



Keten tohumu yağından üretilen metil ve etil esterlerin harmanlanması ile edilen karışım biyodizellerin yoğunluk, kinematik viskozite ve ısıl değerlerinin karşılaştırılması

Mehmet Karaca^a, Volkan Aslan^{a,*}

^aYozgat Bozok Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, Yozgat, 66200, Türkiye.

MAKALE BİLGİSİ

Makale Geçmişi:

Geliş

Düzeltilme

Kabul

Çevrimiçi mevcut

Anahtar Kelimeler:

Keten tohumu yağı

Transesterifikasyon

Optimizasyon

Metanol

Etanol

Yoğunluk

Kinematik viskozite

Isıl değer

ÖZET

Bu çalışmada, keten tohumu yağından NaOH'un katalizör olarak kullanıldığı transesterifikasyon prosesi ile metil ester ve etil ester üretimi ve çalışma parametreleri klasik yöntem yardımıyla optimize edilmiştir. Katalizör kütlesi (%0,4-1,0 wt. NaOH), alkol:yağ molar oranı (3:1-9:1), reaksiyon sıcaklığı (30-60°C) ve reaksiyon süresi (30-75 dakika) gibi biyodizel verimi üzerindeki değişkenlerin etkilerini belirlemek için toplam 26 deney tasarlanmıştır. Metil esterinin üretimi için optimum koşullar %0,60 NaOH wt., 6:1 metanol/yağ molar oranı, 60 °C reaksiyon sıcaklığı ve 60 dakika reaksiyon sıcaklığında %92,16 biyodizel verimi elde edilirken, etil ester üretiminde ise en yüksek verim %0,60 NaOH wt., 8:1 etanol/yağ molar oranı, 30 °C reaksiyon sıcaklığı ve 60 dakika reaksiyon sıcaklığında %89,83 biyodizel verimi ile sağlanmıştır. Optimal koşullarda üretilen metil ester ve etil ester hacim bazında kendi aralarında harmanlanmıştır. Saf biyodizeller, karışım biyodizeller ve saf dizel yakıtın yoğunluk, kinematik viskozite ve ısıl değer gibi temel yakıt özellikleri ölçülmüştür. Karışımların yoğunluk, viskozite ve ısıl değerlerini tahmin etmek için genelleştirilmiş denklemler verilmiştir. Tüm karışımlar için yoğunluk, viskozite ve ısıl değerlerin ölçülen ve tahmin edilen değerleri arasında kayda değer bir uyum olduğu bulunmuştur. Sonuçlara göre, yakıt karışımındaki metil ester konsantrasyonunun artmasıyla karışımların yoğunluğu ve viskoziteleri artmış, etil ester konsantrasyonunun artmasıyla ise karışımların ısıl değerinin artış gösterdiği tespit edilmiştir. Keten tohumu yağından optimize edilen saf biyodizeller ve biyodizel karışımların bu özellikleri ASTM D6571 ve EN 14214 biyodizel standartlarını karşılamaktadır. Bu yakıtların dizel motorlar için nitelikli bir yakıt olarak kullanılabilceği ifade edilebilir.

Comparison of density, kinematic viscosity, and heating values of blended biodiesels produced by blending methyl and ethyl esters produced from flaxseed oil

ARTICLE INFO

Article history:

Received

Received in revised form

Accepted

Available online

Keywords:

Flaxseed oil

Transesterification

Optimization

Methanol

Ethanol

Density

Kinematic viscosity

Heating value

ABSTRACT

In this study, methyl ester and ethyl ester production from flaxseed oil through the transesterification process using NaOH as a catalyst and its operating parameters were optimized with the help of the classical method. A total of 26 experiments were designed to determine the effects of variables on biodiesel yield, such as catalyst weight (0.4-1.0 wt. NaOH), alcohol:oil molar ratio (3:1-9:1), reaction temperature (30-60°C) and reaction time (30-75 min). The optimum conditions for producing methyl ester were KOH of 0.4 wt%, 6:1 methanol/oil molar ratio, 60 °C reaction temperature, and 92.16% biodiesel yield obtained at 60 min reaction temperature. In ethyl ester production, the highest yield was achieved with 0.60% NaOH wt., 8:1 ethanol/oil molar ratio, 30 °C reaction temperature, and 89.83% biodiesel yield at 60 minutes reaction temperature. Methyl ester and ethyl ester produced under optimal conditions were blended among themselves on a volume basis. Basic fuel properties of pure biodiesels, blended biodiesels and pure diesel fuel, such as density, kinematic viscosity and heating value, were measured. Generalized equations are given to predict the density, viscosity and heating values of mixtures. It was found that there was a remarkable agreement between the measured and predicted values of density, viscosity and calorific values for all mixtures. According to the results, it was determined that the density and viscosity of the mixtures increased as the methyl ester concentration in the fuel mixture increased, and the calorific value of the mixtures increased as the ethyl ester concentration increased. These properties of pure biodiesels and biodiesel blends optimized from flaxseed oil meet ASTM D6571 and EN 14214 biodiesel standards. It can be stated that these fuels can be used as a qualified fuel for diesel engines.

I. GİRİŞ

Enerji, insanların günlük faaliyetlerini sürdürebilmesini ve her ulusun sanayi, altyapı, ulaşım ve diğer temel ihtiyaçları geliştirmesi için önemli bir unsurdur. Dünyadaki enerji tüketiminin çoğu ham petrol ve kömür gibi fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Tarım, mesken, ticaret ve sanayi sektörlerindeki enerji talebi fosil yakıt talebi üzerinde büyük bir baskı oluşturmaktadır. Yoğun fosil yakıt kullanımı düşük fosil yakıt rezervlerine sahip ülkeler için önemli bir ekonomik sorun ve enerji arz güvenliğini oluşturmaktadır [1, 2]. Bu aşırı kullanım aynı zamanda ham petrol fiyatlarının yükselmesine neden olmakta ve dünya ekonomisinde dengesizlik oluşturmaktadır. Ayrıca fosil yakıtların yakılması, küresel ısınmayla sonuçlanan sera gazlarının emisyonu gibi ciddi çevresel tehditlere yol açmaktadır. Bunların dışında bir başka büyük sorun ise fosil yakıt rezervlerinin sınırlı olması ve hızla tükenmesidir [3]. Bu sorunlar, toplumların ve kurumların yenilenemeyen enerji kaynaklarının yerine alternatif, yenilenebilir enerji kaynakları keşfetmelerini zorunlu kılmıştır [4].

Biyokütle enerjisi sera gazı emisyonlarının düşürülmesi ve fosil yakıtlara olan bağımlılığın azaltılması nedeniyle büyük ilgi gören yenilenebilir ve sürdürülebilir bir enerji kaynağıdır. Biyokütle enerjisi uzun ömürlü olmasına rağmen geleneksel yakıtlarla pek çok ortak özelliğe sahiptir. Enerji elde etmek için biyokütle doğrudan yakılabilir, aynı zamanda çeşitli sıvı ve gaz yakıtların (biyoyakıtlar) üretiminde hammadde olarak da kullanılabilir [5,6]. Yenilenebilir yapısı, çevre dostu olması ve dizel yakıtı alternatif olması nedeniyle biyodizel uygulanabilir bir seçenek olarak büyük ilgi görmektedir [7]. Biyodizel üretimi 2012'de 25,9 milyar litreden 2022'de 47,4 milyar litreye son on yılda istikrarlı bir şekilde artmıştır ve önümüzdeki beş yılda da 52,5 milyar litreye çıkması beklenmektedir [8]. Biyodizelin faydaları arasında üstün yağlama performansı, biyolojik olarak parçalanabilirlik, düşük kükürt içeriği ve etkin güvenlik performansı yer almaktadır. Ayrıca, motor parçalarındaki aşınma oranını etkili bir şekilde azaltır ve motorun servis ömrünü uzatır [9].

Biyodizel, yenilenebilir hayvansal veya bitkisel yağ kaynaklarından üretilen, uzun zincirli yağ asitlerinin alkil esterlerinin bir karışımıdır [10]. Trigliserit içeren bir yağın biyodizele dönüştürülmesi için seyreltme, mikro emülsifikasyon, piroliz ve transesterifikasyon olmak üzere dört farklı yaklaşım vardır. Bu işlemlerin öncelikli amacı, üretilen biyodizelin viskozitesini azaltarak direkt ya da dizel yakıtla karşılaştırılabilir hale getirerek dizel motorlarda yanma verimliliğini artırmaktır [11, 12]. Transesterifikasyon, kolaylığı ve maliyet etkinliği nedeniyle bu üretim yöntemleri arasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Transesterifikasyon, trigliseritlerin uygun katalizörlerin varlığında, kısa zincirli bir alkol ile reaksiyona girerek mono alkil esterlere dönüştürülmesi olarak bilinir ve tersinir bir reaksiyondur [13, 14]. Biyodizel üretiminde kullanılan katalizörler; homojen katalizörler, heterojen katalizörler ve biyokatalizörler (enzimler) olarak sınıflandırılabilir. Homojen katalizörler biyodizel üretiminde yaygın olarak kullanılan katalizörlerdir. Bu katalizörler aynı zamanda yüksek katalitik aktiviteye sahip oldukları için ticarileştirilmiş biyodizel üretiminde de kullanılmaktadır. En çok kullanılan bazik katalizörler sodyum hidroksit (NaOH) ve potasyum hidroksit (KOH) olarak ifade edilebilir [15]. Metanol, kolay bulunabilirliği ve düşük maliyeti nedeniyle biyodizel sentezinde sıklıkla kullanılmaktadır. Ayrıca trigliseritlerle reaksiyonu hızlıdır ve NaOH içerisinde kolayca çözülebilir. Ancak metanolün yalnızca fosil türevli yakıt kaynaklarından elde edilebilmesi ve dolayısıyla bu alkolden üretilen biyodizelin tamamen yenilenebilir bir yakıt olmadığı gerçeği unutulmamalıdır [16, 17]. Etanolün karbon nötr olması, yenilenebilirliği, çevreye duyarlı olması ve daha az toksik olması metanolün en uygun alternatifi olarak görülmektedir. Ayrıca, etil ester yakıtların soğuk akış özellikleri, oksidatif stabilite, biyolojik olarak parçalanabilirlikleri, yağlama özellikleri, ısıtma içerikleri metil ester

yakıtlardan daha iyidir [18, 19]. Bu avantajların yanı sıra, transesterifikasyonda etanolün metanolle karşılaştırıldığında düşük reaktiviteye sahip olduğundan dolayı reaksiyonun tamamlanmasına doğru ilerlemek için uzun reaksiyon süresine ihtiyaç vardır [20].

