



T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SOYA YAĞI METİL ESTERİNDE BAZI KATKI MADDELERİNİN OKSİDASYON ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN BELİRLENMESİ

Yusuf AKA

YÜKSEK LİSANS

Makine Eğitimi Anabilim Dalı

Ocak-2014
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SOYA YAĞI METİL ESTERİNDE BAZI KATKI MADDELERİNİN OKSİDASYON ÖZELLİKLERİNE ETKİSİNİN BELİRLENMESİ

Yusuf AKA

Selçuk Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Makine Eğitimi Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa ACAROĞLU

2014, 58 Sayfa

Jüri: Prof. Dr. Mustafa ACAROĞLU

Prof. Dr. Haydar HACISEFEROĞULLARI

Yrd. Doç. Dr. Hasan AYDOĞAN

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. Bu nedenle bitkisel yağların yakıt olarak kullanılması için onun bazı özelliklerinin değiştirilmesi geliştirilmesi ya da iyileştirilmesi ile mümkün olduğu belirlenmiştir.

Bu çalışmada soya yağından elde edilen biyomotorinde özellikle üretim prosesi işlem basamaklarının değiştirilmesi sonucu, biyomotorinin soğuk akış özelliklerini sabitleyici oksidasyon önleyici katkı maddelerinin ilavesine rağmen, yakıtın bozunması ve soğuk akış özelliklerinde ne gibi değişiklikler meydana getireceği ve yakıt özelliklerine olan etkileri ele alınmıştır.

Yapılan ölçümler sonucunda bazı biyomotorin numunelerinin dibinde tortu gözlenmiştir. Bazılarında ise antioksidan olduğunu tahmin ettiğimiz beyaz şeffaf kristaller oluşmuştur. Bazı numunelerde ilk 3 saatte çok hızlı bozunma kaydedilmiş ama sonra yatay bir gidişat yaşandığı için numunenin 200 mikrosimense gelmesi 3 günde olmuştur. Ancak sonra türev nedeniyle bu değer oksidasyon hızını 0.04 h olarak gösterebilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Soya yağı, biyomotorin, katkı maddeleri, yakıt özellikleri, oksidasyon stabilitesi,

ABSTRACT

Master Thesis

SOYBEAN OIL METHYL ESTERS OF CERTAIN ADDITIVES IN THE OXIDATION OF THE DETERMINATION OF THE PROPERTIES

Yusuf AKA

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

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa ACAROĞLU
2014, 58 Pages

Jury:
Prof. Dr. Mustafa ACAROĞLU
Prof. Dr. Haydar HACISEFEROĞULLARI
Assist. Prof. Dr. Hasan AYDOĞAN

Made according to various surveys used in vegetable oils diesel fuel feature much closer to the selection of vegetable oil, vegetable oils for use as a fuel is of great importance. For this purpose, vegetable oils, fuel properties with one another and petroleum-based diesel fuel in comparison with the needs. But time oxidation is very low because of an unstable region. Therefore vegetable oils for use as fuel changing the properties of some of his development or improvement were identified as possible.

This study was obtained from soybean oil methyl ester especially in the production process of the replacement of process steps result, biodiesel fuel in the cold flow properties of the stabilizer, anti-oxidation additives, despite the addition of the fuel and energy emitted in the cold flow properties, such as what will bring about the changes and the characteristics of the fuel, the effects are discussed.

The measurements made a result, some remove samples of bottom sediment was observed. In some of the antioxidant, which we estimate to be transparent white crystals were formed. Some samples first 3 hours, very rapid decomposition saved it but in the horizontal course of the events, are experiencing a sample of 200 mikrosimense 3 days to arrive. But then the derivative this value due to the rate of oxidation 0.04 h showed.

Key Words: soybean oil, biodiesel, additive, fuel characteristics, oxidation

ÖNSÖZ

Yeni bir milenyuma başlarken, tehlike ve fırsatın her ikisiyle örtülü, daha önce görülmemiş krizler ile dünyamız karşı karşıya kalmıştır. Bilim adamlarının, bilginlerin ve topluluk liderlerin gelişen genel bir görüşü, şu an dünyanın daha önce görülmemiş zor bir durumla yüzleştiğini açıkça kabul etmeleridir. Yaygın ekolojik ve sosyal krizler, insan tarihinin eşsiz bir dönemi olarak, devam eden çağımıza iz bırakmaktadırlar. Yaklaşık on yıllarca insan uygarlığı, gezegenin su, hava, toprağın büyük ölçüde kirlenmesine, iklimin dengesizliğine, çok büyük türlerin yok olmasına, toprağın üst tabakasının kaybına, ormanların yok olmasına, balıkların azalmasına, toksinlerin birikimine, endokrin bozulmasına, yer altı suyunun azalmasına, ozon tabakasının bozulmasına, asitleşmeye, çölleşmeye, evrensel potansiyelin kaybına sebep olmuştur.

Günümüzde ekonomik dengesizliğin şekilleri karşımıza çok değişik şekillerde çıkmaktadır. İnsanlık nüfusunun % 20'si olan üst tabaka, daha fakir olan % 20'nin gelirinden 90 kat fazla kazanmakta, 11 kat daha çok enerji tüketirken 1.2 milyar insan güvenli su içmeden yaşımaktadır. 1.1 milyar insan aç, 1.2 milyar insan ise ışık için elektrik olmadan, 4.2 milyar insan okuma yazma öğrenmeden yaşamakta ve yaklaşık 60 milyon insan her yıl açlıktan ölmektedir. Böyle şaşırtıcı durumlar az gelişme kavramını ifade etmektedir. Yirmi birinci yüzyılın krizlerini ele almak, sadece problemleri çözmeye çalışmak ve meydana gelen kötü şeyleri sona erdirmek anlamında değildir. Şu anki güç sorunların potansiyel tehlikeleri ötesinde, ilk kez tam ve güçlendirilebilir bir dünya yaratmak için inanılmaz bir fırsat ile yenilenebilir enerji ile karşı karşıyayız. Yenilenebilir enerji, daha iyi bir dünya ve güçlendirilebilir gelişmenin ayrılamaz bir bölümünü yaratmak için sistematik bir yaklaşımın parçası olarak karşımıza çıkmaktadır.

Buna göre, yenilenebilir enerjiyi güçlendirilebilir gelişme ile birleştirmenin çok önemli olduğuna inanıyoruz. Yenilenebilir enerji her yerde önemli iken, onun az gelişmiş dünyadaki sosyal potansiyeli oldukça fazla güçlüdür. Bununla beraber, birçok yenilenebilir enerji teknolojileri, çok pahalı, yüksek teknolojidir ve varlıklı nüfus tarafından veya varlıklı nüfus için üretilir.

Tersine biyomotorin böyle tehlikeleri aşan az sayıda yenilenebilir enerji teknolojilerinden bir tanesidir. Düşük teknolojilidir, yerel üretim için uygulanabilir, kullanımı kolaydır ve birçok tropik bölgede ekonomik açıdan diğerlerine göre daha iyidir. Biyomotorin potansiyeli, ekonominin çok sayıda sektöründe büyümeyi harekete geçirmek

için aynı zamanda caziptir; biyomotorin endüstriyel ve tarımsal ekonomik fırsatın her ikisini de yaratabilir. Üstelik biyomotorin yeni bir alt yapı gerektirmemektedir. diesel petrol yakıt olarak mükemmeldir ve bundan dolayı oldukça pratiktir.

Dünyada yerini bulan 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 üretim yöntemine ve aşamalarına bağlı olarak düşük sıcaklıklarda ve depolama koşullarında göstermiş olduğu karakteristiklerdir. Bu çalışmada soya yağı metil esterinde oksidasyon katkı maddesinin yakıt özelliklerine olan etkileri ele alınmıştır.

Çalışmalarım sırasında desteklerini benden esirgemeyip rehberlik eden danışmanım sayın Prof. Dr. Mustafa ACAROĞLU'na, yakıt özelliklerinin tespitinde Sayın Yrd. Doç. Dr. Hasan AYDOĞAN'a ve Dr. A. Engin ÖZÇELİK' e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bu çalışmamda maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen eşime ve çok değerli aileme şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET iv
ABSTRACT v
ÖNSÖZ vi
TABLOLAR LİSTESİ ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
ŞEKİLLER LİSTESİ x
1. GİRİŞ 1
1.1. BİYODİZEL VE OKSİDASYON 2
1.1.1 Oksidasyon Nedir 5
1.1.2. Oksidasyona Etki Eden Faktörler 6
1.1.3. Rancimat Testi 12
1.1.4.Oksidasyon ve Soğuk Akış Arasındaki İlişki 14
1.2. OKSİDASYON ÖNLEYİCİ KATKILAR (ANTİOKSİDANLAR) 14
1.2.1. Doğal Antioksidanlar 14
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI 16
3. MATERYAL VE METOT 24
3.1. Materyal 24
3.1.1 Araştırmada kullanılan alet ve cihazlar 24
3.1.2. Araştırmada kullanılan hammadde, kimyasal ve yıkama maddeleri 25
3.2. Metot 27
3.2.1. Soya yağı metil esteri (SME) üretim aşamaları 28
3.2.2. Üretilen SME'nin oksidasyon önleyici katkı maddesi ile karıştırılması 29
3.2.3. Oksidasyon özelliklerinin belirlenmesi 29
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI 31
5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER 40
6. KAYNAKLAR 47

TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 1.1. Biyomotorinin Malzeme Uyumluluğu 11
Tablo 1.2. Bazı Bitkisel Yağların İçerdiği Tokopherol Oranı 13
Tablo 3.1. Soya yağı özellikleri 25
Tablo 3.2. Soya Yağının yağ asidi kompozisyonları 25
Tablo 3.3. Oksidasyon önleyici katkı miktarları ve kodları 27
Tablo 4.1. SME Analiz Sonuçları 31
Tablo 4.2. Oksidasyon katkılı örneklerin yoğunluğunun değişimi (20 oC) 32
Tablo 4.3. PY antioksidan katkı maddesinde indüksiyon zamanının değişimi 35
Tablo 4.4. BHT antioksidan katkı maddesinde indüksiyon zamanının değişimi 36
Tablo 4.5. BHA antioksidan katkı maddesinde indüksiyon zamanının değişimi 37
Tablo 4.6. TBHQ antioksidan katkı maddesinde indüksiyon zamanının değişimi 38
Tablo 4.7. PG antioksidan katkı maddesinde indüksiyon zamanının değişimi 39
Tablo 5.1. Biyomotorin numuneleri ve ilk karakterizasyonları 42
Tablo 5.2. Antioksidan ilaveli biyomotorin için hızlandırılmış kararlılık test sonuçları 43
Tablo 5.3. Oksidasyon Kararlılık Testlerinin Sonuçları 43

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Yağ Asidi Profilinin Oksidasyon ve Diğer Yakıt Özelliklerine Etkisi..... 7
Şekil 1.2. Biyomotorin kaynağı yağlar ve yağ asitleri 9
Şekil 1.3. Rancimat İçinde Yağın Olgunlaştırma Prensibi..... 13
Şekil 3.1. Kullanılan katkıların özellikleri..... 27
Şekil 3.2. Oksidasyon stabilitesi deney düzeneği 30
Şekil 3.3. Oksidasyon kararlılığı için örnekler 30
Şekil 4.1. PY katkı maddesine göre yoğunluk değişimi..... 32
Şekil 4.2. BHT katkı maddesine göre yoğunluk değişimi..... 33
Şekil 4.3. BHA katkı maddesine göre yoğunluk değişimi 33
Şekil 4.4. TBHQ katkı maddesine göre yoğunluk değişimi 34
Şekil 4.5. PG katkı maddesine göre yoğunluk değişimi..... 34
Şekil 4.6. PY antioksidan katkı maddesinde indüksiyon zamanının değişimi 34
Şekil 4.7. BHT antioksidan katkı maddesinde indüksiyon zamanının değişimi 36
Şekil 4.8. BHA antioksidan katkı maddesinde indüksiyon zamanının değişimi 37
Şekil 4.9. TBHQ antioksidan katkı maddesinde indüksiyon zamanının değişimi..... 38
Şekil 4.10. PG antioksidan katkı maddesinde indüksiyon zamanının değişimi 39
Şekil 5.1. Örneklerdeki viskoz yapı 40
Şekil 5.2. Örneklerdeki gliserin birikimi..... 40

1. GİRİŞ

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 gelecektir.

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

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.

Biyomotorin ise biyokütle enerji içerisinde yer alan ve diesel motorlarda alternatif olarak kullanılabilen yenilenebilir enerji kaynaklarından biridir.

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.

Biyomotorin, Avrupa Birliği içinde yenilenebilir biyoyakıtların hızlı bir şekilde gelişen pazarı haline gelmiştir. Özellikle Almanya'da üretim kapasitesinin dikkate değer büyümesi, pazar düzenlemesi için özel ölçümler ve özel dikkat beraberinde getirmiştir. Avrupa Birliği biyoyakıt yönergesi (2003/30/EC, Mayıs 2003'de yayınlanan) gelişmeye diğer teşvik etmek için hizmet eder.

Müşterilerin onayını emin kılmak için, standardizasyon ve kalite güvencesi, biyomotorin pazar tanıtımında anahtar faktörlerdir. 1997 yılında Avrupa komisyonu ulaşım ve ısıtma yakıtı olarak biyomotorin için standartları geliştirmek amacıyla CEN'e bir yetki vermiştir. Minimum gereklilikler ve test yöntemleri yakın gelecekteki standartlar EN 14214 (otomotiv yakıtı olarak biyomotorin) ve EN14213 (ısıtma yakıtı olarak biyomotorin) standartlarında belirlenmiştir. Bununla beraber, standartlaştırma işlemi esnasında en büyük önem yakıt stabilitesine bağlanmıştır (Fröhlich 2003).

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 soya yağından elde edilen biyomotorinde özellikle üretim prosesi işlem basamaklarının değiştirilmesi sonucu, biyomotorinin soğuk akış özelliklerini sabitleyici oksidasyon önleyici katkı maddelerinin ilavesine rağmen, yakıtın bozunması ve soğuk akış özelliklerinde ne gibi değişiklikler meydana getireceği ve yakıt özelliklerine olan etkileri ele alınmıştır.

1.1. BİYODİZEL VE OKSİDASYON

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.

Biyomotorin için EN 14214 Avrupa Birliği Standardı ile ASTM D 6751 Amerikan Standardı yürürlüktedir. Ülkemizde EN 14214 Standardı geçerlidir. Biyomotorin üretiminde 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,
- Hurma,
- Mısırözü,

- Hintyağı,
- İçyağı,
- Soya,
- Yerfıstığı,
- Fındık,
- Badem,
- Zeytin ve
- Hindistan cevizi.

