

39369

**TÜRKİYE KÖKENLİ ASPIR TOHUM YAĞLARININ TRANSESTERİFİKASYONU
VE DİZEL YAKIT ALTERNATİFİ OLARAK DEĞERLENDİRİLMESİ**

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. Aslı İŞİĞİGÜR

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 29 Eylül 1992
Tezin Savunulduğu Tarih : 30 Aralık 1992

Tez Danışmanı
Diğer Jüri Üyeleri

: Prof. Dr. H. Ayşe AKSOY
: Prof. Dr. Nursen İPEKOĞLU
Prof. Dr. İsmet GÜRGEY

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMAN TALEP MERKEZİ

ARALIK 1992

ÖNSÖZ

Çağımızda, enerji araştırmaları arasında, alternatif motor yakıtları konusu önemini sürekli olarak korumaktadır. Bu konu üzerinde; ülkemiz zengin tarımsal kaynakları arasında henüz gereğince değerlendirilmeyen bir tarım ürünüden başlayarak gerçekleştirdiğim bu tez çalışması benim için büyük bir zevk ve mutluluk kaynağıdır. Çalışmalarım sırasında gösterdikleri yakın ilgi, anlayış ve sonsuz destekten ötürü;

Sayın Hocam Prof.Dr.H.Ayşe AKSOY'a içtenlikle teşekkür ederim. Bana daima sıcak sevgi ve destekleri güç ve güven veren herşeyimi borçlu olduğum;

Sevgili, biricik Annem ve Babam Günay-Dr.Mehmet Ali IŞIĞIGÜR'e minnet ve sevgi ile teşekkür ederim. Sevgisi ve içten dostluğu ile her zaman beni destekleyip yanımda olan sevgili arkadaşım, can yoldaşım Dr.Filiz KARAOSMANOĞLU'na şükranla teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasındaki ilgi, destek ve yardımlarından ötürü;

Sayın Prof.Dr.H. CİVELEKOĞLU, TC Tarım, Orman ve Köyişleri Bakanlığı Eskişehir Zırai Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Trakya Önder Çiftçi Projesi ilgilileri, Sayın A. AKMAN ve şahsında Hacı Şakir AŞ Kalite Kontrol Laboratuvarı Elemanları, Türk Henkel AŞ ve Trakya Sanayi ilgilileri, Nova Scotia Teknik Üniversitesi Makina Mühendisliği Bölümü ve Enerji Dönüşüm Laboratuvarı ilgilileri, Sayın Dr.Ö.L. GÜLDER- Kanada Ulusal Araştırma Merkezi, Sevgili Arkadaşım Dr.A. ERGÜDENLER ve tezimi titizlikle daktilo eden Sayın Z. ŞERMET'e candan teşekkürlerimi sunarım.

Kimya Yük.Müh. Aslı IŞIĞIGÜR
Temmuz 1992, Halifax

İÇİNDEKİLER

KISALTMALAR VE SEMBOLLER	iv
ÖZET	vi
SUMMARY	vii
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
BÖLÜM 2. TEORİK BÖLÜM	8
2.1. Konunun Tarihçesi	8
2.2. Aspir ve Aspir Tohum Yağı Üzerine Genel Bilgi	10
2.3. Ester Değişimi	12
2.4. Kaynak Tarama	14
BÖLÜM 3. DENEYSEL BÖLÜM	38
3.1. Aspir Tohumlarının Karakterizasyonu	38
3.2. Aspir Tohum Yağlarının Karakterizasyonu	40
3.2.1. Aspir Tohum Yağlarının Özellikleri	40
3.2.2. Aspir Tohum Yağlarının Yağ Asidi Bileşimleri	40
3.3. Aspir Tohum Yağı Transesterifikasyon Reaksiyonu	45
3.3.1. Transesterifikasyon Reaksiyonu Koşullarının Belirlenmesi	47
3.3.1.1. Yağ/Alkol Mol Oranının Esterleşme Reaksiyonuna Etkisi	48
3.3.1.2. Katalizör Miktar ve Cinsinin Esterleşme Reaksiyonuna Etkisi	55
3.3.1.3. Sıcaklık Değişiminin Esterleşme Reaksiyonuna Etkisi	59
3.3.2. Aspir Tohum Yağı Cinsinin Transesterifikasyon Reaksiyonuna Etkisi	62
3.3.3. Transesterifikasyon Reaksiyonu İçin Kinetik Çalışma	68
3.4. Dizel Yakıt Alternatifi Adaylarının Hazırlanması	72
3.5. Dizel Yakıt Alternatifi Adaylarının Yakıt Özellikleri	76
3.5.1. Dizel Yakıt Alternatifi Adaylarının Viskozite Değişimlerinin İncelenmesi	76
3.5.2. Yakıt Özellikleri	80
3.6. Motor Testleri	82
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	107
KAYNAKLAR	112
ÖZGEÇMİŞ	123

KISALTMALAR VE SEMBOLLER

TEP	: Ton Eşdeğer Petrol
Twh	: Milyar kwh- Bin Gwh
EMA	: Motor Üreticileri Birliği
ASTM	: Amerikan Standart Test Yöntemi
AOCS	: Amerikan Yağ Kimyacıları Derneği
DEG	: Dietilenglikol Suksinat
TG	: Triglicerid
DG	: Diglicerid
MG	: Monoglicerid
ME	: Metilester (mono)
MeOH	: Metanol
GL	: Gliserin
r	: Reaksiyon Hızı
k	: Reaksiyon Hız Sabiti
C _A	: Konsantrasyon
n	: Reaksiyon Mertebesi
x	: Dönüşüm
T	: Sıcaklık
t	: Zaman
R	: Hata
E	: Aktivasyon Enerjisi
R	: Gaz Sabiti
DY	: No.2 Dizel Yakıtı
YA	: Yenice Aspir Tohum Yağı
DA	: Dinçer Aspir Tohum Yağı
D20	: %20 DA + %80 DY
DM	: Doğal Havalandırılmalı Motor
DP	: Direkt Püskürtmeli Motor
KMA	: Krank Mili Akışı
ÜON	: Üst Ölü Nokta
n	: Bölüm 3.3.3 de Reaksiyon Mertebesi, Bölüm 3.6 Motor Dönme Sayısı
N	: Güç Freni Dönme Sayısı
W	: Terazî Kuvveti

g_m	: Tüketilen Yakıt Miktarı
P	: Barometrik Basınç
T_h	: Hava Giriş Sıcaklığı
T_e	: Egzoz Gazı Sıcaklığı
N_e	: Efektif Güç
M_d	: Moment
b_e	: Özgül Yakıt Tüketimi
P_{me}	: Ortalama Efektif Basınç
η	: Isıl Verim
DK	: Düzeltme Katsayısı
DN_e	: Düzeltilmiş Efektif Güç
GN_e	: Gözlemlenen Fren Beygir Gücü
η_m	: Mekanik Verim
N_i	: İndike Beygir Gücü
N_f	: Sürtünme Beygir Gücü
λ	: Hava Fazlalık Katsayısı
H/Y	: Hava/Yakıt Oranı
HC	: Hidrokarbon Emisyonu

ÖZET

Bitkisel yağlar enerji içeriği açısından petrol kökenli hidrokarbon bileşikler ile hemen hemen aynı düzeydedir. Buna karşın, kaynaklarının yenilenebilir ve çok çeşitli oluşu sınırlı petrol rezervleri karşısında alternatif yakıt olarak kullanımlarını daha da cazip kılmaktadır. Üretilen bitkisel yağların, gıda sanayi haricinde en büyük tüketiminin enerji alanında olabileceği ümit edilmektedir. Ancak bitkisel yağların günümüz dizel motorlarında doğrudan kullanımı sırasında yüksek viskoziteleri nedeniyle çeşitli problemler meydana gelmektedir. Bu çalışmada Türkiye kökenli 19 aspir tohum yağı çeşidinin dizel yakıt alternatifi olarak değerlendirilebilirliği incelenmiştir. Bu amaçla yapılan deneysel çalışmanın ilk bölümünde aspir çeşitlerinin standart yöntemlerle tohum ve yağ karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu çeşitler arasından seçilen Yenice aspir tohum yağına transesterifikasyon, Dinçer aspir tohum yağına ise seyreltme teknikleri uygulanarak yüksek viskozite problemleri çözümlenmiş ve dizel yakıt alternatifi adayları hazırlanmıştır. Metanol kullanılarak gerçekleştirilen transesterifikasyon reaksiyonu koşullarının geniş anlamda incelenmesi ve reaksiyon kinetiği çalışmanın ikinci ana bölümünü oluşturmaktadır. Transesterifikasyon reaksiyonu ürünü metil ester ile seyreltme tekniği uygulanarak seçilen %20 Dinçer aspir tohum yağı + %80 dizel yakıtı karışım yakıtın ASTM yöntemlerine göre yakıt özellikleri belirlenerek elde edilen sonuçların standart No.2 dizel yakıtı ile uyum gösterdiği saptanmıştır. Çalışmanın son bölümünde ise Acadia marka Hercules D-2000 model gemi dizel motorunda gerçekleştirilen motor karakteristikleri ve egzoz gazı emisyonları dizel yakıtı ile karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir.

TRANSESTERIFICATION OF SAFFLOWER SEED OIL OF TURKISH ORIGIN AND ITS EVALUATION AS A DIESEL FUEL ALTERNATIVE

SUMMARY

The search for fuel alternatives originated from the fact that present sources of fossil-derived fuels are finite and their supplies will diminish gradually by the end of this century. There is, therefore, an extensive search for new energy sources among which biomass energy is given special attention and is considered as an attractive alternative to conventional energy sources. Vegetable oils in particular have an exceptional importance within the biomass sources since they had been used as fuel alternatives in diesel engines by the inventor of the engine R. Diesel as early as 1892. However, the ready availability of inexpensive petroleum derived diesel fuel provided little incentive for experimenting with alternative renewable fuels for diesel engines. It was after the two consecutive OPEC oil embargo followed by fuel shortages and rapidly increasing fuel prices that the international interest was directed towards liquid fuels of renewable origin. Liquid fuels are a vital necessity particularly for the continuation of agricultural production which mostly depends on diesel fuel. Timing of the field operations such as planting, cultivating and harvesting is especially critical. For all of these operations a readily available supply of liquid fuel is essential and vegetable oil-based fuels seem to be a convenient solution should an emergency occur. Substitution of petroleum-based diesel fuels with vegetable oil-based fuel alternatives requires the establishment of an integrated system which involves the production, processing and end use of the new fuels on a dual technology strategy. The selected oil crop must be a valuable oil export crop and must be easily cultivated while it should readily be turned into liquid fuel according to demand changes. The equipments used for processing oil for the food and export markets should also serve as the production equipment for fuel alternatives at times of crisis and emergency. Such a biomass based technology when administered properly is important especially for developing countries with rich agricultural potential. Türkiye is a developing country and 90% of the consumed crude petroleum is provided through imports which is a heavy burden on the country's agriculture based economy. Like most of the developing countries, Türkiye is endowed with rich biomass resources; with the completion of the Southeast Anatolia Project 1.6 million hectares of arid land will be irrigated and the oil crop production is estimated to increase by 73%. Proper selection of the oil crop for the area can easily create a valuable source for vegetable oil based liquid fuel production. Evaluation of such a renewable energy source seems to be the appropriate option which can help to solve the necessity of petroleum importation of the country in the future.

Vegetable oils have heat contents that are approximately 90% of that of diesel fuel but their high viscosity is a major

restriction in their direct use in diesel engines. High viscosity causes durability problems in the engine: Poor atomization of the fuel, formation of deposits on the tip of the injection nozzles and on the piston surface, contamination of the lubricating oil with unburnt residues are the observed handicaps. Dilution, microemulsification, pyrolysis and transesterification are the four different techniques used to solve the problems encountered with high viscosity. In the dilution technique, fuel alternatives are prepared by adding certain amount of convenient vegetable oil to diesel fuel. There are different opinions in the literature about the maximum tolerable amount of vegetable oil in diesel fuel that can safely be used in the CI engines. Transesterification of the oil with short chain alcohols such as methanol and ethanol to fatty esters is the method on which researches have been focussed since 1980. Methyl esters of vegetable oils have several outstanding advantages among other new-renewable and clean engine fuel alternatives. They can readily be used without any need for modifications of the engine; their handling, transportation and storage require no special precautions; they have the same fuel economy and engine performance as the traditional diesel fuel and they proved to be environmental friendly products of the living chemistry. Most recently in Europe, applications on the use of agricultural resources like grains and oilseeds are entering the international market as several new materials one of which is Diesel-Bi. This product is the new biofuel for CI engines which is obtained through the transesterification of soybean, rapeseed and sunflower oils with methanol. The ester fuel is now being tested for its performance in different kinds of vehicles, farm tractors and industrial mobile machinery in various countries in Europe. On the border of Europe, Türkiye has not yet attempted to establish a system pertaining the production and use of agriculture based fuel alternatives although this issue is considered in both the State Development Plans and energy programs of the country.

This study is an investigation on the evaluation possibilities as a diesel fuel alternative of the oil extracted from varieties of safflower seeds cultivated in Türkiye. Safflower can be cultivated in the same manner and processed using the same equipments as sunflower. But, although sunflower is one of the basic raw materials of the edible oil industry, safflower is an oilseed of minor importance for the same industry in Türkiye. It is cultivated in the Central Anatolia and Thrace regions of the country within the scope of certain projects that are supported by the Ministry of Agriculture and Forestry. Therefore, 17 varieties of safflower seed were provided from Eskişehir Agricultural Research Institute and two varieties (Yenice and Dinçer) that were advised to be grown in the Thrace region by the same institute were provided from Tekirdağ Leading Farmer Project. Characterization of the safflower seed samples was the first step taken in the experimental procedure; the weight, length and hull contents of the seeds were calculated as the average of measurements taken with 50 seeds. Moisture and oil contents of the cultivars were determined according to standard methods and the variation in moisture content was found to be 7-9% while the oil content varied between 18-35%. Following the characterization of the seeds, the 17 cultivars that were provided in smaller amounts were ground mechanically and the oil was extracted in a Soxhlet

extractor using n-hexane as the solvent. Oil from Yenice and Dincer varieties which were purchased in larger amounts was extracted according to cold press technique in an oil processing factory. Some technological characteristics of the 19 oil samples were then determined according to standard methods for fat and oil analysis. Their fatty acid compositions were analyzed using the gas-liquid chromatography technique and within the cultivars, 5.154.2 was found to be the high oleic variety. The two varieties, Yenice and Dincer, that were grown in the Thrace region and that could be provided in larger amounts than the others, the high oleic variety 5.154.2 and the edible grade, refined safflower oil of Swiss origin (Saflor) were selected for applying the transesterification technique for viscosity reduction. Taking the previous transesterification applications into consideration, the reactions were performed in a three-necked flask equipped with a reflux condenser and a contact thermometer. Reaction temperatures were held constant within a range of $\pm 1^{\circ}\text{C}$ and the free neck of the flask was used for taking samples at certain time intervals during the experiments. Transesterification reactions were realized using methanol as the alcohol and potassium hydroxide as the reaction catalyst. Reaction mixtures were heated on a magnetic heater and stirrer to a few degrees above the boiling point of methanol where condensation first begun. At the end of each reaction, the reaction mixtures were allowed to cool down to room temperature then taken into a separatory funnel where the ester and glycerol layers separated. The excess methanol in the ester layer was eliminated in a rotating evaporator under reduced pressure. The crude ester was then dissolved in petroleum ether, washed with water, acidified using glacial acetic acid until pH=7 was reached, washed several times with water, dried over anhydrous sodium sulphate and the petroleum ether was removed in the rotating evaporator under reduced pressure hence revealing the refined methyl ester product. The conversion of the vegetable oil to its monoester, diglycerides and monoglycerides was analyzed with Iatroscan TLC/FID analysis where the FID was operated with hydrogen and air flow rates of 160 and 2000 ml/min respectively. One ml samples that were taken in certain time intervals from the reaction mixture were quenched in 1 ml cold water to seize the reaction and were then centrifuged. A drop of the oil layer was weighed on an analytical balance and dissolved in chloroform to give a concentration of 3.0 mg of oil per ml of solution. Solutions to be analyzed were applied on Type SIII Chromarods with an automatic sample spotter in amounts of 1.6 μl of solution per rod. The rods were developed in a glass tank containing petroleum ether, diethyl-ether and acetic acid (70:30:2) for 20 minutes, kept at room temperature for 5 minutes, dried at 110°C in a ventilated oven for 5 minutes and placed on the Iatroscan TH-10 MK IV analyzer. The signals produced were sent and evaluated by a recorder-integrator system, the Iatrorecorder TC-11. The variables affecting the monoester yield during transesterification reaction such as the molar ratio of alcohol to vegetable oil, reaction temperature and duration, type and amount of the catalyst used were investigated as the next step in the experimental work. The stoichiometry of the transesterification reaction requires 3 moles of alcohol per mole triglyceride to give 3 moles fatty ester and a mole of glycerol. To determine the effect of molar ratio Yenice safflower oil was transesterified at 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:7 vegetable oil-methanol molar ratios using 1% by weight of oil KOH as catalyst and keeping the reaction temperature at $69 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

The results confirmed the importance of using an excess amount of alcohol and at 1:7 molar ratio the methyl ester yield was 97% in 16 minutes. To determine the effect of the amount of alkali catalyst used on the reaction, the results of the reactions with 0.5%, 1% and 2% of KOH were compared at 1:7 molar ratio and at $69 \pm 1^\circ\text{C}$. One % by the weight of oil was found to be the appropriate amount for the reaction. Changing the alkali catalyst from 1% KOH to 1% NaOH proved that KOH was superior under the applied conditions. Although alkali alcoholysis of vegetable oils is normally conducted near the boiling point of the alcohol used, lower reaction temperatures were also investigated for their effect on the performance of the transesterification reaction. Reactions were performed at $49 \pm 1^\circ\text{C}$, $59 \pm 1^\circ\text{C}$ and $69 \pm 1^\circ\text{C}$ at the previously determined conditions of 1:7 molar ratio and 1% by weight of oil KOH catalyst. It was observed that ester yield was positively affected by the increase in temperature. Hence, $69 \pm 1^\circ\text{C}$ was found to be the most suitable reaction temperature for maximum conversion of the triglyceride. Applying the predetermined conditions to the previously chosen oils for investigation was the last step of the experiments regarding the transesterification reaction. Saflor (the refined, nutritional grade safflower oil) showed the fastest conversion to the methyl ester followed by Yenice, 5.154.2 and Dinçer varieties. The slower conversion observed in Dinçer variety was attributed to its higher free fatty acid content which interferes with the catalytic activity. The kinetics of the Yenice safflower seed oil-methanol transesterification reaction was briefly studied as the next step in the experimental procedure. The optimum reaction conditions were: reaction period=18 minutes; reaction catalyst=KOH (1% by weight of oil); reaction temperature= $69 \pm 1^\circ\text{C}$ and vegetable oil: methanol molar ratio=1:7. Depending on the decrease in the amount of triglyceride and on the conversion percentage of triglyceride (%x) calculated from the results obtained with Iatroscan analysis, degree of the reaction was determined as $n=1$ and rate constant as $k=0.222 \text{ dak}^{-1}$. The activation energy for this reaction was determined using the experimental results obtained for the reaction at $49 \pm 1^\circ\text{C}$, $59 \pm 1^\circ\text{C}$ and $69 \pm 1^\circ\text{C}$ and was calculated as $E=56.03 \text{ kJ/mol}$.

In the second part of this study, the fuel alternatives were prepared applying the two techniques for viscosity reduction namely the transesterification and dilution. Considering the fatty acid compositions of the Yenice and Dinçer varieties, transesterification reaction was applied in a larger scale to the Yenice variety while Dinçer variety was diluted by adding 10-90% by volume oil to commercial Grade No.2-D diesel fuel. The fuel alternatives were then investigated for their viscosities and a dramatic decrease in viscosity was observed both with the methyl ester product and with the 10 and 20% blends compared to the parent vegetable oil. The kinematic viscosity values for those three fuel candidates also lied between the limits specified for Grade No. 2-D diesel fuel. The fuel property tests which were performed on the ester and blend fuels and their respective ASTM numbers are: (a) Density (ASTM D 4052), (b) Refractive Index (ASTM D 1218), (c) Hydrogen Content (ASTM D 3701), (d) Surface Tension (ASTM D 971), (e) Cetane Number (ASTM D 613), (f) Gross Heating Value (ASTM D 240), (g) Flash Point (ASTM D 93), (h) Pour Point (ASTM D 97), (i) Sulphur Content (ASTM D 4294),

(j) Corrosion (ASTM D 130). The methyl ester fuel had better cetane and flash point values which were an advantage over the commercial diesel fuel while its density, refractive index, surface tension and hydrogen contents were very close to diesel fuel. The gross heating value of the ester fuel was 11.5% lower and its pour point was within the limits given for Grade No.2-D diesel fuel. Within the blend fuels, an increase in the amount of Dincer oil in the diesel fuel resulted as an increase in the density of the blend fuel. During the cetane number measurements, blends containing over 40% of oil caused trouble in the CFR test engine. As a result of the ASTM fuel property tests the fuel alternatives ME (methyl ester fuel), D10 and D20 (10 and 20% blends) having similar properties as Grade No.2-D diesel fuel were selected for the engine performance tests. Engine tests, using reference diesel fuel and the fuel alternatives were performed on an Acadia-Hercules Model AD-20 four cylinder marine type Diesel engine. Exhaust gas emissions were continuously measured with Horiba, Model Mexa-534 GE digital exhaust emissions analyzer. Particulates, that gave several problems during emission measurements were eliminated by using a filter system composed of various filtering media. Results of the engine performance tests can be summarized as follows: Under half load conditions, a slight decrease was observed in the power, torque, mean effective pressure and thermal efficiency values while there was an increase in the specific fuel consumption with the D 20 blend fuel. At full load, an increase in the specific fuel consumption was observed with both the methyl ester fuel and D 20 blend fuel compared to reference Grade No.2-D diesel fuel. The higher thermal efficiency than the diesel fuel obtained with methyl ester fuel at this load was attributed to its higher excess air coefficient. All the other characteristic values for both the ester fuel and the blend fuel were very close to those for diesel fuel itself. D20 gave similar CO and HC emissions with diesel fuel at half load condition while there was a slight decrease in the CO and HC emissions at full load condition compared to diesel fuel. On the other hand, a dramatic decrease compared to reference diesel fuel in both CO and HC emissions were observed with the ester fuel at full load position.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

İnsan yaşamının temel girdisi olan enerji, dünya nüfusundaki artış ve endüstrileşme ile birlikte önem ve güncelliğini arttırarak korumaktadır. Dünya enerji ihtiyacının tarihsel gelişimi incelendiğinde üretim ve tüketimin katı yakıtlardan sıvı ve gaz yakıtlara kaydığı ve günümüzde taşkömürü ve linyitin payının %80'lerden %31'e düştüğü, buna karşılık petrolün payının %14'ten %38'e çıktığı görülmektedir [1]. Öte yandan, alışlagelmiş bu enerji kaynakları rezervlerinin sınırlı oluşu, özellikle petrolde yaşanan krizler ve buna bağlı olarak artan fiyatlar ülkeleri hem çeşitli tasarruf önlemlerini hem de yeni-yenilenebilir enerji kaynaklarının değerlendirilmesi konusuna yöneltmiştir.

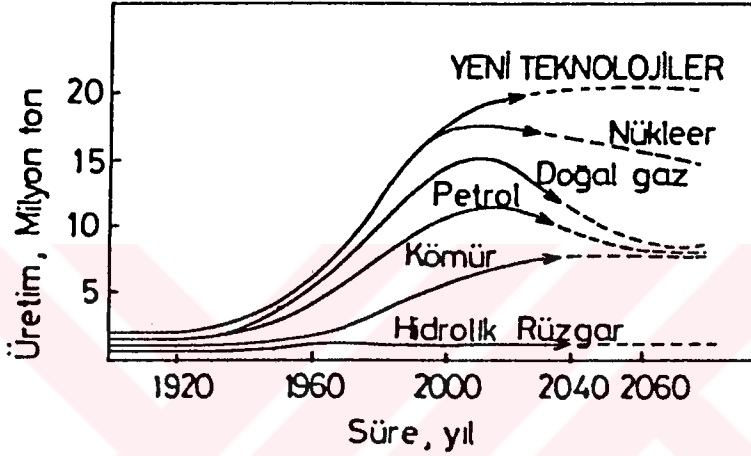
Dünya enerji varlığı iki ana bölümde incelenmektedir:

1. Yenilenemeyen Kaynaklar: Fosil kaynaklar (kömür, petrol, doğal gaz) ve uranyum.
2. Yeni-Yenilenebilir Kaynaklar: Güneş, rüzgar, jeotermal, nükleer, hidrolik, dalga, hidrojen ve biokütle.

Dünya fosil yakıt rezervlerinin %78'ini katı yakıtlar %12'sini petrol ve %10'unu doğal gaz oluşturmaktadır ve son değerlendirmeler linyitin 240 yıl petrolün 41 yıl, doğal gazın ise 58 yıl ömrü olduğunu ortaya koymaktadır [2]. Bu sınırlı rezervler yeni-yenilenebilir kaynakların değerlendirilmesi ve kullanılmasını mümkün kılan teknolojilerin geliştirilmesi konusunu gündeme getirmiştir. Şekil 1-1 yeni-yenilenebilir enerji kaynaklarının gelecekte dünya enerji üretimindeki önemli yerini vurgulamaktadır [3]. Ayrıca bu kaynakların dünya potansiyeli petrol eşdeğeri olarak Tablo 1-1'de görülmektedir [4].

Sosyo-ekonomik kalkınmanın temel öğelerinden olan enerji konusu ülkemizde de güncelliğini korumaya devam etmektedir. 1970'li yıllardaki kritik durumundan yavaş yavaş çıkarak daha güçlü bir

yapıya kavuşmakta olan enerji sektörü halen birincil enerji kaynakları olan linyit, taşkömürü, asfaltit, petrol, doğal gaz, hidrolik, jeotermal, odun, hayvan ve bitki artıkları ile güneş enerjisini ve elektrik enerjisi, kok, briket, havagazı gibi ikincil enerji kaynaklarını üretmekte ve tüketmektedir. Bu kaynaklar dışında yeni-yenilenebilir enerji kaynakları olan nükleer, rüzgar, jeotermal enerji ile biokütle kaynaklarından da orta ve uzun vadede yararlanılması programlanmaktadır [5]. Türkiye enerji kaynaklarının rezerv ve potansiyelleri Tablo 1-2'de görülmektedir [6, 7].



Şekil 1-1 Dünya Enerji Kullanımında Enerji Kaynaklarının Konumu.

Tablo 1-1 Yeni-Yenilenebilir Enerji Kaynaklarından Teknik Olarak Kullanılabilen Dünya Enerji Üretim Potansiyeli, Milyon TEP/Yıl.

Enerji Kaynağı	Teknik Potansiyel	Mümkün Potansiyel
Biokütle	5600	3570
Hidrolik	2100	1050
Jeotermal	1400	700
Güneş	-	630
Rüzgar	2100	700

Dünya enerji tüketiminin %25'i taşıtlar için kullanılmaktadır. 1981 yılında Doğu Blok dışı ülkelerde tüketilen petrolün %45'i ulaşım alanında, bu miktarın 3/4'ü ise kara taşımacılığında kullanılmıştır [3]. Kara ve demiryolu taşımacılığı, tarım ve ağır endüstri makineleri gibi ülkelerin ekonomik yapılarındaki temel birimlerin dizel yakıtına bağımlı olduğu ve bunlara yakıt sağlanamamasının tarım ve taşımacılığın durmasına neden olacağı göz ardı edilmemelidir.

Tablo 1-2 2 Ekim 1990 Verilerine Göre Türkiye Enerji Kaynakları Genel Görünümü.

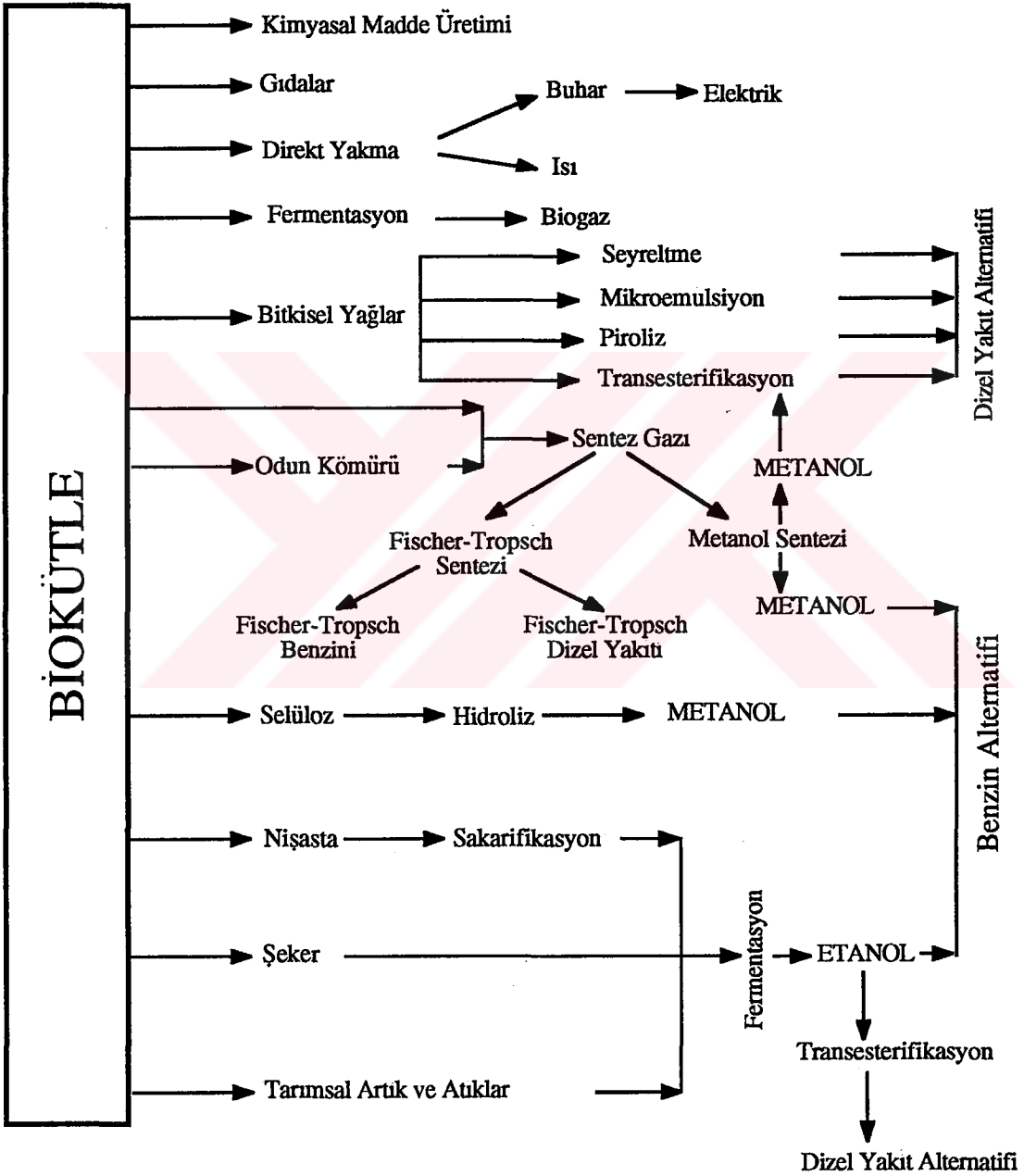
Enerji Kaynağı	Toplam Rezerv*	1989 Yılı Üretim, BİN TEP	1989 Yılı Tüketim, BİN TEP	200 Yılı Üretim Tahmini	2000 Yılı Talep Tahmini
Taşkömürü	1355 milyar kg	1973	4678	7300 milyon kg	37656 milyon kg
Linyit	8050 milyar kg	10478	10041	88614 milyon kg	88614 milyon kg
Asfaltit	76 milyar kg	175	170	700 milyon kg	700 milyon kg
Ham petrol	37 milyar kg	3020	22522	1928 milyon kg	31503 milyon kg
Doğal gaz	13 milyar m ³	158	2877	460 milyon kg	10440 milyon m ³
Bitümler	1511 milyar kg	-	-	-	-
Nükleer	46.4 milyon kg	-	-	-	-
Hidrolik	121 Twh/yıl	4008	4008	62168 Gwh	62168 Gwh
Jeotermal	35500 Mw/yıl	14	14	Elektrik:210 Gwh	Elektrik:210 Gwh
Güneş	35.1 milyon TEP	21	21		
Diğer Yeni Enerjiler	-	-	-	558 Bin TEP	558 Bin TEP

*Görünür, olası ve mümkün rezervlerinin toplamıdır.

Ölkemizde ise toplam enerji tüketiminin yaklaşık %47'si ham petrole bağımlıdır ve petrol tüketiminin yaklaşık %96'sı ithalat ile karşılanmaktadır. Türkiye ham petrol üretim, tüketim ile ithalat değerleri Tablo 1-3'de görülmektedir [8, 9]. Ölkemizde de petrol ürünleri tüketiminin büyük kısmını motor yakıtları oluşturmaktadır. 1989 yılı verilerine göre 21.3 milyon ton olan sivil petrol ürünleri tüketimi içinde benzinin payı yaklaşık %11, dizel yakıtı ve gazyağının ise %33 civarındadır [9]. İthalat gelirlerinin büyük bölümünü petrol ithalatında kullanan ülkemizin ödemeler dengesinde ve kalkınma hızında olumlu gelişmeler sağlaması için petrolün mutlak gerekli olmadığı durumlarda başta zengin biokütle potansiyeli olmak üzere yeni-yenilenebilir enerji kaynaklarını değerlendirmesi gerekmektedir. Türkiye kara taşımacılığı büyük ölçüde dizel motoru kullanan araçlara dayalıdır bunun yanı sıra tarımsal alanda da dizel yakıtı kullanan araçların giderek yaygınlaşması ile bu yakıtın petrol tüketimi içindeki payı da artmaktadır. Türkiye dizel yakıtı üretim ve tüketim değerleri Tablo 1-4'te verilmiştir [10]. Ölkemizin zengin biokütle kaynaklarına sahip bir tarım ülkesi olduğu göz önüne alınırsa, bu yenilenebilir enerji kaynağının alternatif motor yakıtı üretiminde değerlendirilmesi büyük önem taşımaktadır. Biokütle- nin genel kullanım alanları ve biokütleden alternatif motor yakıtı üretimi Şekil 1-2'de verilmektedir [11]. Dizel yakıt alternatifi olarak bitkisel yağların kullanımı yeni bir kavram olmamakla ve dizel motorunun mucidi Rudolph Diesel'e kadar uzanmakla beraber petrol kökenli dizel yakıtının bol ve ucuz olması ile motorun bu yakıtı göre geliştirilmesi bitkisel yağların ancak kriz dönemlerinde gündeme gelmesine neden olmuştur. Nitekim 1973 yılı petrol

Tablo 1-3 Türkiye, Ham Petrol, Üretim, İthalat ve Tüketim Değerleri, 10^6 kg.

Yıl	Üretim	İthalat	Tüketim
1982	2333	13906	16118
1983	2203	14162	16704
1984	2087	15590	16899
1985	2110	15532	17269
1986	2394	16850	18688
1987	2630	20102	21425
1988	2564	21673	20588
1989	2876	18617	21280



Şekil 1-2 Biokütlenin Kullanım Alanları ve Biokütleden Alternatif Yakıtlara Geçiş.

Tablo 1-4 Türkiye Dizel Yakıtı Üretim ve Tüketimi, 10^3 kg.

Yıl	Tüketim	Üretim (Ataş + Tüpraş)
1987	6866613	6384100
1988	6815815	6423800
1989	6647130	6010800
1990	7198902	6358500
1991	7324427	6178700

kullanımında yeni bir dönemin başlayacağını göstermesi ile birlikte özellikle çok kısıtlı petrol rezervlerine sahip ülkeler başta olmak üzere bitkisel yağların dizel yakıt alternatifi olabilirliği üzerine çok sayıda araştırma başlatılmıştır [12, 13].

Türkiye zengin tarım potansiyeline ve biokütle kaynaklarına sahip gelişmekte olan bir ülkedir. Çok yakın bir gelecekte büyük bölümü tamamlanacak olan Güneydoğu Anadolu Projesi ile 1.6 milyon hektar kurak arazinin sulanarak tarıma kazandırılması ve sadece yağlı tohum üretiminin yaklaşık %73 artması beklenmektedir [14]. Bitkisel yağların dizel motor yakıtı olarak değerlendirilebilirliği konusuna eğilmek Türkiye'nin dışa bağımlı motor yakıtı tüketimini azaltmak, yeni enerji kaynaklarına geçişte bir aşama kaydetmek ve biokütle potansiyeli ile tarımsal fazlanın değerlendirilmesi açısından son derece olumlu olacaktır. Bitkisel yağlardan petrol kökenli dizel yakıtına eşdeğer ve motorda herhangi bir değişiklik yapılmaksızın kullanılabilecek bir yakıt elde etmek üretim, işleme ve kullanım aşamalarını içeren entegre bir sistemin kurulup çalıştırılmasına bağlıdır. Böyle bir sistemin teknik ve ekonomik açıdan cazip olması da gerekmektedir. Sistemin üretim kademesi sadece yağlı tohum yetiştiren veya gerektiğinde bu tür üretimi yapabilecek çiftliklerden ibarettir. İşleme kademesi trigliserid yakıtları üreten birimlerden, kullanım kademesi ise dizel motoru üretici ve kullanıcılarından meydana gelir. Gelişmekte olan ülkeler ve Türkiye'nin biokütle kaynaklarını değerlendirirken bu entegre sistemi teknik ve politik açıdan çok iyi bir şekilde kurup geliştirmeleri gerekmektedir [15].

Bitkisel yağlar enerji içeriği açısından petrol kökenli dizel yakıtlar ile yaklaşık aynı düzeydedir, ancak yüksek

viskozite silindire enjeksiyon sırasında damlacık boyutunda büyüme-ye neden olmakta ve bu da tam yanmayı önlemektedir. Yanmanın tamamlanmaması ise yanma kamarasında birikmelere, enjektörlerde koklaşmaya, yanmamış yağın yağlama yağına karışarak yağın işlevini yitirmesine neden olmaktadır. Ayrıca bitkisel yağların, doymamışlık derecelerine göre yağlama yağında farklı oranlarda polimerleşerek, yağın viskozitesini arttırmaları da söz konusudur. Bütün bu olumsuz faktörler motor bakım masraflarını arttırıcı ve motorun ömrünü kısaltıcı yönde etki etmektedir. Bitkisel yağların dizel yakıt alternatifi olarak değerlendirilmesinde öncelikle yüksek viskozite sorunu çözümlenmelidir.

Bu çalışmada Türkiye kökenli, Aspir tohum yağının dizel motorları için yakıt alternatifi olarak değerlendirilebilirliği incelenmiştir. Aspir tohum yağı Türkiye'de ne gıda ne de sınai amaçla yaygın bir şekilde kullanılmamaktadır. Ancak aspir bitkisinin yetiştirilmesi oldukça kolay ve zahmetsizdir [16, 17]. Bitki, tarım, orman ve Köyişleri Bakanlığı tarafından önemli kabul edilerek özellikle Orta Anadolu'da yetiştirilmesi ve ıslahı için çalışmalar desteklenmiştir. Bu kapsamda Eskişehir Ziraî Araştırma Enstitüsünde aspir tohumunun ıslahı üzerine yapılmış ve sonuçlandırılmış çalışmaların öngördüğü türler Trakya Önder Çiftçi Projesi çerçevesinde deneme ekimine tabi tutulmuştur. Bu konudaki çalışmalar devam etmektedir [18].

Aspir tohum yağı yağ asidi bileşimi açısından dizel motorları için yakıt alternatifi olarak değerlendirilebilir niteliktedir. Bu amaçla bu çalışmada önce yağın yüksek viskozite problemi literatürde önerilen yöntemler doğrultusunda çözümlenmiş, elde edilen alternatif yakıt adaylarının yakıt özellikleri belirlenip uygun olanların motor testleri gerçekleştirilerek günümüz dizel motorları için alternatif motor yakıtları öneri olarak sunulmuştur.

BÖLÜM 2. TEORİK BÖLÜM

2.1. Konunun Tarihçesi [3, 7, 12, 13, 15, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25]

Bitkisel yağların dizel motor yakıtı olarak ilk kez bu motorun yaratıcısı Rudolph Diesel tarafından 1900'lerde kullanıldığı bilinmektedir. Ancak petrol kökenli dizel yakıtının uzun yıllar boyunca ucuz ve bol miktarda bulunur olması motorun bu yakıt ile uyum sağlayacak biçimde geliştirilmesine neden olmuştur. Zaman zaman ortaya çıkan petrol darboğazları sırasında bitkisel yağların yakıt olarak kullanımı gündeme gelmişse de konuya ilişkin bilimsel çalışmalar 1970'lerdeki petrol krizi ile birlikte yoğunlaşmıştır.

1973 yılındaki OPEC petrol ambargosunun yeni petrol krizleri döneminin başlangıcını belirlemesi üzerine çeşitli ülkelerde ulusal kaynaklardan yararlanma, tarımsal potansiyeli değerlendirme, döviz tasarrufu sağlama ve gelecekteki enerji krizlerine hazırlıklı olma fikirleri önem kazanmaya başlamıştır. Ülkelerin ekonomik yapılarının temelini dizel yakıtı kullanan sektörler oluşturmaktadır. Özellikle tarım ve taşımacılık krizlerden en çok etkilenen ve insan yaşamı ile doğrudan ilişkisi olan hassas sektörlerdir. Bu nedenle dizel motorunun ilk yakıtı bitkisel yağlar araştırmalarının yeniden odak noktası haline gelmiştir. Özellikle petrol kaynakları kıt olan Güney Afrika Cumhuriyeti (1981) ve Avustralya'da (1980, 1981) bu konuda yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bir zamanlar %100 yabancı petrole bağımlı olan Avustralya 2000 yılına kadar kendi kaynakları ile kendine yeter hale geleceğini ilan etmektedir.

Brezilya'da, benzin-etanol ya da direkt etanolle çalışan otomobillerden sonra Volkswagen firması kendi üretimi dizel motorlu ticari taşıtlar ve kamyonlar için bu ülkenin zengin biokütle kaynaklarına dayalı dizel yakıt alternatifi üzerine yoğun araştırmalar başlatmıştır. Bu araştırmaların amacı ya doğrudan ya da dizel yakıtı ile karışım halinde kullanılabilecek bir alternatif yakıt oluşturmaktır. Etanolün günümüz dizel motorlarında yakılmaya uygun olmaması ve

dizel yakıtı ile karışım oluşturmaması her ikisi ile de karışabilen bitkisel yağ metil veya etil esterinden faydalanmayı gündeme getirmiştir.

ABD 'de de bitkisel yağların dizel yakıt alternatifleri olabilirliği üzerine yapılan çalışmalar hem üniversite ve araştırma enstitülerinde hem de John Deere, International Harvester, Caterpillar ve Perkins gibi motor üreten büyük firmalar bünyesinde 1981, 1982 yıllarından itibaren sürdürülmüştür.

1982'de Avusturya'da Tarım ve Orman Bakanlığının desteğiyle yürütülen araştırmalarda kolza yağı metil esterinin iyi bir dizel yakıt alternatifleri olabileceği ortaya konulunca ülkenin tarımsal fazlasını kolza ve ayçiçeği ekimi yönüne çevirerek 2000 yılına kadar hem dizel yakıt alternatifleri üretimine hem de kendi talebine yetecek ölçüde bitkisel yağ elde etmesi öngörülmüştür. 1988 yılında ise hem %10 kolza yağı katılmış dizel yakıtının çeşitli tipte 100 araç üzerinde denenmesi, hem de kolza yağı metil esterinin uzun süreli motor ve yol testleri gerçekleştirme aşamasına gelmiştir.

Birleşik Almanya bitkisel yağların alternatif dizel yakıtı olarak değerlendirilmesi konusunda önemli çalışmaların önderliğini yapmaktadır. Devlet destekli büyük projeler, uluslararası üne sahip otomobil fabrikalarının gerçekleştirdiği uygulamalar oldukça önemli sonuçlar vermiştir.

