyon sıcaklığı, katalizör konsantrasyonu, reaksiyon süresi ve karıştırma hızı gibi çok sayıda proses parametresine bağlıdır (Farouk vd. 2024). Tüm bu faktörlerin birlikte optimize edilmesiyle transesterifikasyon yöntemi; yüksek verim, dizel yakıta benzer ürün özellikleri, çeşitli hammaddelerin kullanılabilmesi ve maliyet etkinliği açısından biyodizel üretiminde en uygun yöntem olarak değerlendirilmektedir (Leung vd. 2010).

2.4 Isıtma Teknolojileri ile Biyodizel Üretimi

Biyodizel üretiminde konvansiyonel ısıtma, ultrasonik destekli ısıtma, radyo frekansı (RF) ısıtma ve mikrodalga ısıtma teknolojisi kullanılmaktadır. Mikrodalga ısıtma teknolojisi detaylı olarak bir sonraki bölümde ifade edilecektir.

2.4.1 Konvansiyonel Isıtma Yöntemleri

Konvansiyonel ısıtma yöntemleri, biyodizel üretiminde transesterifikasyon reaksiyonunun gerçekleştirilmesi için en yaygın kullanılan ısıtma yöntemidir. Endüstriyel biyodizel üretimi genellikle homojen bazik katalizör kullanılarak metanol ile bitkisel yağların transesterifikasyonu yoluyla gerçekleştirilmekte olup endüstriyel proseslerde yaygın olarak kesikli veya sürekli karıştırmalı tank reaktörler kullanılmaktadır (Noriega vd. 2020). Bu yöntemde, yağ–alkol–katalizör karışımı, sıcak su banyosu, elektrikli ısıtıcı veya ısıtıcılı manyetik karıştırıcı gibi harici ısı kaynakları yardımıyla istenilen reaksiyon sıcaklığına yükseltilmektedir. Konvansiyonel ısıtma yönteminde ısı, reaktör malzemesinin yüzeyine uygulanmakta ve bu durum homojen olmayan ısı dağılımı nedeniyle yavaş ısı transferine neden olmaktadır (Nomanbhay ve Ong 2017). Şekil 2.3'te konvansiyonel ısıtma yöntemi görülmektedir.



Şekil 2.3 Konvansiyonel ısıtma yöntemi (Rhithuparna vd. 2024).

Konvansiyonel ısıtmanın temel özelliği, ısının önce reaktör duvarına, ardından sıvı faza aktarılmasıdır. Konvansiyonel ısıtma yöntemlerinde ısı akışı, dış sıcak bölgeden iç soğuk bölgeye doğru kademeli olarak yayılmaktadır (Rokni vd. 2022). Bu "duvar ısıtması" olarak da adlandırılan dolaylı ısı transfer mekanizmasında, konvansiyonel enerji kaynağı tarafından sağlanan enerjinin önemli bir kısmı malzemelerin iletimi ve konveksiyon akımları yoluyla çevreye kaybedilmektedir (Gude vd. 2013). Konvansiyonel yöntemdeki ısıtma etkisi heterojen olup malzemelerin ısıl iletkenliği, özgül ısısı ve yoğunluğuna bağlıdır. Bu durum yüzey sıcaklıklarının daha yüksek olmasına ve dış yüzeyden iç hacme doğru ısı transferine neden olmaktadır. Sonuç olarak, homojen olmayan numune sıcaklıkları ve daha yüksek termal gradyentler gözlemlenmektedir (Gude vd. 2013).

Biyodizel üretiminde konvansiyonel ısıtma altında tipik reaksiyon sıcaklığı, kullanılan alkolün kaynama noktasına yakın değerlerde seçilmektedir. Alkali katalize transesterifikasyon için yaygın olarak kullanılan optimal reaksiyon sıcaklığı 60°C'dir (Li vd. 2022). Metanol kaynama noktası bir kısıtlama olarak değerlendirildiğinde, 65°C'nin altındaki sıcaklıklar uygulanmaktadır (Stanescu vd. 2023). Konvansiyonel ısıtmada daha iyi biyodizel verimi elde etmek için gereken reaksiyon süresi 60 ile 120 dakika arasında değişebilmektedir (Bizualem vd. 2024). Daha yüksek sıcaklık, çarpışma sayısını artırarak reaksiyonu hızlandırabilir ve reaksiyon süresini kısaltabilir. Ayrıca sıcaklık artışı reaksiyon karışımının viskozitesini düşürerek alkol-yağ iki fazlı temasını artırmaktadır (Li vd. 2022).

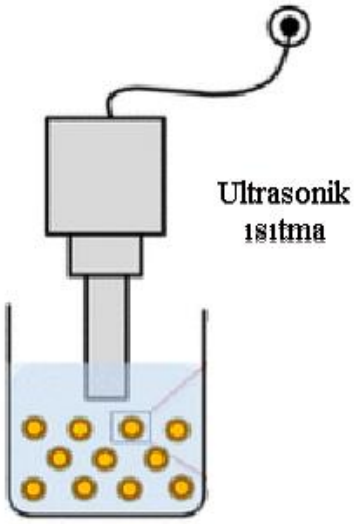
Konvansiyonel ısıtma ile transesterifikasyon reaksiyonunda temel sorunlardan biri, uzun reaksiyon süresi ve çevreye olan ısı kayıpları nedeniyle yöntemin yüksek enerji gerektirmesidir. Bu durum yüksek enerji tüketimine, düşük biyodizel üretim verimliliğine ve yüksek üretim maliyetine yol açmaktadır (Elgharbawy vd. 2025). Bu konvansiyonel biyodizel sentez yöntemi endüstriyel ölçekte yaygın olarak kullanılmasına rağmen, hâlâ aşılması gereken önemli engeller bulunmaktadır. Bunlar arasında yüksek sermaye yatırım maliyetleri, yoğun enerji gereksinimi, düşük üretim verimliliği ve büyük miktarda atık su üretimi sayılabilir (Bizualem vd. 2024).

Konvansiyonel ısıtma sistemleri basit reaktör tasarımı ve endüstriyel olarak yaygın kabul görmeleri nedeniyle hâlen biyodizel üretiminde yaygın şekilde kullanılmaktadır. Kesikli reaktör, belirli bir çeşit karıştırma ile donatılmış basit bir tank olabilir. Tank proses için reaktanlarla (yağ, alkol ve katalizör) doldurulur. Daha sonra karıştırıcı belirli bir süre çalıştırılır ve gerekli süre geçtikten sonra reaktör içeriği boşaltılarak daha ileri işlemlere tabi tutulur (Thompson 2019). Ancak yüksek enerji tüketimi, uzun reaksiyon süreleri ve heterojen ısı dağılımı gibi sınırlamalar, alternatif ve daha verimli ısıtma teknolojilerine olan ilgiyi artırmıştır (Bashir vd. 2022).

2.4.2 Ultrasonik (Kavitasyon) Destekli Isıtma Yöntemi

Ultrasonik destekli transesterifikasyon, biyodizel üretiminde proses yoğunlaştırma stratejileri arasında önemli bir yere sahiptir. Bu teknoloji, genellikle 20–100 kHz frekans aralığında uygulanan düşük frekanslı ultrasonik dalgaların sıvı ortamda akustik kavitasyon oluşturmasına dayanmaktadır (Tan vd. 2018). Akustik kavitasyon, sıvı içinde mikro kabarcıkların oluşumu, büyümesi ve patlamasıyla karakterize edilen fiziksel bir olgudur. Bu kabarcıkların çökmesi sırasında lokal olarak yüksek sıcaklıklar ve basınçlar meydana gelmekte, bu da "sıcak bölge" olarak adlandırılan yüksek enerji yoğunluğu bölgelerinin oluşmasına neden olmaktadır (Sajjadi vd. 2015). Kavitasyon kabarcıklarının asimetrik çökmesi sonucu oluşan mikro-jetler ve şok dalgaları, yağ-alkol ara yüzeyinde yoğun mikro-türbülans oluşturarak karışmayan reaktanlar arasında ince emülsiyon oluşumunu sağlamakta ve böylece kütle transferini önemli ölçüde artırmaktadır (Sajjadi vd. 2015, Tan vd. 2018). Bu mekanizma sayesinde ultrasonik destekli transesterifikasyon,

konvansiyonel manyetik veya mekanik karıştırma yöntemlerine kıyasla çok daha kısa reaksiyon süreleri (1–15 dakika), daha düşük metanol/yağ oranı ve azaltılmış katalizör tüketimi ile yüksek biyodizel verimleri (%90–99) elde edilmesine olanak tanımaktadır (Tan vd. 2018). Şekil 2.4'te ultrasonik ısıtma yöntemi görülmektedir.



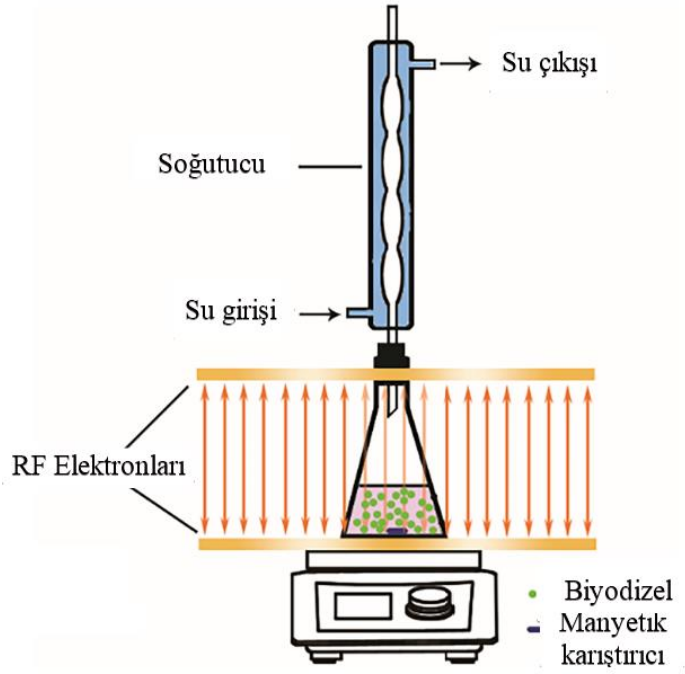
Şekil 2.4 Ultrasonik ısıtma yöntemi (Farade vd. 2024).

Ultrasonik destekli proseslerin endüstriyel ölçeğe taşınması önemli zorluklar içermektedir (Meroni vd. 2021). Ultrasonik dalgaların sıvı içindeki penetrasyon derinliği sınırlı olup, büyük hacimli reaktörlerde kavitasyon aktivitesinin homojen dağılımını sağlamak güçtür (Tan vd. 2018). Bu durum, reaktörün bazı bölgelerinde yoğun kavitasyon oluşurken diğer bölgelerde yetersiz enerji aktarımı gerçekleşmesine ve dolayısıyla ürün kalitesinde ve dönüşüm oranlarında tutarsızlıklara yol açabilmektedir. Tan vd. (2018) de bu konuya dikkat çekerek, ultrasonik destekli heterojen transesterifikasyon için daha fazla temel araştırmaya ihtiyaç duyulduğunu ve pilot ölçekli ultrasonik biyodizel üretim tesislerinin sayısının oldukça sınırlı kaldığını vurgulamışlardır.

2.4.3 Radyo Frekansı (RF) Isıtma Yöntemi

Radyo frekansı (RF) ısıtma, biyodizel üretiminde proses yoğunlaştırma stratejileri arasında yer alan alternatif bir dielektrik ısıtma teknolojisidir. RF ısıtma, genellikle 1–300 MHz frekans aralığında elektromanyetik dalgalar kullanarak reaksiyon ortamındaki

polar moleküllerin dipol rotasyonu ve iyonik iletkenlik mekanizmaları aracılığıyla hacimsel ısı üretilmesini sağlamaktadır (Liu vd. 2010). Bu teknoloji, elektromanyetik alan ile ısıtılan malzeme arasındaki doğrudan etkileşim yoluyla hızlı ısı üretimi sunmaktadır. RF destekli transesterifikasyon üzerine yapılan sınırlı sayıda çalışmada, kanola yağı, sığır iç yağı ve atık kızartma yağları gibi farklı hammaddelerden kısa reaksiyon süreleri içinde yüksek dönüşüm oranları elde edildiği rapor edilmiştir (Liu vd. 2008, Liu vd. 2011). Şekil 2.5'te radyo frekansı ısıtma yöntemi görülmektedir.



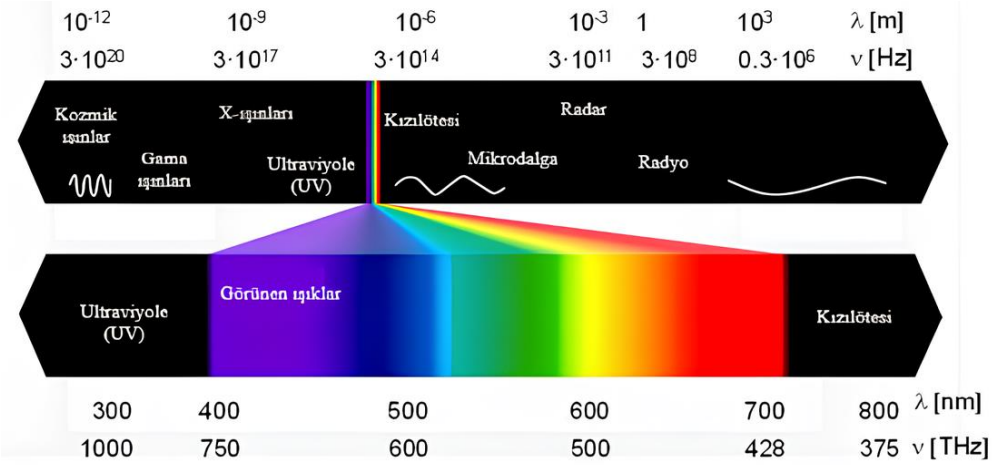
Şekil 2.5 Radyo frekansı ısıtma yöntemi (Ma vd. 2019).

Ancak RF ısıtma teknolojisinin biyodizel alanındaki uygulamaları halen sınırlı kalmıştır. Mevcut literatürde RF destekli biyodizel üretimi üzerine yapılan çalışmaların büyük çoğunluğu laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilmiş olup, pilot ve endüstriyel ölçekli uygulamalar oldukça kısıtlıdır. RF sistemlerinin daha derin penetrasyon derinliği ve homojen ısıtma kapasitesi, büyük hacimli reaktörler için teorik avantajlar sunmakla birlikte, bu avantajların endüstriyel ölçekte doğrulanması gerekmektedir (Liu vd. 2008).

3. MİKRODALGA ISITMA TEKNOLOJİSİ

3.1 Mikrodalga Teknolojisinin Temel Prensipleri

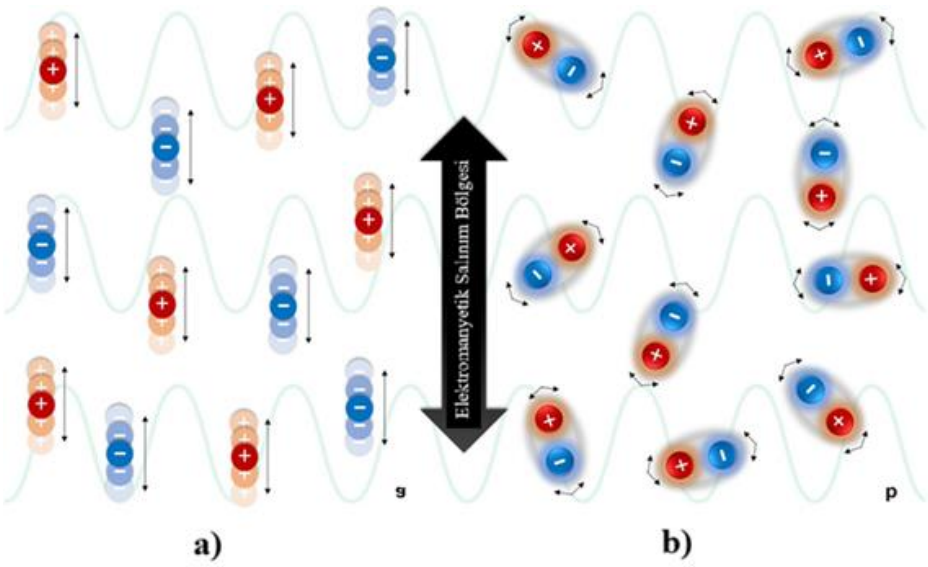
Mikrodalga enerjisi, elektromanyetik spektrumda 300 MHz ile 300 GHz frekans aralığında yer alan elektromanyetik dalgalardan oluşmaktadır (Kuşlu ve Bayramoğlu 2011). Endüstriyel ve laboratuvar uygulamalarında en yaygın kullanılan mikrodalga frekansı 2,45 GHz'dir. Bu frekans, suyun ve polar moleküllerin maksimum enerji absorpsiyonunu sağlayan optimum değer olarak belirlenmiştir (Özen vd. 2019). Mikrodalga ısıtma, konvansiyonel ısıtma yöntemlerinden temel olarak farklı bir mekanizmaya dayanır. Konvansiyonel ısıtmada enerji transferi, ısı kaynağından malzemeye doğru iletim, taşınım ve ışınım yoluyla gerçekleşirken, mikrodalga ısıtmada enerji doğrudan moleküler seviyede absorbe edilir ve malzeme içten dışa doğru ısınır (Eren ve Solmaz 2018). Şekil 3.1'de elektromanyetik spektrum görülmektedir.



Şekil 3.1 Elektromanyetik spektrum (Nomanbhay 2017).

Mikrodalga ısıtmanın temelinde iki ana mekanizma bulunmaktadır. Bunlar; dipol rotasyonu ve iyonik iletimdir (Martins vd. 2019). Dipol rotasyonu mekanizmasında, polar moleküller mikrodalga elektrik alanının hızlı değişimine yanıt olarak sürekli yön değiştirir. 2,45 GHz frekansta, elektrik alan saniyede yaklaşık 4,9 milyar kez yön değiştirir ve polar moleküller bu hızlı değişime ayak uydurmaya çalışırken kinetik enerjileri artar. Bu sürekli yeniden yönlenme, moleküller arası sürtünme ve çarpışmalara neden olarak ısı enerjisinin açığa çıkmasını sağlar (Shah ve Rohan 2016). Biyodizel

üretiminde kullanılan metanol gibi polar çözücüler, yüksek dipol momentleri (μ = 1.70 D) nedeniyle mikrodalga enerjisini etkin bir şekilde absorbe ederler (Dang ve Chang 2003). İyonik iletim mekanizması ise, çözeltide bulunan iyonların mikrodalga alanı altında hareket etmesiyle ısı üretimini ifade eder. Katalizör olarak kullanılan sodyum hidroksit (NaOH) veya potasyum hidroksit (KOH) gibi bazik bileşikler metanol içinde çözündüğünde Na^+ veya K^+ iyonları oluşturur. Bu iyonlar mikrodalga elektrik alanı altında hızlı bir şekilde hareket ederek kinetik enerjiyi ısı enerjisine dönüştürür. Her iki mekanizma da biyodizel üretiminde reaksiyon ortamının hızlı ve homojen bir şekilde ısınmasını sağlar (Metaxas ve Meredith 1983, Thostenson ve Chou 1999). Mikrodalga ısıtma ile ilişkili iyonik iletim (a) ve dipol rotasyonu (b) mekanizmaları Şekil 3.2'de görülmektedir.



Şekil 3.2 Mikrodalga ısıtma ile ilişkili iyonik iletim (a) ve dipol rotasyonu (b) mekanizmaları (Martins vd. 2019).

Mikrodalga ısıtmanın konvansiyonel ısıtmaya göre en önemli avantajı, hacimsel ısınma özelliğidir. Konvansiyonel ısıtma yöntemlerinde enerji, reaktör duvarından reaksiyon karışımının merkezine doğru iletim ve konveksiyon yoluyla yavaşça difüze olurken, mikrodalga enerjisi elektromanyetik alan aracılığıyla doğrudan malzemeye iletilir ve malzeme hacmi boyunca eşzamanlı ısınma sağlar (Thostenson ve Chou 1999). Biyodizel üretiminde mikrodalga teknolojisinin bir diğer kritik avantajı, seçici ısıtma yeteneğidir. Mikrodalga enerjisi, dielektrik sabiti yüksek olan polar molekülleri (metanol, etanol) ve

iyonik türleri tercihli olarak ısıtırken, apolar molekülleri (trigliseritler) daha az etkiler. Bu durum, reaksiyon ortamında polar faz ile yağ fazı arasındaki ara yüzeyde enerji yoğunlaşmasına neden olur. Böylece transesterifikasyon reaksiyonunun gerçekleştiği sınır bölgede yerel sıcaklık artışları oluşur. Bu "sıcak noktalar", reaksiyon hızını önemli ölçüde artırırken, genel olarak düşük sıcaklıklarda çalışılmasına olanak tanır (Kappe 2004).

Mikrodalga gücünün penetrasyon derinliği, materyalin dielektrik özelliklerine ve frekansa bağlı olarak değişir. 2,45 GHz frekansta, polar çözücülerde penetrasyon derinliği genellikle birkaç santimetre ile sınırlıdır (Gharsallaoui vd. 2018). Bu nedenle, büyük ölçekli uygulamalarda homojen ısıtma sağlamak için reaktör tasarımı ve karıştırma koşulları kritik öneme sahiptir. Laboratuvar ölçeğinde kullanılan reaktörlerde 300-1200 W mikrodalga gücü yaygın olarak tercih edilirken, pilot ve endüstriyel ölçekte sürekli akış reaktörleri ve çoklu magnetron sistemleri geliştirilmektedir. Mikrodalga gücünün kontrollü bir şekilde ayarlanması, aşırı ısınma ve yan reaksiyonların (sabunlaşma gibi) önlenmesi açısından büyük önem taşımaktadır (Encinar vd. 2015, Estel vd. 2016).

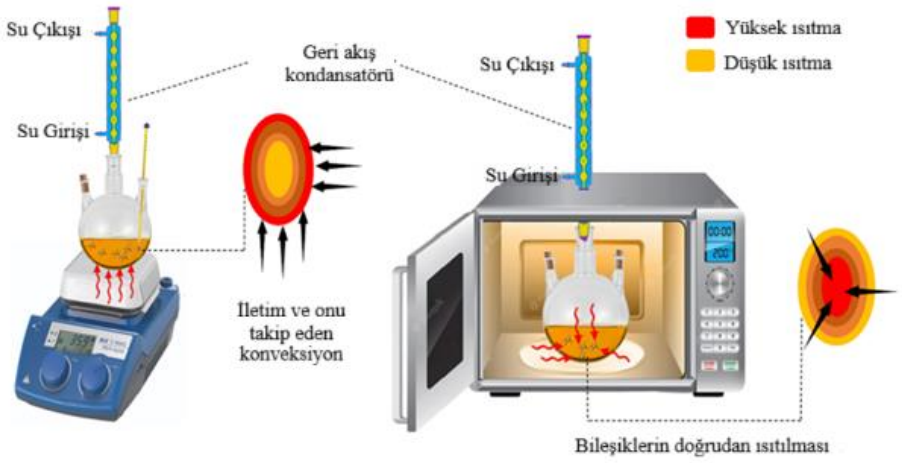
3.2 Mikrodalga ile Biyodizel Üretiminde Reaksiyon Mekanizması

Mikrodalga destekli transesterifikasyon reaksiyonu, temel kimyasal mekanizma açısından konvansiyonel ısıtma ile aynı olmakla birlikte, reaksiyon kinetiği ve ara ürün oluşumu bakımından önemli farklılıklar göstermektedir (Barnard vd. 2007). Transesterifikasyon, trigliseritlerin (bitkisel veya hayvansal yağlar) kısa zincirli alkollerle (genellikle metanol veya etanol) reaksiyona girerek yağ asidi alkil esterleri (biyodizel) ve gliserol oluşturduğu bir esterleşme reaksiyonudur. Bu reaksiyon, stokiyometrik olarak 1 mol trigliseridin 3 mol alkol ile reaksiyona girerek 3 mol ester ve 1 mol gliserol ürettiği üç aşamalı ardışık bir süreçtir (Salaheldeen vd. 2021) .

Reaksiyonun ilk aşamasında, trigliseritler digliseritlere dönüşürken bir mol metil esteri açığa çıkar. İkinci aşamada, digliseritler monogliseritlere dönüşerek ikinci mol metil esteri oluşur. Üçüncü ve son aşamada ise monogliseritlerin dönüşümü ile üçüncü mol metil esteri ve gliserol elde edilir (Vicente vd. 2004). Her üç aşama da tersinir

reaksiyonlar olup, reaksiyon dengesini ürün yönüne kaydırmak için fazla miktarda alkol kullanılması gerekmektedir.

Baz katalizli transesterifikasyon mekanizması şu aşamalardan oluşur: İlk olarak, baz katalizör (NaOH veya KOH) metanol ile reaksiyona girerek metoksit anyonu (CH_3O^-) oluşturur. Bu metoksit anyonu, güçlü bir nükleofil olarak trigliseridin karbonil karbonuna saldırır ve tetraedral bir ara ürün oluşturur. Ardından, bu ara ürün yeniden düzenlenerek digliserit anyonu ve metil esteri verir. Digliserit anyonu, proton transferi ile nötralize olur ve reaksiyon benzer şekilde digliserit ve monogliserit aşamalarında devam eder (Salaheldeen vd. 2021, Meher 2006). Mikrodalga ısıtma, bu mekanizmada özellikle metoksit anyonunun oluşum hızını artırarak reaksiyon başlatma süresini önemli ölçüde kısaltmaktadır (Nomanbhay vd. 2017, Gude vd. 2013). Mikrodalga ve konvansiyonel ısıtma yöntemleri Şekil 3.3'de görülmektedir.



Şekil 3.3 Mikrodalga ve konvansiyonel ısıtma yöntemleri (Rhithuparna vd. 2024).

Konvansiyonel ısıtma yöntemlerinden farklı olarak mikrodalga ısıtma, ısının reaktör duvarından içeri doğru iletilmesine değil, doğrudan reaksiyon ortamı içerisinde üretilmesine dayanır. Mikrodalga ısıtma, hızlı, seçici, homojen ve hacimsel ısıtma için konvansiyonel ısıtma tekniklerine üstün bir alternatif temsil etmektedir. Bu yöntemde malzeme, termal kaynaklar kullanılarak değil, doğrudan radyasyon ile ısıtılmakta ve bu durum reaksiyon karışımında daha yüksek sıcaklık homojenliğine yol açmaktadır. Başka bir ifade ile mikrodalga destekli yöntem, konvansiyonel ısıtmadaki konveksiyon yoluyla

ısı transferi yerine elektromanyetik radyasyonun ısı enerjisine dönüştürüldüğü bir enerji dönüşüm prosesidir (Dan vd. 2025). Bu hacimsel ısıtma mekanizması sayesinde sıcaklık dağılımı daha homojen olmakta, ısınma süresi büyük ölçüde kısalmakta ve lokal aşırı ısınma bölgeleri minimize edilmektedir (Subramaniam vd. 2024).

Mikrodalga enerjisinin reaksiyon mekanizmasına olan etkisi, öncelikle aktifleşme enerjisinin düşmesi ve reaksiyon hızının artması şeklinde ortaya çıkmaktadır (Kappe 2004). Mikrodalga destekli transesterifikasyon reaksiyonlarında, konvansiyonel ısıtmaya kıyasla daha düşük görünür aktifleşme enerjileri ve belirgin hız artışları olduğunu belirmiştir (Nayak vd. 2019). Aparamarta vd. (2022), hint defnesi yağının mikrodalga destekli ekstraksiyonu üzerine gerçekleştirdikleri çalışmada, mikrodalga ısıtma koşullarında aktivasyon enerjisinin 604,43 J/mol olarak hesaplandığını, konvansiyonel ısıtma yönteminde ise bu değerin 4.831,26 J/mol'e yükseldiğini belirlemişlerdir. Bu durum, mikrodalga alanının polar moleküller üzerindeki seçici etkileşimi ile açıklanmaktadır (Kappe 2004). Mikrodalga enerjisi, özellikle metanol gibi yüksek dipol momentine sahip moleküllerin rotasyonel ve vibrasyonel hareketlerini artırarak moleküler hareketliliği yükseltir ve böylece trigliserit moleküllerinin ester bağlarına nükleofilik saldırı olasılığını artırır (Lertsathapornsuk vd. 2008).

3.3 Mikrodalga ile Biyodizel Üretiminde Reaksiyona Etki Eden Faktörler

3.3.1 Reaksiyon Sıcaklığı

Reaksiyon sıcaklığı, mikrodalga destekli transesterifikasyonda kritik bir parametredir ve hem reaksiyon hızını hem de ürün verimini doğrudan etkilemektedir. Konvansiyonel yöntemlerde optimum reaksiyon sıcaklığı genellikle 60-65°C aralığında iken, mikrodalga sistemlerinde bu sıcaklık aralığı daha geniştir ve bazı çalışmalarda 70-80°C'ye kadar çıkabilmektedir. Sıcaklık artışı, moleküllerin kinetik enerjisini yükselterek çarpışma frekansını ve dolayısıyla reaksiyon hızını artırmaktadır (Aziz vd. 2021). Ancak, sıcaklık artışı ile birlikte bazı sınırlamalar ortaya çıkmaktadır. Metanolün kaynama noktası (64,7°C) yakınında veya üzerinde çalışıldığında, açık reaktör sistemlerinde metanolün kaynamasıyla buharlaşma kayıpları meydana gelir ve bu durum metanol/yağ oranının

stokiyometrik dengesini bozar. Nayak vd. (2022) metanol kaynarken oluşan buhar kabarcıklarının verimde azalmaya neden olduğunu belirtmişlerdir. Bu nedenle, yüksek sıcaklıklarda çalışmak için kapalı reaktör sistemleri veya basınç kontrolü tercih edilmektedir (Subramaniam vd. 2024).

Aşırı yüksek sıcaklıklar, sabunlaşma reaksiyonlarını da tetikleyebilmektedir. Özellikle 65-80°C reaksiyon sıcaklıklarında, baz katalizör varlığında trigliseritlerin hidrolizi hızlanır ve serbest yağ asitleri oluşur. Bu asitler katalizör ile reaksiyona girerek sabun oluşturur (Mohamad Aziz vd. 2021). Sabunlaşma hem katalizör tüketimi hem de ürün ayrımının zorlaşması nedeniyle istenmeyen bir yan reaksiyondur (Reyero vd. 2015). Eze vd. (2015), sabunlaşmanın reaksiyon sıcaklığı ile doğru orantılı olarak arttığını vurgulamışlardır.

3.3.2 Mikrodalga Gücü

Mikrodalga gücü, reaksiyon ortamına transfer edilen enerji miktarını belirler ve dolayısıyla ısınma hızı ile reaksiyon kinetiği üzerinde doğrudan etkilidir (Rhithuparna vd. 2024). Düşük mikrodalga güçlerinde (200-400 W), reaksiyon ortamının hedef sıcaklığa ulaşması uzun sürer ve bu durum toplam reaksiyon süresini uzatır. Orta güç seviyelerinde (600-800 W), hızlı ısınma sağlanırken kontrollü bir reaksiyon ortamı elde edilmekte ve optimum dönüşüm oranlarına ulaşılmaktadır (Mohamad Aziz vd. 2021).

Yu vd. (2017), soya yağının transesterifikasyonunda mikrodalga-ultrasonik sinerji etkisini inceledikleri çalışmada, 700 W mikrodalga gücünde %98 gibi yüksek bir yağ asidi metil ester verimi elde ederken, yalnızca 600 W mikrodalga ve karıştırma uygulandığında verimin %57,4'e düştüğünü belirtmişlerdir.

3.3.3 Reaksiyon Süresi

Reaksiyon süresinin kısalması, mikrodalga destekli transesterifikasyonun en belirgin avantajlarından biridir. Konvansiyonel ısıtma yöntemlerinde 1-6 saat süren reaksiyonlar, mikrodalga enerjisi kullanılarak 1-30 dakikaya kadar kısaltılabilmektedir (Athar vd.

2020). Örneğin, DBSA (4-dodecilbenzensülfonik asit) katalizörü kullanılarak gerçekleştirilen transesterifikasyonda, konvansiyonel ısıtma ile 6 saatte elde edilen %100'e yakın dönüşüm oranı, mikrodalga ısıtma ile yalnızca 30 dakikada sağlanmıştır. Bu dramatik azalma, mikrodalga enerjisinin hacimsel ısınma sağlaması, moleküler seviyede dipolar polarizasyon ve iyonik iletim yoluyla enerji transferi yapmasından kaynaklanmaktadır (Nomanbhay ve Ong 2017).

Lertsathapornsuk vd. (2008), sürekli akışlı mikrodalga reaktör sisteminde kullanılmış kızartma yağının etil alkol ile transesterifikasyonunu incelediklerinde, 800 W mikrodalga gücü altında yalnızca 30 saniye reaksiyon süresi ile %97 biyodizel verimine ulaştıklarını bildirmişlerdir. Bu sonuç, konvansiyonel ve süperkritik yöntemlere kıyasla 30-60 kat daha hızlı bir reaksiyon kinetiği sağlandığını göstermektedir (Lertsathapornsuk vd. 2008). Benzer şekilde, Encinar vd. (2012), soya fasulyesi yağının metanol ile transesterifikasyonunda, 12:1 metanol/yağ oranı ve 70°C sıcaklıkta yalnızca 2 dakika reaksiyon süresi ile %99'un üzerinde biyodizel verimi elde etmişlerdir.

Reaksiyon süresi optimizasyonunda, başlangıç hammaddesi özellikleri de önemli rol oynamaktadır. Azcan ve Danışman (2008), kolza yağı ile yaptıkları mikrodalga destekli transesterifikasyon çalışmasında, NaOH ve KOH katalizörleri kullanarak reaksiyon sıcaklığı ve süresinin etkilerini incelemişlerdir. Rafine kolza yağından mikrodalga ısıtmanın biyodizel verimini önemli ölçüde artırdığını ve reaksiyon süresini belirgin şekilde kısalttığını belirlemişlerdir. Ancak yüksek serbest yağ asidi içeren atık kızartmalık yağlarda reaksiyon süresi ve enerji gereksinimi artmıştır (Azcan ve Danışman 2008). Supraja vd. (2020), %8,17 serbest yağ asidi içeren atık kızartmalık yağ ile yaptıkları çalışmada, iki aşamalı asit-alkali bazlı mikrodalga destekli transesterifikasyonun gerekli olduğunu ve toplam proses süresinin rafine yağlara kıyasla uzadığını bildirmişlerdir. Alkali katalizli transesterifikasyon aşamasında 5:1 metanol/yağ oranı, %2 NaOH, 65°C reaksiyon sıcaklığı ve 30 dakikada %94,6 verim elde edilmiştir. Bu süre rafine yağlardaki 5-10 dakikalık optimum süreden önemli ölçüde yüksektir (Supraja vd. 2020).

3.3.4 Katalizör Türü ve Miktarı

Katalizör türü ve miktarı, transesterifikasyon reaksiyonunun hızını ve verimini belirleyen en kritik parametrelerden biridir. Mikrodalga destekli sistemlerde hem homojen (NaOH, KOH, $NaOCH_3$) hem de heterojen (CaO, MgO, zeolit bazlı) katalizörler kullanılmaktadır. Homojen baz katalizörler, mikrodalga enerjisi ile güçlü etkileşime girerek iyonik iletim mekanizması üzerinden ısı üretir ve reaksiyon ortamının hızlı ısınmasını sağlar (Gude vd. 2013).

Kumar vd. (2011), Pongamia pinnata yağı ile mikrodalga destekli transesterifikasyonda NaOH ve KOH katalizörlerini karşılaştırdıkları çalışmada, her iki katalizörün de etkili dönüşüm sağladığını ancak optimum konsantrasyonların farklılık gösterdiğini bildirmişlerdir. KOH için %1, NaOH için ise %0,5 (w/w) katalizör konsantrasyonunun optimum olduğu tespit edilmiştir. Bu fark KOH'ın daha yüksek moleküler ağırlığından kaynaklanmaktadır. Katalizör miktarı açısından, düşük konsantrasyonlarda (%0-0,5) reaksiyon yavaş ilerlerken, yüksek konsantrasyonlarda (%1,5'in üzerinde) sabunlaşma reaksiyonunun baskın hale geldiği ve biyodizel veriminin düştüğü gözlemlenmiştir. Mikrodalga sistemlerinde, konvansiyonel yöntemlere göre daha düşük katalizör miktarları ile yüksek dönüşüm oranları elde edilebilmektedir. Elgharbawy vd. (2025), atık kızartmalık yağ ile yaptıkları karşılaştırmalı çalışmada, mikrodalga destekli transesterifikasyonda %1 katalizör ve 6:1 metanol/yağ oranı ile 1dk reaksiyon süresinde %90,7 verim elde ederken, konvansiyonel ısıtmada aynı verim için 60 dakika ve 12:1 metanol/yağ oranı gerektiğini belirtmişlerdir.

Heterojen katalizörler, ürün saflaştırma kolaylığı ve geri kazanılabilirlik açısından avantajlı olmakla birlikte, mikrodalga sistemlerinde homojen katalizörler kadar etkili olmayabilirler (Thangaraj vd. 2019). Kumar vd. (2020), Croton megalocarpus yağının transesterifikasyonunda homojen NaOH ve heterojen alkali toprak metal oksitleri (Nano MgO, Nano CaO, SrO, BaO) katalizörlerini karşılaştırdıkları çalışmada, homojen NaOH'ın en yüksek yağ asidi metil ester verimini sağladığını, bunu sırasıyla heterojen BaO, SrO ve Nano CaO'nun takip ettiğini bildirmişlerdir. Heterojen katalizör aktivitesinin yüzey alanından ziyade bazikliğe bağlı olduğu tespit edilmiştir. Benzer

şekilde, Nayak vd. (2019), mikrodalga destekli heterojen katalitik sistemlerin daha yüksek metanol/yağ oranı, sıcaklık ve reaksiyon süresi gerektirdiğini, ancak ürün ayrımı ve katalizör geri kazanımı açısından avantajlı olduğunu vurgulamışlardır.

3.3.5 Metanol/Yağ Oranı

Transesterifikasyon reaksiyonunun stokiyometrik metanol/yağ molar oranı 3:1 olmasına rağmen, reaksiyon dengesini ürün yönüne kaydırmak için fazla miktarda alkol kullanılması gerekmektedir. Literatürde, optimum metanol/yağ molar oranının genellikle 6:1 ile 12:1 arasında olduğu bildirilmiştir. Mikrodalga destekli sistemlerde, konvansiyonel yöntemlere göre daha düşük metanol oranları ile yüksek dönüşümler elde edilebilmektedir (Long vd. 2014). Metanol/yağ molar oranı, transesterifikasyon reaksiyonunun verimini doğrudan etkileyen kritik parametrelerden biridir (Leung vd. 2010). Erchamo vd. (2021), yumurta kabuğu kaynaklı CaO nanokatalizör kullanarak atık pişirme yağından biyodizel üretiminde 1:12 molar oranında maksimum verimi %94 olarak elde ettiklerini, ancak bu oranın üzerinde biyodizel veriminin azaldığını belirtmişlerdir.

Aşırı metanol kullanımının bazı dezavantajları bulunmaktadır. Yüksek metanol oranları, reaksiyon sonunda metanol geri kazanımı için ilave enerji gerektirir ve bu durum sürecin ekonomik verimliliğini düşürür. Ayrıca, çok yüksek metanol konsantrasyonları gliserol ve metil esteri fazlarının çözünürlüğünü artırarak faz ayrımını zorlaştırabilir (Gude ve Martinez-Guerra 2013). Bu nedenle, mikrodalga destekli sistemlerde metanol/yağ oranının 6:1-9:1 aralığında optimize edilmesi önerilmektedir (Sajjadi vd. 2014).

3.4 Mikrodalga Destekli Üretimin Avantajları

Mikrodalga destekli biyodizel üretimi, konvansiyonel ısıtma yöntemlerine kıyasla birçok avantaj sunmaktadır. Reaksiyon süresinin kısalması, enerji verimliliğinin yüksek olması, yüksek ürün verimi ve kalitesi, düşük reaksiyon sıcaklığı, çevresel etkilerin azalması ve sürekli açık sistemlere uygun olması avantajlar arasında yer almaktadır.

3.4.1 Reaksiyon Süresinin Kısalması

Mikrodalga destekli transesterifikasyonun en belirgin avantajı, reaksiyon süresinin belirgin şekilde kısalmasıdır. Azcan ve Danışman (2007), pamuk yağının KOH katalizörlüğünde transesterifikasyonunda konvansiyonel yöntemle 30 dakika süren reaksiyonun mikrodalga ısıtma ile yalnızca 7 dakikada tamamlandığını ve %89,5-92,7 aralığında biyodizel verimi elde edildiğini bildirmişlerdir. Benzer şekilde, Khan vd. (2021), heterojen katalizörlerle gerçekleştirilen mikrodalga destekli transesterifikasyonun reaksiyon sürelerini 5-60 dakika aralığına düşürürken katalitik aktiviteyi %90'ın üzerinde koruduğunu belirtmişlerdir. Indarti (2016), palm yağının ısıl işlem görmüş deniz kabuğu katalizörü ile transesterifikasyonunda konvansiyonel reaktörde 2 saatte yalnızca %59,2 verim elde edilirken, mikrodalga ısıtma ile 10 dakikada %96 verime ulaşıldığını göstermiştir.

3.4.2 Enerji Verimliliğinin Yüksek Olması

Mikrodalga sistemleri, konvansiyonel ısıtma yöntemlerine göre önemli ölçüde daha yüksek enerji verimliliği sunmaktadır. Choedkiatsakul vd. (2015), palm yağının sürekli akışlı mikrodalga reaktöründe transesterifikasyonunda enerji tüketiminin yalnızca 0,117 kWh/L biyodizel olduğunu ve bu değerin konvansiyonel proseslere kıyasla önemli ölçüde düşük olduğunu bildirmişlerdir. Nayak vd. (2019), palm yağının mikrodalga destekli transesterifikasyonunda 0,486 MJ enerji tüketildiğini, konvansiyonel yöntemde ise aynı verim (%99) için 11 MJ enerji gerektiğini ifade etmişlerdir. Bu da mikrodalga teknolojisinin enerji tüketimini yaklaşık 22 kat azalttığını göstermektedir. Benzer şekilde, Nomanbhay ve Ong (2017), sülfürik asit katalizörlüğünde gerçekleştirilen biyodizel üretiminde mikrodalga ısıtma için 288 kJ enerji tüketilirken, konvansiyonel ısıtmada bu değerin 3150 kJ'e ulaştığını belirlemişlerdir.

3.4.3 Yüksek Ürün Verimi ve Kalitesi

Mikrodalga ısıtma, homojen ısı dağılımı ve hızlı enerji transferi sayesinde daha yüksek ürün verimi ve kalitesi sağlamaktadır. Hsiao vd. (2011), nano kalsiyum oksit

katalizörlüğünde soya yağının transesterifikasyonunda mikrodalga ışınımının konvansiyonel su banyosu yöntemine göre önemli ölçüde daha verimli olduğunu ve %96,6 dönüşüm oranına ulaşıldığını bildirmişlerdir. Kanitkar vd. (2011), pirinç yağının mikrodalga destekli transesterifikasyonunda 5 dakikada %97,2 dönüşüm elde ederken, konvansiyonel yöntemlerin benzer verimlere ulaşması için çok daha uzun sürelere ihtiyaç duyduğunu ifade etmişlerdir. Motasemi ve Ani (2012), mikrodalga destekli proseslerin daha az yan ürün oluşturduğunu, bunun da sadeleştirilmiş alt akış işlemleri ve kısaltılmış ürün ayırma sürelerine yol açtığını belirtmişlerdir. Bu durum, konvansiyonel ısıtmada sıkça karşılaşılan hidroliz ve sabunlaşma gibi yan reaksiyonların mikrodalga sistemlerinde minimize edilmesiyle açıklanmaktadır; böylece ürün veriminde azalma ve ürün ayırma zorluğu önlenmektedir (Terigar vd. 2010). Mikrodalga enerjisinin reaksiyon selektivitesini artırması, daha yüksek metil ester içeriği ve daha düşük mono-, di- ve trigliserit kalıntıları ile sonuçlanmaktadır. Bu durum üretilen biyodizelin EN-14214 ve ASTM D6751 standartlarına uygunluğunu kolaylaştırmaktadır (Sharma vd. 2019).

3.4.4 Düşük Reaksiyon Sıcaklığı Gerekliliği

Mikrodalga sistemleri, konvansiyonel yöntemlere göre daha düşük reaksiyon sıcaklıklarında yüksek verimler elde edilmesine olanak tanımaktadır. Barnard vd. (2007), sürekli akışlı mikrodalga reaktöründe bitkisel yağların transesterifikasyonunda 50°C gibi düşük bir sıcaklıkta yalnızca 30 saniyede %98,9 dönüşüm oranı elde etmişlerdir. Konvansiyonel ısıtma yöntemleriyle benzer verimlere ulaşmak için genellikle 60-65°C sıcaklık ve çok daha uzun reaksiyon süreleri gerekmektedir. Bu düşük sıcaklık gereksinimleri, enerji tasarrufu sağlamanın yanı sıra yüksek sıcaklıklarda meydana gelebilecek metanol buharlaşması, sabunlaşma ve termal bozunma gibi istenmeyen yan reaksiyonları minimize etmekte, böylece ürün kalitesini ve metil ester saflığını korumaktadır (Verma ve Sharma 2016).

3.4.5 Çevresel Etkilerin Azalması

Mikrodalga teknolojisinin biyodizel üretiminde kullanılması, konvansiyonel üretim yöntemlerine kıyasla çevresel etkilerin azaltılması açısından önemli avantajlar

sunmaktadır. Geleneksel biyodizel üretim süreçlerinde, yağ ve alkol gibi reaktanların reaksiyon sıcaklığına ulaşabilmesi için uzun süreli ve yüksek enerji girdisi gerekmekte olup, bu enerji çoğunlukla fosil yakıt kaynaklarından sağlanmaktadır. Bu durum, üretim süreci boyunca artan enerji tüketimine bağlı olarak sera gazı emisyonlarının yükselmesine ve çevresel yükün artmasına neden olmaktadır (Sattarzadeh 2024).

Mikrodalga destekli proseslerde ise reaksiyon ortamı, polar karaktere sahip moleküllerin mikrodalga alanı ile doğrudan etkileşime girmesi sayesinde hacimsel olarak ve hızlı bir şekilde ısıtılmaktadır (Tufail vd. 2024). Bu doğrudan ısıtma mekanizması, hedeflenen reaksiyon sıcaklığına daha kısa sürede ve daha düşük toplam enerji tüketimi ile ulaşılmasını mümkün kılmakta, böylece prosesin enerji verimliliğini belirgin şekilde artırmaktadır (Gude vd. 2013).

Bunun yanı sıra, mikrodalga teknolojisi ile elde edilen kısa reaksiyon süreleri, üretim sürecinin genel enerji ihtiyacını azaltmakta ve buna bağlı olarak çevresel emisyonların düşürülmesine katkı sağlamaktadır. Konvansiyonel yöntemlerde saatler sürebilen transesterifikasyon reaksiyonları, mikrodalga destekli sistemlerde dakikalar mertebesinde tamamlanabilmektedir. Ayrıca, artan reaksiyon verimliliği sayesinde aynı miktarda biyodizel üretimi için daha az hammadde kullanımına ihtiyaç duyulmakta, bu da ham madde temini ve işlenmesinden kaynaklanan çevresel etkilerin azalmasına olanak tanımaktadır (Tolessa 2024). Mikrodalga teknolojisi; enerji tüketiminin azaltılması, sera gazı emisyonlarının sınırlandırılması ve proses etkinliğinin artırılması yoluyla biyodizel üretimini daha sürdürülebilir bir yapıya kavuşturmakta ve çevre dostu üretim yaklaşımları arasında güçlü bir alternatif oluşturmaktadır (Achinas 2024, Esan vd. 2025).

3.4.6 Sürekli Akış Sistemlerine Uygunluk

Mikrodalga teknolojisi, sürekli akış reaktör sistemleri ile kolaylıkla entegre edilebilir ve endüstriyel ölçek üretim için uygundur. Mohd Ali vd. (2015), özel tasarım sürekli akışlı mikrodalga destekli reaktörde (CMAR) atık kızartma yağının transesterifikasyonunda yalnızca 4,47 dakika reaksiyon süresiyle %97,13 biyodizel dönüşümü elde etmişlerdir. Bu süre konvansiyonel reaktörlere kıyasla yaklaşık %77 daha kısadır. Tangy vd. (2017),

sürekli akışlı mikrodalga reaktöründe SrO/SiO_2 katalizörü kullanarak 820 mL besleme hacminde yalnızca 8,2 dakikada %99,2 dönüşüm oranına ulaşmışlar ve katalizörün 2,46 L besleme hacmi boyunca aktivite kaybı olmadan mükemmel performans sergilediğini bildirmişlerdir. Bu özellikler, mikrodalga teknolojisinin ticari biyodizel üretiminde geniş çaplı kullanımını desteklemekte ve ölçeklendirme süreçlerini kolaylaştırmaktadır (Choedkiatsakul vd. 2015).

3.5 Mikrodalga Destekli Üretimin Dezavantajları

Mikrodalga destekli biyodizel üretimi, konvansiyonel ısıtma yöntemine göre birçok avantajlara sahip iken, bazı teknik ve ekonomik sınırlamaları da beraberinde getirmektedir. Mikrodalga teknolojisinin biyodizel üretimindeki dezavantajları aşağıda verilmiştir.

3.5.1 Yüksek İlk Yatırım Maliyeti

Mikrodalga ekipmanlarının yüksek ilk yatırım maliyeti, bu teknolojinin yaygınlaşmasının önündeki önemli engellerden birini oluşturmaktadır. Mohamad Aziz vd. (2021), mikrodalga teknolojisinin tek başına kullanımının homojen olmayan elektromanyetik alan dağılımı, termal olarak kararsız sıcaklık artışları ve yetersiz mikrodalga penetrasyon derinliği gibi dezavantajlara sahip olduğunu belirmişlerdir. Bu sınırlamalar kütle transfer verimliliğini azaltmakta ve büyük reaktörler ile boru tipi akış reaktörlerinde ölçeklendirme zorluklarına neden olmaktadır (Mohamad Aziz vd. 2021).

3.5.2 Elektromanyetik Alan Güvenliği

Endüstriyel mikrodalga sistemlerinde elektromanyetik alan sızıntısı ve operatör güvenliği kritik bir endişe kaynağı oluşturmaktadır. Stam (2022), radyofrekans elektromanyetik alanlara mesleki maruziyeti inceleyen sistematik derlemesinde, mikrodalga ısıtma ve kurutma ekipmanlarında koruyucu kapı contalarının hasarlı olması durumunda çalışanların eylem seviyelerini aşan radyasyona maruz kalabileceğini bildirmiştir. Avrupa Birliği Direktifi 2013/35/EU kapsamında belirlenen mesleki maruziyet sınırlarının (6

GHz üzeri frekanslar için 50 W/m² güç yoğunluğu) sağlanması, düzenli ekipman bakımı ve radyasyon sızıntı ölçümlerini zorunlu kılmaktadır. Özellikle mikrodalga fırınlarında arızalı interlock sistemleri veya hasarlı koruma kapakları nedeniyle bakım personelinin eylem seviyelerinin dört katına kadar radyasyona maruz kaldığı ve bunun sonucunda ısı hissi, ciltte kızarıklık ve gözlerde yanma gibi termal etkilerin gözlemlendiği vaka çalışmaları raporlanmıştır. (Stam 2022).

3.5.3 Ölçeklendirme Zorlukları

Laboratuvar ölçeğinden pilot ve endüstriyel ölçeğe geçişte bazı teknik zorluklar yaşanmaktadır. Choedkiatphumi vd. (2015), laboratuvar ölçeğinde (500 mL) elde edilen verim değerlerinin pilot ölçekte (50 L) %5-8 düştüğünü belirtmişlerdir. Bu durum, büyük hacimlerde mikrodalga enerjisinin homojen dağıtılmasındaki zorluklar ile ilişkilidir (Musa 2016). Ancak, Faruque vd. (2020), sürekli akış sistemleri ve modüler reaktör tasarımları ile bu problemin büyük ölçüde çözülebildiğini göstermiştir.

3.5.4 Elektrik Enerjisi Bağımlılığı

Mikrodalga destekli transesterifikasyon sistemlerinin önemli dezavantajlarından biri, bu sistemlerin tamamen elektrik enerjisine bağımlı olması ve elektrik altyapısının yetersiz olduğu bölgelerde uygulanabilirliğinin kısıtlanmasıdır (Mohamad Aziz vd. 2021). Ke vd. (2024), mikrodalga ısıtmanın genel enerji verimliliğinin hem mikrodalga üretim verimliliğine (elektrikten mikrodalga ışınımına dönüşüm) hem de mikrodalga absorpsiyon verimliliğine (mikrodalga ışınımından etkili ısıya dönüşüm) bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar, mikrodalga üretim verimliliğinin magnetronların kalitesi, yaşı ve çalışma sıcaklığı gibi faktörlere bağlı olduğunu ve bu verimliliğin genellikle %50-60 arasında değiştiğini, bu durumun elektrik gücünün neredeyse yarısının mikrodalga üretim sürecinde kaybolacağını ifade etmektedir (Ke vd. 2024). Konvansiyonel ısıtma sistemlerinde buhar kazanları, atık ısı geri kazanımı veya doğal gaz gibi alternatif enerji kaynakları kullanılabilirken, mikrodalga sistemleri yalnızca elektrik şebekesine bağımlı olarak çalışmaktadır. Bu durum, elektrik maliyetlerinin yüksek olduğu veya enerji arzının kesintili olduğu gelişmekte olan ülkelerde ve kırsal bölgelerde mikrodalga teknolojisinin

endüstriyel ölçekte uygulanmasını ekonomik açıdan dezavantajlı kılmaktadır (Nomanbhay ve Ong 2017).

3.5.5 Ham Madde Özelliklerine Duyarlılık

Mikrodalga destekli biyodizel üretim sistemlerinin önemli dezavantajlarından biri, bu sistemlerin ham maddenin dielektrik özelliklerine yüksek düzeyde duyarlı olmasıdır (Muley ve Boldor 2013). Bizualem ve Nurie (2024), bir reaksiyonda mikrodalga ısıtmanın etkinliğinin, frekans ve sıcaklığa bağlı olan çözücü veya malzemenin dielektrik özellikleri tarafından büyük ölçüde etkilendiğini belirtmişlerdir. Araştırmacılar, yağın dielektrik sabitindeki herhangi bir değişikliğin, yağın su absorbe ettiğini, katkı maddesinin oksitlendiğini veya zayıfladığını ya da yağ kimyasının değiştiğini gösterebileceğini vurgulamışlardır. Mikrodalga ısıtma, reaksiyon karışımındaki polar bileşikler arasında dipol-dipol etkileşimleri ve serbest iyonlar üzerinde iyonik polarizasyon mekanizmalarıyla ısı üretmektedir. Bu nedenle, düşük polar özellik gösteren yağlar (doymuş yağlar gibi) mikrodalga enerjisini zayıf absorbe etmekte ve ısıtma verimliliği düşmektedir (El Sherbiny vd. 2010). Konvansiyonel ısıtma sistemlerinde ise ısı transferi iletim ve konveksiyon yoluyla gerçekleştiğinden, ham maddenin polar veya apolar yapısından bağımsız olarak homojen ısıtma sağlanabilmektedir. Bu durum, farklı yağ türleri ve kaliteleri için mikrodalga sistemlerinin özel optimizasyon gereksinimleri doğurarak süreç esnekliğini sınırlandırmakta ve işletme maliyetlerini artırmaktadır (Bizualem ve Nurie 2024).

3.5.6 Sıcaklık Kontrolü Zorlukları

Mikrodalga destekli transesterifikasyon sistemlerinin önemli dezavantajlarından biri, reaktör içindeki sıcaklık dağılımının doğru bir şekilde izlenmesi ve kontrol edilmesinin zorluğudur. Mazubert vd. (2014), birçok yayının mikrodalga ile biyodizel üretiminde iyileştirmeler bildirdiğini, ancak mikrodalga reaktörlerindeki zayıf sıcaklık ölçümlerinin yanıltıcı reaksiyon performanslarına yol açtığını vurgulamışlardır. Araştırmacılar, konvansiyonel olarak ısıtılan reaktörlerle karşılaştırmalı çalışmalarında, sıcaklık izlemenin kızılötesi sensörlerden ziyade fiber optik sensörlerle çok daha doğru bir şekilde

gerçekleştirilebildiğini ortaya koymuşlardır. Çalışmada, mikrodalga reaktöründe gözlemlenen sözde "mikrodalga etkisinin" ana nedeninin sıcaklığın eksik tahmin edilmesi olduğu ve bu durumun metanolün aşırı ısınmasıyla ilişkilendirilebileceği belirtilmiştir (Mazubert vd. 2014). Konvansiyonel ısıtma sistemlerinde ise iletim ve konveksiyon yoluyla ısı transferi gerçekleştiği için sıcaklık dağılımı daha homojen ve öngörülebilir olmakta, standart termokupl sensörlerle güvenilir ölçümler yapılabilmektedir. Bu durum, mikrodalga sistemlerinin endüstriyel ölçekte uygulanmasında gelişmiş sıcaklık kontrol sistemleri (fiber optik sensörler, IR kameralar) gerektirmesine ve dolayısıyla sistem maliyetinin artmasına neden olmaktadır (Priecel ve Lopez-Sanchez 2018).