Bitkisel yağların alternatif diesel motor yakıtı olarak kullanılabilmesi için çok yüksek olan viskozitelerinin petrol diesel 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 segmanların silindirlere yapışması,
- Bitkisel yağların yüksek basınç ve sıcaklıktaki ısıl polimerizasyonu
- Depolama sırasındaki oksidasyonu sonucu tortu oluşturması gibi motor arızalarına sebep olmaktadır.

Yüksek viskozite ve akıcılık problemleri, beş farklı kimyasal olay ile çözülebilmektedir. Bu yöntemler;

- Seyreltme (inceltme),
- Mikro emülsiyon oluşturma (mikroemülsifikasyon),
- piroliz (termal kraking),
- transesterifikasyon (alkoliz, ester değişimi) ve
- Süper kritik yöntemidir.

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

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.

Aşağıda biyomotorin temel özellikleri motorin özellikleri ile karşılaştırmalı olarak açıklanmaktadır.

- Çevre dostu
- Yenilenebilir hammaddelerden elde edilebilen
- Atık bitkisel ve hayvansal yağlardan üretilebilen

- Anti-toksin 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.

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.

Biyomotorinin olumsuz bir toksik etkisi bulunmamaktadır. Biyomotorin için ağızdan alınmada öldürücü doz 17.4 gr biyomotorin/kg vücut ağırlığı şeklindedir. Sofra tuzu için bu değer 1.75 gr 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 vb.) kullanılması önerilmektedir.
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. Depolama, 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.

Biyomotorin ve biyomotorin-diesel karışımları, dieselden 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-diesel karışımları 4°C üzerinde harmanlama ile hazırlanmalıdır. Soğukta harmanlamada biyomotorinin diesel 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.

1.1.1 Oksidasyon Nedir

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

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.

1.1.2. Oksidasyona Etki Eden Faktörler

Oksidasyon stabilitesi biyomotorin için son derece önemli bir kalite ölçütüdür. Yağ asidi metil esterleri, depolamada bütün doğal yağlar ve katı yağlar gibi atmosferik oksijen tarafından yavaş bir şekilde okside olurlar. Bunun sonucunda ortaya çıkan maddeler, motorlarda çeşitli zararlara neden olabilirler. 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) (Anonim, www.metrohm.com, 2013)

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. Yağ asidinin yapısının oksidasyon ve diğer yakıt özellikleri üzerindeki etkileri Şekil 1.1'de 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 1.1. Yağ Asidi Profilinin Oksidasyon ve Diğer Yakıt Özelliklerine Etkisi (Karahan, 2005)

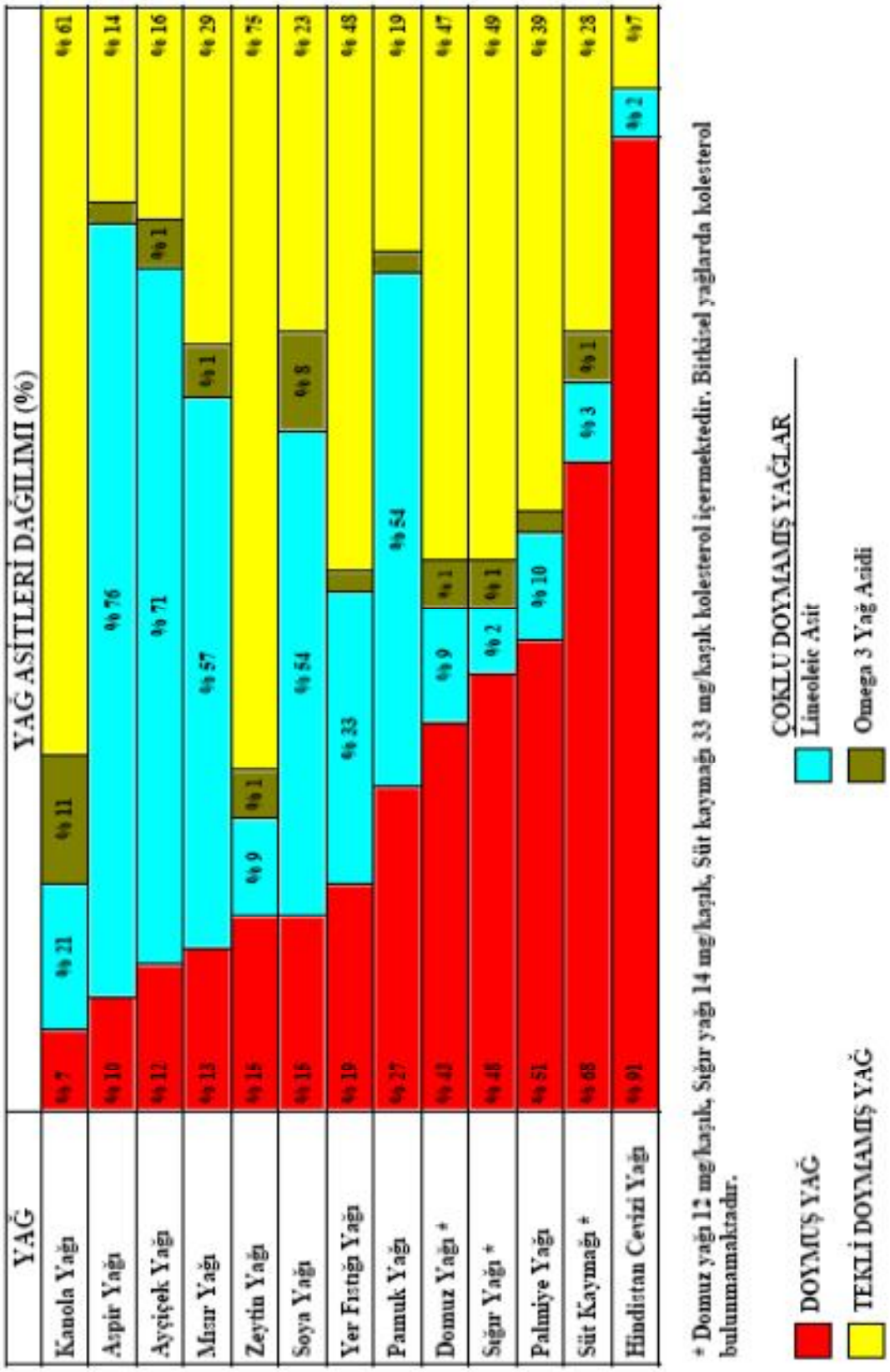
İki ve üç bağlı linoleik ve linolenik asitler, sırasıyla kolaya okside olmaktadır. Özetle daha fazla sayıdaki çift bağ, oksidasyona daha fazla yatkın olma anlamına gelmektedir.

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 (Van Gerpen ve Monyem, 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 1.2).



Şekil 1.2. Biyomotorin kaynağı yağlar ve yağ asitleri (Acaroğlu, 2003)

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. 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 oksidasyonu katalize edebilirler. Biyomotorinin depolanması için seçilen depolarda birçok faktör göz önünde bulundurulmalıdır. Biyomotorin depolarında paslanmaz çelik ya da alüminyum malzemeler kullanmanın iyi sonuçlar verdiği, yapılan çalışmalarda ortaya çıkmıştır.

Katalizör etkisine sahip malzemelerle özellikle uzun süre depolamada biyomotorin ile temasını engellemek gerekir. Bakır, 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 ve diesel yakıt için kullanılmamalıdır. Tablo 1.1'de biyomotorinin elastomerler ve polimerik malzemeler üzerinde etkisini göstermektedir.

Tablo 1.1. Biyomotorinin Malzeme Uyumluluğu (Uçar, 2006)

Malzeme	**Biyomotorinin % Karışım Oranı**	**Etkinin Diesel yakıtına göre**
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
	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 konsantrasyonun 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

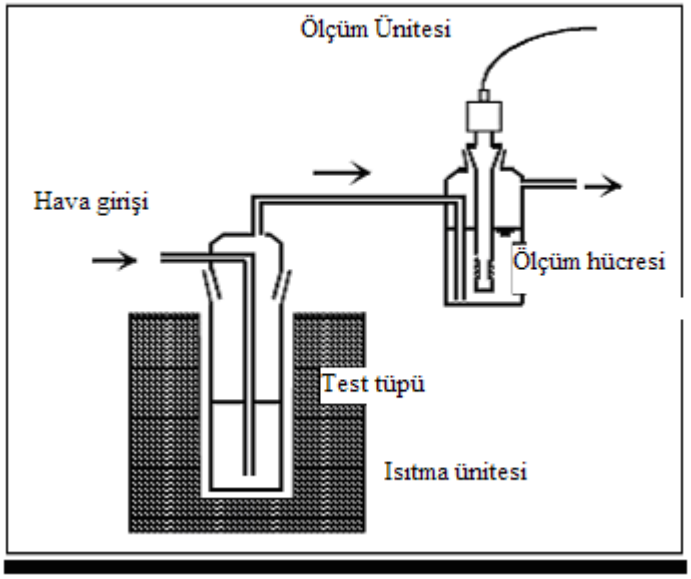
ile analiz edilmiştir. Asit değer ve kinematik viskozite süre ve yüzey tarafında yükselmiştir. Alanın da geniş olması da oksidasyonu hızlandıran bir etkendir. Burada kullanılan H-NMR, biyomotorinin yağlı asit profilini kolay bir şekilde saptamak için kullanılan bir yöntemdir (Knothe, 2006). Yapılan uzun 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.

1.1.3. Rancimat Testi

Oksidasyon stabilitesi gıda endüstrisinde de bilinen Rancimat yöntemi ile saptanabilir (prEN 14112). Aşağıdaki Şekil 1.3'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 peryodu değeri 6 ile 10 saat arasında verilmektedir.



Şekil 1.3. 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 1.2'de verilmektedir.

Tablo 1.2. Bazı Bitkisel Yağların İçerdiği Tokopherol Oranı (Karahan, 2005)

Bitkisel yağ	**Tokopherol oranı**
Mısır yağı	1,006 mg/kg
Soya yağı	937 mg/kg
Kanola yağı	654 mg/kg
Ayçiçeği yağı	625 mg/kg
Zeytinyağı	133 mg/kg
Kakao tereyağı	56 mg/kg
Tereyağı	36 mg/kg

1.1.4.Oksidasyon ve Soğuk Akış Arasındaki İlişki

Diesel 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 D6751-12 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.

1.2. OKSİDASYON ÖNLEYİCİ KATKILAR (ANTİOKSİDANLAR)

Antioksidanlar, oksidasyon işlemini önleyici katkılardır. Yağ asitlerinde ve esterlerdeki antioksidanlar iki kaynaktan gelmektedir;

- Doğal antioksidanlar ve
- İlave yapılan sentetik antioksidanlar.

Yapılan araştırmalarda, farklı türlerdeki antioksidanların, biyomotorinin farklı türleri üzerinde değişik gelişmeler gösterdiği gözlenmiştir (Liong ve ark, 2005).

1.2.1. 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. 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.

Bu çalışmada soya yağından elde edilen biyomotorinde özellikle üretim prosesi işlem basamaklarının değiştirilmesi sonucu, biyomotorinin soğuk akış özelliklerini sabitleyici oksidasyon önleyici katkı maddelerinin ilavesine rağmen, yakıtın bozunması ve soğuk akış özelliklerinde ne gibi değişiklikler meydana getireceği ve yakıt özelliklerine olan etkileri ele alınmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Kaynaklar alfabetik isim sırasına göre ilgili kısımları özet olarak verilmiştir.

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

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

Acaroğlu ve Demirbaş (2007), bazı biyomotorin yakıtlarında viskozite ve yoğunluğun, parlama noktası üzerine etkisi araştırmışlar ve aspir, palm, soya, hardal, fındık, kanola metil esterini incelemişlerdir.

Acaroğlu ve Uçar (2006), Biyomotorin Yakıtlarında Yakıt Özelliklerinin Isıl Değere Etkisinin Belirlenmesini araştırmışlar ve yoğunluk, viskozite, ısıl değer arasındaki ilişkileri istatistiksel olarak belirlemişlerdir.

Acaroğlu ve ark (2010), biyomotorin yakıtlarında soğuk akış özelliklerinin yakıt sistemine ve motor performansına etkileri konusunda, soğuk akış özelliklerinin ölçümü ve özellikleri hakkında bilgi vermiştir.

Agarwal ve Khurana (2012), Karanja biyomotorinde antioksidan kullanımının oksidasyon stabilitesine etkisini araştırmışlar ve uzun süreli depolamanın yakıt üzerindeki etkilerini açıklamışlardır.

Akgün ve ark (2007), transesterifikasyon yöntemi ile üretilmiş biodiesel numunelerinin oksidasyon stabiliteleri üzerine reaksiyon koşullarının etkilerini incelemiştir. Hammadde kaynağı olarak soya degam ve palm yağı kullanılmış olup her bir yağın başlangıçtaki özellikleri tespit edilmiştir. Transesterifikasyon deneyleri, 1000 rpm'lik karıştırma hızında, KOH katalizörü ve metanol kullanılarak 65°C'de laboratuvar ölçekli bir düzenekte gerçekleştirilmiştir. Estere dönüşüm yüzdesini etkileyen parametreler; yağın cinsi, katalizör miktarı, karıştırma süresi ve alkol/yağ hacimsel oranı olmak üzere seçilmiştir. Reaksiyon sonucunda elde edilen ham biodiesel örneklerinin kimyasal ve fiziksel analizleri gerçekleştirildikten sonra Rancimat 743 model cihazda oksidasyon denemeleri yapılmıştır. Sonuçlar, seçilen parametrelerle direkt olarak ilişkilendirilmiş, ester içeriği ticari olarak "satılabilir" özellikte olsa dahi

biodieselin depolanabilir özellikte olmayabileceği yağın cinsinin gerçekten üretim aşamasında önemli bir parametre olduğu gözlenmiştir.

Alleman ve ark (2005) , biodiesel yakıtlarında yakıt kalitesi ve oksidasyon kalitesi hakkında bilgi vermişlerdir.

Alleman ve ark (2011), kış ortamında B6–B20 biyodiesel yakıt örneklerini özelliklerini araştırmışlardır.

Almeida ve ark (2011), antioksidant olarak tert-butylhydroquinone kullanmışlar ve biyomotorinin depolama stabilitesine etkilerini araştırmışlardır.

Aquino ve ark (2012), biyodiesel yakıtlarında, ışık, sıcaklık ve metalik iyonların biyodiesel yakıtının bozunması ve korozif etkiye uğraması üzerinde araştırma yapmışlar ve bunların sonuçlarını ortaya koymuşlardır.

Araujo ve ark (2011) Electroanalitik hesaplama yöntemi ile TBHQ, sentetik antioksidan katkıları kullanarak soya yağı biyomotorinde yakıt özelliği ve değişimlerini araştırmışlardır.