Günümüze değin yapılan çalışmalar ve bilgi birikiminin Avrupa'daki en önemli sonucu ise İtalya'da endüstriyel ölçüde üretilmeye başlanan kolza, soya veya ayçiçek yağı metil esteri esaslı ilk biyoyakıttır. Diesel-Bi adı ile üretilip 19 Ağustos 1991 tarihinden itibaren İsviçre'de Zürih şehri belediye otobüslerinde kullanılmakta olan bu yakıt aynı zamanda çevre kirliliği testleri de uygulanmaktadır. Aynı yakıt İtalya, Birleşik Almanya, Fransa ve Avusturya'da da çeşitli tip dizel motorlu taşıtlarda denenmekte ayrıca Milano-İtalya'da bulunan Montedisan Holding genel müdürlük binası bu yakıt ile ısıtılmaktadır.

Türkiye'de alternatif yakıt konusu Cumhuriyetin ilk yıllarında gündeme gelmiştir. 1936 yılında Atatürk'ün hazırlattığı 2. Beş

Yıllık Kalkınma Planında yakıtların ithal yolu ile sağlanmaması, ülkenin hammadde kaynaklarından faydalanılması öngörülmüştür. Ancak, 2. Dünya Savaşı ardından dünya ham petrol üretiminin artması, fiyatların düşmesi konunun ilgi görmemesine neden olmuştur. 1973 yılından sonra petrol fiyatlarındaki artış ve enerji krizleri sonucu bu konu çerçevesinde çeşitli girişimler olmuşsa da dizel yakıt alternatifi olarak bitkisel yağlardan yararlanma konusu ancak çok az sayıda ki bilimsel çalışma ile sınırlı kalmıştır.

2.2. Aspir ve Aspir Tohum Yağı Üzerine Genel Bilgi

Aspir, Anadolu'da uzun yıllardır kullanılan ve bilinen bir yağ ve boya bitkisidir. Bitkinin ziraatının Mısır'da 3500 yıl önce yapıldığı ayrıca yine çok eski tarihlerden beri Hindistan, Çin ve Japonya'da yetiştirildiği bilinmektedir. Aspir, botanik olarak *Campanulatae* takımı, *Compositae* familyası, *Carthamus* cinsi, *Carthamus tinctorius* L. türü olarak bilinmektedir. Bitki kazık köklüdür ve kök toprak yapısına göre 100-150 cm derine kadar iner. Sap yuvarlaktır, 0.5-3.0 cm arası kalınlaşır; bitki boyu 30-100 cm arasındadır. Çiçeklerin taç yaprakları sarı ve sarı kırmızı renkte olup *Carthamin* adlı boya maddesini içerirler. Bu nedenle çiçek yapraklarından genel olarak solmayan has boya şeklinde faydalanılmaktadır. Aspir tohumu beyaz renklidir ve ayçiçeği tohumuna benzemekle beraber ondan daha küçük, sert ve kalın kabukludur. Bitkinin ziraatı yapılan dikensiz ve dikenli iki tipi vardır. Dikensiz tipin yaprak ve meyveleri üzerinde diken olmadığından bakımı, hasat ve harmanı daha kolaydır. Aspir ekiminin kuru şartlarda ve ilkbahar başlangıcında yapılması uygun görülmektedir. Ekim derinliği toprak nemine bağlı olmakla beraber az nemli topraklar için 8-10 cm derinlik yeterli kabul edilmektedir. Bitki kısmen soğuğa ve kurağa dayanıklıdır. Ancak sulama imkanı olan alanlardan 230-260 kg/dekar gibi ayçiçeğine eşdeğer yüksek verim elde etmek mümkündür. Aspir, yabancı döllenenmesi hakim olan bir bitki olduğu için çeşitlerin birbirine karışması veya aynı çeşidin zaman içinde iyi özelliklerini yitirme olasılığı yüksektir. Bu nedenle sürekli ıslah ve seleksiyona gerek vardır. Islah ile amaçlanan tohum verimi yüksek, yağ miktarı fazla, tohum

iç oranı yüksek, çevre şartlarına daha iyi uyum sağlayabilen, hastalıklara dayanıklı, özellikleri değişik yeni çeşitler elde etmektir. Aspir ıslahında en fazla uygulanan yöntemler: Seçme, kendileme, mutasyon, melezleme ile kendileme ve heterosis şeklindedir. Tohum yağ verim ve miktarının arttırılması için ya hektar başına elde edilen ürün verimini arttırmak ya da tohumun yağ içeriğini arttırmak gerekir. Ürün verimini, melezleme yöntemi ile elde edilen üstün ırkların kullanılması ile arttırmak mümkün olmuştur. Yağ miktarını arttırmak ise tohumun kabuk oranını düşürmek yani ince kabuklu kültürler geliştirmek suretiyle veya embriyonun yağ miktarını protein içeriğinde değişiklikler yaparak arttırmak yöntemiyle mümkün olabilmektedir. Ülkemizde, Tarım Orman ve Köyişleri Bakanlığının desteği ile Eskişehir Zirai Araştırma Enstitüsünde aspir tohumunun ıslahı üzerine geniş bir araştırma sonuçlandırılmıştır. Bu çalışmanın öngördüğü ıslah türleri Trakya Önder Çiftçi Projesi çerçevesinde deneme ekimine tabi tutulmuştur. Aynı konu üzerindeki çalışmalar sürdürülmektedir. Ekimi, bakımı, hasadı zahmetsiz, kuraklığa ve kısmen de soğuğa dayanıklı olduğundan Türkiye'nin büyük bölümünde yetiştirilebilen, işlenmesi, yağ içerik ve niteliği ayçiçeğine oldukça benzeyen aspir henüz bir piyasası oluşmadığından ayçiçeği ürününe karıştırılarak yağ fabrikalarına satılmaktadır [16, 17, 18, 26, 27].

Aspir tohumlarından yağ çıkarılması öğütme işlemini takiben soğuk veya sıcakta presleme veya ekstraksiyon yöntemleri ile yapılır. Yağ elde edildikten sonra geriye kalan küspe %25.8 ham protein, %8.7 yağ ve %42.3 ham selüloz içermektedir. Bu niteliği ile kümes hayvanları ve küçükbaş hayvanların beslenmesinde kullanılarak değerlendirilmektedir [26, 28, 29, 30].

Aspir tohum yağı yarı kuruyan yağlardandır; yaklaşık olarak %70-71 linoleik asit içerir. Bu nedenle insan beslenmesindeki değeri fazladır. En yaygın yağ asidi bileşimi %0.1 Miristik, %6.5 Palmitik, %2 Stearik, %0.4 Araşidik, %0.1 Behenik, %0.4 Palmitoleik, %14 Oleik, %70 Linoleik ve %0.2 Linolenik asit şeklindedir. Yağın yağ kalitesini yükseltmek mümkündür. Nitekim genetik ıslah uygulamaları ile stearik, oleik ve linoleik asit oranları değiştirilebilmiş ve yaklaşık %77 oleik %15 linoleik asit içeren yüksek oleik aspir yetiştirilmiştir. Aspir tohum yağının bugünkü pazarı 1950'lerde

ilk kez ticari değer kazanmasından bu yana tamamen değişmiş bulunmaktadır. 0 yıllarda üretilen yağın %90'ı boya, alkid reçinesi, vernik endüstrileri tarafından tüketilirken kolesterol'ün kalp hastalıklarındaki etkisinin kanıtlanması, yağlardaki yüksek doymamışlığın serum kolesterolünü düşürdüğüünün belirlenmesi aspir yağına yeni bir pazar oluşturmuştur. Boya endüstrisinin de teknolojisini yağ esaslı formülasyonlardan su esaslı lateks, PVC veya akrilik formülasyonlara dönüştürmesi sonucunda günümüzde Avrupa ve ABD'de üretilen aspir tohum yağının %90'ı gıda endüstrisinin kalp sağlığını korumaya yönelik özel fiatlı ürünleri için tüketilmektedir [26, 31, 32, 33, 34].

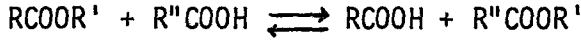
Öte yandan, yaşanan petrol sıkıntıları bitkisel yağların dizel motorları için yakıt alternatifi olabilirliğini yeniden gündeme getirmiş ve böylece yağların hangi fiziksel ve kimyasal özellikleri ile dizel motorlarında daha sorunsuz kullanılabileceği konusu araştırılmıştır. Kimyasal yapı olarak uzun, dallanmamış ve tek çift bağ içeren yağ asidi esterlerinin dizel motorları için uygun yakıt olabileceği, artan doymamışlığın setan sayısını olumsuz yönde etkilediği ortaya konmuştur. Bunun yanı sıra viskozite, yüzey gerilimi ve bulanma noktası gibi bazı fiziksel özelliklerin de önemle dikkate alınması gerekmektedir. Viskozitenin karbon zincirinin uzunluğu ile orantılı olarak artttığı yağ asidindeki doymamışlığın artışı ile de azaldığı bilinmektedir [26, 35]. Yüksek oleik ve yüksek linoleik aspir tohum yağlarının her ikisi de dizel yakıt alternatifi olabilme özelliklerine sahip görünmektedir. Bu yönü kanıtlandığında Aspir yağı tüketimi yeni bir ekonomik boyut kazanacaktır.

2.3. Ester Değişimi

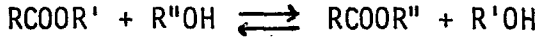
Ester değişimi reaksiyonu, esterin uygun bir bileşikte alkoksi veya açıl gruplarını değiştirerek başka bir ester oluşturma reaksiyonudur. Ester değişimi reaksiyonları iki ester arasında (iç esterleşme):



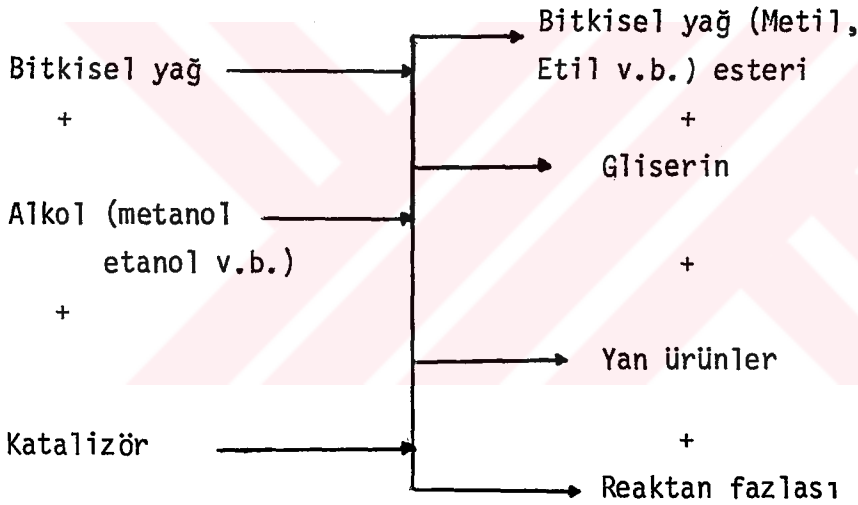
veya ester ile asit arasında (asidoliz):



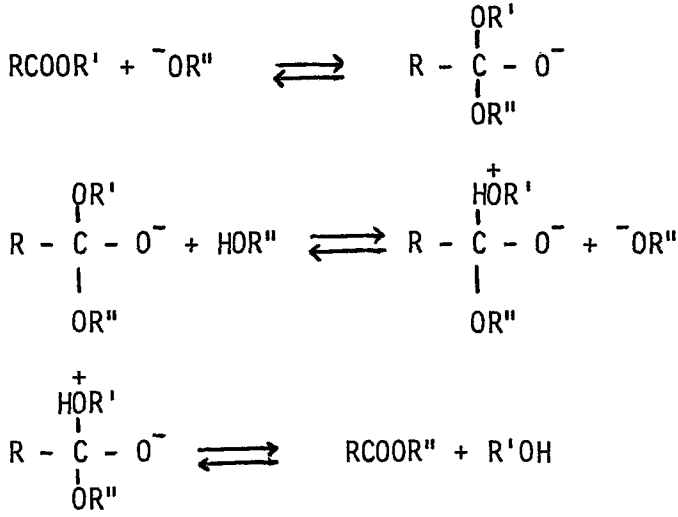
veya ester ile alkol arasında (transesterifikasyon veya alkoliz):



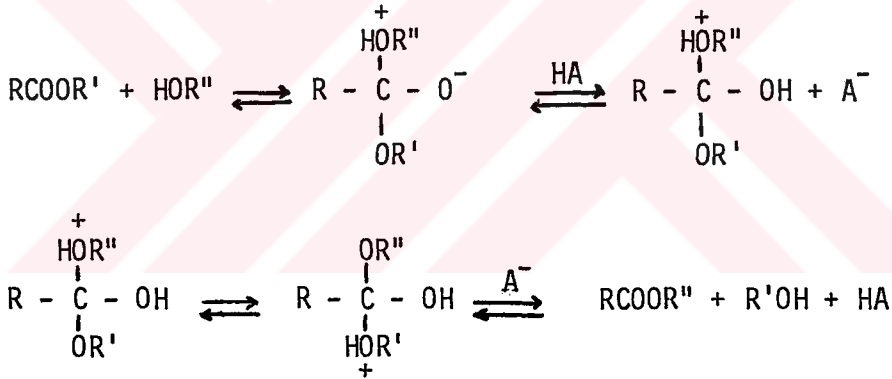
gerçekleşmektedir [36]. Bitkisel yağların dizel yakıt alternatifi olarak modifikasyonu da trigliseridin monohidrik bir alkolle katalizör varlığında gliserin ve yağ asidi esteri oluşturması esasına dayalıdır. Bitkisel yağlara uygulanan transesterifikasyon reaksiyonunu aşağıdaki şekilde göstermek mümkündür:



Bu reaksiyonda katalizör asit veya alkali olabilir; ancak alkali katalizörlerin ve özellikle transesterifikasyonda kullanılan monohidrik alkolün sodyum veya potasyum alkoksidinin en etkin katalizörler olduğu bilinmektedir. Transesterifikasyon reaksiyonunda -OR grubu ile karbonil atomu arasındaki bağ parçalanmaktadır. Alkali katalizör varlığında bu reaksiyonun mekanizması aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir [36].



Alkol anyonunun ester karbonil grubu karbon atomuyla reaksiyona girmesi reaksiyonun ilk basamağını oluşturur. Anyonu karbonil grubuna yaklaştırmak için gerekli enerji aktivasyon enerjisi olarak kabul edilebilir. Asit katalizör varlığında mekanizma:



şeklinde ifade edilmektedir. Transesterifikasyon reaksiyonu alkali katalizörlerle aynı miktar asit katalizöre göre birkaç bin kat daha hızlı meydana gelmekte ve optimum reaksiyon sıcaklığı asit katalizöre göre daima daha düşük gerçekleşmektedir [12, 36, 37, 38].

2.4. Kaynak Tarama

Bitkisel yağların dizel motorlarında yakıt olarak doğrudan kullanılması motor ömrünü kısaltıcı arızalara yol açmaktadır. Bu nedenle bitkisel yağların dizel motor yakıtı olarak değerlendirilebilmeleri için yüksek viskozite sorununa çözüm getirecek yöntemlerle

yakıtların hazırlanması, depolama ve taşıma şartlarının belirlenmesi, yakıt analizlerinin yapılması, motor testleriyle emisyon ölçümlerinin gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla bu bölümde konuyla ilgili günümüze değin gerçekleştirilen çalışmalar incelenerek genel bir değerlendirme yapılmıştır.

Bitkisel yağların dizel motorlarında doğrudan kullanımı üzerine yapılan bir çalışmada bazı bitkisel yağların yakıt sistemi içinde ulaşılan sıcaklıklarda termal olarak stabil olmadığı ve sonuçta yüksek sıcaklık bölgelerinde karbon ve reçinemsı birikimlere yol açtığı gözlenmiştir. Aynı çalışmada birikim probleminin yağın kimyasal yapısıyla ilişkisi olduğu ayrıca yanmanın tamamlanmamasının motor ömrünü kısaltıcı etkilere yol açtığı belirtilmiştir [13].

Ohio-ABD'inde yapılan bir başka çalışmada ise bitkisel yağların doğrudan kullanımına uygun bir dizel motoru tasarımı gerçekleştirildiği takdirde tarım alanlarında yerinde üretim ve kullanımının mümkün olabileceği aksi halde bitkisel yağların yüksek viskozite sorunları ile uzun süreli kullanımda problem oluşturacağı görüşüne varılmıştır [15].

Bitkisel yağların dizel motorlarında doğrudan kullanılması hakkında ortaya çıkan genel görüş, direkt püskürtmeli motorlarla yapılan kısa süreli testlerde dizel yakıtına yakın sonuçlar elde edilmesine karşın uzun süreli denemelerde motorun tamamen tahribine kadar varan problemlerin olduğu yönündedir. Ancak, ön yanma odalı motorlarla yapılan uzun süreli denemelerde bitkisel yağların doğrudan kullanılmasının sakıncalı olmadığı görülmüş ve 1800 saatlik bir deneme sonunda hiçbir problemle karşılaşmadığı bildirilmiştir. Genel olarak bitkisel yağların ön yanma odalı dizel motorlarında direkt püskürtmelilere göre çok daha uzun bir süre sorun yaratmadan kullanılabileceği kanısına varılmış olsa da bitkisel yağların yağlama yağına karışması ve niteliğini bozması konusu motor ömrü açısından önemini korumaktadır [12, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48]

Saskatchewan-Kanada'da yapılan bir araştırmada dizel yakıt alternatifi olarak kanola yağı kullanılmıştır. Motor performansı açısından dizel yakıtından büyük farklılıklar görülmediği bildirilmekle

beraber yağın yüksek viskozitesinin özellikle düşük sıcaklıklarda motorda problem oluşturduğu, bu sorunun çeşitli yöntemlerle giderilmesi gerektiği belirtilmektedir [47].

Bitkisel yağların yüksek viskozite probleminin çözümü için seyreltme, mikroemülsiyon oluşturma, piroliz ve transesterifikasyon, yöntemleri uygulanmaktadır. Seyreltme yöntemi, uygun bitkisel yağların belirli oranlarda dizel yakıtına katılması suretiyle yağın viskozitesini düşürmekten ibarettir.

Kaufmann, bitkisel yağların motorda herhangi bir değişiklik yapılmadan kullanılmasının ancak dizel yakıtı ile karıştırılarak mümkün olabileceğini ve bu karışımın da hacmen %25'den fazla bitkisel yağ içermemesi gerektiğini bildirmektedir [39, 49].

Baranescu ve arkadaşları bitkisel yağ dizel yakıtı karışımlarının özellikle yakıt niteliği yönünden hassas direkt püskürtmeli dizel motorları için uygun olmadığı kanısına varmışlardır [50]. Öte yandan benzer şekilde, Ziejewski ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, direkt püskürtmeli dizel motorunda hacmen %25 ayçiçek yağı %75 dizel yakıtı karışımından oluşan yakıt denenmiştir. Uzun-süreli test sonunda enjektör memeleri, silindir ve pistonlarda oluşan karbon birikimlerinin motorun ömrünü kısaltıcı etkisi nedeniyle bu yakıt karışımının kullanılmasının uygun olmayacağı kanısına varılmıştır [51].

Deere Traktör bünyesinde gerçekleştirilen çalışmalarda ayçiçek yağı-dizel yakıtı ve yarfıstığı yağı-dizel yakıtı karışımlarının enjektörlerde birikimlere ve filtre tıkanması gibi problemlere yol açtığı bu nedenle dizel yakıtına göre ayarlanmış bir yakıt sistemi ile çalışma yapıldığında HC, CO ve partikül emisyonlarında artış eğilimi görüldüğü bildirilmiştir. Caterpillar Traktör diğer alternatif yakıtların yanısıra bitkisel yağ esaslı yakıtlar üzerine geniş ve yoğun araştırmalar başlatmış ve bu tür yakıtların özellikle ön yanma odalı motorlarda kullanımının avantajlı olduğu kanısına vararak sadece Brezilya'da %10 bitkisel yağ karıştırılmış dizel yakıtı ile çalıştırılacak motorları da garantisi kapsamına almıştır [39].

Türkiye'de Orhan Deniz ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada, rafine soya yağı-dizel yakıtı karışımlarının dizel motorlarında yakıt olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Tek silindirli, direkt püskürtmeli bir dizel motorunda yapılan deneysel çalışmalar sonucunda karışım yakıtların dizel yakıtı ile benzer motor performans değerleri gösterdiği ve dizel motorlarında yakıt olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır [52]. Öte yandan Adams ve arkadaşları hacmen 1:1 ve 1:2 oranlarında hazırlanan soya yağı-No.2 dizel yakıtı karışımlarıyla John-Deere Marke, 6 silindirli, direkt püskürtmeli bir motorda gerçekleştirdikleri toplam 600 saat süreli deney sonucunda 1:2 karışım yakıtın tarım makinaları için uygun olduğu kanısına varmışlardır [53].

Karaosmanoğlu ve arkadaşlarının kullanılmış kanola yağı-dizel yakıtı karışımları ile yaptıkları deneylerde %20 oranında kullanılmış kanola yağı içeren karışım yakıtın ASTM No.2 dizel yakıtına benzer özellikler gösterdiği saptanmıştır. Bu karışım yakıt kullanılarak elde edilen motor performans değerlerinin dizel yakıt değerlerine oldukça yakın olduğu belirlenmiştir [54].

Bitkisel yağ-dizel yakıtı karışımlarının dizel yakıt alternatifi olarak kullanılmasında uzun süreli motor testleri, uygun nitelikte bitkisel yağın %20-%30 oranlarında dizel yakıtına katılması ile oluşturulan karışım yakıtların dizel motorlarında sorun yaratmadan kullanılabileceğini göstermektedir. Bu görüş doğrultusunda bile konuya hassasiyetle yaklaşılması ve tüm gerekli testler tamamlanmadan karışım yakıtların kullanımına geçilmemesi tavsiye edilmektedir [39, 50, 51, 55, 56].

Bitkisel yağların yüksek viskozitelerini düşürmek için uygulanan bir diğer yöntem metanol, etanol gibi kısa zincirli alkollerle mikroemülsiyon oluşturmaktadır. Mikroemülsiyon, boyutları 1-150 nm arasında olan optikçe izotropik sıvı mikroyapılarının kolloidal denge dağılımı olup normalde karışmayan iki sıvı ve bir veya daha fazla yüzey aktif maddesinin bir araya gelmesiyle oluşur. Kullanılan yüzey aktif maddelerinin, devamlı faz ile dağılımı fazı arasındaki gerilimi düşürmesi ile birlikte mikroemülsiyon meydana gelir. Bu yöntemle, petrolden tamamen bağımsız hibrid yakıtlar yapılabileceği gibi belli oranda dizel yakıtı katılarak hazırlanıp denenene

hibrid yakıtlar da mevcuttur [3, 57, 58].

Schwab ve Pryde mikroemülsiyon oluşturmada etkin yüzey aktif madde seçimi ile ilgili araştırmalar yapmış ve metanolün, triolein ve soya yağı ile mikroemülsiyonunda 2-oktanolün etkisini göstermişlerdir. Soya yağı:metanol:2-oktanol bileşimindeki böyle bir yakıtın 200 saatlik EMA (Motor üreticileri birliği) testinde olumlu sonuç verdiği bildirilmektedir [57, 58].

Goering ve arkadaşları sulu etanolün soya yağındaki iyonik ve noniyonik mikroemülsiyonlarını dizel motorunda yakmak suretiyle incelemişlerdir. Noniyonik mikroemülsiyonda yüzey aktif madde olarak 1-butanol, iyonik mikroemülsiyonda ise 1-butanol, linoleik asit ve trietilamin kullanılmıştır. Kısa süreli motor testleri sonucunda noniyonik mikroemülsiyonun dizel yakıtından %19 daha düşük ısıl değere sahip olmasına karşın motordan dizel yakıtına çok yakın güç elde edildiği ve iyonik hibrid yakıtı göre biraz daha yüksek ısıl verim, düşük özgül yakıt tüketimi göstererek yakıt alternatifi olarak daha etkin olabileceği görüşüne varılmıştır [59].

Aynı araştırmacılar, hacmen %50 dizel yakıtı, %25 rafine soya yağı, %5 sulu etanol ve %20 1-butanol'den meydana gelen mikroemülsiyonun 200 saatlik EMA testinde olumlu sonuç verdiğini saptamışlardır. Bu tür hibrid yakıtlarla yapılan deneylerde enjektör uçları ve silindir iç yüzeylerinde dizele göre daha fazla karbon birikmesi olduğu ve motor performansının 200 saat sonunda dizel yakıtına göre %5 düştüğü gözlenen olumsuzluklar olarak belirtilmektedir [60].

Pennsylvania-ABD'de hacmen %40 dizel yakıtı, %40 rafine soya yağı, %20 etanol ve %30 dizel yakıtı, %40 soya yağı ve %30 etanol içeren hibrid yakıtlarla yapılan 50 saatlik deneylerde hiçbir olağan dışı sorunla karşılaşılmadığı ancak yakıtlar hakkında karara varmak için uzun süreli denemelerin yapılması gerektiği görüşüne varılmıştır [44].

Mikroemülsiyon oluşturma yöntemi ile hazırlanan yakıtların ısı değerleri, alkol içermeleri nedeni ile dizel yakıtına oranla daha düşüktür, bu da güçte bir miktar düşmeye neden olmaktadır. Öte

yandan, alkollerin gizli buharlaşma ısılarının yüksek olması yanma kamarasının bir miktar soğumasına bu da enjektör uçlarında karbon birikimlerinin azalmasına neden olmaktadır. Bu yöntemle hazırlanan hibrid yakıtların özellikle olağanüstü hallerde dizel yakıtına alternatif olabilme niteliği gösterdiği ancak uzun süreli motor testlerinin gerekli olduğu araştırmacılarca belirtilmektedir [3, 12, 44, 60, 61].

Piroliz veya kraking, kimyasal bağların daha küçük moleküller oluşturmak üzere parçalanması prosesidir. Bitkisel yağların piroliz ürünlerini elde etmek için izlenen yöntemlerden biri bitkisel yağı ısı etkisi ile kapalı bir kapta katalizör varlığında veya katalizörsüz bozundurmak diğeri ise standart ASTM distilasyonu ile ısı bozundurmaya tabi tutmaktır [57, 62, 63].

Alencar ve arkadaşları üç ayrı tropik bitkisel yağı kapalı cam bir kapta ısı etkisiyle (300-500°C), katalizör kullanmaksızın bozundurmuş ve büyük bir yüzdesini n-alkanlar ile 1-alkenlerin oluşturduğu bir piroliz ürünü elde ettiklerini bildirmişlerdir. Aynı araştırmacılar ham yağda doymamış yağ asidi içeriğinin artmasıyla uçucu ürünlerde de belirgin artış olduğunu belirtmektedirler [64]. Segundo ve arkadaşları, soya yağının asidik Al_2O_3 ve bazik MgO katalizörler varlığında bir boru reaktörde 300, 400 ve 500°C'ta pirolizi sonucu dizel yakıtına benzeyen bir hidrokarbon karışımı elde etmişlerdir [65].

Bitkisel yağların kapalı kapta, pirolizinde son yıllarda seçici hidrokarbon katalizörleri kullanılmaya başlanmıştır [65, 66, 67]. Böyle bir çalışmada Prasad ve arkadaşları kanola yağının yüksek silisli zeolit tipi HZSM-5 katalizör ile pirolizini gerçekleştirmiş ve yağın ağırlıkça %60-95 kadarının benzin kaynama aralığında, aromatik hidrokarbonlarca zengin sıvı hidrokarbonlar ile C_2-C_4 parafinleri içeren gaz ve suya dönüştüğünü bildirmişlerdir [67].

Schwab ve arkadaşları soya yağının pirolizini ASTM distilasyonu yöntemi ile gerçekleştirmiş ve ürünün ağırlıkça %31.3 alkan, %28.3 alken, %0.4 diolefin, %2.4 aromatik ve %12.2 karboksilli asitlerden oluştuğunu belirlemişlerdir. Piroliz ürününün setan sayısının dizel yakıtı ve ham yağa göre daha yüksek, viskozitesinin ise dizel yakıtına göre yüksek ham yağa göre hayli düşük olduğu belirlenmiştir. Soya yağı piroliz ürünü ile yapılan motor testleri kısa süreli

testlerle sınırlı kalmıştır [57, 66, 68].

Bu çalışmanın devamı şeklinde gerçekleştirilen bir başka araştırmada, rafine soya yağı, ASTM standard distilasyon yöntemi (D86-82) ile ısıtılarak bozundurulmuş ve yakıt özellikleri dizel yakıtı ile karşılaştırılmıştır. Piroliz ürünü ve dizel yakıtı ile karşılaştırmalı olarak gerçekleştirilen motor performans testleri sonucunda soya yağı piroliz ürününün dizel yakıtına göre güçte bir miktar düşmeye neden olduğu, egzoz emisyonları açısından ise dizel yakıtına göre daha düşük NO_x ve daha yüksek oranda HC emisyonu meydana getirdiği bildirilmiştir [68].

Bitkisel yağların ısıtılarak bozundurma yoluyla daha düşük molekül ağırlıklı sıvı ürünlere dönüştürülmesi yeni bir uygulama olmadığı halde bu yöntemle elde edilen ürünlerin dizel motorlarındaki performansı konusu pek fazla araştırılmamıştır. Bu nedenle piroliz ürünlerinin dizel motorları için uygun yakıt alternatifi olup olmayacağı konusu henüz açıklık kazanmamıştır [68, 69].

Kullanılmış kızartma yağlarının dizel yakıt alternatifi olarak değerlendirilmesi amacıyla yapılan bir çalışmada yağların pirolizi standart ASTM distilasyon cihazında gerçekleştirilmiş ve elde edilen ürünün dizel yakıtına göre düşük alevlenme noktası, yüksek viskozite, akma ve bulanma noktaları ile motorda problem yaratacağı görüşüne varılmıştır [14, 70].

Bitkisel yağların dizel yakıt alternatifi olarak modifikasyonunda izlenen en önemli kimyasal yöntem, yağların küçük molekül ağırlıklı alkollerle katalizör varlığında yağ asidi ester ve gliserin oluşturmak üzere reaksiyonundan ibaret olan transesterifikasyon tekniğidir. Bu teknikle elde edilen ester ürünler birçok bakımdan dizel yakıtına benzer özellik göstermekte ve biokütle kaynaklı yakıt alternatifleri içinde hedeflere en uygun olarak görülmektedir [3, 12, 43, 71, 72, 73].

Transesterifikasyon üzerine gerçekleştirilen iki ayrı çalışmada, bitkisel yağların metil esterlerine dönüştürmekteki amacın: gliserini tamamen ortadan kaldırmak, yağın kaynama, alevlenme noktaları ile viskozitesini düşürmek olduğu belirtilmektedir. Bitkisel

yağlar yakıt olarak kullanıldığında motordaki yanma şartlarında ısı bozundurmaya uğramakta ve ana komponentler olan gliserin ve yağ asitlerine parçalanmaktadır. Oluşan gliserinden yanma esnasında insan ve çevre sağlığına zararlı akrolein meydana gelmektedir. Bitkisel yağların transesterifikasyon yöntemi ile metil veya etil esterlerine dönüştürülmesi parçalanma ve akrolein oluşumunu tamamen ortadan kaldırmaktadır. Transesterifikasyon reaksiyonu sonucu oluşan gliserinin büyük bölümü yoğunluk farkından dolayı ester fazından ayrılarak dekantasyon yolu ile giderilmektedir. Ester fazında kalabilecek bir miktar gliserin ise su ile yıkamak suretiyle suda çözünmeyen ester üründen ayrılabilir [19, 37].

Transesterifikasyon reaksiyonu için önemli parametreler yağ/alkol mol oranı, katalizör cins ve miktarı, reaksiyon sıcaklığı olarak sıralanmaktadır. Freedman ve Pryde, soya ve ayçiçek yağları ile yaptıkları çalışmalarında %33 metanol fazlası kullanarak %90 verim, %100 metanol fazlası ile %97 verim elde ettiklerini bildirmişler ve alkali katalizörlerle reaksiyonun asit katalizörlere göre çok daha çabuk ilerlediğini vurgulamışlardır. NaOH'in ucuz olması nedeniyle katalizör olarak tercih edildiği araştırmada, 60°C reaksiyon sıcaklığında 1 saatte %97 ester dönüşümü sağlandığı aynı oranda bir dönüşümün 4 saatlik bir sürede ve 32°C sıcaklıkta da elde edilebileceği bildirilmiştir [72].

Hassett ve Hasan ayçiçek yağı ile gerçekleştirdikleri benzer bir araştırmada 1:4.8 yağ/metanol mol oranında, metalik sodyum katalizör kullanarak 62-65°C reaksiyon sıcaklığında ve 2 saat sürede %90 ester verimine ulaştıklarını bildirmişlerdir [74].

Transesterifikasyonda etkin parametrelerin ester verim ve saflığı üzerindeki rolünün incelendiği bir başka çalışmada ise, ham ve rafine pamuk, yer fıstığı, soya ve ayçiçek yağları alkali ve asit katalizörler kullanılarak esterleştirilmiştir. Çalışmanın sonucunda, transesterifikasyon reaksiyonu için en uygun koşullar olarak 1:6 yağ/alkol mol oranı, yağın ağırlıkça %1'i kadar NaOH katalizör, 60°C reaksiyon sıcaklığı ve 1 saat reaksiyon süresi önerilmektedir [75].

Graille ve arkadaşları, tropikal yağlardan palmiye ve kopra yağlarını metanol ve etanolle önce laboratuvar sonra da pilot ölçüde

esterleştirmiş katalizör olarak bitki kabuk, sap ve artıklarının yakılması ile elde edilen ve ağırlıkça %35-50 K_2O içeren külleri kullanmışlardır. Küller önce bir etüvde $140^{\circ}C$ 'ta 48 saat süreyle kurutulmuştur. Transesterifikasyonun metanolle yapılması durumunda kullanılmak üzere küllerin metanolde doymun çözeltisi hazırlanmış, etanoliz reaksiyonu için ise küller doğrudan reaktöre beslenmiştir. Metanol ve saf etanol kullanılması halinde ester veriminin %95 (ağır. %si)'ın üzerinde, azeotropik etanol kullanılması durumunda %85 olduğu bildirilmiştir [76, 77].

Deere ve Company bünyesinde Illinois, ABD'de yapılan bir çalışmada soya ve ayçiçek yağlarının hektar başına yüksek verimi ve yaygın üretimi göz önüne alınarak bu yağların potansiyel dizel yakıt alternatifi olabilme şartları araştırılmıştır. Her iki bitkisel yağın etanolle transesterifikasyonu gerçekleştirilmiş ve yağın ağırlıkça %0.3-0.5'i kadar sodyum etoksit ve sodyum metoksit katalizör olarak denenmiştir. Stokiyometrik miktarın üç veya beş katı alkol fazlasının kullanıldığı reaksiyonlarda, reaksiyon sıcaklıkları $23-83^{\circ}C$ aralığında ve reaksiyon süreleri de 30-60 dakika olarak gerçekleştirilmiştir. Sodyum metoksit varlığında yürütülen reaksiyonlarda verimin, sodyum etoksit göre çok daha yüksek olduğu sonucuna varılmıştır [78].

Fransız Petrol Enstitüsünce yayımlanan bir araştırmada ve Banzon ve arkadaşlarınca yapılan çalışmalarda, metanol ile transesterifikasyonun etanolize göre daha uygun koşullara sahip ve ucuz bir proses olduğu belirtilmektedir. Metanol ile reaksiyon, alkali katalizör varlığında oldukça çabuk ve nisbeten düşük sıcaklıklarda, yüksek verimle meydana gelmektedir [79, 80].

Aride ve arkadaşları rafine hindistan cevizi yağının pilot ölçüdeki metanoliz reaksiyonunda, yağın ağırlıkça %22'si kadar alkol fazlası, %0.5'i kadar ticari NaOH katalizör kullanmış, reaksiyonu 50 dakikalık iki aşamada ve $60-65^{\circ}C$ reaksiyon sıcaklığında tamamlamışlardır [81].

Endüstriyel yan ürünlerden biri olan pirina yağının değerlendirilmesi amacıyla yapılan bir çalışmada yüksek asidik yağ, asit katalizör (H_2SO_4) varlığında metanol, etanol, propanol, butanol, fermantasyon

amil alkol, i-propanol ve yine bir yan ürün olan fuzel yağı ile transesterifikasyon reaksiyonuna tabi tutulmuştur. Reaksiyonlarda uygulanan yağ/alkol mol oranı 1:30 ve fuzel yağı haricindeki alkollerle reaksiyon süresi 2-45 saat arasında olarak verilmiştir. Fuzel yağı ile transesterifikasyonda ise %88 verim elde etmek için reaksiyon süresi 20 saat olarak bildirilmektedir [82].

Üzüm çekirdeği yağının dizel yakıt alternatifi olarak kullanılabilirliği üzerine yapılan bir araştırmada, yağı çıkarılacak üzüm çekirdekleri ispirto ve alkollü içkiler fabrikası atık ürünü olan yaş çibreden elde edilmiştir. Yağ ağırlıkça %99.9 saflıktaki metanol ve %95 saflıktaki endüstriyel etanol ile 1:6 yağ/alkol mol oranı, yağın ağırlıkça %2'si kadar NaOH katalizör kullanılarak esterleştirilmiş ve reaksiyon, alkollerin kaynama sıcaklığında ve 2 saat sürede tamamlanmıştır. Metanoliz sonucu ester dönüşümünün ağırlıkça yaklaşık %98, etanoliz ile ise dönüşümün %60 civarında olduğu belirtilmektedir [83].

Transesterifikasyonda etkili parametrelerin incelenmesi sonucunda, bitkisel yağın asit değerinin uygun olması koşuluyla, alkali katalizör kullanımının asit katalizöre göre hayli üstün olduğu, düşük sıcaklıklarda, daha düşük mol oranları ile çalışılarak oldukça kısa reaksiyon sürelerinde yüksek verimle ester elde edilebileceği görüşüne varılmıştır [37, 57, 72, 75].

Transesterifikasyon yöntemiyle elde edilen ester ürünlerin yakıt özellikleri dizel yakıtına oldukça yaklaşmaktadır. Ester ürünlerin üst ısııl değerleri dizel yakıtından bir miktar düşük, alevlenme noktaları ile setan sayıları ise yüksektir. Soya yağı ile sırasıyla metanol, etanol ve butanol'ün transesterifikasyon ürünlerine ait yakıt özellikleri Tablo 2-1 de dizel yakıtı ile karşılaştırılmalı olarak verilmektedir [19, 57, 84].

Ester ürünlerin viskoziteleri dizel yakıtından bir miktar yüksek olmasına rağmen yine de standartlarda No.2 ve No.4 dizel yakıtı için verilen sınır değerler içinde kalmaktadır [19, 85].

Ester yakıtların motor performans testleri ile egzoz emisyonları üzerinde yapılan araştırmalarda sonuçlar genel olarak gerçekleştirilen kısa ve uzun süreli testlere göre yorumlanmaktadır. Bir

Tablo 2-1 Soya Yağı Esterleri ve Dizel Yakıtı ASTM Yakıt Özellikleri.

Test	ASTM No.	No.2 Dizel Yakıtı	Metil Soyat	Etil Soyat	Butil Soyat
Viskozite (40°C, cSt)	D445	2.39	4.08	4.41	5.24
Üst ısııl değer (MJ/kg)	D240	45.2	39.8	40.0	40.7
Setan sayısı	D613	45.8	46.2	48.2	51.7
Akma noktası (°C)	D97	-23	-1	-4	-7
Alevlenme noktası (°C)					
Kapalı kap	D93	78	141	160	157
Açık kap	D92	92	171	174	185
Kükürt (ağır.%si)	D129	0.25	0.01	0.01	0.01
Bakır korozyon	D130	1-a	1-a	1-a	1-a

çok araştırmacılar, kısa süreli motor testlerinde bitkisel yağ metil, etil ve butil esterleriyle oldukça başarılı sonuçlar elde ettiklerini ve karbon birikimlerinin normal kabul edilebilecek düzeylerde olduğunu bildirmektedir [37, 39, 40, 57, 76, 77, 86, 87, 88, 89, 90].

Bruwer ve arkadaşları ayçiçek yağı etil esteri ile Perkins ve Ford marka iki traktör motorunda 100'er saat süre ile gerçekleştirdikleri deneyler sonucunda ester yakıtın yakıt sisteminde dizel yakıtına göre daha düşük miktarda koklaşmaya neden olduğunu ve ester yakıtın ısııl veriminin dizel yakıtına oranla arttığını bildirmişlerdir. Kısa süreli böyle bir test ile alınan sonucun son derece umut verici olduğu ancak uzun süreli motor testlerinin yapılması gerektiği araştırmanın sonucunda ayrıca vurgulanmaktadır [86]. Quick ve arkadaşları Avusturalya'da yaptıkları bir çalışmada, en problemli yağ olarak nitelendirdikleri keten tohumu yağından elde ettikleri metil esteri tek silindirli direkt püskürtmeli bir motorda yakmışlar ve 100 saat süreli deneyde umut verici sonuçlar aldıklarını belirtmişlerdir [88].

Braunschweig-Almanya'da kolza yağı metil ve etil esterleri direkt ve ön yanma odalı dizel motorlarında ayrı ayrı denenmiştir. Saf ester yakıtla direkt püskürtmeli dizel motorunda yapılan deneyler sırasında, yakıtın hava oksijeni ile iyice karışması ve yanmanın tam olabilmesi amacıyla püskürtme zamanı uzatılmıştır. Bunun sonucunda özgül yakıt tüketiminde bir iyileşme ve önemli bir sorun olan karbon

birikmelerinde azalma kaydedilmiştir. Aynı ester yakıtların ön yanma odalı dizel motorlarında da sorun yaratmadığı ve kısa süreli motor testleri sonucuna göre her iki tip motor için, yakıt alternatifi olabilecekleri bildirilmiştir [91].

Filipinlerde, hindistan cevizi yağı metil esteri ile yapılan motor testlerinde elde edilen bulgulara göre koko dizel olarak adlandırılan yeni yakıtın motordan alınan güç, yakıt ekonomisi ve motorun sorunsuz çalışması açısından ticari dizel yakıtı ile eşdeğer düzeyde olduğu kanısına varılmıştır. Eser miktardaki kükürt içeriği korozyon, dizel yakıtına kıyasla yüksek alevlenme noktası taşınım ve depolama açısından ester yakıtın avantajları olarak vurgulanmaktadır [81].

Mills ve arkadaşları sınırlı miktardaki ayçiçek yağ etil esteri ile 2 silindirli, direkt püskürtmeli bir motorda 90 dakika süre ile yaptıkları deneyler sonucunda dizel yakıtına çok yakın performans değerleri elde ettiklerini bildirmişlerdir. 2350 devir/dakika da tam ve yarım yük durumunda etil ester ile elde edilen güç ve moment değerlerinin dizel yakıtı ile elde edilen değerlerle aynı olduğu belirlenmiştir. Ancak, çalışmanın kısıtlı miktardaki yakıtla ve kısa sürede yapılması nedeniyle, motorda; çalışma esnasında meydana gelebilecek ufak değişimleri saptamanın mümkün olmadığı vurgulanmaktadır [92].

Bitkisel yağların dizel motorlarında doğrudan kullanımının başlıca sakıncaları yüksek viskoziteleri, yakıt sisteminde oluşturdıkları karbon birikimleri ve yağlama yağına karışıp yağın işlevini yitirmesine neden olmaları şeklinde sıralanabilir. Ester yakıtların kullanılması ile bu sakıncalardan ilk ikisi ortadan kalktığı halde yağlama yağının niteliğinin bozulmasına engel olunamamaktadır [57, 87, 89, 93, 94, 95]. Romano, araştırmasında dizel motorlarının 200-250 saat bitkisel yağ metil esteri ile çalıştırılmasından sonra yağlama yağının yağlayıcı niteliğini kaybettiğini, oluşan jelimsi birikimlerin metal parçalarda aşınmaya neden olduğunu belirlemiştir. Yağlama yağındaki bu bozulmanın nedenleri de araştırılmış ve nitelik değişiminden sorumlu olduğu sanılan organo metalik bileşiklerin aslında bu olguya hiçbir katkılarının olmadığı anlaşılmıştır. Yağlama yağının kimyasal yapısının jelleşme oluşumunda etkili

olabileceği araştırmanın bir başka aşamasında düşünülmüş ancak, aynı nitelik değişmesinin naftenik yapıllı bir yağlama yağıyla da meydana geldiği saptanmıştır [37].

