



**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**NANE YAĞININ (*Mentha sp*) BİYODİZEL-DİZEL YAKIT
KARIŞIMLARINDA ANTİOKSİDAN OLARAK
KULLANABİRLİLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Yüksek Lisans Tezi

Derya YAVUZ KOÇAK

Danışman

Doç. Dr. Gediz UĞUZ

SAMSUN
2023

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI



**NANE YAĞININ (*Mentha sp*) BİYODİZEL-DİZEL YAKIT
KARIŞIMLARINDA ANTİOKSİDAN OLARAK
KULLANABİRLİLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Yüksek Lisans Tezi

Derya YAVUZ KOÇAK

Danışman
Doç. Dr. Gediz UĞUZ

SAMSUN
2023

TEZ KABUL VE ONAYI

Derya YAVUZ KOÇAK tarafından, Dr. Öğretim Üyesi **Gediz UĞUZ** danışmanlığında hazırlanan “**NANE YAĞININ (*Mentha sp*) BİYODİZEL-DİZEL YAKIT KARIŞIMLARINDA ANTİOKSİDAN OLARAK KULLANABİRLİLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından 8.12.2023 tarihinde yapılan sınav sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

	Unvanı Adı Soyadı Üniversitesi Ana Bilim/Ana Sanat Dalı	Sonuç
Başkan	Doç. Dr. Berker FİÇİCİLAR Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
Üye	Doç. Dr. Gediz UĞUZ Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret
Üye	Dr. Öğr. Üyesi Abdülvahap ÇAKMAK Samsun Üniversitesi Makine Mühendisliği Ana Bilim Dalı	☒ Kabul ☐ Ret

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen ve yukarıda adları yazılı jüri üyeleri tarafından uygun görülmüştür.

Prof. Dr. Ahmet TABAK
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Hazırladığım Yüksek Lisans tezinin bütün aşamalarında bilimsel etiğe ve akademik kurallara riayet ettiğimi, çalışmada doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin Kaynaklar'da gösterilenlerden oluştuğunu, her unsurun enstitü yazım kılavuzuna uygun yazıldığını ve TÜBİTAK Araştırma ve Yayın Etiği Kurulu Yönetmeliği'nin 3. bölüm 9. maddesinde belirtilen durumlara aykırı davranılmadığını taahhüt ve beyan ederim.

Etik Kurul Gerekli mi ?

Evet ☐ (Gerekli ise ekler kısmına ekleyiniz)

Hayır ☒

... / ... / 20...

Derya YAVUZ KOÇAK

TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI

Tez Başlığı : NANE YAĞININ (*Mentha sp*) BİYODİZEL-DİZEL YAKIT KARIŞIMLARINDA ANTİOKSİDAN OLARAK KULLANABİRLİLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışması için şahsım tarafından 30.12.2023 tarihinde intihal tespit programından alınmış olan özgünlük raporu sonucunda;

Benzerlik oranı : % 6

Tek kaynak oranı : % 2 çıkmıştır.

... / ... / 20...

Doç. Dr. Gediz UĞUZ

ÖZET

NANE YAĞININ (*Mentha sp*) BİYODİZEL-DİZEL YAKIT KARIŞIMLARINDA ANTIOKSİDAN OLARAK KULLANABİRLİLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI

Derya YAVUZ KOÇAK
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Yüksek Lisans, Aralık/2023
Danışman: Doç. Dr. Üyesi Gediz UĞUZ

Bu tezin amacı, nane yağının farklı kaynaklardan üretilmiş biyodizel yakıt ve dizel yakıt karışımlarının oksidatif kararlılığı üzerine olan antioksidan etkinliğini incelemektir. Ayrıca bu çalışma, biyodizelin yaşlanma sürecini önleme ve geciktirmede antioksidanların rolünün kritik önemini ortaya koyan bir karşılaştırma çalışmasıdır. Bu tez çalışması yenilenebilir enerji kaynakları arasında bulunan biyodizelin halihazırda dizel yakıtlarla kullanımında ortaya çıkabilecek oksidasyon sorunu için iyileştirmeler önermektedir. Bu amaçla, belli oranlarda biyodizel-dizel karışımları (B100, B20D80, D100) hazırlanmıştır. Bu karışımların oksidasyon kararlılığını (bozunma süreleri) arttırmak amacıyla piyasada bulunan sentetik ve pahalı olan antioksidan türlerine alternatif olarak nane bitkisinden elde edilen özütlerin doğal ve ekonomik antioksidan olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Hazırlanan ve nane özütü katkılanmış biyodizel-dizel yakıt karışımları Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi (FT-IR), Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis), Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) karakterizasyon teknikleri ile değerlendirilmiştir. Ek olarak yakıt karışımlarının yanma performanslarını değerlendirmek amacıyla motor testleri yapılmış ve bu testler ile yakıt tüketim verileri, tork ve güç durumu, egzoz sıcaklık, fren termal, CO, NO, duman koyuluğu değişimi değerleri analizi yapılmıştır.

Anahtar Sözcükler: *Biyodizel, Dizel, Antioksidan, Nane yağı, Termogravimetrik Yöntem, Motor Testleri*

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THE UTILIZATION OF MINT OIL (*Mentha sp*) AS AN ANTIOXIDANT IN BIODIESEL-DIESEL FUEL BLENDS

Derya YAVUZ KOÇAK
Ondokuz Mayıs University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering
Master, December/2023
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Gediz UĞUZ

The aim of this thesis is to examine the antioxidant activity of peppermint oil on the oxidative stability of biodiesel fuel and diesel fuel mixtures produced from different sources. Additionally, this study is a comparative study that reveals the critical importance of the role of antioxidants in preventing and delaying the aging process of biodiesel. This thesis study proposes improvements for the oxidation problem that may arise in the use of biodiesel, which is among the renewable energy sources, with diesel fuels. For this purpose, biodiesel-diesel mixtures (B100, B20D80, D100) were prepared in certain proportions. In order to increase the oxidation stability (degradation times) of these mixtures, the usability of mint extracts as natural and economical antioxidants as an alternative to synthetic and expensive antioxidant types available in the market was examined. Prepared peppermint extract-added biodiesel-diesel fuel mixtures were evaluated with Fourier Transform Infrared Spectrophotometry (FT-IR), Ultraviolet Visible Spectroscopy (UV-Vis) Thermogravimetric Analysis (TGA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) characterization techniques. Additionally, to evaluate the combustion performances of fuel mixtures, engine tests were performed in which fuel consumption data, torque and power status, exhaust temperature, brake thermal efficiency, CO, NO, and smoke opacity change were analyzed.

Keywords: *Antioxidant, Biodiesel, Diesel, Mint oil, Thermogravimetric Method, Engine Tests*

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca her daim desteğini yanında hissettiğim değerli hocam Doç. Dr. Gediz UĞUZ'a, beni bu günlere getiren hiçbir zorlukta yılmamam gerektiğini ve benim için hep en iyisini isteyen Canım Annem ve Babama, her konuda danıştığım, desteklerini hep hissettiğim Ablam Hümeysra YAVUZ ALBAYRAK'a ve Abim Yusuf Gökhan YAVUZ'a, bu süreçte desteğini esirgemeyen değerli eşim Harun KOÇAK ve değerli kayınvalidem Hanife KOÇAK'a, varlığı ile bana mutluluk ve huzur veren biricik kızım Esmâ İlay'ıma, teşekkürü borç bilirim. Bunun yanı sıra teknik desteklerini esirgemeyen, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yeşilyurt Demir Çelik Meslek Yüksekokulu Müdürü Prof. Dr. Kemal YILDIZLI'ya teşekkür ederim. Test ve analizlerin yapılması esnasında destek veren Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yeşilyurt Demir Çelik Meslek Yüksekokulu Öğretim Görevlisi Sayın Ahmet BÖĞREK'e ve Otomotiv Teknolojisi Programı öğrencilerinden Samet SAĞLAM ve Yasin Nedim ARSLAN 'a teşekkürü borç bilirim.

Derya YAVUZ KOÇAK
Kimya Mühendisi
Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş.

İÇİNDEKİLER

TEZ KABUL VE ONAYI	i
BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI	ii
TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI	ii
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
TABLolar DİZİNİ	xi
1.GİRİŞ	1
2.KURAMSAL BİLGİLER	3
2.1.Enerji Kullanımının Önemi	3
2.2. Mevcut Enerji Kaynakları	5
2.2.1. Fosil Yakıtlar	5
2.2.2. Nükleer Enerji	5
2.2.3. Hidroelektrik Enerji	5
2.2.4. Rüzgar Enerjisi	5
2.2.5. Güneş Enerjisi	6
2.2.6. Biyokütle	6
2.2.7. Jeotermal Enerji	6
2.2.8. Gel-git Enerjisi	6
2.2.9. Deniz Dalga Enerjisi	6
2.3. Biyodizel Hakkında Genel Bilgiler	7
2.4. Biyodizelin Enerji Kaynağı	8
2.5. Biyodizelin Tarihçesi	11
2.6. Biyodizel Üretim Teknolojileri	12
2.6.1. Doğrudan Kullanım ve Karıştırma (Seyreltme) Yöntemi	13
2.6.2. Mikroemülsiyon Yöntemi	14
2.6.3. Piroliz Yöntemi	14
2.6.4. Transesterleşme Yöntemi	15
2.7. Biyodizelin Avantajları ve Dezavantajları	16
2.8. Biyodizel için Gelecek Beklentileri	17
2.9. Biyodizelin Karakterizasyonu	19
2.10. Biyodizel Karakterizasyon Yöntemleri	21
2.10.1. ASTM D7545	21
2.10.2. PetroOXY metodu	22
2.10.3. ASTM-D6751	22
2.10.4. EN 14214	23
2.10.5. Rancimat (EN14112)	23
2.10.6. Floresans Spektroskopisi	24
2.10.7. Termogravimetrik Analiz ve Diferansiyel Termal Analiz (TGA/DTA)	25
2.10.8. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)	27
2.10.9. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	28
2.10.10. Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis)	28
2.11. Antioksidanlar	29
2.11.1. Sentetik Antioksidanlar	31
2.11.2. Doğal Antioksidanlar	33
2.11.3. Diğer Antioksidanlar	36
2.12. Biyodizelde Doğal ve Sentetik Antioksidan Kullanımı	36
3. LİTERATÜR ÇALIŞMASI	39
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	43

4.1.Gerekli Malzemeler	43
4.2 Örneklerin Hazırlanması	44
4.3.Örneklerin Karakterizasyon Yöntemleri	44
4.3.1 Gaz Kromatografisi Yöntemi (GC)	44
4.3.2 Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi Yöntemi (FT-IR)	45
4.3.3. Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi Yöntemi (UV-Vis)	45
4.3.4. Termogravimetrik Analiz Yöntemi (TGA).....	46
4.3.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analiz Yöntemi (DSC)	46
4.3.6 Motor Test ve Emisyon Yöntemi.....	47
5. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	54
5.1. Gaz Kromatografisi (GC) Sonuçları	54
5.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Sonuçları	54
5.3. Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis) Sonuçları	64
5.4. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları	65
5.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analiz (DSC) Sonuçları	68
5.6. Motor Test ve Emisyon Sonuçları	73
5.6.1. Deney Motorunun Genel Performansı	73
5.6.2.Test Yakıtlarının Motor Performansına Etkisi.....	75
5.6.2. Nane Yağı Antioksidan Katkısının Özgül Yakıt Tüketimine Etkisi	77
5.6.3. Test Örneklerinin Egzoz Gaz Sıcaklığına Etkisi.....	78
5.6.4. Nane Yağı Antioksidan Katkısının Efektif Verime Etkisi	79
5.6.5. Nane Yağı Antioksidan Katkısının Egzoz Emisyonlarına Etkisi	81
6.SONUÇ VE ÖNERİLER.....	85
KAYNAKLAR	93
ÖZ GEÇMİŞ.....	98

SİMGELER VE KISALTMALAR

CO	: Karbon Monoksit
CO ₂	: Karbon Dioksit
FFA	: Serbest Yağ Asidi
YAME	: Yağ Asidi Metil Ester
GC	: Gaz Kromatografisi
TGA	: Termogravimetrik Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
FT-IR	: Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi
NO _x	: Azot Oksitler
CN	: Setan Sayısı
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
B100	: Atık yağ biyodizeli
BHT	: Butil hidroksitoluen
BTE	: Fren termal verimlilik
PY	: Pirogallol
PG	: Propil galat
BHA	: Butil hidroksianisol
D100	: Euro dizel
FAC	: Yağ asitleri kompozisyonu
HC	: Hidrokarbon
TBHQ	: Tert-Butilhidrokinon
IP	: İndüksiyon süresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Genel transesterleşme süreci.....	15
Şekil 2.2. Trigliseritlerin transesterleşme reaksiyonu	16
Şekil 2.3. Alternatif yakıtların emisyonlarının karşılaştırılması	18
Şekil 2.4. Rancimat Cihazının şematik gösterimi (a) Rancimat cihazının bileşenleri ve (b) İndüksiyon periyodu tipik eğrisi.....	24
Şekil 2.5. Termogravimetrik analizi akım şeması.....	26
Şekil 4.1. Hazırlanan biyodizel -dizel karışım örnekleri.....	44
Şekil 4.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) cihazı görünümü	45
Şekil 4.3. Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis) cihazı görünümü	45
Şekil 4.4. TA Instrument SDTQ600 Termograviterik Analiz (TGA) cihazı	46
Şekil 4.5.(a) Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ölçüm cihazı, (b) DSC cihazının iç görünüşü, (c) Alüminyum pan.....	47
Şekil 4.6. Motor testi deney düzeneği.....	48
Şekil 4.7. Motor test düzeneğinin şematik gösterimi.....	48
Şekil 4.8. Egzoz gazı emisyonlarını ölçüm cihazı (BEA 060).....	49
Şekil 4.9. Duman koyuluğu ölçüm cihazı (BEA 070)	49
Şekil 5.1 B100 örneğinin 1000 ile 4000 cm^{-1} arasındaki kızılötesi spektrumları	55
Şekil 5.2. B100N örneğinin 1000 ile 4000 cm^{-1} arasındaki kızılötesi spektrumları.....	55
Şekil 5.3.B100 ve B100N örneklerinin 1000 ile 1500 cm^{-1} arasındaki kızılötesi spektrumlarının karşılaştırılması	56
Şekil 5.4. B100 ve B100N örneklerinin 2700 ile 3300 cm^{-1} arasındaki kızılötesi spektrumlarının karşılaştırılması	56
Şekil 5.5. B20D80 örneğinin 1000 ile 4000 cm^{-1} arasındaki kızılötesi spektrumları	58
Şekil 5.6. B20D80N örneğinin 1000 ile 4000 cm^{-1} arasındaki kızılötesi spektrumları.....	58
Şekil 5.7. B20D80 ve B20DBON örneklerinin 1000 ile 1300 cm^{-1} arasındaki kızılötesi spektrumlarının karşılaştırılması	59
Şekil 5.8. B20D80 ve B20D80N örneklerinin 2950 ile 3950 cm^{-1} arasındaki kızılötesi spektrumlarının karşılaştırılması	59
Şekil 5.9. D100 örneğinin 1000 ile 4000 cm^{-1} arasındaki kızılötesi spektrumları.....	61
Şekil 5.10. D100N örneğinin 1000 ile 4000 cm^{-1} arasındaki kızılötesi spektrumları.....	61
Şekil 5.11. D100 ve D100N örneklerinin 1000 ile 1100 cm^{-1} arasındaki kızılötesi spektrumlarının karşılaştırılması	62
Şekil 5.12. D100 ve D100N örneklerinin 3400 ile 3800 cm^{-1} arasındaki kızılötesi spektrumlarının karşılaştırılması	62
Şekil 5.13. B100 ve B100N örneklerinin 400-600 nm dalga boyundaki UV emilim spekturumları.....	64
Şekil 5.14. B20D80 ve B20D80N örneklerinin 400 - 600 nm dalga boyundaki UV emilim spekturumları.....	64

