Ali ÖZULUYOL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MAKİNE EĞİTİMİ ANABİLİMDALI

Danışman

Prof. Dr. Mustafa ACAROĞLU

Konya, 2008

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PAMUK YAĞI METİL ESTERİNDE OKSİDASYON KATKI MADDELERİNİN YAKIT ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

ALİ ÖZULUYOL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MAKİNE EĞİTİMİ
OTOMOTİV ANABİLİM DALI

Danışman
Prof. Dr. Mustafa ACAROĞLU
Konya, 2008

Bu tez … / … / 2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mustafa ACAROĞLU
(Danışman)

Yrd. Doç. Dr. Ali KAHRAMAN
(Üye)

Yrd. Doç. Dr. Recai KUŞ
(Üye)

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PAMUK YAĞI METİL ESTERİNDE OKSİDASYON KATKI MADDELERİNİN YAKIT ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Ali ÖZULUYOL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
MAKİNE EĞİTİMİ
OTOMOTİV ANABİLİM DALI

Danışman
Prof. Dr. Mustafa ACAROĞLU

Konya, 2008

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PAMUK YAĞI METİL ESTERİNDE OKSİDASYON KATKI MADDELERİNİN YAKIT ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Ali ÖZULUYOL
Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Makine Eğitimi Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ACAROĞLU
2008. 84 Sayfa

Jüri: Prof. Dr. Mustafa ACAROĞLU
Yrd. Doç. Dr. Ali KAHRAMAN
Yrd. Doç. Dr. Recai KUŞ

Şimdiye kadar, Türkiye' de biyomotorin konusunda yapılan bilimsel çalışmaların çoğunluğunu, farklı yağlardan değişik yöntemlerle biyomotorin üretme ve bunu değişik şekillerde içten yanmalı motorlarda deneme çalışmaları oluşturmaktadır. Bu tür çalışmalarda üretilen biyomotorin yakıtının bazı özellikleri ve motor performansları karşılaştırılmıştır. Ancak oksidasyon kararlılığı, biyomotorin yakıtları için bir sorundur. Bazı biyomotorinler, diğerlerine göre daha kararlıdır. Zayıf olan kararlılık, biyomotorinin bünyesindeki yapışkanları ve tortuları artırarak yakıt filtresinin tıkanmasına neden olabilir. Yakıtın yoğunluğunu, viskozitesini ve oksidasyon kararlılığını karşılaştırmak, sözü edilen biyomotorin yakıtının oksitlenip oksitlenmediği hakkında fikir sahibi olunmasını sağlar.

Bu çalışmada, ülkemizde özellikle Güneydoğu Anadolu ve Çukurova bölgesinde önemli bir geçim kaynağı ve ayrıca önemli bir yağ potansiyeli olan pamuk bitkisinden elde edilen pamuk yağı metil esteri (PYME) kullanılmıştır.

Üretim esnasında, en yaygın olarak kullanılan metot olan transesterifikasyon yöntemi kullanılmıştır.

Üretilen PYME'nin yoğunluk, viskozite ve oksidasyon değerleri, belirli aralıklarla ölçülerek yakıtın içerisine ilave edilen katkı maddesinin, yakıt özelliklerine etkisi takip edilmiştir.

Sonuç olarak, PYME'nin içerisine ilave edilen oksidasyon önleyici katkı maddesinin (TBHQ) yakıtın oksidasyon kararlılığını istenilen değerlere ulaştırmada yetersiz olduğu, oksidasyon kararlılığını yükseltmek için ilave edilen katkı maddesinin miktarının fazlalaştırılması gerektiği veya kullanılan oksidasyon önleyici katkı maddesinin farklı türlerinin kullanılmasının uygun olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelime: Pamuk yağı, Biyomotorin, Katkı maddesi, TBHQ, Yakıt özellikleri, Oksidasyon,

ABSTRACT

Master Thesis

THE INFLUENCE OF OXIDATION ADDITIVES TO THE FUEL PROPERTIES IN COTTONSEED OIL MTHYL ESTER

Ali ÖZULUYOL

Selçuk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Mechanical Education Department

Supervisor : Prof. Dr. Mustafa ACAROĞLU
2008. 84 Pages

Jury : Prof. Dr. Mustafa ACAROĞLU
Assist. Prof. Dr. Ali KAHRAMAN
Assist. Prof. Dr. Recai KUŞ

Up to the present time, the majority of the scientific studies that are carried out on the subject of biodiesel, is composed of producing of from various types of vegetable oils with different methods and experimentation of this in the internal combustion engines in different forms. Some of the features of biodiesel fuel that is produced in these sorts of studies and the engine performances are compared. However, the oxidation stability of biodiesel fuels is an industrial problem. Some of biodiesel fuels are more stabilized than the others. Poor stability can increase the gums and the residue within the biodiesel and cause fuel filter to be clogged. Comparison of density, viscosity and oxidation stability of the fuel provides us to maintain an opinion about whether above-mentioned biodiesel fuel is oxidized or not.

In this study, cotton seed oil methyl ester (COME) which is obtained from cotton plant that is an important means of living in our country especially in the Southeast Anatolia and Çukurova Regions and also has an outstanding potential oil value, was used. During the production, the most widely used method – transesterification method was used.

By measuring the density, viscosity and oxidation values of COME product at particular intervals, influence of additive on the fuel properties that was added to fuel was monitored.

In conclusion, it is observed that the oxidation preservative additive (TBHQ) that was added to COME, is inadequate to get the fuel oxidation stability to the required values so the amount of additive should be increased to raise the oxidation stability or it is suitable to use different types of oxidation preservative additive that was used in this study.

Key Words: Cottonseed oil, biodiesel, additive, TBHQ, fuel characteristics, oxidation

ÖNSÖZ

Günümüzde petrolün, dünya ekonomisinde önemsenemez bir yere sahip olduğu gerçeği herkes tarafından kabul edilmektedir. Dünya enerji ihtiyacının karşılanmasında % 40 gibi büyük bir paya sahip olan petrol, her geçen gün azalan fosil kökenli bir yakıttır. Dünyadaki teknolojik gelişmenin paralelinde hızla artan enerji ihtiyacı sebebiyle enerjiyi yoğun bir şekilde kullanan sektörler, araştırma ve geliştirme faaliyetlerini alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesi üzerinde yoğunlaştırmaya başlamışlardır.

İçinde bulunduğumuz çağ, mevcut kullanımdaki enerji kaynaklarının riskinin arttığı bir dönemdir. İçinde birçok etkeni muhafaza eden bu risk, öncelikle klasik olarak kullanılan enerji kaynaklarının büyük bir bölümü bir süre sonra ihtiyacı karşılayamayacak duruma gelmesini kapsamaktadır. Diğer bir husus ise kullanılan bu tür kaynakların çevre için büyük ve telafisi olmayan tehlikelere yol açıyor olmasıdır. Klasik bir başka ifade ile konvansiyonel olarak kullanılan enerji kaynaklarının dünyada hızla artan ihtiyacı ve gelişen teknolojiyi desteklemekte yetersiz kalması, bu riskin içine ilave edilmesi gereken diğer bir etkendir.

Fosil yakıtların sebep olduğu çevre felaketlerinin her geçen gün artması, günümüzün tartışma konusu olan global ısınma ve petrol kaynaklarının ihtiyacı karşılayamıyor olması da alternatif ve yenilenebilir enerji kaynaklarını bir gereksinim haline getirmiş ve uzmanları bu konudaki araştırmalara sevk etmiştir.

Bugün arz talep dengesi içinde petrole olan bağımlılık artmıştır. Özellikle dünya otomotiv alanındaki sanayileşmenin artması, bu talebin de hızla artmasına yol açmıştır. Alternatif enerji kaynağı arayışlarında otomotiv sektörü önemli bir yer tutmaktadır. Bununla birlikte, petrol kaynaklarına sahip olmayan ülkelerin ithal petrole olan bağımlılıklarını minimum seviyeye indirme amaçları da alternatif yakıtlara olan ilgiyi artırmaktadır. Bütün bu faktörler, petrole stratejik bir önem kazandırmıştır.

Sözü edilen nedenler ve gelecekteki çevre ile ilgili endişeler nedeniyle bugün dünyada üzerine yoğunlaşılarak incelenen alternatif yakıtların birisi de biyomotorindir. Yenilenebilir enerji kaynakları kapsamında en yeni olanlardan birisidir. 1992 yılında pazara sunulan biyomotorin, enerji kaynağı olarak önemli bir sektör oluşturma aşamasında çok hızlı bir potansiyel kazanmaktadır.

Biyomotorin ise biyokütle enerji içerisinde yer alan ve diesel motorlarda alternatif olarak kullanılabilen yenilenebilir enerji sınıfında yer alan bir tür olarak enerji literatüründe yerini almıştır. Biyomotorin, biyodiesel olarak da adlandırılabilir. Ayrıca biyomotorin toksin olmayan, doğada kolay bozunabilir olması, çevreci bir yakıt olması, yenilenebilir olması, yağlayıcı özelliğinin iyi olması gibi niteliklerinden dolayı üzerinde çeşitli araştırmaların yapılması uygun görülen alternatif bir yakıt olarak önem kazanmıştır. Çeşitli bitkisel ve hayvansal yağlardan ayrıca kızartma yağlarından metanol veya etanol gibi alkollerle esterleştirilerek üretilebilen alternatif bir yakıt türüdür. Bu konuda özellikle ülkemizde de olduğu gibi, tarımsal potansiyeli yüksek olan ülkeler ön plana çıkmaktadır.

Enerji literatürüne yeni bir kavram olarak kazandırılan biyomotorinin yeni bir yakıt türü olmasından dolayı üzerinde birçok araştırma halen sürdürülmekte ve daha araştırılması gereken çok sayıda yakıt özelliği bulunmaktadır. Bu incelenmesi gereken niteliklerden bir tanesi de biyomotorinin düşük sıcaklıklarda göstermiş olduğu karakteristiklerdir. Bu çalışmada pamuk yağı metil esterinde oksidasyon katkı maddesinin yakıt özelliklerine olan etkileri ele alınmıştır.

Çalışmalarım sırasında bilgi ve beceri, ilgi ve alaka, maddi-manevi desteklerini hiçbir zaman benden esirgemeyip rehberlik eden danışmanım sayın Prof. Dr. Mustafa ACAROĞLU'na, teşekkürü bir borç bilirim.

Yakıt özelliklerinin tespitinde beraber çalıştığımız Sayın Yrd. Doç. Dr. Nalan AKGÜN'e, Arş. Gör. Mustafa TAŞYÜREK' e, Arş. Gör. Mahmut ÜNALDI' ya ve Arş. Gör. Engin ÖZÇELİK' e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu çalışmamda maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen arkadaşım Öğr. Gör. Fatih AYDIN'a, biricik eşim Fatoş ÖZULUYOL'a ve çok değerli annem ve canım babama şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT iii
ÖNSÖZ v
İÇİNDEKİLER vii
ŞEKİL DİZİNİ x
TABLO DİZİNİ xii
1. GİRİŞ 1
1.1. Biyomotorin 1
1.1.1. Biyomotorinin tarihçesi 1
1.1.2. Biyomotorin karışım standartları 2
1.1.3. Biyomotorin yapımında kullanılan bitkisel yağlar 3
1.1.4. Bitkisel yağları yakıta dönüştürme yöntemleri 3
1.1.5. Biyomotorin yakıtının özellikleri 4
1.1.5.1. Biyolojik olarak bozunabilirlik 5
1.1.5.2. Toksik etki 5
1.1.5.3. Depolama 6
1.1.5.4. Soğuk akış özellikleri 7
1.1.5.5. Motor yakıtı özellikleri 7
1.1.6. Biyomotorin emisyonları 8
1.1.7. Biyomotorinin dezavantajları 9
1.1.8. Biyomotorin standardı 10
1.2. Diesel Yakıtlar 12
1.2.1. Diesel yakıt çeşitleri 12
1.2.2. Diesel yakıtında olması gereken performans özellikleri 13
1.2.2.1. Diesel vuruntusu 13
1.2.2.2. Setan sayısı 14
1.2.2.3. Diesel indeksi 14
1.2.2.4. Anilin noktası 14
1.2.2.5. API gravitesi 14
1.2.2.6. Viskozite 15

1.2.2.7. Alevlenme noktası 15
1.2.2.8. Donma noktası 15
1.2.2.9. Donma derecesi-katılaşma noktası 16
1.2.2.10. Kükürt miktarı 16
1.2.2.11. Karbon kalıntıları 16
1.2.2.12. Uygun buharlaşma 16
1.2.2.13. Yakıt ve yanma ürünlerinin korozif etkisi 17
1.2.2.14. Yanma artıkları birikintileri 17
1.2.2.15. Çinkoya karşı aktivite 17
1.3. Motorin ve Biyomotorinin Soğuk Akış Özellikleri 17
1.3.1. Bulutlanma noktası 18
1.3.2. Soğukta filtre tıkama noktası 19
1.3.3. Akma (Donma) noktası 19
1.3.4. Biyomotorinin belirli oranlardaki karışımlarının soğuk akış özellikleri 22
1.3.5. Katkıların biyomotorinin soğuk akış özellikleri üzerindeki etkileri (CFI) 30
1.4. Oksidasyon 31
1.4.1. Oksidasyon nedir? 31
1.4.2. Oksidasyona etki eden faktörler 32
1.4.3. Rancimat testi 38
1.4.4. Oksidasyon ve soğuk akış arasındaki ilişki 40
1.4.5. Oksidasyon önleyici katkılar (Antioksidanlar) 40
1.4.5.1. Doğal antioksidanlar 40
1.4.5.2. Sentetik antioksidanlar 41
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI 42
3. MATERYAL VE METOT 47
3.1. Materyal 47
3.1.1. Araştırmada kullanılan alet ve cihazlar 48
3.1.2 Araştırmada kullanılan kimyasal ve yıkama maddeleri 48
3.2. Metot 49
3.2.1. Pamuk yağı metil esteri üretim aşamaları 51

3.2.2. Üretilen pamuk yağı metil esterinin oksidasyon önleyici katkı maddesi ile karıştırılması 51
3.2.3. Yakıt özelliklerinin belirlenmesi 52
3.2.3.1. Oksidasyon stabilitesi ölçümlerinin yapılışı 54
4. DENEY SONUÇLARI 56
5. SONUÇ VE ÖNERİLER 66
6. KAYNAKLAR 68

ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 1.1. Biyomotorin Karışımlarının Bulutlanma ve Akma Noktaları Üzerindeki Etkisi 20
Şekil 1.2. Biyomotorin / Motorin Karışımının Bulutlanma Noktası Test Sonuçları 23
Şekil 1.3. Biyomotorin / Motorin Karışımının Akma Noktası Test Sonuçları 23
Şekil 1.4. Biyomotorin / Motorin Karışımının Bulutlanma Noktası Test Sonuçları 24
Şekil 1.5. Biyomotorin / Motorin Karışımının Akma Noktası Test Sonuçları 24
Şekil 1.6.Biyomotorin / Motorin Karışımının Soğukta Filtre Tıkama Noktası Test Sonuçları 25
Şekil 1.7. Biyomotorin / Motorin Karışımının Soğukta Filtre Tıkama Noktası Test Sonuçları 25
Şekil 1.8. Yağ Asidi Profilinin Oksidasyon ve Diğer Yakıt Özellikleri Üzerindeki Etkisi 33
Şekil 1.9. Biyomotorin Yapımında Kullanılan yağlar ve Yağ Asitleri 35
Şekil 1.10. Rancimat İçinde Yağın Olgunlaştırma Prensibi 39
Şekil 3.1. Biyomotorin Reaktörü 50
Şekil 3.2. Oksidasyon Önleyici Katkı Maddesi 52
Şekil 3.3. Viskozmetre 52
Şekil 3.4. Hidrometre 53
Şekil 3.5. Hassas Terazi 53
Şekil 3.6. Oksidasyon Stabilitesi Test Cihazı 54
Şekil 3.7. Oksidasyon Stabilitesi Ölçülecek Numuneler 55
Şekil 3.8. Oksidasyon Stabilitesi Test Düzeneği 55
Şekil 4.1. PYME İndüksiyon Periyodu Değeri (Katkılı, Temmuz 2007) 56
Şekil 4.2. PYME İndüksiyon Periyodu Değeri (Katkısız, Temmuz 2007) 57
Şekil 4.3 PYME İndüksiyon Periyodu Değeri (Katkılı, Ocak 2008) 57
Şekil 4.4. PYME İndüksiyon Periyodu Değeri (Katkısız, Ocak 2008) 58

Şekil 4.5. Katkılı ve Katkısız Pamuk Yağı Metil Esterlerinde Farklı Tarihlerde Ölçülen İndüksiyon Periyodu Değeri 59
Şekil 4.6. Katkılı ve Katkısız PYME'nin Farklı Sıcaklıklarda Ölçülen Viskozite Değerleri (Temmuz 2007) 60
Şekil 4.7. Katkılı ve Katkısız PYME'nin Farklı Sıcaklıklarda Ölçülen Viskozite Değerleri (Ekim 2007) 61
Şekil 4.8. Katkılı ve Katkısız PYME'nin Farklı Sıcaklıklarda Ölçülen Viskozite Değerleri (Ocak 2008) 62
Şekil 4.9. Katkılı ve Katkısız Pamuk Yağı Metil Esterlerinde Ölçülen Yoğunluk Değerleri (Temmuz 2007) 63
Şekil 4.10. Katkılı ve Katkısız Pamuk Yağı Metil Esterlerinde Ölçülen Yoğunluk Değerleri (Ekim 2007) 63
Şekil 4.11. Katkılı ve Katkısız Pamuk Yağı Metil Esterlerinde Ölçülen Yoğunluk Değerleri (Ocak 2008) 64

TABLO DİZİNİ

Tablo 1.1. Biyomotorin Yakıtlarının Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerin Belirlenmesinde Kullanılan Standartlar ve Test Yöntemleri 4
Tablo 1.2. Biyomotorinin Metalik ve Plastik Malzemelerle Uyumu 6
Tablo 1.3. Motorin, Biyomotorin ve B20 Yakıt Özelliklerinin Karşılaştırılması 8
Tablo 1.4. Biyomotorin ve Motorinin Emisyonlarının Karşılaştırılması 9
Tablo 1.5. Biyomotorin Standardı (TSE EN 14214) 11
Tablo 1.6. Diesel Yakıt Türlerinin Özellikleri 13
Tablo 1.7. Farklı Biyomotorin Çeşitlerinin Değişik Karışım Oranlarındaki Bulutlanma Noktası 18
Tablo 1.8. Biyomotorin Çeşitlerinin Değişik Karışım Oranlarındaki Akma Noktaları 21
Tablo 1.9. Soya Biyomotorininin Karışım Oranına Bağlı Olarak Soğuktan Etkilenmesi 21
Tablo 1.10.Biyomotorin İle Motorin Karışımlarının, Bulutlanma Noktası Açısından Karşılaştırılması 26
Tablo 1.11. B10 ve B20 Yakıtları İçin Bölgelere Göre Soğuk Akış Özellikleri 27
Tablo 1.12. Farklı Biyomotorin Çeşitlerinin Akma, Bulutlanma ve Soğukta Filtre Tıkama Noktaları 29
Tablo 1.13. Biyomotorinin Malzeme Uyumluluğu 37
Tablo 1.14. Bazı Bitkisel Yağların İçerdiği Tokopherol Oranı 39
Tablo 3.1. Saf Suyun ICP Sonuçları 48
Tablo 3.2. Ham Pamuk Yağının Özellikleri 49
Tablo 4.1. Katkılı ve Katkısız Pamuk Yağı Metil Esterinde Farklı Tarihlerde Ölçülen Oksidasyon Değerleri 58
Tablo 4.2. Katkılı ve Katkısız PYME'lerinin Farklı Sıcaklıklarda Ölçülen Viskozite Değerleri ve Değişim Miktarı (Temmuz 2007) 59
Tablo 4.3. Katkılı ve Katkısız PYME'lerinin Farklı Sıcaklıklarda Ölçülen Viskozite Değerleri ve Değişim Miktarları (Ekim 2007) 60

Tablo 4.4. Katkılı ve Katkısız PYME'lerinin Farklı Sıcaklıklarda Ölçülen Viskozite Değerleri ve Değişim Miktarları (Ocak 2008) 61
Tablo 4.5. Katkılı ve Katkısız PYME'nde Farklı Tarihlerde Ölçülen Yoğunluk Değerleri (gr/ml) 62
Tablo 4.6. Farklı Türdeki Yağ Asidi Metil Esterlerinin İndüksiyon Periyotlarının ve Kinematik Viskozitelerinin Karşılaştırılması 64

1. GİRİŞ

1.1. Biyomotorin

Biyomotorin, bitkisel yağlı tohumlardan, kullanılmış atık kızartma yağlarından, hayvansal yağlardan ve her türlü biyolojik kökenli yağlardan bir katalizör eşliğinde kısa zincirli bir alkol ile (metanol veya etanol) reaksiyon sonucunda oluşan ve yakıt olarak kullanılan yağ asidi metil esterleridir. Diesel motorlarda yakıt olarak kullanılan ve yenilenebilir biyolojik maddelerden türetilen yakıtlar biyomotorin olarak da adlandırılabilir. Diğer bir ifade ile biyomotorin, bitkisel yağ asidi esterlerinin metanol veya etanol gibi basit alkollerle belirli koşullar altında reaksiyona girmesi ile elde edilen mono alkil esterlerdir.

1.1.1. Biyomotorinin Tarihçesi

Bitkisel yağların yakıt olarak kullanılması ile ilgili ilk çalışma, diesel motorların mucidi olan Rudolph Diesel'e aittir. Rudolph Diesel, 1893'te kendi ürettiği motorda yer fıstığı yağını yakıt olarak denemiş ve kullandığı bu motoru 1898'te Paris Dünya Fuarı'nda sergilemiştir. Ayrıca R. Diesel 1911'de *"Bitkisel yağların motor yakıtı olarak kullanımının ülkelerin tarımının gelişiminin ciddi bir katkısı olacağını"* ifade etmiş ve 1912'de *"Bitkisel yağların motorlarda kullanımı günümüzde önemsiz görünebilir, ancak bitkisel yağlar zamanla petrol ve kömür katranı kadar önem kazanacak"* demiştir (Karaosmanoğlu, 2004).

Ülkemizde ise 1934 yılında biyoyakıtların tarım traktörlerinde yakıt olarak kullanımı ile ilgili olarak gündeme gelmiştir.