Benzer şekilde, Daimler-Benz AG'da soya yağı metil esteri ile yapılan motor testleri sırasında ester yakıtın dizel yakıtına çok yakın motor performans değerleri verdiği, yakıt sisteminde oluşan az miktardaki karbon birikiminin motora zararlı düzeyde olmadığı saptanmıştır. Ancak, ester yakıtla yapılan birkaç saatlik çalışmadan sonra yakıtın yağlama yağına karıştığı ve yağlama yağı ile temas eden tüm parçalarda koyu renkli, yapışkan ve çamurumsu birikimlerin oluştuğu gözlenmiştir. Dizel yakıtı ile de çalışılırken bir miktar yanmamış yakıt yağlama yağına karışmaktadır; fakat bu yakıt, hem miktar olarak azdır hem de hemen buharlaşarak yağdan uzaklaşabilmektedir. Ester yakıtların yüksek kaynama sıcaklıkları (300-350°C) yanmanın kötüleşmesine ve daha fazla miktarda yanmamış yakıtın yağlama yağına karışmasına neden olmaktadır. Yine aynı nedenle yağlama yağında buharlaşmadan kalan ester yakıtın muhtemelen bazı kimyasal reaksiyonlar sonucunda koyu renkli, yapışkan, çamurumsu oluşumu meydana getirdiği sanılmaktadır. Aynı çalışmada, bu problemin çözümü olarak, yanmanın daha iyi olmasını sağlamak amacıyla püskürtme memelerinin dizaynını değiştirmek, uygun katkı maddeleri ile yağlama yağında oluşan polimerleşme reaksiyonlarını önlemek ve alkoller gibi uçucu komponentler ilave ederek yanmayı iyileştirip yakıtın yağda birikmesini engellemek gibi önerilere de yer verilmektedir [93].

Ester yakıtlarla yapılan uzun süreli motor testlerinin amacı, kısa süreli testlerle tespit edilemeyen olumsuzlukları belirlemek ve devamlı kullanım ile doğabilecek aksaklıkları gözlemlemektir. Bu amaçla ester yakıtlarla yapılan uzun süreli motor performans deneylerinde süre, birkaç yüz saat ile birkaç ay arasında çeşitli zaman dilimlerini içermektedir. Mittelbach ve arkadaşları 4 silindirli, direkt püskürtmeli bir dizel motorda yakıt olarak kolza yağı metil esteri kullanarak, motorda hiçbir ayarlama ve değişiklik yapmaksızın günde 5.5 saat süre ile 40 gün deney yaptıklarını bildirmektedirler. Deney sonuçlarına göre metil ester yakıtla, tam yük durumunda, motor performansının %1.6-3.3 arttığı ve dizel yakıtla elde edilen ısı verim %33.0-34.0 iken, metil ester ile bu değerin

%33,9-35,5 olduğu belirtilmektedir. Deneylerden sonra motor üzerinde yapılan incelemelerde gözlenen birikimlerin, yağlama yağına karışan ester yakıtın yağın dolaşımı sırasında ısı ve oksijenin etkisiyle polimerleşmesi sonucunda oluştuğu görüşüne varılmıştır. Bu olumsuzlukların, yanmanın iyileştirilmesi, polimerleşmeyi önleyici katkı maddelerinin ilavesi ve hammadde olarak, yapısında daha az doymamış yağ asidi içeren bitkisel yağların kullanılması ile giderilebileceği sonucuna varılmaktadır [20].

Soya yağı metil ve etil esterleriyle yapılan bir çalışmada her iki ester yakıt John Deere marka, direkt püskürtmeli bir dizel motorda 200 saat süreli EMA (Motor üreticileri birliği) testine tabi tutulmuştur. Deneylere başlamadan motor tamamen yenilenmiş ve her iki yakıt için de bu yenileme işlemi deney öncesinde tekrarlanmıştır. Genelde, metil ve etil soyatların dizel yakıtına çok yakın motor performans değerleri verdiği, güçte bir miktar azalma ile özgül yakıt tüketiminde bir miktar artışın ise esterlerin dizel yakıtına oranla daha düşük olan üst ısı değerlerine bağlı olduğu belirtilmektedir. Egzoz emisyonları açısından ise CO ve HC miktarlarında dizel yakıtına göre bir miktar azalma NO_x düzeylerinde ise dizel yakıtına göre artış kaydedilmiştir. Motordaki yıpranma açısından ise, 200 saatlik deney sonunda her iki yakıt ile de dizel yakıtıyla elde edilen aşınmadan farklı ve olağandışı hiçbir bulguya rastlanmamıştır. Soya yağı metil ve etil esterlerinin bazı yakıt kalitesi standartlarına uymak koşulu ile kısa süreli kullanımlarda dizel yakıtına alternatif olabilecekleri görüşü çalışmanın özü olarak sunulmaktadır [84, 96].

Bir başka araştırmada ise soya yağı metil esteri traktör yakıtı olarak 578 saat süre ile denenmiştir. Deneylerde kullanılan metil ester yakıtın viskozitesi dizel yakıtından %50 kadar yüksek, üst ısı değeri %7,7 düşüktür. Bu verilere göre yüksek viskozitenin püskürtme sırasında büyük damlacık oluşumuna, dolayısıyla yanma veriminin düşmesine; düşük üst ısı değerinin ise motordan alınan güçte düşmeye ve özgül yakıt sarfiyatının artmasına neden olacağı varsayılmaktadır. Ancak, ester yakıtın dizel yakıtla aynı güç değerlerini verdiği, özgül yakıt sarfiyatında ise dizele göre çok az bir artma görüldüğü saptanmıştır. 578 saatlik deney sonunda motordaki

aşınmanın dizel yakıtı ile benzer olduğu; karbon birikmesinin ise sadece yakıt giriş borularında dizele göre daha yoğun olduğu belirtilmektedir. Yağlama yağındaki seyrelmenin ise motorun mümkün olduğu kadar tam yüke yakın çalıştırılması ile önlenebileceği görüşü belirtilmektedir. Çalışmanın sonucunda soya yağı metil esterinin petrol darboğazları durumunda teknik açıdan yeterli ve etkin bir dizel yakıt alternatifi olabileceği vurgulanmaktadır [90].

Volkswagen-Brezilya tarafından dizel yakıt alternatifleri üzerinde yapılan çalışmalarda soya yağı metil ve etil esterleri laboratuvarında, VW Passat model binek otomobillerde ve VW II Van tipi dağıtım araçlarında 1.6 litrelik, 4 silindirli, ön yanma odalı dizel motorunda denenmiştir. Laboratuvarda gerçekleştirilen dayanıklılık testinde, motor, ester yakıtla 1000 saat maksimum güç ve yaklaşık 300 saat maksimum moment konumunda çalıştırılmıştır. Toplam 1418 saat süreli dayanıklılık testi sırasında alınan 19 adet yağlama yağı örneğinin analizi sonucunda yağın viskozitesinin kabul edilebilir sınırlarda olduğu görülmüştür. Motor moment ve güç değerlerinin de bu tip testte beklenen aralıkta olduğu belirtilmektedir. Test süresi sonunda, motordaki aşınımın VW spesifikasyonları dahilinde kaldığı ve Robert Bosch-Brezilya firması tarafından incelenen yakıt püskürtme donanımının da yıpranma açısından normal düzeyde bulunduğu saptanmıştır. Laboratuvar denemesi haricinde VW Passat dizel ester yakıtla 40500 km ve VW dizel Van ise 5200 km katetmişlerdir. Motor performans değerleri, motor gürültüsü, soğukta start durumu dizel yakıtı ile benzerlik göstermektedir. Egzoz emisyon ölçümlerinde ise dizel yakıtına göre CO emisyonlarında belirgin bir düşüş, NO_x emisyonlarında ise dizel yakıtına yakın değerlerin okunduğu bildirilmiştir [19].

Kolza yağı metil esteri ile Braunschweig-Almanya'da yapılan bir araştırmada, tarımda kullanılan bir traktör, üzerinde hiçbir değişiklik yapılmadan, 17 aylık bir zaman dilimi içinde toplam 1000 saat süreyle metil ester yakıtla çalıştırılmıştır. Yağlama yağının ester yakıtla seyrelmesi haricinde hiçbir problemin oluşmadığı deneylerde her 100 saat sonunda yağlama yağının değiştirildiği bildirilmektedir [94]. Öte yandan, yine kolza yağı metil esteri ile Avusturya'da birkaç traktör ile yapılan deneylerde 1000 saat sonunda yakıt sistemi kauçuk parçalarının kısmen çözünmesi, araçların

ester yakıtlar temas eden boyalı yüzeylerinde boyanın bozulması, egzoz gazının rahatsız edici kokusu, yağlama yağının seyreilmesi ve -10°C 'ın altındaki sıcaklıklarda motorun zor çalışması gibi olumsuzluklardan söz edilmektedir. Ancak, motor performans diğerlerinde hiçbir düşme görülmediği ve uzun süreli motor testleri ile araç testlerine devam edildiği bildirilmektedir [22, 97].

Hawkins ve Fuls ayçiçek, mısır, pamuk, yarfıstığı, soya ve hint yağı metil ve etil esterleri ile Perkins 4.236 motorda dayanıklılık testleri yapmışlardır. Testlerin sonucunda, bitkisel yağ esterlerinin fiziksel yanma karakteristikleri açısından dizel yakıt alternatifi olabilecekleri ancak, bu sonucun uzun süreli testler için geçerli sayılamayacağı kanısına varılarak ayçiçek yağı etil esterleriyle 1300 saat süreli motor deneyi yapılmıştır. Kullanılan motor Massey Ferguson marka bir traktörde Perkins 4.236 direkt püskürtmeli dizel motorudur. Yakıt enjektörleri, önerilenin aksine 600 saat sonunda bakımı yapılmadan bırakılmış ve 1200 saatten sonra incelendiğinde püskürtme memelerindeki karbon birikimlerinin dizel yakıtı ile oluşandan farklı olmadığı belirlenmiştir. Motor performansının dizel yakıtı ile aynı düzeyde olduğu gözlenmiş ve ayçiçek yağı etil esterinin direkt püskürtmeli dizel motorları için iyi bir yakıt alternatifi olduğu sonucuna varılmıştır. Araştırmada, ayrıca, ayçiçek yağı etil esteri ile çalıştırılacak Perkins motorların üretici firma garantisi kapsamına alınmak istendiği de bildirilmektedir [43, 98].

Nye, soya yağı esaslı kullanılmış kızartma yağından metanol ve NaOH katalizör kullanarak elde ettiği metil ester yakıt ile Volkswagen Rabbit marka 1981 model dizel binek otomobili 4157 km kullandığını bildirmiştir. Çoğunlukla şehir içinde ve bir miktar da otoyolda yapılan deneme sürüşlerinde, güçteki beklenen bir miktar azalma dışında hiçbir sorunla karşılaşmadığı, ayrıca deney bitiminde motor parçaları ve yakıt sisteminde yapılan incelemelerde de dizel yakıtında olduğundan farklı bir bulguya rastlanmadığı belirtilmektedir [99].

Klopfenstein ve Walker çalışmalarında, birçok bitkisel yağın yapısında ortak olarak bulunan yağ asitleri esterlerini yakıt

olarak denemişlerdir. Bu amaçla, ticari saflıktaki laurik, miristik, palmitik, stearik, linoleik ve linolenik asitlerin metil esterleri ile oleik asit etil ve butil esterleri, tek silindirli, direkt püskürtmeli bir dizel motorunda kısa süreli motor performans testine tabi tutulmuştur. Deney sonuçlarına göre, metil palmitat, metil stearat ve butil oleat haricindeki tüm esterlerin ısı verimlerinin dizel yakıtına göre daha yüksek olduğu ve etil oleatın en yüksek ısı verime sahip bulunduğu gözlemlenmiştir. Çalışmanın sonucunda elde edilen verilere göre, oleik asit veya kısa zincirli doymuş asit içeriği daha yüksek olan bitkisel yağ çıkışlı etil esterlerin iyi dizel yakıt alternatifi olabileceği görüşüne varılmıştır [100].

İçten yanmalı motorlarda kullanılan hidrokarbon kökenli yakıtlar, yanmanın tam sağlanamaması durumunda, tam yanma sonucu elde edilen yanma ürünleri CO_2 ve H_2O 'un yanısıra asıl kirleticiler olarak nitelenen HC , CO ve NO_x (NO , NO_2 v.b.) ile aldehitler (formaldehit, akrolein v.b.), partikül ve SO_2 'i meydana getirirler. Bu maddelerden su buharı zararlı veya kirletici bir özellik taşımamaktadır. CO_2 , yaklaşık %50 oranında atmosferde birikerek CO_2 konsantrasyonunun artmasına neden olmaktadır. Bu artış, atmosferin zamanla ısınması olayından ibaret olan sera etkisini meydana getirmektedir. CO ise, kandaki oksijeni hücrelere taşıyan hemoglobine oksijenden 200 kat daha hızlı bağlanabildiğinden hücrelere oksijen taşınımını engelleyerek zehirlenme ve boğulmalara neden olabilir. NO_x 'lerde CO gibi kandaki hemoglobin ile birleşmekte, ciğerlerdeki nem ile HNO_3 oluşturarak solunum yollarını etkilemekte ve ayrıca genler üzerinde olumsuz etkileri olduğu sanılmaktadır. Dizel yakıtı, kaynama noktaları sınırı $230-360^\circ\text{C}$ arasında olan petrol ürünüdür. Dizel motorlarında yakıt içerisindeki kükürt miktarına bağlı olarak, yanma sonucunda SO_2 meydana gelmekte ve egzoz gazlarındaki su buharı ile birleşerek hem silindir içinde hem de atmosfere atıldığında asit oluşturmaktadır. Sıcaklıkların veya oksijenin yetersizliği nedeniyle yanmanın tamamlanmaması sonucu atmosfere atılan yanmamış veya kısmen yanmış hidrokarbonlardan parafin ve olefinlerin solunum yolları üzerinde tahriş edici etkileri, aromatik hidrokarbonların kanserojen etkisi ve hidrokarbonların kısmi oksidasyonuyla oluşan aldehitlerin yine solunum yolları üzerinde olumsuz etkileri vardır. Yanmamış karbon taneciklerinin oluşturduğu partikül

emisyonu ise özellikle dizel motorlarının sorunudur. Dizel motorları egzozundan atılan partiküller, bünyelerinde, yanmamış hidrokarbonlar, poliaromatik hidrokarbonlar, SO_2 , NO_2 ve H_2SO_4 gibi maddeleri de bulundurmaktadır [101, 102, 103]. Partikül emisyonunu azaltmak için radyal veya cidardan akımlı filtreler kullanılmakta ve çeşitli katalizörlerle karbon tanecikleri dizel egzoz gazı sıcaklıklarında yakılarak filtrenin rejenere edilmesi sağlanmaktadır. Bu tür sistemlerin Kaliforniya-ABD'de 1986 model dizel motorlu taşıtlara uygulandığı bildirilmektedir [102]. Aynı prensip çerçevesinde çalışan, iç kısmı petek şeklinde seramik malzemeden yapılmış üzeri metal katalizör kaplı partikül filtreleri de mevcuttur. Bunların katalitik olanları, partiküllerin düşük sıcaklıkta yanmasını sağlamanın yanı sıra dizel motor egzozlarından atılan üç ana kirleticiyi de CO_2 ve suya dönüştürmektedir. Yalnız, bu tip filtrelerin oldukça pahalı olduğu, katalitik olmayan 2-5 saat ömürlü bir filtrenin fiyatının 3500 dolar olduğu bildirilmektedir [104].

Ester yakıtların egzoz emisyon ölçümlerinin yapıldığı çalışmalardan ortaya çıkan bulgular ise genel olarak CO ve HC emisyonlarında azalma, partikül ve poliaromatik hidrokarbon emisyonlarında referans dizel yakıtlarla aynı aralıkta değerler ve NO_x emisyonlarında ise artış şeklindedir [19, 84, 89, 105]. Ester yakıtların aldehit emisyonlarının ise dizel yakıtı ile karşılaştırılabilir düzeyde olduğu belirtilmektedir [105]. Ester yakıtların dizel yakıtından bir başka farkı da kükürt içermemeleri ve motor yakıtı olarak kullanılmaları halinde SO_2 oluşumunun söz konusu olmamasıdır [20, 24, 57, 84, 92, 105].

Dizel yakıt alternatifi olarak kullanıldıklarında, ester yakıtların, çeşitli metal, kauçuk ve plastik parçalar üzerindeki korozyon etkisi de bazı araştırmacılarca incelenmiştir. ABD-Pretoria Üniversitesinde, ayçiçek yağı ester ürünlerinin muhtelif maddeler üzerindeki korozyon etkisinin araştırıldığı bir çalışmada, çelik, pik demir, alüminyum, pirinç, bakır, galvanizlenmiş çelik ve paslanmaz çelik gibi metallerdeki korozyona bağlı kütle kaybının 1 mikrometre/yıl olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, püskürtme pompası ve kontrol bağlantıları üzerinde yapılan incelemelerde de korozyona ait hiçbir belirtiye rastlanmadığı bildirilmektedir [97].

Pischinger ve arkadaşları metil soyatın yakıt sisteminde temas ettiği çeşitli maddeler üzerindeki etkisini geniş anlamda incelemişlerdir. Plastik ve kauçuk parçaların etkilenme düzeyi, bu parçaları ayrı ayrı dizel yakıtı ve metil soyat içine daldırıp oda sıcaklığında 25-50 saat süreyle bekletmek suretiyle gözlemlenmiştir. Bu süre sonunda çap, kalınlık, hacim, ağırlık, sertlik, kırılma noktası ve uzama ölçümleri yapılan parçalar Volkswağen firması parça kullanım standardına göre değerlendirilip ester yakıtla kullanılabilirliği yorumlanmıştır. Metal korozyon testlerinde ise, alüminyum, pirinç ve çelik parçalar metil soyat ve dizel yakıtına daldırılıp 50°C sıcaklıkta 6 gün süreyle tutulmuş ve ağırlık değişimleri ile elektrokimyasal olaylar sonucu oluşan değişimler kaydedilmiştir. Korozyon deneylerinin normal ve oksitlenmiş metil soyatla yapıldığı belirtilmektedir. Bu araştırmaya ait sonuçlar Tablo 2-2'de yer almaktadır [19].

Fuls ve arkadaşları, ayçiçek yağı metil esteriyile gerçekleştirdikleri motor performans deneyi sonunda metal parçalarda korozyona rastlanmadığını ancak tüm plastik aksamın sertleşme eğilimi ve mukavemette düşme gösterdiğini bildirmektedir. Ester yakıtın tüm kauçuk parçalarda tahrip edici özellik gösterdiği, Viton A kauçuğun konstrüksiyon açısından en uygun kauçuk olduğu da ayrıca belirtilmektedir [43]. Ester yakıtların uzun süreli temas sonucunda, boyalar üzerinde çözücü etkisi yaptığı, bunun gözönünde tutularak gerekli aksama dayanıklı boya uygulanmasının yararlı olacağı da iki ayrı çalışmada vurgulanmaktadır [43, 94].

Bitkisel yağ kökenli ester yakıtlar üzerine yapılan ve ana ham madde bitkisel yağın yapı ve özelliklerinden, üretilen ester yakıtların direkt püskürtmesi ve ön yanma odalı diğer motorlarında kısa ve uzun süreli performans testlerini, korozyon ve egzoz emisyon ölçümelerini de içeren oldukça geniş araştırmalar sonucunda ortaya çıkan genel görüş, bu yakıtların iyi dizel yakıt alternatifleri olabileceği doğrultusundadır. Bu noktada, bu tür yakıtlar için uygulanabilecek standartların belirlenmesi konusu ortaya çıkmaktadır. Pryde tarafından önerilen böyle bir standart taslağı Tablo 2-3'de görülmektedir [106].

Tablo 2-2 Metil Soyatın Yakıt Sistemini Oluşturan Maddeler Üzerindeki Etkisinin Dizel Yakıtı ile Karşılaştırılması.

Madde	Etki								
Nitril kauçuğu	Etkilenme dizel yakıtına oranla yüksek, kullanılamaz								
Viton	Kıyaslanabilir düzeyde								
Poliformaldehit (Poliasetal, Delrin)	Kıyaslanabilir düzeyde								
Poliamid 12 W	Daha kötü ama kullanılabılır								
Poliamid 6.6	Daha kötü ama kullanılabılır								
Asbest elyafı ve nitril kauçuğu	Daha kötü ama kullanılabılır								
Ebonit	Kıyaslanabilir düzeyde								
Epiklorhidrin	Kıyaslanabilir düzeyde								
Poliüretan köpük	%10 metil soyat karıştırılmış yağlama yağına daldırıldığında niteliğinde gözle görülür bir düşüş kaydedilmiştir.								
Metil Soyat ve oksitlenmiş Metil isoyatin etkisi (ASTM D 525)									
	<table><tr><th><u>Metil Soyat</u></th><th><u>Oksitlenmiş Metil Soyat</u></th></tr><tr><td>Aluminyum</td><td>Belirgin bir artış yok</td></tr><tr><td>Pirinç</td><td>Daha fazla</td></tr><tr><td>Çelik</td><td>Daha fazla</td></tr></table>	<u>Metil Soyat</u>	<u>Oksitlenmiş Metil Soyat</u>	Aluminyum	Belirgin bir artış yok	Pirinç	Daha fazla	Çelik	Daha fazla
<u>Metil Soyat</u>	<u>Oksitlenmiş Metil Soyat</u>								
Aluminyum	Belirgin bir artış yok								
Pirinç	Daha fazla								
Çelik	Daha fazla								

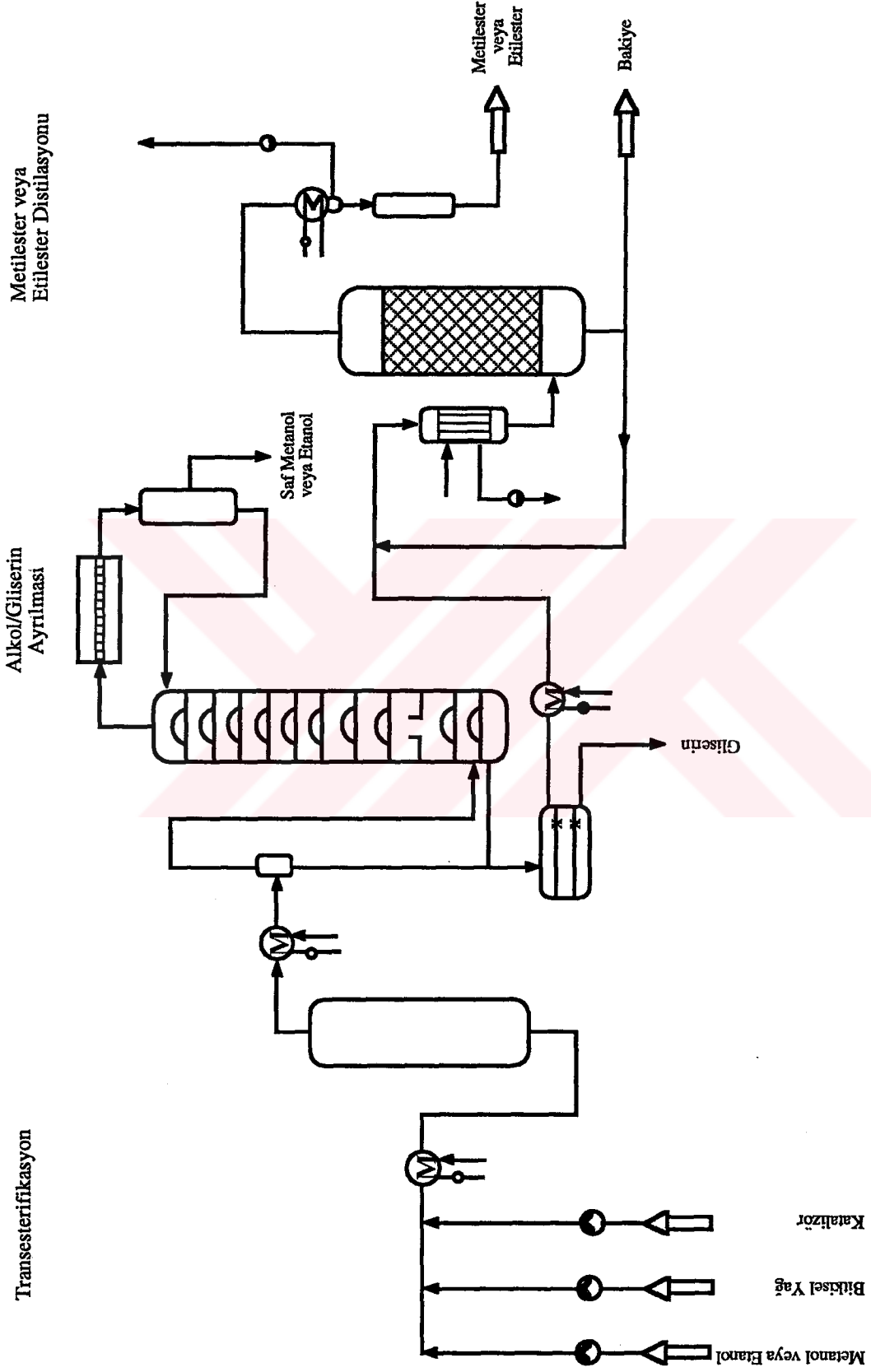
Tablo 2-3 Ester Yakıtlar İçin Önerilen Standartlar.

Özellik	Yöntemler ASTM	AOCs	Önerilen Standart	Dizel Yakıtı ASTM Spesifikasyonu
Setan sayısı (min.)	D 613		30-40	40
Bulanma noktası (maks.)	D 2500		20°C	
Dist. sıcaklığı (%90)	D 86			
min.			(300°C)	282°C
maks.				338°C
Alevlenme noktası (min)	D 93		(300°C)	52°C
Akma noktası (maks.)	D 97		-5°C	-
Viskozite (cSt, 40°C)	D 445		3-6	1.9-4.1
Kül (maks.)	D 482	Ca11	%0.05	%0.01
Bakır korozyon (maks.)	D 130		-	No.3
Serbest yağ asid (maks.)	-	Ca5a	%0.2	-
İyot değeri	-	Cd1	80-145	-
Kükürt (maks.)	D 129		-	%0.5
Fosfor (maks.)	D 1091	Ca12	%0.02	-
Vaks (maks.)	D 3117	-	%0.02	-
Nem (maks.)	D 1744	Ca2e	%0.2	-

Ester ürünlerin yakıt özellikleri için belli standartların oluşturulmaya çalışılmasından başka, son yıllarda özellikle Fransa, Almanya ve İtalya'da bu tür yakıtların alkali kataliz transesterifikasyon yöntemiyle endüstriyel ölçüde üretimi için geliştirilen çok sayıda teknoloji paralelinde ester dönüşümü ve yanısıra oluşan mono- ve digliseridlerle dönüşmeyen trigliseridlerin belirlenmesi için kolay ve çabuk uygulanabilir analitik metodların da ortaya konması gerekmektedir. Bu amaçla Freedman ve arkadaşlarının uyguladığı ince yüzey kromatografisi/alev iyonizasyon detektörü kombine sistemi ile kapiler kolon gaz likid kromatografi yöntemleri, Mittelbach ve Trathnigg tarafından önerilen yüksek basınç likid kromatografisi yöntemi ve Mariani ve arkadaşları tarafından geliştirilen gaz-likid kromatografisi yöntemleri mevcuttur [75, 107, 108, 109]. Yeni tip dizel yakıt alternatiflerinin kökeni ve motor yakıtı olarak kullanılacak olmaları göz önüne alındığında, klasik yakıt analizlerinin yanısıra kimyasal analizlerin de standartlarda yer alması gerekliliği belirgin olmaktadır. Bu tür yakıtların, özellikle Avrupa'da, araştırma safhasından üretim safhasına geçtiği günümüzde, konuya ilişkin tek, resmi standart Avusturya tarafından belirlenmiştir [110]. Diğer ilgili ülkeler ise bu standardı, üzerinde bazı değişiklikler yaparak kullanmayı kabul etmişlerdir. Tablo 2-4 'de ülkeler ve üretici firmalar tarafından kolza yağı metil ester yakıtı için benimsenen Avrupa standardı önerisini görülmektedir [111].

Ülkelerin, tarım potansiyellerine bağlı olarak yakıt alternatifi olmak üzere çeşitli yağlı tohumları kullanarak gerçekleştirdikleri araştırmalar sonucunu vermiş ve özellikle Avusturya ve Almanya'da 1982 yılından beri kolza yağı metil esteri üzerindeki uzun süreli motor ve emisyon deneylerinden bugünkü normal trafikte kullanım aşamasına ulaşmıştır [20, 22, 24, 91, 97, 105].

Ester yakıtların, çiftliklerde, küçük ölçüde, kesikli tip transesterifikasyon prosesi ile üretilebilecekleri gibi kooperatifler bünyesinde orta ölçekte ($130 \text{ m}^3/\text{yıl}$) yarı otomatik birimlerde veya endüstriyel ölçüde sürekli akım prosesi ile elde edilebileceği bildirilmektedir. Endüstriyel ölçüde transesterifikasyon prosesi uygulamasına örnek bir akım şeması Şekil 2-1'de görülmektedir [94].

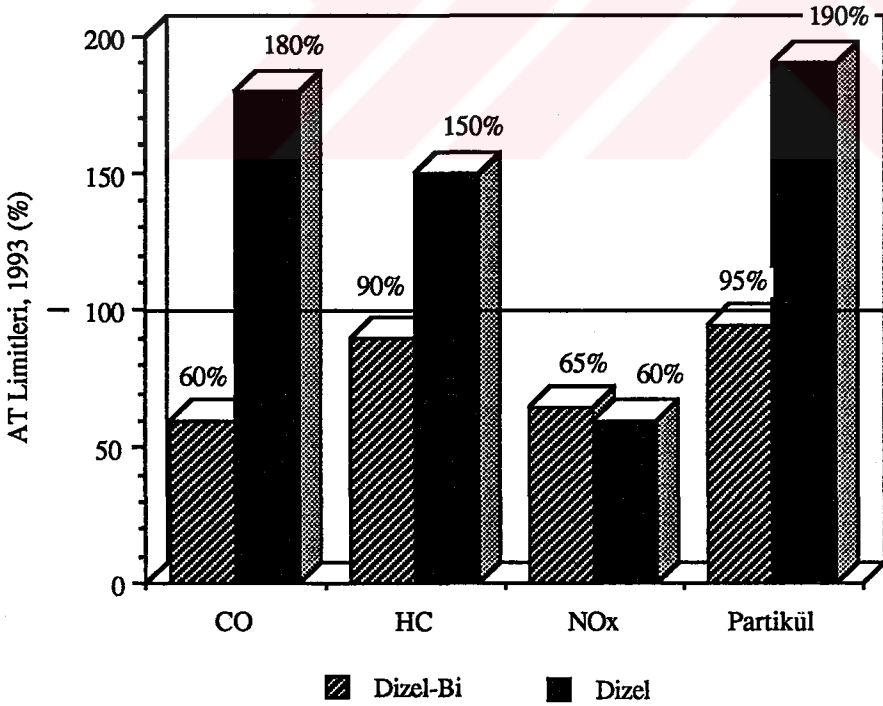


Şekil 2-1 Endüstriyel ölçüde Transesterifikasyon Prosesi Akım Şeması.

Tablo 2-4 Kolza Yağı Metil Esteri İçin Önerilen Avrupa Standardı.

Özellik	İsviçre FAT	Almanya Mercedes	Vw	Fransa IFP	İtalya Novamont
Yoğunluk (kg/m ³)	860-900	875-885	875-885	860-900	880-890
Alevlenme noktası (°C)	>150	>100	>55	>55	>95
Soğukta filtre tıkanma noktası (°C)	-8	-5(-15)	< -15	< -9	<-7 (-17)
Viskozite (cSt, 20°C)	6.5-9.0	6.0-9.0	6.0-8.0	6.5-8.5	6.0-9.0
Karbon bakiyesi (ağır %si)	0.1	<0.05	<0.05	-	<0.2
Setan sayısı	min 48	>50	>50	>48	>48
Nötralleşme (mg KOH/g)	<1	<0.5	<0.5	>1	>0.6
Metanol (ağır.%si)	<0.2	<0.3	<0.3	<0.1	<0.1
Serbest gliserin (ağır.%si)	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03
Toplam gliserin (ağır.%si)	<0.20	<0.20	<0.20	<0.25	<0.25
Su (hac.%si)	-	<0.1	<0.1	-	<0.05
Kül (ağır.%si)	-	<0.02	<0.02	-	<0.01
Distilasyon , 350°C'ye kadar geçen, (%hac.)	-	<95	<95	-	>90

Ester yakıtların sorun yarattığı yağlama yağına karışarak yağın niteliğini bozma ve ester üründe kalabilecek bir miktar gliserinin egzoz emisyonlarında akrolein oluşturmaya gibi noktalar yanmanın optimizasyonu ve standart uygulamaları ile çözümlenebilir niteliktedir. Nitekim, Diesel Bi-adi ile İtalyan Novamont firmasının endüstriyel çapta üretmeye başladığı ester yakıt, Avrupa'da 5 ülkede, 11 şehirde, muhtelif tip araçlarda kullanılmaktadır [20, 24]. Bu yeni yakıtın soya, ayçiçek veya kolza yağlarının metanol ile transesterifikasyon ürünü olduğu ve ölçülen egzoz emisyonlarının Avrupa topluluğu 1993 limitlerinin altında kaldığı bildirilmektedir. Diesel-Bi ve normal dizel yakıtı egzoz emisyon değerleri karşılaştırmalı olarak Şekil 2-4-2 de verilmektedir [24]. Her türlü dizel motorlu araçta, motor modifikasyonuna gerek duyulmaksızın, motor güç, performans ve yakıt ekonomisi açısından hiçbir değişiklik yaratmadan kullanılabileceği belirtilen bu yeni bio yakıttan aynı zamanda binaların ısıtılması amacıyla da yararlanılabileceği ayrıca vurgulanmaktadır [24].



Şekil 2-4-2 Dizel Motorlu Taşıtlar İçin Emisyon Değerlerinin AT, 1993 Limit Değerleri ile Karşılaştırılması.

BÖLÜM 3. DENEYSEL BÖLÜM

Deneyisel çalışmalarda TC Tarım, Orman ve Köyişleri Bakanlığı Eskişehir Ziraat Araştırma Enstitüsü tarafından yetiştirilen 17 ıslah çeşidi ile bu çalışmalar sonrasında, Trakya Önder Çiftçi Projesi kapsamında ekimi yapılan 2 çeşit aspir tohumu kullanılmıştır. Çalışmada, aspir tohumları adı geçen enstitü tarafından verilen kod adları ve proje adları ile belirtilmektedir. Deneyisel bölüm altı aşamada gerçekleştirilmiştir:

- 1- Aspir tohumlarının karakterizasyonu,
- 2- Aspir tohum yağlarının karakterizasyonu,
- 3- Transesterifikasyon reaksiyonu,
- 4- Dizel yakıt alternatifi adaylarının hazırlanması,
- 5- Dizel yakıt alternatifi adaylarının yakıt özelliklerinin belirlenmesi ve
- 6- Motor deneyleri.

3.1. Aspir Tohumlarının Karakterizasyonu

Aspir tohumlarının, ortalama tohum ağırlığı, ortalama tohum boyu ve ortalama tohum kabuk miktarı 50 tanenin ortalama değeri alınarak hesaplanmıştır. Tablo 3-1 de bu değerler ile herbir tohum çeşidinin nem ve yağ içerikleri gösterilmiştir. Görüldüğü gibi, aspir tohum çeşitlerinin nem içerikleri %7-9 yağ içerikleri ise %18-35 değerleri arasında değişmektedir ve yağ içerikleri en yüksek olan çeşitler 5.154.2, 5.196.1, 5.124 ve yenice olarak gözlenmiştir.

Tablo 3-1 Aspir Tohum Çeşitlerinin Bazı Özellikleri.

Aspir Tohumu İslah Türü	Ortalama Tohum Ağırlığı 10-5 (kg)	Ortalama Tohum Boy 10-3 (m)	Ortalama Tohum Kabuk Miktarı (%) [112]	Tohum Nem Miktarı (%) [112]	Tohum Yağ İçeriği, Kuru Baz (%) [112]
5.154.2	4.6	6.46	38	7.32	33.40
5.196.1	5.2	7.34	43	7.00	34.30
5.62.1	3.6	7.35	41	7.97	24.60
5.135	4.7	6.62	39	7.48	29.00
5.118.1	5.4	7.35	37	8.30	21.50
613.3	5.1	7.36	44	7.72	26.10
614.1	6.2	7.42	46	7.70	29.80
5.70	4.4	6.38	48	8.24	25.20
512.3	6.4	7.45	39	7.66	25.60
5.37	5.6	7.44	51	8.40	27.20
5.76	4.8	6.60	47	8.45	23.20
5.75	6.3	7.40	43	8.30	23.50
5.77	4.5	6.58	49	8.02	18.50
5.122	4.1	6.61	50	7.77	29.60
5.124	4.7	6.43	42	8.20	31.00
5.38.1	3.8	6.42	45	8.20	28.20
605.2	6.3	7.41	48	7.80	26.80
Yenice	4.4	7.36	40	7.66	32.80
Dinçer	3.8	6.61	46	8.10	28.90

3.2. Aspir Tohum Yağlarının Karakterizasyonu

Çalışmanın bu bölümünde Eskişehir Zirai Araştırma Enstitüsünden küçük miktarlarda sağlanan 17 aspir tohum çeşidi önce mekanik olarak öğütülmüş daha sonra Soxhlet ekstraksiyonu yöntemi ile yağ elde edilmiştir. Ekstraksiyon işleminde saf n-hekzan (Merck) kullanılmış ve çözücü-yağ karışımından çözücü, bir döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılmıştır. Trakya Önder Çiftçi Projesi çerçevesinde ekimi yaptırılan ve yakıt elde etmek amacıyla daha büyük miktarda satın alınan Yenice ve Dinçer aspir tohum çeşitlerinden ise yağ, Trakya Sanayi A.Ş.'ye ait tesislerde ön öğütmeyi takiben uygulanan soğukta presleme yöntemiyle elde edilmiştir.

3.2.1. Aspir Tohum Yağlarının Özellikleri

19 çeşit aspir tohumundan elde edilen yağların bazı teknolojik özellikleri standart analiz yöntemleri uygulanarak belirlenmiş ve elde edilen değerler ile literatür değerleri Tablo 3-2 de topluca gösterilmiştir. Tablo incelendiğinde 19 çeşit aspir tohum yağının kırılma indisi, asit indisi, sabunlaşma indisi, sabunlaşmayan maddeler %'si ve iyot indisi değerleri açısından genel olarak literatür sınırları içinde kaldığı ve 5.154.2 kod numaralı yüksek oleik aspir tohum yağının yapısı gereği diğerlerinden daha düşük bir iyot değerine sahip olduğu görülmektedir [17, 29, 32, 112, 113].

3.2.2. Aspir Tohum Yağlarının Yağ Asidi Bileşimleri

Aspir tohum yağlarının yağ asidi bileşimlerinin belirlenmesinde iki ayrı gaz-sıvı kromatografi cihazı kullanılmıştır. Bu cihazlar ile yapılan incelemede uygulanan kromatografi koşulları Tablo 3-3 de verilmiştir. Yağların, gaz-sıvı kromatografisi ile

Tablo 3-2. Asp r Tohum Yağlarının Bazı Teknolojik Özellikleri.

Asp�r Tohumu İslahı Türü	Kırılma İndisi n_D^{20}	Asid İndisi [112]	Sabunlaşma İndisi [112]	Hanus Yöntemi [113]	İyod İndisi Wijs Yöntemi [113]	Sabunlaşmayan Maddeler (%) [112]
5.154.2	1.4757	2.80	190.55	93.60	92.86	0.76
5.196.1	1.4760	3.90	185.80	143.70	138.50	-
5.62.1	1.4780	2.40	195.60	137.70	144.59	-
5.135	1.4770	1.50	191.00	143.50	144.34	-
5.118.1	1.4777	2.60	195.00	138.70	144.15	-
613.3	1.4770	1.03	191.20	141.80	146.10	-
614.1	1.4763	1.40	193.30	134.00	136.71	-
5.70	1.4774	1.38	191.12	148.90	148.30	-
512.3	1.4770	1.26	192.20	140.50	144.20	-
5.37	1.4770	1.68	188.30	140.00	140.95	-
5.76	1.4761	1.82	191.20	139.30	137.05	-
5.75	1.4770	1.67	192.40	140.60	140.46	-
5.77	1.4770	1.75	190.11	139.50	138.73	-
5.122	1.4774	1.97	186.50	140.00	139.60	-
5.124	1.4774	1.60	191.00	145.10	143.56	-
5.38.1	1.4760	1.26	190.99	138.70	147.30	-
605.2	1.4770	1.47	189.80	138.90	135.27	-
Yenice	1.4763	2.90	189.24	147.60	144.30	0.87
Dinçer	1.4763	4.40	188.13	101.2	99.6	0.90
Literatür Değerleri	1.4690-1.4710*	0.4-10	188-194	-	140-150	0.3-1.3

*:25 C

Tablo 3-3 Gaz-Sıvı Kromatografi Yöntemi Çalışma Koşulları.

Çalışma Koşulları	(I) Varian Model 3700	(II) United Technologies Packard Model 437 A
Kolon:		
Dolgu maddesi	DEGS, %15	DEGS, %10
Boy	2 m	2 m
Çap	1/8"	1/8" SS
Sıcaklık	180°C, izotermal	150-190°C (ısıtma hızı 30°C/dak)
Detektör	Alev iyonizasyon detektörü	Alev iyonizasyon detektörü
Detektör sıcaklığı	265°C	250°C
Enjeksiyon sıcaklığı	255°C	250°C
Gaz akış hızları:		
N ₂	30 ml/dak.	25 ml/dak.
Hava	300 ml/dak.	300 ml/dak.
H ₂	30 ml/dak.	30 ml/dak.
Kağıt hızı	2 cm/dak.	2 cm/dak.

analizleri için gerekli olan metil ester örnekleri BF₃ yöntemi kullanılarak hazırlanmış ve kromatografik analizlerde belirlenen pik alanlarından yağ asidi bileşimleri saptanmıştır [114]. İncelenen yağ örneklerinin yağ asidi bileşimleri Tablo 3-4 de toplu olarak açıklanmıştır. Bu örnekler arasından seçilen farklı bileşimdeki aspir tohum yağlarına ait kromatogramlar ise Şekil 3-1 de gösterilmiştir. 19 çeşit aspir tohum yağı arasında 5.154.2 kod numaralı tohum yağının oleik asitçe diğer yağların ise linoleik asitçe zengin olduğu görülmektedir. Yüksek oleik aspir için elde edilen değerler literatürde verilen sınırlar içindedir. Linoleik asitçe zengin olan yağların bir kısmı ise literatürde belirtilen sınır değerlerden daha fazla linoleik asit içermektedir [29, 32]. Trakya Ün-
 der Çiftçi Projesi kapsamında ekimi yapılan Dinçer aspir tohum yağı ise %23.08 palmitik asit içeriği ile diğer örnekler ve literatür değerlerinden farklılık göstermektedir.

Tablo 3-4 Aspir Tohum Yağlarının Yağ Asidi Bileşimleri.