Şekil 5.15. D100 ve D100N örneklerinin 400 - 600 nm dalga boyundaki UV emilim spektrumları.....	65
Şekil 5.16. B100 hava ortamında kaydedilen TGA-DTA eğrileri	66
Şekil 5.17. B100N hava ortamında kaydedilen TGA-DTA eğrileri	66
Şekil 5.18. B20D80 hava ortamında kaydedilen TGA-DTA eğrileri	67
Şekil 5.19. B20D80N hava ortamında kaydedilen TGA-DTA eğrileri.....	67
Şekil 5.20. D100 hava ortamında kaydedilen TGA-DTA eğrileri	68
Şekil 5.21. D100N hava ortamında kaydedilen TGA-DTA eğrileri	68
Şekil 5.22. B100N karışımının DSC eğrisi	69
Şekil 5.23. B100 karışımının DSC eğrisi	70
Şekil 5.24. B100 ve B100N karışımların DSC eğrisi	70
Şekil 5.25. B20D80 karışımının DSC eğrisi	71
Şekil 5.26. B20D80N karışımının DSC eğrisi	71
Şekil 5.27. B20D80 ve B20D80N karışımlarının DSC eğrisi.....	71
Şekil 5.28. D100N karışımın DSC eğrisi	72
Şekil 5.29. D100 karışımın DSC eğrisi.....	72
Şekil 5.30. D100 ve D100N karışımların DSC eğrisi	73
Şekil 5.31. Test motorunun tork ve güç değişimi	74
Şekil 5.32. Test motorunun özgül yakıt tüketimi değişimi	74
Şekil 5.33. D100 ve D100N yakıtlarının motor tork ve gücüne etkisi grafiği	75
Şekil 5.34. B20 ve B20N yakıtlarının motor tork ve gücüne etkisi grafiği.....	76
Şekil 5.35. B20 ve B20N yakıtlarının motor tork ve gücüne etkisi grafiği.....	76
Şekil 5.36. Test yakıtlarının özgül yakıt tüketimine etkisi.....	78
Şekil 5.37. Test yakıtlarının egzoz gaz sıcaklığına etkisi	79
Şekil 5.38. Test yakıtlarının efektif verim grafiği.....	80
Şekil 5.39. Antioksidan katkısının CO emisyonuna etkisi.....	82
Şekil 5.40. Test yakıtlarının NO _x değişimi grafiği	83
Şekil 5.41. Test yakıtlarının motor devrindeki artışa bağlı olarak Duman Koyuluğu grafiği	84

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Dizel ve biyodizelin özellikleri.....	10
Tablo 2. 2. ASTM Biyodizel yakıt özellikleri (ASTM D 6751).....	19
Tablo 2. 3. Biyodizel yakıt özellikleri (EN 14214).....	20
Tablo 2.4. Değişik antioksidantların termo-fiziksel özellikleri	31
Tablo 4. 1. Biyodizel örneğinin özellikleri	43
Tablo 4. 2. Biyodizel-Dizel örneklerinin kod ve içerikleri	44
Tablo 4. 3. Deney motorunun teknik özellikleri	47
Tablo 4. 4. BEA 060 Emisyon test cihazının özellikleri.....	49
Tablo 4. 5. BAE 070 Duman koyuluğu ölçüm cihazı özellikleri.....	49
Tablo 4. 6. Referans yakıtların özellikleri ve hesaplanan değerleri	53
Tablo 5. 1. Nane yağı ekstratının kimyasal bileşimi	54
Tablo 5.2. B100 ve B100N örneklerinin dalga sayısına (cm^{-1}) karşı geçirgenlik pikleri.....	57
Tablo 5.3.B20D80 ve B20D80N karışım örneklerinin dalga sayısına (cm^{-1}) karşı geçirgenlik pikleri.....	60
Tablo 5.4. D100 ve 100N örneklerinin dalga sayısına (cm^{-1}) karşı geçirgenlik pikleri	63
Tablo 5.5. Örneklerin TGA analizleri	65
Tablo 5.6. Örneklerin kristallenme başlangıç sıcaklıkları	68

1.GİRİŞ

Günümüzde hızlı nüfus artışının sebep olduğu tüketim, dünya genelinde artan enerji talebi, hızla tükenen petrol ve insan kaynaklı çevresel kirlilik, alternatif enerji kaynakları aranmasında en önemli faktörlerdendir. Gelecek nesiller için çevresel etkilerin olmadığı veya daha az olacak şekilde yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesi gereklidir (Falcão ve ark., 2018).

Enerji, sanayi devrimi ve motorun icat edilmesinden bu yana büyük önem kazanmaktadır. Ancak fosil yakıtlar yakıldığında çevreye kirlenici gazlar (NO, CO, HC vb.) uçucu aromatik, poliaromatik karbonlar, hidrokarbonlar gibi gözle görülemeyen küçük ve kanserojen parçacıklar salmaktadır. Bu nedenle araştırmacıların temel hedefleri temiz ve sürdürülebilir enerji kaynaklarıdır. Biyodizel, biyolojik olarak parçalanabilme ve yenilenebilirliği nedeniyle geleneksel enerji kaynaklarının alternatifi olarak tanınmıştır (Atabani ve ark., 2012). Mükemmel nitelikleri ve çevre dostu olması nedeniyle özellikle ulaşım sektöründe fosil yakıtlara uygulanabilir ve gelecek vaat eden bir alternatiftir (Vignesh ve ark., 2022). Ayrıca, parlama noktası ve yağlayıcı özelliği gibi özelliklere sahip olan biyodizel, yenilenebilir kaynaklardan (biyobozunur ve çevresel olarak daha güvenli), daha düşük spesifik partikül madde emisyonları, karbon monoksit, yanmamış hidrokarbonlar, sülfatlardan çıkarıldığı için en güvenli alternatif biyoyakıtlar arasındadır (Gozmen Şanlı ve ark., 2019).

Trigliseritler biyodizel üretim teknolojisinde kullanılan birinci sınıf hammadde olarak önemli bir rol oynar. Biyodizel üretim sürecinde, trigliseritler, bir alkole (genellikle metanol veya etanol) ve bir katalizör (genellikle bir alkali katalizör) ile transesterleşme adı verilen kimyasal bir reaksiyona sokulur. Bu reaksiyon sonucunda trigliseritler, metil esterler (biyodizel) ve gliserole dönüşürler. Trigliseritlerin dizel yakıtının yerine kullanılmasıyla ilgili sorunlar genellikle yüksek viskozite, düşük buharlaşma ve çoklu doymamış yapılarla ilişkilidir.

Bu sorunları çözmek için dört farklı yöntem kullanılır:

Piroliz

Mikroemülsiyon

Seyreltme ve transesterleşme işlemleridir.(Singh & Singh, 2010).

Biyodizel, Avrupa ve Amerika standartlarına göre belirli oranlarda dizel yakıtlara karıştırılarak kullanılabilir. Biyodizel üretim yöntemlerinden en önemlisi ve etkin olarak kullanılan transesterleşme yöntemidir. Biyodizel üretildikten sonra biyodizelin kalitesini karakterize etmek için çok çeşitli test yöntemleri vardır. Standartlara göre yoğunluk, viskozite, parlama noktası, soğuk filtre tıkanma noktası, oksidasyon kararlılığı, depolama kararlılığı gibi hem kalitesini hem de biyodizelin sağlıklı şekilde depolanmasını sağlayan test yöntemleri olarak belirtilmektedir. Örneğin oksidasyon kararlılığı, depolama kararlılığı ve termal kararlılık biyodizelin raf ömrünü etkileyen önemli parametrelerdendir. Biyodizel endüstrisinin karşılaştığı başlıca sorunlardan biri, biyodizelin uzun süreli depolamaya maruz kaldığında yaşadığı kararsızlıktan kaynaklanmaktadır. Bu bozulma, oksijen, sıcaklık, metaller, nem gibi faktörlerin varlığıyla hızlanmaktadır. Araştırmacılar bunun için biyodizel yakıtların içine çeşitli antioksidan eklemişlerdir. Bunlar sentetik (TBHQ, BHT v.b.) ve doğal antioksidanlardır (Silva de Sousa ve ark., 2021).

Bu tez çalışması kapsamında %100 biyodizel (B100), %100 dizel (D100), %20 biyodizel, %80 dizel (B20D80) içeren yakıt karışım örnekleri hazırlanarak, söz konusu karışımlara 3000 ppm nane yağı doğal antioksidan olarak eklenmiştir. Antioksidan içeren yakıt karışım örnekleri sırasıyla B100, D100, B20D80 B100N D100N ve B20D80N olarak adlandırılmıştır. Hazırlanan yakıt karışım örneklerinde antioksidan etkinliğini belirlemek amacıyla Termogravimetrik Analiz (TGA) Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi UV-Vis, ve Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FT-IR) ile ısısal ve yapısal olarak değerlendirilmiştir. Yakıt karışımlarına yapılacak olan motor testleri ile yakıt tüketim verileri, tork ve güç durumu, egzoz sıcaklık, fren termal, CO, NO, duman koyuluğu değişim değerleri analizleri yapılmıştır.

2.KURAMSAL BİLGİLER

2.1.Enerji Kullanımının Önemi

Dünya, fosil yakıtların tükenmesi ve çevresel bozulma gibi iki krizle karşı karşıyadır. Fosil yakıtların keyfi çıkarılması ve tüketilmesi, petrol rezervlerinin azalmasına neden olmuştur. Petrol bazlı yakıtlar sınırlı rezervlerden elde edilir. Bu sınırlı rezervler dünyanın belirli bölgelerinde yüksek yoğunluğa sahiptir. Bu nedenle, bu kaynaklara sahip olmayan ülkeler, ham petrol ithalatından kaynaklanan döviz krizi ile karşı karşıyadır. Bu nedenle, ülkede bulunan malzemelerden üretilebilecek alternatif yakıtlara bakmak gerekmektedir. Bitkisel yağlar dizel motorları için yakıt olabilir, ancak yüksek viskoziteleri, düşük buharlaşma özellikleri ve zayıf soğuk akış özellikleri onun çeşitli türevlerinin araştırılmasına neden olmuştur. (Singh & Singh, 2010).

Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı, ekonomik, çevresel ve sosyal avantajı beraberinde getirmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları, doğada sürekli olarak yeniden oluşan kaynaklardan elde edilir. Güneş, rüzgar, hidroelektrik, jeotermal ve biyokütle gibi kaynaklar, sürdürülebilir enerji üretimini sağlamaktadır. Bu, gelecek nesillere temiz ve sürekli bir enerji kaynağı sağlamak anlamına gelir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı, geleneksel enerji üretim yöntemlerine kıyasla daha az çevresel etkiye sahiptir. Fosil yakıtlardan kaynaklanan hava ve su kirliliği, sera gazı emisyonları gibi çevresel sorunlar, yenilenebilir enerji kullanımıyla azaltılabilmektedir. Yenilenebilir enerji kaynakları, enerji arzının çeşitlenmesini sağlar. Bu, bir ülkenin enerji arzını çeşitlendirmesi ve dışa bağımlılığını azaltmasına sağlamaktadır. Bu da enerji güvenliğini artırabilir ve enerji arzı konusundaki potansiyel riskleri minimize edebilmektedir. Yenilenebilir enerji sektörü, yeni iş imkanları yaratmaktadır. Yenilenebilir enerji projelerinin kurulumu, bakımı ve işletilmesi için bir dizi uzmanlık alanında iş fırsatları ortaya çıkar. Bu, yerel ekonomilere katkıda bulunabilir ve istihdam yaratabilir. Yenilenebilir enerji kaynakları, enerji fiyatlarını daha istikrarlı hale getirebilir. Güneş ve rüzgar enerjisi gibi kaynaklar, yakıt maliyetlerinden bağımsızdır ve enerji üretimindeki dalgalanmalara daha az etkilenmektedir. Bu, enerji tüketicisi ve üreticileri için daha güvenilir bir enerji maliyeti ortamı oluşturmaktadır. Yenilenebilir enerji sektörü, sürekli olarak gelişen bir alan olup teknolojik inovasyonu teşvik eder. Bu, ileri

teknolojiye dayalı çözümleri ve daha verimli enerji üretim sistemlerini geliştirmeyi teşvik etmektedir. Bu gibi avantajlardan dolayı yenilenebilir enerji kaynaklarından biri olan biyodizel üretim için büyük önem taşımaktadır (Godri Pollitt ve ark., 2019).

Biyodizel kullanmanın temel avantajları arasında yenilenebilirliği, daha iyi kaliteli egzoz gazı emisyonu, biyolojik olarak parçalanabilir olması ve içindeki organik karbonun fotosentetik kökenli olması yer almaktadır. Atmosferdeki karbondioksit seviyesinin yükselmesine ve dolayısıyla sera etkisine katkıda bulunmaz. Bitkisel yağların üretim kaynaklarını ve karakterizasyonunu, petrol yakıtı yerine geçen metil esterlerini incelendiğinde ve biyodizel üretiminin gelecekteki olasılıklarını aşağıda ele alınmıştır.

Biyodizelin özelliklerine bakıldığında ise şu özellikler karşımıza çıkmaktadır:

- Biyodizel %11 oranında oksijen içermektedir.
- Oksijen içeren yakıtların yanma verimlilikleri oksijen içermeyen yakıtlara göre daha yüksek olmaktadır.
- Biyodizel dizele göre %5-8 daha düşük enerjiye sahiptir. Doymuş hidrokarbonların zincir uzunluğu arttıkça ısı değeri de artar.
- Doymamışlık arttıkça (hidrojen sayısı azaldıkça) ısı değeri azalır.
- Biyodizelin ısı değeri oksijen içeriğinden dolayı fosil dizel yakıtına göre daha düşüktür.
- Aynı motor çalışma şartları altında, biyodizelin güç ve torku daha düşüktür.
- Enjeksiyon hacmi artarsa aynı motor performansı elde edilebilir.
- Ancak yakıt sarfiyatı artar. Parlama noktası; sıvı buharının parlayabilir bir atmosfer meydana getirdiği en düşük sıcaklık olarak ifade edilebilir.
- Alevlenme noktası ise, yakıt buharları tutuştuktan sonra alevin 5 saniye devam etmesi için gereken sıcaklıktır (Keera ve ark., 2011).