Biyodizelin EN 14214 ve ASTM D6751 standartlarının özelliklerine uygun olması gerekmektedir. En önemli özelliklerden biri viskozitedir. Yakıtın viskozitesi, belirtilen bir sıcaklıkta yakıtın serbest akışına karşı direncin bir ölçüsüdür [21]. Yüksek viskoziteli bir yakıt biyodizelin atomizasyon reaksiyonunu etkiler. Bu durum motorun çalışma koşullarını, damlacıkların boyutunu, jet akımının nüfuzunu ve yanma sürecinin kalitesini değiştirir. Aynı zamanda, daha yüksek basınç ve artan pompalama gücü gereksinimleri nedeniyle yakıt pompasına zarar verebilir. Bu faktörler içten yanmalı motorların verimliliğini azaltarak güç çıktılarını azaltır [22, 23]. Çok düşük viskoziteli yakıtlar çok ince bir sprey oluşumuna yol açarak oldukça düşük kütle ve hızı sahip damlacıklar üretir. Böylece yetersiz yakıt nüfuzuna ve oksijen yokluğunda yanmanın karakteristik özelliği olan siyah duman oluşur. Bunun yanı sıra yakıt pompasında daha yüksek kaçak kayıplarına ve yakıt enjeksiyon sistemi bileşenlerinin yağlanması azalmasına neden olabilir [24]. Biyodizelin viskozitesi bitkisel yağlardan 5–10 kat daha düşük ve dizel yakıttan 1,1–2 kat daha yüksektir. [25]. Kinematik viskozite değeri belirli bir aralık içinde olmalıdır. Bu aralık, 40 °C’de sırasıyla Avrupa ve Amerikan standartlarına göre 3,5–5 mm²/sn ve 1,9–6 mm²/sn arasında belirlenmiştir [26]. Çevrim başına püskürtülen yakıtın kütlesi yakıt yoğunluğuna bağlıdır. Yakıtın yoğunluğu aynı zamanda yanma odası içindeki yakıt-hava oranının dağılımını da etkiler. Genel olarak biyodizel yoğunluğu dizelden daha yüksektir. Biyodizel yoğunluğu, yağ asidi bileşimine ve saflığına bağlı olarak 0,85-0,89 g/cm³ arasında değişmektedir [27]. Dizel motorlarda yakıt enjeksiyonu ve yakıtın hava ile karıştırılması genellikle 15–50 MPa arasındaki basınçlarda ve 300–350K arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilir. Motora püskürtülen yakıt miktarı, hacmine göre tahmin edilir ve dolayısıyla yoğunluk, yakıt enjeksiyon sürecini doğrudan etkiler. Ayrıca yoğunluk; viskozite, ısıl değer ve setan sayısı ile ilişkili önemli bir parametredir [28]. Isıl değer, birim kütle veya hacim başına yakıtın enerji içeriğidir. Bir birim yakıt miktarının standart bir durumda tamamen yanması ile açığa çıkan ısı ısıl değer olarak bilinir. Biyodizelin ısıl değeri, yakıtta bağlı oksijen içeriği nedeniyle dizele göre yaklaşık %10 daha düşüktür. Ayrıca, biyodizelin ısıl değeri içerdiği metil ester bileşenlerine bağlıdır. Biyodizelin ısıl değeri genel olarak 39,5 MJ/kg ile 45,95 MJ/kg arasında değişmektedir [29]. Muhtaba ve ark. [30] biyodizel-dizel yakıt karışımlarına yakıt katkısı eklenmesi ve sıcaklığı değişiminin yoğunluk ve viskozite üzerindeki etkisini analiz etmişlerdir. Daha düşük ve daha yüksek sıcaklıklarda dizel-biyodizel yakıt karışımlarına farklı konsantrasyonlarda yakıt katkı maddesi eklenmesiyle üçlü yakıt karışımlarının yoğunluk ve viskozite değerlerinde sırasıyla artış ve azalma görülmüştür. Pham ve ark. [31] saf biyodizel ve biyodizel-dizel yakıt karışımlarının yoğunluğunu ve kinematik viskozitesini tahmin etmek için sıcaklıklara ve hacim oranlarına dayalı ikili bir model geliştirmişlerdir. Saf biyodizelin yoğunluğu ve kinematik viskozitesi sıcaklıkla ters orantılı iken, biyodizel-dizel yakıt karışımının yoğunluğu ve kinematik viskozitesi biyodizelin hacimsel oranı yükseldikçe arttığını belirlemişlerdir. Verduzco ve ark. [27] moleküllerin iki yapısal özelliğinden (molekül ağırlığı ve doymamışlık derecesi) yağ asidi metil esterlerin setan sayısı, kinematik viskozitesi, yoğunluğu ve daha yüksek ısıtma değerini tahmin etmek için dört yeni ampirik korelasyon geliştirmişlerdir. Çalışmalar neticesinde, deneysel ve hesaplanan fiziksel özellikler arasında iyi bir uyum olduğunu bulmuşlardır.

Biyodizel üretimi için yemeklik ve yemeklik olmayan bitkisel yağlar, atık yemeklik yağlar ve hayvansal yağlar da dahil olmak üzere çeşitli yağ hammaddeleri üzerinde çalışılmaktadır. Yemeklik yağlar; kolay temin edilebilmesi,

uygun yağ asidi bileşimi ve basit dönüşüm prosesi nedeniyle bir yağ ham maddesi olarak yaygın şekilde kullanılır [32]. Keten, yaklaşık %35-45 oranında yağ içeren, çok amaçlı ve ekonomik açıdan önemli ve en büyük küresel yağlı tohum bitkilerinden biridir. Eski Mısırlılardan beri yetiştirilmekte ve çeşitli amaçlarla kullanılmaktadır. Keten tohumları 4-6 cm uzunluğunda, kokusuz, oval şekilli, kırmızımsı renkli, parlak ve yağ oranı oldukça yüksektir [33]. Danish ve ark. [34] yaptıkları çalışmada keten tohumu yağından KOH katalizörü kullanılarak transesterifikasyon prosesi yoluyla biyodizel üretimi ve çalışma parametreleri yanıt yüzey metodolojisinin (RSM) yüz-merkezli merkezi kompozit tasarımı (FCCD) yardımıyla optimize edilmiştir. Çalışmada kullanılan bağımsız değişkenler metanol yağ oranı (4:1-6:1), KOH konsantrasyonu (0.4-1.0), reaksiyon sıcaklığı (35 °C-65 °C) ve reaksiyon süresi (30-60 dk.) olarak belirlenmiştir. Keten tohumundan maksimum biyodizel verimi; optimum metanol yağ oranı 5.9:1, katalizör (KOH) konsantrasyonu %0,51, reaksiyon sıcaklığı 59,2 °C ve reaksiyon süresi 33 dakika olarak tespit edilmiştir. Etim ve ark. [35] çalışmalarında, bio-alkali katalizör varlığında, katalizör yüklemesi, metanol/yağ oranı ve reaksiyon süresi proses parametreleri yanıt yüzeyi metodolojisi aracılığıyla tasarlanmış ve optimize edilmiştir. Keten tohumu yağı metil ester verimini maksimuma çıkarmak için elde edilen optimal koşullar; metanolün yağa molar oranı 11:1, katalizör (KOH) yüklemesi %2,70, 65 °C sıcaklık ve 51,42 dk. reaksiyon süresidir. Elde edilen sonuçlar, keten tohumu yağı metil esterinin geçerli bir yakıt ikamesi olduğunu, ekonomik bir biyodizel üretim süreci olarak ölçeklendirilebileceğini ve ticarileştirilebileceğini göstermektedir.

Günümüzde biyodizel üretiminde düşük maliyeti, fiziksel ve kimyasal avantajları nedeniyle metanol en sık kullanılan alkoldür [36]. Etanol yenilenebilirliği ve metanol üzerinde bazı teknik üstünlükleri nedenleriyle yeni çalışmalara öncülük edebilir [37]. Bu araştırma keten tohumu yağından elde edilmiş olan metil ester ve etil esterin farklı karışım oranlarının yoğunluk, viskozite ve ısıl değer üzerindeki etkilerini araştırmaktadır. Ayrıca oluşturulan karışımların farklı fraksiyonlarda ilgili yakıt özelliklerinde gösterdiği davranışları izlemektir. Bunların yanı sıra literatür taraması yapıldığında, keten tohumu yağından aynı çalışma içerisinde metil ester ve etil ester optimizasyon ile ilgili yapılmış bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle bu çalışma aşağıdaki genel ve spesifik hedefleri ele almaktadır. i-) Farklı reaksiyon parametrelerinin metil ester ve etil ester verimi üzerindeki etkilerini değerlendirerek proses parametrelerini en üst düzeye çıkarmak, ii-) metil ester ve etil ester üretiminde kullanılan farklı reaksiyon sistemlerinin proses optimizasyonunu değerlendirmek ve iii-) iki farklı alkolün bir çalışmada aynı optimizasyon metodu çalışması gerçekleştirilerek karşılaştırmalı analiz yapılmış olmasıdır. Ayrıca, üretilen biyodizellerin farklı oranlarda harmanlaması yapılarak elde edilen yakıtların kinematik viskozite (40 °C), yoğunluk (15 °C) ve ısıl değerleri ölçülerek saf metil esterden saf etil estere geçişte kinematik viskozite, yoğunluk ve ısıl değerinin değişimi gözlemlenip tartışılmıştır. Karışımların yoğunluk, viskozite ve ısıl değerlerini tahmin etmek için genelleştirilmiş denklemler verilmiştir. Deneysel olarak ölçülen ve hesaplanan yakıt özelliklerinin değerleri arasındaki mutlak ve % hata gösterilmiştir. İstatistiksel analiz sonuçlarına göre karışımların yoğunluk, kinematik viskozite ve ısıl değerleri karakterize edilmiş ve temel özelliklerini tahmin etmek için ampirik korelasyonlar kullanarak matematiksel modeller geliştirilmiştir.