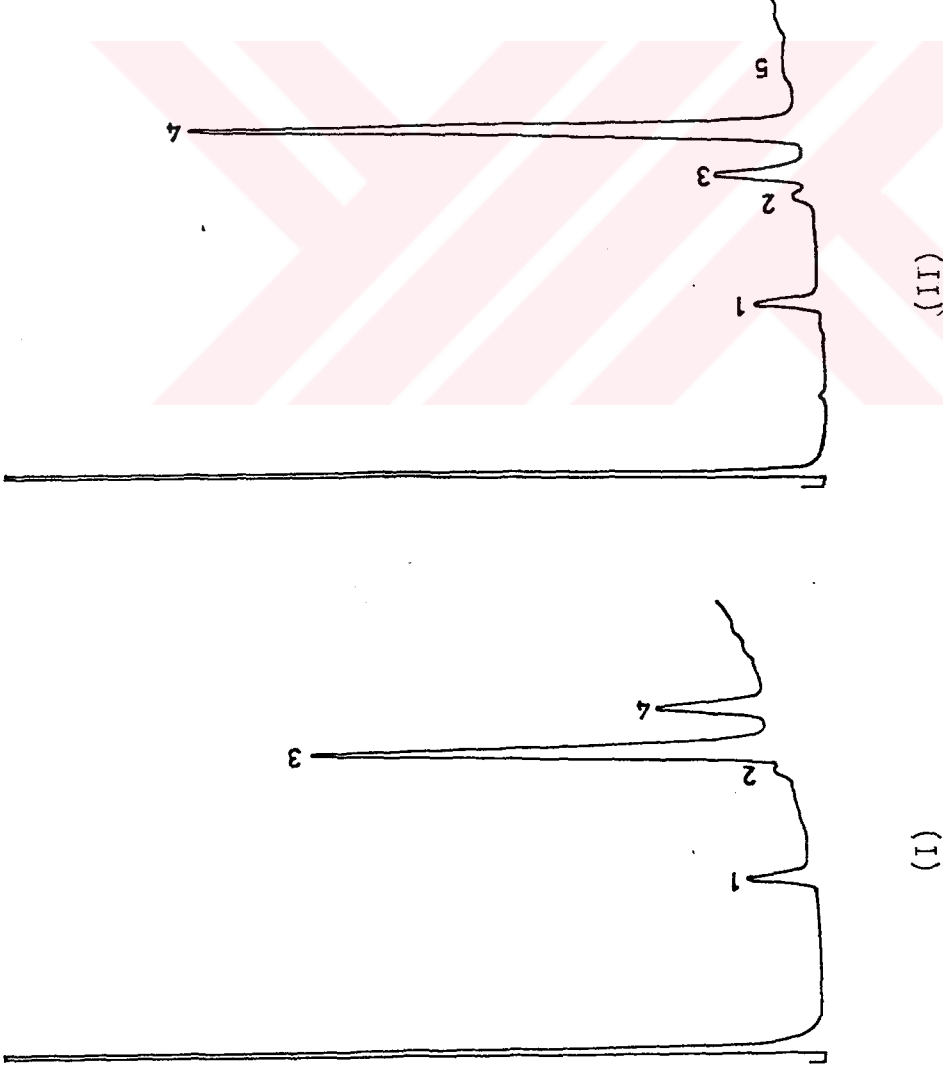
Aspir Tohumu İslah Çeşidi	Yağ Asidi Bileşimi, %			
	Palmitik Asid C ₁₆ :0	Stearik Asid C ₁₈ :0	Oleik Asid C ₁₈ :1	Linooleik Asid C ₁₈ :2
*5.154.2				
Yüksek oleik	8.140	0.950	73.860	17.050
5.196.1	7.238	1.684	10.610	80.469
5.62.1	8.777	1.071	9.655	80.496
5.135	9.586	-	13.212	77.202
5.118.1	7.229	1.746	12.002	78.738
613.3	6.939	1.558	10.623	80.881
614.1	8.195	1.880	11.593	78.332
5.70	7.044	1.388	8.201	83.368
512.3	7.325	1.648	10.798	80.329
5.37	8.109	2.183	11.492	78.215
5.76	7.026	1.890	13.683	77.401
5.75	6.566	1.691	10.700	81.043
5.77	7.345	1.909	13.596	77.150
5.122	7.512	1.870	9.958	80.660
5.124	9.512	3.639	13.621	73.229
5.38.1	8.221	2.095	11.219	78.465
605.2	7.469	0.828	8.740	82.963
*Yenice	7.120	2.130	12.070	77.070
*Dinçer	23.080	9.880	28.400	36.660
Literatür Değerleri				
Yüksek Linooleik	6-7.5	1-3	13-15	61-79
Yüksek oleik	4-8		74-79	11-19
				0.1-0.3
				-

*Analizler II numaralı cihazda gerçekleştirilmiştir.

I: Yüksek oleik aspir tohum yağı
(5.154.2)

II: Yenice aspir tohum yağı

- 1 : Metilpalmitat,
2 : Metilstereat,
3 : Metiloleat,
4 : Metilinolet,
5 : Metilinoletat.



(I)

(II)

Şekil 3-1 Aspir Tohum Yağı Yağ Asitleri Örnek Kromatogramları.

3.3. Aspir Tohum Yağı Transesterifikasyon Reaksiyonu

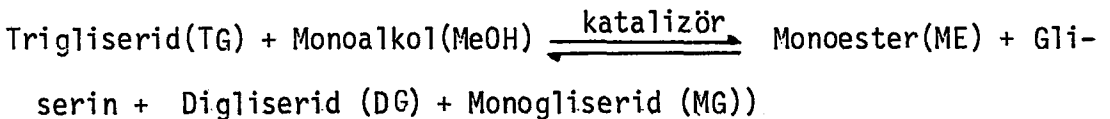
Bu bölümde uygulanan deneysel çalışmalar, halen ekimi yapılmakta olan Yenice ve Dinçer aspir tohum yağları ile yüksek oleik aspir tohum yağı (5.154.2) ve Cenevre-İsviçre kökenli saflor marka, yaklaşık %75 linoleik asit içerikli, saf yemeklik aspir yağı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İncelenen 19 çeşit aspir tohumu arasında yağ miktarı Yenice ve Dinçer'den daha yüksek ve linoleik asitçe daha zengin çeşitler olmasına karşın, bunların, Eskişehir Zirai Araştırma Enstitüsünden yakıt üretilebilecek miktarlarda sağlanamaması araştırmanın bu bölümü için kısıtlayıcı unsur olmuştur. Trakya Önder Çiftçi Projesi kanalıyla Yenice ve Dinçer çeşitlerinin ekimini yapan üreticilerden satın alınan tohumlardan yağ, Trakya Sanayi A.Ş.'nin Çorlu tesislerinde ön öğütme ve soğukta presleme ile elde edilmiştir. Yağlara presleme sırasında karışan bir miktar tohum artığı ve küspe süzülme suretiyle giderilmiş ve başka bir rafinasyon uygulanmamıştır. Yağların hava oksijeni ile olası reaksiyonunu önlemek amacıyla azot atmosferinde depolanmalarına özen gösterilmiştir.

Transesterifikasyon reaksiyonu uygulaması için Freedman, Pryde ve Mounts'un çalışması esas alınmıştır [75]. Bu çalışmada, alkali katalizör (NaOH , NaOCH_3 veya KOH) varlığında %95 ve üzerinde ester verimi elde edebilmek için yağ:alkol mol oranının en az 1:6 olması ve reaksiyon sıcaklığının da alkolün kaynama sıcaklığı dolaylarında bulunması önerilmektedir. Deneysel çalışma için seçilen Yenice, Dinçer ve yüksek oleik aspir yağlarının ortalama molekül ağırlıkları önceden belirlenen yağ asidi bileşimlerinden faydalanılarak sırasıyla 854.7 g/molg, 833.3 g/molg ve 857.6 g/molg olarak hesaplanmıştır. Alkoliz reaksiyonu, manyetik karıştırıcılı, elektrikli ısıtıcı üzerinde 250 ml'lik üç boyunlu bir erlende gerçekleştirilmiştir. Şilifli boyunlardan biri geri soğutucu, diğerleri ise örnek almak ve kontakt termometre için kullanılmıştır. Deney sıcaklıkları $\pm 1^\circ\text{C}$ hassasiyetiyle sabit tutulmuştur. Transesterifikasyon reaksiyonu uygulamasına Yenice aspir tohum yağı ile başlanmış alkol olarak Merck marka saf metanol kullanılmıştır. Yağ/alkol karışımı önce

alkolün kaynama sıcaklığına kadar ($\sim 63^{\circ}\text{C}$) ısıtılmış bu noktada reaksiyon ortamına seri bir şekilde katalizör ilave edilmiştir.

Literatürde önerilen alkali katalizörlerden öncelikle KOH üzerinde durulmuştur. Bunun nedeni ise Graille ve arkadaşlarının önce laboratuvar sonra pilot ölçüde gerçekleştirdikleri çalışmalardır [76, 77]. Bu çalışmalarda, tarlada yağlı tohum ayrıldıktan sonra geriye kalan sap, kabuk vb. gibi artıkların yakılması ile elde edilen ve ağırlıkça %36-41 potasyum içeren küllerin transesterifikasyonda kullanılacak alkoldeki doygun çözeltisi katalizör olarak kullanılmakta ve dönüşüm veriminin yaklaşık %98 olduğu belirtilmektedir. Bu noktadan hareketle deneylerde katalizör olarak Merck marka saf KOH kullanılmış ve reaksiyon sıcaklığı literatürde önerildiği gibi metanolün kaynama sıcaklığının üzerinde, karışımda kondansasyonun ilk gözlemlendiği nokta olan $69 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 'da sabit tutulmuştur. Reaksiyonun tamamlanmasından sonra karışım oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve bir ayırma hunisine alınarak ester ürün ile gliserin fazlarına ayrılması sağlanmıştır. Ester ürün fazındaki metanol fazlası bir döner buharlaştırıcı vasıtasıyla vakum altında uzaklaştırılmış ve ester ürün rafinasyona hazır hale gelmiştir. Tekrar ayırma hunisine alınan ester ürün, önce petrol eterinde ($40-60^{\circ}\text{C}$) çözülmüş, su ilavesinden sonra glasiyal asetik asitle damla damla ortam $\text{pH}=7$ oluncaya kadar asitlendirilmiştir. Daha sonra suyla birkaç kez yıkanmış ve petrol eterli çözelti kızdırılmış susuz sodyum sülfat üzerinde kurutulduktan sonra petrol eteri vakumda ve bir döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırılmıştır.

Transesterifikasyon reaksiyonunda ana ürünler olan monoester ve gliserin yanında mono- ve digliseridler de meydana gelmektedir. Aşağıda tekrar açıklanan reaksiyonun yürüyüşü, reaksiyon sırasında belirli zaman aralıklarıyla alınan örneklerin ince yüzey kromatografisi/alev iyonizasyon detektörü kombine sistemi olan Iatroscan TH-10 MK.IV cihazında analizi ile incelenmiştir [72, 75].



Reaksiyon ortamından belirli aralıklarla alınan 1 ml hacmindeki

örnekler önceden içlerine 1 ml soğuk su konulmak suretiyle hazırlanmış deney tüplerine alınmış ve bu şekilde reaksiyonun ani olarak durması sağlanmıştır. Daha sonra santrifüjlenen örnekler bileşimleri 3.0 mg örnek/ml çözücü olacak şekilde kloroformda çözülmüştür. Bu şekilde hazırlanan çözeltiler chromarod S111 tipi mikrotöz silika, jel kaplanmış, özel çubuklar üzerine 1.6 μ l örnek/çubuk olacak şekilde otomatik damlatıcı (Sample spotter Model 3200/15-01) ile uygulanmıştır. Kromatografi koşullarının ve yürütücü sistemin seçimi için literatürde trigliserid, mono- ve digliserid, yağ asitleri ve metil esterler için önerilen ince yüzey kromatografisi ve ince yüzey/alev iyonizasyon detektörü kombine sistemi çalışma şartları birlikte değerlendirilmiş, en iyi kromatografik ayırımların elde edildiği koşullar tespit edilmiştir [115, 116]. Uygulanan kromatografi çalışma koşulları ve seçilen yürütücü sistem aşağıda verilmiştir:

Örnek hacmi	: 1.6 μ l
Örnek bileşimi	: 3 mg örnek/ml kloroform
Yürütücü sistem	: Petrol eteri:Dietil eter:Asetik Asit
	70 : 30 : 2
Yürütme süresi	: 20 dakika
Kurutma sistemi	: Ortam sıcaklığında 5 dakika, 110°C'deki havaalı e- tütünde 5 dakika

Bu koşullar uygulandıktan sonra çubuklar özel çerçeveleri ile cihaza yerleştirilmiştir. Alev iyonizasyon detektörü 160 ml hava/dak. ve 2000 ml H₂/dak. şartlarında çalışmaktadır. Üretilen sinyaller Iatroorder TC-11 cihazında pik alanlarının hesaplanması yöntemi ile değerlendirilmiş ve elde edilen kromatogramlardan ester verimi saptanmıştır.

3.3.1. Transesterifikasyon Reaksiyonu Koşullarının Belirlenmesi

Bu bölümde transesterifikasyon reaksiyonunun yürüyüşünde

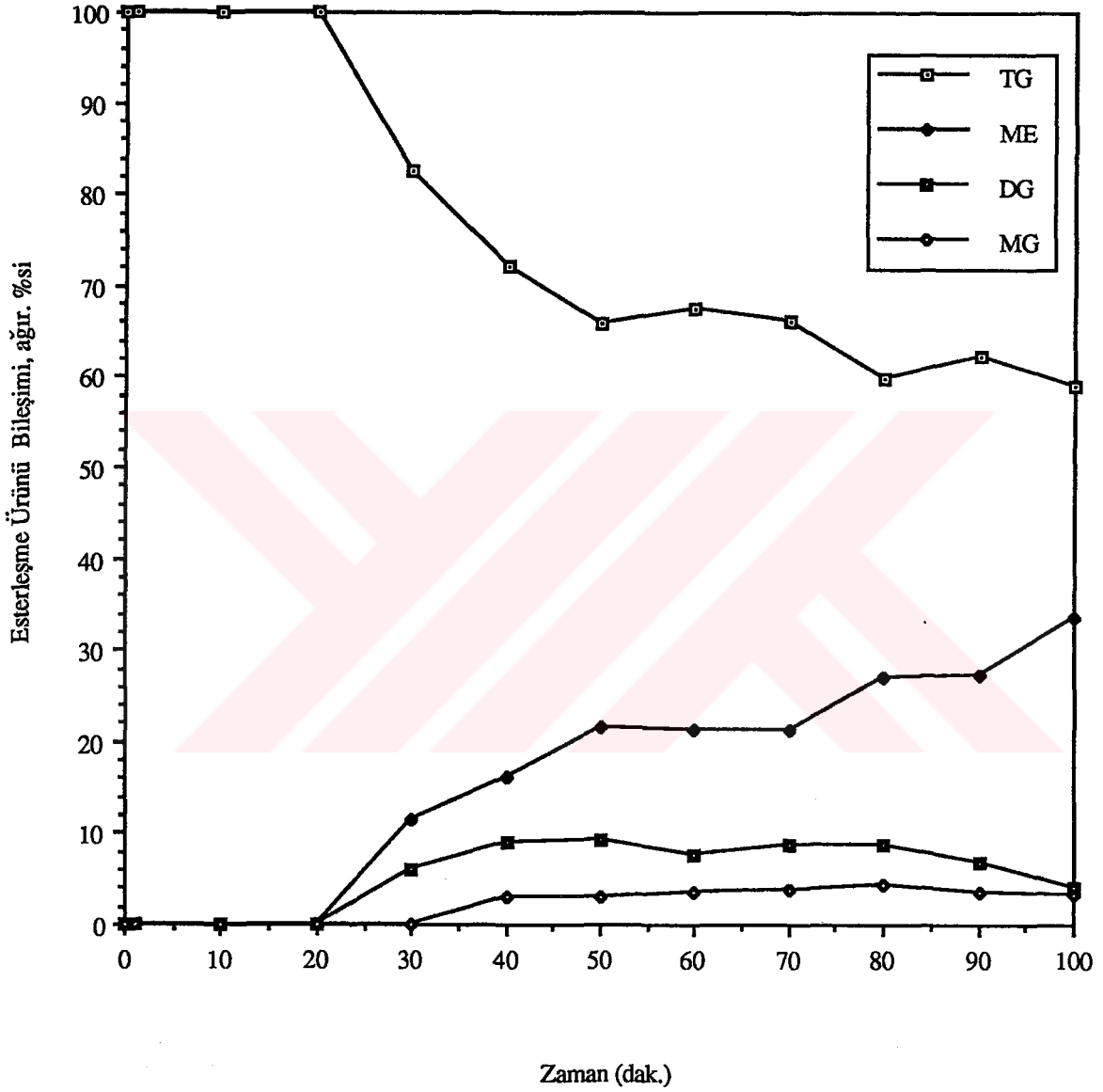
1. Yağ/alkol mol oranı,
2. Sıcaklık,

3. Katalizör cins ve miktarı gibi faktörlerin etkisi incelenmiştir.

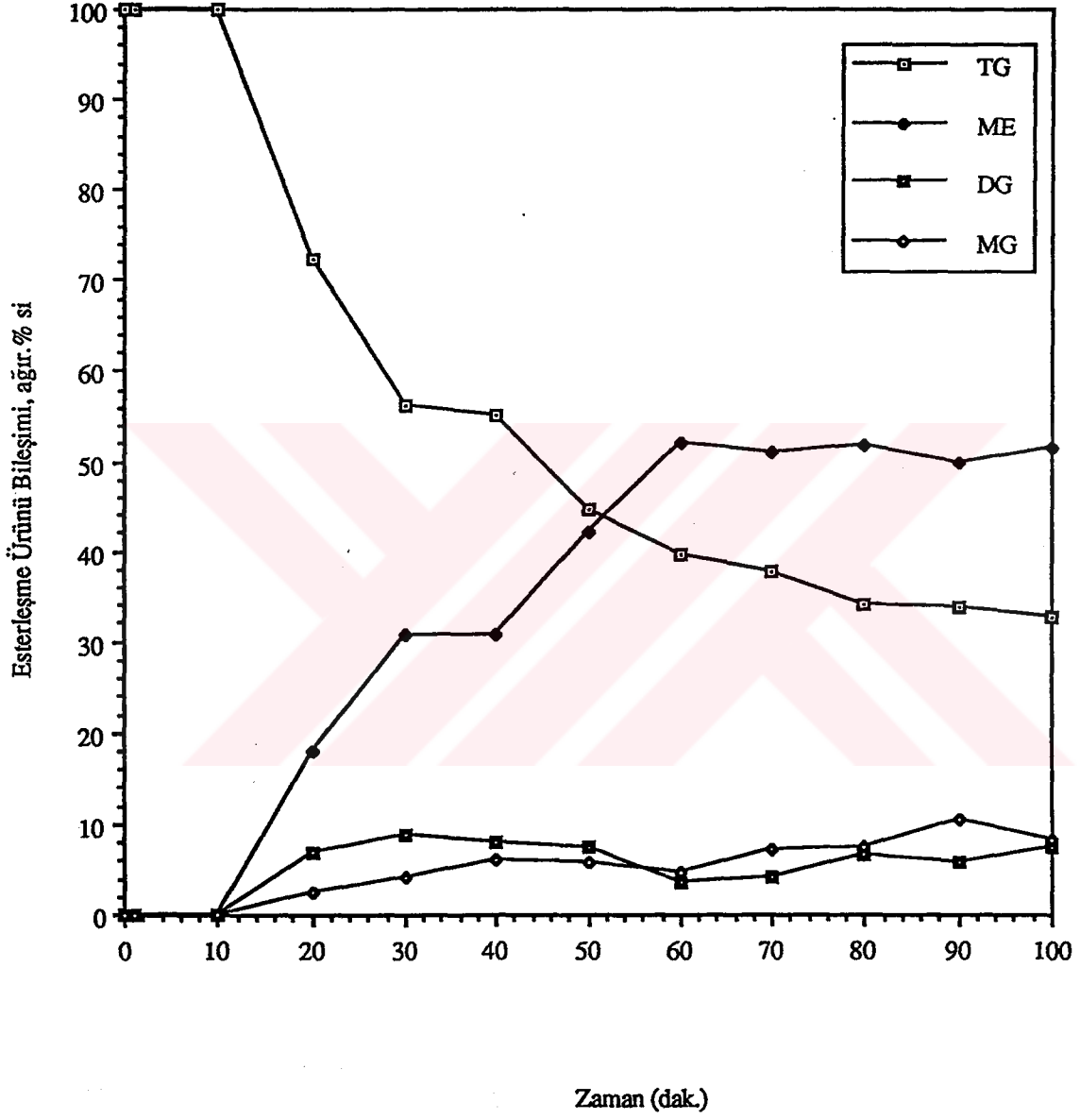
3.3.1.1. Yağ/Alkol Mol Oranının Esterleşme Reaksiyonuna Etkisi

Ester verimi üzerinde etkili değişkenlerden en önemlisi transesterifikasyon reaksiyonunun gerçekleştirildiği bitkisel yağ/alkol mol oranıdır. Bu reaksiyon stokiometrik olarak (1:3) (Yağ:Alkol) mol oranında meydana gelir. Reaktanlardan birindeki artış, tersinir bir reaksiyon olan transesterifikasyon reaksiyonunu esterleşme yönünde olumlu etkiler. Yağ/alkol mol oranının etkisini incelemek için, Yenice aspir tohum yağı ile yürütülen deneyler sırası ile 1:3, 1:4, 1:5, 1:6 ve 1:7 mol oranları ile $69 \pm 1^\circ\text{C}$ sıcaklıkta ve yağın ağırlıkça %1'i kadar KOH katalizör varlığında incelenmiştir. Değişen yağ/alkol mol oranlarıyla uygulanan transesterifikasyon reaksiyonunun yürüyüşü, esterleşme ürünü bileşimlerinin, tri-, di- ve monogliseridlerin değişimi Şekil 3-2, 3-3, 3-4, 3-5 ve 3-6'da yer almaktadır.

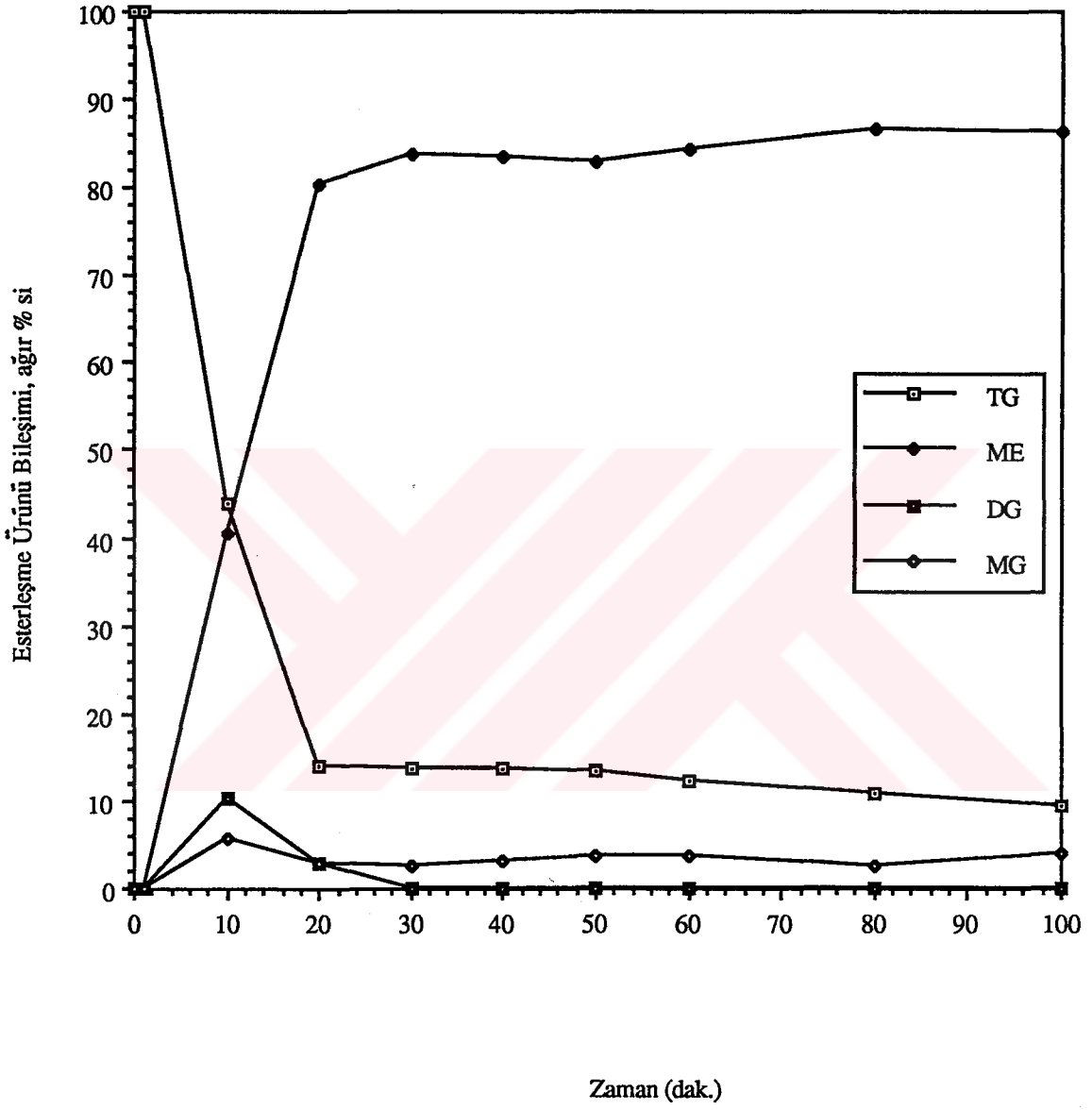
Herbir mol oranı için deneyler 100 dakika süre ile yapılmış ancak 1:7 yağ/alkol mol oranında ester veriminin ilk 22 dakikada maksimuma ulaştığı belirlendikten sonra bu deney, daha sık zaman aralıklarıyla örnek alınarak tekrarlanmıştır. Böylece, bu mol oranında ilk 16 dakikada trigliseridin yaklaşık %98.5 oranında dönüştüğünü tespit etmek mümkün olmuştur (Bkz. Şekil 3-6). Bundan sonraki dakikalar için ortamdaki trigliserid miktarı analiz cihazı ölçüm hassasiyet sınırları dışında kalmaktadır. Böylece, alkol oranındaki artışın metil ester miktarında artışa yani esterleşme veriminin yükselmesine neden olduğu görülmektedir. Şekil 3-7 çeşitli yağ/alkol mol oranları için elde edilen esterleşme verimlerinin karşılaştırılmasını göstermektedir. Buna göre, 1:5 ve 1:6 yağ/alkol mol oranları, için reaksiyonun 20. dakikasında esterleşme verimi yaklaşık %80, civarında iken 1:7 yağ/alkol mol oranı ile yürütülen reaksiyonda 8 dakika sonra %85.24 ester verimi elde edilmiştir. Bu verim 16 dakika sonra %97'ye yükselmiş, reaksiyonun 22. dakikasında ise %98.58'lik maksimum verim elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre incelenen koşullarda transesterifikasyon reaksiyonu için en uygun yağ/alkol mol oranı 1:7 olarak belirlenmiştir.



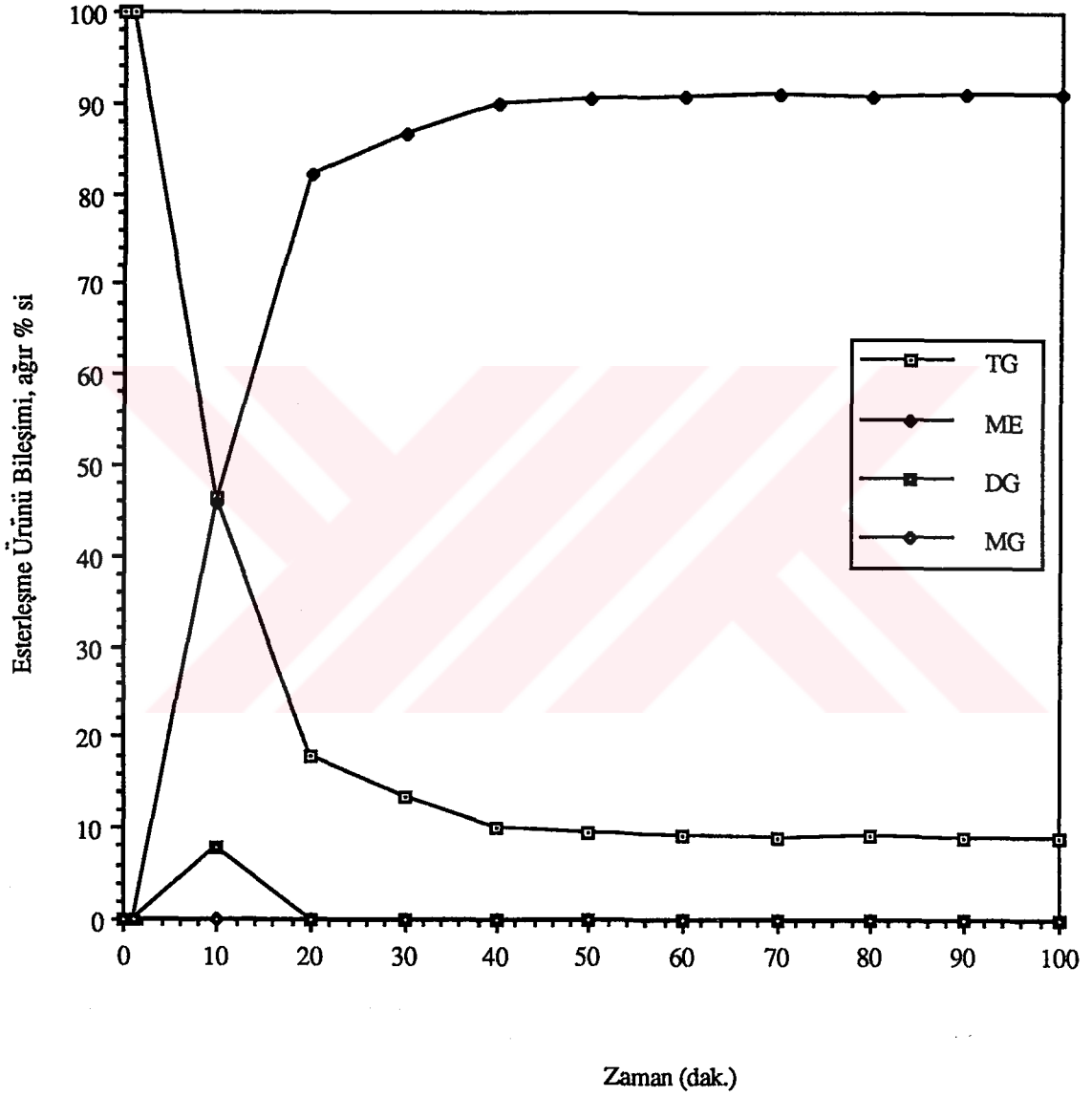
Şekil 3-2 Transesterifikasyon Esterleşme Ürünü Bileşiminin Zamana Göre Değişimi
(Yağ/Alkol mol oranı:1/3)



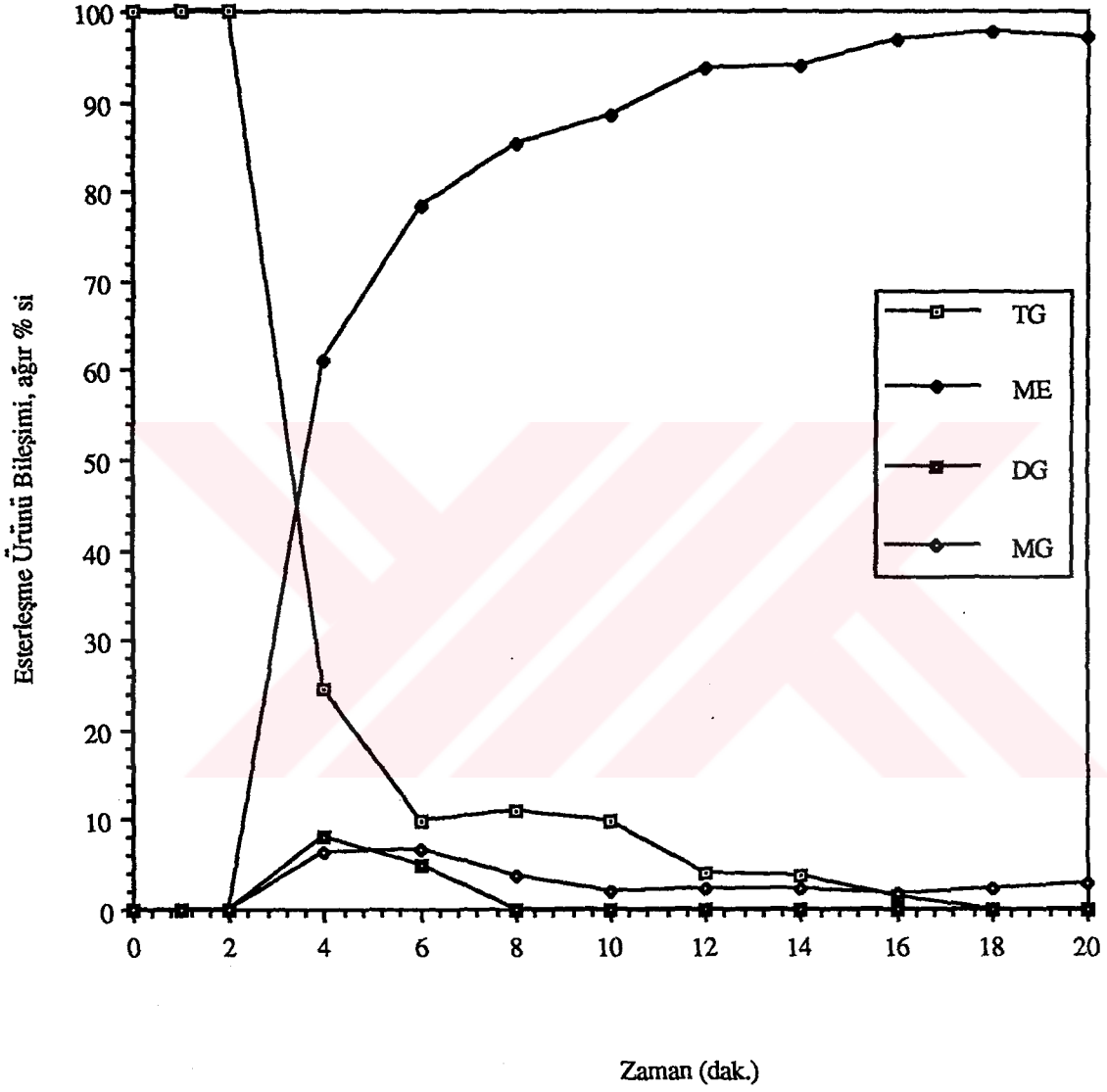
Şekil 3-3 Transesterifikasyon Esterleşme Ürünü Bileşiminin Zamana Göre Değişimi.
(Yağ/Alkol mol oranı:1/4)



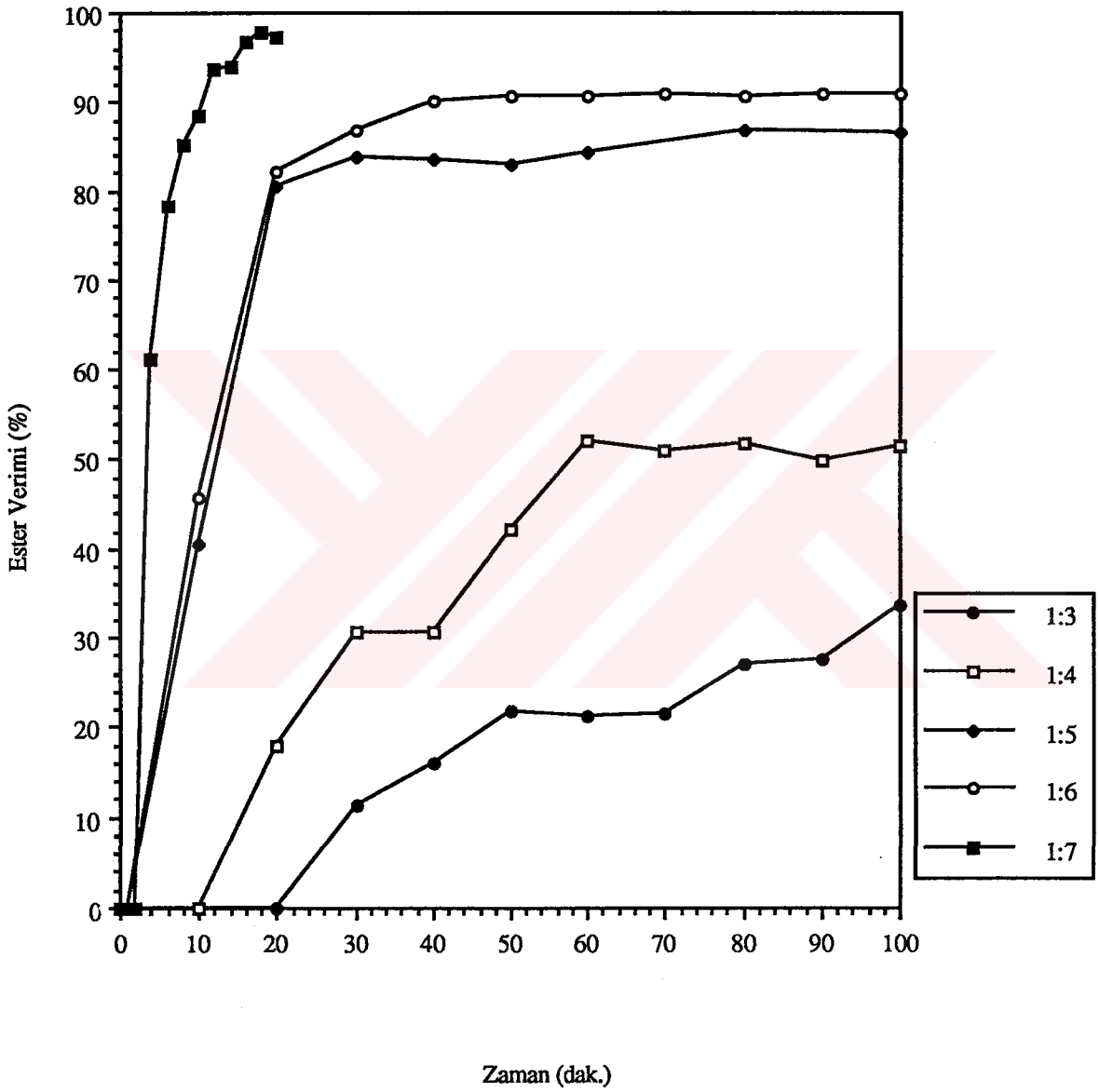
Şekil 3-4 Transesterifikasyon Esterleşme Ürünü Bileşiminin Zamana Göre Değişimi.
(Yağ/Alkol mol oranı:1/5)



Şekil 3-5 Transesterifikasyon Esterleşme Ürünü Bileşiminin Zamana Göre Değişimi.
(Yağ/Alkol mol oranı:1/6)



Şekil 3-6 Transesterifikasyon Esterleşme Ürünü Bileşiminin Zamana Göre Değişimi
(Yağ/Alkol mol oranı:1/7)



Şekil 3-7 Çeşitli Yağ/Alkol Oranlarında Ester Veriminin Değişimi.

3.3.1.2. Katalizör Miktar ve Cinsinin Esterleşme Reaksiyonuna Etkisi

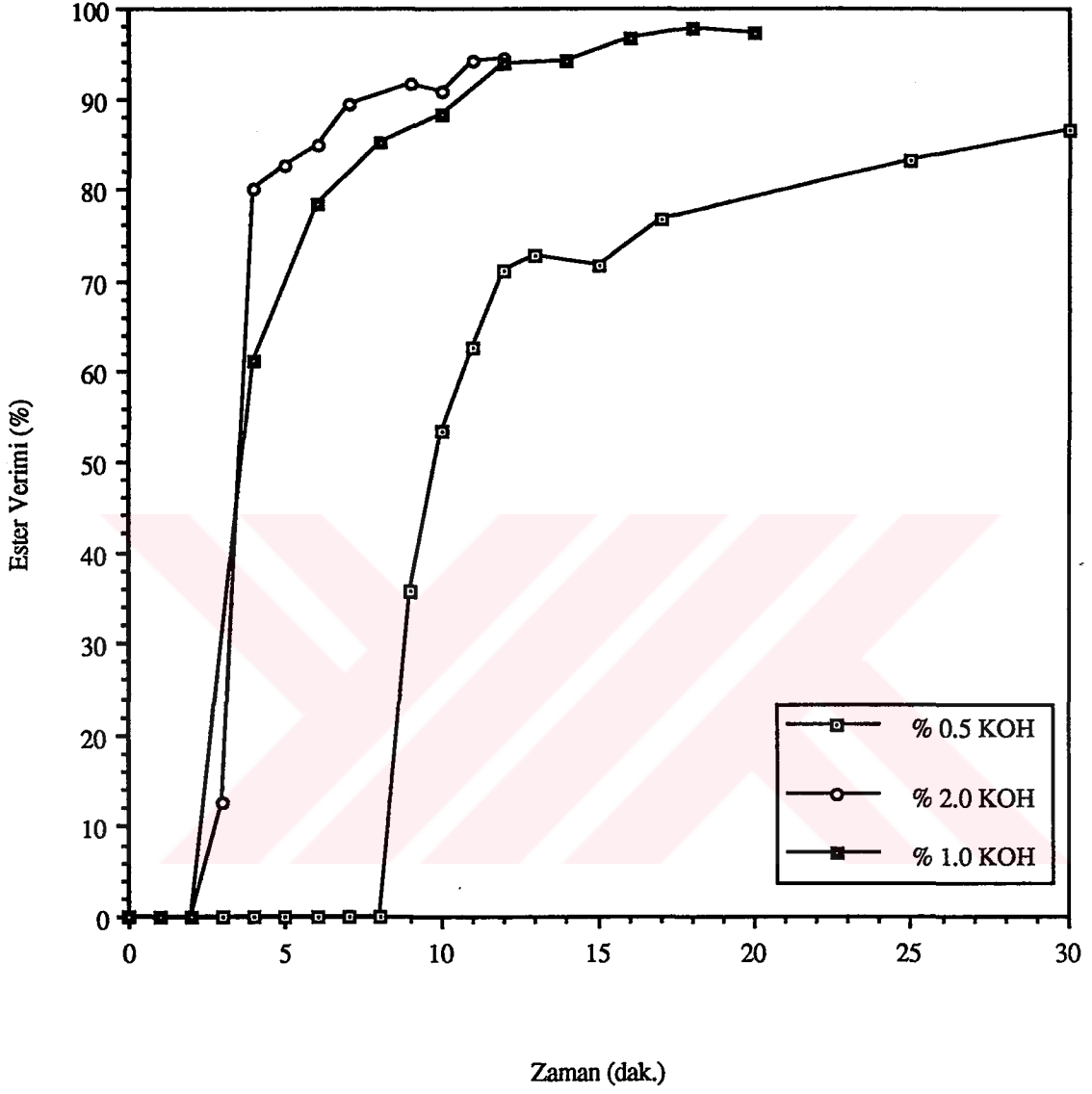
Bu bölümde, transesterifikasyon reaksiyonu katalizörü olarak seçilip denenen KOH miktarı ile KOH ve NaOH'ın katalizör olarak kullanılmasının ester verimi üzerine etkisi incelenmiştir. Transesterifikasyon reaksiyonları, KOH miktarı değişiminin ester verimine etkisinin incelendiği deneylerde 1:7 yağ/alkol mol oranı, $69 \pm 1^\circ\text{C}$ sıcaklık koşullarında gerçekleştirilmiş ve herbir katalizör miktarı için trigliserid dönüşümünün maksimuma ulaştığı süreler Iatroscan analizleri ile belirlenmiştir. B. Freedman'ın çalışması esas alınarak yağın ağırlıkça %1.0'i kadar katalizörle gerçekleştirilen deneylere daha sonra bu miktarın yarısı (%0.5) ve iki katı (%2.0), KOH kullanılarak devam edilmiştir. Tablo 3-5'de seçilen üç katalizör miktarının esterleşme ürünü bileşimine etkisi yer almaktadır. Bu tabloda yeralan bileşimler karşılaştırıldığında, kullanılan KOH miktarındaki artışın, ester ürün bileşimindeki metilester miktarının dolayısı ile esterleşme veriminin daha kısa bir reaksiyon süresinde artışına neden olduğu görülmektedir. Örneğin %0.5 KOH miktarı ile 10. dakikada ulaşılan ester verimi %53.28 iken aynı süre de %1.0 KOH miktarı ile elde edilen verim %88.30 ve %2.0 KOH miktarı ile de %90.60'dır. Yağın ağırlıkça %0.5'i kadar KOH katalizör olarak kullanıldığında 30. dakikada verimin %87 civarında olduğu görülmektedir. Sürenin, %1.0 KOH ile sağlanan dönüşüme göre uzunluğu göz önüne alınarak bu reaksiyona 30 dakikadan fazla devam edilmemiştir. %2.0 KOH miktarında ise reaksiyon hızının daha yüksek olduğu, daha yüksek dönüşümlere kısa sürede ulaşıldığı görülmektedir. Ancak bu katalizör miktarında metil ester verimi 12. dakikada ulaştığı %94 değerinde sabit kalmış ve yine bu dakikada ortamda dönüşmeyen trigliserid kalmadığı, reaksiyonun monogliserid $\neq$ metil ester şeklinde sürdüğü gözlenmiştir. Amacımızın, en uygun koşullarda ve mümkün olduğunca ekonomik olarak metil ester üretmek olduğu göz önüne alınarak 16 dakikada %97 verimin elde edildiği %1.0 katalizör miktarı en uygun miktar olarak seçilmiştir. Şekil 3-8 katalizör miktar değişiminin ester veriminde etkisini göstermektedir. Amaca en uygun katalizör miktarının

Tablo 3-5 KOH Miktarının Esterleşme Ürünü Bileşimine Etkisi.