Atadashi ve ark (2012), biyodiesel üretimi ve rafine edilmesinde suyun yakıt özelliklerine etkisi ile ilgili bugüne kadar yapılan çalışmaları karşılaştırmışlar ve önerilerde bulunmuşlardır.

Bakeas ve ark (2011), Biyodiesel katkılı Euro 4 yakıtlarında PAH (Poli Aromatik Hidrokarbon) emisyonlarına biyomotorin katkılarının olumlu ve olumsuz etkisini araştırmışlardır.

Bickell (2003), Biyomotorinin ve biyomotorin yakıtlarının soğuk akış özelliklerinin etkileri ve yakıt özellikleri hakkında bilgi vermiştir.

Bondioli ve ark (2003), Biostab projesi kapsamında biyomotorin yakıtlarının depolama testlerinin standartlaştırılması ve standart uygulamalar hakkında öneri sunmuşlardır.

Canha ve ark (2012) Multivariasyon infrared spectroscopy modeli ile biyomotorin yakıtını oksidasyon stabilitesi değerlerini elde etmişler ve sonuçlarını açıklamışlardır.

Chakraborty ve Baruah (2012), Terminalia belerica biyomotorin ve diesel karışımlarında oksidasyon kararlılığı değişimlerini araştırmışlardır.

Chen ve Luo (2011), antioksidan kullanımının biyomotorinde serbest yağ asidi üzerindeki etkilerini araştırmışlar ve kinetiği hakkında sonuçları ortaya koymuşlardır.

Chiu ve ark.(2004), çalışmalarında biyomotorin 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.

Chuck ve ark (2012), Biyomotorin yakıtlarında biyomotorin yakıt içeriklerinin analitik tekniklerle karşılaştırmasını yapmışlardır.

Clark ve McCormick (2005), Biyomotorin kullanımında teknik engeller ve çözüm önerilerini sıralamışlardır.

Çanakçı ve ark (1999), biyomotorin yakıtlarında uzun süreli depolama test sonuçlarını simüle 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 biyomotorin motor ve kış yol testi performanslarını ortaya koymuşlardır.

Dantas ve ark (2012), uygulamalı thermogravimetric analiz yöntemi kullanarak Jatropa biyomotorinde termal stabilizasyonun etkileri ve sonuçlarını açıklamışlardır.

Dunn (2005), bitki kökenli yağlardan elde edilen alternatif diesel yakıtların düşük sıcaklık filtre edilebilirlik özelliklerini anlattığı çalışmasında, soğuk akış özellikleri konusunun, metil esterlerin orta sıcaklıktaki iklimlerde alternatif bir yakıt olarak kullanılmadan önce çözülmesi gerektiğini belirtmişlerdir.

Dunn (2005), bitki kökenli yağlardan elde edilen alternatif diesel yakıtların düşük sıcaklık filtre edilebilirlik özelliklerinin, metil soyate yakıtında antioksidant kullanımının etkisini incelemiştir.

Dwivedi ve ark (2011), Katkılı Biyomotorinin motorlarda kullanımının etkilerini analiz etmişlerdir.

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

Evangelos ve Giakoumis (2013), Biyomotorinin fiziksel ve kimyasal özellikleri arasında korelasyon ve ilişkisini incelemişlerdir.

Fazal ve ark (2011)a, Palm biyomotorinin çelik malzemede ve sıcaklık faktörüne bağlı olarak korozyona etkisini araştırmışlardır. Diesel yakıtı ile biyomotorin yakıtlarını karşılaştırarak malzeme uyumluluğu hakkında bilgi vermişlerdir. Biyomotorinde kompozisyon farklılıkları nedeniyle motor parçalarında korozyona neden olduğunu belirmişlerdir.

Fazal ve ark. (2011)b, otomobillerde yakıt olarak biyomotorin kullanımını değerlendirmişlerdir. Motor performansı, emisyon ve motor dayanıklılığı hakkında karşılaştırmalı olarak bilgi vermişlerdir. Bu durumda, emisyonların azaldığını ama yakıt filtresini tıkanmanın, enjektörde koklaşmanın ve hareketli parçalarda yapışmanın arttığını saptamışlardır.

Fernandes ve ark (2012), metil ve etil pamuk yağı biyomotorinde tert-butylhydroquinone kullanımının yakıt özellikleri ve yakıt karakteristiklerine ve oksidasyon stabilitesi sonuçlarına etkisini saptamışlardır.

Ferrari ve ark (2005), Soya yağı etil esterinde oksidasyon stabilitesi değişimlerini ve yakıt özelliklerine etkilerini incelemişlerdir.

Focke ve ark (2012), Sentetik antioksidan kullanımının biyomotorin yakıtlarında oksidasyon kararlılığı özelliğine etkilerini ve sonuçlarını açıklamışlardır.

Freire ve ark (2012), Jatropa biyomotorinde akış ve oksidasyon stabilitesi özellikleri ile ilgili olarak sentetik proseslerin etkisini, yakıt özellikleri üzerindeki etkileri ortaya koymuşlardır.

Fröhlich (2003), Doğal antioksidanlar ve bunların fiziksel ve kimyasal yapıları hakkında detaylı bilgi vermiştir.

Harrison ve ark (2012), Alglerden elde edilen metil esterlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerini incelemişler ve metil eicosapentaenoate ve methyl docosahexaenoatenin etkilerini araştırmışlardır.

Hoekman ve ark (2012), Biyodiesel yakıtlarının bileşimi, özellikleri ve temel istekleri üzerinde kapsamlı bir literatür araştırması yapmışlar ve bugüne kadar yapılan çalışma sonuçları hakkında bilgi vermişlerdir.

Ilham ve Saka (2012), Dimetil carbonat kullanarak superkiritk üretim metodu ile biyomotorin üretmişler ve yakıt özelliklerini optimize etmeye çalışmışlardır.

Jain ve Sharma (2011)a, Jatropa biyomotorininde yakıt içindeki metal oranlarının yakıtın oksidasyon stabilitesine etkilerini araştırmışlardır.

Jain ve Sharma (2011)b, Uzun süreli depoamada Jatropa biyomotorininde yakıt özellikleri üzerinde meydana gelen değişimleri ortaya koymuşlardır.

Jain ve Sharma (2012)a, Termogravimetrik analiz yöntemi ile Jatropa biyomotorininde yakıtın termal stabilite özelliklerini analiz etmişlerdir.

Jain ve Sharma (2012)b, Biyomotorin yakıtlarında termal sıcaklık stabilitesi ile oksidasyon kararlılığı arasındaki ilişkiyi araştırmışlardır.

Karahan (2005), Biyomotorin Kalitesi ve Biyomotorin Kalitesinin Dizel Motorlara Etkileri ve sonuçlarını araştırmıştır.

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 yakıtlardır. Çalışmada biyomotorin ve biyoetanolün motor yakıtı olarak ülkemizdeki konumunun ortaya konması gerçekleştirilmiştir.

Karavalakis ve ark (2012), Biyomotorin yakıtlarında farklı katkılardaki oksidasyon kararlılığı maddelerinin depolama süresine etkilerini araştırmışlardır.

Kerschbaum ve Rinke (2004), biyomotorin yakıtların sıcaklığa bağlı viskozite ölçümünü inceledikleri çalışmada, 273 K altındaki sıcaklıklarda viskozitelerin sürekli yükseldiğini belirtmişlerdir.

Kivevele ve ark. (2011) Antioksidan katkılarının Croton Megalocarpus yağından elde edilen biyodiesel üzerindeki uzun süreli etkilerini ve yakıt özellikleri üzerinde yaptığı değişiklikleri incelemişler ve sonuçlarını ortaya koymuşlardır.

Knothe (2005), 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. Biyomotorin önemli yakıt özellikleri setan sayısı, egsoz emisyonları, yanma ısısı, soğuk akış, oksidasyon dengesi, viskozite ve yağlayıcılık özellikleri incelenmiş.

Knothe (2006), bu çalışmada yağ bileşiklerinin ve eurodiesel bileşiklerinin kinematik viskozite, 40ºC'de (ASTM D 445) belirlenmiştir. Bu sıcaklık değeri biyomotorin ve eurodiesel standartlarında belirtilen sıcaklık değeridir. Aynı koşullarda

kinematik viskozite veri tabanını elde etmektir. Böylece bileşik yapısının kinematik viskoziteye etkisi belirlenmiştir.

Lacoste ve Lagardere (2003), Biyomotorin yakıtlarında Oksidasyon stabilitesinin belirlenmesinde Rancimat testinde kalite parametrelerinin geliştirilmesi üzerine araştırma yapmışlar ve önerilerde bulunmuşlardır.

Lapuerta ve ark. (2012), Biyomotorin yakıtlarında test sıcaklığı ve antioksidan oksidasyon kararlılığı üzerine etkilerini ortaya koymuşlardır.

Liong ve ark (2005), Doğal ve sentetik antioksidanların Palm biyomotorinde oksidasyona etkisini araştırmışlar ve sonuçlarını ortaya koymuşlardır

Meher ve ark. 2004, bu çalışmada biyomotorin üretilmesindeki transesterifikasyon süreci, reaksiyon modunun durumu, alkolün tipi ve katalizörün miktarı, reaksiyon süresi gibi özelliklerin biyomotorin özelliklerini etkilediğini ortaya koymuştur.

Meira ve ark (2011) Oksidasyon stabilitesinin hesaplanmasında biyomotorin ve yağların spectrofluorimetry ve multivariate kalibrasyonunu ortaya koymuşlardır.

Mittelbach ve ark (2003), Biyomotorinin yakıt özelliklerini iyileştirmede kullanılan antioksidanlar hakkında kapsamlı bir araştırma yapmışlardır.

Nuno Canha ve ark (2012), Biyomotorin oksidatif kararlılığı tahmin etmek için çok değişkenli yakın kızılötesi spektroskopi modelleri: antioksidanlar ek etkisi hakkında detaylı bir araştırma yapmışlardır.

Özuluyol (2008), yaptığı 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 esterinin (PYME), soğuk akış özelliklerini iyileştirici farklı katkı maddeleri kullanmıştır. 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.

Prakash (1998), Yakıtların soğuk akış özellikleri, bulutlanma noktası, akma noktası, donma noktası, parlama noktası CFPP noktası hakkında detaylı bilgi vermiştir.

Prankl ve Schindlbauer (1998), Yağ asidi metil esterlerinde oksidasyon stabilitesi ve etkiyen parametreleri ortaya koymuştur.

Pullen ve Saeed (2012), biyomotorin yakıtlarında oksidasyon stabilitesi ile ilgili bugüne kadar yapılan çalışmaları araştırmışlar ve oksidasyon stabilitesinin önemine değinmişlerdir.

Santori ve ark (2012), Bitkisel yağın rafinasyondan başlayarak sanayi için biyomotorin üretim uygulamaları analizine yorum getirmişlerdir.

Santos ve ark (2011), Biyomotorin yakıtlarında oksidasyon reaksiyonunun termokimyasal analizini örnek yakıt çalışmasıyla açıklamışlardır.

Shahabuddin ve ark (2012) Biyomotorin yakıtlarında yakıt stabilitesinde önemli rol oynayan oksidasyon kararlılığı ve özellikler ile ilgili sonuçları ortaya koymuşlardır.

Taşyürek (2005), Bu çalışmada, biyomotorin yakıtlarından Aspir metil ester (AME) ve Palm metil esterinin (PME) yakıt olarak fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiştir. Ayrıca transesterifikasyon yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen AME ve PME'nin depolama süresi ve depolama şartlarında davranışları incelenmiştir.

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

Tyson (2001), Biyomotorin Üretimi, üretiminde dikkat edilecek noktalar ve kullanımı ile ilgili dikkat edilmesi gereken noktlar hakkında detaylı bilgi vermiştir.

Tyson, (2004), Biyomotorin Üretimi ve Kullanımı hakkında detaylı bilgi vermiştir.

Van Gerpen ve ark (1996), Biyomotorin yakıtlarında, yakıt özelliklerine kontaminantların etkisinin ne derecede olduğunun belirlenmesi araştırmışlardır.

Van Gerpen ve Monyem (2001), Motor performansı ve emisyonlar üzerinde biyomotorinin Oksidasyon etkisinin özelliklerinin belirlenmesi araştırmışlardır.

Waynick (2005), Biyomotorinde Oksidasyon ve oksidasyon ürünleri, karakterizasyonu ve ve bu ürünlerin oksidasyona etkilerini ortaya koymuştur.

Wazilewski ve ark (2013), metil crambe ve soya biyomotorinde antioksidan kullanarak bu yakıtların oksidasyon stabilizesi indeks değerlerini bulmuşlardır.

Westbrook (2005), Biyomotorin yakıtlarında Oksidasyon stabilitesinin ölçülmesinde kullanılan test metotlarının karşılaştırılması ve test yöntemlerinin geliştirilmesi ile ilgili önerilerde bulunmuştur.

Yang ve ark (2011), Biyomotorin yakıtlarında kısa veya uzun süreli depolama periyodlarının yakıt özellikleri ve yakıt özelliklerinin sürekliliği ile ilgili sonuçları ortaya koymuşlardır.

Yang ve ark (2012), Biyomotorin yakıtlarında oksidasyon kararlılığı üzerine etki eden faktörlerin belirleyici rollerini ve yakıt özellikleri üzerindeki değişimlerin etkilerini ortaya koymuşlardır.

Zuleta ve ark (2012), Oksidasyon stabilitesi ve soğuk akış özellikleri ile ilgili olarak palm, sacha-inchi, jatropha ve castor yağı biyomotorinin özellikleri ve sonuçlarını açıklamışlardır.

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

Yapılan çeşitli araştırmalara göre biyomotorin üretimi için kullanılan bitkisel yağlardan diesel yakıt özelliğine en çok yaklaşabilen bitkisel yağın seçimi oldukça önemlidir. Bu amaçla bitkisel yağların yakıt özelliklerini hem kendisi hem d petrol esaslı diesel yakıtı ile karşılaştırılması gerekmektedir. Ancak bitiksel yağlardan elde edilen metil ester ve biyomotorinler oksidasyon süresi çok düşük olduğundan kararsız bir yapı göstermektedir. Ayrıca setan sayısı da düşük düzeydedir. Bu nedenle günümüzde yüksek setan sayısı, yüksek oksitlenme süresi, düşük viskozite, düşük donma noktası ve düşük akma noktası gibi özellikler fındık, aspir, kolza 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 kimyasal reaksiyonlarla değiştirilmesi (örneğin: transesterifikasyon) geliştirilmesi ya da iyileştirilmesi ile mümkün olduğu belirlenmiştir.