II. DENEYSEL METOT

2.1 Materyal

Bu çalışmada kullanılan keten tohumu Aksaray'da faaliyet gösteren yerel bir firmadan satın alınmıştır. Biyodizel üretimi ve optimizasyon çalışmalarında kullanılan metanol (saflığı > %99) ve etanol (saflığı > %99), NaOH (saf peletler) Merck firmasından satın alınmıştır. Keten tohumlarından 15-45 kg/h tohum presleme kapasitene sahip, 230 W ısıtıcı gücünde çift başlıklı vidalı yağ çıkarma presinde 6 mm küspe çıkış ağzı kullanılarak keten tohumu ham yağ elde edilmiştir. Soğuk presleme sonrasında ham yağın filtrasyonunda M&Nagel'den temin edilen kantitatif filtre kağıdı kullanılmıştır. Çalışmanın önemli cihazlarından biri olan ısıtıcılı manyetik karıştırıcı; 100-1500 rpm hız aralığı, 20-500 °C sıcaklık değişim aralığı ve 0,1 °C sıcaklık ölçüm çözünürlüğüne sahip IKA marka C-MAG HS 7 model kullanılmıştır. Tartım uygulamaları 0.001 gr okunabilirlik ve harici kalibrasyon ağırlığına sahip Weightlab marka LB.WL-603 model hassas terazi ile gerçekleştirilmiştir. Keten tohumu yağının ortalama molekül ağırlığı hesaplamasında gerekli olan yağ asidi kompozisyonları tespiti Shimadzu marka gaz kromatografisi-kütle spektrometresinde belirlenmiştir.

2.2 Metot

2.2.1 Keten tohumu yağının elde edilmesi

Keten tohumu yağını çıkarmak için 5-9 mm ölçülere sahip keten tohumları Yozgat Bozok Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (YOBÜ-BİLTEM) bünyesinde bulunan vidalı pres makinesinde sıkılmıştır. Yağ içerisinde asılı bulunan küspe parçacıklarının dibe çökmesi için sıkma işlemi sonrası keten tohumu ham yağ bir gün dinlendirilmiştir. Sonrasında filtreleme işlemi ile katı parçacıklarından tamamen arındırılarak keten tohumu yağ elde edilmiştir. Keten tohumundan yağ çıkarma işlem aşamaları Şekil 1'de verilmiştir.



Şekil 1. Keten tohumundan yağ çıkarma işlem aşamaları

2.2.2 Transesterifikasyon

Biyodizel üretmek için keten tohumu yağının metanol ve etanol ile transesterifikasyon reaksiyonu, geri akışlı kondansatörlü 250 mL'lik üç boyunlu yuvarlak dipli şişelerde ve sıcaklığı ayarlanabilen bir manyetik karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir. Belirli miktarda NaOH pelletleri alkol içerisinde daha iyi çözünmesi amacıyla dövülerek ufalanmış ve tartılmıştır. Daha sonra sodyum metoksit veya sodyum etoksit çözeltisi, 250 ml'lik üç boyunlu bir cam şişe içindeki önceden ısıtılmış keten tohumu yağa ilave edilmiş ve 400 rpm'lik sabit bir hızla belirlenen reaksiyon sıcaklığında sıcak plakalı manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiştir. Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra karışım ayırma hunisine alınarak soğumasına izin verilmiş ve üst katman ester, alt katman gliserol olmak üzere iki katmana ayrılmıştır. En az 8 saat beklendikten sonra, çöken gliserol alınmış ve ester alkolün kaynama noktası üstündeki bir sıcaklıkta 1 saat karıştırılmadan ısıtılarak reaksiyona girmemiş alkol uzaklaştırılmıştır. Bir sonraki aşamada, gliserolden ayrılmış ester içerisinde dağılmış kirletici maddeleri (katalizör, gliserol ve alkol gibi) ayırmak için distile su ile saflaştırma işlemi yapılmıştır. En az sekiz saat sonra bekleme sonrası ester tabakası içinde kalan su moleküllerinin buharlaştırılması için 2 saat boyunca 100 °C üzerine kadar ısıtılmıştır. Ester veriminin yüzdesi, ester katmanının kütlesi ile kullanılan keten tohumu yağının kütlesi karşılaştırılarak Denklem (1) yardımıyla hesaplanmıştır [38]:

$$\text{Ester verimi (\%)} = \frac{\text{Elde edilen ester kütlesi (g)}}{\text{Harcanan yağ kütlesi (g)}} * 100 \quad (1)$$

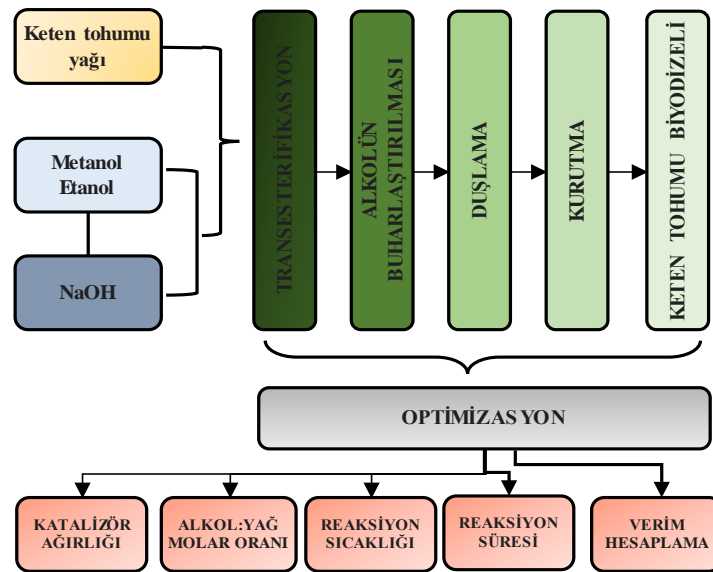
2.2.3 Optimizasyon

Bitkisel yağın alkole molar oranı, katalizör türü ve miktarı, reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı ve karıştırma hızı gibi transesterifikasyon parametrelerinin ester verimi yüzdesi üzerinde önemli bir etkisi vardır. Transesterifikasyon işleminin optimizasyonu, biyodizel üretim verimini önemli ölçüde artırabilir. Biyodizel üretim verimini değerlendirmek ve en uygun değerleri analiz etmek için optimizasyon yöntemleri kullanarak en düşük üretim maliyeti sağlanabilir [39]. Birçok optimizasyon metodu olmakla birlikte anlaşılır, herhangi bir ücret ve program kullanımı gerektirmemesi sebebiyle klasik metod tercih edilen bir yöntemdir. Bu çalışmada, NaOH katalizörü metanol ve etanol kullanılarak keten tohumu yağından biyodizel üretim sürecini optimize etmek için klasik optimizasyon metodolojisi gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon için seçilen bağımsız reaksiyon değişkenleri NaOH kütlesi, alkol:yağ molar oranı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresidir. Bu değişkenler için belirlenen aralıklar, deneysel tasarım için karşılık gelen değerlerle birlikte Şekil 2'de sunulmuştur.

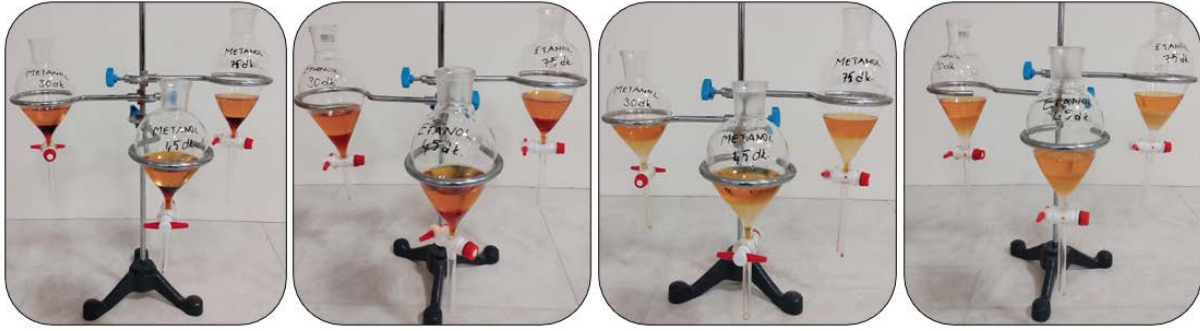
ALKOL ÇEŞİDİ	KATALİZÖR ÇEŞİDİ	KATALİZÖR KÜTLESİ (% wt.)	ALKOL:YAĞ MOLAR ORANI		REAKSİYON SICAKLIĞI (°C)		REAKSİYON SÜRESİ (dk.)		
			0.4	0.6	3:1	5:1	30	40	30
METANOL	SODYUM HİDROKSİT	0.8	1.0	7:1	9:1	50	60	60	75
		0.4	0.6	6:1	8:1	30	40	30	45
	SODYUM HİDROKSİT	0.8	1.0	10:1	12:1	50	60	60	75
		0.4	0.6	6:1	8:1	30	40	30	45

Şekil 2. Optimizasyon işlemlerinde tercih edilen parametreler ve sayısal değerler

Proses değişkenlerinin ve değer aralıklarının seçimi, mevcut uygulamalarla uyumlu ve keten tohumu yağı transesterifikasyonu hakkındaki sınırlı literatüre dikkate alınarak tespit edilmiştir. Literatür incelemesi neticesinde, verim ve maliyet hususlarını dengelemek için hammadde yağına 3 ila 12 arasında değişen bir molar oranı seçilmiştir. Etanol:yağ molar oranı metanol yağ molar oranlarına göre biraz yüksek seçilmiştir. Buna sebep olarak etanol:yağ düşük molar oranında reaksiyonu ürün tarafına doğru ilerletmek için yetersiz etanol konsantrasyonundan dolayı düşük reaksiyon hızı gliserol çökmesini gerçekleştirmediği veya zorlaştırdığı söylenebilir [40]. Biyodizel üretim çalışmalarında avantajları sebebiyle seçilen NaOH dozu bu çalışmada %0,4-1,0 wt. arasında kullanılmıştır. Transesterifikasyon verimliliğini ve enerji kaynaklarının korunmasını optimize etmek için 40-60°C sıcaklık aralığı belirlenmiştir. Keten tohumu yağı biyodizeli üretim optimizasyon aşamaları Şekil 3'te verilmiştir. Metil ve etil alkol kullanılarak yapılan optimizasyon çalışmalarına ait bazı görseller Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 3. Keten tohumu yağı biyodizeli üretim optimizasyon aşamaları



