

# **Dizel Motorlar İçin Yenilenebilir Alternatif Biyodizel Yakıt Geliştirilmesi**

**Proje No: 104M256**

Doç. Dr. Nazım USTA  
Prof. Dr. Ahmet Hilmi ON  
Y. Doç. Dr. Sami Gökhan ÖZKAL  
Y. Doç. Dr. Erdal UĞUZDOĞAN  
Bilal AYDOĞAN  
Özer CAN  
Erkan ÖZTÜRK

HAZİRAN 2008  
DENİZLİ

## ÖNSÖZ

Dünya petrol rezervlerinin azalmasıyla birlikte petrol fiyatlarındaki artışlar ve zaman zaman teminindeki sıkıntılar, bunun yanında zararlı egzoz emisyonları için getirilen yasal sınırlamalar yenilenebilir alternatif yakıtlar üzerine yapılan araştırmaların önemini artırmıştır.

Petrol tüketiminin büyük çoğunluğunu ithal eden bir ülke olması nedeniyle Türkiye için de yenilenebilir alternatif yakıtlar hem ekonomik hem de stratejik bir öneme sahiptir. Türkiye’de petrol ürünleri içerisinde en fazla tüketilen ürün, dizel motorlarda yakıt olarak kullanılan motorin veya diğer ismi ile dizel yakıt No.2’dir. Genel olarak, Türkiye’de her geçen yıl motorin tüketimi artmaktadır. Bu yüzden dizel motorlarda kullanılacak yenilenebilir alternatif yakıt geliştirilmesi önemli bir araştırma konusudur.

Bitkisel yağlardan üretilen biyodizel yakıtlar, dizel motorlar için en önemli yenilenebilir alternatif yakıtlardır. Bu kapsamda, ‘Dizel Motorlar İçin Yenilenebilir Alternatif Biyodizel Yakıt Geliştirilmesi’ başlıklı proje önerimizi kabul ederek, destekleyen TÜBİTAK’a teşekkürlerimizi sunarız.

## İÇİNDEKİLER

TABLolar LİSTESİ .....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
ÖZET.....	xi
ABSTRACT .....	xii
BÖLÜM 1 GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2 DİZEL MOTORLAR VE DİZEL YAKIT No.2 .....	4
2.1. Dizel Motorlar .....	4
2.2. Dizel Yakıt No.2 .....	6
BÖLÜM 3 BİYODİZEL .....	8
3.1. Genel Bilgi .....	8
3.2. Biyodizel Yakıt Standartları .....	11
3.2. Dizel Motorlarda Biyodizel Kullanımı .....	24
3.2.1. Dizel Motorlarda Biyodizel Kullanımının Motor Performans ve Emisyonlarına Etkileri.....	24
3.2.2. Dizel Motorlarda Biyodizel Kullanımının Motor Malzemelerine Etkileri .....	32
3.2.3. Dizel Motorlarda Biyodizel Kullanımının Motor Titreşim ve Gürültüsüne Etkileri .....	38
BÖLÜM 4 BİYODİZEL ÜRETİMLERİ ve ÖZELLİKLERİ .....	39
4.1. Biyodizel Üretim Ekipmanları ve Teknikleri .....	39
4.2. Biyodizel Üretimleri ve Özellikler .....	47
4.2.1. Kanola Yağından Biyodizel Üretimi ve Özellikleri.....	47
4.2.2. Tütün Tohumu Yağından Biyodizel Üretimi ve Özellikleri .....	53
4.2.3. Atık Kızartma Yağlarından Biyodizel Üretimi ve Özellikleri .....	58
4.2.4. Sabun Stoklarından Biyodizel Üretimi ve Özellikleri.....	67
4.3. Üretilen Biyodizellerin Özellikleri ile İlgili Değerlendirmeler .....	73

BÖLÜM 5 MOTOR TEST VE SONUÇLARI .....	77
5.1. Motor Test Düzenekleri ve Yöntemleri .....	77
5.2. Motor Test Sonuçları ve Değerlendirmeler .....	83
5.2.1. Performans Parametreleri Ölçüm Sonuçları ve Değerlendirmeler.....	83
5.2.2. Emisyon Ölçüm Sonuçları ve Değerlendirmeler .....	93
5.2.3. Titreşim ve Gürültü Ölçüm Sonuçları ve Değerlendirmeler.....	99
5.2.4. Motor Malzemelerine Etkilerinin İncelenmesi .....	102
BÖLÜM 6 SONUÇLAR.....	106
KAYNAKLAR.....	111

## TABLOLAR LİSTESİ

<b>Tablo 2.1.</b> Türkiye Motorin standardı .....	7
<b>Tablo 3.1.</b> A.B.D. Biyodizel standardı .....	12
<b>Tablo 3.2.</b> Avrupa Birliği ve Türkiye Biyodizel Standardı .....	13
<b>Tablo 3.3.</b> Biyodizel yakıtların motor malzemelerine etkileri ve oluşturduğu arızalar ...	35
<b>Tablo 4.1.</b> Kanola yağlarının yağ asidi kompozisyonları (% kütle) .....	49
<b>Tablo 4.2.</b> Rafine kanola yağı biyodizelinin (RKYME) özellikleri .....	51
<b>Tablo 4.3.</b> Ham kanola yağı biyodizelinin (HKYME) özellikleri .....	52
<b>Tablo 4.4.</b> Tavas ve Buldan'dan temin edilen tütün tohumlarının yağlarının yağ asidi kompozisyonları (% kütle).....	55
<b>Tablo 4.5.</b> Tütün tohum yağı biyodizelinin özellikleri .....	56
<b>Tablo 4.6.</b> Temin edilen karışım atık yağlarının serbest yağ asitlik değerleri .....	61
<b>Tablo 4.7.</b> Atık ayçiçeği ve atık karışım yağlarının yağ asidi kompozisyonları (% kütle).....	63
<b>Tablo 4.8.</b> Atık ayçiçek yağı biyodizelinin (AAYME) özellikleri .....	64
<b>Tablo 4.9.</b> Atık karışım yağı biyodizelinin (AKYME) özellikleri .....	65
<b>Tablo 4.10.</b> Ayçiçeği, fındık ve mısır yağı sabun stoklarının yağ asidi kompozisyonları (% kütle) .....	71
<b>Tablo 4.11.</b> Fındık yağı sabun stoğu biyodizelinin (FSSME) özellikleri .....	72
<b>Tablo 5.1.</b> Deney motorlarının teknik özellikleri .....	79

## ŞEKİLLER LİSTESİ

<b>Şekil 3.1.</b> Transesterifikasyon Reaksiyonu .....	8
<b>Şekil 3.2.</b> Uygun olmayan özelliklere sahip biyodizel yakıtların yakıt sistemlerine olumsuz etkileri .....	36
<b>Şekil 3.3.</b> Bir püskürtme pompası sızdırmazlık elemanın bozulmuş hali .....	37
<b>Şekil 3.4.</b> %20 oranında biyodizel kullanımında bir püskürtme pompası yüksek basınç valfinin yüzeyindeki çinko kaplamanın bozulması.....	37
<b>Şekil 4.1.</b> Küçük ölçekte biyodizel üretimi için düzenek .....	40
<b>Şekil 4.2.</b> (a) Biyodizel ve gliserin faz ayrımı, (b) Gliserinin alınması .....	41
<b>Şekil 4.3.</b> Yıkama işlemine tabi tutulan biyodizel (a) Faz ayrımından önce (b) Faz ayrımından sonra .....	41
<b>Şekil 4.4.</b> Santrifuj ile (a)biyodizel-gliserin ayrışması ve (b) biyodizel su ayrışması .....	42
<b>Şekil 4.5.</b> Biyodizel (a) Reaktörün dış görünümü, (b) Reaktör karıştırıcısı, (c) Reaktörünün şematik görünüşü .....	43
<b>Şekil 4.6.</b> Yağ çıkarma ünitesi .....	44
<b>Şekil 4.7.</b> Tohumu parçalama için kullanılan değirmen .....	45
<b>Şekil 4.8.</b> Tütün tohumundan yağ çıkarma işleminin safhaları .....	46
<b>Şekil 4.9.</b> Viskozite ölçüm düzeneği .....	47
<b>Şekil 4.10.</b> Kanola (a) tarlası, (b) çiçeği ve (c) tohumu .....	49
<b>Şekil 4.11.</b> Ham kanola yağı (HKY- solda) ve biyodizeli (HKYME - sağda).....	50
<b>Şekil 4.12.</b> Rafine kanola yağı (RKY), biyodizeli (RKYME) ve dizel No.2 yakıtının sıcaklığa bağlı dinamik viskozite değişimleri.....	53
<b>Şekil 4.13.</b> Tipik bir tütün tarlası ve tohumları .....	54
<b>Şekil 4.14.</b> Makedonya'da özel geliştirilmiş tütün tohumu bitkisi .....	54
<b>Şekil 4.15.</b> Tütün tohumu yağı (TTY - solda) ve biyodizeli (TTYME - sağda) .....	55
<b>Şekil 4.16.</b> Tütün tohumu yağı (TTY), biyodizeli (TTYME) ve dizel No.2 yakıtının sıcaklığa bağlı dinamik viskozite değişimleri .....	57
<b>Şekil 4.17.</b> Atık ayçiçeği yağı (AAY - solda) ve biyodizeli (AAYME - sağda) .....	59

<b>Şekil 4.18.</b> Hızlı gıda servisi yapan firmalardan temin edilen 10 farklı atık karışım yağları .....	60
<b>Şekil 4.19.</b> Atık karışım yağlardan biyodizel üretmeden önce yapılan işlemler .....	61
<b>Şekil 4.20.</b> Bir atık karışım yağın serbest yağ asitliğinin (SYA) düşürülmesi .....	62
<b>Şekil 4.21.</b> Atık karışım yağı (AKY- solda) ve biyodizeli (AKYME- sağda) .....	62
<b>Şekil 4.22.</b> Atık ayçiçeği yağı (AAY), biyodizeli (AKYME) ve dizel No.2 yakıtının sıcaklığa bağlı dinamik viskozite değişimleri .....	66
<b>Şekil 4.23.</b> Atık karışım yağı (AKY), biyodizeli (AKYME) ve dizel No.2 yakıtının sıcaklığa bağlı dinamik viskozite değişimleri .....	66
<b>Şekil 4.24.</b> Ayçiçek yağı sabun stoğunun farklı metil alkol ve sülfürik asit miktarlarına bağlı serbest yağ asitliğinin düşürülmesi .....	68
<b>Şekil 4.25.</b> Ayçiçek yağı sabun stoğunun iki basamaklı serbest yağ asitliğinin düşürülmesi .....	69
<b>Şekil 4.26.</b> Ayçiçeği yağı sabun stoğu (AYSS-solda) ve biyodizeli (AYSSME-sağda)...	69
<b>Şekil 4.27.</b> Reaksiyon sıcaklığının serbest yağ asitliğinin düşürülmesine etkisi .....	70
<b>Şekil 4.28.</b> Ayçiçek yağı sabun stoğunun (AYSS), biyodizelinin (AYSSME) ve dizel No.2 yakıtının sıcaklığa bağlı dinamik viskozite değişimleri .....	71
<b>Şekil 5.1.</b> Deney sisteminin şematik resmi (Cussons P8601 Motor Test Düzeneği) .....	77
<b>Şekil 5.2.</b> Motor test ünitesi.....	78
<b>Şekil 5.3.</b> (a) Önyanma Odalı (IDI), (b) Direkt püskürtmeli (DI) dizel motorlar.....	78
<b>Şekil 5.4.</b> (a) Bosch BEA 170 duman ölçer. (b) Testo 350 M/XL gaz analizörü.....	80
<b>Şekil 5.5.</b> Dizel motorda titreşim ölçüm sistemi a) Bilgisayar (ölçüm anı), b) Bağlantı elemanları, c) Beş noktada titreşim sensörünün yerleştirilmesi.....	81
<b>Şekil 5.6.</b> (a) Motordan 1m uzaklıkta gürültü ölçümü, (b) Gürültü ölçüm cihazının yakın görünüşü .....	82
<b>Şekil 5.7.</b> Dizel motora (a) normal ortam havası (b) nemlendirilmiş hava verilmesi.....	82
<b>Şekil 5.8.</b> Farklı biyodizellerin % 5 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin ön yanma odalı dizel motor gücünde sebep olduğu değişimler .....	83
<b>Şekil 5.9.</b> Farklı biyodizellerin % 20 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin ön yanma odalı dizel motor gücünde sebep olduğu değişimler.....	83

<b>Şekil 5.10.</b> Ham kanola yağı biyodizelinin % 5 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin ön yanma odalı dizel motor gücünde farklı dönme sayılarında sebep olduğu değişimler.....	86
<b>Şekil 5.11.</b> Farklı biyodizellerin % 5 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin direkt püskürtmeli dizel motor gücünde sebep olduğu değişimler .....	87
<b>Şekil 5.12.</b> Farklı biyodizellerin % 5 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin ön yanma odalı dizel motor özgül yakıt tüketiminde sebep olduğu değişimler .....	87
<b>Şekil 5.13.</b> Farklı biyodizellerin % 20 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin ön yanma odalı dizel motor özgül yakıt tüketiminde sebep olduğu değişimler.....	88
<b>Şekil 5.14.</b> Farklı biyodizellerin % 5 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin ön yanma odalı dizel motor termik veriminde sebep olduğu değişimler ...	89
<b>Şekil 5.15.</b> Farklı biyodizellerin % 20 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin ön yanma odalı dizel motor termik veriminde sebep olduğu değişimler .....	89
<b>Şekil 5.16.</b> Farklı biyodizellerin % 5 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin direkt püskürtmeli dizel motor özgül yakıt tüketiminde sebep olduğu değişimler .....	90
<b>Şekil 5.17.</b> Farklı biyodizellerin % 5 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin direkt püskürtmeli dizel motor termik veriminde sebep olduğu değişimler.....	90
<b>Şekil 5.18.</b> Farklı biyodizellerin % 5 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin ön yanma odalı dizel motor yağlama yağı sıcaklığında sebep olduğu değişimler .....	91
<b>Şekil 5.19.</b> Farklı biyodizellerin % 20 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin ön yanma odalı dizel motor yağlama yağı sıcaklığında sebep olduğu değişimler.....	91
<b>Şekil 5.20.</b> Farklı biyodizellerin % 5 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin ön yanma odalı dizel motor egzoz gaz sıcaklığında sebep olduğu değişimler.....	92



<b>Şekil 5.21.</b> Farklı biyodizellerin % 20 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin ön yanma odalı dizel motor egzoz gaz sıcaklığında sebep olduğu değişimler.....	92
<b>Şekil 5.22.</b> Farklı biyodizellerin % 5 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin direkt püskürtmeli dizel motor egzoz gaz sıcaklığında sebep olduğu değişimler.....	93
<b>Şekil 5.23.</b> Farklı biyodizellerin % 5 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin ön yanma odalı dizel motor NO <sub>x</sub> emisyonlarında sebep olduğu değişimler .....	94
<b>Şekil 5.24.</b> Farklı biyodizellerin % 20 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin ön yanma odalı dizel motor NO <sub>x</sub> emisyonlarında sebep olduğu değişimler.....	94
<b>Şekil 5.25.</b> Farklı biyodizellerin % 5 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin direkt püskürtmeli dizel motor NO <sub>x</sub> emisyonlarında sebep olduğu değişimler.....	95
<b>Şekil 5.26.</b> Farklı biyodizellerin % 5 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin ön yanma odalı dizel motor CO emisyonunda sebep olduğu değişimler.....	96
<b>Şekil 5.27.</b> Farklı biyodizellerin % 20 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin ön yanma odalı dizel motor CO emisyonunda sebep olduğu değişimler.....	97
<b>Şekil 5.28.</b> Farklı biyodizellerin % 5 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin direkt püskürtmeli dizel motor CO emisyonunda sebep olduğu değişimler.....	97
<b>Şekil 5.29.</b> Farklı biyodizellerin % 5 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin ön yanma odalı turboşarj bir dizel motor is emisyonunda sebep olduğu değişimler.....	98
<b>Şekil 5.30.</b> Farklı biyodizellerin % 20 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin ön yanma odalı dizel motor is emisyonunda sebep olduğu değişimler.....	98

<b>Şekil 5.31.</b> Farklı biyodizellerin % 5 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin direkt püskürtmeli dizel motor is emisyonunda sebep olduğu değişimler ....	99
<b>Şekil 5.32.</b> Titreşim ölçüm sonuçları (a) İvme- zaman, (b) PSD – frekans, (c) PSD – frekans (dar frekans aralığı) (Tam yükte 3000 dev/dak motor dönme sayısında dizel yakıt No.2 ile çalışan ön yanma odalı dizel motorda 1 nolu noktada) .....	100
<b>Şekil 5.33.</b> Titreşim ölçüm sonuçları (a) İvme- zaman, (b) PSD – frekans, (c) PSD – frekans (dar frekans aralığı) (Tam yükte 3000 dev/dak motor dönme sayısında TTYME20 ile çalışan ön yanma odalı dizel motorda 1 nolu noktada) .....	101
<b>Şekil 5.34.</b> D100, HKYME20 ve HKYME100 yakıtları ile çalışan ön yanma odalı dizel motordan 1 m uzaklıkta ses düzeyi .....	102
<b>Şekil 5.35.</b> Ön yanma odalı dizel motorun enjektörlerinin kontrol edilme çalışması.....	103
<b>Şekil 5.36.</b> Ön yanma odalı dizel motorun tek noktalı bir enjektörün kontrol edilmek üzere sökülmüş hali .....	103
<b>Şekil 5.37.</b> Farklı elastomer parçalar dizel yakıt No.2 ve biyodizeller içinde.....	104
<b>Şekil 5.38.</b> Farklı elastomer parçaların kontrol çalışması.....	104

## ÖZET

Biyodizel yakıtlar, dizel motorlar için yenilenebilir alternatif yakıtlar olarak incelemeye alınmaktadır. Biyodizel yakıtlar, farklı oranlarda dizel motorlarda değişiklik yapılmadan kullanılabilirler. Biyodizel ile dizel yakıt No.2 arasında önemli bir yapısal fark biyodizelin kütle bazda %10-12 arasında oksijen içermesidir. Bu da motorun tork ve gücünü azaltmaya sebep olacak yakıtın ısı değeri düşmesine sebep olmaktadır. Bununla birlikte, yakıt içerisindeki oksijen yanmanın iyileşmesine ve dolayısı ile  $is$ , CO ve HC gibi emisyonların azalmasına sebep olmaktadır. Bitkisel yağların içerisinde dizel yakıtına göre çok az kükürt bulunmasından dolayı, karışımdaki biyodizel oranına bağlı olarak  $SO_2$  emisyonunda azalma olmaktadır. Biyodizelin emisyonları açısından en önemli dezavantajı  $NO_x$  ile ilgilidir.  $NO_x$  emisyonları motor yakıt sistemi, motor tipi ve motor yükü gibi parametrelere bağlı olarak değişse de genel olarak biyodizel kullanımı ile yakıt içerisindeki oksijenden ve yanma odasındaki yüksek sıcaklıktan dolayı  $NO_x$  emisyonlarında artma olmaktadır.

Bu projede, kanola yağı, atık bitkisel yağlar, tütün tohumu yağı ve sabun stoklarından katalizör olarak NaOH, KOH ve sülfürik asit, alkol olarak metanol ve etanol kullanılarak laboratuvar ortamında EN 14214 standardına uygun biyodizel üretimleri yapılmıştır. Üretilen biyodizeller, farklı oranlarda oda sıcaklığında dizel yakıt No.2 ile karıştırılmıştır. Karışımlar ve dizel yakıt No.2, ön yanma odalı ve direkt püskürtmeli turbo dizel iki farklı motorda tam yükte farklı dönme sayılarında test edilmiştir. Dizel Yakıt No.2'ye biyodizel ilavesinin  $NO_x$ , CO,  $SO_2$ ,  $is$  ve performans parametrelerine etkileri incelenmiştir. Buna ek olarak, biyodizel kullanımının motor malzeme, motor titreşim ve gürültüsüne etkileri üzerine de çalışmalar yapılmıştır.

**Anahtar Kelimeler :** Biyodizel, dizel motor, performans, emisyon, malzeme uyumluluğu, titreşim, gürültü.

## ABSTRACT

Biodiesels have been considered as alternative renewable fuels for diesel engines. Biodiesel can be used in different proportions in diesel engines without any modification. There is an important compositional difference between biodiesels and the diesel fuel No.2. Biodiesels contain approximately 10–12% oxygen in weight basis. This leads to reduction in the energy content of the fuel resulting in lower engine torque and power. However, the oxygen in the fuel helps to reduce exhaust emissions such as smoke, CO and HC mainly due to the effect of complete combustion. Since vegetable oils includes very little sulphur compared to the diesel fuel No.2, some reduction in SO<sub>2</sub> emission is obtained depending on the proportion of biodiesel in the fuel. The main disadvantage of biodiesel on emissions is related to NO<sub>x</sub>. Although NO<sub>x</sub> emissions mainly depend on the engine fuelling system, engine type and engine loading, in general biodiesel usage increases NO<sub>x</sub> emissions due to oxygen content of the fuel and higher temperatures of combustion chamber.

In this project, biodiesels within EN 14214 standard were produced from canola oil, tobacco seed oil, soap stocks and waste vegetable oils using NaOH, KOH and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as catalyst, and methanol and ethanol as alcohol in laboratory conditions. The produced biodiesels were blended with diesel fuel No.2 in different proportions at the room temperature. The blends and diesel fuel No.2 were tested in an indirect injection and a direct injection turbocharged diesel engines at full load and different engine speeds. The effects of the biodiesel addition to diesel fuel No.2 on NO<sub>x</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, smoke and performance parameters were investigated. In addition, the effects of biodiesel usage on engine material, engine vibration and noise were investigated.

**Keywords:** Biodiesel, diesel engine, performance, emission, materials compatibility, vibration, noise.

# BÖLÜM 1

## GİRİŞ

Dünya petrol rezervlerinin azalmasıyla birlikte petrol fiyatındaki artış ve zaman zaman teminindeki sıkıntılar, bunun yanında egzoz emisyonlarındaki sınırlamalar yenilenebilir alternatif yakıtlar üzerine yapılan araştırmalara hız vermiştir (Körbitz, 1999). Günümüzde dünyanın en önemli çevre sorunlarından birisi olarak sera etkisinden kaynaklanan küresel ısınma gösterilmektedir. Küresel ısınma, yanma sonucu ortaya çıkan başta karbon dioksit olmak üzere bazı emisyonlardan kaynaklanmaktadır. Ayrıca azot oksitler ve kükürt oksitler hem hava kirliliğine hem de asit yağmurlarına sebep olmaktadır. Son yıllarda fosil yakıt emisyonlarının çevreye ve halk sağlığı üzerine olumsuz etkileri artarak ciddi boyutlara ulaşmıştır.

Türkiye de, petrol tüketiminin büyük çoğunluğunu ithal eden bir ülke olması nedeniyle, yenilenebilir alternatif yakıtlar Türkiye için hem ekonomik hem de stratejik bir öneme sahiptir. Türkiye’de petrol ürünleri içerisinde en fazla tüketilen ürün motorindir ve genel olarak her geçen yıl motorin tüketimi artmaktadır (WEB 1, 2008). Motorin kullanımını 2007 yılında 2006 yılına oranla %8,1 artarak 15,33 milyon metreküp değerine ulaşmıştır. Bu yüzden dizel motorlarda kullanılabilir yenilenebilir alternatif yakıt geliştirilmesi önemli bir araştırma konusudur.

Bitkisel yağların, dizel motorlarda yakıt olarak kullanılabilirliği Rudolf Diesel’in dizel motoru keşfetmesinden ve yer fıstığı yağını yakıt olarak kullandığı ilk dizel motorunu 1900 yılında Paris Fuarında tanıttığından beri bilinmesine rağmen, petrolün bolluğu, bitkisel yağlara göre daha ucuz olması ve bitkisel yağların doğrudan kullanımında ortaya çıkan bazı problemlerden dolayı bitkisel yağların yaygın kullanımına geçilememiştir (Demirbaş, 2002). Bununla birlikte, petrol fiyatlarındaki artış ve teminindeki bazı zorluklar bitkisel yağların yenilenebilir alternatif dizel motor yakıtı olarak kullanılması üzerine çalışmaların tekrar başlamasına sebep olmuştur (Graboski ve McCormick, 1998; Bona vd, 1999; Ma ve Hanna, 1999; Körbitz, 1999; Nwafor vd, 2000; Karaosmanoğlu vd, 2000; Altın vd, 2001; Monyem ve Van Gerpen, 2001; Sidhu vd, 2001; Machacon vd, 2001).

Bitkisel yağların, dizel yakıtına göre yüksek viskozite ve yoğunluk, düşük uçuculuk ve düşük ısı değerlerinden dolayı, dizel motorlarında tamamen veya kısmen dizel yakıtının yerine kullanımında akış problemleri, zayıf atomizasyon, enjektör tıkanması, yağlama yağının kalınlaşması, eksik yanma ve güç düşüşü gibi problemler ortaya çıkmaktadır (Karaosmanoğlu vd, 2000; Altın vd, 2001; Monyem ve Van Gerpen, 2001; Agarwal ve Das, 2001; Al-Widyan ve Al-Shyoukh, 2002; Pramanik, 2003). Bu yüzden bitkisel yağların dizel motorlarında yakıt olarak kullanılabilmesi için motorlarda değişiklikler yapılması yerine bu yağların yakıt özellikleri iyileştirilerek dizel motorlarda kullanıma uygun hale getirilmeye çalışılmaktadır. Yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi çalışmalarında ısı ve kimyasal olmak üzere iki genel yaklaşım bulunmakla birlikte, kimyasal yöntem daha ön plana çıkmaktadır. Kimyasal yöntem de genel olarak seyreltme (inceltme), mikroemülsiyon oluşturma, piroliz (ayırıştırma) ve transesterifikasyon (yeniden esterleştirme) olmak üzere dörde ayrılmaktadır (Ma ve Hanna, 1999; Pramanik, 2003; Neuma de Castro Dantas vd, 2001; Altıparmak vd, 2007).

Genel olarak en etkin ve bu projede de uygulanan yöntem ise transesterifikasyon yöntemidir (Ma ve Hanna, 1999; Agarwal ve Das, 2001; Knothe, 2001; Antolin vd, 2002; Demirbaş, 2002; Selim vd, 2003). Genel olarak işlem, bir katalizörün bulunduğu ortamda metanol veya etanolün bitkisel yağ ile karıştırılmasıdır. Bu işlem kısaca bir trigliserit molekül veya kompleks yağ asitlerinin transesterifikasyonu ile alkol esterinin oluşturulmasıdır. Bitkisel yağların alkol esterleri dizel yakıtına yakın özellikler göstermekte ve biyodizel olarak adlandırılmaktadır (Siler-Marinkovic ve Tomasevic, 1998; Diasakou vd, 1998; Linko vd, 1998; Williamson ve Badr, 1998; Vicente vd, 1998; Srivastava ve Prasad, 2000; Fukuda vd, 2001; Saka ve Kusdiana, 2001a; Saka ve Kusdiana, 2001b). Transesterifikasyon sonunda meydana gelen yan ürün gliserin de sabun sanayinde kullanılabilir (Al-Widyan ve Al-Shyoukh, 2002; Tomasevic ve Siler-Marinkovic, 2003). Biyodizellerin kalitesi belirli standartlarla kontrol edilmektedir. Genel olarak biyodizel standardı olarak en yaygın olanları Avrupa Birliğinin EN14214 standardı ile A.B.D'nin ASTM D6751 standardıdır.

Biyodizeller doğrudan veya dizel yakıt ile karıştırılarak motorda hiçbir değişiklik yapılmadan kullanılabilirler. Bununla birlikte, hala motor performansı, emisyonlar ve malzeme ile ilgili problemlerin çözümü üzerine çalışmalar devam etmektedir (Allen vd, 1999; Srivastava ve Prasad,

2000; Altın vd, 2001; Monyem ve Van Gerpen, 2001; Antolin vd, 2002; Goodrum, 2002; Graboski vd, 2003; Ulusoy vd, 2004; Puhan vd, 2005; Nabi vd, 2006; Çanakçı vd, 2006; Kaul vd, 2007; Agarwal, 2007; Çanakçı, 2007; Lapuerta vd, 2008). Yenilenebilir alternatif bir yakıt olarak bitkisel yağlardan elde edilen biyodizelin kullanılması ile dizel motorlardan kaynaklanan bir kısım zararlı emisyonlar azaltılabilmektedir. Biyodizelin üretildiği yağlı tohum bitkisinin yetiştirilmesi esnasında fotosentez ile atmosferden CO<sub>2</sub> alınması, üretilen yakıtın kullanılması ile ortaya çıkan CO<sub>2</sub>'nin dengelenmesi yönünde önemli bir fayda sağlamaktadır. Biyodizel yakıtın dizel yakıtla oranla daha düşük kükürt içermesinden dolayı SO<sub>x</sub> emisyonları azalmakta, biyodizelin içerisinde bulunan oksijen ile daha iyi yanma sağlanarak karbon monoksit (CO) ve partikül madde emisyonları azaltılabilmektedir. Biyodizel kullanımının en önemli dezavantajı NO<sub>x</sub> emisyonlarındaki bir miktar artıştır.

Bu projede kanola yağı, tütün tohumu yağı, atık bitkisel yağlar ve sabun stoklarından biyodizel üretim teknikleri optimize edilerek, bu kaynaklardan hem kaliteli hem de ekonomik biyodizel üretimi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Biyodizellerin kalitesi, Türkiye'nin de aynen kabul ettiği Avrupa Birliği'nin biyodizel standardı olan EN14214 standardı ile kontrol edilmiştir. Üretilen biyodizellerin farklı oranlarda dizel yakıt No.2 ile karıştırılarak kullanımının motor performans ve emisyonlarına etkileri hem ön yanma odalı hem de direkt püskürtmeli turboşarjlı iki dizel motorda test edilmiştir. Ayrıca, biyodizel kullanımının motor malzemelerine, motor gürültü ve titreşimine etkileri de araştırılmıştır.

## BÖLÜM 2

### DİZEL MOTORLAR VE DİZEL YAKIT No.2

#### 2.1. Dizel Motorlar

Sıkıştırma ateşlemeli motorlar olarak da bilinen dizel motorlar iş makineleri, kamyon, tır, otobüs gibi ağır taşıtlarda kullanılmakla birlikte küçük binek taşıtlarda da kullanımı yaygınlaşmış durumdadır. Dizel motorların tercih sebepleri arasında yüksek güç ve tork üretimi, yüksek verim ve motorda kullanılan yakıtın bir miktar daha ucuz olması sayılabilir.

Genel olarak karayolunda kullanılan dizel motorlar dört zamanlıdır. Bu zamanlar emme zamanı, sıkıştırma zamanı, yanma ve genişleme zamanı ve egzoz zamanıdır. Piston üst ölü noktadan (ÜÖN), alt ölü noktaya (AÖN) doğru hareket ederken piston içine hava emilir. Bu zamana emme zamanı denilmektedir. Piston içine hava alındıktan sonra piston alt ölü noktadan üst ölü noktaya doğru ilerlerken havayı sıkıştırarak piston içindeki basınç ve sıcaklığı artırır. Sıkıştırma zamanı olarak adlandırılan bu safhada yanma için gerekli sıcaklık elde edilmektedir. Piston üst ölü noktaya gelmeden önce piston içine yakıt püskürtülmeye başlanır. Püskürtülen yakıt sıkıştırma zamanında yükselmiş olan sıcaklık ve basınç sayesinde tutuşur ve yanar. Yanma ve genişleme zamanı sonucunda iş elde edilmektedir. Genişleme stroku sonunda egzoz subabı açılarak silindir içindeki yanma ürünü gazlar egzoz zamanında atmosfere atılmaktadır.

Dizel motorlar, yakıt püskürtme şekli yönünden Direkt Püskürtmeli (Direct Injection – DI) ve Endirekt Püskürtmeli- Ön Yanma Odalı (Indirect Injection – IDI) olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Endirekt püskürtmeli motorlarda bir ön yanma odası bulunmakta ve bu oda dar bir geçit ile ana yanma odasına bağlanmaktadır. Sıkıştırma zamanı sırasında, silindirden ön yanma odasına doğru oluşan hava geçişi, ön yanma odasında yüksek derecede hava hareketi oluşturur. Bu hava hareketi yakıtın ön yanma odasına püskürtülmesi ile hava-yakıt karışımının çok hızlı oluşmasını sağlar ve yanma ön yanma odasında başlar. Ön yanma odasında meydana gelen yanmanın oluşturduğu yüksek basınç ve sıcaklık ile yanma, ana yanma odasında devam eder.



Direkt püskürtmeli motorlarda ise yanma odası bölünmemiştir ve genel olarak piston yüzeyine açılmış bir oyuk bulunmaktadır. Bu oyuk iyi yanma için gerekli hava hareketlerinin oluşmasına kolaylık sağlamaktadır. Bazı motorlarda hava hareketlerini iyileştirmek için emme kanalına da helisel bir şekil verilmektedir. Emme esnasında helisel giriş kanallarından geçen hava dönme hareketi yapar ve bu hareket sıkıştırma sırasında piston üzerindeki oyuk tarafından kuvvetlendirilir. Yakıt, püskürtme pompası ve enjektör vasıtasıyla yüksek basınç altında yanma odası içine püskürtülür ve yanma burada başlayarak devam eder (Heywood, 1988; Safgönül vd, 1995). Direkt püskürtmeli motorlar, endirekt püskürtmeli motorlara göre daha yüksek verimli ve yakıt tüketiminin daha az olması ile daha çok tercih edilmektedir. Bununla birlikte, endirekt püskürtmeli motorlar, direkt püskürtmeli motorlara göre yakıt kalitesine daha az duyarlıdır (Heywood, 1988).

Dizel motorlarda kullanılan farklı püskürtme pompaları ve enjektörler bulunmaktadır. Daha sessiz ve daha verimli yanma işlemini gerçekleştirilebilmek için hem pompa hem de enjektörlerde birçok yenilikler yapılmaktadır. Önceleri ön yanma odalı motorlarda 100-150 bar basınçlarda yakıt püskürtme işlemi yapılırken, direkt püskürtmeli sistemlerde 1200 bar, hatta bazı uygulamalarda 2200 bar'lara ulaşan basınçlarda yakıt püskürtmesi gerçekleştirilebilmektedir.

Proje kapsamında dizel motorlar için alternatif biyodizel yakıt geliştirilmesi çalışmaları yapıldığı için, aynı motorda farklı bir yakıtın kullanılması dizel motorda yanma zamanını doğrudan etkilemektedir. Yanma zamanı tutuşma gecikmesi, ani (kontrolsüz) yanma, difüzyon kontrollü yanma ve art yanma olmak üzere 4 safhada gerçekleşmektedir. Bu safhalar motor tasarımı, çalışma şartları ve yakıt özelliklerinden etkilenmektedirler (Safgönül vd 1995).

Tutuşma gecikmesi dizel motorlarda püskürtmenin başlaması ile tutuşmanın başlangıcı arasındaki zaman aralığı olarak tanımlanır. Püskürtülen yakıtta hem fiziksel ve hem de kimyasal olaylar gerçekleşmektedir. Sıvı yakıt atomizasyonu, yakıt damlacıklarının buharlaşması ve yakıt buharının havayla karışması fiziksel olaylar olarak, buharlaşan yakıtın hava içinde bulunan oksijen ile reaksiyona girmesi ve tutuşması ise kimyasal olaylar olarak bilinmektedirler (Heywood 1988).

Ani (kontROLSÜZ) yanma safhasında, yakıtın tutuşması ile başlayarak basıncın maksimum seviyeye gelinceye kadar geçen safhadır. Yakıtın tutuşması ve ani yanması ile basınçta hızlı yükselme oluşur. Basıncındaki yükselme miktarı, tutuşma gecikmesine ve yanma odasındaki yakıt miktarına bağlı olarak değişir (Ban-Weiss vd 2007). Dizel motordaki yanmanın üçüncü safhası difüzyon kontrollü yanma safhasıdır. KontROLSÜZ yanmadaki ani basınç artışından sonra difüzyon kontrollü yanma bölümü başlar. Bu safha maksimum sıcaklık oluşuncaya kadar devam eder. Art yanma safhası ise silindir içinde maksimum sıcaklığa ulaşıldıktan sonra başlayarak egzoz subabının açılmasına kadar devam eder. Yakıtın büyük çoğunluğu önceki safhalarda yanması ile birlikte bu safhada yanmayan kısmının yanma işlemi tamamlanmaktadır.

Dizel motorlarda incelemeye alınan başlıca performans parametreleri olarak tork, güç, özgül yakıt tüketimi, termik verim, hacimsel verim, ortalama efektif basınç, egzoz gaz sıcaklığı ve yağlama yağı sıcaklığı sayılabilir. Dizel motorlarda öncelikli olarak incelemeye alınan emisyonlar NO<sub>x</sub>, partikül madde ve SO<sub>2</sub> olmakla birlikte, CO ve HC emisyonlarının oluşumu da incelenmeye alınmaktadır. Bu performans parametreleri ve emisyonlardaki değişiklikler motorun çalışma şartları ile ilgili olduğu gibi kullanılan yakıt ve yakıt özelliklerine bağlı olarak değişebilmektedir.

## **2.2. Dizel Yakıt No.2**

Yüksek dönme sayılarına sahip taşıtlarda kullanılan yakıt, dizel yakıt No.2 olarak adlandırılmaktadır. Dizel yakıt No.1 ise kerosen ya da gaz yağı olarak bilinmekte, kış aylarında dizel yakıt No.2'ye az miktarda ilave edilerek soğuk akış özelliği iyileştirilmektedir.

Türkiye'de dizel yakıt No.2'nin özelliklerinin TSE 3082 EN 590 standardına uyması gerekmektedir. Tablo 2.1'de TSE 3082 EN 590 standardında geçen dizel yakıt No.2'nin özellikleri ve sınır değerleri verilmektedir. Bu standardın Eylül 2005'te kabul edilen şekli ile en önemli özelliklerinden birisi dizel Yakıt No.2'ye TS EN 14214 standardına uygun metil esterden hacim bazında %5 ilave edilmesine izin verilmesidir.

**Tablo 2.1.** Türkiye Motorin standardı (TSE 3082 EN 590, 2005)

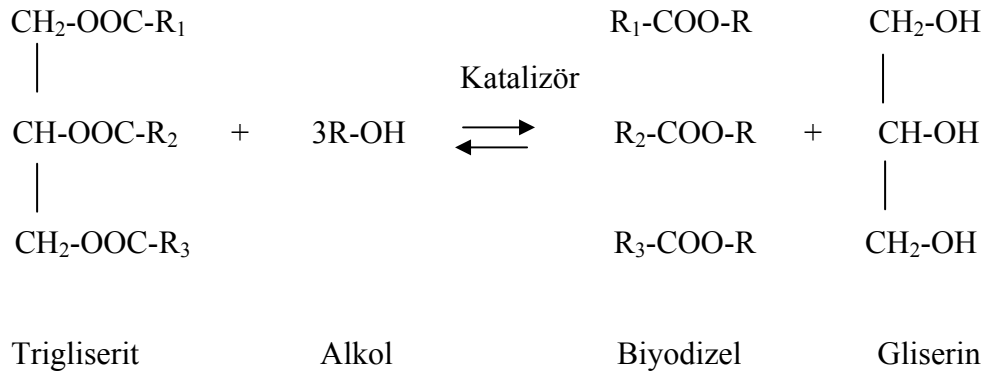
Özellik	Birim	Sınırlar		Deney Yöntemi
		En az	En çok	
Setan sayısı		51	—	EN ISO 5165
Setan indisi		46	—	EN ISO 4264
Yoğunluk (15 °C'de)	kg/m <sup>3</sup>	820	845	EN ISO 3675
				EN ISO 12185
Polisiklik aromatik hidrokarbonlar	% (kütle)	—	11	EN 12916
Kükürt	mg/kg	—	350 (31.12.2004'e kadar) veya 50	EN ISO 20846
				EN ISO 20847
			10	EN ISO 20884
				EN ISO 20846 EN ISO 20884
Parlama noktası	°C	55	—	EN 22719
Karbon kalıntısı (%10 damıtma kalıntısında)	% (kütle)	—	0,3	EN ISO 10370
Kül	% (kütle)	—	0.01	EN ISO 6245
Su	mg/kg	—	200	EN ISO 12937
Toplam kirlilik	mg/kg	—	24	EN ISO 12662
Bakır şerit korozyonu (3h, 50 °C)	Derece	1		EN ISO 2160
Oksidasyon kararlılığı	g/m <sup>3</sup>	—	25	EN ISO 12205
Yağlama özelliği, düzeltilmiş aşınma izi çapı (wsd 1,4) (60 °C'de)	µm	—	460	EN ISO 12156-1
Viskozite (40 °C'de )	mm <sup>2</sup> /s	2	4,5	EN ISO 3104
Damıtma				
250°C' de elde edilen miktar	% (hacim)	—	<65	
350°C' de elde edilen miktar	% (hacim)	85	—	
%95'in (hacim) elde edildiği sıcaklık	°C	—	360	
Yağ asidi metil esteri (YAME)	% (hacim)	—	5	EN 14078

## BÖLÜM 3

### BİYODİZEL

#### 3.1. Genel Bilgi

Genel olarak bitkisel yağların dizel motorlarda kullanılabilmesi için yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi için en etkin ve bu projede de uygulanan yöntem transesterifikasyon yöntemidir. Bu yöntemde bir katalizörün bulunduğu ortamda kısa zincirli alkolün bitkisel yağ ile karıştırılması ile bir trigliserit molekül veya kompleks yağ asitlerinin transesterifikasyonu ile alkol esteri oluşturulmaktadır. Bitkisel yağların alkol esterleri dizel yakıtına yakın özellikler göstermekte ve biyodizel olarak adlandırılmaktadır. Transesterifikasyon sonunda meydana gelen yan ürün gliserin de sabun sanayinde kullanılabilir. Şekil 3.1’de transesterifikasyon oluşum reaksiyonu gösterilmiştir. Reaksiyonda, R metanol veya etanol gibi kısa zincirli alkol, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> ve R<sub>3</sub> kullanılan yağa birleşik olan yağ asidi zincirini göstermektedir. Doğal olarak bulunan bitkisel yağlarda bu asitler çoğunlukla palmitik, stearik, oleik, linoleik ve linolenik asitlerdir (Knothe vd, 2005).



**Şekil 3.1.** Transesterifikasyon Reaksiyonu (Knothe vd, 2005)

Reaksiyonu etkileyen ana faktörler; gliseritlerin/alkol molar oranı, katalizör cinsi ve miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve basıncı, karıştırma şiddeti, reaksiyon zamanı ve bitkisel yağ içerisindeki

serbest yağ asitleri ve su miktarıdır (Al-Widyan ve Al-Shyoukh, 2002; Tomasevic ve Siler-Marinkovic, 2003; Çanakçı ve Van Gerpen, 2001).

Transesterifikasyon sıcaklığı kullanılan alkolle ilgili olmakla birlikte genel olarak reaksiyon sıcaklığı 60-70°C arasında bir değer seçilmektedir (Marchetti vd 2007). Artan reaksiyon zamanıyla yağ-biyodizel dönüşüm oranı da artmaktadır (Ma ve Hanna 1999). Reaksiyonda kullanılan katalizörlerin görevi reaksiyon hızını arttırmaktır. Transesterifikasyon reaksiyonlarında başlıca baz, asit, asit/baz ve enzimatik katalizörler kullanılmaktadır. Transesterifikasyonda kullanılan baz katalizörlerin en yaygın kullanılanları sodyum hidroksit (NaOH) ve potasyum hidroksittir (KOH). Baz katalizörlerle gerçekleştirilen reaksiyonlar asit katalizör ile gerçekleşen reaksiyonlardan çok daha hızlıdır. Baz katalizörler kullanılarak gerçekleştirilen biyodizel üretimlerinde; hammadde içerisindeki serbest yağ asitlerinin ve suyun miktarı çok önemlidir. Ham madde olarak kullanılan yağlarda bulunan serbest yağ asitleri baz katalizör ile reaksiyona girerek sabun ve su oluşumuna sebep olduklarından dolayı; serbest yağ asitlik değeri yüksek olan yağların kullanıldığı uygulamalarda doğrudan baz katalizörlerin kullanımı tercih edilmemektedir. Bitkisel yağ kesinlikle sudan arındırılmış olmalı ve su içermeyen saf alkoller kullanılmalıdır. Çünkü su reaksiyonu kısmen değiştirerek sabunlaşmaya neden olabilir. Sabun oluşumu ise katalizörün reaksiyondaki katalitik etkisini azaltır ve viskozitenin yükselmesi ile jelleşmeye neden olur. Bu sebeple hem ürün verimi düşer, hem de gliserinin ayrıştırılması güçleşir.

Transesterifikasyonda kullanılan asit katalizörlerin en yaygın kullanılanları ise sülfürik asit, fosforik asit ve hidroklorik asitlerdir. Asit katalizör kullanımı ile baz katalizörlere göre reaksiyon süresi uzamasına rağmen, reaksiyonun hammadde içinde bulunan serbest yağ asidi ve su miktarından etkilenmemesi asit katalizör kullanımının önemli bir avantajıdır. Bu avantajlar atık kızartma yağları ve sabun stoklarının hammadde olarak kullanıldığı durumlarda büyük önem taşımaktadır. Asit katalizörlü çalışmalarda reaksiyon süresini azaltabilmek için öncelikle serbest yağ asitliği oranı asit katalizör kullanımı ile düşürülmekte ve daha sonra baz katalizörle işlem tamamlanmaktadır.

Reaksiyonda kullanılabilen alkoller metil alkol, etil alkol, propanol ve butanol gibi kısa zincirli alkoller olmaktadır. Bununla birlikte bunlardan en yaygın tercih edilenleri metil ve etil

alkoldür. Etil alkol tarımsal ürünlerden de elde edilebilen yenilenebilir bir kaynak ve ekolojik denge içerisinde biyolojik olarak daha kabul edilebilir olması nedeni ile metil alkole karşı daha avantajlı olmasına rağmen, metil alkolün de daha ucuz olması ve daha kısa zincir yapısına sahip olması gibi avantajları vardır. Özellikle yüksek saflıkta etil alkolün fiyatı oldukça fazladır. Saflık derecesi düşük etil alkollerin fiyatı düşük olmakla birlikte içinde bulunan su reaksiyonu olumsuz yönde etkilemektedir. Stokiyometrik transesterifikasyon reaksiyonunun gerçekleşmesi için her bir mol trigliserit molekülü için üç mol alkol gerekir. Bu reaksiyon sonunda üç mol ester ile bir mol gliserin oluşması beklenir. Bununla birlikte reaksiyonda kullanılan alkolün miktarı belirli bir oranda yüksek tutularak reaksiyon daha kısa zamanda ve daha yüksek ester dönüşümü ile sonuçlandırılmaktadır. Alkol-yağ oranı iyi ayarlanmadığı takdirde reaksiyonun istenilen seviyede tamamlanması gerçekleşmemektedir.