Bitkisel yağların süper kritik metanolde transesterleşme herhangi bir katalizör kullanılmadan gerçekleştirilir. Süper kritik metanol transesterleşme yönteminde, dönüşüm verimi 10 dakikada % 95 artmaktadır.

Bitkisel yağların viskozitesi ($27,2-53,6 \text{ mm}^2/\text{s}$), bitkisel yağ metil esterlerinde ($3,59-4,63 \text{ mm}^2/\text{s}$) azalır. Transesterleşme reaksiyonu sırasında metil ester verimini

etkileyen en önemli değişkenler alkolün bitkisel yağa molar oranı ve reaksiyon sıcaklığıdır.

2.2. Mevcut Enerji Kaynakları

Mevcut enerji kaynakları genellikle dünya genelinde enerji üretimi için kullanılan kaynaklardır. Bunlar arasında en çok tercih edilenleri şöyle sıralanabilir:

2.2.1. Fosil Yakıtlar

Petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıtlar enerji üretimi için en yaygın kullanılan kaynaklardır. Bunlar, yıllar boyunca birikmiş organik maddelerin çürümesiyle oluşan ve yer altında bulunan yakıtlardır. Fosil yakıtların yanmasıyla elde edilen enerji, elektrik üretimi, ısıtma, endüstriyel süreçler ve ulaşım gibi alanlarda kullanılır. Ancak fosil yakıtların yanması sera gazı emisyonlarına ve iklim değişikliğine neden olmaktadır (Senegačnik ve ark., 2023).

2.2.2. Nükleer Enerji

Nükleer enerji, atom çekirdeklerinin bölünmesi (filyon) veya birleşmesi (füzyon) sonucu elde edilir. Filyon, mevcut nükleer santrallerde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Nükleer enerji, büyük miktarda elektrik üretimi sağlayabilirken, radyoaktif atıklar ve nükleer güvenlik riskleri gibi sorunlara da yol açabilir (Rehm, 2023).

2.2.3. Hidroelektrik Enerji

Hidroelektrik enerji, suyun kinetik veya potansiyel enerjisinin kullanılmasıyla elde edilir. Barajlar veya akarsu türbinleri aracılığıyla su gücünden elektrik üretilir. Hidroelektrik enerji, sürdürülebilir bir kaynak olarak kabul edilir ve dünya genelinde büyük ölçekte kullanılır (Senegačnik ve ark., 2023).

2.2.4. Rüzgar Enerjisi

Rüzgar türbinleri kullanılarak rüzgar enerjisi elektriğe dönüştürölür. Rüzgar enerjisi, temiz ve sınırsız bir kaynak olabilir, ancak rüzgarın sürekliliği ve rüzgar türbinlerinin çevresel etkileri gibi bazı zorluklar bulunur.

2.2.5. Güneş Enerjisi

Güneş enerjisi, güneş ışığının fotovoltaik (PV) paneller veya termal kolektörler aracılığıyla elektriğe veya ısıya dönüştürülmesiyle elde edilir. Güneş enerjisi temiz, sınırsız ve yenilenebilir bir kaynaktır (Akova, 2003).

2.2.6. Biyokütle

Biyokütle, organik maddelerin (bitki atıkları, ahşap, tarımsal atıklar vb.) yanması veya fermentasyonu ile elde edilen enerjidir. Biyokütle enerjisi, elektrik üretimi, ısıtma ve biyoyakıt üretimi gibi çeşitli şekillerde kullanılabilir (Bolaşi ve ark., 2021). Biyokütle, yeni ve yenilenebilir enerji kaynakları içinde en büyük potansiyele sahip, biyolojik kökenli fosil olmayan, ana bileşenleri karbonhidrat bileşikler olan organik madde kütesidir. Biyokütle, yüksek oranda kaliteli ekim alanı gerektiren gıda ürünlerinin (ayçiçeği, soya fasulyesi veya kolza vb.) bitkisel tohumlarından elde edilmektedir. Biyokütle temelli biyoyakıtlar, katı (biyoçar), sıvı (biyoetanol ve biyodizel) veya gaz (biyogaz, biyohidrojen ve biyosentetik gaz) olmak üzere farklı fazlarda bulunmaktadır. Biyokütle kökenli en önemli dizel motoru alternatif yakıtı biyodizeldir (Godri Pollitt ve ark., 2019). Biyodizel üretimi için, biyokütle işlenerek uygun hale getirilir. Bu işlem, tarımsal atıkların temizlenmesi, bitkisel yağların saflaştırılması veya hayvansal yağların uygun bir formda hazırlanması gibi adımları içermektedir.

2.2.7. Jeotermal Enerji

Jeotermal enerji, yer altındaki sıcak kaynaklardan elde edilen termal enerjidir. Jeotermal enerji kaynaklarından buhar veya sıcak su çıkarılarak elektrik üretilir veya doğrudan ısıtma amacıyla kullanılır (Senegaćnik ve ark., 2023).

2.2.8. Gel-git Enerjisi

Gel-git enerjisi, okyanuslardaki gel-git hareketlerinden elde edilen enerjidir. Gel-git enerjisi santralleri, deniz seviyesindeki yükseklik farklarından kaynaklanan su akışıyla elektrik üretir (Rahman ve ark., 2022).

2.2.9. Deniz Dalga Enerjisi

Deniz dalga enerjisi, denizdeki dalga hareketlerinin kinetik enerjisinden elektrik üretimi için kullanılır. Dalga enerjisi dönüşüm sistemleri, dalga hareketini kullanarak elektrik üretmek için özel tasarlanmış cihazlar kullanır (Rahman ve ark., 2022).

2.3. Biyodizel Hakkında Genel Bilgiler

Biyodizel, bitkilerden veya hayvansal maddelerden elde edilen uzun zincirli yağ asitlerinin monoalkil esterlerini ifade eder. Biyodizel adı, transesterifiye edilmiş bitkisel yağ, dizel yakıtı olarak kullanımını tanımlamak için verilmiştir. Biyodizel olarak adlandırılan yakıtlar, biyolojik kökenli yağ esterleridir (Demirbas, 2007, 2009) Yağlı tohum bitkileri olan kanola, soya, ayçiçeği veya atık yağların kısa zincirli alkol olan metanol ile bir katalizör yardımıyla tepkimesi sonucu açığa çıkan yağ asidi metil esterlerinden oluşmaktadır. İyi bir alternatif yakıt olarak bilinmektedir. Genelde biyodizel 16 ile 20 arası karbon içeren zincirli hidrokarbon yapılarıdır. Kükürt, aromatik hidrokarbon ve petrol artığı içermediği için emisyon sorunu oluşturmaz. Yoğunluğu, ısı değeri ve vizkozitesi de dizel yakıtın değerlerine çok yakındır .

Biyodizel, dizel yakıtlarla da karıştırılarak kullanılabilir. Bu karışımlarda biyodizelin karışım oranına göre aşağıdaki gibi adlandırılır;

B5 : %5 biyodizel + %95 dizel

B20 : %20 biyodizel + %80 dizel

B100 : %100 biyodizel

Biyodizel, sınırlı doğal kaynakların ve çevresel endişelerin ışığında petrol dizeline alternatif olarak umut verici bir toksik olmayan ve biyolojik olarak parçalanabilen yenilenebilir yakıttır. Biyodizel, özellikle ABD ve Avrupa'da birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır. ABD'nin yıllık üretimi 57-67 milyon litre, Avrupa'nın ise yıllık 500 milyon ila 1 milyar litre olduğu tahmin edilmektedir. Biyodizelin ticari kullanımı, besleyici maddelerin fiyatına çok bağlıdır, bu nedenle daha düşük maliyetli besleyici maddeler gerekmektedir. Yüksek maliyetli besleyici maddelerin neden olduğu yüksek maliyet, biyodizelin daha geniş ticarileştirilmesinin temel engelidir. Bu nedenle, besleyici madde maliyetlerini minimize etme yolları üzerine birçok araştırma çalışması yapılmıştır. Çin'de, soya yağı, kanola yağı gibi yenilebilir bitkisel yağların kullanımı, sebze yağlarının yüksek fiyatı ve gıda güvenliği nedeniyle biyodizel uygulamasını sınırlamaktadır. Bu nedenle, yenilemeyen yağların veya doğal bitkilerden elde edilen diğer yağların besleyici maddeler olarak kullanılması gereklidir. (Akgün ve ark., 2009).

Biyodizel, kükürt içermeyen, toksik olmayan, biyolojik olarak parçalanabilen, oksijenli ve yenilenebilir bir alternatif yakıttır (Li ve ark., 2009).

Biyodizelin özellikleri dizel yakıtına çok yakın ve bazı özellikleri dizelden daha iyidir; yüksek setan sayısı, aromatiklerin yokluğu, neredeyse hiç kükürt yokluğu ve ağırlıkça %10'dan fazla oksijen içeriği, karbon monoksit (CO), hidrokarbon (HC), partikül madde, kükürt oksitleri (SO_x) ve uçucu organik bileşiklerin (VOC) emisyonunu azaltır. Ancak, dizel yakıtı yerine biyodizelin kullanımının motor performansı ve emisyonları etkileyebileceği göz önüne alınmalıdır, çünkü biyodizelin petrol bazlı dizel yakıtına göre farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri vardır (Singh & Singh, 2010). Bu nedenle, dizel motorlarında herhangi bir değişiklik yapmadan biyodizelin kullanılması isteniyorsa, biyodizelin özellikleri ve yakıt sistemi üzerindeki etkisi hakkında daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır.

Şu ana kadar, biyodizel en yaygın olarak Amerika Birleşik Devletleri'nde soya fasulyesi yağından ve Avrupa'da kanola yağından yapılmaktadır.(Singh & Singh, 2010).

2.4. Biyodizelin Enerji Kaynağı

Biyodizel bitkisel yağlardan, yemeklik atık yağlardan ve hayvansal yağlardan üretilir. Biyodizel alglerden, mikroalglerden ve mantarlardan da üretilir. Bununla birlikte, çoğu çalışma petrol taşıyan bitkiler üzerinde yapılmıştır. İlk adım, hammadde seçimidir. Küresel olarak biyodizel üretimi için potansiyel kaynaklar olarak kabul edilen 350'den fazla yağ taşıyan ürün vardır. Biyodizel üretimi için en önemli faktör, çok çeşitli hammaddelerin mevcudiyetidir. Hammadde iki ana gereksinimi karşılamalıdır: düşük üretim maliyetleri ve büyük ölçekli üretim imkanıdır. Biyodizel hammaddesinin sağlanması ve üretimi coğrafi konumlara, iklim koşullarına, yerel toprak dokusuna ve koşullarına ve tarımsal uygulamalara bağlıdır.

Biyodizel hammaddeleri dört kategoriye ayrılır:

- Kolza tohumu, soya fasulyesi, yer fıstığı, ayçiçeği, hurma ve hindistancevizi yağı gvb. yenilebilir bitkisel yağlar.
- Jatrofa, karanja, deniz mangosu, algler ve halofitler gibi yenmeyen bitkisel yağlar.
- Atık veya geri dönüştürülmüş yağlar,

•Sığır donyağı, sarı gres, tavuk yağı ve balık yağlarından elde edilen yan ürünler gibi hayvansal yağlardır.

Birinci nesil biyodizel hammaddeleri, başlangıçta biyodizel üretimi için kullanılan ürünlerdir. Soya fasulyesi, hurma yağı, ayçiçeği, aspir, kolza tohumu, hindistancevizi ve yer fıstığı gibi yenilebilir yağ kaynakları birinci nesil olarak kabul edilir. Hammadde plantasyonları birçok ülkede iyi bir şekilde kurulmuştur. Dünyadaki toplam biyodizelin %95'inden fazlası yenilebilir yağlardan üretilmektedir. Kolza tohumu (%84), ayçiçek yağı (%13), hurma yağı (%1), soya fasulyesi yağı ve diğerleri (%2) şeklinde paylara sahiptir. Bununla birlikte, gıdaya karşı yakıt krizi nedeniyle yemeklik yağların tüketimi artmaktadır. Hayati toprak kaynaklarının ciddi şekilde yok edilmesi, ormansızlaşma ve mevcut ekilebilir arazinin kullanılması gibi büyük çevre sorunları beklenmektedir.

Biyodizel üretimi için yenilebilir olmayan yağlar ise ikinci nesil hammaddedir. Biyodizel üretiminde kullanılan hayvansal yağlar ağırlıklı olarak sığır donyağı, kümes hayvanı yağı ve domuz yağı gibi ikinci nesil hammadde olarak kabul edilir. Bu tür hammaddelerin kullanılması, bunları güvenli bir şekilde elden çıkarma maliyetlerini ortadan kaldırır. Artan biyodizel talebini karşılamak için yeni yağ bitkilerinin tanımlanması için daha fazla araştırma yapılması gerekmektedir. Geleneksel mahsullerden yağ üretimini artırmak ve belirli bölgeler için yeni yağ mahsulleri geliştirmek için bitki ıslahı, moleküler ıslah ve biyoteknoloji dahil olmak üzere çeşitli araçlar gereklidir. (Singh & Singh, 2010).

Ayrıca atık yağ kaynaklarına ise üçüncü nesil hammadde denmektedir. Bu hammaddelerde biyodizel üretimi büyük ekonomik avantajlar sağlar. Dördüncü nesil biyodizel olarak fotobiyolojik güneş yakıtları ve elektro-yakıtlar düşünülmüştür. Güneş enerjisini doğrudan biyodizele dönüştürmek için güneş biyoyakıtları elde etmek yeni başlamış bir araştırma alanıdır. Güneş enerjisini biyoyakıtı dönüştürmek, sentetik biyoloji ile gerçekleştirilen, mühendislikle dönüştürülmüş fotosentetik mikroorganizmaları içeren bir yöntemdir. Fotovoltaik veya anorganik su bölme katalizörlerinin, metabolik olarak mühendislikli mikrobiyal yakıt gelişimi ile birleştirilmesi, verimli bir yakıt üretimi ve depolama yöntemi olarak benzer bir yaklaşımdır. (Chhetri ve ark., 2008).

Tablo 2.1. Dizel ve biyodizelin özellikleri (Akgün ve ark., 2009).