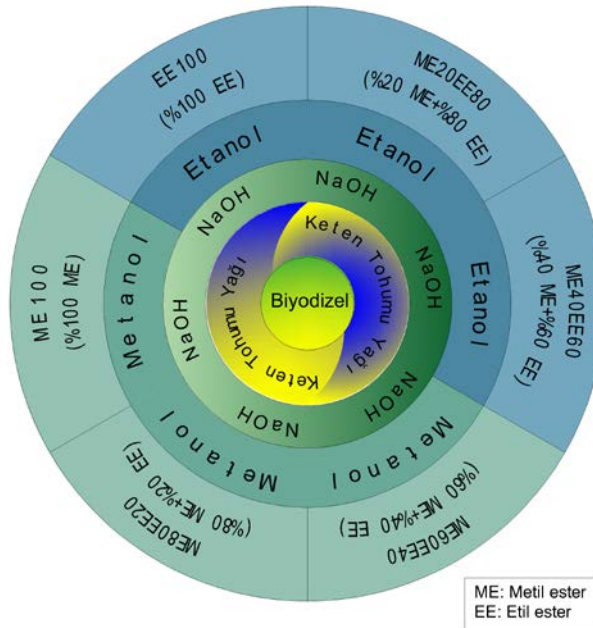
Şekil 4. Optimizasyon çalışmalarına ait görseller

2.2.4 Karışım biyodizel yakıtların hazırlanması

Her iki alkol ile optimizasyon sonucu elde edilen biyodizel yakıtlardan metanol ile üretilenlere metil ester (ME) etanol ile üretilenlere etil ester (EE) şeklinde isimlendirilmiştir. ME ve EE yakıtların birbirleri ile hacimsel olarak %80ME+%20EE (ME80EE20), %60ME+%40EE (ME60EE40), %40ME+%60EE (ME40EE60) ve %20ME+%80EE (ME20EE80) oranlarında karıştırılmıştır. Yakıtların adlandırılması ile ilgili görsel Şekil 5'te verilmiştir.

2.2.5 Yakıt özelliklerinin belirlenmesi

Hazırlanan ME20EE80, ME40EE60, ME60EE40, ME80EE20 karışım biyodizel yakıtların, ME100 ve EE100 saf biyodizellerin ve B0 dizel yakıtın yoğunluk (15°C'de) kinematik viskozite (40°C'de) ve ısı değerleri YOBÜ-BİLTEM'de test edilmiştir. Yoğunluk ölçümü yapılan cihazda ASTM D 1250 ve ISO 12185 standartlarına uygun olarak ölçüm yapılabilmektedir. Cihaz, ölçüm sıcaklığında su yoğunluğu için özgül ağırlık (t/4) ve 4°C'de su yoğunluğu için özgül ağırlık (t/t) hesaplaması yapabilmektedir.



Şekil 5. Karışım biyodizel yakıtların isimlendirilmesi

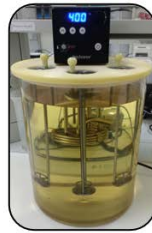
Yoğunluk ölçümünden önce cihaz ölçülecek sıcaklık olan 15°C'ye ulaşması sağlanmıştır. Cihaz tüpü içerisindeki kalıntıları gidermek amacıyla etanol ile temizlenmiştir. Cihazın iç duvarlarını ıslatmak için ölçümlerden önce numunelerin 2 mL'si yoğunluk hücresinden geçirilmiştir. Ölçüm hücresi, her ölçüm alınmadan önce bir yakıt numunesi ile yeniden doldurulmuştur. Daha sonra hücre ölçüm sıcaklığı olan 15°C'ye ayarlanmış ve 2 mL yakıtla doldurulmuştur. Her yakıt numunesi için yoğunluk değerinin okuması 3 kez gerçekleştirilmiş ve raporlanmak üzere ortalaması alınmıştır. Kinematik viskozite ölçümü yapılan cihaz ASTM D 445 standardına uygun olarak çalışmaktadır. Kinematik viskozite ölçümünden önce cihaz ölçülecek sıcaklık olan 40°C'ye kadar ısıtılmıştır. Cihaza batırılan viskozimetre cam kapillerler ölçüm tüpünün içindeki kalıntılar aseton-toluen-etanol karışımı ile temizlenmiştir. Viskozitesi tespit edilecek numune yakıt cam ölçüm tüpüne dökülmüş ve ölçülecek sıcaklığa ulaşması için yakıt ısıtılması sağlanmıştır. Cam ölçüm tüpünün üst kısmında bulunan balon bir puar yardımı ile doldurularak ters akışa bırakılmıştır. Akış süresi ölçülerek cam ölçüm tüpünün belirli sıcaklıklarının katsayıları ile çarpılmıştır ve sonuç raporlanmıştır. Isıl değer ölçümü yapılan cihazda EN 61010, EN 50082, EN 55014 ve EN 60555 standartlarına uygun olarak ölçüm gerçekleştirilmektedir. Ölçüm için yakıt (~0.1 g), yeterli basınçta (~30 bar) tam yanma için oksijenle doldurulmuş ve yeterli miktarda normal su (18-25°C ±1°C'de ~2000 mL) ile çevrelenmiş kalorimetre bombasının içinde yakılmıştır. Yanma ısısı suya aktarılarak kalorimetrede yükselen sıcaklık ölçülerek ısıl değer (MJ/kg) belirlenmiştir. Biyodizel yakıtların ve dizelin kinematik viskozite, yoğunluk ve ısıl değer özelliklerini tespit etmek için kullanılan cihazlara ait özellikler Tablo 1'de, aygıtlara ait görselleri ise Şekil 6'da verilmiştir.

Tablo 1. Yakıt özelliklerini ölçmek için kullanılan cihazlar

Özellik	Cihaz	Aralık	Birim	Hassasiyet	Üretici	Standart
Yoğunluk	Kem Kyoto DA-645	Yoğunluk: 0-3	g/cm ³	± 0.00005	Kem Kyoto Electronics, Japonya	EN ISO 3675
		Sıcaklık : 0-93	°C	± 0.03		EN ISO 12185
Kinematik viskozite	Polyscience 7306A12E	Ortam sıcaklığı-150	°C	± 0.05	Polyscience, USA	EN ISO 3104
Isıl Değer	IKA C 200 kalorimetre	Ölçüm tüpü: 1.2-10 0-40	mm ² /s MJ/kg	± 0.5 ± 0.1	IKA, UK	DIN 51900



(a)



(b)



(c)

Şekil 6. (a) Yoğunluk cihazı (b) Kinematik ölçüm cihazı (c) Kalorimetre

2.2.6 İstatiksel analiz

Bu çalışmada karışım biyodizel yakıtlara ait yoğunluk, kinematik viskozite ve ısıl değer yakıt özellikleriyle ilgili deneysel yollarla elde edilen değerler ile karışım yüzdelere göre hesaplanan değerler arasındaki ilişki istatistiksel

analiz yapılarak tespit edilmiştir. Mutlak hata, hata (%), belirlilik katsayısı (R^2) değerleri ve her bir özellik için oluşturulan denklem formlarının katsayıları Microsoft® Excel kullanılarak belirlenmiştir. Buradaki istatistik göstergeler Denklem (2) ve (3) kullanılarak hesaplanmıştır [41]:

$$\text{Mutlak hata} = |\text{Deneysel değer} - \text{Hesaplanan değer}| \quad (2)$$

$$\text{Hata (\%)} = \frac{\text{Mutlak hata}}{\text{Deneysel değer}} * 100 \quad (3)$$

III. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Yağ asidi kompozisyonu

Keten tohumu yağına ait yağ asidi bileşimi Shimadzu-QP2010 (Kyoto, Japonya) gaz kromatografisi (GC) sistemi ile kılcal kolon DB-5MS (30m x 0,32 mm x 0,25 mm) ve ağ kütle seçici dedektörü ile birleştirilmiş olarak analiz edilmiştir. Keten tohumu yağından alınmış 1 mL örneği otomatik örnekleyici aracılığıyla (1:10) giriş bölme oranına sahip bir bölme modu kullanılarak GC'ye enjekte edilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmış olup kolon akış hızı 1,5 mL/dak belirlenmiştir. Kolon sıcaklığı 10 °C/dak hızında 120 ila 300 °C arasında ayarlanmış ve enjektör sıcaklığı 250 °C'ye programlanmıştır. Keten tohumu yağına ait yağ asidi bileşimi Tablo 2'de verilmiştir.

Keten tohumu yağı esas olarak miristik, palmitik, stearik ve behenik asitten oluşan %12,48 doymuş yağ asidi, palmitoleik, oleik ve gondoik asit içeren %20,61 tekli doymamış yağ asidi, linoleik ve linolenik asitlerden meydana gelen %66,91 çoklu doymamış yağ asitten oluşur. Bu çalışmada kullanılan keten yağının yüksek oranda doymamış yağ asitleri içermektedir. Herhangi bir hammaddedeki yüksek doymamış yağ asidinin ester dönüşüm verimliliği artışında etkili olduğu bilinmektedir [42]. Oleik asit, linoleik asit ve linolenik asit gibi yüksek karbon uzunluğuna sahip yağ asitleri kinematik viskozite artışını önemli ölçüde etkilemektedir. Bunların aksine, yüksek miktarlarda çoklu doymamış yağ asitleri oksidatif stabiliteyi olumsuz yönde etkilemekte ve nitrojen oksit egzoz emisyonlarını artırmaktadır [43].