Biyodizel üretiminde soya, ayçiçeği, pamuk, kanola gibi bitkilerden elde edilen yenilebilir bitkisel yağlar kullanılabildiği gibi (Karaosmanoğlu vd, 2000; Al-Widyan ve Al-Shyoukh, 2002; Korbitz 2002), atık bitkisel yağlar da hammadde olarak kullanılmaktadır (Tomasevic ve Siler-Marinkovic, 2003; Yu vd, 2002; Dorado vd 2002; Al-Widyan vd 2002; Zhang vd, 2003). Yenilebilir yağların fiyatlarının dizel yakıtından daha yüksek oluşu biyodizel yakıt olarak dizel motorlarında kullanımına sınırlama getirmektedir. Bununla birlikte, ülkemizde son yıllarda hem yemeklik yağ hem de biyodizel üretimi yapılabilecek ve yetiştirilmesi kolay olan kanola bitkisi teşvik edilmektedir. Dünyada kanola yağından biyodizel üretimi ve kullanımı üzerine çalışmalar devam etmektedir. Türkiye’de de farklı bölgelerde yetişen kanola yağından biyodizel üretimi önemli bir araştırma konusudur.

Yine gıda olarak tüketilemeyen ve kullanılmış yağlar da biyodizel üretimi için büyük potansiyel içermektedir. Yenilemeyen bitkisel yağlardan tütün tohumu yağı, tütün bitkisinin çoğunlukla kullanılmayan ve tarlada kalan tohumundan çıkarılabilmektedir. Tütün tohumu yaklaşık %35-41 oranında yağ içermektedir. Ticari olarak değerlendirilmeyen tütün tohumlarından çıkarılan yağın da kaliteli biyodizel üretimi için önemli bir kaynak olduğu Usta (2005) tarafından tespit edilmiştir.

Gıda sektöründe ve evlerde büyük ölçüde kullanılmış bitkisel yağın ortaya çıkması ve bu artıkların büyük bir kısmının değerlendirilmeden atılması ülke ekonomisine ve çevreye büyük zararlar vermektedir. Atık bitkisel yağların biyodizel yakıtıya dönüştürülerek değerlendirilmesi hem ekonomiye hem de çevreye yarar sağlayacaktır. Atık bitkisel yağların özellikleri ham bitkisel yağların özelliklerinden farklıdır (Alcantara vd, 2000; Gonzalez Gomez vd, 2002). Atık bitkisel yağların kullanım esnasında ısıya maruz kalışı ve içerisine su karışması, trigliseritlerin hidroliz hızını, serbest yağ asitleri oranını ve viskoziteyi önemli derecede arttırmaktadır (Tomasevic ve Siler-Marinkovic, 2003). Atık bitkisel yağların esterleştirilme işlemi yağın serbest yağ asitliğine bağlı olarak değişmekte olup, yüksek serbest yağ asitliğine sahip yağların önce asit katalizör ile serbest yağ asitliği düşürülmeli, daha sonra baz katalizör kullanılarak reaksiyon tamamlanmalıdır. Bu konu üzerine hala çalışmalar devam etmekte ve optimum reaksiyon parametreleri araştırılmaktadır (Al-Widyan ve Al-Shyoukh, 2002; Wang vd, 2006; Math ve Irfan, 2007; Yuan vd, 2008).

Biyodizel üretimine yine ucuz diğer bir kaynak ise yemeklik bitkisel yağ üretimi sonunda oluşan sabun stoklarının kullanılmasıdır. Sabun stokları %45 - 85 oranında serbest yağ asitleri içermektedir. Bunların, biyodizel yakıtı olarak kullanımı üzerine literatürde sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır (Haas vd, 2000, 2001, 2003; Graboski vd, 2003; Usta vd 2005). Serbest yağ asitlikleri yüksek olan sabun stoklarının biyodizele dönüştürülmesi doğrudan baz katalizör ile gerçekleştirilememektedir. Serbest yağ asitliği yüksek olan atık bitkisel yağlarda olduğu gibi önce asit katalizör ile sabun stoklarının serbest yağ asitliği düşürülmeli, daha sonra baz katalizör kullanılarak reaksiyon tamamlanmalıdır.

### **3.2. Biyodizel Yakıt Standartları**

Üretilen biyodizellerin kalitesi standartlarla kontrol edilmektedir. Dünyada, dizel motorlar için kullanılacak biyodizel yakıtlar için farklı ülkelerde farklı standartlar oluşturulmuştur. Bu standartlarda geçen özellikler değişebilmekle birlikte, aynı özellik için farklı sınırlar da uygulanabilmektedir. Bu standartlar içerisinde en önemli olanlar A.B.D'nin kullandığı ASTM D 6751 (Tablo 3.1) ve Avrupa Birliğinin standardı olan EN14214 standardıdır (Tablo 3.2). EN

14214 standardı, ASTM D 6751'e göre daha çok özelliği kapsayan bir biyodizel standardıdır. Türkiye'de de biyodizel yakıt için Avrupa Birliğinin EN 14214 standardı aynen kabul edilerek Ekim 2005'de TS EN 14214 standardı olarak kabul edilmiştir. Biyodizelin özelliklerinin standartlara uygun olması yanında hangi oranda dizel yakıt ile karıştırılarak dizel motorlarda kullanılabileceği ülkeden ülkeye değişebilmektedir. Bir önceki bölümde bahsedildiği gibi Türkiye'de dizel yakıt No.2 standardı olan TS 3082 EN590 standardı dizel yakıtta hacimsel olarak %5 oranında biyodizel ilavesine izin vermektedir. Aşağıda biyodizel standartlarında bulunan özellikler ve sınır limitleri ile ilgili açıklamalar bulunmaktadır.

**Tablo 3.1.** A.B.D. Biyodizel standardı (ASTM D6751-07b, 2007)

Özellik	Birim	Sınırlar		Deney Yöntemi
		En az	En çok	
Viskozite , 40°C'de	mm <sup>2</sup> /s	1,9	6,0	D 445
Parlama noktası (kapalı kap)	°C	93	-	D 93
Kükürt muhtevası	mg/kg	-	15,0	D 5453
Karbon kalıntısı	% (kütle)	-	0,05	D 4530
Setan sayısı		47,0	-	D 613
Sülfatlanmış kül muhtevası	% (kütle)	-	0,02	D 874
Su ve tortu	% (hacim)	-	0,05	D 2709
Bakır şerit korozyonu	Numara		3	D 130
Oksidasyon kararlılığı, 110°C'de	h	3,0	-	EN 14112
Asit sayısı	mg KOH/g	-	0,50	D 664
Serbest gliserol	% (kütle)	-	0,02	D 6584
Toplam gliserol	% (kütle)	-	0,24	D 6584
Grup I metaller (Na+K)	ppm	-	5,0	EN 14538
Grup II metaller (Ca+Mg)	ppm	-	5,0	EN 14538
Fosfor muhtevası	% (kütle)	-	0,001	D 4951
Bulutlanma Noktası	°C	Rapor edilir		D 2500
Damıtma sıcaklığı, atmosferik eşdeğer sıcaklık, %90'nın elde edildiği sıcaklık	°C	-	360	D 1160
Alkol Kontrolü (Metanol muhtevası veya parlama noktası kontrol edilmeli)				
Metanol muhtevası	% (hacim)	-	0,20	EN 14110
Parlama noktası	°C	130	-	D 93



**Tablo 3.2.** Avrupa Birliği ve Türkiye Biyodizel Standardı (TS EN 14214, 2005)

Özellik	Birim	Sınırlar		Deney Yöntemi				
		En az	En çok					
Ester muhtevası	% (kütle)	96,5	-	EN 14103				
Yoğunluk, 15°C'ta	kg/m <sup>3</sup>	860	900	EN ISO 3675 ENISO12185				
Viskozite , 40°C'ta	mm <sup>2</sup> /s	3,50	5,00	EN ISO 3104				
Parlama noktası	°C	120	-	EN ISO 3679				
Kükürt muhtevası	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884				
Karbon kalıntısı (%10 damıtma kalıntısında)	% (kütle)	-	0,30	EN ISO 10370				
Setan sayısı		51,0	-	EN ISO 5165				
Sülfatlanmış kül muhtevası	% (kütle)	-	0,02	ISO 3987				
Su muhtevası	mg/kg	-	500	EN ISO 12937				
Toplam kirlilik	mg/kg	-	24	EN 12662				
Bakır şerit korozyonu (50°C'ta 3 saat)	derece	Sınıf 1		EN ISO 2160				
Oksidasyon kararlılığı, 110°C'ta	h	6,0	-	EN 14112				
Asit sayısı	mg KOH/g	-	0,50	EN 14104				
İyot sayısı	g iyot/100g	-	120	EN 14111				
Linolenik asit metil esteri	% (kütle)	-	12,0	EN 14103				
Çoklu doymamış (>=4 çift bağ) metil esterleri	% (kütle)	-	1,0					
Metanol muhtevası	% (kütle)	-	0,20	EN 14110				
Monogliserit muhtevası	% (kütle)	-	0,80	EN 14105				
Diğliserit muhtevası	% (kütle)	-	0,20	EN 14105				
Trigliserit muhtevası	% (kütle)	-	0,20	EN 14105				
Serbest gliserol	% (kütle)	-	0,02	EN14105 EN14106				
Toplam gliserol	% (kütle)	-	0,25	EN 14105				
Grup I metaller (Na+K)	mg/kg	-	5,0	EN 14108 EN 14109				
Grup II metaller (Ca+Mg)	mg/kg	-	5,0	prEN14538				
Fosfor muhtevası	mg/kg	-	10,0	EN 14107				
<b>İLİMAN İKLİMLER</b>								
	Birim	Sınırlar						Deney Yöntemi
Soğuk filtre tıkanma noktası (SFTN)	°C en çok	Tip A	Tip B	Tip C	Tip D	Tip E	Tip F	EN 116
		5	0	-5	-10	-15	-20	
<b>KUTUPSAL İKLİMLER</b>								
	Birim	Sınırlar					Deney Yöntemi	
Soğuk filtre tıkanma noktası (SFTN)	°C en çok	Tip 0	Tip 1	Tip 2	Tip 3	Tip 4	EN 116	
		-20	-26	-32	-38	-44		

**Ester muhtevası:** Avrupa birliğinin biyodizel standardı olan EN 14214 standardı, biyodizeli metil ester olarak kabul etmekte ve yağ asidi metil esteri (YAME) olarak biyodizel numunesinde ester içeriği kütle bazında minimum %96,5 olması gerekmektedir. Bununla birlikte ASTM D6751, biyodizelin metil ester olma zorunluluğunu getirmemekle birlikte biyodizeldeki oranı konusunda da bir sınır verilmemiştir. Biyodizelde, düşük ester içeriği orijinal yağ içinde çeşitli düşük oranlardaki bileşenlerden ya da uygun olmayan reaksiyon şartlarından kaynaklanabilir. Bitkisel yağların ısıtılması sırasında polimer ve polar bileşenlerin miktarları artmaktadır. Alkol ile esterleşme reaksiyonu sırasında bu polimerin yapıları bozulmakta, monomerik ve dimerik yağ asidi metil esterlerinin oluşumuna yol açmaktadırlar. Oluşan bu yapılar yüksek molekül ağırlığından ve düşük uçuculuğundan dolayı biyodizelin yakıt özelliklerini (viskozite ve karbon kalıntısı gibi) etkilemektedirler. Ayrıca kullanılmış kızartma yağı biyodizelinin ester içeriğinin düşük olma eğiliminde olması da ısıtılmış yağlarda genellikle yer alan trigliserit polimerlerinin monomerik ve dimerik esterlere dönüşmesinden kaynaklanmaktadır (Mittelbach vd, 1999). Ayrıca sabunlaşamayan madde (steroller gibi), artık alkol, kısmi gliseritler ve ayrılamayan gliserin biyodizelin ester içeriğini düşürmektedir. Biyodizelin damıtılma işlemine tabii tutularak ester içeriğide artırılabilir (Wang vd, 2006; Prankl vd, 2004). Biyodizelin soğuk akış özelliklerini ve oksidasyon kararlılığını geliştirmek için ilave edilen katkı maddeleri de ilave edildikleri oranda biyodizelin ester içeriğini azaltmaktadırlar.

**Yoğunluk:** ASTM D 6751 standardı yoğunluk ile ilgili herhangi bir sınırlama içermezken, EN 14214 biyodizel standardında 15 °C'de yoğunluk 860-900 kg/m<sup>3</sup> değerleri arasında sınırlandırılmıştır. ASTM standardında yoğunluğa ayrıca bir sınırlama getirilmemesi, biyodizelin diğer özelliklerin belirlenen sınırları sağlaması durumunda yoğunluğunun uygun bir değerde olacağı düşüncesi ile açıklanmaktadır. Biyodizelin yoğunluğu yağın yapısına bağlı olmakla birlikte, üretim tekniğine de bağlıdır. Yağ asidi kompozisyonu biyodizelin fiziksel özelliklerini önemli ölçüde etkilemektedir. Yağ asidi kompozisyonu sadece ürün türüne bağlı değildir. Ayrıca iklim koşullarına, toprak türüne, bitkinin yapısına ve bitkinin hasat için olgunluğuna da bağlıdır (Tate vd 2006). Reaksiyon sonunda gliserinin tam olarak uzaklaştırılmaması da yoğunluğu yükseltmektedir. Dizel yakıt No.2'nin yoğunluğu TSE 3082 EN 590 standartlarında 820 - 845 kg/m<sup>3</sup> değerleri arasında sınırlandırılmıştır. Bu durumda standartlara uygun biyodizelin yoğunluğu dizel yakıt No.2'nin yoğunluğundan daha fazla olmaktadır. Karışım halinde bile

biyodizel kullanımı ile yakıtın yoğunluğu artacak, bu da silindir içine püskürtülen yakıt miktarının kütle bazında artmasına sebep olacaktır (Graboski ve McCormick 1998).

**Viskozite:** Akışkanın akmaya gösterdiği direnç olarak bilinen viskozite, biyodizel yakıtlar için çok önemli bir özelliktir. Biyodizelin yüksek viskoziteye sahip olması fakir atomisazyona, kötü yanmaya, enjektörlerin tıkanmasına, segmanlarda karbon birikmesine sebep olur ve yüksek pompalama basıncı gerektirir (Tate vd, 2005). Genel olarak yağ asidi metil esterleri 5°C'nin üstünde Newtonian akışkanlardır (Srivastava ve Prasad, 2001). Biyodizelin viskozitesi, ham yağın yağ asidi kompozisyonu ile doğrudan ilgilidir ve bu özellik belirli hata payı ile her bir bileşiğin viskozitelerinden tahmin edilebilmektedir (Allen vd, 1999). Biyodizel içerisindeki hidrokarbonların uzunluğu arttıkça molekül bağ kuvveti arttığından dolayı viskozite artarken, doymamışlığın derecesinin yükselmesiyle viskozite azalır. Biyodizelin safsızlığı ve oksidasyonu viskoziteyi artırır. Atık yağlarda veya kullanılmış kızartma yağlarında bulunabilen polimerler, reaksiyona girmemiş gliserit gibi yüksek moleküllü bileşiklerin daha yüksek içerikleri ve düşük oksidasyon kararlılığı (kısmi bozulma) yüzünden bu yağlarla üretilen biyodizelin viskozitesi ve karbon kalıntısı yüksektir. Biyodizelin 40°C'de kinematik viskozite değeri EN 14214 standardında 3,5 - 5mm<sup>2</sup>/s arasında olması gerekirken, ASTM D 6751 standardında ise bu değer 1,9-6 mm<sup>2</sup>/s gibi daha geniş bir aralık içinde olabilmektedir.

**Parlama Noktası:** Parlama noktası, yakıtların hava ile tutuşabilir bir karışım oluşturabilme eğilimlerinin ve alevlenebilirliğinin bir ölçüsüdür. Yani parlama noktası sıcaklığı, yakıtın alev oluşturmaya yetecek kadar buharlaşacağı sıcaklık olarak tanımlanır. Bu yüzden yakıtların taşınması ve depolanmasında emniyet için parlama noktasının belli bir değer üstünde olması önemli bir kriterdir. EN 14214 standardında biyodizelin alevlenme noktasının en az 120 °C olma zorunluluğu var iken, ASTM D 6751 standardı 93°C'yi biyodizelin minimum parlama noktası sıcaklığı olarak kabul etmektedir. Dizel yakıt No.2 için EN 590 standardında bu değer 55 °C'dir. Bu yüzden standartlara uygun biyodizelin en önemli avantajlarından birisi de alevlenme noktasının yüksek olmasıdır (Knothe vd, 2006; Shaid ve Jamal 2008). Bununla birlikte alevlenme noktası sıcaklığı, artık alkolün miktarlarının yükselmesiyle hızlıca düşmektedir.

**Kükürt Muhtevası:** EN 14214 standardında biyodizelin maksimum kükürt içeriği 10mg/kg ile sınırlandırılmıştır. 2007 yılında yapılan bir değişiklikle ASTM D6751’de de biyodizel içinde bulunacak maksimum kükürt miktarı 15 mg/kg ile sınırlandırılmıştır. Yakıtta bulunan kükürt, kükürt dioksit ve kükürt trioksite oksitlenebilir. Bu oksitlerde sülfürik asit ve diğer sülfat bileşikleri oluşturmak için su buharı ile reaksiyona girebilir. Oluşan sülfat bileşikleri egzoz gazı içerisinde partikül madde miktarını artırır (Knothe vd, 2006). Ayrıca sülfürik asit aracın egzoz kısmına zarar verir. Dizel yakıt No.2’de kükürt miktarını düşürmek için yapılan işlemler yakıtın yağlama özelliğini azaltır. Bu da motor elemanlarında (piston-segman bölgeleri, yakıt pompaları enjektörler v.b.) sürtünme ve aşınma problemlerine açmaktadır. Kükürt miktarı düşürülmüş dizel yakıtlar için yağlama özelliğini arttırmak amacı ile kullanılan bazı katkı maddelerinin miktarı artırıldığında yakıt besleme elemanlarında tortular oluşmaktadır. Bu nedenle kükürt oranı düşük olan biyodizelin, düşük kükürtlü dizel yakıtlara düşük miktarlarda (%1-2 kütle) ilavesi ile yakıtın yağlama özelliği iyileştirilebilir.

**Karbon Kalıntısı:** Karbon kalıntısı belirlenmiş şartlar altında yakıt örneğinin termal bozunmaya (piroliz) maruz kaldıktan sonra kalan karbonlu maddenin miktarı olarak tanımlanır ya da yakıtın yanmadan sonra kalan karbon atığının ne kadar olduğunun bir ölçüsüdür. Bu parametre yakıt motorda kullanıldığında yakıt enjektörlerinin tıkanmasına sebep olduğundan, yanma alanında ve enjektör başlıklarında kalıntı/tortu oluşumuna neden olduğundan dolayı özellikle önemlidir. Karbon kalıntısı diğer birçok sınırlandırılmış parametrelerle bağlantılı olduğu için çok önemli biyodizel kalite kriterinden biri olarak düşünülür. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda biyodizeldeki karbon kalıntısı değerinin yüksek değerlerde olmasının genellikle katalizör artıkları, serbest yağ asitleri ve gliserinin varlığıyla ilişkili olduğu ve daha yüksek doymamış yağ asitlerinin ve polimerlerin varlığının da karbon kalıntısı değerini artırdığı gözlenmiştir (Mittelbach, 1996; Cvengros vd, 2006; Fernando vd 2006). Ayrıca biyodizelin yapısında bulunabilecek sabunlar, yüksek doymamış yağ asitleri ve organik kirlilikler karbon kalıntısı değerinin artması veya azalmasında etkilidir. Karbon kalıntısı değerine yakıtta bulunan mono-, di- ve trigliseritler de katkıda bulunur. Biyodizel için EN 14214 standardında karbon kalıntısının maksimum değerini kütle bazında % 0,3 ile sınırlandırılmıştır. ASTM D 6751 standardında ise bu değer daha düşük olarak % 0,05 olarak belirlenmiştir. ASTM D 6751 standardında karbon kalıntısının belirlenmesi damıtılmamış orijinal örnek üzerinde yapılmasına rağmen EN 14214

standardında karbon kalıntısı örneğin %10 distilasyon kalıntısından tespit edilmektedir (Prankl vd, 2004).

**Setan Sayısı:** Setan sayısı dizel yakıtlarının tutuşma özelliğini belirleyen parametre olup yüksek setan sayısı yakıtın tutuşma gecikme süresini azaltır. Biyodizel için EN 14214 setan sayısının minimum değerini 51 olarak kabul ederken, ASTM D6751 standardı biyodizel için minimum setan sayısı olarak 47'yi kabul etmektedir. Genelde biyodizelin setan sayısı elde edildiği kaynağa göre değişiklik gösterirken setan sayısı değerleri de iki nolu dizelden bir miktar daha yüksektir. Yağ asidi esterlerinin moleküler özelliklerine ilişkin yapılan çalışmalar setan sayısının çift bağların sayısının artmasıyla ve çift bağların zincirin ortasında bulunmasıyla setan sayısı azalırken yağ asidi ester gruplarının (YAME) artan uzunluğuyla setan sayısının arttığını ortaya çıkarmıştır (Graboski ve McCormick 1998; Knothe vd, 2003). Bundan dolayı uzun düz zincirli doymuş hidrokarbonlara sahip palm ve don yağından elde edilen biyodizellerin setan sayıları yüksektir. Fakat doymamış yağ asit oranları yüksek olan soya ve ayçiçek yağından elde edilen biyodizellerin setan sayıları düşüktür. Biyodizelin oksidasyon sonucu oluşan peroksitler de setan sayısını artırır.

**Sülfatlanmış Kül Muhtevası:** ASTM D6751 ve EN 14214 biyodizel standartları kütle bazında maksimum %0,02 içerikle sülfatlı külü sınırlamışlardır. Yakıtta bulunan inorganik maddelerden kaynaklanabilen kül, piston ve silindir arasında aşınma ve yıpranmaya neden olabilir. Biyodizel üretim sürecinde kullanılan katalizörler sodyum ve potasyum metallerini içerirler ve bunların son üründe uzaklaştırılmaması biyodizeldeki kül miktarını artırmaktadır (Mittelbach, 1996).

**Su Muhtevası:** Biyodizelde bulunabilecek suyun esas kaynağı üretim esnasında bazı işlemlerdir. Suyun bir kısmı alkolle sodyum ya da potasyum hidroksit katalizörlerinin reaksiyona girmesiyle üretim sırasında oluşabilir. Ayrıca biyodizelin içinde bulunabilecek serbest yağ asidi sabun ya da ester ile reaksiyona girerek su oluşturmaktadır. Biyodizelin saflaştırılması sırasındaki işlemlerden biri olan yıkama sonrası kurutma işleminin iyi yapılamamasından da kaynaklanan su olabilmektedir. Bununla birlikte biyodizel dönüşümü yapılacak yağın içerisinde de su bulunabilir. Bu suyun reaksiyon öncesi mutlaka uzaklaştırılmış olması gerekir. Fakat yine de az bir miktar

yağdan da kaynaklanan su biyodizel içinde olabilir. Ayrıca biyodizelin nem çekme özelliğinden dolayı depolama sırasında biyodizel içindeki su miktarı artabilir. Bu durumlarda depolama tanklarına su ayırıcılar konarak çekilen su, tankın altında biriktirilmelidir (Mittelbach, 1996). Biyodizel içerisindeki su esterle reaksiyona girebilir ve serbest yağ asitlerini oluşturabilir. Biyodizelin yapısındaki su depolama tanklarında biyolojik gelişmeyi hızlandırır. Mikrobiyal gelişme sonucunda oluşan çamur, alg ve bakteri tabakası yakıt hatlarının ve yakıt filtrelerinin tıkanmasına yol açabilir. Ayrıca biyodizelde bulunan aşırı miktardaki suyun motor ve enjeksiyon sisteminde yer alan krom ve çinko parçalarının korozyonuna sebep olduğu da yapılan çalışmalarda belirlenmiştir. EN 14214 standardı su içeriğini en fazla 500mg/kg ile sınırlandırırken, ASTM D6751 standardında hacimsel olarak maksimum %0,05 su ve tortunun her ikisini kapsayan bir sınırlandırma maddesi bulunmaktadır.

**Toplam Kirlilik:** Toplam kirlilik standart şartlar altında biyodizel örneğinin filtrasyonundan sonra kalan çözünmeyen materyalin miktarı olarak tanımlanır. Bu değer EN 14214 standardında en fazla 24 mg/kg değeriyle sınırlandırılmıştır. ASTM D6751 standardında toplam kirlilik için doğrudan bir sınırlama getirilmemekle birlikte, kül içeriği hakkındaki sınırlamaları karşılayan yakıtların toplam kirlilik için de yeterince düşük değerler göstereceği düşüncesi yaygındır. Fosil yakıtların üretimi sırasındaki damıtma adımları çözünmeyen içeriğini düşürür ve toplam kirlilik dizel yakıtlarda küçük değerlere sahiptir. Biyodizel için bu parametre önemli bir kalite kriteridir. Çünkü yüksek konsantrasyonlu çözünmeyen kirlilikler içeren yağ asidi metil esterleri püskürtme pompalarının ve yakıt filtrelerinin tıkanmasına sebep olabilir.

**Bakır Şerit Korozyonu:** Bir yakıtın motor ve depolama tankının çinko, bronz ve bakır kısımlarının korozyonuna sebep olma eğilimini ortaya koymak için kontrol edilen bir özelliktir. Bu test sırasında parlatılmış bakır şerit bir yakıt banyosu içinde 50 °C'ye ısıtılır ve üç saat için orada tutulur. Sonrasında şerit yıkanır korozyon derecesinin farkını göstermesi için standartlarla karşılaştırılır. Biyodizel örneklerinde korozyona bazı kükürt bileşikleri ve asitler sebep olabilir bu yüzden bu parametre asit sayısı ve kükürt içeriği ile de ilişkilidir. EN 14214 standardında bakır şerit korozyonunun Sınıf 1'i aşmaması gerekir iken, ASTM D6751 standardı Sınıf 3'e izin vermektedir.

**Oksidasyon Kararlılığı:** Hem ASTM D 6751 hem de EN 14214 standardında Rancimat yöntemiyle 110°C'de minimum 3 (ASTM D 6751) ve 6 (EN14214) saat indüksiyon zamanıyla oksidatif kararlılığın belirlenmesini şart koşar. Biyodizelin dizel yakıt No.2'ye göre bir dezavantajı da kimyasal bileşimleri yüzünden oksidatif bozunmaya meyilli olmasıdır. Biyodizelin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri depolama sırasında yakıtın oksidasyonu ile etkilenebilir. Biyodizelin oksidasyonu ısı, ışık ve oksijenin varlığında hızlı şekilde ilerler. Oksidasyon sürecinde ilk ürünler karbon-karbon çift bağına yakın bir karbon atomuna oksijen ilavesiyle oluşan hidroperoksitlerdir. Esterler yakıt olarak kullanıldığı zaman hidroperoksitler çok kararsızdırlar ve elastomerlere saldırı eğilimi oksidasyonun önemli bir sonucudur. Oksidasyonun ileri aşamasında oksidasyon yakıtta asitliğin artmasına sebep olabilir ve hidroperoksitler diğer serbest radikallerle polimerleşebilir. Bunun sonucunda enjeksiyon sistemi ve yakıt filtresi tıkanmasıyla ilişkili olan çözünmeyen oksitlenmiş yakıt artıkları ve kalıntılar oluşur (Mittelbach ve Gangl, 2001). Sentetik antioksidanların ilavesi oksidasyon kararlılığının geliştirilmesinde uygulanan bir yöntemdir (Mittelbach ve Schober, 2003). Biyodizelin oksidasyon kararlılığının geliştirilmesinde kullanılabilen sentetik antioksidanlara tert-butyl hydrochinone (TBHQ), pyrogallol, BHT ve propylgallate örnek olarak verilebilir.

**Asit Sayısı:** Asit sayısı yakıt içerisinde bulunan mineral asitlerin ya da yağ asitlerinin bir ölçüsüdür. Asit sayısı bir gram yağ asidi metil esterini nötralize etmek için gerekli olan miligram KOH şeklinde ifade edilir. Hem EN 14214 hem de ASTM D6751 standardı asit değerini maksimum 0,5 mgKOH/g değeri ile sınırlandırmıştır. Biyodizelin asit sayısı çeşitli faktörlere bağlıdır. Asit değeri bir taraftan yakıt üretimi için kullanılan hammaddenin tipiyle ve arıtmanın derecesiyle kuvvetli şekilde etkilenir. Diğer taraftan asitlik değeri üretim süreci esnasında da artabilir. Örneğin katalizör olarak mineral asitlerin kullanılmasıyla ya da serbest yağ asitlerinin gelişen sabunların asit oluşumuyla sonuçlanmasıyla asitlik artabilir. Biyodizelin yüksek asitliği korozyona ve motorda kalıntı oluşumuna sebep olabilir (Cvengros, 1998). Biyodizelde bulunan organik asitlerin tuz (sabun) oluşturması motorda filtre tıkanmasına yol açar. Ayrıca biyodizelde aşırı bulunabilecek serbest yağ asitleri çinko gibi demir olmayan malzemelerde korozyon oluşturarak motorda yakıt püskürtme sistemine zarar vermektedir.

**İyot Sayısı:** ASTM D6751 biyodizel standardı iyot sayısı ile ilgili sınırlama getirmezken, EN 14214 standardında iyot sayısı 120 gI/100g değeri ile sınırlandırılmıştır. İyot sayısı yağ bileşiklerinin çiftli bağlarına teorik olarak iyot ilavesini temel alır. İyot sayısı biyodizelin doymamış yağ bileşiklerinin toplamının bir göstergesidir. Motor üreticileri, yüksek iyot sayılı yakıtların polimerleşme eğilimli olduklarını ve yüksek sıcaklıklarda enjektör uçlarında, piston halkalarında ve piston halka yivlerinin üzerinde kalıntılar oluşturduklarını iddia etmektedirler. Esterlerdeki doymamış yağların yüksek içeriği motor yağında polimerisasyon riskini artırır. Motor yağına karışan doymamış esterlerin yağlama yağının kalitesini olumsuz şekilde etkileyen ve böylece ciddi motor hasarlarıyla sonuçlanabilen yüksek moleküllü bileşikler oluşturduklarından da şüphelenilmektedir. Ayrıca biyodizelin iyot değeri, peroksit değeri ve asit sayısı ile beraber biyodizelin depolama kararlılığının göstergesi olarak kullanılabilir.

**Linolenik Asit Metil Esteri ve Çoklu doymamış (>=4 çift bağ) metil esterleri:** EN 14214 standardı biyodizel içerisinde linolenik asit metil esterleri ve çoklu doymamış metil esterleri (dört ya da daha fazla çift bağlı bileşenler gibi) içeriklerini kütle bazında sırasıyla %12 ve %1 değerleri ile sınırlandırmıştır. ASTM D6751 standardında linolenik asit metil esterleri ve çoklu doymamış metil esterleri ile ilgili bir sınırlama bulunmamaktadır. Genellikle linolenik asit metil esterleri ve çoklu doymamış metil esterleri havadaki oksijenle kolayca reaksiyona girerek oksidasyona uğrayabilirler. Bunlar depolama tanklarının yapımında kullanılan bazı metallerin ve ışığın katalizlemesiyle sıcaklığı da bağlı olarak zamanla bozunma ürünleri oluşturarak yapısal değişikliğe uğrarlar. Aynı zamanda eğer ortamda su varsa hidrolize de uğrayabilirler. Bundan dolayı linolenik asit metil esterlerini ve çoklu doymamış yağ asidi metil esterlerini içeren biyodizelin oksidasyon kararlılığı düşüktür.

**Metanol Muhtevası:** EN 14214'de metanol içeriği kütle bazında %0,2 ile sınırlandırılmıştır. ASTM D 6751 standardında ise alkol kontrolü kapsamında metanol incelemeye alınmaktadır. Alkol kontrolünde ya metanol muhtevasına (en çok %0,2 hacim bazında) ya da parlama noktası (en az 130 °C) kontrol edilmektedir. Normalde biyodizelde artık metanol damıtma ya da tekrarlı olarak yapılan sulu yıkama adımlarıyla uzaklaştırılır. Uzaklaştırma işlemi istenilen seviyede yapılmadığında biyodizel içerisinde sınırların üzerinde metanol bulunabilir. Biyodizelde



bulunabilecek serbest metanol yakıt sistemindeki alüminyum ve çinko parçaların korozyonuna, elastomer şişmesine ve yakıt püskürtme sisteminin korozyonuna neden olabilir. Ayrıca yüksek metanol içerikleri düşük alevlenme noktaları yüzünden depolama ve taşımada biyodizelde güvenlik riskleri ortaya çıkardığı için metanolun uzaklaştırılmasına ilişkin arıtmalar biyodizel yakıtının kalitesi için hayati önem taşır. Genel olarak biyodizel içerisinde metanolun oranının %0,2'yi aşmadığı durumda biyodizelin parlama sıcaklığı 100°C'den daha fazla olmaktadır. Bu da taşıma işlemlerinde bir emniyet sağlamaktadır (Mittelbach, 1996).

**Mono-, Di- ve Trigliserit Muhtevaları :** EN 14214 standardı, mono-, di- ve trigliseritlerin miktarlarını kütle bazında sırasıyla 0,80%, 0,20% ve 0,20% (kütle) olacak şekilde sınırlamaktadır. ASTM D6751'de ise bu özellikler için özel bir sınırlandırma yoktur. Mono-, di- ve trigliseritlerin düşük derişimleri son ester ürününün damıtılması ve/veya optimum reaksiyon koşullarının seçilmesiyle başarılabilir (Mittelbach, 1996). Trigliseritler kuvvetlice polardır ve su yıkamasıyla uzaklaştırılamayabilirler. Digliseritler ve monogliseritler biraz polar ve apolar özellikler gösterdiklerinden dolayı suda çözünürler ve yıkama işlemi ile uzaklaştırılabilirler. Biyodizeldeki bu parametrelerin aşırılığı yakıtın püskürtülmesinde sapmalara ve yakıtın akışının azalmasına da sebep olabilir. Biyodizel örneklerindeki yüksek gliserit içeriklerinin varlığının ikincil ipuçları karbon kalıntısı ve viskozite için yüksek değerlerdir (Mittelbach vd, 1992). Reaksiyon sırasında oluşan basit kimyasal reaksiyonun her adımında her bir yağ asidi bir metil ester molekülü üretir. Biyodizel üretiminde önemli sorun transesterifikasyon reaksiyonunun tamamlanmaması ve sonuçta ayrılan reaksiyon karışımında mono-, di- ve trigliserit moleküllerinin bulunmasıdır. Burada trigliserit reaksiyona girmemiş yağı; digliserit ve monogliserit ise kısmi reaksiyona girmiş yağı gösterir. Bu moleküllerin her biri hala salınamayan bir gliserin molekülü içerir ve bunlar bağlı gliserin olarak adlandırılır. Biyodizelden gliserinin uzaklaştırılmasında; bağlı gliserinin düzeyini düşürmek için ortamda bulunan mono-, di- ve trigliseritlerin metil esterlere dönüştürülmesi sorunun giderilmesi için bir çözüm olarak uygulanabilir.

**Serbest Gliserin:** Biyodizeldeki serbest gliserin içeriği yalnızca üretim prosesine bağlıdır ve yakıt kalitesinin en önemli kriterlerinden biridir. Serbest gliserin yakıtta moleküler gliserin olarak bulunan gliserindir. Serbest gliserin transesterifikasyon reaksiyonundan sonra biyodizelden

gliserini etkin olarak uzaklaştıramayan su yıkaması ya da diğer saflaştırma işlemlerinin noksanlığının bir sonucu olarak biyodizelde değişen oranlarda bulunabilir. Serbest gliserin, ASTM D6751 ve EN 14214 standartlarında kütle bazında %0,02 değeriyle sınırlandırılmıştır. Biyodizelde gliserinin hemen hemen çözünmediği genellikle bilinen bir gerçektir. Bu nedenle transesterifikasyon sonucu oluşan serbest gliserinin büyük çoğunluğu yoğunluk farkı nedeniyle dibe çökmeye ya da santrifüjle kolayca uzaklaştırılabilir. Gliserin polar bir bileşiktir ve suda hayvansal ve bitkisel yağlardan daha çok çözünebilir. Bu yüzden suyla yıkama esterden serbest gliserin artıklarının uzaklaştırılmasına yardım eder. Özellikle yıkama için sıcak su kullanılırsa gliserinin çoğu biyodizelden uzaklaştırılır ve yıkanmış olan biyodizelde genellikle serbest gliserin miktarı ya sıfırdır ya da çok düşüktür. Serbest gliserinin yüksek içeriği dizel sistemdeki genel arızaların ve filtre tıkanmalarının ana sebeplerinden biridir. Gliserin ve monoglisericitler'de yer alan hidroksi gruplar özellikle bakır ve çinko gibi demir olmayan metaller için korozyon sebebidirler ve krom alaşımlarındaki kompleks reaksiyonlarla o alaşımların korozyonundan da bu bileşikler sorumlu tutulurlar. Ayrıca serbest gliserinin yakıt filtrelerinde gliserin kalıntılara ve artan aldehit emisyonlarına da sebep olduğu bilinmektedir. Biyodizel içinde fazla miktarda gliserin olması biyodizel soğuk akış özelliklerini de kötü yönde etkilemektedir.

**Toplam Gliserin:** EN 14214 standardında biyodizeldeki toplam gliserinin (mono-, di- ve triglisericit formunda bağlı gliserin ve serbest gliserinin toplamı) kütle bazında %0,25 ile sınırlandırılırken, ASTM D6751 standardında ise bu %0,24 ile sınırlandırılmıştır. Yüksek toplam gliserin motorda aşırı karbon kalıntısının habercisidir.

**Grup Metaller I (Na+K) ve II (Ca+Mg):** Büyük çoğunlukla grup metaller I (Na+K) ve II (Ca+Mg) biyodizele üretim aşamasında girmektedirler. EN 14214 ve ASTM D6751 biyodizel standartları, katalizörlerden kaynaklanabilecek sodyum (Na) + potasyum (K) alkali metalleri ile sert yıkama suyundan kaynaklanabilecek kalsiyum (Ca) + magnezyum (Mg) toprak alkali metaller için maksimum 5mg/kg değeriyle sınırlandırma getirmiştir. Kalsiyum sabunları püskürtme pompalarında tıkanmaya sebep olurlar. Bu parametreler sülfatlı kül içeriği ve karbon kalıntısı gibi birkaç diğer yakıt kalite kriterleriyle de ilişkilidir (Mittelbach, 1996).

**Fosfor İçeriği:** Hem EN 14214 hem de ASTM D6751 standartları biyodizeldeki fosfor içeriğini 10mg/kg değeri ile sınırlandırmışlardır. Yağ asidi metil esterindeki fosfor; fosfolipidler (hayvansal ve bitkisel materyal) ve hammadde de (kızartma yağı) bulunan inorganik tuzlardan kaynaklanabilir. Bitkisel yağlarda yağın elde edilme şekli bu parametreyi kuvvetli şekilde etkiler. Bu yüzden soğuk presleme yöntemiyle elde edilen bitkisel yağlar genellikle sıcak preslemeyle ve ekstraksiyon yöntemiyle elde edilenlerden daha düşük miktarlarda fosfor içerirler (Cvengros vd, 1999). Biyodizel içerisinde fosfor miktarının artması aracın katalitik konvertörünün oksidasyon etkinliğini düşürmekte ve daha yüksek partikül madde emisyonlarına sebep olmaktadır. Bir başka önemli yakıt kalite parametresi olan sülfatlı kül değeri ile biyodizelin fosfor içeriği birbirleriyle ilişkilidir (Mittelbach, 1996).

**Soğuk Akış Özellikleri:** Düşük çevre sıcaklıkları altında yakıtların davranışı; kutup iklimlerinin hakim olduğu ve düşük sıcaklıklı bölgelerde önemli bir kalite kriteridir. Soğuk havada kısmi katılaşma yakıt hatlarının ve filtrelerin tıkanmasına sebep olabilir. Bu da motorun ilk çalışması sırasında problemlere yol açabilir (Knothe, 2005). Biyodizelin yaygın kullanılmasının karşısındaki teknik engellerden biri dizel yakıt No.2 ile karşılaştırıldığında iyi olmayan soğuk akış özellikleridir.

Biyodizelin soğuk akış özelliklerinin kötüleşmesinde biyodizelin yapısında bulunan doymuş yağ asidi esterlerinin sahip olduğu yüksek kristalisasyon sıcaklığı etkin rol oynar. Katkısız yağ asidi metil esterinin erime noktası zincir uzunluğuna ve doymamışlık derecesine bağlıdır. Uzun zincirli doymuş yağ asidi metil esterleri düşük sıcaklıkta kristallerin oluşmasıyla kristalize olurlar ve elverişsiz soğuk akış davranışı gösterirler (Dunn vd, 1996). İki ve daha fazla çift bağlı yağ asitlerinin metil esterleri daha iyi soğuk akış özellikleri gösterir. Tamamlanmayan reaksiyonla üretilen düşük kaliteli biyodizel yüksek sıcaklıklarda bile kristalize olan mono ve digliseritlerle benzer özellik gösterirler. Biyodizelin alternatif yakıt olarak yaygın ve sürekli olarak kullanılabilmesi için soğuk akış özelliklerinin iyileştirilmesi önemlidir (Van Gerpen vd, 1996).

Biyodizelin ve dizel yakıt No.2'nin soğuk akış özelliklerinin değerlendirilmesi için çeşitli parametreler vardır. Bunlar bulutlanma noktası, akma noktası, düşük sıcaklık filtrelenebilme testi ve soğuk filtre tıkanma noktası olarak belirtilmektedir.

Bulutlanma noktası yakıt soğutulduğunda yakıtta ilk görünür kristallerin oluştuğu sıcaklığı gösterir. ASTM D6751 standardında bulutlanma noktası soğuk akış özelliği olarak incelemeye alınmıştır. Bununla birlikte herhangi bir aralık verilmemiştir. Sadece sonuç rapor edilmekte, uygulama yerine bağlı olarak sonuç değerlendirilmektedir.

Soğuk filtre tıkanma noktası düşük çevre sıcaklıklarında yakıt filtrelenebilirliğini tanımlar. EN 14214 standardında soğuk akış özelliği olarak soğuk filtre tıkanma noktası sıcaklığı incelemeye alınmaktadır. Standartta soğuk filtre tıkanma noktası için sınırlar ılıman iklimler için  $-20/5$  °C aralığında, kutupsal iklimlerde ise  $-44/-20$  °C aralığındadır.

## **3.2. Dizel Motorlarda Biyodizel Kullanımı**

### **3.2.1. Dizel Motorlarda Biyodizel Kullanımının Motor Performans ve Emisyonlarına Etkileri**

Son on beş yılda bitkisel yağların dizel motorlarında kullanımı üzerine yapılan birçok farklı çalışma mevcuttur. Bu çalışmaların bir çoğu yağların fiziksel ve kimyasal özellikleri, motor performans ve emisyonları, işlem maliyeti gibi farklı konularla ilgili yapılmıştır (Altın vd, 2001; Graboski ve McCormick, 1998). Bitkisel yağların ısı değerleri yaklaşık olarak %10-11 oranlarında daha az olmasına rağmen, güçte beklenen olası düşüş bir miktar yüksek yoğunluk ve viskozite, daha iyi yanma ile kısmen karşılanabilmektedir. Bitkisel yağların bir diğer avantajı emisyonları azaltıcı potansiyele sahip olmasıdır (Labeckas ve Slaviskans 2006; Lin vd 2007; Çanakçı 2007). CO ve partikül madde miktarında azalma (Schumacher vd, 1993; Graboski ve McCormick, 1998; Monyem ve Van Gerpen, 2001; Wu vd, 2007; Zheng vd 2008), kükürt oranının çok düşük olmasından dolayı SO<sub>2</sub> emisyonu da düşme tespit edilmiştir (Gonzalez Gomez vd, 2000). NO<sub>x</sub> emisyonlarında ise genel olarak az bir oranda artmakta görülmektedir (Monyem ve Van Gerpen, 2001; Schumacher vd, 1993; Krahl vd 2002, Ulusoy vd 2004; Knothe

vd 2005). Biyodizel kullanımı ile CO, CO<sub>2</sub>, partikül madde, HC, SO<sub>x</sub> emisyonlar düşerken yapılan birçok çalışmada genellikle NO<sub>x</sub> oluşumunda dizel yakıt No.2'ye göre artış gösterdiği tespit edildiğinden, biyodizel kullanımında en önemli konulardan biri NO<sub>x</sub> emisyonlarının azaltılması olmaktadır. Azot oksit gazları oldukça zehirli gazlar olmakla birlikte, NO<sub>x</sub> emisyonlarından oluşan özellikle N<sub>2</sub>O gazı küresel ısınmada CO<sub>2</sub>'den 310 kat daha fazla potansiyele sahiptir (Fernando vd 2006). Bu kısımda yapılan çalışmaların bazılarının içerikleri hakkında bilgiler sunulacaktır.

Demirsoy ve Kındıroğlu (1997) yaptıkları çalışmada, pamuk yağı metil esterinin % 30, 50 ve %70 oranlarında dizel yakıt No.2 ile karışımlarını tek silindirli bir dizel motorda 1500-3700 dev/dak arasında test etmişlerdir. Çalışılan aralıklarda biyodizel karışımları dizel yakıtına yakın güç değerleri verirken, özgül yakıt tüketiminin biyodizel oranının artması ile arttığı belirtilmiştir.

Ergeneman vd (1997), kullanılmış ayçiçek yağının %20 oranında dizel yakıt No.2'ye ilave ederek, karışımı dizel bir motorda test etmişlerdir. Karışımın, dizel yakıt No.2'ye göre motor performansını bir miktar kötüleştirdiği, CO, CO<sub>2</sub>, hidrokarbon (HC) emisyonlarında azalma ve NO<sub>x</sub> emisyonlarında artışa sebep olduğu belirtilmiştir.

Özakaş (1998) ayçiçek yağı, mısırözü yağı, soya yağı ve zeytin yağını dizel yakıtına %20 oranında karıştırarak altı silindirli bir dizel motorda test ederek, motor performansı ve is emisyonundaki değişimini incelemiştir. Karışımların motor performansında önemli bir kötüleşme olmadan, is emisyonunu önemli oranda azalttığı belirlenmiştir.

Peterson ve Hustrulid (1998) dizel yakıt No.2, kolza etil ester ve kolza metil esterleri ile yaptıkları testlerde, her bir kg yakıt için HC, NO<sub>x</sub> ve partikül madde emisyonlarındaki değişimleri incelemiştir. Etil ve metil esterlerin her ikisinin de dizel yakıt No.2'ye göre bu emisyonları azalttığı tespit edilmekle birlikte, etil esterinin metil estere göre daha fazla oranda emisyonlarda azalma sağladığı belirtilmiştir.

Schumacher (1999) soya yağı metil esterini dizel yakıt No.2 ile %10, %20, %30, %40 ve %50 oranlarında karıştırmış, karışımları dizel bir motorda test etmiştir. Yapılan testlerde, yakıt içerisinde soya yağı metil esterinin artmasıyla birlikte duman koyuluğunda, CO, HC

emisyonlarında azalma, NO<sub>x</sub> emisyonunda artış gözlemlenmiştir. Karışımdaki soya yağı metil esterleri arttıkça motor momenti ve gücünde azalma, özgül yakıt tüketiminde artış olduğu belirtilmiştir.

Gonzalez Gomez vd (2000) yaptıkları çalışmada atık bitkisel yağdan ürettikleri biyodizeli, 21:1 sıkıştırma oranlı, ön yanma odalı dizel motora sahip bir kamyonette 5 ay boyunca test etmişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda, maksimum hızda biyodizelin gücü %3,5 azalttığı tespit edilmekle birlikte, CO emisyonunun %64, isin %48 ve CO<sub>2</sub>'nin %7,5 azaldığı, NO<sub>x</sub> emisyonunun ise %20 mertebelerinde arttığı ortaya konulmuştur.