Metilester (Biyodizel)	Viskozite (mm ² /Sn)	Yoğunluk (g/cm ³)	Setan Sayısı	Isıl Değer (Mj/G)	Bulutma Noktası (°C)	Akma Noktası (°C)	Alevlenme Noktası (°C)
Kolza	3.5-5.0 mm ² /s	0.87-0.90 g/cm ³	40-50	38-42	-10,-15	-5,-10	-
Dizel	3	0.86	50	44	-	-16	76

Biyodizel kaynağı genellikle bölgesel iklimlere uygun olan ürünlere bağlıdır. Yerel yetiştirme alanının sınırlı olması, çevresel koşullara uyumsuzluk ve yüksek fiyatlar, yenilebilir kaynaklardan biyodizel üretiminin bazı önemli dezavantajlarıdır. Mümkün olduğunca, Biyodizel kaynağı iki gereksinimi karşılamalıdır: düşük üretim maliyetleri ve büyük üretim ölçeğidir. Rafine yağlar yüksek üretim maliyetine sahiptir, ancak üretim ölçeği düşüktür. Öte yandan, yenilemeyen tohumlar, algler ve kanalizasyonlar düşük üretim maliyetine sahiptir ve rafine veya geri dönüştürülmüş yağlardan oluşur.

Yapılan bir araştırmaya göre, jatrofa yağı ve sabun otu yağı biyodizel üretimi için önemli ölçüde yenilemez yağ sağlayabilir. Yenilemez yağların kullanılmasının önemli faydaları sürdürülebilirlikle ilgilidir ve gıda üretimini etkilemez. Sonuç olarak, yenilemez yağlar biyodizel hazırlığı için uygun bir hammadde olarak kabul edilir. Bununla birlikte, yenilemez yağın biyodizel üretimi için büyük bir dezavantajı yüksek serbest yağ asidi (SYA) içeriğinin bulunmasıdır, bu da esterleştirme işlemi olarak bilinen bir ön işleme adımını gerektirir (Chhetri ve ark., 2008).

Ham madde kısıtlamalarını aşma konusunda yeni ve potansiyel kaynakların araştırıldığı bu alanda makroalg ve mikroalg, birçok araştırmacının odak noktası haline gelmiştir. Makroalg ve mikroalg, küresel kullanım için yeterli yakıt sağlama potansiyeline sahiptir. Hızlı büyüme hızı ve yüksek lipid içeriği yanında, mikroalgeler, arazi kullanımı için rekabeti azaltır ve yakıt için gıda tartışmalarını ortadan kaldırır. Makroalg ve mikroalg, CO₂ tutma yoluyla sera gazı etkilerini dengelemeye yardımcı olabilir. Mikroalg yağının üretim maliyetlerini %25 azaltabileceğini ve daha yüksek verimle biyodizel üretebileceğini önermektedir. Bununla birlikte, mikroalg kaynakları, biyodizel hayvansal atık yağları da biyodizel üretimi için mükemmel hammadde olarak kabul edilir. Maliyet etkin olmalarının yanı sıra, çevresel zararları azaltır, üretilen biyodizel yakıtın kalitesini artırır, düşük NO_x emisyonlarına sahiptir ve oksidasyon kararlılığı iyidir (Chhetri ve ark., 2008).

Genetik olarak değiştirilmiş bitkiler, biyoyakıt kaynakları olarak yenilikçi bir kaynak olarak ortaya çıkmaktadır ve genetik modifikasyon, sürdürülebilir ve yüksek verimli yağ kaynaklarına sahip bitki kaynaklarının hızlı bir şekilde seçilmesini sağlamıştır. Genetik olarak değiştirilmiş bitkiler araştırmacılar tarafından detaylı bir şekilde incelenmiş ve bitki biyokütlesiyle biyodizel üretimi için etkili bir yöntem olarak önerilmiştir. Ayrıca, transgenik yağ bazlı biyodizel hammadde kaynakları, ko-kataliz, siteye yönlendirilmiş mutageniz gibi ileri moleküler tekniklerle Triasilgliserol (TAG) biyosentezinin kullanımı gibi konular üzerinde ilginç sorular da tartışılmıştır. Genetik olarak değiştirilmiş bitkilerin biyodizel olarak kullanılmasıyla ilgili başlıca sınırlama, sera koşullarındaki sonuçların doğal koşullarda tekrarlanamamasıdır.

Ayrıca, abiyotik ve biyotik streslerin düzenlenmesindeki zorluklar da önemli bir tehdit oluşturmaktadır. (Chhetri ve ark., 2008). Bu araştırmalar, biyodizel üretimi için farklı kaynakların keşfedilmesi ve kullanılması konusunda çeşitli seçeneklerin olduğunu göstermektedir.

Yenilebilir olmayan kaynaklar, sürdürülebilirlik açısından daha uygun olabilirken, atık ürünler de ekonomik ve çevresel avantajlar sağlayabilir. Ayrıca, genetik olarak değiştirilmiş bitkilerin kullanımı, verimlilik ve sürdürülebilirlik açısından önemli potansiyellere sahiptir. Ancak, her bir kaynağın avantajları ve dezavantajları dikkate alınarak incelenmelidir.

2.5. Biyodizelin Tarihçesi

Rudolf Diesel, dizel (yani sıkıştırma ateşlemeli) motoru, suda asılı kömür tozu, ağır mineral yağ ve bitkisel yağ da dahil olmak üzere birçok yakıtla çalışacak şekilde tasarlanmıştır. Dizel'in ilk motor deneyleri başarısızlıklarla sonuçlanmıştır. 1900'de Paris'teki Dünya Sergisinde %100 fıstık yağıyla çalışan motorunu göstermiştir 1911'de Dizel, "Dizel motor bitkisel yağlarla beslenebilir ve onu kullanan ülkelerin tarımının gelişmesine önemli ölçüde yardımcı olur" demiştir. 1912'de Dizel "Bitkisel yağların motor yakıtı olarak kullanılması bugün önemsiz görünebilir. Ancak bu tür yağlar zamanla petrol ve günümüzün kömür katranı ürünleri kadar önemli hale gelebilir." demiştir. (Mishra & Goswami, 2018). Motoru daha sonra, şimdi 'dizel' olarak bildiğimiz çevreyi kirleten petrol yakıtıyla çalışacak şekilde değiştirilmiştir. Bununla birlikte, tarım hakkındaki fikirleri ve icadı, temiz, yenilenebilir, yerel olarak

yetiştirilen yakıtle beslenen bir toplumun temeli oluşturulmuştur. Acil durumlarda (1930'lar ve 1940'larda), dizel yakıtın yerine bitkisel yağlar kullanılmıştır. Günümüzde ülkeler yenilenebilir kaynakları ve kirliliğin azalması nedeniyle biyoyakıt kullanımına yönelmektedir.

Fransa'da bitkisel yağ metil ve etil esterleri ile ilk denemeler 1940 yılında yapılmıştır. Aynı zamanda Belçikalı bilim adamları hurma yağı etil esterini otobüs yakıtı olarak kullanmışlardır. Araştırmalar, 1970'lerin sonları ve 1980'lerin başlarına kadar, yüksek petrol fiyatlarıyla ilgili endişelerin alternatif yakıtlar olarak katı ve sıvı yağlar ile kapsamlı deneyleri yapılmaya başlanıldığı zamana kadar yavaşta ama öneminin artması çalışmaları hızlandırmıştır. Mono alkil ester olarak da bilinen biyodizel, 1990'lı yılların başında yaygın olarak üretilmeye başlandı ve o zamandan beri üretimi istikrarlı bir şekilde artmaktadır. AB'de, biyodizel 1980'lerde artan enerji talebi seviyelerine yanıt verirken kırsal alanların azalmasını önlemenin bir yolu olarak tanıtılmıştır. Ancak, 1990'ların ikinci yarısında biyodizel yaygın olarak geliştirilmeye başlanmıştır. (Mishra & Goswami, 2018).

2.6. Biyodizel Üretim Teknolojileri

Biyodizel üretiminde yağ çıkarma işleminde tohumların içerdiği yağ ekstrakte edilir. Yağın çıkarılması için üç yaygın yöntem vardır:

- Mekanik ekstraksiyon
- Çözücü ekstraksiyonu
- Enzimatik ekstraksiyon

Mekanik yöntem (mekanik püskürtücüler veya presler ile) en geleneksel kullanılan yöntemdir. Bu yöntemde bütün tohumlar, çekirdekler veya her ikisinin karışımı kullanılır, ancak yaygın uygulama bütün tohumların kullanılmasıdır. Mekanik yöntemde yağın ekstraksiyon verimi % 68 - %80'dir (Li ve ark., 2009). Kimyasal ekstraksiyon yöntemi için yem olarak sadece taneler kullanılır. Solvent ekstraksiyon tekniğinde, tohumdan yağın ekstraksiyonu sıvı bir solvent kullanılarak yapılır. Yağ ekstraksiyon oranını birkaç faktör etkiler (parçacık boyutu, seçilen sıvının türü, çözücünün sıcaklığı ve ajitasyonu gibi, yağ ekstraksiyonu için 3 yöntemini kullanır:

- Sıcak su çıkarma
- Soxhlet çıkarma
- Ultrasonikasyon tekniği

Yağ ekstraksiyonu için en umut verici teknik enzimatik tekniktir. Bu süreçte bitkisel kaynaklardan yağ elde etmek için uygun enzimler kullanılır. Alkalın proteaz, sulu enzimatik yağ ekstraksiyonunda daha iyi sonuç verir. Ek olarak, ultrasonik ön işlem, sulu yağ ekstraksiyonunda yararlı bir adımdır (Li ve ark., 2009).

Ham bitkisel yağlarla ilgili en yaygın problemler yüksek viskozite, düşük uçuculuk ve çoklu doymamış karakterlerdir. Bu problemler dört yöntemle aşılabılır: doğrudan kullanım ve harmanlama (seyreltme), piroliz, mikroemülsiyon ve transesterleşmedir. (Mohammed ve ark., 2020).

2.6.1. Doğrudan Kullanım ve Karıştırma (Seyreltme) Yöntemi

Bitkisel veya atık yağların belirli oranlarda bir çözücü veya bir dizel yakıtla karıştırılarak inceltilmesi işlemine seyreltme yöntemi denir. Bu işlemde yağlar, dizel yakıt ile karıştırılarak, yağın viskozitesi düşürülür, dizel yakıt kullanım miktarı azaltılır ve motorun performansı artırılır (Atabani ve ark., 2012; Balat & Havva, 2008). Karıştırılma oranları: B20, B40, B60, B70, B80 şeklinde olup, %20, %40, %60, %70 ve %80 oranlarında hayvansal, bitkisel veya atık yağ ihtiva etmektedir. (Mohammed ve ark., 2020).

Alternatif yakıt olan bitkisel yağ ve alkolden ziyade petrolün alternatif yakıt olacağı ve yenilenemeyen kaynakların yerini bir tür yenilenebilir enerjinin alması gerekmektedir. Güney Afrika'daki araştırmacılar (petrol ambargosu sırasında) ayçiçek yağı üzerinde çalışmışlar. Ön yanma odalı motorlar, 1980 yılında Brezilya, Caterpillar'da motorda herhangi bir değişiklik veya ayar yapılmadan toplam gücü korumak için %10 bitkisel yağ karışımı ile çalıştırmıştır. O noktada, dizel yakıt yerine %100 bitkisel yağ kullanmak pratik gelmemiş. Bunun yerine %20 bitkisel yağ ve %80 dizel yakıt karışımı işe yaramıştır. Bazı kısa süreli deneylerde 50/50 oranında bitkisel yağ ve mazot kullanılmıştır. (Mishra & Goswami, 2018).

Ancak endişe duyulan konu yakıtın maliyeti; bitkisel yağ yakıtlarının motor performansı ve dayanıklılığına etkileri ve yakıt hazırlama, özellikler ve katkı maddeleridir. Bir dizel filosu, filtrelenmiş kullanılmış kızartma yağı veya atık yemeklik yağ ile güçlendirilmiştir. Kullanılmış yemeklik yağ veya atık yemeklik yağ ve %95 kullanılmış yemeklik yağ ve %5 mazot karışımı kullanılmıştır. Daha soğuk ortam sıcaklıklarını telafi etmek için karıştırma veya ön ısıtma yapılmış ve sonuç olarak koklaşma veya karbon birikmesi sorunu olmamıştır. En önemli süreç filtreleme

olmasına rağmen bildirilen tek sorun yağlama yağı kirliliği idi (çoklu doymamış bitkisel yağların polimerizasyonu nedeniyle viskozite arttı). Yağlama yağının her 4000-4500 milde bir değiştirilmesi gerektiği kanısına varılmıştır. Böylece seyreltme yöntemi uygulanabilirliği kanıtlanmıştır. (Mishra & Goswami, 2018).

2.6.2. Mikroemülsiyon Yöntemi

Karışmayan iki sıvı ile iyonik veya iyonik olmayan, boyutları 1-150 nm aralığında olan organik karışımların kendi arasında oluşturduğu optik izotropik sıvı mikro yapısının kolloidal denge dağılımı olan çözeltiye mikroemülsiyon denir. Termodinamik olarak kararlı olan mikroemülsiyonda; metil alkol, etil alkol, hekzanol, bütanol veya 1-bütanol gibi kısa zincirli çözücüler kullanılarak, daha düşük viskoziteye sahip ve püskürtme karakteristiklerinde iyileşmeler görülen alternatif dizel yakıtlar elde edilmesine rağmen, bu yakıtların bünyelerinde bulundurdıkları alkol nedeni ile, ısı değerleri ve setan sayılarında düşüşler olması ile birlikte motor performanslarının negatif yönde etkilendiği görülmektedir (Singh & Singh, 2010).

2.6.3. Piroliz Yöntemi

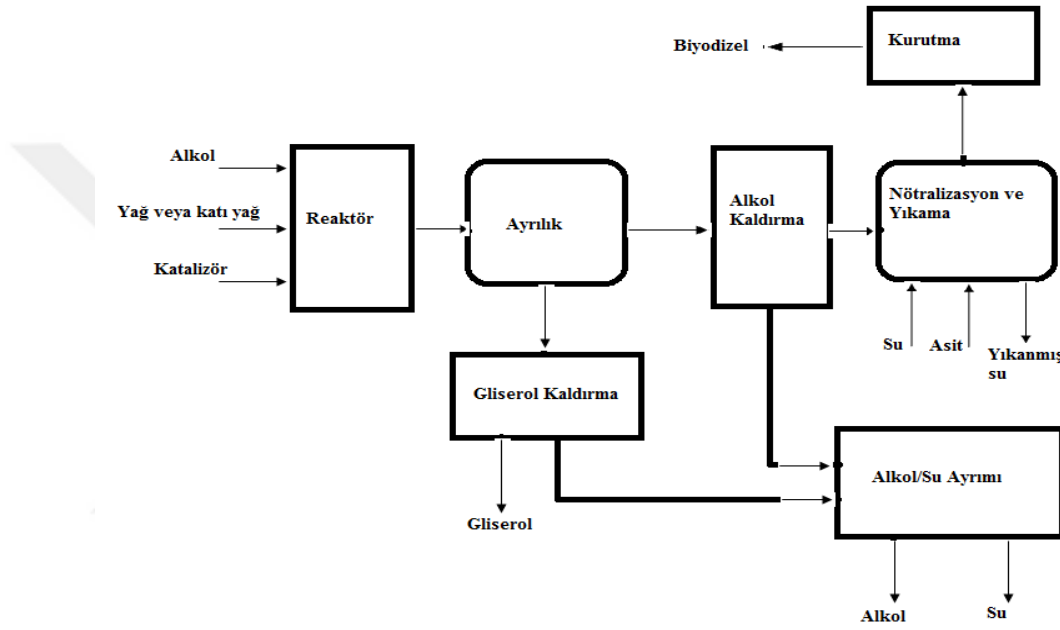
Piroliz, termal kreaking olarak da bilinir. Piroliz, bir katalizör varlığında hava veya nitrojen yokluğunda termal enerjinin uygulanmasından kaynaklanan kimyasal bir değişimi ifade eder.