Katalizör Miktarı (%)	Süre (dak)	Esterleşme Ürünü Bileşimi (%)			
		Trigliserid	Metilester	Digliseridler	Monogliseridler
0.5	1	100.00	-	-	-
	4	100.00	-	-	-
	8	100.00	-	-	-
	9	44.96	35.72	11.42	7.90
	10	29.38	53.28	9.22	8.12
	11	22.12	62.53	7.35	8.00
	12	17.93	71.19	3.60	7.27
	13	15.41	72.63	6.08	5.88
	15	18.54	71.70	5.85	3.91
	17	18.75	76.56	3.13	1.56
	25	15.20	83.20	1.60	-
	30	13.43	86.57	-	-
1.0	1	100.00	-	-	-
	2	100.00	-	-	-
	4	24.57	61.10	7.96	6.32
	6	9.86	78.32	5.04	6.73
	8	10.95	85.24	-	3.81
	10	9.76	88.30	-	1.94
	12	3.93	93.71	-	2.36
	14	3.67	94.04	-	2.29
	16	1.55	96.72	-	1.73
	18	-	97.69	-	2.31
	20	-	97.12	-	2.88
	22	-	98.58	-	1.42

Tablo 3-5 (devam)

2.0	1	100.00	-	-	-	-
	2	100.00	-	-	-	-
	3	77.05	12.65	8.20	2.10	2.10
	4	11.35	79.97	7.00	1.68	2.10
	5	12.63	82.64	2.63	2.10	2.69
	6	12.56	84.75	-	1.49	2.33
	7	9.29	89.21	-	4.20	3.21
	9	6.20	91.47	-	5.56	5.52
	10	5.20	90.60	-	-	-
	11	2.59	94.20	-	-	-
	12	-	94.43	-	-	-
	14	-	94.48	-	-	-



Şekil 3-8 Katalizör Miktarı Değişiminin Ester Verimine Etkisi.

yağın ağırlıkça %1.0'i olduğu saptandıktan sonra bu kez KOH ve NaOH'in katalitik etkilerini karşılaştırmak için bir seri deney yapılmıştır. Deneyler 1:7 yağ/alkol mol oranında, $69 \pm 1^{\circ}\text{C}$ reaksiyon sıcaklığında ve yağın ağırlıkça %1.0'i kadar KOH ve NaOH kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 3-9 ester verimlerinin katalizör türü ve zamana göre değişimini karşılaştırmalı olarak göstermektedir. %1.0 NaOH kullanıldığında ancak 35 dakikada %87 verime ulaşılabilirdiği halde %1.0 KOH ile 16 dakikada %97 verim sağlanabilmektedir. Bu nedenle reaksiyon için KOH'ın daha uygun bir katalizör olduğuna karar verilmiştir.

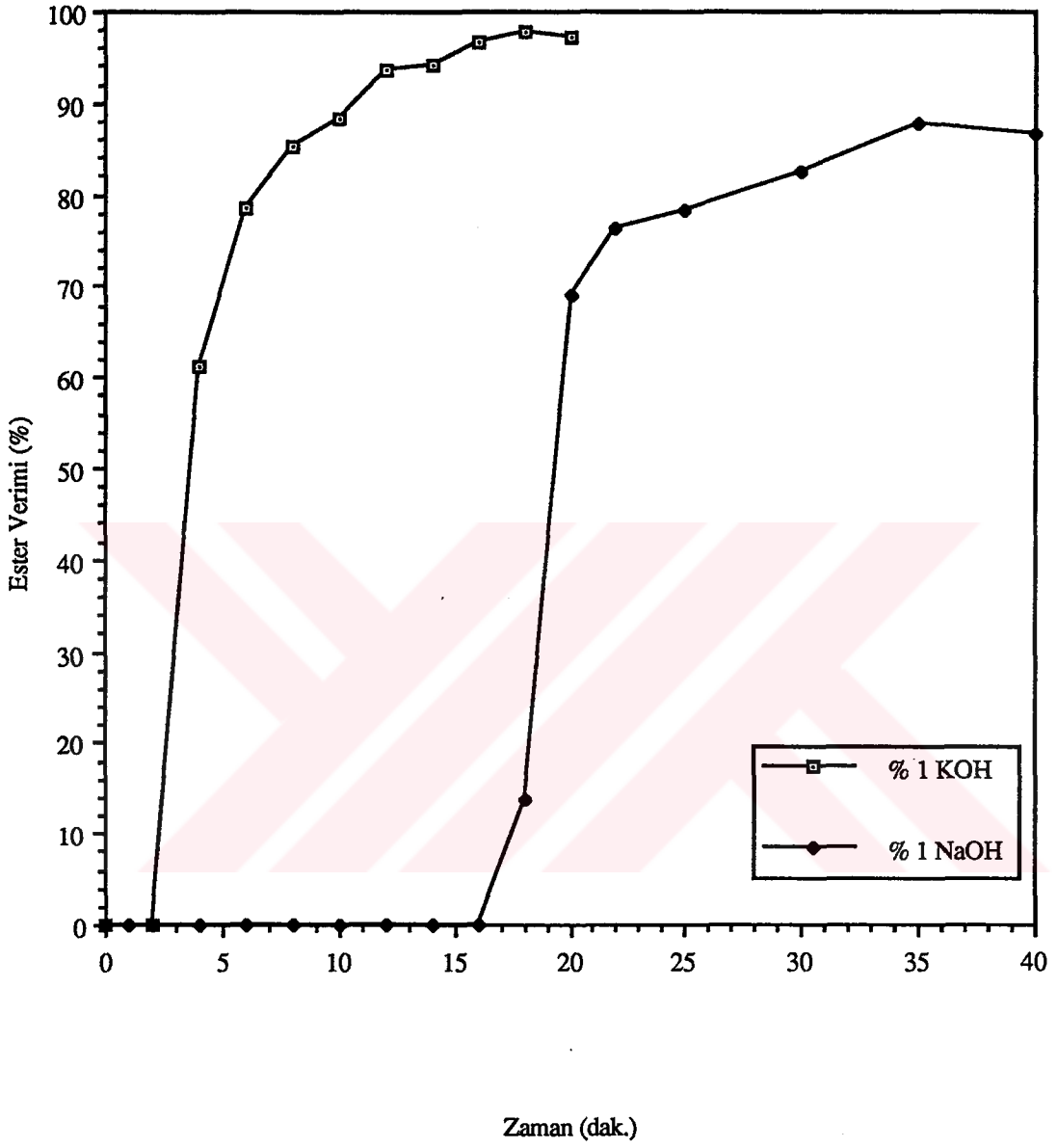
3.3.1.3. Sıcaklık Değişiminin Esterleşme Reaksiyonuna Etkisi

Alkoliz reaksiyonunda, reaksiyon sıcaklığının ester verimine etkisini göstermek amacı ile yapılan deneylerde Bölüm 3.3.1.1 ve Bölüm 3.3.1.2'de tespit edilen,

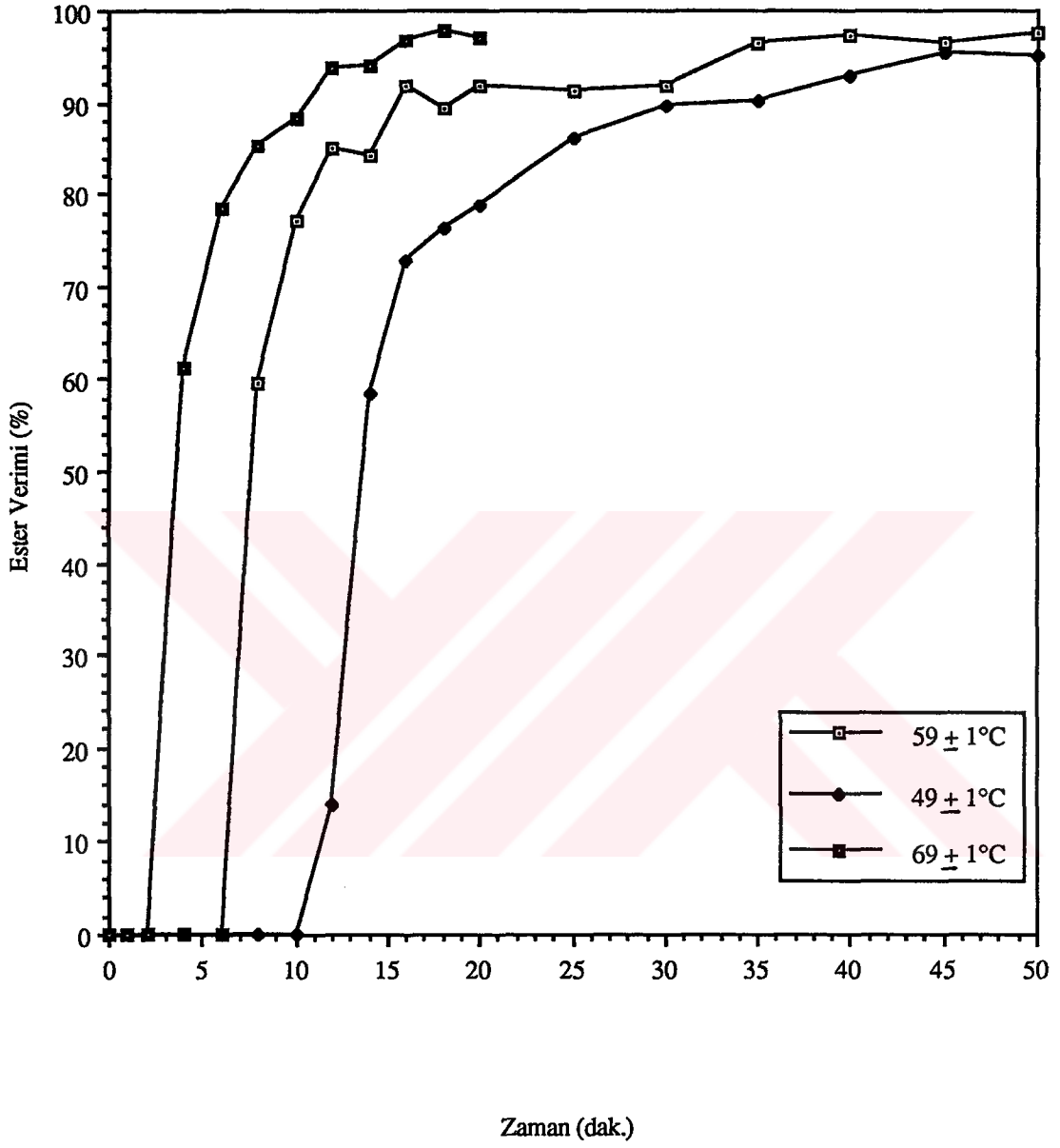
Yağ/Alkol mol oranı : 1:7

Katalizör Miktarı ve türü : %1.0 KOH

koşulları esas alınmış, sıcaklıkların değiştirilmesinin metilester verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Şekil 3-10 49 , 59, 69 $^{\circ}\text{C}$ reaksiyon sıcaklıklarında ester veriminin zamana karşı değişimini göstermektedir. Görüldüğü gibi sıcaklık artışı verimi olumlu yönde etkilemekte ve $69 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 'ta en kısa reaksiyon süresi ile trigliseridin tamamının dönüşmesi sağlanmaktadır. Böylece Yenice aspir tohum yağı kullanılarak yapılan deneylerde adım adım belirlenen transesterifikasyon reaksiyonu koşulları 1:7 yağ/alkol (MeOH) mol oranı, $69 \pm 1^{\circ}\text{C}$ reaksiyon sıcaklığı, 18 dakika reaksiyon süresi ve yağın ağırlıkça %1.0'i kadar KOH katalizör olarak özetlenebilir.



Şekil 3-9 Katalizör Türü Değişiminin Ester Verimine Etkisi.



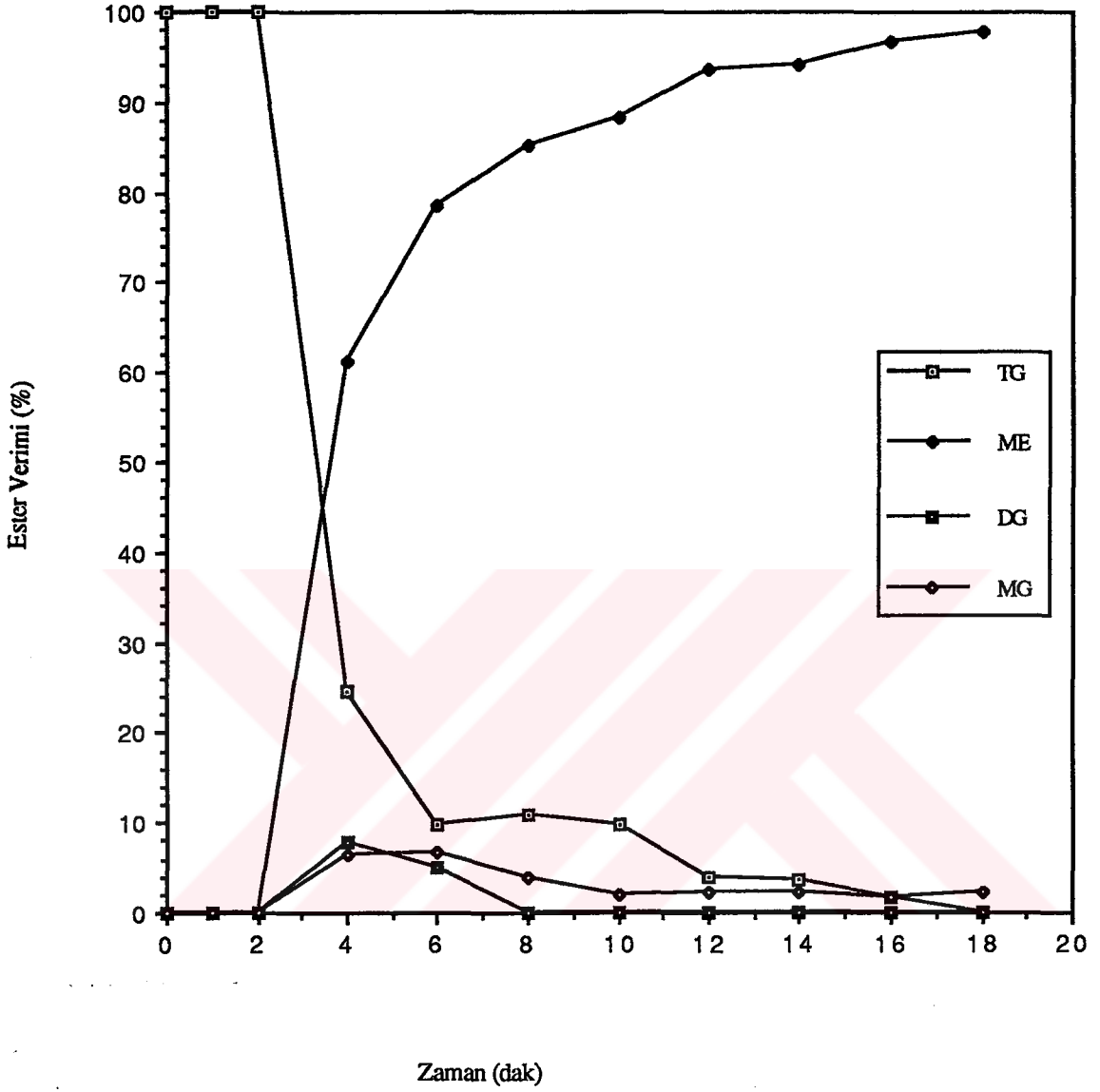
Şekil 3-10 Sıcaklık Değişiminin Ester Verimine Etkisi.

3.3.2. Aspir Tohum Yağı Cinsinin Transesterifikasyon Reaksiyonuna Etkisi

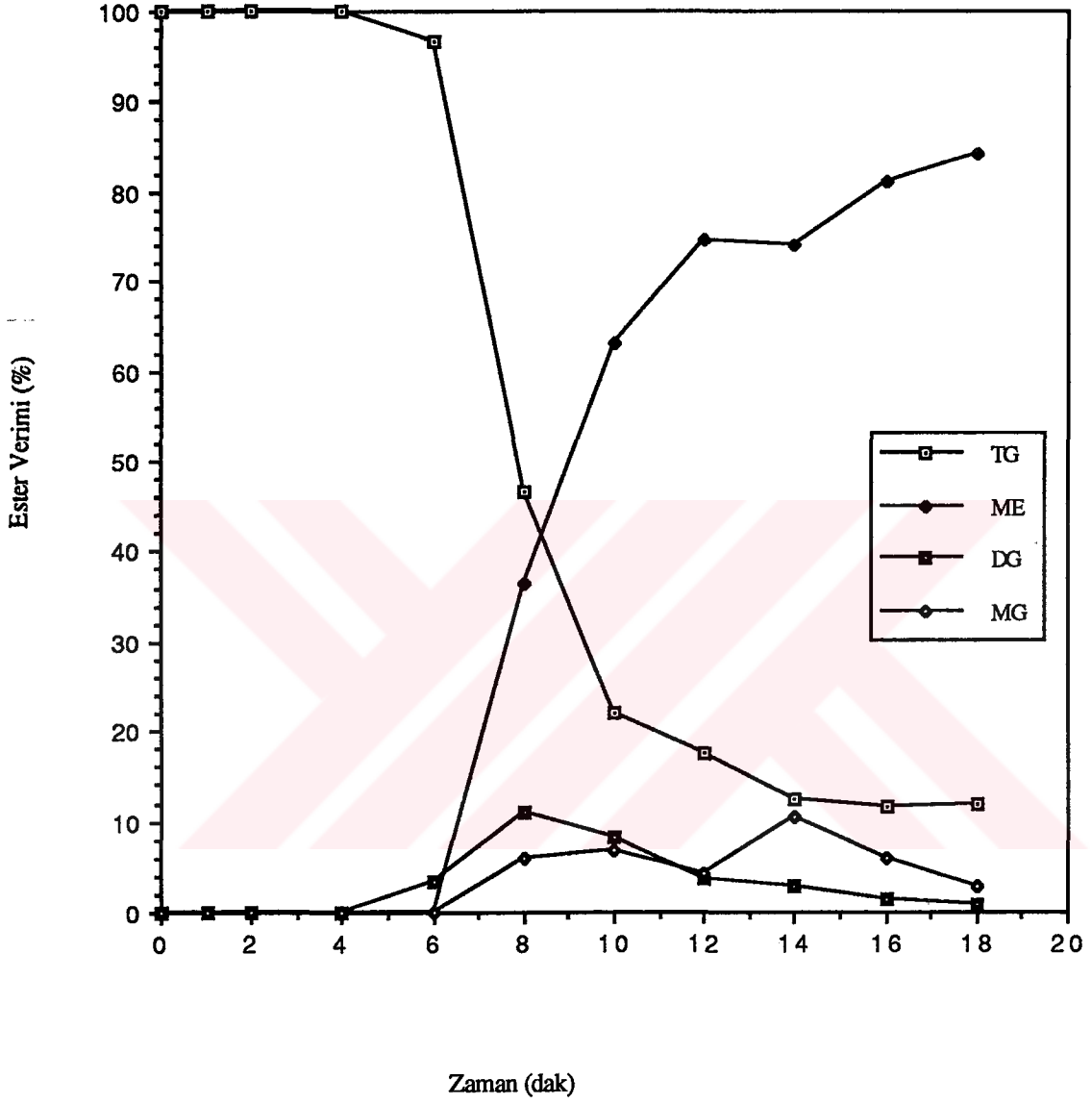
Çalışmanın bu bölümünde, yağ cinsinin reaksiyona etkisini incelemek amacı ile Bölüm 3.3.1'de belirlenen koşullarda dört farklı aspir tohum yağı örneğine metanol ile transesterifikasyon reaksiyonu uygulanmıştır.

Yenice, Dinçer, 5.154.2 (yüksek oleik) aspir tohum yağları ile İsviçre (Cenevre) kökenli, saflor marka, rafine, yemeklik aspir tohum yağı esterleşme ürünleri bileşimlerinin reaksiyon süresine bağlı olarak değişimleri Şekil 3-11, 3-12, 3-13 ve 3-14 de, ester verimlerinin değişimleri ise karşılaştırmalı olarak Şekil 3-15'de açıklanmıştır. Görüldüğü gibi yağların trigliserid miktarı zamanla hızla azalırken monoester verimi hızla artmaktadır. Tüm deneylerde ana ürün monoester yanında mono- ve digliseridler de oluşmaktadır. Ancak yağın cinsine bağlı olarak reaksiyonun ilk 8 dakikasında yaklaşık maksimum %10 kadar digliserid ve daha az miktarlarda monogliserid olduğu, sürenin ilerlemesi ile digliserid miktarının analiz cihazı ölçüm hassasiyet sınırları dışında kalan çok düşük bir değere, monogliserid miktarının yaklaşık %2 civarına düştüğü gözlenmiştir.

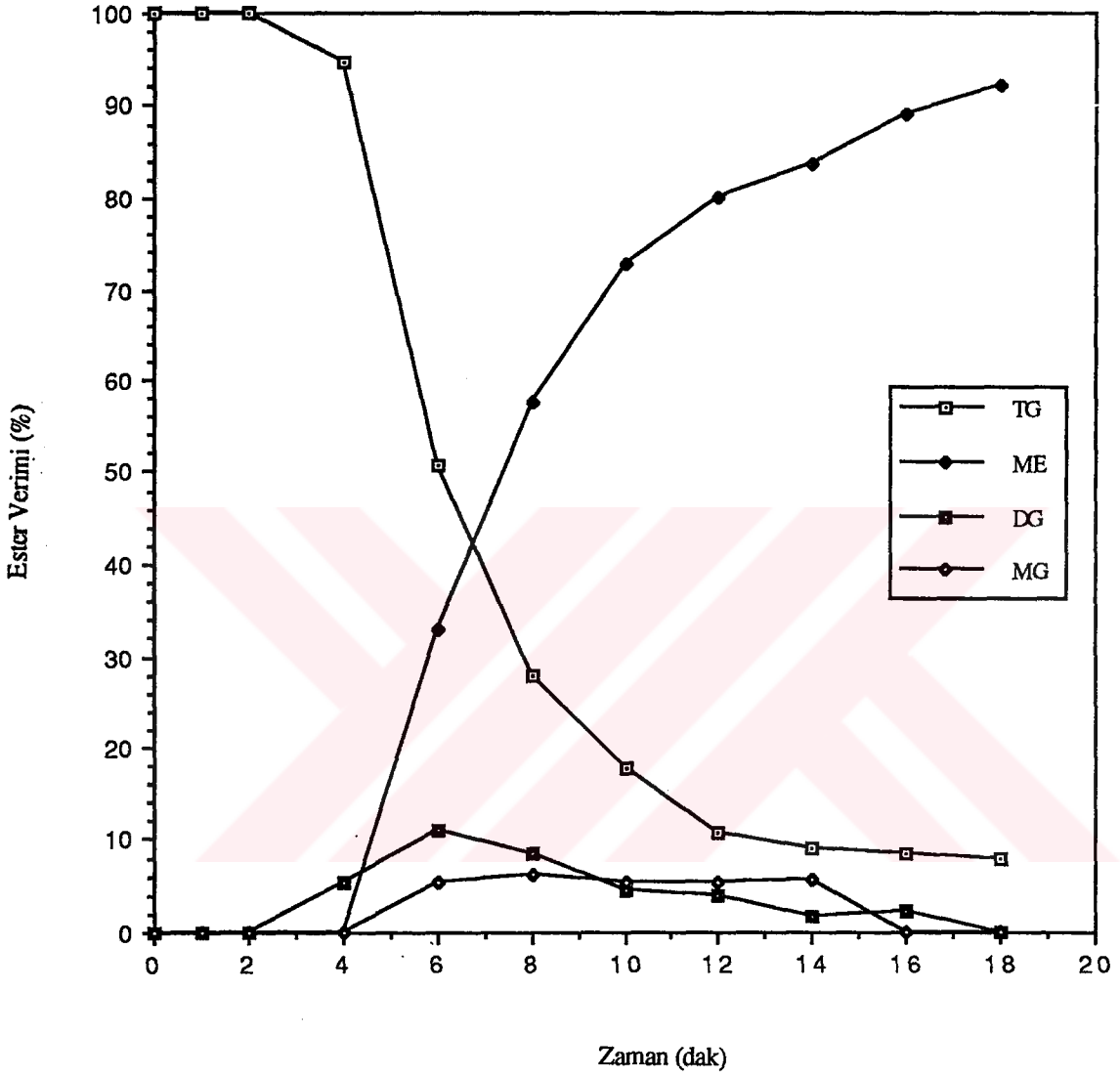
Gıda amacı ile kullanılmak üzere hazırlanan ve rafine bir yağ olan saflor ile yürütülen deneylerde monoester oluşumu en hızlı bir şekilde meydana gelmektedir. Yenice aspir tohum yağı transesterifikasyon reaksiyonunda da monoester verimi yaklaşık aynı hızla maksimum değere ulaşırken 5.154.2 (yüksek oleik) ve Dinçer aspir tohum yağlarından monoester oluşumu daha yavaş gerçekleşmektedir. Dinçer aspir tohum yağıyla monoester oluşumunun daha yavaş yürümesi bu yağın yüksek asit değeri (4.4) ile açıklanabilir. Literatürde de gös-



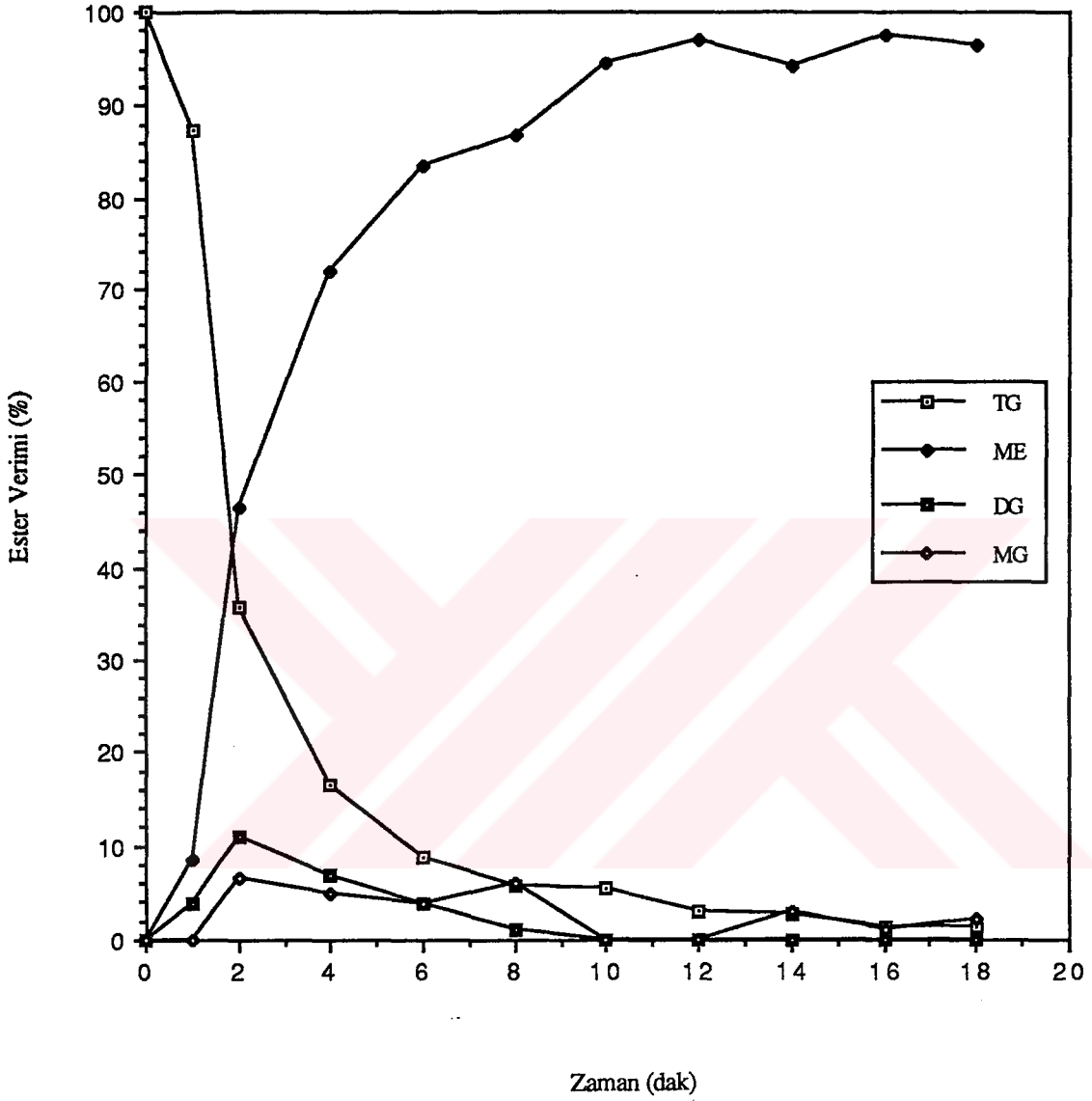
Şekil 3-11 Yenice Aspir Tohum Yağı Esterleşme Ürünü Bileşiminin Zamana Göre Değişimi.



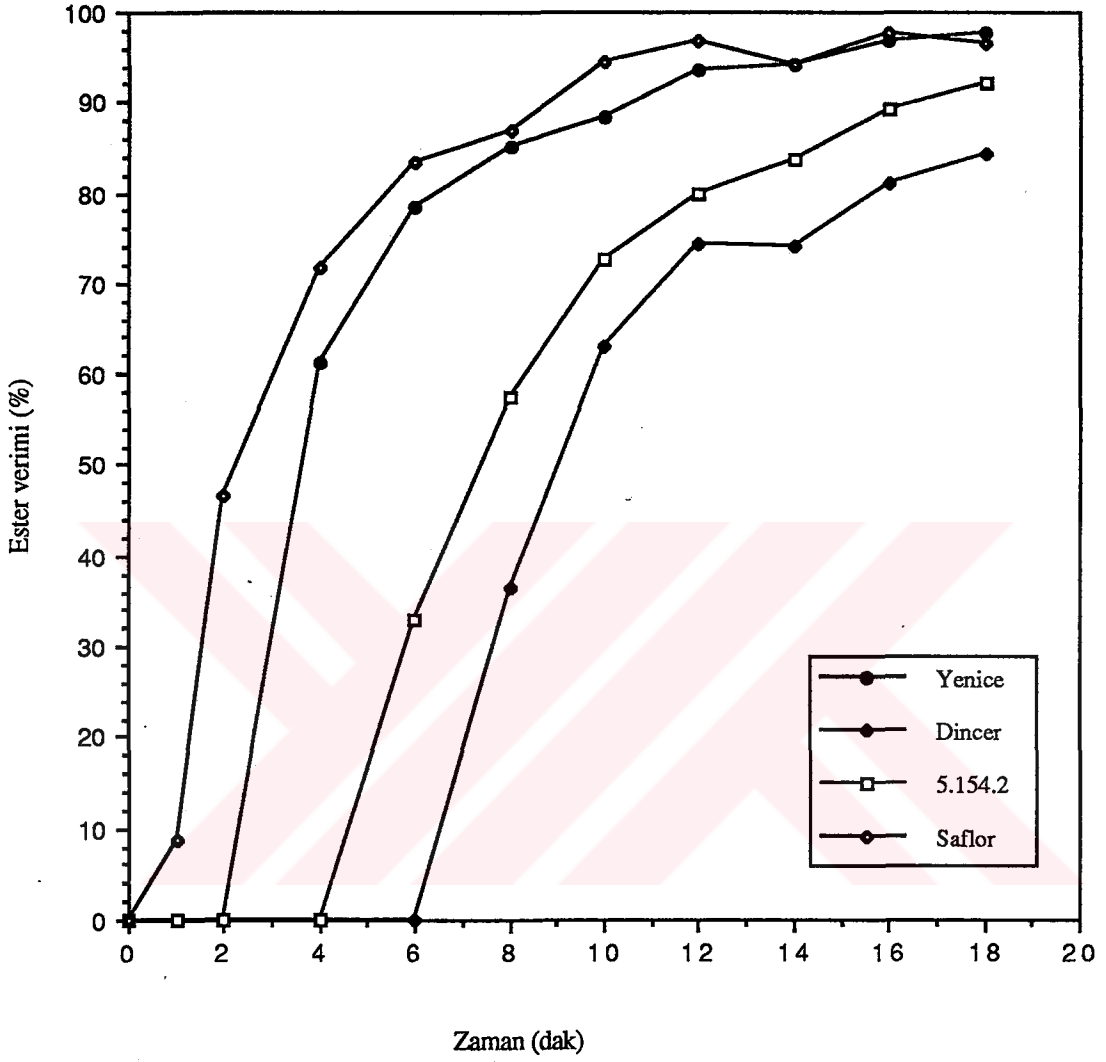
Şekil 3-12 Dınçer Aspir Tohum Yağı Esterleşme Ürünü Bileşiminin Zamana Göre Değişimi.



Şekil 3-13 5.154.2 Aspir Tohum Yağı Esterleşme Ürünü Bileşiminin Zamana Göre Değişimi.



Şekil 3-14 Saflor Aspir Tohum Yağı Esterleşme Ürünü Bileşiminin Zamanına Göre Değişimi.



Şekil 3-15 Dört Farklı Aspir Tohum Yağı İçin Ester Veriminin Karşılaştırılması.

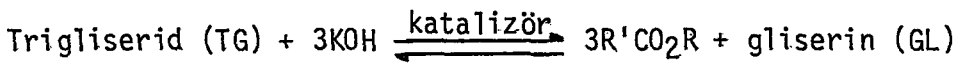
terildiği gibi, asit değeri yüksek (serbest asit > %1.0) olan yağlar ile alkali katalizör kullanıldığında katalizörün etkisi sabun oluşumu nedeni ile azalmaktadır [72]. Ancak Yenice aspir tohum yağının 5.154.2 (yüksek oleik) aspir tohum yağı ile hemen aynı asit değerine sahip olmasına karşın daha hızlı dönüşmesi yağ bileşiminin de monoester oluşumunda etkili olabileceğini düşündürmektedir.

3.3.3. Transesterifikasyon Reaksiyonu İçin Kinetik Çalışma [117, 118, 119]

Bu bölümde Yenice aspir tohum yağı-metanol transesterifikasyon reaksiyonu için belirlenen:

Süre	: 18 dakika
Katalizör	: KOH, yağın ağırlıkça %1'i kadar
Yağ/alkol miktarı	: 1/7 Yağ/alkol mol oranı
Sıcaklık	: $69 \pm 1^{\circ}\text{C}$

optimum koşullarında, trigliseridin,



metil estere dönüşüm reaksiyon kinetiği incelenmiştir. Bu dönüşüm için reaksiyon hızı, alkol fazlası ile çalışıldığı için,

- r : reaksiyon hızı
- k : reaksiyon hız sabiti
- C_A : Trigliserid konsantrasyonu
- n : reaksiyon mertebesi değerleri ile

$-r = kC_A^n$ şeklinde belirtilebilir. Bu eşitlikten hız ifadesi;

$-r = -dC_A/dt$ eşitliği de kullanılarak

$-dC_A/dt = kC_A^n$ ve $n=1$ için

$$-dC_A/dt = kC_A \rightarrow -dC_A/C_A = kdt$$

$$-\int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = k \int_0^t dt$$

$$-\ln\left(\frac{C_A}{C_{A_0}}\right) = kt$$

$$-\ln C_A + \ln C_{A_0} = kt$$

$$\ln C_{A_0} - \ln C_A = kt$$

$$\ln\left(\frac{C_{A_0}}{C_A}\right) = kt \text{ şeklinde elde edilir.}$$

Bu denklemde $C_A = C_{A_0}(1-x)$ değeri konulduğunda,

$$\ln \frac{C_{A_0}}{C_{A_0}(1-x)} = kt$$

$$\ln \left(\frac{1}{1-x} \right) = kt \quad (1)$$

ifadesi x =dönüşüm (%) değerine bağlı olmak üzere elde edilir. Aynı şekilde, reaksiyon hız ifadesinde reaksiyon mertebesi $n \neq 1$ kabul edildiğinde:

$$-\frac{dC_A}{C_A^n} = k dt$$

$$-\int_{C_{Ao}}^{C_A} C_A^{-n} dC_A = k \int_0^t dt$$

$$-\left(\frac{C_A^{-n+1}}{-n+1} \right) \Big|_{C_{Ao}}^{C_A} = kt$$

$$\frac{C_A^{-n+1}}{-n+1} \Big|_{C_{Ao}}^{C_A} = kt$$

$$\frac{C_A^{-(n-1)}}{-n+1} \Big|_{C_{Ao}}^{C_A} = kt$$

$$\frac{1}{n-1} \cdot \frac{1}{C_A^{n-1}} \Big|_{C_{Ao}}^{C_A} = kt$$

$$\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{C_A^{n-1}} - \frac{1}{C_{Ao}^{n-1}} \right] = kt \text{ eşitliği ve}$$

$C_A = C_{Ao}(1-x)$ eşitliği kullanıldığında da

$$\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{C_{Ao}^{n-1} (1-x)^{n-1}} - \frac{1}{C_{Ao}^{n-1}} \right] = kt$$

ve

$$\frac{1}{n-1} \cdot \frac{1}{C_{Ao}^{n-1}} \left[\frac{1}{(1-x)^{n-1}} - 1 \right] = kt \text{ hız denklemi yazılabilir (2).}$$

Deneysel çalışma ile belirlenen optimum transesterifikasyon reaksiyonu koşullarında ($T=69 \pm 1^{\circ}\text{C}$); Iatroscan TLC/F10 analizleriyle saptanan trigliserid miktarındaki azalma ile trigliseridin dönüşüm yüzdesi (%) olarak hesaplanan (100-Iatroscan ile saptanan değer, Bkz. Bölüm 3.3.1.3) miktarları Tablo 3-6'da görülmektedir.

Tablo 3-6 Yenice Aspir Tohum Yağı Dönüşüm Değerleri.

t(dak)	1-2	4	8	10	12	14	16
TG(%)	100	24.57	10.95	9.76	3.93	3.67	1.55
x(%)	-	75.43	89.05	90.24	96.07	96.33	98.45

Dönüşüm reaksiyonu mertebesinin belirlenmesi ve reaksiyon hız sabiti k'nin tespiti amacıyla $n=1.0$, $n=1.1$, $n=1.25$, $n=1.5$ ve $n=2.0$ değerleri verilerek çizilen hız-zaman

$$\ln \frac{1}{1-x} / \text{zaman ve } \left[\frac{1}{(1-x)^{n-1}} - 1 \right] / \text{zaman}$$

grafikleri Şekil 3-16 (a, b, c, d, e)'da görülmektedir. Bu grafiklerden, belirlenim katsayısı (coefficient of determination) metoduyla saptanan hata (R^2) değerlerinin incelenmesi sonucunda 1'e en yakın hata değeriyle $n=1$ yaklaşımı, reaksiyon mertebesi olarak kabul edilmiştir [120]. Mertebelere göre elde edilen hatalar ve reaksiyon hız sabitleri aşağıda topluca açıklanmıştır.

Mertebe (n)	k	Hata (R^2)
1.0-	0.222 dak^{-1}	0.955
1.1	0.029 dak^{-1} (%Ağır.) $^{-1}$	0.943
1.25	0.1117 dak^{-1} (%Ağır.) $^{-1}$	0.917
1.5	0.464 dak^{-1} (%Ağır.) $^{-1}$	0.863
2.0	4.399 dak^{-1} (%Ağır.) $^{-1}$	0.734

Bu bilgilere göre yalancı birinci dereceden olan reaksiyonun hız sabiti 0.222 dak^{-1} 'dir. Bu reaksiyonun aktivasyon enerjisi E , $49 \pm 1^{\circ}\text{C}$, $59 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ve $69 \pm 1^{\circ}\text{C}$ reaksiyon sıcaklıkları için yapılan deney sonuçları kullanılarak bulunmuştur. Tablo 3-7 ve Tablo 3-8

sırasıyla $T=49 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ve $T=59 \pm 1^{\circ}\text{C}$ reaksiyon sıcaklıkları için dönüşüm değerlerini göstermektedir.

$T=49 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ve $59 \pm 1^{\circ}\text{C}$ reaksiyon sıcaklıklarında hız sabitinin tespiti için reaksiyon mertebesi $n=1$ kabulü ile çizilen hız grafikleri Şekil 3-17 (a, b)'de görülmektedir. Bu şekilde belirlenen hız sabitleri sırasıyla $k=0.0648 \text{ dak}^{-1}$ ve $k=0.0851 \text{ dak}^{-1}$ 'dir. Reaksiyon hız sabiti k ile sıcaklık arasındaki bağıntı Arrhenius denklemi

$$k=Ae^{-E/RT}$$

ile verilmektedir. Bu denklemde E , aktivasyon enerjisi; A , Arrhenius sabiti; R , gaz sabiti ve T , mutlak sıcaklık büyüklüklerini ifade etmektedir. Denklem,

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$$

şeklinde ifade edilebilir. $\ln k$ 'nın $1/T$ ile değişimi Şekil 3-18 de görülmektedir. Elde edilen $y=-6739.3x + 18.076$ doğrusunun eğiminden bu reaksiyon için aktivasyon enerjisi, $E=56.03 \text{ kJ/mol}$ olarak bulunmuştur.

3.4. Dizel Yakıt Alternatifi Adaylarının Hazırlanması

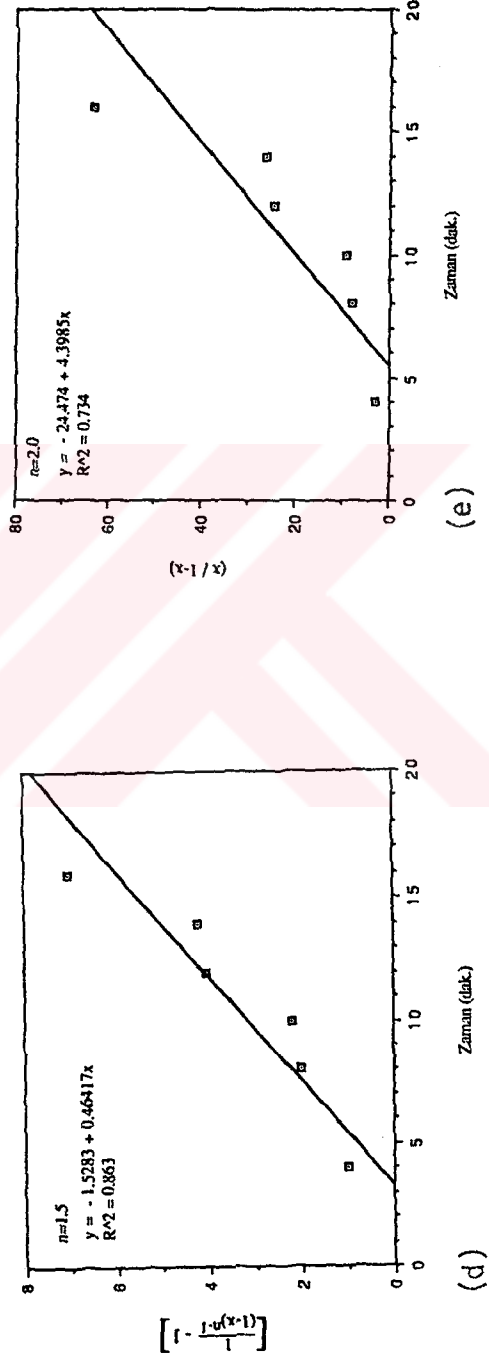
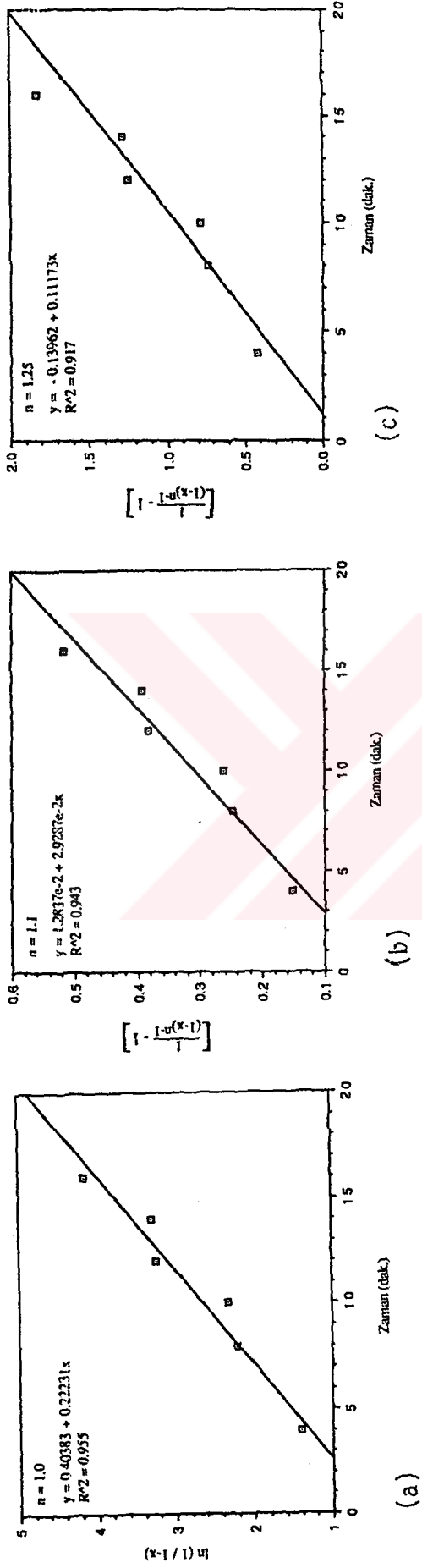
Bu bölümde dizel yakıt alternatifi adayları iki ayrı yöntem uygulanarak hazırlanmıştır. Yenice aspir tohum yağına Bölüm 3.3'te belirtilen koşullarda transesterifikasyon reaksiyonu, Dinçer aspir tohum yağına ise Bölüm 2.4'te anlatılan seyreltme tekniği uygulanmıştır. Seyreltme tekniğiyle yağ, dizel yakıtına hacimsel olarak %10-90 değişen oranlarında katılarak karışım yakıtları hazırlanmıştır.