4. YANIT YÜZEY METODU ve NANOPARTİKÜLLER

4.1 Yanıt Yüzey Metodu ile Biyodizel Optimizasyonu

4.1.1 Yanıt Yüzey Metodunun Tanımı ve Temel Kavramsal Çerçevesi

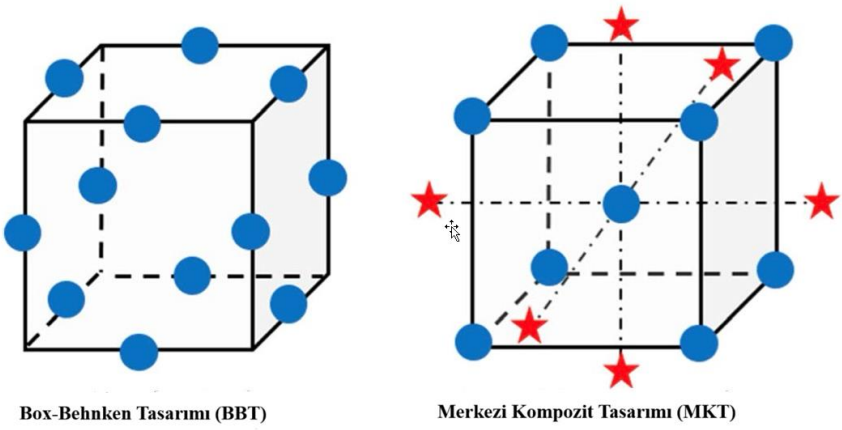
Yanıt yüzey metodu (YYM), bir veya daha fazla bağımsız değişken ile yanıt değişkenleri arasındaki ilişkilerin matematiksel ve istatistiksel teknikler kullanılarak modellenmesini ve optimize edilmesini sağlayan deneysel bir yaklaşımdır. İlk olarak 1951 yılında Box ve Wilson tarafından kimya endüstrisinde üretim süreçlerinin iyileştirilmesi amacıyla geliştirilen bu yöntem, yüksek verim ve saflığı düşük maliyetle elde etmeyi hedeflemiştir (Lamidi vd. 2022). YYM, teorik modellerin kullanışsız, zaman alıcı, verimsiz veya güvenilmez olduğu durumlarda, bağımsız değişkenler ile yanıtlar arasındaki fonksiyonel ilişkiyi ampirik bir model aracılığıyla tanımlamaktadır.

YYM'nin temel yapısı, deney tasarımı, regresyon analizi ve optimizasyon olmak üzere üç ana bileşenden oluşmaktadır. Deney tasarımı aşamasında, faktörlerin sistematik olarak değiştirilmesi ve karşılık gelen yanıtların gözlemlenmesi için faktöriyel tasarım ve merkezi kompozit tasarım (MKT) gibi istatistiksel yöntemler kullanılmaktadır (Datri vd. 2023). Regresyon analizi aşamasında, toplanan veriler kullanılarak yanıt yüzeyini matematiksel olarak temsil eden polinom denklemler oluşturulur. Genellikle birinci veya ikinci dereceden polinom modelleri tercih edilmekte olup, yanıtın bağımsız değişkenlerin doğrusal fonksiyonu ile iyi temsil edilemediği durumlarda eğrilik etkilerini tahmin etmek için ikinci dereceden modeller kullanılmaktadır (Reji ve Kumar 2022). Optimizasyon aşamasında ise oluşturulan model yardımıyla istenilen yanıt değerlerini sağlayan optimum faktör seviyeleri belirlenmektedir.

YYM'nin çok değişkenli sistemlerde sağladığı önemli avantajlar bulunmaktadır. Geleneksel tek değişkenli optimizasyon yaklaşımlarında, bir parametre değiştirilirken diğerleri sabit tutulmakta ve bu durum değişkenler arasındaki etkileşimlerin gözden kaçırılmasına neden olmaktadır. YYM ise faktörlerin hem tekil etkilerini hem de ikili ve çoklu etkileşimlerini eş zamanlı olarak değerlendirme imkânı sunmaktadır (Wang vd. 2023). Ayrıca YYM, sınırlı sayıda deneysel çalışma ile sistem davranışını güvenilir bir

şekilde tahmin edebilen ampirik modeller oluşturarak zaman ve maliyet tasarrufu sağlamaktadır. Djimtoingar vd. (2022) tarafından yapılan derleme çalışmasında, YYM'nin en önemli avantajının azaltılmış deney sayısı ile istatistiksel olarak geçerli sonuçlar elde edilmesini mümkün kılması olduğu vurgulanmıştır.

YYM uygulamalarında en yaygın kullanılan deney tasarımları arasında merkezi kompozit tasarım (MKT) ve Box-Behnken tasarımı (BBT) yer almaktadır. Şekil 4.1'de MKT ve BBT deney tasarımının şematik diyagramı görülmektedir. MKT, tam faktöriyel veya kesirli faktöriyel tasarıma merkez ve eksenel (yıldız) noktaları ekleyerek ikinci dereceden modellerin etkin bir şekilde tahmin edilmesini sağlamaktadır (Balamurugan vd. 2024). BBT ise daha az deney noktası gerektirmesi ve aşırı faktör kombinasyonlarından kaçınması nedeniyle ekonomik bir alternatif sunmaktadır. Her iki tasarım da üç boyutlu yanıt yüzeyleri ve kontur grafikleri aracılığıyla faktör-yanıt ilişkilerinin görsel olarak yorumlanmasına olanak tanımaktadır (Devasa 2023).



Şekil 4.1 BBT ve MKT deney tasarımının şematik diyagramı (Zhuang vd. 2021).

YYM, kimya mühendisliği, gıda teknolojisi, biyoteknoloji, ilaç endüstrisi, çevre mühendisliği ve enerji sistemleri gibi çok çeşitli alanlarda başarıyla uygulanmaktadır. Özellikle fermentasyon ortamı optimizasyonu, enzim üretimi, ekstraksiyon süreçleri ve katalitik reaksiyonların optimizasyonunda YYM etkin bir araç olarak kullanılmaktadır (Chen vd. 2022). Otomotiv endüstrisinde ise yanma optimizasyonu, yakıt verimliliğinin artırılması, emisyonların azaltılması ve malzeme işleme süreçlerinin iyileştirilmesinde YYM'den yararlanılmaktadır (Mahfud vd. 2025).

Biyodizel üretim süreçleri, reaksiyon sıcaklığı, alkol/yağ molar oranı, katalizör konsantrasyonu ve reaksiyon süresi gibi birbiriyle etkileşimli çok sayıda parametreye bağlı olduğu için YYM bu alanda yaygın olarak tercih edilen bir optimizasyon aracıdır. Hamze vd. (2015) tarafından yapılan çalışmada, Box-Behnken tasarımı kullanılarak atık pişirme yağından biyodizel üretimi optimize edilmiş ve %99,38 verim elde edilmiştir. Benzer şekilde, motor performansı ve emisyon karakteristiklerinin optimizasyonunda da YYM başarıyla uygulanmaktadır. Kumar vd. (2020) jatropha-alg yağı karışımından üretilen biyodizelin motor performansını YYM ile optimize etmiş ve biyodizel karışımlarının egzoz emisyonlarında önemli azalmalar sağladığını belirlemiştir. Bu bağlamda YYM, hem biyodizel üretim parametrelerinin hem de motor çalışma koşullarının optimizasyonunda güçlü bir istatistiksel araç olarak öne çıkmaktadır.

4.1.2 Yanıt Yüzey Metodunun Biyodizel Üretiminde Kullanım Amacı

Biyodizel üretim süreçleri; hammadde özellikleri, alkol/yağ molar oranı, katalizör türü ve konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve süresi gibi çok sayıda işlem parametresine bağlı karmaşık sistemlerdir. Bu parametrelerin her biri biyodizel verimi, ürün saflığı ve enerji tüketimi üzerinde doğrudan etkili olmakla birlikte, parametreler arasındaki karşılıklı etkileşimler de proses performansını belirlemede kritik rol oynamaktadır. Transesterifikasyon reaksiyonunun verimi; sıcaklık, katalizör konsantrasyonu, metanol/yağ molar oranı ve reaksiyon süresi gibi çeşitli anahtar parametrelerden doğrudan etkilenmektedir (Yahya vd. 2025). Bu değişkenlerin optimizasyonu, transesterifikasyon reaksiyonlarının başarısı için hayati öneme sahiptir. Geleneksel optimizasyon yöntemleri, diğer faktörleri sabit tutarken tek bir faktörü değiştirmeyi içermekte olup bu yaklaşım zaman alıcı olmakta ve çok sayıda deney gerektirmektedir (Yahya vd. 2025).

4.1.2.1 Tek Değişkenli Yaklaşımın Sınırları

Geleneksel tek değişkenli deneysel yaklaşımlar, biyodizel üretim proseslerinin optimizasyonunda ciddi sınırlamalar içermektedir. Bu klasik yöntemde, bir değişken optimize edilirken diğer tüm değişkenler sabit tutulmakta ve bu durum parametreler

arasındaki etkileşimlerin göz ardı edilmesine yol açmaktadır. Biyodizel proses optimizasyonunda standart yaklaşım olan tek faktör tekniği, çeşitli faktörler arasındaki potansiyel etkileşim etkilerini dikkate almamaktadır (Yadav vd. 2025). Bu durum, gerçek optimum koşulların belirlenmesini zorlaştırmakta ve yanıltıcı sonuçlara neden olabilmektedir. Ayrıca Ngomade vd. (2022), transesterifikasyon sürecini etkileyen parametrelerin klasik optimizasyonlarla etkin bir şekilde kontrol edilmesinin giderek zorlaştığını ve maliyetli hale geldiğini vurgulamıştır. Tek değişkenli yaklaşımın bir diğer önemli dezavantajı, optimum koşulların belirlenmesi için gereken deney sayısının çok fazla olmasıdır. Örneğin, dört faktörün her biri beş seviyede incelendiğinde, tam faktöriyel tasarım 625 deney gerektirmektedir. Bu durum hem zaman hem de maliyet açısından pratik olmayan bir yük oluşturmaktadır (Ngomade vd. 2022). Danane vd. (2022), tek faktör klasik optimizasyon yönteminin bağımsız değişkenler arasındaki etkileşimleri dikkate almadığını ve bu sorunu çözmek için yanıt yüzey metodolojisinin (YYM) kullanıldığını belirtmiştir. YYM, biyodizel üretim süreçlerinde deneysel verimliliği artıran, maliyetleri düşüren ve sürdürülebilir üretim hedeflerine katkı sağlayan bütüncül bir optimizasyon yaklaşımı sunmaktadır.

4.1.2.2 Parametre Etkileşimlerinin Önemi

Biyodizel üretiminde proses parametreleri birbirinden bağımsız hareket etmemekte, aksine karmaşık etkileşimler sergilemektedir. YYM, bağımsız değişkenlerin hem bireysel hem de kombine etkilerinin analizine olanak tanımakta ve bu etkiler yanıt değişkenini önemli ölçüde etkilemektedir (Mekonnen ve Sendekie 2021). Özellikle sıcaklık–metanol oranı, metanol oranı–katalizör konsantrasyonu ve sıcaklık–katalizör konsantrasyonu arasındaki etkileşimler, biyodizel verimi üzerinde belirleyici rol oynamaktadır.

Literatürde yapılan çalışmalar, parametre etkileşimlerinin kritik önemini açıkça ortaya koymaktadır. Yamin vd. (2024), atık pişirme yağından biyodizel üretiminde tüm katalizörler için reaksiyon süresi ile yağ/metanol oranı arasında güçlü bir etkileşim olduğunu göstermiştir. Ngige vd. (2023) ise reaksiyon sıcaklığı ile katalizör konsantrasyonu arasındaki etkileşimin en önemli faktör olduğunu belirlemişlerdir. Bu

bulgular, tek değişkenli optimizasyon yaklaşımlarının neden yetersiz kaldığını ve YYM gibi çok değişkenli yöntemlerin gerekliliğini açıkça ortaya koymaktadır.

Parametrelerin bireysel etkileri de farklı düzeylerde önem taşımaktadır. Mekonnen ve Sendekie (2021), katalizör konsantrasyonu ve metanol/yağ molar oranının etkileşimleriyle birlikte, reaksiyon sıcaklığının hem tek başına hem de kombine etkilerine kıyasla verim üzerinde daha belirleyici olduğunu tespit etmiştir. Benzer şekilde, Aristizábal-Alzate vd. (2025), biyodizel verimi üzerindeki etkilerin Pareto grafiği analizinde katalizör ağırlığının verim üzerinde önemli bir negatif etkiye sahip olduğunu, yani katalizör yüklemesindeki artışın verimde düşüşe yol açtığını belirlemiştir.

4.1.2.3 Eş Zamanlı Optimizasyon

YYM'nin biyodizel üretimindeki en önemli avantajlarından biri, birden fazla yanıt değişkeninin eş zamanlı olarak optimize edilebilmesidir. Çoklu yanıt optimizasyonu için arzu edilebilirlik fonksiyonu yaklaşımı uygulanmakta ve bu yöntem optimum giriş parametrelerinin belirlenmesini sağlamaktadır (Yahya vd. 2025). Bu yaklaşım sayesinde maksimum biyodizel verimi elde edilirken, aynı zamanda minimum viskozite, uygun yoğunluk ve düşük enerji tüketimi gibi hedeflere ulaşılabilmektedir. YYM'nin çoklu yanıt optimizasyonu kapasitesi, proses ekonomisi açısından da büyük avantajlar sunmaktadır. Bajwa vd. (2024), atık pişirme yağı ve susam yağı karışımından biyodizel üretiminde YYM kullanarak işlem parametreleri arasındaki etkileşimi geliştirmiş ve %94 biyodizel verimi elde etmiştir. Kumar vd. (2024), YYM'yi NSGA-II tekniği ile birleştirerek performans, yanma ve emisyon özelliklerinin eş zamanlı optimizasyonunu başarıyla gerçekleştirmiştir. Bu hibrit yaklaşım, özgül yakıt tüketimi (ÖYT), indike termal verim (İTV) ve farklı emisyon parametrelerinin aynı anda optimize edilmesine olanak tanımaktadır (Kumar vd. 2024).

Dubey vd. (2022), atık pişirme soya yağı biyodizeli ile ultra düşük kükürtlü dizelin ikili karışımlarının motor performansı ve emisyonlarını YYM kullanarak optimize etmiştir. Çalışmada İTV maksimize edilirken, BSFC, duman, NO_x, CO ve HC emisyonları minimize edilmiştir. %35 biyodizel karışımı ile %15 EGR kombinasyonu (B35EGR15)

maksimum arzu edilirlik değeri olan 0,928'e ulaşmıştır. Bu sonuçlar, YYM'nin biyodizel üretiminde yalnızca verim optimizasyonu için değil, aynı zamanda çevresel performansın iyileştirilmesi için de güçlü bir araç olduğunu göstermektedir (Dubey vd. 2022).

4.1.3 Konvansiyonel Yöntemle Üretilen Biyodizel Çalışmaları ve Yanıt Yüzey Metodu Uygulamaları

Biyodizel üretiminde konvansiyonel ısıtma yöntemi, transesterifikasyon reaksiyonunun gerçekleştirilmesinde en yaygın kullanılan tekniktir. Bu yöntemde, yağ-alkol-katalizör karışımı konvansiyonel ısıtma kaynakları (sıcak su banyosu, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı veya elektrikli ısıtıcılar) kullanılarak belirli bir sıcaklığa getirilerek reaksiyonun ilerlemesi sağlanmaktadır. Konvansiyonel ısıtma yönteminin temel dezavantajı, yeterli reaksiyon süresinin genellikle 1 ila 8 saat arasında değişmesi ve bu sürecin önemli miktarda enerji gerektirmesidir (Ghasemzadeh vd. 2025). Isıtma ve karıştırma proseslerinde yüksek enerji tüketimi, üretim maliyetlerinin artmasına yol açmaktadır.

Bu bölümde, konvansiyonel ısıtma tekniği kullanılarak gerçekleştirilen ve YYM ile optimize edilen biyodizel üretim çalışmaları kapsamlı bir şekilde incelenecektir. Değişken parametrelerin verim üzerine etkisi detaylı bir şekilde değerlendirilecektir.

Ramadhas vd. (2005), serbest yağ asidi içeriği yüksek olan kauçuk tohumu yağından biyodizel üretimini incelemiş ve bu tür hammaddeler için iki aşamalı asit–baz katalizli bir proses önermiştir. Çalışmada, ilk aşamada asit katalizli esterifikasyon, ikinci aşamada ise alkali katalizli transesterifikasyon uygulanmıştır. Alkol olarak metanol, katalizör olarak ise sırasıyla H_2SO_4 ve NaOH kullanılmıştır. Birinci aşamada gerçekleştirilen esterifikasyon işleminde, %0,5 (v/v) H_2SO_4, 6:1 metanol/yağ molar oranı, 50 °C sıcaklık ve 30 dk reaksiyon süresi kullanılmıştır. Kauçuk tohumu yağı yaklaşık %17 serbest yağ asidi içermektedir. Bu aşama ile serbest yağ asidi miktarı azaltılmakta ve sabunlaşma riski ortadan kalkmaktadır. İkinci aşamada ise ön işlem görmüş yağ, %0,5 (w/w) NaOH, 9:1 metanol/yağ molar oranı, 45 °C sıcaklık ve 30 dk süre altında alkali transesterifikasyona tabi tutulmuştur. Çalışmanın temel bulguları, yüksek serbest yağ asidi içeren yağların doğrudan baz katalizli transesterifikasyona uygun olmadığını, bu durumda yoğun

sabunlaşma ve faz ayrımı problemleri oluştuğunu açıkça ortaya koymuştur. Buna karşılık, uygulanan iki aşamalı esterifikasyon–transesterifikasyon prosesi sayesinde yüksek serbest yağ asidi içeren kauçuk tohumu yağından %90'ın üzerinde biyodizel verimini 60 dakikalık toplam reaksiyon süresinde elde edebilmişlerdir.

Leung ve Guo (2006), taze kanola yağı ve atık kızartma yağı kullanarak biyodizel üretiminde alkali katalizli transesterifikasyonun parametrelerini optimize etmiştir. Çalışmada katalizör olarak NaOH, alkol olarak metanol kullanılmış ve optimizasyon tek faktör değişimi yaklaşımı ile gerçekleştirilmiştir. İncelenen başlıca parametreler; katalizör miktarı (%0,5–1,5 NaOH), metanol/yağ molar oranı (3:1–15:1), reaksiyon sıcaklığı (20–70 °C), reaksiyon süresi (15–60 dk) ve karıştırma hızı (100–600 d/d) olarak belirlenmiştir. Taze kanola yağı için optimum koşullar %1,0 NaOH, 7:1 metanol/yağ molar oranı, 60 °C sıcaklık ve 20 dakika reaksiyon süresi olarak tespit edilmiştir. Bu koşullarda %93,5 biyodizel verimi elde edilmiştir. Atık kızartma yağı için ise optimum katalizör miktarı %1,1 NaOH olarak belirlenmiş olup, diğer parametreler aynı kalmış (7:1 molar oran, 60 °C, 20 dakika), ancak elde edilen maksimum verim %88,8 ile daha düşük bulunmuştur. Çalışmanın temel bulguları, atık yağlardaki serbest yağ asidi ve nem içeriğinin transesterifikasyon verimini olumsuz etkilediğini ve özellikle sabunlaşma ile faz ayrımı problemlerine yol açtığını göstermiştir. Ayrıca reaksiyon sıcaklığının 60 °C'nin üzerine çıkarılması, metanolün kaynama noktasına yaklaşılması nedeniyle alkol kaybına ve verim düşüşüne neden olmaktadır. Karıştırma hızının artırılması, 100 d/d'dan 600 d/d'ya kadar kütle transferini iyileştirerek verimi artırmıştır. Ancak 600 d/d'nın üzerindeki değerlerin verime anlamlı bir katkı sağlamadığı belirlenmiştir.

Georgogianni vd. (2008), ayçiçeği tohumu yağından biyodizel üretiminde konvansiyonel ve in-situ transesterifikasyon yöntemlerini karşılaştırmalı olarak incelemiştir. Çalışmada katalizör olarak %1 (w/w) NaOH, alkol olarak metanol ve etanol, karıştırma yöntemi olarak ise mekanik karıştırma (600 d/d) kullanılmıştır. Reaksiyonlar oda sıcaklığı ile 60 °C arasında, 6:1 alkol/yağ molar oranında gerçekleştirilmiştir. Konvansiyonel transesterifikasyon deneylerinde, metanol kullanımı ile mekanik karıştırma altında 20 dakika içerisinde yaklaşık %95 metil ester verimine ulaşılmıştır. Buna karşılık enerji tüketimi açısından değerlendirildiğinde, mekanik karıştırmalı konvansiyonel sistemin

yaklaşık 0,31 kWh enerji tükettiği belirlenmiştir. Bu değer, literatürde bildirilen ultrasonik ve mikrodalga destekli transesterifikasyon yöntemlerine kıyasla daha yüksek bulunmuştur. Bu sonuç, konvansiyonel karıştırmanın düşük yatırım maliyetine rağmen enerji verimliliği açısından sınırlı kaldığını ve proses yoğunlaştırma tekniklerinin avantajlı olabileceğini ortaya koymaktadır.

Boz ve Sunal (2009), kanola yağından çinko oksit destekli katalizör kullanarak transesterifikasyon yöntemi ile biyodizel üretmişlerdir. Çinko-oksit destekli katalizörleri KOH ve K_2CO_3 bileşiklerinin sulu çözeltileri ile birlikte emdirme metodu ile hazırlamışlardır. Biyodizel üretimini metanol ile gerçekleştirmişlerdir. Biyodizel üretimini 25-60 C° sıcaklık aralığında ve 6/1-15/1 metanol/yağ oranlarında gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada aynı zamanda alkol/yağ oranı, reaksiyon zamanı, reaktör sıcaklığı, katalizör türü ve alkol türü gibi parametrelerin biyodizel verimine etkisini araştırmışlardır. 6/1 ve 12/1 alkol/yağ oranlarında, sıcaklığın 25 C°'den 60 C° çıkmasıyla biyodizel dönüşüm veriminin de arttığını gözlemlemişlerdir. Metanol miktarının 15/1'e çıkarılması biyodizel verimini düşürdüğünü ve bunun metanol miktarının reaksiyon karışımındaki miktarı arttıkça karışımın hacimce arttığı ve katalizör miktarının yetersiz kaldığını vurgulamışlardır. Reaksiyon suresinin artmasıyla biyodizel veriminin arttığını göstermişlerdir. İlk 1 saat içerisinde reaksiyon veriminin %90 a ulaştığını ve 7. Saatten sonra dengeye ulaşıp %95 verim elde edildiğini belirtmişlerdir. Ayrıca katalizör miktarının yağ miktarına göre ağırlıkça %3 e kadar ulaşması verimi %95 e çıkarmıştır. Ancak %3 ile %6 arasında verim sabit kalmıştır. Ayrıca metanol ve etanol kullanarak 60 °C reaksiyon sıcaklığında farklı alkol/yağ oranlarında biyodizel üreterek verimlerini karşılaştırmışlardır. Etanol ile elde edilen dönüşüm verimlerinin metanolden çok daha düşük olduğunu gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak, optimum biyodizel verimini 60 C° reaksiyon sıcaklığı, 7 saat reaksiyon süresi, 12/1 alkol yağ oranlarında ZnO/KOH ve ZnO/K_2CO_3 katalizörleri için sırasıyla %94 ve %96 olarak elde etmişlerdir.

Apita vd. (2011), jatropha yağından biyodizel üretimini YYM ve faktöriyel tasarım kullanarak optimize etmiştir. Reaksiyon sucaklığı, metanol/yağ molar oranı ve karıştırma hızının biyodizel verimi ve saflığı üzerindeki etkileri ve etkileşimleri incelenmiştir. Tüm faktörlerin etkileşimleri hem verim hem de saflık yanıtları üzerinde anlamlı bulunmuştur.

Reaksiyon sucaklığı ve metanol/yağ molar oranının ana etkileri verim üzerinde, yalnızca sıcaklık ana etkisi ise biyodizel saflığı üzerinde anlamlı bulunmuştur. Optimum koşullar; 54°C reaksiyon sıcaklığı, 6:1 metanol/yağ molar oranı ve 660 d/d karıştırma hızı olarak belirlenmiştir. Bu koşullarla %95 biyodizel verimi ve %97 saflık elde edilmiştir.

Koohikamali vd. (2012), rafine ayçiçek yağından sodyum metoksit ($NaOCH_3$) katalizörü kullanarak biyodizel üretimini YYM yardımıyla optimize etmiştir. Çalışmada reaksiyon süresi (60–180 dk), fazla stokiyometrik metanol miktarı (%25–125 w/w) ve katalizör konsantrasyonu (%0,1–0,9 w/w) bağımsız değişkenler olarak değerlendirilmiş, reaksiyon sıcaklığı 60 °C'de sabit tutulmuştur. ANOVA analizleri, reaksiyon süresinin metil ester verimi üzerinde en anlamlı parametre olduğunu ortaya koymuştur ($p < 0,001$). Reaksiyon süresi ile biyodizel verimi arasında negatif bir korelasyon tespit edilmiş olup, sürenin artmasıyla ester hidrolizi ve ters reaksiyonların meydana gelmesi sonucu verimde düşüş gözlenmiştir. Bu nedenle optimum reaksiyon süresi 60 dk olarak belirlenmiştir. Katalizör konsantrasyonu, verim üzerinde ikinci en etkili parametre ($p = 0,001$) olarak bulunmuştur. Katalizör miktarındaki artışın transesterifikasyon hızını ve biyodizel verimini artırmıştır. Optimum katalizör konsantrasyonu %0,5 (w/w) olarak tespit edilmiştir. Daha yüksek katalizör kullanımlarının verimi artırmadığı, aksine ekonomik ve operasyonel dezavantajlar oluşturduğu belirlenmiştir. Metanol/yağ oranının lineer etkisi istatistiksel olarak anlamsız bulunmasına rağmen ($p = 0,625$), kuadratik etkisi anlamlı çıkmıştır ($p = 0,001$). Stokiyometrik miktarın %25 fazlasına karşılık gelen metanol oranı (yaklaşık 3,75:1 molar oran) optimum değer olarak belirlenmiş, %75–125 aralığında fazla metanol kullanımı ise gliserolün biyodizel fazında çözünürlüğünü artırarak faz ayrımını zorlaştırmış ve verimde düşüşe neden olmuştur. Optimum koşullar altında (60 dk reaksiyon süresi, %25 fazla stokiyometrik metanol, %0,5 $NaOCH_3$ katalizörü, 60 °C reaksiyon sıcaklığı), %100 metil ester içeriğine ulaşılmıştır. Geliştirilen modelin yeterliliği $R^2 = 0,889$ olarak hesaplanmış ve deneysel sonuçlar ile model tahminleri arasında istatistiksel olarak anlamlı bir fark bulunmamıştır ($p \geq 0,05$). Üretilen biyodizelin özgül ağırlık (0,87 kg/m^3), kinematik viskozite (4,1 m^2/s) ve parlama noktası (150 °C) gibi yakıt özelliklerinin ASTM D6751 standartlarına uygun olduğu belirlenmiştir.

Mumtaz vd. (2012), pirinç kepeği ve ayçiçek yağlarından kimyasal ve enzimatik transesterifikasyon ile biyodizel üretimini YYM kullanarak optimize etmiştir. Ayçiçek yağı için optimal biyodizel verimleri sırasıyla NaOH, KOH, $NaOCH_3$, NOVOZYME-435 ve A.n. Lipaz katalizörleri ile %65,6, %82,1, %92,5, %72,6 ve %50,4 olarak belirlenmiştir. Pirinç kepeği yağı için ise aynı katalizörlerle sırasıyla %65,3, %73,4, %96,5, %89,3 ve %41,7 verim elde edilmiştir. ANOVA ve yanıt yüzeyi grafikleri ile incelenen reaksiyon parametrelerinin anlamlı etkileri belirlenmiştir.

Mumtaz vd. (2014) tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise palm yağının kimyasal ve enzimatik transesterifikasyon reaksiyonunu YYM kullanarak optimize edilmiş ve biyodizelin egzoz emisyon seviyelerini değerlendirilmiştir. KOH'un katalizör olarak kullanıldığı transesterifikasyon reaksiyonu için optimum koşullar; %0,75 KOH, 6:1 metanol/yağ molar oranı, 45°C reaksiyon sıcaklığı ve 90 dk reaksiyon süresi olarak belirlenmiş ve %92,7 verim elde edilmiştir. $NaOCH_3$'ün katalizör olarak kullanımı ile ise %0,75 katalizör konsantrasyonu, 6:1 molar oran, 45°C sıcaklık ve 90 dk sürede %95,4 verim sağlanmıştır.

Umar ve Deswal (2019), soya yağı kullanılarak sodyum hidroksit (NaOH) katalizörü eşliğinde gerçekleştirilen biyodizel üretim sürecini düşük sıcaklık koşullarında optimize etmeyi amaçlamıştır. Transesterifikasyon reaksiyonu sabit 50 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Bu parametrelerinin optimizasyonu için BBT ile YYM kullanılmıştır. Enerji tüketimini azaltmayı hedefleyen bu yaklaşım kapsamında, Design Expert 11 yazılımı aracılığıyla toplam 17 deney gerçekleştirilmiştir. Metanol/yağ molar oranı (6:1–12:1), katalizör miktarı (%1–2, w/w) ve reaksiyon süresi (30–60 dk) bağımsız değişkenler olarak belirlenmiştir. Katalizör miktarı, reaksiyon verimini doğrudan etkileyen en kritik parametrelerden biri olarak belirlenmiştir. %1 katalizör konsantrasyonunda reaksiyon hızının yetersiz kaldığı, katalizör oranının artırılmasıyla birlikte verimde artış sağlandığı belirlenmiştir. En yüksek verim %1,8 (w/w) katalizör konsantrasyonunda elde edilmiştir. Bununla birlikte, katalizör oranının %2'nin üzerine çıkması durumunda sabunlaşma eğiliminin arttığı ve bu durumun biyodizel verimini olumsuz yönde etkilediği ifade edilmiştir. Reaksiyon süresinin etkisi incelendiğinde, 30–60 dk aralığında optimum sürenin yaklaşık 34 dakika olduğu belirlenmiştir. Daha uzun reaksiyon sürelerinde ester

hidrolizi ve geri yöndeki reaksiyonların devreye girmesi nedeniyle biyodizel veriminde azalma meydana geldiği tespit edilmiştir. Belirlenen optimum koşullar altında (8:1 metanol/yağ molar oranı, %1,8 NaOH katalizör konsantrasyonu, 34 dakika reaksiyon süresi ve 50 °C reaksiyon sıcaklığı) biyodizel verimi %80,86 olarak elde edilmiştir.

Elango vd. (2019), hint yağının transesterifikasyon reaksiyonunu YYM tabanlı MKT kullanarak optimize etmiştir. İlk olarak reaksiyon süresi, katalizör konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve yağ/metanol molar oranı gibi transesterifikasyon parametreleri konvansiyonel ısıtma yöntemiyle optimize edilmiş, ardından istatistiksel tabanlı YYM yöntemi uygulanmıştır. Optimize edilmiş deneysel sonuçlara göre, 60°C reaksiyon sıcaklığı, %1,25 (w/w) KOH katalizör konsantrasyonu ve 1:12 yağ:metanol molar oranı koşullarında 60 dk reaksiyon süresi ile maksimum %94,9 yağ asidi metil ester verimi elde edilmiştir. Bu değer, tahmin edilen verimle (%93,7) uyumludur. ANOVA istatistikleri, modelin R^2 değeri 0,937 ile oldukça anlamlı olduğunu göstermiştir.

Ayoola vd. (2020), atık soya yağından biyodizel üretimini NaOH ve KOH baz katalizörleri kullanarak ayrı ayrı incelemiş ve proses parametreleri ile biyodizel verimi arasındaki ilişkiyi modellemek amacıyla yapay sinir ağları (YSA) ve YYM gibi istatistiksel optimizasyon tekniklerinden yararlanmıştır. Çalışmada metanol/yağ mol oranı (6–12), katalizör konsantrasyonu (%0,7–1,7 w/w), reaksiyon sıcaklığı (48–62 °C) ve reaksiyon süresi (50–90 dk) bağımsız değişkenler olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre katalizör konsantrasyonunun biyodizel verimi üzerinde belirgin bir etkisi olduğu, %0,7'den %1,2'ye kadar artışın verimi önemli ölçüde yükselttiği, ancak %1,7 seviyesinde sabunlaşma reaksiyonlarının artması nedeniyle verimin düştüğü tespit edilmiştir. KOH katalizörünün, NaOH'a kıyasla daha yüksek biyodizel verimi sağladığı ve her iki katalizör için de optimum konsantrasyon aralığının %1,0–1,2 olduğu ifade edilmiştir. Metanol/yağ mol oranının 6:1'den 9:1'e çıkarılması verimi artırırken, 12:1 oranında aşırı metanolün gliserin faz ayrımını zorlaştırması nedeniyle verimde hafif bir azalma gözlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı açısından 55 °C'nin optimum değer olduğu, daha düşük sıcaklıklarda reaksiyon hızının yavaşladığı, 62 °C'de ise metanol buharlaşmasına bağlı verim kayıplarının meydana geldiği belirtilmiştir. Benzer şekilde,

reaksiyon süresi 70 dakika olarak belirlendiğinde maksimum verime ulaşılmış, daha uzun sürelerde ters reaksiyonların başlamasıyla verimde düşüş gözlenmiştir.

Kumar vd. (2020), jatropha–alg yağı karışımından biyodizel üretiminde proses parametrelerinin optimizasyonunu YYM kullanarak incelemiştir. Çalışmada metanol/yağ molar oranı (4:1–8:1), KOH katalizör konsantrasyonu (%0,5–1,5 w/w), reaksiyon süresi (60–120 dk) ve reaksiyon sıcaklığı (50–70 °C) bağımsız değişkenler olarak belirlenmiştir. Katalizör konsantrasyonunun biyodizel verimi üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğu, %0,5 KOH seviyesinde düşük katalitik aktivite nedeniyle reaksiyonun tam olarak gerçekleşmediği, %1,0 konsantrasyonunda ise maksimum dönüşüm oranına ulaşıldığı ifade edilmiştir. Katalizör konsantrasyonunun %1,5'e çıkarılması durumunda, serbest yağ asitleri ile gerçekleşen yan reaksiyonlar sonucu sabun oluşumunun arttığı ve bunun biyodizel verimini olumsuz etkilediği belirlenmiştir. Metanol/yağ molar oranı açısından 4:1 seviyesinde stokiyometrik yetersizlik nedeniyle düşük verim elde edilirken, 6:1 oranında en yüksek biyodizel dönüşümünün sağlandığı, 8:1 oranında ise aşırı metanolün gliserin faz ayrımını zorlaştırarak verimde düşüşe neden olduğu ifade edilmiştir. Reaksiyon süresinin 60 dk'da tamamlanmadığı, 90 dk'da optimum biyodizel verimine ulaşıldığı, 120 dk'da ise tersinir reaksiyonların başladığı gözlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı bakımından 50 °C'de reaksiyon kinetiğinin yavaş olduğu, 60 °C'nin optimum sıcaklık olarak belirlendiği ve 70 °C'de metanol buharlaşmasına bağlı verim kayıplarının meydana gelmiştir. İstatistiksel analiz sonuçları, geliştirilen YYM modelinin yüksek tahmin gücüne sahip olduğunu ortaya koymuş; model için R^2 ve düzeltilmiş R^2 değerleri sırasıyla 0,98 ve 0,97 olarak hesaplanmıştır. Model F-değerinin 74,42 olması ve tüm model terimlerinin $p < 0,05$ düzeyinde anlamlı bulunması, varyansın yaklaşık %98'inin model tarafından açıklandığını göstermiştir.

Chhabra vd. (2020), kauçuk yağından biyodizel üretimini YYM tabanlı BBT kullanarak optimize etmiştir. Dört bağımsız proses değişken ile farklı deneysel koşullar hesaplanmıştır. KOH katalizörü kullanılarak 12:1 metanol:yağ molar oranı ile %98,71 biyodizel verimi elde edilmiştir. Çalışmada ayrıca Prosopis julifera tohum yağından etanol çözücü ve magnezyum oksit nano-katalizör kullanılarak biyodizel üretimi de gerçekleştirilmiştir. 10:1 etanol/yağ oranı, %5 magnezyum oksit nano-katalizör

konsantrasyonu, 80 dk reaksiyon süresi, 45°C reaksiyon sıcaklığı ve 1000 d/d karıştırma hızı koşullarında %94,83 optimum biyodizel dönüşüm verimi elde edilmiştir.

Mekonnen ve Sendekie (2021), çöl hurması (*Balanites aegyptiaca*) tohum çekirdeği yağından biyodizel üretimini optimize etmiş ve proses parametrelerini YYM tabanlı BBT kullanarak incelemiştir. Çalışmada reaksiyon sıcaklığı (55–65 °C), metanol/yağ molar oranı (3:1–9:1) ve NaOH katalizör konsantrasyonu (%0,5–1,5 w/w) bağımsız değişkenler olarak belirlenmiş ve toplam 17 deney gerçekleştirilmiştir. ANOVA sonuçlarına göre katalizör oranı, yağ asidi metil ester verimi üzerinde en etkili parametre olarak tanımlanmıştır. NaOH konsantrasyonunun %0,5'ten %0,79'a çıkarılması ile biyodizel veriminin %90,54'ten %93,16'ya artmıştır. Ancak bu değerin üzerinde sabunlaşma reaksiyonlarının hızlanması nedeniyle verim belirgin şekilde azalmıştır. Özellikle %1,5 NaOH konsantrasyonunda verimin %64,8'e kadar düştüğü belirtilmiştir. Metanol/yağ molar oranı açısından 3:1 seviyesinde stokiyometrik yetersizlik nedeniyle düşük verim elde edilirken, 6:1 oranında belirgin bir artış gözlenmiş ve optimum molar oran 6,7:1 olarak belirlenmiştir. 9:1 oranında ise aşırı metanolün gliserin faz ayrımını zorlaştırması nedeniyle verimde hafif bir düşüş meydana gelmiştir. Reaksiyon sıcaklığı bakımından tasarımın merkez noktasında yer alan 60 °C'de en yüksek biyodizel verimi %91,6 olarak elde edilmiştir. Daha düşük sıcaklıklarda reaksiyon kinetiğinin yavaşladığı, 65 °C'de ise metanol buharlaşmasına bağlı kayıpların ortaya çıktığı ifade edilmiştir. YYM analizleri, katalizör konsantrasyonu ile metanol/yağ molar oranı arasındaki ikili etkileşimin en güçlü etkileşim olduğunu (F-değeri: 497,66) ve bu iki parametrenin birlikte optimize edilmesinin kritik önem taşıdığını göstermiştir. Geliştirilen ikinci dereceden regresyon modeli yüksek tahmin doğruluğu sergilemiştir. Bu model için R^2, düzeltilmiş R^2 ve tahmin edilen R^2 değerleri sırasıyla 0,9987, 0,9971 ve 0,9856 olarak hesaplanmıştır. Modelin yüksek istatistiksel anlamlılığı, 608,18 gibi oldukça yüksek bir F-değeri ve 4'ün çok üzerinde olan Düz.R^2 (85,231) değeriyle doğrulanmıştır. Optimum koşullar altında (60,5 °C, %0,79 NaOH ve 6,7:1 metanol/yağ molar oranı) %93,16 ± 1 yağ asidi metil ester verimi elde edilmiştir.

Harisha vd. (2021), pongamia yağı, hayvansal yağ ve atık pişirme yağı karışımından biyodizel üretimini YYM kullanarak optimize etmiştir. Deneyler, maksimum verim elde

etmek ve optimum proses koşullarını incelemek için YYM yardımıyla tasarlanmıştır. İki yağ numunesi hazırlanmıştır: Numune 01 (%50 pongamia, %25 atık pişirme yağı ve %25 hayvansal yağ) ve Numune 02 (%60 pongamia, %20 atık pişirme yağı ve %20 hayvansal yağ). 100 ml Numune 01 karışım yağı için 7,5:1 metanol/yağ molar oranı, %1 (w/w) katalizör konsantrasyonu, 60 dk reaksiyon süresi, 40 °C reaksiyon sıcaklığı ve 500 d/d karıştırma hızı koşullarında maksimum biyodizel verimi %98,29 olarak elde edilmiştir. 100 ml Numune 02 karışım yağı için ise 6: metanol/yağ molar oranı, %1,2 (w/w) katalizör konsantrasyonu, 75 dk reaksiyon süresi, 64 °C reaksiyon sıcaklığı ve 500 d/d karıştırma hızı ile maksimum biyodizel verimi %97,76 olarak belirlenmiştir.

Silva vd. (2021), palm yağından biyodizel üretimini YYM kullanarak optimize etmiş ve en yüksek verimi elde etmek için metanol/yağ molar oranı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi faktörlerini incelemiştir. Alkali transesterifikasyon reaksiyonunda katalizör olarak NaOH (%1 w/w) ile alkol olarak metanol kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Dört farklı metanol/yağ molar oranı (3:1, 4:1, 6:1 ve 8:1), üç farklı reaksiyon sıcaklığı (45°C, 52°C ve 60°C) ve üç farklı reaksiyon süresi (40, 60 ve 80 dk) kullanılmıştır. Palm yağı biyodizeli için en yüksek dönüşüm verimi 3:1 molar oran, 52°C sıcaklık ve 60 dk reaksiyon süresi koşullarında %93 olarak elde edilmiştir. Bu sonuç, molar oran artışıyla verimin arttığını gösteren önceki çalışmalardan farklı olup, metanol harcamalarının azaltılması açısından önemli ekonomik avantajlar sunmaktadır.

Nabizadeh vd. (2023), İran'daki yemek hizmeti veren tesislerinden toplanan atık pişirme yağından biyodizel üretimini D-optimal tasarıma dayalı YYM kullanarak optimize etmiştir. Biyodizel kalorifik değerini maksimize etmek için modelleme yapılmıştır. Modelleme sonuçlarına göre, maksimum kalorifik değer (9500,74 kcal/kg) için optimum koşullar; 50°C reaksiyonu sıcaklığı, 45 dk reaksiyon süresi, 10:1 metanol/S-WCO oranı ve %0,56 (w/w) katalizör konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Deneysel verilerin regresyon analizi, metanol/yağ oranı, katalizör konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı ile kalorifik değer arasında %95 güven düzeyinde anlamlı bir ilişki olduğunu ortaya koymuştur.

Kolakoti vd. (2023), mahua yağı kullanılarak biyodizel üretiminde reaksiyon koşullarının optimizasyonunu BBT destekli YYM ve genetik algoritma yaklaşımlarını birlikte kullanarak incelemiştir. Çalışmada katalizör konsantrasyonu (%0,3–0,9 w/w), metanol/yağ molar oranı (4:1–12:1), reaksiyon süresi (60–180 dk) ve reaksiyon sıcaklığı (40–60 °C) bağımsız değişkenler olarak belirlenmiştir. ANOVA sonuçlarına göre katalizör konsantrasyonu biyodizel verimi üzerinde en etkili parametre olarak tanımlanmıştır. Konsantrasyonun %0,3'ten %0,9'a artırılmasıyla verimde artış gözlenmiştir. Ancak yüksek katalizör seviyelerinde sabunlaşma reaksiyonlarının baskın hâle gelmesi nedeniyle verim düşmüştür. Genetik algoritma optimizasyonu sonucunda optimum katalizör konsantrasyonu %0,31 olarak belirlenmiştir. Metanol/yağ molar oranının 4:1'den 8:1'e yükseltilmesi verimi artırırken, 12:1 oranında aşırı metanolün reaksiyon dengesini olumsuz etkilemesi, gliserin faz ayrımını zorlaştırması ve ısı transferinde problemlere yol açması nedeniyle verimin %77,07'ye düştüğü gözlenmiştir. Reaksiyon süresi, katalizör konsantrasyonundan sonra ikinci en etkili parametre olarak tanımlanmıştır. Reaksiyon süresinin 60 dakikadan 148,78 dakikaya çıkarılmasıyla biyodizel veriminin sürekli arttığı ve bu sürenin genetik algoritma tarafından optimum değer olarak belirlendiği ifade edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının ANOVA analizine göre istatistiksel olarak daha düşük etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte 50–55 °C aralığı en uygun sıcaklık bölgesi olarak gözlenmiştir. Optimizasyon sonuçları karşılaştırıldığında, YYM ile %91,32 biyodizel verimi elde edilirken, genetik algoritma yaklaşımıyla %96,28 verime ulaşılmış ve genetik algoritmanın YYM'ye kıyasla yaklaşık %4,96 oranında verim artışı sağladığı gösterilmiştir. Modelin yüksek açıklayıcılık gücü R^2 = %97,06 değeriyle doğrulanmış ve ANOVA p-değerinin 0,000 olması geliştirilen modellerin istatistiksel açıdan son derece anlamlı olduğunu ortaya koymuştur. Genetik algoritma kullanımı ile optimum koşullar %0,31 katalizör konsantrasyonu, 4,25:1 metanol/yağ molar oranı, 148,78 dakikalık reaksiyon süresi ve 53,9 °C reaksiyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir.

Yazılıtaş vd. (2024), yenilebilir olmayan kenevir tohumu yağından (*Cannabis sativa L.*) potasyum hidroksit (KOH) katalizörü kullanarak biyodizel üretimini optimize etmeyi amaçlamış ve bu kapsamda MKT ile YYM uygulamıştır. Çalışmada metanol/yağ molar oranı (2:1–10:1), katalizör konsantrasyonu (%0,4–1,2 w/w), reaksiyon sıcaklığı (50–70

°C) ve reaksiyon süresi (20–100 dk) olmak üzere dört bağımsız değişken beş farklı seviyede değerlendirilmiş ve toplam 30 deney gerçekleştirilmiştir. Geliştirilen modelin istatistiksel geçerliliği varyans analizi (ANOVA) ile incelenmiştir. İstatiksel analiz sonuçlarına göre metanol/yağ molar oranı biyodizel verimi üzerinde en etkili parametre olarak belirlenmiştir ($p<0,05$). Transesterifikasyon reaksiyonu stokiyometrik olarak 3:1 metanol/yağ molar oranı gerektirmesine rağmen, reaksiyonun tam olarak gerçekleşebilmesi için fazla metanol kullanımının gerekli olduğu vurgulanmıştır. Düşük metanol miktarlarında dönüşümün tamamlanamadığı; optimum değerin üzerindeki metanol kullanımının ise gliserol faz ayrımını zorlaştırarak alkol geri kazanım maliyetlerini artırdığı belirtilmiştir. Bu doğrultuda optimum metanol/yağ molar oranı 7,41:1 olarak tespit edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının biyodizel verimi üzerinde istatistiksel olarak anlamlı bir etkiye sahip olduğu saptanmıştır ($p<0,05$). Optimum sıcaklığın, metanolün kaynama noktasına (64,7 °C) yakın olması gerektiği vurgulanmış; daha yüksek sıcaklıklarda metanolün buharlaşarak reaksiyon ortamından uzaklaşmasının verimi olumsuz etkilediği ifade edilmiştir. Bu kapsamda optimum reaksiyon sıcaklığı 61,92 °C olarak belirlenmiştir. Reaksiyon süresinin etkisi incelendiğinde, reaksiyonun ilk aşamalarda yavaş ilerlediği, daha sonra hızlandığı ve yaklaşık 60 dakikadan sonra biyodizel veriminde belirgin bir artış gözlenmediği tespit edilmiştir. Bu nedenle optimum reaksiyon süresi 62,83 dakika olarak hesaplanmıştır. Katalizör konsantrasyonunun biyodizel verimi üzerindeki lineer etkisi istatistiksel olarak anlamsız bulunurken ($p>0,05$), kuadratik etkisinin anlamlı olduğu belirlenmiştir ($p<0,05$). Bu sonuç, KOH konsantrasyonunun belirli bir optimum değere kadar biyodizel verimini artırdığını, bu değerin üzerinde ise sabunlaşma reaksiyonlarının baskın hale gelerek verimi düşürdüğünü göstermektedir. Yetersiz katalizör kullanımında reaksiyonun tamamlanamadığı, aşırı katalizör kullanımında ise özellikle yıkama aşamasında sabun oluşumunun gözlemlendiği rapor edilmiştir. Optimum katalizör konsantrasyonu %0,80 (w/w) olarak belirlenmiştir. Belirlenen optimum koşullar altında (7,41:1 metanol/yağ molar oranı, %0,80 KOH katalizörü, 61,92 °C reaksiyon sıcaklığı ve 62,83 dakika reaksiyon süresi), model tarafından tahmin edilen biyodizel verimi %95,57 iken deneysel olarak %95,24 verime ulaşılmıştır. Tahmin edilen ve deneysel sonuçlar arasındaki farkın %0,5'ten düşük olması, geliştirilen modelin yüksek doğruluk ve güvenilirliğe ($R^2=0,9614$; düzeltilmiş $R^2=0,9255$) sahip olduğunu göstermektedir.

Dwivedi ve Sharma (2015), Pongamia (Karanja) yağından biyodizel üretimini optimize etmek amacıyla YYM ve BBT yaklaşımını kullanmıştır. Çalışmada alkol/yağ molar oranı (3:1–9:1), KOH katalizör konsantrasyonu (%0,5–1,5 w/w), reaksiyon süresi (60–180 dk), reaksiyon sıcaklığı (40–70 °C) ve karıştırma hızı (500–1000 d/d) bağımsız değişkenler olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre alkol/yağ molar oranının 3:1'den 6:1'e artırılmasıyla biyodizel verimi %72'den %91'e yükselmiştir. Ancak 9:1 oranında aşırı metanolün gliserin faz ayrımını olumsuz etkilemesi nedeniyle verimde düşüş gözlenmiştir. Katalizör konsantrasyonu açısından %0,5 KOH seviyesinde düşük katalitik aktivite (%78 verim) tespit edilirken, %1,0 seviyesinde maksimum biyodizel verimine (%95,4) ulaşılmış; %1,5 konsantrasyonda ise sabunlaşma reaksiyonlarının artması sonucu verim %85'e gerilemiştir. Reaksiyon süresinin 120 dk olması durumunda optimum verim elde edilirken, daha kısa sürede reaksiyonun tamamlanmadığı gözlemlenmiştir. 180 dk reaksiyon süresinde ise tersinir reaksiyonların başladığı ifade edilmiştir. Benzer şekilde, reaksiyon sıcaklığının 60 °C'de optimum olduğu, daha düşük sıcaklıklarda reaksiyon kinetiğinin yavaşladığı, 70 °C'de ise metanol buharlaşmasına bağlı verim kayıplarının meydana geldiği belirtilmiştir. Karıştırma hızının kütle transferi üzerindeki etkisi incelendiğinde, 500 d/d'da yetersiz karışım, 750 d/d'da homojen faz dağılımı ve maksimum verim, 1000 d/d'da ise emülsiyon oluşumu nedeniyle olumsuz etkiler gözlenmiştir. 6:1 alkol/yağ molar oranı, %1,0 (w/w) KOH katalizör konsantrasyonu, 60 °C reaksiyon sıcaklığı, 120 dk reaksiyon süresi ve 750 d/d karıştırma hızında Pongamia yağı metil esterinin optimum verimi %95,4 olarak belirlenmiştir.

4.1.4 Mikrodalga Destekli Biyodizel Üretimi Çalışmaları ve YYM Uygulamaları

Konvansiyonel ısıtma yöntemleri ile gerçekleştirilen biyodizel üretim süreçlerinde YYM kullanılarak yüksek dönüşüm oranları elde edilebilmesine rağmen, uzun reaksiyon süreleri ve yüksek enerji tüketimi bu yöntemlerin endüstriyel uygulanabilirliğini sınırlayan temel faktörler olarak öne çıkmaktadır. Bu sınırlamaların aşılması amacıyla, son yıllarda mikrodalga destekli ısıtma teknikleri, biyodizel üretim süreçlerine entegre edilerek YYM ile birlikte optimize edilmeye başlanmıştır. Mikrodalga destekli sistemler, hızlı ve hacimsel ısıtma mekanizması sayesinde reaksiyon süresini önemli ölçüde kısaltmakta ve enerji verimliliğini artırmaktadır. Bu bölümde, mikrodalga destekli

biyodizel üretiminde YYM kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalar detaylı olarak ele alınmış; kullanılan deneysel tasarımlar, optimize edilen parametreler ve elde edilen sonuçlar konvansiyonel yöntemlerle karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir.

Leadbeater ve Stencel (2006), mikrodalga destekli transesterifikasyon yöntemi ile biyodizel üretmişlerdir. Hammadde olarak taze ve kullanılmış bitkisel yağlar (soya yağı dahil) ile saf trigliserit olan triolein, alkol olarak metanol ve etanol, katalizör olarak ise ağırlıklı olarak KOH kullanılmıştır. Reaksiyonlar atmosferik basınç altında ve kesikli (batch) sistemde gerçekleştirilmiştir. Yağ/alkol molar oranı, katalizör miktarı, sıcaklık, reaksiyon süresi ve mikrodalga gücü gibi temel parametrelerin etkisi tek faktör değişimi yaklaşımı ile incelenmiştir. Deneysel sonuçlara göre, 1:6 yağ/metanol molar oranı, %1 (w/w) KOH konsantrasyonu ve yaklaşık 50 °C sıcaklıkta yalnızca 1–2 dk reaksiyon süresinde %98'in üzerinde biyodizel verimi elde edilmiştir. Triolein ile yapılan deneylerde ise 1:6 triolein/metanol oranı, %5 KOH konsantrasyonu, 25 W mikrodalga gücü ve 1 dk reaksiyon süresinde %98 dönüşüm verimi sağlanmıştır. Ayrıca sistemin 3 kg'a kadar yağ ile çalıştırılabilmesi, yöntemin ölçeklenebilirliğine işaret etmektedir. Araştırmacılar, mikrodalga ısıtmanın konvansiyonel ısıtmaya kıyasla çok daha hızlı ve homojen bir enerji transferi sağladığını, bunun da transesterifikasyon reaksiyonunu birkaç dakika gibi çok kısa sürelerde tamamlanabilir hale getirdiğini vurgulamıştır.

Azcan ve Danışman (2008), mikrodalga destekli transesterifikasyon yöntemiyle kolza yağından biyodizel üretimini parametrik olarak incelemiştir. Çalışma, mikrodalga ısıtmanın farklı bir bitkisel yağ üzerindeki etkisini ortaya koymayı amaçlamış ve iki farklı alkali katalizörün (NaOH ve KOH) performansı karşılaştırmalı olarak değerlendirilmiştir. Reaksiyonlarda alkol olarak metanol kullanılmış ve 6:1 metanol/yağ molar oranı sabit tutulmuştur. Deneylerde katalizör konsantrasyonu (%0,5–1,5), reaksiyon sıcaklığı (40–60 °C) ve reaksiyon süresi (1–5 dakika) sistematik olarak değiştirilmiş, parametrelerin biyodizel verimi ve ester saflığı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Üretilen biyodizelin mono-, di- ve trigliserit içeriği gaz kromatografisi ile belirlenmiş ve ester dönüşüm yüzdeleri hesaplanmıştır. Deneysel sonuçlar, biyodizel veriminin %88,3–%93,7, ester saflığının ise %87,1–%99,4 aralığında değiştiğini göstermiştir. En yüksek verim (%93,7), %1 KOH katalizörü kullanıldığında elde edilmiş olup, bu sonuçlar KOH'un NaOH'a

kıyasla daha etkin bir katalizör olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca yalnızca 1–5 dakikalık reaksiyon sürelerinde yüksek dönüşüm elde edilmesi, mikrodalga ısıtmanın transesterifikasyon kinetiğini önemli ölçüde hızlandırdığını göstermektedir.

Perin vd. (2008), mikrodalga destekli transesterifikasyon yöntemiyle hint yağından (*Ricinus communis L.*) biyodizel üretimini gerçekleştirmişlerdir. Hint yağı, yüksek risinoleik asit içeriği nedeniyle diğer bitkisel yağlardan farklı fizikokimyasal özellikler göstermekte olup, biyodizel üretimi açısından özel bir hammadde olarak değerlendirilmektedir. Deneylerde, alkol olarak metanol, katalizör olarak ise KOH kullanılmıştır. Reaksiyon süresi, sıcaklık, katalizör konsantrasyonu ve metanol/yağ molar oranı gibi parametrelerin biyodizel verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Reaksiyonlar 6:1 alkol/yağ molar oranında, alkol olarak metanol veya etanol, katalizör olarak ise yağ kütlesine göre %10 oranında asidik silika jel (H_2SO_4/SiO_2) veya bazik alümina (Al_2O_3/50% KOH) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Asit katalizli sistemde, H_2SO_4/SiO_2–metanol kombinasyonu için hem konvansiyonel ısıtma (60 °C, 3 saat) hem de mikrodalga ısıtma ile (30 dakika) yüksek ester dönüşümleri elde edilmiştir. Bununla birlikte en yüksek performans, baz katalizli Al_2O_3/50% KOH–metanol kombinasyonu ile sağlanmış olup, konvansiyonel ısıtmada (60 °C, 1 saat) ve özellikle mikrodalga koşullarında yalnızca 5 dakika içinde %95'in üzerinde biyodizel (yağ asidi metil ester) verimi elde edilmiştir.

Geleneksel optimizasyon yaklaşımının proses değişkenleri arasındaki etkileşimleri yakalayamaması, araştırmacıları daha sofistike istatistiksel teknikler arayışına yöneltmiştir. Bu bağlamda YYM, mikrodalga destekli transesterifikasyon proseslerinin optimizasyonunda giderek artan bir ilgi görmektedir. YYM'nin çok değişkenli analiz kapasitesi, proses parametrelerinin hem bireysel hem de etkileşimli etkilerini eş zamanlı olarak değerlendirmeye olanak tanımaktadır. Bu bağlamda aşağıda sunulan çalışmalar, YYM tabanlı deneysel tasarımların proses optimizasyonuna nasıl daha bütüncül bir perspektif kazandırdığını göstermektedir.