Altın vd (2000) ham ayçiçeği yağı, soya yağı, pamuk yağı, rafine kanola, haşhaş ve rafine mısır yağı ve esterlerini 4 zamanlı tek silindirli direkt püskürtmeli dizel bir motorda test etmişlerdir. Yağların esterleri ile, yağlara göre daha düşük CO ve is emisyonları elde edilmiştir. Bunun sebebi de daha iyi atomizasyon kalitesi ve daha homojen karışım hazırlanması olarak gösterilmiştir. Bitkisel yağların kullanımı ile dizel yakıtı göre NO<sub>x</sub> emisyonlarında azalma görülürken, esterlerin kullanımı ile dizel yakıtı göre daha yüksek NO<sub>x</sub> emisyonları oluşmuştur. NO<sub>x</sub> emisyonu maksimum yanma sıcaklığıyla ilgili olduğu, bitkisel yağların yanma verimi ve maksimum yanma sıcaklığının daha az ve buna bağlı olarak NO<sub>x</sub> emisyonlarının da daha düşük olduğu belirtilmiştir.

Yücesu vd (2001) yaptıkları çalışmada tek silindirli bir dizel motorunda ham ayçiçek yağı, ham pamuk yağı, ham soya yağı ve bu yağların metil esterleri ile rafine edilmiş haşhaş yağı, kolza yağı ve mısır yağını kullanmışlardır. Sonuçlar dizel yakıt No. 2 ile karşılaştırılmıştır. Testler sonucunda bitkisel yağların performans değerlerinin dizel yakıtından daha düşük, duman koyuluğunun bitkisel yağlarda ve metil esterlerinde daha yüksek, NO<sub>x</sub> emisyonlarının ise dizel yakıt No.2'den daha düşük olduğunu belirtmişlerdir. Doğrudan bitkisel yağ kullanımı yerine metil esterlerinin kullanımında motor performansı ve emisyonlarında daha iyi bir durum oluşturduğu tespit edilmiştir.

Al-Widyan vd (2002) yaptıkları çalışmada tek silindirli, direkt püskürtmeli 18:1 sıkıştırma oranlı bir dizel motorda atık bitkisel yağdan ürettikleri etil esterli dizel yakıt No.2'ye %25, %50

ve %75 oranlarında karıştırarak kullanmışlardır. Karışımların, motorda herhangi bir çalışma problemi yapmadığı, CO ve HC emisyonunda düşmeye sebep olurken, dizel yakıtı yakın bir performans gösterdikleri tespit edilmiştir.

Kalam vd (2003) hindistan cevizi yağı ve dizel yakıtla karışımlarını 4 silindirli ön yanma odalı dizel bir motorda 800–3200 dev/dak motor dönme sayıları arasında test etmişlerdir. HC, CO ve is artan hindistan cevizi yağı oranıyla azalmıştır. Bu da Hindistan cevizi yağının oksijen içeriğinden kaynaklanan iyi yanma ile açıklanmıştır. Hindistan cevizi yağı karışımlarının %10'a varan oranlarda NO<sub>x</sub> emisyonlarında düşüşe sebep olduğu belirlenmiştir. Bu da egzoz gaz sıcaklığındaki düşüş ile ilişkilendirilen silindir içinde yanma sıcaklığının düşmesi ile açıklanmıştır.

Makareviciene ve Janulis (2003) yaptıkları çalışmada 4 zamanlı direkt püskürtmeli dizel bir motorda kanola yağı metil esterini, kanola yağı etil esterini ve dizel yakıt No.2'yi test etmişlerdir. Etil esterinin emisyonları yönünden metil estere göre bir miktar daha avantajlı olduğu görülmüştür. Yapılan testler sonucunda NO<sub>x</sub> etil esterle %8,3 artarken, metil esterle %10,30 artmıştır. CO emisyonu etil esterle %7,2 azalırken, metil esterle azalma %5,70 oranda tespit edilmiştir. İş emisyonundaki azalma ise etil esterle %72,6 olurken, metil esterle %68,4 olmuştur. Etil esterle hidrokarbon emisyonlarındaki azalma %53 oranında iken metil esterle azalma %74'lere ulaşmıştır.

Dorado vd (2003) zeytin yağı biyodizelini doğrudan 4 stroklu, 18,5:1 sıkıştırma oranlı direkt püskürtmeli bir dizel motorda test etmişlerdir. Testler sonunda biyodizel kullanımı ile dizel yakıt No.2'ye göre özgül yakıt tüketiminde %8,6 artış görülmesine rağmen, CO emisyonunda %58,9, SO<sub>2</sub> emisyonunda %57,7, NO emisyonunda %37,5 ve CO<sub>2</sub> emisyonunda %8,6 azalma olduğu tespit edilmiştir.

Ulusoy ve Tekin (2004) yaptıkları çalışmada atık bitkisel yağlardan üretilen biyodizeli 4 silindirli, 4 stroklu bir dizel motorda test ederek, biyodizelin motor performans ve emisyon değerlerine etkileri araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar, biyodizel kullanımı ile CO'nin %8,9,

HC'nun %30,66 ve partikül maddenin (PM) %63,33 oranında azalırken; CO<sub>2</sub>'in %2,62 ve NO<sub>x</sub> emisyonunun %50,3 arttığı ortaya konulmuştur.

Ulusoy vd (2004) yaptıkları çalışmada ön yanma odalı dizel bir motorda kızartma yağı biyodizelini test etmişlerdir. Biyodizel kullanımı ile dizel yakıtı göre %8.59 CO emisyonunda azalma, NO<sub>x</sub> emisyonlarında %5.03 artış, HC emisyonunda %30.66 azalma ve partikül maddede de %63.33 azalma belirlenmiştir.

Puhan vd (2005) mahua yağı biyodizelini tek silindir dört zamanlı sabit hızlı, su soğutmalı direkt püskürtmeli dizel bir motorda test etmişlerdir. Yakıt tüketimi bakımından, biyodizelin yoğunluğunun dizel yakıttan fazla olması nedeniyle püskürtme pompası kütle bazında daha fazla yakıtı yanma odasına gönderdiği belirtilmiştir. NO<sub>x</sub> emisyonları oksijen içeriğine, yanma sıcaklığına ve püskürtme karakteristiğine bağlı olarak değiştiği, yakıt püskürtme özellikleri yakıt damlacık çapına, damla momentumuna ve havayla karışma derecesine ve hava içine girme oranına bağlı olduğu bu özelliklerden herhangi birisindeki değişikliğin NO<sub>x</sub> oluşumunu etkilediği ortaya konulmuştur. Motor yüklemesi arttıkça NO<sub>x</sub> oluşumunun arttığı ve maksimum yükte maksimum değerine ulaştığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte yük olmadığı durumda NO<sub>x</sub> emisyonunda yaklaşık %12 azalma belirlenmiştir.

Wyatt vd (2005) soya ve hayvansal yağlardan elde ettikleri biyodizeli tek silindirli, dört zamanlı, doğal emişli, hava soğutmalı, direkt püskürtmeli dizel motorda 3200 dev/dak'da test etmişlerdir. Genelde hayvansal yağlardan elde edilen biyodizel yakıtların, soya yağından elde edilen biyodizelden daha az NO<sub>x</sub> oluşturduğu tespit edilmiştir.

Ramadhas vd (2005) kauçuk yağı biyodizelini dört zamanlı, direkt püskürtmeli doğal emişli, tek silindirli, dizel bir motorda 1500 dev/dak ve değişik yüklerde test etmişlerdir. Kauçuk yağı biyodizeli kullanımıyla daha yüksek egzoz gazı sıcaklıkları elde edilmiş dolayısıyla bu da daha fazla NO<sub>x</sub> üretimi için sebep olarak gösterilmiştir. Biyodizel içerisinde yaklaşık olarak kütlece %11 oksijen ihtiva ettiğinden, yanmanın daha iyi olması sağlanarak daha az CO ve is oluşturduğu belirtilmiştir.



Nabi vd (2006) Doğu Hindistan’da üretilen bir meyve olan “neem” yağı biyodizeli ve dizel karışımlarını tek silindirli su soğutmalı direkt püskürtmeli dizel bir motorda test etmişlerdir. Motor dönme sayısı 1000 dev/dak olarak ayarlanmış ve püskürtme zamanının NO<sub>x</sub> üzerindeki etkisini görmek için farklı püskürtme avanslarında testler yapılmıştır. Bütün püskürtme avanslarında karışımlar, dizel yakıtta göre daha yüksek NO<sub>x</sub> emisyonuna sebep olduğu belirlenmiştir.

Sendzikiene vd (2006) rafine kanola yağı biyodizeli, etanol ve dizel yakıt karışımlarını bir silindirli ön yanma odalı bir motorda test etmişlerdir. Karışıma etanol ilave ederek karışımın hem bulutlanma noktasını aşağıya çekmişler hemde oksijen oranını arttırmışlardır. Yakıtın oksijen içeriği yakıtın yanmasını ve dolayısıyla NO<sub>x</sub> ve CO emisyonlarını önemli derecede etkilemektedir. Yapılan çalışmada etanol ilavesi ile NO<sub>x</sub> emisyonlarının azaldığı belirlenmiştir.

Çanakçı vd (2006) yaptıkları çalışmada soya yağı ve ayçiçek yağı biyodizellerin dizel yakıtla karışımlarını 4 silindirli, 4 zamanlı, turboşarjlı direkt püskürtmeli dizel bir motorda, tam yükte ve 1400 dev/dak motor dönme sayılarında test etmişlerdir. CO ve HC emisyonları artan biyodizel miktarıyla düşmüş, NO<sub>x</sub> emisyonları ise artmıştır. Bu da biyodizeldeki oksijen miktarıyla ilişkilendirilmiştir. NO<sub>x</sub> için diğer bir faktör egzoz gazı sıcaklığı olduğu belirtilmiştir.

Labeckas ve Slavinskas (2006) yaptıkları çalışmada kanola tohumu yağından elde ettikleri biyodizeli %5, %10, %20 ve %35 oranlarında dizel yakıt No.2’ye karıştırarak 4 silindirli direkt püskürtmeli bir dizel motorda test etmişlerdir. HC emisyonları tüm biyodizel karışımlarında daha düşük çıkarken, karışımdaki biyodizel oranı arttıkça NO<sub>x</sub> emisyonu artmıştır. Bu durumun biyodizelin yüksek viskozitesi ve ihtiva ettiği oksijenden kaynaklandığı vurgulanmıştır. Biyodizel karışımlarının özgül yakıt tüketimini de arttırdığı tespit edilmiştir.

Murillo vd (2007) yaptıkları çalışmada 20,3:1 sıkıştırma oranlı bir deniz motorunda atık bitkisel yağdan ürettikleri biyodizeli hem yüzde yüz oranında (B100) hem de dizel yakıt No.2’ye %10, 30 ve 50 oranlarında karıştırarak test etmişlerdir. Karışımdaki biyodizel oranı arttıkça motor gücünün ve termik verimin azaldığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, dizel yakıt No.2 ile 10,7 g/kWh olan CO emisyonu, %10 biyodizel karışımı ile 10,5 g/kWh’e, %30 biyodizel karışımı

ile 9,8 g/kWh'e, %50 biyodizel karışımı ile 9,7 g/kWh'a ve %100 biyodizel ile 9,6 g/kWh'a düştüğü belirtilmiştir. CO emisyonunun tersine NO<sub>x</sub> emisyonu karışımdaki biyodizel miktarı arttıkça artmıştır. B100 ile dizel yakıt oranla NO<sub>x</sub> emisyonunun artış miktarı %16'ya kadar ulaştığı tespit edilmiştir.

Çanakçı (2007) soya yağı biyodizelini ve bu biyodizelin %20 oranında dizel yakıt ile karışımını 4 silindirli, 4 zamanlı direkt püskürtmeli dizel bir motorda test etmiştir. Tüm testler boyunca hız 1400 dev/dak ve yük de tam yük olan 257.6 Nm de sabit tutulmuştur. Özgül yakıt tüketiminde %100 biyodizelin dizel yakıt No.2'ye göre %13.8 artış gösterdiği tespit edilmiş olup, bu artışın sebebi olarak biyodizelin ısı değeri dizel yakıt No.2'den %12 daha düşük olması gösterilmiştir. CO ve hidrokarbon emisyonlarının biyodizel kullanımı ile azaldığı, CO<sub>2</sub> emisyonunun ise çok az artış gösterdiği tespit edilmiştir. %100 biyodizel kullanımı ile NO<sub>x</sub> emisyonlarının dizel yakıt No.2'ye göre %11.2 artışa sebep olduğu belirtilmiştir. Bunun artışın sebebi olarak biyodizelin içerdiği oksijen miktarının dizel yakıtı göre daha fazla olması gösterilmekle birlikte, eşdeğerlilik oranının, yanma sıcaklığının ve zamanın da NO<sub>x</sub> emisyonlarını etkilediği ifade edilmiştir.

Lin vd (2007) atık kızartma yağından transesterifikasyon yöntemi ile ürettikleri biyodizelin %20, %50 ve %80 oranlarında dizel yakıtla karışımlarının dizel motordaki etkilerini incelemişlerdir. Çalışmada, 4 zamanlı, ön yanma odalı dizel bir motor kullanılmıştır. Biyodizel karışımlarının dizel yakıtı göre CO ve SO<sub>2</sub> emisyonlarında düşmeye sebep olurken, NO<sub>x</sub> emisyonlarının artışına neden olduğu tespit edilmiştir. Karışımlar içerisinde %20 biyodizel karışımı tüm dönme sayılarında en düşük CO emisyonuna sebep olduğu belirtilmiştir. Karışımdaki biyodizel oranı arttıkça SO<sub>2</sub> emisyonunda azalmanın arttığı, beklendiği gibi tespit edilmiştir.

Sahoo vd (2007) yaptıkları çalışmada küçük boyutlu su soğutmalı, direkt püskürtmeli dizel bir motorda Hindistan'da yetiştirilen "polanga" meyvesinin yağının biyodizelini, dizel yakıt No.2'yi ve karışımlarını kullanmışlardır. NO<sub>x</sub> emisyonları motor yüklemesinin doğrudan bir fonksiyonu olduğu, artan yüklemeye yanma odası sıcaklığının arttığı ve bunun da NO<sub>x</sub> emisyonlarını artırdığı ifade edilmiştir. Bununla birlikte birçok çalışmanın tersine biyodizel kullanımı ile NO<sub>x</sub>

emisyonlarında %4 civarında düşme olduğu belirtilmiştir. Bunun nedeni farklı motor geometrisi, sıkıştırma oranı, daha az reaksiyon zamanı ve sıcaklığından kaynaklanabileceği ile açıklanabileceği ifade edilmiştir. Biyodizelin kullanımı ile yanma odası sıcaklığının düşük olması daha düşük egzoz gazı sıcaklığı ile açıklanmıştır. Diğer emisyonlar da ölçülmüş olup biyodizelin içerdiği oksijenden dolayı daha iyi ve kararlı yanmaya bağlı olarak is, CO, HC ve CO<sub>2</sub> emisyonlarında dizel yakıtı göre biraz miktar düşüş gösterdiği ortaya konulmuştur.

Raheman ve Ghadge (2007), tek silindirli, 4 zamanlı, 18:1 sıkıştırma oranlı Ricardo E6 motorda mahua yağı biyodizelini ve dizel yakıt ile karışımlarını %25, 50, 75 ve 100 motor yüklemelerinde 1500 dev/dak dönme sayısında test etmişlerdir. Karışımdaki biyodizel oranının artmasının dizel yakıtı göre yakıt tüketiminde artışa, ısıl verimde ise azalmaya sebep olduğu ortaya konulmuştur. Egzoz gaz sıcaklığı artan yükte beraber tüm yakıtlar için artış göstermekle birlikte belirli bir yük için karışımda artan biyodizel oranı ile de artmıştır. İS ve CO emisyonları biyodizel ve karışımlarında dizel yakıtı göre daha azdır. Bunun nedeni olarak biyodizelin yanmayı kolaylaştıran oksijen içeriği gösterilmiştir. Karışımdaki biyodizel oranı arttıkça NO<sub>x</sub> emisyonlarında artış tespit edilmiş, %100 biyodizel kullanımı ile bu artış miktarı dizel yakıt No.2'ye göre yaklaşık %6 artış gösterdiği belirlenmiştir. Bunun nedeni olarak daha yüksek egzoz gaz sıcaklığı ve NO<sub>x</sub> oluşmasına katkıda bulunan biyodizelin oksijen içeriği gösterilmiştir. Genel olarak yük artışının, yanma odasındaki gaz sıcaklığının artmasına ve dolayısı ile sıcaklığa duyarlı olan NO<sub>x</sub> oluşumunun da arttığı belirtilmiştir. NO<sub>x</sub> emisyonları sıcaklıkla doğru orantılı ve CO ve is ile ters orantılı olduğu ortaya konulmuştur.

Karabektas vd (2007), ham pamuk yağı biyodizelini 30, 60, 90 ve 120 °C'ye ısıtarak tek silindirli, dört zamanlı, doğal emişli, sıkıştırma oranı 18:1 olan dizel bir motorda test etmişlerdir. Ön ısıtmayla biyodizelin yoğunluğu ve viskozitesi düşürülmüş ve bu da yakıt atomizasyon ve yanma karakterini iyileştirmiştir. Biyodizel ile yapılan testlerde en yüksek güç 90 °C'ye ısıtılma ile yapılan deneylerde dizel yakıt No.2'ye göre %1.92 oranında azalma sağlanarak elde edilmiştir. 120°C'a çıkarılan biyodizelin viskozitesi aşırı bir şekilde düşmüş ve bu da enjektör ve yakıt pompasında sızıntılara neden olmuştur. Isıl verim olarak dizel yakıtla karşılaştırıldığında, biyodizel bütün şartlarda dizel yakıtıtan daha yüksek verim sahip olduğu belirtilmiştir. Bu artışa sebep olarak ısıtılan biyodizelin viskozite ve yoğunluğunun düşmesiyle yanmadaki iyileşme

gösterilmiştir. Biyodizelin içerdiği oksijenin daha iyi bir yanma sağlayarak daha düşük CO emisyonu oluşturduğu belirtilmiştir. Biyodizel, genel olarak dizel yakıtla oranla tüm motor hızlarında daha yüksek NO<sub>x</sub> oluşumuna sebep olmuştur. NO<sub>x</sub>'teki bu artış geliştirilen yakıt sprey karakteristiğine, biyodizelin içerdiği oksijene bağlı olarak daha iyi yanma ve silindir içindeki daha yüksek sıcaklık olarak gösterilmiştir.

Tsolakis vd (2007), kanola yağı biyodizeli ve dizel yakıtla karışımlarını tek silindirli, doğal emişli, hava soğutmalı direkt püskürtmeli bir dizel motorda test etmişlerdir. Deneylerde motor dönme sayısı 1500 dev/dak sabit tutularak 20 Nm ve 30 Nm tork üretecek şekilde motor yüklemesi yapılmıştır. Kanola biyodizelinin yakıt içindeki yüzdesi arttıkça CO, is ve HC düşerken her iki durum içinde NO<sub>x</sub> emisyonları artmıştır. Karışımdaki biyodizel miktarının artmasıyla artan yakıt tüketimi biyodizelin ısıl değerinin (37 MJ/kg) dizele göre (42.6 MJ/kg) düşük olması ile açıklanmıştır.

### **3.2.2. Dizel Motorlarda Biyodizel Kullanımının Motor Malzemelerine Etkileri**

Dizel motor üretici firmaları, motorda kullanılacak parçaların malzemelerini standart yakıt olan dizel yakıt No.2 ile uyumlu olacak şekilde seçmektedirler. Bununla birlikte dizel motorlarda kullanılacak alternatif yakıtların motorun parçaları üzerine olumsuz bir etki yapmayacağı alternatif yakıtın özelliklerine, alternatif yakıtın hangi oranda dizel yakıt ile karışım yapıldığına ve motorda kullanılan malzemelerin cinsine bağlı olarak değişebilmektedir.

Dizel motorlar için alternatif bir yakıt olan biyodizelin farklı oranlarda farklı dizel motorlarda kullanımından dolayı motor malzemeleri üzerine etkileri farklı çalışmalarda incelemeye alınmış olmakla birlikte, çalışmalar devam etmektedir (Graboski ve McCormick, 1998; Fosseen, 1995; Proc vd 2006; Thomas vd 2007; Agarwal, 2007; Abdullah vd, 2007; Trakarnpruk ve Porntangjitlikit, 2008).

Biyodizel kullanımı ile elastomer malzemelerde gevreme, büzülme ve şişme gibi fiziksel değişimler olmaktadır. Fiziksel değişimlerin ciddi bir boyutta olup olmayacağı uygulama yerine

de bağılı olarak değişiklik gösterebilir. Örneğin şişen ya da sertliği değişen statik bir conta uzun bir zaman için amacına uygun olarak işlevini sürdürebilir. Bununla birlikte dinamik uygulamalarda şişme, sürtünme ve aşınmanın artmasıyla sonuçlanabilir.

Biyodizelin yakıt olarak kullanıldığı sistemlerde biyodizelle sürekli temas halinde olan hortumlar, contalar, keçeler, yapıştırıcı maddeler ve plastiklerin özellikleri değişebilmektedir. Biyodizel yakıtlar nitril kauçuk bileşenleri, polipropilen, polivinil ve tygon malzemeleri üzerinde olumsuz etkileri bulunmaktadır (Graboski ve McCormick, 1998). Biyodizelin özelliklerine bağılı olarak kullanılmasının ortaya çıkarabileceği bazı sorunlar, biyodizelin dizel yakıt No.2 ile düşük oranlarda karıştırılarak kullanılması ile azaltılabilir veya tamamen giderilebilir. Literatürdeki çalışmalar, %20 ve daha düşük oranlarda biyodizel karışımlarının yakıt olarak kullanıldığı motorlarda veya sistemlerde malzeme uyumluluk sorunlarının düştüğünü ortaya koymaktadırlar (Bickel vd, 2000; Terry, 2005).

Knothe ve Steidley (2005) özellikle düşük kükürtlü dizel yakıt No.2'nin yağlama özelliğinin düşük olmasından dolayı aşınmaların azalması için düşük oranlarda standartlara uygun biyodizel ilavesi üzerine çalışma yapmışlardır. Kaul vd (2007) yasal sınırlamalardan dolayı düşük kükürtlü ve yüksek setan sayılı dizel yakıtların yağlama özelliklerinin kötüleşmesinden dolayı az oranda biyodizelin yakıtın yağlama özelliğini iyileştireceğini belirterek, motorda farklı parçaların uzun süre (300 gün) statik daldırma yöntemi ile biyodizel yakıt ile uyumlu olup olmadığı üzerine çalışma yapmışlardır. İncelemeye alınan biyodizellerden birisi içerisine daldırılan metal parçaların dikkate değer korozyona uğradığı, bununla birlikte diğer biyodizellere daldırılan parçalarda ya hiçbir değişiklik olmadığı veya çok az bir değişim olduğu ortaya konulmuştur. Bu da biyodizelin özelliklerinin malzemeye etkilerinde oldukça önemli bir yere sahip olduğunu gösterir.

Hem otomotiv firmaları hem de bu firmalara yakıt sistemleri üreten firmaların da bu konuda araştırmaları bulunmaktadır. Hangi motorda biyodizel kullanılacak ise ilgili firmanın tavsiyeleri dikkate alınmalıdır. Çünkü farklı firmalar aynı görevi yapan bir parça için farklı malzemeler kullanabilmektedir. Birçok otomotiv firması, standartlara uygun biyodizel yakıtın %5 oranında dizel yakıtı ilavesi ile kullanılmasını garanti kapsamında almaktadır. Örneğin Mercedes – Benz

USA, 19 Ocak 2007 tarihi itibarı ile, ASTM 6751 standardına uygun biyodizelin %5 oranında dizel yakıtta karıştırılarak ortak yakıt hatlı yakıt sistemlerine sahip dizel motorlarda kullanılmasına izin vermektedir. Yalnız oksidasyon kararlılığının EN 14112 metoduna göre 6 saat olma şartı belirtilmiştir (WEB 2, 2008).

Biyodizel kullanımı ile motor malzemelerinde oluşabilecek etkiler ve arızalar ile ilgili başlıca yakıt sistemleri üreten Delphi, Bosch, Denso, Siemens VDO ve Stanadyne firmalarının ortak bildirisini niteliğindeki bilgiler Tablo 3.3'te verilmektedir (WEB 3, 2008). Bosch firması, EN 590 standardına uygun dizel yakıtta, hacimsel olarak en fazla % 5 oranında EN 14214 standardına uygun biodizelin ilave edilmesine izin vermektedir. Bununla birlikte karışımın da aynı zamanda EN 590 standardına uygun olması zorunluluğu getirilmektedir. Bosch firmasının uygun olmayan özelliklere sahip biyodizel yakıtların yakıt sistemlerine olumsuz etkileri üzerine tespitlerinden bazıları Şekil 3.2'de gösterilmektedir. Ayrıca biyodizelin hangi malzemelere hangi oranda etkisinin olacağı üzerinde çalışmalar yapılarak, her bir parçanın üretildiği malzeme bilinmesi durumunda olumsuz bir etki olup olmayacağı önceden tahmin edilebilmektedir. Biyodizelden olumsuz yönde etkilenebilecek parçaların daha dayanıklı malzemelerden üretilen parçalarla değiştirilmesi mümkündür. ABD'nin Ulusal Biyodizel Kuruluşu (National Biodiesel Board) malzemelerin cinsine bağlı olarak biyodizelin malzemeler üzerine etkilerini gösteren sınıflandırma yapmıştır (WEB 4, 2008).

Terry (2005) dizel bir motor yakıt püskürtme pompası sızdırmazlık elemanının, yüksek oranda oksitlenmiş soya yağı biyodizelinin %20 oranında karışımının kullanılması ile 100 saat sonrasında sızdırmazlığını kaybettiğini tespit etmiştir (Şekil 3.3). Yine uygun olmayan biyodizelin %20 oranında karışımının 300 saat kullanımı ile metallerde oluşan aşınmaya örnek bir püskürtme pompası yüksek basınç valfinin yüzeyindeki çinko kaplamanın bozulması Şekil 3.4'da gösterilmektedir (WEB 5, 2008). Genel olarak 1993'den önce üretilen motorlarda uzun zaman biyodizel ile temas edince etkilenecek olan malzemeler bulunabilmektedir. 1993'den sonra üretilen motorlar ve tekrar yapılan parçalar genelde biyodizel ile uyumlu malzemeler içermektedir (Tyson, 2001). Dizel yakıt depolamak için tasarlanan tankların çoğu problemsiz olarak biyodizel depolamada da kullanılabilir.

**Tablo 3.3.** Biyodizel yakıtların motor malzemelerine etkileri ve oluşturduğu arızalar (WEB 3, 2008)

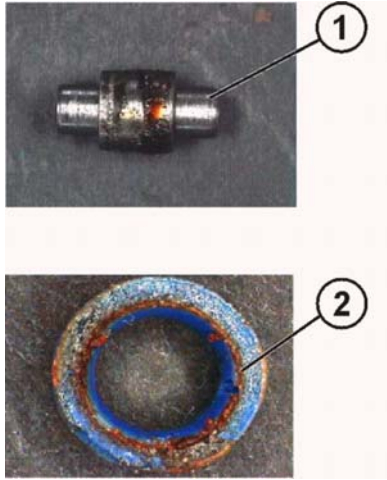
<b>Yakıt Karakteristiği</b>	<b>Etkiler</b>	<b>Oluşan Arızalar</b>
Biyodizel -YAME (Genel)	Bazı elastomerlerde yumuşama, şişme ya da sertleşme ve çatlama  Dizel yakıt kullanımından dolayı oluşan tortuların çözülmesi ve hareketlenmesi	Yakıt kaçakları  Filtre tıkanması
Biyodizel içerisinde kalan serbest metanol	Aliminyum ve çinko elemanlarda korozyon oluşumu  Düşük parlama sıcaklığı	Yakıt püskürtme sistemi elemanlarında korozyon
Biyodizel üretiminden kalan kimyasallar	Potasyum, sodyum ve su sertliği (alkali toprak metalleri) olması  Serbest yağ asitleri olması çinko gibi demir olmayan elemanlar üzerinde korozyon oluşumunu hızlandırması  Organik asitlerle tuz oluşumu (sabunlar)  Çökelti oluşumu	Filtre tıkanıklığı  Yakıt püskürtme sistemi elemanlarında korozyon  Filtre tıkanıklığı  Hareketli parçalarda yapışma
Serbest Su	Biyodizelin yağ asidi ve metanola dönüşmesi  Korozyon  Bakteri oluşumuna sebep olma  Yakıtın elektrik iletkenliğini artırma	Yakıt püskürtme sistemi elemanlarında korozyon  Filtre tıkanıklığı
Serbest Gliserin ve mono-, di- and tri-gliseritler	Demir olmayan metallerde korozyon oluşumu  Selüloz filtrelerde şişkinlik  Hareketli parçalarda tortu oluşumu ve reçineleşme	Filtre tıkanıklığı  Enjektörlerde koklaşma
Yüksek Elastisite Modülü	Püskürtme basıncı artışı	Erken servis bakımı
Düşük sıcaklıkta yüksek viskozite	Distribütör tipi pompalarda bölgesel olarak aşırı ısı üretimi  Parçalarda aşırı gerilmelerin oluşumu	Yakıt akışında problemler Pompada sıkışma, eleman sarması v.b. Erken hurdaya çıkma Zayıf atomizasyon
Katı pislikler, tortu ve parçacıklar	Potansiyel yağlama problemi	Erken servis bakımı Enjektör oturma yüzeyinde aşınma Enjektörlerde tıkanıklık
Biyodizelin uzun depolama süresince ortaya çıkan korozif asitler	Bütün metal parçaların korozyonu	Yakıt püskürtme parçalarının korozyonu
Depolama sırasında oluşan polimerizasyon ürünleri	Depozit oluşumu, tortulaşma	Yakıt filtresinde tıkanma  Sıcak bölgelere yakın alanlarda çözünebilir polimer ürünlerinin reçineleşme oluşumu



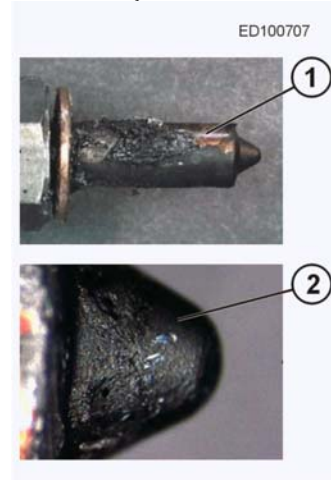
a) Ortak yakıt yolu sisteminin yüksek basınç pompası bileşeninde tortu birikimlerine sahip radyal mili geçesi bileşeni



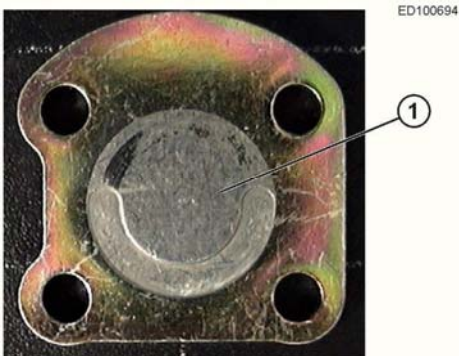
b) Ortak yakıt yolu sisteminin yüksek basınç pompası bileşeninde tortu birikimlerine sahip eksantrik mil bileşeni



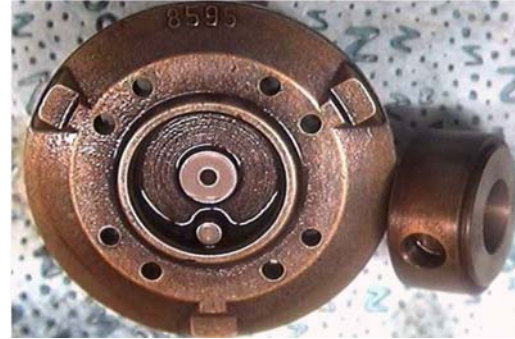
c) Bağlantı parçasında (1) ve silindir kafasının sızdırmazlık halkasında (2) tortu birikimleri



d) Enjektör borusunda (1) ve enjektör ucunda (2) tortu birikimleri.



e) Eskimiş biyodizel yakıttaki etkili yapı bileşenleri (eskitme asitleri) nedeniyle, korozyona maruz kalmış kapağın alın yüzeyi (1)



f) Eksantrik kasnaktaki ve ayar sürgüsündeki katmanlar ve reçineleşmeler

**Şekil 3.2.** Uygun olmayan özelliklere sahip biyodizel yakıtların yakıt sistemlerine olumsuz etkileri (Bosch Parça Tamir Kılavuzu, 2008)





**Şekil 3.3.** Bir püskürtme pompası sızdırmazlık elemanının bozulmuş hali



a) Dizel Yakıt No.2



b) %20 biyodizel karışımı

**Şekil 3.4.** %20 oranında biyodizel kullanımında bir püskürtme pompası yüksek basınç valfinin yüzeyindeki çinko kaplamanın bozulması

Bakır, kurşun, kalay ve çinko gibi metaller motor parçalarının bileşiminde bulunabilmektedir (pirinç, bronz v.b). Bu metaller dizel ve biyodizel yakıtın oksidasyon kararlılığını olumsuz etkileyerek oksidasyonu hızlandırabilir ve potansiyel olarak yakıt bileşenlerinin bazılarıyla reaksiyona girdiği zaman tuzlar, jeller ve yakıtta çözünmez tortular oluşturabilirler. Bundan dolayı biyodizel uyumluluğu için motor aksamlarında bakır borular, pirinç regülatörler, bakır teçhizatlar, kurşun lehimler ve çinko astarlardan sakınılmalıdır. Yakıt ve malzeme uyumsuzluğu durumunda genellikle yakıt ya da teçhizatlar renk değiştirir ve çözünmeyen tortular oluşarak yakıt filtreleri tıkanabilir. Biyodizelin yakıt olarak kullanımı sonucu etkilenmiş olan motor veya yakıt sistemi aksamlarına ait donanımların paslanmaz çelik, karbon çeliği ve alüminyum içeren parçalarla değiştirilmesi daha büyük problemlerin ortaya çıkmasını önleyecektir (Tyson, 2001).

Biyodizelin kullanımının malzeme üzerine etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada (Terry, 2005) çalışma için hazırlanan çokça oksitlenmiş biyodizel ve biyodizel karışımları oksitlenmemiş biyodizel ve biyodizel karışımlarına göre farklı fiziksel ve kimyasal karakteristiklere sahip oldukları tespit edilmiştir. Oksitlenmiş biyodizeller ve karışımlarının yakıt filtre tıkanmasına sebep olduğu tespit edilmiştir.

### **3.2.3. Dizel Motorlarda Biyodizel Kullanımının Motor Titreşim ve Gürültüsüne Etkileri**

Dizel motorlarda titreşim ölçümleri özellikle arızaların teşhisinde önemli bir analiz yöntemidir. Bu konuda birçok detaylı çalışmalar bulunmaktadır (Ajovalasit ve Giacomini, 2003; Liu ve Randall, 2005; Carlucci vd, 2006; Wu ve Chen, 2006; Wu ve Liu, 2007). Genel olarak biyodizel kullanımı ile dizel motorda yanma gürültüsünün azaldığı bilgisi bulunmakla birlikte (Selim vd, 2003; Bao ve He, 2006; Tsolakis vd 2008; Selim vd, 2008), motor titreşiminin değişimi ile ilgili detaylı bir çalışma bulunamamıştır.

## BÖLÜM 4

### BİYODİZEL ÜRETİMLERİ ve ÖZELLİKLERİ

#### 4.1. Biyodizel Üretim Ekipmanları ve Teknikleri

Biyodizel üretim çalışmaları başlıca iki boyutta gerçekleştirilmiştir. Birincisi, hem ön çalışma niteliğinde hem de biyodizel kalite ve üretim optimizasyonu parametrelerinin çalışıldığı küçük ölçekli olup cam malzemeler ile yapılmıştır. İkinci çalışma ise küçük ölçekte elde edilen bilgiler ışığı altında dizel motor test işlemleri için gerekli miktarda biyodizeli üretmek için paslanmaz çelikten yapılmış bir reaktörde büyük ölçekte üretim çalışmalarıdır.

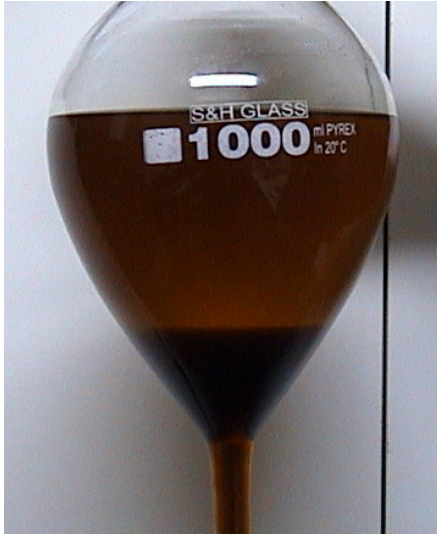
Bir litre veya daha az miktarlarda biyodizel üretimlerini içeren küçük ölçekli çalışmalarda üç boğazlı bir veya iki litre hacimli cam balonlar, termometre, geri soğutucu, manyetik karıştırılmalı ısıtıcı, su soğutucusu, vakum pompası ve hassas teraziler kullanılmıştır (Şekil 4.1). Düzenekte, üç boyunlu bir balon içerisinde bulunan örnek, manyetik karıştırılmalı bir ısıtıcı ile hem karıştırılmış hem de ısıtılmıştır. Orta boğaza, su soğutucusuna bağlanmış bir geri soğutucu bağlanarak reaksiyon sırasında buharlaşan alkolün balona geri dönmesi sağlanmıştır. Yan boğazlardan birisine bir termometre yerleştirilerek reaksiyon sıcaklığı devamlı kontrol edilmiş, diğer boyun ise reaksiyon devam ederken pipet ile numune almak için kullanılmıştır. Şekil 4.1’de ayrıca serbest yağ asitliği ölçmek için gerekli çözeltiler ve santrifuj cihazı da görülmektedir.

Biyodizel üretimi sırasında gerçekleştirilen işlemler; alkolle katalizörün karıştırılması, bu karışımın yağla reaksiyona sokulması, biyodizel – gliserin faz ayırımı, biyodizelin yıkama ve kurutma işlemleridir. Karıştırma işlemi sonlandırıldıktan sonra, karışım biyodizel ve gliserinin faz ayrışmasının gerçekleşmesi için ayırma hunisine alınmış ve tam faz ayrışmasının gerçekleşmesi için en az sekiz saat ayırma hunisinde bekletilmiştir. Bu süre sonunda faz ayrışmasının gerçekleşmesi (Şekil 4.2a) ile biyodizel üretiminde bir yan ürün olan gliserin dibe çökmüş ve daha düşük yoğunluklu biyodizel ise üst kısımda kalmıştır. Dibe çöken gliserinin alınmasından (Şekil 4.2b) sonra, biyodizelin içerisinde kalması muhtemel gliserin, reaksiyona girmemiş alkol ve katalizör gibi kalıntıları temizlemek için biyodizel, hacimce %30’u kadar 55°C

sıcaklıkta saf su ile genel olarak üç defa yıkama işlemine tabi tutulmuştur. Her yıkamadan sonra karışım, biyodizel içindeki kalıntıların su ile birlikte dibe çökmesi için tekrar askıya alınmış ve en az sekiz saat bekletilmiştir (Şekil 4.3). Daha sonra su, ayırma hunisinin altından alınmıştır. Biyodizel ise ayrı kaba alınarak içinde az oranda kalma ihtimali olan alkol ve suyu uzaklaştırmak için sıcaklığı 100 °C'nin üzerine çıkarılmıştır. Bu işlem vakum pompası kullanılarak daha düşük sıcaklıklarda da gerçekleştirilebilmiştir.



**Şekil 4.1.** Küçük ölçekte biyodizel üretimi için düzenek (Su soğutucusu, üç boğazlı balon, geri soğutucu, manyetik karıştırıcı ısıtıcı, serbest yağ asitliği ölçümü için hazırlanan çözeltiler, santrifüj, hassas teraziler, vakum pompası)



(a)



(b)

**Şekil 4.2.** (a) Biyodizel ve gliserin faz ayrımı, (b) Gliserinin alınması



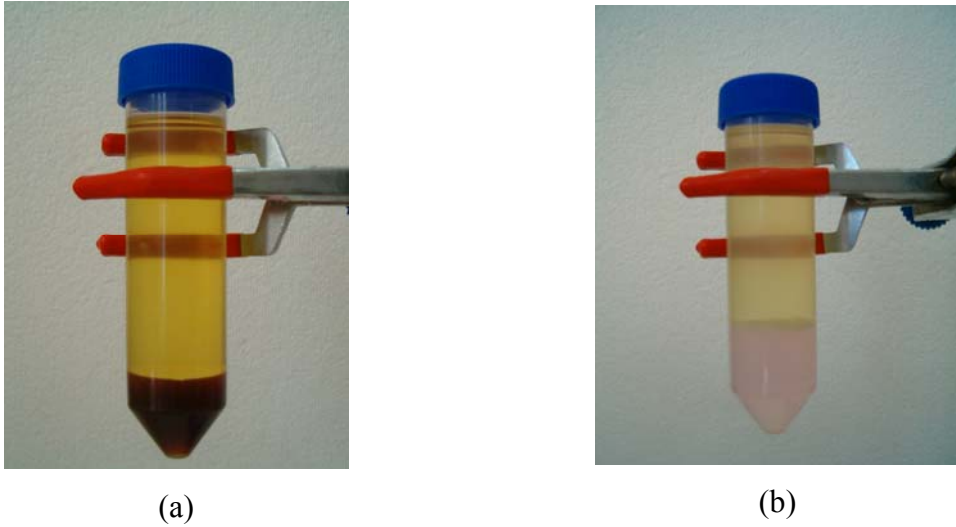
(a)



(b)

**Şekil 4.3.** Yıkama işlemine tabi tutulan biyodizel  
(a) Faz ayrımından önce (b) Faz ayrımından sonra

Küçük ölçekli optimizasyon çalışmalarında, bu tarz ayırışma için bekleme yerine, örneklerin (20 ml – 40 ml) 4100 dev/dak dönme sayısına sahip santrifüj cihazında faz ayırımları hızlı bir şekilde gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.4).



**Şekil 4.4.** Santrifüj ile (a)biyodizel-gliserin ayırışması ve (b) biyodizel su ayırışması

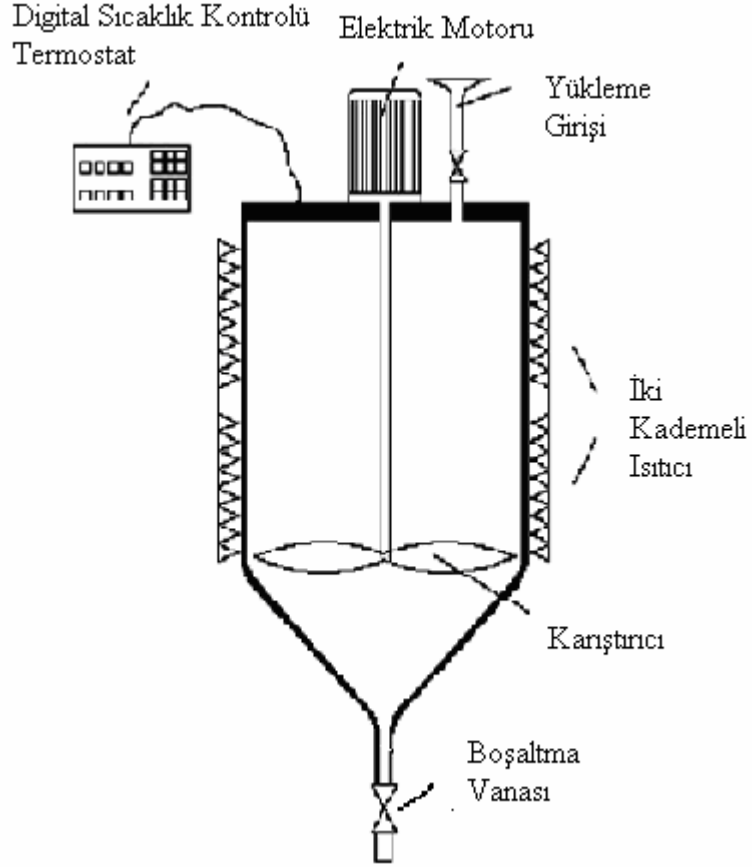
Motor performans ve emisyon testlerinde kullanılacak miktarlarda büyük ölçekte biyodizel üretimi için 28 litre iç hacme sahip daha önce tasarımı yapılarak imal ettirilen paslanmaz çelikten bir reaktör kullanılmıştır (Şekil 4.5). Reaktör üretim haznesi cidardan çift kademeli elektrikli ısıtma özelliğine sahiptir. Reaktör içerisindeki karıştırıcı, elektrik motoru vasıtasıyla 900 dev/dak'lık etkin bir karıştırma sağlayabilmektedir. Dijital termostat ile karışım istenilen sıcaklıkta tutulabilmektedir. Alkol ve katalizör reaktör dışında cam balonlar içinde karıştırılarak alkol-katalizör karışımı hazırlanmış, yağın ve karışımın ısıtılması ve karıştırılması reaktörde gerçekleştirilmiştir. Faz ayırımı için bekleme işlemi reaktörde yapılmış, tabana çöken gliserin alttan alındıktan sonra, reaktöre yukarıdan saf su ilave edilerek yıkama yapılmıştır. Yıkama suyu ile biyodizelin ayrılma işlemi de bu reaktörde olmuştur. Bu işlem üç defa gerçekleştirilmiştir. Daha sonra biyodizel sıcaklığı 100°C üzerine çıkarılarak su ve alkolden arındırılmıştır. Biyodizel filtrelenerek motor performans ve emisyon testlerinde kullanılmak üzere depolanmıştır.



(a)



(b)



(c)

**Şekil 4.5.** Biyodizel (a) Reaktörün dış görünümü, (b) Reaktör karıştırıcısı, (c) Reaktörünün şematik görünüşü

Atık yağ ve sabun stoklarından biyodizel üretimi ham yağlardan biyodizel üretiminden farklılıklar göstermektedir. Öncelikle atık yağ ve sabun stokları ısıtılarak içlerinde bulunan suyun ve daha sonra filtre kağıdı kullanılarak filtre edilerek içindeki yabancı maddelerin uzaklaştırılması sağlanmıştır. Bununla birlikte, bu kaynakların serbest yağ asitlik değerleri yüksek olduğu için doğrudan baz katalizörlerle esterleştirme işlemine tabi tutulmamıştır. İki basamaklı işlem gerçekleştirilmiştir: önce asit katalizör kullanımı ile serbest yağ asitliği düşürülmüş, daha sonra baz katalizörle işlem tamamlanmıştır.

Tütün tohum yağının ticari olarak piyasada bulunmamasından dolayı, Denizli’de tarlalardan toplattırılan tütün tohumlarından önce dietileter kullanarak yağ çıkarma işlemi yapılmıştır. Parçalamadan sonra Makine Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında bulunan hem soğuk hem de sıcak presleme ile yağ çıkarma işlemi de özel bir aparat ile gerçekleştirilmiş olmakla birlikte, presleme yöntemi ile yağ çıkarma işlemi pek başarılı olmamıştır. Çıkarılan yağ miktarı çok düşük seviyelerde kalmıştır. Her ne kadar çok sert ve dayanıklı olan sert kabuğu kırılrsa da presleme ile yağ çıkarma ile alınan yağ oranı çok düşük kalmıştır. Bu yüzden proje kapsamında ihtiyaç duyulan yağ çözücü kimyasal madde ile ekstraksiyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Çözücü kimyasal madde olarak heksana göre buharlaşma sıcaklığı daha düşük olan dietileter tercih edilmiştir. Büyük ölçekte yağ çıkarmak için imalatı yapılan yağ çıkarma ünitesi Şekil 4.6’da gösterilmektedir. Yağ çıkarmadan önce tohumlar mekanik laboratuvarında bulunan fırında kurutulmuş ve Şekil 4.7’de gösterilen değirmende öğütülmüştür.