Tablo 2. Keten tohumu yağının yağ asidi kompozisyonu

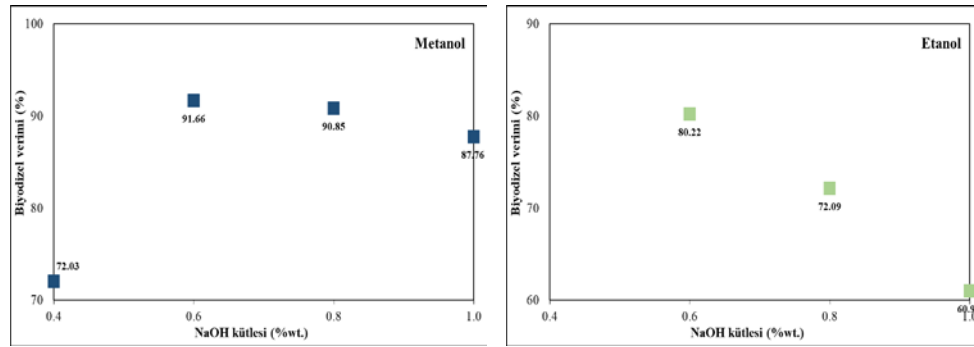
No	Yağ asidi	Molekül ağırlığı	Yapı	Keten tohumu Yağı (%)
1	Miristik	228	14:0	0.10
2	Palmitik	256	16:0	7.07
3	Palmitoleik	254	16:1	0.07
4	Stearik	284	18:0	5.11
5	Oleik	282	18:1	20.42
6	Linoleik	280	18:2	15.21
7	Linolenik	278	18:3	51.70
8	Gondoik	312	20:1	0.12
9	Behenik	340	22:0	0.20
	ΣDoymuş			12.48
	ΣTDYA			20.61
	ΣÇDYA			66.91

TDYA: Tekli doymamış yağ asidi
ÇDYA: Çoklu doymamış yağ asidi

3.2 Reaksiyon parametrelerinin optimizasyonu

3.2.1 Katalizör kütlesinin etkisi

Katalizör kütlesinin etkisini incelemek için, 100 gr keten tohumu yağına NaOH %0,4, 0,6, 0,8 ve 1,0 wt. olarak seçilmiştir. Diğer reaksiyon koşulları metanol ile yapılan denemelerde 5:1 metanol-yağ molar oranı, 50 °C reaksiyon sıcaklığı, 600 rpm karıştırma hızı ve 60 dakikalık reaksiyon süresinde sabit tutulmuştur. Etanol ile yapılan çalışmada 5:1 molar oranda ester gliserol ayrışması gözlemlenmediğinden farklı molar oran denemeleri sonucunda 8:1 etanol-yağ molar oranı ile çalışmaya başlanmıştır. Bu çalışmada kullanılan NaOH katalizörünün metanol ve etanol kullanımı elde edilen biyodizellerin verimi üzerindeki etkisi Şekil 7'de gösterilmiştir.

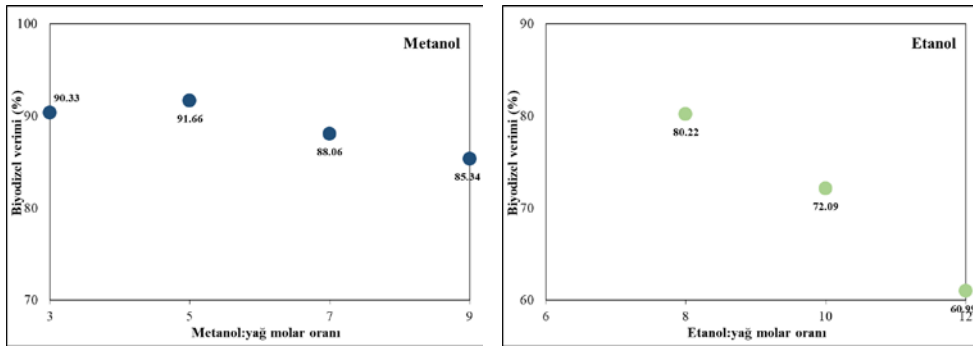


Şekil 7. Katalizör kütlesinin keten tohumu metil ester ve etil ester verimi üzerine etkisi

Maksimum keten tohumu yağı metil ester veriminin %0,6 wt. katalizör yüklemesinde %91,66 keten tohumu yağı etil esterim veriminin %0,6 wt. katalizör kütlesinde %80,22 olduğu gözlemlenmiştir. Katalizör kütlesindeki artış, biyodizel verimini artırmıştır ancak optimal eşiğin üzerine çıkmakla birlikte biyodizel veriminin azalmasına neden olmuştur. Etil ester verimi metil ester verimine göre oldukça düşük olduğu gözlemlenmektedir. Etanol ve NaOH reaksiyonunda sabunlaşmaya neden olan etoksit oluşumu çok hızlıdır. Etanolün daha düşük asitliği ve daha yüksek miktarda hidroksit iyonları nedeniyle sabunlaşma, etanol çözeltilerinde metanol çözeltilerine göre daha fazla gerçekleşebilir [44,45]. Bunların yanı sıra %0,4 wt. NaOH ve etanol ile yapılan denemede ester-gliserol ayrışımı gözlemlenmemiştir. Buna neden olarak, düşük miktarda katalizör tercih edildiğinde reaksiyon tamamlanamadığı ve ester oluşumu gerçekleşmediği ifade edilebilir [46].

3.2.2 Alkol:yağ molar oranının etkisi

Alkol:yağ molar oranı, katalitik performansı etkileyen dikkate değer bir faktördür. Stokiyometrik olarak 1 mol yağ, transesterifikasyon için 3 mol alkol ile reaksiyona girmekte ancak reaksiyonun doğası gereği tersinir olması nedeniyle ürün tarafındaki dengeyi sağlamak için daha fazla miktarda alkol gerekmektedir [12]. Alkol:yağ molar oranının etkisi metanol:yağ molar oranı 3:1-9:1, etanol:yağ molar oranı 6:1-12:1 arasında her bir alkol için 2:1 molar artışıyla incelenmiştir. Deneyler her iki alkol çeşidinde, NaOH yağın ağırlıkça %0,6'lık katalizör konsantrasyonu, 600 rpm karıştırma yoğunluğu ve 50 °C sıcaklıkta 60 dk. süreyle gerçekleştirilmiştir. Şekil 8, alkol:yağ molar oranının keten tohumu metil ester ve etil ester verimi üzerindeki etkisini göstermektedir.

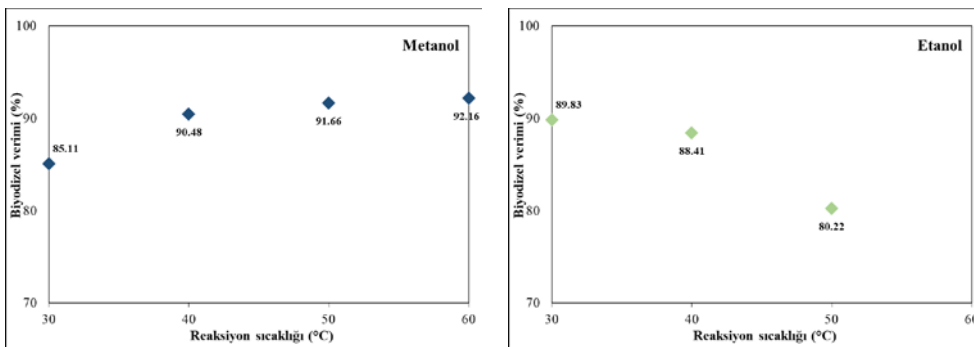


Şekil 8. Alkol:yağ molar oranının keten tohumu metil ester ve etil ester verimi üzerine etkisi

Şekil 8 incelendiğinde, en yüksek keten tohumu yağı metil ester veriminin 5:1 molar oranında %91,66 keten tohumu yağı etil esterim veriminin ise 8:1 molar oranında %80,22 olduğu belirlenmiştir. Alkol miktarındaki artış katalizör çözünürlüğünü arttırmakta ve biyodizel oluşumuna yönelik reaksiyonu desteklemektedir [46]. Aşırı alkol kullanımı trigliseritin monogliseritlere dönüşümünü kolaylaştırır da monogliserit, gliserolün biyodizel içindeki çözünürlüğünü artırarak gliseroliz reaksiyonuna neden olmaktadır. Böylece, reaksiyonun sonunda gliserol ile biyodizelin yerçekimsel olarak ayrılmasında zorluk gözlenmekte ve sonuç olarak biyodizel verimi düşmektedir [16]. Ayrıca, 6:1 molar oranında etanol ile yapılan denemede ester-gliserol ayrışımı gözlemlenmemiştir. Etanol ile yapılan deneylerde metanole göre daha yüksek miktarda alkol tüketilmiştir. Bunun nedeni, etanolün molar hacminin (25 °C’de 58,39 mL/mol), metanolün molar hacminden (25 °C’de 40,45 mL/mol) daha yüksek olmasıdır [20].

3.2.3 Reaksiyon sıcaklığının etkisi

Reaksiyon sıcaklığı ekonomik açıdan transesterifikasyon sürecini etkileyen en önemli parametrelerden biri olarak kabul edilmektedir. Bu çalışmada kenevir tohumu yağının transesterifikasyonu çeşitli sıcaklıklarda (30, 40, 50 ve 60 °C) gerçekleştirilmiştir. Tüm deneylerde, %0,60 NaOH wt., 6:1 metanol/yağ molar oranı-8:1 etanol/yağ molar oranı, 60 dk. reaksiyon süresi ve 600 rpm’lik karıştırma hızı kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığının keten tohumu metil ester ve etil ester verimi üzerindeki etkisi Şekil 9’da verilmiştir.

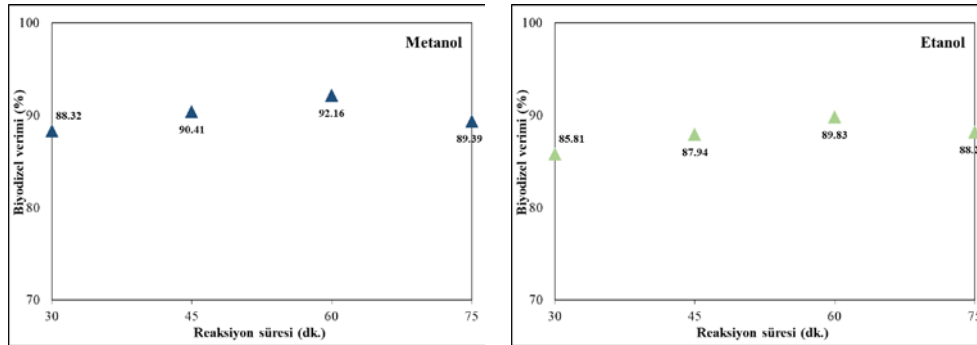


Şekil 9. Reaksiyon sıcaklığının keten tohumu metil ester ve etil ester verimi üzerine etkisi

Maksimum keten tohumu yağı metil ester veriminin 60 °C sıcaklıkta %92,16 keten tohumu yağı etil esterim veriminin 30 °C sıcaklıkta %89,83 olduğu tespit edilmiştir. Metanol ile yapılan testlerde sıcaklık artışı biyodizel verimini yükseltmiştir. Sıcaklık yükselişi metanolün yağdaki çözünürlüğünü artırmış ve reaksiyona giren moleküller arasındaki teması fazlaştırmış ve biyodizel verimini yükseltmiştir [47]. Etanol ile yapılan denemelerde ise sıcaklık artışı ile biyodizel verimi azalmıştır. Deneme sıcaklıklardan biri olan 60 °C reaksiyon sıcaklığında ester gliserol ayrışması oluşmamıştır. Valle ve ark. [48] etanol kullanılarak düşük sıcaklıklarda en yüksek verime sahip biyodizel üretimi gerçekleştirmişlerdir. Artan reaksiyon sıcaklığının sabunlaşma nedeniyle olumsuz etki yaptığını iddia etmişlerdir.