Motasemi ve Ani (2012), biyodizel üretimi için mikrodalga destekli teknolojiyi kapsamlı bir şekilde incelemişlerdir. Mikrodalga destekli ısıtma ile konvansiyonel yönteme göre

reaksiyon süresini önemli ölçüde azalttığı ifade edilmiştir. Buna ilaveten, mikrodalga ısıtma ile konvansiyonel ısıtma arasındaki karşılaştırmalı çalışmalar, enerji tüketimi açısından önemli farklılıklar ortaya koymaktadır.

Silitonga vd. (2020), mikrodalga reaktörü kullanarak gerçekleştirdikleri çalışmada, optimum reaksiyon koşullarını; %60 metanol/yağ oranı, %0,84 (w/w) KOH katalizör konsantrasyonu, 800 d/d karıştırma hızı ve 388 sn (yaklaşık 6,5 dk) reaksiyon süresi olarak belirlemiştir. Bu koşullar altında, *Ceiba pentandra* tohumu yağı biyodizel verimi %96,19 olarak elde edilmiş olup, üç bağımsız deney sonucunda ortalama verim %95,42 olarak doğrulanmıştır. Biyodizel üretimi için toplam maliyetin mikrodalga destekli transesterifikasyon reaksiyonu ile önemli ölçüde azalacağını ifade etmişlerdir.

Nayak ve Vyas (2022a), yenilebilir olmayan papaya (*Carica papaya L.*) tohumu yağından mikrodalga destekli transesterifikasyon ile biyodizel üretimini YYM kullanarak kapsamlı bir şekilde incelemiştir. Deneysel çalışmalar, 100 mL tek boyunlu reaksiyon balonunda (reaktör) gerçekleştirilmiş olup, ticari Raga's mikrodalga reaktörü kullanılmıştır. Mikrodalga reaktörü 31 L iç hacme, 2450 MHz çalışma frekansına ve maksimum 700 W güç çıkışına sahiptir. Reaktör sıcaklığı kızılötesi sıcaklık sensörü ile ölçülmüştür. Tüm deneylerde mikrodalga gücü 700 W'ta sabit tutulmuş ve sürekli manyetik karıştırma uygulanmıştır. Homojen katalizör olarak NaOH kullanılmış ve tüm kimyasallar (NaOH, KOH, metanol, etanol) analitik reaktif saflığında temin edilmiştir. Transesterifikasyon reaksiyonu sonunda ürün karışımı faz ayrımına tabi tutulmuş, üst fazda biyodizel (papaya yağı metil esteri - POME), alt fazda ise gliserin elde edilmiştir. Biyodizel fazı sıcak distile su ile yıkanarak artık katalizör, sabun ve metanol uzaklaştırılmıştır. Daha sonra susuz sodyum sülfat ile kurutulmuştur. YYM tabanlı MKT, dört bağımsız değişkenin (sıcaklık, katalizör miktarı, reaksiyon süresi ve metanol/yağ molar oranı) papaya yağı metil esteri verimi üzerindeki etkilerini ve etkileşimlerini sistematik olarak incelemek için uygulanmıştır. Deneysel tasarım, reaksiyon sıcaklığı (50-70°C), katalizör konsantrasyonu (%0,5-1,5 w/w), reaksiyon süresi (2-6 dk) ve metanol/yağ molar oranı (6:1-12:1) gibi parametreler değiştirilerek gerçekleştirilmiştir. Design Expert yazılımı kullanılarak toplam 30 deney (16 faktöriyel nokta, 8 eksenel nokta ve 6 merkez nokta) yapılmıştır. Deneysel veriler ikinci derece polinom (kuadratik) modele fit edilmiş ve çoklu regresyon

analizi uygulanmıştır. Model yeterliliği varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirilmiş; R^2 değeri 0,9772 olarak hesaplanmıştır. Bu yüksek R^2 değeri, geliştirilen kuadratik modelin deneysel sonuçları yüksek doğrulukla tahmin edebildiğini göstermektedir. Düzeltilmiş R^2 değeri de modelin güvenilirliğini desteklemiştir. Optimizasyon sonuçlarına göre, 62,33 °C reaksiyon sıcaklığı, %0,95 (w/w) katalizör konsantrasyonu, 3,30 dk reaksiyon süresi ve 9,50:1 metanol/yağ molar oranında en yüksek papaya yağı metil esteri verimi %99 olarak elde edilmiştir.

Nayak ve Vyas (2022b), yaptığı bir başka çalışmada yenilebilir olmayan Argemone mexicana tohumu yağından mikrodalga destekli transesterifikasyonu YYM tabanlı MKT kullanarak optimize etmiştir. Ham tohum yağı, Soxhlet ekstraksiyon yöntemiyle elde edilmiş ve %1,5 KOH homojen katalizörüyle transesterifikasyon gerçekleştirilmiştir. Çalışmada reaksiyon sıcaklığı, katalizör miktarı, reaksiyon süresi ve metanol/yağ molar oranı parametreleri araştırılmıştır. Kuadratik model $R^2 = 0,99$ ve düzeltilmiş $R^2 = 0,9760$ değerleriyle yüksek tahmin doğruluğu göstermiştir. Optimum koşullar 58,8°C sıcaklık, %1,03 katalizör miktarı, 3,56 dk reaksiyon süresi ve 9,54:1 metanol/yağ molar oranı olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda, %99,03 gerçek verim elde edilmiştir. Birinci derece kinetik modeline uyumlu olan prosesin aktivasyon enerjisi 50 kJ/mol ve Arrhenius sabiti $16,47 \times 10^7$ dk^{-1} olarak hesaplanmıştır. Konvansiyonel ısıtmayla gerçekleştirilen benzer çalışmalarda 60-90 dakika süre gerekirken, mikrodalga ile bu süre 3,56 dakikaya düşürülmüştür.

Gouda vd. (2022), UiO-66 Metal-Organik Çerçeve (MOF) yapısından türetilen ZrO_2 ve atık salyangoz kabuğundan elde edilen CaO içeren yeni bir CaO-ZrO_2 heterojen nano-katalizör kullanarak soya yağından biyodizel elde etmişlerdir. Mikrodalga ısıtma ile transesterifikasyon reaksiyonu 50 W güç ve 100 psi basınç altında gerçekleştirilmiştir. Proses optimizasyonu için dört faktörlü (reaksiyon süresi: 45-75 dk, sıcaklık: 60-80°C, katalizör konsantrasyonu: %4-8, metanol/yağ oranı: 8:1-12:1) MKT tabanlı YYM uygulanmış ve toplam 30 deney gerçekleştirilmiştir. Katalizör, XRD, BET, CO_2-TPD, SEM-EDS, TEM ve XPS teknikleri ile kapsamlı biçimde karakterize edilmiştir. CO_2-TPD analizi, katalizörün toplam bazikliğinin 3,9 mmol/g olduğunu ortaya koymuş olup, bu yüksek baziklik transesterifikasyon reaksiyonunu tetikleyen temel faktör olarak

belirlenmiştir. TEM analizlerinde ortalama parçacık boyutu 33,98 nm olarak belirlemiştir. Giriş parametrelerinin biyodizel verimi üzerindeki etkisi, ANOVA ve pertürbasyon analizi ile değerlendirilmiştir. Model F-değeri 448,88 ve R^2 değeri 0,9976 olarak hesaplanmıştır. Bu değerler modelin yüksek güvenilirliğini kanıtlamıştır. Pertürbasyon analizi sonuçlarına göre, reaksiyon süresi biyodizel verimi üzerinde en baskın etkiye sahip faktör olarak belirlenmiştir. Bunu sırasıyla katalizör yüklemesi, metanol/yağ oranı ve sıcaklık izlemiştir. Reaksiyon süresinin 45 dk'dan 60 dk'ya artırılması ile verimde belirgin bir artışa neden olmuştur. 60 dk'nın üzerinde süre artışının verim üzerinde kayda değer bir etkisi gözlemlenmemiştir. Katalizör konsantrasyonunun %6'nın üzerine çıkması karışımının viskozitesinin artmasına ve kütle transferinin kısıtlanması sebep olduğu için verimde düşüşe yol açmıştır. Benzer şekilde, katalizör aktif bölgeleri ile reaktanların çarpışma frekansı metanol/yağ oranının optimum değerin üzerine çıkması nedeniyle azalmış ve verimi olumsuz bir şekilde etkilemiştir. Sıcaklık-katalizör yüklemesi etkileşimi dışındaki tüm etkileşim terimleri istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur ($p < 0,05$). YYM nümerik optimizasyonu sonucunda maksimum biyodizel verimi için optimum koşullar, 66,2 dk reaksiyon süresi, 73,2°C reaksiyon sıcaklığı, %6,5 katalizör konsantrasyonu ve 9,7:1 metanol/yağ molar oranı olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda tahmin edilen biyodizel verimi %99,43 iken, üç tekrarlı laboratuvar deneyleri ile elde edilen ortalama verim %97,22 olarak doğrulanmıştır. Reaksiyon kinetiği pseudo-birinci derece modele uygun bulunmuş, aktivasyon enerjisi 31,54 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Rokni vd. (2022) camelina yağından mikrodalga destekli transesterifikasyon ile biyodizel üretmişlerdir. Reaksiyon optimizasyonu için MKT tabanlı YYM yaklaşımını kullanılmıştır. Giriş parametrelerini reaksiyon süresi (2-8 dk), katalizör konsantrasyonu (KOH- %0,5-1,5) ve metanol/yağ molar oranı (4:1-8:1) olarak belirlemişlerdir. Deneysel sonuçları kuadratik bir regresyon modeline uydurarak belirleme katsayısını R^2= %97,80 olarak elde etmişlerdir. Analiz sonuçlarına göre KOH katalizör konsantrasyonu ve metanol/yağ molar oranının reaksiyon verimini arttırdığı belirlenmiştir. Ancak reaksiyon süresinin neredeyse sabit bir eğilim sergilediği gözlemlenmiştir. Optimizasyon sonuçlarına göre en yüksek biyodizel verimi 5,85 dk reaksiyon süresi, %1,26 KOH katalizör konsantrasyonu ve 6,91:1 metanol /yağ molar oranı koşullarında %95,31 olarak

elde etmişlerdir. Ayrıca modelin arzu edilebilirlik değerini %95 olarak hesaplamışlardır. Ek olarak, üretilen camelina biyodizelinin fizikokimyasal özellikleri karakterize edilmiş ve uluslararası standartlarla karşılaştırılmıştır. Biyodizelin yoğunluğu 0,88 g/cm³ ve kinematik viskozitesi 4,21 mm²/s olarak ölçülmüştür. Tüm fizikokimyasal özelliklerin EN14214 ve ASTM D6751 standartlarına uygunluk gösterdiğini vurgulamışlardır.

Prajapati vd. (2022), atık pamuk tohumu yağından mikrodalga destekli transesterifikasyon yöntemiyle biyodizel üretmişlerdir. YYM için tam faktöriyel tasarım (TFT), BBT ve MKT olmak üzere üç farklı deney tasarımı kullanılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Heterojenik katalizör olarak kalsiyum oksit (CaO) kullanılmıştır. Optimizasyonda, metanol:yağ molar oranı, katalizör miktarı (% w/w) ve reaksiyon süresi olmak üzere üç temel reaksiyon parametresinin biyodizel verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Deneysel çalışmalar 180 W darbeli mikrodalga gücünde, 50°C sıcaklıkta ve düşük karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. TFT, BBT ve MKT için gerekli deney sayıları 27, 15 ve 20 olarak belirlenmiştir. Optimizasyon sonuçlarına göre, TFT yöntemi ile 9,6:1 molar oran, %1.33 CaO konsantrasyonu ve 9,7 dk reaksiyon süresi için %91,32 verim; BBT yöntemi ile 9,33:1 molar oran, %1,37 CaO konsantrasyonu ve 9,28 dakika reaksiyon süresi için %90,49 verim; MKT yöntemi ile ise 9,61:1 molar oran, %1,34 CaO konsantrasyonuve 9,89 dk reaksiyon süresi için %90,71 verim elde edilmiştir. ANOVA analizi sonuçlarına göre, MKT yöntemi 0,9983 R^2 değeri ve 0,9967 düzeltilmiş R^2 değeri ile en yüksek model uyumunu sağlamıştır. BBT ve TFT deney tasarımları için ise sırasıyla 0,9973 R^2 ve 0,9628 R^2 değerleri elde edilmiştir. Özellikle MKT yönteminde R^2 ile düzeltilmiş R^2 arasındaki farkın sadece 0.0016 olması, bu modelin deneysel verileri en doğru şekilde temsil ettiğini göstermektedir. Her üç tasarım yönteminde de katalizör miktarının biyodizel verimi üzerinde en baskın etkiye sahip parametre olduğu belirlenmiştir. Yetersiz katalizör miktarının düşük dönüşüm verimine sebep olduğu, aşırı katalizör kullanımının ise kütle transfer direncini artırarak bulamaç oluşumuna ve reaksiyon hızının düşmesine neden olduğunu belirtmişlerdir. Reaksiyon süresi ikinci önemli parametre olarak değerlendirilmiş olup, mikrodalga ışınlamasına daha uzun süre maruz kalmanın reaktanlar arasındaki teması ve dolayısıyla verimi artırdığı, ancak 12 dakikayı aşan sürelerde çözücü kaybı ve aşırı ısınma problemlerinin ortaya çıktığı ifade edilmiştir.

Ruatpuia vd. (2023), soya fasulyesi yağından biyodizel üretimi için ZIF-8 metal-organik çerçeve türevli yeni bir CaO/ZnO nanokatalizör geliştirmiştir. Mikrodalga destekli transesterifikasyon sürecini YYM-MKT yaklaşımı kullanarak optimize etmişlerdir. Çalışmada katalizör, salyangoz kabuğundan elde edilen CaO'nun ZIF-8 yapısına entegrasyonu ve ardından 800°C'de 2 saat piroliz işlemiyle sentezlenmiştir. Transesterifikasyon reaksiyonu mikrodalga sistemi kullanılarak 50 W sabit güç ve 620 d/d karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Giriş parametrelerini metanol/yağ molar oranı, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve katalizör oranı olarak belirlemiş ve bu parametrelerin verim üzerindeki etkilerini incelemişlerdir. Modelde regresyon katsayısını R^2= %99,21 olarak elde etmişlerdir. Optimizasyon sonuçlarına göre 20:1 metanol/yağ molar oranı, %7 katalizör oranı, 90 C° reaksiyon sıcaklığı ve 50 dk reaksiyon süresinde %97,4 biyodizel verimi elde etmişlerdir. Araştırmacılar, metanol miktarının artışının transesterifikasyon dengesini ürün yönüne kaydırarak verimi artırdığını, ancak aşırı miktarların gliserol ayrışmasını zorlaştırdığını bildirmişlerdir. Reaksiyon sıcaklığının yükselmesinin endotermik transesterifikasyon ve esterifikasyon süreçlerini hızlandırdığı, fakat çok yüksek sıcaklıklarda metanol buharlaşmasının verim düşüşüne neden olduğu tespit edilmiştir. Katalizör miktarının artışı reaksiyon-aktif bölgelerin çoğalması nedeniyle verimi olumlu etkilemiştir. Optimum değerin üzerindeki reaksiyon süresinde ise transesterifikasyonun tersinir doğası nedeniyle verimde azalma gözlenmiştir. Aktivasyon enerjisini 32,42 kj/mol olarak hesaplayarak mikrodalga ile biyodizel üretiminin konvansiyonel yöntemlere göre hem daha hızlı hem de daha az enerji harcadığını vurgulamışlardır.

Johari vd. (2024), süt endüstrisi atığı olan süt ürünleri atık köpüğü yağında mikrodalga destekli transesterifikasyon yöntemiyle biyodizel üretimini araştırmışlardır. Reaksiyon parametrelerinin optimizasyonu için YYM tabanlı BBT kullanmışlardır. Çalışmada katalizör olarak yumurta kabuğundan elde edilen lityum katkılı kalsiyum oksit (Li-ECaO) hetererojen baz katalizörü kullanılmıştır. Optimizasyon parametreleri olarak katalizör konsantrasyonu (1-5 wt%), metanol/yağ molar oranı (6-18:1), reaksiyon sıcaklığı (55-75°C) ve reaksiyon süresi (5-25 dk) olmak üzere dört bağımsız değişken incelenmiştir. BBT ile tasarlanan 29 deneysel çalışma sonucunda, optimum koşullar %3 (w/w) katalizör konsantrasyonu, 18:1 metanol/yağ molar oranı, 65°C reaksiyon sıcaklığı ve 25 dk

reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda biyodizel verimi %90,5 olarak elde edilmiştir. ANOVA sonuçları, kurulan kuadratik modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu (F-değeri: 7,99- $p<0.05$) ve biyodizel verimindeki toplam varyasyonun %88,9'unun (R^2=0,8887) bağımsız değişkenler tarafından açıklandığını ortaya koymuştur. Metanol/yağ molar oranının en yüksek F-değerine (40,3) ve en düşük p-değerine (<0,0001) sahip olması, bu parametrenin biyodizel verimi üzerinde en etkili faktör olduğunu göstermiştir. Katalizör oranı ve metanol/yağ oranı etkileşiminde, her iki parametrenin artışıyla birlikte yağ asidi metil ester verimi belirli bir noktaya kadar artmıştır. Ancak %3 (w/w) katalizör konsantrasyonunun üzerinde emülsiyon oluşumu ve viskozite artışı nedeniyle faz ayrımının zorlaştığı ve verimin düştüğü tespit edilmiştir. Düşük metanol oranlarında (6:1) reaksiyonu ileri yönde sürdürmek için metanol yetersiz gelmiştir. Yüksek metanol oranlarında (18:1) ise fazla metanolün gliserol ayrımını zorlaştırdığı ve katalizör aktif bölgelerini kaplayarak yağ ile etkileşimi azalttığı belirlenmiştir. 75°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda metanolün kaynama noktasının (64,9°C) aşılması nedeniyle buharlaşma meydana gelmiş ve metanol-yağ temas süresinin kısalmasıyla verim düşüşü gözlemlenmiştir. Reaksiyon işleminin aktivasyon enerjisini 38,86 kJ/mol olarak hesap etmişlerdir. Bu aktivasyon enerjisi aynı hammadde ile konvansiyonel ısıtma kullanılarak Krishnamurthy vd. (2020) yaptığı çalışmada bulunan 67,21 kJ/mol aktivasyon enerjisinden önemli ölçüde düşüktür.

Yahya vd. (2025), ayçiçek yağından mikrodalga destekli transesterifikasyon yöntemiyle biyodizel üretimini araştırmış ve süreç optimizasyonu için YYM tabanlı MKT kullanmışlardır. Çalışmada alkol olarak etanol, katalizör olarak ise homojen bazlı katalizör NaOH kullanılmış olup, etanol/yağ molar oranı (4:1-8:1), katalizör miktarı (%1-%3 w/w) ve reaksiyon sıcaklığı (65-75°C) olmak üzere üç bağımsız değişken incelenmiştir. Mikrodalga gücü 600 W ve karıştırma hızı 300 d/d olarak sabit tutulmuştur. MKT ile tasarlanan 16 deneysel çalışma sonucunda, optimum koşullar 6:1 etanol/yağ molar oranı, %2 (w/w) katalizör miktarı ve 70°C reaksiyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda sadece 70 sn gibi oldukça kısa bir reaksiyon süresinde %98,4 biyodizel verimi elde edilmiştir. ANOVA sonuçları, kurulan modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu (F-değeri: 4,81, p=0,0211) ve uyumsuzluk değerinin anlamsız olduğunu (F-değeri: 0,80, p=0,6998) göstermiştir. Bu durum modelin deneysel verilere iyi uyum

sağladığını ortaya koymaktadır. Model için R^2 değeri 0,8080, düzeltilmiş R^2 değeri 0,6401 ve tahmin edilen R^2 değeri 0,4661 olarak hesaplanmış olup, yeterli hassasiyet değeri 6,600 ile modelin tasarım alanını keşfetmek için yeterli sinyal gücüne sahip olduğu belirlenmiştir. Araştırmacılar, parametre etkilerini kontur grafikleri ve 3B yüzey grafikleri ile detaylı olarak analiz etmişlerdir. Sıcaklık parametresi açısından, ANOVA sonuçları sıcaklığın biyodizel verimi üzerinde en etkili faktör olduğunu ortaya koymuştur ($p=0,0491$). Biyodizel verimi başlangıçta sıcaklık artışıyla birlikte yükselmiştir. Ancak 70°C'nin üzerinde keskin bir düşüş gözlemlenmiş ve 75°C'de verim %53,8'e gerilemiştir. Bu düşüşün temel nedeni, etanolün kaynama noktasına yaklaşıldığında önemli ölçüde buharlaşması ve oluşan kabarcıkların reaksiyonu engelleyerek biyodizel üretiminin azalmasıdır. Katalizör miktarı etkisi incelendiğinde, %1 katalizör kullanımı dönüşüm oranı üzerinde pozitif etki göstermiştir. Ancak %2'nin üzerindeki katalizör miktarlarında verimin düştüğü tespit edilmiştir. Optimum miktarın üzerinde katalizör kullanımı, transesterifikasyon reaksiyonunu engelleyebilmekte ve artan gliserol oluşumu nedeniyle sabunlaşma reaksiyonuna yol açmaktadır. Bunun sonucunda, biyodizel verimi olumsuz etkilenmektedir. Etanol/yağ molar oranı açısından, oranın 4:1'den 6:1'e yükselmesiyle verim artmıştır. Ancak 8:1'e çıkarıldığında düşüş meydana gelmiştir. Yüksek alkol oranlarında verimin düşmesi, son ürünün reaksiyon karışımından izole edilmesinin zorlaşmasına ve alkol içeriği arttıkça daha fazla gliserinin biyodizelde çözünerek saflığını bozmasına bağlanmıştır .

Literatürde mikrodalga destekli biyodizel üretimine ilişkin çok sayıda çalışma yer almakla birlikte, bu çalışmaların büyük çoğunluğunun rafine bitkisel yağlar veya atık yağlar gibi nispeten homojen hammaddeler üzerine odaklandığı görülmektedir. Ham bitkisel yağlar ise, yüksek serbest yağ asidi içeriği, fosfolipitler ve değişken nem oranı gibi yapısal özellikleri nedeniyle daha karmaşık bir reaksiyon ortamı sunmakta; bu durum mikrodalga destekli transesterifikasyon süreçlerinde farklı bir kinetik ve kütle transfer davranışı ortaya çıkarmaktadır. Buna rağmen, ham ayçiçek yağının mikrodalga yardımıyla biyodizel üretiminde kullanıldığı ve sürecin istatistiksel olarak optimize edildiği çalışmalar literatürde oldukça sınırlıdır.

Bu tez çalışması, ham ayçiçek yağından mikrodalga destekli transesterifikasyon yöntemiyle üretilen biyodizelin B20 yakıt karışımı içerisine KKN nanopartikül eklenmesinin dizel motor performansı ve egzoz emisyonları üzerindeki etkilerini, MKT tabanlı YYM kullanarak optimize etmeyi amaçlamaktadır. Bu kapsamda, B20 yakıtına ilave edilen KKN nanopartiküllerinin optimum kullanım koşulları belirlenerek motor performansını artıran ve egzoz emisyonlarını azaltan parametrelerin ortaya konulması hedeflenmiştir. Böylece, nanopartikül katkılı biyodizel yakıtlarının enerji verimliliği yüksek, çevresel etkileri düşük ve içten yanmalı dizel motorlarda endüstriyel uygulamalara uygun kullanım potansiyeli değerlendirilmiştir.

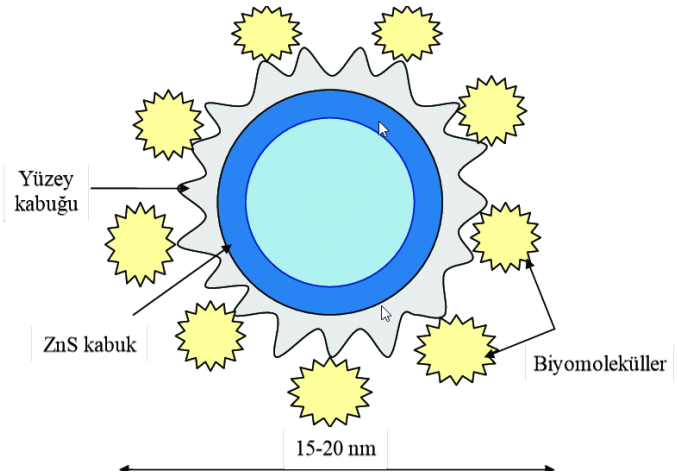
4.2 Nanopartikül Katkılar

Nanopartikül katkıları, içten yanmalı motorlarda yakıt yanma karakteristiklerini iyileştirmek ve emisyonları azaltmak amacıyla son yıllarda yoğun biçimde araştırılan katkı maddeleri arasında yer almaktadır (Mofijur vd. 2024).

4.2.1 Kuantum Nokta Nanopartiküller

Kuantum nokta nanopartiküller, birkaç nanometre boyutunda, optik ve elektronik özellikleri kuantum mekaniksel etkileri nedeniyle daha büyük parçacıklardan farklılık gösteren yarı iletken parçacıklardır. Bu yapılar tipik olarak 2-10 nanometre boyut aralığında olup yaklaşık 200-10000 atom içermektedir. Kuantum noktalar boyutlarına bağlı olarak UV ışığına maruz kaldıklarında farklı renklerde ışık yayabilme yeteneğine sahiptir ve bu özellik kuantum sınırlanma etkisinden kaynaklanmaktadır (Smith ve Nie 2010). Yarı iletken nanopartiküllerin boyutları eksiton Bohr yarıçapından küçük olduğunda kuantum sınırlanmasına uğramakta ve boyuta bağlı fizikokimyasal özellikler sergilemektedir. Kuantum noktaların keşfi ve sentezi için üç öncü bilim insanı olan Moungi G. Bawendi, Louis E. Brus ve Alexei I. Ekimov, 2023 Nobel Kimya Ödülü'ne layık görülmüştür (García de Arquer vd. 2021). Kuantum noktaların yapısı incelendiğinde, bu nanopartiküllerin periyodik tablonun farklı gruplarından elementler içerdiği görülmektedir. Yarı iletken kuantum noktalar element bileşimlerine göre sınıflandırılmaktadır: Grup II-VI kuantum noktalar kadmiyum selenür (CdSe), kadmiyum

sülfür (CdS), kadmiyum tellürür (CdTe), çinko oksit (ZnO), çinko sülfür (ZnS) ve çinko selenür (ZnSe) gibi bileşikleri içermektedir. Grup III-V kuantum noktalar indiyum fosfür (InP), indiyum arsenit (InAs), galyum arsenit (GaAs) ve galyum fosfür (GaP) gibi bileşiklerden oluşmaktadır. Grup IV-VI kuantum noktalar ise kurşun sülfür (PbS), kurşun selenür (PbSe) ve kurşun tellürür (PbTe) gibi yapıları kapsamaktadır. Bunların yanı sıra silikon (Si) bazlı kuantum noktalar ve perovskit yapılı kuantum noktalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Ramezani vd. 2023).



Şekil 4.2 Kuantum noktanın şematik görünümü (Sreejith vd. 2024).

Kuantum noktalar yapısal olarak çekirdek tipi, çekirdek-kabuk tipi ve alaşımlı tip olmak üzere üç temel formda bulunmaktadır. Çekirdek tipi kuantum noktalar CdTe, PbS ve CdSe gibi tek bir malzemeden oluşan metalik-kalkojen bileşiklerdir. Çekirdek-kabuk tipi kuantum noktalar ise yarı iletken bir çekirdeğin başka bir yarı iletken malzeme kabuğuyla çevrelenmesiyle oluşturulmaktadır. Örneğin, CdSe/ZnS çekirdek-kabuk kuantum noktalar, kadmiyum-selenyum çekirdeği ve çinko-sülfür kabuğundan oluşan bir nanokristal yapıya sahiptir. CdSe çekirdeği genellikle wurtzite (hekzagonal sıkı paket) kristal yapısına sahip olup, her Cd atomu dört Se atomuyla, her Se atomu ise dört Cd atomuyla çevrelenmiştir (Fernández-Delgado vd. 2018). ZnS kabuğu, CdSe çekirdeğindeki yüzey kusurlarını pasifize ederek fotolüminesans kuantum verimini önemli ölçüde artırmaktadır. Kabuk oluşumu, kuantum verimini %15'ten %50'ye kadar yükseltebilmektedir (Dabbousi vd. 1997).

KKN, geleneksel yarı iletken kuantum noktalara kıyasla düşük toksisite, çevre dostu yapı, ucuz ve basit sentez süreçleri gibi avantajlara sahiptir. KKN'ler, yüksek kristallik, çözücüler içerisinde kolay ve homojen dağılabilme yeteneği ile ışık uyarımı altında güçlü ışık yayma özellikleri sergilemektedir. Küçük boyutları, süper iletkenlik ve hızlı elektron transferi sayesinde KKN bazlı kompozitler gelişmiş elektrik iletkenliği ve katalitik aktivite kazanmaktadır. KKN'lerin yüzeylerinde -OH, -COOH, $-NH_2$ gibi bol miktarda fonksiyonel grup bulunmakta olup bu gruplar geçiş metal iyonlarıyla bağlanmak için aktif koordinasyon siteleri sağlamaktadır (Wang vd. 2019).

Kuantum nokta nanopartiküllerin biyodizel yakıtlarında katkı maddesi olarak kullanılmasının temel gerekçelerinden biri, yakıtın termofiziksel özelliklerini iyileştirme potansiyelleridir. Nanopartiküller yakıtlara eklendiğinde ısı transfer verimliliği ve termal iletkenlik önemli ölçüde artmaktadır (Uyumaz vd. 2024). Kuantum noktalar karışıma eklendiği sıvının ısıl iletkenliğini iyileştirebilmektedir. Bu durum yanma odasında daha etkin bir ısı transferi sağlayarak tutuşma gecikmesinin kısalmasına ve yanma sürecinin daha kararlı bir şekilde ilerlemesine katkıda bulunmaktadır. Ayrıca kuantum noktalar yüzeylerindeki fonksiyonel gruplar sayesinde katalitik aktivite gösterebilmeleri, yanma sırasında oksidasyon reaksiyonlarını hızlandırmakta ve karbon bazlı yakıtların daha etkin yanmasını teşvik etmektedir (Özgören vd. 2025).

Metal oksit nanopartiküllere kıyasla kuantum nokta nanopartiküllerin önemli avantajları bulunmaktadır. Kuantum nokta nanopartiküllerin eklenmesi yağların yağlama özelliklerini iyileştirmekte, sürtünme yüzeylerine kolayca yapışarak yüzeyler arasındaki doğrudan teması en aza indiren koruyucu bir film oluşturmaktadır. Bu durum yakıt temas yüzeylerinde aşınmayı, korozyonu ve oksidasyonu azaltmaktadır (Uyumaz vd. 2024). Grafen kuantum noktalar ise biyouyumluluk, geniş yüzey alanı, yüksek termal iletkenlik, mükemmel çözünürlük, düşük maliyetli üretim ve kimyasal inertlik gibi olağanüstü ekolojik özelliklere sahiptir (Heidari-Maleni vd. 2021).

Kuantum nokta nanopartiküller; kuantum sınırlanma etkileri, yüksek ısıl iletkenlik, üstün katalitik aktivite ve çeşitli yapısal formları sayesinde biyodizel yakıtlarının yanma karakteristiklerini iyileştiren yenilikçi katkı maddeleri olarak öne çıkmaktadır. Bu tez

kapsamında kuantum nokta nanopartiküllerin tercih edilmesi, hem motor performansını ve emisyon karakteristiklerini iyileştirme potansiyellerinin değerlendirilmesi hem de biyodizel yakıtlarına yönelik sürdürülebilir ve çevre dostu katkı stratejilerinin geliştirilmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir.

4.2.2 Nanopartiküllerin Yanma Üzerine Etkisi

Nano ölçekli parçacıklar, yüksek yüzey alanı/hacim oranları ve gelişmiş katalitik özellikleri sayesinde yanma sürecini önemli ölçüde etkileyebilmektedir. Metal nanopartiküller, hidrokarbon yakıtların yanma sürecinde katalizör görevi görerek tam yanmayı sağlamakta ve yanma ürünlerini azaltmaktadır. Bu durum, nanopartiküllerin yüksek yüzey alanı/hacim oranından kaynaklanmakta olup, yakıt ve oksitleyici arasındaki temas alanını artırmaktadır. Ayrıca nanopartikül ilavesi kimyasal dönüşüm süresini etkileyerek tutuşma gecikme süresini azaltmaktadır (Mofijur vd. 2024). Nanopartiküllerin yanma sürecine olan en önemli etkilerinden biri katalitik oksidasyon kapasiteleridir. Al_2O_3, CeO_2 ve CuO gibi katkılar, moleküllerinde oksijen içerdiğinden silindir basıncını artırmakta ve oksijen içeren biyodizel ile birlikte yanma sürecini hızlandırarak güç ve tork çıkışını yükseltmektedir (Tamrat vd. 2024). Özellikle seryum oksit (CeO_2) nanopartiküller, oksijen tamponu görevi görerek daha uzun ve daha tam bir yanma sağlamakta, böylece verimliliği artırmaktadır (Sajith vd. 2010). CeO_2 oksijen içeriği sayesinde belirgin bir redoks tepkisi sergilemekte olup kurumdaki karbon atomları, HC molekülleri ve CO molekülleri ile reaksiyona girerek büyük miktarda oksijen üretmekte ve yakıtın tamamen yanmasını sağlamaktadır (Tamrat vd. 2024).

Nanopartikül katkılarının bir diğer önemli etkisi, yakıtın buharlaşma ve atomizasyon özelliklerinin iyileştirilmesidir. Mikro-patlama, damla yüzeyinde heterojen çekirdeklenme ile gerçekleşmekte olup ikincil atomizasyonu veya yakıt damlacıklarının daha ince damlacıklara parçalanmasını sağlayarak hava ile daha iyi karışım ve hızlı yanma elde edilmesini mümkün kılmaktadır (Zhang vd. 2022). Gelişmiş parçalanma davranışı ve mikro patlamalar sayesinde nanomalzemelerin özellikle enjeksiyon ve yanma aşamasında ikincil atomizasyonu aktif olarak teşvik ettiği belirtilmiştir. Sonuç

olarak, iyileştirilmiş yakıt-hava karışımı ve hızlı buharlaşma, yanma verimini artırarak yakıtın daha tam yanmasını sağlamaktadır (Hoang 2021).

Nanopartikül katkılarının yanma sürecine olan etkileri; tutuşma gecikmesinin kısalması, yanma veriminin artması, daha yüksek ısı salınım hızı ve daha kararlı alev gelişimi şeklinde özetlenebilir. Nanopartiküllerin biyodizele eklenmesi, yakıtın tutuşma gecikmesi süresini kısaltarak yanmanın daha erken başlamasını sağlamakta ve tam yükte silindir içindeki basınç ile salınan ısı miktarını optimize etmektedir (Mofijur vd. 2024). Bu özellikler, biyodizel yakıtlarının geleneksel dizel motorlarda kullanımını daha verimli hale getirmekte olup, nanopartikül katkılı biyodizel karışımlarını ileri nesil yakıt formülasyonları açısından önemli bir araştırma alanı haline getirmektedir.

4.2.3 Nanopartiküllerin Emisyon ve Performans Üzerine Etkileri

Nanopartiküllerin katkılarının dizel ve biyodizel yakıtlarında kullanımı, motor performansının iyileştirilmesi ve egzoz emisyonlarının azaltılması amacıyla son yıllarda yoğun biçimde araştırılmaktadır. Literatürde, metal oksit nanopartiküller (CeO_2, TiO_2, Al_2O_3), karbon bazlı nanopartiküller (karbon nanotüp, grafen) ve çeşitli nano katkıların, yanma sürecini iyileştirerek özgül yakıt tüketimini azalttığı ve termal verimi artırdığı ifade edilmiştir. Grafen oksit nanopartiküllerin yanma sürecine olan olumlu etkisi, yüksek yüzey alanı/hacim oranı ve yanma odası içindeki yakıt damlacıklarının yüksek buharlaşma hızından kaynaklandığı belirtilmiştir. Bu nedenle tutuşma gecikmesi süresi kısalmış ve yanma sürecinin kontrollü yanma fazında tamamlanmasını sağlamıştır (Radwan vd. 2023). Karbon nanotüplerin varlığının tutuşma gecikmesini kısalttığı ve en belirgin etkinin çok duvarlı karbon nanotüplerle elde edildiği gösterilmiştir (Waly vd. 2023).

Nanopartikül katkılarının emisyon karakteristikleri üzerindeki etkileri de önemli ölçüde dikkat çekmektedir. Karbon nanopartikül uygulanmasının CO, HC ve is emisyonlarını önemli ölçüde azalttığı; bununla birlikte NO_x emisyonlarında hafif bir artışın meydana geldiği rapor edilmiştir. Özellikle çok duvarlı karbon nanotüplerin CO ve HC azaltımında en önemli katkıyı sağladığı, grafen oksitlerin ise is emisyonlarında en büyük azalmayı

gerçekleştirdiği belirlenmiştir (Waly vd. 2023). Bu durum, nanopartikül katkılarının yalnızca türüne değil, aynı zamanda konsantrasyonuna ve motor çalışma koşullarına da güçlü biçimde bağlı olduğunu göstermektedir (Ghanbari vd. 2021).

Çizelge 4.1'de nanopartikül ile ilgili çalışmalar kısaca özetlenmiştir. Bu çalışmalar incelendiğinde, nanopartikül katkılarının dizel motor performansı ve egzoz emisyonları üzerinde önemli iyileştirmeler sağladığı açıkça görülmektedir. Metal oksit nanopartiküller arasında CeO_2, TiO_2 ve Al_2O_3 en yaygın kullanılan türler olarak öne çıkmaktadır. Karbon bazlı nanopartiküller açısından değerlendirildiğinde, çok duvarlı karbon nanotüplerin) yüksek termal iletkenlik ve geniş yüzey alanı özellikleri sayesinde tutuşma gecikmesini kısalttığı ve yanma süresini azalttığı görülmektedir. Ancak bu çalışmaların büyük çoğunluğu metal oksit veya karbon nanotüp temelli nanopartiküllere odaklanmıştır. Kuantum nokta nanopartiküllerinin biyodizel yakıtlarında kullanımı son derece sınırlıdır. Ayrıca, kuantum nokta katkılı biyodizel yakıtlarının motor performansı ve emisyon karakteristiklerinin yanıt yüzey metodu (YYM) kullanılarak optimize edildiği kapsamlı bir çalışmaya literatürde rastlanmamıştır. Bu durum, mevcut tez çalışmasının özgün değerini ve literatüre sağlayacağı katkıyı ortaya koymaktadır.

Çizelge 4.1. Nanopartikül ile ilgili çalışmalar.

Yazar(lar)	**Nanopartikül Türü**	**Yakıt Türü**	**Temel Bulgular**
Sajith vd. (2010)	CeO_2	Dizel	CeO_2 katkısı yanmayı iyileştirmiş, CO ve HC emisyonlarını azaltmıştır; NO_x emisyonlarında hafif artış gözlenmiştir.
Basha ve Anand (2011)	Al_2O_3	Jatropha biyodizeli	Al_2O_3 nanoparçacıkları termal verimi artırmış, HC ve CO emisyonlarını azaltmıştır; hafif NO_x artışı gözlemlenmiştir.
Selvan vd. (2014)	CeO_2, CNT	Biyodizel-dizel-etanol	Her iki nanoparçacık türü de termal verimi artırmış ve emisyonları azaltmıştır; CeO_2 NO_x 'u %15 azaltmıştır.
Shaafi ve Velraj (2015)	Al_2O_3	Soya biyodizeli	Al_2O_3 katkısı silindir basıncını ve ısı salınım hızını artırmış; CO ve HC emisyonlarında belirgin azalma sağlanmıştır.

Çizelge 4.1. Nanopartikül ile ilgili çalışmalar (devam).

Yazar(lar)	Nanopartikül Türü	Yakıt Türü	Temel Bulgular
Venu ve Madhavan (2017)	Al_2O_3	Jatropha biyodizeli-dizel-etanol	20 ppm Al_2O_3 ile BTE %7,8 artmış; HC, CO, NO_x ve duman emisyonları sırasıyla %5,69, %11,24, %9,39 ve %6,48 azalmıştır.
El-Seesy vd. (2018)	MWCNT	Jatropha biyodizeli	50 ppm MWCNT ile BTE %16 artmış, BSFC %15 azalmıştır; 20 ppm MWCNT ile NO_x %35, CO %50, HC %60 azalmıştır.
Soudagar vd. (2019)	Grafen oksit	Süt tortusu biyodizeli	40 ppm GO ile BTE %11,56 artmış; Özgül yakıt tüketimi %8,34, HC %21,68, duman %24,88 ve CO %38,66 azalmıştır.
Hoseini vd. (2020)	Grafen oksit	Oenothera lamarckiana biyodizeli	GO katkısı ile güç ve egzoz sıcaklığı artmış; CO %5-22 ve HC %17-26 azalmış, NO_x %4-9 artmıştır.
Gad ve Jayaraj (2020)	TiO_2, Al_2O_3	Jatropha biyodizeli	TiO_2 katkısı ile HC %70,94 ve CO %80'e varan azalma gözlenmiş ve ayrıca Al_2O_3 ile NO_x %30 azalmıştır.
Solmaz vd. (2021)	MWCNT	Atık kızartma yağı biyodizeli	YHC ve CO emisyonlarında önemli ölçüde azalma görülürken NO_x emisyonunda artış gözlemlenmiştir.
Sateesh vd. (2022)	Al_2O_3	Süt tortusu biyodizeli	Al_2O_3 katkısı ile termal verim %11,5 artmış; duman %23,2, HC ve CO %18,2-21,4 azalmış, NO_x %3 artmıştır.
Gad vd. (2022)	TiO_2, Al_2O_3, CNT	Atık kızartma yağı biyodizeli	100 ppm CNT ile termal verim %11,5 artmış; CO %30, HC %25 ve duman %19 azalmış; NO_x %27 artmıştır.
Ooi vd. (2023)	MWCNT	Palm yağı biyodizeli	MWCNT katkısı ile tutuşma gecikmesi %17,6, yanma süresi %18,5 azalmış; termal verim %16,3 artmış; CO %34,7 ve HC %16 azalmıştır.
Tamrat vd. (2024)	CeO_2	Hintor yağı biyodizeli	75 ppm CeO_2 ile B10 karışımında termal verim %22,2 artmış; is emisyonu %11,56 azalmış; HC ortalama %32-37 azalmıştır.

5. MATERYAL ve METOT

5.1 Biyodizel Üretimi

5.1.1 Biyodizel Hammaddesi

Bu çalışmada biyodizel üretiminde hammadde olarak ham ayçiçek yağı kullanılmıştır. Kullanılan yağ, yerel bir gıda işletmesinden temin edilmiş olup üretim öncesinde herhangi bir kimyasal arıtma işlemine tabi tutulmamıştır. Yağ içerisinde bulunabilecek katı partiküllerin uzaklaştırılması amacıyla hammadde, reaksiyon öncesinde filtre edilmiştir. Ayrıca olası nem içeriğinin reaksiyon verimini olumsuz etkilemesini önlemek amacıyla yağ belirli bir süre ısıtılarak ön kurutma işlemine tabi tutulmuştur.

5.1.2 Kullanılan Alkol ve Katalizör

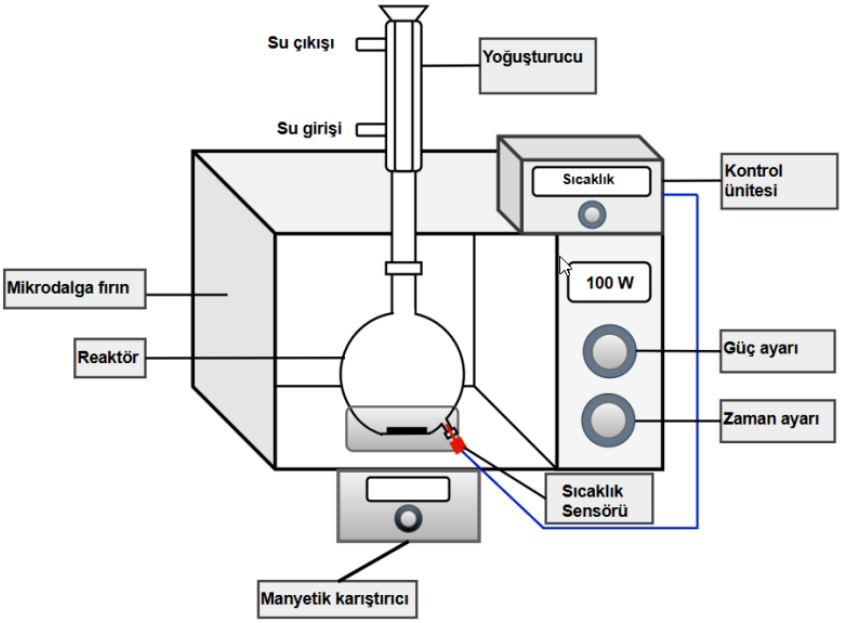
Bu çalışmada transesterifikasyon reaksiyonunda alkol olarak metil alkol (CH_3OH), katalizör olarak ise sodyum hidroksit (NaOH) kullanılmıştır. Metanol, biyodizel üretiminde yüksek reaksiyon hızı sağlaması, yağ fazı ile etkin temas oluşturması ve yaygın kullanım alanı nedeniyle tercih edilmiştir. Alkali katalizör olarak seçilen NaOH ise reaksiyon süresini kısaltması ve yüksek dönüşüm verimi sağlaması nedeniyle kullanılmıştır.

Reaksiyon öncesinde katalizörün alkol içerisinde daha kısa sürede ve homojen şekilde çözünmesini sağlamak amacıyla metanol ve NaOH karışımı belirli bir süre ön ısıtma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem sayesinde katalizörün alkol fazı içerisinde çözünme süresi azaltılmış ve reaksiyon başlangıcında sistem içerisinde daha homojen bir katalitik ortam oluşturulması hedeflenmiştir.

Hazırlanan alkol–katalizör karışımı, ön karıştırma işleminin ardından reaksiyon ortamına ilave edilerek transesterifikasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Tüm deneysel çalışmalar boyunca aynı hazırlama prosedürü uygulanarak deneysel koşulların tekrarlanabilirliği sağlanmıştır.

5.1.3 Mikrodalga Destekli Reaksiyon Sistemi ve Deney Düzeneği

Biyodizel üretimi, mikrodalga destekli transesterifikasyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar, 100–800 W güç aralığında çalışan ve 2450 MHz frekansa sahip Samsung ME711K model ev tipi bir mikrodalga fırının modifiye edilmesiyle yürütülmüştür. Reaksiyon sırasında buharlaşan metanolün geri kazanılmasını sağlamak amacıyla sisteme su soğutmalı bir yoğuşturucu entegre edilmiştir. Reaksiyon ortamı olarak 250 mL hacimli, düz tabanlı cam bir balon (reaktör) kullanılmıştır. Ayrıca, homojen karışımın sağlanması ve sıcaklık kontrolünün yapılabilmesi için mikrodalga cihazının alt kısmına harici bir manyetik karıştırıcı ile sıcaklık sensörü yerleştirilmiştir. Şekil 5.1'de Biyodizel üretiminde kullanılan mikrodalga deney düzeneği görülmektedir.



Şekil 5.1 Biyodizel üretiminde kullanılan mikrodalga deney düzeneği.

5.1.4 Biyodizel Üretim Prosedürü

5.1.4.1 Ön Isıtma

Hammadde olarak kullanılan ham ayçiçek yağı, reaksiyona başlamadan önce belirli bir sıcaklıkta ön ısıtmaya tabi tutulmuştur. Bu işlem sırasında yağdaki olası su ve uçucu maddelerin etkisi azaltılmıştır. Ayrıca, alkol ve katalizör karışımı ön ısıtılarak katalizörün metanol içerisinde daha hızlı çözünmesi ve homojen bir reaksiyon ortamının oluşması sağlanmıştır.

5.1.4.2 Reaksiyon Aşaması

Transesterifikasyon reaksiyonu, ön ısıtılan yağ ile metanol–NaOH karışımının mikrodalga reaktörüne ilavesiyle başlatılmıştır. Reaksiyon süresince mikrodalga güç ve sıcaklık parametreleri sabit tutulmuş, reaksiyonun tamamlanması için gerekli homojen karışım sağlanmıştır. Bu aşamada YYM doğrultusunda belirlenen parametreler kullanılarak maksimum biyodizel verimi hedeflenmiştir.

5.1.4.3 Faz Ayrımı

Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım, ürün ve yan ürünlerin ayrılması amacıyla belirli bir süre dinlendirilmiştir. Bu süreçte gliserol fazı dibe çökerken, üstte oluşan biyodizel fazı dikkatlice ayrılmıştır. Faz ayrımı, biyodizelin saflığını artırmak ve sonraki işlemlerde oluşabilecek yan etkileri minimize etmek için özenle gerçekleştirilmiştir.

5.1.4.4 Yıkama İşlemi

Ayrılan biyodizel, içerdiği kalan katalizör ve metanol kalıntılarını gidermek amacıyla yıkanmıştır. Bu işlem sırasında biyodizel distile su ile karıştırılmış, yavaş karıştırma ile homojen hale getirilmiş ve yıkama sonrası su fazı uzaklaştırılmıştır.

5.1.4.5 Son Isıtma

Yıkama işlemi sonrasında biyodizel fazında kalabilecek artık suyun uzaklaştırılması amacıyla son ısıtma işlemi uygulanmıştır. Bu kapsamda numuneler, 120 °C sabit sıcaklıkta 30 dakika süreyle ısıtılarak bünyesindeki suyun buharlaştırılması sağlanmıştır. Böylece yakıtın nem içeriği azaltılmış ve depolama ile performans açısından istenmeyen olası etkilerin önüne geçilmesi hedeflenmiştir.

5.2 Karbon Kuantum Nokta (KKN) Nanopartikül İlavesi

Elde edilen biyodizel ve dizel karıştırılmış (hacimce %20 biyodizel ve %80 dizel), B20 yakıtı elde edilmiştir. B20 yakıtının içerisine 80 ppm, 160 ppm ve 240 ppm oranlarında Sigma-Aldrich marka karbon kuantum nokta (KKN) nanopartikül ilave edilmiştir. Resim 5.1’de kullanılan karbon kuantum nokta nanopartikül görülmektedir.



Resim 5.1 Karbon kuantum nokta (KKN) nanopartikül (Opuz 2022).

5.3 Deneysel Tasarım ve Yanıt Yüzey Metodu

5.3.1 Yanıt Yüzey Metodunun (YYM) Deneysel Tasarımda Kullanımı

Bu çalışmada, biyodizel üretim süreci ve motor performans parametrelerinin optimizasyonu amacıyla deneysel tasarım yaklaşımı olarak YYM kullanılmıştır. YYM, birden fazla bağımsız değişkenin sistem performansı üzerindeki bireysel ve etkileşimli etkilerini istatistiksel olarak değerlendirmeye imkân tanıyan ve minimum deney sayısı ile maksimum bilgi elde edilmesini sağlayan bir optimizasyon yöntemidir (Ayoola 2020). Bağımsız değişkenlerin yanıt parametreleri üzerindeki doğrusal, karesel ve etkileşim etkilerinin belirlenebilmesi amacıyla deney tasarım yöntemi olarak MKT tercih edilmiştir. MKT yöntemi, ikinci dereceden regresyon modelinin oluşturulmasına olanak sağlaması ve sınırlı sayıda deney ile sistem davranışının modellenebilmesi nedeniyle seçilmiştir.

Deneysel çalışmalar kapsamında belirlenen bağımsız değişkenler için uygun seviye aralıkları tanımlanmış ve seçilen deney tasarım modeli doğrultusunda deney matrisi oluşturulmuştur. Oluşturulan deney kombinasyonları doğrultusunda gerçekleştirilen deneylerden elde edilen yanıt değerleri kullanılarak ikinci ve üçüncü dereceden regresyon modelleri geliştirilmiştir. Modelleme, istatistiksel analizler, varyans analizi ve optimizasyon işlemleri Design-Expert 11 yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Modelin istatistiksel geçerliliği varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirilmiş ve değişkenler arası etkileşimler analiz edilmiştir.

Yanıt yüzey metodu, bu çalışma kapsamında iki farklı sistem için uygulanmıştır. İlk olarak biyodizel üretim parametrelerinin optimizasyonunda kullanılmış, ikinci olarak ise motor performansı ve emisyon parametrelerinin çoklu yanıt optimizasyonunda değerlendirilmiştir. Böylece hem üretim sürecinde maksimum biyodizel verimi hem de motor işletme koşullarında optimum performans ve minimum emisyon değerleri belirlenmiştir.

5.3.2 Biyodizel Üretim Parametrelerinin Yanıt Yüzey Metodu ile Optimizasyonu

5.3.2.1 Bağımsız Değişkenler ve Seviye Aralıkları

Biyodizel üretim sürecinin optimizasyonu amacıyla mikrodalga destekli transesterifikasyon reaksiyonunda etkili olduğu bilinen dört bağımsız değişken seçilmiştir. Bu değişkenler; reaksiyon süresi (dk), metanol/yağ oranı (%w/w), reaksiyon sıcaklığı (°C) ve katalizör/yağ (%w/w) oranıdır. Belirlenen parametreler, reaksiyon kinetiğini ve biyodizel verimini doğrudan etkileyen temel proses değişkenleri olması nedeniyle çalışmaya dahil edilmiştir. Çizelge 5.1'de biyodizel tasarım parametrelerinin sınır değerleri verilmiştir.

Çizelge 5.1 Biyodizel tasarım parametrelerinin sınır değerleri.

Parametre	**Birimi**	**Min. Değer**	**Max. Değer**
Reaksiyon süresi	dk.	10	15
Katalizör miktarı	%	0,75	1,25
Sıcaklık	°C	60	70
Metanol miktarı	%	20	30

Reaksiyon süresi, trigliseritlerin metil ester dönüşümünü doğrudan etkileyen bir diğer önemli parametredir. Yetersiz sürelerde dönüşüm tamamlanamazken, aşırı uzun süreler enerji tüketimini artırmakta ve ekonomik açıdan dezavantaj oluşturmaktadır. Bu doğrultuda literatüre uygun olarak reaksiyon süresi aralığı 10-15 dk olarak belirlenmiştir.

Reaksiyon sıcaklığı, dönüşüm oranını etkileyen bir diğer önemli faktördür. Sıcaklık artışı reaksiyon hızını artırmakla birlikte, aşırı sıcaklıklarda metanol kaybı ve yan reaksiyon riski oluşabilmektedir. Bu nedenle sıcaklık aralığı, sistem güvenliği ve reaksiyon verimi dikkate alınarak Çizelge 5.1'de gösterildiği üzere 60–70 °C olarak belirlenmiştir.

Katalizör miktarı; reaksiyon hızını ve dönüşüm oranını doğrudan etkilemektedir. Düşük katalizör miktarlarında reaksiyon yavaş ilerlerken, yüksek miktarlarda sabunlaşma riski artabilmektedir. Katalizör/yağ oranının çalışma aralığı %0,75–%1,25 olarak belirlenmiştir.

Metanol miktarı, transesterifikasyon reaksiyonunun denge yönünü etkileyen kritik bir parametredir. Fazla metanol kullanımı dönüşümü artırabilmekle birlikte, ayrıştırma işlemlerini zorlaştırabilmektedir. Metanol/yağ oranının çalışma aralığı %20-%30 olarak belirlenmiştir.

5.3.2.2 Yanıt Parametresi

Bu çalışmada biyodizel üretim sürecinin optimizasyonunda yanıt parametresi olarak biyodizel verimi (%) belirlenmiştir. Biyodizel verimi, reaksiyon sonucunda elde edilen metil ester miktarının başlangıçta kullanılan yağ miktarına oranlanmasıyla elde edilmiştir.

Biyodizel verimi denklem 5.1 kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\text{Verim}(\%) = \frac{Elde\ edilen\ biyodizel\ miktarı(gr)}{Başlangıç\ miktarı(gr)} x100 \qquad (5.1)$$

Elde edilen biyodizel miktarı, reaksiyon sonrası faz ayrımı, yıkama ve son ısıtma işlemlerinin tamamlanmasının ardından ölçülmüştür. Tüm deneylerde aynı hesaplama yöntemi kullanılarak sonuçların karşılaştırılabilirliği sağlanmıştır. Yanıt yüzey metodu kapsamında biyodizel verimi, bağımsız değişkenlerin fonksiyonu olarak modellenmiş ve üçüncü dereceden regresyon denklemi oluşturulmuştur.

5.3.2.3 Deneysel Tasarım Matrisi

Belirlenen bağımsız değişkenler ve seviye aralıkları esas alınarak MKT yöntemi kullanılarak deneysel tasarım matrisi oluşturulmuştur. Deney kombinasyonları Design-Expert 11 yazılımı ile belirlenmiş ve deneyler yazılım tarafından oluşturulan rastgele çalışma sırasına göre gerçekleştirilmiştir. MKT yapısı; faktöriyel noktalar (±1), eksenel (±α) noktalar ve merkez noktalarından oluşacak şekilde planlanmıştır. Bu yapı sayesinde bağımsız değişkenlerin yalnızca doğrusal etkileri değil, aynı zamanda karesel ve etkileşim etkileri de değerlendirilmiştir. Merkez noktaları deneysel hatanın tahmin edilmesi ve model uygunluğunun test edilmesi amacıyla tekrarlanmıştır. Toplam 30 deney kombinasyonu oluşturulmuş ve her bir deney koşulunda biyodizel verimi (%) belirlenmiştir. Deneysel veriler, sistem davranışının doğrusal olmayan yapısı nedeniyle başlangıçta tam kübik model değerlendirilmiştir. Ancak istatistiksel olarak anlamsız bulunan terimler modelden çıkarılarak indirgenmiş kübik regresyon modeli oluşturulmuştur. Modelin istatistiksel anlamlılığı varyans analizi (ANOVA) ile değerlendirilmiş ve uygunluk kriterleri (F-değeri, p-değeri, R^2 ve düzeltilmiş R^2) esas alınmıştır. Kübik modelin genel matematiksel ifadesi denklem 5.2'de verilmiştir.