**Şekil 4.6.** Yağ çıkarma ünitesi





**Şekil 4.7.** Tohumu parçalama için kullanılan değirmen

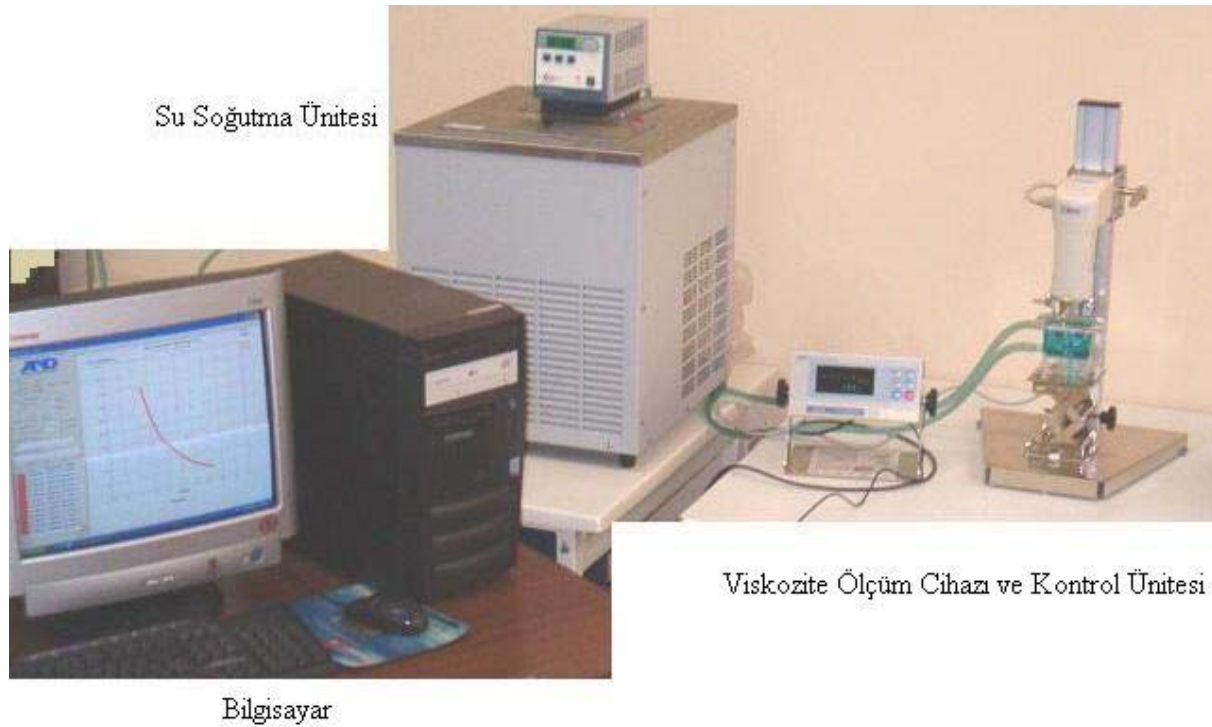
Yağ çıkarma işlemindeki aşamalar Şekil 4.8’de gösterilmektedir. Tohumlar önce bir değirmen ile parçalanarak, yağ çıkarma ünitesine bir kumaş içerisinde yerleştirilmiştir. Tohumların üzerine yağ çözücü kimyasal olarak dietil eter eklenmiştir. Kırılmış tohumlar üzerine koyulan dietil eter sızdırmaz bölüm içinde bir süre bekletilerek yağın tohumdan ayrılması sağlanmıştır. Daha sonra yağ ve eter karışımı vana yardımıyla alt bölme alınmıştır. Burada elektrikli ısıtıcılar vasıtasıyla içerideki karışımın ısınması sağlanmıştır. Dietil eterin buharlaşma sıcaklığı yaklaşık 37 °C’dir. Bu yüzden düşük sıcaklıkta buharlaşan eter üst kısımda bulunan vana yardımıyla basınçla dışarı alınmıştır. Ünitenin dışında kurulan sistemde spiral soğutucular yardımıyla eterin yoğuşması sağlanmış ve geri kazanılmıştır. Daha sonra alt kısımda kalan tütün tohumu yağı vanadan alınarak filtre kâğıtlarıyla süzülmüştür. Halen içerisinde bir miktar eter olabileceği ihtimali ile filtrelenen tütün tohum yağı tekrar ısıtılarak içerisinde bulunan eter tamamen uzaklaştırılmıştır. Daha sonra tütün tohum yağı tekrar filtreden geçirilip bidonlara konulmuştur.

Proje çalışmalarında biyodizel üretimi için optimum üretim parametreleri üzerine çalışmalar yapılmıştır. Başlıca incelemeye alınan üretim parametreleri yağ cinsi, alkol tipi ve miktarı, katalizör tipi ve miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve zamanı ve reaksiyon maddelerinin karıştırma hızı olmuştur.



**Şekil 4.8.** Tütün tohumundan yağ çıkarma işleminin safhaları a) Tohum haznesinin boş şekli, b) Tohumların haznede kalmasını sağlayan tülün hazneye yerleştirilmesi, c) Tohumun hazneye konulması, d) Tohumların tül ile örtülmesi, e) Tohumlara dietil eterin eklenmesi, f) Hazne kapağının kapatılması.

Üretilen biyodizellerin laboratuvarımızda bulunan imkanlar ile sadece yoğunluk ve viskoziteleri ölçülebilirken, TS EN 14214 standardında geçen bütün özelliklerin tespiti çoğunlukla Tübitak MAM'inde yaptırılmıştır. Biyodizellerin yoğunluk ölçümleri laboratuvarında piknometre kullanılarak yapılmıştır. Viskozite ölçümleri ise bir bilgisayara bağlanan AND marka SV-10 tipi 'Tuning-Fork' Titreşim Metodu ile ölçüm yapan bir viskozimetre cihazıyla 5-50°C sıcaklıklar arasında gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.9'de ölçümlerde kullanılan viskozi ölçüm düzeneği gösterilmektedir. Viskozite ölçümü yapılacak olan numune 10 ml'lik özel kaba konduktan sonra viskozimetrenin özel çift cidarlı kabına yerleştirilmektedir. Daha sonra soğutma ünitesinin hortumlarının bağlı olduğu çift cidarlı kap soğutulmaktadır. Numune içine ölçüm yapacak olan sensör levhalarla birlikte cihazda bulunan termoelamanda daldırılmaktadır. Böylece sıcaklığa bağlı olarak viskozite değişimi cihazın paket programı sayesinde bilgisayara aktarılmaktadır.



Şekil 4.9. Viskozite ölçüm düzeneği

## 4.2. Biyodizel Üretimleri ve Özellikler

Proje kapsamında biyodizel üretimlerinde ham ve rafine kanola yağları, tütün tohum yağı, atık kızartma yağları ve sabun stokları kullanılmıştır. Bu kısımda bu hammaddelerden biyodizel üretimi ve üretilen biyodizellerin özellikleri hakkında bilgi verilmektedir.

### 4.2.1. Kanola Yağından Biyodizel Üretimi ve Özellikleri

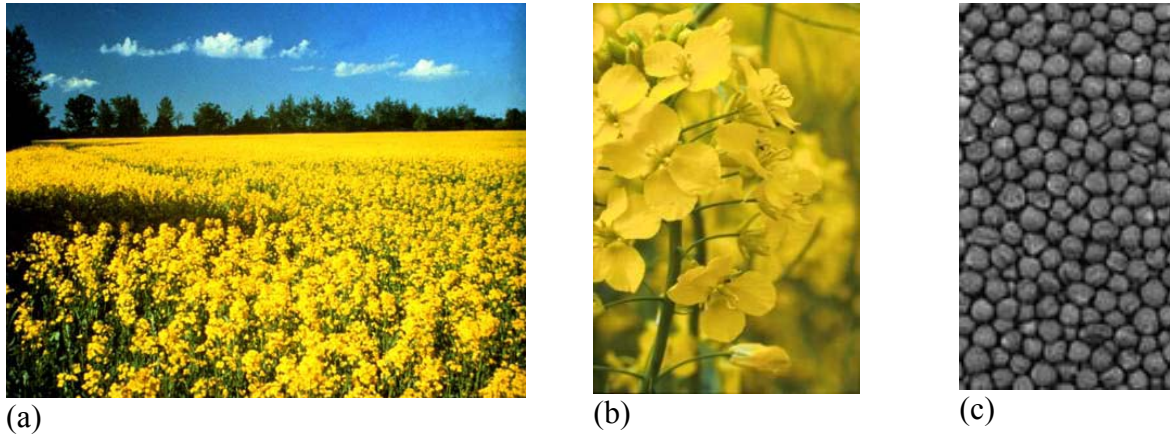
Kanola, yağlı tohum bitkisi olarak yetiştirilen ve tohumunda %40-45 oranında yağ bulunan bitkisel yağ üretimi açısından oldukça önemli bir bitkidir (Kolsarıcı vd, 2005; Nas vd, 2001). Kanola bitkisi kışlık ve yazlık olarak yetiştirilebilmektedir. Kanola ülkemize Balkanlardan gelen göçmenler tarafından kolza adı ile 1960'lı yıllarda getirilmiş olup ilk olarak Trakya'da ekilmiştir. Fakat getirilen kolzanın yağında insan sağlığına zararlı erüsik asit, küspesinde de hayvan sağlığına zararlı glukosinolat bulunması nedeniyle 1979 yılında ekimi yasaklanmıştır (Süzer, 2004). Daha sonraki yıllarda zararlı maddeler içermeyen türlerinin geliştirilmesi ile ülkemizde de

bitkisel yağ açığını kapatmak amacıyla kanola tarımının yaygınlaşması için çalışmalar yapılmaya başlanılmıştır. Kanola yağının yüksek erüsik asitli, düşük erüsik asitli ve sıfır erüsik asitli olmak üzere üç genel tipi tanımlanmaktadır. Yenilebilir kanola yağında erüsik asitin olmaması gerekmektedir (Nas vd, 2001).

Kanola ekimi Trakya-Marmara, Ege, Güneydoğu Anadolu, Marmara, Orta Anadolu ve Karadeniz Bölgelerinde 15 Eylül-15 Ekim tarihinde yapılmaktadır. Yazlık kanola daha çok ılıman iklim bölgeleri olan Ege ve Akdeniz de yetiştirilmektedir. Ülkemizde halihazırda kanola ekimi çok yaygın olarak yapılmamakla birlikte, teşvik ve destekler ile kanola tarımı yaygınlaştırılmaya çalışılmaktadır. Bir hektar araziden 2700-3000 kg civarında kanola tohumu alınabilmektedir. Tohumlardan yağ çıkarıldıktan sonra kalan kanola küspesi % 30'un üzerinde protein içerdiğinden iyi bir hayvan yemi olarak kullanılabilir (Öğüt ve Oğuz, 2005). Buna ek olarak kışlık kanola bitkisi nisan ayından hasadının yapılacağı temmuz ayına kadar dört ay boyunca çiçekli olmasından dolayı arıcılık ve bal sektörü için de önemli bir bitkidir (Süzer 2004). Kanola değerli küspesi ve hektar başına 1000 kg'ı aşan yağ verimi ile dünya yağ piyasasında ticari açıdan çok önemli bir yere sahip olmakla birlikte, içerdiği doymuş ve doymamış yağ asitlerinin oranları ve yapıları itibarı ile biyodizel üretimine en uygun hammaddelerden biridir. Dünya biyodizel üretimi hammaddelerinin büyük bölümünü kanola yağı oluşturmaktadır (Körbitz, 2002). Şekil 4.10'da kanola tarlası, çiçeği ve tohumunun resimleri gösterilmektedir.

Bu proje kapsamında biyodizel üretimi için Manisa'da bulunan Yonca Yağ fabrikasından ithal kanola tohumundan elde edilen hem ham hem de rafine edilmiş kanola yağı temin edilmiştir. Ayrıca hem aynı fabrikadan hem de Trakya bölgesinden kanola tohumu da temin edilmiştir. Proje kapsamında üzerinde çalışılan rafine ve ham kanola yağlarının yağ asidi kompozisyonları Tablo 4.1'de verilmektedir.

Hem ham kanola hem de rafine kanola yağlarından biyodizel üretim işlemleri gerçekleştirilmiştir. Rafine kanola yağı, ham yağın rafinasyon ile birçok yabancı maddeden arındırıldığı ve çok düşük serbest yağ asitlik değerine (< 0.2 mgKOH/g) sahip olduğu için doğrudan alkali katalizör kullanılarak yüksek bir oranda (kütlece %97) biyodizele dönüştürülmüştür.



Şekil 4.10. Kanola (a) tarlası, (b) çiçeği ve (c) tohumu

Tablo 4.1. Kanola yağlarının yağ asidi kompozisyonları (% kütle)

Yağ Asidi	Rafine Kanola	Ham Kanola
Kaprilik (8:0)	0	0,028
Kaprik (10:0)	0	0,142
Laurik (12:0)	0	0,021
Miristik (14:0)	0,052	0,054
Palmitik (16:0)	4,141	4,272
Palmitoleik (16:1)	0,203	0,191
Stearik (18:0)	1,911	1,890
Oleik (18:1)	58,9	59,601
Linoleik (18:2)	20,569	18,980
Linolenik (18:3)	9,336	9,696
Araşidik (20:0)	0,630	0,601
Gadoleik (20:1)	1,349	1,197
Behenik (22:0)	0,372	0,356
Erusik (22:1)	0,058	0,074
Diğerleri	2,479	2,897

Ham kanola yağının da serbest yağ asitlik değeri 0.7mg KOH/g gibi küçük olduğu için baz katalizör ile işlem yapıldığı halde biyodizel dönüşüm verimi %90'a düşmüştür. Bunun en önemli sebebi ham yağ içerisinde trigliserit olmayan başka maddeler bulunmasıdır. Bunlar reaksiyon sonunda gliserin ile birlikte çökelmiştir. Ayrıca, biyodizel dönüşümünden sonra Orkide Yağ

Fabrikasından (İzmir) temin edilen özel bir ağartma toprağı ile ham kanola yağı biyodizelinin rengi bir miktar daha açılmıştır. Rafinasyon işleminde de ham yağdan %10'lara varan bir oranda azalma olmasından dolayı ham kanola yağından biyodizel üretiminde ester dönüşüm oranı olarak %90 düşük bulunmamaktadır. Şekil 4.11'de ham kanola yağı ve biyodizelinin resimleri verilmektedir.



**Şekil 4.11.** Ham kanola yağı (HKY- solda) ve biyodizeli (HKYME - sağda)

Kanola tohumundan kütle bazında yaklaşık %42-44 oranında yağ çıkarılabilmektedir. Yonca yağ fabrikası tarafından kanola tohumundan yağ çıkarma işleminden sonra kalan küspede yapılan analizde %1,6 yağ, %33 ham protein, %15,5 ham selüloz ve %6,6 kül bulunduğu tespit edilmiştir. Firmanın, bu küspenin tonunu yaklaşık 300 YTL'ye hayvan yemi olarak satabildiği bilgisi alınmıştır.

Tablo 4.2 ve 4.3'te de rafine ve ham kanola yağından üretilen biyodizellerin Tübitak MAM'inde tespit ettirilen TS EN 14214 standartlarında geçen özellikleri verilmektedir. Şekil 4.12'te rafine kanola yağı (RKY) ve biyodizelinin (RKYME) sıcaklığa bağlı dinamik viskozite değişimleri dizel yakıt No.2 yakıtın viskozite değişimi ile karşılaştırılmaktadır. Biyodizel farklı

sıcaklıklarda dizel No.2 yakıtı yakın bir değişim göstermekle birlikte, yağ ile biyodizelinin viskoziteleri arasındaki fark sıcaklık azaldıkça artmaktadır.

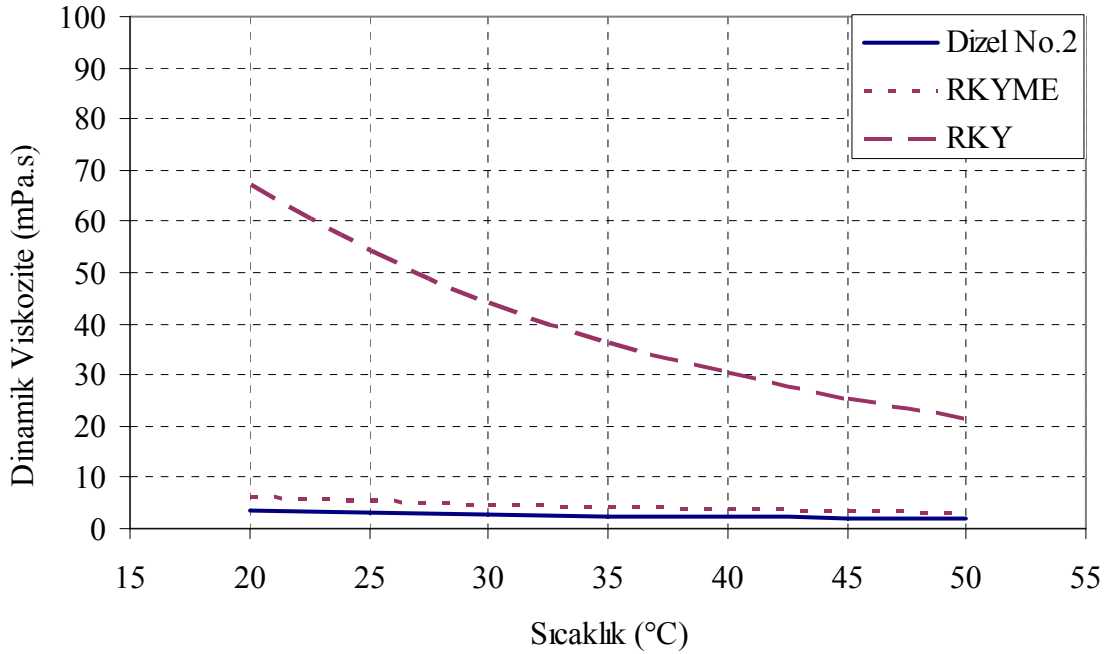
**Tablo 4.2.** Rafine kanola yağı biyodizelinin (RKYME) özellikleri

Özellik	Birim	Analiz Sonucu	TS - EN 14214 Sınırlar		Test Metodu
			Min.	Mak.	
Ester muhtevası	% (kütle)	97,2	96,5	-	EN 14103
Yoğunluk (15 °C'de)	kg/m <sup>3</sup>	884,4	860	900	ISO 12185
Viskozite (40 °C'de)	mm <sup>2</sup> /s	4,526	3,50	5,00	EN ISO 3104
Parlama Noktası	°C	177,6	120	-	EN ISO 3679
Kükürt muhtevası	mg/kg	25	-	10,0	ISO 20846
Karbon kalıntısı (%10 damıtma kalıntısında)	% (kütle)	0,003	-	0,30	EN ISO 10370
Setan sayısı		54,3	51.0	-	EN ISO 5165
Sülfatlanmış kül muhtevası	% (kütle)	0.0006		0,02	ISO 3987
Su muhtevası	mg/kg	327,5		500	EN ISO12937
Toplam kirlilik	mg/kg	7,23		24	EN 12662
Bakır şerit korozyonu (50 °C'de 3saat)	derece	1A	1		EN ISO 2160
Oksidasyon kararlılığı (110 °C'de)	h	2,6	6,0	-	EN 14112
Asit sayısı	mg KOH/g	0,48	-	0,50	EN 14104
İyot sayısı	g iyot/100g	122	-	120	EN 14111
Linolenik asit metil esteri	% (kütle)	9,3	-	12,0	EN 14103
Çoklu doymamış (>= 4 çift bağ) metil esterleri	% (kütle)	0,0	-	1	EN 14103
Metanol muhtevası	% (kütle)	0,001	-	0,20	EN14110
Monogliserit muhtevası	% (kütle)	0,64	-	0,80	EN 14105
Diğliserit muhtevası	% (kütle)	0,13	-	0,20	EN 14105
Trigliserit muhtevası	% (kütle)	<0,04	-	0,20	EN 14105
Serbest gliserol	% (kütle)	0,01	-	0,02	EN 14105
Toplam gliserol	% (kütle)	0,19	-	0,25	EN 14105
Grup I metaller (Na+K)	mg/kg	<1,5	-	5,0	EN 14108 EN 14109
Grup II metaller Ca+Mg)	mg/kg	<1	-	5,0	EN 14538
Fosfor muhtevası	mg/kg	3,6	-	10,0	EN 14107
Soğuk filtre tıkanma noktası SFTN	°C	-8	-	+5 (Yaz) -15 (Kış)	EN116

**Tablo 4.3.** Ham kanola yağı biyodizelinin (HKYME) özellikleri

Özellik	Birim	Analiz Sonucu	TS EN 14214 Sınırlar		Test Metodu
			Min.	Mak.	
Ester muhtevası	% (kütle)	97,6	96,5	-	EN 14103
Yoğunluk (15 °C'de)	kg/m <sup>3</sup>	884,2	860	900	ISO 12185
Viskozite (40 °C'de)	mm <sup>2</sup> /s	4,4838	3,50	5,00	EN ISO 3104
Parlama Noktası	°C	188,8	120	-	EN ISO 3679
Kükürt muhtevası	mg/kg	4	-	10,0	ISO 20846
Karbon kalıntısı (%10 damıtma kalıntısında)	% (kütle)	0,008	-	0,30	EN ISO 10370
Setan sayısı		53,5	51,0	-	EN ISO 5165
Sülfatlanmış kül muhtevası	% (kütle)	0,0281	-	0,02	ISO 3987
Su muhtevası	mg/kg	193,23	-	500	EN ISO12937
Toplam kirlilik	mg/kg	8,08	-	24	EN 12662
Bakır şerit korozyonu (50 °C'de 3saat)	derece	1	1		
Oksidasyon kararlılığı (110 °C'de)	h	5,3	6,0	-	EN 14112
Asit sayısı	mg KOH/g	0,1	-	0,50	EN 14104
İyot sayısı	g iyot/100g	114	-	120	EN 14111
Linolenik asit metil esterleri	% (kütle)	9,7	-	12,0	EN 14103
Çoklu doymamış (>= 4 çift bağ) metil esterleri	% (kütle)	0	-	1	EN 14103
Metanol muhtevası	% (kütle)	<0,01	-	0,20	EN14110
Monogliserit muhtevası	% (kütle)	0,29	-	0,80	EN 14105
Diğliserit muhtevası	% (kütle)	0,14	-	0,20	EN 14105
Trigliserit muhtevası	% (kütle)	0,12	-	0,20	EN 14105
Serbest gliserol	% (kütle)	<0,002	-	0,02	EN 14105
Toplam gliserol	% (kütle)	0,16	-	0,25	EN 14105
Grup I metaller (Na+K)	mg/kg	<5	-	5,0	EN 14108 EN 14109
Grup II metaller Ca+Mg)	mg/kg	<5	-	5,0	EN 14538
Fosfor muhtevası	mg/kg	<4	-	10,0	EN 14107
Soğuk filtre tıkanma noktası SFTN	°C	-10	-	+5 (Yaz) -15 (Kış)	EN116





**Şekil 4.12.** Rafine kanola yağı (RKY), biyodizeli (RKYME) ve dizel No.2 yakıtının sıcaklığa bağlı dinamik viskozite değişimleri

#### 4.2.2. Tütün Tohumu Yağından Biyodizel Üretimi ve Özellikleri

Tütün tohum yağı yenilemeyen bir bitkisel yağ olmasından dolayı, yapraklarının aksine, tütün tohumları ticari bir ürün olarak değerlendirilmemektedir. Ertesi yıl ekimi için gerekli az bir miktar tohum dışında tarlalardan toplanmamaktadır. Yapılan literatür araştırmalarında tütün tohumu yağı ile ilgili bazı çalışmalar (Zlatanov ve Menkov, 2000; Mukhtar vd, 2006; Mukhtar vd, 2007; Stanisavljevic vd, 2007) bulunsa da biyodizel üretimi ve kullanımı ile ilgili çalışma sayısı azdır (Giannelos vd, 2002; Usta 2005a; Usta 2005b; Veljkovic vd, 2006). Ayrıca son zamanlarda edinilen bir bilgiye göre Makedonya’da yapılan tohum ıslah çalışmaları ile birim alanda bir tür tütün tohumu ile birçok yağlı tohum bitkisinden daha çok yağ elde edilebileceği bilgisine ulaşılmıştır.

Proje kapsamında ihtiyaç duyulan yağ için Denizli’nin Acıpayam, Tavas ve Buldan ilçelerinden tütün tohumu toplattırılmıştır. Temin edilen tohumlar önce kurutulmuş, parçalanmış, daha sonra da proje kapsamında tasarlanarak üretimi yapılan bir yağ çıkarma ünitesi ile yağ çıkarma işlemi yapılmıştır. Yağ çıkarma işlemi ile ilgili detaylı bilgi bir önceki alt kısımda

verilmiştir. Tütün tohumu oldukça sert ve dayanıklı bir kabuğa sahiptir. Şekil 4.13’de tipik bir tütün tarlasından ve tohumlardan görüntü verilmektedir. Ayrıca Makedonya’da yeni geliştirilmiş bir tür tohum ile yetişen tütün bitkileri Şekil 4.14’te görülmektedir.



**Şekil 4.13.** Tipik bir tütün tarlası ve tohumları



**Şekil 4.14.** Makedonya’da özel geliştirilmiş tütün tohumu bitkisi

Tavas ve Buldan’dan temin edilen tütün tohumlarından temin edilen yağların, yağ asidi kompozisyonları Tablo 4.4’de verilmektedir. Her iki yağın da yağ asidi kompozisyonları birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Elde edilen yağ doğrudan tek basamaklı baz

katalizörlü reaksiyon ile biyodizel haline getirilmiştir. Tütün tohum yağı (TTY) ve biyodizelinin (TTYME) resimleri Şekil 4.15’de gösterilmektedir.

**Tablo 4.4.** Tavas ve Buldan’dan temin edilen tütün tohumlarının yağlarının yağ asidi kompozisyonları (% kütle)

Yağ Asidi	Tütün (Tavas)	Tütün (Buldan)
Kaprilik (8:0)	0,0138	0,078
Kaprik (10:0)	0	0
Laurik (12:0)	0	0
Miristik (14:0)	0,081	0,123
Palmitik (16:0)	9,167	8,164
Palmitoleik (16:1)	0,124	0,099
Stearik (18:0)	2,373	3,557
Oleik (18:1)	11,863	12,14
Linoleik (18:2)	71,679	72,98
Linolenik (18:3)	0,762	0,759
Araşidik (20:0)	0,194	0,201
Gadoleik (20:1)	0,117	0,119
Behenik (22:0)	0,118	0,071
Erusik (22:1)	0,046	0
Diğerleri	3,4622	1,259



**Şekil 4.15.** Tütün tohumu yağı (TTY - solda) ve biyodizeli (TTYME - sağda)

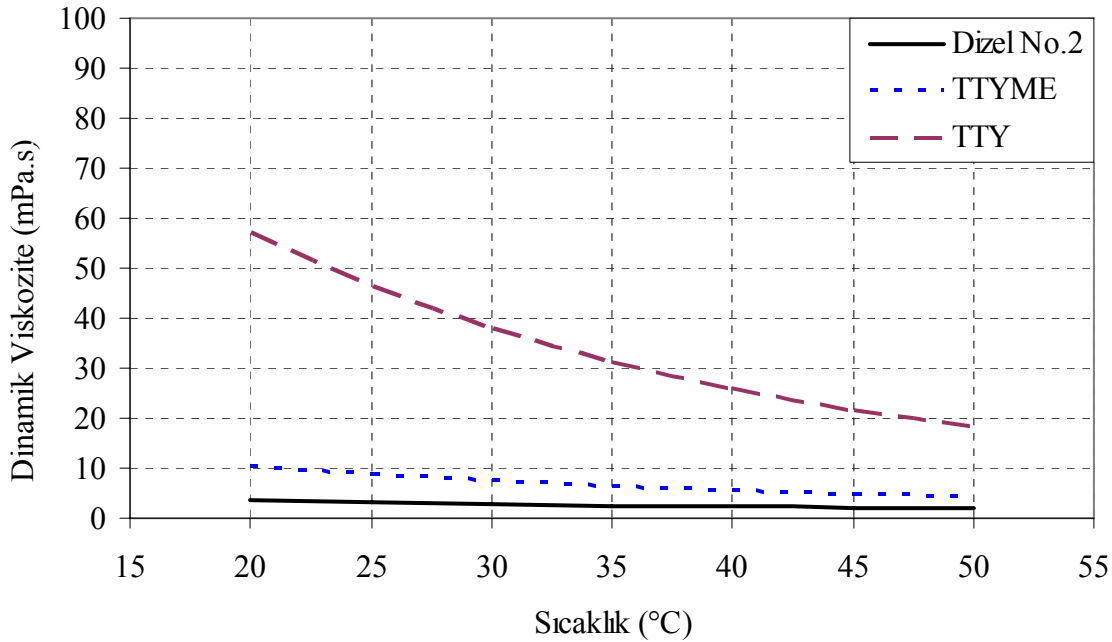
Tablo 4.5'te Buldan'da yetiştirilen tütün tohumu yağından üretilen biyodizelin TS EN 14214 standartlarında geçen özellikleri verilmektedir.

**Tablo 4.5.** Tütün tohum yağı biyodizelinin özellikleri

Özellik	Birim	Analiz Sonucu	TS - EN 14214 Sınırlar		Test Metodu
			Min.	Mak.	
Ester muhtevası	% (kütle)	98,6	96,5	-	EN 14103
Yoğunluk (15 °C'de)	kg/m <sup>3</sup>	888,5	860	900	ISO 12185
Viskozite (40 °C'de)	mm <sup>2</sup> /s	4,2307	3,50	5,00	EN ISO 3104
Parlama Noktası	°C	165,4	120	-	EN ISO 3679
Kükürt muhtevası	mg/kg	8	-	10,0	ISO 20846
Karbon kalıntısı (%10 damıtma kalıntısında)	% (kütle)	0,029	-	0,30	EN ISO 10370
Setan sayısı		51,6	51,0	-	EN ISO 5165
Sülfatlanmış kül muhtevası	% (kütle)	0,0004	-	0,02	ISO 3987
Su muhtevası	mg/kg	354,09	-	500	EN ISO12937
Toplam kirlilik	mg/kg	23,95	-	24	EN 12662
Bakır şerit korozyonu (50 °C'de 3saat)	derece	1	1		EN ISO 2160
Oksidasyon kararlılığı (110 °C'de)	h	2,3	6,0	-	EN 14112
Asit sayısı	mg KOH/g	0,3	-	0,50	EN 14104
İyot sayısı	g iyot/100g	136	-	120	EN 14111
Linolenik asit metil esteri	% (kütle)	0,759	-	12,0	EN 14103
Çoklu doymamış (>= 4 çift bağ) metil esterleri	% (kütle)	0	-	1	EN 14103
Metanol muhtevası	% (kütle)	<0,01	-	0,20	EN14110
Monogliserit muhtevası	% (kütle)	0,54	-	0,80	EN 14105
Diğliserit muhtevası	% (kütle)	0,3	-	0,20	EN 14105
Trigliserit muhtevası	% (kütle)	>0,27	-	0,20	EN 14105
Serbest gliserol	% (kütle)	0,002	-	0,02	EN 14105
Toplam gliserol	% (kütle)	0,23	-	0,25	EN 14105
Grup I metaller (Na+K)	mg/kg	<5	-	5,0	EN 14108 EN 14109
Grup II metaller Ca+Mg)	mg/kg	<5	-	5,0	EN 14538
Fosfor muhtevası	mg/kg	4	-	10,0	EN 14107
Soğuk filtre tıkanma noktası SFTN	°C	-5	-	+5 (Yaz) -15 (Kış)	EN116
Akma Noktası	°C	-3	-	-	ISO 3016
Net Yanma Isısı	kJ/kg	38,59	-	-	ASTM D240 (DIN 51900-1)

Tütün tohumundan yaklaşık %35-41 oranında yağ çıkarılabilmektedir. Laboratuardaki reaktörde tütün tohumlarından bir defa dietil eter ile muamaleden sonra elde edilen küspenin Denizi Tarım İl Müdürlüğünde analizinde %95,2 kuru madde, %16,4 yağ, %32,6 ham protein, %20,5 ham selüloz ve %6,6 kül bulunduğu belirlenmiştir. Küspede yağ oranının yüksek çıkmasının sebebi tohumların bir defa reaktörde muamele görmesi ile açıklanabilir Endüstriyel boyutta bir yağ çıkarma işlemi yapıldığında tütün tohumu küspesinde de yağ oranı kanolada olduğu gibi %1,6'ya düşürülebileceği düşünülerek bu rakamlarda yapılacak düzeltme ile tütün tohumu küspesinde %1,6 yağ, %38,4 ham protein, %24,1 ham selüloz ve %7,8 kül olabileceği görülmektedir.

Şekil 4.16'da TTY ve TTYME'nin sıcaklığa bağlı dinamik viskozite değişimleri dizel yakıt No.2 yakıtın viskozite değişimi ile karşılaştırılmaktadır. Yine bu şekilde de biyodizel farklı sıcaklıklarda dizel No.2 yakıtına yakın bir değişim göstermiştir. Yağ ile biyodizelinin viskoziteleri arasındaki fark sıcaklık azaldıkça artmaktadır.



**Şekil 4.16.** Tütün tohumu yağı (TTY), biyodizeli (TTYME) ve dizel No.2 yakıtının sıcaklığa bağlı dinamik viskozite değişimleri

### 4.2.3. Atık Kızartma Yağlarından Biyodizel Üretimi ve Özellikleri

Kızartma işlemi esnasında kızgın yağ içerisinde ısı ve kütle transferiyle birlikte pişme ve kuruma gerçekleşmektedir. Yağdan gıdaya ısı aktarılmakta ve gıdadan su buharlaşmakta ve gıda tarafından yağ absorblanmaktadır. Kızartma esnasında oluşan reaksiyonlar, hidroliz, oksidasyon ve polimerleşme olarak sınıflandırılabilirler. Kızartma yağlarının atmosferik oksijen içerisinde özellikle yüksek sıcaklığa (160°C-200°C) maruz kalarak kullanım sürelerine bağlı olarak yapılarında fiziksel (viskozitede artış, akma noktasında artış, renkte koyulaşma) ve kimyasal (serbest yağ asitlerinde artış, karbonilli bileşiklerde ve yüksek molekül ağırlıklı ürünlerde artış, doymamışlık derecesinde azalma) değişimler olmaktadır.

Denizli’de bulunan özel yemek fabrikalarından, farklı lokantalardan, hızlı gıda servisi yapan firmalardan (fast food) ve üniversite hastanesi yemekhanesinden toplanan 17 farklı atık kızartma yağları üzerine çalışmalar yapılmıştır. Genel olarak kızartmalarda ayçiçek yağı tercih edilmekle birlikte, özellikle hızlı gıda servisi yapan firmalar özel olarak hazırlanan ve farklı yağların karışımı olan kızartma yağları kullanmaktadırlar.

Atık kızartma yağları, orijinal ham yağın cinsine, kullanım yerine ve uygulama özelliğine bağlı olarak farklı özellikler göstermektedirler. Özellikle yemek fabrikalarında kızartmalarda az kullanılan ayçiçeği atık kızartma yağları oldukça düşük serbest yağ asitlik (SYA) değerine sahip olmakla birlikte, hızlı gıda servisi yapan firmalarda kullanılan yağlar farklı bitkisel yağların karışımı olup, bunlar daha fazla kullanılmakta ve böylece serbest yağ asitlikleri de artmaktadır.

Biyodizel üretimi için toplanan atık kızartma yağları önce filtrelenerek içlerindeki katı parçacıklar uzaklaştırılmış, daha sonra ısıtma ile içlerinde bulunan su alınmıştır. Atık kızartma yağlarından biyodizel üretimi öncesinde bilinmesi gerekli önemli bir özellik olan serbest yağ asitlik değerleri (SYA) AOCS CD 3A-63 metodu ile ölçülmüştür. Farklı yerlerden toplanan 17 farklı kızartma yağının SYA’likleri 0,222 mg KOH/g (% 0,112) ile 19,3 mg KOH/g (%9,7) arasında değiştiği tespit edilmiştir. SYA’liği düşük olan (% 0,5’den düşük) atık kızartma yağlarında baz katalizör kullanılarak standart biyodizel üretim tekniği ile oldukça iyi kalitede biyodizel üretilebilmektedir.

Bununla birlikte özellikle aşırı kullanımdan dolayı serbest yağ asitlik (SYA) değeri yüksek olan atık kızartma yağlarında biyodizel üretimi doğrudan baz katalizör kullanımı ile gerçekleştirilememektedir. Bu yağlara baz katalizör uygulandığında sabunlaşma olmaktadır. Yüksek SYA'liğe sahip bu yağlardan biyodizel üretiminde enzimatik metotlar, gliserol ekleme, asit katalizör kullanımı ve asit/baz katalizör kullanımı gibi farklı teknikler uygulanabilmektedir.

Enzimatik metotların uygulanması pahalı olmasından, gliserol eklenmesi yüksek sıcaklık gerektirmesi ve yavaş olmasından, sadece asit katalizör kullanımının yavaş bir yöntem olması ve oluşan suyun reaksiyonu durdurmasından dolayı bu proje kapsamında dördüncü yöntem üzerine yoğunlaşmıştır. Bu yöntemde SYA değeri yüksek olan yağların öncelikle asit katalizör kullanılarak hızlı bir şekilde SYA değeri 1 mg KOH/g (% 0.5) gibi bir değere düşürülmüş daha sonra su, asit ve reaksiyona girmemiş alkol karışımından uzaklaştırılmıştır. Son aşama olarak da alkol ve baz katalizör kullanılarak ester oluşumu tamamlanmıştır.

Bir yemek fabrikasından temin edilen ve düşük SYA değerine (0.527 mgKOH/g) sahip olan atık ayçiçeği yağı ve bu yağdan metil alkol ve NaOH kullanılarak elde edilen biyodizelin resimleri Şekil 4.17'de gösterilmektedir. Bu yağdan oldukça yüksek verimle (%96.4) büyük ölçekte paslanmaz çelikten reaktörde de biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 4.17.** Atık ayçiçeği yağı (AAY - solda) ve biyodizeli (AAYME - sağda)

Yapılan araştırmalarda bazı yemek fabrikalarının kızartmada kullanılan bu tip ayçiçeği yağını kızartma sonunda atık olarak elden çıkarttıkları, diğer bir kısım fabrikaların ise bu tip kızartma yağlarını filtreleyerek tekrardan başka bir yemek yapımında yeni yağ gibi kullandığı tespit edilmiştir.

Bu proje kapsamında yüksek SYA’liğine sahip kızartma yağları üzerine de çalışmalar yapılmıştır. Temin edilen 10 farklı atık karışım yağlar Şekil 4.18’de ve SYA değerleri Tablo 4.6’da görülmektedir. Daha önce bahsedildiği gibi bu tip yağlar öncelikle asit katalizör ve alkol ile reaksiyona sokularak yüksek serbest yağ asitlikleri düşürülmüş, daha sonra da baz katalizör ve alkol kullanılarak ester elde edilmiştir. Bu tip yağlarda SYA değerlerinin düşürülmesi için metil alkol ve sülfürik asitin farklı oranlarında ve farklı reaksiyon sıcaklıklarında çalışmalar yapılmıştır. Şekil 4.19’da atık karışım yağın biyodizele dönüştürülmeden önceki geçirdiği safhalar görülmektedir.



**Şekil 4.18.** Hızlı gıda servisi yapan firmalardan temin edilen 10 farklı atık karışım yağları

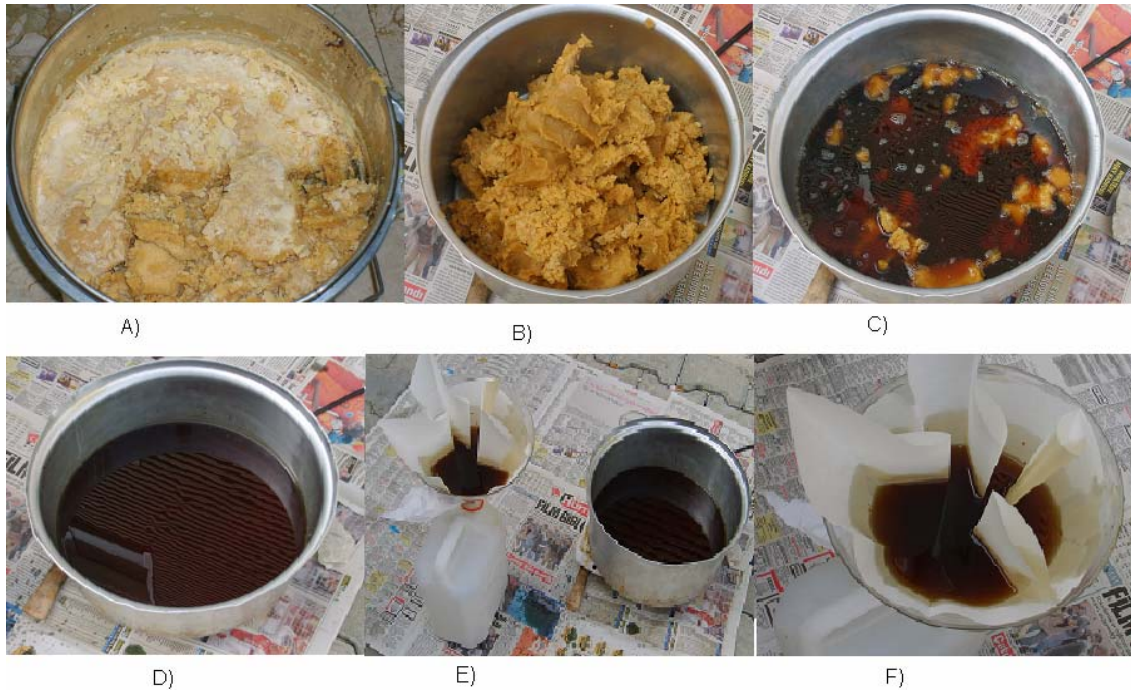
rnek olarak toplanan atık yağlar içinde SYA değerini 12,86 mg KOH/ g (% 6,46) olan yağ ile yapılan çalışmada, alkol miktarı metil alkol/SYA mol oranı 20:1, sülfürik asit miktarı ise SYA miktarının ktlice %10’u olacak Şekilde ayarlanarak 60°C reaksiyon sıcaklığında zamana bağlı SYA’đin düşümü incelenmiştir. Değişim Şekil 4.20’de verilmektedir. SYA’liğinin 60 dakikada %1’in, 90 dakika sonunda da % 0.5’in altına düşmüştür. SYA % 0.5’in altına düştükten sonra,



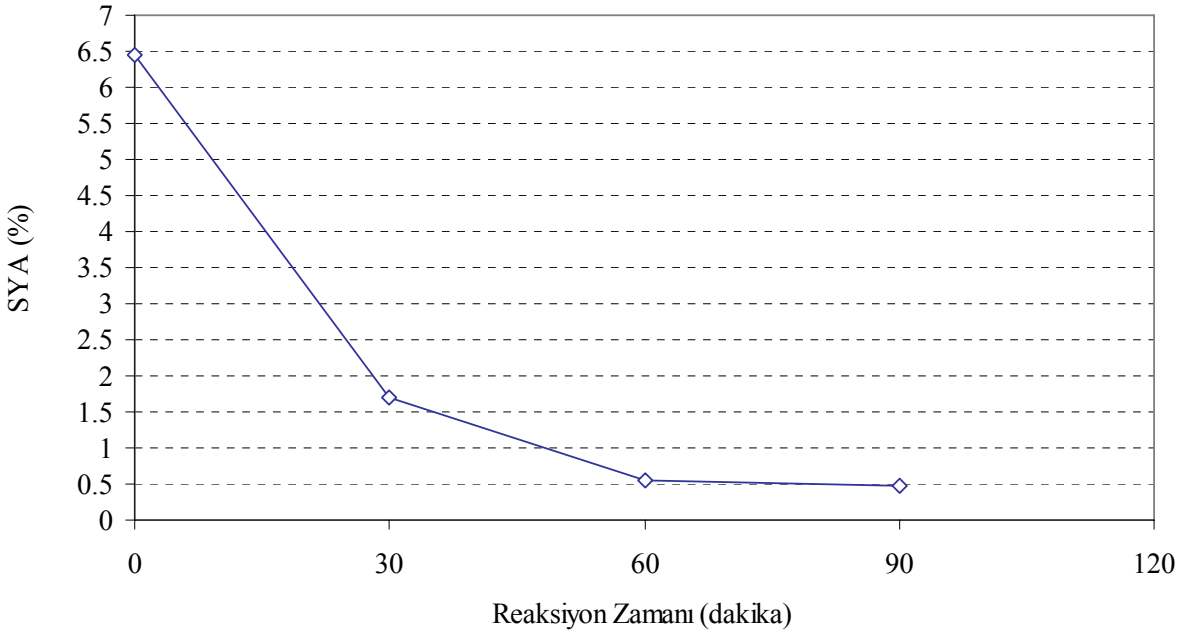
reaksiyona girmeyen metil alkol, sülfürik asit ve oluşan su karışımından uzaklaştırılmış olup, ikinci aşamada metil alkol ve NaOH kullanılarak biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.21’de bu yağ ve bu yağdan üretilen biyodizel (metil ester) görülmektedir.

**Tablo 4.6.** Temin edilen karışım atık yağlarının serbest yağ asitlik (SYA) değerleri

Numune adı	Serbest yağ asitlik (SYA) değeri (mg KOH/g)
1 No’lu atık karışım yağı	4.4
2 No’lu atık karışım yağı	9.2
3 No’lu atık karışım yağı	9.6
4 No’lu atık karışım yağı	10.7
5 No’lu atık karışım yağı	19.3
6 No’lu atık karışım yağı	4.0
7 No’lu atık karışım yağı	1.4
8 No’lu atık karışım yağı	6.7
9 No’lu atık karışım yağı	1.8
10 No’lu atık karışım yağı	5.8



**Şekil 4.19.** Atık karışım yağlardan biyodizel üretmeden önce yapılan işlemler. a) Karışım atık yağ, b) Karışım yağın ısıtılmak için ayrılması, c) Karışım yağın erimeye başlamış hali, d) Karışım yağın erimiş hali, e) Karışım yağın süzülmesi, f) Filtre kağıdı ile karışım yağın süzülmesi.



**Şekil 4.20.** Bir atık karışım yağın serbest yağ asitliğinin (SYA) düşürülmesi



**Şekil 4.21.** Atık karışım yağı (AKY- solda) ve biyodizeli (AKYME- sağda)

Denizli de bir yemek fabrikasından alınan atık ayçiçeği yağı (AAY) ve hızlı gıda servisi yapan bir firmadan alınan atık karışım yağlarının (AKY) yağ asidi kompozisyonları Tablo 4.7'de

verilmektedir. Yemek fabrikasından alınan atık ayçiçeği yağının yağ asidi kompozisyonu, tipik ayçiçeği yağı yağ asidi kompozisyonuna yakın olmakla birlikte, diğer hızlı gıda servisi yapan firmadan alınan atık kızartma yağının karışım yağ olduğu açıkça Tablo 4.7’de görülmektedir.