3.2.4 Reaksiyon süresinin etkisi

Reaksiyon süresi optimize edilmesi gereken önemli bir parametredir. Çünkü ester verimini etkilemede kritik bir rol oynamaktadır. Şekil 10'da 15 dk. aralıklarla 30-75 dk. arasında değişen reaksiyon süresinin keten tohumu yağı metil ester verimi ve etil ester verimine etkisi gösterilmiştir. Reaksiyon süresi dışındaki parametreler; %0,60 NaOH wt., 6:1 metanol/yağ molar oranı-8:1 etanol/yağ molar oranı, metanol için 60 °C, etanol için 30 °C reaksiyon sıcaklığı ve 600 rpm'lik karıştırma hızı olacak şekilde sabit alınmıştır. Her iki alkol kullanımında reaksiyon süresi 30 dakikadan 60 dakikaya çıktıkça ester verimleri artmıştır ancak reaksiyon süresi 75 dakikaya ulaşıldığında azalmıştır. Uzatılmış reaksiyon süresi, tersinir reaksiyonu desteklediği için biyodizel üretiminin azalmasına neden olarak esterlerin tükenmesine ve sabun üretimine neden olabilmektedir [49]. En yüksek keten tohumu yağı metil ester veriminin 60 dk. sürede %92,16 ve keten tohumu yağı etil esterim veriminin 60 dk. sürede %89.83 olduğu tespit edilmiştir



Şekil 10. Reaksiyon süresinin keten tohumu metil ester ve etil ester verimi üzerine etkisi

3.2.5 Optimum koşulların değerlendirilmesi

Keten tohumu yağına NaOH kullanılarak metil alkol ve etil alkol olmak üzere iki farklı alkol eşliğinde katalizör kütlesi, alkol:yağ molar oranı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi koşullarında klasik optimizasyon işlemi uygulanmıştır. Çalışmalar sonucunda her iki alkol için en yüksek biyodizel verimlerinin elde edildiği optimum reaksiyon koşulları Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. ME100 ve EE100 Biyodizel Yakıtların Optimum Reaksiyon Koşulları

Biyodizeller	Optimum reaksiyon koşulları				Verim (%)
	Katalizör miktarı (% wt.)	Alkol:Yağ molar oranı	Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Reaksiyon Süresi (dk.)	
ME100	0,6	5:1	60	60	92,16
EE100	0,6	8:1	30	60	89,83

Metil ester veriminin etil ester verimine göre %2,33'lük daha fazla verime sahip olduğu görülmektedir. Bunun nedeni etanoliz sırasında stabil emülsiyon oluşumudur. Metanolizde oluşan emülsiyonlar kolayca parçalanarak gliserol açısından zengin bir alt katman ve metil ester açısından zengin bir üst katman oluşturulmasıdır. Etil esterde, etanolde daha büyük polar olmayan grubun varlığı nedeniyle oluşan emülsiyonlar daha stabildir, bu durumda biyodizelin ayrılmasını ve saflaştırılmasını zorlaştırmaktadır [50]. Optimizasyon çalışmalarında elde edilen en yüksek verime sahip veriler ile 250 mL hacminde ME100-EE100 biyodizel üretilmiş ve karışım biyodizel yakıtlar elde edilmiştir. Karışım yakıtlar 40 mL cam kavanoz içerisinde yoğunluk, kinematik viskozite ve ısı değer tespiti için muhafaza edilmiştir. Saf motorin (B0) ve karışım biyodizel yakıtlar Şekil 11'de gösterilmiştir.



Şekil 11. Saf biyodizel yakıtlar (ME100-EE100), karışım biyodizel yakıtlar (ME20EE80-ME40EE60-ME60EE40-ME80EE20) ve saf dizel yakıt (B0)

3.2.6 Yakıt özelliklerinin tespiti

Yoğunluk

Yoğunluk birim hacim başına kütle olarak tanımlanır. Deneysel veriler ampirik doğrusal denklemle biyodizel karışımının bir fonksiyonu olarak ilişkilendirilmiştir. Ölçülen değerler kullanılarak regresyon analizinden elde edilen bu denklem yoğunluğun tahmin edilmesinde kullanılmıştır. Her bir yakıt ve karışım için ölçülen ve hesaplanan yoğunluk değerleri Tablo 4'te gösterilmiştir. Yoğunluk için biyodizel karışımının bir fonksiyonu olarak genel formu aşağıda Denklem (2)'de verilmiştir.

$$\rho = Ax + B \quad (2)$$

Burada; ρ yoğunluk (kg/m^3), A ve B katsayılar ve x biyodizel karışım oranıdır.

Tablo 4. Yakıtların hesaplanan ve ölçülen yoğunluk değerleri

Yakıtlar	Deneysel (kg/m ³)	Hesaplanan (kg/m ³)	Mutlak Hata	Hata (%)	Metanol (%)			Etanol (%)		
					A	B	R ²	A	B	R ²
B0	822.70	-	-	-						
EE100	885.85	-	-	-						
ME20EE80	887.72	887.67	0.048	0.0054	0.0888	885.96	0.997	0.0888	885.96	0.997
ME40EE60	889.61	889.49	0.116	0.0130						
ME60EE40	891.11	891.31	0.206	0.0231						
ME80EE20	893.14	893.13	0.002	0.0002						
ME100	894.96	-	-	-						

Biyodizel yoğunluğu EN 14214 standardına göre 15 °C'de 0,860 ile 0,900 g/cm³ aralığında belirlenmiştir. Bu çalışmada üretilen biyodizellerin yoğunlukları bu değerler arasındadır. Biyodizeller arasında etanol ile üretilen biyodizelin (EE100) yoğunluğu en düşük olanıdır ve metanol ile üretilen biyodizelin (ME100) yoğunluğu ise en yüksek olanıdır. Etanolün yoğunluğunun metanolün yoğunluğuna göre daha düşük olması bu farkı oluşturabilir. Dizel yakıt (B0) yoğunluğu biyodizellere göre daha düşüktür. Biyodizelin yoğunluğu çok daha fazla olmasına rağmen, enerji içeriği dizel yakıtı göre hem hacim hem de kütle bazında daha düşüktür. Böylece, motordan aynı gücü elde etmek için yanma odasına daha fazla yakıtın enjekte edilmesini gerektirmekte ve bu durumda yakıt tüketimini arttırmaktadır [41]. Tablo 4 incelendiğinde; katsayılar, R² ve regresyon analizinden hesaplanan yoğunluk değerleri, ölçülen yoğunluk değerleri, ölçülen ve hesaplanan yoğunluk değerleri arasındaki mutlak ve % hata gösterilmektedir. Karışım biyodizeller için ölçülen ve tahmin edilen değerler arasındaki maksimum hata %0,0231 ve R² ise 0,997 olarak tespit edilmiştir. Ölçülen ve tahmin edilen değerler arasında kayda değer bir uyum vardır.

Kinematik viskozite

Kinematik viskozite biyodizelin karakteristik ve temel fiziksel özelliğidir. Deneysel veriler, ampirik ikinci derece denklemle biyodizel karışımının bir fonksiyonu olarak ilişkilendirilmiştir. Lineer bir denklem verilere tam olarak uymadığından daha yüksek dereceli denklemlerin kullanılmasına ihtiyaç duyulmuştur. Ölçülen değerler kullanılarak regresyon analizinden elde edilen bu denklem kinematik viskozitenin tahmin edilmesinde kullanılmıştır. Her bir yakıt ve karışım için ölçülen ve hesaplanan kinematik viskozite değerleri Tablo 5'te verilmiştir. Kinematik viskozite için biyodizel karışımının bir fonksiyonu olarak genel formu aşağıda Denklem (3)'de verilmiştir.

$$\eta = Ax^2 + Bx + C \quad (3)$$

Burada, η kinematik viskozite (mm²/s), A, B ve C katsayılar ve x biyodizel karışım oranıdır. Kinematik viskozite değeri belirli bir aralıkta olmalıdır. Bu aralık 40 °C'de Avrupa ve Amerika standartlarına göre sırasıyla 3,5-5,0 mm²/s ve 1,9-6,0 mm²/s arasındadır. Tablo 5'de görüldüğü gibi biyodizellerin viskoziteleri 4,150-4,242 mm²/s aralığında değişmekte olup dizel yakıtınkinden daha yüksektir. ME100 yakıtın kinematik viskozite değeri EE100 kinematik viskozite değerinden %2,22 daha büyüktür. Yüksek viskozite değeri enjeksiyonda daha büyük damlacıklar oluşturma eğilimindedir ve bu da zayıf atomizasyona neden olur. Bu durum yakıt tüketimini, motor tortularını, enjektörlerin ve yakıt pompalarının aşınmasını, egzoz dumanını ve emisyonu artırır [51]. Öte yandan düşük yakıt viskozitesi sızıntıya ve yetersiz yağlamaya neden olabilir [52]. Tablo 5 incelendiğinde; katsayılar, R²

ve regresyon analizinden hesaplanan kinematik viskozite değerleri, ölçülen kinematik viskozite değerleri, ölçülen ve hesaplanan kinematik viskozite değerleri arasındaki mutlak ve % hata gösterilmektedir. Karışım biyodizeller için ölçülen ve tahmin edilen değerler arasındaki maksimum hata %0,022 ve R^2 ise 0,9901 olarak tespit edilmiştir.