Bu tez çalışmasında yağ olarak soya yağı kullanılmıştır. Soya yağından Soya yağı metil esteri (SME) üretmek için S.Ü. Teknik Eğitim Fakültesi motor Test Atölyesinde bulunan biyomotorin üretim reaktöründe biyomotorin elde edilmiştir. Elde edilen metil esterin viskozitesi, yoğunluğu ve pH değeri gibi yakıt özelliklerinin ölçümü S.Ü. Teknik Eğitim Fakültesinde yapılmıştır. Oksidasyon kararlılığının belirlenebilmesi için Bursa Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü laboratuvarında bulunan Rancimat 743 marka oksidasyon stabilitesi test cihazı kullanılmıştır. Ölçümler, iki defa yapılmıştır.

3.1.1 Araştırmada kullanılan alet ve cihazlar

- Biyomotorin reaktörü
- Viskozite ölçer (viskozmetre), Yoğunlukölçer (Hidrometre)
- Oksidasyon stabilitesi deney düzeneği
- Hassas terazi

3.1.2. Araştırmada kullanılan hammadde, kimyasal ve yıkama maddeleri

Soya yağı, leguminosae familyasından Glycine max türlerinin tohumlarından elde edilir. Soya ziraatının yaygın olarak yapıldığı başlıca ülkeler Amerika, Brezilya, Arjantin, Çin ve Japonya'dır. Soya yağının ülkemizde ayçiçeği yağının liderliğinin sürdüğü sıvı yağ pazarı içindeki payı ise %1' den daha düşüktür. Protein içeriği (%40) yüksek olan küspesi için ekimi yapılan soya tohumunda %18-20 oranında yağ bulunmaktadır. Sıvı olarak ya da margarin hammaddesi katı yağ üretiminde kullanılan soya yağının ölçülen özellikleri Tablo 3.1 ve Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Soya yağı özellikleri

Analizler	Değerler
Özgül ağırlık (25 C) (kg/m3)	917-921
Kırılma indeksi (25 C)	1.470-1.476
İyot sayısı	120-141
Sabunlaşma sayısı	185-195
Sabunlaşamayan madde miktarı, %	<1.5

Soya yağı %4-11 linolenik, %44-62 linoleik asit içeriği ile linolenik grubu yağlar arasında yer almaktadır. Soya yağının toplam doymuş yağ asidi içeriği ise %10-20 arasında değişmektedir.

Tablo 3.2. Soya Yağının yağ asidi kompozisyonları

Analizler	**Değerler**
Miristik	<0.5
Palmitik	7-14
Palmitoleik	<0.5
Stearik	1.4-5.5
Oleik	19-30
Linoleik	44-62
Linolenik	4-11

Soya yağı triterpenler, steroller ve kokoferoller gibi yağın sabunlaşmayan bileşenlerini değişik oranlarda içermektedir. Nötr soya yağının %0.06 triterpenleri ve %0.42 sterolleri içerdiği, rafine soya yağının toplam tokoferol içeriğinin ise 600- 1000 mg/kg yağ olduğu belirtilmektedir. Ancak yüksek orandaki tokoferol içeriğine rağmen, %4-11 arasında değişen linolenik asit miktarı soya yağının oksidatif stabilitesini düşürmektedir. Rafine soya yağının indüksiyon periyodu (AOM) 5.5 saat olarak belirlenmiştir. Ham soya yağının oksidatif stabilitesi ise daha yüksektir.

- Metanol; CH_3OH % 99,5 safiyette, yoğunluğu 0,791-0,793 kg/l, distilasyon aralığı 64-65 ^oC, olan Merck marka metanol kullanılmıştır.
- Sodyum hidroksit; NaOH, Molekül ağırlığı 84,01, öz madde % 99,5 olan AK Kimya markalı sodyum hidroksit kullanılmıştır.

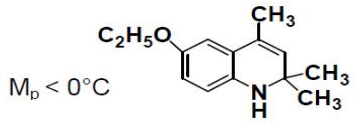
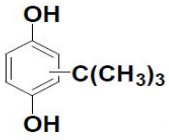
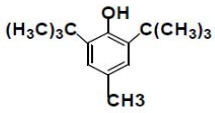
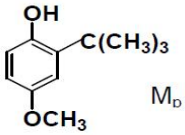
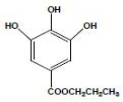
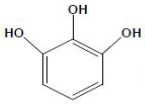
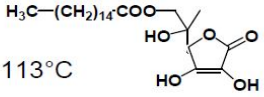
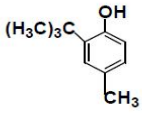
Soya metil esterinin oksidasyon kararlığının etkilerini görebilmek için aşağıda açılımları verilen, oksidasyon önleyici 5 farklı katkı maddesi kullanılmıştır. Bunlar sırası ile 50, 100, 150, 200, 250 ve 300 mg/kg düzeyinde elde edilen soya metil esterine (SME) ilave edilmiştir. Kodlamalar Tablo 3.3'de verilmiştir.

- t-butil hidrokinon – **TBHQ** (Butylhydroquinone)
- 2,6-di-t-butil-4-metilfenol - **BHT** (Butylhydroxytoluene; 2,6-Di-tertbutyl-4-methyl phenol)
- Propil Gallat - **PG** (Propyl gallate: 3,4,5-Trihydroxybenzoic acid n-propyl ester)
- 2-t-butil-4-metoksifenol - **BHA** (BHA: 2-tert-Butyl-4-methoxyphenol)
- Pirogallol - **PY** (Pyrogallol: 1,2,3-Trihydroxybenzene)

Tablo 3.3. Oksidasyon önleyici katkı miktarları ve kodları

PY(1)	**BHT(2)**	**BHA(3)**	**TBHQ(4)**	**PG(5)**
SME1-50	SME2-50	SME3-50	SME4-50	SME5-50
SME1-100	SME2-100	SME3-100	SME4-100	SME5-100
SME1-150	SME2-150	SME3-150	SME4-150	SME5-150
SME1-200	SME2-200	SME3-200	SME4-200	SME5-200
SME1-250	SME2-250	SME3-250	SME4-250	SME5-250
SME1-300	SME2-300	SME3-300	Y4-300	Y5-300

Oksidasyon önleyici katkı maddelerinin kimyasal açılımları ise Şekil 4.1'de verilmiştir.

Ethoxyquin: 1,2-Dihydro-6-ethoxy-2,2,4-trimethylquinoline, 75% (GC)  M_D < 0°C	**TBHQ:** tert-Butylhydroquinone, purum  M_D 125°C
BHT: Butylhydroxytoluene; 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol, purum  M_D 69°C	**BHA:** 2-tert-Butyl-4-methoxyphenol, purum  M_D 59°C
Propyl gallate: 3,4,5-Trihydroxybenzoic acid n-propyl ester, purum  M_D 146°C	**Pyrogallol**: 1,2,3-Trihydroxybenzene purum  M_D 132°C
L-Ascorbyl palmitate: Ascorbic acid 6-palmitate, purum  M_D 113°C	**2-tert-Butyl-4-methylphenol (t-BHT):** purum  M_D 51°C
Tenox 20: 70% Propylene glycole, 20% TBHQ, 10 % citric acid	**RENDOX ACP:** Propylene glycol, BHA, propyl gallate, citric acid

Şekil 3.1. Kullanılan katkıların özellikleri

3.2. Metot

Labratuvar ortamında soya yağı biyomotorini üretmek için önce alkolle temas etmemek ve sıcaktan korunmak için eldiven giyildi, alkolün kaynaması sonucu sızabilecek alkol buharına karşın gözlük ve maske kullanılmıştır. Olası bir kazada vücut bölgesini yıkamak için su kaynağı hazır bulundurularak gerekli güvenlik tedbirleri alınmıştır.

Rafine edilmiş soya yağından biyomotorin üretimi için transesterifikasyon yöntemi seçilmiştir. Katalizör olarak NaOH (3,5 gr/lt) ve Metanol (%20 hacimsel) kullanılmıştır.

Soya yağı yağ asidi bileşimi açısından diesel motorları için alternatif yakıt olarak değerlendirilebilir niteliktedir. Soya yağından biyomotorin üretmek için yüksek

viskozite problemi ortadan kaldırmada en iyi yöntem olan transesterifikasyon yöntemi uygulanmıştır.

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 2003).

3.2.1. Soya yağı metil esteri (SME) üretim aşamaları

- Soya yağı reaktör tankına konarak 65 ^{o}C'ye kadar ısıtılmaya başlanmış ve termostat kontrol edilerek sıcaklığın reaksiyon boyunca sabit kalması sağlanmıştır. Üzerinde bulunan elektrik motoru ile karıştırılarak bu sıcaklığın tüm bölgede aynı olması sağlanmıştır.
- Soya yağına hacimsel olarak % 20'sine tekabül eden metanol ve soya yağının ağırlıkça 3,5 gr/litre yağ oranında NaOH katalizör maddesi metoksit olarak reaktöre konulmuştur.
- Karışım 60 dakika karıştırılmış ve sıcaklık sürekli kontrol edilmiştir.
- 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.
- Dinlendirme işleminden sonra biyomotorin ile gliserin ayrışması sağlanmıştır. Bu arada pH metre ve pH kâğıtları ile ham biyomotorin pH'ı kontrol edilmiştir.
- 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.

Ancak SME elde edildikten sonra üretim aşamalarının oksidasyon kararlılığına etkisini görebilmek için herhangi bir yıkama ve metanol giderimi işlemine tabi tutulmamıştır. Burada amaç bu tezin konusu da olan biyomotorin üretim aşamalarının oksidasyona kararlılığının net bir şekilde görülmek istenmesidir.

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

3.2.2. Üretilen SME'nin oksidasyon önleyici katkı maddesi ile karıştırılması

Yıkanmadan elde edilen soya yağı metil esteri, 1000 ml'lik farklı cam şişelere konulmuştur. Cam şişelerin kapakları kapatılarak direkt güneş almayan dolapların içine konulup dolapların da kapakları kapatılmıştır.

3.2.3. Oksidasyon özelliklerinin belirlenmesi

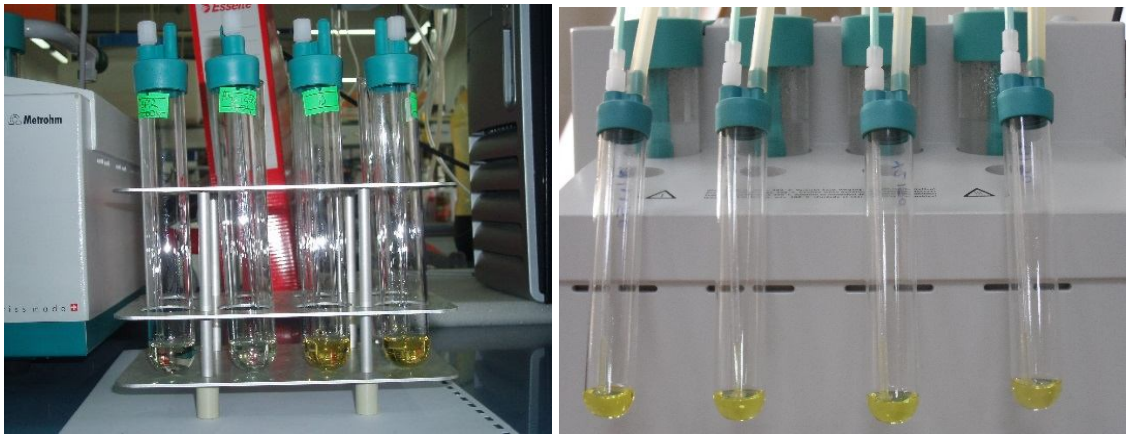
Oksidasyon kararlılığının ölçümünde Rancimat 743 marka oksidasyon stabilitesi test cihazı kullanılmıştır. Ölçümler, iki defa yapılmıştır.

Oksidasyon stabilitesi ölçümleri ise şu şekilde yapılmaktadır;

- Ölçümü yapacak olan cihazın ölçekli kaplarının temizliği yapılır.
- Cihaz çalıştırılarak çalışma sıcaklığına gelmesi beklenir (110^{o} C).
- Her numuneden 3.00 gr alınarak numunelerin konacağı ölçekli kaplara konur.
- Ölçmede kullanılacak olan ölçekli kaplara ise 50 ml saf su konur.
- Ölçekli su kaplarının, ölçekli numune kaplarının ve cihazın bağlantıları takılır.
- Cihaz ile bilgisayar bağlantıları tamamlanarak ölçme işlemi başlatılır.
- Cihaz ile aynı anda sekiz farklı numunenin yapılması mümkündür.
- Ölçme işlemi sonunda elde edilen tablolardan ölçme işlemi bittiği görülünce işlem sonlandırılır.



Şekil 3.2. Oksidasyon stabilitesi deney düzeneği



Şekil 3.3. Oksidasyon kararlılığı için örnekler

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

Üretilen ve oksidasyon katkısız Soya metil esterinin yakıt özellikleri değerleri tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. SME Analiz Sonuçları

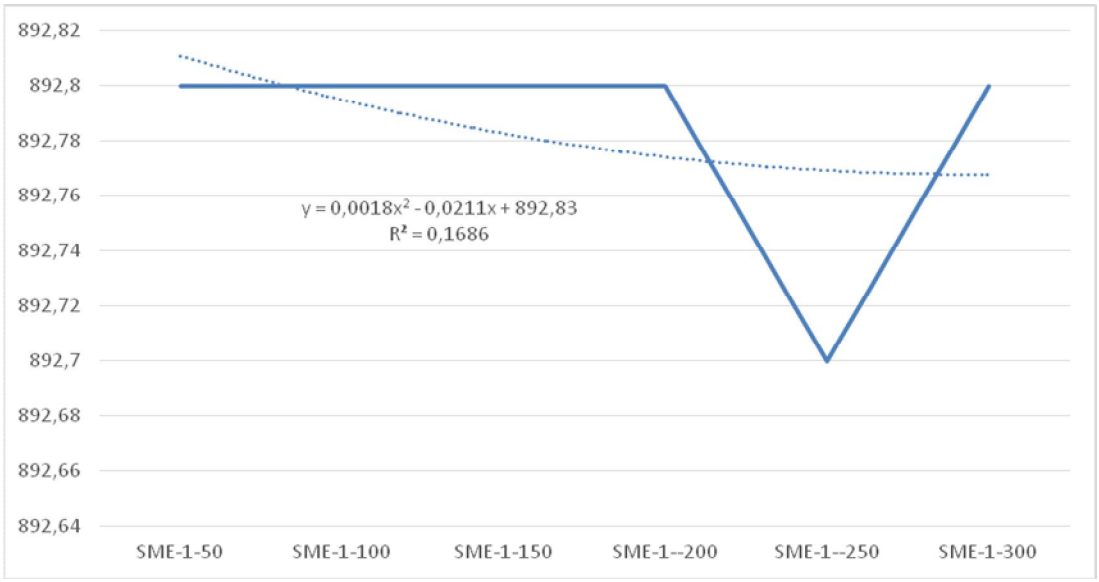
Özellikler	**Birimi**	**Metot**	**Standart aralık**	**SONUÇ**
Yoğunluk (15 °C)	kg/m^3	TS 1013 EN ISO 3675	860 - 900	**887**
Viskozite (40 °C)	mm^2/s	TS 1451 EN ISO 3104	3.5 - 5.0	**5.88**
Parlama Noktası	°C	TS EN ISO 3679	120 -	**-**
Su	mg/kg	TS 6147 EN ISO 12937	- 500	**3079**
Asit Sayısı Tayini	mg KOH/g	TS EN 14104	- 0.5	**0.64**
İyot Değeri	g iyot/100g	TS EN 14111	- 120	**135.4**
Ester İçeriği	%(m/m)	TS EN 14103	96.5 -	**91.3**
Metanol İçeriği	%(m/m)	TS EN 14110	- 0.2	**121.4**
Toplam Gliserol	% (m/m)	TS EN 14105	- 0.25	**0.4**
CFPP	°C	TS EN 116	YAZ ≥ 5, KIŞ ≤ -10	**-7**
Akma Noktası	°C	TS 1233 ISO 3016		**-13**
Oksidasyon kararlılığı 110 °C'de	h	TS EN 14112		**3.04**

Oksidasyon katkılı örneklerin yoğunluğu ise 20 ^oC'de ölçülmüştür. Bulunan değerler Tablo 4.2'de verilmiştir.