**Tablo 4.7.** Atık ayçiçeği ve atık karışım yağlarının yağ asidi kompozisyonları (% kütlece)

Yağ Asidi	Atık Ayçiçek Yağı AAY	Atık Karışım Yağı AKY
Kaprilik (8:0)	0,05	0,047
Kaprik (10:0)	0,053	0,044
Laurik (12:0)	0,028	0,589
Miristik (14:0)	0,1	1,144
Palmitik (16:0)	6,787	36,158
Palmitoleik (16:1)	0,168	0,21
Stearik (18:0)	2,739	3,177
Oleik (18:1)	25,422	41,918
Linoleik (18:2)	60,694	11,192
Linolenik (18:3)	0,196	0,285
Araşidik (20:0)	0,254	0,416
Gadoleik (20:1)	0,207	0,214
Behenik (22:0)	0,64	0,085
Erusik (22:1)	0,009	0,022
Diğerleri	2,653	4,499

Tablo 4.8’de yemek fabrikasından alınan atık ayçiçeği yağından üretilen biyodizelin (AAYME) ve Tablo 4.9’da atık karışım yağından üretilen biyodizelin (AKYME) Tübitak MAM’inde hizmet alımı yolu ile tespit ettirilen TS EN 14214 standartlarında geçen özellikleri verilmektedir.

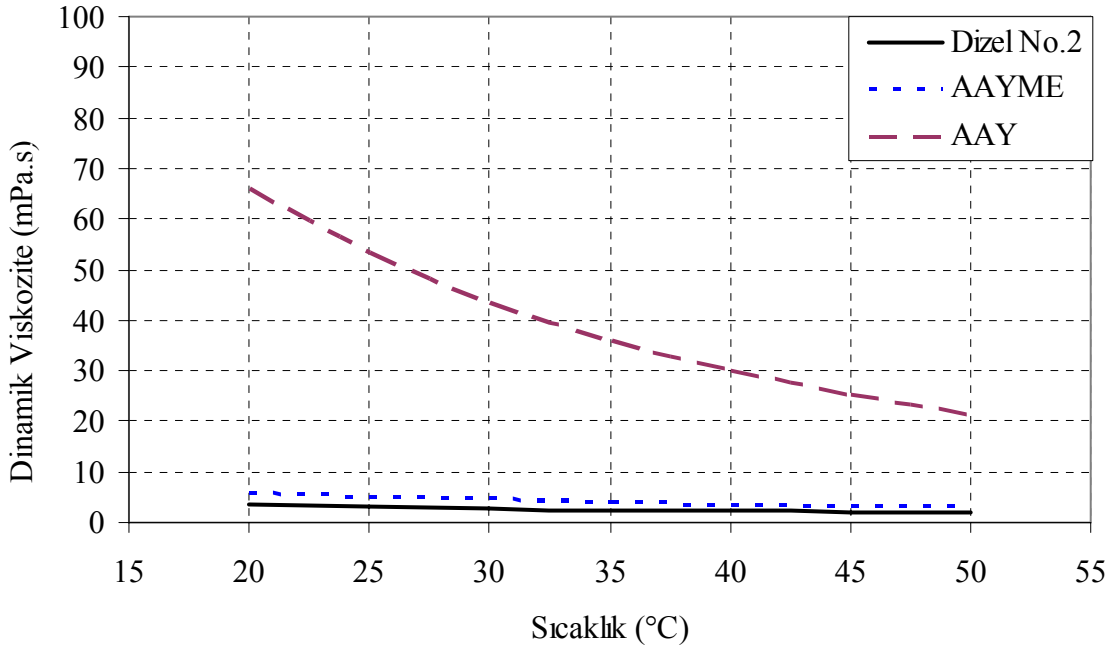
Şekil 4.22 ve 4.23’de sırasıyla AAY ve AKY ve biyodizellerinin sıcaklığa bağlı dinamik viskozite değişimleri dizel yakıt No.2 yakıtın viskozite değişimi ile karşılaştırılmaktadır. Yağların biyodizel haline getirilmesi ile viskozitelerindeki düşüş oldukça dikkate değerdir.

**Tablo 4.8.** Atık ayçiçek yağı biyodizelinin (AAYME) özellikleri

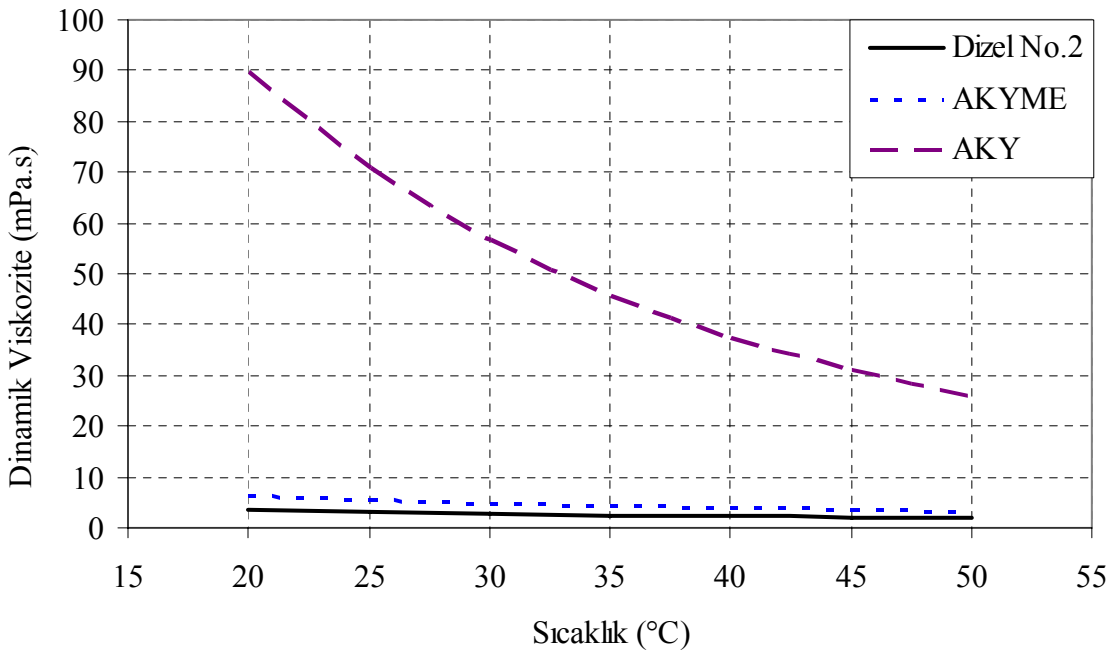
Özellik	Birim	Analiz Sonucu	TS EN 14214 Sınırlar		Test Metodu
			Min.	Mak.	
Ester muhtevası	% (kütle)	99,5	96,5	-	EN 14103
Yoğunluk (15 °C'de)	kg/m <sup>3</sup>	887,5	860	900	ASTM D 4052
Viskozite (40 °C'de)	mm <sup>2</sup> /s	4,42	3,50	5,00	ASTM D 445
Parlama Noktası	°C	181,5	120	-	EN ISO 3679
Kükürt muhtevası	mg/kg	3	-	10,0	ASTM D5453
Karbon kalıntısı (%10 damıtma kalıntısında)	% (kütle)	0,24	-	0,30	EN ISO 10370
Setan sayısı		51,4	51,0		EN ISO 5165
Sülfatlanmış kül muhtevası	% (kütle)	0,0012		0,02	ASTM D 874
Su muhtevası	mg/kg	347,21		500	ASTM D6304
Toplam kirlilik	mg/kg	4,48		24	EN 12662
Bakır şerit korozyonu (50 °C'de 3saat)	derece	1A	1		ASTM D130
Oksidasyon kararlılığı (110 °C'de)	h	0,4	6,0		EN 14112
Asit sayısı	mg KOH/g	0,419		0,50	EN 14104
İyot sayısı	g iyot/100g	125,21		120	EN 14111
Linolenik asit metil esteri	% (kütle)	0,24		12,0	EN 14103
Çoklu doymamış (>= 4 çift bağ) metil esterleri	% (kütle)	0,01		1	EN 14103
Metanol muhtevası	% (kütle)	<0,05		0,20	GC
Monoglisericit muhtevası	% (kütle)	0,43		0,80	EN 14105
Diğlisericit muhtevası	% (kütle)	0,18		0,20	EN 14105
Trigliserit muhtevası	% (kütle)	0,11		0,20	EN 14105
Serbest gliserol	% (kütle)	0,0004		0,02	EN 14105
Toplam gliserol	% (kütle)	0,24		0,25	EN 14105
Grup I metaller (Na+K)	mg/kg	<5		5,0	EN 14108 EN 14109
Grup II metaller Ca+Mg)	mg/kg	<5		5,0	EN 14538
Fosfor muhtevası	mg/kg	<4		10,0	EN 14107
Soğuk filtre tıkanma noktası SFTN	°C	-5		+5 (Yaz) -15 (Kış)	IP 309

**Tablo 4.9.** Atık karışım yağı biyodizelinin (AKYME) özellikleri

Özellik	Birim	Analiz Sonucu	TS - EN 14214 Sınırlar		Test Metodu
			Min.	Mak.	
Ester muhtevası	% (kütle)	98,2	96,5	-	EN 14103
Yoğunluk (15 °C'de)	kg/m <sup>3</sup>	878,9	860	900	ISO 12185
Viskozite (40 °C'de)	mm <sup>2</sup> /s	4,8288	3,50	5,00	EN ISO 3104
Parlama Noktası	°C	170,4	120	-	EN ISO 3679
Kükürt muhtevası	mg/kg	2	-	10,0	ISO 20846
Karbon kalıntısı (%10 damıtma kalıntısında)	% (kütle)	0,1	-	0,30	EN ISO 10370
Setan sayısı		59,7	51,0		EN ISO 5165
Sülfatlanmış kül muhtevası	% (kütle)	0,0005	-	0,02	ISO 3987
Su muhtevası	mg/kg	418	-	500	EN ISO12937
Toplam kirlilik	mg/kg	21,2	-	24	EN 12662
Bakır şerit korozyonu (50 °C'de 3saat)	derece	1	1		EN ISO 2160
Oksidasyon kararlılığı (110 °C'de)	h	14,12	6,0	-	EN 14112
Asit sayısı	mg KOH/g	0,46	-	0,50	EN 14104
İyot sayısı	g iyot/100g	60	-	120	EN 14111
Linolenik asit metil esteri	% (kütle)	0,33	-	12,0	EN 14103
Çoklu doymamış (>= 4 çift bağ) metil esterleri	% (kütle)	0	-	1	EN 14103
Metanol muhtevası	% (kütle)	0,14	-	0,20	EN14110
Monogliserit muhtevası	% (kütle)	0,58	-	0,80	EN 14105
Diğliserit muhtevası	% (kütle)	0,14	-	0,20	EN 14105
Trigliserit muhtevası	% (kütle)	0,16	-	0,20	EN 14105
Serbest gliserol	% (kütle)	0,02	-	0,02	EN 14105
Toplam gliserol	% (kütle)	0,20	-	0,25	EN 14105
Grup I metaller (Na+K)	mg/kg	<1	-	5,0	EN 14108 EN 14109
Grup II metaller Ca+Mg)	mg/kg	<1	-	5,0	EN 14538
Fosfor muhtevası	mg/kg	<4	-	10,0	EN 14107
Soğuk filtre tıkanma noktası SFTN	°C	20	-	+5 (Yaz) -15 (Kış)	EN116
Akma Noktası	°C	12	-	-	ISO 3016
Net Yanma Isısı	kJ/kg	38,54	-	-	ASTM D240 (DIN 51900-1)



Şekil 4.22. Atık ayçiçeği yağı (AAY), biyodizeli (AKYME) ve dizel No.2 yakıtının sıcaklığa bağlı dinamik viskozite değişimleri



Şekil 4.23. Atık karışım yağı (AKY), biyodizeli (AKYME) ve dizel No.2 yakıtının sıcaklığa bağlı dinamik viskozite değişimleri

#### 4.2.4. Sabun Stoklarından Biyodizel Üretimi ve Özellikleri

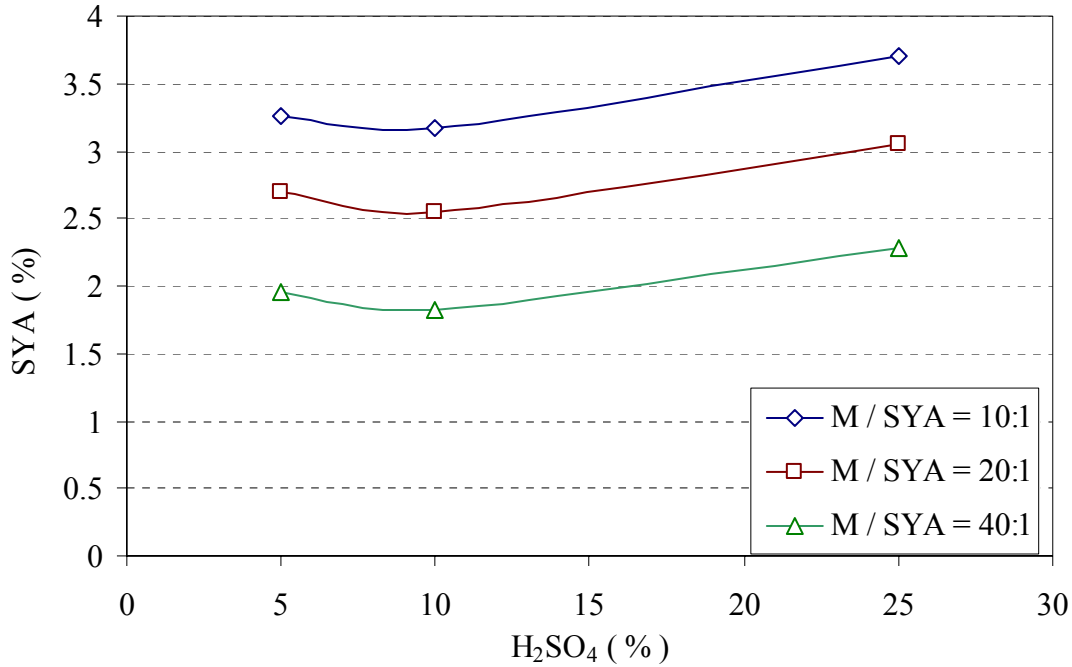
Yemelik yağ üretimi için bitkisel ham yağların rafinasyon sonucunda bir yan ürün olarak oluşan sabun stoğu (soap-stock) genellikle ticari ürün olarak sabun yapımında kullanılmaktadır. Bununla birlikte sabun stokları da ucuz biyodizel kaynakları olabilir. Sabun stoklarının en önemli özellikleri serbest yağ asitlik değerlerinin çok yüksek olması ve fabrika çıkışında sabun stoğu adı altında temin edilen sıvının başka maddeleri de (su ve yabancı maddeler) içermesidir. Sabun stoklarından biyodizel üretimi serbest yağ asitlerinin yüksek olmasından dolayı oldukça zor bir işlemdir.

Sabun stoklarının en önemli özellikleri yüksek serbest yağ asitliğine (SYA) sahip olduklarından, tek basamaklı baz katalizörle uygulama yapılamamaktadır. İki basamaklı önce asit katalizörle reaksiyon yapılarak serbest yağ asitlik değeri düşürülmekte, bu esnada az bir miktar esterleşme olsa da esas esterleştirme ikinci basamakta baz katalizör ile gerçekleştirilmektedir.

Bu proje kapsamında Oruçoğlu yağ fabrikasından (Afyon) ayçiçeği ve mısır yağı sabunstokları, Ordu Çotanak yağ fabrikasından fındık yağı sabun stoğu temin edilmiştir. Sabun stokları ile ilgili çalışmalara bir örnek olarak ayçiçeği yağı sabun stoğu ile ilgili yapılan çalışmalar aşağıda verilmektedir. İncelemeye alınan sabun stoğunun SYA değeri 121,05 mg KOH/g (%60,83) olarak ölçülmüştür. Şekil 4.24'de bu ayçiçek yağı sabun stoğunun farklı metil alkol/SYA mol oranları ve asit miktarları (SYA miktarının kütleli yüzdesi) ile 60 dakikalık bir reaksiyon sonunda hangi değerlere düşürülebildiği gösterilmektedir. Yapılan çalışmalarda ara zamanlarda da reaksiyon devam ederken örnekler alınarak SYA'lık değerleri ölçülmüştür. Genel olarak ilk 20-30 dakika arasında oldukça yüksek bir düşme olmakta, daha sonra düşüş hızı oldukça yavaşlamaktadır. Şekil 4.24'te görüldüğü gibi yüksek metil alkol oranı SYA'likte daha fazla düşmeyi sağlamaktadır. Bununla birlikte sülfürik asit miktarı %10 olduğunda en düşük SYA değerine ulaşılmıştır.

Farklı bir yaklaşım olarak bu ayçiçeği sabun stoğunun SYA'liğinin iki basamaklı bir işlem ile düşürülmesi üzerine bir çalışma yapılmıştır. Birinci basamakta metil alkol /SYA mol oranı 20:1, sülfürik asit miktarı %10; ikinci basamakta metil alkol/SYA mol oranı 40:1 ve sülfürik asit

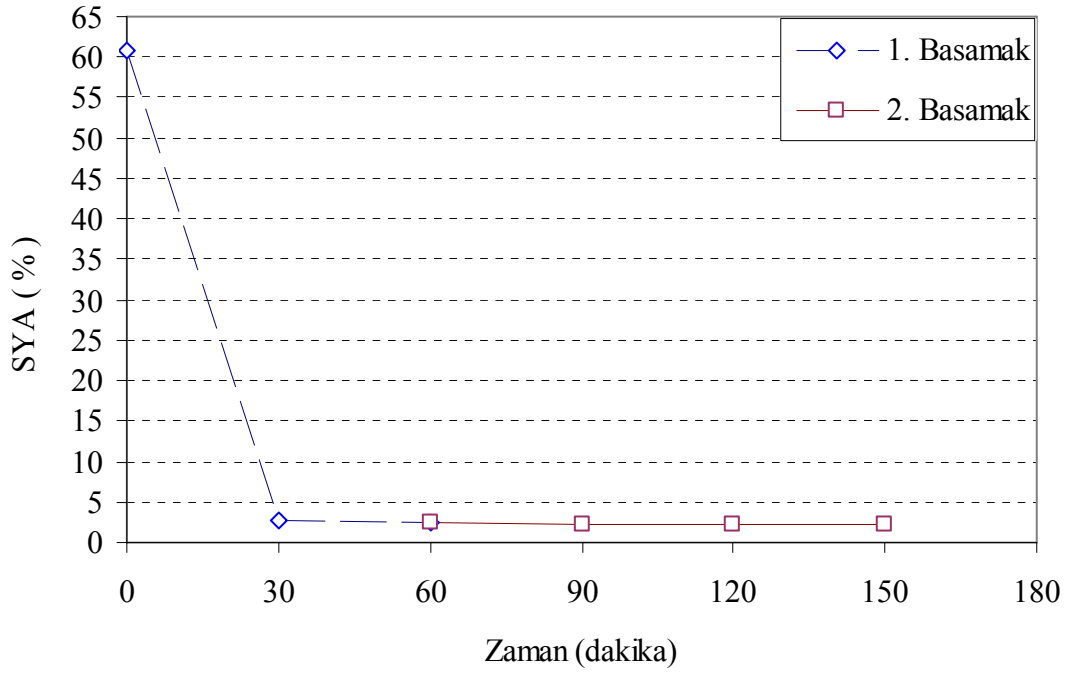
miktarı %10 olarak ayarlanmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 60°C olarak sabitlenmiştir. Birinci ve ikinci basamaklarda SYA'lığın zamana bağlı düşümü Şekil 4.25'te gösterilmektedir.



**Şekil 4.24.** Ayçiçek yağı sabun stoğunun farklı metil alkol ve sülfürik asit miktarlarına bağlı serbest yağ asitliğinin düşürülmesi

Birinci basamakta ilk 30 dakikada hızlı bir düşüş olmakta, sonra SYA değerinde düşüş oldukça yavaşlamaktadır. Altmış dakikalık birinci basamak reaksiyon sonunda SYA'lığı %2.55'e düşürülmüştür. Birinci basamak sonunda su, sülfürik asit ve reaksiyona girmeyen metil alkol uzaklaştırıldıktan sonra ikinci basamakta da yüksek metil alkol/SYA mol oranı (40:1) kullanılmasına rağmen 90 dakikalık reaksiyon sonunda da SYA'lık % 2.17'ye ancak düşürülebilmıştır. Bu yöntemin tek basamaklı 40:1 Metil alkol/SYA mol oranı uygulamasından avantajı kullanılan metil alkolün mutlak miktarının daha az olmasıdır. Bununla birlikte reaksiyon süresinin uzaması bir dezavantajdır. İki basamaklı reaksiyon ile SYA'lığı %2.17'ye düşürülen yağ, ikinci aşamada metil alkol ve NaOH ile reaksiyona girdirilerek biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.26'da ayçiçeği yağı sabun stoğu ve biyodizelinin (metil ester) resimleri verilmektedir.





**Şekil 4.25.** Ayçiçek yağı sabun stoğunun iki basamaklı serbest yağ asitliğinin düşürülmesi



**Şekil 4.26.** Ayçiçeği yağı sabun stoğu (AYSS - solda) ve biyodizeli (AYSSME - sağda)

Reaksiyon sıcaklığının SYA'lığın düşürülmesine etkisi üzerine yapılan çalışmalara bir örnek olarak, metil alkol/SYA mol oranı 40:1 ve sülfürik asit miktarı %10'da tutularak 40°C ve 60°C reaksiyon sıcaklıklarında yapılan deneylerde zamana bağlı SYA değişimi Şekil 4.27'de verilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının 60°C'den 40°C'ye indirilmesi SYA'lığın düşmesini bir miktar geciktirmektedir.



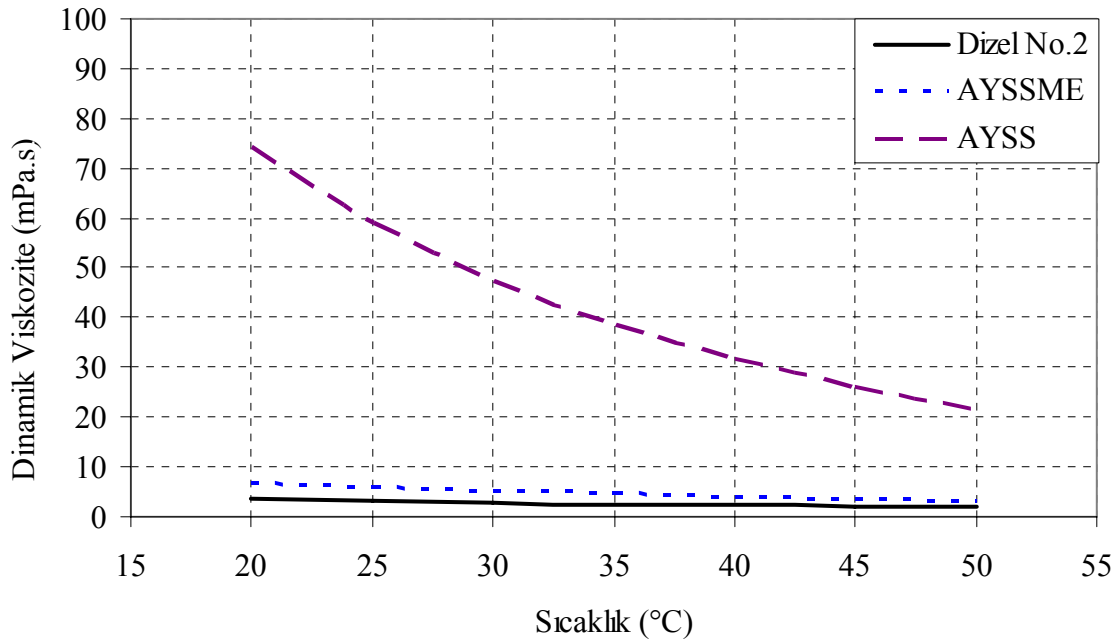
Şekil 4.27. Reaksiyon sıcaklığının serbest yağ asitliğinin düşürülmesine etkisi

Ayçiçeği, fındık ve mısır yağı sabun stoklarının yağ asidi kompozisyonu Tablo 4.10'da verilmektedir. Şekil 4.28'de ise ayçiçek yağı sabun stoğunun hem de biyodizelinin sıcaklığa bağlı dinamik viskozite değişimleri dizel yakıt No.2 yakıtın değişimi ile karşılaştırılmaktadır.

Tablo 4.11'de fındık yağı sabun stoğundan üretilen biyodizelin (FYSSME) Tübitak MAM'inde hizmet alımı yolu ile tespit ettirilen TS EN 14214 standartlarında geçen özellikleri verilmektedir.

**Tablo 4.10.** Ayçiçeği, fındık ve mısır yağı sabun stoklarının yağ asidi kompozisyonları (% kütle)

Yağ Asidi	Ayçiçek Yağı Sabun Stoğu	Fındık Yağı Sabun Stoğu	Mısır Yağı Sabun Stoğu
Kaprilik (8:0)	0,064	0,056	0,049
Kaprik (10:0)	0	0	0
Laurik (12:0)	0,019	0	0
Miristik (14:0)	0,093	0,088	0,088
Palmitik (16:0)	8,025	7,814	8,227
Palmitoleik (16:1)	0,123	0,125	0,121
Stearik (18:0)	2,918	3,901	4,087
Oleik (18:1)	38,835	40,256	41,023
Linoleik (18:2)	44,87	42,337	42,552
Linolenik (18:3)	0,195	0,26	0,166
Araşidik (20:0)	0,329	0,378	0,341
Gadoleik (20:1)	0,309	0,026	0,27
Behenik (22:0)	0,58	0,705	0,659
Erusik (22:1)	0,023	0,049	0,069
Diğerleri	3,617	4,005	2,348

**Şekil 4.28.** Ayçiçek yağı sabun stoğunun (AYSS), biyodizelinin (AYSSME) ve dizel No.2 yakıtının sıcaklığa bağlı dinamik viskozite değişimleri

**Tablo 4.11.** Fındık yağı sabun stoğu biyodizelinin (FSSME) özellikleri

Özellik	Birim	Analiz Sonucu	TS EN 14214 Sınırlar		Test Metodu
			Min.	Mak.	
Ester muhtevası	% (kütle)	97,7	96,5	-	EN 14103
Yoğunluk (15 °C'de)	kg/m <sup>3</sup>	892,7	860	900	ISO 12185
Viskozite (40 °C'de)	mm <sup>2</sup> /s	4,5539	3,50	5,00	EN ISO 3104
Parlama Noktası	°C	180,4	120	-	EN ISO 3679
Kükürt muhtevası	mg/kg	24	-	10,0	ISO 20846
Karbon kalıntısı (%10 damıtma kalıntısında)	% (kütle)	0,19	-	0,30	EN ISO 10370
Setan sayısı		56,7	51,0	-	EN ISO 5165
Sülfatlanmış kül muhtevası	% (kütle)	0,03	-	0,02	ISO 3987
Su muhtevası	mg/kg	974	-	500	EN ISO12937
Toplam kirlilik	mg/kg	5,89	-	24	EN 12662
Bakır şerit korozyonu (50 °C'de 3saat)	derece	1	1		EN ISO 2160
Oksidasyon kararlılığı (110 °C'de)	h	9,58	6,0	-	EN 14112
Asit sayısı	mg KOH/g	1,95	-	0,50	EN 14104
İyot sayısı	g iyot/100g	109	-	120	EN 14111
Linolenik asit metil esterleri	% (kütle)	0,24	-	12,0	EN 14103
Çoklu doymamış (>= 4 çift bağ) metil esterleri	% (kütle)	0,02	-	1	EN 14103
Metanol muhtevası	% (kütle)	0,12	-	0,20	EN14110
Monogliserit muhtevası	% (kütle)	0,65	-	0,80	EN 14105
Diğliserit muhtevası	% (kütle)	0,07	-	0,20	EN 14105
Trigliserit muhtevası	% (kütle)	0	-	0,20	EN 14105
Serbest gliserol	% (kütle)	0,01	-	0,02	EN 14105
Toplam gliserol	% (kütle)	0,19	-	0,25	EN 14105
Grup I metalleri (Na+K) Na K	mg/kg	<1	-	5,0	EN 14108 EN 14109
Grup II metalleri Ca+Mg) Ca Mg	mg/kg	<1	-	5,0	EN 14538
Fosfor muhtevası	mg/kg	4	-	10,0	EN 14107
Soğuk filtre tıkanma noktası SFTN	°C	+6	-	+5 (Yaz) -15 (Kış)	EN116
Akma Noktası	°C	+6	-	-	ISO 3016
Net Yanma Isısı	kJ/kg	38,51	-	-	ASTM D240 (DIN51900-1)

### 4.3. Üretilen Biyodizellerin Özellikleri ile İlgili Değerlendirmeler

Biyodizelin kalitesi daha önceki bölümlerde bahsedildiği gibi standartlarla kontrol edilmektedir. Bu proje kapsamında üretilen biyodizellerin kalitesi de hem Avrupa Birliğinin hem de Türkiye'nin biyodizel standardı olan EN 14214'te geçen özellikler ve sınırları çerçevesinde kontrol edilmiştir. Standartta geçen özelliklerin değerleri biyodizel üretilecek olan yağın yapısına ve/veya biyodizel üretim tekniğine bağlı olarak değişebilmektedir. Bu proje kapsamında bu standarda uygun kanola yağı, tütün yağı, atık kızırtma yağları ve sabun stoklarından biyodizel üretimi için farklı parametreler üzerine çalışmalar yapılmıştır. Bu parametreler yağ cinsi, alkol tipi ve miktarı, katalizör tipi ve miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve zamanı ve reaksiyon maddelerinin karıştırma hızı olmuştur.

Üretilen biyodizelin bir kısım özellikleri bitkisel yağın yağ asidi kompozisyonuna doğrudan bağlıdır. Bu yüzden, biyodizel üretimi yapılacak yağın öncelikle yağ asidi kompozisyonu tespit edilerek, yağın yapısından kaynaklanabilecek olumsuzluklar için tedbir alınmalıdır. Bu proje kapsamında incelemeye alınan yağlar içerisinde hem rafine hem kanola yağdan üretilen biyodizellerin yağın yağısından kaynaklanabilecek bir uyumsuzluk görülmemiştir. Bununla birlikte tütün tohum yağının ve atık ayçiçeği yağının iyot sayıları yüksek, atık karışım yağı ve sabun stokların soğuk akış özellikleri diğerlerine göre daha kötüdür. Yağın yapısından kaynaklanabilecek uyumsuzluklar, farklı yağların karışımı ile çözülebilmektedir.

Biyodizel üretiminde genel olarak alkol olarak metanol ve etanol kullanılmaktadır. Bu proje kapsamında hem metanol hem de etanol ile biyodizel üretimleri üzerine çalışmalar yapılmıştır. Etanol ile biyodizel üretiminde en önemli nokta alkolün saflığı olmaktadır. Saflığı düşük etanol ile biyodizel üretimi yapmak oldukça zordur. Saflığı yüksek olan etanolün fiyatı ise oldukça yüksektir. Bu durumda, etanol ile biyodizel üretimi ekonomik sınırlar dışına çıkabilmektedir. Ayrıca, TS EN 14214 standardı da biyodizel olarak yağ asidi metil esteri kabul etmektedir. Bu yüzden, proje kapsamında çalışmaların büyük çoğunluğu metanol ile yapılmıştır. Metanolün miktarı olarak farklı oranlar üzerinde çalışmalar yapılmış, literatüre paralel olarak baz katalizör ile biyodizel üretimi aşamasında trigliserit/alkol mol oranı 6:1 en uygun oran olarak tespit edilmiştir. Bununla birlikte önceki bölümlerde açıklandığı gibi yüksek serbest yağ asitliğine sahip

yağlardan biyodizel üretimi önce asit sonra baz katalizör ile gerçekleştirilmiştir. Bu iki aşamalı işlemde alkol oranı ile ilgili bilgi önceki bölümlerde bulunmaktadır.

Biyodizel üretiminde, serbest yağ asitliği düşük olan yağlar doğrudan baz katalizör kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Proje kapsamında baz katalizör olarak sodyum hidroksit ve potasyum hidroksit kullanılmıştır. Yapılan çalışmalarda, serbest yağ asitliği çok düşük yağları için her litre yağa 3,5 – 5 g arasında baz katalizör kullanılması gerektiği tespit edilmiştir. Yağın serbest yağ asitliğini giderebilecek miktar baz katalizör bu rakamlara ilave edilmesi gerekmektedir. Aksi takdirde hem reaksiyonun tamamlanması zorlaşmakta hem de ürünün asitlik değeri sınırlar dışına çıkabilmektedir. Asit katalizör olarak fosforik asit ve sülfürik asit üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalarda, sülfürik asitin daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Önceki bölümde yine asit katalizörün miktarı ile ilgili bilgiler bulunmaktadır.

Reaksiyon sıcaklığı, doğrudan reaksiyonun tamamlanma süresini etkilemektedir. Reaksiyon sıcaklığı arttırıldıkça reaksiyonun tamamlanma süresi azalmaktadır. Burada önemli olan nokta ise alkolün buharlaşma sıcaklığı altında en yüksek sıcaklık reaksiyon için tercih edilmesi olacaktır. Karıştırma şiddetinin reaksiyon üzerinde etkisinin çok fazla olmadığı tespit edilmekle birlikte, düşük hızlarda karıştırma reaksiyonun tamamlanma zamanını arttırmaktadır.

Biyodizel üretim tekniğinden kaynaklanan problemler, üretim tekniğinin iyileştirilmesi ile kolaylıkla çözülebilmektedir. Örneğin, biyodizel içerisinde mono-, di- ve trigliseritlerin standart dışına çıkması, reaksiyonun tam olarak tamamlanamadığını ima etmektedir. Üretim parametreleri düzenlenerek kolaylıkla bu problem çözülebilmektedir.

Proje kapsamında incelemeye alınan kaynaklardan üretilen biyodizellerin, TS EN 14214 standardında geçen özellikleri arasında özellikle oksidasyon kararlılığı, iyot sayısı ve standartta soğuk akış özelliğini temsil eden soğuk filtre tıkanma noktası sıcaklığı üzerinde ekstra çalışmalar yapılması gerekmiştir.

Genel olarak bütün biyodizel numunelerinde düşük olan oksidasyon kararlılığını artırmak için literatürde yapılan çalışmalardan en etkilisinin antioksidan maddenin biyodizele ilavesi olduğu

görülmüştür. Bu kapsamda oksidasyon kararlılığının artırılması için literatürde yaygın olarak bilinen antioksidanlardan Tert-Butylhydroquinone (TBHQ), 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT), Butylated hydroxyanisole (BHA), Propyl gallate, Pyrogallol,  $\alpha$ -Tocopherol farklı oranlarda, üretilen biyodizellere ilave edilerek oksidasyon kararlılıklarındaki değişimler incelenmiştir. Yapılan analizler sonucunda bu antioksidanlardan en etkilisinin Pyrogallol olduğu tespit edilmiştir. Pyrogallol'un 500 ppm oranında biyodizele ilavesi ile oksidasyon kararlılıkları 1 saatin altında olan biyodizellerin bile oksidasyon kararlılıkları 6 saatin üzerine (7-9 saat) çıkmıştır. Bununla birlikte TBHQ, BHA ve Propyl gallate'in ancak 2000 ppm oranında biyodizellere ilaveleri ile biyodizellerin oksidasyon kararlılıkları 6 saatin üzerine çıkarılabilmektedir. BHT ve  $\alpha$ -Tocopherol'in 2000 ppm oranında ilavesi ile de biyodizellerin oksidasyon kararlılıkları 6 saatin üzerine çıkarılamamıştır. Elde edilen diğer bir sonuç ise oksidasyon kararlılığı 6 saatin altında olup fakat altı saate daha yakın olan biyodizellere daha düşük oranlarda antioksidan ilave edilerek oksidasyon kararlılıkları 6 saatin üzerine çıkarılabileceği gibi, yukarıdaki oranlar kullanıldığında aynı biyodizellerin oksidasyon kararlılıkları çok daha yüksek değerlere ulaşacaktır. Biyodizellerin oksidasyon kararlılıkları sadece yağ asidi kompozisyonuna bağlı olmayıp, depolama şekline bağlı olarak depolama sürecinde de oksidasyon kararlılığının düştüğü bilinmektedir. Antioksidanların ilavesi ile oksidasyon kararlılığı artırılırken, diğer özelliklerde olumsuz bir etki edip etmediği üzerine çalışmalar yapılmış olup, herhangi bir olumsuzluk tespit edilememiştir.

Biyodizelin iyot sayısının doğrudan ham kaynağın yağ asidi kompozisyonuna bağlı olmasından dolayı, iyot sayısının azaltılabilmesi için yağ asidi kompozisyonunun değiştirilmesi en önemli ve geçerli çözüm olduğu belirlenmiştir. Bu da iyot sayısı yüksek yağların iyot sayısı düşük yağlarla belirli oranlarda karıştırılması ile mümkün görülmektedir. Burada önemli bir durum iyot sayısı düşürülmeye çalışılırken diğer özelliklerin standart dışına çıkmasına izin verilmemesi gerekmektedir. Kanola, atık karışım yağ ve sabun yağı stoğunun iyot sayıları 120'nin altında iken, tütün ve atık ayçiçeği yağının iyot sayısı 120 nin üzerindedir. Özellikle atık karışım yağının biyodizelinin iyot sayısının düşük olmasından (60) dolayı, tütün ile %30, atık ayçiçeği yağı ile %10 kütle bazda karışımlar iyot sayısını 120'nin altına çekmektedir. Bununla birlikte atık karışım yağının soğuk akış özelliklerinde bir miktar olumsuzluk bulunmaktadır.

Biyodizelin soğuk akış özelliklerinin iyileştirilmesi için başlıca üç yöntem üzerinde çalışma yapılmıştır. Birincisi, biyodizel üretilecek yağın, farklı yağ asidi kompozisyonuna sahip yağların karışımı ile oluşturulmasıdır. Yalnız burada yağ asidi kompozisyonu ayarlanması ile soğuk akış özellikleri iyileştirilirken, başta setan sayısı olarak diğer özelliklerin standart dışına çıkmasına izin verilmemesi gerekmektedir. İkinci bir yöntem ise biyodizellerin soğutulmuş katılaştıran kısmın biyodizelden ayrılması sağlanarak, kalan kısım soğuk akış özelliği daha iyi olan biyodizel olarak kullanılmasıdır. Üçüncü bir yöntem ise az oranda bazı kimyasal maddelerin biyodizele ilave edilerek soğuk akış özelliklerinin iyileştirilmesidir. Soğuk akış özellikleri iyileştirici katkı maddesi olarak, üç tanesi ticari firmaların geliştirdiği, iki tanesi de literatür araştırması sonucu elde ettiğimiz kimyasal maddeler incelemeye alınmıştır. Ticari ürünlerden bir tanesi Lubrizol firmasının Lubrizol 7671A, diğer ikisi Infineum firmasının R 408 ve R458 kimyasal maddeleridir. Diğer kimyasal maddeler ise Poly (ethylene-co-vinyl acetate) ve Poly (maleic anhydride-alt-1- octadecene)'dir. Bu katkı maddeleri rafine ve ham kanola yağ, tütün tohumu yağı, atık ayçiçeği yağı, atık karışım yağı ve fındık yağı sabun stoğuna kütle bazında %0.25 - %1 arasında ilave edilmiştir. Lubrizol 7651A ve Infineum R408'in %0.5 oranları kanola, tütün ve atık ayçiçeği yağında soğuk filtre tıkanma noktası sıcaklığını düşürürken, atık karışım yağında etkisi görülemez. Bununla birlikte Poly (maleic anhydride-alt-1- octadecene) kimyasal maddesi %0.5 oranında bütün biyodizelerde soğuk filtre tıkanma noktası sıcaklığını düşürebilmiştir. Katkı maddeleri, soğuk filtre tıkanma noktası sıcaklığını azaltırken çok az oranda biyodizellerin viskozitelerini artırmaktadır. Katkı maddesinin mümkün mertebe en az olmasına çalışılmalıdır. Çünkü eklenen her katkı maddesi, biyodizelin ester içeriğini düşürdüğü gibi, bazı özellikleri de olumsuz yönde etkileyebilmektedir.

Biyodizellerin TS EN 14214 standardında geçen özelliklerin belirli limitleri sağlaması yanında, biyodizel üretiminde bir birim yağdan ne kadar biyodizel üretildiğini gösteren verim kavramı ve üretilen biyodizelin maliyeti de önemli konulardandır. Biyodizel dönüşüm verimi üretim tekniği ile yükseltilebilir. Bununla birlikte, biyodizel üretim maliyetini etkileyen bir çok parametrede, 2008 yılı itibarı ile sürekli dalgalanmalar ve artışlar olmuştur. Isıtma için kullanılan yakıtın veya elektriğin fiyatı artmış, çeşitli nedenlerle yemeklik sıvı yağ üretiminde aksaklıklar yağ fiyatlarını artırmıştır. Bununla birlikte alkol fiyatları da sürekli değişmektedir. Bu yüzden biyodizel üretimi ile ilgili sağlıklı bir ekonomik analiz burada verilememektedir.



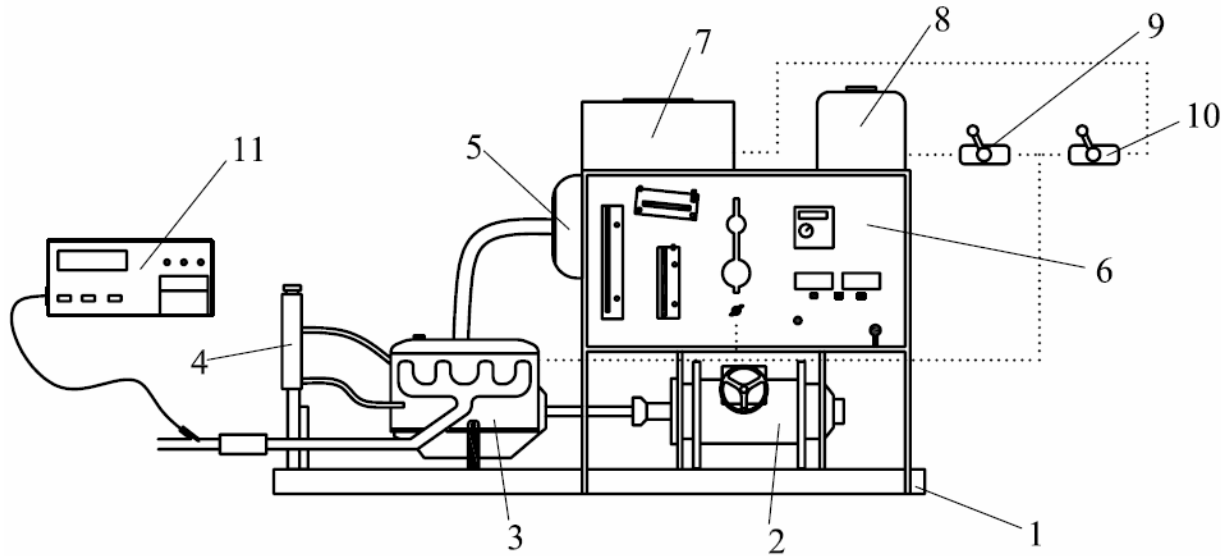
## BÖLÜM 5

### MOTOR TEST VE SONUÇLARI

#### 5.1. Motor Test Düzenekleri ve Yöntemleri

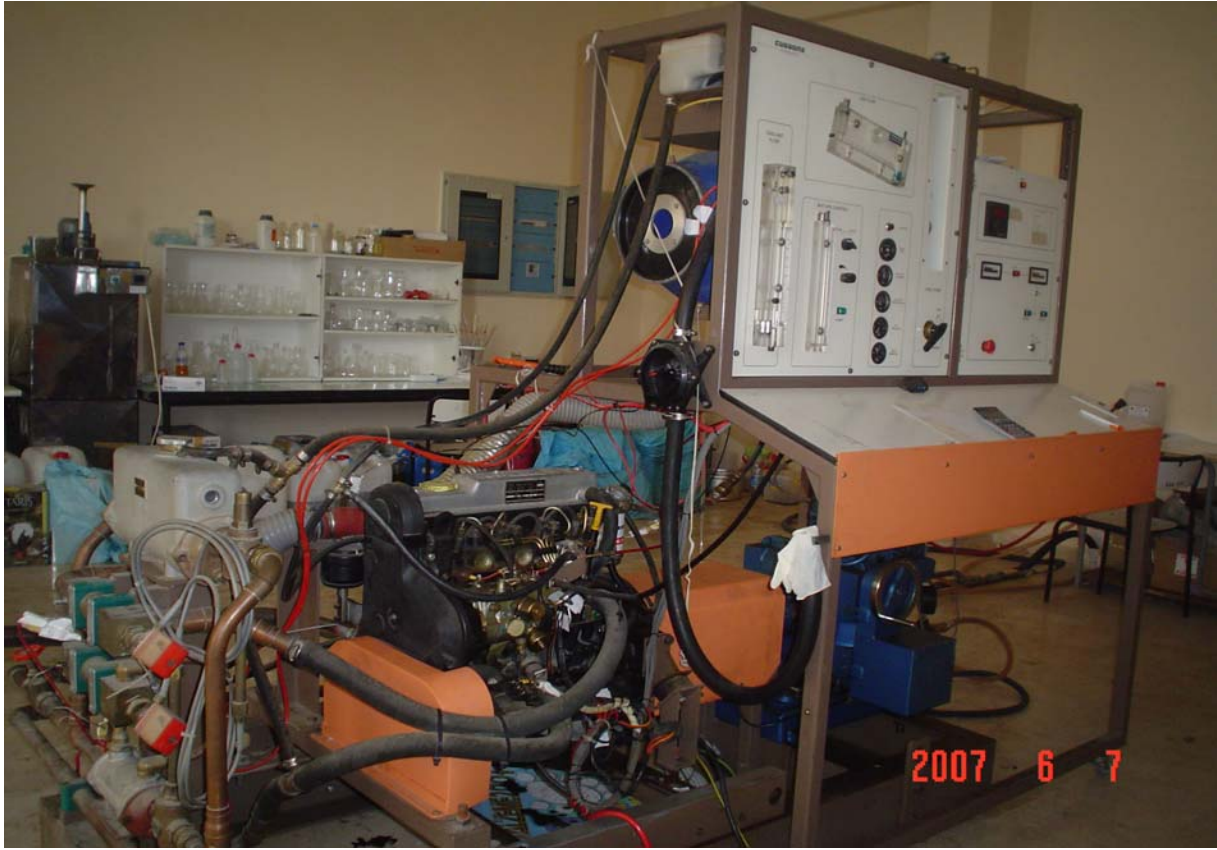
Üretilen biyodizellerin motor testleri Makina Mühendisliği Bölümü İçten Yanmalı Motorlar Laboratuvarında bulunan dizel motor test ünitesinde yapılmıştır. Biyodizel test işlemleri için ana yakıt tankına paralel olarak ikinci bir yakıt tankı monte edilmiş olup, biyodizel karışımları bu tank kullanılarak test edilmiştir.

Deneyel çalışmalarda kullanılan motor test düzeneğinde biri ön yanma odalı (IDI) diğeri direkt püskürtmeli (DI) iki farklı dizel motor 9000 dev/dak'da 112 kW güç absorbe edebilen bir hidrokinetik dinamometre ile birlikte kullanılmıştır. Şekil 5.1 ve 5.2'de deney sisteminin şematik görüntüsü ve fotoğrafı verilmektedir. Şekil 5.3'te ise deneylerde kullanılan iki farklı motorun test ünitesine bağlanmış haldeki fotoğrafları görülmektedir. Motorların teknik özellikleri de Tablo 5.1'de verilmektedir.