Tablo 5. Yakıtların hesaplanan ve ölçülen kinematik viskozite değerleri

Yakıtlar	Deneysel (mm ² /s)	Hesaplanan (mm ² /s)	Mutlak Hata	Hata (%)	Metanol (%)				Etanol (%)			
					A	B	C	R ²	A	B	C	R ²
B0	2,810	-	-	-								
EE100	4,150	-	-	-								
ME20EE80	4,161	4,169	0,008	0,1923	} 1x10 ⁻⁵	-0,0021	4,2515	0,9901	} 1x10 ⁻⁵	-0,0004	4,2515	0,9901
ME40EE60	4,172	4,187	0,015	0,3595								
ME60EE40	4,184	4,206	0,022	0,5231								
ME80EE20	4,215	4,224	0,009	0,2135								
ME100	4,242	-	-	-								

Isıl değer

Isıl değer yakıttan elde edilen enerji miktarını gösterir. Biyodizel yakıtının kontrollü ve hesaplanmış koşullarda tamamen yakılması durumunda yanma sonucu açığa çıkan birim miktar içindeki biyodizel termal içeriğidir [41]. Deneysel veriler ampirik doğrusal denklemle biyodizel karışımının bir fonksiyonu olarak ilişkilendirilmiştir. Ölçülen değerler kullanılarak regresyon analizinden elde edilen bu denklem ısıl değer tahmin edilmesinde kullanılmıştır. Her bir yakıt ve karışım için ölçülen ve hesaplanan ısıl değerler Tablo 6'da gösterilmiştir. Isıl değer için biyodizel karışımının bir fonksiyonu olarak genel formu aşağıda Denklem (4)'de verilmiştir.

$$H = Ax + B \quad (4)$$

Burada; H ısıl değer (MJ/kg), A ve B katsayılar ve x biyodizel karışım oranıdır. Hem ASTM D6751 standardında hem de EN 14214 standardında ısıl değere ilişkin bir spesifikasyon içermemektedir. Önemli miktarda oksijen içeriğinden dolayı, tüm kaynaklardan elde edilen biyodizelin, petrol dizelinden yaklaşık %10 daha düşük kütle enerji içeriğine (MJ/kg) sahip olduğu genel olarak kabul edilmektedir [53]. Tablo 6'de görüldüğü gibi EE100 yakıtın ısıl değeri ME100 ısıl değerinden %0,54 daha fazladır. Yağ asidi etil esteri (FAEE), bir karbon ve iki hidrojen atomunun fazlalığı nedeniyle yağ asidi metil esterinden (FAME) daha yüksek bir ısıtma değeri gösterir. Genellikle bu özellik karbon atomları ile artar, doymamışlık derecesi ile azalır [54].

Tablo 6. Yakıtların hesaplanan ve ölçülen ısıl değerleri

Yakıtlar	Deneysel (MJ/kg)	Hesaplanan (MJ/kg)	Mutlak Hata	Hata (%)	Metanol (%)			Etanol (%)		
					A	B	R ²	A	B	R ²
B0	45,872	-	-	-						
EE100	40,091	-	-	-						
ME20EE80	40,042	40,0472	0,0052	0,0130	} -0,002	40,083	0,9989	} 0,002	39,883	0,9989
ME40EE60	40,003	40,0034	0,0004	0,0010						
ME60EE40	39,965	39,9596	0,0054	0,0135						
ME80EE20	39,921	39,9158	0,0052	0,0130						
ME100	39,872	-	-	-						

Tablo 6 incelendiğinde; katsayılar, R^2 ve regresyon analizinden hesaplanan ısıl değerler, ölçülen ısıl değerler, ölçülen ve hesaplanan ısıl değerleri arasındaki mutlak ve % hata gösterilmektedir. Saf biyodizeller ve karışım

biyodizeller için ölçülen ve tahmin edilen değerler arasındaki maksimum hata %0,013 ve R^2 ise 0,9989 olarak tespit edilmiştir.

IV. SONUÇLAR

Bu çalışmanın amacı, klasik optimizasyon tekniği sonucu en yüksek verim ile elde edilen keten tohumu yağı metil ve etil esterinin karıştırılması durumunda yoğunluk, viskozite ve ısı değerinin nasıl değiştiğini karakterize etmektir. Bu nedenle iki saf biyodizel, dört adet karışım biyodizel yakıt ve saf dizel yakıtın yoğunluk, viskozitenin ve ısı değerinin belirlenmiştir. Karışımların yoğunluk, viskozite ve ısı değerlerini tahmin etmek için ölçülen değerler kullanılarak doğrulanan genelleştirilmiş ve ampirik denklemler oluşturulmuştur. Sonuçlara göre aşağıdaki çıkarımları yapmak mümkündür.

- Optimizasyon çalışmaları sonucunda %0,60 NaOH wt., 6:1 metanol/yağ molar oranı, 60°C reaksiyon sıcaklığı ve 60 dakika reaksiyon süresi koşullarında en yüksek keten tohumu yağı metil ester verimi %92,16, %0,60 NaOH wt., 8:1 etanol/yağ molar oranı, 30°C reaksiyon sıcaklığı ve 60 dk. reaksiyon süresi koşullarında maksimum keten tohumu yağı etil ester verimi %89,83 olarak tespit edilmiştir.
- Yakıt yoğunlukları arasında en düşük yoğunluk dizel yakıtı aittir. ME100 yakıtın yoğunluğu EE100 saf biyodizele göre daha yüksektir. Bu nedenle ME100 konsantrasyonunun artmasıyla karışımın yoğunluğu da artmaktadır. Dizel yakıtın viskozitesi biyodizellere göre daha düşüktür. EE100 yakıtın viskozitesi ME100 saf biyodizele göre daha düşüktür. Karışım içerisinde etanol biyodizelinin artışı yakıtın kinematik viskozitesini düşürmektedir. En yüksek ısı değeri dizel yakıtı aittir. EE100 yakıtının ısı değeri ME100 saf biyodizele göre daha yüksektir. Karışım içerisinde etanol biyodizelinin artışı yakıtın ısı değerini artırmaktadır.
- Karışım biyodizellerin yoğunluk, kinematik viskozite ve ısı değerleri için ölçülen ve tahmin edilen değerler arasındaki maksimum hata-belirlilik katsayısı sırasıyla %0,0231-0,997, %0,022-0,9901 ve %0,013-0,9989 olarak belirlenmiştir. Ölçülen ve tahmin edilen değerler arasındaki bağıntı kinematik viskozitede ikinci derece denklemle ilişkilendirilirken, yoğunluk ve ısı değeri lineer bir denklemle uyum sağlanmıştır.
- Keten tohumu yağı gerek biyodizel verimliliği gerekse yakıt özellikleri açısından toplumsal, çevresel ve finansal faydalara sahip olabilecek dizel ikame yakıtı olarak tanımlanabilir. Gelecekte üçlü yakıt karışımları (dizel + metil ester + etil ester) için yakıt özelliklerinin ampirik modelleri geliştirilebilir. Nanopartiküller dizel motor özelliklerinde önemli iyileşme göstermektedir. Bu üçlü karışımlara nanopartikül eklenerek dördümlü karışımların viskozitesi ve yoğunluğu izlenmelidir. Farklı hammaddelerden elde edilen metil ester ve etil esterlere farklı oranda karşılaştırılması bu araştırmanın gelecekteki kapsamı arasında düşünülebilir. Ayrıca yapay zeka ve makine öğrenimi ile birleştirilerek geliştirilebilir.

TEŞEKKÜR

TÜBİTAK 2209-A Üniversite Öğrencileri Araştırma Projeleri Destekleme Programı kapsamında verilen projeye desteğine teşekkür ederiz (Proje No: 1919B012212243).

KAYNAKLAR

1. Sodhi AK, Tripathi S, Kundu K (2017) Biodiesel production using waste cooking oil: a waste to energy conversion strategy. *Clean Technol Environ Policy* 19:1799-1807. <https://doi.org/10.1007/s10098-017-1357-6>
2. Budhraj N, Pal A, Mishra RS (2022) Parameter optimization for enhanced biodiesel yield from Linum usitatissimum oil through solar energy assistance. *Biomass Convers Biorefin* 1-16. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-03649-w>
3. Ennetta R, Soyhan HS, Koyunoğlu C, Demir VG (2022) Current technologies and future trends for biodiesel production: a review. *Arab J Sci Eng* 47(12):15133-15151. <https://doi.org/10.1007/s13369-022-07121-9>
4. Zafar MW, Shahbaz M, Hou F, Sinha A (2019) From nonrenewable to renewable energy and its impact on economic growth: the role of research & development expenditures in Asia-Pacific Economic Cooperation countries. *J Clean Prod* 212:1166-1178. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.081>
5. Osman AI, Chen L, Yang M, Msigwa G, Farghali M, Fawzy S, Rooney DW, Yap PS (2023) Cost, environmental impact, and resilience of renewable energy under a changing climate: a review. *Environmental Chemistry Letters* 21(2):741-764. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01532-8>
6. Manimegalai V, Rukkumani V, Gayathri A, Pandiyan P, Mohanapriya V (2023) An Overview of Global Renewable Energy Resources, 2(2.4). In: Sailesh I, Anand N, Mohd N, Fadi A (eds) *Renewable Energy and AI for Sustainable Development*, CRC Press, Boca Raton, ss 2-5.
7. Islam A, Malek A, Teo SH, Marwani HM, Rahman MM, Asiri AM, Aziziur M, Khan R, Taufiq-Yap YH, Awwal MR (2023) Smart materials for CO₂ conversion into renewable fuels and emission reduction. *Sustain Mater Technol* e00636. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2023.e00636>
8. Puchakayala HC, Viswanathan A, Abrar I, Rajamohan N (2023) Maximizing the potential of biodiesel through nanoparticle assistance: A review of key factors affecting performance and emissions. *Sustain Energy Technol Assessments* 60, 103539. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2023.103539>
9. Guo M, Jiang W, Ding J, Lu J (2022) Highly active and recyclable CuO/ZnO as photocatalyst for transesterification of waste cooking oil to biodiesel and the kinetics. *Fuel* 315, 123254. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123254>
10. Silva Jr JL, Celestino MS, Taranto OP, Santana HS (2024) Smart scale-up of micromixers for efficient continuous biodiesel synthesis: A numerical study for process intensification. *Chem Eng Process: Process Intensif* 196, 109664. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2024.109664>
11. Arora R, Nigha KS, Verma P, Wanchoo RK, Toor AP (2024) Microalgal synthesis of the biodiesel employing simultaneous extraction and esterification via heterogeneous catalyst. *J Indian Chem Soc* 101(2), 101123. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2024.101123>
12. Brahma S, Nath B, Basumatary B, Das B, Saikia P, Patir K, Basumatary S (2022) Biodiesel production from mixed oils: A sustainable approach towards industrial biofuel production. *Chem Eng J Adv* 10, 100284. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.100284>
13. Basumatary SF, Patir K, Das B, Saikia P, Brahma S, Basumatary B, Basumatary S (2022) Production of renewable biodiesel using metal organic frameworks based materials as efficient heterogeneous catalysts. *J Clean Prod* 358, 131955. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131955>
14. Qamar OA, Jamil F, Hussain M, Bae S, Inayat A, Shah NS, Waris A, Akhter P, Kwon EE, Park YK (2023) Advances in synthesis of TiO₂ nanoparticles and their application to biodiesel production: A review. *Chem Eng J* 460, 141734. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141734>
15. Dwivedi G, Jain S, Shukla AK, Verma P, Verma TN, Saini G (2022) Impact analysis of biodiesel production parameters for different catalyst. *Environ Develop Sustain* 1-21. <https://doi.org/10.1007/s10668-021-02073-w>
16. Lam MK, Lee KT (2011) Mixed methanol-ethanol technology to produce greener biodiesel from waste cooking oil: A breakthrough for SO₄²⁻/SnO₂-SiO₂ catalyst. *Fuel Process Technol* 92(8). <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.04.012>
17. Arzamendi G, Campo I, Arguinarena E, Sánchez M, Montes M, Gandía LM (2007) Synthesis of biodiesel with heterogeneous NaOH/alumina catalysts: comparison with homogeneous NaOH. *Chem Eng J* 134(1-3): 123-130. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.03.049>
18. Musa IA (2016) The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process. *Egypt J Pet* 25(1):21-31. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2015.06.007>
19. Sanli H, Alptekin E, Canakci M (2019) Production of fuel quality ethyl ester biodiesel: 1. Laboratory-scale optimization of waste frying oil ethanolsis, 2. Pilot-scale production with the optimal reaction conditions. *Waste Biomass Valori* 10:1889-1898. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0195-z>