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_i^2 \sum \beta_{ij} X_i X_j + \sum \beta_{ijk} X_i X_j X_k + \sum \beta_{iij} X_i^2 X_j + \varepsilon \qquad (5.2)$$

Burada Y biyodizel verimini, X_i bağımsız değişkenleri, β katsayıları ise model parametrelerini temsil etmektedir. Deneysel tasarım matrisi Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2 Biyodizel üretimi deneysel tasarım matrisi.

Deney Sayısı	Reaksiyon süresi (dk)	Katalizör miktarı (%)	Sıcaklık (°C)	Metanol miktarı (%)
1	7,5	1	65	25
2	10	1,25	70	20
3	10	1,25	70	30
4	10	0,75	70	20
5	10	1,25	60	20

Çizelge 5.2 Biyodizel üretimi deneysel tasarım matrisi (devam).

Deney Sayısı	Reaksiyon süresi (dk)	Katalizör miktarı (%)	Sıcaklık (°C)	Metanol miktarı (%)
6	10	0,75	60	20
7	10	1,25	60	30
8	10	0,75	70	30
9	10	0,75	60	30
10	12,5	1	65	25
11	12,5	1	65	25
12	12,5	1	55	25
13	12,5	1	65	15
14	12,5	1	65	35
15	12,5	1	65	25
16	12,5	1	65	25
17	12,5	1	75	25
18	12,5	1	65	25
19	12,5	1,5	65	25
20	12,5	0,5	65	25
21	12,5	1	65	25
22	15	0,75	60	20
23	15	1,25	60	30
24	15	1,25	70	30
25	15	0,75	70	30
26	15	1,25	60	20
27	15	0,75	60	30
28	15	0,75	70	20
29	15	1,25	70	20
30	17,5	1	65	25

5.3.3 Motor Performansının Yanıt Yüzey Metodu (YYM) ile Optimizasyonu

Biyodizel yakıtının motor performansı, yanma karakteristikleri ve egzoz emisyonları üzerindeki etkilerinin belirlenmesi ve optimum çalışma koşullarının tespit edilmesi amacıyla YYM uygulanmıştır. Deneysel veriler, bağımsız değişkenler ile motor performansı, yanma karakteristikleri ve egzoz emisyonları parametreleri arasındaki matematiksel ilişkinin modellenmesi amacıyla istatistiksel regresyon analizi kullanılarak değerlendirilmiştir.

5.3.3.1 Bağımsız Değişkenler ve Seviye Aralıkları

Motor performansı, yanma karakteristikleri ve egzoz emisyonları analizinde bağımsız değişkenler, motor işletme koşullarını ve yakıt özelliklerini temsil edecek şekilde seçilmiştir. Bu değişkenler, motor performans parametreleri üzerinde doğrudan etkili olduğu bilinen kontrol edilebilir faktörlerden oluşmaktadır. Çalışmada kullanılan bağımsız değişkenler Çizelge 5.3'te verilmiştir.

Çizelge 5.3 Motor emisyon ve performans tasarım parametrelerinin sınır değerleri.

Parametre	**Birimi**	**Min. Değer**	**Max. Değer**
Motor devri	d/d	1800	2400
Yük	Nm	10,9	20,9
KKN nanopartikül katkısı	ppm	80	240

Motor devri ve motor yükü, içten yanmalı dizel motorlarda yanma karakteristiğini, güç üretimini ve emisyon oluşumunu doğrudan etkileyen temel işletme parametreleridir. Yanma sıcaklığı, silindir içi basınç gelişimi ve hava-yakıt karışım özellikleri motor devri ve yük ile önemli ölçüde değişmektedir (Fahd vd. 2013).

KKN nanopartikülünün katkı oranı ise biyodizel yakıtın yanma özelliklerini iyileştirmek amacıyla seçilmiş olup, yakıtın fiziksel ve kimyasal özellikleri üzerinde etkili olduğu bilinmektedir. Nanopartikül katkısı; yanma hızını artırma, atomizasyonu iyileştirme ve daha homojen yanma sağlama potansiyeline sahiptir (Murugesan vd. 2025). Bu nedenle motor performansı, yanma karakteristikleri ve egzoz emisyonları üzerindeki etkisinin istatistiksel olarak modellenmesi amaçlanmıştır.

5.3.3.2 Yanıt Parametreleri

Motor performansının, yanma karakteristiklerinin ve egzoz emisyonlarının kapsamlı şekilde değerlendirilmesi amacıyla YYM analizinde birden fazla yanıt parametresi dikkate alınmıştır. Seçilen yanıt değişkenleri performans ve çevresel etkileri temsil etmektedir. Bu çalışmada yanıt parametreleri egzoz emisyonları (NO_x, CO ve HC), özgül yakıt tüketimi (ÖYT) ve indike termik verim (İTV) olarak belirlenmektedir.

Özgül yakıt tüketimi (ÖYT)

ÖYT, motorun birim güç başına tükettiği yakıt miktarını ifade eden temel bir performans göstergesidir. ÖYT, motorun yakıt dönüşüm verimliliğini doğrudan yansıttığı için motor performans değerlendirmelerinde en yaygın kullanılan parametrelerden biridir. Düşük ÖYT değerleri, yakıtın mekanik enerjiye daha etkin bir şekilde dönüştürüldüğünü gösterir (Pulkrabek 2004). ÖYT denklem 5.3 ile hesaplanmaktadır:

$$b_e = \frac{\dot{m}_{yakıt}}{P} \tag{5.3}$$

Burada $\dot{m}_{yakıt}$ birim zamandaki yakıt tüketim miktarını (g/h), P ise motor gücünü (kW) temsil etmektedir.

İndike Termik Verim (İTV)

İTV, yakıt ile motora verilen toplam kimyasal enerjinin silindir içinde üretilen indike işe dönüştürülme oranını ifade eder. Bu parametre, motorun enerji dönüşüm etkinliğini boyutsuz bir oran olarak değerlendirmeye olanak tanır. Yüksek İTV değerleri, daha verimli bir yanma sürecini ve daha düşük enerji kayıplarını işaret eder (Çanakçı, 2006). İTV denklem 5.4 ile hesaplanmıştır.

$$\eta_{it} = \frac{P_i}{\dot{m}_{yakıt} H_u} \tag{5.4}$$

Burada η_{it} indike termik verimi, P_i indike gücü (kW), $\dot{m}_{yakıt}$ yakıt tüketim hızı (kg/s) ve H_u yakıtın alt ısıl değerini (kJ/kg) temsil etmektedir.

Motordan elde edilen silindir içi basınç verilerinin işlenmesi ve yanma analizlerinin gerçekleştirilmesinde literatürde yaygın olarak kullanılan yöntem ve eşitliklerden yararlanılmıştır. Bu kapsamda, analizlerde Opuz (2022), Güler (2024), Uyumaz vd. (2024), Uyumaz vd. (2025) ve Özgören vd. (2025) tarafından sunulan yöntemler esas alınmıştır.

Egzoz Emisyonları

Egzoz emisyonları, yanma sürecinin çevresel etkilerini değerlendirmek amacıyla yanıt parametreleri arasına dahil edilmiştir. Bu çalışmada NO_x, CO ve HC olmak üzere üç temel emisyon bileşeni ölçülmüştür.

Azot Oksitler (NO_x): NO_x emisyonları, yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında havadaki azot ve oksijenin reaksiyona girmesiyle oluşur (Heywood 2018). NO_x oluşumu ağırlıklı olarak termal mekanizma ile gerçekleşmekte olup yanma sıcaklığı, oksijen konsantrasyonu ve yüksek sıcaklıktaki kalma süresi ile doğrudan ilişkilidir (Reşitoğlu vd. 2015). Termal NO_x oluşumu, yaklaşık 1800 K üzerindeki sıcaklıklarda hızla artmakta ve moleküler azotun yüksek bağ enerjisi nedeniyle yalnızca bu sıcaklık seviyelerinde radikallerine ayrışabilmektedir (Hebbar ve Bhat 2014). NO_x emisyonları, ozon tabakasının incelmesi ve asit yağmurları gibi ciddi çevresel sorunlara yol açtığından motorlarda azaltılması gereken öncelikli kirleticiler arasında yer almaktadır (Reşitoğlu vd. 2015).

Karbon Monoksit (CO): CO emisyonları, yakıtın eksik yanması sonucunda ortaya çıkar (Heywood 2018). Yetersiz oksijen varlığında veya yanma sıcaklığının yeterince yüksek olmadığı durumlarda karbon atomlarının tam oksidasyon süreci ($CO \rightarrow CO_2$) tamamlanamamakta ve CO emisyonları artmaktadır (Reşitoğlu vd. 2015). CO, insan sağlığı için toksik bir gaz olup hemoglobin ile güçlü bir şekilde bağlanarak oksijen taşıma kapasitesini azaltır (Sydbom vd. 2001). Motor çalışma koşullarında zengin karışım oranı, düşük yanma sıcaklığı ve yetersiz türbülans CO oluşumunu artıran başlıca faktörlerdir (Merkisz ve Pielecha 2015).

Hidrokarbonlar (HC): HC emisyonları, yanma odasında tam olarak yanmadan egzoz gazları ile birlikte atılan yakıt moleküllerini ifade eder (Heywood 2018). HC oluşumunun başlıca nedenleri arasında silindir duvarlarına yakın alev bölgeleri, piston segmanları ile silindir duvarı arasındaki yarık hacimleri ve düşük yanma sıcaklıkları yer almaktadır (Reşitoğlu vd. 2015). Yarık hacimleri, toplam HC emisyonlarının en önemli kaynağı olarak kabul edilmekte olup özellikle piston üst boşluğu bu emisyonların baskın katkısını oluşturmaktadır (Heywood 2018). HC emisyonları, fotokimyasal duman oluşumuna

katkıda bulunmakta ve insan sağlığı üzerinde zararlı etkilere sahiptir (Merkisz ve Pielecha 2015).

Tüm emisyon ölçümleri, egzoz gaz analiz cihazı kullanılarak doğrudan deneysel olarak gerçekleştirilmiştir. NO_x emisyonları ppm, CO emisyonları hacimsel yüzde (%) ve HC emisyonları ppm birimi ile kaydedilmiştir.

5.3.3.3 Deneysel tasarım matrisi

Motor performansı, yanma karakteristikleri ve egzoz emisyonları parametrelerinin istatistiksel olarak modellenmesi amacıyla, önceki bölümde tanımlanan bağımsız değişkenler ve seviye aralıkları esas alınarak deneysel tasarım matrisi oluşturulmuştur. Deney kombinasyonları Design-Expert 11 yazılımı kullanılarak belirlenmiş ve deneyler yazılım tarafından oluşturulan rastgele çalışma sırasına göre gerçekleştirilmiştir.

Deneysel tasarım, yanıt parametreleri ile bağımsız değişkenler arasındaki doğrusal, etkileşimli ve ikinci dereceden etkilerin belirlenmesine olanak sağlayacak şekilde planlanmıştır. Bu kapsamda, motor performansı, yanma karakteristikleri ve egzoz emisyonları verileri ikinci dereceden regresyon modeli ile modellenmiştir. İkinci dereceden model; doğrusal terimler, iki faktörlü etkileşim terimleri ve karesel terimleri içermektedir. Modelin genel matematiksel ifadesi denklem 5.5'de verilmiştir.

$$Y = \beta_0 + \sum_i^k \beta_i X_i + \sum_i^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^{k} \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \qquad (5.5)$$

Burada:

- Y = Yanıt değişkeni
- B_0 = Sabit terim
- β_i = Lineer katsayılar
- β_{ii} = Kuadratik katsayılar
- β_{ij} = Etkileşim katsayıları
- X_i, X_j = Bağımsız değişkenler
- k = Faktör sayısı
- ε = Hata terimini ifade etmektedir.

Deneysel tasarım matrisi faktöriyel, eksenel ve merkez noktalarından oluşturulmuş olup merkez noktaları deneysel hatanın tahmin edilmesi ve model uygunluğunun değerlendirilmesi amacıyla tekrarlanmıştır. Her bir deney noktasında motor performans parametreleri ve egzoz emisyon değerleri ölçülmüş ve elde edilen veriler regresyon analizine tabi tutulmuştur. Oluşturulan deneysel tasarım matrisi Çizelge 5.4'te sunulmuştur.

Çizelge 5.4 Motor emisyon ve performans deneysel tasarım matrisi

Deney Sayısı	Motor Yükü (Nm)	Motor Devri (d/d)	KKN Nanopartikül Katkısı (ppm)
1	10,9	1800	80
2	21,9	1800	80
3	16,4	1800	160
4	10,9	1800	240
5	21,9	1800	240
6	16,4	2100	80
7	10,9	2100	160
8	16,4	2100	160
9	16,4	2100	160
10	16,4	2100	160
11	16,4	2100	160
12	16,4	2100	160
13	16,4	2100	160
14	16,4	2100	160
15	16,4	2100	240
16	10,9	2400	80
17	21,9	2400	80
18	16,4	2400	160
19	10,9	2400	240
20	21,9	2400	240

5.3.3.4 Çoklu yanıt optimizasyonu

Motor performans ve emisyon parametrelerinin eş zamanlı olarak optimize edilmesi amacıyla Design-Expert 11 yazılımının nümerik optimizasyon modülü kullanılmıştır. Optimizasyon sürecinde arzu edilebilirlik fonksiyonu yaklaşımı uygulanmıştır. Her bir

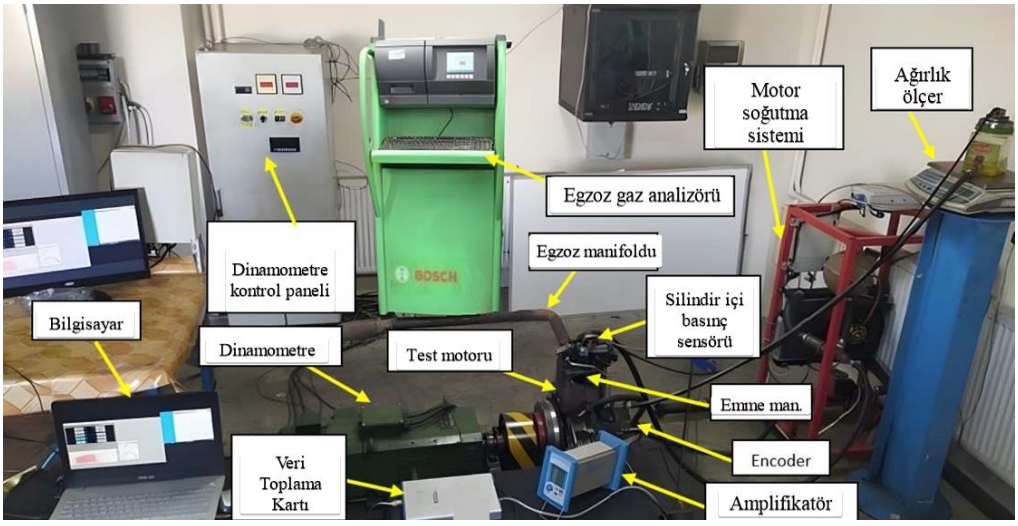
yanıt parametresi için hedef kriterleri (maksimize, minimize veya aralıkta tutma) tanımlanmış; yazılım her bir yanıt için bireysel arzu edilebilirlik değerlerini (d_i) otomatik olarak hesaplamıştır. Toplam arzu edilebilirlik değeri, bireysel arzu edilebilirlik değerlerinin geometrik ortalaması alınarak belirlenmiştir:

$$D = (d_1 x d_2 x \dots \dots x d_n)^{1/n} \quad (5.6)$$

Bu çalışmada, İTV maksimize edilmiştir. ÖYT, NO_x, CO ve HC minimize edilmiştir. Optimum çalışma koşulları, toplam arzu edilebilirlik değerinin maksimum olduğu nokta olarak belirlenmiştir.

5.4 Motor Test Düzeneği

Motor performans deneyleri, Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Otomotiv Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Deney sistemi; motor yüklemesini ve tork ölçümünü sağlayan dinamometre, dinamometre kontrol ünitesi, test motoru, egzoz emisyon ölçüm cihazı, yakıt tüketiminin belirlenmesi amacıyla kullanılan terazi ve yakıt tankı, krank miline bağlı enkoder, silindir içi basınç sensörü, şarj amplifikatörü ve tüm verilerin kaydedilmesini sağlayan veri toplama kartı ve bilgisayardan oluşmaktadır. Deney düzeneğine ait genel görünüm Resim 5.2'de sunulmuştur.



Resim 5.2 Motor test düzeneği.

5.4.1 Test motoru

Deneysel çalışmalarda tek silindirli, su soğutmalı ve direkt enjeksiyon sistemine sahip Antor marka bir dizel motor kullanılmıştır. Test motoruna ait görsel Resim 5.3'te sunulmuş, teknik özellikleri ise ayrıntılı olarak Çizelge 5.5'te verilmiştir.



Resim 5.3 Test motoru.

Çizelge 5.5 Test motorunun özellikleri.

Parametre	**Özellik**
Marka	Antor AD510 BS
Soğutma Sistemi	Su
Silindir sayısı	1
Silindir hacmi	510 cm^3
Silindir Çapı	85 mm
Kurs	90 mm
Sıkıştırma oranı	17,5:1
Maksimum Tork	32,8 Nm / 1800 d/d
Motor Gücü	12 HP / 3000 d/d

5.4.2 Egzoz gaz analizörü

Deneylerde egzoz emisyonlarının ölçümü için Bosch BEA 350 gaz analizörü kullanılmıştır. Bu cihaz aracılığıyla CO (%), O_2 (%), HC (ppm), CO_2 (%), lambda ve NO_x (ppm) değerleri ölçülebilmektedir. Bosch BEA 350 emisyon cihazının görünümü ve özellikleri sırasıyla Resim 5.4 ve Çizelge 5.6'da verilmiştir.



Resim 5.4 Bosch BEA 350 gaz analizörü.

Çizelge 5.6 Bosch BEA 350 gaz analizörünün özellikleri.

Parametreler	Ölçme Sınırı	Hassasiyet
CO	%0-10	%0,001
CO_2	%0-18	%0,01
HC	0-9999	1 ppm
O_2	% 0-22	%0,01
NO_x	0-5000	1 ppm
HFK	0,5-9,999	0,001

5.4.3 Silindir içi basınç sensörü

Deneysel ölçümlerde, silindir içi basıncın belirlenmesi amacıyla 69 kHz doğal frekansa sahip, 0–250 bar ölçüm aralığında, 19 pC/bar hassasiyet katsayısı ve ±%0,2 ölçüm doğruluğu sunan, su soğutmalı AVL QC34C model basınç sensörü kullanılmıştır. Sensör, su soğutma sisteminde oluşabilecek olası arızalara karşı güvenlik payı sağlayacak şekilde, 350 °C'ye kadar olan sıcaklıklara dayanabilecek yapıda tasarlanmıştır. Kullanılan basınç sensörünün görseli Resim 5.5'te sunulmuştur.



Resim 5.5 AVL QC34C silindir içi basınç sensörü.

5.4.4 Şarj amplifikatörü

Basınç sensöründen elde edilen şarj sinyalinin, ölçüm ve veri kaydı için uygun seviyede orantılı bir gerilim sinyaline dönüştürülmesi amacıyla Kistler 5018A model şarj amplifikatörü kullanılmıştır. Resim 5.6'da şarj amplifikatörü görülmektedir.



Resim 5.6 Kistler 5018A şarj amplifikatörü.

5.4.5 Veri toplama kartı

Veri toplama (data acquisition) süreci, gerçek dünya fiziksel büyüklüklerinden elde edilen analog ölçüm sinyallerinin uygun sensörlerle yakalanması, örneklenmesi ve bu sinyallerin bilgisayar tarafından işlenebilecek sayısal (dijital) değerlere dönüştürülmesi olarak tanımlanmaktadır (Lei, 2018). Deneylerde National Instrument USB-6351 model veri toplama kartı kullanılmıştır. Resim 5.7'de veri toplama kartı görülmektedir.



Resim 5.7 National Instrument USB-6351 model veri toplama kartı.

5.4.6 Enkoder

Krank mili açısal konumunun belirlenmesi amacıyla Opkon PRI 50AR8 model enkoder kullanılmıştır. Resim 5.8'de kullanılan enkoder görülmektedir.



Resim 5.8 Opkon PRI 50AR8 model enkoder.

6. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde, deneysel çalışmadan elde edilen bulgular üç ana kısımda sunulmaktadır. İlk kısımda, mikrodalga destekli transesterifikasyon yöntemiyle ham ayçiçek yağından biyodizel üretiminde reaksiyon sıcaklığı, metanol miktarı, katalizör miktarı ve reaksiyon süresi parametrelerinin biyodizel verimi üzerindeki etkileri YYM kullanılarak incelenmiştir. MKT çerçevesinde elde edilen deneysel veriler üzerinden indirgenmiş kübik model geliştirilmiş, varyans analizi (ANOVA) ile modelin istatistiksel anlamlılığı değerlendirilmiş ve optimum üretim koşulları belirlenmiştir. İkinci kısımda, saf dizel yakıt ile mikrodalga destekli yöntemle üretilen ham ayçiçek yağı biyodizelinin %20 hacimsel karışımı olan B20 yakıtının ve B20KKN80, B20KKN160 ve B20KKN240 nanopartikül katkılı yakıtların motor performansı, yanma karakteristikleri ve egzoz emisyonları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Bu kapsamda, tüm test yakıtları için silindir içi basınç değişimleri, özgül yakıt tüketimi (ÖYT), indike termik verim (İTV), yanma süresi (YS), indike ortalama efektif basınç (IMEP) ve KA50 ile NO_x, CO ve HC emisyonları değerlendirilmiş; B20 ve nanopartikülllerin dizel yakıta göre motor davranışı ve emisyon karakteristikleri üzerindeki etkileri ortaya konmuştur. Üçüncü kısımda, optimum koşullarda üretilen biyodizelin %20 hacimsel karışım oranında (B20) kullanılması durumunda karbon kuantum nokta nanopartikül katkısının motor performansı, yanma karakteristikleri ve egzoz emisyonları üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Motor devri, yük ve nanopartikül konsantrasyonu bağımsız değişken olarak ele alınmış; ÖYT, İTV, ile NO_x, CO ve HC emisyonları yanıt değişkenleri olarak kuadratik YYM modelleriyle analiz edilmiştir. Her iki aşamada da model doğrulama deneyleri gerçekleştirilerek tahmin edilen değerler ile deneysel sonuçlar karşılaştırılmış ve modellerin güvenilirliği ortaya konmuştur.

6.1 Biyodizel Üretim Optimizasyonu Sonuçları

Bu bölümde, ham ayçiçek yağından mikrodalga destekli transesterifikasyon yöntemiyle biyodizel üretiminde verim optimizasyonu amacıyla gerçekleştirilen deneysel tasarım ve istatistiksel modelleme sonuçları sunulmaktadır. Biyodizel verimini etkileyen dört temel proses parametresi; reaksiyon sıcaklığı, metanol miktarı, katalizör miktarı ve reaksiyon süresi bağımsız değişken olarak seçilmiş ve MKT çerçevesinde deneyler planlanmıştır.

Elde edilen deneysel veriler YYM ile analiz edilerek indirgenmiş kübik bir regresyon modeli geliştirilmiştir.

6.1.1 Modelin İstatistiksel Analizi

Deneysel verilerin istatistiksel olarak değerlendirilmesi amacıyla varyans analizi (ANOVA) uygulanmış ve oluşturulan indirgenmiş kübik regresyon modelinin anlamlılığı test edilmiştir. Çizelge 6.1'de sunulan ANOVA sonuçlarına göre modelin F-değeri 70,42 ve p-değeri <0,0001 olarak hesaplanmış olup, bu durum modelin istatistiksel açıdan oldukça anlamlı olduğunu ve bağımsız değişkenlerin biyodizel verimi üzerindeki etkisinin tesadüfi hatalardan kaynaklanmadığını göstermektedir. Bireysel model terimlerinin incelenmesinde, dört ana faktörün tamamının (reaksiyon süresi (A, F = 103,71, p <0,0001), katalizör miktarı (B, F = 97,06, p <0,0001), sıcaklık (C, F = 125,28, p <0,0001) ve metanol miktarı (D, F = 27,47, p = 0.0004)) yüksek düzeyde anlamlı olduğu belirlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığının en yüksek F-değerine sahip olması, bu parametrenin biyodizel verimi üzerinde en baskın etkiye sahip faktör olduğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra tüm iki faktörlü etkileşim terimlerinin (AB, AC, AD, BC, BD, CD) p <0,0001 düzeyinde anlamlı bulunması, proses parametreleri arasındaki etkileşimlerin biyodizel verimini belirlemede kritik rol oynadığını ifade etmektedir. İkinci dereceden terimler (A^2, B^2, C^2, D^2) de istatistiksel açıdan anlamlı olup (p <0,001), yanıt yüzeyindeki eğriselliğin belirgin olduğunu ve doğrusal bir modelin bu sistemi yeterince temsil edemeyeceğini göstermektedir. Kübik düzeydeki ABD ve A^2B terimlerinin de modele anlamlı katkı sağladığı (sırasıyla p <0,0001) tespit edilmiş olup, bu durum indirgenmiş kübik modelin seçimini istatistiksel olarak desteklemektedir.

Modelin uyum istatistikleri incelendiğinde, belirleme katsayısının (R^2) 0,9912 olarak hesaplandığı görülmüş olup, bu değer modelin deneysel verilerdeki toplam varyansın %99,12'sini açıklayabildiğini göstermektedir. Düzeltilmiş belirleme katsayısı (Düz. R^2 = 0,9771) ve tahmini belirleme katsayısı (Tah. R^2 = 0,8934) arasındaki farkın 0,2'den küçük olması (Δ = 0,0837), modelin aşırı uyum sorunu barındırmadığını ve tahmin kabiliyetinin güçlü olduğunu göstermektedir (Myers vd. 2016). Varyasyon katsayısının (C.V. = %2,97) düşük olması, deneysel verilerin tekrarlanabilirliğinin yüksek ve modelin güvenilir

olduğuna işaret etmektedir. Modelin sinyal-gürültü oranını ifade eden yeterli hassasiyet değeri 28,93 olarak belirlenmiş olup, bu değer istenen minimum eşik olan 4'ün çok üzerindedir ve modelin tasarım uzayı içerisinde yeterli ayırt edici güce sahip olduğunu doğrulamaktadır (Anderson ve Whitcomb 2017). Uyumsuzluk testinde elde edilen F-değeri 1,41 ve p-değeri 0,3582 olup, uyumsuzluğun istatistiksel olarak anlamsız olduğu ($p > 0,05$) tespit edilmiştir. Bu sonuç, modelin deneysel verileri yeterli doğrulukta temsil ettiğini ve saf hataya göre sistematik bir sapma bulunmadığını göstermektedir. Genel olarak değerlendirildiğinde, oluşturulan indirgenmiş kübik regresyon modelinin istatistiksel açıdan yüksek düzeyde anlamlı ve güvenilir olduğu ve biyodizel veriminin optimizasyonu için uygun bir tahmin aracı olarak kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır. Çizelge 6.1'de modelin varyans analizi görülmektedir.

Çizelge 6.1 Biyodizel verimi için oluşturulan modele ait ANOVA sonuçları.

Parametre	**Kareler toplamı**	**Ortalama Kare**	**F-değeri**	**p-değeri**
Model	4976,47	311,03	70,42	< 0,0001
A-Reaksiyon Süresi	458,06	458,06	103,71	< 0,0001
B-Katalizör Miktarı	428,66	428,66	97,06	< 0,0001
C-Sıcaklık	553,33	553,33	125,28	< 0,0001
D-Metanol Miktarı	121,33	121,33	27,47	0,0004
AB	269,96	269,96	61,12	< 0,0001
AC	736,25	736,25	166,7	< 0,0001
AD	348,48	348,48	78,9	< 0,0001
BC	343,75	343,75	77,83	< 0,0001
BD	453,71	453,71	102,73	< 0,0001
CD	233,26	233,26	52,81	< 0,0001
A^2	130,89	130,89	29,64	0,0003
B^2	784,08	784,08	177,53	< 0,0001
C^2	860,95	860,95	194,93	< 0,0001
D^2	153,85	153,85	34,83	0,0002
ABD	379,89	379,89	86,01	< 0,0001
A^2B	502,89	502,89	113,86	< 0,0001
Hata	44,17	4,42		
Uyumsuzluk	25,83	5,17	1,41	0,3582

6.1.2 Nihai Regresyon Denklemi

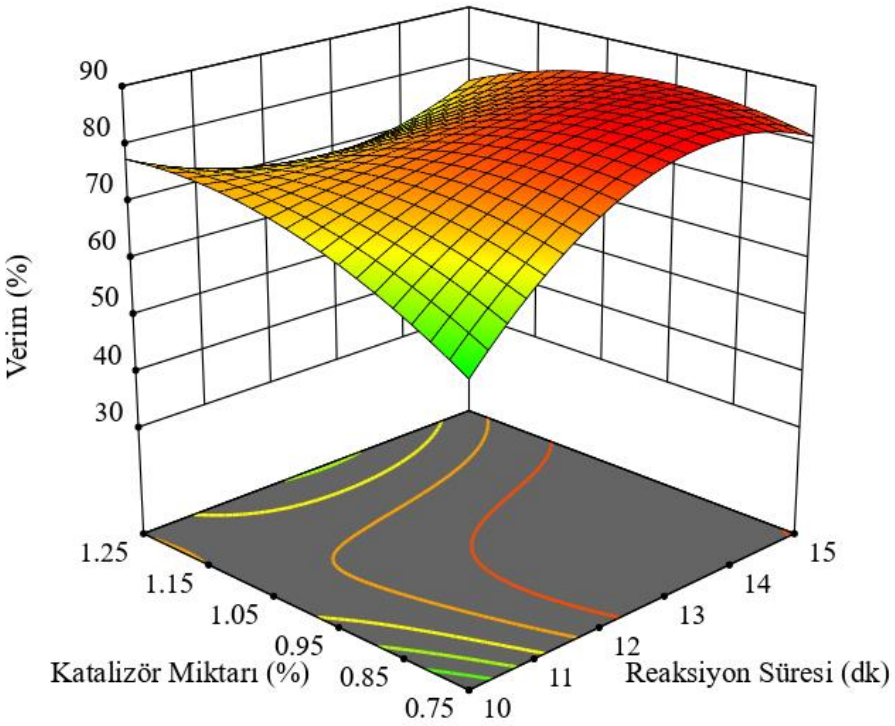
Deneysel veriler kullanılarak oluşturulan regresyon modeli sonucunda biyodizel verimini temsil eden nihai denklem elde edilmiştir. Modelde yalnızca istatistiksel olarak anlamlı bulunan terimler dikkate alınmış ve anlamsız terimler modelden çıkarılarak indirgenmiş kübik regresyon modeli oluşturulmuştur. Elde edilen kodlanmış regresyon denklemi denklem 6.1'de verilmiştir.

$$Verim\ (\%) = 81{,}7867 + 4{,}74415A - 7{,}32B + 6{,}41156CC - 2{,}44165D - 5{,}49941AB - 9{,}08191AC + 6{,}24816AD - 6{,}20566BC + 7{,}12941BD + 5{,}11191CD - 2{,}24259A^2 - 5{,}48884B^2 - 7{,}77773C^2 - 2{,}43134D^2 + 5{,}48877ABD + 10{,}1362A^2B \quad (6.1)$$

6.1.3 Biyodizel Üretim Parametrelerinin Verim Üzerindeki Etkileri

Biyodizel üretim sürecinde reaksiyon parametrelerinin verim üzerindeki etkileri, oluşturulan yanıt yüzey grafikleri ve kontur diyagramları kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, sistemin doğrusal olmayan bir davranış sergilediğini ve parametreler arasındaki etkileşimlerin verim üzerinde önemli rol oynadığını göstermektedir.

Şekil 6.1'de sunulan üç boyutlu yanıt yüzey grafiği, sabit reaksiyon sıcaklığı (65 °C) ve sabit metanol/yağ oranı (%25) koşullarında katalizör miktarı ile reaksiyon süresi (dk) değişkenlerinin biyodizel verimi üzerindeki etkisini göstermektedir. Şekil 6.1 incelendiğinde, her iki parametrenin de artışına bağlı olarak biyodizel veriminin genel bir yükseliş eğilimi sergilediği, ancak bu artışın belirli bölgelerde asimptotik bir davranışa yaklaştığı görülmektedir. Düşük katalizör miktarı (%0,75) ve kısa reaksiyon süresi (10 dk) koşullarında verim yaklaşık %45–50 düzeyinde kalırken, katalizör oranının %1,15–1,25 aralığına ve reaksiyon süresinin 13–15 dk aralığına yükseltilmesiyle verim %85'in üzerine çıkmaktadır. Yüzey grafiğindeki renk gradyanı bu eğilimi desteklemekte olup, yeşil-sarı tonlarından kırmızı bölgeye geçiş yüksek verim alanlarını temsil etmektedir.



Şekil 6.1 Katalizör miktarı ve reaksiyon süresinin verim üzerine etkisi.

Katalizör miktarının etkisi özellikle düşük reaksiyon sürelerinde belirgin bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Düşük NaOH konsantrasyonlarında reaksiyon karışımında yeterli metoksit iyonu (CH_3O^-) oluşamadığından transesterifikasyon reaksiyonu tamamlanamamakta ve verim düşük kalmaktadır. NaOH, metanol ile reaksiyona girerek sodyum metoksit oluşturmakta ve bu güçlü nükleofilik tür trigliserit moleküllerine saldırarak ester dönüşümünü başlatmaktadır. Katalizör miktarının artırılmasıyla daha fazla metoksit iyonu üretilmekte, trigliseritlerle temas olasılığı yükselmekte ve reaksiyon hızı artmaktadır. Mekonnen ve Sendekie (2021) NaOH katalizörlü transesterifikasyonda %0,79 ağırlık oranında katalizör kullanımıyla 60,5 °C'de %93,16 biyodizel verimi elde ettiklerini rapor etmişlerdir. Benzer şekilde Rashid vd. (2008) ayçiçek yağının NaOH katalizörlü transesterifikasyonunda katalizör konsantrasyonunun artışıyla verimin belirgin şekilde yükseldiğini, ancak optimum değerin üzerinde sabunlaşma nedeniyle düşüşe geçtiğini bildirmişlerdir.

Bununla birlikte, yüzey grafiğinde yüksek katalizör konsantrasyonlarında (>%1,2) verim artış hızının belirgin şekilde azaldığı ve yüzeyin platoya ulaştığı gözlemlenmektedir. Bu durum, aşırı NaOH konsantrasyonunun sabunlaşma reaksiyonunu tetikleyerek

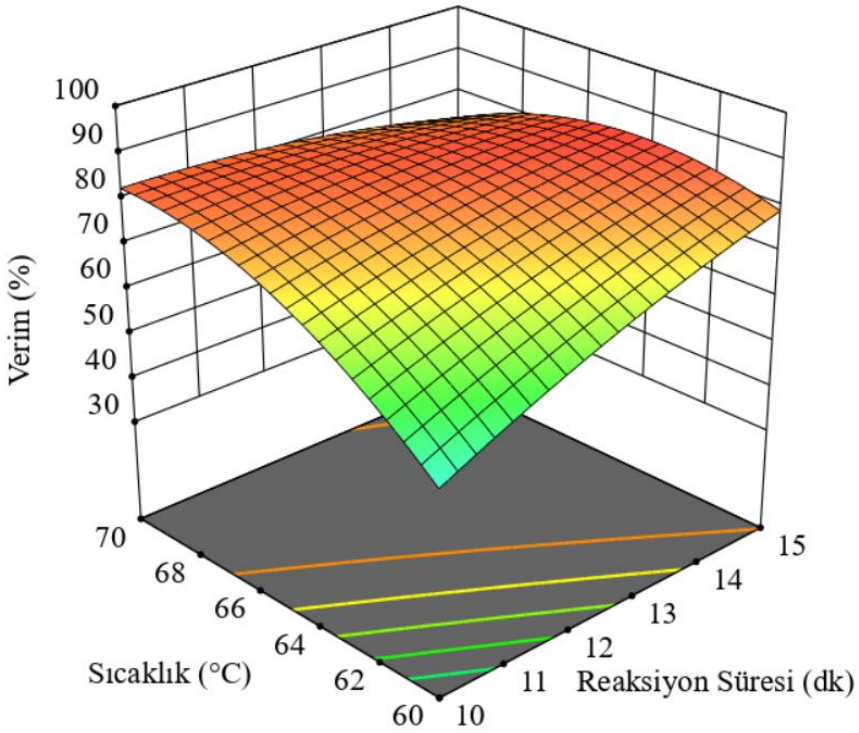
trigliseritlerin metil ester yerine sabuna dönüşmesine yol açmasıyla açıklanabilir. Sabunlaşma reaksiyonu sadece ester verimini düşürmekle kalmayıp, aynı zamanda gliserinin ayrışmasını zorlaştırmakta ve emülsiyon oluşumuna neden olmaktadır (Leung vd. 2010). Chanakaewsomboon vd. (2020) yaptıkları mikroskopik görüntüleme çalışmasında, yüksek katalizör konsantrasyonlarında ve uzun reaksiyon sürelerinde sabun oluşumunun reaksiyon bölgesinde doğrudan gözlemlenebildiğini ve bunun verim kaybına yol açtığını deneysel olarak kanıtlamışlardır.

Reaksiyon süresi açısından değerlendirildiğinde, sürenin 10 dakikadan 13–14 dakikaya artırılması tüm katalizör düzeylerinde verimde kayda değer bir artış sağlamıştır. Ancak 14 dakikanın üzerinde verim artışının sınırlı kaldığı ve hatta yüksek katalizör oranlarında hafif bir düşüş eğilimi gösterdiği dikkat çekmektedir. Bu gözlem, mikrodalga ışınımının moleküler düzeyde dipolleri hızlı bir şekilde döndürerek homojen ve etkin bir ısıtma sağlaması sayesinde transesterifikasyon reaksiyonunun konvansiyonel ısıtmaya kıyasla çok daha kısa sürelerde tamamlanabildiğini doğrulamaktadır. Nayak ve Vyas vd. (2019) mikrodalga destekli transesterifikasyonda optimum katalizör konsantrasyonunun üzerinde verimin, katalizör partiküllerinin doygunluğu, sabunlaşma ve reaksiyon karışımı viskozitesindeki artış nedeniyle önemli ölçüde düştüğünü bildirmişlerdir. Kontur çizgileri incelendiğinde, eş-verim eğrilerinin düşük verim bölgelerinde birbirine yakın ve yoğun, yüksek verim bölgelerinde ise daha geniş aralıklı olduğu görülmektedir. Bu durum, düşük parametre değerlerinde küçük değişikliklerin verim üzerinde büyük etki yarattığını, optimum bölgeye yaklaşıldıkça ise sistemin daha kararlı hale geldiğini göstermektedir.

Şekil 6.2'de sabit katalizör miktarı (%1) ve sabit metanol/yağ oranı (%25) koşullarında sıcaklık ve reaksiyon süresinin biyodizel verimi üzerine etkisi üç boyutlu yanıt yüzey grafiği olarak verilmiştir. ANOVA tablosunda AC etkileşim teriminin en yüksek F-değerine (166,70, $p < 0,0001$) sahip olması, bu iki parametrenin biyodizel verimi üzerinde en baskın etkileşimi oluşturduğunu istatistiksel olarak doğrulamaktadır.

Şekil 6.2 incelendiğinde, düşük sıcaklık (60 °C) ve kısa reaksiyon süresi (10 dk) bölgesinde verimin yaklaşık %30–40 düzeyinde kaldığı, yeşil-turkuaz renk tonlarıyla temsil edilen bu alanın reaksiyon için yetersiz enerji ve süre koşullarına karşılık geldiği

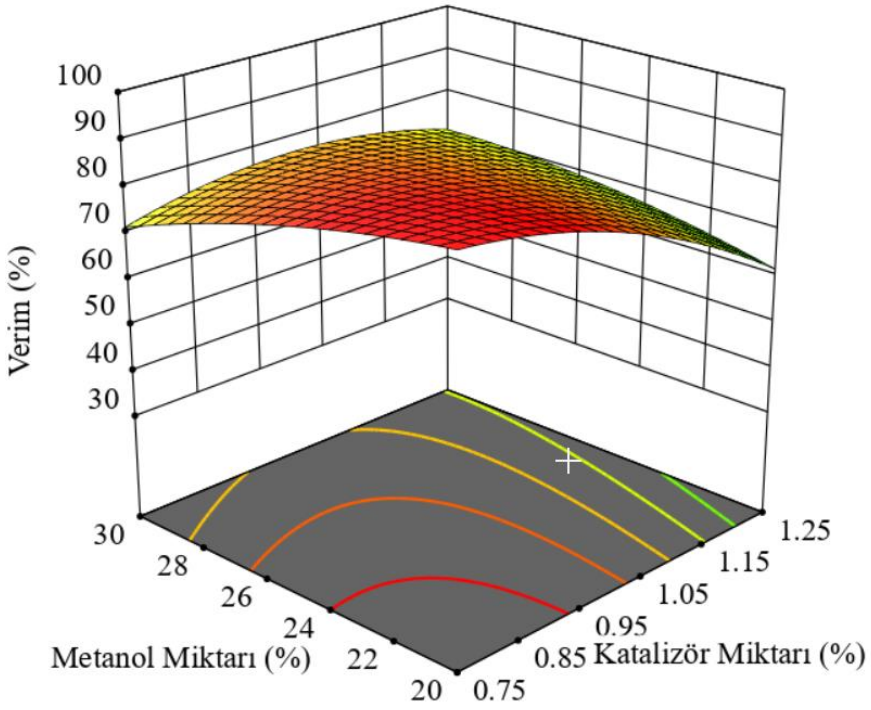
görülmektedir. Sıcaklığın 60 °C'den 67–68 °C aralığına yükseltilmesiyle verimde belirgin bir artış gözlemlenmekte olup, bu durum sıcaklık artışının reaksiyon karışımının viskozitesini düşürerek metanol-yağ fazları arasındaki kütle transferini iyileştirmesi ve moleküller arası çarpışma frekansını artırarak reaksiyon kinetiğini hızlandırmasıyla açıklanabilir (Encinar vd. 2005). Freedman vd. (1984) transesterifikasyon reaksiyonlarında sıcaklık artışının reaksiyon hız sabitini artırdığını ve kütle transferi kontrollü rejimden kinetik kontrollü rejime geçişi hızlandırdığını bildirmişlerdir. Benzer şekilde, Abed vd. (2019) ayçiçek yağının NaOH katalizörlü transesterifikasyonunda YYM kullanarak reaksiyon sıcaklığı ve metanol/yağ molar oranının optimize edilebileceğini ve sıcaklığın verim üzerinde en etkili değişkenlerden biri olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 6.2 Sıcaklık ve reaksiyon süresinin verim üzerine etkisi.

Ayrıca, yüzey grafiğinde sıcaklığın 68–70 °C bölgesine ulaştığında verim artışının belirgin şekilde yavaşladığı ve yüzeyin platoya yaklaştığı görülmektedir. Bu davranış, metanolün kaynama noktasının yaklaşık 64,7 °C olmasıyla doğrudan ilişkilidir. Bu sıcaklığın üzerinde metanol buharlaşması hızlanarak sıvı fazda alkol konsantrasyonunun azalmasına ve reaksiyon dengesinin geri yönde kaymasına neden olmaktadır (Lam vd.

2010). Ma ve Hanna (1999) da konvansiyonel transesterifikasyonda optimum sıcaklığın genellikle metanolün kaynama noktasının hemen altında tutulması gerektiğini, aksi halde metanol kaybının verim düşüşüne yol açtığını vurgulamışlardır. Ayrıca yüksek sıcaklıklar bazik katalizör varlığında sabunlaşma reaksiyonunu da teşvik etmekte, bu yan reaksiyon hem ester verimini azaltmakta hem de faz ayrımını zorlaştırmaktadır (Phan ve Phan 2008).



Şekil 6.3 Metanol miktarı ve katalizör miktarının verim üzerine etkisi.

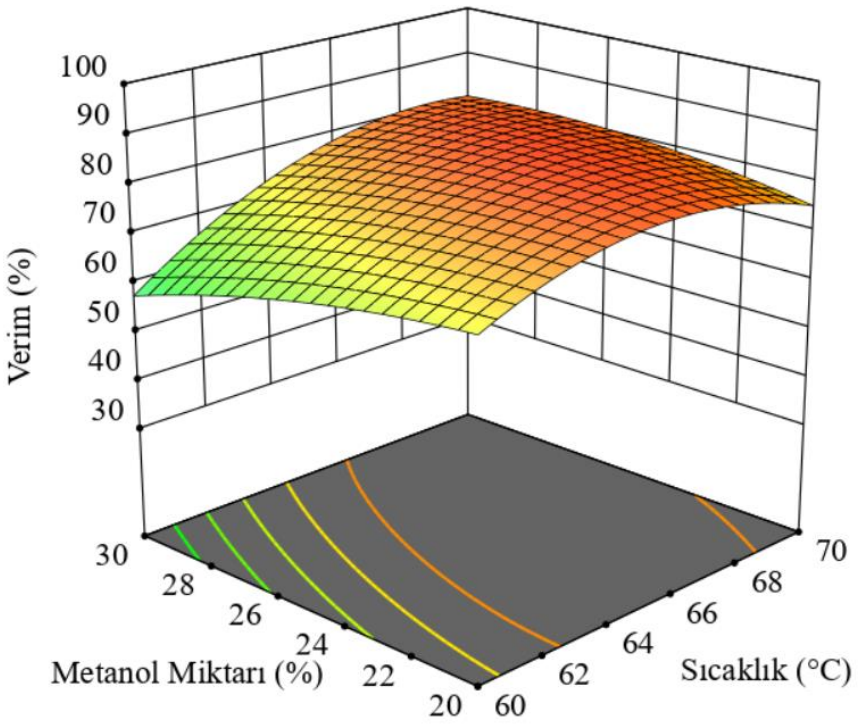
Şekil 6.3'te sabit reaksiyon sıcaklığı (65 °C) ve sabit reaksiyon süresi (12.5 dk) koşullarında metanol miktarı (%) ile katalizör miktarı (%) değişkenlerinin biyodizel verime etkisini görülmektedir. Yüzey geometrisi incelendiğinde, belirgin bir kubbe şeklinde yapı dikkat çekmekte olup, bu profil hem metanol hem de katalizör miktarı için optimum bir bölgenin varlığına işaret etmektedir. Düşük metanol (%20) ve düşük katalizör (%0,75) bileşiminde verim %65 civarında seyretmekte iken, her iki parametrenin eş zamanlı artışıyla verim belirgin biçimde yükselmekte ve metanol %26–28, katalizör %1,05–1,15 bölgesinde maksimum değerine (~%90) ulaşmaktadır. Bu yükselişin nedeni transesterifikasyon tersinir bir reaksiyon olduğundan, fazla metanol varlığı dengeyi ürün tarafına kaydırarak trigliserit dönüşümünü ve biyodizel verimini

arttırmaktadır (Sharma vd. 2008). Eş zamanlı olarak katalizör konsantrasyonunun yükseltilmesi, ortamda daha fazla CH_3ONa türünün oluşmasını sağlayarak nükleofilik saldırı hızını artırmakta ve reaksiyon kinetiğini olumlu yönde etkilemektedir (Vicente vd. 2004).

Metanol oranı %28'in üzerine çıktığında yüzeyde belirgin bir düşüş eğilimi gözlemlenmektedir. Bu davranış, aşırı metanolün gliserol fazında çözünerek faz ayrımını zorlaştırması ve ester fazında gliserolün kalıcı hale gelmesiyle ester kaybına yol açmasıyla ilişkilendirilmektedir (Leung ve Guo 2006). Ek olarak yüksek metanol konsantrasyonu, reaksiyon ortamının polaritesini değiştirerek katalizörün etkinliğini olumsuz etkileyebilmektedir. Benzer şekilde, katalizör miktarının %1,15'in üzerine çıkması durumunda da verimde bir plato ve ardından hafif bir azalma gözlemlenmektedir. Bu durum, önceden de belirtildiği üzere aşırı NaOH varlığında sabunlaşma reaksiyonunun baskın hale gelmesiyle açıklanabilir (Atadashi vd. 2012). Alptekin ve Canakci (2008) ayçiçek yağının NaOH katalizörlü transesterifikasyonunda %1 ağırlık oranında katalizör ve 6:1 metanol/yağ molar oranının optimum bileşim olduğunu, bu değerlerin ötesinde verimin sabunlaşma ve gliserol çözünürlüğü sorunları nedeniyle gerilediğini rapor etmişlerdir.

Şekil 6.4’te, sabit NaOH katalizör miktarı (%1) ve sabit reaksiyon süresi (12.5 dk) koşullarında metanol miktarı (%) ile reaksiyon sıcaklığının (°C) biyodizel verimi üzerindeki etkisini üç boyutlu yanıt yüzeyi grafiği olarak verilmiştir. Şekil 6.4’te sıcaklık ekseninin verim üzerinde metanol eksenine kıyasla daha baskın bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Düşük sıcaklık (60 °C) koşullarında metanol oranı %20'den %30'a artırılsa dahi verim %50–60 bandını aşamamakta; oysa sıcaklık 66–68 °C aralığına çekildiğinde aynı metanol aralığında verim %85–95 düzeyine sıçramaktadır. Bu asimetrik davranış, düşük sıcaklıklarda yağ fazının yüksek viskozitesi nedeniyle metanol-yağ ara yüzeyindeki kütle transferinin sınırlı kalmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla ortama eklenen fazla metanol, yeterli moleküler hareketlilik sağlanamadığı için reaksiyona etkin biçimde katılamamaktadır (Noureddini ve Zhu 1997). Sıcaklık artışıyla birlikte viskozite düşmekte, iki faz arasındaki karışabilirlik artmakta ve metanolün trigliserit molekülleriyle teması kolaylaşmaktadır. Bu noktada fazla metanolün dengeyi

ürün yönüne kaydırıcı etkisi tam anlamıyla devreye girmektedir. Khan vd. (2020) tarafından ayçiçek-alg yağı karışımının NaOH katalizörlü transesterifikasyonunda elde edilen sonuçlar da bu bulguyu desteklemektedir. Söz konusu çalışmada sabit 50 °C sıcaklıkta metanol oranının %60'a kadar artırılmasına rağmen reaksiyon süresinin 130 dakikaya uzatılması gerektiği ve düşük sıcaklığın kütle transferi sınırlamaları nedeniyle metanol etkinliğini ciddi ölçüde kısıtladığı bildirilmiştir. Benzer şekilde, Likozar ve Levec. (2014) ayçiçek yağı dahil beş farklı bitkisel yağın metanoliz kinetiğini modellerken, düşük sıcaklıklarda yağ fazı viskozitesinin metanol damlacıklarının dağılımını engellediğini ve reaksiyonun başlangıç aşamasında kütle transferinin kontrollü bir rejimde ilerlediğini, ancak sıcaklık artışıyla birlikte kinetik kontrollü rejime geçildiğini deneysel olarak göstermişlerdir.



Şekil 6.4 Metanol miktarı ve sıcaklığın verim üzerine etkisi.

Yüzeyin sağ üst bölgesinde (yüksek sıcaklık (68–70 °C) ve yüksek metanol (%28–30) kesişiminde) verimin bir maksimuma ulaştıktan sonra hafif bir gerileme sergilediği görülmektedir. Bu bölgede iki olumsuz mekanizmanın eş zamanlı olarak devreye girdiği değerlendirilmektedir. Birincisi, metanolün kaynama noktasına (64,7 °C) yaklaşılması ve

özellikle bu değerin üzerinde buharlaşma kayıplarının artmasıyla sıvı fazda alkol konsantrasyonunun fiilen azalması; ikincisi, aşırı metanol varlığının gliserin fazının çözünürlüğünü artırarak ester-gliserin faz ayrımını bozması ve net ester geri kazanımını düşürmesidir (Freedman vd. 1984). Leung (2003) da atık yağların NaOH katalizörlü transesterifikasyonunda metanol/yağ oranının belirli bir eşiğin ötesinde artırılmasının verime katkı sağlamadığını, aksine ayrışma güçlükleri ve sabun oluşumu nedeniyle verimi olumsuz etkilediğini bildirmişlerdir.

6.1.4 Optimum Koşulların Belirlenmesi

Biyodizel üretim sürecinde maksimum verimin elde edilmesi amacıyla oluşturulan regresyon modeli kullanılarak optimizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Optimum reaksiyon koşulları, yanıt yüzey metodu kapsamında nümerik optimizasyon yaklaşımı ile belirlenmiştir.

Optimizasyon sürecinde reaksiyon sıcaklığı, metanol/yağ oranı, katalizör miktarı ve reaksiyon süresi bağımsız değişkenler olarak değerlendirilmiş ve biyodizel veriminin maksimize edilmesi hedeflenmiştir. Bu doğrultuda Design-Expert 11 yazılımı kullanılarak gerçekleştirilen analiz sonucunda optimum parametre değerleri belirlenmiştir. Çizelge 6.2'de optimizasyon kriterleri görülmektedir.

Çizelge 6.2 Biyodizel verimi optimizasyon kriterleri.

Parametreler	Amaç	Alt Limit	Üst Limit	Önemi
Sıcaklık (°C)	Değişken aralığında	60	70	3
Metanol miktarı (%)	Değişken aralığında	20	30	3
Katalizör miktarı (%)	Değişken aralığında	0,75	1,25	3
Reaksiyon süresi (dk)	Değişken aralığında	10	15	3
Biyodizel verimi (%)	Maksimum	37,15	85,52	5

Optimizasyon sürecinde yanıt parametrelerine atanan önem derecelerinin sonuçlar üzerinde belirleyici olduğu gözlenmiştir. Biyodizel verimine verilen önemin artırılması

durumunda, optimizasyon algoritmasının bu parametreyi maksimize etmeye daha fazla odaklandığı ve diğer değişkenlerin etkisinin görece azaldığı belirlenmiştir. Dolayısıyla biyodizel verimi maksimum önem derecesi olarak 5 verilmiştir.

Optimizasyon sonuçlarına göre en yüksek biyodizel verimi 14,808 dk reaksiyon süresi, %1,185 NaOH katalizör miktarı, 66,433 °C sıcaklık ve %29,854 metanol miktarında %87,072 olarak belirlenmiştir. Optimizasyon sonucunda elde edilen arzu edilebilirlik değeri 1 olup, bu durum belirlenen hedefler doğrultusunda modelin ideal uygunluk gösterdiğini ifade etmektedir.

6.1.5 Model Doğrulama

Oluşturulan regresyon modelinin doğruluğunu test etmek amacıyla, yanıt yüzey metodu ile belirlenen optimum koşullarda doğrulama deneyleri gerçekleştirilmiştir. Model tarafından önerilen optimum parametreler; 14,808 dk reaksiyon süresi, %1,185 NaOH katalizör miktarı, 66,433 °C reaksiyon sıcaklığı ve %29,854 metanol oranı olarak belirlenmiş olup bu koşullar altında tahmin edilen biyodizel verimi %87,072'dir.

Ancak deneysel uygulamalarda bu parametrelerin tam hassasiyetle sağlanması pratik olarak mümkün olmadığından, söz konusu değerler uygun mühendislik yaklaşımı ile yuvarlanarak reaksiyon süresi 14,8 dk, katalizör miktarı %1,18, reaksiyon sıcaklığı 66,5 °C ve metanol oranı %29,85 olarak uygulanmıştır. Belirlenen koşullar altında gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen biyodizel verimi %86,2 olarak ölçülmüştür. Elde edilen yakıtın özellikleri Çizelge 6.3'te verilmiştir.