Atatürk Orman Çiftliği'nde ilk deneme çalışması yapılmıştır. Ayrıca 1936 yılında Atatürk' ün hazırlattığı 2. Beş yıllık kalkınma planında yakıtların ithal yolu ile sağlanamaması, ülkenin hammadde kaynaklarından faydalanılması öngörülmüştür. Ancak II. Dünya Savaşının ardından dünya ham petrol üretiminin artması, fiyatların düşmesi konunun ilgi görmemesine neden olmuştur (Karaosmanoğlu, 2004).

1973 yılından sonra petrol fiyatlarındaki artış ve enerji krizleri sonucu bu konu çerçevesinde çeşitli girişimler olmuşsa da diesel yakıt alternatifi olarak bitkisel yağlardan yararlanma konusu ancak çok az sayıda bir bilimsel çalışma ile sınırlı kalmıştır.

1.1.2. Biyomotorin Karışım Standartları

Biyomotorin saf olarak kullanılabileceği gibi petrolden elde edilen diesel yakıtla belirli oranlarda karıştırılarak da kullanılabilir. Bu oran ekonomi, gaz emisyonu, yanma özelliği gibi birçok özelliğe bağlıdır. Başlıca karışım standartları aşağıda verilmiştir:

B5 : % 5 Biyomotorin + % 95 Motorin
B10 : % 10 Biyomotorin + % 90 Motorin
B20 : % 20 Biyomotorin + % 80 Motorin
B50 : % 50 Biyomotorin + % 50 Motorin
B100 : % 100 Biyomotorin

Biyomotorin için EN 14214 Avrupa Birliği Standardı ile ASTM D 6751 Amerikan Standardı yürürlüktedir. Ülkemizde EN 14214 Standardı temel alınarak TSE Standardı hazırlanmaktadır.

1.1.3. Biyomotorin Yapımında Kullanılan Bitkisel Yağ Kaynakları

Biyomotorin yapımında kullanılan bitkisel yağlar, bazı tarım ürünlerinin meyve, çekirdek ve tohumlarının işlenmesi sonucunda elde edilir. Başlıca kaynaklar şunlardır: Pamukyağı, haşhaş, kolza, aspir, ayçiçeği, susam, yağ keteni, buğday, hurma, mısırözü, hintyağı, içyağı, soya, defne, yerfıstığı, fındık, ceviz, badem, zeytin ve hindistan cevizidir.

1.1.4. Bitkisel Yağları Yakıta Dönüştürme Yöntemleri

Bitkisel yağların alternatif diesel motor yakıtı olarak kullanılabilmesi için çok yüksek olan viskozitelerinin motorin yakıtının viskozite değerine yaklaştırılması ve var olan uçuculuklarının iyileştirilmesi gerekir. Bitkisel yağların yüksek viskoziteli olması; enjektör uçlarının tıkanması sonucu yakıt atomizasyonunun kötüleşmesi, yanma odalarının kurum ile kaplanması, kötü atomizasyon nedeni ile yanmayan yakıtın kartere inerek yağlama yağını bozması ve sekmanların silindirlere yapışması, bitkisel yağların yüksek basınç ve sıcaklıktaki ısıl polimerizasyonu ve depolama sırasındaki oksidasyonu sonucu tortu oluşturması gibi motor arızalarına sebep olmaktadır (Şanlı ve Çanakçı 2002).

Yüksek viskozite ve akıcılık problemleri, beş farklı kimyasal olay ile çözülebilmektedir. Bu yöntemler; seyreltme (inceltme), mikroemülsiyon oluşturma (mikroemülsifikasyon), piroliz (termal kraking), transesterifikasyon (alkoliz, ester değişimi) ve süper kritik yöntemidir.

Seyreltme (inceltme) yöntemi; bitkisel yağlar, motorin yakıtı ile belli oranlarda karıştırılarak seyreltilmekte, böylece viskozite değeri belli oranlara düşürülebilmektedir.

Mikroemülsiyon oluşturma yöntemi; metil ve etil alkol gibi kısa zincirli alkollerle bitkisel yağın mikroemülsiyon haline getirilmesinden ibarettir. Alkollerin setan sayılarının düşük olması nedeniyle emülsiyonun da setan sayısının düşük olması ve düşük sıcaklıklarda karışımın ayrışmaya eğilimli olması, bu yöntemin sakıncaları olarak sıralanabilir.

Piroliz (termal kraking) yöntemi; moleküller, yüksek sıcaklıkta daha düşük moleküllere parçalanmaktadır. Bu yöntemde viskozite oldukça düşürülmekte fakat işlemlere ilave masraf yüklenmektedir.

Transesterifikasyon yöntemi, bitkisel yağların bir katalizör yardımıyla alkol ile reaksiyona sokularak yeniden esterleştirilmesi işlemidir. Günümüzde viskoziteyi azaltmada en etkili ve en çok kullanılan yöntemdir.

Süper kritik yöntemi; işlem, transesterifikasyon işleminden farklı olarak katalizör kullanmadan 350 ^{o}C gibi yüksek sıcaklıklarda 240 saniye gibi kısa sürelerde gerçekleşmektedir.

1.1.5. Biyomotorin Yakıtının Özellikleri

Biyomotorin orta uzunlukta C_{16}-C_{18} yağ asidi zincirlerini içeren metil veya etil ester tipi bir yakıttır. Biyomotorin, motorine çok yakın ısıl değere, motorinden daha yüksek alevlenme noktasına sahiptir. Bu özellik biyomotorini kullanım-taşınım-depolanmasında daha güvenli bir yakıt yapar.(Acaroğlu, Uçar 2006)

Biyomotorin yakıtlarının fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesinde kullanılan standartlar ve test yöntemleri, tablo 1.1'de verilmiştir.

Tablo 1.1. Biyomotorin Yakıtlarının Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerin Belirlenmesinde Kullanılan Standartlar ve Test Yöntemleri (Acaroğlu, 2007)

Özellikler	Standart Yöntem	Birim
Yoğunluk	ASTM D4052-91	g/ml
İyot değeri	AOCS CD1-25 1993	cg.l/g yağ
Sabunlaşma değeri	AOCS CD3 1993	mg. KOH/g yağ
Üst ısıl değer	ASTM D2015-85	MJ/kg
Bulutlanma noktası	ASTM D2500-91	K
Akma noktası	ASTM D97-93	K
Parlama noktası	ASTM D93-94	K
Setan sayısı	ASTM D613	-
Kinematik viskozite	ASTM D445	mm^2/s (311 ^{o} K – 37.85 ^{o}C)
Kükürt içeriği	ASTM D5453-93	% (kütlesel)
Karbon atığı	ASTM D524	% (kütlesel)
Kül	ASTM D482-91	% (kütlesel)

Aşağıda biyomotorin temel özellikleri motorin özellikleri ile karşılaştırmalı olarak açıklanmaktadır.

- Çevre dostu
- Yenilenebilir hammaddelerden elde edilebilen
- Atık bitkisel ve hayvansal yağlardan üretilebilen
- Anti-toksik etkili
- Biyolojik olarak hızlı ve kolay bozunabilen
- Kanserojenik madde ve kükürt içermeyen,
- Yüksek alevlenme noktası ile kolay depolanabilir ve taşınabilir,
- Yağlayıcılık özelliği mükemmel,
- Motor ömrünü uzatan,
- Motor karakteristik değerlerinde iyileşme sağlayan,
- Kara ve deniz taşımacılığında kullanılabilen,
- Isıtma sistemleri ve jeneratörlerde kullanıma uygun,
- Stratejik özelliklere sahip,
- Mevcut diesel motorlarında hiçbir tasarım değişikliği gerektirmeden kullanılabilen ticari başarıyı yakalamış yeşil bir yakıttır.

Bu sayılan genel özelliklerden başka biyomotorinin temel özellikleri şunlardır:

1.1.5.1. Biyolojik Olarak Bozunabilirlik

Biyomotorini oluşturan C_{16}-C_{18} metil esterleri doğada kolayca ve hızla parçalanarak bozunur, 10 mg/l' ye kadar herhangi bir olumsuz mikrobiyolojik etki göstermezler. Suya bırakıldığında biyomotorinin 28 günde % 95'i, motorinin ise % 40' ı bozunabilmektedir. Biyomotorinin doğada bozunabilme özelliği dekstroza (şeker) benzemektedir.

1.1.5.2. Toksik Etki

Biyomotorinin olumsuz bir toksik etkisi bulunmamaktadır. Biyomotorin için ağızdan alınmada öldürücü doz 17.4 g biyomotorin/kg vücut ağırlığı şeklindedir.

Sofra tuzu için bu değer 1.75 g tuz/kg vücut ağırlığı olup, tuz biyomotorinden 10 kat daha yüksek öldürücü etkiye sahiptir. İnsanlar üzerinde yapılan elle temas testleri biyomotorinin ciltte % 4' lük sabun çözeltisinden daha az toksik etkisi olduğunu göstermiştir.

Biyomotorin toksik olmamasına karşın, biyomotorin ve biyomotorin-motorin karışımlarının kullanımında motorin için zorunlu olan standart koşulların (göz koruyucular, havalandırma sistemi v.b.) kullanılması önerilmektedir.

1.1.5.3. Depolama

Motorin için gerekli depolama yöntem ve kuralları biyomotorin için de geçerlidir. Biyomotorin temiz, kuru, karanlık bir ortamda depolanmalı, aşırı sıcaktan kaçınılmalıdır. Depo tankı malzemesi olarak yumuşak çelik, paslanmaz çelik, florlanmış polietilen ve florlanmış polipropilen seçilebilir. Depoloma, taşıma ve motor malzemelerinde bazı elastomerlerin, doğal ve butil kauçukların kullanımı sakıncalıdır; çünkü biyomotorin bu malzemeleri parçalamaktadır. Bu gibi durumlarda biyomotorinle uyumlu Viton B tipi elastomerik malzemelerin kullanımı önerilmektedir.

Tablo 1.2. Biyomotorinin Metalik ve Plastik Malzemelerle Uyumu

(Anonim, 1994)

Biyomotorinin Metalik ve Plastik Malzemeler ile Uyumu	
UYUMLU	**UYUMSUZ**
Paslanmaz Çelik	Pirinç
Karbon Çeliği	Bronz
Alüminyum	Bakır
Viton	Kurşun
	Kalay
	Çinko
	Doğal Kauçuk

1.1.5.4. Soğuk Akış Özellikleri

Biyomotorin ve biyomotorin-motorin karışımları, motorinden daha yüksek akma ve bulutlanma noktasına sahiptir. Bu durum yakıtların soğukta kullanımında sorun çıkarır.

Akma ve bulutlanma noktaları uygun katkı maddeleri (anti-jel maddeleri) kullanımı ile düşürülebilmektedir. Biyomotorin-motorin karışımları 4 °C üzerinde harmanlama ile hazırlanmalıdır.

Soğukta harmanlamada biyomotorinin motorin üzerine eklenmesi, sıcakta harmanlamada ise karışımda daha fazla olan kısmın az kısım üzerine eklenmesi önerilmektedir. Eğer harmanlamada soğumaya bağlı olarak kristal yapılar oluşursa, harmanın tekrar normal görünümünü kazanması için bulutlanma noktası üzerine ısıtılması ve karıştırılması gerekmektedir.

1.1.5.5. Motor Yakıtı Özellikleri

Biyomotorin ısıl değeri (32.9 MJ/dm^3), motorinin ısıl değerine (35.6 MJ/dm^3) oldukça yakın değerde olup, biyomotorinin setan sayısı (~51) motorinin setan sayısından (No.2 motorin: ~42) daha yüksektir (Tablo 1.3.). Biyomotorin kullanımı ile motorine yakın özgül yakıt tüketimi, güç ve moment değerleri elde edilirken, motor daha az vuruntulu çalışmaktadır. Biyomotorin motoru güç azaltıcı birikintilerden temizleme ve motorinden çok daha iyi yağlayıcılık özelliklerine de sahiptir.

Tablo 1.3. Motorin, Biyomotorin ve B20 Yakıt Özelliklerinin Karşılaştırılması

(Acaroğlu, 2007)

Özellikler	No: 2D Motorin	Biyomotorin	B20
Ester değeri, mmol/gr	0.0182	3.2464	0.8879
Asit değeri	0.46	1.05	0.56
Alevlenme Noktası, ^{o} C	79	110	89
Özgül Ağırlık, kg/m^3	867.2	882.8	867.7
Viskozite, cSt	2.922	4.175	3.339
Nem, ppm	37	582	240
Setan Sayısı	44.7	48.7	49.5
Bulutlanma Noktası, ^{o} C	11	6	4
Akma Noktası, ^{o} C	19	1	16
Toplam Gliserin, %	0	0	0
Serbest Gliserin, %	0	0	0
Karbon, Ağırlıkça %	86.55	77.44	83.78
Hidrojen, Ağırlıkça %	12.87	12.18	12.55
Azot, Ağırlıkça %	0.31	0.28	0.30
Kül, Ağırlıkça %	0	0	0

1.1.6.Biyomotorin Emisyonları

Biyomotorin ve motorin- biyomotorin karışımı kullanımı ile CO, PM, HF, SOx, ve CH_4 emisyonlarında azalma, NOx, HCl ve HC emisyonlarında ise artma görülmektedir. Biyomotorin biyolojik karbon döngüsü içinde fotosentez ile karbondioksiti dönüştürür, karbon döngüsünü hızlandırır.

Ayrıca sera etkisini arttırıcı yönde etkisi yoktur. Tablo 1.4.'de B100 ve B20 emisyonlarının motorin emisyonları ile karşılaştırılması verilmektedir.

Tablo 1.4. Biyomotorin ve Motorinin Emisyonlarının Karşılaştırılması

(Çelik, 2006)

Emisyonlar	B20(%)	B100(%)	Motorin(%)
CO: Karbon monoksit	-6.90	-34.50	100
PM: Partikül Madde	-6.48	-32.41	100
HF: Hidroflorik Asit	-3.10	-15.51	100
SO_x: Kükürt Oksitler	-1.61	-8.03	100
CH_4: Metan	-0.51	-2.57	100
NO_x: Azot Oksitler	2.67	13.35	100
HCl: Hidroklorik Asit	2.71	13.54	100
HC: Hidrokarbonlar	7.19	35.96	100

HCl ve HF emisyonları motorin ve biyomotorin için oldukça düşük seviyede ve kömür emisyonlarından çok daha düşük değerde olup, çevre için asit tehlikesi oluşturmazlar. Biyomotorinin HC emisyonu, motorininkinden yüksektir. Bu değer biyomotorin üretim süreç aşamalarından (yağlı tohumun ziraati ve işlenmesi) kaynaklanmaktadır. Ancak biyomotorin, motorinden daha düşük HC egzoz gazı emisyonu vermektedir. Egzoz gazı emisyonu yönünden incelendiğinde CO, HC, SO_x, PM emisyonlarının motorinden daha az, NO_x emisyonlarının ise fazla olduğu görülmektedir. NO_x emisyonu, katalitik konvertör kullanımı ile azaltılabilir.

1.1.7.Biyomotorinin Dezavantajları

* Isıl değeri motorine göre biraz düşüktür. Bu durum motordaki yanma sonucunda bir miktar güç düşmesine yol açar.
* Soğuk hava şartlarından motorine göre daha çabuk etkilenir. Bu durum biyomotorinin soğuk iklim bölgelerinde kullanımını sınırlandırıcı bir faktördür.
* Azot oksit (NOx) emisyonları motorine göre biraz yüksektir.
* Yakıt tüketimi hacim esasında %11. ağırlık esasında ise %5-6 daha fazladır.

* Saf (B100) kullanım durumunda ise motor malzemelerinde özellikle yakıt donanımındaki hortum, bağlantı elemanı ve contaların uygun malzeme ile değiştirilmesi gerekir.
* İthalat fiyatı daha yüksektir.
* İyot İndisi yüksektir, bu da motorda tahribat yapar.

1.1.8. Biyomotorin Standardı

Ülkemizde, biyomotorine ait olan teknik özellikler, TS EN 14214' de belirtilmiştir. Bu mevcut standarda ait teknik veriler Tablo 1.5.' de verilmiştir.

Tablo 1.5. Biyomotorin Standardı (TSE EN 14214)

ÖZELLİK	BİRİM	LİMİTLER		TEST YÖNTEMİ
		En az	En çok	
Ester içeriği	%(m/m)	96.5		pr EN 14103
Yoğunluk 15°C'de	kg/m^3	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viskozite 40°C'de	mm^2/s	3.5	5.0	EN ISO 3104
Parlama noktası	°C	120	-	ISO/CD 3679
Kükürt içeriği	mg/kg	-	10	
Karbon kalıntısı (% 10'un üzerinde distilasyon artığı)	%(m/m)	-	0.3	EN ISO 10370
Setan sayısı		51.0		EN ISO 5165
Kül içeriği	%(m/m)	-	0.02	ISO 3987
Su içeriği	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Toplam bulaşma	mg/kg	-	24	EN 12662
Bakır çubuk korozyonu	50°C'de 3h	oran	1	EN ISO 2160
Oksidasyon dengesi 110 °C'de	saat	6.0	-	EN 14112
Asit değeri	mgKOH/g		0.5	EN 14104
İyot sayısı			120	EN 14111
Linolik asit				
Metil ester	%(m/m)		12	EN 14103
Polidoymamış (>=4 çift bağ) metil ester	%(m/m)		1	
Metanol içeriği	%(m/m)		0.2	EN 14105
Monogliserid içeriği	%(m/m)		0.8	EN 14105
Digliserid içeriği	%(m/m)		0.2	EN 14105
Trigliserid içeriği	%(m/m)		0.2	EN 14105
Serbest gliserol	%(m/m)		0.2	EN 14105 EN 14106
Toplam gliserol	%(m/m)		0.25	EN 14105
Alkali metaller (Na+K)	mg/kg		5	EN 14108 EN 14109
Fosfor içeriği	mg/kg		10	EN 14107

1.2. Diesel Yakıtlar

Karbon atomu sayısı 8 ile 16 arasında olan sıvı HC bileşenlerini ihtiva eden karışım türleri, diesel yakıtı olarak adlandırılır. Az miktarda kükürt, azot, kül ve su ihtiva eden bu diesel yakıtına ülkemizde mazot da denilmektedir.

1.2.1. Diesel Yakıt Çeşitleri

Çeşitli diesel yakıtları, Amerikan Test Materyalleri Birliği (ASTM) tarafından D 975-53T ve D 396-48T yakacak şartnamesine göre çeşitli diesel yakıtları aşağıdaki gibi gruplandırılmıştır.

- **No 1-D :** Gaz yağından başlangıç distilasyonuna kadar olan fazla uçucu sınıf benzin ihtiva eder. Bu yakıt yük hızı oldukça geniş aralıklarda değişen yüksek hızlı motorlarda kullanılır. Anormal sıcaklıklara rastlanan yerlerde de kullanılmaya elverişlidir.
- **No 2-D :** Uçuculuğu alçak olan distile benzinleri bünyesinde toplar. Oldukça fazla yüklerde muntazam hızda çalışan yüksek hızlı motorlarda kullanılır. Fazla uçucu yakıta ihtiyaç göstermeyen yüksek hızlı motorlar için de uygundur.
- **No 4-D :** Çok koyu distilasyon ve distilasyon karışımları ile atık benzinden meydana gelmiştir. Sabit yük ve hızlarda çalışan alçak ve orta hızlı diesel motorlarda kullanılır.
- **No 5-D :** Artık tip bir yakıt olup ön ısıtma tertibi ile donatılmış yakıcılarda kullanılır. Ön ısıtma sıcaklığının 77 ^{o}C ile 110 ^{o}C arasında olması gerekir.
- **No 6-D :** Ön ısıtma tertibatı bulunan yakıcılarda kullanılır. Ön ısıtma sıcaklığı 110 ^{o}C ile 127 ^{o}C arasındadır (Telli, 1996).

Bu sözü edilen diesel yakıt türlerinin özellikleri Tablo 1.6.'da verilmiştir.

Tablo 1.6. Diesel Yakıt Türlerinin Özellikleri (Balcı,Sürmen, Borat, 1994)

Yakıtlar	1-D	2-D	4-D	5-D	6-D
Alevlenme Noktası (°C)	38	50	55	55	65
Su ve Tortu Miktarı (% hacim)		0.10	0.50	1.00	2.00
Kül Miktarı (% ağırlık)	0.01	0.02	0.10	0.10	
Distilasyon sıcaklığı (°C)	330	360			
Viskozite Üniversal max. min.		 45 32	 125 45	 150	
Sülfür maksimum (% ağırlık)	0.50	1.0	2.0		
Setan Numarası	40	40	30		
Özgül Ağırlık (kg/dm^3)	0.82-0.84	0.85-0.89	0.90-0.91	0.92-0.94	0.95-0.97
API Özgül Ağırlığı	35-40	26–34	24–25	18–22	14–16
Ortalama Alt Isıl Değer (Hu) (kj/kg)	9150	9450	9700	9900	10000

1.2.2. Diesel Yakıtında Olması Gereken Performans Özellikleri

Diesel yakıtlarda, uygun değerlerde olması istenen performans özellikleri şunlardır:

1.2.2.1. Diesel Vuruntusu

Sıkıştırma zamanında silindir içindeki hava belirli bir basınç ve sıcaklığa erişinceye kadar sıkıştırılır ve yakıt püskürtülür. Yakıtın püskürtülür püskürtülmez yanması istenir.

Sıkıştırma zamanı sonunda yakıtın püskürtülmeye başladığı andan tutuşmaya kadar geçen zaman uzarsa, bu gecikme süresi sonunda içerde birikmiş olan yakıtın hepsi birden tutuşarak ani bir basınç yükselmesine sebep olur ve motordan darbe sesleri duyulur. Bu “Diesel Vuruntusu” dur.

1.2.2.2. Setan Sayısı

Diesel motorunun en önemli niteliklerinden olan gecikme süresinin belli bir seviyede olmasını, yani yakıtın kendi kendine tutuşabilme kabiliyetini gösteren ölçüye ”setan sayısı” denir.

Setan sayısının tayini zor, pahalı ve zaman alan bir tecrübe metodu olduğundan setan sayısı yerine, bu değer hakkında bir bilgi verilebilecek olan ”Diesel indeks“ hesapla bulunur. Bu sayı, diesel yakıt şartnamelerinde yer almıştır.