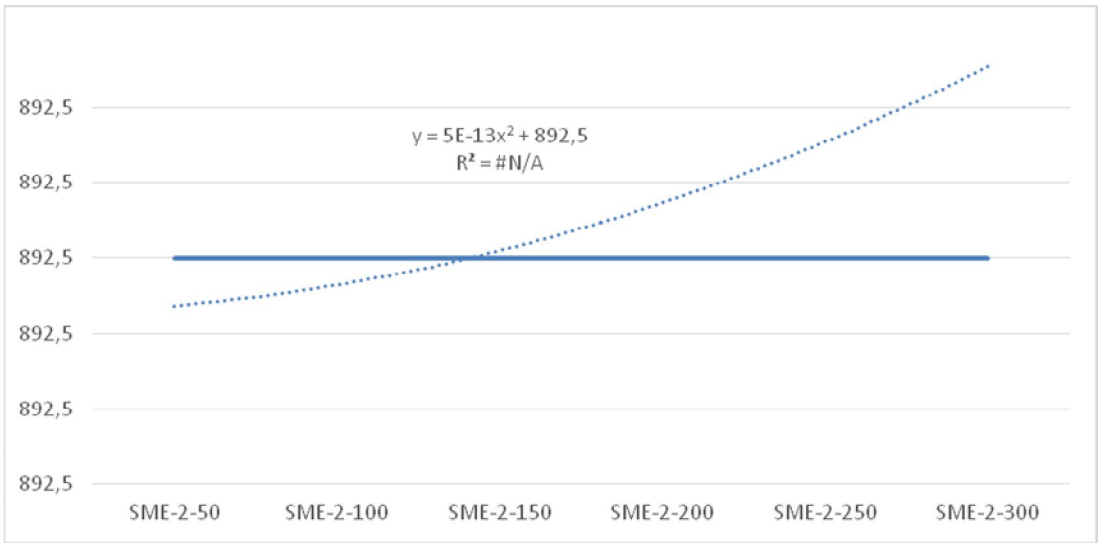
Tablo 4.2. Oksidasyon katkılı örneklerin yoğunluğunun değişimi (20 ^{o}C)

No	Numune	Yoğunluğu (kg/m^3)	No	Numune	Yoğunluğu (kg/m^3)
1	SME-1-50	892.8	**16**	SME-3-200	893.4
2	SME-1-100	892.8	**17**	SME-3-250	892.9
3	SME-1-150	892.8	**18**	SME-3-300	893.1
4	SME-1--200	892.8	**19**	SME-4-50	892.6
5	SME-1--250	892.7	**20**	SME-4-100	892.6
6	SME-1-300	892.8	**21**	SME-4-150	892.6
7	SME-2-50	892.5	**22**	SME-4-200	892.7
8	SME-2-100	892.5	**23**	SME-4-250	892.6
9	SME-2-150	892.5	**24**	SME-4-300	892.6
10	SME-2-200	892.5	**25**	SME-5-50	892.8
11	SME-2-250	892.5	**26**	SME-5-100	892.8
12	SME-2-300	892.5	**27**	SME-5-150	892.8
13	SME-3-50	893.3	**28**	SME-5-200	892.7
14	SME-3-100	893.3	**29**	SME-5-250	892.8
15	SME-3-150	893.1	**30**	SME-5-300	892.8

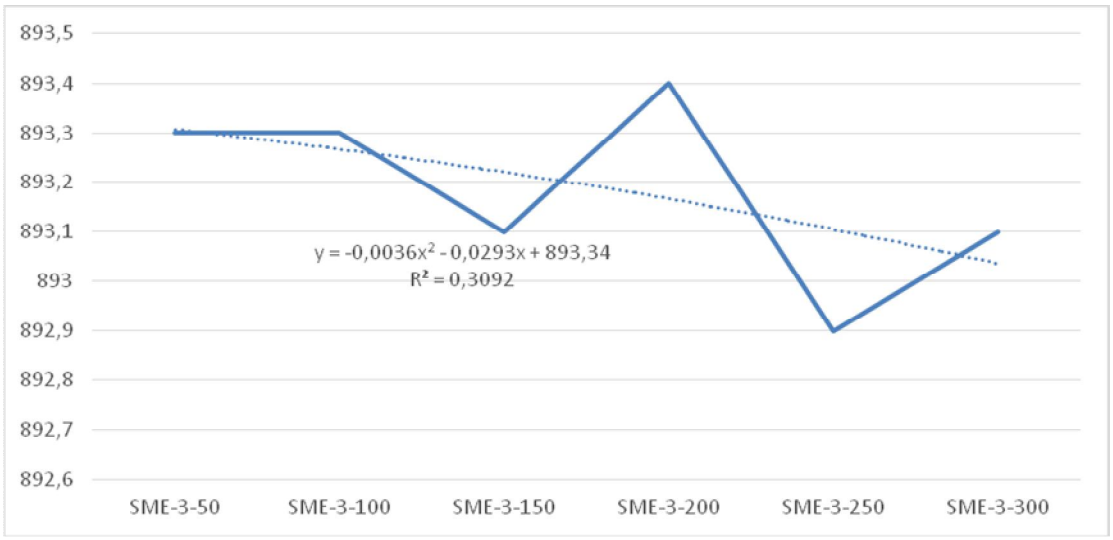
Yoğunlukların katkı maddesinin miktarına göre değişimleri ise Şekil 4.1 – Şekil 4.5'de verilmiştir. (PY(1), BHT(2), BHA(3), TBHQ(4), PG(5)).



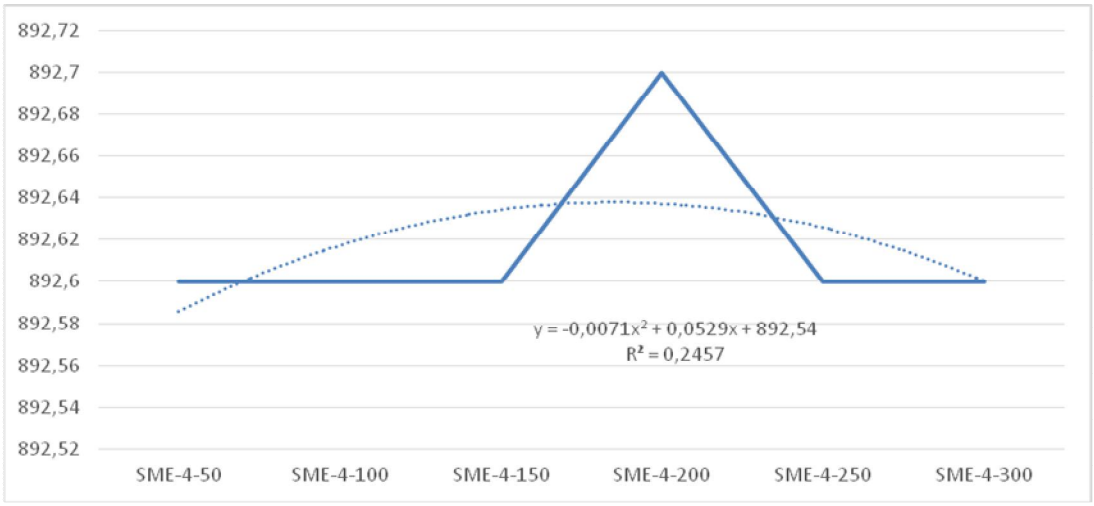
Şekil 4.1. PY katkı maddesine göre yoğunluk değişimi



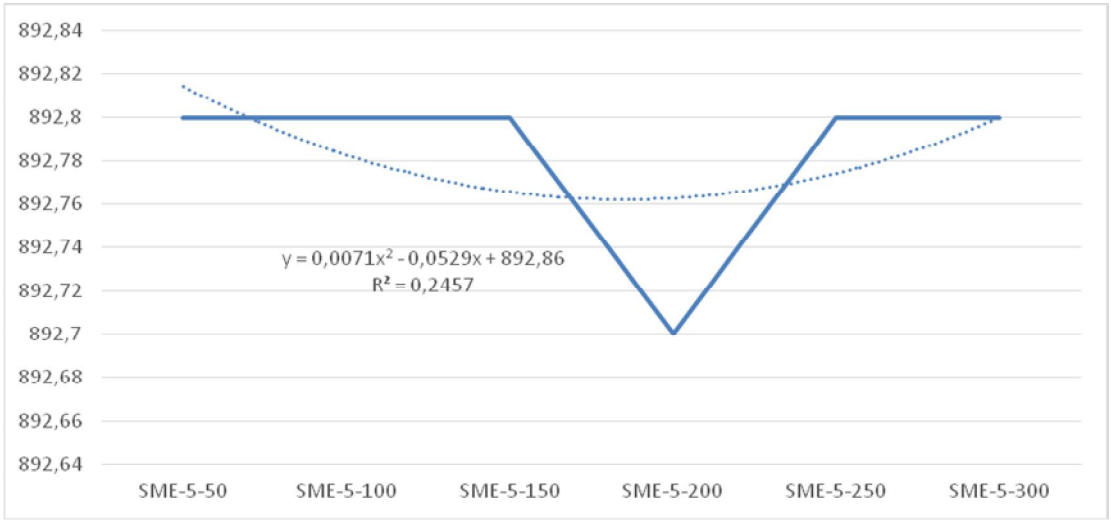
Şekil 4.2. BHT katkı maddesine göre yoğunluk değişimi



Şekil 4.3. BHA katkı maddesine göre yoğunluk değişimi



Şekil 4.4. TBHQ katkı maddesine göre yoğunluk değişimi

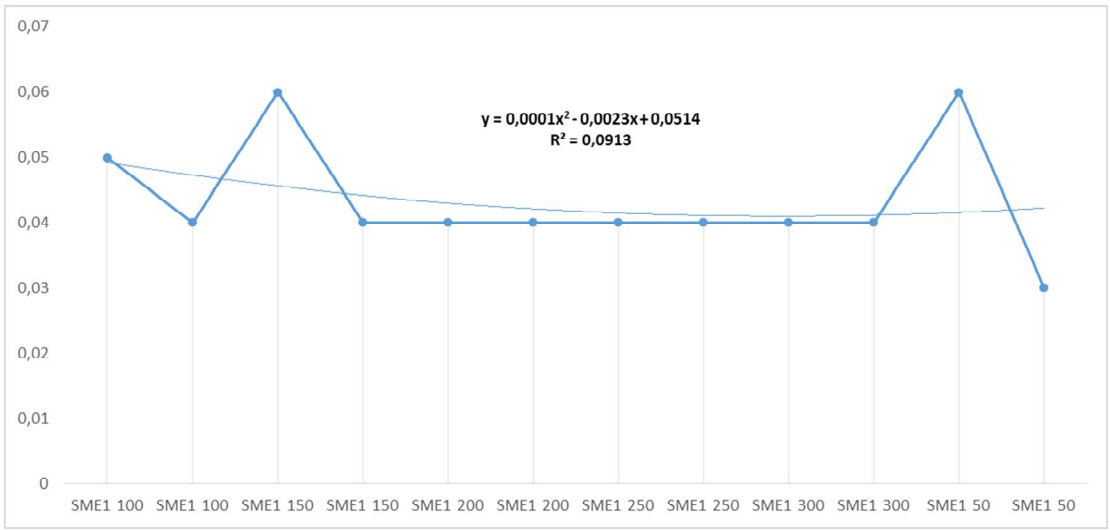


Şekil 4.5. PG katkı maddesine göre yoğunluk değişimi

SME oksidasyon kararlılığı ile ilgili ölçümler 7-15 gün aralıklarla yapılmıştır. Zaman aralıklarına göre yapılan ölçüm sonuçları ise Tablo 4.3- Tablo 4.7 ve Şekil 4.6 – Şekil 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.3. PY antioksidan katkı maddesinde indüksiyon zamanının değişimi