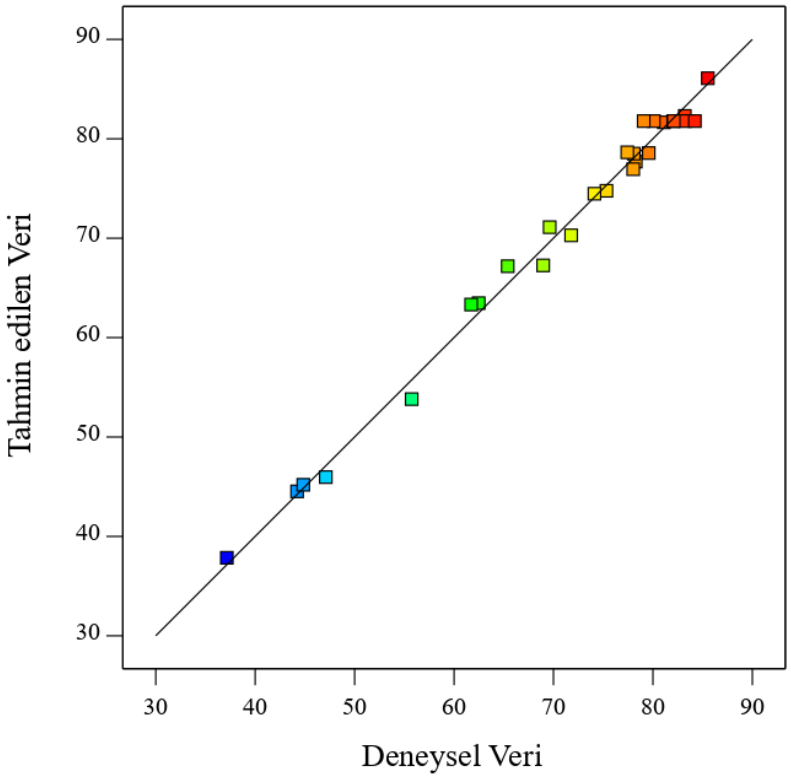
Çizelge 6.3 Optimum koşullarda üretilen yakıtın özellikleri

Yakıt Türü	Kinematik viskozite (mm^2/s,40 °C)	Parlama Noktası (°C)	Su (ppm)	Yoğunluk (kg/m^3,15°C)	Isıl Değer (kJ/kg)
Dizel	3,09	60	33	831,88	44891
B20	3,33	75	108	836,3	44140
B100	4,99	180	458	858,8	40820

Deneysel ve tahmin edilen değerler arasındaki fark %0,872 olarak hesaplanmıştır. Bu durum modelin yüksek doğrulukla tahmin yapabildiğini göstermektedir. Hata oranı %1,001 olarak denklem 6.2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%Hata = \frac{|Y_{deneysel} - Y_{tahmin}|}{Y_{tahmin}} x100 \quad (6.2)$$

Elde edilen düşük hata oranı, oluşturulan regresyon modelinin biyodizel üretim sürecini güvenilir bir şekilde temsil ettiğini ve optimizasyon sonuçlarının geçerli olduğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 6.5 Biyodizel verimi için deneysel ve tahmin edilen verilerin karşılaştırması.

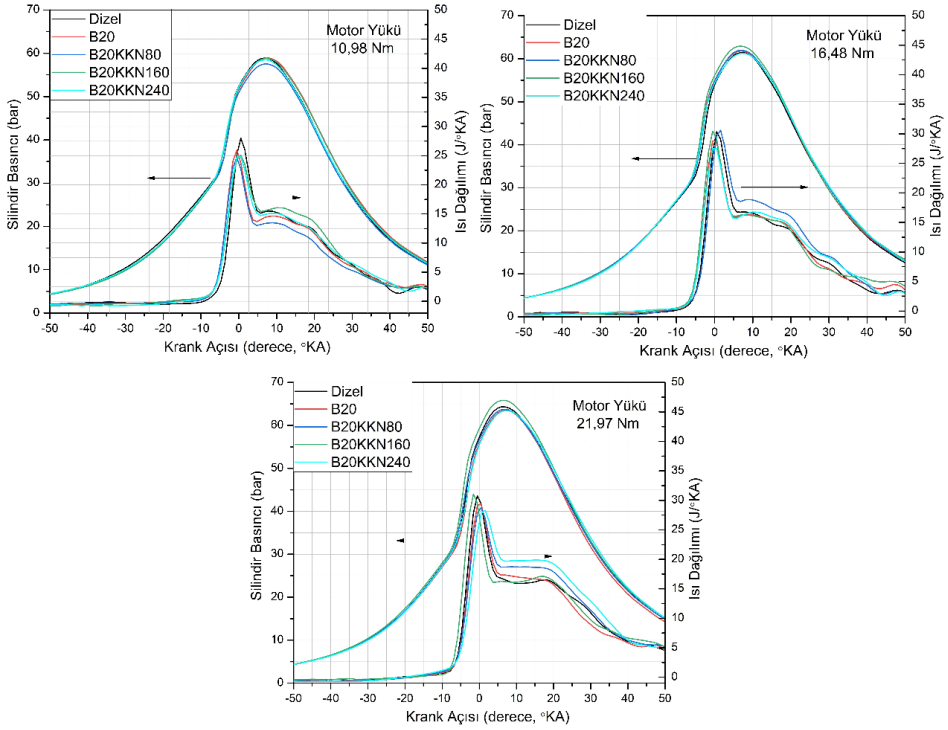
Ek olarak, oluşturulan indirgenmiş kübik modelin tahmin performansının değerlendirilmesi amacıyla, deneysel verilere karşı model tarafından tahmin edilen değerlerin karşılaştırıldığı parite grafiği Şekil 6.5'te verilmiştir. Grafikteki 45° eğimli referans doğrusu, deneysel ve tahmin edilen değerlerin tam örtüşme durumunu temsil etmekte olup, veri noktalarının bu doğruya yakınlığı modelin tahmin doğruluğunun bir göstergesidir.

6.2 Silindir İçi Basınç ve Yanma Karakteristikleri

Deneyler, dizel, B20, B20KKN80, B20KKN160 ve B20KKN240 yakıtları kullanılarak; 1800 d/d sabit motor devirlerinde, üç farklı motor yükünde (10,98 Nm, 16,48 Nm ve 21,97 Nm) gerçekleştirilmiştir. Her bir yakıt için silindir içi basınç değişimleri, ısı dağılımı, ÖYT, İTV, IMEP ile NO_x, CO ve HC emisyonları değerlendirilmiştir.

6.2.1 Silindir İçi Basınç ve Isı Dağılım Analizi

Şekil 6.6'da dizel, B20, B20KKN80, B20KKN160 ve B20KKN240 yakıtlarına ait krank açısına bağlı silindir içi basınç ve net ısı dağılımı eğrileri, 1800 d/d sabit motor devrinde ve 10,98, 16,48 ile 21,97 Nm motor yüklerinde karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 6.6 1800 d/d motor devrinde üç farklı yük koşulunda (10,98 Nm, 16,48 Nm ve 21,97 Nm) dizel, B20, B20KKN80, B20KKN160 ve B20KKN240 yakıtının krank açısına bağlı silindir içi basınç ve ısı dağılım eğrileri.

Şekil 6.6'da silindir içi basınç değerleri incelendiğinde düşük yük koşulunda (10,98 Nm) tüm test yakıtlarının silindir basıncı değerleri birbirine yakın bir karakter sergilemiş ve maksimum silindir basınçlarının yaklaşık 57–59 bar aralığında, ÜÖN sonrasında yaklaşık

5–8 °KA civarında oluştuğu gözlemlenmiştir. Dizel yakıtın pik silindir basıncı B20 yakıtına kıyasla hafif düzeyde daha yüksek gerçekleşirken, B20 ve KKN katkılı karışımların basınç değerleri büyük ölçüde benzer davranış göstermiştir. B20 yakıtının yoğunluğu ve viskozitesinin dizele kıyasla yüksek olması, püskürtme atomizasyonunu zorlaştırmakta, homojen karışımın hazırlanması zorlaşmakta ve özellikle düşük yüklerde pik basıncın bir miktar düşmesine yol açmaktadır. Özellikle düşük yük koşullarında silindir içi sıcaklığın düşük olması, biyodizelin bu fiziksel özelliklerinden kaynaklanan dezavantajların daha belirgin hale gelmesine neden olmaktadır (Saxena vd. 2017). Bununla birlikte biyodizelin yüksek setan sayısı, tutuşma gecikmesini kısaltarak maksimum basınç oluşumunun krank açısı konumunu dizel yakıta oldukça yakın tutmuştur (Atmanlı 2017). KKN katkılı karışımlar incelendiğinde ise düşük yükte nanopartikül katkısının etkisinin sınırlı kaldığı görülmektedir. Bunun temel nedeni, düşük sıcaklık koşullarında KKN nanopartikül katkısının katalitik aktivitesi ve yüksek termal iletkenlik etkisinin tam olarak ortaya çıkamamasından kaynaklanmaktadır (Özgören vd. 2025). Buna rağmen en yüksek pik silindir basıncı B20KKN160 yakıtında elde edilmiş olup, orta seviyedeki nanopartikül konsantrasyonlarının yanma yoğunluğunu artırdığı görülmektedir.

Orta yük koşulunda (16,48 Nm) tüm test yakıtlarının silindir basınçlarının belirgin biçimde arttığı ve maksimum basınçların yaklaşık 60–63 bar aralığına ulaştığı görülmüştür. En yüksek pik silindir basıncı yaklaşık 63 bar ile B20KKN160 yakıtında elde edilirken, bunu sırasıyla B20KKN80 ve B20KKN240 yakıtları takip etmektedir. Bu sonuç, orta seviyedeki KKN nanopartikül katkısının biyodizel içerisindeki yanma sürecini iyileştirdiğini göstermektedir. KKN nanopartikül katkısının yüksek termal iletkenliği, katalitik redoks davranışı ve oksijen taşıma kapasitesi sayesinde yanma reaksiyonlarının daha hızlı ilerlediği ve böylece silindir içerisindeki enerji açığa çıkış hızını arttırmaktadır (Özgören vd. 2025). Srikanth vd. (2020), süt köpüğünden elde ettiği biyodizel ile yaptıkları deneylerde B50 düzeyindeki biyodizel karışımında oksijen içeriğinin etkisiyle ön-karışım fazında daha hızlı bir yanma ve dolayısıyla %27,1 daha yüksek silindir basıncı elde ettiklerini belirtmiştir. Bununla birlikte 240 ppm seviyesindeki katkıda maksimum basıncın tekrar düşüş eğilimi göstermesi, yüksek nanopartikül konsantrasyonlarında oluşan kümelenme eğiliminden kaynaklanmaktadır.

Nanopartiküllerin kümelenmesi etkin yüzey alanını azaltmakta ve yanma üzerindeki olumlu etkilerin kısmen kaybolmasına neden olmaktadır (Saxena vd. 2017, Hoang 2021).

Yüksek yük koşulunda ise (21,97 Nm) silindir basıncı eğrilerinin tüm test yakıtları için daha yüksek değerlere ulaştığı ve maksimum basınçların yaklaşık 63–66 bar aralığında gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Yük artışıyla birlikte çevrim başına enjekte edilen yakıt miktarının artması ve buna bağlı olarak açığa çıkan kimyasal enerjinin yükselmesi, maksimum basınç değerlerinin artışında temel etken olmuştur (Heywood 2018, Aydın 2020). En yüksek pik silindir basıncı yaklaşık 66 bar ile yine orta yükteki gibi B20KKN160 yakıtında elde edilmiş, bunu dizel ve B20KKN80 yakıtları izlemektedir. B20KKN240 ve B20 yakıtları ise nispeten daha düşük maksimum basınç değerleri göstermektedir. Özellikle B20KKN160 yakıtının dizel yakıta kıyasla yaklaşık %3 daha yüksek maksimum basınç üretmesi, KKN nanopartikül katkısının yüksek yük koşullarında daha etkin hale geldiğini göstermektedir. Yüksek yükte B20KKN160 karışımının dizelden yaklaşık %3 daha yüksek pik silindir basıncı üretmesi; nano katkının yanma kinetiğini iyileştirmesi, lokal oksidasyonu desteklemesi ve ısı transferini geliştirmesiyle ilişkilendirilebilir. KKN nanopartikül katkısının yüksek özgül yüzey alanı ve iyi termal özellikleri sayesinde yakıt damlacıklarının daha etkin buharlaşması ve hava-yakıt karışımının daha homojen hale gelmesi, tutuşma gecikmesini azaltarak daha hızlı ve daha tamamlanmış yanmaya katkı sağlamaktadır (Ooi vd. 2017, Suresh vd. 2024).

Şekil 6.6' da ısı dağılım grafikleri incelendiğinde, düşük yük koşulunda (10,98 Nm) dizel yakıtın yaklaşık 28 J/°KA seviyesindeki pik ısı dağılım değeri ile diğer yakıtlardan daha yüksek bir ön-karışım yanması sergilediği gözlenmektedir. Bu durum, dizel yakıtın nispeten daha uzun tutuşma gecikmesine sahip olması nedeniyle gecikme süresince daha fazla yakıt-hava karışımının oluşmasına ve ön-karışım fazında ani bir enerji açığa çıkmasından kaynaklanmaktadır (Heywood 2018). B20 ve KKN nanopartikül katkılı karışımlarda ise biyodizelin yüksek setan sayısı nedeniyle tutuşma gecikmesi kısalmış, buna bağlı olarak ön-karışım fazında yanan yakıt miktarı azalmış ve pik ısı dağılım değerleri dizel yakıta kıyasla yaklaşık %10–15 oranında düşmüştür (Lapuerta vd. 2008, Sayın ve Gümüş 2011). Bununla birlikte, difüzyon kontrollü yanma fazında B20+KKN karışımlarının dizel yakıta göre daha yüksek ısı dağılım değerleri sergilediği görülmüştür.

Bu durumun, KKN nanopartikül katkısının yüksek özgül yüzey alanı ve iyi termal özellikleri sayesinde yakıt-hava karışımının homojenliğini artırması ve difüzyon fazındaki oksidasyon reaksiyonlarını desteklemesiyle ilişkili olduğu düşünülmektedir. Nano katkının yanma bölgesindeki ısı ve kütle transferini iyileştirmesi, difüzyon kontrollü yanma sürecinde daha etkin enerji açığa çıkmasına katkı sağlamaktadır. Özellikle B20KKN160 yakıtı, ön-karışım fazında görece yüksek bir ısı dağılım değeri ile birlikte difüzyon fazında daha kararlı ve dengeli bir yanma karakteri sergilemektedir (Ooi vd. 2017, Suresh vd. 2024).

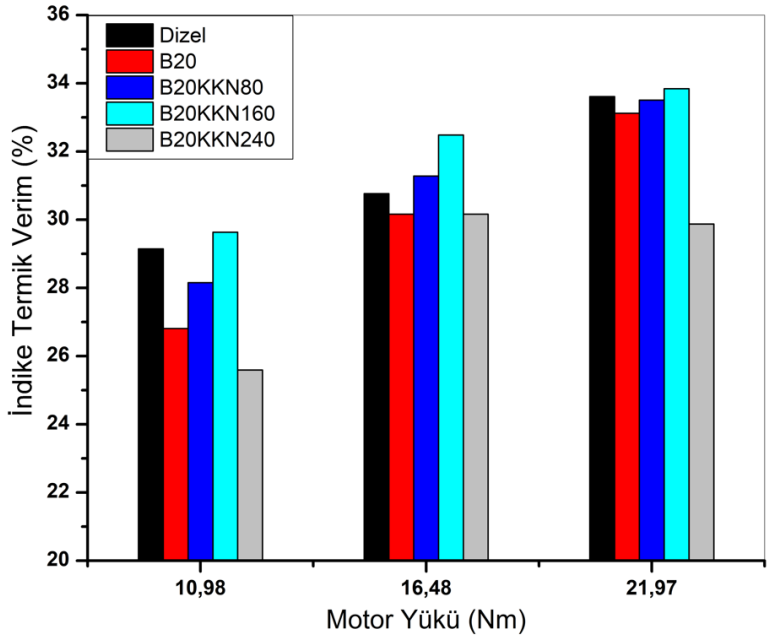
Orta yükte elde edilen ısı dağılım hızı eğrileri, KKN nanopartikül katkılı yakıtların yanma karakteristiğinde belirgin iyileşmeler sağladığını göstermektedir. Özellikle B20KKN80 yakıtı yaklaşık 30 J/°KA seviyesindeki pik ısı dağılım değeri ile en yüksek ön-karışım yanmasını sergilemiştir. Tüm KKN nanopartikül karışımları, B20 ve dizel ile karşılaştırıldığında daha tepe noktalı ve daha keskin ön-karışım pikleri sergilemektedir. Bu durumun, KKN nanopartikül katkıların yüksek özgül yüzey alanı ve gelişmiş termal özellikleri sayesinde yakıt damlacıklarının daha hızlı buharlaşmasını ve daha homojen hava-yakıt karışımı oluşumunu desteklemesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca nano boyutlu katkıların püskürtme karakteristiklerini iyileştirerek atomizasyon kalitesini artırdığı, bunun da ön-karışım fazında yanan yakıt miktarını artırarak daha yüksek ısı dağılım hızlarına neden olduğu bildirilmektedir (El-Seesy vd 2020, Ooi vd 2017). Difüzyon fazında ise, B20KKN80 ve B20KKN160 yakıtlarında daha yüksek bir ısı dağılım değeri gözlemlenmiştir. Bu durum, KKN nanopartikül katkısının yanma bölgesindeki ısı ve kütle transferini iyileştirerek difüzyon kontrollü oksidasyon reaksiyonlarını hızlandırmasıyla açıklanabilir. Nanokatkıların aktif yüzey alanını artırarak yanma reaksiyonlarının daha etkin gerçekleşmesine katkı sağladığı ve böylece difüzyon fazındaki enerji açığa çıkışını desteklediği literatürde rapor edilmektedir (Suresh vd. 2024, Gülüm 2024). Dizel ve B20 yakıtlarının ısı dağılım eğrilerinin büyük ölçüde çakışması ise %20 biyodizel oranının yanma karakteristiğini halen dizel yakıta oldukça yakın tuttuğunu göstermektedir. Düşük biyodizel oranlarında viskozite, uçuculuk ve alt ısıl değer gibi parametrelerdeki değişimin sınırlı kalması nedeniyle yanma karakteristiğinin dizel yakıta benzer şekilde devam ettiği literatürde belirtilmektedir (Lapuerta vd. 2008, Shahabuddin vd. 2013, Ra vd. 2008).

Yüksek yük koşulunda elde edilen ısı dağılım hızı eğrileri, tüm test yakıtları için belirgin iki fazlı yanma yapısını ortaya koymaktadır. Ön-karışım fazında en yüksek pik ısı dağılım değeri yaklaşık 31 J/°KA ile B20KKN160 yakıtında gözlenmiş, bunu dizel yakıtı yaklaşık 30 J/°KA ile takip etmektedir. B20KKN240, B20KKN80 ve B20 yakıtlarının pik ısı dağılım değerleri ise yaklaşık 28 J/°KA seviyelerinde gerçekleşmiştir. Bu sonuç, orta seviyedeki KKN nanopartikül katkısının ön-karışım yanmasını güçlendirdiğini ve daha hızlı enerji açığa çıkışı sağladığını göstermektedir. Difüzyon kontrollü yanma fazında ise farklı bir eğilim ortaya çıkmış; en yüksek ısı dağılım değerleri B20KKN240 yakıtında gözlenmiştir. Bu durum, yüksek nanopartikül konsantrasyonlarının ön-karışım fazından ziyade difüzyon kontrollü oksidasyon reaksiyonlarını desteklediğini göstermektedir. Ayrıca yüksek yükte dizel ve B20 yakıtları arasındaki farkın azalması, artan silindir içi sıcaklık ve basınç sayesinde biyodizelin viskozite ve atomizasyon dezavantajlarının kısmen ortadan kalkmasından kaynaklanabilir (Najafi 2018, Manigandan vd. 2020). Bunun yanında biyodizelin içerdiği oksijenin yüksek yük koşullarında yanma kalitesine daha olumlu katkı sağladığı görülmektedir. Genel değerlendirme olarak, KKN nanopartikül katkısının özellikle orta konsantrasyonlarda biyodizelin yanma performansını iyileştirdiği ve 160 ppm seviyesinin hem silindir basıncı hem de ısı dağılım karakteristikleri açısından optimum sonuçlar verdiği belirlenmiştir.

6.2.2 İndike Termik Verim (İTV) Analizi

Şekil 6.7'de, dizel, B20, B20KKN80, B20KKN160 ve B20KKN240 yakıtları için 1800 d/d sabit motor devrinde, motor yüküne bağlı olarak indike termik verimin değişimi görülmektedir. Motor yükünün artmasıyla birlikte tüm test yakıtları için indike termik verim belirgin biçimde artmaktadır. Dizel yakıtında indike termik verimin 10,98 Nm'de yaklaşık %29,2'den 21,97 Nm'de %33,6'ya, B20 yakıtında %26,8'den %33,1'e, B20KKN80 yakıtında %28,1'den %33,5'e, B20KKN160 yakıtında %29,6'dan %33,8'e ve B20KKN240 yakıtında ise %25,6'dan %29,9'a arttığı belirlenmiştir. Bu eğilim, motor yükünün artmasıyla birlikte sürtünme, ısı transferi ve pompalama kayıpları gibi görece sabit nitelikteki kayıpların toplam yakıt enerjisine oranının azalması; buna bağlı olarak yakıt enerjisinin mekanik işe dönüşüm verimliliğinin artması ile açıklanmaktadır (Heywood 2018). Hojati ve Shirneshan (2020), atık kızartma yağı metil esteri ile

yürüttükleri B0, B20, B50, B80 ve B100 karışımlarına ait çalışmasında, yükün artmasıyla birlikte indike termik verimin tüm test yakıtları karışımları için belirgin biçimde arttığını tespit etmiştir.



Şekil 6.7 Dizel, B20, B20KKN80, B20KKN160 ve B20KKN240 yakıtları için 1800 d/d sabit motor devrinde motor yüküne bağlı olarak indike termik verimin değişimi.

Düşük yük koşulunda (10,98 Nm) test yakıtları arasında İTV açısından belirgin farklılıklar gözlemlenmektedir. Bu yük seviyesinde en yüksek İTV değeri B20KKN160 yakıtında (%29,6) elde edilirken, en düşük değer B20KKN240 yakıtında (%25,6) belirlenmiştir. Saf B20 yakıtının İTV değeri ise dizel yakıta kıyasla yaklaşık %8,2 daha düşük (%26,8) kalmıştır. B20'nin düşük yük koşullarında dizel yakıta kıyasla daha düşük performans göstermesi, biyodizelin alt ısıl değerinin dizelden yaklaşık %10–12 daha düşük olması ve daha yüksek viskozitesinin atomizasyon kalitesini olumsuz etkilemesi ile açıklanabilir. Bu durum, silindir içi sıcaklığın düşük yükte yanmanın tamamlanması için yeterli seviyeye ulaşamamasına ve dolayısıyla termik verimin baskılanmasına neden olmaktadır (Lapuerta vd. 2008). Ayrıca düşük viskoziteye kıyasla yüksek viskozite, püskürtme karakteristiğini değiştirerek damlacık boyutunu artırmakta ve atomizasyon verimini düşürmektedir (Hosseinpour vd. 2024). Bu nedenle düşük yük koşullarında difüzyon sınırlı yanma daha belirgin hale gelmekte ve İTV düşmektedir. Buna karşın B20KKN160 yakıtının dizel yakıta kıyasla daha yüksek İTV sergilemesi, KKN

nanopartikül katkıların yanma süreçleri üzerindeki çift yönlü iyileştirici etkisi ile ilişkilendirilebilir. Nanopartiküllerin yüksek yüzey/hacim oranı, katalitik aktif alanı artırarak tutuşma çekirdeklerinin oluşumunu kolaylaştırmakta; bu durum yanma başlangıcını hızlandırmaktadır. Ayrıca yüksek termal iletkenlikleri sayesinde damlacık içerisindeki ısı transferi artmakta ve mikro-patlama mekanizması tetiklenerek daha homojen ve hızlı bir yanma süreci oluşmaktadır (Hoang 2021, Mei vd. 2022). Öte yandan B20KKN240 yakıtının hem B20 hem de optimum konsantrasyon olan B20KKN160'a kıyasla daha düşük İTV sergilemesi, nanopartikül literatüründe yaygın olarak rapor edilen kümeleşme olgusu ile açıklanabilir. Yüksek nanopartikül konsantrasyonlarında van der Waals kuvvetleri etkisiyle partiküller bir araya gelerek kümeler oluşturmakta, bu durum etkin yüzey alanını azaltarak katalitik aktiviteyi sınırlamaktadır. Ayrıca kümeleşme, yakıt damlacıklarının buharlaşma süresini uzatarak atomizasyon ve karışım homojenliğini olumsuz etkilemektedir (Saxena vd. 2017, Basha ve Anand 2014).

Orta yük koşulunda ise (16,48 Nm) tüm test yakıtlarının İTV değerlerinde artış gözlenmiş olup, en yüksek performans B20KKN160 yakıtında (%32,5) elde edilmiştir. Bu değer, dizel yakıtın (%30,8) yaklaşık %5,55 üzerindedir. Uyumaz vd. (2024), mikrodalga destekli mısır yağı biyodizeline 120 ppm KKN nanopartikül ilavesiyle 15,10 Nm yükte indike termik verimde %6,66 oranında artış elde edildiğini gözlemlemişlerdir. Mevcut çalışmada ise B20KKN160 için 16,48 Nm yük koşulunda B20'ye kıyasla gözlenen yaklaşık %7,6'lık artış gözlemlenmiştir. Benzer şekilde Özgören vd. (2025), kanola yağı biyodizeline farklı KKN nanopartikül konsantrasyonları (50–150 ppm) ilavesinin yanma performansını belirgin şekilde iyileştirdiğini deneysel olarak göstermiştir. Razzaq vd. (2023) ise farklı nanopartikül (TiO_2) kullanmalarına rağmen, 120 ppm civarının optimum performans bölgesi olduğunu ve bu değerin üzerinde termik verim artışlarının sınırlı kaldığını bildirmiştir.

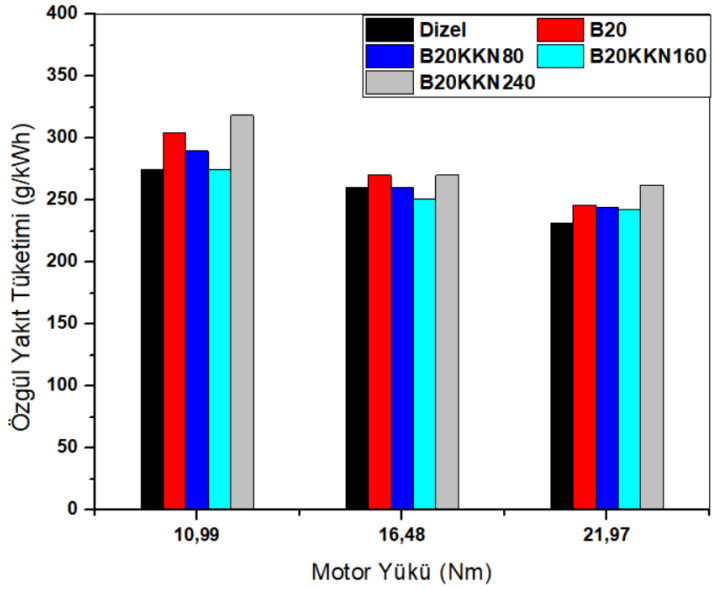
Orta yük seviyesinde B20KKN240 yakıtının İTV değerinin (%30,2) saf B20 ile aynı seviyeye gerilemesi, yüksek nanopartikül konsantrasyonlarında kümeleşme etkisini göstermektedir. Yüksek konsantrasyonlarda partikül-partikül etkileşimlerinin artması, etkin yüzey alanını azaltarak katalitik aktiviteyi zayıflatmakta ve yanma iyileştirme etkisini sınırlandırmaktadır (Hoang, 2021).

Yüksek yük koşulunda (21,97 Nm) ise B20KKN240 dışındaki tüm test yakıtlarının indike termik verim değerleri birbirine oldukça yaklaşmıştır. Dizel, B20, B20KKN80 ve B20KKN160 yakıtları için İTV değerleri sırasıyla %33,6; %33,1; %33,5 ve %33,8 olarak elde edilmiş olup, aralarındaki fark oldukça düşüktür. Bu durum, yüksek yükte artan silindir içi sıcaklık ve basınç sayesinde biyodizelin atomizasyon ve buharlaşma kaynaklı dezavantajlarının önemli ölçüde azalması ile açıklanabilir. Ayrıca biyodizelin içerdiği oksijen, yüksek yük koşullarında yanma sürecini destekleyerek yakıtların performansını birbirine yaklaştırmaktadır. Chen vd. (2023), farklı biyodizel karışımlarının yüksek yük koşullarında dizel yakıta kıyasla daha yakın fren termik verim değerleri sergilediğini ve bunun biyodizelin oksijen içeriği ile ilişkili olduğunu raporlamıştır. Bununla birlikte B20KKN240 yakıtının yüksek yükte dahi diğer yakıtlardan belirgin şekilde düşük performans göstermesi, yüksek sıcaklık koşullarında kümeleşmen kaynaklı etkin yüzey alanı kaybının devam ettiğini göstermektedir (Hoang 2021).

KKN nanopartikül konsantrasyonunun İTV üzerindeki etkisi genel olarak değerlendirildiğinde, tüm yük koşullarında ters U-şekilli bir eğilim gözlenmektedir. 80 ppm'de sınırlı katalitik etki nedeniyle iyileşme sınırlı kalırken, 160 ppm'de optimum dispersiyon ve yüzey etkileşimi sayesinde maksimum performans elde edilmekte, 240 ppm'de ise kümeleşme nedeniyle performans düşmektedir.

6.2.3 Özgül Yakıt Tüketimi (ÖYT) Analizi

Şekil 6.8'de, dizel, B20, B20KKN80, B20KKN160 ve B20KKN240 yakıtları için 1800 d/d sabit motor devrinde, ÖYT motor yüküne bağlı olarak değişimi görülmektedir. Motor yükünün artmasıyla birlikte tüm test yakıtlarında ÖYT belirgin biçimde azaldığı gözlenmektedir. Dizel yakıtında ÖYT düşük yük koşulunda yaklaşık 274 g/kWh'den yüksek yük koşulunda 230 g/kWh'ye, B20 yakıtında 303 g/kWh'den 245 g/kWh'ye, B20KKN80 yakıtında 289 g/kWh'den 243 g/kWh'ye, B20KKN160 yakıtında 274 g/kWh'den 241 g/kWh'ye ve B20KKN240 yakıtında ise 318 g/kWh'den 261 g/kWh'ye düştüğü belirlenmiştir.



Şekil 6.8 Dizel, B20, B20KKN80, B20KKN160 ve B20KKN240 yakıtları için 1800 d/d sabit motor devrinde motor yüküne bağlı olarak özgül yakıt tüketiminin değişimi.

Şekil 6.8'de, motor yükünün artmasıyla birlikte silindir içi sıcaklık ve basıncın yükselmesi yanma kalitesini iyileştirirken, sabit nitelikteki mekanik kayıpların üretilen indike güce oranı azalmakta; bu da birim güç çıktısı başına tüketilen yakıt miktarının düşmesine yol açmaktadır (Pulkrabek, 2014). Saf B20 yakıtının tüm yük seviyelerinde dizele kıyasla yaklaşık %6–11 daha yüksek ÖYT sergilemesi, ayçiçek yağı metil esterinin dizele göre yaklaşık %9 daha düşük alt ısıl değere (sırasıyla ~39,5 MJ/kg ve ~42,9 MJ/kg) ve daha yüksek yoğunluk ile kinematik viskoziteye sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Bu durumda eşit güç çıkışı sağlamak üzere enjeksiyon sistemi tarafından birim zamanda daha büyük bir yakıt kütlesinin silindire iletilmesi gerekmektedir (Imdadul vd. 2016). Atmanlı vd. (2014), 2200 d/d sabit devirde dizel motorda dizel–pamuk yağı biyodizeli–propanol üçlü karışımlarıyla yürüttükleri deneylerde biyodizel oranı arttıkça ÖYT'nin tutarlı biçimde yükseldiğini ve bu artışın doğrudan kütle bazlı ısıl değer farkıyla ilişkili olduğunu belirtmişlerdir. Mevcut çalışmada KKN nanopartikül katkısının etkisi belirgin biçimde gözlemlenmiştir. 80 ppm konsantrasyonda ÖYT B20'ye kıyasla tüm yüklerde düşmüş, 160 ppm konsantrasyonda en düşük değerlere ulaşılmıştır. Bu iyileşme, KKN nanopartikül katkıların nanometre altı boyutları nedeniyle yakıt damlacığı içinde homojen biçimde dağılarak yüksek termal iletkenlikleri ile damlacık yüzeyinden çekirdeğe ısı transferini hızlandırması ve böylece ikincil atomizasyon olayını tetiklemesi ile açıklanabilir. Oluşan daha küçük damlacıklar buharlaşma yüzey alanını artırarak

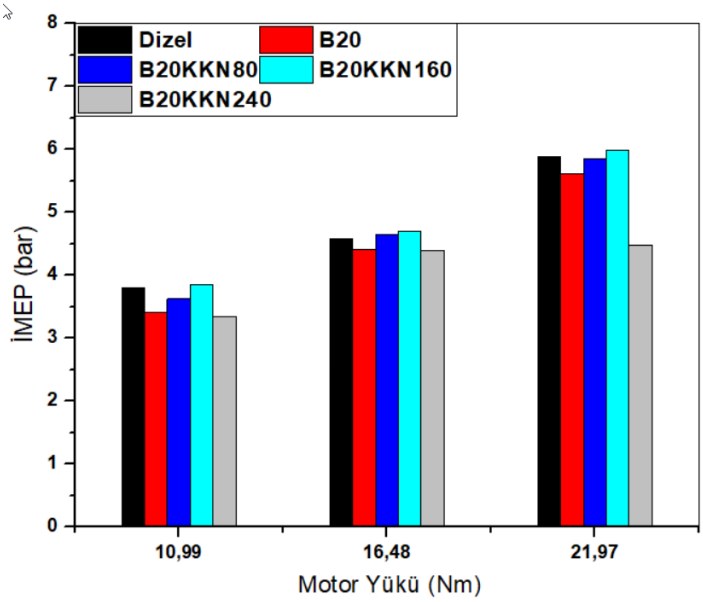
yanmanın daha tam ve daha kısa sürede gerçekleşmesini sağlamaktadır (Soudagar vd. 2018, Tewari vd. 2013). Ayrıca KKN nanopartikül katkıların sahip olduğu yüzeysel oksijen fonksiyonel grupları, yanma sırasında lokal oksijen kaynağı işlevi görerek karışım-difüzyon kontrollü yanma fazını desteklemektedir (Debbarma ve Misra, 2018). Tewari vd. (2013), Honge yağı metil esterine 25 ve 50 ppm konsantrasyonlarda karbon nanotüp eklenmesinin ÖYT'yi tam yük altında baz biyodizele kıyasla %5,2 oranında azalttığını ve bu etkinin nano-katkıların yanma odasında oluşturduğu mikro-türbülanstan kaynaklandığını ortaya koymuştur. Debbarma ve Misra (2018), Hint yağı biyodizel/dizel karışımına eklenen demir nanopartiküllerin (25–100 ppm) ÖYT'yi düşürdüğünü, ancak en iyi performansın orta konsantrasyon (~75 ppm) civarında elde edildiğini bildirmiştir. Buna karşılık mevcut çalışmada 240 ppm konsantrasyondaki B20KKN240 yakıtı tüm yüklerde ÖYT'yi en yüksek seviyeye çıkararak ters bir davranış sergilemiştir (10,99 Nm'de 318 g/kWh; saf B20'den ~%5 yüksek). Bu davranış, optimum konsantrasyon eşiğinin aşılması durumunda nanopartiküller arasındaki çekici etkileşimlerinin baskın hâle gelerek partiküllerin küme oluşturmasına, efektif yüzey alanının ve dispersiyon stabilitesinin azalmasına yol açmaktadır (Shaafi vd. 2015, Kannan vd. 2011).

6.2.4 İndike Ortalama Efektif Basınç Analizi (IMEP)

Şekil 6.9'da, dizel, B20, B20KKN80, B20KKN160 ve B20KKN240 yakıtları için 1800 d/d sabit motor devrinde, indike ortalama efektif basıncın motor yüküne bağlı olarak değişimi görülmektedir.

Şekil 6.9'da motor yükünün artmasıyla birlikte tüm test yakıtlarında IMEP belirgin biçimde yükseldiği gözlenmektedir. Dizel yakıtında IMEP düşük yük koşulunda yaklaşık 3,78 bar'dan yüksek yük koşulunda 5,88 bar'a, B20 yakıtında 3,40 bar'dan 5,60 bar'a, B20KKN80 yakıtında 3,62 bar'dan 5,85 bar'a, B20KKN160 yakıtında 3,83 bar'dan 5,98 bar'a ve B20KKN240 yakıtında ise 3,33 bar'dan 4,47 bar'a yükseldiği gözlemlenmiştir. IMEP, çevrim başına gerçekleştirilen indike işin strok hacmine bölünmesiyle elde edilen ve motorun yapısal büyüklüğünden bağımsız olarak iş üretim kapasitesini ifade eden temel bir gösterge olduğundan (Heywood 2018, Pulkrabek 2014), yük artışıyla birlikte enjekte edilen yakıt kütlesinin ve dolayısıyla ısı salınım miktarının artması doğrudan

IMEP artışına yansımaktadır. Saf B20 yakıtının tüm yük seviyelerinde dizele kıyasla yaklaşık %4–10 daha düşük IMEP göstermesi, ayçiçek yağı biyodizelinin dizele kıyasla yaklaşık %9 daha düşük alt ısıl değerine ve daha yüksek viskozite ile yoğunluğuna bağlanmaktadır. Bu durum çevrim başına silindire iletilen kimyasal enerji miktarını azaltmakta ve pik silindir basıncını düşürmektedir (Zheng ve Cho 2024).



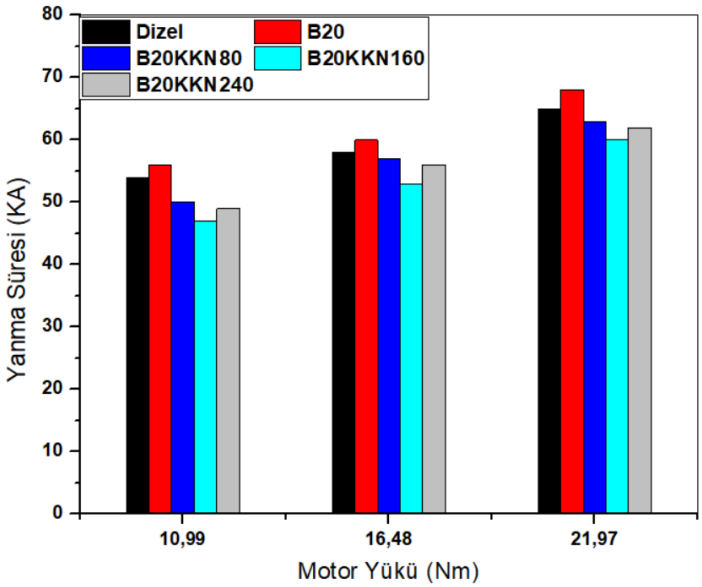
Şekil 6.9 Dizel, B20, B20KKN80, B20KKN160 ve B20KKN240 yakıtları için 1800 d/d sabit motor devrinde indike ortalama efektif basıncın motor yüküne bağlı olarak değişimi.

Nathamuni vd. (2025), avokado kabuğu biyodizeli + grafen oksit nanopartikül (GONPs) karışımlarıyla yürüttükleri çalışmada, biyodizel yakıtların dizele kıyasla daha düşük tork, IMEP ve hava-yakıt oranı sergilediğini doğrulamış ve bu farkın biyodizelin düşük alt ısıl değerinden kaynaklandığını ifade etmiştir. KKN nanopartikül katkısının etkisi incelendiğinde, B20'ye 80 ppm KKN nanopartikül ilavesi IMEP'i tüm yüklerde belirgin biçimde artırmış (örneğin 21,97 Nm'de 5,60 → 5,85 bar), 160 ppm konsantrasyonda en yüksek değerlere ulaşılmıştır. Bu iyileşme, KKN nanopartikül katkıların nanometre altı boyutu ve geniş yüzey-hacim oranı sayesinde yakıt damlacığı içinde homojen dağılarak yüksek termal iletkenlikleri ile ikincil atomizasyon olayını tetiklemesi ve böylece daha küçük damlacıklarla daha hızlı buharlaşma ve daha tam yanma sağlamasıyla açıklanmaktadır. Tüm bu mekanizmalar silindir içi pik basınç ve dolayısıyla IMEP'in artmasına katkı sağlamaktadır (Zheng ve Cho 2024). Wambui vd. (2023), zakkum/kroton yağı biyodizeli (OCB20) + grafen nanopartikül karışımlarını sıkıştırma ateşlemeli bir

motorda 50, 75 ve 100 ppm konsantrasyonlarda test etmiş; en yüksek fren termik verim artışını (dizele göre %2,76, OCB20'ye göre %18,93) 75 ppm konsantrasyonda elde ederek karbon-bazlı nanopartiküllerin orta konsantrasyon aralığında yanma kalitesini belirgin biçimde iyileştirdiğini ortaya koymuştur. Buna karşılık mevcut çalışmada B20KKN240 yakıtı 16,48 Nm yükten itibaren IMEP eğilimini tersine çevirerek yüksek yükte en düşük değeri (4,47 bar) vermiştir. Bu değer dizel yakıtın 21,97 Nm'deki IMEP'inden yaklaşık %24 daha düşüktür. Bu davranış, optimum konsantrasyon eşiğinin aşılmasıyla KKN nanopartikül katkıların van der Waals etkileşimleri sonucu küme oluşturması, dispersiyon stabilitesinin kötüleşmesi ve enjektör ucu yakınındaki damlacıkların buharlaşma süresinin uzaması ile ilişkilendirilmektedir. Ayrıca yüksek konsantrasyonda artan yakıt yoğunluğu ve viskozitesi, yakıtın silindir içine etkin şekilde püskürtülmesini zorlaştırarak yakıt-hava karışımının oluşumunu olumsuz etkileyebilmektedir (Zheng ve Cho 2024).

6.2.5 Yanma Süresi (YS) Analizi

Şekil 6.10'da, dizel, B20, B20KKN80, B20KKN160 ve B20KKN240 yakıtları için 1800 d/d sabit motor devrinde, yanma süresinin (YS) motor yüküne bağlı olarak değişimi görülmektedir.



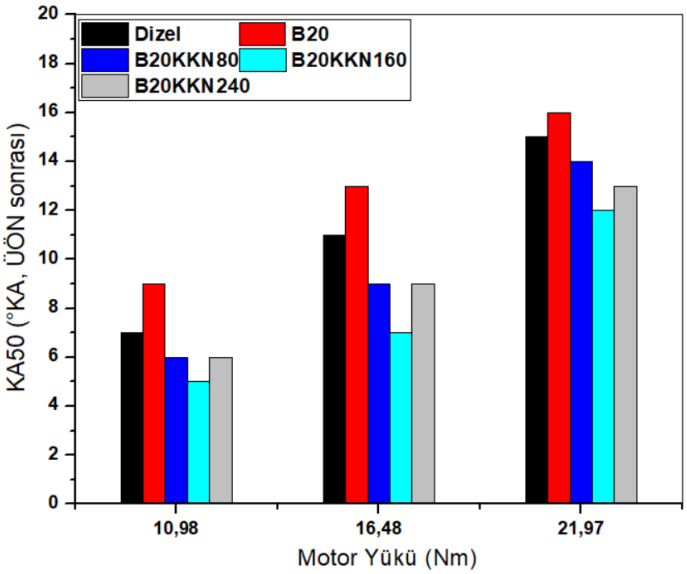
Şekil 6.10 Dizel, B20, B20KKN80, B20KKN160 ve B20KKN240 yakıtları için 1800 d/d sabit motor devrinde yanma süresinin motor yüküne bağlı olarak değişimi

Şekil 6.10’da motor yükü 10,99 Nm'den 21,97 Nm'ye yükseldikçe tüm test yakıtlarında yanma süresinin krank açısı cinsinden uzadığı dikkat çekmektedir. Dizel yakıtında yanma süresi düşük yük koşulunda yaklaşık 53,8 °KA iken yüksek yük koşulunda 64,7 °KA'ya, B20 yakıtında 55,8 °KA'dan 67,7 °KA'ya, B20KKN80 yakıtında 49,9 °KA'dan 62,8 °KA'ya, B20KKN160 yakıtında 46,9 °KA'dan 59,9 °KA'ya ve B20KKN240 yakıtında ise 48,9 °KA'dan 61,8 °KA'ya çıkmıştır. Yükün artmasıyla birlikte çevrim başına silindire iletilen yakıt kütlesinin büyümesi, difüzyon kontrollü yanma fazının uzamasına ve yanmanın tamamlanmasının daha geniş bir krank açısı aralığına yayılmasına neden olmaktadır. Dolayısıyla bu durum yanma süresini yük arttıkça artırmaktadır (Zheng ve Cho 2024). Saf B20 yakıtının tüm yük seviyelerinde dizele kıyasla yaklaşık 2–3 °KA daha uzun yanma süresi sergilemesi, ayçiçek yağı metil esterinin yüksek viskozite ve yoğunluğunun damlacık atomizasyonunu zayıflatması ile birlikte difüzyon fazının daha geniş bir krank açısı aralığına yayılmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca biyodizelin alev yayılım hızının fosil dizele göre düşük olması da geç yanma süresini uzatmaktadır (Imran vd. 2013). 80 ppm KKN nanopartikül konsantrasyonunda yanma süresi B20'ye kıyasla belirgin biçimde kısalmış, en kısa süreler ise tüm yük seviyelerinde 160 ppm konsantrasyonda gözlemlenmiştir. B20KKN160'ın yanma süresini saf B20'ye göre yaklaşık 8 °KA, dizele kıyasla ise 5 °KA kısaltması, KKN nanopartikül katkıların yüksek termal iletkenlikleri sayesinde damlacık içerisine ısı transferi hızlanmakta, bu durum mikro-patlama mekanizmasını tetikleyerek damlacık çapının küçülmesine ve hava–yakıt karışımının iyileşmesine katkı sağlamaktadır. Sonuç olarak buharlaşma ve yanma reaksiyonları hızlanarak daha etkin bir yanma süreci oluşmaktadır. Ayrıca KKN nanopartikül katkıların nano ölçekte sahip olduğu geniş yüzey/hacim oranı, yakıt–oksijen etkileşimi için daha fazla aktif reaksiyon bölgesi oluşturarak oksidasyon kinetiğini iyileştirmekte ve yanma reaksiyonlarının daha hızlı gerçekleşmesine katkı sağlamaktadır (Zheng ve Cho 2024). KKN nanopartikül katkıların ilavesi B20'nin atomizasyon dezavantajını telafi ederek yanmayı zamansal olarak daha kompakt bir hâle getirmiştir. Bununla birlikte B20KKN240 yakıtı, 160 ppm konsantrasyonuna kıyasla tüm yük koşullarında yanma süresini yaklaşık 2 °KA uzatarak optimum nanopartikül konsantrasyonunun aşıldığını göstermiştir. Bu durum, yüksek nanopartikül konsantrasyonlarında van der Waals etkileşimlerinin artması sonucu aglomerasyonun başlaması, dispersiyon stabilitesinin bozulması ve etkin katalitik yüzey alanının azalması

ile ilişkilendirilmektedir. Ayrıca yüksek nanopartikül yüklemesi yakıtın viskozite ve yoğunluğunu artırarak atomizasyon kalitesini düşürmekte, daha büyük damlacık oluşumuna neden olmakta ve hava–yakıt karışım homojenliğini olumsuz etkilemektedir. Bunun sonucunda buharlaşma ve difüzyon kontrollü yanma süreçleri yavaşlamakta ve toplam yanma süresi uzamaktadır (Zheng ve Cho 2024). Sayın (2010), kanola ve ayçiçek metil esterleri ile yürüttüğü çalışmada, biyodizel karışımlarının yanma süresinin yanma odasındaki yerel oksijen oranı, viskozite ve setan sayısı arasındaki net etkileşimle belirlendiğini; setan sayısının yüksek olduğu durumlarda tutuşma gecikmesinin kısalmasının yanma fazını daha kompakt hâle getirdiğini raporlamıştır. Mevcut çalışmada B20KKN160 yakıtının dizel düzeyinin altına inen yanma süresi vermesi, KKN nanopartikül katkıların setan iyileştirici nitelikte hareket ederek hem ön-karışım hem difüzyon fazlarını hızlandırdığını işaret etmektedir.

6.2.6 KA50 Analizi

Şekil 6.11'de, dizel, B20, B20KKN80, B20KKN160 ve B20KKN240 yakıtları için 1800 d/d sabit motor devrinde, KA50'nin motor yüküne bağlı olarak değişimi görülmektedir. Motor yükünün düşük yük koşulundan yüksek yük koşuluna yükselmesiyle birlikte tüm test yakıtları için KA50 üst ölü nokta (ÜÖN) sonrası değerinin daha geç krank açılarına kaydığı görülmektedir. Dizel yakıtında KA50 değeri düşük yükte yaklaşık 7 °KA seviyesinde gerçekleşirken yüksek yükte yaklaşık 15 °KA'ya yükselmiştir. Benzer şekilde B20 yakıtında KA50 değeri 9 °KA'dan 16 °KA'ya, B20KKN80 yakıtında 6 °KA'dan 14 °KA'ya, B20KKN160 yakıtında 5 °KA'dan 12 °KA'ya ve B20KKN240 yakıtında ise 6 °KA'dan 13 °KA'ya ötelenmiştir. KA50 parametresi, toplam ısı salınımının %50'sinin gerçekleştiği krank açısını ifade etmekte olup yanma fazlaması ve çevrim verimi açısından kritik bir gösterge olarak kabul edilmektedir. Literatürde KA50'nin üst ölü noktaya (ÜÖN) yakın gerçekleşmesinin maksimum çevrim işi ve daha yüksek termik verim sağladığı, KA50'nin geç krank açılarına kaymasının ise efektif enerji dönüşümünü sınırladığı belirtilmektedir (Birhanu vd., 2026).



Şekil 6.11 Dizel, B20, B20KKN80, B20KKN160 ve B20KKN240 yakıtları için 1800 d/d sabit motor devrinde KA50'nin motor yüküne bağlı olarak değişimi.

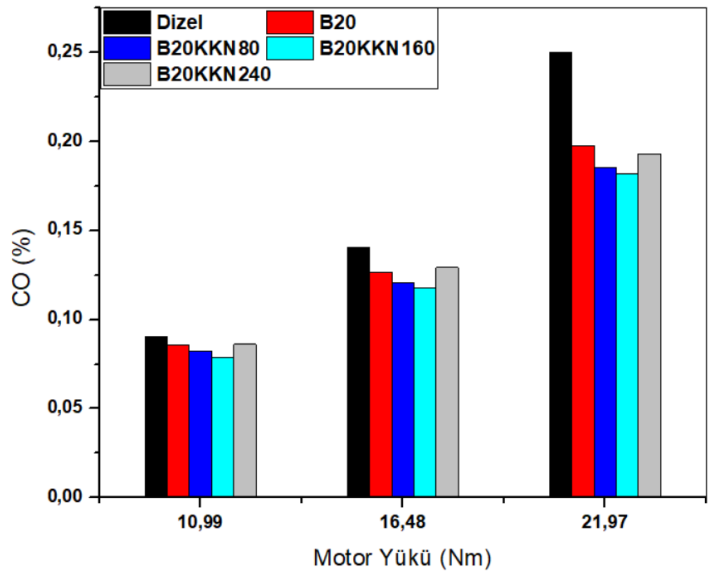
Yük artışıyla birlikte KA50'nin gecikmesi, silindire püskürtülen yakıt miktarının artması sonucu difüzyon kontrollü yanma fazının uzamasıyla açıklanabilir. Yüksek yük koşullarında daha fazla yakıtın yanma odasına girmesi, ön-karışım fazında tamamen yanamayan yakıt miktarını artırmakta ve toplam ısı salınımının önemli bir kısmının difüzyon kontrollü bölgede gerçekleşmesine neden olmaktadır. Bu durum, toplam ısı salınımının %50 noktasının daha geç krank açılarına ötelenmesine yol açmaktadır (Heywood 2018, Sharma ve Murugan 2013). Benzer bir eğilim Birhanu vd. (2026) tarafından Podocarpus falcatus biyodizeli ve CeO_2 nanopartikül katkısı kullanılarak gerçekleştirilen çalışmada da rapor edilmiş; yüksek yük koşullarında KA50 değerinin sistematik olarak daha geç krank açılarına kaydığı belirtilmiştir. Saf B20 yakıtının tüm yük seviyelerinde dizel yakıta kıyasla yaklaşık 1–2 °KA daha geç KA50 sergilemesi ise biyodizelin fiziksel özellikleri ile ilişkilendirilmektedir. Biyodizelin daha yüksek viskozite ve yoğunluğa sahip olması, püskürtme karakteristiğini ve atomizasyon kalitesini olumsuz etkileyerek daha büyük damlacık oluşumuna neden olmaktadır. Bunun sonucunda damlacık buharlaşma süresi uzamakta ve ön-karışım yanma fazında yanan yakıt miktarı azalırken, difüzyon kontrollü yanma fazı daha geniş bir krank açısı aralığına yayılmaktadır. Böylece toplam ısı salınımının %50'sinin gerçekleştiği nokta daha ileri krank açılarına kaymaktadır (Birhanu vd. 2026, Lapuerta vd. 2008). 80 ppm KKN nanopartikül konsantrasyonunda KA50 değerinin saf B20'ye kıyasla yaklaşık 2–4 °KA

öne çekildiği, en erken KA50 değerlerinin ise tüm yük koşullarında 160 ppm konsantrasyonda elde edildiği görülmektedir. B20KKN160 yakıtının dizel yakıta kıyasla dahi 2–3 °KA daha erken KA50 sergilemesi, karbon kuantum noktalarının yanma fazlamasını iyileştirmesiyle ilişkilendirilebilir. Nanopartikül katkısı sayesinde ön-karışım fazında oluşan yanabilir karışım oranının artması, toplam ısı salınımının daha büyük kısmının ÜÖN'e yakın bölgede gerçekleşmesine neden olmaktadır. Ayrıca KKN nanopartikül katkıların nano ölçekte oluşturduğu aktif reaksiyon bölgelerinin serbest radikal oluşumunu hızlandırarak düşük sıcaklık oksidasyon reaksiyonlarını destekleyerek alev gelişim hızını artırmaktadır. Bunun sonucunda yanma daha kısa krank açısı aralığında yoğunlaşmakta ve toplam ısı salınımının %50 noktasına daha erken ulaşılmaktadır (Vivek vd. 2020). B20KKN160'ın dizel yakıtın KA50 değerinden bile daha erken bir konum vermesi, KKN nanopartikül katkıların setan iyileştirici karakter sergilediğine işaret etmektedir. Öte yandan B20KKN240 yakıtında KA50 değerinin, 160 ppm katkı seviyesine kıyasla tüm yük koşullarında yaklaşık 1–2 °KA daha geç gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu durum, optimum nanopartikül konsantrasyonunun aşılmasıyla birlikte yanma fazının olumsuz etkilenmeye başladığını göstermektedir. Yüksek nanopartikül yüklemelerinde parçacıklar arası etkileşimlerin artması, yakıt içerisinde homojen dağılımın bozulmasına ve lokal yoğunlaşmaların oluşmasına neden olmaktadır. Bunun sonucunda yakıt-hava karışım homojenliği zayıflamakta, reaksiyon bölgelerindeki oksijen difüzyonu sınırlanmakta ve ısı salınımı daha geniş bir krank açısı aralığına yayılmaktadır. Özellikle difüzyon kontrollü yanma fazının uzaması, toplam ısı salınımının %50 noktasının daha geç krank açılarına kaymasına neden olmaktadır (Hoang 2021, Saxena vd. 2017).

6.2.7 Karbonmonoksit (CO) Emisyonu Analizi

Şekil 6.12'de, dizel, B20, B20KKN80, B20KKN160 ve B20KKN240 yakıtları için 1800 d/d sabit motor devrinde, CO emisyonunun motor yüküne bağlı olarak değişimi görülmektedir. Motor yükü 10,99 Nm'den 21,97 Nm'ye yükseldikçe tüm test yakıtlarında CO emisyonunun belirgin biçimde arttığı gözlenmektedir. Dizel yakıtında CO emisyonu düşük yük koşulunda yaklaşık %0,090 iken yüksek yük koşulunda %0,250'ye, B20 yakıtında %0,086'dan %0,198'e, B20KKN80 yakıtında %0,082'den %0,185'e,

B20KKN160 yakıtında %0,078'den %0,181'e ve B20KKN240 yakıtında %0,086'dan %0,192'ye yükselmiştir.



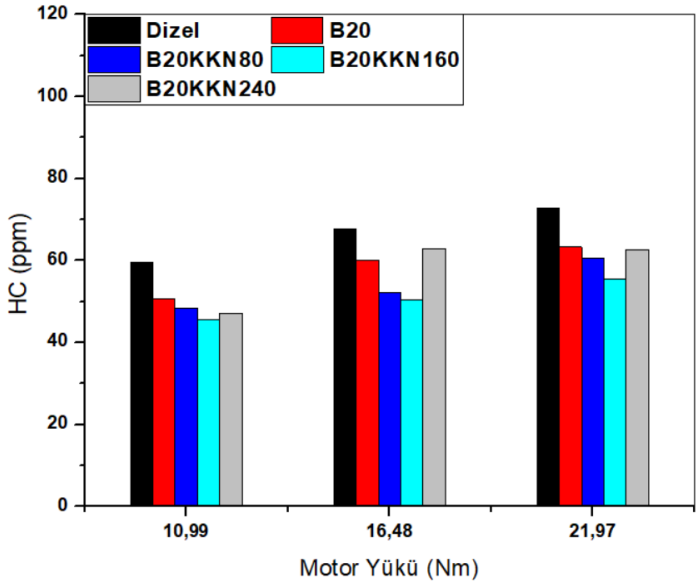
Şekil 6.12 Dizel, B20, B20KKN80, B20KKN160 ve B20KKN240 yakıtları için 1800 d/d sabit motor devrinde CO'nun motor yüküne bağlı olarak değişimi.