1.2.2.3. Diesel İndeksi

Diesel yakıtının setan sayısının ölçülmesi pratik bir iş olmadığı için, bunun yerine aynı özelliği ifade eden ve “Diesel İndeks” adı verilen bir sayı kullanılmaktadır. Diesel İndeksi, formüller vasıtasıyla hesaplanır ki bunun için anilin noktası ve API gravite gibi ifadelerin bilinmesi gereklidir.

$$\text{Dizel İndeks} = \frac{API\ Gravite\left(60^{o}\ F\right)\ x\ \ Anilin\ Noktası\left(^{o}\ F\right)}{100}$$

1.2.2.4. Anilin Noktası

Anilin, aromatik hidrokarbonları her zaman, parafinikleri ise yalnız sıcakta eritebilen. bir eritkendir. Anilin noktası, eşit hacimde anilin ve numunenin, minimum kritik çözünme sıcaklığıdır.

1.2.2.5. API Gravitesi

API (Amerikan Petrol Enstitüsü) tarafından çıkarılan ve özgül ağırlığa bağlı API gravite tanımı, tüm dünyada petrolün sınıflandırılmasında kullanılan temel ölçü birimlerinden birisidir. Gravite büyüdükçe yoğunluk küçülmekte ve petrolün kalitesi yükselmektedir.

Spesifik gravite ise, bir cismin 60°F (15.56 ^{o}C)' deki birim hacminin ağırlığının, 60°F (15.56 ^{o}C)' deki aynı hacimdeki suyun ağırlığına oranıdır. Spesifik gravite ile API gravite arasında şöyle bir bağıntı vardır:

$$API\ Gravite\ 60^{o}F = \left[\frac{141.5}{Spesifik\ Gravite\ \left(^{o}F\right)}\right] - 131.5$$

1.2.2.6. Viskozite

Akıcılık ölçüsüdür. Yakıtın viskozitesi, sızıntıya mani olacak ve enjektör sistemini yağlayabilecek kadar da yüksek olmalıdır. Aynı zamanda yanma odasına kolayca atomize edilebilecek uygun viskozitede olmalıdır. Viskozitenin çok düşük olması pompa yönünden, çok yüksek olması depodan pompalama ve enjektörden püskürtmede problem çıkarır (Kerschbaum, 2004).

1.2.2.7. Alevlenme Noktası

Sıvı bir yakıtın yanabilmesi için bu yakıtın buharı ile havanın belirli oranlar dâhilinde karışmış olması gerekir. Bir yakıt ne kadar kolay buhar haline gelebilirse, hava ile yanıcı bir karışım oluşturması da o derece kolay olur. Yakıtın bu kolay yanabilme özelliği, alevlenme noktası ile tespit edilir.

1.2.2.8. Donma Noktası

Yakıttan, mumun (Wax) ayrışmaya başladığı sıcaklık derecesini gösterir. Yakıt devresi üzerindeki filtrelerin tıkanmaması için bu sıcaklık, yakıtın maruz bulunacağı sıcaklığın altında olmalıdır.

1.2.2.9. Donma Derecesi – Katılaşma Noktası

Yağların ve ağır yakıtların katılaştığı yani kendi ağırlığının etkisiyle akmasının durduğu sıcaklıktır. Donma derecesini belirlemeden önce yakıt veya yağların içinde suyun bulunmadığından emin olmak gerekir. Çünkü mevcut olan su, yakıt veya yağın donma derecesini değiştirir.

1.2.2.10. Kükürt Miktarı

Benzin ve gaz yağında çok az miktarda bulunan kükürt, motorin yakıtında ağırlıkça %1 oranında bulunabilir.

Yakıtın içerisindeki mevcut olan kükürt, yakıt ile beraber yanar, kükürt dioksit (SO_2) veya daha fazla oksijenle birleşerek kükürt trioksit (SO_3) hasıl eder. Yakıtın yanmasından meydana gelen su buharıyla SO_3'nın birleşmesinden meydana gelen sülfürik asit (H_2SO_4) çok şiddetli bir aşındırıcı olduğu için motor elemanlarının aşınmasına sebep olur. Bu sebepten dolayı yakıttaki fazla kükürt, motor için büyük tehlike oluşturur.

1.2.2.11. Karbon Kalıntıları

Havanın bulunmadığı kapalı kapta yağın, ısı ile uçucu kısmının buharlaşmasından sonra geriye kalan karbon miktarını tayin eder. Yüksek devirli motorlarda temiz bir yanma temin edebilmek için mümkün mertebe düşük değerlerde olmalıdır. % 0.25 gibi bir değer, yakıtın iyi distile edilmediğine işaret eder.

1.2.2.12. Uygun Buharlaşma

Düşük sıcaklıkta buharlaşabilen yakıtlar, motorların ilk hareketi için iyidir. Fakat buharlaşma özelliği arttıkça yakıtın kendi kendine tutuşma özelliği kötüleşir. Ayrıca is oluşumu ihtimali artar. Bu nedenle ikisi arasında uygun bir değer sağlayan bileşenleri ihtiva eden diesel yakıtı seçilmelidir.(Alleman 2005)

1.2.2.13. Yakıt ve Yanma Ürünlerinin Korozif Etkisi

Diesel yakıtlardaki kükürt içeriği, hem korozyon hem de partikül madde oluşumu bakımından son derece önemlidir. Su, tuzlu su ve tortular da korozyona sebep olabilir.

1.2.2.14. Yanma Artıkları Birikintileri

Diesel yakıtların en önemli problemlerinden birisi de önemli ölçüde karbon ve kül ihtiva etmeleridir. Yanma sonunda oluşan bu atıklar silindir cidarları, segmanlar ve subaplarda birikintiler oluştururlar. Burada setan sayısının çok önemli bir etkisi vardır. Setan sayısının üst değerlerde olması, is teşekkülünü olumsuz yönde etki eder.

1.2.2.15. Çinkoya Karşı Aktivite

Diesel yakıtlar çinko veya çinko ihtiva eden çelik depolarda saklanırken, çinko ile birleşerek korozif bileşenler oluştururlar. Bu nedenle yakıtın bu aktivitesinin azlığı istenir.

1.3. Motorin ve Biyomotorin Yakıtların Soğuk Akış Özellikleri

Hem biyomotorin hem de motorin için soğuk akış özellikleri, özel bir önem oluşturur. Her iki yakıt tipinde de sıcaklık değeri düştükçe jelleşme ve donma başlar. Şayet bu yakıtlarda jelleşme olursa, yakıt filtresi tıkanabilir veya yakıt, yakıt pompasına yapışabilir. Bu sebeplerden dolayı, genel olarak diesel motorların yakıtlarının soğuk akış özellikleri;

- Bulutlanma noktası
- Soğukta filtre tıkama noktası
- Akma (donma) noktası ile ifade edilir.

1.3.1. Bulutlanma Noktası (CP)

Belirlenmiş standart şartlar altında soğutulmuş yakıtta, küçük katı parçacıkların (parafin kristallerinin) görüldüğü sıcaklık değeridir. Sıcaklık bu değerin üzerinde ise yakıtın kullanılmasında herhangi bir sorunla karşılaşılmaz. Şayet sıcaklık bu değerin altına düşerse yakıt filtresi tıkanır. Bazı biyomotorin çeşitlerinin değişik karışım oranlarındaki bulutlanma noktası, Tablo 1.7.'de verilmiştir.

Tablo 1.7. Farklı Biyomotorin Çeşitlerinin Değişik Karışım Oranlarındaki Bulutlanma Noktası (Öğüt, 2006)

Biyomotorin Karışım Oranı (%)	Soya Metil Esteri (°C)	Kolza Metil Esteri (°C)	Yenilenebilir Don Yağı Metil Esteri (°C)	Yenilmeyen Don Yağı Metil Esteri (°C)	Düşük FFA' lı Sarı Gres Metil Ester (°C)	Yüksek FFA' lı Sarı Gres Metil Ester (°C)
0,00	-18	-18	-18	-18	-18	-18
0.25	-20	-18	-16	-16	-15	-18
0.50	-17	-18	-16	-17	-14	-15
1	-16	-18	-15	-17	-16	-15
3	-16	-17	-13	-14	-16	-15
5	-16	-17	-12	-13	-16	-14
10	-15	-17	-9	-10	-13	-13
20	-14	-15	-2	-6	-6	-8
35	-9	-12	0	0	5	-6
50	-9	-10	3	4	13	-3
100	2	-3	20	23	42	8

1.3.2. Soğukta Filtre Tıkama Noktası (CFPP)

Yakıtta, bulutlanma noktasında oluşan kristallerin sıcaklığın daha da düşmesi ile bu mevcut kristallerin kümeleştiği noktadır. Bu sıcaklık değerine ulaşıldığı zaman yakıt filtresi tıkanır. Diesel motor yakıtlarının soğuk akış özelliklerini en iyi tanımlayan bir değerdir. (Bickel, 2003)

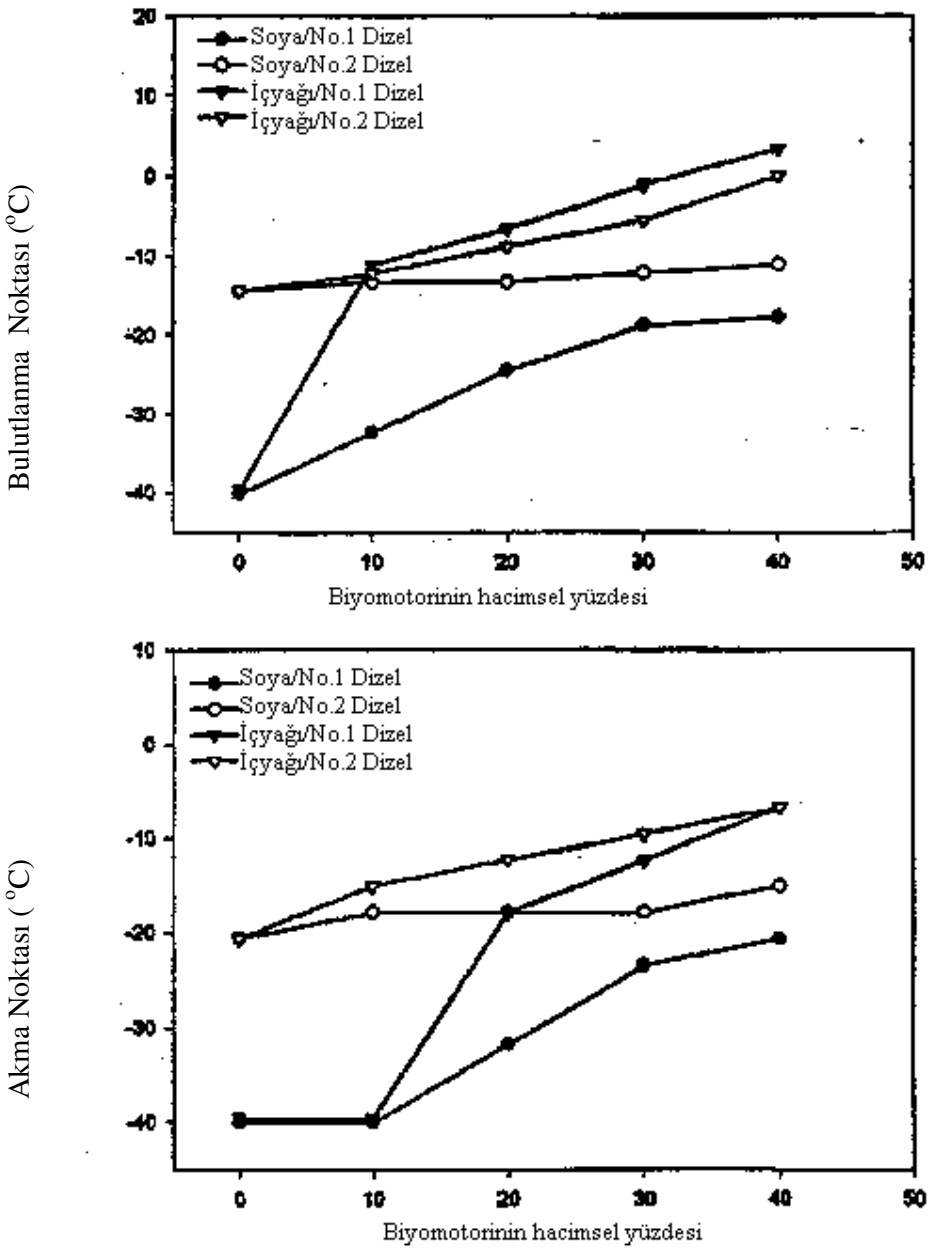
1.3.3. Akma (Donma) Noktası (PP)

Soğukta filtre tıkama noktasında oluşan kristal kümeleşmelerin daha da büyüdüğü noktadır. Bu noktada yakıt, jelleşir ve akamaz hale gelir. Akma noktası, yakıtın pompalanabilirliğini ifade ettiği için daha çok akaryakıt istasyonları ve dağıtıcılar için önem taşır. Akma noktası, katılaşma veya donma noktası olarak da ifade edilebilir.

Yapılan bir çalışmada soya metil esteri ile içyağı metil esterinin D-1 ve D-2 yakıtı ile karıştırılıp bunun sonucunda bulutlanma ve akma noktalarındaki değişmeler incelenmiştir. Şekil 1.1.'de, soya metil esteri ve içyağı metil esterinin D-1 ve D-2 ile karışımlarının bulutlanma ve akma noktalarının, ester içeriği yükseldikçe arttığı gözlenmektedir. D-1 ile olan etki dikkate değer bir şekilde D-2 ile olandan daha büyüktür.

Yüksek oranlı biyomotorin karışımları, genellikle daha yüksek akma noktasına sahiptir. B5 ya da düşük oranlı biyomotorin karışımları, motorin ile karşılaştırılabilir özellikler sergilemektedir.

Akma noktasını etkileyen biyomotorinin bağıntılı yapısal özellikleri, doymamışlık ve zincir uzunluğudur. Çoklu doymamış yağ asidi zincirleri (iç yağı, hidojelenmiş soya yağı, palm yağı), oldukça yüksek sıcaklıklarda katılaşma eğilimindedirler. Kolza ve kanola metil esterleri, soya yağı metil esterlerinden daha düşük bulutlanma ve akma noktalarına sahiptirler. İçyağı metil esteri 16 ^{o}C bulutlanma noktasına ve 10 ^{o}C akma noktasına sahiptir. Biyomotorini, metanol yerine etanol ile üretmek bulutlanma ve akma noktalarını birkaç derece azaltmaya yardımcı olur. Biyomotorin karışımlarının bulutlanma ve akma noktaları, karışımların içindeki biyomotorin miktarını değiştirerek modifiye edilmiştir.



Şekil 1.1. Biyomotorin Karışımlarının Bulutlanma ve Akma Noktaları Üzerindeki Etkisi (Clark, 2005)

Biyomotorinin değişik karışım oranlarının akma noktası Tablo 1.8' de verilmiştir.

Tablo 1.8. Biyomotorin Çeşitlerinin Değişik Karışım Oranlarındaki Akma Noktaları (Öğüt, 2006)

Biyomotorin Karışım Oranı	Biyomotorin Karışım Oranı	Soya Metil Esteri (°C)	Kolza Metil Esteri (°C)	Yenilenebilir Don Yağı Metil Esteri (°C)	Yenilmeyen Don Yağı Metil Esteri (°C)	Düşük FFA' lı Sarı Gres Metil Ester (°C)	Yüksek FFA' lı Sarı Gres Metil Ester (°C)
0,00	% 0	-27	-27	-27	-27	-27	-27
0.25	% 0.25	-27	-21	-24	-24	-24	-24
0.50	% 0.50	-27	-24	-24	-24	-24	-24
1	% 1	-24	-24	-21	-24	-24	-24
3	% 3	-24	-24	-21	-21	-21	-21
5	% 5	-21	-21	-18	-15	-18	-18
10	% 10	-18	-21	-12	-12	-18	-18
20	% 20	-18	-18	-9	-9	-9	-12
35	% 35	-15	-18	-6	-3	-6	-6
50	% 50	-9	-15	3	3	0	-3
100	% 100	-1	-4	13	8	12	8

Tablo 1.9. Soya Biyomotorininin Karışım Oranına Bağlı Olarak Soğuktan Etkilenmesi (Öğüt, 2006)

Biyomotorin (%)	Bulutlanma noktası(°C)	Akma noktası (°C)
0	-18.8	-30.5
2	-18.3	-27.7
5	-17.7	-25
10	-17.2	-22.2
20	-15.5	-16.1
100	1.1	0.5

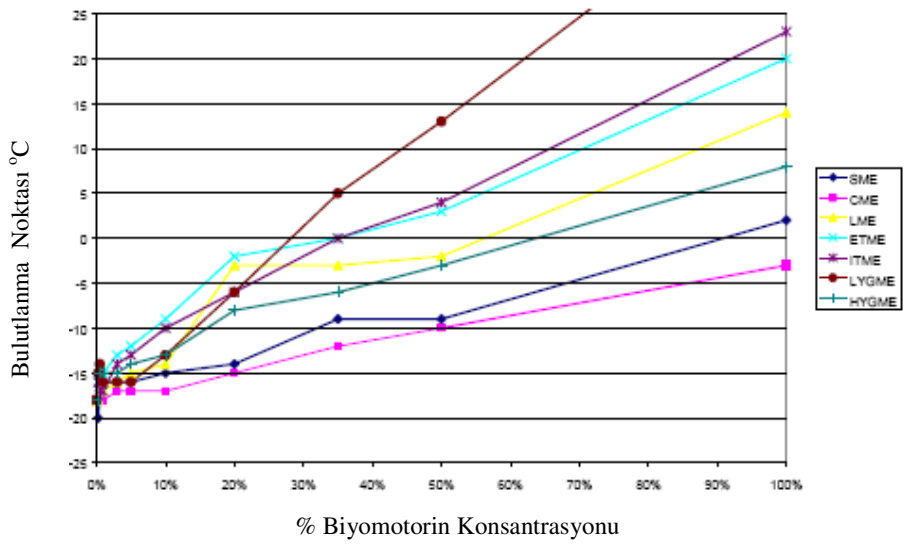
1.3.4. Biyomotorinin Belirli Oranlardaki Karışımlarının Soğuk Akış Özellikleri

Biyomotorin karışımlarının soğukta akış özellikleri, kullanıcılar ve karışım işini yapanlar için en büyük problemlerden biridir. Biyomotorini motorin ile karıştırmak, soğuk akış sorunlarını seyreltme yoluyla hafifletmektir. Karışım, aynı zamanda soğuk akış katkılarının kullanımını pratik hale getirmektedir. Çünkü bunlar karışımın petrol bölümünde etkili olmaktadırlar. Biyomotorin, motorin yakıtı ile karıştırıldığı zaman ana değişkenler, karışım yapılan motorin yakıtın soğuk akış özellikleri, biyomotorinin özellikleri, karışım seviyesi ve soğukta akış katkılarının etkinliğidir.

B100'ün soğuk akış özellikleri, karışımların soğuk akış özelliklerini etkileyen kompozisyona bağlıdır. Aynı gerçek motorin yakıt için de aynıdır. No.2 motorin yakıtı ortalama -10 ^{o}F (-23.33^{o}C)' den 10 ^{o}F (-12.22^{o}C)' ye uzanan (bazı yakıtlar bu değerlerden daha düşük veya daha yüksek olabilir) bulutlanma noktasına sahip olabilir. No.1 diesel, jet A ya da kerosen -40 ^{o}F (-40 ^{o}C) ile -60 ^{o}F (4.44 ^{o}C) arasında sıralanan bulutlanma noktalarına sahip olabilirler.

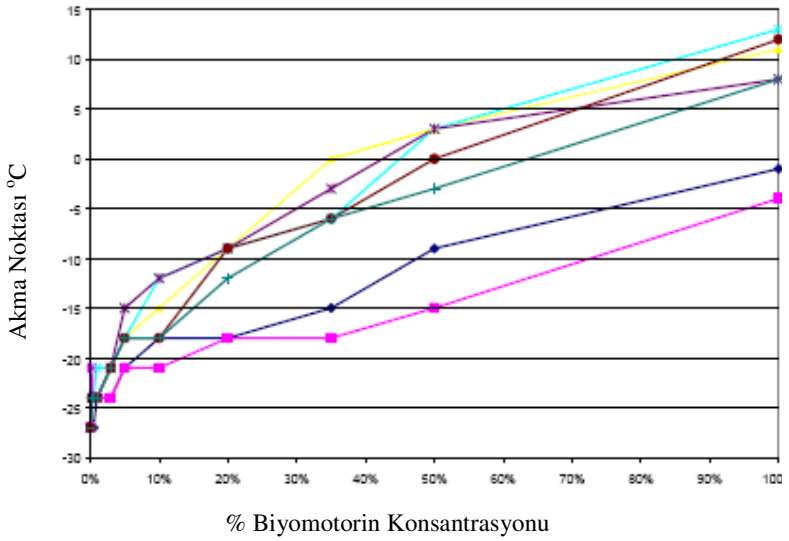
No.1 ve No.2 karışımları, sıklıkla soğuk akış spesifikasyonları ile örtüşmektedir. Motorin yakıtı içindeki kerosen (ya da No.1 diesel) karışımını tek ya da katkılarla ayarlamak B20' nin kış aylarında nasıl çalışacağının doğru tahmini bulunan bölgede dağıtılan kış diesel yakıtını biyomotorin ile karıştırıp, karışımı test etmek gerekmektedir.

Şekil 1.2., Şekil 1.3., Şekil 1.4., Şekil 1.5., Şekil 1.6. ve Şekil 1.7., biyomotorin ile motorin karışımının akma noktası, bulutlanma noktası ve soğukta filtre tıkama noktası ile ilgilidir. Şekil 3.8. ise No.1 ve No.2 dieselin karışımları ile olan B2 yakıtlarının bulutlanma noktalarını ayarlamayı göstermektedir.