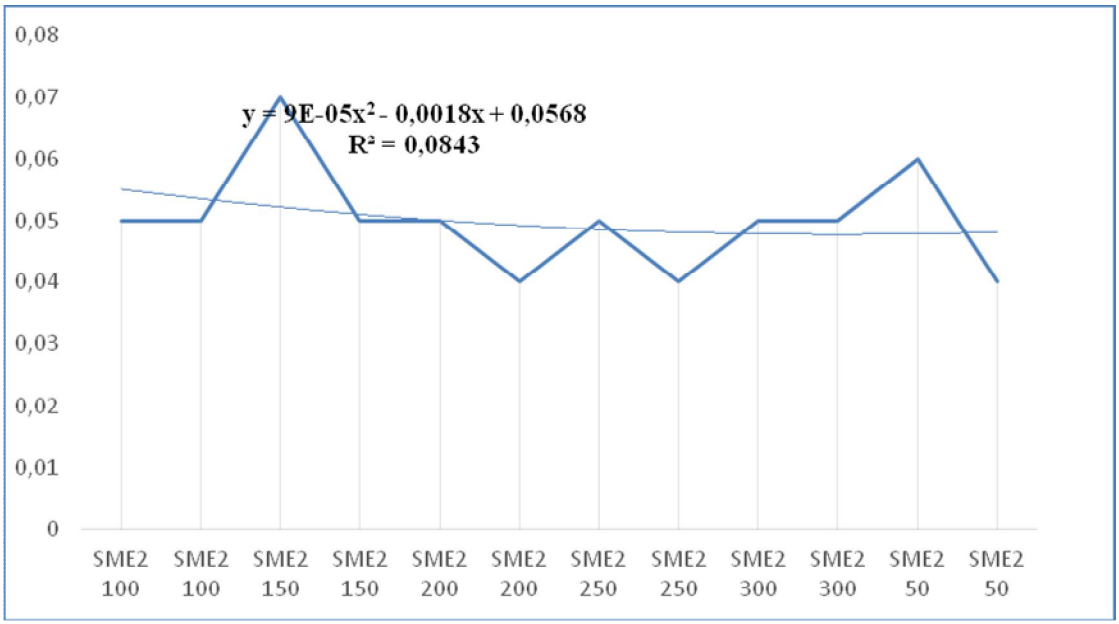
Örnek	Sonuç - indüksiyon zamanı (h)	Tarih
SME1 100	0,05	22.4.2013 15:35
SME1 100	0,04	6.5.2013 11:34
SME1 150	0,06	27.4.2013 16:09
SME1 150	0,04	6.5.2013 11:34
SME1 200	0,04	30.4.2013 16:49
SME1 200	0,04	6.5.2013 11:35
SME1 250	0,04	6.5.2013 11:36
SME1 250	0,04	13.5.2013 09:08
SME1 300	0,04	6.5.2013 11:36
SME1 300	0,04	8.5.2013 15:05
SME1 50	0,06	17.4.2013 16:48
SME1 50	0,03	6.5.2013 11:08



Şekil 4.6. PY antioksidan katkı maddesinde indüksiyon zamanının değişimi

Tablo 4.4. BHT antioksidan katkı maddesinde indüksiyon zamanının değişimi

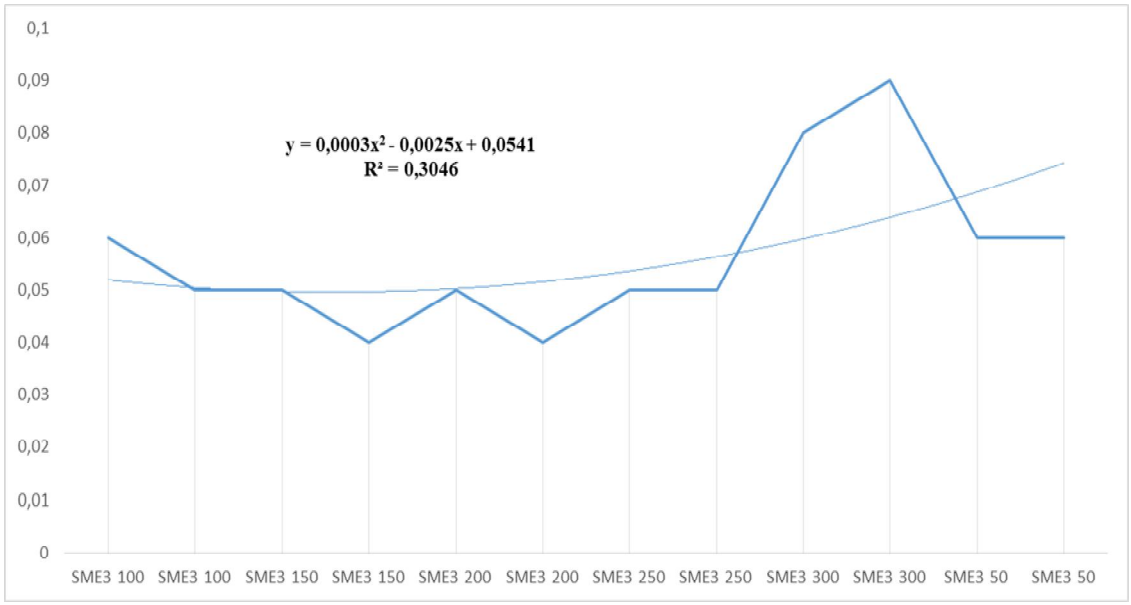
Örnek	Sonuç - indüksiyon zamanı (h)	Tarih
SME2 100	0,05	22.4.2013 15:36
SME2 100	0,05	13.5.2013 16:29
SME2 150	0,07	27.4.2013 16:09
SME2 150	0,05	13.5.2013 16:31
SME2 200	0,05	30.4.2013 16:50
SME2 200	0,04	13.5.2013 16:33
SME2 250	0,05	13.5.2013 09:09
SME2 250	0,04	13.5.2013 16:36
SME2 300	0,05	8.5.2013 15:05
SME2 300	0,05	17.5.2013 10:09
SME2 50	0,06	17.4.2013 16:57
SME2 50	0,04	6.5.2013 11:45



Şekil 4.7. BHT antioksidan katkı maddesinde indüksiyon zamanının değişimi

Tablo 4.5. BHA antioksidan katkı maddesinde indüksiyon zamanının değişimi

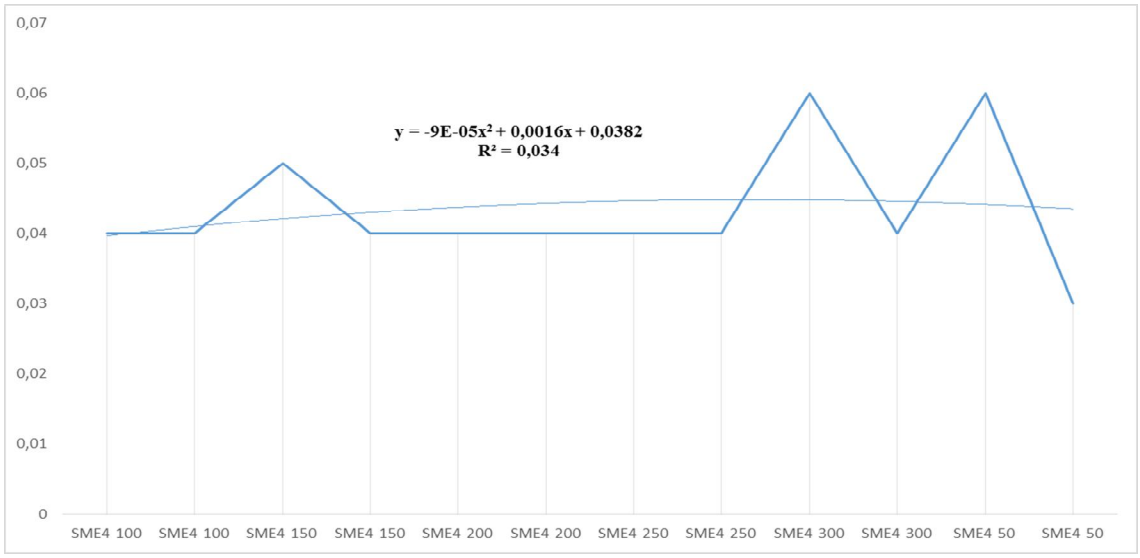
Örnek	Sonuç - indüksiyon zamanı (h)	Tarih
SME3 100	0,06	22.4.2013 15:37
SME3 100	0,05	17.5.2013 10:10
SME3 150	0,05	27.4.2013 16:10
SME3 150	0,04	17.5.2013 10:12
SME3 200	0,05	30.4.2013 16:51
SME3 200	0,04	17.5.2013 10:27
SME3 250	0,05	13.5.2013 09:09
SME3 250	0,05	17.5.2013 10:27
SME3 300	0,08	8.5.2013 15:05
SME3 300	0,09	17.5.2013 10:28
SME3 50	0,06	17.4.2013 16:58
SME3 50	0,06	17.5.2013 10:09



Şekil 4.8. BHA antioksidan katkı maddesinde indüksiyon zamanının değişimi

Tablo 4.6. TBHQ antioksidan katkı maddesinde indüksiyon zamanının değişimi

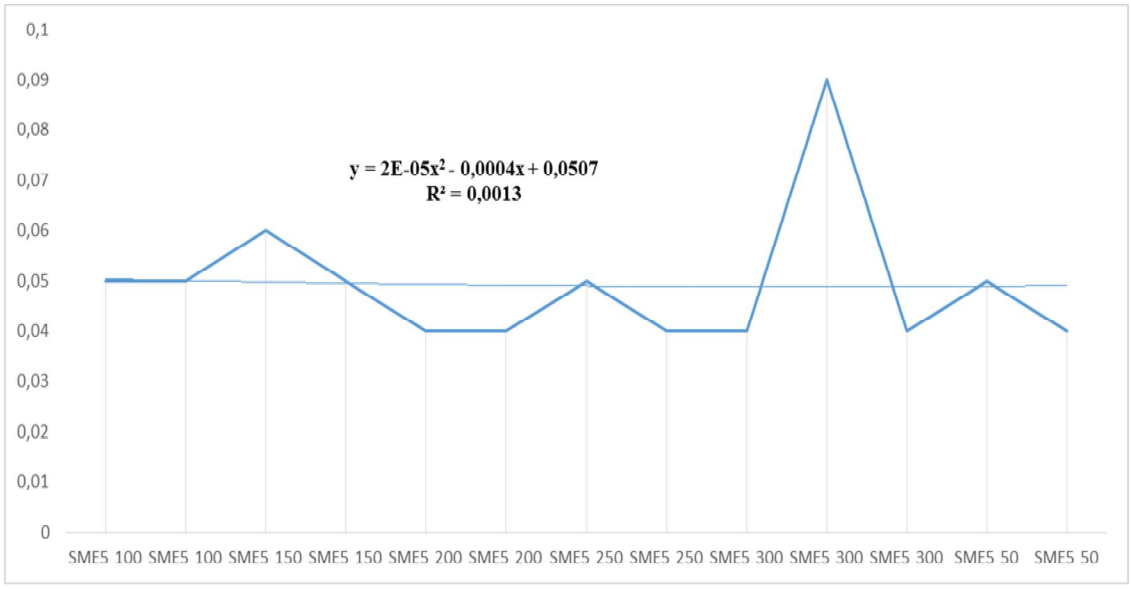
Örnek	Sonuç - indüksiyon zamanı (h)	Tarih
SME4 100	0,04	26.4.2013 11:51
SME4 100	0,04	28.5.2013 11:19
SME4 150	0,05	27.4.2013 16:11
SME4 150	0,04	28.5.2013 11:19
SME4 200	0,04	30.4.2013 16:52
SME4 200	0,04	28.5.2013 11:20
SME4 250	0,04	13.5.2013 09:09
SME4 250	0,04	28.5.2013 11:20
SME4 300	0,06	8.5.2013 15:06
SME4 300	0,04	28.5.2013 11:21
SME4 50	0,06	17.4.2013 17:05
SME4 50	0,03	24.5.2013 16:33



Şekil 4.9. TBHQ antioksidan katkı maddesinde indüksiyon zamanının değişimi

Tablo 4.7. PG antioksidan katkı maddesinde indüksiyon zamanının değişimi

Örnek	Sonuç- indüksiyon zamanı (h)	Tarih
SME5 100	0,05	26.4.2013 11:52
SME5 100	0,05	28.5.2013 11:22
SME5 150	0,06	27.4.2013 16:14
SME5 150	0,05	31.5.2013 13:08
SME5 200	0,04	30.4.2013 16:52
SME5 200	0,04	31.5.2013 13:09
SME5 250	0,05	13.5.2013 09:10
SME5 250	0,04	31.5.2013 13:09
SME5 300	0,04	8.5.2013 15:06
SME5 300	0,09	30.5.2013 11:38
SME5 300	0,04	31.5.2013 13:09
SME5 50	0,05	17.4.2013 17:06
SME5 50	0,04	28.5.2013 11:22

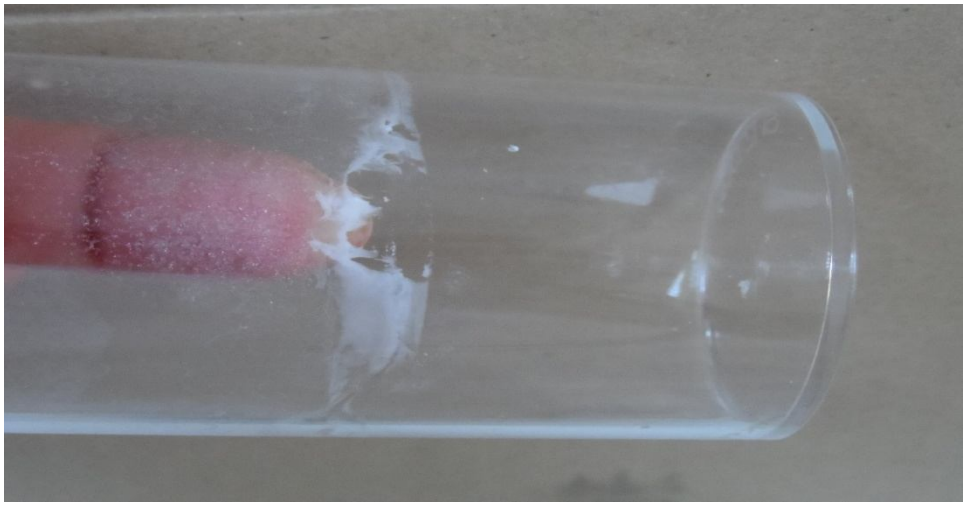


Şekil 4.10. PG antioksidan katkı maddesinde indüksiyon zamanının değişimi

5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Yapılan ölçümler sonucunda aşağıda belirtilen hususlar gözlenmiştir;

- Bazı biyomotorin numunelerinin dibinde tortu gözlenmiştir. Bazılarında ise antioksidandan kaynaklanan beyaz şeffaf kristaller oluşmuştur (Şekil 5.1).
- Bazı numunelerde ilk 3 saatte çok hızlı bozunma kaydedilmiş ama sonra yatay bir gidişat yaşandığı için numunenin 200 mikrosimense gelmesi 3 gün sürebilmiştir. Ancak sonra türev nedeniyle bu değer oksidasyon hızını 0.04 h olarak gösterebilmiştir.
- Tanımlanamayan yapışkan beyaz bir durum meydana gelmiştir. Su tarafına taşınan son derece viskoz bir yapı olup cama yapışmıştır. Kazınarak bile çıkmamaktadır. (bunun zamanla motordaki yansımasının zararlı olacağı kesindir)

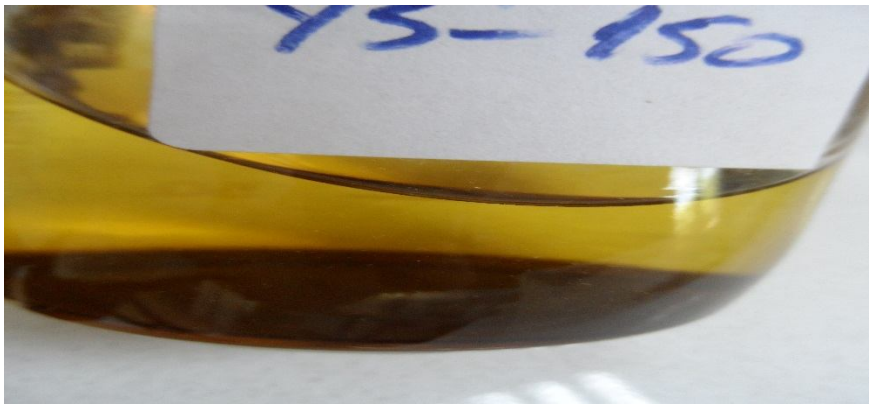


Şekil 5.1. Örneklerdeki viskoz yapı

- Tüm sorunlara rağmen henüz >6 h barajını aşan numune olmamıştır. En yüksek değer 4.4 h ile gerçekleşmiştir.
- Problemin ana kaynağı metil ester ile antioksidanın tam karışmamış olmasından başka, seçilen antioksidanın uyumsuzluğu hatta biyomotorinin zaten kullanım süresinin dolmuş olması (yağın linolenik asit içeriği % 50'den fazla ise bu da kolay bozunmaya nedenlerden biridir) da olabilir.