Şekil 6.12'de, motor yükünün artmasıyla birlikte çevrim başına enjekte edilen yakıt miktarının artması yerel hava-yakıt karışımının zenginleşmesine yol açmaktadır. Bu zengin bölgelerde silindire alınan oksijen, karbonun tamamen CO_2'ye oksitlenmesi için yeterli olmayabilir ve karbon atomlarının bir kısmı yarı-oksitlenmiş hâlde CO olarak egzoz gazlarına geçebilir (Raj ve Sendilvelan 2010, Damanik vd. 2018). Yüksek yüklerde silindir içi sıcaklığın artması termodinamik olarak oksidasyona elverişli olsa da, fiziksel difüzyon hızının yakıt-hava karışımını zenginleşen bölgelerde dengeleyememesi CO seviyesini belirgin biçimde yükseltmektedir (Yeneneh vd. 2025). Saf B20 yakıtının tüm yük seviyelerinde dizele kıyasla yaklaşık %4–21 daha düşük CO emisyonu sergilemesi, ayçiçek yağı metil esterinin moleküler yapısında doğal olarak bulunan ester-bağlı oksijenin yanma sırasında lokal oksidasyon kaynağı işlevi görmesinden kaynaklanmaktadır; bu oksijen havadan ek bir karışım süreci gerektirmeden zengin yakıt bölgelerinde mevcut olduğundan, CO → CO_2 oksidasyon adımını fiziksel difüzyondan bağımsız olarak hızlandırır (Aydın vd. 2024, Damanik vd. 2018). Yeneneh vd. (2024), tek silindirli dizel motorda pamuk tohumu biyodizel-etanol karışımlarıyla yürüttükleri deneylerde, biyodizel ilavesinin CO emisyonunu dizele göre tüm yük seviyelerinde tutarlı

biçimde azalttığını ve bu azalmanın hem yakıtın oksijen içeriğinden hem de daha yüksek setan sayısının sağladığı kısalmış tutuşma gecikmesi sayesinde gerçekleşen daha erken yanma başlangıcından kaynaklandığını belirtmişlerdir. KKN nanopartikül katkısının CO emisyonları üzerindeki etkisi incelendiğinde, B20 yakıtına 80 ppm seviyesinde KKN nanopartikül ilavesinin tüm yük koşullarında CO oluşumunu azalttığı, en düşük emisyon değerlerinin ise 160 ppm konsantrasyonda elde edildiği gözlemlenmiştir. Bu durum, KKN nanopartikül katkısının yanma sürecinin tamamlanma derecesini artırmasıyla ilişkilendirilebilir. Nanopartikül katkısı sayesinde yanma bölgesinde reaksiyonların daha kararlı ilerlediği, özellikle lokal olarak zengin karışım bölgelerinde CO'nun CO_2'ye dönüşümü daha etkin gerçekleşmektedir. Ayrıca nano ölçekteki parçacıkların oluşturduğu reaktif yüzey alanı, ara oksidasyon reaksiyonlarını destekleyerek eksik yanma ürünlerinin azalmasına katkı sağlamaktadır. Bunun yanında KKN nanopartikül katkısının püskürtme karakteristiğini iyileştirerek hava–yakıt karışımının homojenliğini artırmakta ve böylece silindir içerisindeki lokal oksijen yetersizliklerini azaltmaktadır. (Gad vd. 2024, Mikky vd. 2024). Mikky vd. (2024), atık kızartma yağı biyodizel-dizel karışımına 25, 50 ve 75 ppm konsantrasyonlarda CeO_2 nanopartikül eklenmesinin CO emisyonunda dizele kıyasla %30,77'lik bir azalma sağladığını ve bu iyileşmenin katalitik yanma etkisinin yanı sıra nanopartiküllerin yarattığı yerel oksijen yoğunluğuyla ilişkili olduğunu belirtmişlerdir. Benzer şekilde, Wang vd. (2022), CuO ve Al_2O_3 nanopartiküllerinin biyodizel matrisinde nanopartikül karışımına kıyasla dizele göre %60'a varan CO azalması sağladığını ve bu davranışın özellikle nanopartiküllerin redoks aktivitesi ile $CO \rightarrow CO_2$ adımını ileri yönde sürmesinden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Buna karşılık B20KKN240 yakıtında CO emisyonlarının 160 ppm konsantrasyonuna kıyasla arttığı gözlemlenmiştir. Bu durum, yüksek nanopartikül konsantrasyonlarında dispersiyon kararlılığının bozulması ve parçacıklar arası çekici etkileşimlerin artması sonucu kümeleşmenin baskın hale gelmesi ile açıklanabilir. Aglomerasyon, etkin yüzey alanını azaltarak katalitik reaksiyon bölgelerinin sayısını düşürmekte ve CO'nun CO_2'ye oksidasyonunu sınırlandırmaktadır. Ayrıca partikül kümelenmesi, yakıt-hava karışım homojenliğini olumsuz etkileyerek yerel zengin karışım bölgelerinin oluşmasına neden olmakta ve bu bölgelerde eksik yanma ürünlerinin artmasına yol açmaktadır. (Mikky vd. 2022).

6.2.8 Hidrokarbon (HC) Emisyonu Analizi

Şekil 6.13'te, dizel, B20, B20KKN80, B20KKN160 ve B20KKN240 yakıtları için 1800 d/d sabit motor devrinde, HC emisyonunun motor yüküne bağlı olarak değişimi görülmektedir. Motor yükünün artmasıyla birlikte tüm test yakıtlarında HC emisyonunun yükseldiği görülmektedir. Dizel yakıtında HC emisyonu düşük yük koşulunda yaklaşık 59 ppm iken yüksek yük koşulunda 73 ppm'e, B20 yakıtında 51 ppm'den 63 ppm'e, B20KKN80 yakıtında 48 ppm'den 60 ppm'e, B20KKN160 yakıtında 46 ppm'den 55 ppm'e ve B20KKN240 yakıtında 47 ppm'den 62 ppm'e yükselmiştir. HC emisyonu, silindir içindeki yanma sürecinde tam olarak okside olamayan yakıt moleküllerinin egzoz gazlarına geçmesi sonucu oluşmakta; ana kaynakları arasında yakıt-hava karışımının fakir yanabilirlik sınırının altına seyrelmesi, soğuk silindir cidarlarında alevin sönmesi, piston-segman arası boşluklarında yakıt birikmesi ve püskürtülen yakıtın silindir cidarına çarparak burada film tabakası oluşturması yer almaktadır (Wu vd., 2024).



Şekil 6.13 Dizel, B20, B20KKN80, B20KKN160 ve B20KKN240 yakıtları için 1800 d/d sabit motor devrinde HC'nin motor yüküne bağlı olarak değişimi.

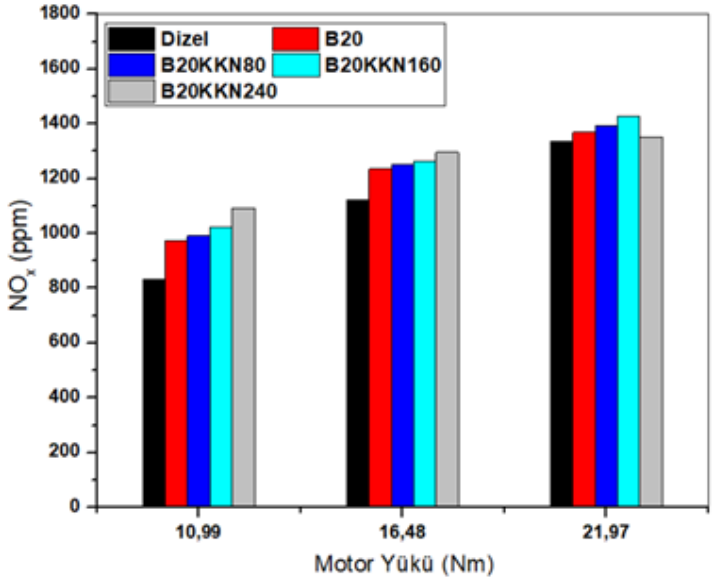
Motor yükünün artmasıyla HC emisyonunda gözlenen tutarlı artış, yüksek yüklerde çevrim başına enjekte edilen yakıt miktarının büyümesine bağlı olarak yerel zengin bölgelerin genişlemesi ve bu bölgelerdeki yakıtın eksik yanma sürecinden geçmesinden kaynaklanmaktadır. Selvam vd. (2025), atık kızartma yağı biyodizel-pentanol karışımlarıyla yürüttükleri çalışmada, yükün artmasıyla birlikte daha fazla yakıt

tüketiminin eksik yanmaya yol açtığını ve HC emisyonunun B30+P20 ve B40+P20 karışımları için boş yükten tam yüke geçildiğinde 24 ppm'den sırasıyla 88 ppm ve 90 ppm seviyelerine yükseldiğini belirtmişlerdir. Saf B20 yakıtının tüm yük seviyelerinde dizele kıyasla yaklaşık %14–17 daha düşük HC emisyonu sergilemesi, biyodizelin yapısında bulunan ester-bağlı oksijenin lokal stokiyometriyi düzelterek zengin bölgelerdeki yakıtın oksidasyonunu desteklemesi ve ayrıca biyodizelin dizele kıyasla daha yüksek setan sayısının tutuşma gecikmesini kısaltarak ön-karışım fazındaki aşırı seyrelme miktarını azaltması ile açıklanabilir (Cataluña ve da Silva 2012, Lilik ve Boehman 2011). Cataluña ve da Silva (2012), setan sayısının yüksek olduğu yakıtlarda silindir içi sıcaklığın daha hızlı yükseldiğini ve oksidasyon hızının arttığını; bu durumun yanmamış HC emisyonlarını anlamlı şekilde azalttığını deneysel olarak ortaya koymuştur. KKN nanopartikül katkısının HC emisyonları üzerindeki etkisi incelendiğinde, B20 yakıtına 80 ppm seviyesinde KKN nanopartikül ilavesinin tüm yük koşullarında HC emisyonlarını azalttığı, en düşük emisyon değerlerinin ise 160 ppm konsantrasyonda elde edildiği belirlenmiştir. Bu davranış, KKN nanopartikül katkısının yanma sürecinin tamamlanma derecesini artırması ve yanmamış hidrokarbonların oksidasyonunu desteklemesi ile ilişkilendirilebilir. Nanopartikül katkısı sayesinde yanma bölgesinde reaktif yüzey alanının artması, ara oksidasyon reaksiyonlarının hızlanmasına ve silindir içerisindeki eksik yanma ürünlerinin azalmasına katkı sağlamaktadır. Bunun yanında optimum konsantrasyon seviyelerinde yakıt-hava karışımının iyileşmesi, lokal zengin bölgelerin azalmasına ve böylece hidrokarbon emisyonlarının düşmesine neden olmaktadır. Sonuç olarak, 160 ppm KKN nanopartikül konsantrasyonu yanma verimliliği açısından optimum performans sergileyerek HC emisyonlarını minimum seviyeye indirmiştir. (Khujamberdiev ve Cho 2025, Mahgoub 2023). Mahgoub (2023), polanga biyodizeline 25 ve 50 ppm konsantrasyonlarda Al_2O_3 nanopartikül eklenmesinin HC emisyonunda %30,32'lik bir azalma sağladığını ve bu iyileşmenin nanopartiküllerin katalitik aktivitesi ile yanma odasında oluşan mikro-türbülans etkisinden kaynaklandığını ortaya koymuştur. Buna karşın B20KKN240 yakıtında HC emisyonlarının 160 ppm konsantrasyonuna kıyasla arttığı ve bu eğilimin özellikle 16,48 Nm yük koşulunda daha belirgin hale geldiği gözlemlenmiştir. Bu durum, optimum nanopartikül konsantrasyonunun aşılmasıyla birlikte yanma iyileştirme etkisi tersine dönmektedir. Yüksek partikül yüklemelerinde parçacıklar arası etkileşimlerinin artması, kötüleşme oluşumuna yol açarak yakıt

içerisindeki dispersiyon stabilitesini bozmakta ve etkin katalitik yüzey alanını azaltmaktadır. Bunun sonucunda yanma bölgelerinde oksidasyon reaksiyonlarının etkinliği düşmekte, lokal zengin karışım alanlarında yanmamış hidrokarbonların tamamen oksitlenmesi zorlaşmakta ve HC emisyonlarında artış meydana gelmektedir. (Gad vd. 2021). Çelebi vd. (2026), MWCNT-katkılı dizel-biyodizel-propanol üçlü karışımının yanmasında 80 ppm konsantrasyonun üzerine çıkıldığında HC emisyonunun ortalama %26,66 oranında arttığını gözlemlemiş ve bu artışı kümeleşme sonucu yetersiz oksidasyona bağlamıştır.

6.2.9 Azot Oksit (NO_x) Emisyonu Analizi

Şekil 6.14'te, dizel, B20, B20KKN80, B20KKN160 ve B20KKN240 yakıtları için 1800 d/d sabit motor devrinde, azot oksit (NO_x) emisyonunun motor yüküne bağlı olarak değişimi görülmektedir. Motor yükünün artmasıyla birlikte tüm test yakıtlarında NO_x emisyonunun belirgin biçimde yükseldiği gözlenmektedir. Dizel yakıtında NO_x emisyonu düşük yük koşulunda yaklaşık 826 ppm iken yüksek yük koşulunda 1330 ppm'e, B20 yakıtında 970 ppm'den 1366 ppm'e, B20KKN80 yakıtında 988 ppm'den 1392 ppm'e, B20KKN160 yakıtında 1019 ppm'den 1426 ppm'e ve B20KKN240 yakıtında 1089 ppm'den 1349 ppm'e yükselmiştir. NO_x emisyonunun temel oluşum mekanizması, yüksek sıcaklıklarda atmosferik azotun (N_2) atomik oksijenle (O) tepkimesi sonucunda azot oksitlerin sentezlendiği termal-NO mekanizmasıdır. Bu mekanizmaya göre $N_2 + O \rightarrow NO + N$, $N + O_2 \rightarrow NO + O$ ve $N + OH \rightarrow NO + H$ reaksiyonları silindir içi sıcaklığın yaklaşık 1800 K eşiğini aşmasıyla devreye girer ve sıcaklık arttıkça reaksiyon hızı eksponansiyel biçimde yükselir (Saravanan vd. 2012, Mao vd. 2020). Motor yükünün artmasıyla NO_x emisyonunun yükselmesi, çevrim başına enjekte edilen yakıt kütlesinin büyümesi sonucu yanma sırasında salınan toplam ısı miktarının artması, pik silindir sıcaklığının yükselmesi ve dolayısıyla termal-NO oluşum kinetiğinin hızlanmasından kaynaklanmaktadır (No vd. 2011). Tadros ve Boulougouris (2025), yüksek hızlı deniz dizel motorunda yürüttükleri ARC1 parametre analizinde, NO_x emisyonunun her ARC1 değeri için yüksek yüklerde belirgin biçimde arttığını ve bu artışın silindir içi pik sıcaklıkların yükselmesiyle doğrudan ilişkili olduğunu doğrulamıştır.



Şekil 6.14 Dizel, B20, B20KKN80, B20KKN160 ve B20KKN240 yakıtları için 1800 d/d sabit motor devrinde NO_x'in motor yüküne bağlı olarak değişimi

Saf B20 yakıtının dizele kıyasla tüm yük seviyelerinde yaklaşık %2,7–17,5 daha yüksek NO_x emisyonu sergilemesi, biyodizelin moleküler yapısındaki ester-bağlı oksijenin yanma sırasında lokal hava-yakıt karışımını fakirleştirmesi ve adyabatik alev sıcaklığını yükseltmesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca ayçiçek metil esterinin yüksek setan sayısı tutuşma gecikmesini kısaltarak yanmanın daha erken bir krank açısında başlamasına yol açmakta, bu durum pik silindir sıcaklığının daha yüksek bir basınç düzeyinde gerçekleşmesini sağlayarak termal-NO oluşumunu hızlandırmaktadır (Sun vd. 2020, Saravanan vd. 2012). Sun vd. (2020), endoskop yüksek hızlı fotoğraflama tekniği ile yürüttükleri deneyde, biyodizel yanma alevinin yüksek sıcaklık bölgesinin krank açısı eksenindeki yayılımının dizele kıyasla daha geniş olduğunu ve bu yapısal farkın NO_x oluşum ortamını biyodizel için belirgin biçimde elverişli hâle getirdiğini belirtmiştir. Karbon kuantum nokta katkısının etkisi incelendiğinde, B20'ye 80 ppm KKN nanopartikül ilavesi NO_x emisyonunu B20'ye kıyasla tüm yüklerde hafif artırmış, en yüksek NO_x değerleri ise düşük ve orta yüklerde 240 ppm konsantrasyonda (10,99 Nm'de 1089 ppm), yüksek yükte ise 160 ppm konsantrasyonda (21,97 Nm'de 1426 ppm) ölçülmüştür. Nanopartikül ilavesi, genel olarak yanma verimliliğini artırarak silindir içi ısı salınım hızını yükseltmekte ve bunun sonucunda yüksek sıcaklık bölgelerinin oluşumuna sebep olmaktadır. Bu durum, özellikle termal-NO oluşumunun baskın olduğu

yüksek sıcaklık rejimlerinde NO_x üretim hızının artmasına neden olmaktadır (Solmaz vd. 2023). Buna karşılık B20KKN240 yakıtı yüksek yük koşulunda (21,97 Nm) NO_x emisyonunu 1349 ppm seviyesine düşürerek B20KKN160 yakıtına kıyasla daha düşük bir değer sergilemiştir. Bu durum, yüksek nanopartikül konsantrasyonlarında dispersiyon kararlılığının bozulması ve kümeleşmesinin baskın hale gelmesi ile ilişkilendirilebilir. Kümeleşme, etkin yüzey alanını azaltarak yanma iyileştirme etkisini sınırlandırmakta ve ısı salınım hızını düşürmektedir. Bunun sonucunda yüksek yük koşullarında lokal yanma yoğunluğu azalmakta, pik silindir sıcaklığı düşmekte ve termal-NO oluşum kinetiği zayıflamaktadır. (Norhafana vd. 2018). CO emisyonunu düşüren tam yanma koşulları aynı zamanda silindir içi pik sıcaklığını yükselterek termal-NO oluşumunu kaçınılmaz olarak desteklemektedir (Saravanan vd. 2012).

6.3 Motor Performansı ve Emisyon Optimizasyonu Sonuçları

Bu bölümde, B20 biyodizel yakıtı kullanılarak gerçekleştirilen motor deneyleri sonucunda elde edilen performans ve emisyon karakteristiklerinin optimizasyonu ele alınmıştır. Çalışmada motor performansı ve yanma davranışını etkileyen temel işletme parametreleri olarak motor devri, motor yükü ve KKN nanopartikül katkı oranı bağımsız değişkenler olarak seçilmiş ve deneysel tasarım YYM kapsamında planlanmıştır. Elde edilen deneysel veriler doğrultusunda, her bir yanıt parametresi için ikinci dereceden regresyon modelleri geliştirilmiş ve istatistiksel analizler gerçekleştirilmiştir. Motor performansının değerlendirilmesinde ÖYT ve İTV dikkate alınırken egzoz emisyonları kapsamında NO_x, CO ve HC değerleri analiz edilmiştir. Elde edilen modeller kullanılarak çoklu yanıt optimizasyonu gerçekleştirilmiş ve motor performansı ile emisyon değerleri açısından optimum çalışma koşulları belirlenmiştir.

6.3.1 Modelin İstatistiksel Analizi

Deneysel verilerin istatistiksel olarak değerlendirilmesi amacıyla varyans analizi (ANOVA) uygulanmıştır. HC emisyonu hariç tüm yanıt değişkenlerinde tam kuadratik model uygulanmış; ancak HC emisyonu yanıtı için indirgenmiş kuadratik model tercih edilmiştir. Model seçiminde ardışık kareler toplamı, uyumsuzluk testi ve model

istatistiklerinin (R^2, Düz. R^2, Tah.R^2) birlikte değerlendirilmesi esas alınmıştır. Çizelge 6.4'te, motor performansı ve emisyon parametreleri için oluşturulan kuadratik ve indirgenmiş kuadratik yüzey modellerinin istatistiksel yeterlilik göstergeleri özetlenmektedir. Tüm modellerin p-değerlerinin <0,0001 olması, oluşturulan regresyon modellerinin istatistiksel açıdan yüksek düzeyde anlamlı olduğunu ve bağımsız değişkenler (motor devri, yük ve KKN nanopartikül konsantrasyonu) ile yanıt değişkenleri arasındaki ilişkilerin tesadüfi hatalardan kaynaklanmadığını göstermektedir. F-değerleri incelendiğinde, NO_x modelinin 188,94 ile en yüksek F-değerine sahip olduğu görülmekte olup, bu durum NO_x emisyonunun silindir içi pik sıcaklığı ile termal-NO mekanizması üzerinden eksponansiyel bir bağımlılık sergilemesi ve motor yükü ile motor devri gibi termodinamik parametrelerle güçlü bir deterministik ilişki içinde olmasıyla açıklanabilir (Saravanan vd., 2012). Bunu sırasıyla indike termik verim (F = 55,040), CO (F = 54,768), özgül yakıt tüketimi (F = 34,973) ve HC (F = 19,057) modelleri izlemektedir. Performans parametreleri arasında İTV modelinin ÖYT modeline kıyasla daha yüksek bir F-değerine sahip olması, indike termik verimin yanma kalitesi ve termodinamik dönüşüm verimliliği üzerinden test edilen üç faktöre (motor yükü, motor devri ve nanopartikül konsantrasyonu) daha duyarlı bir tepki verdiğini ortaya koymaktadır (Heywood, 2018). Emisyon parametreleri arasında CO modelinin HC (F = 19,057) modeline kıyasla belirgin biçimde yüksek bir F-değerine sahip olması ise CO oluşumunun hava-yakıt eşdeğerlik oranı ve yanma sıcaklığındaki değişimlere HC oluşum mekanizmasına göre daha hassas bir yanıt verdiğini göstermektedir (Agarwal vd. 2011).

Çizelge 6.4 Motor perfomans ve emisyon parametreleri için oluşturulan kuadratik yanıt yüzey modellerinin istatistiksel yeterlilik göstergeleri

Yanıt değişkenleri	Model F-değeri	Model p-değeri	Uyumsuzluk p-değeri	R^2	Düz. R^2	Tah. R^2
Motor Performans Parametreleri						
Özgül Yakıt Tüketimi (g/kWh)	34,973	<0,0001	0,066	0,968	0,940	0,808
İndike Termik Verim (%)	55,040	<0,0001	0,167	0,980	0,962	0,887
Emisyon Parametreleri						
CO (%-vol)	54,768	<0,0001	0,124	0,980	0,962	0,878
HC (ppm)	19,057	<0,0001	0,176	0,917	0,869	0,770
NO_x (ppm)	188,94	<0,0001	0,253	0,994	0,988	0,966

Belirleme katsayıları (R^2) açısından değerlendirildiğinde, modeller üç grup altında sınıflandırılabilir. Birinci grupta NO_x (R^2 = 0,994) ve CO (R^2 = 0,980) ile birlikte İTV (R^2 = 0,980) modelleri yer almakta olup, bu modeller deneysel verilerdeki toplam varyansın %98'inden fazlasını açıklayabilmektedir. İkinci grupta ÖYT (R^2 = 0,968) modeli %96–97 aralığında güçlü bir açıklama kapasitesi sergilemektedir. Üçüncü grupta ise HC (R^2 = 0,917) modeli %91 bandında yer almaktadır. Bu son gruptaki nispeten düşük R^2 değeri, HC emisyonunun yalnızca incelenen üç bağımsız değişken tarafından değil, aynı zamanda modele dahil edilemeyen ek faktörler; silindir cidarındaki alev sönümlenmesi, piston-segman arası boşluklardaki yakıt birikimi, enjeksiyon zamanlamasındaki mikro varyasyonlar ve çevrimden çevrime yanma kararsızlıkları tarafından da etkilendiğine işaret etmektedir. Bhan vd. (2023), atık kızartma yağı biyodizeline (B20) Al_2O_3 nanopartikül ilavesinin enjeksiyon basıncı, sıkıştırma oranı, yük ve nanopartikül konsantrasyonu altında etkilerini YYM ile modelledikleri çalışmada HC için benzer R^2 aralıkları rapor etmiş ve bu durumun cidar etkileri ile çevrimden çevrime yanma değişkenliğinden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Bununla birlikte, mühendislik uygulamalarında R^2>0,80 değerinin karmaşık yanma ve emisyon süreçleri için yeterli kabul edildiği göz önüne alındığında (Myers vd. 2016), tüm modellerin kabul edilebilir açıklama gücüne sahip olduğu söylenebilir.

Düzeltilmiş belirleme katsayıları (Düz.R^2) incelendiğinde, tüm modellerde R^2 değerlerine yakın ve tutarlı sonuçlar elde edildiği görülmekte olup, bu durum modellere istatistiksel açıdan anlamsız terimlerin dahil edilmediğini ve aşırı uyum sorununun bulunmadığını doğrulamaktadır. Düz.R^2 ile Tah.R^2 arasındaki fark (Δ) değerlendirildiğinde, NO_x modeli için bu farkın 0,022 (Düz.R^2 = 0,988; Tah.R^2 = 0,966) ile son derece düşük kaldığı ve bu modelin hem açıklama hem de tahmin kapasitesinin son derece güçlü düzeyde olduğu tespit edilmiştir. Benzer biçimde İTV (Δ = 0,075) ve CO (Δ = 0,084) modelleri için bu farkın 0,2'nin belirgin biçimde altında kalması, bu modellerin yeni veri noktaları için güçlü bir tahmin kabiliyetine sahip olduğunu göstermektedir. Buna karşın, ÖYT (Δ = 0,132) ve HC (Δ = 0,099) modellerinde bu farkın değişen düzeylerde olduğu görülmektedir. ÖYT modelinde Δ değerinin görece yüksek olması, özgül yakıt tüketiminin yakıt enjeksiyon sistemindeki küçük varyasyonlardan ve yakıt yoğunluğu/viskozite gibi fiziksel özellik dalgalanmalarından etkilendiğine ve kuadratik

bir modelin tahmin kapasitesini kısmen sınırladığına; ancak bu durumun modelin genel geçerliliğini ortadan kaldırmadığına işaret etmektedir. Çelik ve Arcaklıoğlu (2005), dizel motor performans modellemesinde benzer Tah.R^2 sapmalarının gözlemlendiğini ve bunun yanma sürecinin doğrusal olmayan, kaotik yapısından kaynaklandığını bildirmişlerdir.

Uyumsuzluk testi sonuçları değerlendirildiğinde, beş yanıt değişkeninin tamamında uyumsuzluk p-değerinin 0,05'ten büyük olduğu belirlenmiş olup, hiçbir modelde istatistiksel olarak anlamlı bir uyumsuzluk tespit edilmemiştir. Bu sonuç, oluşturulan kuadratik modellerin deneysel verileri yeterli doğrulukta temsil ettiğini ve saf hataya göre sistematik bir sapma içermediğini göstermektedir. ÖYT modelinin uyumsuzluk p-değerinin (0,066) sınır değere yakın olması, özgül yakıt tüketiminin yakıt enjeksiyon dinamiği ve yakıt fiziksel özelliklerindeki çevrimsel mikro varyasyonlardan etkilendiğine göstermektedir. Ancak bu değer %5 anlamlılık eşiğinin üzerinde kalarak modelin geçerliliğini korumaktadır. Öte yandan CO modelinin uyumsuzluk p-değerinin 0,124 olarak hesaplanması, modelin deneysel verilere uyumunun oldukça iyi düzeyde olduğunu, bununla birlikte CO emisyonunun lokal yanma sıcaklığı ve hava-yakıt karışım homojenliği gibi kontrol edilmesi güç stokastik faktörlerden etkilendiğini göstermektedir (No vd. 2011). NO_x modelinin uyumsuzluk p-değerinin 0,253 ile en yüksek değere ulaşması ise bu modelin deneysel verileri en yüksek doğrulukla temsil ettiğine ve termal-NO oluşum kinetiğinin sıcaklık-bağımlı yapısının kuadratik bir formülasyonla son derece başarılı biçimde tanımlanabildiğine işaret etmektedir. Genel olarak oluşturulan kuadratik YYM modellerinin tamamının istatistiksel açıdan anlamlı, güvenilir ve deneysel verileri yeterli doğrulukta temsil eden modeller olduğu, motor performansı, yanma karakteristikleri ve emisyon parametrelerinin çoklu yanıt optimizasyonunda etkin tahmin araçları olarak kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

6.3.2 Motor Performans Parametrelerinin Analizi

Motor performansı ve yanma karakteristikleri üzerinde motor yükü, motor devri ve KKN nanopartikül katkı konsantrasyonunun bireysel ve etkileşimli etkileri, oluşturulan YYM çerçevesinde kontur diyagramları aracılığıyla incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, yanıt

parametrelerinin doğrusal olmayan karmaşık bir davranış sergilediğini ve üç bağımsız değişken arasındaki etkileşimlerin motor çıktılarını belirlemede kritik bir rol oynadığını göstermektedir. Motor yükü, motor devri ve KKN nanopartikül katkısının motor performans ve yanma karakteristiklerine etkisi alt başlıklar halinde ayrı ayrı incelenmiştir.

6.3.2.1 Özgül Yakıt Tüketimi (ÖYT)

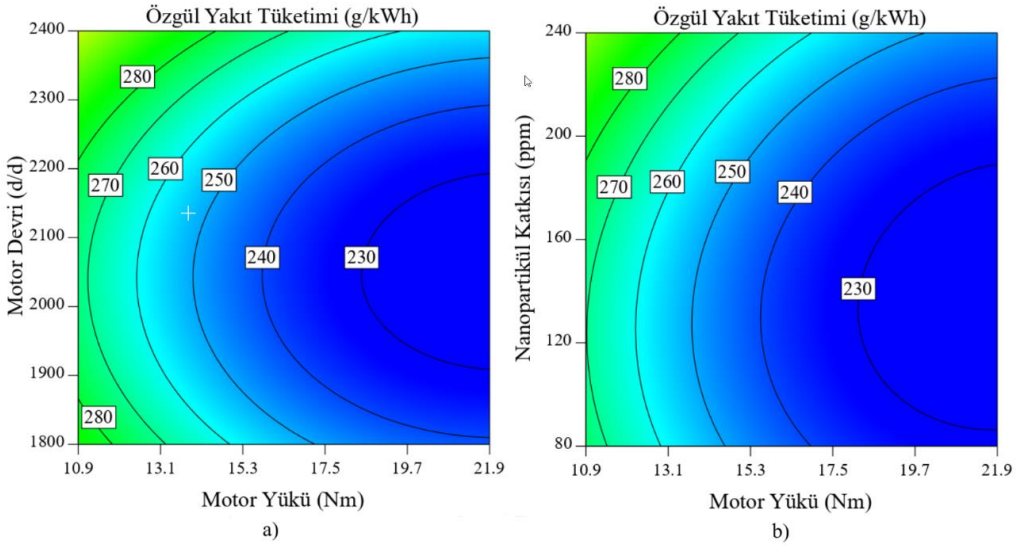
ÖYT için gerçekleştirilen ANOVA analizi, üç giriş parametresinin tamamının istatistiksel açıdan yüksek düzeyde anlamlı olduğunu ortaya koymaktadır. Motor yükü en yüksek F-değerine (107,36, p<0,0001) sahip parametre olarak ÖYT üzerindeki en baskın etkiyi sergilemekte, bunu nanopartikül katkısı (F = 19,89, p = 0,0012) ve motor devri (F = 14,16, p = 0,0037) izlemektedir. Bu sıralama, özgül yakıt tüketiminin öncelikli olarak motorun çalışma rejimine bağlı olduğunu, KKN nanopartikül katkısının ise istatistiksel olarak anlamlı olmakla birlikte görece daha sınırlı bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Çizelge 6.5'te özgül yakıt tüketiminin ANOVA analizi görülmektedir.

Çizelge 6.5 Özgül yakıt tüketiminin ANOVA analizi

Parametreler	Kareler toplamı	Ortalama kareler	F-değeri	p-değeri
Model	16463,03	1829,23	34,39	<0,0001
A-Motor Yükü (Nm)	5710,67	5710,67	107,36	<0,0001
B-Motor Devri (d/d)	753,42	753,42	14,16	0,0037
C-KKN Nanopartikül Katkısı (ppm)	1056,37	1056,37	19,86	0,0012
Uyumsuzluk	432,62	86,52	4,36	0,0660

ÖYT için oluşturulan tam kuadratik eşitlik denklem 6.3'te verilmiştir.

$$\text{ÖYT}\left(\frac{g}{kWh}\right) = 238{,}17 - 23{,}90A + 8{,}68B + 10{,}28C - 0{,}95AB - 2{,}47AC + 0{,}23BC + 11{,}03A^2 + 23{,}70B^2 + 14{,}01C^2 \quad (6.3)$$



Şekil 6.15 a) Motor yükü ve motor devrinin özgül yakıt tüketimine etkisi b) Motor yükü ve KKN nanopartikül katkısının özgül yakıt tüketimine etkisi

Şekil 6.15 a)'da motor yükü ve motor devrinin sabit nanopartikül katkısında (160 ppm) özgül yakıt tüketimine etkisi görülmektedir. Düşük motor yükü (10,9 Nm) ve yüksek devir (2400 d/d) bileşiminde ÖYT 280 g/kWh'ın üzerine çıkmakta iken, yükün artışı ve devrin azalmasıyla birlikte belirgin bir düşüş sergileyerek yüksek yük (21,9 Nm) ve orta-düşük devir (1800–2100 d/d) bölgesinde yaklaşık 230 g/kWh düzeyine gerilemektedir. Düşük yüklerde ÖYT'nin yüksek kalması, motorun mekanik ve termal kayıplarının üretilen faydalı işe oranla baskın hâle gelmesiyle açıklanabilir; bu koşullarda silindire enjekte edilen yakıtın önemli bir kısmı sürtünme, ısı transferi ve pompalama kayıplarını karşılamak için harcanmakta ve net çıktıya dönüşememektedir (Heywood 2018, Pulkrabek, 2014). Yükün artmasıyla birlikte motorun mekanik verimi yükselmekte, silindir içi sıcaklık ve basıncın artması yakıtın atomizasyon, buharlaşma ve yanma süreçlerini iyileştirmekte ve birim güç çıktısı başına tüketilen yakıt miktarı azalmaktadır. Motor devrinin ÖYT üzerindeki belirgin etkisi ise yüksek devirlerde sürtünme kayıplarının devirle orantılı olarak artması, volumetrik verimin gerilemesi ve yanma için ayrılan zamanın krank açısı cinsinden değişmemesine karşın mutlak zaman olarak kısalmasından kaynaklanmaktadır. Alahmer vd. (2022), palm, ayçiçek ve mısır biyodizel karışımlarıyla 1200–2400 d/d aralığında yürüttükleri çalışmada, ÖYT'nin motor devriyle birlikte önce kademeli olarak azalarak bir minimuma ulaştığını, ardından yüksek devirlerde motor sürtünmesindeki artışa bağlı olarak yeniden yükseldiğini deneysel olarak doğrulamışlardır.

Şekil 6.15 b)'de motor yükü ve KKN nanopartikül konsantrasyonunun sabit motor devrinde (2100 d/d) özgül yakıt tüketimine etkisi görülmektedir. Kontur çizgilerinin eğimi ve aralıkları incelendiğinde, motor yükünün ÖYT üzerindeki etkisinin KKN nanopartikül konsantrasyonuna kıyasla açık ara baskın olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, KKN nanopartikül konsantrasyonunun artışıyla birlikte ÖYT eğrilerinin hafifçe aşağıya kayması, nanopartikül katkısının tüm yük koşullarında ÖYT'yi azaltıcı yönde bir etki sergilediğini göstermektedir. Bu iyileşme, karbon kuantum noktalarının yüksek yüzey alanı/hacim oranı sayesinde yakıt damlacıklarının atomizasyonunu iyileştirmesi, yanma odasında daha homojen bir yakıt-hava karışımının oluşmasına olanak tanıması ve katalitik yüzey aktivitesi aracılığıyla oksidasyon reaksiyonlarını hızlandırmasından kaynaklanmaktadır (Karthikeyan vd. 2026, Khujamberdiev ve Cho 2025). Ayrıca nanopartiküllerin yüksek termal iletkenliği, damlacık çekirdeğine ısı transferini artırarak ikincil atomizasyon olayını tetiklemekte ve böylece yanma sürecinin daha tam tamamlanmasına katkıda bulunmaktadır (Kegl vd. 2021). Ancak kontur çizgilerinin yüksek nanopartikül konsantrasyonlarında (200 ppm üzeri) birbirine yaklaşması ve neredeyse paralel hâle gelmesi, nanopartikül katkısının ÖYT üzerindeki marjinal iyileştirme etkisinin belirli bir eşikten sonra azaldığına işaret etmektedir. Bu doygunluk davranışı, yüksek konsantrasyonda nanopartiküllerin van der Waals kuvvetleri sonucu kümeleşme eğilimi göstererek etkin katalitik yüzey alanını kaybetmesi ve yakıt viskozitesini artırarak atomizasyon kalitesini olumsuz yönde etkilemesiyle açıklanabilir (Mikky vd. 2024). Benzer bir eğilim, El-Seesy vd. (2018) tarafından Jojoba biyodizel-dizel karışımına (JB20D) farklı dozlarda (10–50 mg/L) Al_2O_3 nanopartikül ilavesiyle gerçekleştirilen çalışmada da gözlemlenmiştir. Söz konusu çalışmada 40 mg/L konsantrasyonda ÖYT'de %12 azalma ve fren termik verimde %15 artış elde edilmiş, ancak konsantrasyonun 50 mg/L düzeyine çıkarılmasıyla performans iyileşmesinin belirgin biçimde durağanlaştığı raporlanmıştır.

6.3.2.2 İndike Termik Verim (İTV)

İTV için gerçekleştirilen ANOVA analizi, üç bağımsız değişkenin de yanıt üzerinde istatistiksel açıdan anlamlı bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Motor yükü 152,22 F-değeri ($p<0,0001$) ile İTV üzerinde en belirleyici parametre konumundadır; bunu KKN

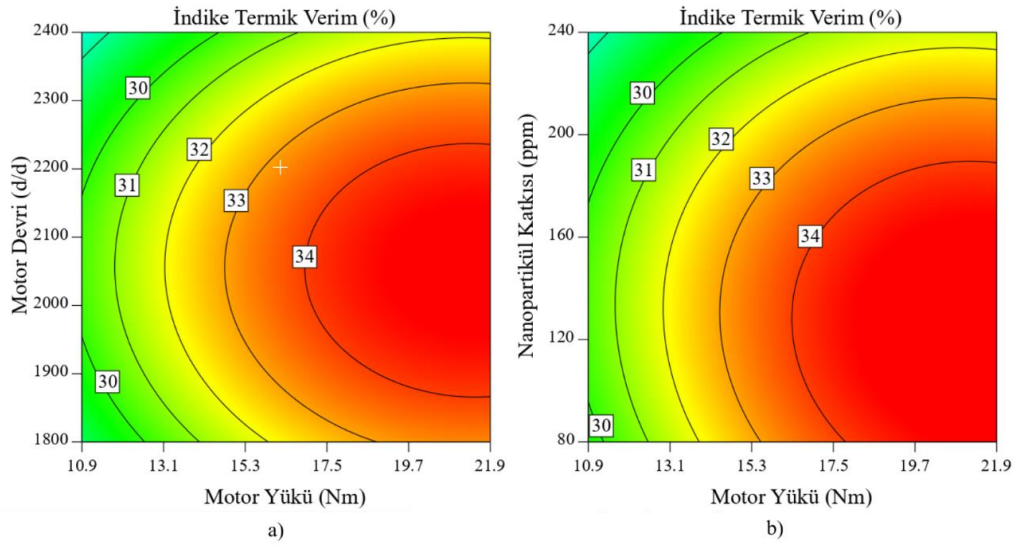
nanopartikül katkısı (F = 48,80, p<0,0001) ve motor devri (F = 13,18, p<0,0046) etki büyüklüğüyle takip etmektedir. Motor yükü F-değerinin yüksek olması, İTV'nin bu parametrenin etkisi altında şekillendiğini göstermektedir. Çizelge 6.6'da indike termik verimin ANOVA analizi görülmektedir.

Çizelge 6.6 İndike termik verimin ANOVA analizi

Parametreler	Kareler toplamı	Ortalama kareler	F-değeri	p-değeri
Model	169,17	18,80	55,04	<0,0001
A-Motor Yükü	51,98	51,98	152,22	<0,0001
B-Motor Devri	4,50	4,50	13,18	<0,0046
C-KKN Nanopartikül Katkısı	16,67	16,67	48,80	<0,0001
Uyumsuzluk	2,44	0,4887	2,51	0,1672

İTV için oluşturulan tam kuadratik eşitlik denklem 6.4'te verilmiştir.

$$\text{İ}TV\ (\%) = 33{,}75 + 2{,}28A - 0{,}67B - 1{,}29C - 0{,}04AB - -0{,}26AC + 0{,}03BC - 1{,}25A^2 - 2{,}21B^2 - 1{,}62C^2 \quad (6.4)$$



Şekil 6.16 a) Motor yükü ve motor devrinin indike termik verime etkisi b) Motor yükü ve KKN nanopartikül katkısının indike termik verime etkisi

Şekil 6.16 a)'da sunulan motor yükü–motor devri kontur diyagramı, sabit karbon KKN nanopartikül konsantrasyonunda indike termik verimin iki temel çalışma parametresiyle olan ilişkisini göstermektedir. Kontur haritasında görüldüğü gibi, İTV'nin sol üst köşeden

(düşük yük–yüksek devir) sağ alt köşeye (yüksek yük–düşük-orta devir) doğru sistematik bir artış sergilediği gözlenmektedir. Düşük yük (10,9 Nm) ve yüksek devir (2400 d/d) bileşiminde İTV %30 düzeyinde kalırken, yüksek yük (21,9 Nm) ve düşük-orta devir (1800–2100 d/d) bölgesinde %34'ün üzerine çıkmaktadır. Motor yükünün artışıyla İTV'nin yükselmesi, artan yükle birlikte silindir içi sıcaklık ve basıncın yükselmesi sonucu yanma veriminin iyileşmesinden kaynaklanmaktadır. Yüksek yüklerde yakıt-hava karışımının daha zengin ve yanma koşullarının daha elverişli hâle gelmesi, enjekte edilen yakıt enerjisinin daha büyük bir oranının faydalı işe dönüştürülmesini sağlamaktadır (Heywood 2018, Pulkrabek 2014). Özener vd. (2014), tek silindirli bir dizel motorda B10, B20 ve B50 soya yağı biyodizel karışımlarıyla yürüttükleri deneylerde, yük artışıyla birlikte tüm yakıt türlerinin termik verim performansının iyileştiğini ve CO, HC, NO_x emisyonlarının belirgin biçimde azaldığını raporlamıştır. Benzer şekilde Liu vd. (2023), %50 yük noktasında B5, B10, B15 ve B20 karışımlarının fren termik veriminin saf dizele kıyasla sırasıyla %1,24, %1,89, %3,13 ve %3,82 oranlarında arttığını ve bu artışın silindir içi yanma kalitesindeki iyileşme ile doğrudan ilişkili olduğunu deneysel ve sayısal simülasyon yoluyla doğrulamıştır.

Motor devrinin İTV üzerindeki olumsuz etkisi ise kontur çizgilerinin dikey eksen boyunca yoğun dağılımından açıkça görülebilmektedir. Sabit yük koşullarında motor devrinin 1800 d/d'den 2400 d/d'ye yükseltilmesi, İTV'de düşüşe neden olmaktadır. Bu davranış, yüksek devirlerde krank açısı başına düşen yanma süresinin mutlak zaman olarak kısalması nedeniyle yakıtın tam olarak yanmasına yeterli zaman kalmamasından ve sürtünme kayıplarının devirle orantılı olarak artmasından kaynaklanmaktadır (Heywood 2018, Pulkrabek 2014).

Şekil 6.16 b)'de ise KKN nanopartikül konsantrasyonu ve motor yükünün sabit motor devrinde indike termik verime etkisi görülmektedir. Kontur çizgilerinin her iki eksen boyunca da sağa-aşağıya doğru belirgin bir kayma sergilemesi, hem yük artışının hem de KKN nanopartikül konsantrasyonunun İTV'yi artırıcı yönde etki gösterdiğini ortaya koymaktadır. Düşük yük (10,9 Nm) ve düşük KKN nanopartikül konsantrasyonu (80 ppm) bileşiminde İTV yaklaşık %30 iken, yüksek yük (21,9 Nm) ve orta KKN nanopartikül konsantrasyonu (160–200 ppm) bileşiminde bu değer %34'ün üzerine

çıkmaktadır. Karbon kuantum noktalarının indike termik verim üzerindeki olumlu etkisi, yanma sürecinde oluşturduğu fiziksel ve kimyasal iyileştirmelerin birleşik sonucu olarak değerlendirilmektedir. KKN nanopartikül katkısı, püskürtme sonrası yakıt-hava karışımının daha homojen hale gelmesini sağlayarak ön-karışım yanma fazının etkinliğini artırmakta ve enerji açığa çıkışının daha kısa krank açısı aralığında gerçekleşmesine katkı sunmaktadır. Bunun yanında nanopartikül ilavesiyle iyileşen yanma kararlılığı, eksik yanma ürünlerini azaltarak çevrim içerisinde daha yüksek faydalı iş elde edilmesini desteklemektedir. Ayrıca biyodizelin içerdiği oksijen ile KKN nanopartikül katkısının oluşturduğu gelişmiş oksidasyon ortamının birlikte etkisi, özellikle orta ve yüksek yük koşullarında yanma tamamlanma derecesini artırarak indike termik verimin yükselmesine katkı sağlamaktadır (Kegl vd. 2021). Khalife vd. (2024), karbon bazlı nano-katkıların dizel motorlardaki rolünü kapsamlı biçimde inceleyen çalışmalarında, karbon kuantum nokta ve grafen kuantum nokta nanopartiküllerinin yüksek katalitik reaktivite, ayarlanabilir yüzey fonksiyonalitesi ve üstün dispersiyon kararlılığı sayesinde yanma verimini artırdığını ve bu nanomateryallerin biyodizel karışımlarında çok yönlü bir yakıt katkısı işlevi gördüğünü bildirmişlerdir. Pala vd. (2023) ise mahua biyodizel karışımına (B20) 75 mg/L konsantrasyonda CTAB ve Tween 80 dispersanlarıyla stabilize edilmiş grafen oksit nanopartikül eklenmesinin İTV'yi %5,067 artırdığını ve ÖYT'yi %6,293 azalttığını rapor etmiş; bu iyileşmeyi nanopartiküllerin yakıt atomizasyonunu geliştirmesi ve oksidasyon kinetiğini hızlandırmasıyla ilişkilendirmişlerdir.

6.3.3 Emisyon Parametrelerinin Analizi

Motor emisyonları (CO, HC ve NO_x) üzerinde motor yükü, motor devri ve KKN nanopartikül katkı konsantrasyonunun bireysel ve etkileşimli etkileri, oluşturulan yanıt yüzey modelleri çerçevesinde kontur diyagramları aracılığıyla incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar, yanıt parametrelerinin doğrusal olmayan karmaşık bir davranış sergilediğini ve üç bağımsız değişken arasındaki etkileşimlerin motor çıktılarını belirlemede kritik bir rol oynadığını göstermektedir. Motor yükü, motor devri ve KKN nanopartikül katkısının CO, HC ve NO_x üzerine etkisi alt başlıklar halinde ayrı ayrı incelenmiştir.

6.3.3.1 Karbonmonoksit (CO) Analizi

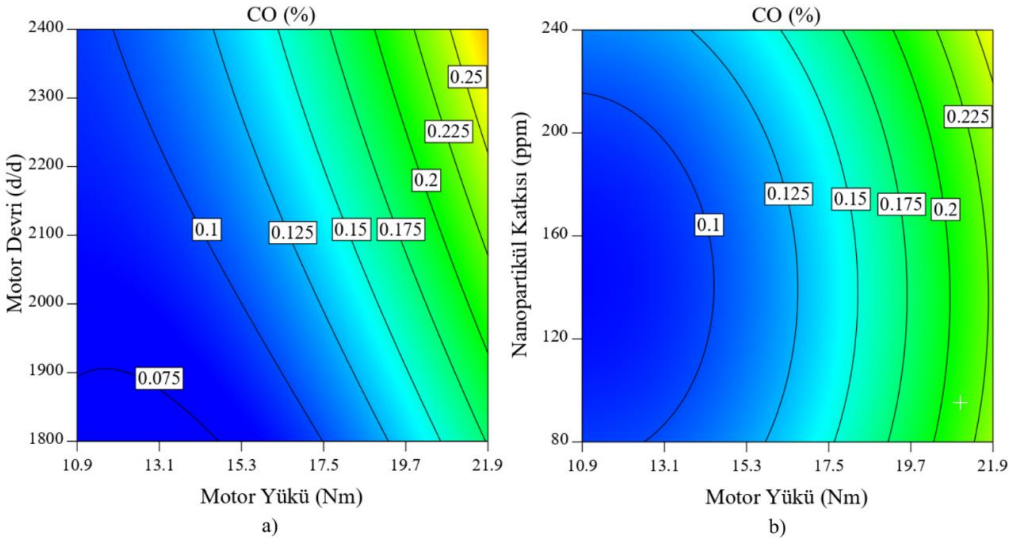
CO emisyonu için gerçekleştirilen ANOVA değerlendirmesi, üç bağımsız değişkenin tamamının anlamlı olduğunu göstermektedir. Motor yükü en yüksek F-değerine (330,39, $p < 0.0001$) sahip parametre olarak CO emisyonu üzerinde en baskın etkiyi sergilemekte, bunu motor devri ($F = 63,70$, $p < 0,0001$) ve KKN nanopartikül katkısı ($F = 6,48$, $p = 0,0291$) izlemektedir. Çizelge 6.7'de CO emisyonunun ANOVA analizi görülmektedir.

Çizelge 6.7 CO emisyonunun ANOVA analizi

Parametreler	Kareler toplamı	Ortalama kareler	F-değeri	p-değeri
Model	0.078	0.008	54,76	<0,0001
A-Motor Yükü	0.052	0.052	330,39	<0,0001
B-Motor Devri	0.010	0.010	63,70	<0,0001
C-KKN Nanopartikül Katkısı	0.001	0.001	6,48	0,0029
Uyumsuzluk	0,001	0,000	3,03	0,1246

CO emisyonu için oluşturulan kuadratik eşitlik denklem 6.5'te verilmiştir.

$$CO\ (\%-vol) = 0,122 + 0,072A + 0,031B + 0,01C + 0,019AB + 0,002AC + 0,006BC + 0,034A^2 + 0,002B^2 + 0,019C^2 \quad (6.5)$$



Şekil 6.17 a) Motor yükü ve motor devrinin CO emisyonuna etkisi b) Motor yükü ve KKN nanopartikül katkısının CO emisyonuna etkisi

Şekil 6.17 a)'da motor yükü ve motor devrinin sabit KKN nanopartikül konsantrasyonunda CO emisyonlarına etkisi verilmiştir. Kontur diyagramında CO emisyonunun sol-alt köşeden (düşük yük 10,9 Nm – düşük devir 1800 d/d) sağ-üst köşeye (yüksek yük 21,9 Nm – yüksek devir 2400 d/d) doğru sistematik bir artış sergilediği gözlenmektedir. Düşük yük ve düşük devir bileşiminde CO yaklaşık %0,075 düzeyinde kalırken, yüksek yük ve yüksek devir bileşiminde %0,25'in üzerine çıkmaktadır. Yüksek yükte CO emisyonunun artması, çevrim başına enjekte edilen yakıt kütlesinin büyümesi sonucu yerel hava-yakıt karışımının zenginleşmesi ve bu lokal zengin bölgelerde mevcut oksijenin karbonu tamamen CO_2'ye oksitlemeye yetmemesinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca yüksek yükte stokiyometrik orandan sapma bölgelerinin genişlemesi CO oluşumunu hızlandırmaktadır (Ladommatos vd. 1996, Yesilyurt vd. 2020). Motor devrinin yükselmesiyle CO'nun artması ise yüksek devirlerde krank açısı başına düşen yanma süresinin mutlak zaman olarak kısalması nedeniyle yakıt-hava karışımının tam olarak homojenleşememesi ve difüzyon kontrollü yanma fazının tamamlanamadan egzoz supabının açılmasından kaynaklanmaktadır. Yetersiz hava-yakıt karışım süresi lokal zengin ceplerinin oluşmasına ve bu ceplerde eksik yanma ürünü olarak CO birikmesine yol açmaktadır (Dec 1997). Yesilyurt vd. (2020), pentanol/aspir biyodizeli/dizel üçlü karışımlarıyla yürüttükleri deneylerde yüksek yük koşullarında CO emisyonunun belirgin biçimde arttığını ve bu artışın yakıt-hava oranındaki zenginleşmeye bağlı eksik yanmadan kaynaklandığını göstermişlerdir. Örs vd. (2018), atık kızartma yağı metil esteri + n-bütanol karışımına TiO_2 nanopartikül ilavesiyle yürüttükleri çalışmada motor yükünün CO üzerindeki etkisini incelemiş ve yüksek yüklerde lokal zengin bölgelerin genişlemesinin CO emisyonunu artırdığını, ancak nanopartikül katkısının katalitik oksidasyon yoluyla bu artışı kısmen düşürdüğünü ortaya koymuşlardır.

Şekil 6.17 b)'de motor yükü ve KKN nanopartikül konsantrasyonunun sabit motor devrinde CO emisyonlarına etkisi gösterilmiştir. Kontur çizgilerinin neredeyse dikey bir desen sergilemesi, motor yükünün CO emisyonu üzerinde baskın belirleyici parametre olduğunu ve nanopartikül konsantrasyonunun etkisinin yüke kıyasla görece sınırlı kaldığını ortaya koymaktadır. Düşük yük (10,9 Nm) ve düşük KKN nanopartikül konsantrasyonu (80 ppm) bileşiminde CO yaklaşık %0,1 iken, aynı yük seviyesinde konsantrasyonun 240 ppm'e çıkarılmasıyla bu değer yaklaşık %0,075'e gerilemektedir.

Yüksek yük (21,9 Nm) bölgesinde ise CO konsantrasyondan görece bağımsız biçimde yaklaşık %0,2–0,225 düzeyinde seyretmekte; bu durum yüksek yükte yerel oksijen kıtlığının nanopartiküllerin katalitik etkinliğini aşan baskın bir mekanizma olarak devreye girdiğini göstermektedir (Hameed ve Muralidharan 2023). KKN nanopartikül katkısının CO emisyonlarını azaltıcı etkisi, yanma sürecinin tamamlanma derecesini iyileştirmesiyle ilişkilendirilmektedir. Nanopartikül ilavesiyle birlikte yakıt-hava karışımının daha homojen hale gelmesi, silindir içerisinde lokal olarak zengin bölgelerin oluşumunu sınırlandırmakta ve eksik yanma eğilimini azaltmaktadır. Ayrıca KKN nanopartikül katkısının yanma reaksiyonlarının ilerleme hızını artırarak CO'nun CO_2'ye dönüşümünü sağlamaktadır. Biyodizelin yapısında bulunan oksijen ile nanopartikül katkısının oluşturduğu iyileşmiş oksidasyon ortamının birlikte etkisi, özellikle difüzyon kontrollü yanma fazında karbon monoksitin daha etkin biçimde oksitlenmesine katkı sağlamaktadır (Hoang 2021). Gad vd. (2022), atık kızartma yağı biyodizelinde (B20) 200 mg/L konsantrasyonda TiO_2 nanopartikül ilavesinin CO emisyonunda saf dizele kıyasla ortalama %25, HC emisyonunda ise %16,6 oranında azalma sağladığını rapor etmişlerdir. Sharma vd. (2023) ise atık kızartma yağı biyodizel-dizel karışımına YYM tasarımıyla 40, 80 ve 120 ppm TiO_2 nanopartikül eklenmesinin yüksek motor devirleri (1650–2150 d/d) ve yüksek nanopartikül konsantrasyonlarında CO ve HC emisyonlarını belirgin biçimde azalttığını ortaya koymuştur. Bu iyileşmeyi nanopartiküllerin yanma sırasında oksidasyon kinetiğini hızlandırarak eksik yanma ürünlerinin oluşumunu sınırladığını belirtmişlerdir.

6.3.3.2 Hidrokarbon (HC) Analizi

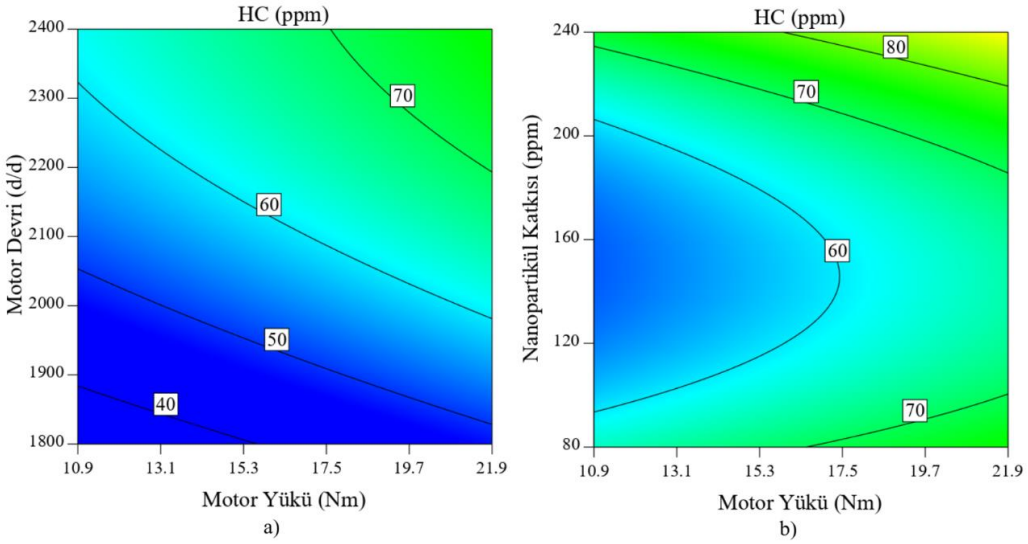
HC yanıtı için gerçekleştirilen ANOVA değerlendirmesi, motor devrinin en yüksek F-değerine (66,21 $p<0,0001$) sahip parametre olarak HC emisyonu üzerinde en belirleyici etkiyi sergilediğini göstermektedir. Motor yükü ($F = 16,9$, $p = 0,0014$) ikinci sırada yer alırken, KKN nanopartikül katkısı ($F = 10,21$, $p = 0,0075$) üçüncü konumdadır. Çizelge 6.8'de HC emisyonunun ANOVA analizi görülmektedir.