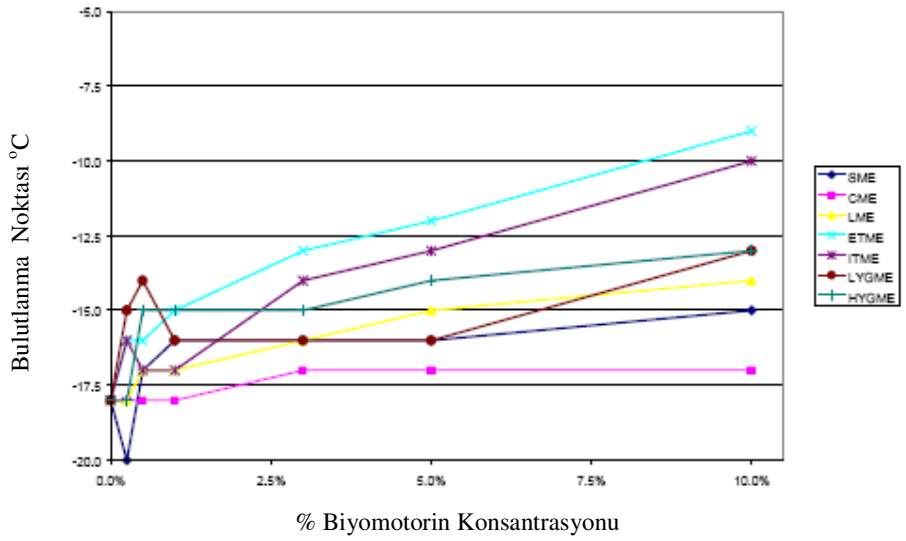
Şekil 1.2. Biyomotorin / Motorin Karışımının Bulutlanma Noktası Değişimleri

(Tyson, K.S., 2004)

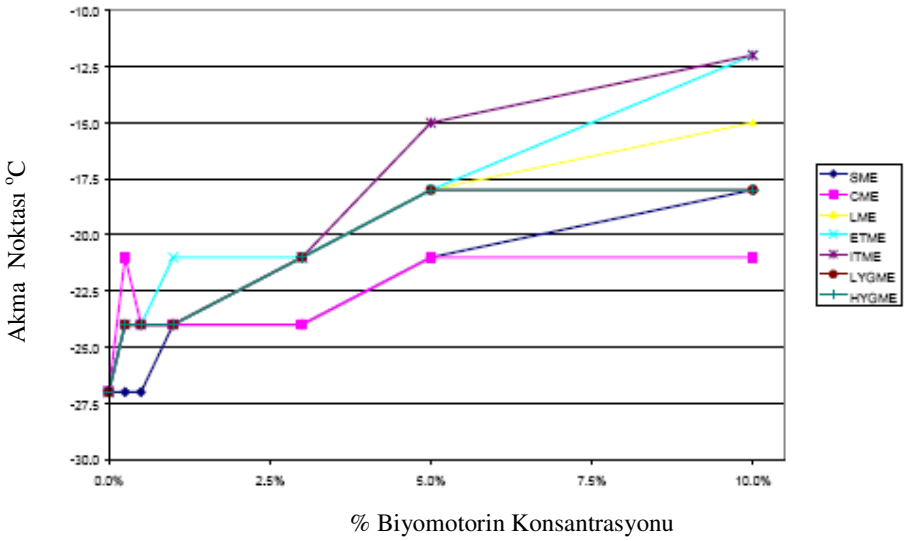


Şekil 1.3. Biyomotorin / Motorin Karışımının Akma Noktası Değişimleri

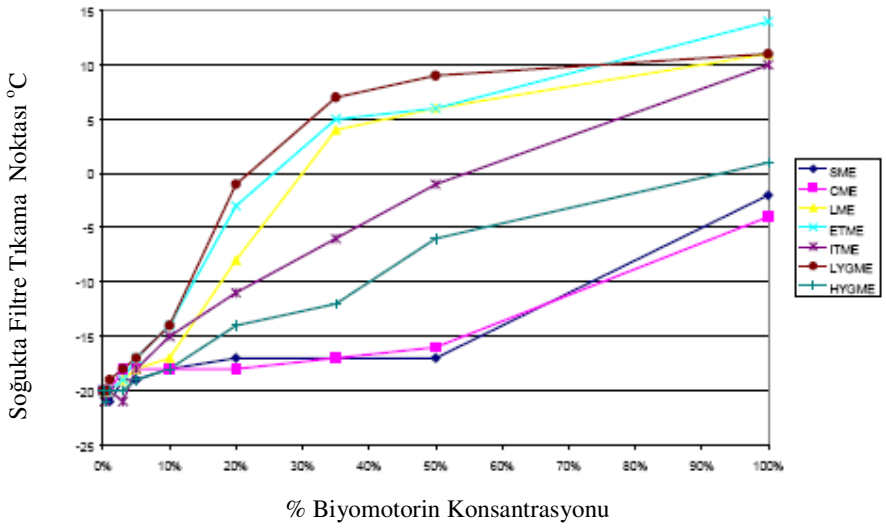
(Tyson, K.S., 2004)



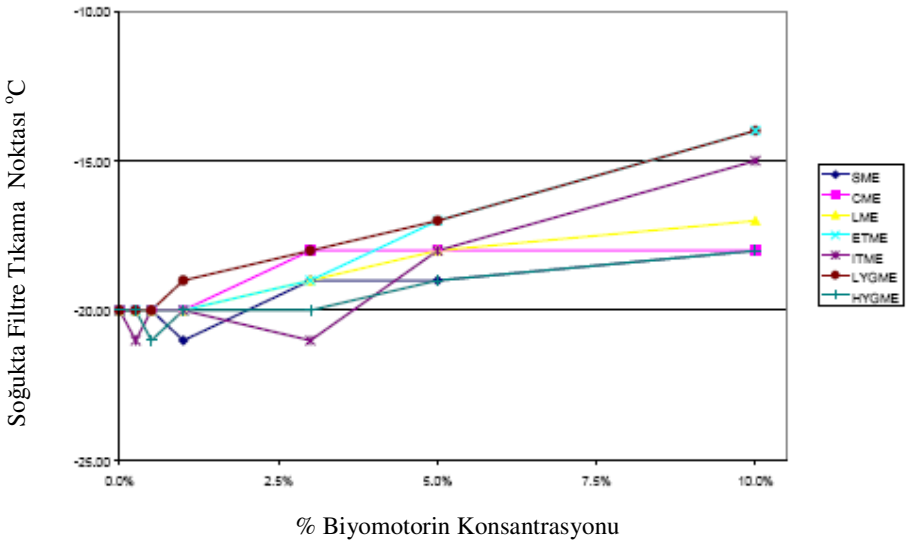
Şekil 1.4. Biyomotorin / Motorin Karışımının Bulutlanma Noktası Değişimleri (% 0 – 10 biyomotorin karışım oranı) (Tyson, K.S., 2004)



Şekil 1.5. Biyomotorin / Motorin Karışımının Akma Noktası Test Sonuçları (% 0 – 10 biyomotorin karışım oranı) (Tyson, K.S., 2004)



Şekil 1.6. Biyomotorin / Motorin Karışımının Soğukta Filtre Tıkama Noktası Değişimleri (Tyson, K.S., 2004)



Şekil 1.7. Biyomotorin / Motorin Karışımının Soğukta Filtre Tıkama Noktası Test Sonuçları (% 0 – 10 biyomotorin karışım oranı) (Tyson, K.S., 2004)

Yukarıdaki tablolarda belirtilen kısaltmaların açıklaması şu şekildedir:

SME = Soya metil esteri

CME = Kanola metil esteri

LME = Domuz yağı metil esteri

ETME = Yenilebilir içyağı metil esteri

ITME = Yenilemeyen içyağı metil esteri

LYGE = Sarı gres düşük serbest yağ asidi

HYGME = Sarı gres yüksek serbest yağ asidi

Çeşitli iklimlerde kullanılan biyomotorin karışımları, göstermiştir ki yakıt karışımı biyomotorin konsantrasyonu yükseldikçe jelleşmeye başlamaktadır. Biyomotorinin yüksek konsantrasyonları (% 20 üzerindeki biyomotorin karışımları) soğuk iklimlerde kullanmak için uygun olmayabilir. Birçok veri B20 karışımlarının soğukta akış özelliklerinde 3 F (-16.11 ^{o}C) ile 5 F (-15 ^{o}C) arasında bir yükseliş göstermektedir.

Tablo 1.10. Biyomotorin İle Motorin Karışımlarının, Bulutlanma Noktası Açısından Karşılaştırılması (Dunn, 2005)

Biyomotorin (soya metil esterleri) Konsantrasyonu (%)	**Bulutlanma Noktası Dereceleri F (^{o} C)**
0	3 (-16.11 ^{o}C)
10	5 (-15 ^{o}C)
20	7 (-13.89 ^{o}C)
30	14 (-10 ^{o}C)
50	18 (-7.78 ^{o}C)
100	32 (0 ^{o}C)
Yakıt karışımı	***CFPP F (^{o}C)***
% 50 #1 , %50 # 2	-22 (-30 ^{o}C)
% 2 biyomotorin ile üzeri	-20 (-28.89 ^{o}C)
%5 biyomotorin ile üzeri	-28 (-33.33 ^{o}C)

Bu veriler göstermektedir ki, bu karışımların CFPP' nda gerçek farklılık yoktur (% 5 biyomotorin karışımı en düşük CFPP' na sahiptir).

B2 ya da B5 karışımların, soğuk akış özellikleri üzerinde minimal ya da hiçbir etkisi olmamaktadır (Prakash, 1998). Bu veri göstermektedir ki B5 veya altındaki küçük oranlarda biyomotorin karışımları, genellikle motorin yakıtı ile karıştırılabilir. Bunun sebebi, soğuk hava, konvansiyonel motorin ile biyomotorinin her ikisini de bulutlandırabilir ve hatta jelleştirebilir.

Daha yüksek biyomotorin karışımlı yakıtlar genellikle daha yüksek soğukta akma noktalarına sahiptir. B20, motorine göre daha yüksek sıcaklıklarda bulutlanabilir ve jelleşebilir.

Bununla beraber, soğuk akış özelliklerini yavaşlatmak için bazı önlemler alınabilir. Bu önlemler, yakıt katkılarının kullanımı, yakıt ısıtıcılarının kullanımı ve aracı bir bina içinde bulundurmayı kapsamaktadır. Eğer yakıt dışarıda depolanırsa ve sıcaklıklar düzenli olarak bulutlanma noktasının altına düşerse; yakıt pompaları, yakıt hatları ve diğer dağıtıcılar soğuktan yalıtım, ısıtma sistemleri ve diğer koruyucu önlemler ile korunması gerekmektedir (Tickel, 2000). Aynı zamanda biyomotorini No.1 diesel yakıtı ile karıştırmak yakıtın jelleşme problemlerini azaltmaya yardımcı olacaktır. Anti-jel katkılarının yada No.1 diesel yakıt kullanılmadığı takdirde filtreler tıkanacaktır ve motor stop edecektir. Aşağıdaki verilerde, yapılan bir araştırmanın sonucu olarak farklı bölgelerde B 10 ve B20 için CP ve CFPP değerleri gösterilmektedir:

Tablo 1.11. B10 ve B20 Yakıtları İçin Bölgelere Göre Soğuk Akış Özellikleri

(Dunn, 2005)

	B10			**B20**		
Bölge	CP(yaz)(%)	CP(kış)(%)	CFPP(%)	CP(yaz)(%)	CP(kış)(%)	CFPP(%)
Kuzey Auckland	78	80	98	100	100	100
Kuzey İzlanda	41	40	62	73	90	86
Güney İzlanda	35	33	54	75	82	74

Yukarıdaki verilerde sözü edilen karışımları soğuk akış özellikleri, bölgeye ve mevsime göre uygun olduğu belirtilmektedir.

Biyomotorin karışımlarının soğuk akış özelliklerini belirlemekte kullanılan ASTM D975 ve ASTM D6751' in her ikisinde de, maksimum bulutlanma noktası için spesifik bir değeri yoktur. Bunun nedeni, yakıt için gerek duyulan soğuk akış özellikleri, yakıtın nerede ve yılın hangi zamanında kullanıldığına bağlıdır (örneğin Ocak ya da Temmuz). 20 F (-6.67 ^{o}C) bulutlanma noktasına sahip bir motorin ya da biyomotorin yakıt, ülkenin bir kentinde yaz mevsiminde uygun olabilir fakat başka bir kentte kış mevsimi için uygun olmayabilir (NREL, 2004). Bundan dolayı ASTM D975 farklı aylar için haritalar vermektedir.

B100 biyomotorinin ve motorinin soğuk akış özellikleri son derece önemlidir. Benzinden farklı olarak, motorin ve biyomotorin sıcaklık azaldıkça donmaya ve jelleşmeye başlayabilirler. Eğer yakıt jelleşmeye başlarsa, filtreleri tıkayabilir ya da sonunda yakıt deposundan motora pompalanması sırasında kalınlaşabilir. B100 biyomotorinini kış mevsiminde depolamak için aşağıdaki yönergeler izlenmelidir:

- B100 yakıtının bulutlanma noktasından en az 5 F (-15 ^{o}C) ' den 10 F (-12.22 ^{o}C)' ye kadar olan sıcaklıklarda depolanmalıdır. Bir çok B100 için 40 F (4.44 ^{o}C) ' den 45 F (7.22 ^{o}C)' ye kadar olan bir depolama sıcaklığı iyidir. Bununla birlikte bazı B100 yakıtları için daha yüksek depolama sıcaklıkları gerekebilir (Çanakçı,1999).
- B100 yakıtı, birçok soğuk iklimlerde yeraltında depolanabilir. Çünkü yeraltı depolama sıcaklıkları genellikle 45 F (7.23 ^{o}C) üzerindedir. Yer üzerindeki yakıt sistemleri yalıtım, çalkalama, ısıtma sistemleri ya da diğer ölçümlerle eğer sıcaklıklar yakıtı bulutlanma noktasının altına düşerse korunmalıdır. Bu önlem boru sistemini, depoları, pompalama ekipmanlarını ve taşıtları kapsamaktadır. Çok sayıda küçük ölçüdeki B2 karışımı yapanlar, B100' ü fıçılarda depolamaktadır ya da kış aylarında içeriye taşımaktadırlar (Çanakçı 2000).

B100' ün bulutlanma noktası, başlıca tekli ya da çoklu doymamış yağ asidi zincirlerinden oluşan birçok bitkisel yağlar için 30 F (-1.11 ^{o}C)' den 32 F (0 ^{o}C)' ye kadar olan sıcaklıklarda başlar ve 80 F (26.67 ^{o}C)' e kadar yükseğe çıkar.

Bunun yanında yüksek oranlarda doymuş olan hayvansal yağlar ya da kızartma yağları için daha yüksek seviyeye ulaşır. Belirtilmesi gereken diğer bir nokta ise B100' ün akma noktası genellikle bulutlanma noktasından sadece birkaç derece daha düşüktür. Bu yüzden eğer sıcaklık sadece birkaç derece daha düşerse biyomotorin donmaya başladığında jelleşme daha hızlı bir şekilde ilerleyebilir.

Tablo 1.12. Farklı Biyomotorin Çeşitlerinin Akma, Bulutlanma ve Soğukta Filtre Tıkama Noktaları (Öğüt, 2006)

Test Yöntemi	Bulutlanma Noktası ASTM D2500		Akma Noktası ASTM D97		SFTN ASTM D4539	
B100	F	°C	F	C	F	°C
Soya Metil Esteri	36	2	30	-1	28	-2
Kanola Metil Esteri	27	-3	25	-4	25	-4
Domuz Yağı Metil Esteri	57	14	52	11	52	11
Yenilir Don Yağı Metil Esteri	68	20	55	13	57	14
Yenilmez Don Yağı Metil Esteri	73	23	46	8	50	10
Sarı Gres Metil Esteri 1	108	42	54	12	52	11
Sarı Gres Metil Esteri 2	46	8	46	8	34	1

B100 depoları ve yakıt dağıtım ekipmanları, kullanılan biyomotorinin ve görecekleri iklimin soğuk akış özellikleri için düzenlenmelidir. Yakıt pompaları, yakıt hatları soğuktan ve rüzgârdan uygun bir şekilde onaylanmış ısıtma veya yalıtım ekipmanı ile korunduğundan emin olunmalıdır. Yer üstündeki depoların içindeki yakıt, yakıt bulutlanma noktasının üzerinde 5 F (-15 °C) ile 10 F (-12.22 °C) arasında inip çıkan bir dizi içinde ısıtılması gerekir. (Chiu, 2005)

Bütün bu belirtilen nedenlerden dolayı soğuk iklim koşullarında % 20 biyomotorinden daha yüksek karışımların kullanılmaması önerilmektedir.

1.3.5. Katkıların Biyomotorinin Soğuk Akış Özellikleri Üzerindeki Etkileri (CFI)

Biyomotorinin soğuk akış özelliklerini geliştirmek için farklı yakıt katkıları mevcuttur. Genel olarak bu katkılar, kristal gelişimine engel olmak için wax kristal şeklini ve ölçüsünü bozar. Böylece akma noktası sıcaklıklarını azaltır. Katkılar genellikle etilen kopolimerleri ve vinil asetat veya diğer olefin-ester kopolimerleri olan markaya özgü bileşenleri içermektedir. Saf biyomotorin ve biyomotorin-motorin karışımları için yakıtın akma noktası sıcaklığını azaltması beklenilen yakıt katkıları pazarda mevcuttur. Böylece yakıtlar, düşük sıcaklıklarda kullanılabilirler.

Özellikle kış aylarında (bazen sonbaharda) biyomotorinin bulutlanma noktası (CP), soğukta filtre tıkama noktasını (CFPP), akma noktasını (PP) düşüren (akış iyileştiren) katkılar kullanılmaktadır.

Biyomotorin yakıtlarında kullanılan katkılar ve sağladıkları yararlar şunlardır:

- Akma Noktası Alçaltıcı (PPD) : İlk olarak 1950'lerde geliştirilmiştir. Saf yağların pompalanabilirliğini geliştirmek için arıtım yerlerinde bulundurulan ilavelerdir. Yağlayıcılarda veya ısıtılmış yağlarda satış sonrası uygulamalarda etkilidir.
- Wax Kristal Modifiye Edici (WCM) : Satış sonrası uygulamalar için uygundur. Bu gruptaki iyileştiriciler genellikle soğukta filtre tıkama noktası iyileştiriciler, bulutlanma noktası alçaltıcılar ve wax çökelmesini önleyici olarak sınıflandırılabilir.

Birçok biyomotorin CFI katkı maddeleri incelemesi, ilk olarak motorin yakıtı kullanımı için yapılmıştı. Benzer katkıların çoğu saf ve karışım halindeki biyomotorinin akma noktasını (PP) azaltmak için etkilidir.

Özet olarak, biyomotorin için geliştirilmiş katkı maddelerini kullanmak için yakıt olarak kullanılan biyomotorinin özelliklerinin de çok iyi tanınması gerekir.

1.4. Oksidasyon

1.4.1 Oksidasyon Nedir?

Oksidasyon, kimyasal olarak tanımlanacak olunursa, elektronların bir atom ya da molekülden ayrılmasını sağlayan bir kimyasal tepkimedir. Soya fasulyesi yağı gibi bitki kökenli yağlardan ya da hayvansal yağları ve atık kızartma yağları gibi diğer kaynaklardan elde edilen alternatif yakıt olarak adlandırılan biyomotorin, yağlı asit metil esterleri (FAME) olarak tanımlanan bileşiklerin bir karışımıdır. Biyomotorin içinde bulunan bazı yağlı asit metil esterlerin hava ile reaksiyona (tepkimeye) girmesi işlemine 'oksidasyon' adı verilmektedir (Ferrari, 2005).

Bu oksidasyon işlemi, sonuçta biyomotorin yakıtın kalitesini etkilemektedir. Biyomotorin yakıtın içindeki yağ asidi metil esterlerinin kompozisyonunu oksidasyon işleminin nasıl etkilediğini bilmek önemlidir. Bu tür bir bilgiyi elde etmek biyomotorini oksidasyona karşı stabilize etmek için olan metotları etkileyecektir. Dolayısı ile alternatif diesel yakıt olarak önemi her geçen gün artan biyomotorin konusunun en önemli teknik tartışma sorunlarından birisi de biyomotorinin doymamış yağlı asit içeriğinden dolayı hava ile maruz kalma durumundaki yakıt stabilitesidir.

Biyomotorin yakıtları bilindiği gibi genellikle transesterifikasyon adı verilen, çeşitli yağların (trigliseridler) kimyasal bir reaksiyon yoluyla sodyum ya da potasyum hidroksit gibi bir katalizörün olmasıyla metanol ile metil esterlere dönüştürülerek üretilmektedir. Bu kimyasal reaksiyonun yan ürünleri olan gliserol ve su, istenmeyen ve yakıttan ayrılması gereken ürünlerdir. Biyomotorin yakıtları doğal olarak oksijen ihtiva etmektedir. Fakat bu depolama sorunlarının önüne geçmek için stabilize edilmesi, başka bir ifade ile kararlı hale getirilmesi zorunludur.

Teknik literatür içinde yaygın olarak ifade edilen üç stabilite vardır. Bunlar; termik stabilite, oksidatif stabilite ve depolama stabilitesidir. Oksidasyon stabilitesi, biyomotorinin kalitesini etkileyen bir faktördür. Biyomotorin içinde oksitlenme meydana gelirken ortaya çıkan kimyasal ve fiziksel değişimler vardır. Bu faktörler aşağıda detaylı olarak incelenmiştir.

1.4.2. Oksidasyona Etki Eden Faktörler

Oksidasyon stabilitesi biyomotorin için bir kalite kriteridir. Yağ asidi metil esterleri, depolamada bütün doğal yağlar ve katı yağlar gibi atmosferik oksijen tarafından yavaş bir şekilde oksidize olurlar. Bunun sonucunda ortaya çıkan maddeler, motorlarda çeşitli zararlara neden olabilirler.

Bundan dolayı oksidasyon stabilitesi, biyomotorin için göz önünde bulundurulması gereken önemli bir kriterdir. Yağ asidi metil esterlerinin oksidasyon stabilitesi, biyomotorinin minimum kalite gereksinimlerini ifade etmek için kullanılan standart bir parametre olarak farklı test yöntemleri içinde yer almıştır. Bu test yöntemleri:

* EN 14214 – Otomotiv yakıtları – Yağ asidi metil esterleri (FAME) diesel motorlar için – Gereklilikler ve test yöntemleri

* EN 14112 – Hayvansal ve bitkisel kökenli yağ türevleri – Yağ asidi metil esterleri (FAME) – Oksidasyon stabilitesinin saptanması (Hızlandırılmış oksidasyon testi) (www.metrohm.com)

Oksidasyon oranı üzerinde zamanın, oksijen akış hızının, sıcaklığın, metallerin ve hammaddenin türünün etkisi bulunmaktadır. Doymuş bileşikler oksidasyona doymamış bileşiklerden daha az yatkındır. Soya fasulyesi yağından elde edilen biyomotorin, yüksek oranda doymamış bir yakıt türüdür. Yani oksidasyona çok yatkındır. Aynı yağ asidi zinciri üzerindeki bir çift bağlar, tek olan çift bağ olanlar tarafından gösterilenden daha fazla oksidasyona duyarlıdır.