20. Aslan V, Eryılmaz T (2020) Polynomial regression method for optimization of biodiesel production from black mustard (*Brassica nigra* L.) seed oil using methanol, ethanol, NaOH, and KOH. *Energy* 209, 118386. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118386>
21. Ramírez-Verduzco LF, Hernández-Sánchez MJ (2024) Group contribution method for predicting viscosity of alkyl esters and biodiesel. *Fuel* 357, 129666. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129666>
22. Corach J, Colman M, Sorichetti PA, Romano SD (2017) Kinematic viscosity of soybean biodiesel and diesel fossil fuel blends: Estimation from permittivity and temperature. *Fuel* 207:488-492. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.06.102>
23. Sarin A, Sharma N, Devgan K, Singh M (2021) Study of kinematic viscosity and density of biodiesels exposed to radiations. *Mater Today Proc*, 46:5516-5522. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.257>
24. Ferreira AG, Talvera-Prieto NMC, Portugal AA, Moreira RJ (2021) Models for predicting viscosities of biodiesel fuels over extended ranges of temperature and pressure. *Fuel* 287, 119544. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119544>
25. Gülüm M, Bilgin A (2017) Measurements and empirical correlations in predicting biodiesel-diesel blends' viscosity and density. *Fuel* 199:567-577. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.001>
26. Bhuiya MMK, Rasul MG, Khan MMK, Ashwath N, Azad AK, Hazrat MA (2016) Prospects of 2nd generation biodiesel as a sustainable fuel–Part 2: Properties, performance and emission characteristics. *Renew Sustain Energy Rev* 55:1129-1146. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.086>
27. Ramírez-Verduzco LF, Rodríguez-Rodríguez JE, del Rayo Jaramillo-Jacob A (2012) Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition. *Fuel* 91(1):102-111. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2011.06.070>
28. Sajjadi B, Raman AAA, Arandiyan H (2016) A comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel: Composition, specifications and prediction models. *Renew Sustain Energy Rev* 63:62-92. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.035>
29. Bukkarapu KR, Krishnasamy A (2022) Predicting engine fuel properties of biodiesel and biodiesel-diesel blends using spectroscopy based approach. *Fuel Process Technol* 230, 107227. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107227>
30. Mujtaba MA, Kalam MA, Masjuki HH, Razzaq L, Khan HM, Soudagar MEM, Gul M, Ahmed W, Raju VD, Kumar R, Ong HC (2021) Development of empirical correlations for density and viscosity estimation of ternary biodiesel blends. *Renew Energy* 179:1447-1457. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2021.07.121>
31. Pham, MT, Hoang AT, Le AT, Al-Tawaha ARMS, Dong VH, Le VV (2018) Measurement and prediction of the density and viscosity of biodiesel blends. *Int J Technol* 9(5):1015-1026
32. Wang L, Wang H, Fan J, Han Z (2023) Synthesis, catalysts and enhancement technologies of biodiesel from oil feedstock—A review. *Sci Total Environ*, 903, 166982. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166982>
33. Şahin S, Ögüt H (2018) Investigation of the effects of linseed oil biodiesel and diesel fuel blends on engine performance and exhaust emissions. *Int J Automot Eng Technol* 7(4):149-157
34. Danish M, Ahmad T, Ayoub M, Geremew B, Adeloju S (2020) Conversion of flaxseed oil into biodiesel using KOH catalyst: Optimization and characterization dataset. *Data Brief* 29, 105225. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.03.036>
35. Etim AO, Musonge P, Eloka-Eboka AC (2022) Process optimization of bio-alkaline catalysed transesterification of flax seed oil methyl ester. *Sci Afr* 16, e01275. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2022.e01275>
36. Sanli H, Alptekin E, Canakci M (2019) Production of fuel quality ethyl ester biodiesel: 1. Laboratory-scale optimization of waste frying oil ethanolysis, 2. Pilot-scale production with the optimal reaction conditions. *Waste Biomass Valor* 10:1889-1898. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0195-z>
37. Farokhnia, A., Jokar, S. M., Parvasi, P., & Kim, A. S. (2022). A novel design for biodiesel production from methanol+ mutton bone fat mixture. *Biotechnol Biofuels Bioprod* 15(1), 130. <https://doi.org/10.1186/s13068-022-02229-4>
38. Sebayang AH, Ideris F, Silitonga AS, Shamsuddin AH, Zamri MFMA, Pulungan MA, Siahaan S, Alfansury, M, Kusumo F, Milano J (2023) Optimization of ultrasound-assisted oil extraction from *Carica candamarcensis*; A potential Oleaginous tropical seed oil for biodiesel production. *Renew Energy*, 211: 434-444. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.04.099>
39. Sun X, Opulencia MJC, Alexandrovich TP, Khan A, Algarni M, Abdelrahman A (2022). Modeling and optimization of vegetable oil biodiesel production with heterogeneous nano catalytic process: Multi-layer perceptron, decision regression tree, and K-Nearest Neighbor methods. *Environmental Technology & Innovation* 27, 102794
40. Noipin K, Kumar S (2015) Optimization of ethyl ester production assisted by ultrasonic irradiation. *Ultrason Sonochem* 22:548-558. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2014.07.019>

41. Alptekin E, Canakci M (2008) Determination of the density and the viscosities of biodiesel–diesel fuel blends. *Renew Energy* 33(12):2623-2630. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2008.02.020>
42. Krishnamurthy KN, Sridhara SN, Kumar CA (2018) Synthesis and optimization of *Hydnocarpus wightiana* and dairy waste scum as feed stock for biodiesel production by using response surface methodology. *Energy* 153:1073-1086. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.04.068>
43. Aslan V (2023) Fuel characterization, engine performance characteristics and emissions analysis of different mustard seed biodiesel: An overview. *J Biotech* 370:12-30. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2023.05.006>
44. Reyero I, Arzamendi G, Zabala S, Gandía LM (2015) Kinetics of the NaOH-catalyzed transesterification of sunflower oil with ethanol to produce biodiesel. *Fuel Process Technol* 129:147-155. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.09.008>
45. Eze VC, Harvey AP, Phan AN (2015) Determination of the kinetics of biodiesel saponification in alcoholic hydroxide solutions. *Fuel* 140:724-730. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.001>
46. Sultana S, Khalid A, Ahmad M, Zuhairi AA, Teong LK, Zafar M, Hassan FU (2014) The production, optimization, and characterization of biodiesel from a novel source: *Sinapis alba* L. *Int J Green Energy* 11(3):280-291. <https://doi.org/10.1080/15435075.2013.772520>
47. Muthukumar C, Praniash R, Navamani P, Swathi R, Sharmila G, Kumar NM (2017) Process optimization and kinetic modeling of biodiesel production using non-edible *Madhuca indica* oil. *Fuel* 195:217-225. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.01.060>
48. Valle PW, Rezende TF, Souza RA, Fortes IC, Pasa VM (2009) Combination of fractional factorial and Doehlert experimental designs in biodiesel production: Ethanolysis of *Raphanus sativus* L. var. *oleiferus* stokes oil catalyzed by sodium ethoxide. *Energy and Fuels* 23(10):5219-5227. <https://doi.org/10.1021/ef900468p>
49. Silitonga AS, Masjuki HH, Ong HC, Yusaf T, Kusumo F, Mahlia TMI (2016) Synthesis and optimization of *Hevea brasiliensis* and *Ricinus communis* as feedstock for biodiesel production: A comparative study. *Ind Crops Prod* 85:274-286. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.03.017>
50. Nain P, Jaiswal SK, Prakash NT, Prakash R, Gupta SK (2020) Influence of acyl acceptor blends on the ester yield and fuel properties of biodiesel generated by whole-cell catalysis of cottonseed oil. *Fuel* 259, 116258. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116258>
51. Folayan AJ, Anawe PAL, Aladejare AE, Ayeni AO (2019) Experimental investigation of the effect of fatty acids configuration, chain length, branching and degree of unsaturation on biodiesel fuel properties obtained from lauric oils, high-oleic and high-linoleic vegetable oil biomass. *Energy Rep* 5:793-806. <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.06.013>
52. Ghazali WNMW, Mamat R, Masjuki HH, Najafi G (2015) Effects of biodiesel from different feedstocks on engine performance and emissions: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 51:585-602. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.031>
53. Hoekman SK, Broch A, Robbins C, Cenicerros E, Natarajan M (2012) Review of biodiesel composition, properties, and specifications. *Renew Sustain Energy Rev* 16(1):143-169. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.143>
54. Llamas A, Al-Lal AM, García-Martínez MJ, Ortega MF, Llamas JF, Lapuerta M, Canoira L (2017) Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) produced in the combustion of fatty acid alkyl esters from different feedstocks: Quantification, statistical analysis and mechanisms of formation. *Sci Total Environ* 586:446-456. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.180>