Tablo 3-7 T=49 ± 1°C Dönüşüm Değerleri.

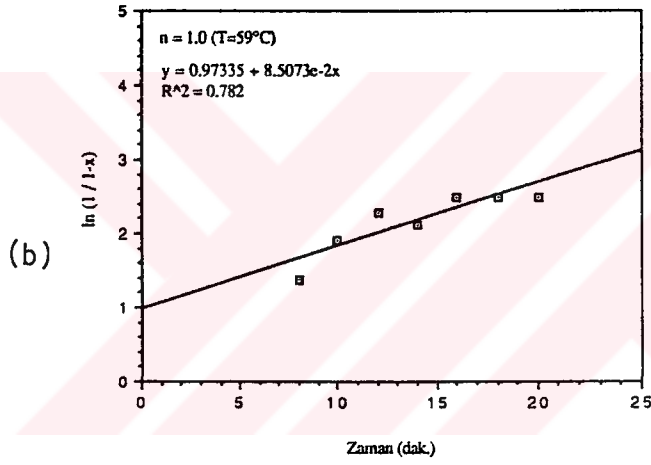
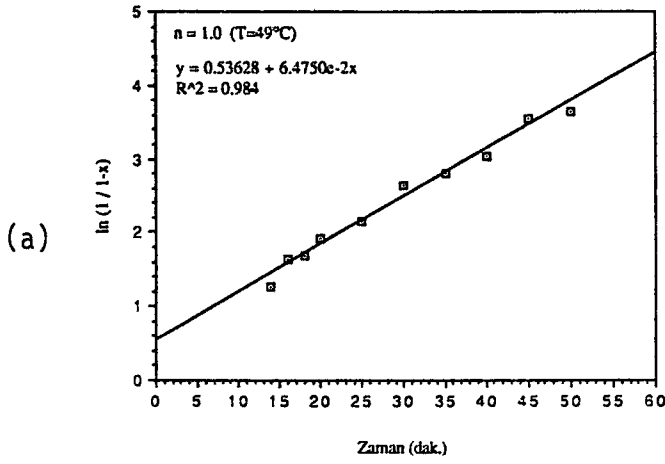
t(dak)	1-10	12	14	16	18	20	25	30	35	40	45	50
TG(%)	100	81.28	28.28	19.67	18.64	14.74	11.64	7.16	6.02	4.79	2.84	2.59
x(%)	-	18.72	71.72	80.33	81.36	85.26	88.36	92.84	93.98	95.21	97.16	97.4

Tablo 3-8 T=59 ± 1°C Dönüşüm Değerleri.

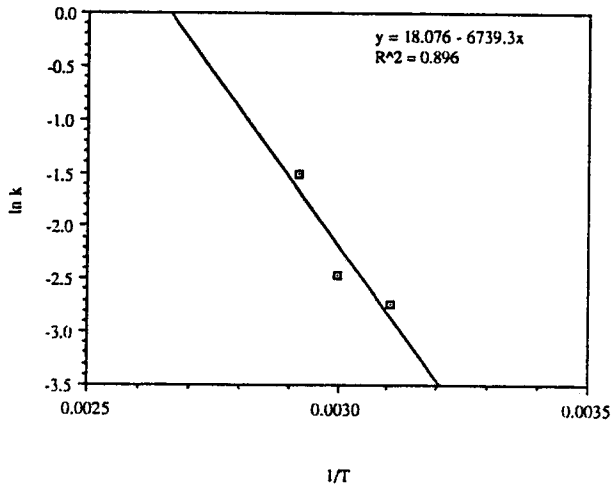
t(dak)	1-6	8	10	12	14	16	18	20	25
TG(%)	100	25.46	14.90	10.26	11.91	8.28	8.32	8.24	6.54
x(%)	-	74.54	85.1	89.74	88.09	91.72	91.68	91.76	93.06



Şekil 3-16 Transesterifikasyon Reaksiyonunun Mertebesi ve Hız Sabitinin İncelenmesi.



Şekil 3-17 Değişik Reaksiyon Sıcaklıklarında $n=1$ için Reaksiyon Hız Sabitlerinin Tesbiti.



Şekil 3-18 Reaksiyon Hız Sabitinin Sıcaklıkla Değişimi.

3.5. Dizel Yakıt Alternatifi Adaylarının Yakıt Özellikleri

Dizel yakıt alternatifi adaylarının yakıt özelliklerini belirlemek amacıyla yapılan deneylerde öncelikle adayların viskozite değişimleri geniş anlamda incelenmiştir. Bu inceleme ve diğer yakıt özelliklerinin toplu değerlendirilmesi sonucu dizel yakıt alternatifi adayları elenerek seçilmiştir.

3.5.1. Dizel Yakıt Alternatifi Adaylarının Viskozite Değişimlerinin İncelenmesi

Bu bölümde, Bölüm 3.3'te belirtilen koşullarda hazırlanan Yenice aspir tohum yağı-metanol transesterifikasyon ürünü metil ester ve Dinçer aspir tohum yağı-No.2 dizel yakıtı karışımlarının viskozite-sıcaklık değişimleri incelenmiştir.

Çalışmanın bu aşamasından itibaren, yakıt alternatifi adayları, dizel yakıtı ve aspir tohum yağları aşağıdaki şekilde isimlendirilerek kullanılacaktır. Karışım yakıtlar için yüzdeler hacim yüzdesi olarak verilmektedir.

Yenice aspir tohum yağı	YA
Dinçer aspir tohum yağı	DA
No.2 Dizel yakıtı	DY
%10 DA + %90 DY	D10
%20 DA + %80 DY	D20
%30 DA + %70 DY	D30
%40 DA + %60 DY	D40
%50 DA + %50 DY	D50
%60 DA + %40 DY	D60
%70 DA + %30 DY	D70
%80 DA + %20 DY	D80
%90 DA + %10 DY	D90

Şekil 3-19 ve 3-20'de yakıt adaylarının ASTM D 445'e göre tespit edilen viskozite-sıcaklık değişimleri görülmektedir. Bu değişimler Tablo 3-9'da gösterilen ASTM D 975-90 standart dizel yakıtı değerleri ile karşılaştırıldığında aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

1) ME'in 40°C'deki viskozitesi 4.07 cSt'tur. Bu değer, ester yakıtın, No.2 dizel yakıtı viskozite sınır değerleri içinde kaldığını göstermektedir.

2) D10 karışım yakıt 3.91 cSt (40°C) viskozite değeri ile yine No.2 dizel yakıtı sınıfına girmektedir. D20 ise aynı sıcaklıkta 4.87 cSt viskozite değeriyle incelendiğinde, No.2 dizel yakıtı sınıfının maksimum viskozite değeriyle No.4 dizel yakıtı sınıfının minimum viskozite değeri arasında yer aldığı görülmüş ve No.2 dizel yakıtı sınıfından kabul edilmiştir.

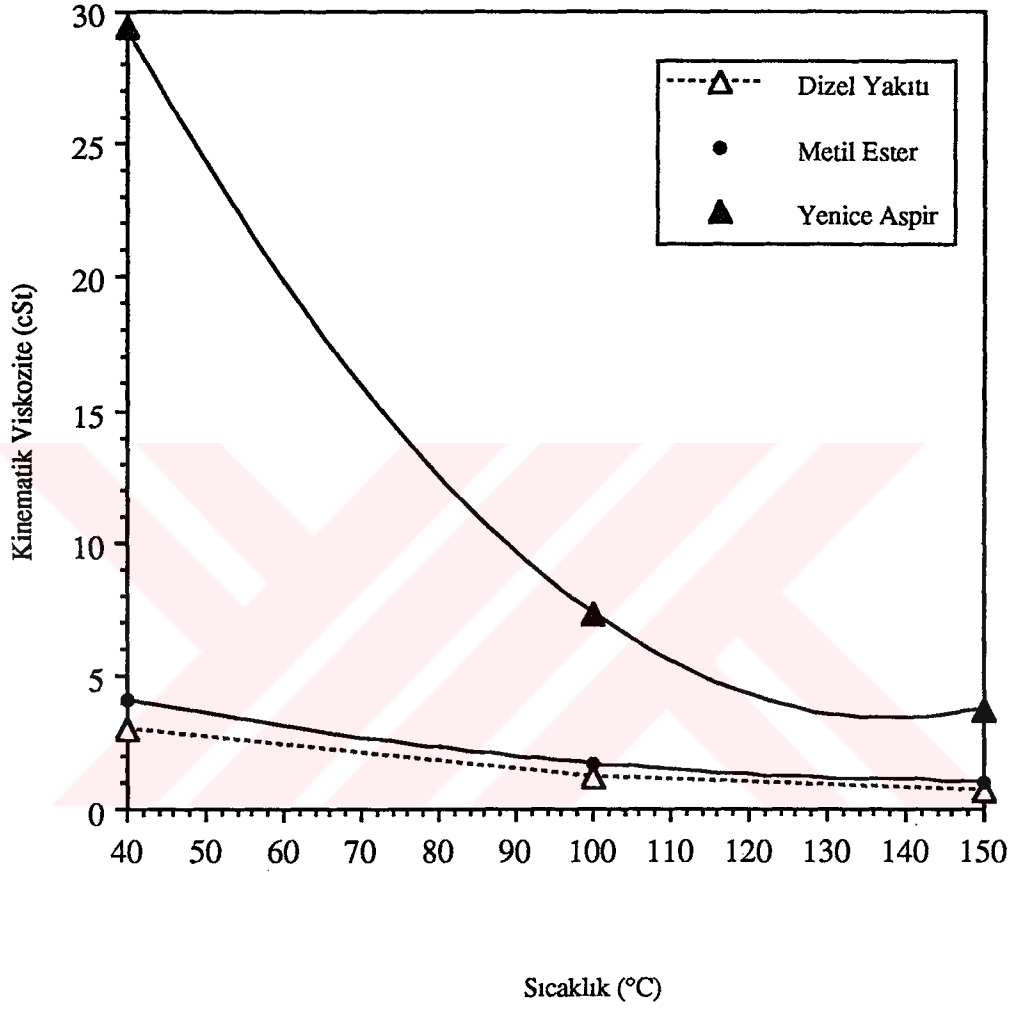
3) Viskozite değerleri incelenerek D30, D40, D50, D60, D70, D80 ve D90 karışım yakıtlarının No.4 dizel yakıt sınıfına dahil olabileceği düşünülmüştür.

4) Deneyisel çalışmalarda kullanılan YA ve DA aspir yağlar viskoziteleri yönünden dizel yakıtı sınıflamasında yer alan maksimum sınır değerleriyle karşılaştırıldığında; yaklaşık olarak; No.1 dizel yakıtının 12, No.2 dizel yakıtının 7 katı ve No.4 dizel yakıtının ise biraz üzerinde olduğu belirlenmiştir.

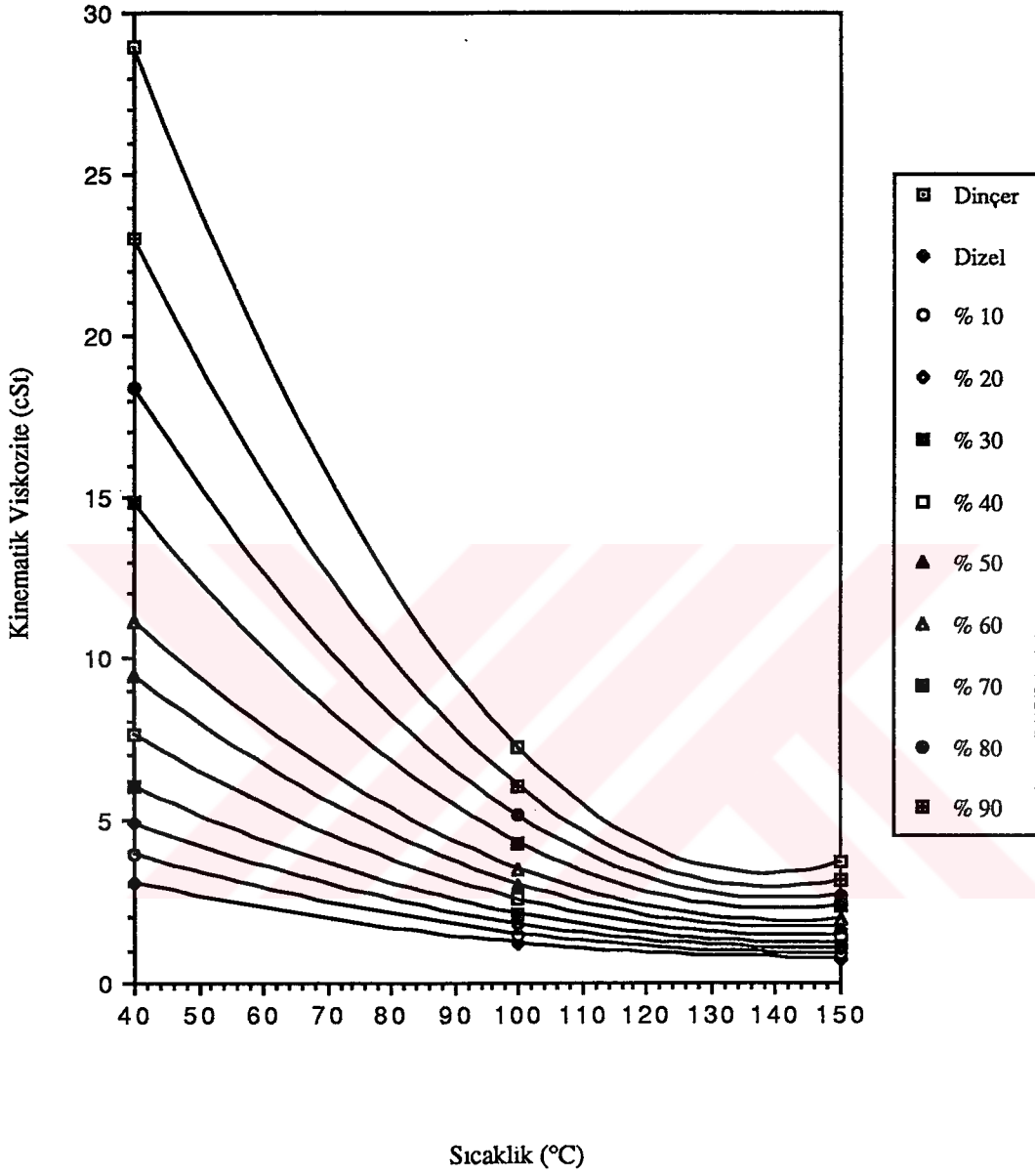
Tablo 3-9 Dizel Yakıtlar İçin Yaklaşık Kinematik Viskozite Değerleri (ASTM D975-90).

Dizel Yakıtı Sınıfı	Kinematik Viskozite (40°C, cSt)	
	Minimum	Maksimum
No.1	1.3	2.4
No.2	1.9	4.1
No.4	5.5	24.0

Böylece, bitkisel yağların dizel motorlarında doğrudan kullanımını kısıtlayan yüksek viskoziteleri, transesterifikasyon reaksiyonu sonucu elde edilen metil ester ürün ile yeterince düşürülmüş olmaktadır. Ayrıca seyreltme tekniği ile hazırlanan D10 ve D20 karışım



Şekil 3-19 Ester Yakıtın Viskozite-Zaman Değişiminin Ana Bitkisel Yağ ve Dizel Yakıtı ile Karşılaştırılması.



Şekil 3-20 Karışım Yakıtların Viskozite-Zaman Değişimlerinin Ana Bitkisel Yağ ve Dizel Yakıtı ile Karşılaştırılması.

yakıtların da viskoziteleri açısından No.2 dizel yakıtı gibi kullanılabilceğı anlaşılmaktadır.

3.5.2. Yakıt Özellikleri

Yakıt adaylarının diğ er yakıt özellikleri Tablo 3-10 da topluca gör÷lmektedir. Tabloda yer alan yakıt özellikleri tek tek değ erlendirildiğ inde, ME'in DY'ına yakın yoğunlukta olduğ u, karış ım yakıtlarında ise artan DA miktarı ile yoğunlukların arttığı D10, D20, D30, D40 yakıtlarının da yoğunluk açısından DY'ına yakın değ erlikler taşıdığı gözlenmiştir. Alternatif yakıt adayları DY'ına çok yakın kırılma indisi, hidrojen içeriğı ve yüzey gerilimi değ erlerine sahiptir. Yakıt adayları setan sayısı açısından incelendiğ inde, ME, D20 ve D40 40.0 üzerindeki setan sayıları ile ASTM D975-90 spesifikasyonunda No.1 ve No.2 DY minimum sınır setan değ eri üzerinde kalmaktadır. Dizel yakıtına %40'ın üzerinde DA katıldığında setan sayısında bir düş me, test sırasında setan motorunda teklemeler ve enjektör uçlarında birikimler gözlenmiştir. Böylece, karış ım yakıtların motorda sorun çıkartmaksızın kullanılabilmesi için DA, dizel yakıtına %40 hacim oranından fazla katılmamalıdır. ME, 49.8 ölç÷len setan sayısı ile önemli bir motor yakıtı avantajına sahiptir. Setan sayısındaki artış, tutuş ma gecikmesini azaltmakta ve böylece motorun dü zğün, yumuş ak ve vuruntusuz çalışmasını sağlamaktadır [121]. D20 karış ım yakıt, 42.2 ölç÷len setan sayısı ile dizel yakıtıyla hemen hemen aynı değ erdedir. ME, dizel yakıtından yaklaşık %11.5 düşük üst ısıl değ ere sahiptir. D20 dizel yakıtına çok yakın, D40 ise dizel yakıtından yaklaşık %5.0 düşük üst ısıl değ erdedir. Yakıtların üst ısıl değ erlerindeki düş me motor karakteristiklerini doğ al olarak etkileyecektir. ME, D20 ve D40 ASTM D975-90 spesifikasyonuna uygun alevlenme noktaları gösterirken ME, 180°C'lik alevlenme noktası ile önemli bir diğ er yakıt özelliğı avantajına sahiptir. Yüksek alevlenme noktası yakıtın taş ınım ve depolanmasındaki emniyet açısından önem taş ımaktadır. ME ve D20 akma noktaları yönünden standart değ erlerle uyumsuzluk göstermemekle beraber, kullanılacakları iklim koş ullarına göre uygun katkı maddeleriyle bu özellikleri daha elverişli hale getirilebilmektedir. ME, çok düşük kükürt içeriğı ile egzoz gazında SO₂'ten ileri gelen

Tablo 3-10 Alternatif Yakıt Adaylarının Yakıt Özellikleri

Yakıt	Yoğunluk kg/m ³	Kırıma İndisi (20°C)	Hidrojen (%)	Yüzey Gerilimi (25°C, mN/m)	Setan Sayısı (ölçülen)	Üst Isıl değeri (MJ/kg)	Alevlenme Noktası (°C)	Akma Noktası (°C)	Kükürt (%)	Korozyon (Cu, 100°C, 3h)
	ASTM D-4052 15.6°C 250C	ASTM D-1218	ASTM D-3701	ASTM D-971	ASTM D-613	ASTM D-240	ASTM D-93	ASTM D-97	ASTM D-4294	ASTM D-130
DY	861.2 854.6	1.4814	12.70	27.6	42.9	45.25	52	-18	0.26	1a
YA	925.1 918.6	1.4763	11.46	31.7		39.57				
DA	925.2 918.4	1.4763	11.43	31.5		39.54				
ME	887.8 881.0	1.4595	11.91	30.7	49.8	40.06	180*	-6	0.03	1a
D10	867.9 861.1	1.4808	12.69	27.2						
D20	874.2 867.6	1.4806	12.52	27.9						
D30	879.8 873.0	1.4802	12.34	28.3	42.2	44.06	57	-12	0.20	1a
D40	886.6 879.8	1.4795	12.21	28.7	40.6	42.91	60			
D50	892.7 885.8	1.4791	12.04	28.8						
D60	897.5 890.8	1.4788	11.92	29.1	38.3					
D70	905.6 898.9	1.4778	11.85	29.4						
D80	911.9 905.2	1.4775	11.76	30.0						
D90	918.3 911.6	1.4768	11.57	30.6						

* ASTM D92

kirliliği minimuma indirecektir. Bu yönü de, ester yakıtın, çevre kirliliğini azaltma açısından bir avantajıdır. D20 karışım yakıtın kükürt miktarı dizel yakıtı ile hemen aynı düzeydedir. Dizel yakıtı, ME ve D20 bakır korozyon testinde benzer sonuç vererek No.1a özelliği göstermişlerdir. Bu sonuç, yakıt alternatifi adaylarının korozyon sorunu yaratmayacağını göstermekle beraber testin petrol kökenli yakıtlar için geliştirilmiş olduğunu ve alternatif yakıtlara uygunluğunun henüz kanıtlanmadığını göz ardı etmemek gerekmektedir.

3.6. Motor Testleri

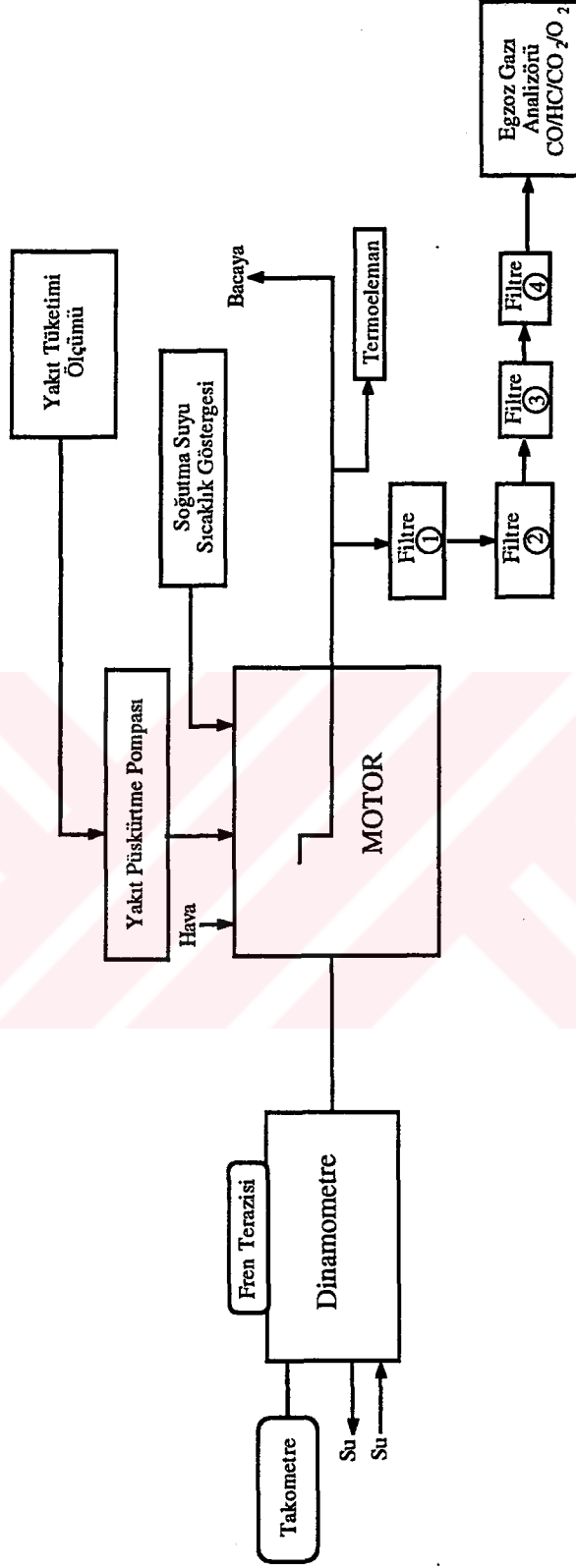
Çalışmanın bu bölümüne, Bölüm 3.5'te yakıt özellikleri belirlenen ME ve karışım yakıtlardan, deneylerin gerçekleştirileceği motorlarda kullanılmaya elverişli olanların seçilmesi ile başlanmıştır. Bu elemelerde, yakıt alternatifi adayları; DY için çeşitli kullanım alanlarına göre belirlenen sınıflamalar ve kullanılacak motorun niteliğine göre değerlendirilmiştir. Buna göre ME, D10 ve D20 karışım yakıtlar dizel yakıtı sınıflamasında No.2 dizel yakıtı ile benzer yakıt özelliklerine sahiptir (bkz. Tablo 3-9 ve 3-10). No.2 dizel yakıtı, nispeten ağır yükler ve tekdüze hızların söz konusu olduğu yüksek devirli motorlar, No.1 dizel yakıtı kadar yüksek uçuculuğu gerektirmeyen tipteki motorlar ve A grubu motorlar olarak tanımlanan otomotiv tipi, yüksek devirli (1200 d/d ve yukarısı) gemi motorlarında kullanılmaya elverişlidir [85, 103, ASTM D975-90]. Böylece, yakıt adaylarının belirlenen tipteki motorlardan herhangi birinde kullanılabileceği kanısına varılmıştır. Yakıt alternatifi adaylarından ME ve hacimsal olarak daha fazla bitkisel yağ içeren D20 ile No.2 ticari dizel yakıtının (DY), Tablo 3-11'de spesifikasyonları verilen deney motorunda gerçekleştirilen motor testleri sonucunda motor performans karakteristikleri ve egzoz gazı emisyonları belirlenmiştir.

Motor testlerinin yapıldığı deney düzeneği, motor su freni grubu ile bunları besleyen ve kontrol eden su, yakıt, egzoz ölçme donanımlarından meydana gelmektedir (bkz. Şekil 3-21). Deneylerde kullanılan motor dört zamanlı, dört silindirli, su soğutmalı Acadia marka, Hercules D-2000 model gemi dizel motorudur. Motorun bağlı olduğu güç freni Heenan-Froude marka DPx4 model bir su freni; yakıt

Tablo 3-11 Motor Deneylerinde Kullanılan Test Motorunun Özellikleri.

Motor	Hercules D-2000 DH/DP ^a
Motor sınıfı	Sıra, 4 silindirli
Toplam silindir hacmi	$3.24 \times 10^{-3} \text{ m}^3$
Yanma odası	Direkt püskürtmeli
Çap x strok	0.095 x 0.114 m
Maksimum güç	2400 d/d'da 52.2 kW
Sıkıştırma oranı	19:1
Püskürtme pompası	Tek püskürtme pistonlu
Enjektör tipi	CAV, çok delikli
Püskürtme zamanlaması	ÜÖN'dan önce 12° KMA ^b
^a DH = Doğal havalandırmalı	DP = Direkt püskürtmeli
^b KMA= Krank mili açısı	ÜÖN=Üst ölü nokta

püskürtme pompası ise Roosa Master marka 952415 model tek püskürtme pistonlu distribütör tip pompadır. Deney düzeneğinde mekanik takometre bulunmasına karşın, dönme sayısı ölçümleri, Ono Sokki marka HT 430 model dijital takometre ile yapılmıştır. Motor soğutma suyu sıcaklığı $\pm 2^\circ\text{C}$ sınırı içinde sabit tutulmaya çalışılmıştır. Egzoz gazı bir boru ile bacaya verilmektedir. Egzoz emisyonları ölçümü, bu borunun motor çıkışından yaklaşık 2.0 m uzaklıktaki bölgede sürekli ölçüm yapan Horiba marka Mexa-534 GE model, dijital, karbonmonoksit/hidrokarbon/karbondiyoksit/oksijen emisyon analizörü ile gerçekleştirilmiştir. Dizel yakıtı kullanılarak yapılan ön ölçümler sırasında analizörde, partikül emisyonuna bağlı olarak meydana gelen filtre tıkanması problemi-ne bazı ara filtre uygulamaları ile çözüm getirilmiştir. Bu amaçla, motorun egzoz çıkışından yaklaşık 0.17 m'ye 0.08 m çapında ve 0.37 m yüksekliğinde, iki ucu kapaklı, silindirik, dökme demir bir boru yerleştirilmiş, içine konulan dört adet orta kalınlıkta Bulldog marka çelik yünü malzeme ile bir adet Mastercraft marka cam yünü esaslı kazan filtresinden filtrasyon ortamı olarak yararlanılmıştır (Filtre 1). Bu şekilde oluşturulan ön partikül filtresinin 0.17 m uzunluğundaki çıkışından yaklaşık 0.05 m ileriye, yoğunlaşan suyun analizör filtresine ulaşmasını önlemek amacıyla 0.065 m çapında ve 0.2 m yüksekliğinde Aro marka bir nem kapanı yerleştirilmiştir (Filtre 2). Filtre malzemesinin dizilişi, filtre 1 ve 2 ile dizel yakıtının filtrasyon ortamında meydana getirdiği birikimler Şekil 3-22'de verilmektedir. Nem kapanına 0.35 m uzunluğunda ve $6.35 \cdot 10^{-3}$ m çapında bakır bir boruyla bağlanan Motomaster marka benzin filtresi (Filtre 3) ise ara



Şekil 3-21 Deney Düzenneği Şeması.



Şekil 3-22 (1) Temiz Filtre, (2) Dizel Yakıtı Partikül Emisyonu (3) Dökme Demir Boru ve Nem Kapanından Oluşan Filtre Sistemi.

filtrelerin son birimini oluşturmaktadır. Bu filtrenin çıkışına, analizörün Horiba marka, özel ön filtre elemanlı (Filtre 4) örnek toplama sistemi bağlanmak suretiyle kirletici ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Her ölçüm öncesinde analizör, çalıştırma yönergesi doğrultusunda ve belli bir ısınma süresini takiben, Horiba marka, %1.89 CO, %13.1 CO₂ ve 837 ppm n-hekzan bileşimindeki kalibrasyon gazı ile kalibre edilmiştir. Hava giriş ve egzoz sıcaklıkları sırasıyla T tipi (bakır-konstantan) ve K tipi (kromel-alümel) termoelemanlarla ölçülmüştür. Yakıt tüketimi ise Mettler marka PS 15 model dijital bir terazî kullanılarak, ± 0.001 kg hassasiyetle belirlenmiştir.

Motor deneyleri; tam ve yarım yük konumlarında, dizel yakıtı için 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 ve 2200 d/d dönme sayılarında gerçekleştirilmiştir. Miktarlarının kısıtlı olması nedeniyle, D20 karışım yakıtla her iki yük konumunda 1200, 1600, 1800 ve 2200 d/d

dönme sayılarında; ME ile ise tam yük konumunda 1200, 1600, 1800 ve 2200 d/d dönme sayılarında çalışılmıştır. Test başlangıçlarında, motor, kullanılacak yakıt ile yaklaşık 20 dakika süreyle ısıtılmıştır. Motor ve güç freni dönme sayıları, tüketilen yakıt miktarı, terazi kuvveti, barometrik basınç, hava giriş ve egzoz sıcaklıkları ölçümleri her dönme sayısında iki dakika aralıkla yedi ölçüm olarak kaydedilmiştir. ME durumunda ise örnek miktarın sınırlı olması nedeniyle motorun, sadece bu özel duruma özgü olarak dizel yakıtıyla ısıtılması ve daha sonra ME yakıtı geçilmesi düşünülmüştür. Bu arada, motorun, herbiri $5.0 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ hacimli iki yakıt filtresinde ME yakıtın dizel yakıtı ile seyrelmesini engellemek amacıyla ME ile yapılacak testin başlangıcında bu iki filtre devre dışı bırakılmıştır. ME yakıtı ait emisyon ölçümlerinin de sağlıklı olabilmesi için, partikül filtreleri, dizel yakıtı ile ısıtma işleminin tamamlanmasından sonra egzoz çıkışına bağlanmıştır.

Yakıt alternatifleri ile yapılan motor deneyleri sırasında motorda yağlama ve korozyon ile ilgili herhangi bir sorun ile karşılaşmamış ve dizel yakıtı ile kıyaslandıklarında, motor yakıtı olarak farklı bir davranış göstermedikleri gözlenmiştir. Yakıt enjektörlerinde oluşabilecek birikimlerin belirlenmesi ve incelenmesi amacıyla da bir seri deney yapılmıştır. Deney başlangıcında enjektörler sökülerek temizlenmiş, Bacharach marka test cihazı ile püskürtme kontrolleri yapıldıktan sonra yerlerine monte edilmiştir. Motor önce bir saat boyunca tam yük, 2200 d/d koşullarında DY ile çalıştırılmıştır. Bu süre sonunda enjektörler sökülmüş, kirli enjektörlerin püskürtme kontrolü yapılarak tıkanıklık olmadığı tespit edilmiş ve üzerlerinde oluşan birikimler gözlenmiştir. Tekrar aynı temizleme ve kontrol işleminden geçen enjektörler yerlerine monte edildikten sonra motor aynı süre ve koşullarda bu kez D20 karışım yakıtla çalıştırılmıştır. Bu deneyin sonundaki püskürtme testinde de püskürtme memelerinde herhangi bir tıkanma olmadığı ve karbon birikimlerinde de, DY ile gözlenenlere oranla azalma olduğu saptanmıştır.

Yakıtların motor karakteristiklerinin belirlenmesinde yarım yük ve tam yük motor yüklenme konumları parametre olarak alınmış ve efektif güç (N_e , kW), moment (M_d , N_m), özgül yakıt tüketimi (b_e , kg/kWh), ortalama efektif basınç (P_{me} , kPa) ve ısı verim (η , %)

değerleri dönme sayısının (n , d/d) fonksiyonu olarak incelenmiştir. Bu amaçla ölçülen büyüklükler ve bu büyüklükler yardımıyla hesaplanan motor karakteristiklerinin dönme sayısı ile değişimi her yakıt ve yük konumu için birer Tablo halinde verilmiştir (Tablo 3-12, Tablo 3-14) [103, 122, 123]. Egzoz gazı kirletici ölçümleri ($\text{CO}_2/\text{CO}/\text{HC}$) yakıtların çalışıldığı yük konumları ve dönme sayılarında ölçülmüştür. NO_x , SO_2 ve partikül ölçümleri, gerekli ölçüm cihazlarının bulunmaması nedeniyle yapılamamıştır.

Motor testlerinde, motor karakteristiklerinin hesaplanmasına örnek olarak ME yakıt için, tam yük konumu ve 1200 d/d çalışmasında yapılan işlemler aşağıda açıklanmıştır [103, 122]. Efektif gücün hesaplanmasında, İngiliz birimleri ile ölçülen terazi kuvveti, bu birimlere göre üretici firma tarafından verilen güç freni denkleminde kullanılarak önce gözlemlenen beygir gücü (GN_e) şeklinde hesaplanmış, düzeltme katsayısı (DK) ile düzeltilerek elde edilen yeni değer (DN_e) daha sonra SI birimlerine çevrilmiştir.

Ölçülen değerler (iki dakika arayla yapılan yedi ölçümün aritmetik ortalaması alınarak verilmektedir.):

Motor dönme sayısı	(n) : 1215 d/d
Güç freni dönme sayısı	(N) : 576.3 d/d
Terazi kuvveti	(W) : 147.17 lb _f
Tüketilen yakıt miktarı	(g_m) : 132.5 g/d
Barometrik basınç	(P) : 100.9 kPa
Hava giriş sıcaklığı	(T_h) : 303.7°K
Egzoz sıcaklığı	(T_e) : 883.6°K

Hesaplanan değerler (Motorun mekanik verimi $\eta_m=0.85$ olarak kabul edilmektedir.):

1- Efektif Güç

Üretici firma tarafından, güç freni denklemi

$$\text{GN}_e = \frac{W \times N}{2400}$$

şeklinde verilmektedir. Buna göre

Tablo 3-13 Metil Ester İçin Motor Deneyi Sonuçları.

Yük Konumu	n (d/d)	N (d/d)	W (kgf)	g _m (g/d)	P (kPa)	T _h (°K)	b _e (kg/kwh)	N _e (kW)	M _d (Nm)	P _{me} (kPa)	η (%)
Tam Yük	1215	576.3	66.8	132.5	100.9	303.7	0.310	26.0	204.5	792.6	29.4
	1600	760.3	66.5	166.0	100.9	305.2	0.290	34.5	205.1	794.3	31.0
	1811	861.0	65.5	192.5	100.9	304.9	0.302	38.4	202.1	782.9	29.8
	2209	1044.5	61.6	237.5	100.9	306.3	0.318	43.9	190.0	735.7	27.7

Tablo 3-14 D20 İçin Motor Deneyi Sonuçları.

Yük Konumu	n (d/d)	N (d/d)	W (kgf)	g _m (g/d)	P (kPa)	T _h (°K)	b _e (kg/kwh)	N _e (kW)	M _d (Nm)	P _{me} (kPa)	η (%)
Yarım Yük	1214	577.5	34.4	60.7	103.3	306.6	0.277	13.2	103.9	402.2	29.6
	1609	765.3	34.5	81.0	103.3	305.6	0.279	17.5	103.7	401.5	29.4
	1807	861.8	33.9	90.5	103.3	292.4	0.283	19.3	102.0	395.0	29.0
	2204	1049.3	31.8	125.3	102.3	305.0	0.340	22.3	96.8	374.7	24.3
Tam Yük	1208	574.5	68.0	133.0	103.3	305.2	0.311	25.8	204.0	789.9	26.4
	1603	763.3	69.2	169.0	103.3	305.6	0.290	35.0	208.3	806.0	28.2
	1797	855.0	68.2	192.7	103.3	306.9	0.299	38.8	206.1	798.2	27.4
	2199	1044.0	63.6	227.2	103.3	308.1	0.307	44.4	193.0	747.4	26.6

$$GN_e = \frac{147.17 \times 576.3}{2400} = 35.34 \text{ BG olarak bulunur.}$$

Motorun mekanik verimi η_m ise fren beygir gücünün (N_e) indike beygir gücüne (N_i) oranıdır ve her mekanizmada daima bir güç kaybı olduğundan N_e N_i 'den N_f (sürtünme beygir gücü) kadar küçüktür.

$$\eta_m = \frac{N_e}{N_i}$$

$$N_i = \frac{35.34}{0.85} = 41.58 \text{ BG}$$

$$N_i = N_e + N_f$$

$$N_f = 6.24 \text{ BG}$$

Dizel motorları için kullanılan düzeltme katsayısı (DK) ise;

$$DK = \frac{P_s - P_{vs}}{P_o - P_v} \cdot \frac{T_o}{T_s} \quad \text{eşitliği ve,}$$

T_o, P_o = atmosferik sıcaklık ve basınç (303.7°K, 100.9 kg)

T_s, P_s = standart atmosferik sıcaklık ve basınç (302.6°K, 99.49 kPa)

P_v = havadaki su buharı basıncı (1.29 kPa)

P_{vs} = standart atmosferdeki standart su buharı basıncı (1.29 kPa)

Standart ve ölçülen değerleri kullanılarak aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

$$DK \cong \frac{99.49-1.29}{100.9-1.29} \times \frac{303.7}{302.7} = 0.989$$

$DN_e = (N_e + N_f) DF - N_f$ şeklinde ifade edilir. Bu eşitliği göre

$$DN_e = (41.58) (0.989) - 6.24 = 34.88 \text{ BG ve}$$

1 BG = 0.746 kW olduğuna göre

$$N_e = 34.88 \times 0.746 = 26.0 \text{ kW değerindedir.}$$

2- Moment

$$M_d = \frac{N_e \times 60}{2\pi n} = \frac{26010 \times 60}{2\pi \times 1215} = 204.5 \text{ Nm}$$

3- Özgül Yakıt Tüketimi

$$b_e = \frac{60 \times g_m}{N_e} = \frac{60 \times 0.1325}{26.01} = 0.310 \text{ kg/kWh}$$

4- Ortalama Efektif Basıncı

$$P_{me} = \frac{120 N_e}{V_T \times n} = \frac{120 \times 26.0}{3.24 \times 10^{-3} \times 1215} = 792.6 \text{ kPa}$$

V_T = Toplam silindir hacmi (bkz. Tablo 3-11)

5- Isıl Verim

Isıl verim, motordan alınan efektif güç (N_e) ile bu gücün meydana gelmesi için motor silindrinde yanmış olan yakıtın enerjisi arasındaki orandır. Örnek hesaplamalarda kullanılan 40.06 MJ/kg üst ısıl değere sahip ME yakıt için tam yük konumu ve 1215 d/d ortalama dönme sayısındaki efektif güç göz önüne alınarak ısıl verim gerekli boyut analizleri ile birlikte aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır:

$$\eta = \frac{\text{Güç}}{\text{Tüketilen yakıt miktarı} \times \text{ısıl değer}}$$

$$\eta = \frac{26.0 \text{ kW} \times 3600 \text{ s}}{7.95 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \times 40060 \frac{\text{kWs}}{\text{kg}} \times 1 \text{ h}}$$

$$\eta = \%29.4$$

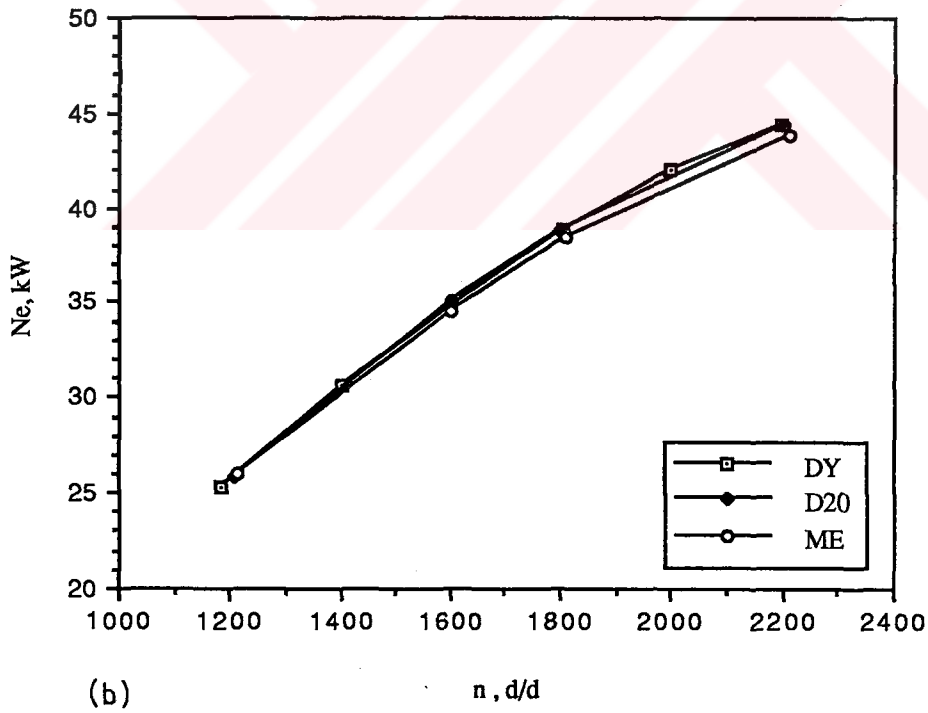
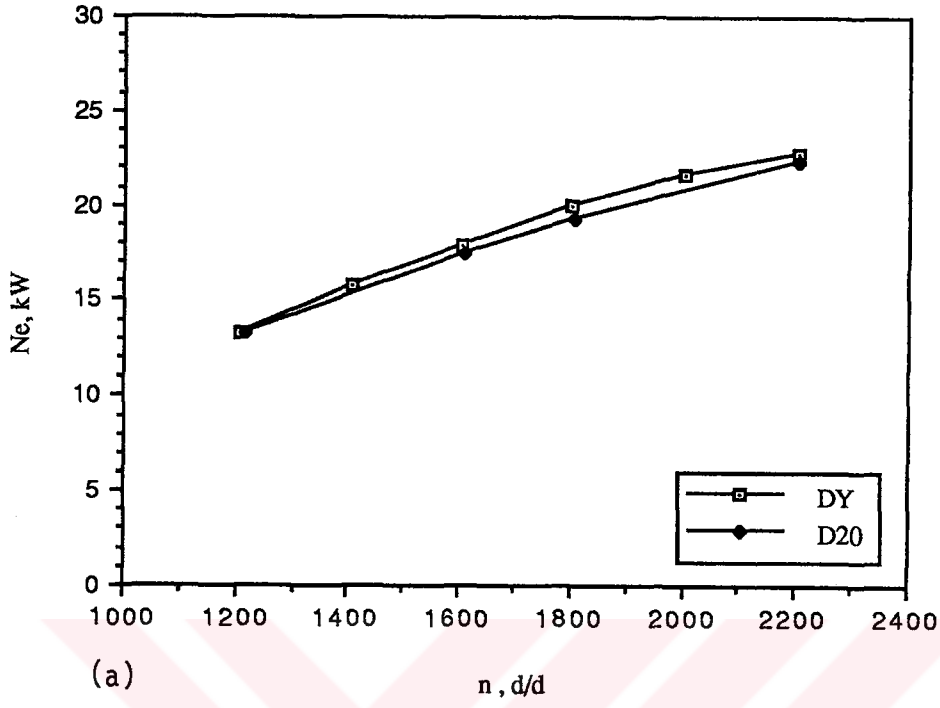
Gerçekleştirilen motor testleri sonunda, tüm yakıtların her iki yük konumundaki N_e , M_d , b_e , P_{me} , η değerleri; egzoz gazı emisyon ölçümleri ve egzoz gazı sıcaklıkları dönme sayısının fonksiyonu şeklinde grafik olarak gösterilmiştir (Şekil 3-23 - Şekil 3-31). Deney sonuçları, incelenen yakıtlarla elde edilen motor karakteristikleri ve egzoz emisyonları açısından aşağıdaki şekilde değerlendirilmiştir:

1) Her yakıt ile, yarım ve tam yük konumlarında elde edilen minimum b_e , maksimum N_e , M_d , P_{me} ve η değerleri Tablo 3-15'te toplu olarak görülmektedir. Yarım yük konumunda DY ve D20 yakıtlarıyla yapılan çalışmalarda, minimum özgül yakıt tüketimi değerleri her iki yakıt için de düşük dönme sayılarında elde edilmiştir. Yine aynı yük konumunda maksimum güç değerleri yüksek dönme sayılarında; maksimum moment, ortalama efektif basınç ve ısı verim değerleri ise orta dönme sayılarında kaydedilmiştir.