İyot sayısının (IV) değeri de oksidasyon üzerinde çok önemli bir etkiye sahiptir. İyot sayısı ayrıca yağ asitlerinin doymuşluk oranını da belirler. Yağ asidinin karışımı içindeki çift bağların ölçümünü, her 100 gr numune tarafından emilen iyot gramını temsil eder.

Bazı yağların iyot sayıları şunlardır:

Yağ adı	İyot sayısı
Hindistan cevizi	10
Kolza tohumu yağı	94-120
SME	123
RME	97
Soya fasulyesi yağı	117-143
SEE	133
REE	100

Yağ asidinin yapısının oksidasyon ve diğer yakıt özellikleri üzerindeki etkileri Şekil 1.8'da görülmektedir.

Yağ Asidi Yapısı	Çok Doymamış	Tekli Doymamış	Doymuş
İyot Sayısı	Yüksek	Orta	Düşük
Setan Sayısı	**ARTAR** →		
Oksidasyon Kararlılığı	**ARTAR** →		
Soğuk Akış Özelliği	**ARTAR** →		

Şekil 1.8. Yağ Asidi Profilinin Oksidasyon ve Diğer Yakıt Özellikleri Üzerindeki Etkisi (Karahan, 2005)

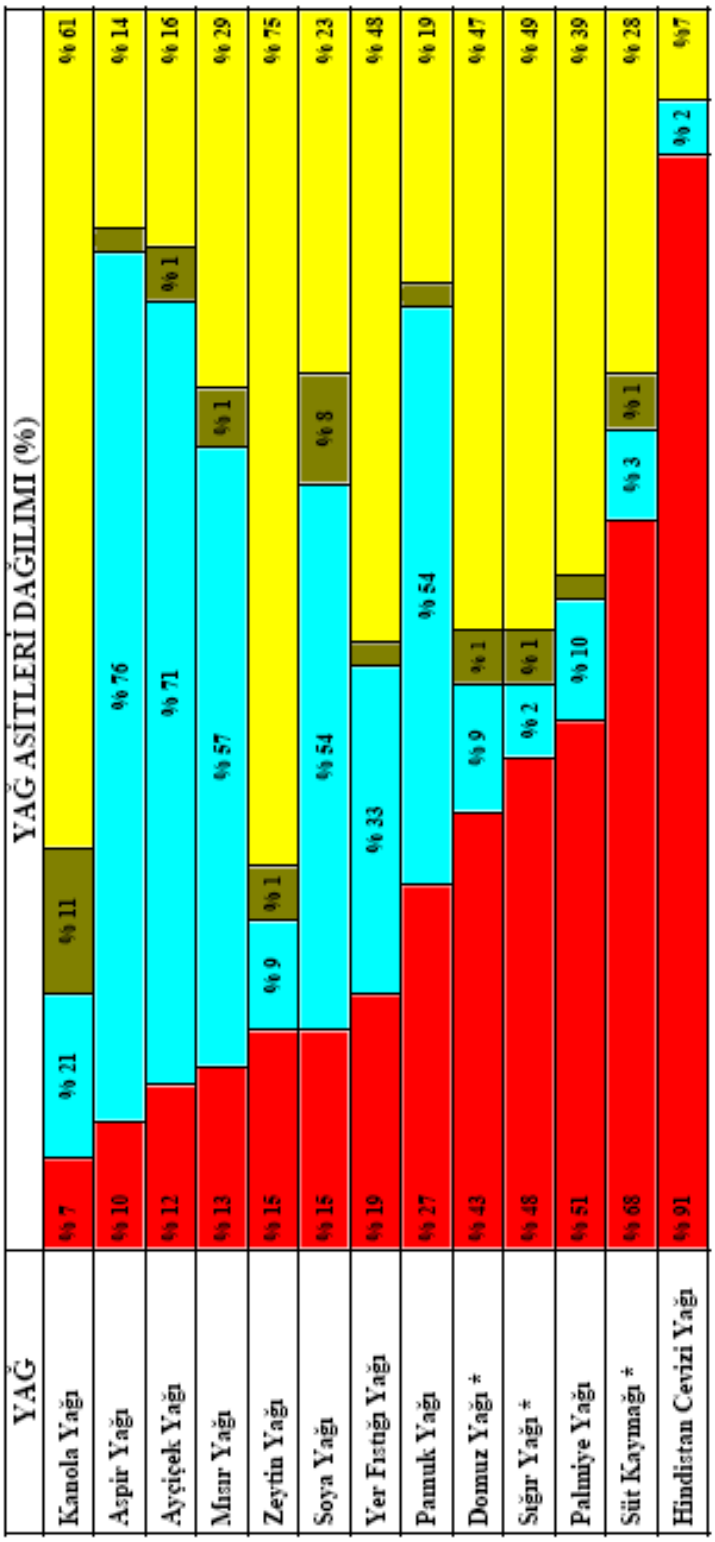
İki ve üç bağlı linoleik ve linolenik asitler, sırasıyla kolaya oksidize olmaktadır. Özetle daha fazla sayıdaki çift bağ, oksidasyona daha fazla yatkın olma anlamına gelmektedir. Biyomotorin yapımında kullanılan yağlar ve yağ asitleri, Şekil 1.9.'da verilmiştir.

Oksidasyonun Bağıl Oranı

Oleik ($C_{18:1}$) : Linoleik ($C_{18:2}$) : Linolenik ($C_{18:3}$) = 1 : 15 : 25 olup aynı zamanda 1 : 10 : 100 şeklinde de ifade edilir. Böylelikle Linolenik < Linoleik < Oleik ifadesi yazılabilir.

Linoleik ve linolenik asidin her ikisi de soya fasulyesi yağı içinde yüksek seviyelerde bulunmaktadır (Monyem ve Gerpen, 2001). Bu da bitkisel yağın kimyasal yapısının oksidasyon reaksiyonunda önemli bir faktör olduğunu göstermektedir.

Çünkü birçok biyomotorin yakıt, önemli miktarlarda oleik, linoleik ya da linolenik asit içermektedir. Bu da belirtildiği gibi yakıtların oksidatif stabilitesini etkilemektedir (Knothe, 2005).



Şekil 1.9. Biyomotorin yapımında kullanılan yağlar ve yağ asitleri

(Acaroğlu, 2007)

Biyomotorin yakıtları doğal olarak oksijen içermektedir. Bunun depolama problemlerine yol açmasını engellemek için stabilize edilmesi gerekir. Özellikle biyomotorin yakıtları uzun vadede depolama sorunlarına yol açan zayıf oksidasyon stabilitesi göstermektedir.

Oksidasyon, yakıtın özelliklerini değiştiren hidroperoksitleri, aldehitleri, ketonları ve asitleri üretir. Hidroperoksitler oda sıcaklıklarındaki oksidasyonun ilk ürünleridir. Kararsız olup elastomerleri etkileme eğilimine sahiptirler. Oksitlenirken biyomotorin viskoz hale gelir. Hidroperoksitler, esterlerin polimerizasyonuna neden olur ve çözünemeyen zamk ve çökeltiler oluştururlar. Oksidasyon ürünleri olan bu tortu ve zamk, yakıt filtresinin tıkanmasına neden olabilir. Yakıtın diğer özellikleri de oksidasyon tarafından etkilenmektedir.

Yapılan bir çalışmada, biyomotorin oksitlendiği için biyomotorinin setan sayısının yükseldiği gözlenmiştir (Van Gerpen ve ark., 1996). Yüksek setan sayısı, yakıtın motor silindiri içinde hızlı bir şekilde ateşlendiği anlamına gelmektedir.

Oksidasyon sırasında hayvansal yağların, bitkisel yağların ve yağ asidi esterlerin kimyasal yapıları değişiklik göstermektedir (Johnnson ve Kummerow, 1957). Oksidasyon sırasında peroksit değerde, asit değerinde ve viskozitede yükselmeler meydana gelmektedir.

Biyomotorinin oksidasyonu üzerinde etkili olan diğer bir unsur da metallerdir. Motordaki yakıt besleme sistemleri ve yakıt depolama tanklarında kullanılan metaller, SME'nin oksidasyona katalize edebilirler. Biyomotorinin depolanması için seçilen depolarda birçok faktör göz önünde bulundurulmalıdır. Biyomotorin depolarında paslanmaz çelik ya da alüminyum malzemeler kullanmanın iyi sonular verdiği, yapılan çalışmalarda ortaya çıkmıştır. Katalizör etkisine sahip malzemelerle özellikle uzun süre depolamada biyomotorin ile temasını engellemek gerekir. Bakır ve pirinç (bakır-çinko alaşımı) ve bronz gibi bakır alaşımları temas etmemelidir.

Kurşun, kalay ve çinko aynı zamanda biyomotorin ile bağdaşmayan özelliklere sahip olduğu belirtilmiştir (Tyson, 2001). Boru sistemi için paslanmaz çelik ve siyah demir kullanılmaktadır. Galvanizli ve bakır boru, biyomotorin ya da diesel yakıt için kullanılmamalıdır.

Tablo 1.13.'de biyomotorinin elastomerler ve polimerik malzemeler üzerinde etkisini göstermektedir.

Tablo 1.13. Biyomotorinin Malzeme Uyumluluğu (Uçar, 2005)

Malzeme	Biyomotorinin % Karışım Oranı	Etkinin Diesel Yakıtı ile Karşılaştırılması
Teflon	B100	Çok az değişme
Naylon 6/6	B100	Çok az değişme
Nitril	B100	%20 Sertleşmede azalma %18 Şişme artışı
Viton A401-C	B100	Çok az değişme
Viton GFLT	B100	Çok az değişme
Flurosilikon	B100	Sertlikte çok az değişme %7 Şişme artışı
Poliüretan	B100	Sertlikte çok az değişme %6 Şişme artışı
Polivinil	B100	%10 Sertlikte azalma %8-15 Şişme artışı
	B50	Kötü
	B40	Kötü
	B30	Kötü
	B20	Benzer
	B10	Benzer
Tygon	B100	Kötü

Daha önceden belirtildiği gibi, doymamış moleküller doymuş moleküllere göre oksidasyona daha duyarlıdır. Doymuşluk ölçümüm için yaygın olarak kullanılan değer iyot değeridir.

Bir yakıtın ya da yağın içindeki çift bağların sayısını ölçmek için iyot kullanılır. Yüksek iyot değerine sahip soya fasulyesi yağı gibi (I.S.=130-135) yağlar oksidasyona daha yatkındır. Peroksit değer, yakıt oksidasyonu sırasında oluşan peroksit / hidroperoksit konsantrasyonunun ölçümü olarak tanımlanabilir (mg/g).

Peroksitler sonda ya da ortada oluşan ve daha sonra yakıt içinde zamk ve polimerleri oluştururlar.

Oksidasyona sebep olan diğer faktörler arasında ışık, süre, yükseltilmiş sıcaklık, biyomotorinin depolandığı kabın yapısı da yer almaktadır. Yapılan bir deneyde belli miktarda biyomotorin, (metil soyate), açık kaplarda havaya maruz bırakılmıştır. Biyomotorin H-NMR (Nuclear Magnetic Resonance), kinematik viskozite ve asit değeri ile analiz edilmiştir. Asit değer ve kinematik viskozite süre ve yüzey tarafında yükselmiştir. Alanın da geniş olması da oksidasyonu hızlandıran bir etkendir. Burada kullanılan H-NMR, biyomotorinin yağlı asit profilini kolay bir şekilde saptamak için kullanılan bir yöntemdir (Knothe, 2006). Yapılan uzun ve kısa süreli testlerde güneş ışığının yakıt oksidasyonu üzerinde güçlü bir etkiye sahip olduğu sonucuna varılmıştır (Prankl ve Schindlbauer, 1998). Bu nedenle biyomotorin, ışık muhafazalı ve şeffaf olmayan depolarda saklanmalıdır. Bununla birlikte depolama tanklarına yapışmış olan kalıntılar, oksidasyona neden olan etmenler arasında yer almaktadır. Depolamada kullanılacak tanklar, kullanılmadan önce uygun şekilde temizlenmelidir.

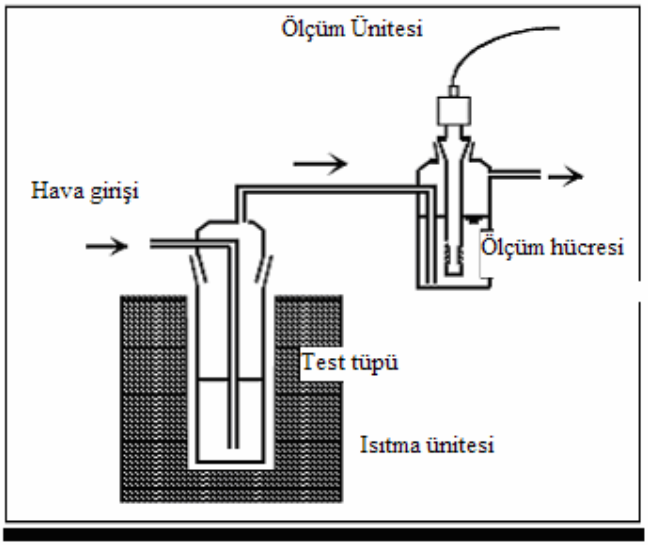
1.4.3. Rancimat Testi

Oksidasyon stabilitesi gıda endüstrisinde de bilinen Rancimat yöntemi ile saptanabilir (prEN 14112). Aşağıdaki Şekil 5.1.'de görülen düzenekteki gibi bu yöntemde 10 g miktardaki numuneler, sabit bir sıcaklıkta (95 ^{o}C, 110 ^{o}C, 120 ^{o}C) 10 l/h oranında hava akısı içinden geçirilerek olgunlaştırılır.

Hava akışı damıtılmış su ile doldurulan ölçüm kabının içinden geçirilir. Buradaki iletkenlik sürekli ve otomatik olarak kaydedilir. Oksidasyon işlemi sırasında uçucu asitler oluşur.

Olgunlaştırma süresinin sonunda iletkenlik hızlı bir şekilde yükselmiştir. Bu noktaya kadar olan periyoda 'indüksiyon periyodu' adı verilmektedir.

EN 14112'e göre, oksidasyon stabilitesi teatindeki indüksiyon periyodu değeri 6 ile 10 saat arasında verilmektedir.



Şekil 1.10. Rancimat İçinde Yağın Olgunlaştırma Prensibi
(Prankl, Schindlbauer, 1998)

Bu test ile kalite parametreleri (peroksit değer, polimer içeriği, kinematik viskozite, asit değeri, ester içeriği, tokopherol içeriği) değerlendirilir. Bazı bitkisel yağların bünyesindeki tokopherol oranı Tablo 1.14.' te verilmektedir.

Tablo 1.14. Bazı Bitkisel Yağların İçerdiği Tokopherol Oranı (Karahan, 2005)

Mısır yağı	1.006 mg/kg
Soya yağı	937 mg/kg
Kanola yağı	654 mg/kg
Ayçiçeği yağı	625 mg/kg
Zeytin yağı	133 mg/kg
Kakao tereyağı	56 mg/kg
Tereyağı	36 mg/kg

1.4.4.Oksidasyon ve Soğuk Akış Arasındaki İlişki

Motorin yakıtına göre daha yüksek bulutlanma ve akma noktası sıcaklıklarına sahip olan biyomotorin, soğuk hava şartlarında çalıştırma sorunları oluşturabilir. Bundan dolayı, biyomotorin ve biyomotorin karışımları için soğukta çalıştırma özellikleri, geliştirilmesi gereken bir konudur. Düşük sıcaklık özellikleri ile bağıntılı spesifikasyonlar biyomotorin standartları içinde bulunmaktadır. Bulutlanma noktası (CP), ASTM D6751 içinde yer almaktadır fakat limit verilmemektedir. Bu, Amerika'da çok farklılık gösteren hata durumlarından dolayıdır. Soğukta filtre tıkama noktası (CFPP), EN 14214 içinde yer almaktadır. Her ülke, bu standart içinde belirtilen bir seçeneği seçip kullanmaktadır. Bu spesifikasyonlar, ulusal meteorolojik verilere dayanılarak modifiye edilebilir (Knothe, 2005).

Biyomotorinin bir güçlüğü de biyomotorinin oksitlenmeye olan eğilimi ve onun soğuk akış özellikleri arasında ters bir ilişki olmasıdır. Doymuş bileşikler, doymamış bileşiklere göre oksidasyona daha az isteklidir. Fakat bu doymuş bileşikler de yüksek sıcaklıklarda kristalize olurlar (Monyem ve ark., 1999).

1.4.5. Oksidasyon Önleyici Katkılar (Antioksidanlar)

Antioksidanlar, oksidasyon işlemini önleyici katkılardır. Yağ asitlerinde ve esterlerdeki antioksidanlar iki kaynaktan gelmektedir; Doğal antioksidanlar ve ilave yapılan sentetik antioksidanlar. Yapılan araştırmalarda, farklı türlerdeki antioksidanların, biyomotorinin farklı türleri üzerinde değişik gelişmeler gösterdiği gözlenmiştir (Liong ve ark., 2005).

1.4.5.1. Doğal Antioksidanlar

Tokopherol dört izomer içinde (α,β,μ,δ) var olan, doğal olarak bitkisel yağların içinde bulunan fenolik bir bileşiktir. Tokopheroller, hayvansal kökenli yağların içinde bulunmamaktadır. Çeşitli tokopherol izomerlerin konsantrasyonu her bitki kökenli yağın karakteristiğidir. Çeşitli çalışmalar, tokopherollerin doğal olarak bulunan seviyeleri antioksidan kabiliyeti ile ilgili olarak optimize edildi (Fröhlich, 2003).

Yağ işlem koşullarına bağlı olarak, tokopheroller korunabilir, bir ölçüde kaybolabilir ya da tamamen kaybolabilir. Damıtma gibi biyomotorinin transesterifikasyonu bitkisel yağ içinde orijinal olarak bulunan tokopherolleri uzaklaştırabilir. Dolayısı ile kimyasal açıdan en yüksek saflığa sahip olan damıtılmış biyomotorin, damıtma esnasında uzaklaştırılan doğal antioksidanların yokluğundan dolayı çok düşük oksidatif stabiliteye sahiptirler. Doğal antioksidan grubunda ayrıca karotenoidler, retinoik asit, astaksanthin de yer almaktadır. Özellikle tokopherollerin stabilize olma etkisi metil esterin kompozisyonuna bağlı olduğu düşünülmektedir. BIOSTAB projesi içinde, doğal antioksidan olan tokopherollerin stabilize olma etkileri farklı metil esterler üzerinde incelenmiştir. Etkinlik sırası TME > WCOME > RE > SME olarak sıralanmıştır. Bunun yanında karotenoidler astaksanthin ve retinoik asit SME' nin stabilitesi üzerinde ortaya çıkarılabilir bir etkiye sahip olmadığı saptanmıştır (Mittelbach ve ark., 2003).

1.4.5.2. Sentetik Antioksidanlar

Sentetik antioksidan grubunda yer alan bazı antioksidanlar ve kısaltmaları aşağıda verilmiştir:

Sentetik Antioksidanın İsmi	Kısaltması
Pirogallol	PY
Gallik Asit	GA
Propil Gallat	PG
2-t-butil-4-metoksifenol	BHA
2.6-di-t-butil-4-metoksifenol	di-BHA
2.6-di-t-butil-4-metilfenol	BHT
t-butil hidrokinon	TBHQ

BHT, kolay bir şekilde sağlanabilen mineral ve gıda yağ endüstrisinde iyi tanınan bir antioksidandır. İnceleme yaptığımız BIOSTAB projesinde, sentetik olan antioksidanların doğal olan antioksidanlara göre daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Antioksidanların etkin ve gerekli olan miktarı, biyomotorin üretimi için kullanılan hammaddeye ve üretim esnasında tercih edilen üretim teknolojisine göre değişmektedir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Kaynaklar alfabetik isim sırasına göre ilgili kısımları özet olarak verilmiştir.

Acaroğlu (1998), biyokütle üretimi ve uygulamaları hakkında bilgi vermiş ve biyomotorinin üretim ve kullanım değerlerini açıklamıştır.

Acaroğlu (2003), biyomotorin kaynakları, bunların özellikleri ve biyomotorinle ilgili yasal ve çevre düzenlemelerini ortaya koymuştur.

Acaroğlu ve Demirbaş (2005), bazı biyomotorin yakıtlarında viskozite ve yoğunluğun, parlama noktası üzerine etkisi araştırmışlar ve aspir, palm, soya, hardal, fındık, kanola metil esterini incelemişlerdir.

Akgün ve ark. (2007), Biyomotorin üretim şartlarının oksidasyon stabilitesi üzerindeki etkilerini incelemiştir

Chiu ve ark. (2004), çalışmalarında biyomotorinin soğuk akış özelliklerini, kerosen içinde (B100) ve % 80 (B80)'den % 90 oranına kadar olan biyomotorin akma noktası düşürücüler ile değerlendirmişlerdir. Dört soğuk akış düzenleyici katkı maddesini B 80. B 90 ve B 100 karışımlarında % 0.1 – 2 oranında test etmişlerdir.

Çanakçı ve ark. (2000), biyomotorinde hızlandırılmış oksidasyon işlemlerinin ele aldıkları çalışmalarında oksidize olmuş yakıt içinde meydana gelen değişiklikleri dile getirmişlerdir. Bu çalışmaya göre biyomotorin, diesel yakıt ile karıştırıldığında indüksiyon periyodunun farklı karışım seviyeleri ile değişiklik gösterdiğini aynı zamanda sıcaklık değiştikçe oksidasyon reaksiyonunun değişebileceğinin gösteren peroksit değer, asit değer ve viskozite arasındaki bağıntı değişikliklerini incelemişlerdir.

Çetinkaya ve ark. (2004), kullanılmış pişirme yağından elde edilen biyomotorinin motor ve kış yol testi performanslarını ortaya koymuşlardır.