Çizelge 6.8 HC emisyonunun ANOVA analizi

Parametreler	Kareler toplamı	Ortalama kareler	F-değeri	p-değeri
Model	3815,67	545,10	19,05	<0,0001
A-Motor Yükü	483,44	483,44	16,90	0,0014
B-Motor Devri	1894,48	1894,48	66,21	<0,0001
C-KKN Nanopartikül Katkısı	295,07	295,07	10,31	0,0075
Uyumsuzluk	264,49	37,78	2,40	0,1766

HC emisyonu için oluşturulan indirgenmiş kuadratik eşitlik denklem 6.6'da verilmiştir.

$$HC\ (ppm) = 59{,}20 + 6{,}95A + 13{,}76B + 5{,}43C + 1{,}38AC + 4{,}57BC - 4{,}50A^2 + 16{,}08C^2 \quad (6.6)$$



Şekil 6.18 a) Motor yükü ve motor devrinin HC emisyonuna etkisi b) Motor yükü ve KKN nanopartikül katkısının HC emisyonuna etkisi

Şekil 6.18 a)'da motor yükü ve motor devrinin sabit karbon KKN nanopartikül konsantrasyonunda HC emisyonlarına etkisi verilmiştir. HC emisyonu sol-alt köşeden (düşük yük 10,9 Nm – düşük devir 1800 d/d) sağ-üst köşeye (yüksek yük 21,9 Nm – yüksek devir 2400 d/d) doğru monoton biçimde artmaktadır. Düşük yük ve düşük devir bileşiminde HC yaklaşık 40 ppm iken, yüksek yük ve yüksek devir bileşiminde bu değer 80 ppm'i aşmaktadır. Motor yükünün artmasıyla HC'nin yükselmesi, çevrim başına enjekte edilen yakıt miktarının büyümesi sonucu silindir cidarına ve piston-segman

arasındaki dar boşluklara nüfuz eden yakıt miktarının artmasından kaynaklanmaktadır. Bu bölgelerdeki düşük cidar sıcaklığı alev sönümlenmesi etkisiyle yakıtın tam yanmasını engellemekte ve yanmamış hidrokarbon olarak egzoz gazlarına geçmesine yol açmaktadır (Rakopoulos vd. 2010, Pundir 2010). Motor devrinin artmasıyla HC'nin yükselmesi ise yüksek devirlerde çevrim başına yanma sürecine ayrılan mutlak zamanın kısalması nedeniyle enjekte edilen yakıtın bir kısmının tam olarak yanmadan genişleme stroku sırasında silindirden uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Yüksek devirlerde artan türbülansın alev sönümlenme mesafesini bir miktar kısaltsa da, kısalan toplam yanma süresi bu iyileşmeyi telafi edememektedir (Pundir 2010). Rakopoulos vd. (2010), pamuk tohumu yağı ve metil esteri ile yürüttükleri yüksek hızlı direkt enjeksiyonlu (HSDI) dizel motor deneylerinde, yük artışıyla birlikte HC emisyonunun belirgin biçimde yükseldiğini ve bu artışın segman yarık hacminde sıkışan yakıt ile cidar sönümlenmesi bölgelerindeki yanmamış hidrokarbonların baskın katkısından kaynaklandığını ortaya koymuştur.

Şekil 6.18 b)'de motor yükü ve KKN nanopartikül konsantrasyonunun sabit motor devrinde HC emisyonlarına etkisi görülmektedir. Kontur diyagramında HC için belirgin bir "ters-U" davranışı dikkat çekmektedir: orta yük (15,3–17,5 Nm) ve orta KKN nanopartikül konsantrasyonu (120–160 ppm) bileşiminde HC yaklaşık 60 ppm ile minimum değerlerine ulaşırken, hem düşük konsantrasyonda (80 ppm civarı) hem de yüksek konsantrasyonda (240 ppm) HC tekrar yükselmektedir. Yüksek yük (21,9 Nm) ve yüksek KKN nanopartikül konsantrasyonu (240 ppm) koşullarında HC emisyonunun 80 ppm seviyesinin üzerine çıktığı, aynı yükte 80 ppm katkı konsantrasyonunda ise yaklaşık 70 ppm düzeyinde kaldığı görülmektedir. Bu durum, karbon kuantum noktası katkısının HC oluşumu üzerinde konsantrasyona bağlı çift yönlü bir etki oluşturduğunu göstermektedir. Orta konsantrasyon seviyelerinde KKN nanopartikül katkısı, yanma kararlılığını iyileştirerek hidrokarbon oksidasyonunun daha etkin gerçekleşmesini sağlamaktadır. Özellikle yanma fazının daha kontrollü ilerlemesi ve lokal zengin karışım bölgelerinin azalması, silindir içerisinde yanmadan kalan yakıt miktarını düşürmektedir. Ayrıca nanopartikül katkısının alev gelişimini destekleyerek sönme bölgelerinin etkisini azaltması, cidar yakınındaki eksik yanma eğilimini sınırlandırmaktadır (Küçükosman vd. 2022). Bununla birlikte yüksek konsantrasyonda (240 ppm) KKN nanopartikül katkısı kullanımıyla birlikte HC emisyonlarının yeniden artış göstermesi, nanopartikül

yüklemesinin optimum seviyeyi aşmasıyla ilişkilendirilebilir. Yüksek partikül yoğunluklarında oluşan aglomerasyon, yakıt içerisindeki homojen dağılımı bozmakta ve yanma bölgelerinde reaksiyon etkinliğinin düşmesine neden olmaktadır. Bunun sonucunda özellikle yüksek yük koşullarında difüzyon kontrollü yanma fazı genişlemekte, bazı bölgelerde oksidasyon reaksiyonları tamamlanamamakta ve HC emisyonları yeniden yükselmektedir (Muniyappan ve Krishnaiah 2024, Khalife vd. 2024). Muniyappan ve Krishnaiah (2024), mahua biyodizel-dizel karışımına (M20) CuO nanopartikül ilavesiyle yürüttükleri YYM tabanlı çalışmada, biyodizel karışımlarının yüksek viskozitesinin alev sönümlenme katmanını genişlettiğini ve atomizasyon ile buharlaşmadaki bozulmanın yetersiz karışım ile eksik yanmaya neden olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca optimum dozun aşılmasıyla HC emisyonunun belirgin biçimde yükseldiğini deneysel olarak göstermişlerdir.

6.3.3.3 Azot Oksit Analizi (NO_x)

NO_x emisyonu için gerçekleştirilen ANOVA sonuçları, motor yükünün bu yanıt değişkeni üzerinde diğer parametrelerden belirgin biçimde ayrışan bir baskınlık sergilediğini göstermektedir. Motor yükü $F = 1156,28$ ($p<0,0001$) ile NO_x üzerinde en güçlü etkiye sahipken, motor devri ($F = 503,89$, $p < 0,0001$) ikinci sırada yer almakta ve KKN nanopartikül katkısı ($F = 12,98$, $p = 0,0048$) en düşük ancak yine de anlamlı etkiyi sergilemektedir. Motor yükünün F-değerinin motor devri ve KKN nanopartikül katkısından belirgin bir şekilde yüksek olması NO_x oluşumunun birincil olarak silindir içi sıcaklık ve basınç koşulları tarafından etkilendiğini göstermektedir. Çizelge 6.9'de NO_x emisyonunun ANOVA analizi görülmektedir.

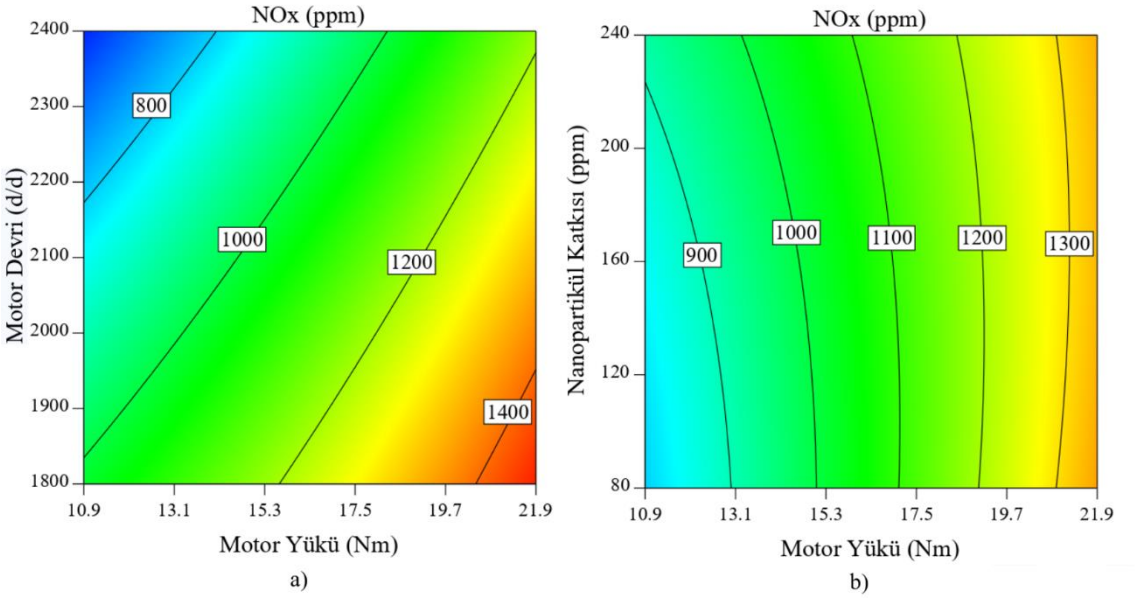
Çizelge 6.9 NO_x emisyonunun ANOVA analizi

Parametreler	Kareler toplamı	Ortalama kareler	F-değeri	p-değeri
Model	875980,45	97331,13	188,94	<0,0001
A-Motor Yükü	595748,21	595748,21	1156,28	<0,0001
B-Motor Devri	259748,25	259748,25	503,89	<0,0001
C-KKN Nanopartikül Katkısı	6685,84	6685,84	12,98	0,0048
Uyumsuzluk	3358,13	671,63	1,87	0,2539

NO_x emisyonu için oluşturulan tam kuadratik eşitlik denklem 6.7'de verilmiştir.

$$NO_x = 1076{,}56 + 244{,}06A - 161{,}11B + 25{,}86C + 21{,}32AB - 31{,}66AC + 6{,}53BC + 12{,}21A^2 - 7{,}74B^2 + 15{,}36C^2 \quad (6.7)$$

Şekil 6.19 a)'da motor yükü ve motor devrinin sabit KKN nanopartikül konsantrasyonunda NO_x emisyonlarına etkisi görülmektedir. NO_x emisyonunun sol-üst köşeden (düşük yük 10,9 Nm – yüksek devir 2400 d/d) sağ-alt köşeye (yüksek yük 21,9 Nm – düşük devir 1800 d/d) doğru monoton biçimde arttığı gözlemlenmiştir. Düşük yük ve yüksek devir bileşiminde NO_x yaklaşık 800 ppm iken, yüksek yük ve düşük devir bileşiminde bu değer 1400 ppm'i aşmaktadır.



Şekil 6.19 a) Motor yükü ve motor devrinin NO_x emisyonuna etkisi b) Motor yükü ve KKN nanopartikül katkısının NO_x emisyonuna etkisi

Şekil 6.19 a)'da görüldüğü gibi, motor yükünün artmasıyla NO_x'un yükselmesi, termal NO_x oluşum mekanizmasıyla doğrudan ilişkilidir. NO_x oluşumu silindir içi pik sıcaklığa ve yüksek sıcaklıkta kalma süresine eksponansiyel biçimde bağımlıdır. Yük artışıyla birlikte çevrim başına enjekte edilen yakıt kütlesinin büyümesi silindir içi pik sıcaklığı ve basıncı yükselterek atmosferik azotun (N_2) oksidasyonunu hızlandırmaktadır (Turns 2011). Motor devrinin düşmesiyle NO_x'un artması ise düşük devirlerde çevrim başına

ayrılan yanma süresinin mutlak zaman olarak uzaması nedeniyle yüksek sıcaklık bölgesinde geçirilen sürenin artmasından kaynaklanmaktadır. Uzayan yüksek-sıcaklık ikamet süresi termal-NO oluşum kinetiği için elverişli koşullar yaratmaktadır (Ferguson ve Kirkpatrick 2015). Mirbagheri vd. (2020), tek silindirli dizel motorda etanol-biyodizel-dizel karışımlarına nanobiyokömür ilavesiyle yürüttükleri modelleme ve deneysel çalışmada, yük artışıyla birlikte NO_x emisyonunun sistematik biçimde yükseldiğini ve bu artışın silindir içi sıcaklığın yükselmesiyle doğrudan ilişkili olduğunu belirtmişlerdir.

Şekil 6.19 b)'de motor yükü ve KKN nanopartikül konsantrasyonunun sabit motor devrinde NO_x emisyonlarına etkisi görülmektedir. Kontur çizgilerinin neredeyse dikey bir desen sergilemesi, motor yükünün NO_x emisyonu üzerinde baskın belirleyici parametre olduğunu, KKN nanopartikül konsantrasyonunun etkisinin ise yüke kıyasla çok daha sınırlı kaldığını ortaya koymaktadır. Düşük yük (10,9 Nm) bölgesinde NO_x konsantrasyondan görece bağımsız biçimde yaklaşık 900 ppm seviyesinde seyrederken, yüksek yük (21,9 Nm) bölgesinde 1300 ppm'in üzerine çıkmaktadır. Bununla birlikte, sabit yük koşullarında KKN nanopartikül konsantrasyonunun 80 ppm'den 240 ppm'e yükseltilmesiyle birlikte NO_x emisyonlarında hafif bir artış eğilimi gözlemlenmiştir. Bu durum, KKN nanopartikül katkısının yanma karakteristiğini iyileştirmesine bağlı olarak silindir içi sıcaklık rejimini değiştirmesi ile ilişkilendirilebilir. Nanopartikül katkısı sayesinde yanma daha hızlı ve daha tamamlanmış şekilde gerçekleşmekte, bu da ısı salınımının daha kısa krank açısı aralığında yoğunlaşmasına neden olmaktadır. Sonuç olarak özellikle ÜÖN çevresinde oluşan lokal sıcaklık bölgeleri büyümekte ve termal-NO oluşumu için uygun koşullar ortaya çıkmaktadır. KKN nanopartikül katkısının yanma fazını öne çekmesi ve oksidasyon reaksiyonlarının etkinliğini artırması, yüksek sıcaklıkta kalma süresini uzatarak Zeldovich mekanizması ile açıklanan termal-NO oluşum kinetiğini desteklemektedir. Bu nedenle KKN nanopartikül katkısı ile elde edilen daha yüksek yanma verimliliği, HC ve CO emisyonlarında azalma sağlarken NO_x emisyonlarında sınırlı bir artış eğilimine yol açmaktadır (Turns 2011). Dhahad ve Chaichan (2020), dizel yakıtına 50 ve 100 ppm konsantrasyonlarda nano-Al_2O_3 ve nano-ZnO eklenerek yürüttükleri çalışmada, her iki nanopartikül türünün de yanma verimini iyileştirmekle birlikte silindir içi sıcaklığı yükselterek NO_x emisyonunda %10'luk bir artışa neden olduğunu deneysel olarak raporlamışlardır. Mevcut çalışmada, B20 ve KKN

nanopartikül katkısı yakıt karışımlarının NO_x emisyonunun esas olarak motor yüküyle belirlendiğini ve nanopartikül katkısının bu emisyon parametresi üzerinde sınırlı fakat hafif artırıcı bir etkiye sahip olduğunu açıkça göstermektedir.

6.3.4 Çoklu Yanıt Optimizasyonu Sonuçları

Motor performansı, yanma karakteristikleri ve emisyon parametrelerinin eş zamanlı olarak optimize edilmesi amacıyla çoklu yanıt optimizasyon yaklaşımı uygulanmıştır. Bu kapsamda, YYM temelinde arzu edilebilirlik fonksiyonu yöntemi kullanılarak tüm yanıt parametreleri için uygun hedef kriterleri tanımlanmıştır. Performans parametrelerinin maksimize edilmesi, emisyon ve yanma kararlılığına ilişkin parametrelerin ise minimize edilmesi hedeflenmiştir.

Optimizasyon sürecinde motor devri, motor yükü ve kuantum nokta nanopartikül katkı oranı bağımsız değişkenler olarak değerlendirilmiş ve tüm yanıt parametrelerinin birlikte en uygun sonucu verdiği çalışma noktası belirlenmiştir. Çizelge 6.10'da motor performans ve emisyonu optimizasyon kriterleri verilmiştir.

Çizelge 6.10 Motor performans ve emisyonu optimizasyon kriterleri

Parametreler	Amaç	Alt Limit	Üst Limit	Önemi
Motor Yükü (Nm)	Değişken aralığında	10,9	21,9	3
Motor Devri (d/d)	Değişken aralığında	1800	2400	3
KKN Nanopartikül katkısı (ppm)	Değişken aralığında	80	240	3
Özgül Yakıt Tüketimi (g/kWh)	Minimum	232,55	338,210	5
İndike Termik VeRim (%)	Maksimum	24,46	34,620	5
CO (%)	Minimum	0,008	0,321	4
HC (ppm)	Minimum	47,13	102,50	4
NO_x (ppm)	Minimum	621,21	1491,78	4

Yapılan nümerik optimizasyon sonucunda optimum motor işletme koşulları 14,63 Nm motor yükü, 2037,85 d/d motor devri ve 136,44 ppm KKN nanopartikül katkısında 244,08 g/kWh özgül yakıt tüketimi, %33,15 indike termik verim, %0,097 CO, 1025,24 ppm NO_x

ve 54,13 ppm HC emisyonu olarak elde edilmiştir. Bu optimum koşullar altında elde edilen toplam arzu edilebilirlik değeri 0,81 olarak belirlenmiştir. Arzu edilebilirlik değerinin 1'e yakın olması, belirlenen hedefler doğrultusunda performans, emisyon ve yanma karakteristikleri açısından dengeli ve başarılı bir optimizasyon gerçekleştirildiğini göstermektedir.

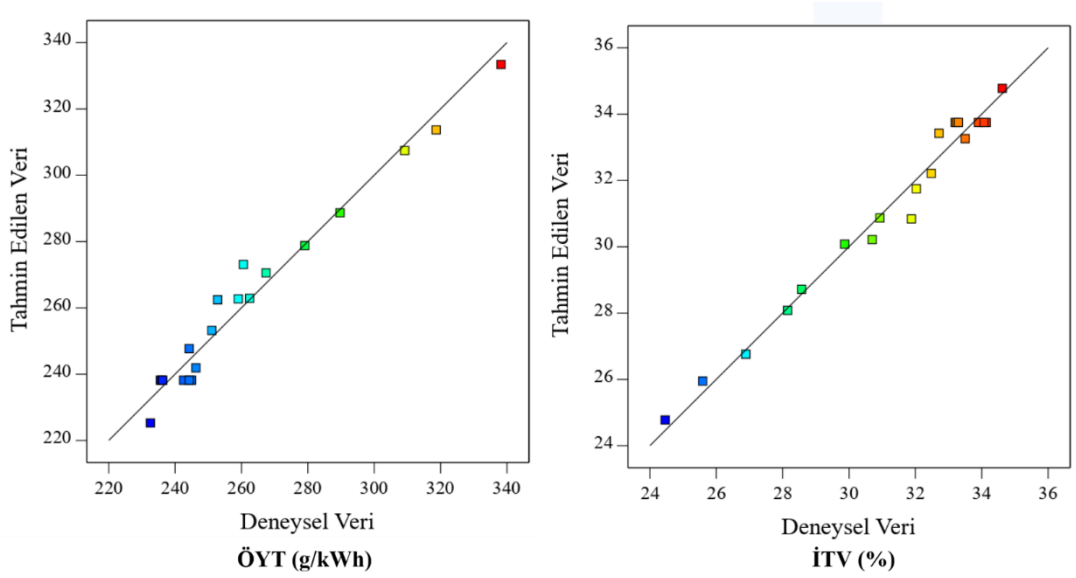
6.3.5 Model Doğrulama

Oluşturulan regresyon modelinin doğruluğunu test etmek amacıyla, YYM ile belirlenen optimum koşullarda doğrulama deneyleri gerçekleştirilmiştir. Model tarafından önerilen optimum parametreler; 14,63 Nm motor yükü, 2037,85 d/d motor devri ve 136,44 ppm KKN nanopartikül katkısı olarak belirlenmiş olup, bu koşullar altında tahmin edilen özgül yakıt tüketimi 244,08 g/kWh, indike termik verim %33,15, CO %0,097, NO_x 1025,24 ppm ve HC 54,13 ppm olarak elde edilmiştir. Belirlenen koşullar altında gerçekleştirilen doğrulama deneyleri sonucunda özgül yakıt tüketimi 254 g/kWh, indike termik verim %32,06, CO %0,090, NO_x 989 ppm ve HC 52 ppm olarak ölçülmüştür.

Deneysel ve tahmin edilen değerler arasındaki farklar sırasıyla özgül yakıt tüketimi için %3,6, indike termik verim için %3,2, CO için %7,2, NO_x için %3,6 ve HC için %3,5 olarak hesaplanmıştır. Görüldüğü üzere, en düşük sapma HC parametresinde (%3,50) gözlemlenirken, en yüksek sapma CO parametresinde (%7,2) ortaya çıkmıştır. Ortalama mutlak hata oranı %4,22 olarak hesaplanmış olup, bu değer YYM tabanlı motor optimizasyon çalışmalarında genel kabul gören %10–15 sınırı için oldukça düşük bir orandır (Myers vd. 2016). Dolayısıyla tahmin edilen optimizasyon verileri yüksek doğruluk oranına sahiptir.

Şekil 6.20'de motor performans parametrelerinin parite grafikleri incelendiğinde, ÖYT grafiğindeki veri noktalarının büyük çoğunluğunun 45° referans doğrusu üzerinde veya çok yakınında kümelendiği görülmektedir. Düşük değer bölgesinde (220–250 g/kWh) noktalar referans doğrusunun etrafında yer almakta; yani model bu bölgede gerçek değerden biraz yüksek ya da düşük tahmin yapmaktadır. Orta değer aralığında (250–290 g/kWh) noktalar referans doğrusuna oldukça yakın dağılmakla birlikte, bazı noktalarda

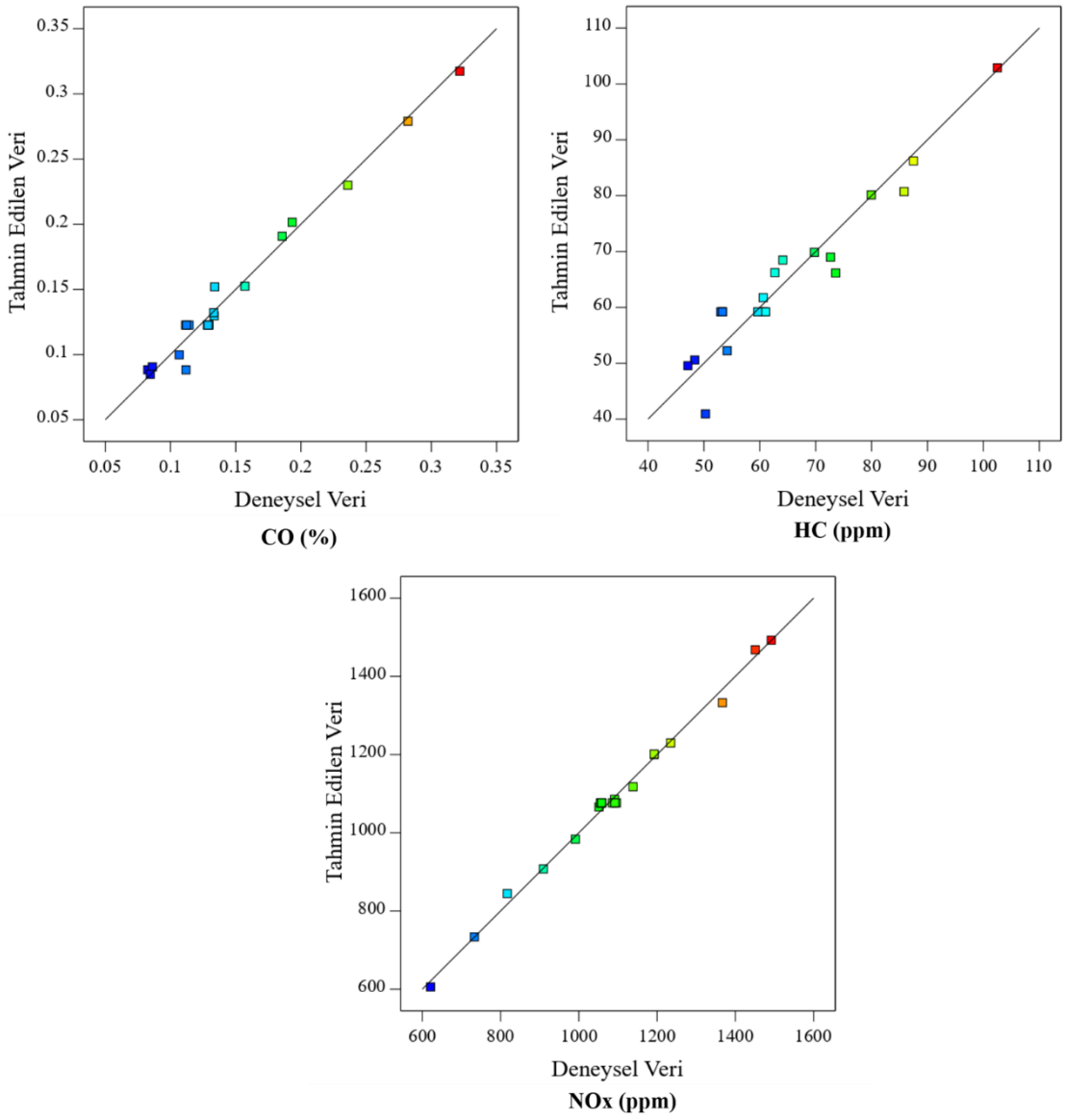
köşegenin hem üstünde hem altında küçük sapmalar gözlemlenmektedir. Yüksek değer bölgesinde (290–340 g/kWh) ise bir noktanın referans doğrusundan belirgin biçimde uzaklaştığı dikkat çekmektedir. Bu durum yüksek yük ve yüksek devir koşullarında yakıt tüketiminin biyodizelin viskozite ve yoğunluk gibi fiziksel özellikleri nedeniyle doğrusal olmayan bir davranış sergilemesinden kaynaklanabilir. İTV grafiği incelendiğinde, veri noktalarının 45° referans doğrusu boyunca düzenli bir dağılım sergilediği görülmektedir. Düşük değer bölgesinde (24–27%) tek bir nokta referans doğrusunun hafif üstünde yer almakta; bu durum modelin düşük yük ve yüksek devir koşullarındaki düşük termik verim değerini düşük hata ile yakaladığına işaret etmektedir. Orta değer aralığında (28–32%) noktalar referans doğrusuna yakın ve dengeli bir dağılım sergilemekte, sistematik bir sapma gözlemlenmemektedir. Yüksek değer bölgesinde (33–35%) ise bazı noktaların referans doğrusunun üstünde hafifçe kümelendiği görülmektedir. Bu eğilim modelin yüksek yük koşullarında gerçekleşen termik verim artışını düşük hata ile temsil ettiğini göstermektedir.



Şekil 6.20 ÖYT ve İTV'ye ait parite grafikleri.

Şekil 6.21'de verilen emisyon parametrelerinin parite grafikleri incelendiğinde ise, CO grafiğinde veri noktalarının büyük çoğunluğunun 45° referans doğrusu üzerinde veya çok yakınında kümelendiği görülmektedir. Düşük değer bölgesinde noktalar referans doğrusunun alt ve üst bölgesinde yer almaktadır. Bu düşük değer bölgesinde modelin düşük hata ile tahmin ettiğini göstermektedir. Orta ve yüksek değer noktalarında ise

noktalar referans eğrisine çok yakın olmakla birlikte bu değerlerde modelin iyi bir tahmin yaptığı görülmektedir. HC grafiğinde ise veri noktalarının referans doğrusuna birkaç noktada uzak olduğu görülmektedir. Ancak genel olarak noktaların referans doğrusuna yakın olduğu görülmektedir. NO_x grafiğinde veri noktaları geniş bir emisyon aralığında (500–1200 ppm) referans doğrusu etrafında dengeli biçimde dağılmakta olup, modelin farklı çalışma koşullarındaki NO_x oluşumunu tutarlı biçimde tahmin edebildiğini doğrulamaktadır. Orta aralıktaki (800–1000 ppm) bazı noktaların referans doğrusunun üzerinde konumlanması, modelin bu bölgede hafif bir aşırı tahmin eğilimi sergilediğini göstermektedir.



Şekil 6.21 CO, HC ve NO_x'e ait parite grafikleri.

7. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu tez çalışmasında, mikrodalga destekli transesterifikasyon yöntemi kullanılarak ham ayçiçek yağından biyodizel üretiminin optimizasyonu, üretilen biyodizelin %20 hacimsel karışım oranında (B20) saf dizel yakıt ile karşılaştırmalı performans-yanma-emisyon karakterizasyonu ve bu karışıma KKN nanopartikül katkısının tek silindirli dizel motordaki etkileri kapsamlı biçimde incelenmiştir. Çalışma üç temel eksende yürütülmüştür. Bunlar, biyodizel üretim parametrelerinin YYM ve MKT kullanılarak istatistiksel olarak modellenmesi ve optimize edilmesi; optimum koşullarda üretilen biyodizelden hazırlanan B20 yakıtı ile bu yakıta üç farklı konsantrasyonda (80, 160 ve 240 ppm) KKN nanopartikül katkılı yakıtların saf dizel ile karşılaştırmalı motor performansı, yanma ve emisyon karakteristiklerinin sabit motor devrinde değerlendirilmesi; ve B20 yakıtına KKN nanopartikül katkısının motor performansı ve emisyonlar üzerindeki etkilerinin çok yanıtlı YYM optimizasyonu ile araştırılmasıdır.

Biyodizel üretiminde reaksiyon sıcaklığı, metanol miktarı, katalizör miktarı ve reaksiyon süresi bağımsız değişkenler olarak ele alınmış; biyodizel verimi ise yanıt değişkeni olarak modellenmiştir. Deneysel verilere en uygun modelin indirgenmiş kübik model olduğu belirlenmiş ve ANOVA sonuçları modelin istatistiksel açıdan anlamlı olduğunu göstermiştir ($F = 70,42$, $p < 0,0001$). Modelin belirleme katsayısı $R^2 = 0,9912$, düzeltilmiş belirleme katsayısı Düz.$R^2 = 0,9771$ ve tahmini belirleme katsayısı Tah.$R^2 = 0,8934$ olarak hesaplanmıştır. Uyumsuzluk testinin anlamsız bulunması ($p = 0,3582$), modelin deneysel verileri başarılı şekilde temsil ettiğini doğrulamıştır. Reaksiyon sıcaklığı, en yüksek F-değerine (125,28) sahip parametre olarak biyodizel verimi üzerinde en etkili değişken olarak belirlenmiş; bunu reaksiyon süresi ($F = 103,71$), katalizör miktarı ($F = 97,06$) ve metanol oranı ($F = 27,47$) izlemiştir. İki faktörlü etkileşim terimlerinin tamamının anlamlı bulunması, proses parametreleri arasındaki etkileşimlerin biyodizel verimi üzerinde önemli düzeyde etkili olduğunu göstermiştir; özellikle sıcaklık-reaksiyon süresi etkileşiminin (AC, $F = 166,70$) en baskın etkileşim terimi olduğu tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklık ve uzun reaksiyon süresinin birlikte biyodizel verimini artırdığı, ancak aşırı koşullarda metanol buharlaşması ve sabunlaşma reaksiyonları nedeniyle verimde azalma meydana geldiği belirlenmiştir. Metanol ve katalizör miktarındaki artışın biyodizel verimini belirli bir seviyeye kadar artırdığı, ancak eşik değerlerin aşılması

durumunda bu etkinin tersine döndüğü tespit edilmiştir. Optimizasyon sonuçlarına göre en yüksek biyodizel verimi; 14,808 dk reaksiyon süresi, %1,185 NaOH katalizör miktarı, 66,433 °C reaksiyon sıcaklığı ve %29,854 metanol miktarında %87,072 olarak belirlenmiş, arzu edilebilirlik değeri ise 1 olarak elde edilmiştir. Deneysel uygulamada söz konusu parametreler mühendislik yaklaşımıyla sırasıyla 14,8 dk, %1,18, 66,5 °C ve %29,85 olarak uygulanmış ve biyodizel verimi %86,2 olarak ölçülmüştür. Model tahmini ile deneysel sonuç arasındaki fark %0,872, hata oranı ise %1,001 olarak hesaplanmıştır. Bu düşük hata oranı, oluşturulan modelin biyodizel üretim sürecini yüksek doğrulukla temsil ettiğini ortaya koymuştur.

Optimum koşullarda üretilen biyodizelden hazırlanan B20 yakıtı ile B20KKN80, B20KKN160 ve B20KKN240 nanopartikül katkılı yakıtların saf dizel ile karşılaştırmalı motor analizleri, 1800 d/d sabit motor devrinde üç farklı motor yükünde (10,98, 16,48 ve 21,97 Nm) gerçekleştirilmiştir. Silindir içi basınç ve ısı dağılım eğrileri incelendiğinde, düşük yük koşulunda tüm test yakıtlarının maksimum silindir basınçlarının birbirine yakın bir karakter sergilediği (yaklaşık 57–59 bar) ve nanopartikül etkisinin düşük sıcaklık nedeniyle sınırlı kaldığı belirlenmiştir. Orta ve yüksek yük koşullarında ise en yüksek pik silindir basıncının B20KKN160 yakıtında elde edildiği (yüksek yükte yaklaşık 66 bar, dizele kıyasla yaklaşık %3 daha yüksek) tespit edilmiştir. Bu sonuç, orta seviyedeki KKN nanopartikül katkısının yüksek termal iletkenlik, katalitik redoks davranışı ve oksijen taşıma kapasitesi sayesinde yanma sürecini iyileştirdiğini göstermektedir. Buna karşılık 240 ppm konsantrasyonda maksimum basıncın tekrar düşüş eğilimi sergilemesi, yüksek nanopartikül konsantrasyonlarında oluşan kümeleşme nedeniyle etkin yüzey alanının azalmasıyla ilişkilendirilmiştir. Isı dağılım eğrileri, dizel yakıtın daha yüksek ve keskin bir ön karışım yanma piki oluşturduğunu, B20 ve KKN nanopartikül katkılı yakıtların ise yüksek setan sayısına bağlı olarak kısalan tutuşma gecikmesi nedeniyle daha düşük genlikli ön karışım piki, buna karşın difüzyon fazında daha yüksek ısı dağılımı sergilediğini ortaya koymuştur.

İTV değerlerinin yük artışıyla birlikte belirgin biçimde yükseldiği belirlenmiştir. Bu durum, yüksek yüklerde sürtünme, pompalama ve ısı transfer kayıplarının toplam yakıt enerjisine oranının azalması ile açıklanmaktadır. Yakıtlar arası karşılaştırmada düşük ve

orta yük koşullarında en yüksek indike termik verimin B20KKN160 yakıtı ile elde edildiği; bu yakıtın orta yükte dizel yakıtın yaklaşık %5,55 üzerinde performans sergilediği tespit edilmiştir. KKN nanopartikül konsantrasyonunun İTV üzerindeki etkisinin tüm yük koşullarında belirgin bir "ters-U" eğilimi izlediği belirlenmiştir: 80 ppm konsantrasyonda sınırlı katalitik etki nedeniyle iyileşme kısıtlı kalırken, 160 ppm konsantrasyonda optimum dispersiyon ve yüzey etkileşimi sayesinde maksimum performans elde edilmekte, 240 ppm konsantrasyonda ise kümeleşme nedeniyle performans düşmektedir. Bu davranış, B20KKN160 yakıtının KKN nanopartikül katkıların yüksek yüzey/hacim oranı ve termal iletkenliği sayesinde mikro-patlama mekanizmasını tetikleyerek daha homojen ve hızlı bir yanma sağlamasıyla; B20KKN240 yakıtının düşük performansının ise van der Waals kuvvetleri etkisiyle oluşan kümeleşme sonucu etkin yüzey alanının azalmasıyla açıklanmıştır.

ÖYT sonuçları incelendiğinde, saf B20 yakıtının tüm yük seviyelerinde dizel yakıtına göre yaklaşık %6–11 daha yüksek ÖYT sergilediği belirlenmiştir. Bu durumun, ayçiçek yağı metil esterinin dizele göre yaklaşık %9 daha düşük alt ısıl değerine ve daha yüksek yoğunluk ile viskoziteye sahip olmasından kaynaklandığı değerlendirilmektedir. KKN nanopartikül katkısının etkisi incelendiğinde, 160 ppm konsantrasyonda en düşük ÖYT değerlerine ulaşıldığı; bu iyileşmenin nanopartiküllerin ikincil atomizasyonu tetikleyerek daha küçük damlacıklarla daha tam yanma sağlamasından ve yüzeysel oksijen fonksiyonel gruplarının lokal oksijen kaynağı işlevi görmesinden kaynaklandığı belirlenmiştir. Buna karşılık B20KKN240 yakıtı tüm yüklerde en yüksek ÖYT değerlerini vererek kümeleşme kaynaklı ters davranış sergilemiştir. IMEP verileri de benzer biçimde, en yüksek değerlerin B20KKN160 yakıtında, en düşük değerlerin ise B20KKN240 yakıtında elde edildiğini göstermiştir.

Yanma süresi ve KA50 analizleri, KKN nanopartikül katkısının yanma fazlaması üzerindeki olumlu etkisini açıkça ortaya koymuştur. Yük artışıyla birlikte hem yanma süresinin uzadığı hem de KA50 değerinin daha geç krank açılarına ötelendiği belirlenmiştir. B20KKN160 yakıtının yanma süresini saf B20'ye göre yaklaşık 8 °KA, dizele göre ise 5 °KA kısalttığı; ayrıca KA50 değerini dizel yakıttan dahi 2–3 °KA daha erken bir konuma çektiği tespit edilmiştir. Bu durum, KKN nanopartikül katkıların setan

iyileştirici nitelikte hareket ederek hem ön-karışım hem de difüzyon yanma fazlarını hızlandırdığını göstermektedir. B20KKN240 yakıtının hem yanma süresini uzatması hem de KA50'yi geciktirmesi ise optimum konsantrasyonun aşıldığını ve kümeleşmenin yanma kinetiğini yavaşlattığını doğrulamaktadır.

Emisyon analizleri, B20 yakıtının dizel yakıt ile karşılaştırıldığında literatürde yaygın olarak rapor edilen emisyon değişim eğilimlerini sergilediğini göstermiştir. CO emisyonlarının tüm çalışma koşullarında B20 yakıtında dizele kıyasla yaklaşık %4–21 daha düşük olduğu; en düşük CO değerlerinin ise B20KKN160 yakıtında elde edildiği belirlenmiştir. Bu durumun, biyodizelin moleküler yapısındaki ester-bağlı oksijenin ve KKN nanopartikül katkısının katalitik aktivitesinin karbonun CO_2'ye daha tam oksidasyonunu desteklemesinden kaynaklandığı değerlendirilmektedir. HC emisyonlarının da benzer şekilde B20 ve KKN nanopartikül katkılı yakıtlarda dizele kıyasla daha düşük olduğu, en düşük değerlerin 160 ppm konsantrasyonda elde edildiği belirlenmiştir. Buna karşılık NO_x emisyonlarının tüm çalışma koşullarında B20 yakıtında dizele kıyasla yaklaşık %2,7–17,5 daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu artışın, biyodizelin içerdiği oksijenin yerel oksijen konsantrasyonunu artırması, tutuşma gecikmesinin azalması nedeniyle yanmanın daha erken başlaması ve adyabatik alev sıcaklığının yükselmesi gibi mekanizmalarla termal-NO oluşumunu desteklemesinden kaynaklandığı değerlendirilmektedir. CO ve NO_x emisyonları arasında gözlenen ters ilişki, literatürde iyi bilinen NO_x–CO ödünleşim davranışını doğrulamaktadır.

Optimum koşullarda üretilen biyodizelden hazırlanan B20 karışımına KKN nanopartikül katkısı uygulanarak gerçekleştirilen motor deneyleri; motor devri (1800–2400 d/d), motor yükü (10,9–21,9 Nm) ve KKN nanopartikül konsantrasyonu (80–240 ppm) olmak üzere üç bağımsız değişken kapsamında YYM/MKT tabanlı çoklu yanıt optimizasyonu ile incelenmiştir. ÖYT, İTV, CO, NO_x ve HC olmak üzere beş yanıt değişkeni eş zamanlı olarak değerlendirilmiştir. ANOVA sonuçları, tüm modellerin istatistiksel açıdan anlamlı olduğunu ($p < 0,0001$) ve uyumsuzluk testlerinin anlamsız çıktığını göstermiştir. ÖYT ve İTV, CO ve NO_x için tam kuadratik model, HC için ise indirgenmiş kuadratik model tercih edilmiştir. NO_x modelinin en yüksek belirleme katsayısına ($R^2 = 0,994$), HC modelinin ise görece en düşük belirleme katsayısına ($R^2 = 0,917$) sahip olduğu

belirlenmiştir. Motor performansı açısından motor yükünün hem ÖYT hem de İTV üzerinde en etkili parametre olduğu belirlenmiştir (sırasıyla F = 107,36 ve F = 152,22). Yük artışıyla birlikte İTV'nin arttığı, ÖYT'nin ise azaldığı; nanopartikül katkısının ise istatistiksel olarak anlamlı ancak görece sınırlı bir etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Kontur diyagramları hem yük artışının hem de KKN nanopartikül konsantrasyonunun İTV'yi artırıcı yönde etki gösterdiğini, ancak nanopartikül katkısının 200 ppm üzerindeki konsantrasyonlarda doygunluğa ulaşarak marjinal iyileştirme etkisinin azaldığını ortaya koymuştur. Bu doygunluk davranışı, yüksek konsantrasyonda kümeleşme nedeniyle etkin yüzey alanının azalması ve yakıt viskozitesinin artmasıyla açıklanmaktadır.

Emisyon karakteristikleri açısından CO emisyonu üzerinde motor yükünün en baskın parametre olduğu (F = 330,39), KKN nanopartikül katkısının ise anlamlı ancak sınırlı bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Kontur diyagramlarında CO emisyonunun düşük yük-düşük devir bölgesinden yüksek yük-yüksek devir bölgesine doğru sistematik biçimde arttığı, nanopartikül katkısının ise CO'yu azaltıcı yönde etki gösterdiği tespit edilmiştir. NO_x emisyonu üzerinde de motor yükünün belirgin biçimde baskın parametre olduğu (F = 1156,28); kontur çizgilerinin neredeyse dikey deseni nedeniyle nanopartikül katkısının NO_x üzerindeki etkisinin yüke kıyasla çok sınırlı kaldığı, ancak konsantrasyon artışının hafif bir artış eğilimi yarattığı belirlenmiştir. HC emisyonu açısından ise motor devrinin en etkili parametre olduğu (F = 66,21) ve KKN nanopartikül konsantrasyonunun HC üzerinde belirgin bir "ters-U" davranışı oluşturduğu; orta konsantrasyon (120–160 ppm) bölgesinde HC'nin minimuma indiği, yüksek konsantrasyonlarda ise kümeleşme nedeniyle yeniden yükseldiği tespit edilmiştir.

Arzu edilebilirlik fonksiyonu yaklaşımıyla gerçekleştirilen çoklu yanıt optimizasyonunda beş yanıt değişkeninin eş zamanlı optimizasyonu hedeflenmiştir. Model tarafından önerilen optimum koşullar; 14,63 Nm motor yükü, 2037,85 d/d motor devri ve 136,44 ppm KKN nanopartikül katkısı olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında 244,08 g/kWh özgül yakıt tüketimi, %33,15 indike termik verim, %0,097 CO, 1025,24 ppm NO_x ve 54,13 ppm HC emisyonu elde edilmiş; toplam arzu edilebilirlik değeri 0,81 olarak hesaplanmıştır. Bu değerin 1'e yakın olması, performans, emisyon ve yanma karakteristikleri açısından dengeli ve başarılı bir optimizasyon gerçekleştirildiğini

göstermektedir. Optimizasyon verileri deneysel olarak test edildiğinde ise aynı motor yükü, motor devri ve KKN nanopartikül katkısında özgül yakıt tüketimi 254 g/kWh, indike termik verim %32,06, CO %0,090, NO_x 989 ppm ve HC 52 ppm olarak elde edilmiştir. Optmizasyon sonuçlarının genel hata oranı %4,22 olarak elde edilmiştir.

Sonuç olarak, bu tez çalışması kapsamında mikrodalga destekli transesterifikasyon yöntemi kullanılarak ham ayçiçek yağından NaOH katalizörü yardımıyla yüksek verimde (%86,2) biyodizel üretilebildiği belirlenmiştir. Üretilen B20 yakıtının saf dizel yakıta kıyasla kabul edilebilir performans ve yanma karakteristikleri sergilediği; ayrıca CO ve HC emisyonları açısından avantaj sağladığı ortaya konmuştur. KKN nanopartikül katkısının ise B20 yakıtının performans ve yanma parametrelerini iyileştirebildiği ve 136,44 ppm konsantrasyonun hem performans hem de emisyon açısından optimum nokta olduğu, 240 ppm konsantrasyonda ise kümeleşme nedeniyle bu olumlu etkilerin tersine döndüğü belirlenmiştir. Elde edilen bulgular, KKN nanopartikül katkılı B20 yakıtının yenilenebilir yakıt uygulamaları açısından potansiyel taşıyan alternatif bir yakıt formülasyonu olduğunu göstermektedir. Bununla birlikte, yüksek konsantrasyonlarda NO_x emisyonundaki artış eğilimi ve HC emisyonundaki kümeleşme kaynaklı bozulma, nanopartikül formülasyonunun ileri düzeyde optimize edilmesi gerektiğine işaret etmektedir.

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar doğrultusunda, gelecekte yapılacak araştırmalar için aşağıdaki öneriler sunulmaktadır:

- KKN nanopartikül katkısının optimum konsantrasyonunun aşılması durumunda gözlenen kümeleşme ve buna bağlı performans-emisyon bozulması, bu katkıların etkin kullanımı önündeki temel sınırlamalardan birini oluşturmaktadır. Bu sorunu aşmak için KKN nanopartiküllerinin yüzey fonksiyonelleştirme stratejileriyle modifiye edilmesi, dispersiyon kararlılığını artıracak yüzey aktif maddelerin kullanılması veya hibrit nanopartikül formülasyonlarının araştırılması önerilmektedir. Ayrıca 80 ppm'in altındaki düşük konsantrasyon aralığının da incelenmesi, optimum konsantrasyon bölgesinin daha hassas belirlenmesine katkı sağlayacaktır.

- Mevcut çalışmada KKN nanopartikül katkılarının kısa süreli motor testlerindeki etkileri değerlendirilmiştir. Ancak nanopartiküllerin uzun süreli motor kullanımında enjektör tıkanması, silindir aşınması, yağlama yağı kirlenmesi ve egzoz sonrası arıtma sistemleri üzerindeki potansiyel etkileri henüz bilinmemektedir. Bu nedenle uzun süreli dayanıklılık testlerinin gerçekleştirilmesi, nanopartikül kalıntılarının motor bileşenleri üzerindeki birikiminin incelenmesi ve ekonomik fizibilite analizlerinin yapılması endüstriyel uygulanabilirlik açısından kritik öneme sahiptir.

- Biyodizel üretim aşamasında ise mikrodalga destekli transesterifikasyonun pilot ölçekli sistemlere uyarlanması, enerji tüketimi ve maliyet açısından konvansiyonel yöntemlerle karşılaştırmalı analizlerin yapılması ve farklı hammadde yağlarına (atık kızartma yağı, hayvansal yağlar gibi) uygulanabilirliğinin değerlendirilmesi önerilmektedir. YYM ile elde edilen optimum koşulların endüstriyel ölçekte tekrarlanabilirliğinin doğrulanması da ölçek büyütme çalışmaları açısından önem taşımaktadır.

8. KAYNAKLAR

Akhtar T, 2023, Biofuels: A renewable solution for energy security and climate change mitigation.

Akkaya M R, 2018, Prediction of fatty acid composition of sunflower seeds by near-infrared reflectance spectroscopy, Journal of Food Science and Technology, 55(6), 2318-2325.

Alahmer A, Rezk H, Aladayleh W, Mostafa A O, Abu-Zaid M, Alahmer H, Gomaa M R, Alhussan A A, Ghoniem R M. 2022, Modeling and optimization of a compression ignition engine fueled with biodiesel blends for performance improvement. Mathematics, 10(3), 420.

Algarni S, Tirth V, Alqahtani T, Alshehery S, Kshirsagar P, 2023, Contribution of renewable energy sources to the environmental impacts and economic benefits for sustainable development, Sustainable Energy Technologies and Assessments, 56, Article 103098.

Alsultan A G, Asikin-Mijan N, Ibrahim Z, Yunus R, Razali S Z, Mansir N, Islam A, Seenivasagam S, Taufiq-Yap Y H, 2023, A short review on catalyst, feedstock, modernised process, current state and challenges on biodiesel production, Catalysts, 13(2), 338.

Aparamarta H W, Gunawan S, Ihsanpuro S I, Safawi I, Bhuana D S, Mochtar A F, Noer M Y I, 2022, Optimization and kinetic study of biodiesel production from nyamplung oil with microwave-assisted extraction (MAE) technique, Heliyon, 8(8), e10254.

Apita A, Temu A, Ntalikwa J W, Ogwok P, 2010, Optimization of Biodiesel Production from Jatropha Oil, International Journal of Engineering Research in Africa, 3, 62-73.

Aristizábal-Alzate C E, González-Moreno L C, Cardona-Alzate C A, 2025, Integration of design of experiments, analysis of variance and response surface methodology in assessing heterogeneous catalysts processes: A minireview, ChemistryOpen, 14(1), e202400148.

Arpornpong N, Attaphong C, Charoensaeng A, Sabatini D A, Khaodhiar S, 2014, Ethanol-in-palm oil/diesel microemulsion-based biofuel: Phase behavior, viscosity, and droplet size, Fuel, 132, 101-106.

Atadashi I M, Aroua M K, Abdul Aziz A R, Sulaiman N M N, 2012, The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16(5), 3456-3470.

Athar M, Zaidi S, Hassan S Z, 2020, Intensification and optimization of biodiesel production using microwave-assisted acid-organo catalyzed transesterification process, Scientific Reports, 10, Article 21239.

Atmanli A. 2016. Comparative analyses of diesel–waste oil biodiesel and propanol, n-butanol or 1-pentanol blends in a diesel engine. fuel, 176, 209-215.

Attanayake K, Wickramage I, Samarasignhe U, Ranmni Y, Ehalapitiya S, Jayathilaka R, Yapa S, 2024, Renewable energy as a solution to climate change: Insights from a comprehensive study across nations, PLOS ONE, 19(6), e0299807.

Attaphong C, Arpornpong N, Sabatini D A, 2023, Phase stability, fuel properties, and diesel engine performance of palm-oil-based microemulsion biofuels, Journal of Surfactants and Detergents, 26(3), 423-435.

Awogbemi O, Kallon D V V, 2023, Application of machine learning technologies in biodiesel production process - A review, Frontiers in Energy Research, 11, 1122638.

Awogbemi O, Ojo A A, Adeleye S A, 2024, Advancements in the application of metal oxide nanocatalysts for sustainable biodiesel production, Discover Applied Sciences, 6(5), 250.

Aydin H, 2013, Combined effects of thermal barrier coating and blending with diesel fuel on usability of vegetable oils in diesel engines, Applied Thermal Engineering, 51(1-2), 623-629.

Ayoola A A, Hymore F K, Omonhinmin C A, Olawole O C, Fayomi O S I, Babatunde D, Fagbiele O O, 2020, Data on artificial neural network and response surface methodology analysis of biodiesel production, Data in Brief, 30, 105524.

Azcan N, Danisman A, 2008, Microwave assisted transesterification of rapeseed oil, Fuel, 87(10-11), 1781-1788.

Baêsso R M, Oliveira P A, Moraes G C, Alvarenga A V, Costa-Félix R P, 2017, Ultrasound as a metrological tool for monitoring transesterification kinetics, In Advanced Chemical Kinetics, IntechOpen.

Bajwa W, Ikram A, Malik M A I, Razzaq L, Khan A R, Latif A, Qazi A, 2024, Optimization of biodiesel yield from waste cooking oil and sesame oil using RSM and ANN techniques, Heliyon, 10(15).

Balamurugan S, Seenivasan D, Rai R, Agrawal A, 2024, Optimization of biodiesel production process for mixed nonedible oil using response surface methodology, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part E: Journal of Process Mechanical Engineering, 238(2), 456-468.

Barnard T M, Leadbeater N E, Boucher M B, Stencel L M, Wilhite B A, 2007, Continuous-flow preparation of biodiesel using microwave heating, Energy & Fuels, 21(3), 1777-1781.

Basha J S, Anand R B, 2011, An experimental study in a CI engine using nanoadditive blended water-diesel emulsion fuel, International Journal of Green Energy, 8(3), 332-348.

Bashir M A, Wu S, Zhu J, Krosuri A, Khan M U, Aka R J N, 2022, Recent development of advanced processing technologies for biodiesel production: A critical review, Fuel Processing Technology, 227, 107120.

Bekele D T, Shibeshi N T, Reshad A S, 2023, Fatty acid methyl esters production from crude waste frying oil using modified coffee husk ash catalyst: Parameters optimization, Results in Engineering, 20, 101627.

Berrios M, Gutierrez M C, Martin M A, Martin A, 2010, Obtaining biodiesel from spanish used frying oil: Issues in meeting the EN 14214 biodiesel standard, Biomass and Bioenergy, 34(3), 312-318.

Bertrand S, 2021, Fact Sheet: Climate, environmental, and health impacts of fossil fuels, Environmental and Energy Study Institute (EESI).

Bhan C, Singh J, Singh D, 2025, Innovative catalytic approaches for optimizing biodiesel production: A review of homogeneous, heterogeneous, enzymatic, and nanostructured catalysts, Environmental Progress & Sustainable Energy, 44(2), e70052.

Birhanu B, Deshmukh D, Yemane T H, Yeneneh K. 2026. Influence of CeO_2 nanoparticle addition on engine performance, combustion, and emissions of ethiopian podocarpus falcatus biodiesel. Scientific Reports.

Bizualem Y D, Nurie A G, 2024, A review on recent biodiesel intensification process through cavitation and microwave reactors: Yield, energy, and economic analysis, Heliyon, 10(2), Article e24643.

Bizualem Y D, Nurie A G, Nadew T T, 2024, A review on biodiesel micromixers: Types of micromixers, configurations, and flow patterns, Heliyon, 10(15).

Bodisco T, Brown R J, 2013, Inter-cycle variability of in-cylinder pressure parameters in an ethanol fumigated common rail diesel engine, Energy, 52, 55-65.

Boz N, Sunal O, 2009, Kanola yağından çinko oksit-destekli katalizör varlığında biyodizel üretimi, Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 24(3).

Burnett R T, et al., 2022, Global mortality from outdoor fine particle pollution generated by fossil-fuel combustion: Results from GEOS-Chem, Environmental Research, 203.

Can Ö, Öztürk E, Yücesu H S. (2017). Combustion and exhaust emissions of canola biodiesel blends in a single cylinder DI diesel engine. Renewable Energy, 109, 73–82.

Canakci M, 2012, Combustion characteristics of a DI-HCCI gasoline engine running at different boost pressures, Fuel, 96, 546-555.

Canakci M, Hosoz M, 2006, Energy and exergy analyses of a diesel engine fuelled with various biodiesels, Energy Sources, Part B, 1(4), 379-394.

Cesarini S, Haller R F, Diaz P, Nielsen P M, 2014, Combining phospholipases and a liquid lipase for one-step biodiesel production using crude oils, Biotechnology for Biofuels, 7, 29.

Chanakaewsomboon I, Phoungthong K, Khunrae P, Thanapimmetha A, 2020, Investigation of saponification mechanisms in biodiesel production: Microscopic visualization of the effects of FFA, water and the amount of alkaline catalyst, Journal of Environmental Chemical Engineering, 8(4), 103538.

Chen J, Lan X, Jia R, Hu L, Wang Y, 2022, Response surface methodology (RSM) mediated optimization of medium components for mycelial growth and metabolites production of Streptomyces alfalfae XN-04, Microorganisms, 10(9), 1854.

Chen K S, Lin Y C, Hsu K H, Wang H K, 2021, Enhancement of biodiesel production from high-acid-value waste cooking oil via a microwave reactor using a homogeneous alkaline catalyst, Energies, 14(2), 437.

Chen Y, Zhang J, Zhang Z, Zhong W, Zhao Z, Hu J. 2023. Utilization of renewable biodiesel blends with different proportions for the improvements of performance and emission characteristics of a diesel engine. Heliyon, 9(9).

Chhabra M, Dwivedi G, Baredar P, Shukla A K, Garg A, Jain S, 2020, Production & optimization of biodiesel from rubber oil using BBD technique, Materials Today: Proceedings, 26, 1004-1010.