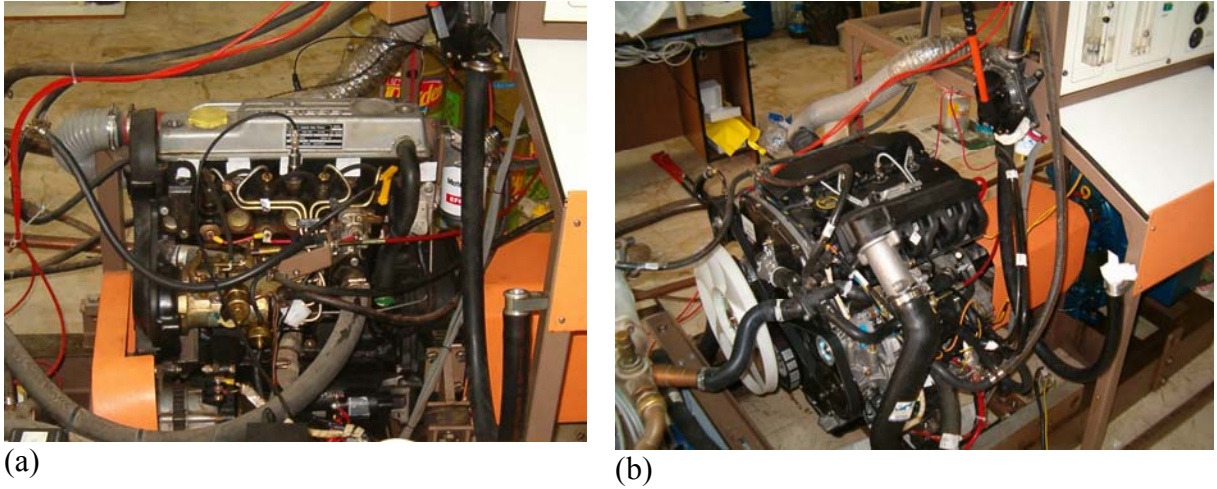


**Şekil 5.1.** Deney sisteminin şematik resmi (Cussons P8601 Motor Test Düzeneği)

- 1-Deney düzeneği şasisi, 2-Hidrokinetik dinamometre, 3-Deney motoru
- 4-Soğutma sistemi, 5-Hava giriş tankı, 6-Kontrol paneli, 7-Dizel yakıt tankı,
- 8-Alternatif yakıt tankı (biyodizel), 9-Biyodizel yakıt hattı kontrol valfi,
- 10-Dizel yakıt hattı kontrol valfi, 11- Egzoz gaz ölçüm cihazları.



Şekil 5.2. Motor test ünitesi



Şekil 5.3. (a) Önyanma Odalı (IDI), (b) Direkt püskürtmeli (DI) dizel motorlar

Deney sistemi kontrol panelinde motor dönme sayısı ve dinamometreye etki eden kuvveti görüntüleyen dijital göstergeler, 50-100 ml'lik yakıt tüketimi ölçme bütreleri, hava akış

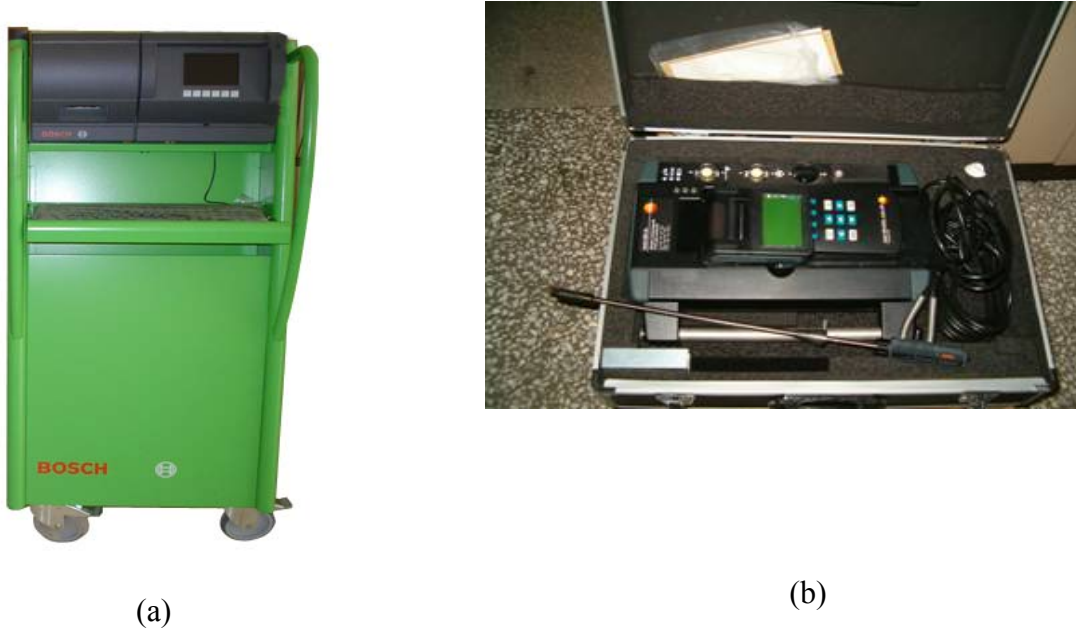
manometresi ve motor yük kontrol kolu bulunmaktadır. Ayrıca deney sistemine yerleştirilmiş olan K tipi ısııl elemanlar vasıtası ile kontrol panelinde bulunan göstergeden hava giriş, yakıt, motor soğutma suyu giriş-çıkış, yağlama yağ ve egzoz gazı sıcaklıkları ölçülebilmektedir.

**Tablo 5.1.** Deney motorlarının teknik özellikleri

<b>Motor Tipi</b>	Ford XLD 418T, Ön yanma odalı (IDI), 4 Zamanlı, Turboşarjlı, Su Soğutmalı, Dizel	Ford Dura Torq, Direkt Püskürtme (DI), 4 Zamanlı, Turboşarjlı, Su Soğutmalı, Dizel
<b>Silindir Sayısı</b>	4	4
<b>Silindir Çapı (mm)</b>	82,5	89,9
<b>Silindir Stroğu (mm)</b>	82,0	94,6
<b>Silindir Hacmi (cc)</b>	1753	2402
<b>Sıkıştırma Oranı</b>	21,5/1	19:1
<b>Maksimum Güç (kW)</b>	55 (4500 dev/dak.)	88 (4000 dev/dak)
<b>Maksimum Tork (Nm)</b>	152 (2200 dev/dak.)	240 (2300 dev/dak)

Hem biyodizel karışımları hem de dizel yakıtı No.2 deneylerinde, öncelikle motor dizel yakıt No.2 ile çalıştırılmış olup, motor soğutma suyu çıkış sıcaklığı yaklaşık 85-90°C'ye gelinceye kadar beklenmiş, kararlı durum sağlandıktan sonra ölçümlere başlanılmıştır. Deneylerde motor tam yükte, dönme sayısı 3000 dev/dak'ya çıkartılmış ve motor dönme sayısı sırasıyla 2500, 2200, 2000, 1500 dev/dak'lara düşürülerek, tüm devirlerde motorun çalışmasının kararlı hale gelmesi için en az 5-10 dakika beklendikten sonra ölçümler alınmıştır. Deney sonunda motor dönme sayısı 1500 dev/dak'dan tekrar 3000 dev/dak'ya çıkartılarak alınan ölçümler kontrol edilmiştir. Bununla birlikte kısmi yüklerde (%75 ve %50) de aynı motor dönme aralığı için benzer uygulamalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda motor dönme sayısı (dev/dak), dinamometreye etki eden kuvvet (N), 50/150 ml yakıt tüketimi için geçen süre (s), egzoz sıcaklığı ve yağlama yağı sıcaklıkları (°C) ölçülmüştür.

Emisyon ölçümleri için Bosch 170 Duman Ölçer (duman ve is koyuluğu) ve Testo 350 M/XL gaz analizörü (NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, O<sub>2</sub>, CO) kullanılmıştır. Bu cihazların fotoğrafları Şekil 5.4'te gösterilmektedir.



**Şekil 5.4.** (a) Bosch BEA 170 duman ölçer. (b) Testo 350 M/XL gaz analizörü

Biyodizel kullanımı ile motor titreşimindeki değişimleri tespit etmek için Şekil 5.5'te gösterilen test düzeneği kullanılmıştır. Ölçüm sisteminde kullanılan Wilcoxon Research Model 786C ivme ölçerin özel bir kart kullanılarak kişisel bir bilgisayara bağlantısı yapılmıştır. Visual Basic programlama dilinde hazırlanan bir program ile ivme ölçerden alınan ivme bilgileri bir dosyaya kayıt edilmiştir. Bu dosyalar Matlab paket programı kullanılarak hızlı Fourier dönüşümleri (FFA) yapılarak frekansa bağlı değişimler tespit edilmiştir. Motorda beş noktada dikey (1, 2, 3, 4, 5) ve bir noktada (5) yatay ve eksenel ivme ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca Castle GA210 gürültü ölçer ile motordan 1 m uzaklıkta dB cinsinden ortamdaki gürültü (ses düzeyi) ölçümleri yapılmıştır (Şekil 5.6).

Dizel motorlarda biyodizel kullanımının emisyonlar açısından en önemli dezavantajı olan  $NO_x$  emisyonlarındaki artış olmasından dolayı hem dizel yakıt No.2 hem de biyodizel karışımlarının motorda kullanılması sonucu  $NO_x$  emisyonlarının azaltılması önemli bir araştırma konusudur. Dizel motorlarda  $NO_x$  emisyonlarını azaltmak için farklı yöntemler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Bu yöntemlerden birisi de giriş havasının nemlendirilmesidir. Bu proje

kapsamında giriş havasının nemlendirilme işlemi için küçük bir nemlendirme ünitesi tasarlanarak imal edilmiştir. Ünite bir aksiyal fan, bir su deposu, bir pompa ve evaporatif soğutma uygulamalarında kullanılan su tutucu özelliği olan özel bir petekten oluşmaktadır. Nemlendirme ünitesi ile motor test ünitesinin hava giriş bağlantısı dairesel bir spiral boru ile yapılmıştır. Şekil 5.7’de nemlendirme ünitesi ve motor hava girişine bağlantısı görülmektedir.



(a)



(b)



(c)

**Şekil 5.5.** Dizel motorda titreşim ölçüm sistemi a) Bilgisayar (ölçüm anı), b) Bağlantı elemanları, c) Beş noktada titreşim sensörünün yerleştirilmesi.



(a)



(b)

**Şekil 5.6.** (a) Motordan 1m uzaklıkta gürültü ölçümü, (b) Gürültü ölçüm cihazının yakın görünüşü

Hava Nemlendirme Ünitesi



(a)



(b)

**Şekil 5.7.** Dizel motora (a) normal ortam havası (b) nemlendirilmiş hava verilmesi

## 5.2. Motor Test Sonuçları ve Değerlendirmeler

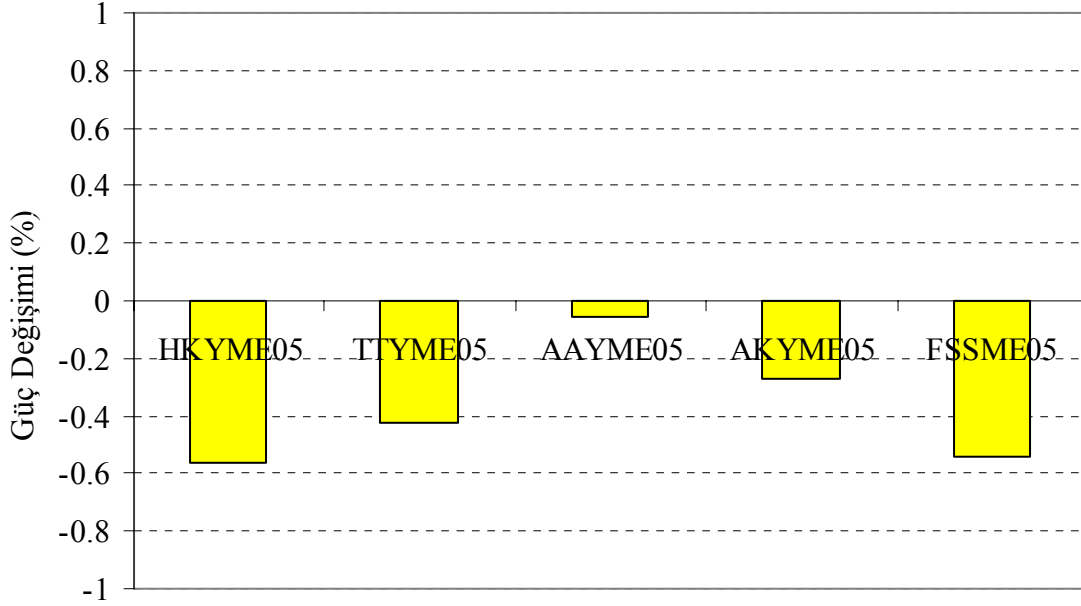
Proje kapsamında üretilen biyodizeller, hem farklı oranlarda dizel yakıt No.2 ile karıştırılarak hem de %100 oranda dizel motor test ünitesinde farklı yüklerde ve farklı motor dönme sayılarında test edilmiştir. Bununla birlikte çalışmaların büyük çoğunluğu %5 ve %20 biyodizel karışımları üzerine olmuştur. Bunun sebebi gerçek hayatta biyodizelin dizel motorlarda kullanılma oranı hacimsel olarak %5-20 arasında olmasıdır. Avrupa Birliği ve Türkiye’de dizel yakıt No.2’nin standardında dizel yakıt No.2’ye hacimsel olarak %5 oranına kadar EN 14214 standardına uygun biyodizel ilavesine izin verilmektedir. Ayrıca birçok otomotiv firması en fazla %5’lik oranı garanti kapsamına almaktadır. Bununla birlikte ABD ve bazı ülkelerde bu oran %20 mertebelerine kadar çıkmaktadır. Ayrıca hem dünyada hem de Türkiye’de dizel yakıt No.2’ye daha yüksek oranlarda biyodizel ilavesi için yeterli yağ temininde zorluklar bulunmaktadır.

### 5.2.1. Performans Parametreleri Ölçüm Sonuçları ve Değerlendirmeler

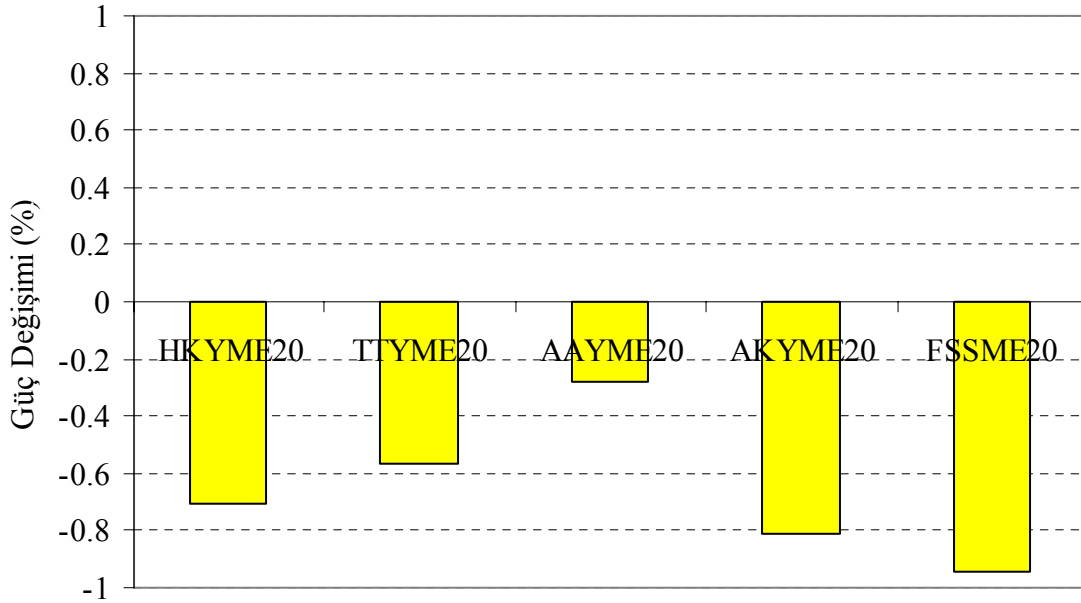
Proje kapsamında üretilen ham kanola yağı biyodizeli (HKYME), tütün tohum yağı biyodizeli (TTYME), atık ayçiçeği yağı biyodizeli (AAYME), atık karışım yağı biyodizeli (AKYME) ve fındık yağı sabun stoğu biyodizelinin (FSSME) % 5 ve %20 hacimsel oranlarında dizel yakıt No.2’ye ilavesi ile ön yanma odalı turbo dizel motorda tam yükte 3000 dev/dak dönme sayısındaki güç değişimi Şekil 5.8 ve Şekil 5.9’da gösterilmektedir. %5 biyodizel ilavesi ile motor gücünde %0.06 ile %0.56 arasında, %20 biyodizel ilavesi ile motor gücünde %0.3 ile %0.95 arasında düşmeler tespit edilmiştir. Biyodizel oranı %5’ten %20’ye artırılması sonucu motor gücünde düşme oranı artmıştır.

Biyodizellerin ısı değerlerinin dizel yakıt No.2’ye göre % 11 civarı daha düşük olmasından kaynaklanabilecek güçteki düşme, silindir içerisine kütle bazında daha fazla yakıtın gönderilmesi ve biyodizelin içerisinde oksijenin daha iyi bir yanmaya sebep olması ile karşılanabilmektedir. Biyodizellerin yoğunluklarının dizel yakıt No.2’ye göre bir miktar fazla olmasından dolayı birim hacimde kütsel olarak daha fazla yakıt silindir içine gönderilmektedir. Ayrıca biyodizellerin viskozitelerinin bir miktar daha fazla olmasından dolayı püskürtme pompasında kaçakların daha az olması da kütle bazında daha fazla yakıtın silindir içerisine girmesine yardımcı olmaktadır.

Üretilen biyodizellerin viskozitelerinin dizel yakıt No.2'ye yakın olmasından dolayı karışımların atomizasyonunda bir olumsuzluk olmadığı düşünülmektedir.



**Şekil 5.8.** Farklı biyodizellerin % 5 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin ön yanma odalı dizel motor gücünde sebep olduğu değişimler



**Şekil 5.9.** Farklı biyodizellerin % 20 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin ön yanma odalı dizel motor gücünde sebep olduğu değişimler



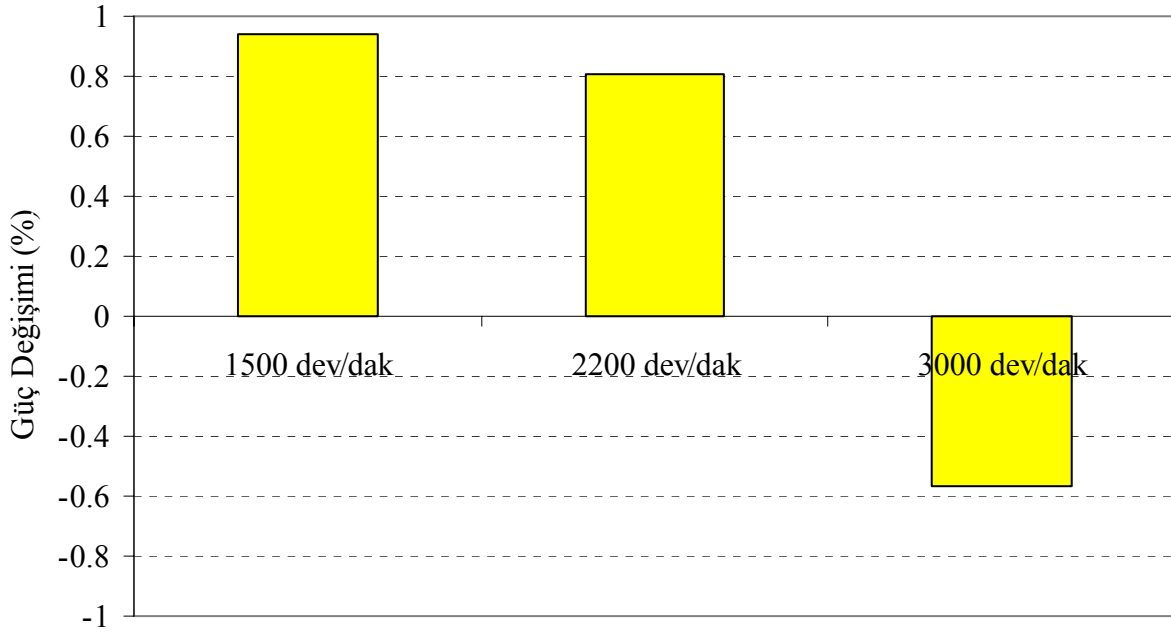
Benzer durum, karışımda biyodizel oranının artmasında da gerçekleşmektedir. Biyodizel oranı arttıkça karışımın ısı değerinin azalması yanında yoğunluğunun da artması sonucu püskürtme pompası tarafından kütle bazında daha fazla yakıt silindir içerisine gönderilmektedir. Ayrıca biyodizel oranı arttıkça yakıt içerisindeki oksijen de artmakta ve bu da daha iyi bir yanmaya sebep olmaktadır. Burada güçteki değişim tamamen ısı değer, yoğunluk farkı ve yakıt içerisindeki oksijenin yanmadaki iyileşmeye etkisi arasındaki denge veya ilişki ile açıklanabilir.

Tam yükte farklı motor dönme sayılarında benzer durumla karşılaşılacağı gibi Şekil 5.10'da görüldüğü gibi %5 oranında biyodizel kullanımı ile 3000 dev/dak dönme sayısında azalan güç daha düşük dönme sayılarında bir miktar artış gösterebilmektedir. Dizel motorda bulunan turbo şarj sisteminin tam olarak devreye girmesi için dönme sayısının 3000 dev/dak olması gerekmektedir. 1500 dev/dak'da turbo şarj sistemi devreye girmemekte motor tamamen doğal emiş ile içeri hava almaktadır. Motor için maksimum tork dönme sayısı olan 2200 dev/dak'da turbo şarj sistemi devrede olmakla birlikte tam kapasitesine ulaşmış değildir. Turbo şarj sisteminin tam devrede olması ile aşırı doldurma tam olarak sağlanmakta silindir içerisine yeterince hava alınmakta, böylece yakıt içerisindeki oksijenin yanmayı iyileştirmesindeki avantajı kısmi olarak azalmaktadır. Bununla birlikte değişimlerin  $\pm$  %1 in altında olması, %20 biyodizel kullanımına kadar motor gücünde dikkate değer bir olumsuzluk olmadığı yönünde bir kanaat oluşturmaktadır.

Bununla birlikte karışımlardaki biyodizel oranının artması durumunda eğer karışımda kullanılan biyodizelin viskozitesi yüksek ise yakıt atomizasyonu olumsuz yönde etkilenebilir ve kötü atomizasyondan dolayı yanma verimi düşerek güçte daha fazla düşüşler olabilir. Proje kapsamında kullanılan biyodizellerin viskozitelerinin sınırlar dahilinde ve yüksek olmamasından dolayı %100 oranında biyodizel kullanımında bile güçteki düşme oranı %2-3 civarında kalmaktadır. Farklı motor yüklemelerinde (%50 ve %75) de yapılan deneylerde tam tüke benzer değişimler tespit edilmiştir.

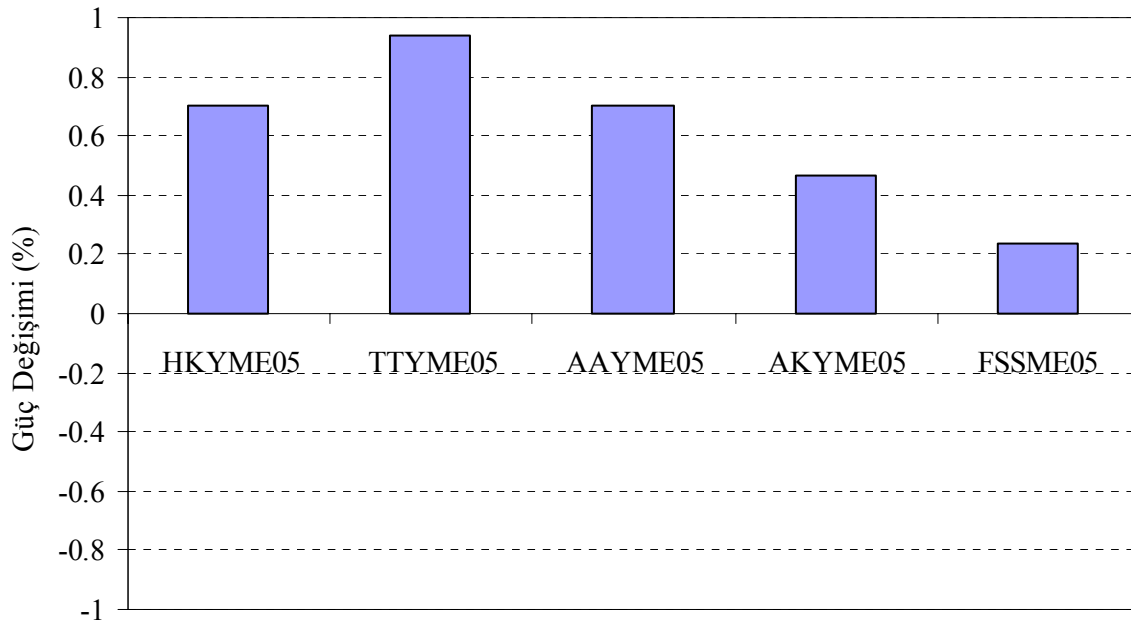
Motor test ünitesinde ön yanma odalı motordan sonra, yine özellikleri Tablo 5.1'de verilen direkt püskürtmeli yine turbo şarjlı bir dizel motorda %5 karışımlar tam yükte 2500 dev/dak dönme sayısında test edilmiştir. Bu motorda püskürtme basıncının diğer motora göre daha yüksek

olması dolayısı ile ön çalışma çerçevesinde sadece %5 karışımlar test edilmiştir. Bu motorda bütün karışımlarda motor gücünde %1'in altında artışlar tespit edilmiştir (Şekil 5.11). Şekil 5.10'da ön yanma odalı motorda da turboşarj sisteminin tam devrede olmadığı 2200 dev/dak dönme sayısında da benzer durum ile karşılaşılması.

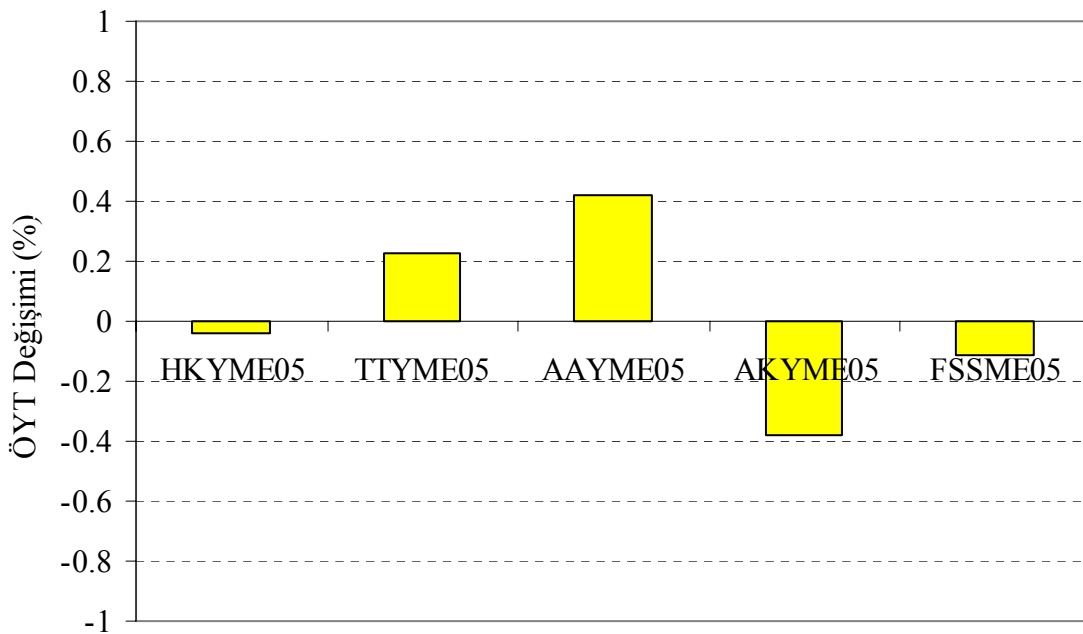


**Şekil 5.10.** Ham kanola yağı biyodizelinin % 5 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin ön yanma odalı dizel motor gücünde farklı dönme sayılarında sebep olduğu değişimler

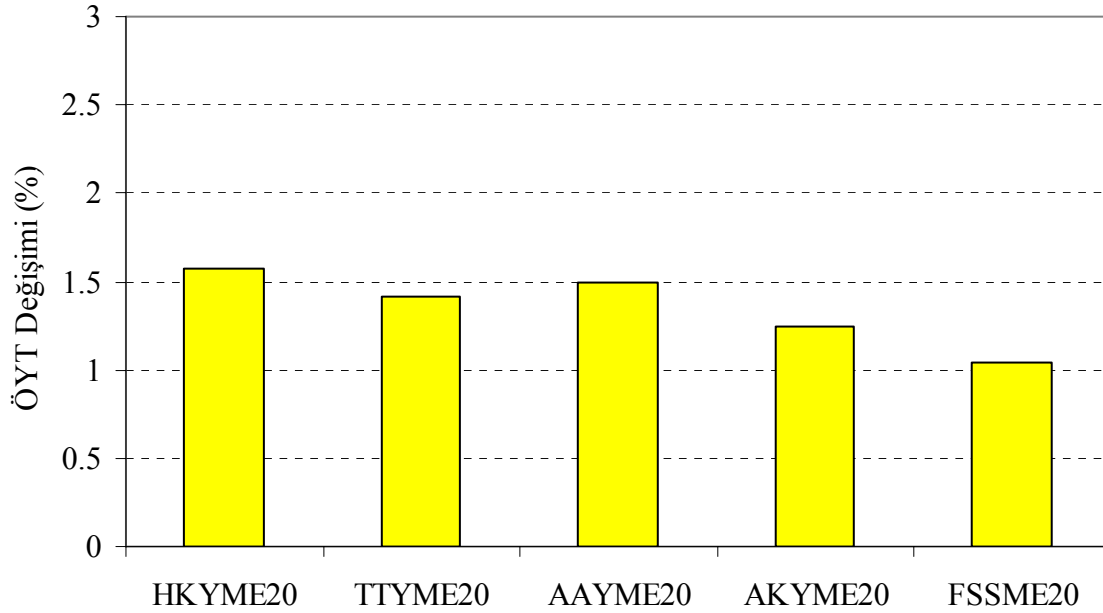
Şekil 5.12 ve 5.13'te ön yanma odalı dizel motorda %5 ve %20 oranlarında biyodizel kullanımı ile özgül yakıt tüketimindeki (ÖYT) değişimler verilmektedir. %5 biyodizel ilavesinde ÖYT de  $\mp$  %0.5'in altında bir değişim tespit edilmiştir. TTYME05 ve AAYME05 ile sırasıyle %0.22 ve %0.43 artış olmasına rağmen diğerlerinde bir miktar azalma olmuştur. Bununla birlikte %20 biyodizel kullanımı ile bütün biyodizellerin özgül yakıt tüketimleri %1.1 – 1.6 arasında bir artış göstermiştir. Genel olarak biyodizellerin ısı değerlerinin düşük olmasından dolayı özgül yakıt tüketimlerinde artış beklenen bir durumdur.



**Şekil 5.11.** Farklı biyodizellerin % 5 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin direkt püskürtmeli dizel motor gücünde sebep olduğu değişimler



**Şekil 5.12.** Farklı biyodizellerin % 5 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin ön yanma odalı dizel motor özgül yakıt tüketiminde sebep olduğu değişimler

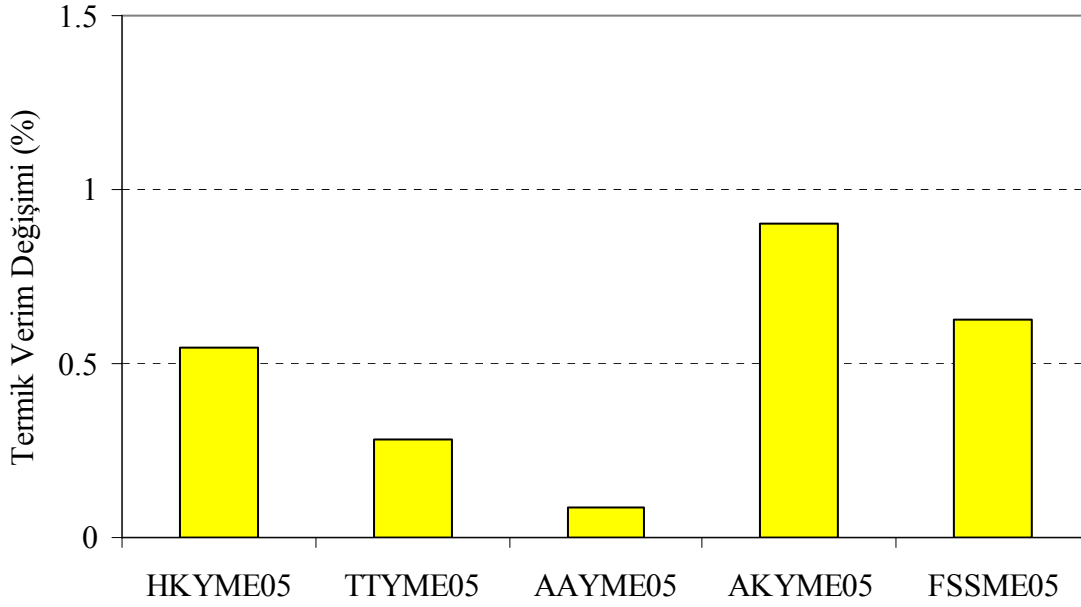


**Şekil 5.13.** Farklı biyodizellerin % 20 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin ön yanma odalı dizel motor özgül yakıt tüketiminde sebep olduğu değişimler

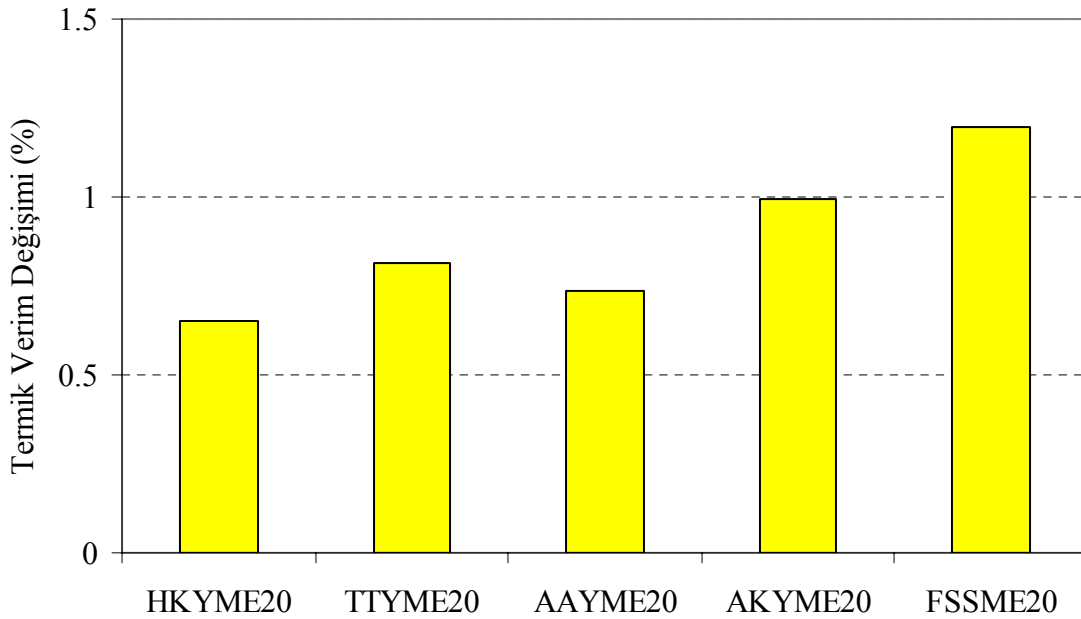
Termik verimde değişimler ise Şekil 5.14 ve 5.15 de verilmektedir. Özgül yakıt tüketiminin artış göstermesine rağmen termik verimlerde artış daha düşük ısı değerden kaynaklanmaktadır. %5 ve %20 biyodizel ilavesi ile yakıt içerisindeki oksijenin yanmadaki etkisi termik verimde görülmektedir.

Şekil 5.16 ve 5.17'de direkt püskürtmeli dizel motorda % 5 biyodizel kullanımı ile özgül yakıt tüketimi ve termik verim değişimleri verilmektedir. Bütün biyodizellerde özgül yakıt tüketimi artış göstermektedir. Termik verimde ise özgül yakıt tüketimindeki artış miktarına bağlı olarak TTME05 ve AKYME05 ile artış diğerleri ile azalma görülmektedir. Bununla birlikte termik verimdeki değişim de  $\mp$  %0.5 içerisinde.

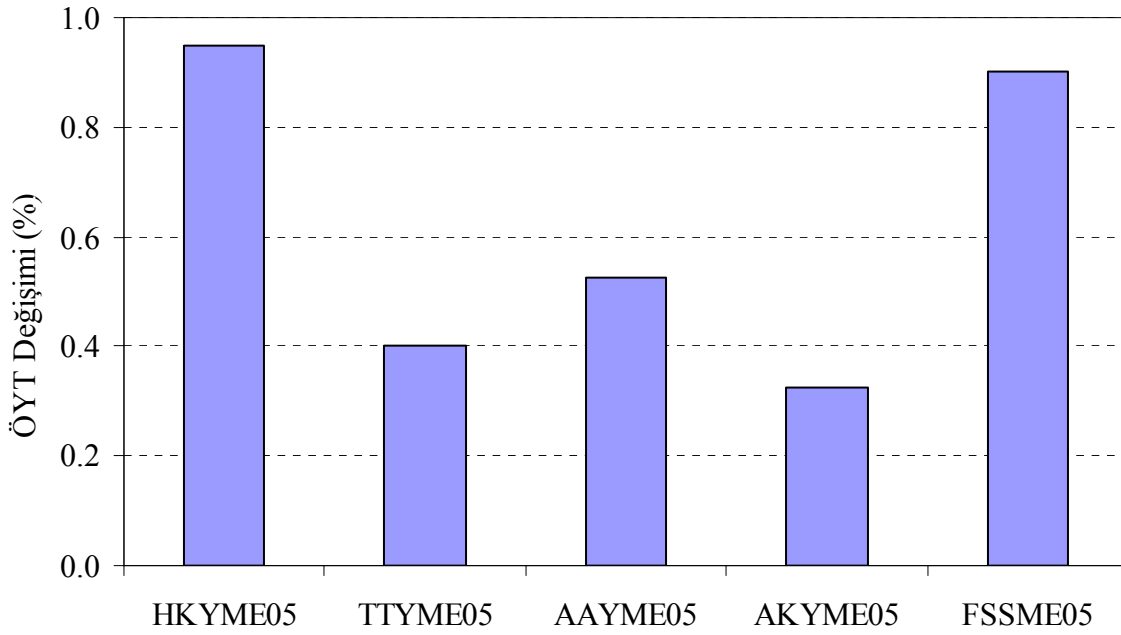
Şekil 5.18 ve 5.19'da ön yanma odalı dizel motorda yağlama yağı sıcaklığının, Şekil 5.20 ve 5.21'de de egzoz gaz sıcaklıklarının %5 ve %20 biyodizel ilavesi ile değişimleri verilmektedir. Genel olarak sıcaklıklarda dikkate değer bir değişim görülmemekle birlikte az bir miktar artış tespit edilmiştir.



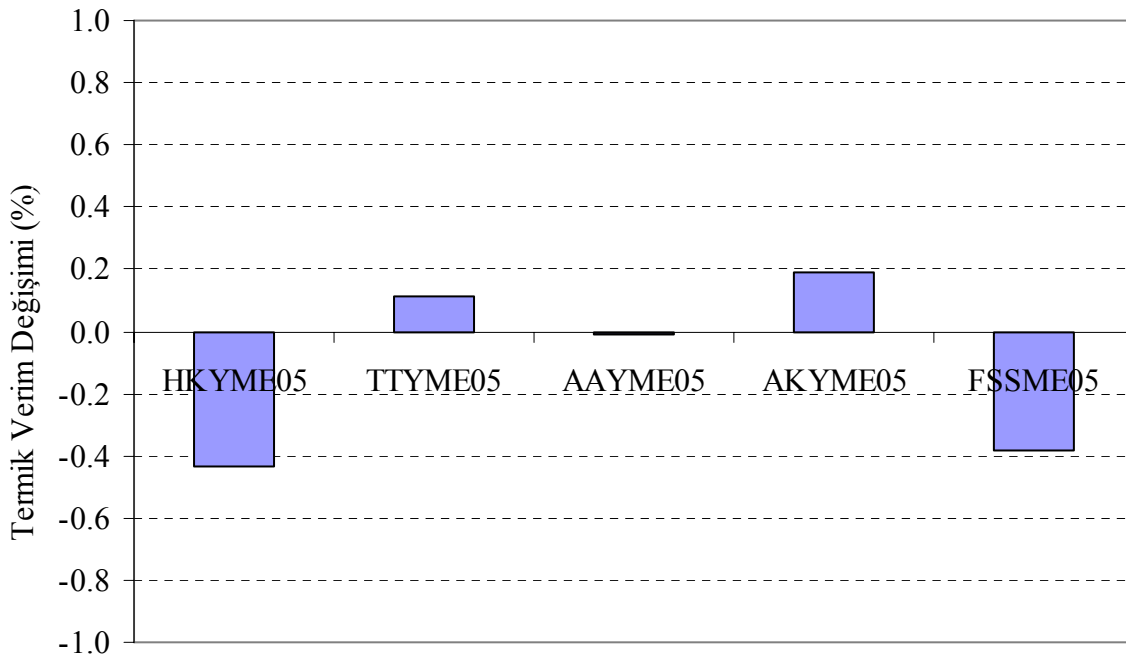
**Şekil 5.14.** Farklı biyodizellerin % 5 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin ön yanma odalı dizel motor termik veriminde sebep olduğu değişimler



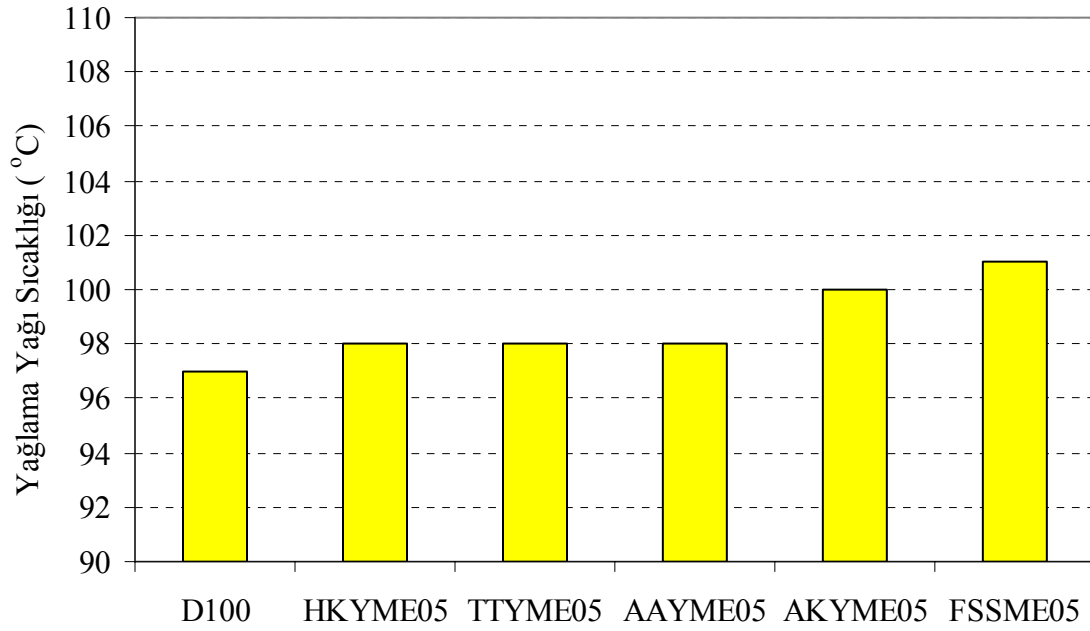
**Şekil 5.15.** Farklı biyodizellerin % 20 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin ön yanma odalı dizel motor termik veriminde sebep olduğu değişimler



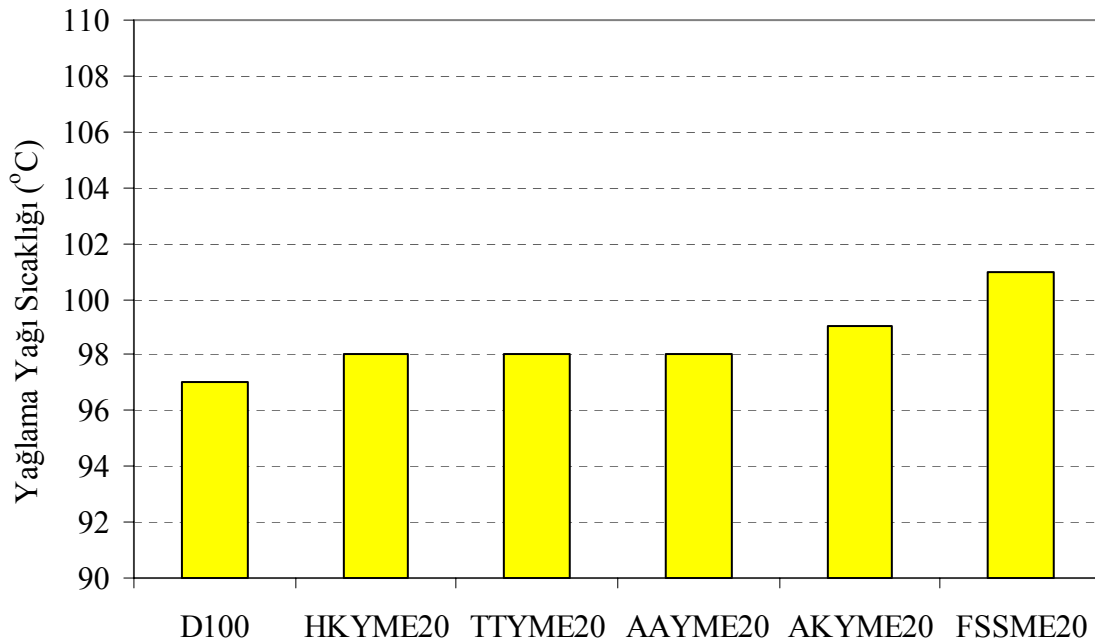
**Şekil 5.16.** Farklı biyodizellerin % 5 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin direkt püskürtmeli dizel motor özgül yakıt tüketiminde sebep olduğu değişimler