Dunn ve ark. (2002), bitki kökenli yağlardan elde edilen alternatif diesel yakıtların düşük sıcaklık filtre edilebilirlik özelliklerini anlattıkları çalışmalarında, soğuk akış özellikleri konusunun, metil esterlerin orta sıcaklıktaki iklimlerde alternatif bir yakıt olarak kullanılmadan önce çözülmesi gerektiğini belirtmişlerdir.

Demirbaş (2003), bitkisel yağların metil ve etil esterleri diğer ürünler ve temiz motor yakıt alternatifleri arasında avantajlı olarak yer aldığını, yaygın olarak kabul edilen mol oranlarının 6:1-30:1 olduğunu belirtmiştir.

Ertekin (1995), çalışmasında kolza yağı ile ilgili genel bilgiler verilmiş olup kolza yağından transesterifikasyon yöntemi ile biyomotorin üretilip yakıt özellikleri bulunmuştur.

Georing ve ark. (1982), 11 tane bitkisel yağın özelliklerini araştırmışlardır. Kimyasal yapıları ve ASTM testlerini belirttikten sonra bitkisel yağ ile motorin arasında başlıca farkın, bitkisel yağın düşük tutuşma sıcaklığı ve yüksek viskozitesi olduğu belirtilmiştir.

Gomez ve ark. (2001), çalışmalarında atık pişirme yağı metil esterini (WCOME) 1. 0. -1 ve -2 ^{o} C'de soğutularak düşük sıcaklıktaki yakıt özelliklerinin nasıl geliştirebileceğini incelemişlerdir. Soğukta filtre tıkama noktası (CFPP) ve ısı değerlerini ölçmüşlerdir.

İlkılıç ve Yücesu (2002), çalışmada viskozite probleminin çözümü için ay çiçek yağından metil esteri elde edilmiş ve hacimsel olarak motorin ile % 50 oranında karıştırılmıştır. Elde edilen karışım, tek silindirli hava soğutmalı direk püskürtmeli bir diesel motorun değişik devir ve enjeksiyon basınçlarında denenmiş olup motor egsoz gazı emisyonları ölçülmüştür. Bu değerler diesel yakıtı kullanımı ile ölçülen değerlerle karşılaştırılmıştır. Ay çiçek yağı metil esteri ile diesel yakıt karışımı diesel yakıtına göre kirletici miktarda bir düşüş olduğunu göstermiştir. Egzoz gazı emisyonları göz önüne alındığında çevre bakımından ay çiçek yağı metil esteri ile diesel yakıtı karışımının diesel motorlarında diesel yakıtına alternatif olarak kullanılabilirliği görülmüştür.

Karaosmanoğlu (2004), biyomotorin ve biyoetanol uluslar arası standartlara sahip ticari uygulamalarda başarılı olmuş AB ülkeleri ve ABD başta olmak üzere pek çok ülkenin çevre dostu enerji planlamaları içinde yer alan biyomotorin ve biyoetanol ülkemizde de yasalaşma sürecini tamamlamış ve artan endüstriyel girişimlere sahip olduğunu belirtmiştir. Çalışmada biyomotorin ve biyoetanolün motor yakıtı olarak ülkemizdeki konumunun ortaya konması gerektiğini belirtmiştir..

Kerschbaum ve ark. (2003), biyomotorin yakıtların sıcaklığa bağlı viskozite ölçümünü inceledikleri çalışmada, 273 K altındaki sıcaklıklarda viskozitelerin sürekli yükseldiğini belirtmişlerdir.

Knothe (2004), çeşitli yağ esterlerinin özellikleri, sıra ile yağ asidinin yapısal özellikleri ile ve yağ esteri içeren alkol yarımları ile belirlenip bu yağ esteri molekülünün, fiziksel ve yakıt özelliklerini etkileyen yapısal özellikleri; zincir uzunluğu doymamışlık derecesi ve zincir dallanması olmasıdır. Biyomotorinin önemli yakıt özellikleri setan sayısı, egsoz emisyonları, yanma ısısı, soğuk akış, oksidasyon dengesi, viskozite ve yağlayıcılık özellikleri incelenmiş.

Knothe ve ark. (2005), bu çalışmada yağ bileşiklerinin ve motorin bileşiklerinin kinematik viskozite, 40 ºC'de (ASTM D 445) belirlenmiştir. Bu sıcaklık değeri biyomotorin ve motorin standartlarında belirtilen sıcaklık değeridir. Aynı koşullarda kinematik viskozite veritabanını elde etmişlerdir. Böylece bileşik yapısının kinematik viskoziteye etkisi belirlenmiştir. Kinematik viskozitede, oksijenli yarımların özelliğinin etkisini daha fazla belirlemek için, 10 karbonlu bileşikler ve çeşitli oksijenli yarımlar araştırmışlardır. Karboksilik asit yarımına karşı alkol yarımının viskozite etkilerindeki geri dönüşüm dikkate almışlar, bunun içinse C10 bileşikleri ile C18 bileşikleri karşılaştırmışlardır.

Meher ve ark. (2004), bu çalışmada biyomotorinin üretilmesindeki transesterifikasyon süreci, reaksiyon modu durumu, alkolün tipi ve katalizörün miktarı, reaksiyon süresi gibi özelliklerin biyomotorin özelliklerini etkilediğini ortaya koymuşlardır.

Mohammed (1995), araştırmasında mısır özü yağı, ay çiçeği ve soya yağlarını tek silindirli hava ile soğutmalı Lambordini 6LD 360 motorunda denemiştir. Bitkisel yağların yüksek viskozite problemini çözmek için üç farklı yöntemle motorda denemiştir. Bunlar motora ön ısıtma düzeneği ilave edilerek, seyreltme metodu uygulayarak ve püskürtme avansını değiştirmek yoluyladır.

Monyem ve ark. (2000), biyomotorinin yakıt olarak kullanıldığı motorların egsoz emisyonları üzerinde oksidasyonun etkisini inceledikleri projelerinde oksidize edilmiş ve oksidize edilmemiş biyomotorin ve onların karışımlarının motor performansının diesel yakıtı ile benzer olduğunu belirtmişlerdir.

Oğuz (1998), ayçiçeği yağına seyreltme metodu uygulanarak 43 KW gücünde 3 silindirli direk enjeksiyonlu bir motorda denenmiştir. Seyreltme metodu için ay çiçek yağı ile diesel yakıtını hacimsel olarak % 20. 30. 40. 50. 60. 70. 80 oranlarında karşılaştırılarak seyreltmiştir. Elde edilen yakıtların yakıt özellikleri belirlenmiş ve motorda hiçbir değişiklik yapılmadan denenmiştir.

Sonuç olarak motor performansında önemli bir değişiklik meydana gelmemiş ancak özgül yakıt tüketiminde artışlar meydana gelmiştir. Ölçülen emisyon değerlerinde de özellikle duman yoğunluğunda önemli miktarlarda düşmeler olduğunu belirtmiştir.

Oğuz (2004), çalışmada, alternatif olarak fındık yağı metil esterinin fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiştir. Genellikle yüksek viskozite sorununu çözmede en yaygın olarak kullanılan transesterifikasyon yöntemiyle üretilmiştir.

Elde edilen fındık yağı metil esteri (FYME) dört zamanlı dört silindirli 60 KW gücünde direkt püskürtmeli TÜMOSAN 4D 39T bir diesel motorda denenerek diesel yakıtı ile karşılaştırılmıştır. Ayrıca yakıt tüketimi tork güç duman yoğunluğu ve HC;CO;CO2 olarak gaz emisyonları incelenmiş ve motor performansında önemli değişme olanağı güçte çok az bir düşme özgül yakıt tüketiminde %10.2'lik bir artış olduğunu belirtmiştir.

Peyton (2002), yakıt performans sorunlarının ortak kaynaklarını incelediği çalışmasında, düşük sıcaklığın yakıt üzerinde meydana getirdiği problemleri belirtmiştir.

Ramadhas ve ark. (2005), çalışmada diesel yakıtı için alternatif olarak rafine edilmemiş kauçuk tohumu yağından biyomotorin üretim ve üretim aşamasındaki farklılıkların yakıt özelliklerini etkisini incelemiştir.

Ryan ve ark. (1982), çeşitli definasyon aşamalarında geçirilmiş soya, keten ve yer fıstığı yağları incelenmiştir. Çalışmada soya yağı ile iyi bir sonuç elde edildiği, besleme hattının ısıtılmasında yanma odasındaki karbon birikiminde azalmalara neden olduğu sonuçlarına ulaşmışlardır.

Şanlı ve Çanakçı (2001), alternatif bir yakıt olarak biyomotorinin kullanımının temel avantajlarını açıklamışlardır. Biyomotorinin atmosferin CO_2 seviyesini artırmadığından küresel ısınmaya ve kükürt içeriği sıfıra yakın olduğundan asit yağmurlarına neden olmadığını ortaya koymuşlardır.

Taşyürek (2004), biyomotorinin üretimi, yakıt özellikleri, kullanımı ve emisyon değerleri hakkında bilgi vermiştir.

Tickell (2000), çalışmasında biyomotorin bulutlanma noktasına ulaştığında, yakıt filtresini tıkayabileceğini ve aracın performansının düşebileceğini belirtmiştir.

Bununla birlikte biyomotorinin kimyasal olarak diesel yakıta benzer özelliklere sahip olduğu, dieselin donmasını engelleyici olarak kullanılan katkıların biyomotorin için de kullanılabileceği üzerinde durmuştur. Ayrıca bu katkıların bulutlanma noktaları üzerinde etkilerinin değişiklik gösterdiğini, donma önleyicilerinin her zaman talimatlara göre kullanılması gerektiğini dile getirmiştir.

Ulusoy (1999), iki aşamalı bir çalışma yaparak soya, pamuk, kozla ve ay çiçek yağları birinci aşamada kimyasal özellikleri dikkate alınarak, diesel yakıtı ile karıştırılmıştır.

Pancar Motor A.Ş. üretimi olan tek silindirli E-89 tipi 4 zamanlı diesel motorunda kullanmış ve dönme momenti, güç, yakıt sarfiyatı, verim, motor gürültüsü ve egzoz sıcaklığı özelliklerini belirlemiştir. İkinci aşamada ise motorun yakıt pompası eksantrikten olan uzaklığı değiştirilerek aynı özellikleri tespit etmiştir.

Usta ve ark. (2004), alternatif diesel motor yakıtı olarak biyomotorin ve etanolü karşılaştırdıkları çalışmalarında, etanolün tek bir kimyasal yapıya ve belli özelliklere sahip yakıt olmasına rağmen biyomotorinlerin özellikleri , elde edildikleri yağın cinsine ve esterleştirme metotlarına bağlı olarak değiştiğini belirterek etanol ve biyomotorinlerin ön yanma odalı turbo diesel bir motorda performans ve emisyonlarını incelemişlerdir.

Vellught (1984), bitkisel yağların diesel motorlarında kullanılmasının uygun hale getirilmesi için diesel yakıtı olarak, bitkisel yağ esterlerinin kullanılmasını ve etkilerini araştırmıştır. Ham bitkisel yağların uzun süreli çalışmalarda uygun olmadığını, enjektörde ve pistonda kalıntılar oluşturduğunu, bu problemlerin metil veya etil esterler kullanılarak giderilebileceğini belirtmiş ve esterleşme işlemi hakkında bilgi ve kolza yağı esterleri kullanılarak yapılan testlerin sonuçlarını bildirmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Yapılan çeşitli araştırmalara göre kullanılan bitkisel yağlardan diesel yakıt özelliğine en çok yaklaşabilen bitkisel yağın seçimi, bitkisel yağların yakıt olarak kullanılmasında önem arz etmektedir. Bu amaçla bitkisel yağların yakıt özelliklerinin birbirleriyle ve petrol esaslı diesel yakıtı ile karşılaştırılması gerekmektedir. Ancak oksidasyon süresi çok düşük olduğundan kararsız bir yapı göstermektedir. Ayrıca setan sayısı da düşük düzeydedir. Yüksek setan sayısı, yüksek oksitlenme süresi, düşük viskozite, düşük donma noktası ve düşük akma noktası gibi özellikler fındık, aspir, mısır, kolza, susam, pamukyağı ve soya yağını diesel yakıtı olarak ön plana çıkarmaktadır.

Bitkisel yağların doğrudan yakıt olarak kullanılmasının zor olduğu görülmektedir. Tam atomizasyon sağlanamaması dolayısıyla iyi bir yanma olmamaktadır. Bu nedenle bitkisel yağların yakıt olarak kullanılması için onun bazı özelliklerinin değiştirilmesi geliştirilmesi ya da iyileştirilmesi ile mümkün olduğu belirlenmiştir.

Ülkemizde geniş ekim alanı bulunan pamuk bitkisi son yıllarda üretim maliyetlerinin çok olması ve pamuk bitkisi tohumundan üretilen yağın alternatif kullanım alanları olmaması sebebiyle ekim alanı azalmakta ve yerine alternatif ürünler yetiştirilmeye başlanmıştır.

Bu tez çalışmasında materyal olarak Kahramanmaraş bölgesine ait AKSU Ltd. Şti tarafından piyasaya sunulan rafine pamuk yağı kullanılmıştır. Pamuk yağından pamukyağı metil esteri (PYME) üretmek için S.Ü. Teknik Eğitim Fakültesi Motor Test Laboratuarında bulunan biyomotorin reaktöründe metil ester elde edilmiştir. Elde edilen metilesterin viskozitesi, yoğunluğu v.b yakıt özellikleri S.Ü. Teknik Eğitim Fakültesi Motor Test Laboratuarında yapılmıştır. Oksidasyon ölçümleri ise Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Kimya Laboratuarında yapılmıştır.

3.1.1 Araştırmada kullanılan alet ve cihazlar

- Biyomotorin reaktörü
- Viskozite ölçer (viskozmetre)
- Yoğunlukölçer (Hidrometre)
- Oksidasyon cihazı (Rancimat 746)
- Hassas terazi

3.1.2. Araştırmada kullanılan kimyasal ve yıkama maddeleri

- Rafine Pamuk Yağı; Özellikleri Tablo 7.1'de verilmiştir.
- Metanol; CH_3OH % 99.5 safiyette, yoğunluğu 0.791-0.793 kg/l, distilasyon aralığı 64-65 ^oC, olan Merck marka metanol kullanılmıştır.
- Sodyumhidroksit; NaOH, Molekül ağırlığı 39.9971 g/mol, öz madde % 99.5 olan AK Kimya markalı sodyumhidroksit kullanılmıştır.
- Saf Su (distile su- SS); ICP analiz sonuçları Tablo 7.2'de verilmiştir.
- TBHQ; $C_{10}H_{14}O_2$ % 97 safiyette Aldrich marka oksidasyon önleyici katkı maddesi kullanılmıştır.

Tablo 3.1. Saf suyun ICP sonuçları (Çelik,2005)

	Baryum Ba	Kalsiyum Ca	Krom Cr	Bakır Cu	Demir Fe	Potasyum K	Magnezyun Mg	Sodyum Na	Kükürt S
SS	0.0008	10.1210	0.0	0.0269	0.0476	0.0755	0.8578	0.0	0.8914

Tablo 3.2. Ham pamuk yağının özellikleri (Çelik,2005)

Özellik	Birim	Değer
Yoğunluk	kg/m^3	0.922
Kinematik Viskozite	mm^2/s 40 ^oC	33.5
Setan sayısı	--	41.8
Akma Noktası ^oC	^oC	-15.0
Bulutlanma Noktası ^oC	^oC	1.70
Alt Isıl Değer(MJ/kg)	MJ/kg	39.16
İyot Değeri	---	90-119
Kül Yüzdesi	% (kütlesel)	0.01
Kükürt Miktarı	% (kütlesel)	0.028
Karbon Oranı	% (kütlesel)	74.2
Su Yüzdesi	% (kütlesel)	0.02
Sabunlaşma Sayısı	---	194-196
İyot Sayısı	---	103-111
Reichet Micissl Sayısı	---	0.95
Asetil Sayısı	---	21-25

3. 2. Metot

Atölye ortamında pamuk yağı metil esteri üretmek için önce alkolle temas etmemek ve sıcaktan korunmak için eldiven giyilmiştir, alkolün kaynaması sonucu sızabilecek alkol buharına karşın gözlük ve maske kullanılmıştır. Çalışma alanında gezinirken engel olmaması için zeminde hiçbir şey bırakılmamıştır ve olası bir kazada vücut bölgesini yıkamak için su kaynağı hazır bulundurularak gerekli güvenlik tedbirleri alınmıştır.

Rafine edilmiş pamuk yağından biyomotorin üretimi için transesterifikasyon yöntemi seçilmiştir. Katalizör olarak NaOH (3.5 gr/lt) ve Metanol (%20 yağ.lt/lt) kullanılmıştır.



Şekil 3.1. Biyomotorin reaktörü

Pamuk yağı yağ asidi bileşimi açısından diesel motorları için alternatif yakıt olarak değerlendirilebilir niteliktedir. Pamuk yağından biyomotorin üretmek için yüksek viskozite problemi ortadan kaldırmada en iyi yöntem olan transesterifikasyon yöntemi uygulanmıştır. Transesterifikasyon, bir tür esterin başka bir estere dönüştürülmesi işlemidir ve bitkisel yağların yüksek olan viskozitesini düşürmede etkili bir yöntemdir

Metil ester elde etmenin esası, bitkisel yağ, metil veya etil alkolün reaksiyona sokulmasında kullanılan katalizörün uygun şekilde hazırlanmasıdır. Biyomotorin olarak adlandırılan yağların esterleşmesi işlemi, metanol veya etanol kullanılarak yapılmaktadır. Bu reaksiyonda katalizör olarak asit veya alkali maddelerde kullanılabilmektedir.

Ancak reaksiyonlarda alkali katalizörlerin kullanılması durumunda reaksiyon süresinin kısalması, bitkisel yağın biyomotorin dönüşüm oranının artması gibi daha iyi sonuçların elde edildiği yapılan araştırmalarda ortaya konmuştur (Acaroğlu 2007).

3.2.1. Pamuk yağı metil esteri (PYME) üretim aşamaları

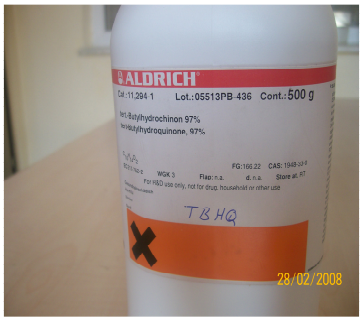
1) Pamuk yağı reaktör tankına konarak 65 ^{o}C'ye kadar ısıtılmaya başlandı ve termostat kontrol edilerek sıcaklığın reaksiyon boyunca sabit kalması sağlanmıştır. Üzerinde bulunan elektrik motoru ile karıştırılarak bu sıcaklığın tüm bölgede aynı olması sağlanmıştır.
2) Pamuk yağına hacimsel olarak % 20'sine tekabül eden metanol ve pamuk yağının ağırlıkça 3.5 gr/litre yağ oranında NaOH katalizör maddesi metoksit olarak reaktöre konulmuştur.
3) Karışım 60 dakika karıştırıldı ve sıcaklık sürekli kontrol edilmiştir.
4) 60 dakika karıştırma işleminden sonra karışım dinlendirmeye bırakılmış ve gliserin ayrışması sağlanmıştır. Ayrışma yaklaşık 8 saat sürmektedir. Ayrışmanın % 90'ı reaksiyonun ilk bir saatinde oluştuğundan kısa sürede ayrışmayı gözlemek mümkündür.
5) Dinlendirme işleminden sonra biyomotorin ile gliserin ayrışması sağlanmış oldu. Bu arada pH kâğıtları ile ham biyomotorinin pH'ına bakılmıştır ve 9 olduğu görülmüştür.
6) 4 hava çıkışı olan bir hava pompası ile karışımın içerisine hava gönderilerek hava kabarcıklı yıkama işleminden geçirilmiştir. Çünkü bitkisel yağdan elde edilen biyomotorin içerisinde kalan yağ asitleri, reaksiyona girmeyen alkol, katalizör madde ve ayrıştırma esnasında kalma ihtimali söz konusu olan gliserinin bünyeden uzaklaştırılması için yıkama işlemi yapılması gerekmektedir. Biyomotorini kullanacağımız araçta kauçuk veya lastik yakıt hortumları var ise, bunlara zarar verebileceğinden yıkama yapılması gerekmektedir.

Yakıt özelliklerinin ölçülmesinde TS EN 14214 ve ASTM standartları temel alınmış, ölçümler bu standartlara göre yapılmıştır.

3.2.2. Üretilen pamuk yağı metil esterinin oksidasyon önleyici katkı maddesi ile karıştırılması

Saf su ile yıkanarak elde edilen pamuk yağı metil esteri, 1000 ml'lik iki farklı cam şişeye konulmuştur.

Birinci cam şişeye hiçbir katkı maddesi ilave edilmezken ikinci cam şişeye 400 mg/kg oranında oksidasyon katkı maddesi olan TBHQ ilave edilmiştir. Cam şişelerin kapakları kapatılarak direkt güneş almayan dolapların içine konulup dolapların da kapakları kapatılmıştır.



Şekil 3.2. Oksidasyon önleyici katkı maddesi (TBHQ)

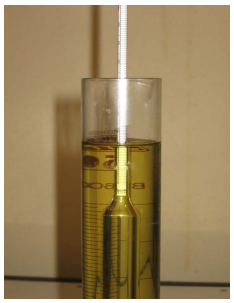
3.2.3. Yakıt özelliklerinin belirlenmesi

Yakıtların viskozitelerinin ölçülmesinde Stanhope-Seta marka Redwood No:1 model viskozmetre kullanılmıştır. Cihaz, Reedwood saniye olarak ölçüm yapabilecek şekilde kalibre edilmiştir. Ölçümler, Temmuz 2007. Ekim 2007 ve Ocak 2008 olmak üzere üç ay aralıklı olarak üç kez yapılmıştır. Temmuz 2007 ölçümünde ortam sıcaklığı 25 ^{o}C, Ekim 2007 ölçümünde ortam sıcaklığı 21 ^{o}C, Ocak 2008 ölçümünde ise ortam sıcaklığı 24 ^{o}C'dir.