Chiriacò M V, Galli N, Latella M, Rulli M C, 2025, Pressure on global forests: Implications of rising vegetable oils consumption under the EAT-lancet diet, Global Change Biology, 31(2), e70077.

Choedkiatsakul I, Ngaosuwan K, Assabumrungrat S, Mantegna S, Cravotto G, 2015, Biodiesel production in a novel continuous flow microwave reactor, Renewable Energy, 83, 25-29.

Cordes E E, Jones D O, Schlacher T A, Amon D J, Bernardino A F, Brooke S, et al., 2016, Environmental impacts of the deep-water oil and gas industry: A review to guide management strategies, Frontiers in Environmental Science, 4, 58.

Crouse D L, et al., 2021, Air pollution and mortality: A national cohort study, Journal of Environmental Research, 185, 109478.

Çaylı G, Küsefoğlu S, 2008, Increased yields in biodiesel production from used cooking oils by a two step process: Comparison with one step process by using TGA, Fuel Processing Technology, 89(2), 118-122.

Çelik V, Arcaklıoğlu E, 2005, Performance maps of a diesel engine, Applied Energy, 81(3), 247-259.

da Silva F C, Guardiola J F H, Teixeira L P, Maria A C L, De Souza L A, Belém A L, 2021, Optimization of palm oil biodiesel production using response surface methodology, Revista Brasileira de Ciências Ambientais, 56(2), 274-285.

Dan E, McCue A J, Dionisi D, Fernández Martín C, 2025, On the potential of microwave heating to convert waste into added-value chemicals and materials: a review, Philosophical Transactions A, 383(2297), 20240071.

Danane F, Bessah R, Alloune R, Tebouche L, Madjene F, Kheirani A Y, Bouabibsa R, 2022, Experimental optimization of Waste Cooking Oil ethanolysis for biodiesel production using Response Surface Methodology (RSM), Science and Technology for Energy Transition, 77, 14.

Datri A S, Nataraj K, Lakshmana Rao A, 2023, Response surface methodology-A statistical tool for the optimization of responses, Global Journal of Addiction & Rehabilitation Medicine, 7(1), 555705.

Dayana R, Bharathi P, Shanthini G M, 2023, Nanocatalyst Mediated Biodiesel Production from Waste Lipid as Feedstock: A Review, Advanced Biodiesel-Technological Advances, Challenges, and Sustainability Considerations.

Debbarma S, Misra R D. 2018. Effects of iron nanoparticle fuel additive on the performance and exhaust emissions of a compression ignition engine fueled with diesel and biodiesel. Journal of Thermal Science and Engineering Applications, 10(4), 041002.

Debnath B K, Sahoo N, Saha U K, 2020, Adjusting the operating characteristics to improve the performance of an emulsified palm oil methyl ester run diesel engine, Energy Conversion and Management, 69, 191-198.

Dec J E, 2009, Advanced compression-ignition engines - Understanding the in-cylinder processes, Proceedings of the Combustion Institute, 32(2), 2727-2742.

Demirbas A, 2005, Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods, Progress in Energy and Combustion Science, 31(5-6), 466-487.

Dewangan A, Yadav A K, Singh D, Majdi H S, Rajhi A A, Alamri S, Kareemullah M, (2025). Comparative analysis of the performance and emissions of a multi-cylinder diesel engine using biodiesel from underutilized feedstocks. RSC advances, 15(49), 41621-41647.

Devasan R, 2023, Microwave-assisted biodiesel production using bio-waste catalyst and process optimization using response surface methodology and kinetic study, Scientific Reports, 13(1), 2570.

Dhahad H A, Chaichan M T, 2020, The impact of adding nano-Al2O3 and nano-ZnO to Iraqi diesel fuel in terms of compression ignition engines' performance and emitted pollutants, Thermal Science and Engineering Progress, 18, 100535.

Djimtoingar S S, Derkyi N S A, Kuranchie F A, Yankyera J K, 2022, A review of response surface methodology for biogas process optimization, Cogent Engineering, 9(1), 2115283.

Dubey A, Prasad R S, Singh J K, Nayyar A, 2022, Optimization of diesel engine performance and emissions with biodiesel-diesel blends and EGR using response surface methodology (RSM), Cleaner Engineering and Technology, 8(3), 100509.

Dunford N, 2020, Properties of high oleic seed oils, Oklahoma State University Extension Fact Sheet FAPC-197, Oklahoma State University.

Dutton J A, 2020, The Reaction of Biodiesel: Transesterification, E-Education, The Pennsylvania State University.

Dwivedi G, Sharma M P, 2015, Application of Box-Behnken design in optimization of biodiesel yield from Pongamia oil and its stability analysis, Fuel, 145, 256-262.

DYC L, 2003, Analysis on the biodiesel production using grease trap oils from restaurants, Macro Review, 16(1), 421-426.

El-Adawy M, (2023). Effects of diesel-biodiesel fuel blends doped with zinc oxide nanoparticles on performance and combustion attributes of a diesel engine. Alexandria Engineering Journal, 80, 269-281.

El Sherbiny S A, Refaat A A, El Sheltawy S T, 2010, Production of biodiesel using the microwave technique, Journal of Advanced Research, 1(4), 309-314.

El-Fakharany M K, Abdelrazek A S, Baz F B, Gad M S, 2024, Impact of nano-TiO2 combination with biodiesel on diesel engine performance and emissions under fuel magnetism conditioning, Arabian Journal for Science and Engineering, 1-16.

El-Seesy A I, Attia A M, El-Batsh H M, 2018, The effect of Aluminum oxide nanoparticles addition with Jojoba methyl ester-diesel fuel blend on a diesel engine performance, combustion and emission characteristics, Fuel, 224, 147-166.

Elango R K, Sathiasivan K, Muthukumaran C, Thangavelu V, Rajesh M, Tamilarasan K, 2019, Transesterification of castor oil for biodiesel production: process optimization and characterization, Microchemical Journal, 145, 1162-1168.

Elgharbawy A S, Sadik W A, Sadek O M, Kasaby M A, 2025, Optimizing biodiesel production: Energy efficiency and kinetic performance of microwave and ultrasonic transesterification vs. conventional techniques, Biomass and Bioenergy, 194, 107595.

Encinar J M, et al., 2012, Soybean oil transesterification by the use of a microwave flow system, Fuel, 95, 386-393.

Erchamo Y S, Mamo T T, Workneh G A, Mekonnen Y S, 2021, Improved biodiesel production from waste cooking oil with mixed methanol-ethanol using enhanced eggshell-derived CaO nano-catalyst, Scientific Reports, 11(1), 6708.

Eren B, Solmaz Y, 2018, Organik sentezlerde ve biyolojik sistemlerde mikrodalga etki, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 5(1), 31-40.

Esan A O, Olafimihan B A, Fayokun G I, Badmus D A, Aderemi S A, Olawoore I T, Dorcas A, 2025, Recent Trends in the Application of Microwaves in Biodiesel Production.

Estel L, Poux M, Benamara N, Polaert I, 2016, Continuous flow-microwave reactor: Where are we?, Chemical Engineering and Processing.

Ettefaghi E, Ghobadian B, Rashidi A, Najafi G, Khoshtaghaza M H, Rashtchi M, Sadeghian S, 2018, A novel bio-nano emulsion fuel based on biodegradable nanoparticles to improve diesel engines performance and reduce exhaust emissions, Renewable Energy, 125, 64-72.

Eze V C, Harvey A P, Phan A N, 2015, Determination of the kinetics of biodiesel saponification in alcoholic hydroxide solutions, Fuel, 140, 724-730.

Fahd M E A, Wenming Y, Lee P S, Chou S K, Yap C R, 2013, Experimental investigation of the performance and emission characteristics of direct injection diesel engine

by water emulsion diesel under varying engine load condition, Applied Energy, 102, 1042-1049.

Farouk S M, Tayeb A M, Abdel-Hamid S M S, Osman R M, 2024, Recent advances in transesterification for sustainable biodiesel production, challenges, and prospects: A comprehensive review, Environmental Science and Pollution Research, 31(9), 12722-12747.

Ferguson C R, Kirkpatrick A T, 2001, Internal Combustion Engines: Applied Thermosciences (2nd ed.), John Wiley & Sons, New York.

Ferguson C R, Kirkpatrick A T, 2015, Internal combustion engines: applied thermosciences, John Wiley & Sons.

Freedman B, Pryde E H, Mounts T L, 1984, Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils, Journal of the American Oil Chemists' Society, 61(10), 1638-1643.

French R, Czernik S, 2010, Catalytic pyrolysis of biomass for biofuels production, Fuel Processing Technology, 91(1), 25-32.

Gad M S, Aziz M M A, Kayed H, 2022, Impact of different nano additives on performance, combustion, emissions and exergetic analysis of a diesel engine using waste cooking oil biodiesel, Propulsion and Power Research, 11(2), 209-223.

Gad M S, Jayaraj S, 2020, A comparative study on the effect of nano-additives on the performance and emissions of a diesel engine run on Jatropha biodiesel, Fuel, 267, 117168.

Ganguly M, Debraj D, Mazumder N, Carpenter J, Manickam S, Pandit A B, 2024, Impact of Ultrasonication on the oxidative stability of oil-in-water Nanoemulsions:

investigations into kinetics and strategies to control lipid oxidation, Industrial & Engineering Chemistry Research, 63(23), 10212-10225.

Gebremariam S, Marchetti J, 2017, Biodiesel production technologies: review, AIMS Energy, 5, 425-457.

Georgogianni K G, Kontominas M G, Pomonis P J, Avlonitis D, Gergis V, 2008, Conventional and in situ transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel, Fuel Processing Technology, 89(5), 503-509.

Ghanbari M, Mozafari-Vanani L, Dehghani-Soufi M, Jahanbakhshi A, 2021, Effect of alumina nanoparticles as additive with diesel-biodiesel blends on performance and emission characteristic of a six-cylinder diesel engine using response surface methodology (RSM), Energy Conversion and Management: X, 11, 100091.

Global Climate and Health Alliance, 2022, Cradle to grave: The health harms of fossil fuel dependence and the case for a just phase-out.

Goh B H H, Ong H C, Cheah M Y, Chen W H, Yu K L, Mahlia T M I, 2020, Sustainability of direct biodiesel synthesis from microalgae biomass: A critical review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 107, 59-74.

Gouda S P, Anal J M H, Kumar P, Dhakshinamoorthy A, Rashid U, Rokhum S L, 2022, Microwave-assisted biodiesel production using UiO-66 MOF derived nanocatalyst: process optimization using response surface methodology, Catalysts, 12(11), 1312.

Gude V G, 2013, Microwave energy potential for biodiesel production, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 37, 86-96.

Gude V G, Patil P, Martinez-Guerra E, Deng S, Nirmalakhandan N, 2013, Microwave energy potential for biodiesel production, Sustainable Chemical Processes, 1(1), 5.

Gupta H, Gangwar J N. (2026). Exploring the Potential of Schizochytrium Algal Biodiesel Blends on Diesel Engine Combustion, Performance, and Emission Characteristics. Renewable Energy, 125907.

Güler S, 2024, Mikrodalga Isıtma ile Aspir Yağından Üretilen Biyodizelin Motor Performans ve Emisyonlarına Etkilerinin Araştırılması, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 48s, Afyonkarahisar.

Goga G, Chauhan B S, Mahla S K, Cho H M, (2019). Performance and emission characteristics of diesel engine fueled with rice bran biodiesel and n-butanol. Energy Reports, 5, 78–83.

Haas M J, McAloon A J, Yee W C, Foglia T A, 2006, A process model to estimate biodiesel production costs, Bioresource Technology, 97(4), 671-678.

Halwe A D, Deshmukh S J, Kanu N J, Gawande J S, 2023, Optimization of combustion characteristics of novel hydrodynamic cavitation based waste cooking oil biodiesel fueled CI engine, SN Applied Sciences, 5(2), 65.

Hamee A Z, Muralidharan K, 2023, Performance, emission, and catalytic activity analysis of Al2O3 and CeO2 nano-additives on diesel engines using mahua biofuel for a sustainable environment, ACS Omega, 8(6), 5692-5701.

Hamze H, Akia M, Yazdani F, 2015, Optimization of biodiesel production from the waste cooking oil using response surface methodology, Process Safety and Environmental Protection, 94, 1-10.

Harisha G K, Prabhu T, Karthikeyan R, Pradeep Kumar M, 2021, Production and optimization of biodiesel from composite Pongamia oil, animal fat oil and waste cooking oil using RSM, Materials Today: Proceedings, 46, 4925-4930.

Hassan Q H, Araibi A S, Shather A H, Mohammed M M, Alalwan H A, (2024). The impact of utilizing waste sunflower oil as a biodiesel blend on four-stroke engine performance and emissions. Designs, 8(3), 38.

Hawi M, Elwardany A, Ismail M, Ahmed M, 2019, Experimental investigation on performance of a compression ignition engine fueled with waste cooking oil biodiesel-diesel blend enhanced with iron-doped cerium oxide nanoparticles, Energies, 12(5), 798.

Hebbar G S, Bhat A K, 2014, NO_x from diesel engine emission and control strategies - A review, International Journal of Mechanical Engineering and Robotics Research, 3(4), 471-482.

Heidari-Maleni A, Gundoshmian T M, Jahanbakhshi A, Ghobadian B, 2020, Performance improvement and exhaust emissions reduction in diesel engine through the use of graphene quantum dot (GQD) nanoparticles and ethanol-biodiesel blends, Fuel, 267, 117116.

Heidari-Maleni A, Mesri-Gundoshmian T, Jahanbakhshi A, Karimi B, Ghobadian B, 2021, Novel environmentally friendly fuel: The effect of adding graphene quantum dot (GQD) nanoparticles with ethanol-biodiesel blends on the performance and emission characteristics of a diesel engine, NanoImpact, 21, 100294.

Hemtanon K, Thawornprasert J, Somnuk K, 2025, Effects of Diesel-Biodiesel-Ethanol-TiO2 Nanoparticle Blended Fuels on the Performance and Emissions of a Direct Injection Diesel Engine, ACS Omega, 10(17), 17337-17352.

Heywood J B, 1988, Combustion engine fundamentals (1st ed.), McGraw-Hill.

Heywood J B, 2018, Internal combustion engine fundamentals (2nd ed.), McGraw-Hill Education.

Hoang A T, 2021, Combustion behavior, performance and emission characteristics of diesel engine fuelled with biodiesel containing cerium oxide nanoparticles: A review, Fuel Processing Technology, 218, 106840.

Hoseini S S, Najafi G, Ghobadian B, Ebadi M T, Mamat R, Yusaf T, 2020, Performance and emission characteristics of a CI engine using graphene oxide (GO) nano-particles additives in biodiesel-diesel blends, Renewable Energy, 145, 458-465.

Hsiao M C, Lin C C, Chang Y H, 2011, Microwave irradiation-assisted transesterification of soybean oil to biodiesel catalyzed by nanopowder calcium oxide, Fuel, 90(5), 1963-1967.

Imdadul H K, Masjuki H H, Kalam M A, Zulkifli N W, Alabdulkarem A, Rashed M M, How H G 2016. Higher alcohol–biodiesel–diesel blends: An approach for improving the performance, emission, and combustion of a light-duty diesel engine. Energy Conversion and Management, 111, 174-185.

Inayat A, Ahmed A, Tariq R, Waris A, Jamil F, Ahmed S F, et al., 2022, Techno-economical evaluation of bio-oil production via biomass fast pyrolysis process: a review, Frontiers in Energy Research, 9, 770355.

Indarti E, 2016, Hydrated calcined Cyrtopleura costata seashells as an effective solid catalyst for microwave-assisted preparation of palm oil biodiesel, Energy Conversion and Management, 117, 319-325.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2022, Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change, Contribution of Working Group III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press.

International Energy Agency, 2023, World Energy Outlook 2023, International Energy Agency.

Javidialesaadi A, Raeissi S, 2013, Biodiesel production from high free fatty acid-content oils: Experimental investigation of the pretreatment step, APCBEE Procedia, 5, 474-478.

Johari S A M, Farid M A A, Ayoub M, Rashidi N A, Andou Y, 2024, Optimization and kinetic studies for biodiesel production from dairy waste scum oil via microwave assisted transesterification, Environmental Technology & Innovation, 34, 103580.

Joint Research Centre (JRC), 2001, Greenhouse gas emissions from fossil fuel combustion for energy transformation and use (EUR 19754 EN), European Commission.

Jones M W, Peters G P, Gasser T, Andrew R M, Schwingshackl C, Gütschow J, Houghton R A, Friedlingstein P, Pongratz J, Le Quéré C, 2023, National contributions to climate change due to historical emissions of carbon dioxide, methane, and nitrous oxide since 1850, Scientific Data, 10, Article 155.

Kanitkar A, Balasubramanian S, Lima M, Boldor D, 2011, A critical comparison of methyl and ethyl esters production from soybean and rice bran oil in the presence of microwaves, Bioresource Technology, 102(17), 7896-7902.

Kannan G R, Karvembu R, Anand R J A E. 2011. Effect of metal based additive on performance emission and combustion characteristics of diesel engine fuelled with biodiesel. Applied energy, 88(11), 3694-3703.

Kappe C O, 2004, Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis, Angewandte Chemie International Edition, 43(46), 6250-6284.

Ke L, Zhou N, Wu Q, Zeng Y, Tian X, Zhang J, Fan L, Ruan R, Wang Y, 2024, Microwave catalytic pyrolysis of biomass: A review focusing on absorbents and catalysts, npj Materials Sustainability, 2, Article 24.

Kegl T, Kovač Kralj A, Kegl B, Kegl M, 2021, Nanomaterials as fuel additives in diesel engines: A review of current state, opportunities, and challenges, Progress in Energy and Combustion Science, 83, 100897.

Khalife E, Balasubramanian D, Gharehghani A, Papla Venugopal I, Ebrahimi M, 2024, Exploring the role of carbon nano additives in compression ignition engines: A comprehensive review on combustion characteristics, Energy Conversion and Management, 321, 119008.

Khan H M, Iqbal T, Mujtaba M A, Soudagar M E M, Veza I, Fattah I M R, 2021, Microwave assisted biodiesel production using heterogeneous catalysts, Energies, 14(23), 8135.

Khan M F, Garg A, Jain S, Dwivedi G, Verma T N, 2020, Optimization of low-temperature transesterification of low FFA blend of sunflower oil and algae oil, Fuel, 279, 118459.

Khanjani A, Sobati M A, 2021, Performance and emission of a diesel engine using different water/waste fish oil (WFO) biodiesel/diesel emulsion fuels: Optimization of fuel formulation via response surface methodology (RSM), Fuel, 288, 119662.

Kibar M E, Yücel S, 2023, Assessment of homogeneous and heterogeneous catalysts in transesterification reaction: A mini review, ChemBioEng Reviews, 10(4), 456-471.

Kolakoti A, Jha P, Mosa P R, Mahapatro M, Kotaru T G, 2020, Optimization and modelling of mahua oil biodiesel using RSM and genetic algorithm techniques, Mathematical Models in Engineering, 6(2), 134-146.

Konuskan D B, Arslan M, Oksuz A, 2019, Physicochemical properties of cold pressed sunflower, peanut, rapeseed, mustard and olive oils grown in the Eastern Mediterranean region, Saudi Journal of Biological Sciences, 26(2), 340-344.

Konyalı S, 2017, Sunflower production, consumption, foreign trade and agricultural policies in Turkey, Social Sciences Research Journal, 6(4), 11-19.

Koohikami S, Tan C P, Ling T C, 2012, Optimization of sunflower oil transesterification process using sodium methoxide, The Scientific World Journal, 2012(1), 475027.

Küçükosman R, Yontar A A, Ocakoglu K, 2022, Nanoparticle additive fuels: Atomization, combustion and fuel characteristics, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 165, 105575.

Kumar A, Kiriamiti H K, 2020, Kinetics of transesterification of Croton megalocarpus oil using alkaline earth catalysts with conventional and microwave heating, International Journal of Chemical Engineering, 2020(1), 8841331.

Kumar P, Dhingra A K, Chhabra D, Kumar V, 2024, Multi-objective parameter optimization of four-stroke diesel engine with waste cooking oil biodiesel and diesel blend using RSM-NSGA-II, National Academy Science Letters, 47, 515-520.

Kumar R, Kumar G R, Chandrashekar N, 2011, Microwave assisted alkali-catalyzed transesterification of Pongamia pinnata seed oil for biodiesel production, Bioresource Technology, 102(11), 6617-6620.

Kumar S, Deswal V, 2022, Optimization at low temperature transesterification biodiesel production from soybean oil methanolysis via response surface methodology, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 44(1), 2284-2293.

Kumar S, Jain S, Kumar H, 2020, Experimental study on biodiesel production parameter optimization of jatropha-algae oil mixtures and performance and emission analysis of a diesel engine coupled with a generator fueled with diesel/biodiesel blends, ACS Omega, 5(28), 17033-17041.

Kuşlu S, Bayramoğlu M, 2011, Mikrodalgalar ile materyaller arasındaki termal olan ve olmayan etkileşimlerin incelenmesi ve mikrodalga kimyası, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 8(3), 395-405.

Kwon J, Kang C, Ahn J, (2026). Load-Dependent Efficiency and Emission Trade-Offs of n-Butanol–Diesel Blends in a Naturally Aspirated Diesel Engine. Atmosphere, 17(2), 182.

Labeckas G, Slavinskas S, Kanapkienė I, (2017). The individual effects of cetane number, oxygen content or fuel properties on the ignition delay, combustion characteristics, and cyclic variation of a turbocharged CRDI diesel engine–Part 1. Energy Conversion and Management, 148, 1003-1027.

Ladommatos N, Abdelhalim S M, Zhao H, Hu Z, 1996, The dilution, chemical, and thermal effects of exhaust gas recirculation on diesel engine emissions - Part 1: Effect of reducing inlet charge oxygen, SAE Transactions, 105, 1544-1555.

Lahane S, Subramanian K A, (2015). Effect of different percentages of biodiesel–diesel blends on injection, spray, combustion, performance, and emission characteristics of a diesel engine. Fuel, 139, 537-545.

Lahijani P, Mohammadi M, Mohamed A R, 2022, Upgrading biomass-derived pyrolysis bio-oil to bio-jet fuel through catalytic cracking and hydrodeoxygenation: A review, Energy Conversion and Management, 268, 115956.

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, Biotechnology Advances, 28(4), 500-518.

Lamidi S, Olaleye N, Bankole Y, Obalola A, Aribike E, Adigun I, 2022, Applications of response surface methodology (RSM) in product design, development, and process optimization, In Response Surface Methodology - Research Advances and Applications, IntechOpen.

Lapuerta M, Armas O, Rodriguez-Fernandez J, (2008). Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. Progress in energy and combustion science, 34(2), 198-223.

Leadbeater N E, Stencel L M, 2006, Fast, easy preparation of biodiesel using microwave heating, Energy & Fuels, 20(5), 2281-2283.

Leng L, Li J, Wen Z, Zhou W, 2019, Surfactant assisted upgrading fuel properties of waste cooking oil biodiesel, Journal of Cleaner Production, 210, 437-447.

Lertsathapornsuk V, Pairintra R, Aryusuk K, Krisnangkura K, 2008, Microwave assisted in continuous biodiesel production from waste frying palm oil and its performance in a 100 kW diesel generator, Fuel Processing Technology, 89(12), 1330-1336.

Leung D Y C, Guo Y, 2006, Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production, Fuel Processing Technology, 87(10), 883-890.

Leung D Y C, Wu X, Leung M K H, 2010, A review on biodiesel production using catalyzed transesterification, Applied Energy, 87(4), 1083-1095.

Li F, Ji Q, Zhang D, 2021, Does geopolitics have an impact on energy trade? Empirical research on emerging countries, Energy Economics, 96, 105161.

Li W, Li G, Wang F, Zhu H, He W, Huang J, 2022, Optimization and comparison of biodiesel production process by electric heating and microwave-assisted heating transesterification for waste cooking oil via one-way experiments and ANOVA, Frontiers in Environmental Science, 10, 885453.

Liang X, Wang Y, Zhang H, 2024, The comprehensive effects of nano additives on biodiesel engines - A review, Energies, 17(16), 4126.

Likozar B, Levec J, 2014, Transesterification of canola, palm, peanut, soybean and sunflower oil with methanol, ethanol, isopropanol, butanol and tert-butanol to biodiesel: Modelling of chemical equilibrium, reaction kinetics and mass transfer based on fatty acid composition, Applied Energy, 123, 108-120.

Lin Y C, Hsu K H, Lin J F, 2019, A review on microwave-assisted transesterification processes using various catalytic and non-catalytic systems, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 114, 109365.

Liu S, McDonald T, Wang Y, 2010, Producing biodiesel from high free fatty acids waste cooking oil assisted by radio frequency heating, Fuel, 89(10), 2735-2740.

Liu S, Wang Y, McDonald T, Taylor S E, 2008, Efficient production of biodiesel using radio frequency heating, Energy & Fuels, 22(3), 2116-2120.

Liu S, Wang Y, Oh J H, Herring J L, 2011, Fast biodiesel production from beef tallow with radio frequency heating, Renewable Energy, 36(3), 1003-1007.

Long Y D, Fang Z, Su T C, Yang Q, 2014, Co-production of biodiesel and hydrogen from rapeseed and Jatropha oils with sodium silicate and Ni catalysts, Applied Energy, 113, 1819-1825.

Lv J, Wang S, Meng B, 2022, The effects of nano-additives added to diesel-biodiesel fuel blends on combustion and emission characteristics of diesel engine: A review, Energies, 15(3), 1032.

Ma F, Hanna M A, 1999, Biodiesel production: A review, Bioresource Technology, 70(1), 1-15.

Ma Y, Liu S, Wang Y, Adhikari S, Dempster T A, Wang Y, 2019, Direct biodiesel production from wet microalgae assisted by radio frequency heating, Fuel, 256, 115994.

Mahfud M, Rachmaditasari R, Ansori A, Suryanto A, Sardi B, 2025, Optimization using Box-Behnken design of biodiesel synthesis: Microwave-assisted transesterification of coconut oil with isopropyl alcohol using K2O/γ-Al2O3 catalyst, Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 103657.

Mahgoub B K, 2023, Effect of nano-biodiesel blends on CI engine performance, emissions and combustion characteristics - Review, Heliyon, 9(11).

Man X J, Cheung C S, Ning Z, Wei L, Huang Z H, (2016). Influence of engine load and speed on regulated and unregulated emissions of a diesel engine fueled with diesel fuel blended with waste cooking oil biodiesel. Fuel, 180, 41-49.

Mandari V, Devarai S K, 2022, Biodiesel production using homogeneous, heterogeneous, and enzyme catalysts via transesterification and esterification reactions: A critical review, BioEnergy Research, 15(2), 935-961.

Manigandan S, Sarweswaran R, Devi P B, Sohret Y, Kondratiev A, Venkatesh S. Joshua J J. 2020. Comparative study of nanoadditives TiO2, CNT, Al2O3, CuO and CeO2 on reduction of diesel engine emission operating on hydrogen fuel blends. Fuel, 262, 116336.

Mannekote J K, Kailas S V, Venkatesh K, Kathyayini N, 2018, Environmentally friendly functional fluids from renewable and sustainable sources - A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 81, 1787-1801.

Martins C P, Cavalcanti R N, Couto S M, Moraes J, Esmerino E A, Silva M C, Cruz A G, 2019, Microwave processing: Current background and effects on the physicochemical and microbiological aspects of dairy products, Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 18(1), 67-83.

Maurya R K, Agarwal A K, 2011, Experimental study of combustion and emission characteristics of ethanol fueled port injected homogeneous charge compression ignition (HCCI) combustion engine, Applied Energy, 88(4), 1169-1180.

Meher L C, Sagar D V, Naik S N, 2006, Technical aspects of biodiesel production by transesterification - A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 10(3), 248-268.

Mekonnen K D, Sendekie Z B, 2021, NaOH-catalyzed methanolysis optimization of biodiesel synthesis from desert date seed kernel oil, ACS Omega, 6(37), 24082-24091.

Mendow G, Monella F C, Pisarello M L, Querini C A, 2011, Biodiesel production from non-degummed vegetable oils: Phosphorus balance throughout the process, Fuel Processing Technology, 92(4), 864-870.

Meroni D, Djellabi R, Ashokkumar M, Bianchi C L, Boffito D C, 2021, Sonoprocessing: from concepts to large-scale reactors, Chemical Reviews, 122(3), 3219-3258.

Metaxas A C, Meredith R J, 1983, Industrial microwave heating, Peter Peregrinus Ltd, London.

Mhetras N, Gokhale D, 2025, Sustainable biodiesel production: importance of feedstock resources and production methods, RSC Advances, 15(33), 26739-26754.

Mikky Y A, Bhran A A, El-Araby R Y, Mohamed A M, Gadallah A G, Shoaib A M, 2024, Optimization of biodiesel-nanoparticle blends for enhanced diesel engine performance and emission reduction, Processes, 12(11), 2471.

Mirbagheri S A, Safieddin Ardebili S M, Kiani Deh Kiani M, 2025, Performance and emissions optimization of a diesel engine using biodiesel-diesel blends with amine-modified nanobiochar, Processes, 13(11), 3686.

Mofijur M, Ahmed S F, Ahmed B, Mehnaz T, Mehejabin F, Shome S, Almomani F, Chowdhury A A, Kalam M A, Badruddin I A, Kamangar S, 2024, Impact of nanoparticle-based fuel additives on biodiesel combustion: An analysis of fuel properties, engine performance, emissions, and combustion characteristics, Energy Conversion and Management: X, 21, 100515.

Mohamad Aziz N A, Yunus R, Kania D, Abd Hamid H, 2021, Prospects and challenges of microwave-combined technology for biodiesel and biolubricant production through a transesterification: A review, Molecules, 26(4), 788.

Mohd Ali M A, Yunus R M, Cheng C K, Gimbun J, 2015, Successive optimisation of waste cooking oil transesterification in a continuous microwave assisted reactor, RSC Advances, 5(96), 76743-76751.

Motasemi F, Ani F N, 2012, A review on microwave-assisted production of biodiesel, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16(7), 4719-4733.

Muley P D, Boldor D, 2013, Investigation of microwave dielectric properties of biodiesel components, Bioresource Technology, 127, 165-174.

Mumtaz M W, Adnan A, Anwar F, Mukhtar H, Raza M A, Ahmad F, Rashid U, 2012, Response surface methodology: An emphatic tool for optimized biodiesel production using rice bran and sunflower oils, Energies, 5(9), 3307-3328.

Mumtaz M W, Mukhtar H, Anwar F, Saari N, 2014, RSM based optimization of chemical and enzymatic transesterification of palm oil: Biodiesel production and assessment of exhaust emission levels, The Scientific World Journal, 2014(1), 526105.

Muralidharan K, Vasudevan D, Sheeba K N. 2011. Performance, emission and combustion characteristics of biodiesel fuelled variable compression ratio engine. Energy, 36(8), 5385-5393.

Murphy D J, 2025, Agronomy and environmental sustainability of the four major global vegetable oil crops: Oil palm, soybean, rapeseed, and sunflower, Agronomy, 15(6), 1465.

Murugesan E, Dhairiyasamy R, Dixit S, Singh S, 2025, The impact of nanoparticle-diesel blends on fuel properties, combustion efficiency, and emissions, Case Studies in Thermal Engineering, 69, 106070.

Mustayen A G M B, Wang X, Rasul M G, Hamilton J M, Negnevitsky M, (2022). Thermodynamic analysis of diesel engine ignition delay under low load conditions. Energy Reports, 8, 495-501.

Myers R H, Montgomery D C, Anderson-Cook C M, 2016, Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments (4th ed.), John Wiley & Sons.

Nabizadeh R, García I L, Sadjadi S, Yaghmaeian K, Mahvi A H, Yunesian M, Baghani A N, 2023, Biodiesel production from supernatant waste cooking oil by a simple one-step technique: calorific value optimization using response surface

methodology (RSM) based on D-optimal design, Journal of Material Cycles and Waste Management, 25(6), 3567-3583.

Najafi G. 2018. Diesel engine combustion characteristics using nano-particles in biodiesel-diesel blends. Fuel, 212, 668-678.

Nanthagopal K, Ashok B, Tamilarasu A, Johny A, Mohan A, 2019, Influence on the effect of zinc oxide and titanium dioxide nanoparticles as an additive with Calophyllum inophyllum methyl ester in a CI engine, Energy Reports, 5, 1285-1296.

Nathamuni M, Duraisamy P, Palani M R, Kuppusamy R P. 2025. Study of combustion and performance in a diesel engine fueled by biodiesel-nanoparticles blends. Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly, (00), 24-24.

Nayak M G, 2019, Optimization of microwave-assisted biodiesel production from Papaya oil using response surface methodology, Renewable Energy, 138, 18-28.

Nayak M G, Vyas A P, 2022, Parametric study and optimization of microwave assisted biodiesel synthesis from Argemone Mexicana oil using response surface methodology, Chemical Engineering and Process-Process Intensification, 170, 108665.

Nayak S N, Bhasin C P, Nayak M G, 2019, A review on microwave-assisted transesterification processes using various catalytic and non-catalytic systems, Renewable Energy, 143, 1366-1387.

Neupane D, 2023, Biofuels from renewable sources, a potential option for biodiesel production, Bioengineering, 10(1), 29.

Ngomade S B L, Fotsing M C, Nanssou P A K, Nfornkah B N, Tchouankeu J C, 2022, Optimization by response surface methodology of biodiesel production from

Podocarpus falcatus oil as a Cameroonian novel nonedible feedstock, Journal of Chemistry, 2022, 3786602.

Nikolić B D, Stamenić M, Manić N, Jovanović V, Janković B, 2025, Biodiesel and feedstocks - Possibilities and characteristics: A review, Thermal Science, 29(5A), 3477-3490.

No S, Gu J, Moon H, Lee C, Jo Y, 2011, An introduction to combustion concepts and applications, McGraw-Hill Korea.

Nomanbhay S, Ong M Y, 2017, A review of microwave-assisted reactions for biodiesel production, Bioengineering, 4(2), 57.

Noriega M A, Narváez P C, 2020, Scale-up and cost analysis of biodiesel production using liquid-liquid film reactors: Reduction in the methanol consumption and investment cost, Energy, 211, 118724.

Noureddini H, Zhu D, 1997, Kinetics of transesterification of soybean oil, Journal of the American Oil Chemists' Society, 74(11), 1457-1463.

Ooi J B, Kau C C, Manoharan D N, Wang X, Tran M V, Hung Y M, 2023, Effects of multi-walled carbon nanotubes on the combustion, performance, and emission characteristics of a single-cylinder diesel engine fueled with palm-oil biodiesel-diesel blend, Energy, 281, 128350.

Opuz M, 2022, Biyodizel İçerisine Metalik Esaslı Yakıt Katkı Maddesi İlavesinin Motor Performansı ve Egzoz Emisyonları Üzerindeki Etkisinin İncelenmesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 56s, Afyonkarahisar.

Ors İ, Sarıkoç S, Atabani A E, Ünalan S, Akansu S O, 2018, The effects on performance, combustion and emission characteristics of DICI engine fuelled with TiO2 nanoparticles addition in diesel/biodiesel/n-butanol blends, Fuel, 234, 177-188.

Özdemir Z Ö, Mutlubaş H, 2016, Biyodizel üretim yöntemleri ve çevresel etkileri, Kırklareli University Journal of Engineering and Science, 2(2), 129-143.

Ozdor N, Dulger M, Sher E, 1994, Cyclic variability in spark ignition engines a literature survey, International Congress & Exposition, SAE technical paper.

Özen Ş, Aydoğmuş T, Carlak H F, Ateş K, 2019, Endüstriyel mikrodalga kaynaklara maruz kalan çalışanlar için elektromanyetik risk analizi, Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 7(3), 467-472.

Özener O, Yüksek L, Ergenç A T, Özkan M, 2014, Effects of soybean biodiesel on a DI diesel engine performance, emission and combustion characteristics, Fuel, 115, 875-883.

Özgören Y Ö, Uyumaz A, Solmaz H, Aksoy F, Calam A, Babagiray M, Aksoy L, 2025, Impact of carbon quantum dot nanoparticles on combustion, performance and emissions in diesel/microwave-assisted canola oil biodiesel blend, Science and Technology for Energy Transition, 80, 26.

Özgür C, 2021, Optimization of biodiesel yield and diesel engine performance from waste cooking oil by response surface methodology (RSM), Petroleum Science and Technology, 39(17-18), 683-703.

Özkan A, 2023, The impact of renewable energy on some macroeconomic variables in sustainable development, In B Durgun & F Durgun (Eds.), Macro aspects of energy economics, Özgür Yayınları.

Öztürk H, 2023, Dizel-biyodizel yakıt karışımına yüksek molekül ağırlıklı alkol ilavesinin motor performans, yanma ve emisyon karakteristiklerine etkisi, Yüksek lisans tezi, Muş Alparslan Üniversitesi, Muş.

Pala S R, Vanthala V S P, Sagari J, 2023, Influence of graphene oxide nanoparticles dispersed mahua oil biodiesel on diesel engine: performance, combustion, and emission study, Biofuels, 14(10), 1027-1036.

Patil A D, Baral S S, Dhanke P B, Bhagwat S S, 2019, Optimization of microwave-assisted biodiesel production from Papaya oil using response surface methodology, Renewable Energy, 138, 55-65.

Pawar V, Farooqui S, 2023, The effectiveness of renewable energy technologies in reducing greenhouse gas emissions, South India Journal of Social Sciences.

Penn State University, 2024, 8.2 The reaction of biodiesel: Transesterification, EGEE 439: Alternative Fuels from Biomass Sources.

Perin G, Álvaro G, Westphal E, Viana L H, Jacob R G, Lenardão E J, D'Oca M G M, 2008, Transesterification of castor oil assisted by microwave irradiation, Fuel, 87(12), 2838-2841.

Phan A N, Phan T M, 2008, Biodiesel production from waste cooking oils, Fuel, 87(17-18), 3490-3496.

Prado C M, Antoniosi Filho N R, 2009, Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 86(2), 338-347.

Prajapati N, Oza S, Kodgire P, Kachhwaha S S, 2022, Microwave assisted biodiesel production: Assessment of optimization via RSM techniques, Materials Today: Proceedings, 57, 1637-1644.

Priecel P, Lopez-Sanchez J A, 2018, Advantages and limitations of microwave reactors: from chemical synthesis to the catalytic valorization of biobased chemicals, ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 7(1), 3-21.

Pulkrabek W W, 2004, Engineering fundamentals of the internal combustion engine (2nd ed.), Pearson Prentice Hall.

Pydimalla M, Husaini S, Kadire A, Verma R K, 2023, Sustainable biodiesel: A comprehensive review on feedstock, production methods, applications, challenges and opportunities, Materials Today: Proceedings, 92, 458-464.

Ra Y, Reitz R D, Mcfarlane J, Daw C S. 2008. Effects of fuel physical properties on diesel engine combustion using diesel and bio-diesel fuels. SAE International Journal of Fuels and Lubricants, 1(2008-01-1379), 703-718.

Racicot L D, 1982, Soybean oil phospholipids: Identification, quantitation, and effect on stability, Doctoral dissertation, University of Nebraska-Lincoln.

Raheman H, Jena P C, Jadav S S, (2013). Performance of a diesel engine with blends of biodiesel (from a mixture of oils) and high-speed diesel. International Journal of Energy and Environmental Engineering, 4(1), 6.

Raissi S, Eslami Farsani R, 2009, Statistical process optimization through multi-response surface methodology, World Academy of Science, Engineering and Technology, 3(3), 25-30.

Rakopoulos C D, Antonopoulos K A, Rakopoulos D C, (2007). Experimental heat release analysis and emissions of a HSDI diesel engine fueled with ethanol–diesel fuel blends. Energy, 32(10), 1791-1808.

Ramadhas A S, Jayaraj S, Muraleedharan C, 2005, Biodiesel production from high FFA rubber seed oil, Fuel, 84(4), 335-340.

Ramos M J, Fernández C M, Casas A, Rodríguez L, Pérez Á, 2009, Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties, Bioresource Technology, 100(1), 261-268.

Raqeeb M A, Bhargavi R, 2015, Biodiesel production from waste cooking oil, Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 7(12), 670-681.

Rashid U, Anwar F, Moser B R, Knothe G, 2008, Moringa oleifera oil: A possible source of biodiesel, Bioresource Technology, 99(17), 8175-8179.

Razzaq L, Abbas M M, Miran S, Asghar S, Nawaz S, Soudagar M E M, Kalam M A, 2022, Response surface methodology and artificial neural networks-based yield optimization of biodiesel sourced from mixture of palm and cotton seed oil, Sustainability, 14(10), Article 6130.

Reji M, Kumar R, 2022, Response surface methodology (RSM): An overview to analyze multivariate data, Indian Journal of Microbiology Research, 9, 241-248.

Reşitoğlu İ A, Altınışık K, Keskin A, 2015, The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust aftertreatment systems, Clean Technologies and Environmental Policy, 17(1), 15-27.

Reyero I, Arzamendi G, Zabala S, Gandía L M, 2015, Kinetics of the NaOH-catalyzed transesterification of sunflower oil with ethanol to produce biodiesel, Fuel Processing Technology, 129, 147-155.

Rhithuparna D, Ghosh N, Rokhum S L, Halder G, 2024, Current progress and future outlooks of microwave-irradiated biodiesel production: A holistic review, Chemical Engineering Journal, 482, 149033.

Rhithuparna D, Sheeba M, Shiju N R, 2024, Current progress and future outlooks of microwave-irradiated biodiesel production: A holistic review, Chemical Engineering Journal, 484, 149503.

Rokni K, Mostafaei M, Soufi M D, Kahrizi D, 2022, Microwave-assisted intensification of transesterification reaction for biodiesel production from camelina oil:

Optimization by Box-Behnken Design, Bioresource Technology Reports, 17, 100928.

Ruatpuia J V, Halder G, Mohan S, Gurunathan B, Li H, Chai F, Rokhum S L, 2023, Microwave-assisted biodiesel production using ZIF-8 MOF-derived nanocatalyst: A process optimization, kinetics, thermodynamics and life cycle cost analysis, Energy Conversion and Management, 292, 117418.

Sajith V, Sobhan C B, Peterson G P, 2010, Experimental investigations on the effects of cerium oxide nanoparticle fuel additives on biodiesel, Advances in Mechanical Engineering, 2, 581407.

Sajjadi B, Aziz A A, Ibrahim S, 2014, Investigation, modelling and reviewing the effective parameters in microwave-assisted transesterification, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 37, 762-777.

Sajjadi B, Aziz A A, Ibrahim S, 2015, Mechanistic analysis of cavitation assisted transesterification on biodiesel characteristics, Ultrasonics Sonochemistry, 22, 463-473.

Salaheldeen M, Mariod A A, Aroua M K, Rahman S M A, Soudagar M E M, Fattah I M R, 2021, Current state and perspectives on transesterification of triglycerides for biodiesel production, Catalysts, 11(9), 1121.

Sateesh K A, Yaliwal V S, Soudagar M E M, Banapurmath N R, Fayaz H, Safaei M R, Elfasakhany A, El-Seesy A I, 2022, Utilization of biodiesel/Al2O3 nanoparticles for combustion behavior enhancement of a diesel engine operated on dual fuel mode, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 147, 5897-5911.

Saxena V, Kumar N, Saxena, V K 2017. A comprehensive review on combustion and stability aspects of metal nanoparticles and its additive effect on diesel and

biodiesel fuelled CI engine. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 70, 563-588.

Sayin C, Gumus M 2011. Impact of compression ratio and injection parameters on the performance and emissions of a DI diesel engine fueled with biodiesel-blended diesel fuel. Applied thermal engineering, 31(16), 3182-3188.

Sekhar P C, Gupta A V S S K S, 2025, Diesel-biodiesel blends using nanoparticles with dispersants: Combustion, performance, and emissions analysis, Next Materials, 9, 101146.

Selim M Y, 2001, Pressure-time characteristics in diesel engine fueled with natural gas, Renewable Energy, 22(4), 473-489.

Selvan V A M, Anand R B, Udayakumar M, 2014, Effect of cerium oxide nanoparticles and carbon nanotubes as fuel-borne additives in diesterol blends on the performance, combustion and emission characteristics of a variable compression ratio engine, Fuel, 130, 160-167.

Semerci A, Kaya Y, Peker K, Şahin İ, Çıtak N, 2011, The analysis of sunflower yield and water productivity in Trakya region, Bulgarian Journal of Agricultural Science, 17(2), 207-217.

Semerci A, Kaya Y, Şahin İ, Çıtak N, 2007, Economic analysis of sunflower production in Turkey, HELIA, 30(47), 105-114.

Shaafi T, Velraj R, 2015, Influence of alumina nanoparticles, ethanol and isopropanol blend as additive with diesel-soybean biodiesel blend fuel: Combustion, engine performance and emissions, Renewable Energy, 80, 655-663.

Shahabuddin M, Liaquat A M, Masjuki H H, Kalam M A, Mofijur M, (2013). Ignition delay, combustion and emission characteristics of diesel engine fueled with biodiesel. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 21, 623–632.

Sharma A, Kumar P, Sandhu S S, Singh M, (2023). Experimental investigation into the effects of Argemone biodiesel/diesel blends on cyclic variations in a multi-cylinder CRDI engine. Clean Energy, 7(2), 363-374.

Sharma A, Kodgire P, Kachhwaha S S, 2019, Biodiesel production from waste cotton-seed cooking oil using microwave-assisted transesterification: Optimization and kinetic modeling, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 116, 109394.

Sharma P, Paramasivam P, Bora B J, Sivasundar V, 2023, Application of nanomaterials for emission reduction from diesel engines powered with waste cooking oil biodiesel, International Journal of Low-Carbon Technologies, 18, 795-801.

Sharma Y C, Singh B, Upadhyay S N, 2008, Advancements in development and characterization of biodiesel: A review, Fuel, 87(12), 2355-2373.

Sharma Y C, Yadav M, Upadhyay S N, 2019, Latest advances in degumming feedstock oils for large-scale biodiesel production, Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 13(1), 174-191.

Shehata M S. (2013). Emissions, performance and cylinder pressure of diesel engine fuelled by biodiesel fuel. Fuel, 112, 513-522.

Silitonga A S, Shamsuddin A H, Mahlia T M I, Milano J, Kusumo F, Siswantoro J, Ong H C, 2020, Biodiesel synthesis from Ceiba pentandra oil by microwave irradiation-assisted transesterification: ELM modeling and optimization, Renewable Energy, 146, 1278-1291.

Simsek S, Uslu S, Simsek H, 2022, Proportional impact prediction model of animal waste fat-derived biodiesel by ANN and RSM technique for diesel engine, Energy, 239, 122389.

Solmaz H, Ardebili S M S, Calam A, Yılmaz E, İpci D, 2021, Prediction of performance and exhaust emissions of a CI engine fueled with multi-wall carbon nanotube doped biodiesel-diesel blends using response surface method, Energy, 227, 120518.

Soudagar M E M, Nik-Ghazali N N, Kalam M A, Badruddin I A, Banapurmath N R, Khan T Y, Afzal A, 2019, The effects of graphene oxide nanoparticle additive stably dispersed in dairy scum oil biodiesel-diesel fuel blend on CI engine: performance, emission and combustion characteristics, Fuel, 257, 116015.

Sraj I, Hall W, 2018, Microwave Heating for Chemical Reactions: Fundamentals and Design, Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy, 52(3), 206-218.

Srikanth H V, Venkatesh J, Godiganur S, Manne B, Bharath Kumar S, Spurthy S. 2020. Combustion, performance, and emission characteristics of dairy-washed milk scum biodiesel in a dual cylinder compression ignition engine. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 42(23), 2873-2890.

Stam R, 2022, Occupational exposure to radiofrequency electromagnetic fields, Industrial Health, 60(3), 201-215.

Stanescu R C, Leahu C I, Soica A, 2023, Aspects regarding the modelling and optimization of the transesterification process through temperature control of the chemical reactor, Energies, 16(6), 2883.

Stone R, (1999). Introduction to internal combustion engines (Vol. 3). London: Macmillan.

Su G, Ong H C, Mofijur M, Mahlia T I, Ok Y S, 2022, Pyrolysis of waste oils for the production of biofuels: A critical review, Journal of Hazardous Materials, 424, 127396.

Subramaniam K, Wong K Y, Wong K H, Chong C T, Chiong M C, Ng J H, 2024, A synergic approach to intensify biodiesel transesterification through microfluidics and microwave irradiation, Energy, 313, 134056.

Subramaniam K, Wong K Y, Wong K H, Chong C T, Ng J H, 2024, A Novel PETG Microchannel Reactor for Microwave-Powered Biodiesel Production, Energies, 17(9), 2103.

Sun L, Liu Y, Zeng K, Yang R, Hang Z, 2015, Combustion performance and stability of a dual-fuel diesel-natural-gas engine, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering, 229(2), 235-246.

Supraja K V, Behera B, Paramasivan B, 2020, Optimization of process variables on two-step microwave-assisted transesterification of waste cooking oil, Environmental Science and Pollution Research, 27(22), 27244-27255.

Suzihaque M U H, Alwi H, Kalthum Ibrahim U, Abdullah S, Haron N, 2022, Biodiesel production from waste cooking oil: A brief review, Materials Today: Proceedings, 63, S490-S495.

Sydbom A, Blomberg A, Parnia S, Stenfors N, Sandström T, Dahlén S E, 2001, Health effects of diesel exhaust emissions, European Respiratory Journal, 17(4), 733-746.

Tamrat S, Ancha V R, Gopal R, Nallamothu R B, Seifu Y, 2024, Emission and performance analysis of diesel engine running with CeO2 nanoparticle additive blended into castor oil biodiesel as a substitute fuel, Scientific Reports, 14(1), 7634.

Tan A S, Kaya Y, 2019, Sunflower (Helianthus annuus L.) genetic resources, production and researches in Turkey, OCL - Oilseeds and Fats, Crops and Lipids, 26, 21.

Tan D, Chen Z, Li J, Luo J, Yang D, Cui S, Zhang Z, (2021). Effects of swirl and boiling heat transfer on the performance enhancement and emission reduction for a medium diesel engine fueled with biodiesel. Processes, 9(3), 568.

Tan S X, Lim S, Ong H C, Pang Y L, 2018, State of the art review on development of ultrasound-assisted catalytic transesterification process for biodiesel production, Fuel, 235, 886-907.

Tang C, Guan L, Feng Z, Zhan C, Yang K, Huang Z, 2017, Effect of di-n-butyl ether blending with soybean-biodiesel on the near-nozzle spray characteristics, Fuel, 191, 300-311.

Tangy A, Pulidindi I N, Perkas N, Gedanken A, 2017, Continuous flow through a microwave oven for the large-scale production of biodiesel from waste cooking oil, Bioresource Technology, 224, 333-341.

Tarabet L, Loubar K, Lounici M S, Hanchi S, Tazerout M, Khiari K, 2014, Experimental investigation of DI diesel engine operating with eucalyptus biodiesel/natural gas under dual fuel mode, Fuel, 133, 129-138.

Tarım ve Orman Bakanlığı, 2020, Türkiye Tarım İstatistikleri 2020, T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı Yayınları, Ankara.

Taş M, 2012, Enerji kaynaklarının tükenmesi ve alternatif enerji kaynakları, Enerji ve Çevre Dergisi, 15(3), 45-52.

Terigar B G, Balasubramanian S, Boldor D, 2010, Effect of storage conditions on the oil quality of Chinese tallow tree seeds, Journal of the American Oil Chemists' Society, 87(5), 573-582.

Tewari P, Doijode E, Banapurmath N R, Yaliwal V S. 2013. Experimental investigations on a diesel engine fuelled with multiwalled carbon nanotubes blended biodiesel fuels. International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering, 3(3), 72-76.

Thangaraj B, Solomon P R, Muniyandi B, Ranganathan S, Lin L, 2019, Catalysis in biodiesel production - a review, Clean Energy, 3(1), 2-23.

Thoai D N, Tongurai C, Prasertsit K, Kumar A, 2019, Review on biodiesel production by two-step catalytic conversion, Biocatalysis and Agricultural Biotechnology, 18, 101023.

Thostenson E T, Chou T W, 1999, Microwave processing: Fundamentals and applications, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 30(9), 1055-1071.

Turkcan A, 2020, The effects of different types of biodiesels and biodiesel-bioethanol-diesel blends on the cyclic variations and correlation coefficient, Fuel, 261, 116453.

Turns S R, 1996, Introduction to combustion (Vol. 287, p. 569), McGraw-Hill Companies, New York.

U.S. Department of Energy, (t.y.), Biodiesel benefits and considerations, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy.

USDA Foreign Agricultural Service, 2024, Turkiye: Oilseeds and Products Update, USDA GAIN Report.

Uyumaz A, Aksoy F, Solmaz H, Calam A, Kocakulak T, Özgören Y Ö, Aksoy L, 2024, Combustion, performance and emission evaluation of a diesel engine running on microwave-assisted corn oil biodiesel mixture with carbon quantum dot nanoparticle additive, International Journal of Hydrogen Energy, 95, 849-859.

Uyumaz A, Aksoy F, Solmaz H, Calam A, Kocakulak T, Özgören Y Ö, Aksoy L, 2025, Influences of carbon quantum dots nanoparticle addition to diesel-microwave-assisted corn oil biodiesel-dimethyl carbonate fuel blends on combustion, performance and emissions, Fuel, 383, 133855.

Venu H, Madhavan V, 2017, Influence of diethyl ether (DEE) addition in ethanol-biodiesel-diesel (EBD) and methanol-biodiesel-diesel (MBD) blends in a diesel engine, Fuel, 189, 377-390.

Verma P, Sharma M P, 2016, Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 62, 1063-1071.

Vicente G, Martínez M, Aracil J, 2004, Integrated biodiesel production: A comparison of different homogeneous catalysts systems, Bioresource Technology, 92(3), 297-305.

Vilas Bôas R N, Mendes M F, 2022, A review of biodiesel production from non-edible raw materials using the transesterification process with a focus on influence of feedstock composition and free fatty acids, Journal of the Chilean Chemical Society, 67(1), 5433-5444.

Waly M S, EL-Seesy A I, El-Batsh H M, El-Zoheiry R M, 2023, Combustion and emissions characteristics of a diesel engine fuelled with diesel fuel and different concentrations of amino-functionalized multi-walled carbon nanotube, Atmospheric Pollution Research, 14(8), 101831.

Wang Q, Ren F, Li R, 2024, Geopolitics and energy security: A comprehensive exploration of evolution, collaborations, and future directions, Humanities and Social Sciences Communications, 11(1), 1-26.

Wang X M, Zeng Y N, Wang Y R, Wang F P, Wang Y T, Li J G, Fang Z, 2023, A novel strategy for efficient biodiesel production: Optimization, prediction, and mechanism, Renewable Energy, 207, 385-397.

Wei J, Yin Z, Wang C, Lv G, Zhuang Y, Li X, Wu H, 2021, Impact of aluminium oxide nanoparticles as an additive in diesel-methanol blends on a modern DI diesel engine, Applied Thermal Engineering, 185, 116372.

World Health Organization (WHO), 2022, Air pollution.

Yadav G, Yadav N, Ahmaruzzaman M, 2025, Biodiesel Production Using a Functionalized Hybrid Biochar Catalyst: RSM-Based Optimization and Comprehensive Evaluation, Renewable Energy, 123486.

Yahya I, Hamdi F, Giannoni T, Ennetta R, Nicolini A, Soyhan H S, 2025, Optimization of microwave-assisted biodiesel production using response surface methodology, Biofuels, 16(4), 364-374.

Yahya S M, Danish M, Ahmed A, Equbal A, Khan Z A, Asjad M, 2025, RSM based optimization of process parameters of biodiesel production from waste palm oil using modified nanocatalyst, npj Clean Energy, 1(1), Article 1.

Yamin J, Al-Hamamre Z, Sandouqa A, 2024, Modelling and optimisation of biodiesel production using waste cooking oil using the response surface methodology, International Journal of Sustainable Energy, 43(1), 2355654.

Yang L, Xu M, Fu Y, Gao X, 2022, Two birds with one stone: A combined environmental and economic performance assessment of rapeseed-based biodiesel production, GCB Bioenergy, 14(2), 215-231.

Yao A, Liu J, Zhao Z, Xu H, Wang X, Sun P, Wang P, Wang X. (2025). Performance assessment of a diesel engine fueled with biodiesel in a plateau environment. Energies, 18(8), 1955.

Yazılıtaş C, Yılbaşı Z., Yeşilyurt M., 2024, Biodiesel production from hempseed (Cannabis sativa L.) oil: Providing optimum conditions by response surface methodology, Science and Technology for Energy Transition (STET), 79.

Yesilyurt M K, Eryilmaz T, Arslan M, 2020, A comparative analysis of the engine performance, exhaust emissions and combustion behaviors of a compression ignition engine fuelled with biodiesel/diesel/1-butanol (C4 alcohol) and biodiesel/diesel/n-pentanol (C5 alcohol) fuel blends, Energy, 165, 1332-1351.

Yu D, Tian L, Wu H, Wang S, Wang Y, Ma D, Fang X, 2017, Transesterification of soybean oil by using the synergistic microwave-ultrasonic irradiation, Ultrasonics Sonochemistry, 39, 281-290.

Zheng F, Cho H M. 2024. The comprehensive effects of nano additives on biodiesel engines—A review. Energies, 17(16), 4126.

Zhang S, Yang X, Zhang H, Chu C, Zheng K, 2022, Catalytic cracking of vegetable oils for biofuel production: A review, Catalysis Reviews, 64(4), 723-789.

Zhang Z, Wang Q, Chen H, Zhang X, 2017, Hydroconversion of waste cooking oil into green biofuel over hierarchical USY-Supported NiMo catalyst: A comparative study of desilication and dealumination, Catalysts, 7(10), 281.

ÖZGEÇMİŞ