Biyodizel üretimi için piroliz yöntemi için substratlar, bitkisel yağlar, hayvansal yağlar, doğal yağ asitleri veya yağ asitlerinin metil esterleri olabilir. Biyodizel elde etmek için trigliseritlerin pirolizinin, dizel motorlar için uygun olduğu görülmüştür. Bitkisel yağların sıcaklığa dayalı dönüşümünün sıvı fraksiyonlarının dizel yakıtlara yaklaşması muhtemeldir. Trigliseritlerin bu tip ayrışması alkanlar, alkenler, alkadienler, aromatikler ve karboksilik asitler üretir. Pirolizatın, petrol dizel yakıtı ve eşdeğer kalorifik değerlerine göre daha düşük viskozite, parlama noktası ve akma noktasına sahip olduğu görülmüştür (Mishra & Goswami, 2018).

Piroliz işlemi iki şekilde yapılmaktadır: Birinci yöntemde; bitkisel yağlar kapalı bir sistemde ısıtılarak parçalanırlar. İkinci yöntemde ise; standart olarak hazırlanan maddeler, damıtma işlemiyle ısıtılarak parçalanırlar. İkinci metot ile elde edilen biyodizel, dizel yakıtlara daha yakın özellikler göstermesine rağmen enerji sarfiyatının yüksek olması yöntemin dezavantajıdır. (Balat & Havva, 2008).

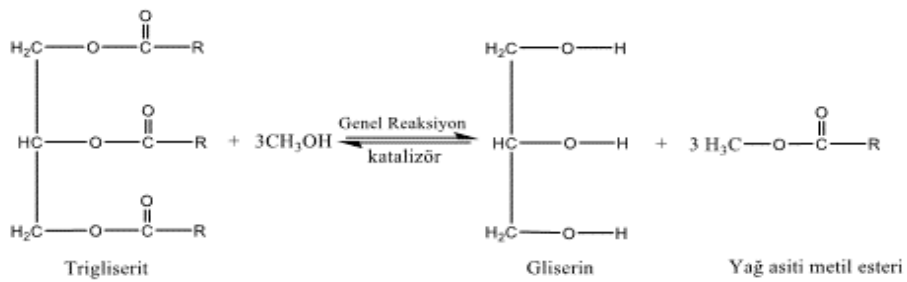
2.6.4. Transesterleşme Yöntemi

Günümüzde biyodizel üretimi için en sık kullanılan yöntemlerden biri katalizör yardımıyla transesterleşmedir. Bu yöntemin çok kullanılmasında alçak basınç ve düşük sıcaklıkta gerçekleşmesi, minimum reaksiyon zamanında yüksek dönüşüm sağlaması, ara bileşenlere ihtiyaç duyulmaması ve toksitete neden olmaması etkili olmuştur (Keera ve ark., 2011). Transesterleşme işlem süreci Şekil 2.1.'de gösterilmiştir. Transesterleşme işlemi genellikle katalizörler alkali veya asidik katalizörler kullanılarak gerçekleştirilir



Şekil 2.1. Genel transesterleşme süreci (Akgün ve ark., 2009).

Transesterleşme, ardışık ve geri dönüşümlü bir dizi reaksiyonu içerir. Trigliseritler Şekil 2.2 deki gibi adım adım trigliseritlere, monogliseridlere ve sonunda gliserole dönüştürülür ve her bir adımda ester molekülü açığa çıkar (Purushothaman ve ark., 2019).



Şekil 2.2. Trigliseritlerin transesterleşme reaksiyonu (Balat & Havva, 2008)

2.7. Biyodizelin Avantajları ve Dezavantajları

Biyodizel yakıtı %10-11 oksijen içerir. Bu durum biyodizeli yüksek yanma özelliklerine sahip bir yakıt yapar. Biyodizelin yanması, geleneksel dizel yakıtla kıyasla kullanım ömrü bazında %78 daha az CO₂ üretir. Ayrıca serbest kurum nedeniyle daha az duman üretir. Yenilenebilir, toksik olmayan, yanıcı olmayan, taşınabilir, kolayca bulunabilen, biyolojik olarak parçalanabilen, sürdürülebilir, çevre dostu ve kükürt ve aromatik içerik içermez. Bu özellik, biyodizeli çok kirli şehirler ve kentsel alanlar için ideal bir yakıt haline getirir. Biyodizel ayrıca ortam havasında daha az belirli madde üretir ve bu nedenle hava toksisitesini azaltır; bu nedenle, daha az kirletici yanması nedeniyle kanser risklerinde ve neonataldefektlerde %90 azalma sağlamıştır. (Sarıkoc ve ark., 2019).

Biyodizel üretimi, bozulmuş arazilerin geri dönüştürülmesi için kırsal kalkınmayı kolaylaştırır. Buna ek olarak, biyodizel kırsal istihdam ve ekonomik kazanç için iyi bir potansiyele sahiptir. Biyodizel iklim açısından nötrdür, enerji kullanımı ve geliştirilmesinde önemli bir unsurdur. Biyodizelin setan sayısı (bitkisel yağa bağlı olarak 60-65) petrol dizelinden daha yüksektir böylece ateşleme gecikmesini azaltır. Biyodizel üretimi ise kolaylıkla arttırılabilir. Biyodizel üretimi petrol dizeline göre daha az zaman gerektirir çünkü delme, taşıma veya rafınasyona gerek yoktur. Her ülke yerel olarak biyodizel üretebilir. Petrol ve motorin ithal edilen ülkelere tarife ve benzeri vergiler ödenmesine gerek yoktur. (Lourenço ve ark., 2019).

Biyodizel, yakıt pompası ve enjektör ünitelerinde yağlamayı iyileştiren iyi yağlama özelliklerine sahiptir. Artan yağlama, motor aşınmasını azaltır ve motor verimini artırır. Biyodizel, petrol dizelinden (60 °C –80°C) daha yüksek parlama noktası (100–170°C) nedeniyle nakliye, taşıma, dağıtım, kullanım ve depolama için çok güvenlidir. Biyodizel, atık ürünlerin çevresel etkilerini azaltır ve kullanılmış yemeklik yağlardan ve domuz yağından yapılabilir. Biyodizel, B20'ye kadar motor modifikasyonu gerektirmeyebilir, ancak daha yüksek karışımlar bazı küçük modifikasyonlar gerektirebilir (Sarıkoc ve ark., 2019).

Biyodizelin avantajlarının yanı sıra dezavantajları da mevcuttur. Düşük motor devri ve gücü, yüksek fiyat, yüksek motor aşınması ve motor uyumsuzluğu başlıca dezavantajlarıdır (Atabani ve ark., 2013).

Petrol dizelinden %12 daha düşük enerji içeriğine sahiptir ve bu da yakıt tüketiminde %2-10'luk bir artışa yol açar. Biyodizel, dizele göre daha yüksek bulutlanma noktasına, akma noktasına ve nitrojen oksit emisyonlarına sahiptir. Biyodizel, eksik yanma özelliklerinden dolayı motorlarda tortu oluşumuna neden olan daha düşük uçuculuğa sahiptir. Motorlarda gereksiz karbon birikimine ve polimerizasyona neden olur yağ kirlenmesine ve akış sorununa neden olmaktadır. (Hüseyin Söyler, 2023).

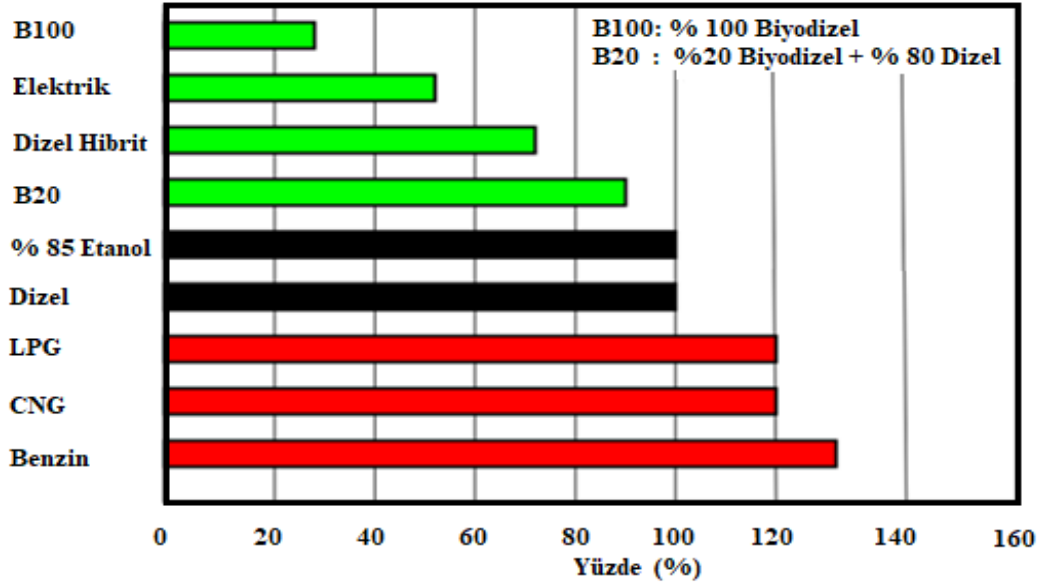
Biyodizel, petrol dizelinden nispeten yüksek viskoziteye (petrol dizelinin 11-18 katı) ve daha düşük uçuculuğa sahiptir ve bu nedenle daha yüksek enjektör basıncına ihtiyaç duyar. Biyodizelin oksidasyon kararlılığı petrol dizelinden daha düşüktür. Biyodizel hava varlığında oksitlenerek yağ asitlerine dönüşebilir ve yakıt depoları, borular ve enjektörlerde korozyona neden olur. Biyodizel yüksek oksijen içeriğine sahiptir, bu nedenle yanma sırasında %10-14 aralığında dizele göre nispeten daha yüksek NOx seviyeleri üretir. Biyodizel, yakıt sistemi tıkanmaları, conta arızaları, filtre tıkanması ve enjeksiyon pompalarında birikintiler gibi araç malzemelerinde (bakır ve pirinç) korozyona neden olabilir (Uğuz ve ark., 2022).

Biyodizellerin çoğu (%95'ten fazlası) yenilebilir yağdan elde edilir. Birçok rapor, bunun daha fazla ekonomik soruna yol açabileceğini iddia edmektedir. Yemelik yağların biyodizele dönüştürülmesiyle, gıda kaynakları otomotiv yakıtı olarak kullanılmaktadır. Yenilebilir yağlardan büyük ölçekli biyodizel üretimi, gıda arz-talep piyasasında küresel dengesizlik yaratabilir. Transesterleşme işlemi ekonomik değilse, yakıtın maliyeti artar. Bu yağlar, pahalı yağ asidi ayrımı veya pahalı asit katalizörleri gerektirir. Transesterleşmenin atık bertarafı ve yıkama ve sabun oluşumu için su ihtiyacı gibi çevresel etkileri vardır (Atabaniveark.,2013).

2.8. Biyodizel için Gelecek Beklentileri

Kyoto protokolünün ve temiz enerji geliştirme mekanizmasının kabulü, dünya çapında daha fazla biyodizel üretimine yol açmıştır. Biyodizel üretimi, enerji güvenliği ve diğer çevresel endişeler nedeniyle hızla artmaktadır. Talep ve arz potansiyeli ile tedarik maliyeti arasındaki coğrafi eşitsizlikler göz önüne alındığında, biyodizel ticaretinin genişletilmesi gerekmektedir. Biyodizel üretimi için küresel potansiyel net değil, ancak ulaşım yakıt talebinin önemli bir kısmını karşılayabilir. Küresel insan nüfusunun artmasıyla birlikte, insan tüketimi için gıda üretmek için daha fazla tarım

arazisine ihtiyaç duyulacaktır. Bu nedenle, yetersiz araziler biyodizel hammaddesinin üretim maliyetini artırabilir. Bu sorunlar, bitkisel yağ fiyatlarının nispeten yüksek olduğu Asya'da zaten yaşanmaktadır. Aynı durum eninde sonunda dünyanın geri kalanında da ortaya çıkacaktır. Bu nedenle yenmeyen yağ, genetiğiyle oynanmış bitkiler ve mikroalg hammaddeleri bu soruna olası çözümlerdendir ve gelecekte biyodizel üretiminin sürdürülebilirliğini sağlayabilir. Destekleyici politikalar, biyodizel araştırmalarını teşvik etmek ve fiyatlarını diğer geleneksel enerji kaynaklarıyla rekabet edebilir hale getirmek için önemlidir. Şekil 2.3'te Alternatif yakıtların emisyonlarının karşılaştırılması gösterilmiştir. Yan ürünlerin kullanımındaki diğer gelişmeler, genel olarak biyodizel üretim sürecinin ekonomik uygulanabilirliğini artıracaktır.



Şekil 2.3. Alternatif yakıtların emisyonlarının karşılaştırılması (Dizge vd.,2018).

2.9. Biyodizelin Karakterizasyonu

Biyodizel yakıtının farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri olduğu ve bu özelliklerin biyodizel yakıtının kalitesini etkileyebileceği belirtilmektedir. Biyodizel yakıtının kalitesini etkileyen faktörler arasında ham madde kalitesi, ham maddenin yağ asidi bileşimi, üretim ve rafine etme işlemlerinin türü ve sonrasındaki parametreler yer almaktadır. Bu nedenle, biyodizel yakıtının bir standarda ve karakteristiğe ihtiyacı vardır.