Şekil 3.3. Viskozmetre

Elde edilen yakıtların yoğunluğunun ölçülmesinde hidrometre kullanılmıştır. Ölçümler; Temmuz 2007, Ekim 2007 ve Ocak 2008 olmak üzere üç ay aralıklı olarak üç kez yapılmıştır. Birinci ölçümde ortam sıcaklığı 25 ^{o}C, İkinci ölçümde ortam sıcaklığı 21 ^{o}C, üçüncü ölçümde ise ortam sıcaklığı 24 ^{o}C'dir.



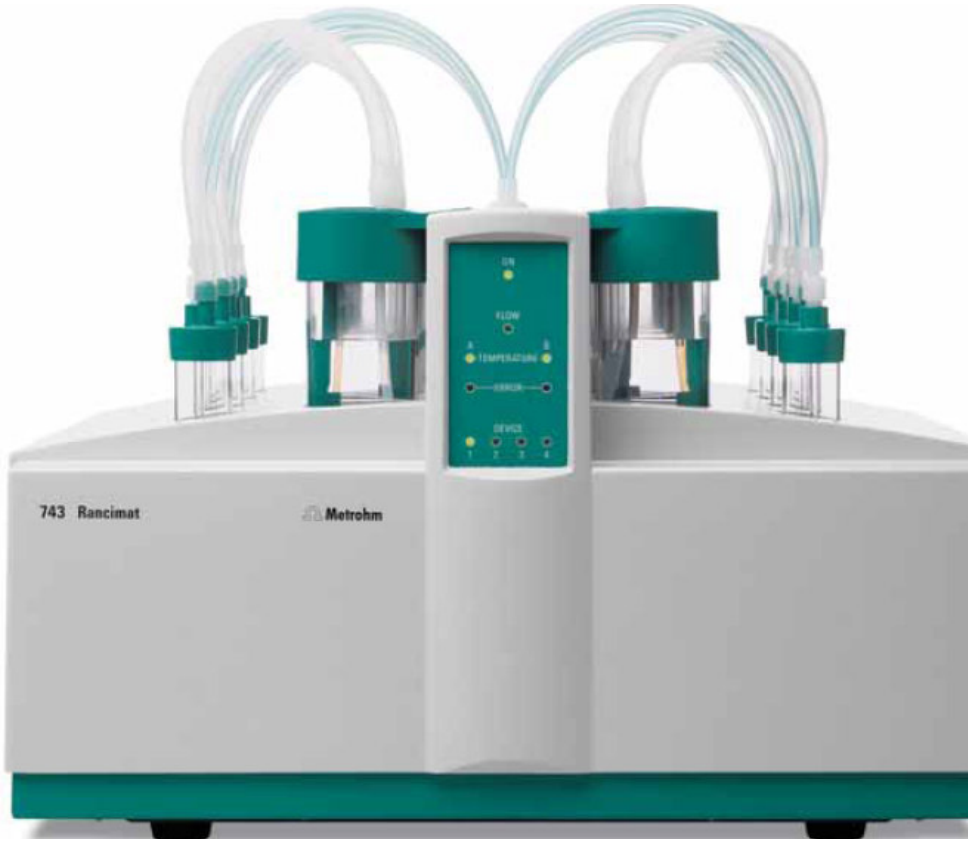
Şekil 3.4. Hidrometre

Ölçümler esnasında ağırlıkların ölçülmesi için 0.0001 hassasiyetli tartı aleti kullanılmıştır.



Şekil 3.5. Hassas terazi

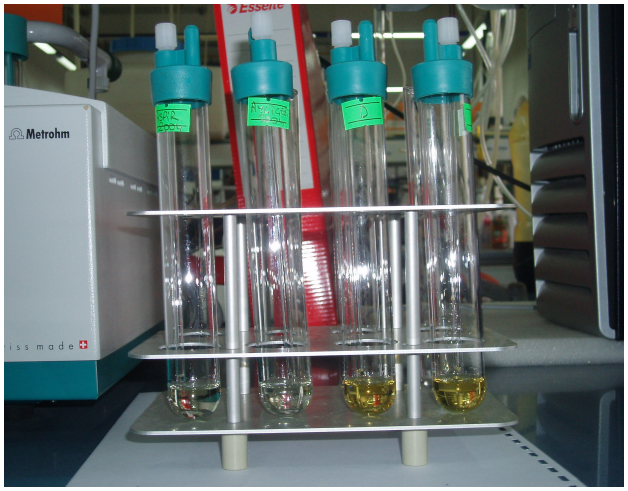
Oksidasyon kararlılığının belirlenmesinde, Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuarında bulunan Rancimat 743 marka oksidasyon stabilitesi test cihazı kullanılmıştır. Ölçümler, Temmuz 2007 ve Ocak 2008 olmak üzere iki defa yapılmıştır.



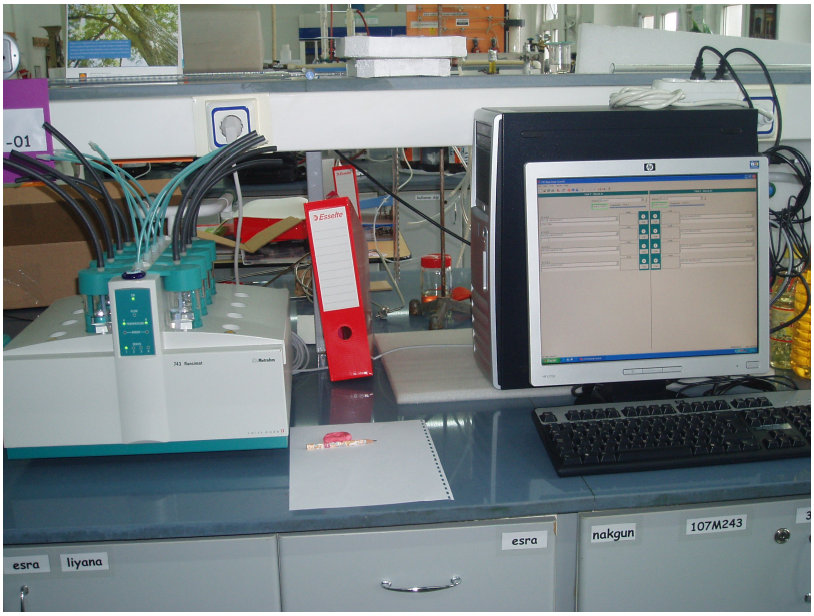
Şekil 3.6. Oksidasyon stabilitesi test cihazı

3.2.3.1. Oksidasyon stabilitesi ölçümlerinin yapılışı

- Ölçümü yapacak olan cihazın ölçekli kaplarının temizliği yapılır.
- Cihaz çalıştırılarak çalışma sıcaklığına gelmesi beklenir (110 ^{o}C).
- Her numuneden 3.00 gr alınarak tüplere konulmuştur. (Şekil 3.7.)
- Ölçmede kullanılacak olan ve numune tüplerinin yerleştirileceği ölçekli kaplara ise 50 ml saf su konur. Kullanılacak olan bu saf suyun iletkenliği 200 $\mu S.cm^{-1}$ olarak seçilmiştir.
- Ölçekli su kaplarının, ölçekli numune kaplarının ve cihazın bağlantıları takılır.
- Cihaz ile bilgisayar bağlantıları tamamlanarak ölçme işlemi başlatılır.
- Ölçüm işleminin süresi, bilgisayar kontrollü olarak belirlenmektedir.
- Cihaz ile aynı anda sekiz farklı numunenin yapılması mümkündür.



Şekil 3.7. Oksidasyon stabilitesi değeri ölçülecek numuneler

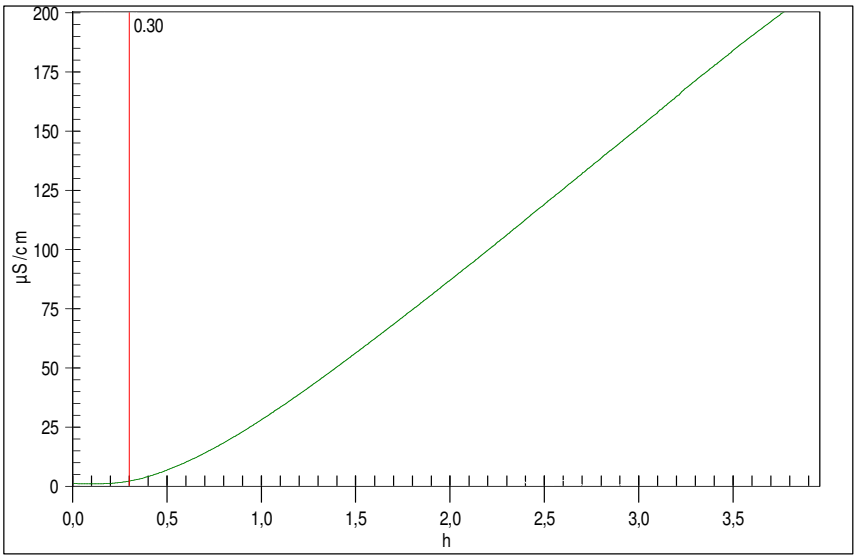


Şekil 3.8. Oksidasyon stabilitesi test düzeneği

4. DENEY SONUÇLARI

Bu çalışmada, günümüzde diesel teknolojisine sahip araçlarda kullanılmak üzere Selçuk Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi'nde üretilmiş pamuk yağı metil esterinde (PYME) oksidasyon katkı maddelerinin yakıt özelliklerine etkisi incelenmiştir.

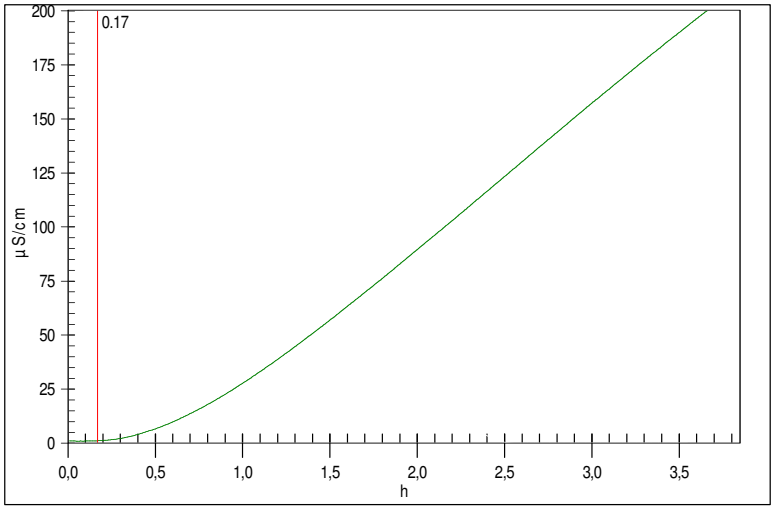
Yapılan deneysel çalışma sonucu saf su ile yıkanıp elde edilen pamuk yağı metil esterleri ile ilgili aşağıda Tablo 4.1. – Tablo 4.5. ve Şekil 4.1- Şekil 4.11. arasında belirtilen sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 4.1. Katkılı PYME'nin İndüksiyon Periyodu Değeri (h)

(Ölçüm tarihi : Temmuz 2007)

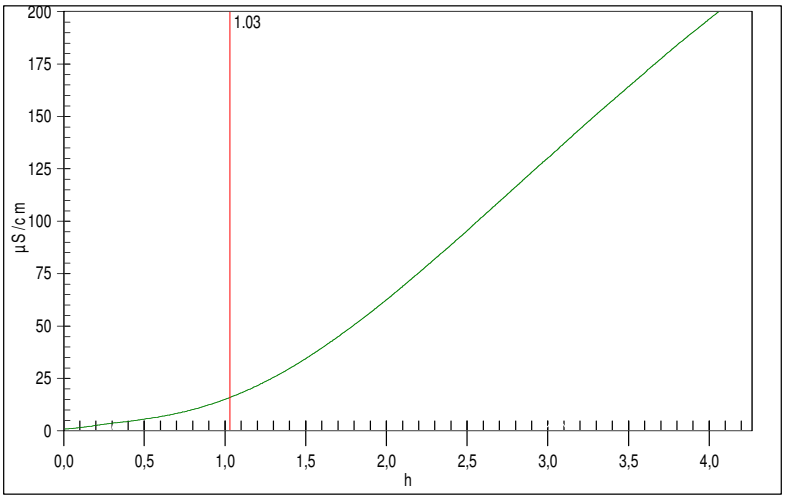
Rancimat 743 oksidasyon test cihazı ile Temmuz 2007 tarihinde yapılan katkılı pamuk yağı metil esteri oksidasyon testinde çıkan sonuç 0.30 saat olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.2. Katkısız PYME'nin İndüksiyon Periyodu Değeri (h)

(Ölçüm tarihi : Temmuz 2007)

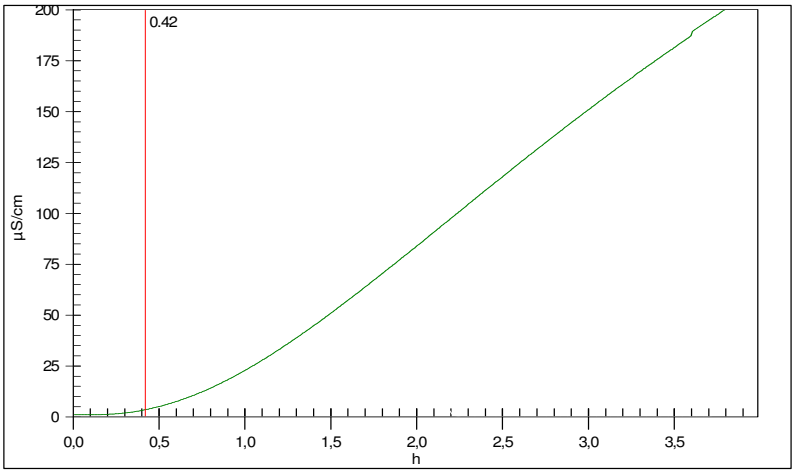
Rancimat 743 oksidasyon test cihazı ile Temmuz 2007 tarihinde yapılan katkısız pamuk yağı metil esteri oksidasyon testinde çıkan sonuç 0.17 saat olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.3 Katkılı PYME'nin İndüksiyon Periyodu Değeri (h)

(Ölçüm tarihi : Ocak 2008)

Rancimat 743 oksidasyon test cihazı ile Ocak 2008 tarihinde yapılan katkılı pamuk yağı metil esteri oksidasyon testinde çıkan sonuç 1.03 saat olarak tespit edilmiştir.

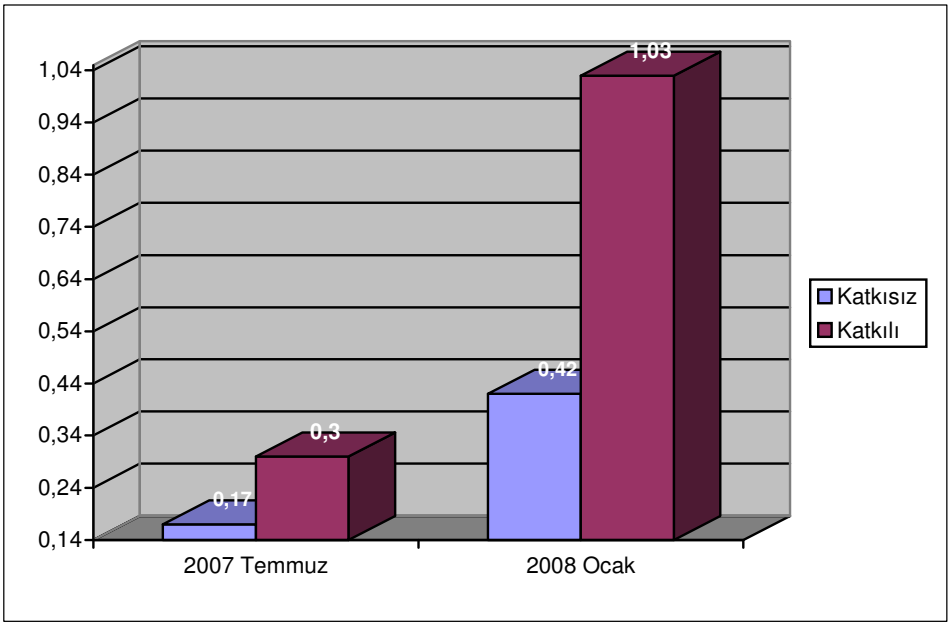


Şekil 4.4. Katkısız PYME'nin İndüksiyon Periyodu Değeri (h)
(Ölçüm tarihi : Ocak 2008)

Rancimat 743 oksidasyon test cihazı ile Ocak 2008 tarihinde yapılan katkısız pamuk yağı metil esteri oksidasyon testinde çıkan sonuç 1.03 saat olarak tespit edilmiştir.

Tablo 4.1. Katkılı ve katkısız pamuk yağı metil esterinde farklı tarihlerde ölçülen indüksiyon periyodu değerleri (h)

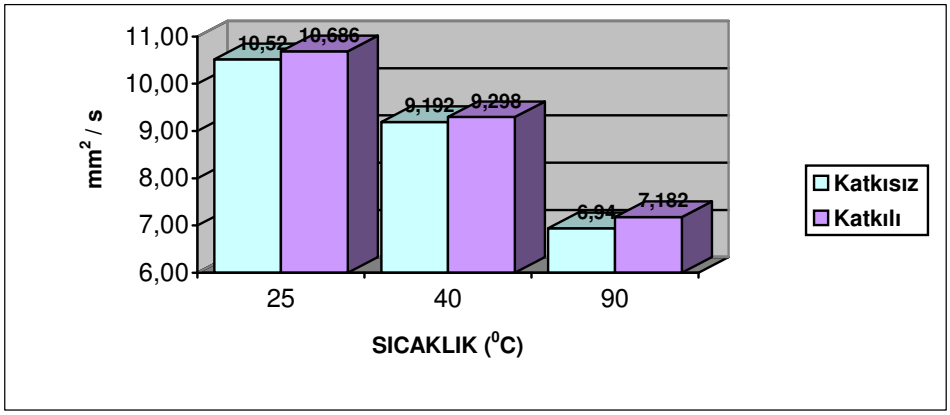
	Temmuz 2007	Ocak 2008
Katkısız (h)	0.17	0.42
Katkılı (h)	0.3	1.03



Şekil 4.5. Katkılı ve katkısız pamuk yağı metil esterlerinde farklı tarihlerde ölçülen indüksiyon periyodu değerleri (h)

Tablo 4.2. Katkılı ve katkısız PYME'lerinin farklı sıcaklıklarda ölçülen viskozite değerleri ve değişim miktarı (mm^2 / s, Temmuz 2007)

	25 °C	40 °C	90 °C
Katkısız (mm^2 / s)	10.520	9.192	6.940
Katkılı (mm^2 / s)	10.686	9.298	7.182
Değişim oranı	% 1.63	% 1.15	% 3.50

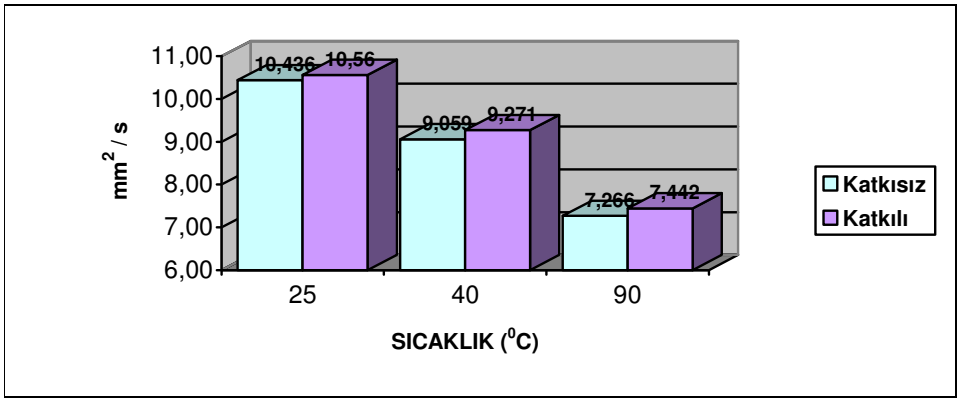


Şekil 4.6. Katkılı ve katkısız PYME'nin farklı sıcaklıklarda ölçülen viskozite değerleri (Temmuz 2007)

Temmuz 2007 tarihli viskozite ölçümüne göre, tüm ölçüm sıcaklıklarında, katkılı olan PYME'nin viskozite değeri, katkısız olan PYME'nin viskozite değerine göre daha yüksek çıkmıştır. En yüksek değişim oranı % 3.5 ile 90 ^{o}C' deki ölçümde gerçekleşmiştir.

Tablo 4.3. Katkılı ve katkısız PYME'lerinin farklı sıcaklıklarda ölçülen viskozite değerleri ve değişim miktarları (mm^2 / s , Ekim 2007)

	25 ^{o}C	40 ^{o}C	90 ^{o}C
Katkısız (mm^2 / s)	10.436	9.059	7.266
Katkılı (mm^2 / s)	10.566	9.271	7.442
Değişim oranı	% 1.18	% 2.34	% 2.41

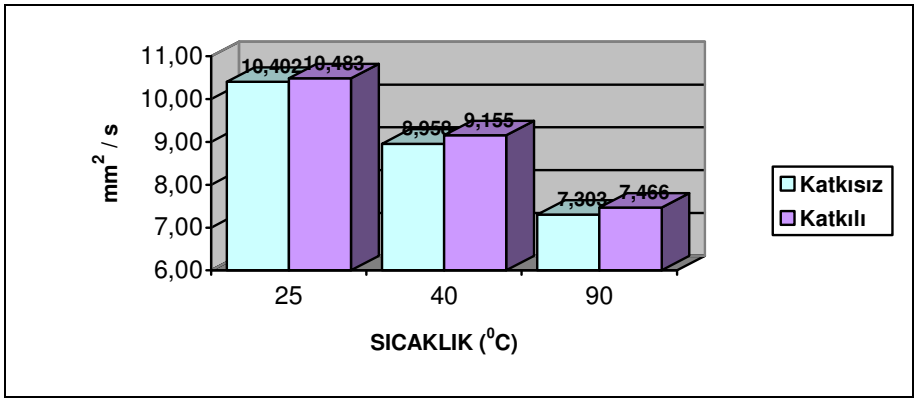


Şekil 4.7. Katkılı ve katkısız PYME'nin farklı sıcaklıklarda ölçülen viskozite değerleri (Ekim 2007)

Ekim 2007 tarihli viskozite ölçümüne göre, tüm ölçüm sıcaklıklarında, katkılı olan PYME'nin viskozite değeri, katkısız olan PYME'nin viskozite değerine göre daha yüksek çıkmıştır. En yüksek değişim oranı % 2.41 ile 90 ^{o}C' deki ölçümde gerçekleşmiştir.