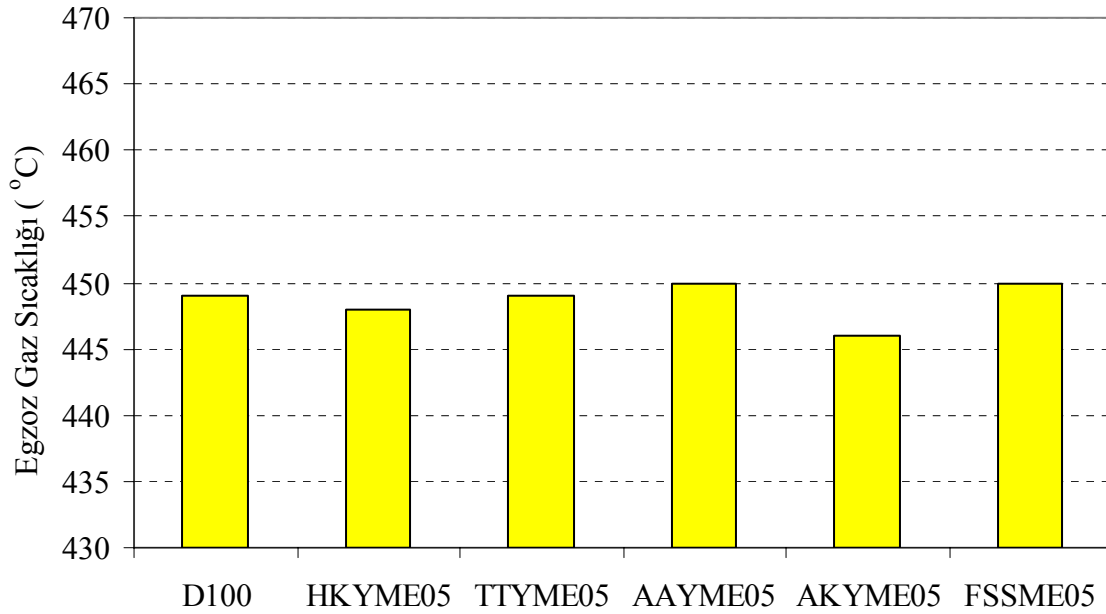
**Şekil 5.17.** Farklı biyodizellerin % 5 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin direkt püskürtmeli dizel motor termik veriminde sebep olduğu değişimler



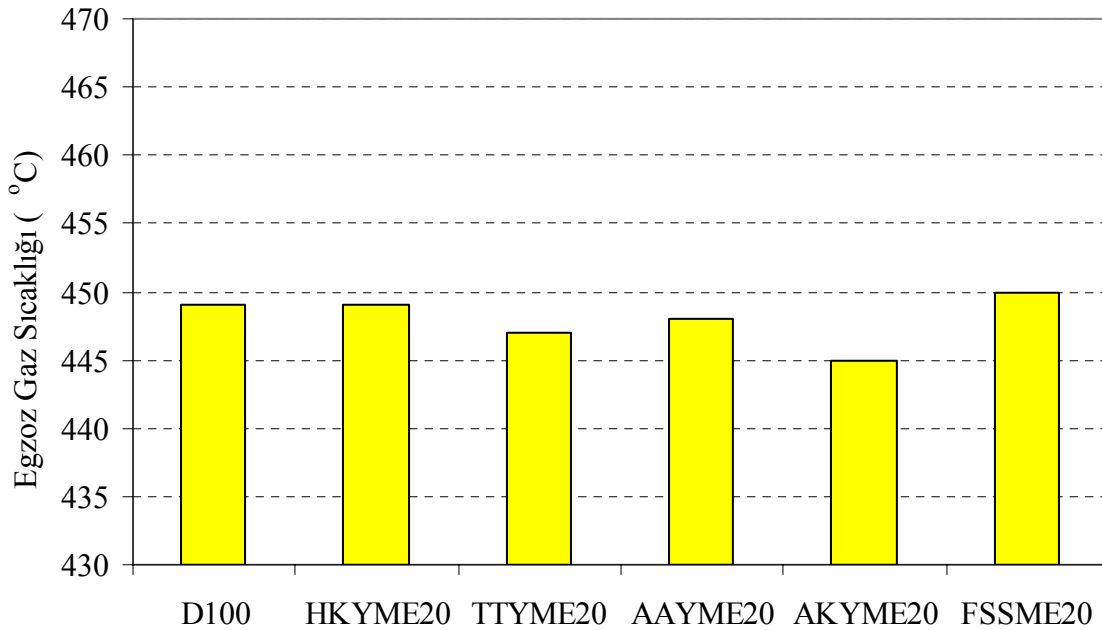
**Şekil 5.18.** Farklı biyodizellerin % 5 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin ön yanma odalı dizel motor yağlama yağı sıcaklığında sebep olduğu değişimler



**Şekil 5.19.** Farklı biyodizellerin % 20 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin ön yanma odalı dizel motor yağlama yağı sıcaklığında sebep olduğu değişimler



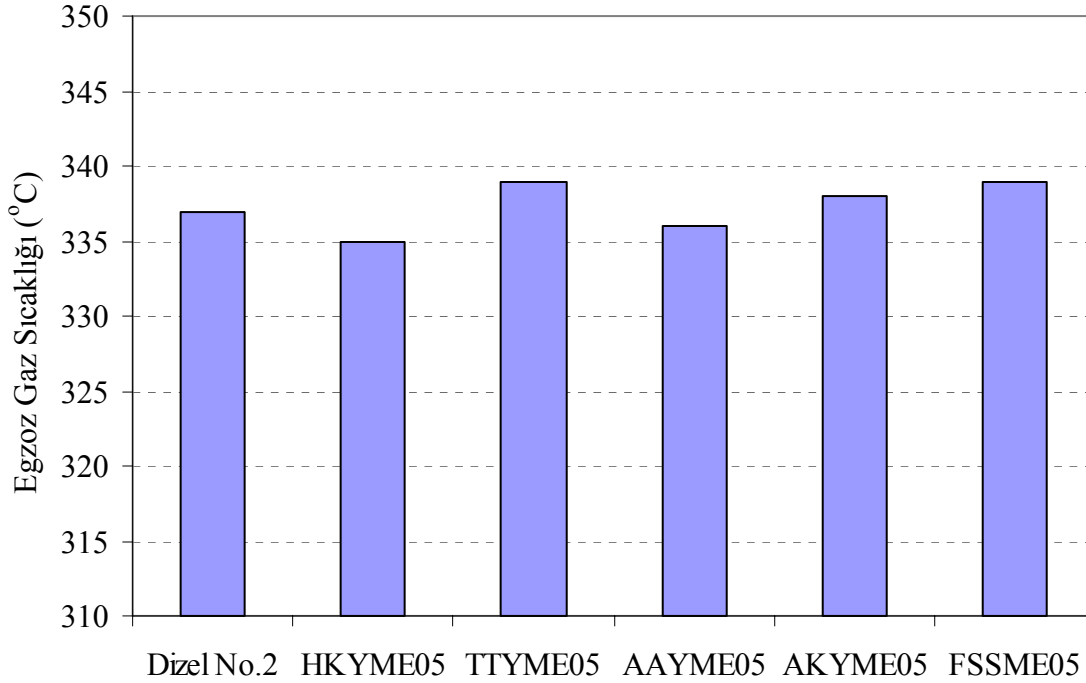
**Şekil 5.20.** Farklı biyodizellerin % 5 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin ön yanma odalı dizel motor egzoz gaz sıcaklığında sebep olduğu değişimler



**Şekil 5.21.** Farklı biyodizellerin % 20 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin ön yanma odalı dizel motor egzoz gaz sıcaklığında sebep olduğu değişimler



Direkt püskürtmeli (DI) dizel motorda %5 biyodizel ilavesinin egzoz gaz sıcaklığındaki değişimi Şekil 5.22’de verilmektedir. Değişimler  $\mp 2$  °C olacak şekilde çok az bir oranda olmuştur.

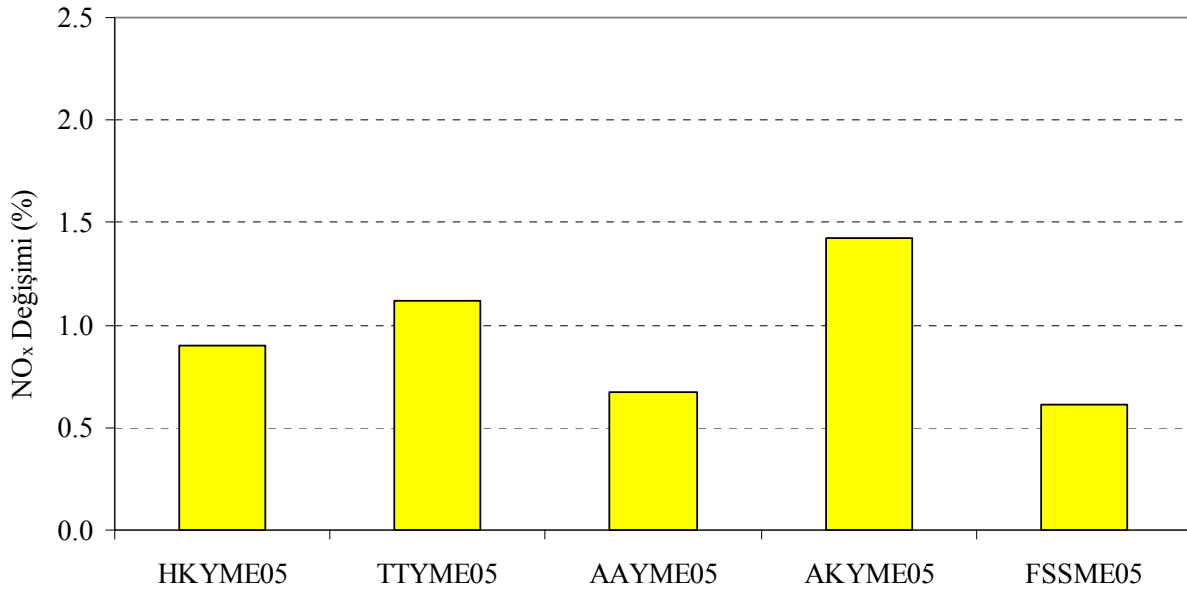


**Şekil 5.22.** Farklı biyodizellerin % 5 (hacim) oranında dizel yakıt No.2’ye ilavesinin direkt püskürtmeli dizel motor egzoz gaz sıcaklığında sebep olduğu değişimler

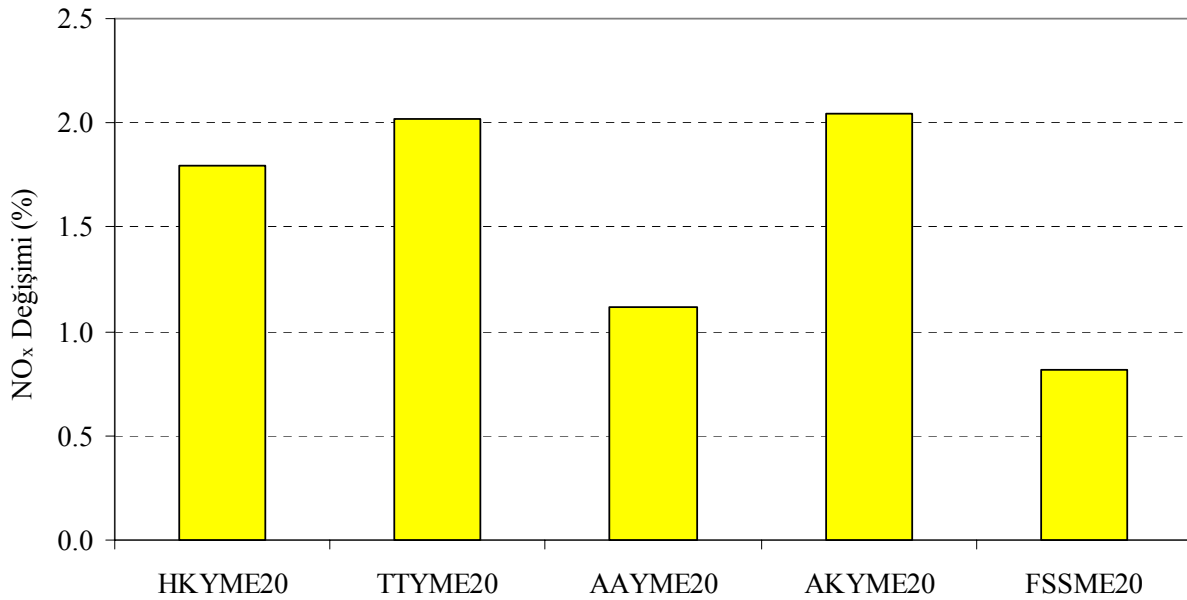
### 5.2.2. Emisyon Ölçüm Sonuçları ve Değerlendirmeler

Proje kapsamında üretilen biyodizellerin farklı oranlarda, farklı motor yüklemeleri ve farklı dönme sayılarında NO<sub>x</sub>, CO, is ve SO<sub>2</sub> emisyonlarına etkileri incelenmiştir.

Dizel yakıt No.2’ye %5 ve %20 farklı biyodizellerin ilavesi ile ön yanma odalı dizel motordaki NO<sub>x</sub> emisyonlarındaki değişimleri Şekil 5.23 ve 5.24’te verilmektedir. %5 biyodizel karışımları %1.5’e %20 karışımlar ile %2’ye varan oranlarda NO<sub>x</sub> emisyonlarında artışa sebep olmuşlardır. Bu Artış, karışım içerisindeki oksijen ve bir miktar yüksek sıcaklıkla açıklanabilir. Ayrıca yapılan çalışmalarda motor dönme sayısı arttıkça hem dizel yakıtta hem de biyodizellerde NO<sub>x</sub> emisyonların arttığı tespit edilmiştir.

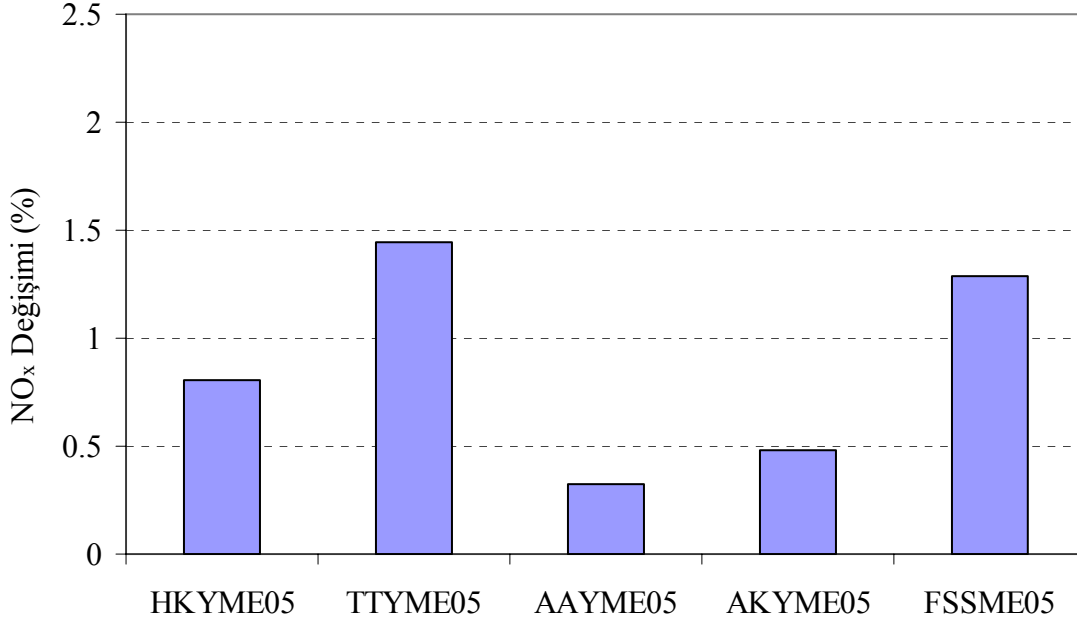


**Şekil 5.23.** Farklı biyodizellerin % 5 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin ön yanma odalı dizel motor NO<sub>x</sub> emisyonlarında sebep olduğu değişimler



**Şekil 5.24.** Farklı biyodizellerin % 20 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin ön yanma odalı dizel motor NO<sub>x</sub> emisyonlarında sebep olduğu değişimler

%5 oranında biyodizel ilavesinin direkt püskürtmeli dizel motordaki NO<sub>x</sub> emisyonlarına etkisi Şekil 5.25’de verilmektedir. NO<sub>x</sub> emisyonlarındaki artış %0,3 ile %1,5 arasında değişim göstermektedir.

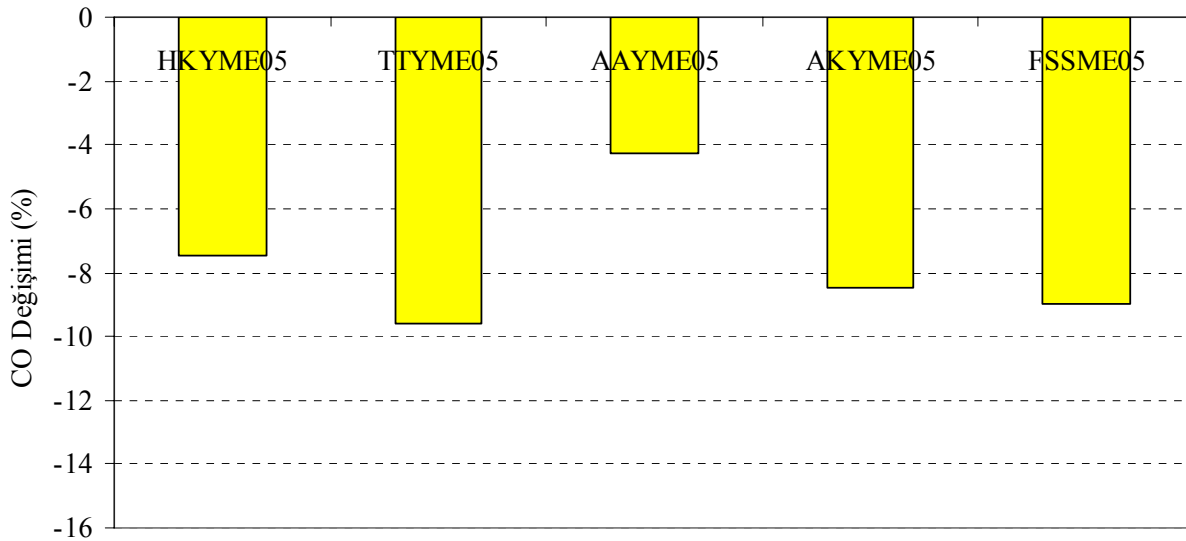


**Şekil 5.25.** Farklı biyodizellerin % 5 (hacim) oranında dizel yakıt No.2’ye ilavesinin direkt püskürtmeli dizel motor NO<sub>x</sub> emsiyonlarında sebep olduğu değişimler

Genel olarak dizel motorda biyodizel kullanımının emisyonlar yönünden olumsuz yönü NO<sub>x</sub> emisyonlarındaki artıştır. NO<sub>x</sub> emisyonlarının azaltılmasında farklı teknikler üzerinde çalışmalar devam etmektedir. Bu proje kapsamında giriş havasının nemlendirilerek NO<sub>x</sub> emisyonlarında azalma için bir düzenek hazırlanmıştır. Hazırlanan deney düzeneği Şekil 5.7’de gösterilmektedir. Nemlendirme ile hem hava içindeki su miktarı artırılmakta hem de hava sıcaklığı azaltılmaktadır. Bu düzenekle yapılan deneysel çalışmalarda bu yöntemle %5 oranı civarında NO<sub>x</sub> emisyonlarında azalma sağlanabileceği sonuçlarına varılmıştır. Bununla birlikte nemlendirme düzeneğinin daha uzun sürede kararlı çalışabilmesi için deneysel düzeneğin iyileştirilmesi ve daha detaylı deneysel çalışmaların yapılması gerekmektedir.

Biyodizellerin içerisinde dizel yakıt No.2'ye göre oldukça az oranda (10 ppm'in altında) kükürt olması nedeniyle SO<sub>2</sub> emisyonunda karışımda kullanılan biyodizel oranına bağlı olarak azalmalar tespit edilmiştir. Bu azalma miktarları dizel yakıt No.2'ye göre de değişmektedir. İlk yapılan çalışmalarda 350 ppm civarı kükürt içeren dizel yakıt No.2 kullanılmış olup, bu çalışmalarda yine karışımdaki biyodizel oranına bağlı olarak SO<sub>2</sub> emisyonunda dikkate değer düşme tespit edilmiştir. Bununla birlikte, kükürt içeriği düşük (50 ppm'in altında) dizel yakıt No.2 ile yapılan çalışmalarda biyodizel kullanımı ile SO<sub>2</sub> emisyonundaki düşmeler azalmıştır.

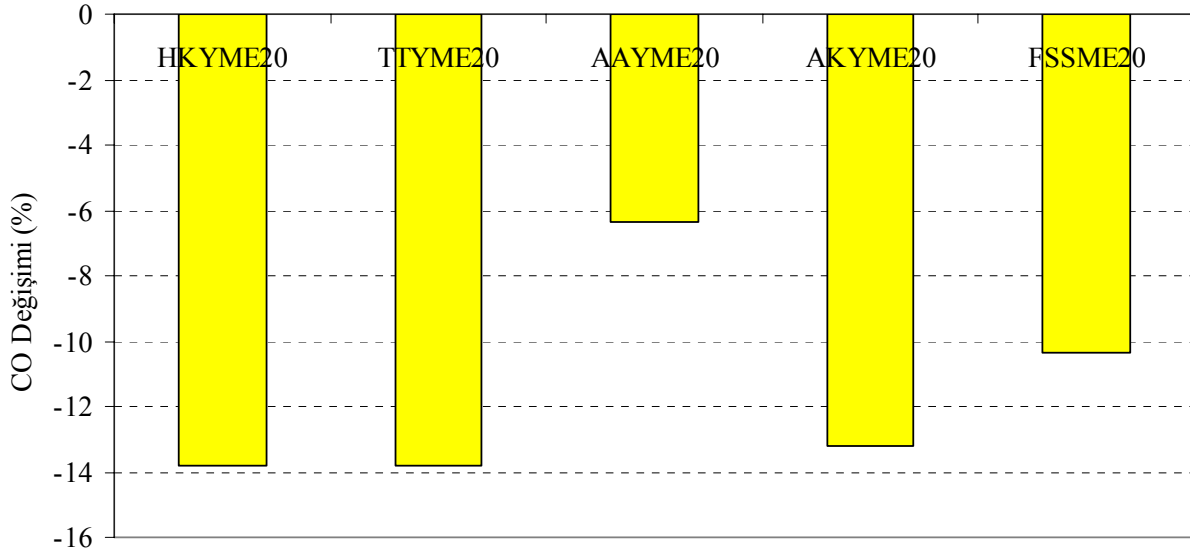
Bütün motor dönme sayılarında biyodizel ilavesi CO ve is emisyonlarını düşürmektedir. Yakıt yapısındaki oksijen yakıtın zengin olduğu bölgelerde, oksijen/yakıt oranını artırarak yanmanın iyileşmesini sağlamaktadır. Böylece CO ve is emisyonlarında azalma olmaktadır. Şekil 5.26 ve Şekil 5.27'de %5 ve %20 biyodizel ilavesi ile ön yanma odalı dizel motordaki CO emisyonundaki değişimler gösterilmektedir. Biyodizel oranı arttıkça CO emisyonundaki düşme oranının arttığı tespit edilmiştir.



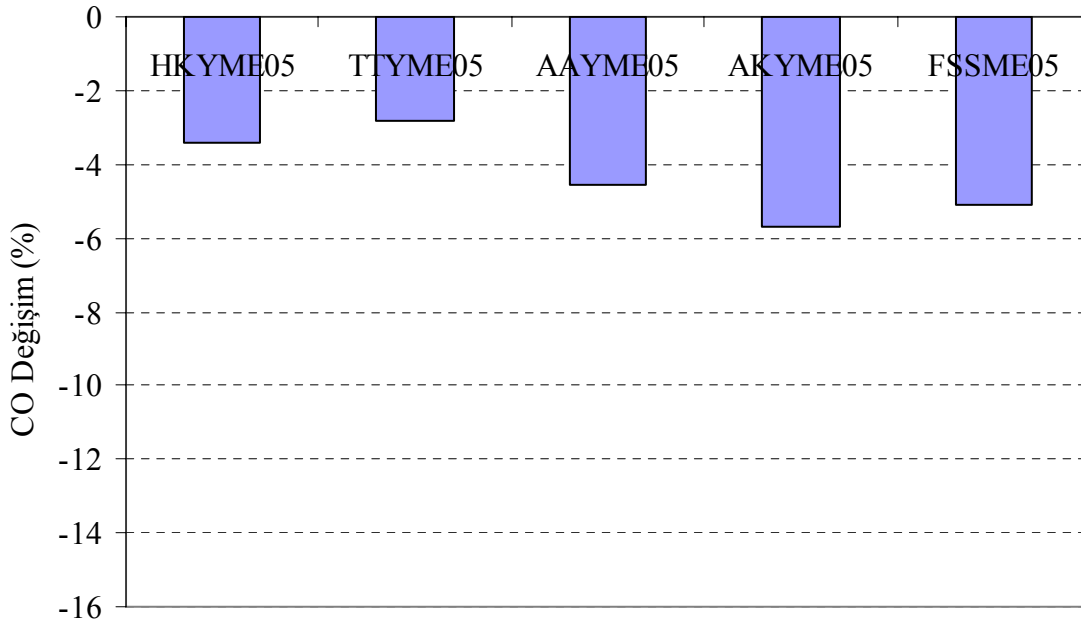
**Şekil 5.26.** Farklı biyodizellerin % 5 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin ön yanma odalı dizel motor CO emisyonunda sebep olduğu değişimler

%5 biyodizel kullanımı ile CO emisyonunda düşme direkt püskürtmeli dizel motordaki testlerde de görülmüştür (Şekil 5.28). Düşme miktarları %2.5-%6 arasında değişmektedir.

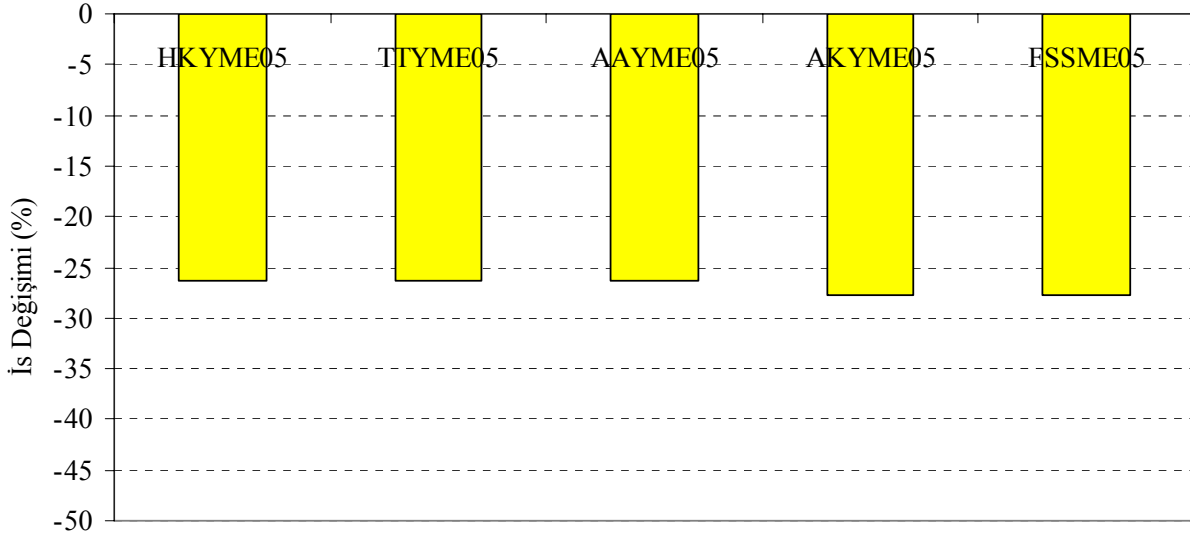
CO emisyonundaki düşmeye paralel olarak ıs emisyonundaki düşmelerde Şekil 5.29, 5.30 ve 5.31’de verilmektedir. Is emisyonlarındaki düşme oranları CO emisyonundaki düşme oranlarından daha yüksektir.



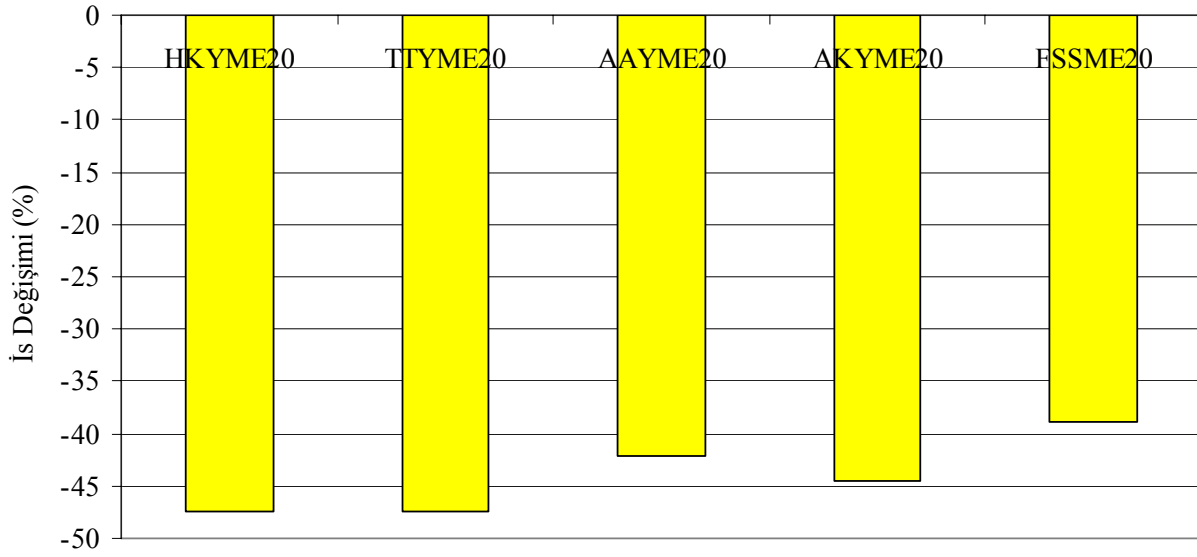
**Şekil 5.27.** Farklı biyodizellerin % 20 (hacim) oranında dizel yakıt No.2’ye ilavesinin ön yanma odalı dizel motor CO emisyonunda sebep olduğu değişimler



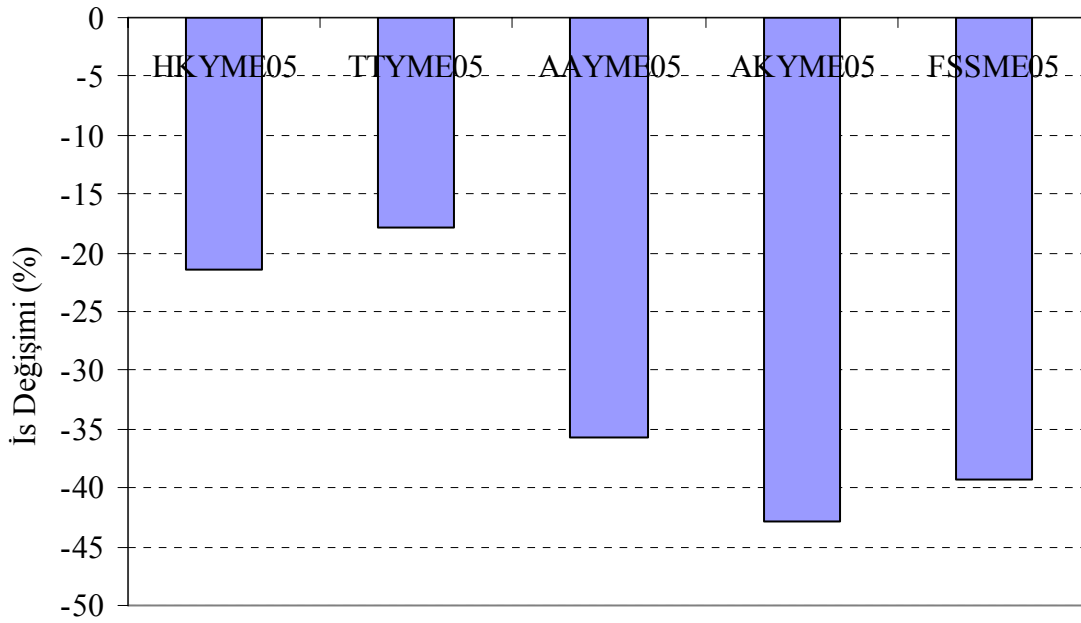
**Şekil 5.28.** Farklı biyodizellerin % 5 (hacim) oranında dizel yakıt No.2’ye ilavesinin direkt püskürtmeli dizel motor CO emisyonunda sebep olduğu değişimler



**Şekil 5.29.** Farklı biyodizellerin % 5 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin ön yanma odalı turboşarj bir dizel motor ıs emisyonunda sebep olduğu değişimler



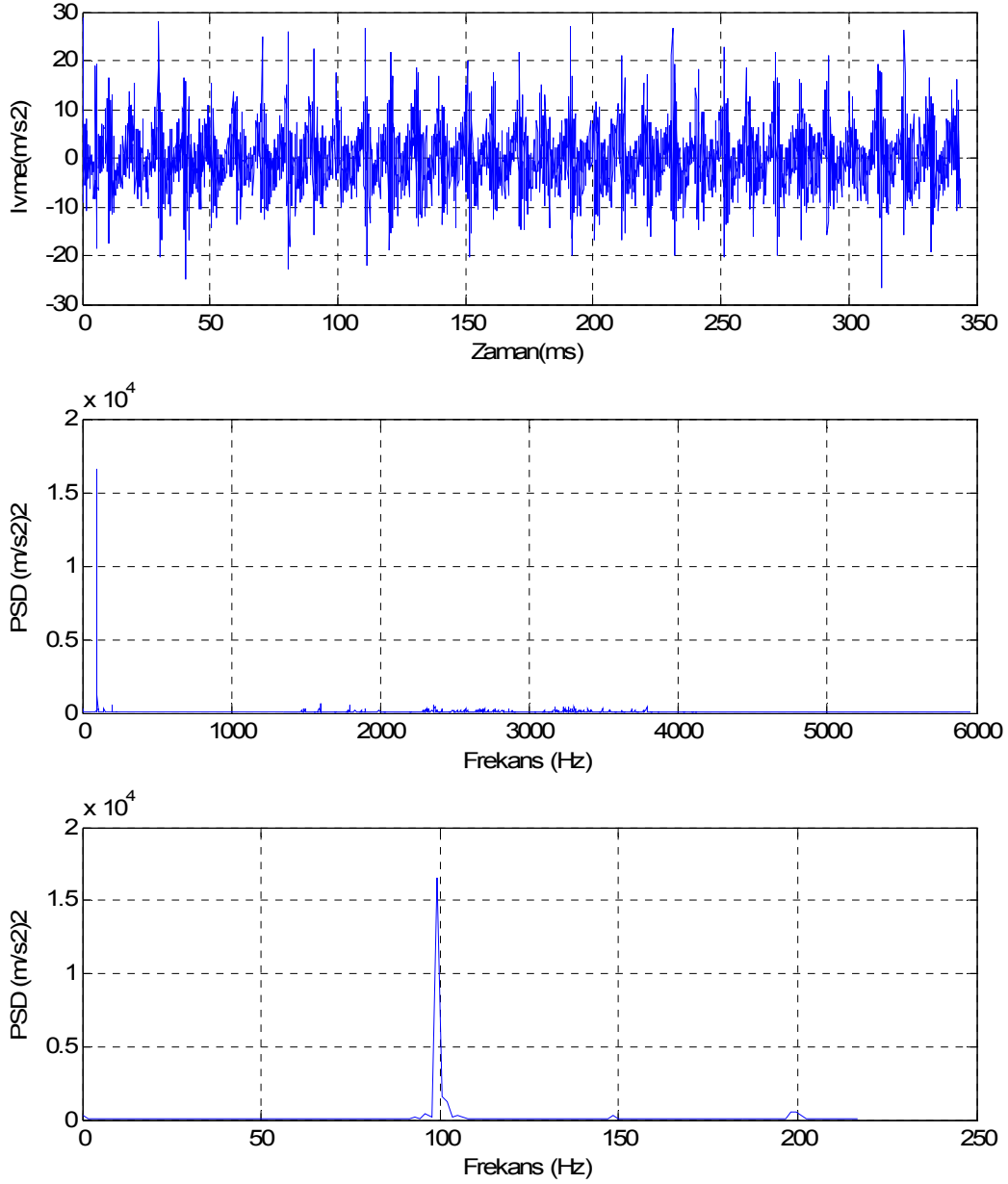
**Şekil 5.30.** Farklı biyodizellerin % 20 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin ön yanma odalı dizel motor ıs emisyonunda sebep olduğu değişimler



**Şekil 5.31.** Farklı biyodizellerin % 5 (hacim) oranında dizel yakıt No.2'ye ilavesinin direkt püskürtmeli dizel motor is emisyonunda sebep olduğu değişimler

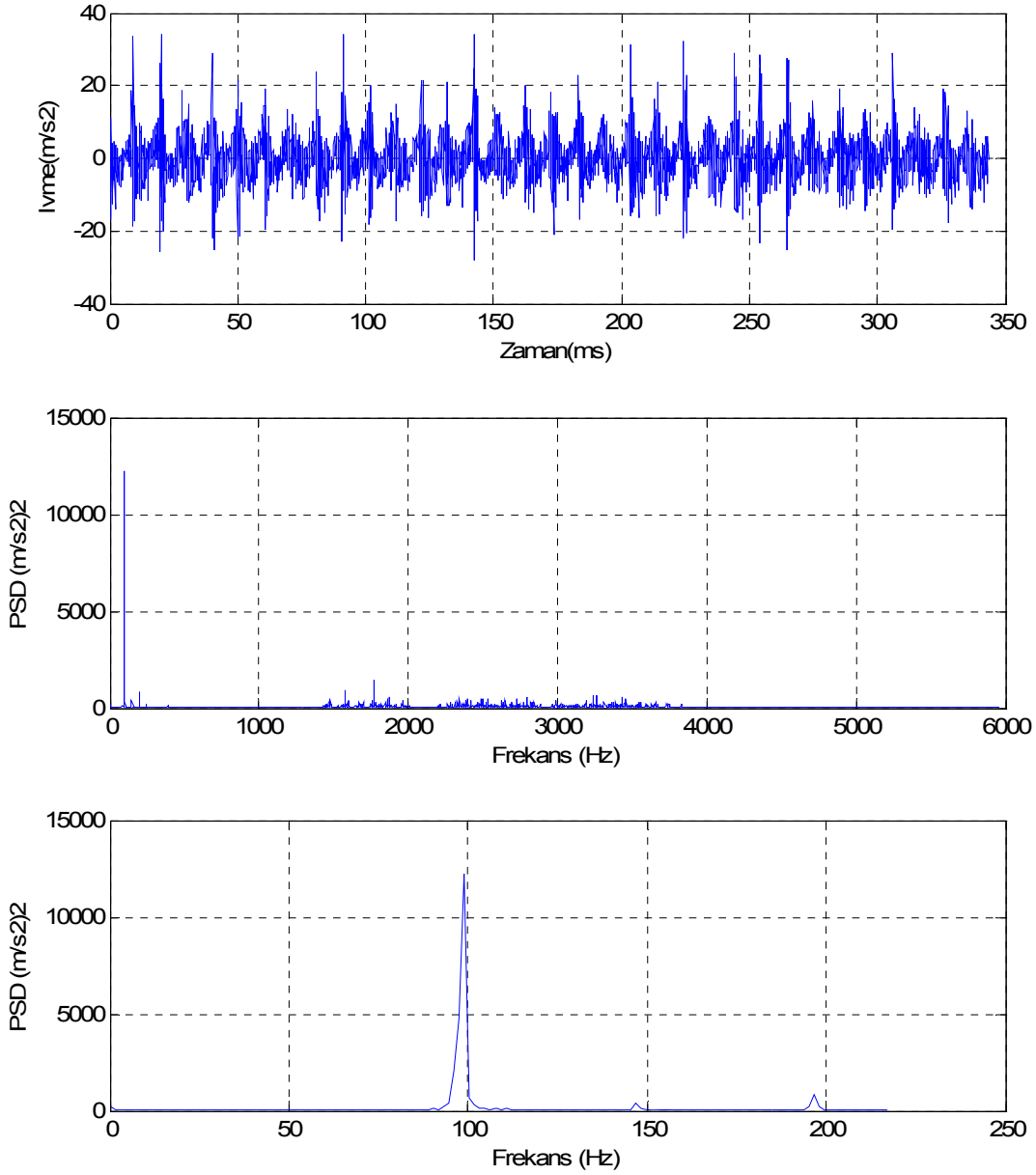
### 5.2.3. Titreşim ve Gürültü Ölçüm Sonuçları ve Değerlendirmeler

Farklı biyodizellerin farklı oranlarda dizel yakıt No.2'ye ilavesi ile motor titreşim ve gürültüsüne etkileri incelenmiştir. Ölçümlere örnek olarak Şekil 5.32 ve 5.33'te dizel yakıt No.2 ve TTYME20 ile çalışan ön yanma odalı dizel motorun tam yükte 3000 dev/dak dönme sayısında bir numaralı pistona yakın yerde alınan ölçüm ve hızlı Fourier dönüşümleri verilmektedir. Bütün deneysel çalışmalarda ana frekansda hiçbir değişiklik tespit edilmemiştir. Ayrıca harmonikler incelendiğinde de biyodizel kullanımı ile motor titreşiminde olumsuz bir durumun oluşmadığı söylenebilir.



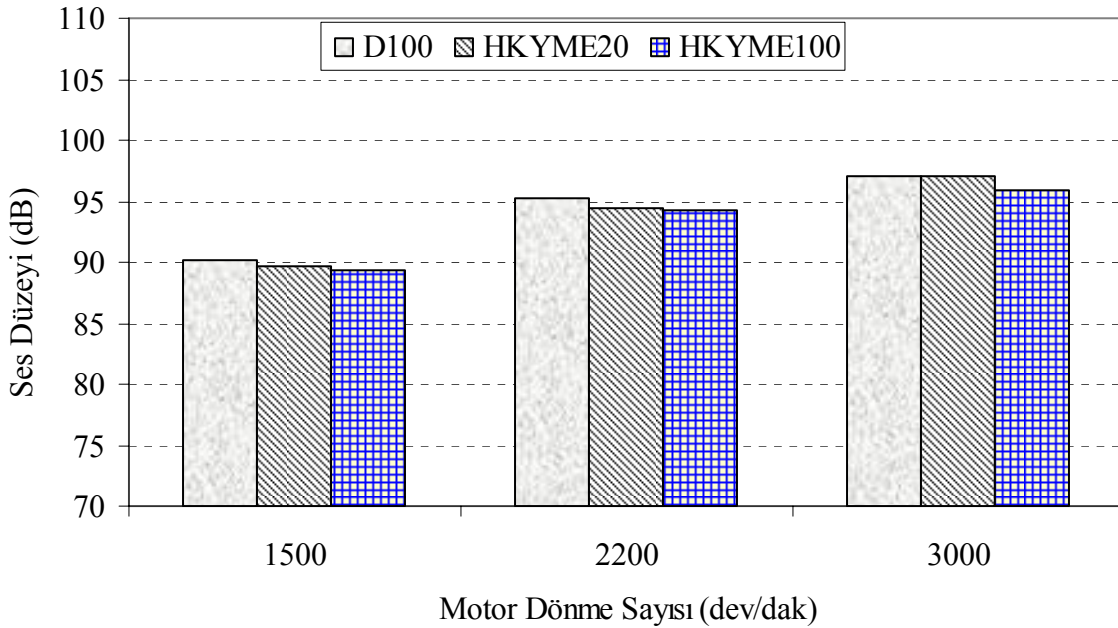
**Şekil 5.32.** Titreşim ölçüm sonuçları (a) İvme- zaman, (b) PSD – frekans, (c) PSD –frekans (dar frekans aralığı) (Tam yükte 3000 dev/dak motor dönme sayısında dizel yakıt No.2 ile çalışan ön yanma odalı dizel motorda 1 nolu noktada )





**Şekil 5.33.** Titreşim ölçüm sonuçları (a) İvrme- zaman, (b) PSD – frekans, (c) PSD –frekans (dar frekans aralığı) (Tam yükte 3000 dev/dak motor dönme sayısında TTYME20 ile çalışan ön yanma odalı dizel motorda 1 nolu noktada )

Ayrıca Şekil 5.34'te ön yanma odalı dizel motorun tam yükte ve farklı dönme sayılarında dizel yakıt No.2, HKYME20 ve HKYME100 ile çalıştırılması ile 1 m uzaklıktaki ortam ses düzeyinin değişimi verilmektedir. Bu noktada da biyodizel kullanımı ile gürültüde olumsuz bir durumun oluşmadığı hatta çok az da olsa bir miktar azaldığı belirlenmiştir.



Şekil 5.34. D100, HKYME20 ve HKYME100 yakıtları ile çalışan ön yanma odalı dizel motordan 1 m uzaklıkta ses düzeyi

#### 5.2.4. Motor Malzemelerine Etkilerinin İncelenmesi

Proje kapsamında üretilen biyodizelerde bakır şerit korozyon değeri standartlara uygun olduğu tespit edilmekle birlikte, proje süresi boyunca motor parçaları sürekli kontrol edilmiş olup herhangi bir problem tespit edilmemiştir. Ön yanma odalı dizel motorun enjektörleri belirli periyotlarda sökülerek kontrol edilmiştir. Şekil 5.35 ve 5.36'da enjektörler görülmektedir. Yapılan incelemede ne dış yüzeyde ne de enjektörlerin iç parçalarında herhangi bir problem veya aşınma ile karşılaşılmamıştır.

Bununla birlikte biyodizel kullanımının motor malzemelerine etkileri üzerine hem bağlantı hortumları ve O-ringler üzerine Kaul vd (2007) tarafından uygulanan statik daldırma yöntemi ile

bir inceleme yapılmıştır. Bu yöntemde, yakıt sistemlerinde kullanılan farklı hortum ve o-ringler, üretilen altı farklı biyodizel ve dizel yakıt No.2 içerisinde 180 gün boyunca bırakılarak fiziksel boyutlarında bir değişiklik olup olmadığı kontrol edilmiştir. Şekil 5.37 da parçaların statik daldırılma durumu, Şekil 5.38 de ise kontrol için parçaların yakıtlar içinden çıkarılmış hali görülmektedir.



**Şekil 5.35.** Ön yanma odalı dizel motorun enjektörlerinin kontrol edilme çalışması



**Şekil 5.36.** Ön yanma odalı dizel motorun tek noktalı bir enjektörün kontrol edilmek üzere sökülmüş hali



Şekil 5.37. Farklı elastomer parçalar dizel yakıt No.2 ve biyodizeller içinde



Şekil 5.38. Farklı elastomer parçaların kontrol çalışması

Aynı zamanda proje kapsamında dizel motor yakıt sistemleri ile ilgilenen servisler ile görüşmeler yapılmıştır. Biyodizel kullanımı ile meydana gelen arızaların başlıcaları olarak enjektör tıkanması, yakıt pompası sıkışması, yüksek basınç pompa elemanlarında meydana gelen deformasyon, alüminyum motor gövdelerde gözenekli yapı oluşması ve sık sık filtre tıkanıklığı tespit edilmiştir. Bu arızalar, standartlara uygun olmayan biyodizellerin dizel motorlarda kullanımının ile oluşan arızalardır.