Biyodizel için standardizasyonun oluşturulması birçok ülke tarafından sahiplenilmelidir. Bu standartlar, biyodizel tüketici ve üreticilerini korumak ve biyodizel endüstrilerinin gelişimini desteklemek için kullanılır. Tüm alternatif biyodizel yakıtları, ASTM6571, EN14214 vb. gibi biyodizel için uluslararası standart özelliklerini karşılamalıdır. Bu standartlar, yenilebilir ve yenilemez yağ kaynaklarından üretilen çeşitli biyodizel türlerinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini tanımlamaktadır. Bu özellikler arasında kalorik değer (MJ/kg), setan sayısı, yoğunluk (kg/m³), viskozite (mm²/s), bulanık ve akma noktaları (°C), parlama noktası gibi özellikler yer almaktadır. Ayrıca biyodizel yakıtının standart özellikleri arasında asit değeri (mg KOH/g yağ), kül içeriği (%), bakır korozyonu, karbon kalıntısı, su içeriği ve tortu, damıtma aralığı, kükürt içeriği, gliserin (% m/m), fosfor (mg/kg) ve oksidasyon kararlılığı gibi özelliklerin yer aldığı belirtilmektedir. ASTM6751 ve EN 14214 gibi biyodizel yakıtı için spesifikasyonlar, ASTM D6751'e göre biyodizel yakıtların (B100) sağlaması gereken özellikler Tablo 2.2 gösterilmektedir. (Atabani ve ark., 2013).

Tablo 2. 2. ASTM Biyodizel yakıt özellikleri (ASTM D 6751) (Atabani ve ark., 2013).

Yakıt Özelliği	Sınır Değer
Alevlenme noktası (°C)	130
Su ve tortu miktarı (% hacimce)	0,050
Kinematik viskozite (mm ² /s 40 °C de)	1,9-6,0
Kül içeriği (% kütlece, mak.)	0,020
Toplam kükürt miktarı (% kütlece, mak.)	0,05
Bakır korozyonu (mak.)	No. 3
Setan sayısı (min.)	47
Karbon kalıntısı (% kütlece, mak.)	0,050
Asit numarası (mg KOH /g, mak.)	0,80
Serbest gliserin (% kütlece, mak.)	0,020
Toplam gliserin (% kütlece, mak.)	0,240
Fosfor içeriği (% kütlece, mak.)	0,0010

Ayrıca, EN14214 biyodizel standardı daha kapsamlı ve ASTM 6751'den daha katı aralıklara sahiptir. EN 14214'e göre biyodizel yakıtların (B100) olması gereken özellikler tablo 2.3 gösterilmektedir (Atabani ve ark., 2013).

Tablo 2. 3. Biyodizel yakıt özellikleri (EN 14214) (Atabani ve ark., 2013).

Yakıt Özelliği	Değer
Yoğunluk (kg/m ³ 15°C de)	0,86 – 0,90
Viskozite (mm ² /s 40°C de)	3,50 – 5,00
Alevlenme noktası (°C)	120
Toplam kükürt (mg/kg)	10,0
Setan sayısı	51
Kül içeriği (%kütlece)	0,02
Su içeriği (mg/kg)	500
Bakır korozyonu (3 Saat, 50°C)	No: 1
Oksidasyon kararlılığı	6,0
Metanol içeriği (%kütlece)	0,20
Ester içeriği (%kütlece)	96,5
Monoglisericid (%kütlece)	0,80
Diglisericid (%kütlece)	0,20
Triglisericid (%kütlece)	0,20
Serbest gliserin (%kütlece)	0,02
Toplam gliserin (%kütlece)	0,25
İyot sayısı (%kütlece)	120
Linolenik asit ME (%kütlece)	12,0
Çoklu doymamış metil ester (%kütlece)	1
Fosfor içeriği (mg/kg)	10,0
Alkali içerik (Na+K) (mg/kg)	5,0
Toprak alkali metaller (Ca + Mg) (mg/kg)	5,0

Biyodizel dizele göre yakıt karakteristiği aşağıdaki gibi karşılaştırılabilir.

Daha yüksek oksijen içeriği: Biyodizel yakıtının oksijen içeriği petrodizelden daha yüksektir.

Daha yüksek setan sayısı: setan sayısı, dizel motorların yanma kalitesini ölçen bir parametredir. Biyodizel yakıtı, petrodizelden daha yüksek bir setan sayısına sahiptir. Ancak tam bir genelleme yapılamamaktadır. Çünkü biyodizelin hammadde kaynağına göre bazen biyodizelin setan sayısı dizele göre daha düşük setan sayısına sahip olabilmektedir.

Daha düşük kükürt içeriği: Biyodizel yakıtı, petrodizelden daha düşük kükürt içeriğine sahiptir.

Daha yüksek yağ asidi metil esteri içeriği: Biyodizel yakıtı, yağ asidi metil esteri (YAME) olarak da bilinen kimyasalların bir karışımıdır. YAME, biyodizel yakıtının ana bileşenidir.

Daha yüksek yapışkanlık: Biyodizel yakıtının petrodizelden daha yüksek bir yapışkanlığı vardır.

Daha yüksek donma noktası: Biyodizel yakıtının donma noktası, petrodizelden daha yüksektir.

Daha düşük enerji yoğunluğu: Biyodizel yakıtının enerji yoğunluğu petrodizelden daha düşüktür.

Daha düşük yanma verimi: Biyodizel yakıtının yanma verimi, petrodizelden daha düşüktür.

Daha yüksek özgül ağırlık: Biyodizel yakıtının özgül ağırlığı, petrodizelden daha yüksektir. Özgül ağırlık, bir maddenin birim hacminin kütlesidir. Biyodizelin özgül ağırlığı, yaklaşık 0.88-0.90 kg/L arasındadır, oysa dizel yakıtının özgül ağırlığı yaklaşık 0.82-0.85 kg/L arasındadır. Bu farklılıklar, biyodizel ve dizel yakıtının kullanımında bazı farklılıkları gerektirir, ancak bu farklılıkların çoğu araçların motorlarına veya yakıt sistemlerine herhangi bir zarar vermeden yönetilebilir. (Atabani ve ark., 2013).

2.10. Biyodizel Karakterizasyon Yöntemleri

Oksidatif kararlılığı ölçümü için standartlar ve yöntemler vardır. Biyodizel üreticileri ve laboratuvarlar genellikle aşağıdaki standartlar ve yöntemleri kullanarak oksidatif kararlılığı değerlendirir (Jemima Romola ve ark., 2021).

2.10.1. ASTM D7545

Amerikan Standartları ve Test Metotları Kurumu (ASTM) tarafından yayınlanan bu standart, metil ester biyodizelin oksidatif kararlılığı değerlendirmek için kullanılır. Bu standartta da indüksiyon süresi (IP) ölçümü kullanılır.

2.10.2 PetroOXY metodu

PetroOXY, biyodizel ve diğer yakıtların oksidatif kararlılığı değerlendirmek için kullanılan bir başka otomatik analiz cihazıdır. Bu yöntemde, biyodizel örneği yüksek sıcaklıkta ve oksijenli ortamda ısıtılır. Oksidasyon süreci sırasında oksijen tüketimi ölçülerek oksidatif kararlılığı belirlenir. Bu standartlar ve yöntemler, biyodizel üreticilerine ve laboratuvarlara oksidatif kararlılığı objektif bir şekilde değerlendirmelerine yardımcı olur. Bu ölçümler, biyodizelin kalitesini belirlemek, depolama süresince tüm oksidasyon ürünlerini, hem uçucu hem de uçucu olmayan maddeleri oksidasyon numunesinin kararlılığının tam analizini sağlandığı yöntem olarak düşünülmektedir (de Sousa ve ark., 2019).

Rancimat ve PetroOXY teknikleri, farklı antioksidan konsantrasyonlarına sahip soya fasulyesi kaynaklı biyodizel örneklerinin kinetik ve termodinamik parametrelerini değerlendirmekte etkili olmuştur. Her iki teknik için en iyi antioksidan pyrogallol olsa da, PetroOXY'nin farklı sıcaklıklarda deneyler gerçekleştirildiğinde biyodizel kalitesinin güvenilirliği için basit, doğrudan, etkili ve tekrarlanabilir olduğu gösterilmiştir. Ekstraktlar, standardın belirlediği minimum sınırı bile ulaşamasa da, biyodizeli korumada etkili olmuşlardır. Ayrıca, gelecekte diğer antioksidanlarla olası sinerjilerde kullanılabilecek ve oksidatif kararlılık değerini artırarak belirli standartları karşılayacakları öngörülmüştür. (de Sousa ve ark., 2019).

2.10.3 ASTM-D6751

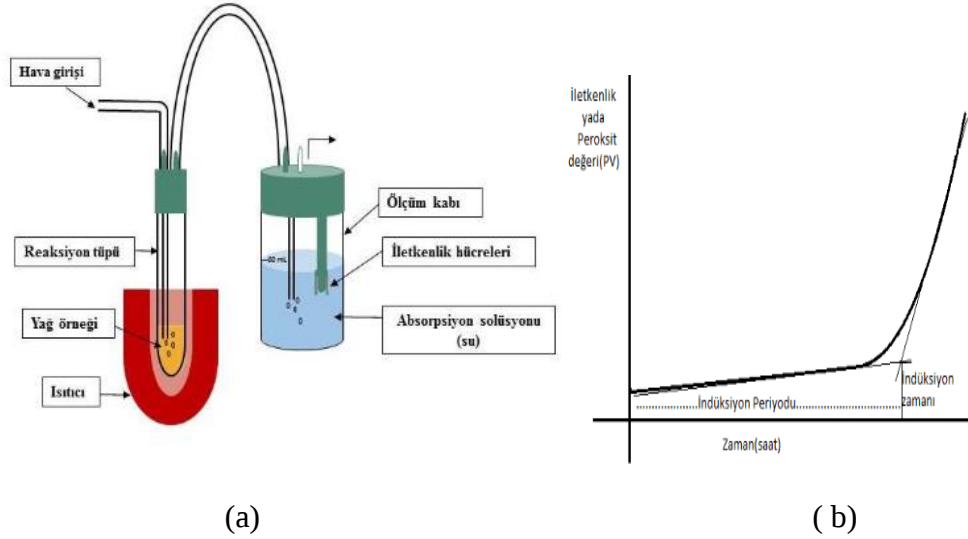
İlk geçici Amerikan Malzeme ve Test Standartları (ASTM) standardı olan ASTM-D6751, 2002 yılında biyodizel için tanıtılmıştır. Bu standard, biyodizel karışımları için iki farklı sınıf belirler. 1B sınıfı monoglisidler ve soğuk ısıtma filtre geçirgenliği konusunda sıkı düzenlemeler içerirken, 2B sınıfı daha önce belirlenen standartları korur. Başlangıçta, bu spesifikasyon yalnızca biyodizel karışımları için hazırlanmış ve tam bir otomotiv yakıtı olarak görülmemiştir. (Atapour & Kariminia, 2011). 2008 yılında biyodizel için spesifikasyonlar değiştirilerek, %5 biyodizel (B5) karışumlu yakıtı izin verilmiştir. (ASTM-D975). Daha sonra biyodizel karışım oranı %20'ye (ASTM-D7467) kadar artırılmıştır (Ajala ve ark., 2015).

2.10.4. EN 14214

Avrupa'da, ilk biyodizel standardı (EN14214), 2003 yılında yağ asidi metil esterleri için benimsenmiştir. ASTM'ye göre, Avrupa standardı, karışık biyodizel için değil, saf biyodizel için yapılmıştır. EN 590:2004 ve EN 590:2009, biyodizeldeki YAME içeriğine sırasıyla %5 ve %7 izin verilmiştir. EN 16709 de ise B20 ve B30 karışımlarının kullanımına izin verilmiştir. EN 14214 spesifikasyonuna göre, biyodizelin kalitesi, distilasyon ve iletkenlik kombinasyonuna dayanan Rancimat yöntemi ile belirlenir. Bu yöntem geniş bir şekilde kullanılsa da, buharlaşmayan oksitlenmiş ürünler belirlenmediği için sınırlamaları vardır (Atapour & Kariminia, 2011).

2.10.5. Rancimat (EN14112)

Yağ ve yağların oksidatif kararlılığını belirlemek için en güvenilir yöntemlerden biride Rancimat yöntemidir. Amerikan Yağ Kimyagerleri Derneği (AOCS) resmi olarak bu yöntemi yağ ve yağların oksidatif kararlılığını keşfetmek için kullanır. Rancimat yöntemi, YAME'lerin oksidatif kararlılığını belirlemek için hızlandırılmış bir oksidasyon testidir. Test yüksek bir sıcaklıkta gerçekleştirilir ve numune oksidasyona uğramak üzere bir hava akımına maruz bırakılır. Oksidasyon süreci başlatmak için numune üzerinden hava atılır. Birincil oksidasyon sonucunda peroksitler oluşur. Bu peroksitler tamamen ayrışarak düşük mole düşük moleküler ağırlıklı organik asitler gibi ikincil oksidasyon ürünleri oluşturulur. Oksidasyon sırasında oluşan uçucu gazlar (formik asit, asetik asit vb.) suyla emilir ve iletkenlikteki artışa neden olur. Bu iletkenlik değişiklikleri ölçüm kabına bağlı olan bir ölçüm cihazıyla kaydedilir. Şekil 2.4'te rancimat cihazı ve indüksiyon periyotunun tipik eğrisi gösterilmiştir. Sürekli iletkenlik ölçümü yaparak bir oksidasyon eğrisi elde edilir. İndüksiyon süresi, iletkenlik eğrisindeki infleksiyon noktasının zamanı olarak ölçülür (Ajala ve ark., 2015).



Şekil 2.4. Rancimat Cihazının şematik gösterimi (a) Rancimat cihazının bileşenleri ve (b) İndüksiyon periyodu tipik eğrisi (Ajala ve ark., 2015).

İletkenlik eğrisinde, başlangıçta değer yavaş bir şekilde artar çünkü oksidasyon aşamalı olarak ilerler. İletkenlik okumalarının yavaş bir şekilde artmasıyla oksidasyon hızlanır ve üstel bir büyüme eğrisini temsil eder. Rancimat ekipmanındaki yazılım, bu yöntemi kullanarak IP'yi otomatik olarak kaydeder. Bu yöntem sayesinde çeşitli antioksidanların biyodizeldeki raf ömrünü iyileştirme etkisi belirlenebilir. İndüksiyon süresi ne kadar uzunsa, antioksidanın biyodizelin oksidatif kararlılığını artırma yeteneği o kadar yüksek olur (Ajala ve ark., 2015).

Numunelerin depolama kararlılığını doğrulamak için modifiye edilmiş bir Rancimat testi kullanılır. Bu işlemde, numuneler bir ısıtma odasına yerleştirilir. Numune yüzeyine hava üflenirken numune sıcaklığı 80°C'ye ulaşır. İletkenlik hücresi, iletkenlikteki değişiklikleri kaydeder. Numunenin termal kararlılığını değerlendirmek için, aynı prosedür 200°C'de 6 saat boyunca tekrarlanır. Modifiye Rancimat yaklaşımı, doğruluğu ve basitliği nedeniyle yaygın olarak kullanılır. Bu yöntemdeki büyük zorluk, numunenin diğer uçucu bileşiklerle kontaminasyonunu önlemektir (Yaakob ve ark., 2014a).