Tablo 4.4. Katkılı ve katkısız PYME'lerinin farklı sıcaklıklarda ölçülen viskozite değerleri ve değişim miktarları (mm^2 / s , Ocak 2008)

	25 ^{o}C	40 ^{o}C	90 ^{o}C
Katkısız (mm^2 / s)	10.402	8.958	7.303
Katkılı (mm^2 / s)	10.483	9.155	7.466
Değişim oranı	% 1.26	% 2.21	% 2.31



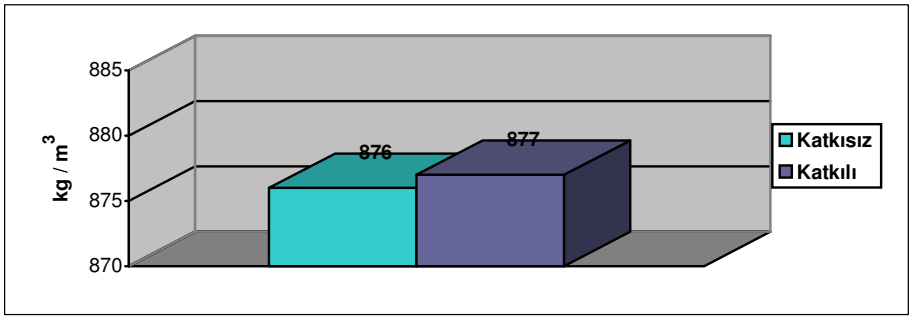
Şekil 4.8. Katkılı ve katkısız PYME'nin farklı sıcaklıklarda ölçülen viskozite değerleri (Ocak 2008)

Ocak 2008 tarihli viskozite ölçümüne göre, tüm ölçüm sıcaklıklarında, katkılı olan PYME'nin viskozite değeri, katkısız olan PYME'nin viskozite değerine göre daha yüksek çıkmıştır. En yüksek değişim oranı % 2.31 ile 90^{o}C' deki ölçümde gerçekleşmiştir.

Buna göre oksidasyon önleyici katkı maddesinin, viskoziteyi artırdığı görülmüştür. En yüksek değişim oranları ise 90^{o}C' de gerçekleşmiştir.

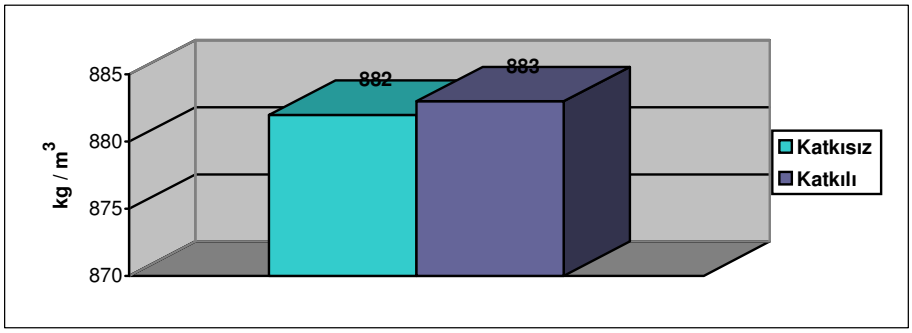
Tablo 4.5. Katkılı ve katkısız PYME'nde farklı tarihlerde ölçülen yoğunluk değerleri (kg/m^3)

	Temmuz 2007	Ekim 2007	Ocak 2008
Katkısız	876	882	884
Katkılı	877	883	885
Değişim oranı	% 0.11	% 0.11	% 0.11



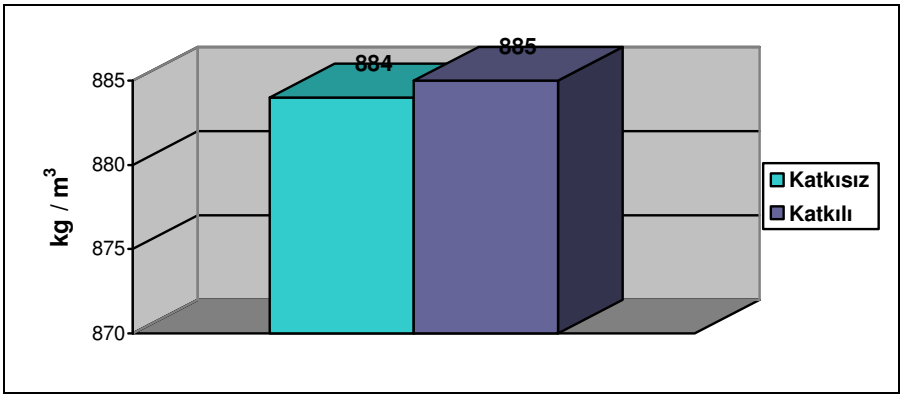
Şekil 4.9. Katkılı ve katkısız pamuk yağı metil esterlerinde ölçülen yoğunluk değerleri (Temmuz 2007)

Temmuz 2007 tarihli yoğunluk ölçümüne göre, katkılı ve katkısız PYME'nin yoğunluk değerleri şekil 4.9'da görülmektedir. Katkılı olan PYME'nin yoğunluk değeri katkısız olana göre daha yüksektir. Aradaki bu fark EN 14214'e göre belirlenmiş olan standart değerler arasındadır.



Şekil 4.10. Katkılı ve katkısız pamuk yağı metil esterlerinde ölçülen yoğunluk değerleri (Ekim 2007)

Ekim 2007 tarihli yoğunluk ölçümüne göre, katkılı ve katkısız PYME'nin yoğunluk değerleri şekil 4.10'da görülmektedir. Katkılı olan PYME'nin yoğunluk değeri katkısız olana göre daha yüksektir. Aradaki bu fark EN 14214'e göre belirlenmiş olan standart değerler arasındadır.



Şekil 4.11. Katkılı ve katkısız pamuk yağı metil esterlerinde ölçülen yoğunluk değerleri (Ocak 2008)

Ocak 2008 tarihli yoğunluk ölçümüne göre, katkılı ve katkısız PYME'nin yoğunluk değerleri şekil 4.11'de görülmektedir. Katkılı olan PYME'nin yoğunluk değeri katkısız olana göre daha yüksektir. Aradaki bu fark EN 14214'e göre belirlenmiş olan standart değerler arasındadır.

Üç farklı tarihte de yoğunluklardaki değişim oranı % 0.11 olarak gerçekleşmiştir. PYME'ne ilave edilen oksidasyon önleyici katkı maddesinin yoğunluğu artırdığı görülmektedir.

Tablo 4.6. Farklı Türdeki Yağ Asidi Metil Esterlerinin İndüksiyon Periyotlarının ve Kinematik Viskozitelerinin Karşılaştırılması

(Bondioli ve ark., 2003)

Numune	Rancimat IP (h)	Kinematik Viskozite 5 mm^2/s
Ayçiçeği FAME (Damıtılmış)	1.2	+
Ayçiçeği FAME (Damıtılmamış)	2.0	+
Kolza tohumu FAME (Damıtılmış)	3.2	+
Kolza tohumu FAME (Damıtılmamış)	8.6	-
Kullanılmış kızartma yağı FAME (Damıtılmış)	3.4	+
Kullanılmış kızartma yağı FAME (Damıtılmamış)	7.1	-

Bondioli ve arkadaşları, 2003 yılında Avusturya'da yapmış oldukları çalışmada, farklı türdeki metil esterleri ile antioksidan olarak kullanılan TBHQ' nun yakıt özelliklerine olan etkisi incelenmiştir (Lacoste 2003). Bu çalışmada antioksidan olarak kullanılan TBHQ oranı 400 mg/kg dır. Farklı türlerdeki yağ asidi metil esterlerinin yakıt özelliklerindeki değişimler Tablo 4.6 da verilmiştir (Lacoste, 2003).

Tablodaki verilere bakılarak antioksidan olarak kullanılan TBHQ'nun ölçümü yapılan numunelerin yakıt özelliklerini farklı oranlarda etkilediği de görülmektedir. Antioksidanın, damıtılmış olan ayçiçeği yağı metil esterinin indüksiyon periyodunu artırmakta yetersiz kaldığı, buna rağmen kinematik viskoziteyi de artırdığı söylenebilir. Bununla birlikte kullanılan antioksidanın damıtılmamış kolza tohumu yağı metil esterinde indüksiyon periyodunu yeterli değerde artırdığı, buna karşın kinematik viskozite değerinde ise düşüşe neden olduğu görülmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Biyomotorinin oksidasyon stabilitesi ve soğuk akış özellikleri hakkında birçok çalışma ortaya konulmuştur. Biyomotorinin oksidasyon kararlılığı üzerinde birçok faktörün etkili olduğu görülmüştür. Bunlar sıcaklık, bazı metaller, biyomotorinin üretildiği yağın kaynağı (oksidasyona doymuş bileşikler doymamış bileşiklerden daha az duyarlıdır), oksijenin akış hızı, ışık, süre, kullanılan bitkisel yağın kimyasal yapısı olarak özetlenebilir. Oksidasyon sonucu peroksit değerde, viskozitede ve asit değerde yükselmeler meydana gelmektedir. Oksidasyon sonucu bazı organik asitler ve polimerler oluşmaktadır. Oluşan asitler malzemeleri etkilemektedir. Etkilenen malzemeler oluşan korozyon sonucu enjektör meme koklaşmasına ve yüzeylerin zayıflamasına neden olmaktadır. Korozyon iyonlarından çözünemeyen sabunlar oluşur ve bunlar tortu oluşumuna ve hareketli elemanların yapışmasına yol açmaktadır. Meydana gelen polimerizasyon sonucu viskozitede artışa ve sedimentlerin oluşumuna sebep olarak filtre tıkanmasında etken olur. Sıcak yüzeylerde eriyen polimerler vernik oluşturur. Oluşan kısa zincirli asitler (aldehidler) uçucu olabilir ve kötü kokuya sebep olduğu gibi parlama noktasını düşürebilirler.

Oksidasyonu stabilize edebilmek için bazı antioksidanların kullanımı araştırılmıştır. Bitki kaynaklarından elde edilen ham yağlar doğal olarak antioksidanları içermektedir. Bununla beraber, biyomotorin içindeki antioksidanların içeriği hammaddeye ve işlem teknolojisine bağlı olarak önemli şekilde değişiklik göstermektedir. Bu bileşenlerin en iyi tanınanı tokopherollerdir. Doğal antioksidanların yanında sentetik antioksidanların biyomotorin oksidasyon stabilitesi üzerinde etkisi araştırılmış ve sentetik olanların daha etkili olduğu görülmüştür. Fakat oksidasyon stabilitesini geliştirmek için doğal ve sentetik antioksidanların diğer kalite parametreleri üzerinde etkisi, uygun katkı maddelerini ve seviyelerini bulmak amacıyla incelenmesi gerekmektedir. Biyomotorinin etkili kullanımına engel teşkil eden diğer bir etmen olan soğuk akış özellikleri, üzerinde yoğun çalışmaların devam ettiği bir alandır. Biyomotorinin soğuk akış özellikleri kullanılan hammaddeye, bölgeye ve yılın hangi ayında kullanılacağına göre değişiklik gösteren bir konudur.

Kullanılan hammaddeyi iyi tanımak, standartlarla örtüşen bir üretim prosesi kullanmak, harmanlama işleminin nasıl yapıldığını bilmek, kullanılan katkıların oranlarını ve neden kullanıldığını bilmek ve biyomotorinin CP, CFPP ve PP noktalarını tayin etmek uygun sonuçları almak için etkili faktörler olabilir. Biyomotorini saf kullanmak yerine karışım halinde kullanmak önerilmektedir. B20 yani % 20 oranına kadar ester içeriği kullanımı önerilmektedir.

Bu çalışmada antioksidan olarak TBHQ (tersiyer butilhidrokinon) kullanılmıştır. Üçer aylık aralıklarla ölçülen yoğunluk değerleri, katkısız olan biyomotorin için sırasıyla 0.876 g/ml, 0.882 g/ml, 0.884 g/ml' tür. Yoğunluk değerlerinde zamana bağlı olarak yükselme olduğu görülmektedir. Katkılı biyomotorin için üçer aylık aralıklarla ölçülen yoğunluk değerleri ise sırasıyla 0.877 g/ml, 0.883 g/ml ve 0.885 g/ml' tür. Katkısız olan biyomotorinin yoğunluk değerlerinde olduğu gibi zamana bağlı olarak bir yükseliş olduğu görülmektedir. Yine üçer aylık aralıklarla 40 ^{o}C'de ölçülen viskozite değerleri katkısız biyomotorin için sırasıyla 9.192 mm^2/s, 9.059 mm^2/s ve 8.958 mm^2/s, katkılı biyomotorin için ise 9.298 mm^2/s, 9.271 mm^2/s ve 9.155 mm^2/s olarak ölçülmüştür. Viskozite değerlerinde, yoğunluk değerlerinin tersine zamana bağlı olarak azalma olduğu görülmektedir. Ayrıca katkılı olan biyomotorinin viskozite değerleri, katkısız olan biyomotorinin viskozite değerlerinden daha yüksek çıkmaktadır. Altı aylık arayla yapılan oksidasyon testlerindeki indüksiyon periyodu değerleri ise katkısız biyomotorin için sırasıyla 0.17 h ve 0.42 h, katkılı biyomotorin için ise yine sırasıyla 0.3 h ve 1.03 h olarak ölçülmüştür. Sonuç olarak yapılan bu çalışmada, antioksidan olarak kullanılan katkı maddesinin, biyomotorinin indüksiyon periyodu değerini istenilen değere ulaştırmada yetersiz kaldığı görülmüştür. İstenilen değere ulaşmak için kullanılan bu antioksidan katkı maddesinin miktarının artırılması da bir başka çalışmanın kaynağı olacağı kesindir. Fakat antioksidan miktarında olması gereken bu artış, üretim maliyetini olumsuz yönde etkileyeceği açıktır. Aynı zamanda kullanılan bu antioksidanın viskozite ve yoğunluk değerlerindeki değişimlerden dolayı pamuk yağı metil esterinin yapısına uygun olmadığı da ortaya çıkmıştır.

Bu çalışma, pamuk yağı metil esteri için bir başlangıç olup kullanılan bu antioksidan katkı maddesinin miktarının artırılabileceği veya kullanılan antioksidan maddesinin farklı türlerinin kullanılabileceği, bundan sonraki çalışmaların konusu olacağı açık bir gerçektir.

6. KAYNAKLAR

1. **Acaroğlu, M., 2007.** Alternatif Enerji Kaynakları, Nobel Yayın Dağıtım, ISBN 978-605-395-047-9. Ankara.
2. **Acaroğlu, M., Uçar, G., 2006.** "Biyomotorin Yakıtlarında Yakıt Özelliklerinin Isıl Değere Etkisinin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma", Enerji Bitkileri ve Yeşil Yakıtlar Sempozyumu, İzmir.
3. **Alleman, T.L., Lawrence, R., Mc Cormick, R.L., Moens, L., Ratcliff, M., 2005.** Survey of the Ouality and Stability of Biodiesel and Biodiesel Blend, NREL/TP-540-38836. Technical Report, USA.
4. **Anonim, 1994.** Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel, U.S. Environmental Protection Agency, Summary Report, NREL/SP-580-24089.
5. **Anonim, 1995.** Low-Temperature Properties of Triglyceride-Based Diesel Fuels: Transesterified Methyl Esters and Petroleum Middle Distillate Ester Blends, Journal of the American Oil Chemists Society, JAOCS, Vol.72. No.8.
6. **Balcı, M., Borat, O., Sürmen, A., 1994.** içten Yanmalı Motorlar Cilt 1. Ankara, Bursa , İstanbul.
7. **Bickell, K., 2003.** Cold Flow Properties of Biodiesel and Biodiesel Blends – A Review of Data, University of Minnesota Center for Diesel Research.
8. **Bondioli. P., Fisher, J., Fröhlich, A., 2003.** Storing Tests, BIOSTAB, WP 2. SSOG, Italy.
9. **Chiu, C, W., 2004.** Impact of Cold Flow Improvers on Soybean Biodiesel Blend, Biomass and Bioenergy, 2004. 27. (5), 485-491.
10. **Clark, W., McCormick,B., 2005.** Recent Search to Address Technical Barriers to Increased Use of Biodiesel, National Renewable Energy Laboratory, Colorado, Report, USA.
11. **Çanakçı, M., Gerpen, J.H.V., Monyem, A., 1999.** Investigation of Biodiesel Stability Under Similated In Use Condition, ASAE Meeting Presentation, Toronto, Canada.
12. **Çanakçı, M., Gerpen, J.H.V., Monyem, A., 2000.** Accelerated Oxidation Processes in Biodiesel, Transactions of the Amerim Society of Agricultural Engineers, V.42. No.6. pp. 1565-1572.

13. **Çelik, M., 2005.** Biyomotorin Üretiminde Yıkama Prosesinin Yakıt Özelliklerine Etkisi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Konya.
14. **Çelik, M., Taşyürek, M., Ünaldı, M., 2006.** Biyomotorin Yakıt Özelliklerinin İyileştirilmesi Üzerine Bir Araştırma, Enerji Bitkileri ve Yeşil Yakıtlar Sempozyumu, İzmir.
15. **Dunn, R.O., 2005.** Cold Flow Properties of Biodiesel, 9th Annual Meeting and Expo of Americal Oil Chemists Society, p.56.
16. **Dunn, R.O., 2005.** Effect of Antioxidants on the Oxidative Stability Methyl Soyate (Biodiesel), Food and Industrial Oils Research, USDA, 86 (2005) 1071-1085.
17. **Ferrari, R.A., Oliveira, V.S., Scabio, A., 2005.** Oxidative Stability of Biodiesel from Soybean Oil Fatty Acid Ethyl Esters, V.62. n.3. p.291-295. May / June 2005.
18. **Fröhlich, A., 2003.** Natural Antioxidants, BIOSTAB, TEAGASC, Ireland.
19. **Gerpen, J.H.V., Hammond, E.G., Johnson, L.A., Lee, I., Marley, S.J., Monyem, A., Yu, L., 1996.** Determining the Influence of Contaminants on Biodiesel Properties, Iowa State University, July 31. 1996.
20. **Gerpen, J.H.V., Monyem, A.,2001.** The Effect of Biodiesel oxdation on Engine performance and Emissions Department of Mechanical Engineering, Colllege of Engineering, Iowa State University, USA, 20 (2001) 317-325.
21. **http://www.metrohm.com**
22. **Karahan, Ş,. 2005.** Biyomotorin Kalitesi ve Biyomotorin Kalitesinin Diesel Motorlara Etkileri, Tübitak MAM Enerji Enstitüsü, Ankara.
23. **Karaosmanoğlu, F,. 2002.** Türkiye İçin Çevre Dostu –Yenilenebilir Bir yakıt Adayı: Biyomotorin, Ekojenerasyon Dünyası-Kojenerasyon Dergisi, ICC1 2002 Özel Sayısı, 10. 50-56. İstanbul.
24. **Karaosmanoğlu, F,. 2004.** Biyomotorin ve Türkiye, Biyoenerji 2004 Sempozyumu, İzmir.
25. **Kerschbaum, S., Rinke., G., 2004.** Measurement of the Temperature Dependent Viscosity of Biodiesel Fuels, Forschungszentrum Karisruhe, Institute for Micro Process Engineering, Germany, 83 (2004) 287-291.

26. **Knothe, G., 2006.** Analysis of Oxidized Biodiesel by H-NMR and Effects of Contact Area with Air, National Center for Agriculture Utilization Research, USA, 108 (2006) 493-500.

27. **Knothe, G., 2005.** Dependence of Biodiesel Fuel Properties on the Structure of Fatty Acid Alkyl Esters, National Center for Agricultural Utilization Research, U.S. Department of Agriculture, 86 (2005) 1059-1070. USA.

28. **Lacoste F., Bondioli, P., Mittelbach, M., et al., 2003.** Determination Methods, BIOSTAB, WP 1, European Report, ITERG, France.

29. **Lacoste, F., Lagardere, L., 2003.** Quality Parameters Evaluation During Biodiesel Oxidation Using Rancimat Test, ITERG, France, 105(2003) 149-155.

30. **Liong, Y.C., May, C.Y., Foon, C.S.,Ngan, M.A., Hock, C.C., Basiron, Y., 2005.** The Effect of Natural and Synthetic Antioxidants on the Oxidative Stability of Palm Diesel, Malaysia.

31. **Mittelbach, M., Schober, S., et al., 2003.** Antioxidants, BIOSTAB, WP 3. University of Graz, Austria.

32. **Oğuz, H., Öğüt, H., 2006.** Üçüncü Milenyum Yakıtı Biyomotorin, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.

33. **Prakash, B.C., 1998.** Cold Flow Properties – Cloud Point, Pour Point and CFPP, GCSI.

34. **Prankl, H., Schindlbauer, H., 1998.** Oxidation Stability of Fatty Acid Methyl Esters, 10th European Conference on Biomass for Energy and Industry, 8-10 June 1998. Würzburg, Germany.

35. **Telli, Z.K., 1996.** Yakıtlar ve Yanma Kitabı, Palme Yayıncılık, Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Makine Mühendisliği Bölümü, Isparta.

36. **Tickel, J., 2000.** From the Fryer to the Fuel Tank, The Complete Guide to Using Vegetable Oil As an Alternative Fuel, TEC, USA.

37. **Tyson, K.S., 2001.** Biodiesel Handling and Use Guidelines, National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-580-30004. September, 2001.

38. **Tyson, K.S., 2004.** Biodiesel Handling and Use Guidelines, National Renewable Energy Laboratory. NREL/DDE/GO,October, 2004.

39. **Uçar, G., 2005.** Biyomotorin Yakıtları ve Yakıt Özelliklerinin Karşılaştırılması, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Konya.

40. **Waynick, J.A., 2005.** Characterization of Biodiesel Oxidation and Oxidation Products, National Renewable Energy Laboratory, CRC, Project No. AVFL-2b, NREL/TP-540-39096. Texas.

41. **Westbrook, S.R., 2005.** An Evaluation and Comparison of Test Methods to Measure the Oxidation Stability of Neat Biodiesel, Southwest Research Institute, Subcontract Report, NREL/SP 540-389383. Texas.