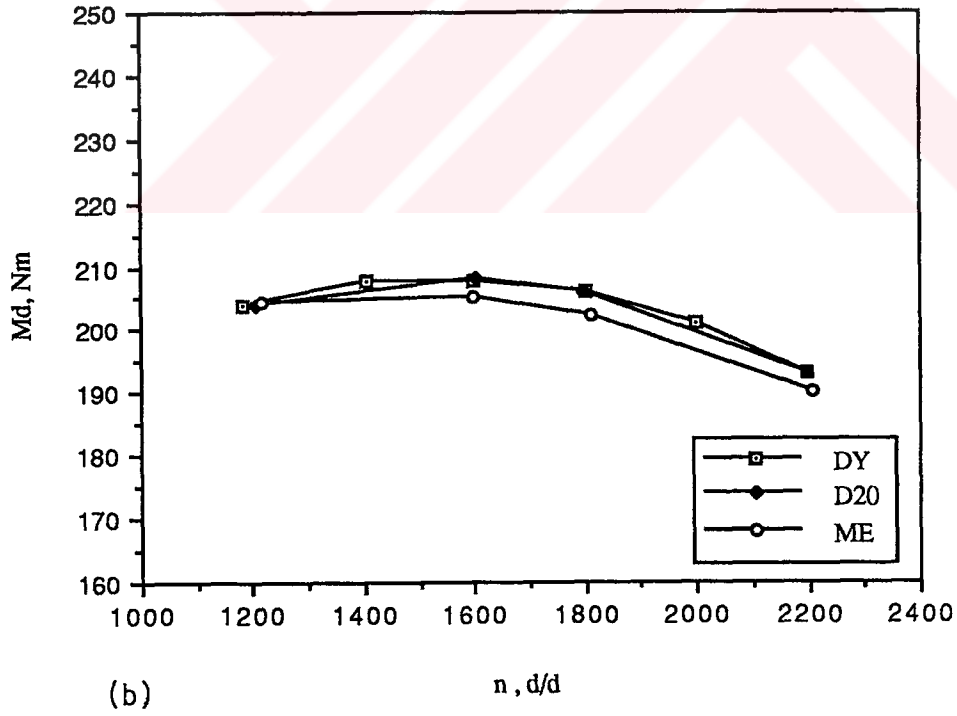
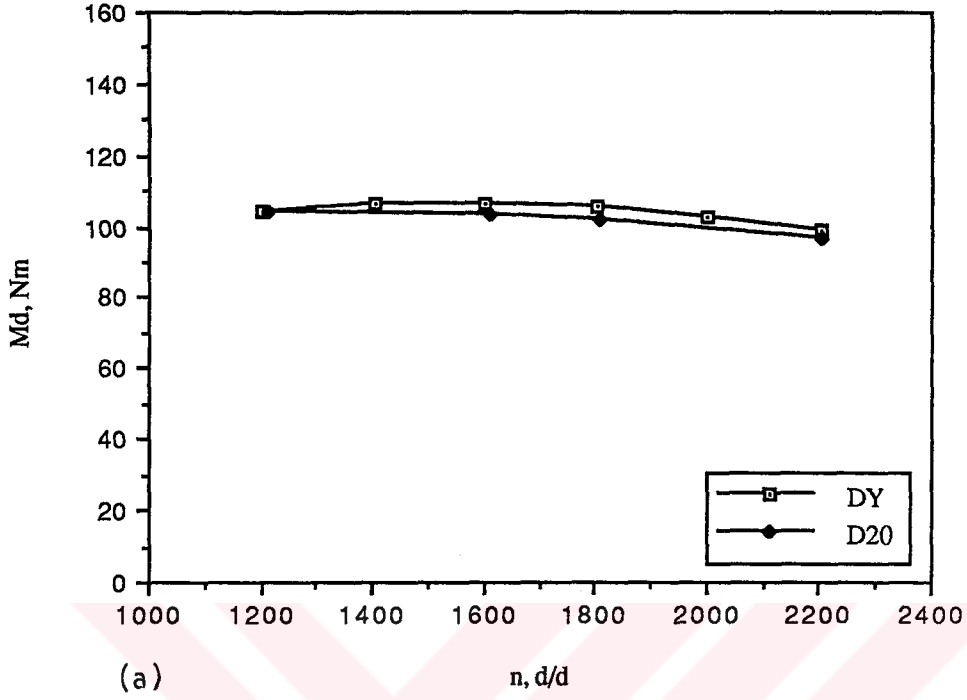
Tam yük konumunda DY, D20 ve ME ile gerçekleştirilen motor testlerinde ise, minimum özgül yakıt tüketimi ile maksimum ısı verim değerleri her üç yakıt için de yaklaşık 1600 d/d dönme sayısında, maksimum efektif güçler ise yaklaşık 2200 d/d dönme sayısında elde edilmiştir. Aynı yük konumunda DY ile maksimum moment ve maksimum ortalama efektif basınç değerleri 1400 d/d dönme sayısında kaydedilirken, yakıt alternatifleri ile maksimum moment ve maksimum ortalama efektif basınç değerleri 1600 d/d dönme sayısında elde edilmiştir.

Motor karakteristikleri genel olarak incelendiğinde ise, yarım yük konumunda D20'nin güç, moment, ortalama efektif basınç ve ısı verim değerlerinde dizel yakıtına göre çok az bir miktar düşme, özgül yakıt tüketiminde ise artış görülmektedir. Tam yük çalışmasında ME ve D20 için yine aynı şekilde özgül yakıt tüketimlerinde dizel yakıtına göre küçük oranda bir artış; efektif güç, moment ve ortalama efektif basınç değerlerinde ise dizel yakıtına oldukça yakınlık gözlenmiştir. Bu yük konumunda, yakıt alternatiflerinden ME ile elde edilen ısı verim dizel yakıtı ile elde edilen değerden bir miktar yüksek iken D20 ile elde edilen değerler dizel yakıtı ile hemen hemen aynıdır. Her iki yük konumunda yakıt alternatifi adaylarının motor karakteristikleri topluca değerlendirildiğinde, No.2 dizel yakıtına oldukça uygun özellikler taşıdıkları görülmektedir.

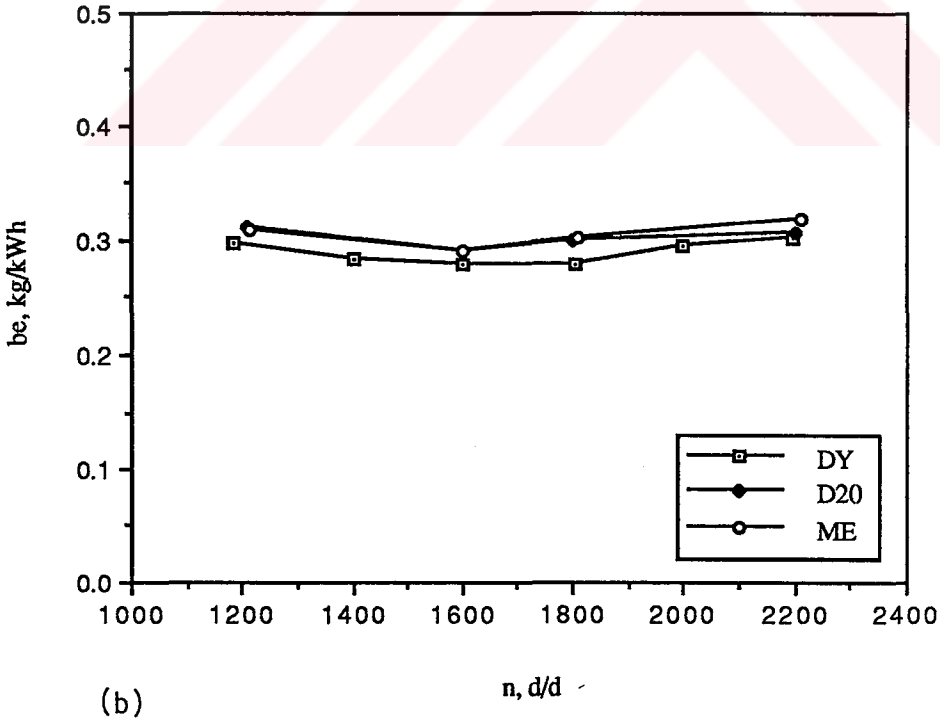
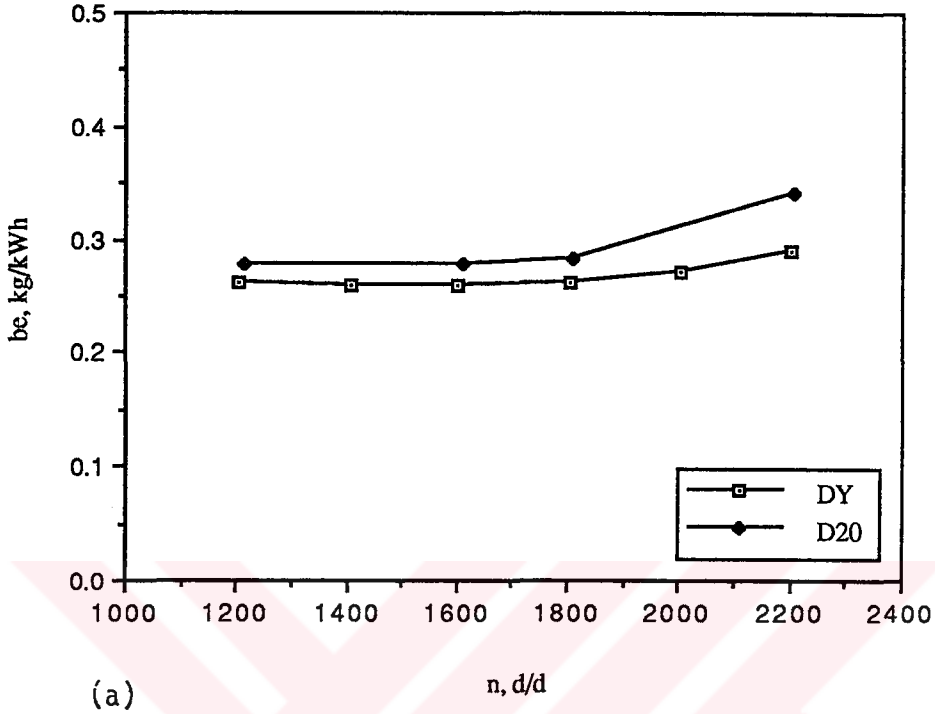
Dizel motorunda yanma, benzın motorundaki gibi önceden karışmış hemen hemen homojen bir karışımın yanması şeklinde olmayıp yakıt damlacıkları ve bunlardan buharlaşan yakıtın oluşturduğu heterojen bir karışımın yanması şeklinde meydana gelmektedir. Bu nedenle yanma hızı daha düşüktür ve 1 kg yakıtın yanması için hava fazlasına (20-30 kg) gerek vardır [121]. Her iki yakıt alternatifi ve dizel yakıtının



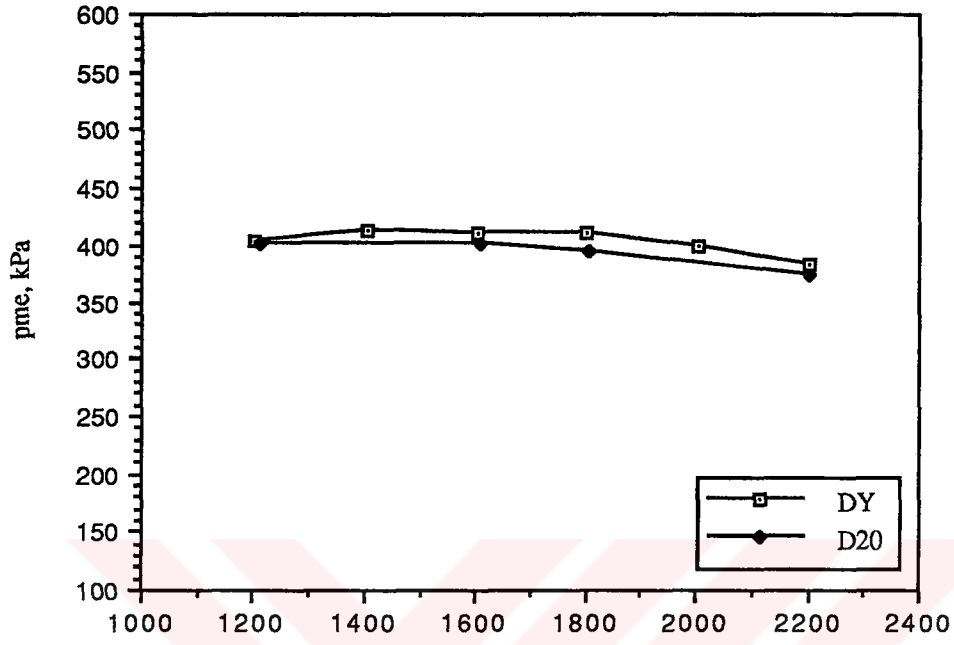
Şekil 3-23 a-Yarım Yük b-Tam Yük Konumlarında Efektif Gücün Dönme Sayısı ile Değişimi.



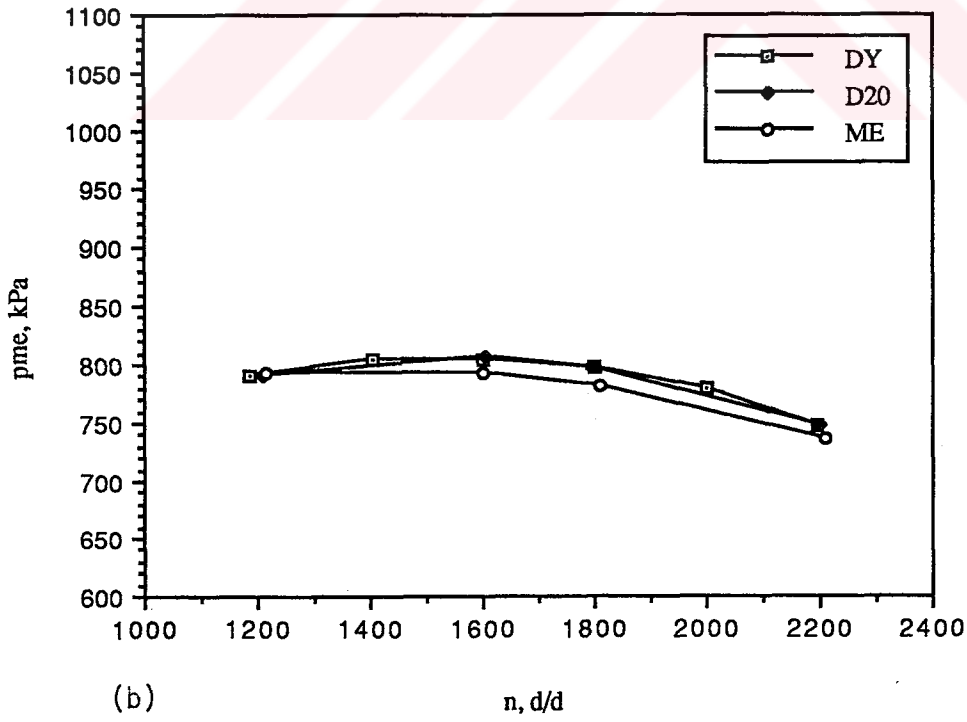
Şekil 3-24 a-Yarım Yük b-Tam Yük Konumlarında Momentin Dönme Sayısı ile Değişimi.



Şekil 3-25 a-Yarım Yük b-Tam Yük Konumlarında Özgül Yakıt Tüketiminin Dörme Sayısı ile Değişimi.

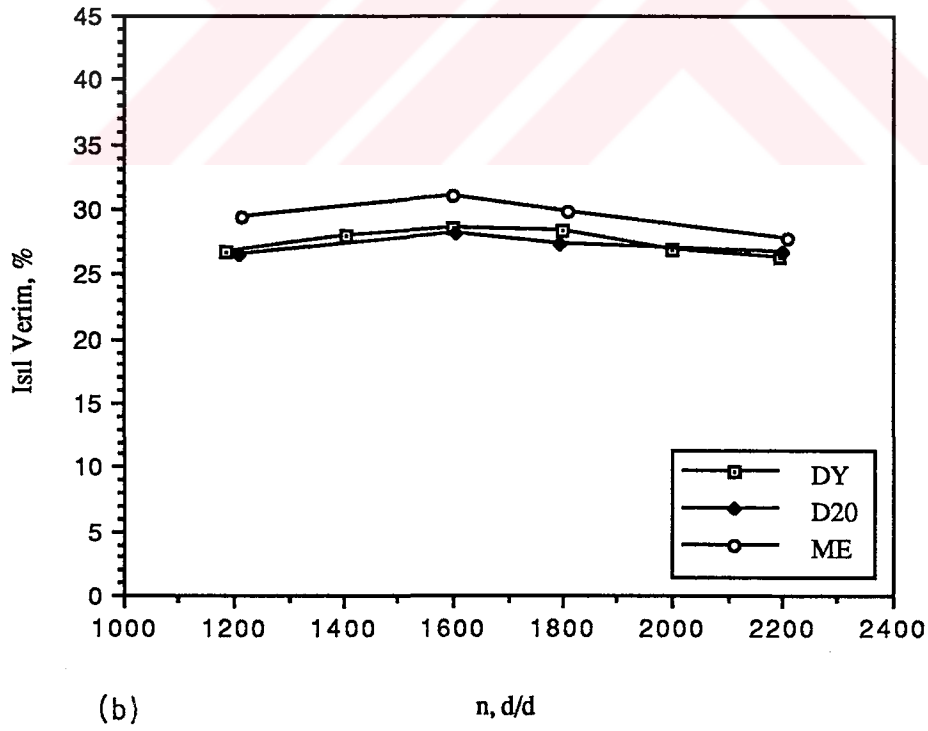
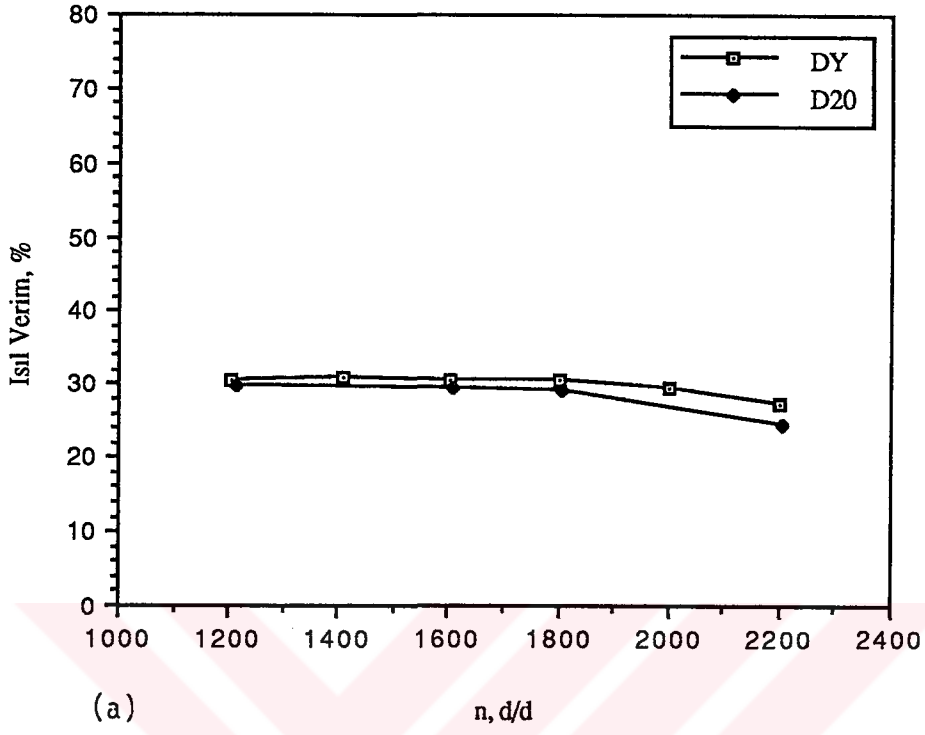


(a)



(b)

Şekil 3-26 a-Yarım Yük b-Tam Yük Konumlarında Ortalama Efektif Basıncın Dönme Sayısı ile Değişimi.



Şekil 3-27 a-Yarım Yük b-Tam Yük Konumlarında Isıl Verimin Dönme Sayısı ile Değişimi.

Tablo 3-15 Tüm Yakıtlarda Motor Karakteristikleri için Toplu Değerlendirme.

Yük Konumu	Yakıt	Minimum, b_e		Maksimum N_e		Maksimum M_d		Maksimum P_{me}		Maksimum η	
		$n, d/d$	$b_e, k\eta/kWh$	$n, d/d$	N_e, kW	$n, d/d$	M_d, N_m	$n, d/d$	P_{me}, kPa	$n, d/d$	$\eta, \%$
Yarım Yük	DY D20	1406	0.259	2203	22.8	1406	106.7	1406	413.1	1406	30.7
		1214	0.277	2204	22.3	1214	103.9	1214	402.2	1214	29.6
Tam Yük	DY D20 ME	1599	0.279	2197	44.4	1404	207.9	1404	805.0	1599	28.5
		1603	0.290	2199	44.4	1603	208.3	1603	806.0	1603	28.2
		1600	0.290	2209	43.9	1600	205.1	1600	794.3	1600	31.0

yanması için gereken stokiometrik hava miktarının hesaplanabilmesi için yakıtların bileşimlerinin bilinmesi gerekmektedir. Bu amaçla, Leco H 600 Karbon/Hidrojen/Azot analiz cihazı ile belirlenen ve daha önce Tablo 3-10'da yer alan %S değerleriyle birlikte oluşturulan yakıt bileşimleri Tablo 3-16'da yer almaktadır.

Tablo 3-16 Yakıt Alternatifleri ve Dizel Yakıtının Bileşimi.

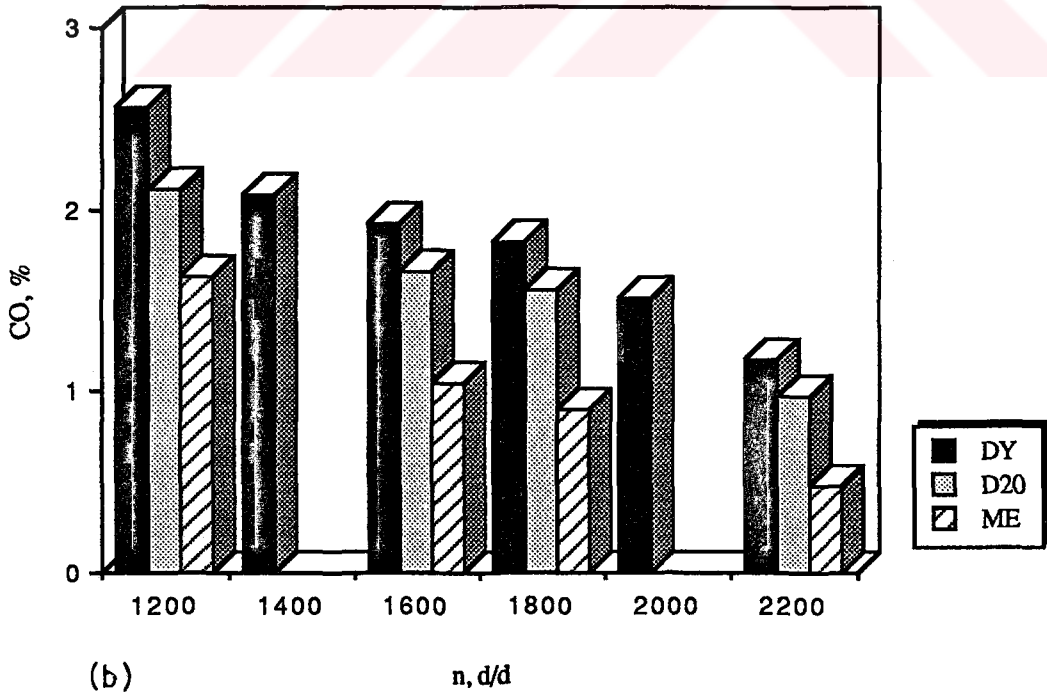
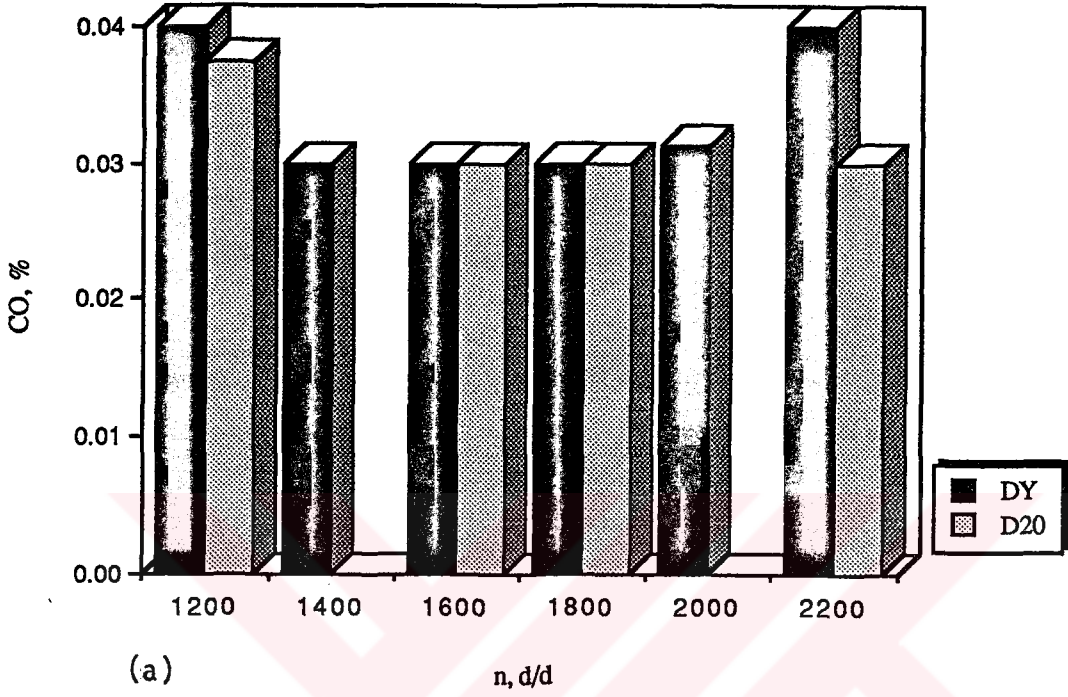
Yakıt	%C	%H	%N	%S	%O
DY	87.19	12.32	0.01	0.26	0.22
D20	85.14	12.27	0.01	0.20	2.38
ME	77.43	11.48	0.01	0.13	11.0

Yakıtlar için, hava fazlalık katsayısı $\lambda=1$ durumunda yanma için gerekli minimum hava miktarından stokiometrik hava/yakıt (H/Y) oranları sırasıyla 14.2 kg hava/kg DY, 13.9 kg Hava/kg D20 ve 12.3 kg hava/kg ME olarak hesaplanmıştır. Dizel, motorlarında genellikle tam yanma için gerekli hava miktarının fazlası, diğer bir deyimle yakıtça fakir yakıt-hava karışımı ile (>1) çalışılmaktadır. Volumetrik verimin değişimi dikkate alınmayarak yanma odasına giren hava miktarının sabit olduğu kabulüyle yakıt alternatifleri ve dizel yakıtı hava fazlalık katsayıları oranlanarak karşılaştırıldığında tam yük konumunda ME yakıtın hava fazlalık katsayısının dizel yakıtına göre yaklaşık %10 daha fazla olduğu, tam ve yarım yük konumlarında D20 karışım yakıtın hava fazlalık katsayısının ise dizel yakıtıyla hemen hemen aynı olduğu görülerek ME yakıtın en fakir karışımda yandığı belirlenmiştir. Fakir karışımlarda, oksijen konsantrasyonu artarken sıcaklıklar düşük seviyede olmakta ve yanma iyileşirken ısı verim artmaktadır. ME yakıt ile gözlenen ısı verim artışı bu şekilde açıklanabilmektedir. Yanma olayında yakıtın ısı değeri de önemli etkenlerden biridir. Yakıt alternatifi adayları ME ve D20'nin ısı değerleri dizel yakıtına göre sırasıyla %11.5 ve %2.5 daha düşüktür (bkz. Tablo 3-10). Bu nedenle, dizel motorunda D20 ve ME kullanıldığında aynı yük konumu ve devir sayıları için dizel yakıtına yakın güç değerlerinin elde edilmesi özgül yakıt tüketimindeki bir miktar artış ile sağlanmaktadır.

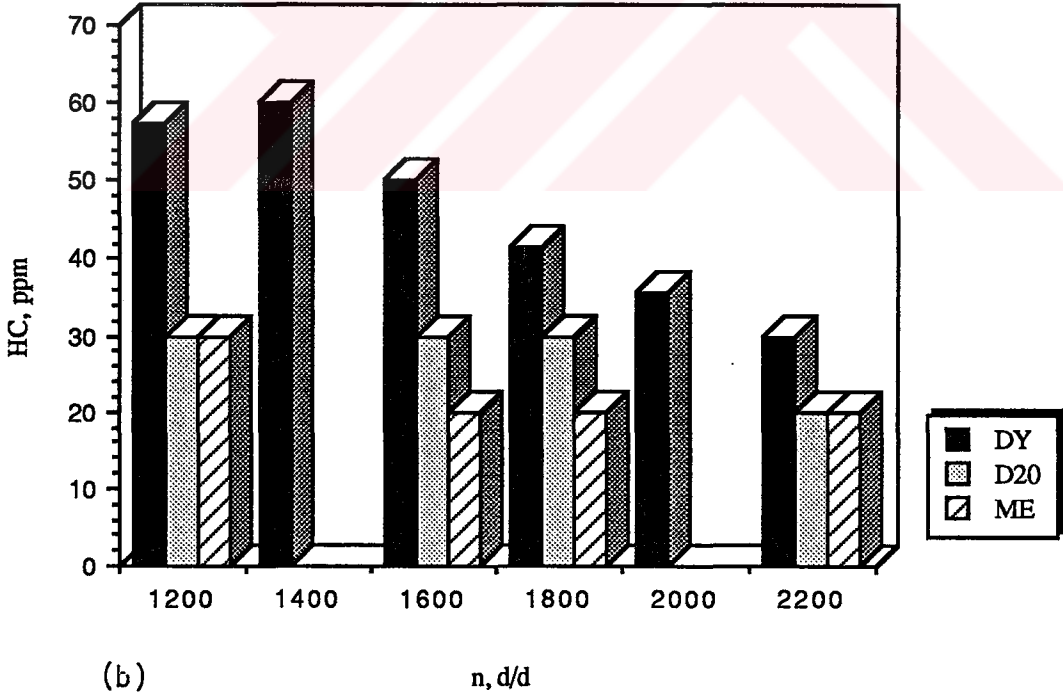
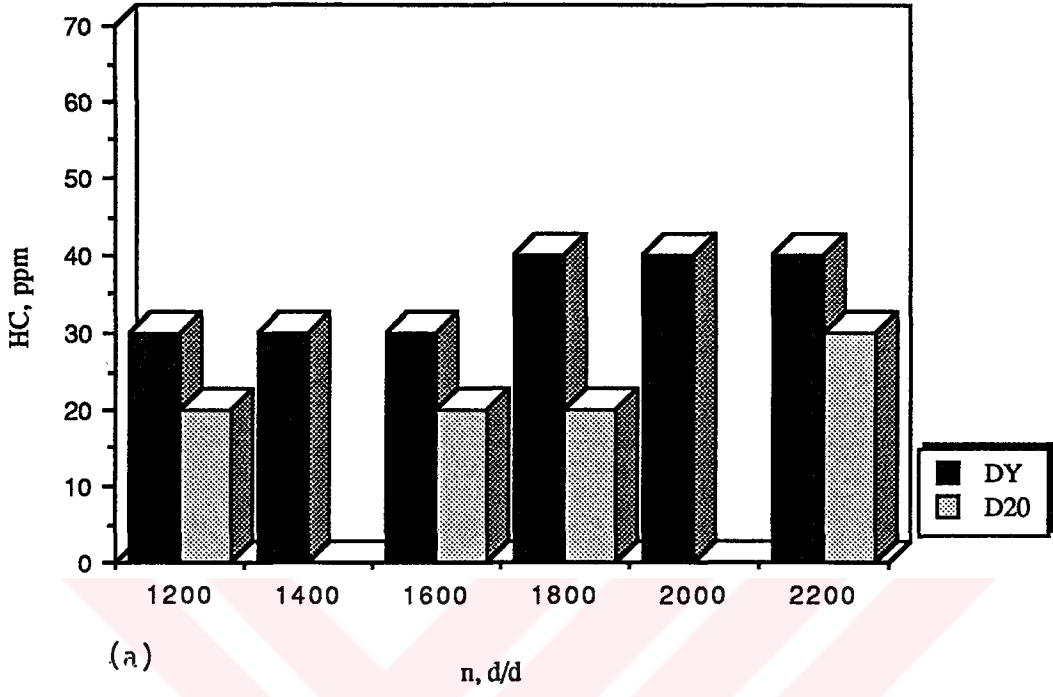
3-30'da yer alan egzoz emisyonu ölçümlerine göre, yarım yük konumunda D20'nin CO ve HC emisyonları dizel yakıtına çok yakın, CO₂ emisyonları ise bir miktar yüksektir. Tam yük çalışmasında CO emisyonları D20 için dizel yakıtına oranla biraz düşükken ME için CO emisyonları dizel yakıtı CO emisyonlarının yaklaşık yarısı kadar azalmıştır. HC emisyonları, D20 için dizel yakıtı HC emisyonlarından biraz düşükken ME yakıt ile bu emisyonlarda daha büyük oranda azalma kaydedilmiştir. Bu yük konumunda, CO₂ emisyonlarında her iki yakıt alternatifi adayı için de dizel yakıtı CO₂ emisyon değerlerinden daha yüksek değerler belirlenmiştir. Egzoz emisyon ölçümleri sırasında belirlenen egzoz gazı sıcaklıkları yarım yük ve tam yük konumlarında Şekil 3-31'e göre incelendiğinde D20 karışım yakıt için her iki konumda da dizel yakıtına çok yakın, tam yük konumunda ME yakıt için ise dizel yakıtına göre düşük egzoz gazı sıcaklıkları kaydedildiği görülmektedir. Dizel yakıtı ve D20 için motor yük konumunun değişmesi emisyonlarda ve egzoz gazı sıcaklıklarında değişmeye neden olmaktadır.

Direkt püskürtmeli dizel motorlarında egzoz kirlilik oluşumu ve miktarlarında, egzoz sıcaklıklarının değişiminde çok çeşitli etkenler birarada rol oynamaktadır. Bu etkenler arasında; hava fazlalık katsayısı, yakıtın tutuşma gecikmesi, motor dönme sayısı, yük konumu ve gücü, egzoz karşı basıncı, yanma odası cidarlarındaki birikimler, yanma odası yüzey sıcaklığı, yanma odası yüzey/hacim oranı ve şekli, yakıt püskürtme sistemi, püskürtme zamanı ve hızı, aşırı doldurma, maksimum alev sıcaklığı, hava nem miktarı ve kullanılan yakıtın tür ve kimyasal bileşimi sayılabilir.

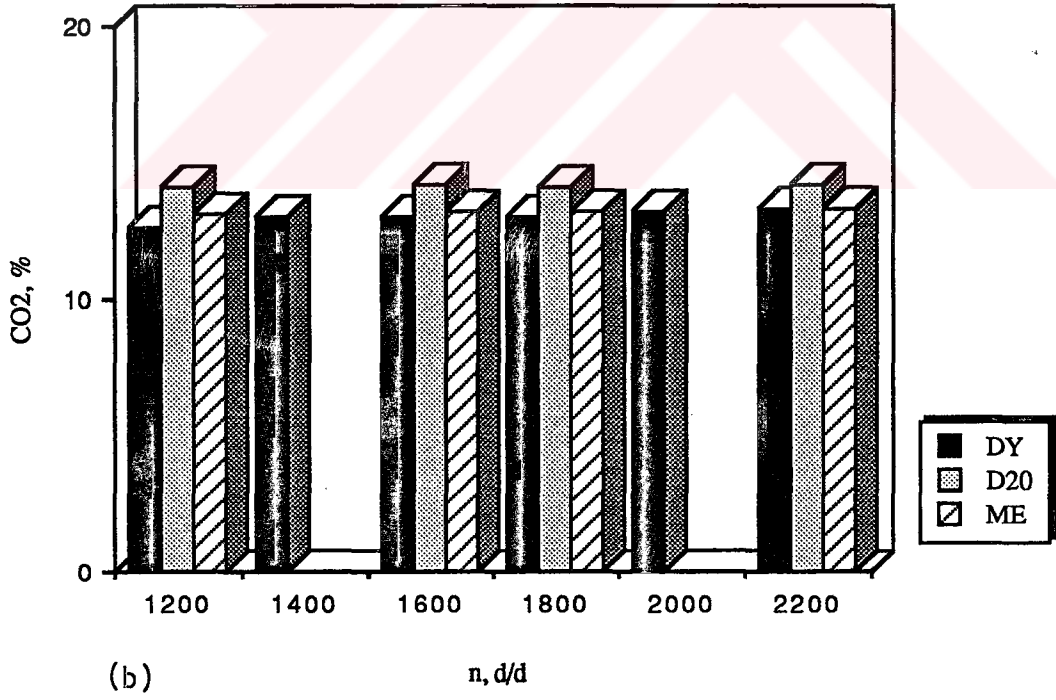
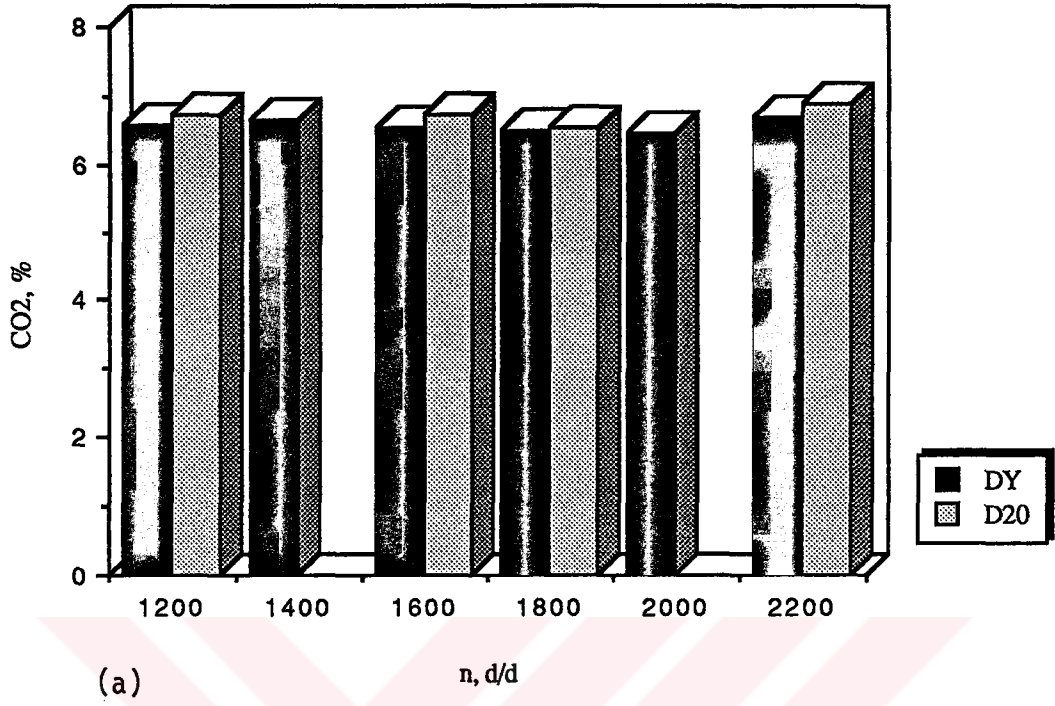
CO oluşumu hava fazlalık katsayısı ile önemli ölçüde değişir. Motorun yarım yükten tam yük konumuna geçmesi, buna bağlı olarak motora verilen yakıt miktarının artması hava fazlalık katsayısının belli bir sınırın altına düşmesine neden olmaktadır. Bu durumda, sıcaklıkların yüksek olmasına karşın oksijen konsantrasyonu az olduğundan ve reaksiyon için kısıtlı zaman bulunduğundan CO emisyonu artmaktadır. Bu durum DY ve D20 için Şekil 3-28 de açıkça görülmektedir. HC emisyonları yönünden ise: Yükteki artış karışımı zenginleştirmekte, cidarlarda biriken yakıt ile yakıt demetinin merkezindeki çekirdek bölgesinde yakıt konsantrasyonunu arttırmakta ve bu bölgelerde oluşan yanmamış HC'lar fazlalaşmaktadır. Ancak devir sayısının artmasıyla



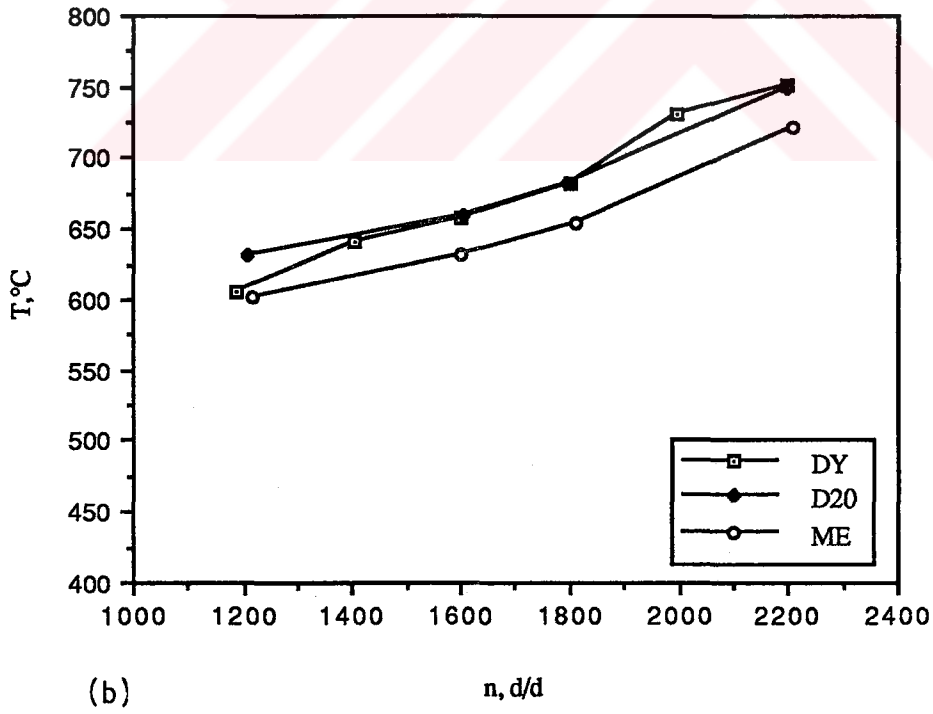
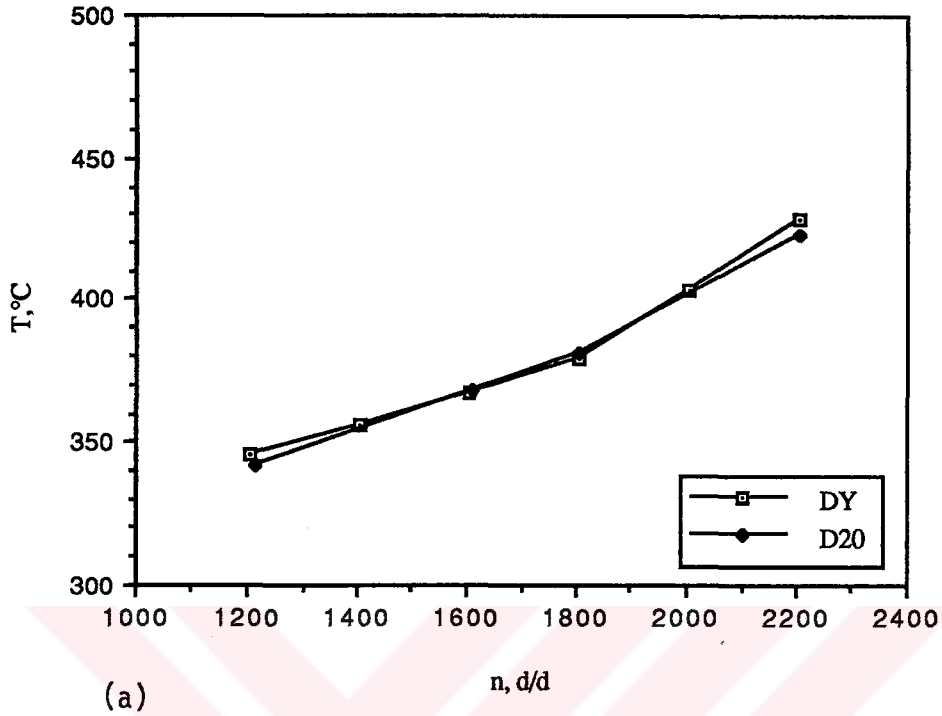
Şekil 3-28 a-Yarım Yük b-Tam Yük Konumlarında CO Emisyonunun Dönme Sayısı ile Değişimi.