2.10.6. Floresans Spektroskopisi

YAME'nin oksidasyon kararlılığını belirlemek için kullanılan başka bir istenen yöntem, floresans spektroskopisidir. Örnek, su banyosunda ısıya maruz bırakıldıktan sonra floresans spektroskopik çalışmalara tabi tutulabilir. Bu yöntemde, numunedeki oksidasyon ürünlerinin ve antioksidanların sayısı, uyarılma ve emisyon profillerindeki

değişikliklere göre ölçülür. Floresans, biyodizeldaki fizikokimyasal değişiklikleri değerlendirmek için yeni tekniklerin ve cihazların geliştirilmesinde kullanılabilir (Magalhães ve ark., 2018).

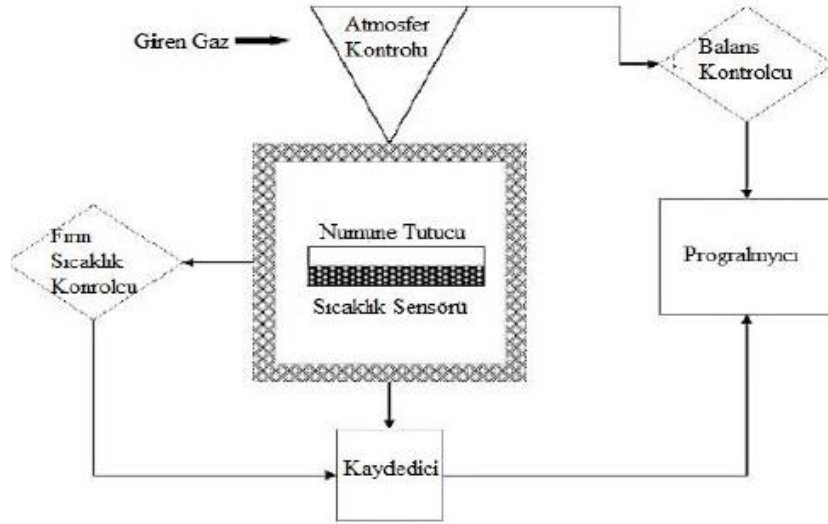
Kanola yağı metil esterinde oksidasyon bozunma hızının floresans temelli olarak belirlenmesi başarılı bir şekilde tasarlanmış ve uygulanmıştır. Floresans profiline dayanarak kanola yağı ve metil esterlerinde hidroperoksitlerin ve oligomerlerin varlığı, Rancimat yöntemi ve floresans ölçümü arasındaki karşılaştırma incelenmiştir (Ahanchi ve ark., 2018). Oksidasyon süresi boyunca belirli bir yaşlanma süresinde oligomer konsantrasyonunun keskin bir şekilde arttığı bilinmektedir ve uyarılma-emisyon matrisi (UEM) modeli kullanılarak değerlendirilmiştir. Oksidasyon süresi boyunca oligomerlere (440/505 nm) ve hidroperoksitlere (400/450 nm) karşılık gelen floresans sinyalleri 6,8 saatte güçlü bir şekilde artmıştır. Bu bulgular, Rancimat ölçümüyle neredeyse aynıdır. Rancimat testinde gözlenen indüksiyon süresi 6,3 saattir.

Floresans yöntemi, okside ürünleri doğrudan ölçme konusunda güçlü bir araç olarak işlev görürken, Rancimat prosedürü iletkenlikteki artışa dayalı olarak okside ürünü dolaylı olarak ölçer.(Fan & Krahll, 2017). Floresans yöntemi, hassasiyeti, doğruluğu ve taşınabilirliği gibi avantajlarıyla Rancimat'a göre daha avantajlıdır. Bununla birlikte, farklı kaynaklardan elde edilen biyodizel ile floresans yönteminin performansını kontrol etmek için daha fazla araştırma önemlidir (Scherer ve ark., 2011).

2.10.7. Termogravimetrik Analiz ve Diferansiyel Termal Analiz (TGA/DTA)

TGA/DTA, belirli çalışmalara göre biyodizelin oksidatif kararlılığını değerlendirebilen hassas ve yüksek hassasiyetli bir yöntemdir (Dunn, 2005).

TGA, trigliseritlerin termooksidatif ve yüksek basınçlı oksidatif özelliklerini değerlendirir. Ayrıca yağın kristallenme profil eğrisini kaydeder. Numunenin termooksidatif bozunmaya karşı direncini izlemek, TGA analizinde çok önemlidir. Bileşiğin kimyasal yapısı termal kararlılığını belirler. Genellikle doymuş yağ asitleri, doymamış yağ asitlerinden daha yüksek termal kararlılığa sahiptir (Yaakob ve ark., 2014b).



Şekil 2.5. Termogravimetrik Analizi akım şeması (Jemima Romola ve ark., 2021).

Şekil 2.5'te gösterilen TGA'nın akım şeması basamakları aşağıdaki gibidir.

1. Numune hazırlığı: Numune, analiz için uygun hale getirilir. Örneğin, biyodizel numunesi cam bir kaptan toplanabilir.
2. Numune tartımı: Numune, hassas bir tartım cihazı kullanılarak tartılır ve numune ağırlığı kaydedilir.
3. Fırın veya fırının hazırlanması: TGA cihazında numunenin ısıtılacağı fırın veya fırın hazırlanır. İstenilen sıcaklık aralığı ve ısıtma hızı ayarlanır.
4. Numunenin yerleştirilmesi: Tartılan numune, TGA cihazının ölçüm kabına yerleştirilir. Numune kabı, numunenin ısıtma sırasında ağırlığını kaydetmek için kullanılır.
5. İnert gaz purging: Analiz sırasında atmosferde bulunan istenmeyen gazları uzaklaştırmak için genellikle inert bir gaz kullanılır. Bu gaz, fırın veya fırın içerisinde dolaşarak atmosferi temizler.
6. Başlangıç ağırlığı ölçümü: Numune kabı, numunenin başlangıç ağırlığını ölçmek için tartım cihazına yerleştirilir. Başlangıç ağırlığı kaydedilir.
7. Isıtma işlemi: TGA cihazı, numuneyi belirli bir sıcaklık rampası boyunca ısıtmaya başlar. Isıtma hızı ve sıcaklık aralığı önceden belirlenmiştir.

8. Ağırlık kaydı: Isıtma sırasında numune kabındaki ağırlık değişimleri kaydedilir. Bu değişimler, numunenin termal bozunma veya reaksiyonlarından kaynaklanabilir.

9. Termogram oluşturma: Ağırlık kayıtları, sıcaklık veya zamana bağlı olarak bir termogram olarak grafiksel olarak gösterilir. Bu grafik, numunenin termal davranışını görselleştirir.

10. Analiz sonucunun yorumlanması: Termogramdaki tepe noktaları, numunenin termal bozunma veya reaksiyonlarının belirli sıcaklık aralıklarında gerçekleştiğini gösterir. Bu veriler, numunenin oksidatif kararlılığı gibi bilgilerin çıkarılmasına yardımcı olur (Ajala ve ark., 2015).

Aynı ısıtma koşullarında numune ve referans malzeme arasındaki sıcaklık farkı sürekli olarak sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir (DTA). Bu şekilde, sistem tarafından emilen veya yayılan ısı ölçülür. Diferansiyel bir termogram, tepe noktalarını ve bunlara karşılık gelen tepeleri gösterir. Sıfırın üzerinde görünen tepe noktaları, yanma, adsorpsiyon vb. gibi ekzotermik değişiklikleri temsil eder. Sıfırın altında görünen tepe noktaları ise absorpsiyon, süblimasyon, desorpsiyon, buharlaşma vb. gibi endotermik değişiklikleri temsil eder.

2.10.8. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR)

FT-IR spektroskopisi, bir maddenin moleküler yapılarını, bağ yapısını ve kimyasal bileşenlerini incelemek için kullanılan bir analiz yöntemidir. Bu yöntem, bir maddenin infrared (kızılötesi) ışık ile etkileşimini ölçer ve bu etkileşimin sonuçlarını spektrum şeklinde gösterir. FT-IR spektroskopisi, kimyasal analizlerde, malzeme karakterizasyonunda ve kalite kontrolünde yaygın olarak kullanılır. Kızılötesi spektrum, madde içindeki farklı bağları ve moleküler grupları tanımlamak için kullanılır. Bu bilgiler, bir maddenin kimyasal bileşenlerini ve yapısını belirlemede, saflık ve reaktiviteyi kontrol etmede, ilaç analizinde, gıda endüstrisinde ve diğer birçok alanda kullanılır (Boulal ve ark., 2019).

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), bir molekülde bulunan farklı kimyasal bağları tanımlamak için bir moleküler "parmak izi" olarak kızılötesi soğurulma spektrumu üreterek kullanılan güçlü bir araçtır. FTIR, organik veya inorganik komplekslerde bulunan kimyasal bağları tanımlamak için en kullanışlı araçlardan biridir. Bilinmeyen bir karışımdaki bileşenleri nicelendirmek için kullanılır.

Absorbe edilen ışığın dalga boyu, kimyasal bağ için özel bir karakteristik özelliktir. Moleküler bağlar, bağ türüne ve var olan elementlere bağlı olarak çeşitli frekansta titreşir. Her verilen bağ için, titreşebileceği birkaç belirli frekansta vardır. Kuantum mekaniğine göre, bu frekanslar temel durumla (en düşük frekanslar) ve birkaç başka uyarılmış durumla (daha yüksek frekanslara) karşılık gelir. Bir moleküler titreşimin frekansındaki artış, emilen enerjinin bir uyarılması nedeniyle meydana gelir. Moleküler titreşim durumlarına bağlı enerji genellikle 1-10 kcal/mol aralığındadır, bu da elektromanyetik spektruma karşılık gelir.

2.12.9.Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

DSC, bir numune ve referansın aynı sıcaklık programında ısıtılması veya soğutulmasını içeren bir karşılaştırmalı bir tekniktir. Numune ve referans arasındaki sıcaklık farkları kaydedilir ve bu farklar, numunenin ısısal davranışını tanımlar. DSC analizi sırasında, numune ısıtılırken veya soğutulurken gereken veya yayılan ısı miktarı ölçülür. DSC cihazı bir malzemenin camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı, kristallenme sıcaklığı, reaksiyon entalpisi, oksidasyon davranışı, faz değişiklikleri ve termal kararlılık gibi önemli termal özelliklerini belirlemek için yaygın olarak kullanılır. Bu bilgiler, malzemelerin üretiminde, karakterizasyonunda ve kalite kontrolünde faydalıdır.

2.12.10 Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis)

UV-Vis spektroskopisi, özellikle homojen ve moleküler heterojen katalizörlerin optik özelliklerini ve reaksiyon kinetiğini incelemek için yaygın olarak kullanılan bir tekniktir (Mesa ve ark., 2022).

UV-VIS cihazı, ultraviyole ve görünür bölgedeki elektromanyetik radyasyonun emilimini veya soğurulmasını ölçmek için kullanılan bir laboratuvar cihazıdır. Bu cihazlar, özellikle kimya, biyokimya, biyoloji, eczacılık, çevre bilimleri ve malzeme bilimi alanlarında spektrofotometri deneylerinde yaygın olarak kullanılır. UV-VIS spektrofotometreleri, belirli dalga boylarındaki ışığın numunenin geçişini ölçer. Bu sayede numunenin emilim spektrumu veya soğurulma spektrumu elde edilir. Bu spektrumlar, numunenin kimyasal bileşenlerini, konsantrasyonlarını ve reaksiyonlarını belirlemek için kullanılır. UV-VIS cihazları, bir ışık kaynağı, bir monokromatör, bir numune bölmesi ve bir dedektör içerir. Numunenin UV-VIS ışığa maruz bırakılması, belirli dalga boylarındaki ışığın emilimini veya soğurulmasını

ölçmek için dedektör tarafından algılanır. Bu ölçümler, numunenin optik özelliklerini analiz etmek için kullanılır (Mohammed ve ark., 2020).

2.11. Antioksidanlar

Antioksidanlar, serbest radikal oluşumuna engel olarak oksidasyon sürecini sonlandıran veya radikalleri uzaklaştırarak hücrenin zarar görmesine engel olan, böylece biyodizelin oksidasyonunu düşük konsantrasyonlarda dahi kontrol eden ve yapısında genellikle fenolik fonksiyon grupları taşıyan moleküllerdir. Antioksidanlar, bu özelliklerinden dolayı biyodizelin bozunmasını önemli ölçüde yavaşlatırlar (Kumar, 2017).

Antioksidanların eklenmesi, biyodizellerin oksidasyon kararlılığı mekanizmalarını artıran ve NO_x emisyonlarını azaltan etkili bir yöntem olarak ortaya çıkmaktadır (Varatharajan ve ark., 2011).

Antioksidanlar, substratların oto-oksidasyonunu inhibe ederek ikincil ürünlerin oluşumunu kontrol altına alır ve geciktirir. Primer antioksidanlar serbest radikal terminatörleridir ve zincir kırıcı antioksidanlar olarak da adlandırılır. Sekonder antioksidanlar ise hidroperoksit çözücüleridir.(Ajala ve ark., 2015).

Yüksek enerjili lipid radikalleri, primer antioksidanlarla reaksiyona girerek termodinamik olarak daha kararlı ürünlere dönüştürülebilir. Primer antioksidanlar, peroksil serbest radikal ROO* tarafından bir hidrojen atomu bağışlayarak yayılma reaksiyonunu yavaşlatır veya durdururlar. Genellikle, primer antioksidanlar aktif OH veya NH gruplarından hidrojen bağışlarlar (Lourenço ve ark., 2019). Fenol ve tiofenol bileşikleri, en yaygın olarak kullanılan primer antioksidanlardır. Bu sınıfa, tokoferoller ve flavonoidler gibi doğal antioksidanlar da dahildir. Sekonder antioksidanlar, hidroperoksitlerin etkili bir şekilde ayrışmasına neden olarak zincir başlatma reaksiyon hızını engellemektedirler. Antioksidanlar biyodizel bozunma sürecini önemli ölçüde yavaşlatırlar. Serbest radikal terminatörlerinde bulunan son derece labil hidrojen, lipid oksidasyon reaksiyonunda müdahale eden peroksil serbest radikale bağışlanır:



Bu reaksiyonlar ekzotermiktir ve bu reaksiyonların aktivasyon enerjisi arttıkça, 'XH' ve 'RH' bağının ayrılma enerjisi artar. Sonuç olarak, 'XH' bağının dayanıklılığı azalırken, antioksidanın etkinliği artar. Herhangi bir antioksidanın etkinliği, yapıdaki en reaktif O–H bağının gücünden etkilenir. 3' ve 4' konumlarındaki O–H bağları çok zayıftır ve hızla serbest radikallerle reaksiyona girerler. Antioksidan aktivitesi, O–H bağının ayrılma enerjisi ile öngörülebilir. Genel olarak, düşük bağının ayrılma enerjisi değerine sahip bir antioksidan güçlü bir antioksidan aktivitesine sahiptir (Ajala ve ark., 2015).