Sorunun kaynağının çözümü nedeniyle 31.05.2013 tarihinde Y5 300 numunesi örnek olarak seçilmiş ve kurutmaya tabi tutulmuştur. Sonuç olarak indüksiyon süresi 1.36 h'a yükselmiştir. Kurutma denemesi sonucunda, sürenin artmış olması biyomotorinin içinde nem olduğunun göstergesidir.

Tablo 4.1 incelendiğinde viskozite değerinin maksimum değeri aşması (5.88 mm^2/s) soya metil esterinde yıkama işlemi olmadığından dolayı içinde gliserin olduğudur (Şekil 5.2).



Şekil 5.2. Örneklerdeki gliserin birikimi

Su miktarının yüksek olması asit sayısı değerini de yükseltmiş ve 0.64 mg KOH/g değerine çıkarmıştır. Sulanmaya nedenlerden biri metanol artığıdır.

Asit sayısına bağlı olarak iyot sayısı da yüksek bulunmuştur. Zaten yıkama, su ve metanol uzaklaştırma (kurutma) işlemi yapılmadığı için metanol içeriği de 121.4 olarak ölçülmüştür. İçindeki gliserin nedeni ile soğukta filtre tıkanma noktası da (CFPP) -7 °C olarak bulunmuştur.

Oksidasyon kararlılığı katkısız SME'de 3.04 h indüksiyon zamanı olarak gerçekleşmiştir. SME oksidasyon kararlılığı ve depolama etkilerinin yakıt özellikleri ile ilgili bugüne kadar yapılan çalışmalardan birinin sonuçları Tablo 5.1 ve Tablo 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Biyomotorin numuneleri ve ilk karakterizasyonları

Numune	**Hammadde**	**Toplam Asit sayısı mg KOH/g**	**Toplam Gliserin, (% kütlesel)**	**Serbest Gliserin, (% kütlesel)**
		ASTMD664	ASTMD6584	ASTMD6584
ASTM D6751-03 Limit		*0.80*	*0.24*	*0.02*
AL-27128-F	Kolza	0.23	0.103	0.009
AL-27137-F	Soya	0.05	0.144	0.002
AL-27138-F	Soya	0.33	0.016	0.002
AL-27140-F	Soya	0.20	0.022	0.015
AL-27141-F	Soya	0.13	0.121	0.005
AL-27142-F	Soya	0.07	0.216	0.003
AL-27144-F	Soya	0.39	0.221	0.004
AL-27145-F	Soya	0.49	0.192	0.005
AL-27146-F	Kolza	0.08	0.161	<0.001
AL-27153-F	Kolza	0.08	0.15	0.001
AL-27155-F	Soya	0.29	*0.298*	0.007
AL-27157-F	Soya	0.11	0.225	0.015
AL-27158-F	Soya	0.51	0.158	0.001
AL-27161-F	Gres	0.37	0.151	0.003

Tablo 5.2. Antioksidan ilaveli biyomotorin için hızlandırılmış kararlılık test sonuçları

Tanımlama	**Rancimat indüksiyon zamanı**	**ASTM 02274**		
	h	**Toplam Çözünme mg/100 ml**	**İ-Oktan Çözünme mg/100 ml**	**Asit Değeri mg KOH/g**
AL-27138 İlavesiz	0.45	7.6	4.4	3.01
AL-27138 1000 ppm'den fazla İlave A	3.18	6.5	1.0	2.35
AL-27138 2000 ppm'den fazla İlave A	5.73	0.3	1.6	0.40
AL-27138 1000 ppm'den fazla İlave B	1.67	3.0	0.6	2.49
AL-27138 2000 ppm'den fazla İlave B	2.64	0.8	0.3	1.28
AL-27129 İlavesiz	3.11	1.9	2.6	2.50
AL-27129 1000 ppm'den fazla İlave A	22.82	0.1	0.5	0.45
AL-27129 1000 ppm'den fazla İlave B	6.87	0.2	0.1	0.47

Tablo 5.3. Oksidasyon Kararlılık Testlerinin Sonuçları

Oksidasyon Kararlılığı (h) EN 14112	**AL-27137-F**	**AL-27138-F**	**AL-27140-F**	**AL-27141-F**
Tekrar 1	6.41	0.13	0.17	5.74
Tekrar 2	6.55	0.62	0.17	5.75
Tekrar 3	6.61	0.59	0.13	5.11
Ortalama	6.52	0.45	0.16	5.53

Çalışmalardan elde edilen sonuçlarla bulunan değerler incelendiğinde, bulunan değerlerin yapılan çalışmalardaki elde edilen değerlere göre düşük kaldığı görülmektedir.

Bunun temel nedeni kullanılan antioksidan katkı maddesi değil biyomotorin üretiminde transesterifikasyon basamaklarındaki işlemlerden birinin eksik olması durumunda yakıt özelliklerinin kimyasal ve fiziksel yapısının tamamen farklı bir noktaya gidebilmesinden kaynaklanmaktadır.

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, kolza, 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.

Bu tez çalışmasında yağ olarak soya yağı kullanılmıştır. Elde edilen ve ölçülen değerlere göre oksidasyon önleyici katkı maddeleri ilavesi ile ilgili gelecek dönemde yapılacak çalışmalarda aşağıdaki noktaların dikkate alınması gereklidir:

- Bitkisel yağların diesel yakıt alternatifi olarak değerlendirilebilmesi için, öncelikle yüksek viskozite probleminin çözülmesi gerekmektedir. Buna göre yüksek viskozite problemi, saf bitkisel yağlara biyomotorin üretme aşamasından önce çeşitli yöntemler uygulanarak çözülmelidir. Biyomotorin üretiminden önce yağların ön işlemlerden geçirilmesi gerekir. Yağın başlangıçta iyi üretilmesi biyomotorin kalitesini de direkt etkileyecektir.

- Biyomotorin üretiminde kullanılan alkali katalizör diğerlerinden çok daha yaygın olarak kullanılan reaksiyon tipidir. Asit katalizör transesterifikasyonu üzerinde bu katalizör şeklinin ana avantajı kısa reaksiyon zamanlarında hafif şartlar altında yüksek dönüşümüdür. Alkali katalizör transesterifikasyonları asit katalize edilmiş alkol reaksiyonlarının gereksiniminden daha küçük alkol hacimleri reaksiyona girer. Buda mevcut reaktör hacimlerinin daha küçük olması demektir. Asit katalizör yoluyla üretim için gerekli miktarın yaklaşık yarısının KOH yoluyla dönüştürülmesi söz konusu olabilmektedir. Teknolojinin ana dezavantajı hammadde materyalinde serbest yağ asitleri içeriğine temel katalizörün hassasiyetidir. Bu da oksidasyon artırıcıdır.

- Eğer KOH veya NaOH bir alkolde çözülürse, solüsyon sonucu hidroksit ve belirli bir denge içinde alkoksit iyonları içerecektir. Alkoksit iyonları konsantrasyonu;

✓ Reaksiyon karışımının su içeriğine
✓ Alkolün pKs değerine ve
✓ Katalizör konsantrasyonuna bağlıdır.

- Alkali katalizör hidrolizi ve sabun şekillenmesi susuz alkollerde önemli bir rol oynar. Metanol reaksiyonlarında gliserol fazının hızlı ayrışmasıyla elde edilen esterler birinci adımda hidroksit ile sıkı bir şekilde bağlantıya girer.

Oksidasyon oranı üzerinde zamanın, oksijen akış hızının, sıcaklığın, metallerin ve hammaddenin türünün etkisi bulunmaktadır. Doymamış bileşikler oksidasyona daha çok yatkındır. Soya fasulyesi metil esteri buna bir örnektir. İyot sayısı da oksidasyon üzerinde çok önemli bir etkiye sahiptir. İyot sayısı ayrıca yağ asitlerinin doymuşluk oranını da belirlemede de bir ölçüttür.

- İki ve üç bağlı linoleik ve linolenik asitler, sırasıyla kolaya oksidasyona uğramaktadır. Özetle daha fazla sayıdaki çift bağ, oksidasyona daha fazla yatkın olma anlamına gelmektedir. 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.
- Oksidasyon, hidroperoksitleri, aldehitleri, ketonları ve asitleri üretir. Bunlar yakıtın özelliklerini değişmesinde son derece etkilidirler. Hidroperoksitler, esterlerin polimerizasyonuna neden olur ve çözünemeyen zamk ve çökeltiler oluştururlar. Bu ürünler yakıt filtresinin tıkanmasına neden olabilmektedir.
- Biyomotorinin oksitlenmesi durumunda setan sayısının yükseldiği tespit edilmiştir. Yüksek setan sayısı, motor silindiri içinde ateşlemenin hızlı olmasıdır.
- Oksidasyona sebep olan diğer faktörler arasında ışık, süre, yükseltilmiş sıcaklık, biyomotorinin depolandığı kabın yapısı da yer almaktadır. Yapılan bir deneyde belli miktarda soya metil esteri, açık kaplarda havaya maruz bırakılmıştır. Asit değeri ve kinematik viskozite süreye bağlı olarak yüzey tarafında yükselmiştir.

Havayla temas eden yüzey alanın da geniş olması oksidasyonu hızlandıran bir etkendir.

- Yine uzun ve kısa süreli testlerde güneş ışığının yakıt oksidasyonu üzerinde güçlü bir etkiye sahiptir. Bu nedenle biyomotorin, ışık muhafazalı ve şeffaf olmayan depolarda saklanmalıdır.

6. KAYNAKLAR

Acaroğlu, M., 1998. Biyokütle Enerjisi Üretimi ve Uygulamaları Ders Notları, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisan Dersleri, Konya

Acaroğlu, M., 2003, Alternatif Enerji Kaynakları, Atlas yayın Dağıtım, ISBN 975-6574-25-9, İstanbul.

Acaroğlu, M., Uçar, G., 2006, Biyomotorin Yakıtlarında Yakıt Özelliklerinin Isıl Değere Etkisinin Belirlenmesi Üzerine Bir Araştırma, Enerji Bitkileri ve Yeşil Yakıtlar Sempozyumu, İzmir

Acaroğlu, M., Ünaldı, M., 2006, Yakıtlar ve Yağlar, Selçuk Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Makine Eğitim Bölümü, Ders Notları, Konya.

Acaroğlu, M., Demirbaş, A. 2007. Relationships Between Viscosity And Density Measurements Of Biodiesel Fuels, Energy Sources, Part A, 29, 8, 705 – 712

Acaroğlu, M., Ünaldı, M., Aydoğan, H., 2010, Yakıtlar ve Yanma (I. Baskı), 164 sayfa, ISBN 978-605-395-292-3, Nobel Yayınevi, Ankara, 2010

Agarwal, A.K., Deepak Khurana, 2012, Long-term storage oxidation stability of Karanja biodiesel with the use of antioxidants Original Research Article, Fuel Processing Technology, In Press, Corrected Proof, Available online 27 September 2012

Akgün, N.A., İşcan, E., 2007, Effects of Process Variables for Biodiesel Production by Transesterification, Eur. J. Lipid Sci. Technol. , Vol. 109, Issue 5, pp. 486-492

Akgün, N.A., Yıkar,E., Sahakyan,L., 2007, Biodizel Üretim Şartlarının Oksidasyon Stabilitesi Üzerindeki Etkisi, IV. Yenilebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu, Gaziantep, s95 - 97, 31 Ekim - 2 Kasım, 2007

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.

Alleman, T.L., Lisa Fouts, Robert L. McCormick, 2011, Quality analysis of wintertime B6–B20 biodiesel blend samples collected in the United States, Fuel Processing Technology, Volume 92, Issue 7, July 2011, Pages 1297-1304

Almeida, E.S., Flaysner M. Portela, Raquel M.F. Sousa, Daniela Daniel, Manuel G.H. Terrones, Eduardo M. Richter, Rodrigo A.A. Muñoz, 2011, Behaviour of the antioxidant tert-butylhydroquinone on the storage stability and corrosive character of biodiesel, Fuel, Volume 90, Issue 11, November 2011, Pages 3480-3484

Anonim, 1994, Life Cycle Inventory of Biodiesel and Petroleum Diesel, U.S. Environmental Protection Agency, Summary Report, NREL/SP-580-24089.

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.

Anonim, http://biodiesel.org (Erişim Tarihi:03.12.2013)

Anonim, http://www.biomass.org (Erişim Tarihi:29.12.2013)

Anonim,http://eere.energy.gov (Erişim Tarihi:03.12.2013)

Anonim,http://fuelfirst.com (Erişim Tarihi:11.12.2013)

Anonim,http://www.asabe.org (Erişim Tarihi:30.09.2013)

Anonim,http://www.biyomotorin.com (Erişim Tarihi:27.11.2012)

Anonim,http://www.eeci.net/ (Erişim Tarihi:20.06.2013)

Anonim,http://www.ejlst.com (Erişim Tarihi:19.11.2013)

Anonim,http://www.elsevier.com (Erişim Tarihi:30.11.2013)

Anonim,http://www.enginemanufactures.org (Erişim Tarihi:22.05.2013)

Anonim,http://www.journeyto.forever.org (Erişim Tarihi:30.11.2013)

Anonim,http://www.metrohm.com (Erişim Tarihi:24.07.2013)

Anonim,http://www.sciencedirect.com (Erişim Tarihi:15.09.2013)

Anonim,http://www.uidaho.edu (Erişim Tarihi:16.08.2013)

Anonim,http://www.veggievan.com (Erişim Tarihi:21.09.2013)

Anonim,http://www.world-energy.net (Erişim Tarihi:12.10.2013)

Aquino, I.P., R.P.B. Hernandez, D.L. Chicoma, H.P.F. Pinto, I.V. Aoki, 2012, Influence of light, temperature and metallic ions on biodiesel degradation and corrosiveness to copper and brass, Fuel, Volume 102, December 2012, Pages 795-807

Araujo, T.A., Antonio Marcos Jacques Barbosa, Luiz Henrique Viana, Valdir Souza Ferreira, 2011, Electroanalytical determination of TBHQ, a synthetic antioxidant, in soybean biodiesel samples, Fuel, Volume 90, Issue 2, February 2011, Pages 707-712

ASTM 04625, 1992. 43^{o} C' de (110^{o} F) Damıtılmış yakıt depolama stabilitesi için standart test yöntemi.