Ayrıca biyodizelin çözücü özelliğinden dolayı daha önceden dizel yakıtından kaynaklanan sediment ve tortuları çözerek yakıt filtresinin hatta enjektörlerin tıkanması gibi problemlerle de karşılaşılabilir. Bu yüzden biyodizel yakıt deposuna konulmadan önce bakımı yapılarak içi temizlenmelidir. Ayrıca, biyodizel pirinç, bronz, bakır, kurşun, kalay ve çinko ile okside olabilir ve tortulaşma meydana getirebilir. Bakır borular, pirinç regülatörler ve bakır rekorlarda kurşun ve çinko kaplamalardan kaçınılmalıdır. Zarar görmüş parçalar çelik veya alüminyum olanı ile değiştirilir. Uygun yakıt deposu malzemesi alüminyum, çelik, polietilen, fluorinatl polipropilen ve teflon olduğu belirlenmiştir.

## BÖLÜM 6

### SONUÇLAR

Bu proje kapsamında kanola yağı, tütün tohum yağı, atık kızartma yağları ve sabun stoklarından EN 14214 standardına uygun biyodizel üretimi için çalışmalar yapılmıştır. Daha sonra üretilen biyodizeller iki farklı tipteki dizel motorda test edilerek, biyodizel kullanımının motor performans ve emisyonlarına etkileri incelenmiştir. Ayrıca, biyodizel kullanımının motor malzemelerine, motor titreşim ve gürültüsüne etkileri üzerine de çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Proje kapsamında elde edilen sonuçlar iki başlıkta toplanmaktadır. Birincisi, proje kapsamına alınan kaynaklardan EN 14214 standardına uygun biyodizel üretimi ile ilgili elde edilen sonuçlar, ikincisi bu biyodizellerin motor testlerinden elde edilen sonuçlardır.

Proje kapsamındaki yağlardan kanola yağı çalışmalarında hem ham kanola hem de rafine kanola yağlarından biyodizel üretimleri yapılmıştır. Literatürde ve endüstriyel uygulamalarda kanola yağından biyodizel üretimi üzerine birçok çalışma ve uygulama yapılmış olmakla birlikte, bu proje kapsamında özellikle ham kanola yağından EN 14214 standardına uygun biyodizel üretimi üzerine çalışılmıştır. Ham ve rafine kanola yağından üretilen biyodizellerin özellikleri karşılaştırılmış olup, rafinasyon işlemine tabii tutulmadan ham kanola yağından EN 14214 standardına uygun biyodizel üretilebileceği ortaya konmuştur. Hatta ham kanola yağından üretilen biyodizelin oksidasyon kararlılığı rafine kanola yağından üretilen biyodizele göre daha iyi bulunmuştur. Bunun sebebi rafinasyon işlemi sırasında oksidasyon kararlılığına yardımcı olacak bazı doğal maddelerin yağ içerisinden alınması gösterilebilir.

Tütün tohum yağı yenilemeyen bir yağ olmasından dolayı, tütün tohumları tarlalardan toplanmamaktadır. Proje yürütücüsünün tütün tohumu yağından biyodizel üretimi ve dizel motorda testi ile ilgili proje öncesi çalışmaları ve uluslar arası dergilerde iki makalesi bulunmakta idi. Bu proje kapsamında yapılan çalışmalar ile tütün tohumu yağından üretilen biyodizelin EN 14214 standardında geçen bütün özellikleri kontrol edilerek önceki çalışmalar tamamlanmıştır. Denizli’de temin edilen tütün tohumlarının yağından üretilen biyodizelde sadece iyot sayısında bir problem bulunmaktadır. Bu problem de hızlı gıda servis yapan firmalarda kullanılan

içerisinde belirli oranda palm yağı bulunan atık karışım yağın biyodizelinin %30 gibi bir oranda tütün tohumu yağ biyodizeline ilavesi ile çözülmüştür. Ayrıca Makedonya’da ıslah edilen bir tür tütün tohumları ile hektar başına yaklaşık 8000 kg, yağ içeriği yaklaşık %35 olan tohum elde edildiği bilgisi alınmıştır. Bu tip tohumla yetiştirilmiş tütün bitkisinin fotoğrafı rapor içerisinde verilmiştir. Bu tip tohumun Türkiye’ye getirilmesi veya Türkiye’de böyle bir ıslah çalışması yapılabilmesi için bir kısım ilgili kişilerle irtibata geçilmiştir. Böyle bir tütün bitkisi Türkiye’de yetiştirilebilirse hektar başına kanola bitkisinden daha çok yağ temin edilebilecektir. Hatta yaprağından insan sağlığına zararlı sigara yapılan tütün bitkisi, yaprağından ziyade sadece tohumu için yetiştirilen bir bitki olabilecektir. Bunun da bu proje kapsamında oldukça güzel bir sonuç olarak ülke ekonomisine ve insanlığa yarar sağlayacağı düşünülmektedir.

Bu proje kapsamında yapılan çalışmalarda, atık kıvartma yağlarının ve bunlardan üretilen biyodizellerin özelliklerinin orijinal yağın yapısına ve uygulama yerine bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir. Yemek fabrikaları gibi kıvartmada ayçiçeği yağını kullanan yerlerden temin edilen yağlarda serbest yağ asitliğinin düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu yağlardan kolaylıkla standartlara uygun biyodizel üretimi yapılabileceği deneysel çalışma ile gösterilmiştir. Bununla birlikte yağın yapısına bağlı olarak biyodizelin iyot sayısı standardın üzerinde tespit edilmiştir. Bu olumsuzluk iyot sayısı düşük özellikle hızlı gıda servisi yapan firmalarda kullanılan içerisinde belirli oranda palm yağı bulunan atık karışım yağdan üretilen biyodizelin %10 gibi bir oranda ilavesi ile giderilmiştir. Özellikle hızlı gıda servisi yapan firmaların kullandığı içerisinde belirli oranda palm yağı bulunan atık karışım yağlarının iyot sayısı küçük olmakla birlikte, bu yağların en önemli problemi serbest yağ asitliklerinin diğer atık ayçiçeği yağına göre yüksek olması ve ortam sıcaklığında büyük oranda katı olmasıdır. Serbest yağ asitlikleri yüksek olduğu için bu yağdan biyodizel üretiminde önce asit sonra baz katalizörle iki basamakta biyodizel üretimi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu yağdan üretilen biyodizelin soğuk filtre tıkanma noktası sıcaklığı yüksektir. Bu yüzden bu yağın iyot sayısı yüksek, soğuk akış özellikleri daha iyi olan yağlarla karışım biyodizellerinin yapılmasının daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Bu tip atık kıvartma yağlarından kaliteli biyodizel üretimi yapılması durumunda bunların kanalizasyona dökülmesinden kaynaklanan çevre kirliliği önlenmiş olacaktır.

Yemeklik yağ üreten firmaların bir yan ürünü olan sabun stokları büyük oranda serbest yağ asidi içeriği olan bir kaynaktır. Genel olarak bunlar, sabun sanayinde değerlendirilmektedir. Bununla birlikte fiyatının ucuz olması bir avantajdır. Proje kapsamında fındık, ayıçiçek ve mısır yağı sabun stoklarından biyodizel üretimi üzerine çalışmalar yapılmıştır. Sabun stoklarının en önemli problemleri içerisinde birçok yabancı maddenin bulunması ve serbest yağ asitliğinin yüksek olmasıdır. Yüksek serbest yağ asitliğinden dolayı sabun stoklarında EN 14214 standartlarına uygun biyodizel üretimi için oldukça yoğun çalışmalar yapılmıştır. Proje içerisinde bunların detayları verilmektedir. Sabun stoklarından da standarda uygun biyodizel üretimi ile sabun sanayisinde kullanılmayan miktarların biyodizel üretiminde ucuz bir kaynak olabileceği düşünülmektedir.

Proje kapsamında incelemeye alınan kaynaklardan üretilen biyodizellerin, TS EN 14214 standardında geçen özellikleri arasında özellikle oksidasyon kararlılığı, iyot sayısı ve standartta soğuk akış özelliğini temsil eden soğuk filtre tıkanma noktası sıcaklığı üzerinde ekstra çalışmalar yapılması gerekmiş ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir. Genel olarak bütün biyodizel numunelerinde düşük olan oksidasyon kararlılığını artırmak için yaygın olarak bilinen antioksidanlardan Tert-Butylhydroquinone (TBHQ), 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT), Butylated hydroxyanisole (BHA), Propyl gallate, Pyrogallol,  $\alpha$ -Tocopherol farklı oranlarda, üretilen biyodizellere farklı oranlarda ilave edilerek oksidasyon kararlılıklarındaki değişimler incelenmiştir. Yapılan analizler sonucunda bu antioksidanlardan en etkilisinin Pyrogallol olduğu tespit edilmiştir. Pyrogallol'un 500 ppm oranında biyodizele ilavesi ile oksidasyon kararlılıkları 1 saatin altında olan biyodizellerin bile oksidasyon kararlılıkları 6 saatin üzerine (7-9 saat) çıkmıştır. Pyrogallol'un 500ppm miktarında ilavesi ile oksidasyon kararlılığı artırılırken, diğer özelliklerde olumsuz bir etki edip etmediği üzerine çalışmalar yapılmış olup, herhangi bir olumsuzluk tespit edilememiştir.

Biyodizelin iyot sayısının doğrudan ham kaynağın yağ asidi kompozisyonuna bağlı olmasından dolayı, iyot sayısının azaltılabilmesi için yağ asidi kompozisyonunun değiştirilmesi en önemli ve geçerli çözüm olduğu belirlenmiştir. Bu da iyot sayısı yüksek yağların iyot sayısı düşük yağlarla belirli oranlarda karıştırılması ile mümkün görülmektedir. Burada önemli bir durum iyot sayısı düşürülmeye çalışılırken diğer özelliklerin standart dışına çıkmasına izin



verilmemesi gerekmektedir. Yukarıda belirtildiği gibi kanola, atık karışım yağ ve sabun yağı stoğunun iyot sayıları standart dahilinde iken, tütün ve atık ayçiçeği yağının iyot sayısı bir miktar üst limitin üzerindedir. Özellikle atık karışım yağının biyodizelinin iyot sayısının (60) düşük olmasından dolayı, tütün ile %30, atık ayçiçeği yağı ile %10 kütle bazda karışımlar iyot sayısını 120'nin altına çekmektedir. Bununla birlikte atık karışım yağının soğuk akış özelliklerinde bir miktar olumsuzluklar bulunmaktadır. Bu da karışıma etki etmektedir. Bu problem de aşağıda belirtildiği gibi soğuk akış özellikleri iyileştirici katkı maddeleri ile standarda uygun hale getirilebilmektedir.

Biyodizelin soğuk akış özelliklerinin iyileştirilmesi için başlıca üç yöntem üzerinde çalışma yapılmıştır. Birincisi biyodizel üretilecek yağın, farklı yağ asidi kompozisyonuna sahip yağların karışımı ile oluşturulmasıdır. Yalnız burada yağ asidi kompozisyonu ayarlanması ile soğuk akış özellikleri iyileştirilirken başta setan sayısı olmak üzere diğer özelliklerin standart dışına çıkmasına izin verilmemesi gerekmektedir. İkinci bir yöntem ise biyodizellerin soğutulmuş katılaştıran kısmının biyodizelden ayrılması sağlanarak, katılaşmayan kısmı biyodizel olarak kullanılabilir. Üçüncü bir yöntem ise az oranda bazı kimyasal maddelerin biyodizel ile ilave edilerek soğuk akış özelliklerinin iyileştirilmesidir. Soğuk akış özellikleri iyileştirici katkı maddesi olarak üç tanesi ticari firmaların geliştirdiği, iki tane de literatür araştırması sonucu elde ettiğimiz kimyasal maddeler incelemeye alınmıştır. Ticari ürünler daha çok kanola yağından üretilen biyodizel için özgün üretildikleri için kütle bazda % 0.5 oranında ilave ile kanola, tütün ve atık ayçiçeği yağında soğuk akış özelliklerini iyileştirmekte, fakat karışım atık yağda etkili olmamaktadır. Bununla birlikte incelemeye alınan Poly (ethylene-co-vinyl acetate) and Poly (maleic anhydride-alt-1-octadecene) kimyasal maddelerden, Poly (maleic anhydride-alt-1-octadecene) maddesi %0.5 kütle bazda bütün biyodizellerin soğuk akış özelliklerini iyileştirebildiği tespit edilmiştir. Katkı maddeleri, çok az oranda biyodizellerin viskozitelerini artırmaktadır.

Proje kapsamında üretilen biyodizeller, hem farklı oranlarda dizel yakıt No.2 ile karıştırılarak hem de %100 oranda dizel motor test ünitesinde farklı yüklerde ve farklı motor dönme sayılarında farklı iki dizel motorda test edilmiştir. Bununla birlikte çalışmaların büyük çoğunluğu %5 ve %20 biyodizel karışımları üzerine olmuştur. Bunun sebebi gerçek hayatta biyodizelin dizel

motorlarda kullanılma oranı hacimsel olarak %5-20 arasında olmasıdır. Avrupa Birliği ve Türkiye’de dizel yakıt No.2’nin standardında dizel yakıt No.2’ye hacimsel olarak %5 oranına kadar EN 14214 standardına uygun biyodizel ilavesine izin verilmektedir. Ayrıca birçok otomotiv firması en fazla %5’lik oranı garanti kapsamına almaktadır. Bununla birlikte ABD ve bazı ülkelerde dizel yakıt No.2’ye biyodizel ilave oranı %20 mertebelerine kadar çıkmaktadır.

Hem ön yanma odalı hem de direkt püskürtmeli dizel motorlarda yapılan testlerde elde edilen sonuçlar, standartlara uygun biyodizellerin %5 gibi bir oranda dizel motorda kullanımının performans ve emisyonlar yönünden olumsuz bir etki oluşturmadığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, %5’in üzerinde biyodizel kullanımının motor performans ve emisyonlarına etkileri biyodizelin özelliklerine bağlı olarak değişmektedir. Biyodizellerin ısıl değerlerinin dizel yakıt No.2’ye göre % 10-11 civarı daha düşük olmasından kaynaklanabilecek güçteki düşme, biyodizelin yoğunluğunun bir miktar fazla olmasından dolayı silindir içerisine kütle bazında daha fazla yakıtın gönderilmesi ve biyodizelin içerisinde oksijenin daha iyi bir yanmaya sebep olması ile karşılanabilmektedir. Üretilen biyodizellerin viskozitelerinin dizel yakıt No.2’ye yakın olmasından dolayı karışımların atomizasyonunda bir olumsuzluk olmadığı düşünülmektedir. Burada güçteki değişim tamamen ısıl değer, yoğunluk farkı ve yakıt içerisindeki oksijenin yanmadaki iyileşmeye etkisi arasındaki denge veya ilişki ile açıklanabilir. Bununla birlikte, biyodizel kullanımı ile özgül yakıt tüketiminde bir artış olmaktadır. Egzoz gazı sıcaklığı ve yağlama yağı sıcaklıklarında çok fazla bir değişim görülmemiştir. Bunlara ek olarak üretilen biyodizellerin kullanımı ile mevcut motorların malzemelerinde, titreşimlerinde ve gürültülerinde olumsuz bir durum tespit edilmemiştir. Biyodizel kullanımıyla birlikte birçok literatür çalışmasına paralel olarak CO, is, ve SO<sub>2</sub> emisyonlarının azaldığı, NO<sub>x</sub> emisyonlarının artış gösterdiği tespit edilmiştir. Biyodizelin içeriğindeki yaklaşık olarak kütlece %10 - 11 oksijen, yanmayı iyileştirerek CO ve is emisyonlarında azalma sağlarken, NO<sub>x</sub> emisyonlarının artmasına sebep olmaktadır. Daha iyi bir yanma silindir içindeki sıcaklığı yükseltmekte bu da ısıl NO<sub>x</sub> oluşumunu artırmaktadır. Ayrıca yakıt içerisindeki oksijen de ortamdaki oksijen konsantrasyonunu arttırdığı için yine NO<sub>x</sub> oluşumuna bir miktar yardımcı olmaktadır. Biyodizel içerisinde bulunan kükürt miktarının dizel yakıt No.2’ye göre çok düşük olmasından dolayı SO<sub>2</sub> emisyonlarında da karışımdaki biyodizel oranına bağlı olarak azalma olmaktadır. Bu da biyodizel yakıtlar için önemli bir avantajdır.

## KAYNAKLAR

- ABDULLAH, A.Z., Razali, N., Mootabadi, H., Salamatinia, B., Critical technical areas for future improvement in biodiesel Technologies, *Environmental Research Letters*, 2, 1-6, (2007).
- AGARWAL, A.K., Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines, *Progress in Energy and Combustion Science*, 33, 233–271, (2007).
- AGARWAL, A.K., Das, L.M., Biodiesel development and characterization for use as fuel in compression ignition engines, *Transactions of the ASME*, 123, 440-447, (2001).
- AJOVALASIT, M., Giacomini, J., Analysis of Variations In Diesel Engine Idle Vibration, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, 217, 10, 921-933, (2003).
- ALCANTARA, R., Amores, J., Canoira, L., Fidalgo, E., Franco, M.J., Navarro, A., Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow, *Biomass and Bioenergy*, 18, 515-527, (2000).
- ALLEN, C.A.W., Watts, K.C., Ackman, R.G., Pegg, M.J., Predicting the Viscosity of Biodiesel Fuels from Their Fatty Acid Ester Composition, *Fuel*, 78, 1319–1326, (1999).
- ALTIN, R., Çetinkaya, S., Yücesu, H.S., The Potential Of Using Vegetable Oil Fuels As Fuel for Diesel Engines, *Energy Conversion and Management*, 42: 529-538, (2000).
- ALTIN, R., Çetinkaya, S., Yücesu, H.S., The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines, *Energy Conversion and Management*, 42, 529-538, (2001).
- ALTIPARMAK, D., Keskin, A., Koca, A., Gürü, M., Alternative fuel properties of tall oil fatty acid methyl ester–diesel fuel blends, *Bioresource Technology*, 98: 241-246, (2007).
- AL-WIDYAN, M.I., Al-Shyoukh, A.O., Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel, *Bioresource Technology*, 85, 253 –256, (2002).
- AL-WIDYAN, M.I., Tashtoush, G., Abu-Qudais, M., Utilization of ethyl ester of waste vegetable oils as fuel in diesel engines, *Fuel Processing Technology*, 76, 91– 103, (2002).

- ANTOLIN, G., Tinaut, F.V., Briceno, Y., Castano, V., Perez, C., Ramirez, A.I., Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification, *Bioresource Technology*, 83, 111–114, (2002).
- ASTM D 6751-07b, Standard specification for biodiesel fuel blend stock (B100) for middle distillate fuels, *ASTM International*, West Conshohocken, PA, (2007).
- BAN-WEISS, G.A., Chen, J.Y., Buchholz, B.A., Dibble, R.W., A Numerical Investigation into The Anomalous Slight NO<sub>x</sub> Increase When Burning Biodiesel; A New (Old) Theory, *Fuel Processing Technology*, 88, 659-667, (2007).
- BAO, Y.D., He, Y., Study on noise of rapeseed oil blends in a single-cylinder diesel engine, *Renewable Energy*, 31, 1789–1798, (2006).
- BICKEL, K., Strebig, K., Soy-Based Diesel Fuel Study, Final report to Legislative Commission on Minnesota Resources and Minnesota Soygrowers Association, (2000).
- BONA, S., Mosca G., Vamerli T., Oil crops for biodiesel production in Italy, *Renewable Energy*, 16, 1053-1056, (1999).
- BOSCH PARÇA TAMİR KILAVUZU, Robert Bosch GmbH Automotive Aftermarket Marketing Diesel Systems (AA/MKD1), (2008).
- CARLUCCI, A.P., Chiara, F.F., Laforgia, D., Analysis of the relation between injection parameter variation and block vibration of an internal combustion diesel engine, *Journal of Sound and Vibration*, 295, 141-164, (2006).
- CVENGROS, J., Acidity and corrosiveness of methyl esters of vegetable oils, *Fett/Lipid*, 100, 2, 41-44, (1998).
- CVENGROS, J., Paligová, J., Cvengrosová, Z., Properties of Alkyl Esters Base on Castor Oil, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 108: 629–635, (2006).
- CVENGROS, J., Pavlovicova, A., Gladisova, G., Cerny, J., Rapeseed oil methyl esters with low phosphorus content, *Fett-Lipid*, 101, 7, 261-265, (1999).
- ÇANAKÇI, M., Combustion Characteristics of A Turbocharged DI Compression Ignition Engine Fueled With Petroleum Diesel Fuels and Biodiesel, *Bioresource Technology*, 98, 1167–1175, (2007).
- ÇANAKÇI, M., Erdil, A., Arcaklıoğlu, E., Performance and Exhaust Emissions of A Biodiesel Engine, *Applied Energy*, 83, 594–605, (2006).

- ÇANAKÇI, M., Van Gerpen J., Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids, *Transactions of the ASAE*, 44, 6, 1429-1436, (2001).
- DEMİRBAŞ, A., Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol, *Energy Conversion and Management*, 43, 2349-2356, (2002).
- DEMİRSOY, M., Kındıroğlu, K., Dizel motorlarında alternatif yakıt olarak değişik yağların kullanılması, Otomotiv Teknoloji Bilim Haftası'97, Çukurova Üniversitesi, Adana, (1997).
- DIASAKOU, M., Louloudi, A., Papayannakos, N., Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil, *Fuel*, 77, 12., 1297-1302, (1998).
- DORADO, M.P., Arnal, J.M., Gomez, J., Gil, A., Lopez, F.J., The effect of a waste vegetable oil blend with diesel fuel on engine performance, *Transactions of the ASAE*, 45, 3, 519-523, (2002).
- DORADO, M.P., Ballesteros, E., Arnal, J.M., Gomez, J., Lopez, F.J., Exhaust emissions from a diesel engine fueled with transesterified waste olive oil, *Fuel*, 82, 1311–1315, (2003).
- DUNN, R.O., Effect of Antioxidants on The Oxidative Stability of Methyl Soyate, *Fuel Processing Technology*, 86, 1071– 1085, (2005).
- DUNN, R.O., Shockley M.W, Bagby, M.O., Improving the low-temperature properties of alternative diesel fuels: Vegetable oil-derived methyl esters, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 73, 12, 1719-1728, (1996).
- ERGENEMAN, M., Özaktaş, T., Cıgızoğlu, K.B., Karaosmanoğlu, F., Arslan, E., Effect of Some Turkish Vegetable Oil-Diesel Fuel Blends on Exhaust Emission, *Energy Sources*, 19, 879-885, (1997).
- FERNANDO, S., Kara, P., Hernandez, R., Jha, S.K., Effect of Incompletely Converted Soybean Oil on Biodiesel Quality, *Energy*, 32, 844-851, (2006).
- FOSSEEN, D., 1000 Hour Durability Testing on a DDC 6V-92TA DDEC II Engine, Final Report to the National Biodiesel Board, (1995), 214.
- FUKUDA, H., Kondo, A., Noda, H., Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92, 5, 405-416, (2001).
- GIANNELOS, P.N., Zannikos, F., Stournas, S., Lois, E., Anastopoulos, G., Tobacco seed oil as an alternative diesel fuel: Physical and chemical properties, *Industrial Crops and Products*, 16, 1–9, (2002).

- GONZALEZ GOMEZ, M.E., Howard-Hildige, R., Leahy, J.J., O'Reilly, T., Supple, B., Malone, M., Emission and performance characteristics of a 2 Litre Toyota diesel van operating on esterified waste cooking oil and mineral diesel fuel, *Environmental Monitoring and Assessment*, 65, 13–20, (2000).
- GONZALEZ GOMEZ, M.E., Howard-Hildige, R., Leahy, J.J., Rice, B., Winterisation of waste cooking oil methyl ester to improve cold temperature fuel properties, *Fuel*, 81, 33-39, (2002).
- GOODRUM, J.W., Volatility and boiling points of biodiesel from vegetable oils and tallow, *Biomass and Bioenergy*, 22, 205 –211, (2002).
- GRABOSKI, M.S., Mc Cormick, R.L., Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines, *Progress in Energy and Combustion Science*, 24,125–164, (1998).
- GRABOSKI, M.S., McCormick, R.L., Alleman, T.L., Herring, A.M., The Effect of Biodiesel Composition on Engine Emissions from a DDC Series 60 Diesel Engine, Final Report February NREL/SR-510-31461, National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, USA, (2003).
- HAAS, M.J., Bloomer, S., Scott, K., Simple, high-efficiency synthesis of fatty acid methyl esters from soapstock, *JAOCs*, 77, 4, 373-379, (2000).
- HAAS, M.J., Michalski, P.J., Runyon, S., Nunez, A., Scott, K.M., Production of FAME from acid oil, a by-product of vegetable oil refining, *JAOCs*, 80, 1, 97-102, (2003).
- HAAS, M.J., Scott, K.M., Alleman, T.L., McCormick, R.L., Engine performance of biodiesel fuel prepared from soybean soapstock: A high quality renewable fuel produced from a waste feedstock, *Energy and Fuels*, 15, 5, 1207-1212, (2001).
- HEYWOOD, J.B., Internal Combustion Engine Fundamentals. McGraw-Hill Book Company, Singapore, (1988), 930.
- KALAM, M.A., Husnawan, M., Masjuki, H.H., Exhaust Emission and Combustion Evaluation Of Coconut Oil-Powered Indirect Injection Diesel Engine. *Renewable Energy*, 28, 2405–2415, (2003).
- KARABEKTAŞ, M., Ergen G., Hosoz M., The Effects of Preheated Cottonseed Oil Methyl Ester on The Performance and Exhaust Emissions of A Diesel Engine, *Applied Thermal Engineering*, baskıda.

- KARAOSMANOĞLU, F., Kurt, G., Özaktaş, T., Long term CI engine test of sunflower oil, *Renewable Energy*, 19, 219-221, (2000).
- KAUL, S., Saxena, R.C., Kumar, A., Negi, M.S., Bhatnagar, A.K., Goyal, H.B., Gupta, A.K., Corrosion behavior of biodiesel from seed oils of Indian origin on diesel engine parts, *Fuel Processing Technology*, 88, 303–307, (2007).
- KNOTHE, G., Analytical Methods used in the production and fuel quality assessment of biodiesel, *Transactions of the ASAE*, 44, 2, 193-200, (2001).
- KNOTHE, G., Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters, *Fuel Processing Technology*, 86, 1059– 1070, (2005).
- KNOTHE, G., Sharp, C.A., Ryan, T.W., Exhaust Emissions of Biodiesel, Petrodiesel, Neat Methyl Esters and Alkanes in a New Technology Engine, *Energy and Fuels*, 20, 403-408, (2006).
- KNOTHE, G., Steidley, K.R., Lubricity of Components of Biodiesel and Petrodiesel. The Origin of Biodiesel Lubricity, *Energy and Fuels*, 19, 1192-1200, (2005).
- KNOTHE, G., Van Gerpen, J., Krahl, J., Eds. The Biodiesel Handbook, AOCS Press, Champaign, IL, USA, (2005), 304.
- KNOTHE, G., Matheaus, A.C., Ryan, T.W., Cetane Numbers of Branched and Straight-Chain Fatty Esters Determined in an Ignition Quality Tester, *Fuel*, 82, 971–975, (2003).
- KOLSARICI, Ö., Başalma,D., İşler,N., Arıoğlu,H., Gür,A., Olhan,E., Sağlam,C. (2005). Yağ Bitkileri Üretimi. [www.zmo.org.tr/etkinlikler/6tk05/020ozerkolsarici.pdf](http://www.zmo.org.tr/etkinlikler/6tk05/020ozerkolsarici.pdf)
- KÖRBITZ, W., Biodiesel production in Europe and North America, an encouraging prospect, *Renewable Energy*, 16, 1078-1083, (1999).
- KÖRBITZ, W., Evaluating & Exploiting the Commercial Uses of Ethanol, Fuel Alcohol & Biodiesel. New Trends in Developing Biodiesel World-wide, Singapore, (2002), 154.
- KRAHL, J., Bünger, J., Schröder, O., Munack, A., Knothe, G., Exhaust Emissions and Health Effects of Particulate Matter from Agricultural Tractors Operating on Rapeseed Oil Methyl Ester, *JAOCs*, 79, 717-725, (2002).
- LABECKAS, G., Slavinkas, S., Performance and Exhaust Emission Characteristics of Direct-Injection Diesel Engine When Operating on Shale Oil, *Energy Conversion and Management*, 46, 139–150, (2005).

- LABECKAS, G., Slavinskas, S., The Effect of Rapeseed Oil Methyl Ester on Direct Injection Diesel Engine Performance and Exhaust Emissions, *Energy Conversion and Management*, 47, 1954–1967, (2006).
- LAPUERTA, M., Armas, O., Rodrigues-Fernandez, J., Effect of Biodiesel Fuels on Diesel Engine Emissions, *Progress in Energy and Combustion Science*, 34: 198–223. (2008).
- LIN, Y., Wu, Y.G., Chang, C., Combustion Characteristics of Waste-Oil Produced Biodiesel/Diesel Fuel Blends, *Fuel*, 86, 1772-1780, (2007).
- LINKO, Y.Y., Lamsa M., Wu X., Uosukainen E., Seppala J., Linko P., Biodegradable products by lipase biocatalysis, *Journal of Biotechnology*, 66, 41–50, (1998).
- LIU, X., Randall, R.B., Blind source separation of internal combustion engine piston slap from other measured vibration signals, *Mechanical Systems and Signal Processing*, 19, 1196-1208, (2005).
- MA, F., Hanna M.A., Biodiesel Production: A Review, *Bioresource Technology*, 70, 1-15, (1999).
- MACHACON, H.T.C., Matsumoto, Y., Ohkawara, C., Shiga, S., Karasawa, T., Nakamura, H., The Effect of Coconut Oil And Diesel Fuel Blends on Diesel Engine Performance and Exhaust Emissions, *JSAE Review*, 22: 349–355, (2001).
- MAKAREVICIENE, V., Janulis, P., Environmental effect of rapeseed oil ethyl ester, *Renewable Energy*, 28, 2395–2403, (2003).
- MARCHETTI, J.M., Miguel, V.U., Errazu, A.F., Possible Methods For Biodiesel Production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 1300-1311, (2007).
- MATH, M.C., Irfan, G., Optimization of restaurant waste oil methyl ester yield, *Journal of Scientific and Industrial Research*, 66, 9, 772-776, (2007).
- MITTELBACH, M., Diesel Fuel Derived from Vegetable Oils, VI: Specifications and Quality Control of Biodiesel, *Bioresour. Technol.*, 56, 7–11, (1996).
- MITTELBACH, M., Enzelsberger, H., Transesterification of Heated Rapeseed Oil for Extending Diesel Fuel, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 76, 5, 545-550, (1999).
- MITTELBACH, M., Gangl, S., Long Storage Stability of Biodiesel Made from Rapeseed and Used Frying Oil, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 78, 6, 573-577, (2001).



- MITTELBACH, M., Pokits, B., Silberholz, A., Production and Fuel Properties of Fatty Acid Methyl Esters from Used Frying Oil. Liquid Fuels from Renewable Resources, Proceedings of an Alternative Energy Conference. Nashville, Tennessee, American Society of Agricultural Engineers (1992), 74-78.
- MITTELBACH, M., Schober, S., The Influence of Antioxidants on the Oxidation Stability of Biodiesel, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 80, 8, 817-823, (2003).
- MONYEM, A., Van Gerpen J.H., The Effect of Biodiesel Oxidation on Engine Performance and Emissions, *Biomass and Bioenergy*, 20, 317–325, (2001).
- MUKHTAR, A, Ulah, H, Mukhtar, H., Extraction and characterization of tobacco seed oil, *Asian Journal of Chemistry*, 18, 1, 20-24, 2006.
- MUKHTAR, A, Ulah, H., Mukhtar, H., Fatty acid composition of tobacco seed oil and synthesis of alkyd resin, *Chinese Journal of Chemistry*, 25, 5, 705-708, 2007.
- MURILLO, S., Miguez, J.L., Porteiro, J., Granada, E., Moran, J.C., Performance and exhaust emissions in the use of biodiesel in outboard diesel engines, *Fuel*, 86, 12-13, 1765-1771, (2007).
- NABI, N., Akhter, S., Shahadat, Z., Improvement of Engine Emissions With Conventional Diesel Fuel And Diesel–Biodiesel Blends, *Bioresource Technology*, 97, 372–378, (2006).
- NAS, S., Gökalp, H.Y., Ünsal, M., Bitkisel Yağ Teknolojisi, Mühendislik Fakültesi Matbaası, Denizli, (2001), 329.
- NEUMA DE CASTRO DANTAS, T., da Silva A.C., Neto A.A.D., New microemulsion systems using diesel and vegetable oils, *Fuel*, 80, 75-81, (2001).
- NWAFOR, O.M.I., Rice, G., Ogbonna, A.I., Effect of advanced injection timing on the performance of rapeseed oil in diesel engines, *Renewable Energy*, 21, 433-444. (2000).
- ÖĞÜT, H., Oğuz, H., Üçüncü Milenyum Yakıtı Biyodizel, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, 134, (2005).
- ÖZAKTAŞ, T., Dizel Motorlarında Dört Çeşit Bitkisel Yağ Kullanılması, *Mühendis ve Makine Dergisi*, 39, 465, 32-37, 1998.
- PETERSON, C.L., Hustrulid, T., Carbon Cycle for Rapeseed Oil Biodiesel Fuels, *Bimass and Bioenergy*, 14, 91-101, (1998).

- PUHAN, S., Vedaraman, N., Sankaranarayanan, G., Ram, B.V.B., Performance and Emission Study of Mahua Oil (Madhuca Indica Oil) Ethyl Ester in A 4-Stroke Natural Aspirated Direct Injection Diesel Engine, *Renewable Energy*, 30, 1269–1278, (2005).
- PRAMANIK, K., Properties and use of jatropha curcas oil and diesel fuel blends in compression ignition engine, *Renewable Energy*, 28, 239-248, 2003.
- PRANKL, H., Körbitz, W., Mittelbach, M., Wörgetter, M., Review on Biodiesel: Standardization World-Wide, Prepared by IEA Bioenergy Task 39, Subtask Biodiesel and BLT, Wieselburg, Austria, (2004).
- PROC, K., Barnitt R., Hayes R.R., Ratcliff, M., McCormick, R.L., Ha, L., Fang, H.L., 100,000-Mile Evaluation of Transit Buses Operated on Biodiesel Blends (B20), *SAE*, 2006-01-3253, (2006).
- RAHEMAN, H., Ghadge, S. V., Performance of Compression Ignition Engine With Mahua (Madhuca Indica) Biodiesel, *Fuel*, 86, 2568-2573, (2007).
- RAMADHAS, A.S., Muraleedharan, C., Jayaraj, S., Performance and Emission Evaluation Of A Diesel Engine Fueled With Methyl Esters Of Rubber Seed Oil, *Renewable Energy*, 30, 1789–1800, (2005).
- SAFGÖNÜL, B., Ergeneman, M., Arslan, E., Soruşbay, C., İçten Yanmalı Motorlar, Birsen Yayınevi, İstanbul, 96.
- SAHOO, P.K., Das, L.M., Babu, M.K.G., Naik, S.N., Biodiesel Development From High Acid Value Polanga Seed Oil and Performance Evaluation in A CI Engine, *Fuel*, 86, 448-454, (2007).
- SAKA, S., Kusdiana, D., Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, *Fuel*, 80, 225-231, (2001a).
- SAKA, S., Kusdiana, D., Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol, *Fuel*, 80, 693-698, (2001b).
- SCHUMACHER, L.G., Borgelt, S.C., Hires, W.G., Fueling used diesel engines with methyl-esters soybean oil, *ASAE*, 11, 37-40, 1993.
- SCHUMACHER, L. (1999) Fueling Diesel Engine on Esterified Soybean Oil. Soybean Research Documents. <http://stratsoy.ag.uiuc.edu/stratsoy/research/usbg.html>
- SELIM, M.Y.E., Radwan, M.S., Elfeky, S.M.S., Combustion of jojoba methyl ester in an indirect injection diesel engine, *Renewable Energy*, 28, 1401–1420, (2003).

- SELIM, M.Y.E., Radwan, M.S., Saleh, H.E., Improving the performance of dual fuel engines running on naturalgas/LPG by using pilot fuel derived from jojoba seeds, *Renewable Energy*, 33, 1173–1185, (2008).
- SENDZIKIENE, E., Makareviciene, V., Janulis, P., Influence of Fuel Oxygen Content on Diesel Engine Exhaust Emissions, *Renewable Energy*, 31, 2505–2512, (2006).
- SH Aid, E. M., Jamal, Y., A Review of Biodiesel as Vehicular Fuel, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, baskıda.
- SIDHU, S., Graham, J., Striebich, R., Semi-volatile and particulate emissions from the combustion of alternative diesel fuels, *Chemosphere*, 42, 681-690, (2001).
- SILER-MARINKOVIC, S., Tomasevic, A., Transesterification of sunflower oil in situ, *Fuel*, 77, 12, 1389-1391, (1998).
- SRIVASTAVA, A., Prasad R., Triglycerides-based diesel fuels, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4, 111-133, (2000).
- SRIVASTAVA, A., Prasad, R., Rheological Behavior of Fatty Acid Methyl Esters, *Indian J.Chem. Technol.*, 8, 473–481, (2001).
- STANISAVLJEVIC, I.T., Lazic, M.L., Veljkovic, V.B., Ultrasonic extraction of oil from tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) seeds, *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, 5, 646-652, (2007).
- SÜZER, S. Kanola Tarımı ve Biomotorin Üretimi, Trakya Tarımsal Araştırma Enstitüsü, [www.ziraatci.com/editor/editsayfa.asp?editid=119&katid=1&kategori=Tarla%20Bitkileri](http://www.ziraatci.com/editor/editsayfa.asp?editid=119&katid=1&kategori=Tarla%20Bitkileri), (2004).
- TATE, R.E., Watss, K.C., Allen C.A.W., Wilkie K.I., The Viscosities of Three Biodiesel Fuels At Temperatures Up To 300°C, *Fuel*, 85, 1010-1015, (2005).
- TATE, R.E., Watss, K.C., Allen, C.A.W., Wilkie, K.I., The Densities of Three Biodiesel Fuels at Temperatures Up To 300°C, *Fuel*, 85, 1004–1009, (2006).
- TERRY, B., Impact of biodiesel on fuel system component durability, FTC 2005.01, NREL Technical Report (2005), 40-149.
- THOMAS, E.W., Fuller, R.E., Terauchi, K., Fluoroelastomer Compatibility with Biodiesel Fuels, *SAE*, 2007-01-4061, (2007).
- TOMASEVIC, A.V., Siler-Marinkovic, S.S., Methanolysis of used frying oil, *Fuel Processing Technology*, 81, 1, 1-6, (2003).

- TRAKARNPRUK, W., Porntangjitlikit, S., Palm oil biodiesel synthesized with potassium loaded calcined hydrotalcite and effect of biodiesel blend on elastomer properties, *Renewable Energy*, 33, 1558–1563, (2008).
- TS 3082 EN 590, Otomotiv yakıtları - Dizel (motorin), Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, (2005).
- TS EN 14214, Otomotiv Yakıtları –Yağ Asidi Metil Esterleri (YAME/Biyodizel), Türk Standardları Enstitüsü, Ankara, (2005).
- TSOLAKIS, A., Megaritis, A., Wyszynski, M.L., Theinnoi, K., Engine Performance and Emissions of A Diesel Engine Operating On Diesel-RME (Rapeseed Methyl Ester) Blends With EGR (Exhaust Gas Recirculation), *Energy*, 32, 2072-2080, (2007).
- TSOLAKIS, A., Megaritis, A., Yap, D., Application of exhaust gas fuel reforming in diesel and homogeneous charge compression ignition (HCCI) engines fuelled with biofuels, *Energy*, 33, 462–470, (2008).
- TYSON, S.K., Biodiesel handling and use guidelines, National Renewable Energy Laboratory Report, Golden, (2001).
- ULUSOY, Y., Tekin, Y., Çetinkaya, M., Karaosmanoğlu, F., The Engine Tests of Biodiesel from Used Frying Oil, *Energy Sources*, 26, 927–932, (2004).
- USTA, N., Öztürk E., Can, Ö., Conkur, E.S., Nas, S., Çon, A.H., Can, A.Ç., Topcu, M., Combustion of Biodiesel Fuel Produced From Hazelnut Soapstock/Waste Sunflower Oil Mixture in A Diesel Engine, *Energy Conversion and Management*, 46, 741-755, (2005).
- USTA, N., Use of tobacco seed oil methyl ester in a turbocharged indirect injection diesel engine, *Biomass and Bioenergy*, 28, 77–86, (2005a).
- USTA, N., An experimental study on performance and exhaust emissions of a diesel engine fuelled with tobacco seed oil methyl ester, *Energy Conversion and Management*, 46, 15-16, (2005b).
- VAN GERPEN, J.H., Yu, L., Hammond, E.G., Monyem, A., Determining the Influence of Contaminants on Biodiesel Properties, International Spring Fuels & Lubricants Meeting & Exposition, 971685, Dearborn, MI, USA, (1997).

- VELJKOVIC, V.B., Lakicevic S.H., Stamenkovic O.S., Todorovic, Z.B., Lazic, M.L., Biodiesel production from tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) seed oil with a high content of free fatty acids, *Fuel*, 85, 17-18, 2671-2675, (2006).
- VICENTE, G., Coteron, A., Martinez, M., Aracil, J., Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production, *Industrial Crops and Products*, 8, 29–35, (1998).
- WANG, Y., Ou, S., Liu, P., Xue, F., Tang, S., Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 252, 107–112, (2006).
- WEB 1, <http://www.petrol-is.org.tr/> (2008).
- WEB 2, [http://www.biodiesel.org/pdf\\_files/OEM%20Statements/20060608\\_Mercedes\\_Benz\\_bio\\_position.pdf](http://www.biodiesel.org/pdf_files/OEM%20Statements/20060608_Mercedes_Benz_bio_position.pdf), (2008)
- WEB 3, <http://biofleet.net/warranties/FAME%20Statement%20June%202004.pdf>, (2008)
- WEB 4, [http://www.biodiesel.org/pdf\\_files/fuelfactsheets/Materials\\_Compatibility.pdf](http://www.biodiesel.org/pdf_files/fuelfactsheets/Materials_Compatibility.pdf), (2008).
- WEB 5, <http://www.southeastdiesel.org/Presentations%20for%20Kickoff%20Meeting/TAB%208%20Materials/Cummins--OEM's%20position%20on%20Biodiesel.ppt>, (2008)
- WILLIAMSON, A.M., Badr, O., Assessing the Viability of using Rape Methyl Ester (RME) as an Alternative to Mineral Diesel Fuel for Powering Road Vehicles in the UK, *Applied Energy*, 59, 2-3, 187-214, (1998).
- WU, J.D., J.C., Chen, Continuous wavelet transform technique for fault signal diagnosis of internal combustion engines, *NDT&E International*, 39, 304–311, (2006)
- WU, Y.G., Lin Y., Chang C., Combustion Characteristics of Fatty Acid Methyl Esters Derived From Recycled Cooking Oil, *Fuel*, 86, 2810-2816, (2007).
- WU, J.D., Liu, C.H., Investigation of engine fault diagnosis using discrete wavelet transform and neural network, *Expert Systems with Applications*, 35, 3, 1200-1213, (2008).
- WYATT, V.T., Hess, M.A., Dunn, R.O., Foglia, T.A., Haas, M.J., Marmer, V.N. Fuel Properties and Nitrogen Oxide Emission Levels of Biodiesel Produced from Animal Fats, *JAACS*, 82, 585-592, (2005).
- YU, C.W., Bari, S., Ameen, A., A comparison of combustion characteristics of waste cooking oil with diesel as fuel in a direct injection diesel engine, *Proc. Instn. Mech. Engrs. Part D: J Automobile Engineering*, 216, 237-243, (2002).
-

- YUAN, X., Liu, J. Zeng, G, Shi, J, Tong, J, Huang, GH, Optimization of conversion of waste rapeseed oil with high FFA to biodiesel using response surface methodology, *Renewable Energy*, 33, 7, 1678-1684, (2008).
- YÜCESU, H.S., Altın, R., Çetinkaya, S., Dizel Motorlarında Alternatif Olarak Bitkisel Yağ Kullanımının Deneysel İncelenmesi, *Turk J. Engin Environ Sci.*, 25, 39-49, (2001).
- ZHENG, M., Mulenga, M.C., Reader, G.T., Wang, M., Tink, D.S.K., Tjong, J., Biodiesel Engine Performance and Emissions in Low Temperature Combustion, *Fuel*, 87, 714-722, (2008).
- ZHANG, Y., Dube, M.A., McLean, D.D., Kates, M., Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment, *Bioresource Technology*, 89, 1, 1-16, (2003).
- ZLATANOV, M, Menkov, N, Phospholipid and fatty acid composition of tobacco seeds, *Rostlinna Vyroba*, 46, 9, 429-431, (2000).
-

**TÜBİTAK**  
**PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

<b>Proje No:</b> 104M256
<b>Proje Başlığı:</b> Dizel Motorlar İçin Yenilenebilir Alternatif Biyodizel Yakıt Geliştirilmesi
<b>Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar:</b> Doç. Dr. Nazım USTA (Yürütücü), Prof. Dr. Ahmet Hilmi ÇON, Y. Doç. Dr. Sami Gökhan ÖZKAL, Y. Doç. Dr. Erdal UGUZDOĞAN, Bilal AYDOĞAN, Özer CAN, Erkan ÖZTÜRK
<b>Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:</b> PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ, MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ, MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ, KINIKLI, DENİZLİ
<b>Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:</b> Destekleyen kuruluş bulunmamaktadır.
<b>Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:</b> 01.04.2005 ve 01.06.2008
<b>Öz (en çok 70 kelime)</b> Bu projede, kanola yağı, atık bitkisel yağlar, tütün tohumu yağı ve sabun stoklarından laboratuvar ortamında biyodizel üretimleri yapılmıştır. Üretilen biyodizeller farklı oranlarda dizel yakıt No.2 ile karıştırılarak ön yanma odalı ve direkt püskürtmeli turbo dizel iki farklı motorda tam yükte farklı dönme sayılarında test edilmiştir. Dizel Yakıt No.2'ye biyodizel ilavesinin motor emisyonlarına ve performansına etkileri incelenmiştir. Buna ek olarak, biyodizel kullanımının motor malzeme, titreşim ve gürültüsüne etkileri üzerine çalışmalar yapılmıştır.
<b>Anahtar Kelimeler:</b> Biyodizel, dizel motor, performans, emisyon, malzeme uyumluluğu, titreşim, gürültü.
<b>Projeden Yapılan Yayınlar:</b> 1. USTA, N., Can, Ö., Öztürk, E., An Experimental Study on Performance And Exhaust Emissions of A Diesel Engine Fuelled With Diesel Fuel No.2 / Waste Sunflower Oil Methyl Ester Blends, 9 <sup>th</sup> International Combustion Symposium, Kırıkkale, Turkey (November 16-17, 2006), 89-103. 2. USTA, N., Aydoğan, B., Can, Ö., Öztürk, E., Farklı Biyodizel Yakıtların Viskozitelerinin Düşük Sıcaklıklarda Değişimlerinin İncelenmesi, 16. Ulusal Isı Bilimi ve Tekniği Kongresi, Kayseri, (30 Mayıs - 2 Haziran 2007), 939-944. Ayrıca uluslararası dergilere gönderilmek üzere makale hazırlıkları tamamlanma aşamasındadır.