Şekil 3-29 a-Yarım Yük b-Tam Yük Konumlarında HC Emisyonunun Dönme Sayısı ile Değişimi.



Şekil 3-30 a-Yarım Yük b-Tam Yük Konumlarında CO₂ Emisyonunun Dönme Sayısı ile Değişimi.



Şekil 3-31 a-Yarım Yük b-Tam Yük Konumlarında Egzoz Gazı Sıcaklıklarının Dönme Sayısı ile Değişimi.

sıcaklıkların yükselmesi sonucu yanmamış HC'ların bir kısmı okside olarak HC miktarının azalmasına neden olmaktadır. Bu durum DY ve D20 için incelendiğinde, D20 karışım yakıtla tam yük konumunda dizel yakıtına göre daha düşük HC emisyonları elde edildiği görülmektedir.

Dizel yakıtının yarattığı en önemli egzoz kirliliğinin partikül emisyonu olduğu bilinmektedir. Dizel yakıtı ve yakıt alternatiflerinin oluşturduğu partikül kirliliğini karşılaştırmak amacıyla tam yük, 2200 d/d koşullarında ve 30 dakika süre ile yapılan çalışma sonunda çekilen fotoğraf Şekil 3-32 de yer almaktadır. Filtre 1 malzemesinin her üç yakıtla yapılan çalışma sonunda kalitatif olarak incelenmesi ile ME yakıtın en az, dizel yakıtının ise en fazla partikül emisyonu oluşturduğu saptanmıştır. Bu çalışmada, egzoz gazı içindeki



Şekil 3-32 Yakıtların Partikül Emisyonunun Kalitatif Olarak Karşılaştırılması.

SO₂ miktarı ölçülememiştir. Ancak, Tablo 3-16'da yer alan yakıt kükürt bileşimleri incelendiğinde, ME'in dizel yakıtından çok düşük, D20'nin ise biraz düşük %kükürt değerleriyle SO₂'den ileri gelen egzoz kirliliğinde önemli azalmalara neden olacağı sonucuna varılmıştır.



SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Enerji yaşamın temel girdisidir. Enerji alanında çeşitli nedenlerle meydana gelen dengesizlikler, kriz ve darboğazlar alışılacelmış, rezervlerin sınırlı fosil kaynakların yanısıra özellikle yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarını gündeme getirmiştir. 70'li yıllarda, birbiri ardına yaşanan OPEC petrol ambargoları ve bu dönemde artan fiatlar alternatif enerji kaynaklarına ilgiyi ve bu yöndeki araştırma ve çalışmaları yoğunlaştırmıştır. Yeni-yenilenebilir enerji kaynakları arasında biokütle kaynaklar önemli bir yere sahiptir. Biokütle kaynakların enerji amaçlı değerlendirilme alanlarından biri de bitkisel yağların dizel motorları için yakıt alternatifi olarak kullanımıdır. Tarım, karayolu ve demiryolu taşımacılığı, savunma hizmetleri gibi hayati sektörler büyük ölçüde dizel yakıtına bağımlıdır. Bu nedenle, meydana gelebilecek bir kriz ile bu sektörlerde yaşanacak duraksama, ülkelerin sosyo-ekonomik dengelerini alt üst edecek boyutlara ulaşabilir. Bu gerçekten hareketle, 80'li yıllardan başlayarak çok sayıda bilimsel araştırma motor yakıt alternatifleri üzerinde yoğunlaşmıştır. Araştırmalar, dizel motorları için yenilenebilir, biokütle kaynaklı yakıt alternatifi çözümünün bitkisel yağ kökenli olacağı görüşünü pekiştirmektedir. Bitkisel yağların, petrol kökenli dizel yakıtına göre geliştirilmiş günümüz dizel motorlarında doğrudan kullanımı sırasında, özellikle, yüksek viskozitelerinden ötürü bazı sorunlar meydana gelmektedir. Bu çalışmada, bitkisel yağların yüksek viskoziteleri iki yöntem çerçevesinde düşürülmüş ve elde edilen yakıt alternatifi adaylarının yakıt özellikleri ile motor ve egzoz emisyon testleri gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın ilk bölümünde, Türkiye'de gıda amacı ile yaygın kullanılmayan ancak, çeşitli ıslah türleri Eskişehir Ziraat Araştırma Enstitüsü bünyesinde yetiştirilen ve Trakya Önder Çiftçi Projesi çerçevesinde bazı türlerinin ekimi gerçekleştirilen Aspir tohumları ve yağlarının çeşitli teknolojik özellikleri belirlenmiştir. İncelenen türlerden, ekimi yapılmakta olup laboratuvar ölçüsünde yakıt üretilebilecek miktarda temin edilebilen Yenice ve Dincer

aspir tohumları ile 5.154.2 kodlu yüksek oleik aspir ve saflor marka rafine, yemeklik aspir tohum yağlarına metanol ile transesterifikasyon reaksiyonu uygulanmıştır. Yenice aspir tohum yağı kullanılarak belirlenen transesterifikasyon reaksiyonu koşulları, bu koşullar doğrultusunda yapılan kinetik çalışma ve varılan ana sonuçlar şu şekildedir:

1) Transesterifikasyon reaksiyonu için 18 dakika reaksiyon süresi, 1:7 yağ:alkol mol oranı, yağın ağırlıkça %1'i kadar KOH katalizör ve $69 \pm 1^{\circ}\text{C}$ reaksiyon sıcaklığı optimum koşullar olarak belirlenmiştir.

2) Belirlenen koşulların, yukarıda belirtilen diğer aspir tohum yağlarına uygulanması sonucunda gıda amaçlı, rafine bir yağ olan Saflor ile monoester oluşumunun en hızlı şekilde meydana geldiği, bunu sırasıyla Yenice, 5.154.2 ve Dinçer'in izlediği görülmüştür. Dinçer aspir tohum yağının diğerlerine oranla daha yavaş dönüşmesine kısmen yüksek miktardaki serbest asitlerin katalizör üzerindeki engelleyici etkisi neden olmaktadır. Birbirleriyle hemen aynı serbest asit yüzdesine sahip Yenice ve 5.154.2 aspir tohum yağlarından Yenice ile daha hızlı bir dönüşüm sağlanması reaksiyonda yağ asidi bileşimlerinin de rol oynadığı kanısını uyandırmaktadır.

3) Deneylerle belirlenen optimum transesterifikasyon reaksiyonu koşullarında trigliseridin metil estere dönüşüm reaksiyon kinetiği incelenerek reaksiyon mertebesi $n=1$, reaksiyon hız sabiti $k=0.222 \text{ dak}^{-1}$ ve reaksiyon aktivasyon enerjisi $E=56.03 \text{ kJ/mol}$ olarak belirlenmiştir.

Bitkisel yağların yüksek viskozitelerinin yanısıra kimyasal yapılarının da motor yakıtı olarak doğrudan kullanımlarını kısıtlayıcı yönde etki ettiği bilinmektedir. Bitkisel yağların, yağ asitlerindeki doymamışlık derecesine bağlı olarak motordaki yanma sırasında ulaşılan yüksek sıcaklıklarda bazı kompleks oksidatif ve termal polimerizasyon reaksiyonları ile gam meydana getirdikleri bilinmektedir. Bunun sonucunda püskürtme memelerinde karbon birikimleri oluşarak yakıt püskürtme düzeyi bozulmakta, yağlama yağının viskozitesi artarak niteliği değişmektedir. Bu nedenle, çalışmanın yakıt alternatiflerinin hazırlanmasına ait bölümünde, mevcut aspir tohum yağlarının

kimyasal yapıları da göz önüne alınarak Yenice aspir tohum yağı metanol ile transesterifikasyon reaksiyonuna tabi tutulmuş, Dincer aspir tohum yağına ise seyreltme tekniği uygulanmıştır. Bu yöntemlerle elde edilen yakıt alternatifleri adaylarının ASTM yöntemlerine göre incelenen yakıt özellikleri, metil ester yakıt ile hacmen %20 Dincer aspir tohum yağı içeren karışım yakıtın (D20) No.2 dizel yakıtı ile benzer özellikte olduğunu ortaya koymuştur. Her iki yakıt adayının kinematik viskozite değerleri ana bitkisel yağa göre büyük oranda düşerek No.2 dizel yakıtı için belirlenen sınır değerler içinde kalmaktadır.

Yakıt özelliği testleri sonucunda elenerek belirlenen iki dizel yakıt alternatifleri adayı ile karışım yakıtı oluşturan ticari No.2 dizel yakıtının motor testlerinde elde edilen motor karakteristikleri ve egzoz gazı emisyonlarına ait önemli sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

1) Yarım yük konumunda D20'nin güç, moment, ortalama efektif basınç ve ısı verim değerlerinde dizel yakıtına göre çok az bir düşme, özgül yakıt tüketiminde ise dizel yakıtından %2.5 düşük ısı değerine bağlı olarak, artış belirlenmiştir.

2) Tam yük konumunda metil ester yakıt ve D20 karışım yakıt ile özgül yakıt tüketiminde dizel yakıtına göre bir miktar artış efektif güç, moment ve ortalama efektif basınç değerlerinde ise dizel yakıtına çok yakın değerler saptanmıştır. Bu yük konumunda, metil ester yakıt ile dizel yakıtından bir miktar daha yüksek ısı verim elde edilmiştir. Metil ester yakıtın dizel yakıtına göre yaklaşık %10 daha fazla olan hava fazlalık katsayısı ısı veriminde gözlenen bu artışı yaratmaktadır.

Yetiştirilen aspir tohumu miktarına bağlı olarak elde edilen yağ miktarının sınırlı olması motor testlerinde kullanılacak yakıt alternatifleri miktarını kısıtlayıcı unsur olmuştur. Bu nedenle, metil estere göre biraz daha fazla olan D20 karışım yakıtla tam ve yarım yük konumlarında, metil ester ile ise sadece tam yük konumunda 1200, 1600, 1800 ve 2200 devirlerde çalışmak mümkün olmuştur. Her iki yük konumunda da yakıt alternatifleri adaylarının motor

karakteristikleri açısından dizel yakıtı ile uyum gösterdiği belirlenmişse de bu sonuçların daha uzun süreli ve geniş kapsamlı motor testleri ile birlikte değerlendirilmesi gerekmektedir.

3) Motor testleri sırasında belirlenen egzoz emisyonu ölçümlerinde yarım yük konumunda D20'nin dizel yakıtına çok yakın CO ve HC emisyonları verdiği görülmüştür. Tam yük konumunda ise D20 ile CO ve HC emisyonlarında dizel yakıtına göre bir miktar azalma belirlenirken metil ester ile bu yük konumunda hem CO hem de HC emisyonlarında büyük oranda düşüş kaydedilmiştir. Gerekli ölçüm cihazının bulunmamasına karşın, uygulanan filtre sisteminin kalitatif olarak incelenmesi sonucunda, metil ester yakıtın en az, dizel yakıtının ise en fazla partikül emisyonu oluşturduğu belirlenmiştir.

Yakıt alternatifleri ile, motor testlerinin yapıldığı yük konumları ve devir sayılarında ölçülebilen egzoz gazı emisyonlarında önemli iyileşmeler kaydedilmesine karşın daha geniş kapsamlı motor testleriyle elde edilecek ölçümler egzoz emisyonlarındaki değişimi daha açık olarak ortaya koyacaktır. Ayrıca bu çalışma sırasında azot oksit analizörü bulunmaması nedeniyle bu kirletici ölçümü yapılamamıştır. Yapılacak uzun süreli motor testleri sırasında alınabilecek azot oksitleri emisyonu ölçümleri, yakıt alternatifleri ile egzoz gazı kirletici emisyonlarında elde edilen olumlu düşüşleri tamamlayıcı yönde etki edecektir. Yakıt alternatiflerinden metil esterinin çok düşük kükürt içeriği ile kükürt dioksitten ileri gelen kirliliği azaltıcı yöndeki etkisi bu yakıtın ayrı bir üstünlüğü olarak görülmektedir. Aspir tohum yağı metil esteri ve %20 aspir tohum yağı katkılı D20 karışım yakıt dizel yakıt alternatifi olarak kullanılabilir özelliktedir. Ancak, her iki yakıtın da daha büyük ölçüde üretilerek geniş kapsamlı, uzun süreli motor deneyleri ve egzoz emisyon ölçümlerinin yapılması gerekmektedir. Büyük ölçekte yakıt üretimi ise yetiştirilen aspir tohum miktarına dolayısıyla ülkenin tarım ve enerji politikalarına doğrudan bağlıdır. Avrupa'nın birçok ülkesinde bu yıl deneme aşamasında olan ester yakıt Diesel-Bi veya biodiesel, endüstriyel ölçüde İtalya'da, 290 çiftçinin ortaklığıyla kurulmuş bir kooperatif bünyesinde de Avusturya'da üretilmektedir. Avusturya'daki örnek için yapılan bir ekonomik analiz ester yakıt maliyetinin 0.16 dolar/litre olduğunu

göstermektedir [124]. Ester yakıtın üretim maliyeti büyük ölçüde bu iş için kullanılacak yağlı tohum miktar ve fiyatına bağlıdır. Aspir tohum yağından elde edilen ester yakıt için benzer bir üretim maliyeti analizi yapmak ve sağlıklı bir sonuç elde etmek bu aşamada mümkün değildir. Çünkü, Türkiye'de aspir tohumu ekimi henüz belli bir düzen ve miktarda yapılmamaktadır. Dizel motor yakıtı alternatifi olarak kullanılabileceği ve bu tür yakıtların Avrupa'daki güncelliği de göz önüne alınarak, aspir bitkisinin, özellikle, GAP dikkate alınarak Güneydoğu Anadolu bölgesinde ekiminin teşvik edilmesinde yarar vardır.



KAYNAKLAR

- [1] 1989 Enerji Raporu, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Yayını, s. 10, Ankara (1991)..
- [2] 1989 Enerji Raporu, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Yayını, s.4, Ankara (1991).
- [3] IŞIĞIGÜR-TUNA,A., KARAOSMANOĞLU,F., AKSOY,H.A., "Bitkisel Yağların Dizel Yakıt Alternatifi Olarak Kullanımı." Türk Isı Bilimi ve Tekniği Derneği 7. Ulusal Isı Bilimi ve Tekniği Kongresi Bildirileri, s. 189-196, İzmir (1989).
- [4] 1988 Enerji Raporu, Dünya Enerji Konferansı Türk Milli Komitesi Yayını, s. 9, Ankara (1989).
- [5] 1989 Enerji Raporu, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Yayını, s. 14-15, Ankara (1991).
- [6] 1989 Enerji Raporu, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Yayını, s. 16, 18, 20, 39, 40, Ankara (1991).
- [7] KARAOSMANOĞLU,F., Alkollü Benzinlerin Alternatif Motor Yakıtı Olarak Değerlendirilmesi, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul (1990).
- [8] 1989 Enerji Raporu, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Yayını, s. 17, 19, Ankara.
- [9] Türkiye Petrolleri TAÖ, 1988 Yıllık Raporu, s. 22-23, Ankara (1989).
- [10] 20 Şubat 1992 tarihinde Petrol Ofisi M.Y. Baş. Ankara ile Özel Yazışma sonucu Alınan Bilgi.
- [11] RAYMOND, W.F., LARVER, P., Alternative Uses for Agricultural Surpluses, Commission for the European Communities, pp. 11-41, Elsevier Applied Science, London and Newyork (1986).
- [12] PETERSON,C.L., "Vegetable Oil As a Diesel Fuel: Status and Research Priorities." Transactions of the ASAE, Vol. 29, 5, pp. 1413-1422 (1986),
- [13] RYAN,T.W., CALLAHAN,T.J., DODGE,L.G., "Characterization of Vegetable Oils for Use as Fuels in Diesel Engines." Proc. of the Int. Conf. on Plant and Vegetable Oils as Fuels, pp. 70-81, Fargo, North Dakota, USA (1982).

- [14] IŞIĞIGÖR-TUNA, A., KARAOSMANOĞLU, F., AKSOY, H. A., "Used Frying Oils as Diesel Fuel Alternative." 40 th Canadian Chemical Engineering Conference and Exhibition, Halifax (1990).
- [15] LIPINSKY, E. S., KRESOVICH, S., WAGNER, C. K., APPELBAUM, H. R., MC CLURE, T. A., OTIS, J. L., TRAYSER, D. A., "Vegetable Oils and Animal Fats for Diesel Fuels: A Systems Study." Proc. of the Int. Conf. on Plant and Vegetable Oils as Fuels, pp. 1-11, Fargo, North Dakota, USA (1982).
- [16] İLİSULU, K., Yağ Bitkileri ve Islahı, Çağlayan Basımevi, İstanbul (1973).
- [17] YAZICIOĞLU, T., KARAALI, A., Türk Bitkisel Yağlarının Yağ Asitleri Bileşimleri, TÜBİTAK Beslenme ve Gıda Teknolojisi Bölümü, Yayın No. 70, Kocaeli (1983).
- [18] 19 Nisan 1990 tarihinde Trakya Önder Çiftçi Projesi elemanlarından Ziraat Yüksek Mühendisi Derviş Engin ve Deneme Ekimini Gerçekleştiren Çiftçi Süleyman Miran ile Çiftçi Hüseyin Mülayim'den Özel Görüşme ile Alınan Bilgi.
- [19] PISCHINGER, G. H., SIEKMANN, R. W., FALCON, A. M., FERNANDES F. R., "Methylesters of Plant Oils as Diesel Fuels Either Straight or in Blends." Proc. of the Int. Conf. on Plant and Vegetable Oils as Fuels, pp. 198-208, Fargo, North Dakota, USA (1982).
- [20] MITTELBAACH, M., WÜRGETTER, M., PERNKOPF, J., JUNEK, H., "Diesel Fuel Derived from Vegetable Oils: Preparation and Use of Rape Oil Methyl Ester." Energy in Agriculture, Vol. 2, pp. 369-384, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, The Netherlands (1983).
- [21] BATEL, W., GRAEF, M., MEJER, G. J., MÖLLER, R., SCHOEDDER, F., "Pflanzenöle für die Kraftstoff und Energieversorgung." Grunde. Landtechnik, Vol. 30, 2, pp. 81 (1980).
- [22] SCHMIDT, A., "Possibilities for the Use of Vegetable Oils in the Energy Market." International Conference, Alternative Energy Sources Today and for 21. Century, Yugoslavia (1988).
- [23] LURGI A. G., "Engine Fuel from Vegetable Oil." New DevelopmentsACHEMA pp. 43, Germany (1991).
- [24] COLLINA, A., ROCCHIETTA, C., "Diesel-Bi, The Fuel That Does not Consume the World." Report, Novamont, the Living Chemistry, pp. 4-23, Italy (1991).
- [25] ULTANIR, M. Ö., "Petrol Yerine Kullanılabilecek Sentetik Motor Yakıtlarındaki Gelişmeler." EİE Bülteni, sayı. 116, s. 1-33, (1985).

- [26] KNOWLES,P.F., "Genetics and Breeding of Oilseed Crops." Economic Botany, Vol. 37, pp. 423-433, (1983).
- [27] GHANAVATI,N.A., KNOWLES,P.F., "Variation Among Winter-type Selections of Safflower." Crop Science, Vol. 17, pp. 44-46, (1977).
- [28] THOMAS,V.W., KATZ,R.J., AULD,D.A., PETERSEN,C.F., SAUTER,E.A., "Expeller Extracted Rape and Safflower Oilseed Meals for Poultry and Sheep." Proc. of the Int. Conf. on Plant and Vegetable Oils as Fuels, pp. 270-273, North Dakota, USA (1982).
- [29] KNOWLES,P.F., Advances in Agronomy, Vol. 10, pp. 289-323, Academic Press, New York (1958).
- [30] KNOWLES,P.F., Hybridization of Crop Plants, pp. 535-548, American Society of Agronomy-Crop Science, USA (1980).
- [31] SMITH,J.R., "Safflower: Due for a Rebound." Journal of the American Oil Chemists Society, Vol. 62, pp. 1286-1291, (1985).
- [32] Technical Diary of Fratelli Gianazza, pp. 14-17, Italy (1987).
- [33] KNOWLES,P.F., "Processing Seeds for Oil in Towns and Villages of Turkey, India and Egypt." Economic Botany, Vol. 21, pp. 156-162 (1967).
- [34] KNOWLES,P.F., "Recent Research on Safflower, Sunflower and Cotton." Journal of the American Oil Chemists Society, Vol. 52, pp. 374-376, (1975).
- [35] HARRINGTON,K.J., "Vegetable Oil Esters and Diesel Fuel Performance." Biomass, Vol. 9, pp. 1-17, (1986).
- [36] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Second Edition, Vol. 8, pp. 356-363, Interscience Publishers a Division of John Wiley and Sons Inc., New York (1965).
- [37] ROMANO,S., "Vegetable Oils-A New Alternative." Proc. of the Int. Conf. on Plant and Vegetable Oils as Fuels, pp. 106-116, North Dakota (1982).
- [38] MARVIN,W.F., "Ester Reactions of Fatty Materials." Journal of the American Oil Chemists Society, Vol.31, pp. 548-559 (1954).
- [39] PETERSON,C.L., AULD,D.L., KORUS,R.A., "Winter Rape Oil Fuel for Diesel Engines: Recovery and Utilization." Journal of the American Oil Chemistry Society, Vol.60, pp. 1589-1589, (1983).
- [40] QUICK,G.R., "Development is Use of Vegetable Oils as Fuel for Diesel Engines." ASAE, No. 801525.

- [41] HOFMAN,V., KAUFMAN,K., HELGESON,D., DINUSSON,W.E., "Sunflower for Power." NDSU Cooperative Extension Service Circular, AE-735.
- [42] PETERSON,C.L., WAGNER,G.L., AULD,D.L., "Vegetable Oil Substitutes for Diesel Fuel." Transactions of the ASAE, Vol. 26, 2, pp. 322-327 (1983).
- [43] FULS,J., HAWKINS,C.S., HUGO,F.J.C., "Tractor Engine Performance on Sunflower Oil Fuel." Journal of Agricultural Engineering Research, Vol. 30, 22, 29-35 (1984).
- [44] BRAUN,E.D., STEPHENSON,K.Q., "Alternative Fuel Blends and Diesel Engine Tests." Proc. of the Int. Conf. on Plant and Vegetable Oils as Fuels, pp. 294-302, North Dakota, USA (1982).
- [45] VARDE,K.S., "Some Corelation of Diesel Engine Performance with Injection Characteristics Using Vegetable Oil as Fuel." Proc. of the Int. Conf. on Plant and Vegetable Oils as Fuels, pp. 303-311, North Dakota, USA, (1982).
- [46] RYAN,T.W., DODGE,L.G., CALLAHAN,T.J., "The Effects of Vegetable Oil Properties on Injection and Combustion in Two Different Diesel Engines." Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 61, 10, pp. 1610-1619 (1984).
- [47] STRAYER,R.C., BLAKE,J.A., CRAIG,W.K., "Canola and High Engine Rapeseed Oil as Substitutes for Diesel Fuel: Preliminary Tests." Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 60, 8, pp. 1587-1592 (1983).
- [48] ENGLER,C.R., JOHNSON,L.A., "Effects of Processing and Chemical Characteristics of Plant Oils on Performance of an Indirect-Injection Diesel Engine." Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 60, 8, pp. 1592-1596, (1983).
- [49] KAUFMAN ,K.R., "Vegetable Oils as an Alternative Fuel for Diesel Engines." Annual Report of Cooperative Regional Project NC-117, Department of Agricultural Engineering, North Dakota State University, USA (1985).
- [50] BARANESCU,R.A., LUSCO,J.J., "Performance, Purebility and Low Temperature Evaluation of Sunflower Oil as a Diesel Fuel Extender." Proc. of the Int. Conf. on Plant and Vegetable Oils as Fuels, pp. 312-328, North Dakota, USA (1982).
- [51] ZIEJEWSKI,M., KAUFMANN,K.R., "Laboratory Endurance Test of a Sunflower Oil Blend in a Diesel Engine.", Journal of the American Oil Chemists Society, Vol. 60, 8, pp. 1567-1573, (1983).

- [52] DENİZ, O., BALIK, A., BENLİDAYI, M., "Alternatif Yakıt Olarak Rafine Soya Yağı ve Motorin-Rafine Soya Yağı Karışımlarının Diesel Motorlarında Kullanılması." İkinci Yanma Sempozyumu, s. 197-203, İstanbul, (1989).
- [53] ADAMS, C., PETERS, J.F., RAND, M.C., SCHROER, B.J., ZIEMKE, M.C., "Investigation of Soybean Oil as a Diesel Fuel Extender: Endurance Tests." Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 60, 8, pp. 1574-1579, (1983).
- [54] KARAOSMANOĞLU, F., İŞİĞİGÖR, A., HAMDULLAHPUR, F., GÜLDER, Ö.L., AKSOY, H.A., "Used Canola Oil as a Diesel Fuel Alternative." Proc. of the Second World Renewable Energy Congress, Reading, United Kingdom (1992).
- [55] BORGELT, S.C., HARRIS, F.D., "Endurance Tests Using Soybean Oil-Diesel Fuel Mixture to Fuel Small Pre-Combustion Chamber Engines." Proc. of the Int. Conf. on Plant and Vegetable Oils as Fuels, pp. 364-370, North Dakota (1982).
- [56] JOHANSSON, E., NORDSTRÖM, O., "Swedish Tests on Rape Seed Oil as an Alternative to Diesel Fuel." Proc. of the Int. Conf. on Plant and Vegetable Oils as Fuels, pp. 337-346, North Dakota (1982).
- [57] SCHWAB, A.W., BAGBY, M.O., FREEDMAN, B., "Preparation and Properties of Diesel Fuels From Vegetable Oils." Fuel, Vol. 66, pp. 1372-1378, (1987).
- [58] SCHWAB, A.W., PRYDE, E.H., "Triglyceride-Methanol Microemulsions." Journal of Dispersion Sci. Technol., Vol. 6, 5, pp. 563-574, (1985).
- [59] GOERING, C.E., SCHWAB, A.W., CAMPION, R.M., PRYDE, E.M., "Evaluation of Soybean Oil-Aqueous Ethanol Microemulsions for Diesel Engines." Proc. of the Int. Conf. on Plant and Vegetable Oils as Fuels, pp. 279-286, North Dakota, USA (1982).
- [60] GOERING, C.E., FRY, B., "Engine Durability Screening Test of a Diesel Oil/Soy Oil/Alcohol Microemulsion Fuel." Journal of the American Oil Chemists Society, Vol. 61, 10, pp. 1627-1632, (1984).
- [61] GOERING, C.E., "Effect of Nonpetroleum Fuels on Durability of Direct-Injection Diesel Engines." Final Report, Project Under Contract 59-2171-1-6-057-0, USDA, Peoria IL, (1984).
- [62] PÜTÜN, E., BEŞLER, S., PÜTÜN, A.E., "Euphorbia Species as a Renewable Energy Source." Proc. of Int. Mediterranean Conf. on Solar and Other New-Renewable Energy Resources, pp. 729-744, Antalya, Turkey (1988).

- [63] Annual Book of ASTM Standards, Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products, Vol. 05.01, pp. 7-17 (1991).
- [64] ALENCAR,J.W., ALVES,P.B., CRAVEIRO,A.A., "Pyrolysis of Tropical Vegetable Oils." Journal of Agricultural and Food Chemistry, Vol. 31, pp. 1268-1270, (1983).
- [65] DANDIK,L., KARAOSMANOĞLU,F., IŞIĞIGÜR-TUNA,A., AKSOY,H.A., "Bitkisel Yağların Pirolyzi ile Alternatif Dizel Yakıtı Üretimi." Türk Isı Bilimi ve Tekniği Derneği 8. Ulusal Isı Bilim ve Tekniği Kongresi, Eskişehir (1991).
- [66] WEISZ,P.E., HAAG,W.O.,RODEWALD, P.G., "Catalytic Production of High Grade Fuel from Biomass Compounds by Shape Selective Catalysts" Science, Vol. 206, pp. 57-58, (1979).
- [67] PRASAD,Y.S., BAKHSHI,N.N., MATHEWS,J.F., EAGER,R.L., "Catalytic Conversion of Canola Oil to Fuels and Chemical Feedstocks, Part 1. Effect of Process Conditions on the Performance of HZSM-5 Catalyst." The Canadian Journal of Chem.Eng. Vol. 64, pp. 278-284, (1986).
- [68] SCHWAB,A.W., DYKSTRA,G.J., SELKE,E., SORENSON,S.C., PRYDE,E. H., "Diesel Fuel From Thermal Decomposition of Soybean Oil." Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 65, pp. 1781-1786, (1988).
- [69] NIEHAUS,R.A., GOERING,C.E., SAVAGE,L.D., SORENSON,S.C., "Cracked Soybean Oil as a Fuel for a Diesel Engine." ASAE, No. 85-1560.
- [70] SİPAHİER,A.N., "Kullanılmış Kızartma Yağının Alternatif Dizel Yakıtı Olarak Değerlendirilmesi." Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye (1990).
- [71] WAGNER,L.E., CLARK,S.J., SCHROCK,M.D., "Effects of Soybean Oil Esters on the Performance, Lubricating Oil, and Wear of Diesel Engines." SAE Technical Paper Series No. 841385.
- [72] FREEDMAN,B., PRYDE,E.H., "Fatty Esters From Vegetable Oil for Use as a Diesel Fuel." Proc. of the Int. Conf. on Plant and Vegetable Oils as Fuels, pp. 117-122, North Dakota, USA (1982)
- [73] FULS,J., HUGO,F.J.C., "On farm Preparation of Sunflower Oil Esters, for Fuel." Third International Conference on Energy Use Management, pp. 1595-1602, Berlin, Germany (1981)
- [74] HASSETT,D.J., HASAN,R.A., "Sunflower Oil Methyl Ester as Diesel Fuel." Proc. of the Int. Conf. on Plant and Vegetable Oils as Fuels, pp. 123-126, North Dakota, USA (1982)

- [75] FREEDMAN,B., PRYDE,E.H., MOUNTS,T.L., "Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils." Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 61, 10, pp. 1638-1643, (1984)
- [76] GRAILLE,J., LOZANO,P., PIOCH,D., GENESTE,P., GUIDO,A., "Esters Méthyliques ou Éthyliques Comme Carburant Diesel de Substitution." Oléagineux, Vol. 37, 8-9, pp. 421-424, (1982).
- [77] GRAILLE,J., LOZANO,P., PIOCH,D., GENESTE,P., "Essais Pilotes d'Alcoolysis d'Huiles Végétales Avec Des Catalyseurs Naturels Pour La Production De Carburants Diesels." Oléagineux, Vol. 41, 10, pp. 457-464, (1986).
- [78] KUSY,P., "Transesterification of Vegetable Oils for Fuels." Proc. of the Int. Conf. on Plant and Vegetable Oils as Fuels, pp. 127-137, North Dakota, USA (1982).
- [79] STERN,R., GUIBÉT,J.C., GRAILLE,J., "Les Huiles Vegetales, et Leurs Dérives: Carburant de Substitution." Revue de L'institut Francais du Pétrole, Vol. 38, 1, pp. 121-136, (1983).
- [80] BANZON,J.A., "Ester Fuels from Coconut Oil." Phil. Journal of Coco Stud., Vol. 5, 2, pp. 47-52, (1980).
- [81] ARIDA,V.P., ATIENZA,A., BORLAZA,F.C., BINLAYO,D.L., "Pilot Plant Production and Development of a Diesel Fuel Substitute from Coconut Oil," Alternative Energy Sources V, Part D. Biomass/Hydrocarbons/Hydrogen, pp. 75-91, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam-The Netherlands (1983).
- [82] AKSOY,H.A., KAHRAMAN,i., KARAOSMANOĞLU,F., CİVELEKOĞLU,H., "Evaluation of Turkish Sulphur Olive Oil as an Alternative Diesel Fuel." Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 65, 6, pp. 936-938, (1988).
- [83] AKSOY,H.A., BECERİK,i., KARAOSMANOĞLU,F., YATMAZ,H.C., CİVELEKOĞLU, H., "Utilization Prospects of Turkish Raisin Seed Oil as an Alternative Engine Fuel." Fuel, Vol. 69, pp. 600-603, (1990).
- [84] CLARK,S.J., WAGNER,L., SCHROCK,M.D., PIEUNAAR,P.F., "Methyl and Ethyl Soybean Esters as Renewable Fuels for Diesel Engines." Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 61, 1632-1638, (1984).
- [85] BLAND,W.F., DAVIDSON,R.L., Petroleum Processing Handbook, pp. 11-36, McGraw-Hill Book Company London-New York (1967).

- [86] BRUWER, J.J., BOSHOFF, B.D., HUGO, F.J.C., FULS, J., HAWKINS, C., VAN der WALT, A.N., ENGELBRECHT, A., "The Use of Sunflower Seed Oil in Diesel Engine Tractors." Proc. of IV. Int. Sym. on Alcohol Fuels Technology, Vol. 1, pp. 397-402, Guarujá, Brasil (1980).
- [87] PISCHINGER, G.H., SIEKMANN, R.W., FALCON, A.M., FACO, G.A.B., "Methyl Esters of Vegetable Oils as Alternative Fuels in Volkswagen's DI and IDI Diesel Engine Powered Vehicles." Proc. of XIX International FISITA Congress, Melbourne, Australia (1982)
- [88] QUICK, G.P., WILSON, B.T., WOODMORE, P.J., "Injector Fouling Propensity of Certain Vegetable Oils and Derivatives as Fuels for Diesel Engines." Proc. of the Int. Conf. on Plant and Vegetable Oils as Fuels, pp. 239-247, North Dakota, USA (1982)
- [89] GEYER, S.M., JACOBUS, M.J., LESTZ, S.S., "Comparison of Diesel Engine Performance and Emissions from Neat and Transesterified Vegetable Oils." Transactions of the ASAE, Vol. 27, pp. 375-381, (1984)
- [90] EINFALT, J., GOERING, C.E., "Methyl Soyate as a Fuel in a Diesel Tractor." Transactions of the ASAE, Vol. 28, pp. 70-74, (1985)
- [91] VELLGUTH, G., "Performance of Vegetable Oils and Their Monoesters as Fuels for Diesel Engines." SAE Technical Paper Series No. 830912
- [92] MILLS, G.A., HOWARD, A.G., "A Preliminary Investigation of Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Emissions from a Diesel Engine Operating on Vegetable Oil-Based Alternative Fuels." Journal of the Institute of Energy, pp. 131-137, (1983)
- [93] BANDEL, W., HEINRICH, W., "Vegetable Oil Derived Fuels and Problems Related to Their Use in Diesel Engines, Energy from Biomass", 2nd E.C. Conference, pp. 822-829, Applied Science Publisher London and Newyork (1982)
- [94] VELLGUTH, G., "Field Test of a DI-Diesel Tractor with Methyl Ester of Rape Oil as Alternative Fuel." Bioenergy 84, Vol. 4, pp. 215-222, Elsevier Applied Science Publishers, England (1985)
- [95] SIEKMANN, R.W., PISCHINGER, G.H., BLACKMAN, D., CARVALHO, L.D., "The Influence of Lubricant Contamination by Methyl-esters of Plant Oils on Oxidation Stability and Life." Proc. of the Int. Conf. on Plant and Vegetable Oils as Fuels, pp. 209-218, North Dakota, USA (1982)
- [96] WAGNER, L.E., CLARK, S.T., SCHROCK, M.D., PIENAAR, P.O., "Soybean Oil Esters as Alternative Diesel Fuels." ASAE, No. 84-3073

- [97] SCHMIDT, A., "The Development of Bioenergy in Austria International Conference, Alternative Energy Sources Today and for 21. Century, Yugoslavia (1988)
- [98] HAWKINS, C.S., FULS, J., "Comperative Combustion Studies on Various Plant Oil Esters and the Long Term Effects of an Ethyl Ester on a Compression Ignition Engine." Proc. of the Int. Conf. on Plant and Vegetable Oils as Fuels, pp. 184-197, North Dakota, USA (1982)
- [99] NYE, M.J., "Methyl Ester from Used Frying Oil as a Diesel Fuel." Bioenergy 84, Vol. 4, pp. 211-214, Elsevier Applied Science Publishers, England (1984)
- [100] KLOPFENSTEIN, W.E., WALKER, H.S., "Properties of Various Esters of Fatty Acids as Diesel Fuels." Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 60, pp. 1596-1598, (1983)
- [101] AKSOY, H.A., Petrol Rafinasyonunda Uygulanan Modern Üretim Yöntemleri, s. 26-28, İTÜ Kimya-Metalurji Fakültesi Ofset Atelyesi, İstanbul (1984)
- [102] SORUŞBAY, C., İçten Yanmalı Motorlarda Egzoz Gazları Emisyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul (1989)
- [103] OBERT, E.F., Internal Combustion Engines and Air Pollution, Third Edition, pp. 342-382, Harper and Row Publishers, New York and London (1973)
- [104] 27 Kasım 1991 tarihinde Marlin Detroit Diesel Inc. Teknik Müdürü Stan Murphy'den özel Yazışma ile Alınan Bilgi.
- [105] MITTELBACH, M., TRITTHART, P., JUNER, H., "Diesel Fuel Derived from Vegetable Oils, Emission Tests Using Rape Oil Methyl Ester." Energy in Agriculture, Vol. 4, pp. 207-215, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, The Netherlands (1983)
- [106] PRYDE, E.H., "Vegetable Oil Fuel Standards." Proc. of the Int. Conf. on Plant and Vegetable Oils as Fuels, pp. 101-105, North Dakota, USA. (1982)
- [107] FREEDMAN, B., KWOLEK, W.F., PRYDE, E.H., "Quantitation in the Analysis of Transesterified Soybean Oil by Capillary Gas Chromotography." Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 63, pp. 1370-1374, (1986)
- [108] TRATHNIGG, B., MITTELBACH, M., "Analysis of Triglycende Methanolysis Mixtures Using Isocratic HPLC with Density Detection." Journal of Liquid Chromatography, Vol. 13, pp. 95-105, (1990)

- [109] MARIANI,C., BONDIOLI,P., VENTURINI,S., FEDELI,E., "Vegetable Oil Derivatives as Diesel Fuel Substitutes. Analytical Aspects. Note 1: Determination of Methyl Esters, Mono-, di- and Triglycerides." La Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse, Vol. LXVIII, pp. 549-551, (1991)
- [110] Kraftstoffe-Dieselmotoren Rapsölmethylester Anforderungen, ÖNORM C 1190, (1987)
- [111] BONDIOLI,P., LANZANI,A., MARIANI,C., FEDELI,E., VERONESE,S., GAMBA,G., "Vegetable Oils Transesterification Reaction." Proc. of the IX Int. Symp. on Alcohol Fuels, pp. 276-277, Firenze, Italy (1991).
- [112] COCKS,L.V., VAN REDE,C., Laboratory Handbook of Oil and Fat Analysis, Academic Press, London and New York (1966).
- [113] KAUFMANN,H.P., Analyse der Fette und Fettprodukte, Vol. 1, Springer-Verlag Berlin (1958)
- [114] Annual Book of ASTM Standards, Vol. 06.03, pp. 284-286, (1991).
- [115] STAHL,E., Thin Layer Chromatography, a Laboratory Handbook, Academic Press Publishers, New York (1965).
- [116] RANNY,M., Thin Layer Chromatography with Flame Ionization Detection, D.Riedel Publishing Company, Czechoslovakia (1987).
- [117] FREEDMAN,B., BUTTERFIELD,R.O., PRYDE,E.H., "Transesterification Kinetics of Soybean Oil." Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. 63, 10, pp. 1375-1379, (1986).
- [118] SMITH,J.M., Chemical Engineering Kinetics, Mc Graw-Hill International Book Company, Tokyo, Japon (1982).
- [119] BUTT,B.J., Reaction Kinetics and Reactor Design, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey (1980).
- [120] NETER,J., WASSERMAN,W., KUTNER,M.H., Applied Linear Regression Models, pp. 100-103, Richard D. Irwin Inc., USA (1989).
- [121] SAFGÖNÜL,B., ERGENEMAN,M., ARSLAN,E., SORUŞBAY,C., İçten Yanmalı Motorlar, İstanbul Teknik Üniversitesi Makina Fakültesi, İstanbul (1989).
- [122] GÖNÜLTAŞ,B., ARSLAN,E., ERGENEMAN,M., SARAÇOĞLU,S., SORUŞBAY,C., Motor Laboratuvar Notları, İTÜ Sakarya Mühendislik Fakültesi Matbaası, Sakarya (1983).

- [123] BLACK, P.O., Diesel Engine Manual, Theodore Audel CO., Indiana, USA (1972).
- [124] GAVETT, E.E., VAN DYNE, D.L., "The Economic Feasibility of Bio-diesel." ASAE, No. 926027.