ASTM D 664-95, 2011, Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration

ASTM D 2274, 1994, Damıtılmış yakıt yağının oksidasyon stabilitesi için standart test yöntemi (Hızlandırılmış metot)

ASTM D 6468, 1999, Damıtılmış yakıtların yüksek sıcaklık stabilitesi için standart test yöntemi.

ASTM D 6584, 2000, Test method for determination of free and total glycerin in B-100 biodiesel methyl esters by gas chromatography, Designation D 6584-00. ASTM International, West Conshohacken, PA, USA

ASTM D6751 – 12, 2012, Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels

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

Bakeas, E., Georgios Karavalakis, Georgios Fontaras, Stamos Stournas, **2011,** An experimental study on the impact of biodiesel origin on the regulated and PAH emissions from a Euro 4 light-duty vehicle, Fuel, Volume 90, Issue 11, November 2011, Pages 3200-3208

Balcı, M., Borat, O., Sürmen, A., 1994, içten Yanmalı Motorlar Cilt 1, Ankara, Bursa , İstanbul.

Bickell, K., 2003, Cold Flow Properties of Biodiesel and Biodiesel Blends – A Review of Data, University of Minnesota Center for Diesel Research.

Bondioli. P., Fisher, J., Fröhlich, A., 2003, Storing Tests, BIOSTAB,

Camelia Ciubota-Rosie, José Ramón Ruiz, María Jesús Ramos, Ángel Pérez, 2012, Biodiesel from Camelina sativa: A comprehensive characterisation, Fuel, In Press, Uncorrected Proof, Available online 10 October 2012

Canha, N., Pedro Felizardo, José C. Menezes, M. Joana Neiva Correia, 2012, Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting the oxidative stability of biodiesel: Effect of antioxidants addition, Fuel, Volume 97, July 2012, Pages 352-357

Chakraborty, M., D.C. Baruah, 2012, Investigation of oxidation stability of Terminalia belerica biodiesel and its blends with petrodiesel, Fuel Processing Technology, Volume 98, June 2012, Pages 51-58

Chen, Y.H., Yu-Min Luo, 2011, Oxidation stability of biodiesel derived from free fatty acids associated with kinetics of antioxidants, Fuel Processing Technology, Volume 92, Issue 7, July 2011, Pages 1387-1393

Chiu, C, W., 2004, Impact of Cold Flow Improvers on Soybean Biodiesel Blend, Biomass and Bioenergy, 2004, 27, (5), 485-491.

Chuck, C.J., Chris D. Bannister, Rhodri W. Jenkins, John P. Lowe, Matthew G. Davidson, 2012, A comparison of analytical techniques and the products formed during the decomposition of biodiesel under accelerated conditions, Fuel, Volume 96, June 2012, Pages 426-433

Clark, W., McCormick,B., 2005, Recent Search to Address Technical Barriers to Increased Use of Biodiesel, National Renewable Energy Laboratory, Colorado.

Çanakçı, M., Gerpen, J.H.V., Monyem, A., 1999, Investigation of Biodiesel Stability Under Similated In Use Condition, ASAE Meeting Presentation, Toronto, Canada.

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.

Dantas, M.B., A.R. Albuquerque, A.K. Barros, M.G. Rodrigues Filho, N.R. Antoniosi Filho, F.S.M. Sinfrônio, R. Rosenhaim, L.E.B. Soledade, I.M.G. Santos, A.G. Souza, 2011, Evaluation of the oxidative stability of corn biodiesel, Fuel, Volume 90, Issue 2, February 2011, Pages 773-778

Dunn, R.O., 2005, Cold Flow Properties of Biodiesel, 9th Annual Meeting and Expo of Americal Oil Chemists Society, p.56.

Dunn, R.O., 2005, Effect of Antioxidants on the Oxidative Stability Methyl Soyate (Biodiesel), Food and Industrial Oils Research, USDA, 86 (2005) 1071-1085.

Dwivedi, G., Siddharth Jain, M.P. Sharma, 2011, Impact analysis of biodiesel on engine performance—A review Review Article, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 15, Issue 9, December 2011, Pages 4633-4641

EN ISO 16931: 2001, Hayvansal katı yağlar ve bitkisel sıvı yağlar. Polimerize trigliseridler içeriğinin yüksek performans ölçü dışında kromotografi (HPSEC) tarafından saptanması.

EN ISO 3104: 1996, Petrol ürünleri. Saydam ve opak sıvılar. Kinematik viskozitenin saptanması ve dinamik viskozitenin hesaplanması

EN ISO 6885: 2000, Hayvansal katı yağlar ve bitkisel sıvı yağlar için aminoanisol değerin saptanması.

Evangelos G. Giakoumis, 2013, A statistical investigation of biodiesel physical and chemical properties, and their correlation with the degree of unsaturation Review Article, Renewable Energy, Volume 50, February 2013, Pages 858-878

Fazal, M.A., A.S.M.A. Haseeb, H.H. Masjuki, 2011, Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility; performance; emission and engine durability Review Article, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 15, Issue 2, February 2011, Pages 1314-1324

Fazal, M.A., A.S.M.A. Haseeb, H.H. Masjuki, 2011, Effect of temperature on the corrosion behavior of mild steel upon exposure to palm biodiesel, Energy, Volume 36, Issue 5, May 2011, Pages 3328-3334

Fernandes, D.M., Dalyelli S. Serqueira, Flaysner M. Portela, Rosana M.N. Assunção, Rodrigo A.A. Munoz, Manuel G.H. Terrones, 2012, Preparation and characterization of methylic and ethylic biodiesel from cottonseed oil and effect of tert-butylhydroquinone on its oxidative stability, Fuel, Volume 97, July 2012, Pages 658-661

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.

Focke, W.W., Isbe van der Westhuizen, A.B. Lofté Grobler, Khomotso T. Nshoane, Judy K. Reddy, Adriaan S. Luyt, 2012, The effect of synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel, Fuel, Volume 94, April 2012, Pages 227-233

Freire, L.M.S., Ieda Maria Garcia dos Santos, José Rodrigues de Carvalho Filho, Angela Maria Tribuzi de Magalhães Cordeiro, Luiz Edmundo Bastos Soledade, Valter José Fernandes Jr., Antonio Souza de Araujo, Antonio Gouveia de Souza, 2012, Influence of the synthesis process on the properties of flow and oxidative stability of biodiesel from Jatropha curcas biodiesel, Fuel, Volume 94, April 2012, Pages 313-316

Fröhlich, A., 2003, Natural Antioxidants, BIOSTAB, TEAGASC, Ireland.

Harrison B. Bucy, Marc E. Baumgardner, Anthony J. Marchese, 2012, Chemical and physical properties of algal methyl ester biodiesel containing varying levels of methyl eicosapentaenoate and methyl docosahexaenoate, Algal Research, Volume 1, Issue 1, May 2012, Pages 57-69

Hoekman, S.K., Amber Broch, Curtis Robbins, Eric Ceniceros, Mani Natarajan, 2012, Review of biodiesel composition, properties, and specifications Review Article, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 16, Issue 1, January 2012, Pages 143-169

Ilham, Z., Shiro Saka, 2012, Optimization of supercritical dimethyl carbonate method for biodiesel production, Fuel, Volume 97, July 2012, Pages 670-677

IP 306: 1994, Saf mineral yağın oksidasyon stabilitesinin saptanması.

ISO 3656: 1989, Hayvansal katı yağlar ve bitkisel sıvı yağlar için ultraviole emiciliğin saptanması.

ISO 9936: 1997, Hayvansal katı yağlar ve bitkisel sıvı yağlar. Tokopherol ve tokotrienol içeriklerinin saptanması. Yüksek performans sıvı kromotografi kullanan yöntem

Jain, S., M.P. Sharma, 2012a, Application of thermogravimetric analysis for thermal stability of Jatropha curcas biodiesel, Fuel, Volume 93, March 2012, Pages 252-257

Jain, S., M.P. Sharma,2012b, Correlation development between the oxidation and thermal stability of biodiesel Original Research Article, Fuel, Volume 102, December 2012, Pages 354-358

Jain, S., M.P. Sharma, 2011a, Correlation development for effect of metal contaminants on the oxidation stability of Jatropha curcas biodiesel Original Research Article, Fuel, Volume 90, Issue 5, May 2011, Pages 2045-2050

Jain, S., M.P. Sharma, 2011b, Long term storage stability of Jatropha curcas biodiesel, Energy, Volume 36, Issue 8, August 2011, Pages 5409-5415

Karahan, Ş,. 2005, Biyomotorin Kalitesi ve Biyomotorin Kalitesinin Dizel Motorlara Etkileri, Tübitak Mam Enerji Enstitüsü, Ankara

Karaosmanoğlu, F,. 2004, Biyomotorin ve Türkiye, Biyoenerji 2004 Sempozyumu, İzmir.

Karavalakis, G., Despina Hilari, Lida Givalou, Dimitrios Karonis, Stamos Stournas, 2011, Storage stability and ageing effect of biodiesel blends treated with different antioxidants, Energy, Volume 36, Issue 1, January 2011, Pages 369-374

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.

Kivevele, T.T., M.M. Mbarawa, A. Bereczky, T. Laza, J. Madarasz, 2011, Impact of antioxidant additives on the oxidation stability of biodiesel produced from Croton Megalocarpus oil, Fuel Processing Technology, Volume 92, Issue 6, June 2011, Pages 1244-1248

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.

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.

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

Lapuerta, M., J. Rodríguez-Fernández, Á. Ramos, B. Álvarez, 2012, Effect of the test temperature and anti-oxidant addition on the oxidation stability of commercial biodiesel fuels, Fuel, Volume 93, March 2012, Pages 391-396

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.

Meira, M., Cristina M. Quintella, Alessandra dos Santos Tanajura, Humbervânia Reis Gonçalves da Silva, Jaques D'Erasmo Santos Fernando, Pedro R. da Costa Neto, Iuri M. Pepe, Mariana Andrade Santos, Luciana Lordelo Nascimento, 2011, Determination of the oxidation stability of biodiesel and oils by spectrofluorimetry and multivariate calibration, Talanta, Volume 85, Issue 1, 15 July 2011, Pages 430-434

Mittelbach, M., Schober, S., et al., 2003, Antioxidants, BIOSTAB, Methods, BIOSTAB, WP 1, ITERG, France.

NF T 60-220: 1995, Hayvansal katı yağlar ve bitkisel sıvı yağlar için peroksit değerin saptanması

Nuno Canha, Pedro Felizardo, José C. Menezes, M. Joana Neiva Correia, 2012, Multivariate near infrared spectroscopy models for predicting the oxidative stability of biodiesel: Effect of antioxidants addition, Fuel, Volume 97, July 2012, Pages 352-357

Özuluyol, A, 2008, Pamuk Yağı Metil Esterinde Oksidasyon Katkı Maddelerinin Yakıt Özelliklerine Etkisi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, yüksek Lisans Tezi, Konya

pr EN 14103. Sıvı yağ ve katı yağ türevleri. Yağ asidi metil esterleri (FAME). Ester ve linolenik asit içeriklerinin saptanması.

pr EN 14104. Sıvı yağ ve katı yağ türevleri. Yağ asidi metil esterleri (FAME). Asit içeriklerinin saptanması

pr EN 14112. Katı ve sıvı yağ türevleri. Yağ asidi metil esteri (FAME). Oksidasyon stabilitesinin saptanması (Hızlandırılmış oksidasyon testi).

pr EN 14214. Otomotiv yakıtları. Dizel motorlar için yağ asidi metil esteri (FAME). Gereklilikler ve test yöntemleri

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

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.

Pullen, J. Khizer Saeed, 2012, An overview of biodiesel oxidation stability Review Article, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 16, Issue 8, October 2012, Pages 5924-5950

Santori, G., Giovanni Di Nicola, Matteo Moglie, Fabio Polonara, 2012, A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining Review Article, Applied Energy, Volume 92, April 2012, Pages 109-132

Santos, V.M.L., Juliana Angeiras B. da Silva, Luiz Stragevitch, Ricardo L. Longo, 2011, Thermochemistry of biodiesel oxidation reactions: A DFT study, Fuel, Volume 90, Issue 2, February 2011, Pages 811-817

Shahabuddin, M., M.A. Kalam, H.H. Masjuki, M.M.K. Bhuiya, M. Mofijur, 2012, An experimental investigation into biodiesel stability by means of oxidation and property determination, Energy, Volume 44, Issue 1, August 2012, Pages 616-622

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

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

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

Uçar, G., 2006, Bazı Biyodizel Yakıtlarında Yoğunluk, Viskozite Ve Parlama Noktasının Isıl Değere Etkisinin Belirlenmesi Üzerine Araştırma**,** S.Ü. Fen Bilimleri, Yüksek Lisans Tezi**,** Konya

Van Gerpen, J.H., 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.

Van Gerpen, J.H., 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.

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.

Wazilewski, W.T., Reinaldo Aparecido Bariccatti, Gislaine Iastiaque Martins, Deonir Secco, Samuel Nelson Melegari de Souza, Helton Aparecido Rosa, Luiz Inácio Chaves, 2013, Study of the methyl crambe (Crambe abyssinica Hochst) and soybean biodiesel oxidative stability, Industrial Crops and Products, Volume 43, May 2013, Pages 207-212

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.

Yang, Z., Bruce P. Hollebone, Zhendi Wang, Chun Yang, Mike Landriault, 2012, Factors affecting oxidation stability of commercially available biodiesel products, Fuel Processing Technology, In Press, Corrected Proof, Available online 20 September 2012

Yang, Z., Bruce P. Hollebone, Zhendi Wang, Chun Yang, Mike Landriault, 2012, Effect of storage period on the dominant weathering processes of biodiesel and its blends with diesel in ambient conditions, Fuel, In Press, Uncorrected Proof, Available online 25 September 2012

Zuleta, E.C., Luis A. Rios, Pedro N. Benjumea, 2012, Oxidative stability and cold flow behavior of palm, sacha-inchi, jatropha and castor oil biodiesel blends, Fuel Processing Technology, Volume 102, October 2012, Pages 96-101