Tablo 2.4’de çeşitli antioksidanların fizikokimyasal özelliklerini göstermektedir. Antioksidanın daha iyi oksidatif kararlılığı sağlama potansiyeli, moleküler ağırlığına bağlıdır. Karşılaştırma yapmak gerekirse, düşük moleküler ağırlığa sahip antioksidanlar iyi antioksidan özelliği gösterir. Düşük moleküler ağırlığa sahip antioksidanlar biyodizel kütlesi boyunca serbestçe hareket etme yeteneğine sahiptir. Bu, antioksidanın daha fazla başlatma noktasına ulaşmasına ve radikal oluşumunu önlemesine yardımcı olur. Düşük moleküler ağırlığa sahip antioksidanlar daha iyi oksidatif kararlılığı sağlasa da buharlaşmaya ve uçuculuğa eğilimlidirler. Bu nedenle, biyodizelin uzun süreli depolaması için uygun ağırlıklı antioksidanlara göre buharlaşma kaybının çok daha az olması nedeniyle biyodizel boyunca serbestçe hareket etme şansının daha az olmasına sahiptirler. Moleküler ağırlıklarına göre, en yaygın olarak kullanılan sentetik antioksidanlar şu şekilde sıralanır:

$$PG < TBHQ < PY < BHT < BHA \quad (2.4)$$

Bir yapıda bulunan hidrojen bağı vericilerinin ve alıcılarının sayısı, artan stabilite sağlayan daha güçlü intra moleküler hidrojen bağlama desenleri sağlamaktadır. Propil galat, en yüksek hidrojen bağ donörü ve alıcısı sayısına sahiptir. BHT ise sadece bir hidrojen bağ donörü ve alıcısına sahiptir. Bu, PY'nin BHT'ye göre üstün antioksidan etkinliğinin nedenlerinden biri olabilir. Topolojik polar yüzey alanı, yapısal düzenlemeye dayanarak antioksidanı ekranda taramak için ideal bir göstergedir. Birçok rapor, kısmen polar antioksidanların oksidatif kararlılığı için iyi olduğunu göstermektedir. Yaygın sentetik antioksidanlar, Topolojik polar yüzey alanına göre şu şekilde sıralanır:

$$BHT < TBHQ < BHA < PG < PY \quad (2.5)$$

Alevlenme noktası, biyodizelin kalitesini belirleyen başka bir faktördür. Alevlenme noktası, yanıcı buharın oluştuğu en düşük sıcaklıktır. Genellikle biyodizel, standart petrol dizelinden daha yüksek bir alevlenme noktasına sahiptir. Bu nedenle, çeşitli antioksidan karışımlarının alevlenme noktasını dikkate almak son derece önemlidir. Alevlenme noktasına göre, yaygın sentetik antioksidanlar şu şekilde sıralanır: (Lourenço ve ark., 2019).

$$BHT < BHA < TBHQ < PG \quad (2.6)$$

Tablo 2.4. Çeşitli antioksidantların termo-fiziksel özellikleri (Pubchem, n.d.)

Moleküler Adı	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Hidrojen bağı verici sayısı	Hidrojen bağı alıcı sayısı	Alevlenme noktası °C
1,4 Dihidroksiantrakın	C ₁₄ H ₈ O ₄	240.21	2	4	222
2,5 Di-tert butilhidrokinon	C ₁₄ H ₂₂ O ₂	222.32	2	2	118
2 Etilheksil nitrat	C ₈ H ₁₇ NO ₃	175.23	0	3	76
4,4-Dioktildifenilamin	C ₂₈ H ₄₃ N	393.6	1	1	213
4-Oktil N-fenilamin	C ₂₀ H ₂₇ N	281.4	1	1	213
Askorbil palmitat	C ₂₂ H ₃₈ O ₇	414.5	3	7	178.1
Bütilhidroksitoluen	C ₁₅ H ₂₄ O	220.35	1	1	127
Bütilhidroksianizol	C ₂₂ H ₃₂ O ₄	360.5	2	4	130
Piropil galat	C ₁₀ H ₁₂ O ₅	212.2	3	5	-
Pirogalol	C ₆ H ₆ O ₃	126.11	3	3	328
Tert-Butilhidrokinon	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	166.22	2	2	171

2.11.1 Sentetik Antioksidanlar

Tert-butilhidrokinon (TBHQ)

Tert-butilhidrokinon (TBHQ), yağda çözünebilir bir antioksidandır; bu nedenle biyodizel içine iyi karışır ve peroksil radikalleriyle reaksiyona girerek yarı kinon rezonansı oluşturur. Ara ürün olan yarı kinon radikali daha sonra reaksiyona girer ve daha kararlı ürünler oluşturur. Yarı kinon ara ürünleri birbirleriyle de reaksiyona girerek dimerler oluşturur ve yarı kinona yeniden dönüşür. TBHQ'nun soya bazlı biyodizelin oksidatif kararlılığı üzerindeki etkisini incelemiştir. TBHQ eklenmesiyle, soya yağı metil esterinin indüksiyon süresi (IP) 7.8 saatten 10.5 saate yükselmiştir. Ayrıca TBHQ'nun korozyon önleyici olarak etki gösterdiği belirtilmiştir. TBHQ'nun soya biyodizelinde 3000 ppm konsantrasyonda en iyi oksidatif kararlılığı sağladığı rapor edilmiştir. TBHQ diğer antioksidanlardan olan PG, BHA, BHT ve α-tokoferole kıyasla en iyi oksidasyon kararlılığı sunmaktadır. 100 ppm TBHQ ilavesi, soya yağı yağ asit metil esterindeki başlangıç IP'sini 1.36 saatten 6 saate yükseltmiş ve EN14112 kalite standardını karşılamıştır (Ajala ve ark., 2015). Aynı soya bazlı biyodizel üzerinde yapılan benzer bir çalışmada, 1000 ppm TBHQ ilavesinin IP'yi 3.52 saatten

6 saate yükselttiği ve neredeyse 9 ay boyunca kararlılığını koruduğu belirtilmiştir. Çok düşük bir IP değeri olan (0.16 sa) soya biyodizeli için EN standardını karşılamak için en az 8000 ppm TBHQ gerekmektedir. TBHQ, pamuk yağından elde edilen biyodizelin IP'sini 6.57 saatten 30.2 saate yükseltmiştir. Pamuk tohumu biyodizelinin başlangıç IP'si 4.6 saatten 300 ppm, 600 ppm ve 1000 ppm TBHQ ilavesiyle sırasıyla 6.7 saate, 8.4 saate ve 10.2 saate yükselmiştir. TBHQ, diğer biyodizelerde de etkinliğini göstermiştir (Hess ve ark., 2005).

Bütillenmiş Hidroksitoluen (BHT)

Çeşitli biyodizellerin oksidatif kararlılığı üzerinde Butillenmiş hidroksitoluenin (BHT) etkisi, soya bazlı biyodizelde indüksiyon süresi (IP), 2.4 saat EN standardını sağlamak için 1300 ppm BHT'nin gerekliliğini ortaya koymuştur. Ancak, geri dönüştürülmüş soya bazlı biyodizel için (IP, 0.77 saat) EN standardını karşılamak için 3000 ppm BHT gereklidir. Hayvansal yağdan elde edilen biyodizelde, 1000 ppm BHT, IP'yi 15.88 saate yükseltmek için yeterli olmuştur (Ajala ve ark., 2015).

Tavuk yağından elde edilen biyodizelin (IP, 0.67 saat) EN standardını karşılaması için 500 ppm BHT yeterlidir. Bunun aksine, soya yağı yağ asidi metil esterinin başlangıç IP'si, EN standardını karşılamak için 1000 ppm BHT eklenmesiyle artmıştır. BHT'nin gösterdiği oksidatif kararlılığı, doğal antioksidan α -tokoferolden daha iyidir. Ayrıca, BHT'nin biyodizel-dizel karışımlarında kullanılması NOx emisyonlarını azaltır (Hess ve ark., 2005). Bununla birlikte, NOx azalmasının mekanizması belirsizdir. BHT'nin 400 ppm'si, kanola yağından elde edilen biyodizelin oksidatif kararlılığı önemli ölçüde artırma etkisine sahiptir. BHT, TBP'ye göre daha güçlü bir etkiye sahiptir, bu da BHT'nin karşılaştırmalı uygulamalardan daha fazla fayda sağladığını gösterir. Pongamia pinnata biyodizelinde 250 ppm BHT'nin IP'yi 2.45 saatten EN standardını karşılamak için yeterli olduğu görülmüştür. Ayrıca, 650 ppm BHT'nin metal kirlenmiş Pongamia pinnata biyodizelinin kalitesini EN standardını karşılamak için iyileştirdiği tespit edilmiştir. Buna karşılık, TBHQ, pirogalol (PY) ve propil galata (PG) kıyasla BHT, kanola yağı, kullanılmış kızartma yağı ve sığır yağı gibi çeşitli kaynaklardan elde edilen biyodizelde zayıf oksidatif kararlılığı sergilemiştir. Jatropha yağından elde edilen biyodizel için (başlangıç IP, 3.23 saat) 200 ppm BHT eklenmesiyle başlangıç IP'si EN standardını karşılamak için yükseltilmiştir. Terminalia belerica yağından elde edilen biyodizel BHT'nin etkinliği,

yağ asidi profili ve başlangıç IP değerindeki farklılıklara bağlı olabilir. Yağlar ve esterlere kıyasla BHT, hidrokarbon malzemeler üzerinde güçlü bir antioksidan etkisi gösterir. BHT'nin yüksek oranda engellenmiş polar fenol grubu, polar olmayan hidrokarbonlarla güçlü etkileşimler sergiler. Ayrıca, BHT'nin daha yüksek buharlaşma özelliği nedeniyle reaksiyonun başlangıç aşamalarında antioksidan etkinliğini kaybettiği bildirilmiştir.

Her ne kadar BDE çok düşük olsa da, BHT, beklenenden daha iyi bir antioksidan özelliğe sahiptir. Bu durum, BHA yapısındaki paraoksijenin daha fazla sterik engellemesinden kaynaklanabilir, bu da çoğu bitkisel yağda oksidasyon etkisini azaltır (Hess ve ark., 2005).

2.11.2. Doğal Antioksidanlar

Bitkisel materyallerde artan fenolik içerik, yağlarda ve yağlarda antioksidan kaynağı olarak hizmet edebilir. Genel olarak, bitkisel yağlar, tokoferoller ve tokotrienoller gibi doğal antioksidanlar açısından zengindir. Bitkiler, yağ asitlerinin oksidasyonunu önleme potansiyeli konusunda büyük bir potansiyele sahiptir. transesterleşme veya rafinasyon sürecinde, bu antioksidanların çoğu azalabilir veya yok olabilir. Biyodizeller rafine edilmemiş bitkisel yağlardan yapıldığı için daha fazla doğal antioksidan içerir ve daha iyi bir kararlılık sunar, ancak yakıt kriterlerini karşılamadığından pratik kullanıma yönelik sınırlamaları vardır (Atabani ve ark., 2013).

Kaju kabuğu sıvısı adlı doğal bir antioksidanın, sığır yağından elde edilen biyodizeldeki oksidasyon sürecini kontrol ettiği gözlemlenmiştir. Kaju kabuğu sıvısı, sığır yağı biyodizeline 1000 ppm oranında karıştırıldığında IP değerini yaklaşık %50 artırır (Yang ve ark., 2013). Setan sayısı içindeki kardanol ve türevlerinin varlığı, geliştirilmiş oksidatif kararlılığı için olası bir etken olabilir. Pongamia pinnata yaprak özütlerinin kalophyllum biyodizelindeki oksidasyon kararlılığı üzerindeki etkisi, %1,5 oranında yaprak özütü eklenmesiyle daha iyi sonuçlar vermiştir ve IP değeri 5,0 saatten 14 saate yükselmiştir. GC-MS analizi, Pongamia pinnata yaprak özütünün 1-felandren, beta-felandren, bifenil, karyofilen, neofitadien ve beta-karoten bakımından zengin olduğunu göstermiştir. Pistachia vera kabuk özütünün kanola yağından elde edilen biyodizel üzerindeki oksidasyon kararlılığı etkisi Ahanchi ve arkadaşları tarafından gösterilmiştir (Ahanchi ve ark., 2018).

5000 ppm kabuk özütü eklenmesinden sonra IP değerinde %300'lük bir artış olduğu gösterilmiştir (başlangıç IP değeri 2,0 saat). Benzer şekilde, Moringa oleifera'nın etanolik yaprak özütü, biyodizel için en iyi antioksidan karışımı olarak bildirilmiştir. Moringa oleifera'daki myricetin bileşiği, α -tokoferol ve sentetik antioksidan TBHQ'dan daha yüksek bir antioksidan aktiviteye sahiptir (Varatharajan & Pushparani, 2018).

Jamun tohumu yağı temelli biyodizelin oksidasyon kararlılığı üzerinde yapılan bir çalışmada, oksidasyon sürecini kontrol etmek için doğal bir antioksidan olarak tohum yağı eklenmiştir. Jamun tohumu yağı, biyodizeldeki oksidasyon kararlılığı artırarak, IP değerini yaklaşık %40 oranında artırmıştır (Obadiah ve ark., 2012).

Bunun yanı sıra, farklı bitki özütlerinin ve bitki bazlı antioksidanların biyodizeldeki oksidasyon kararlılığı üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Örneğin, üzüm çekirdeği özütü, soya fasulyesi yağından üretilen biyodizeldeki oksidasyon sürecini inhibe edebilir ve IP değerini artırabildiği ortaya çıkmıştır. (Lourenço ve ark., 2019). Aynı şekilde, zeytin yaprağı ekstresinin sıvılaştırılmış doğal gaz (LNG) için üretilen biyodizelde antioksidan etkisi olduğu gözlemlenmiştir. Bu örnekler, bitkisel kaynaklı antioksidanların biyodizeldeki oksidasyon sürecini kontrol etmede potansiyel olarak etkili olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, bitkisel materyallerdeki fenolik bileşiklerin ve diğer doğal antioksidanların, biyodizelde oksidasyonu inhibe etme diğer bir ifadeyle yavaşlatma potansiyeli vardır. Bu antioksidanların eklenmesi, biyodizelin oksidasyon kararlılığını artırabilir ve yakıtın depolama süresini uzatabilir. Ancak, pratik uygulamada, bu antioksidanların etkinliği, kullanılan bitki kaynağına, ekstraksiyon yöntemine, antioksidanın kararlılığını ve eklenen miktarına bağlı olarak değişebilir. Bu nedenle, biyodizel üretiminde oksidasyon kararlılığını artırmak amacıyla bitkisel antioksidanların kullanımı daha fazla araştırma gerektirmektedir. Genel olarak doğal antioksidanların biyodizel karışımlarda etkilerini söylemek gerekirse;

1. Biyodizel, lipid hammadde kaynağı, doğal antioksidanların varlığı, üretim süreci, katkı maddeleri ve safsızlıklar, depolama konteyner malzemeleri ve depolama koşulları gibi çeşitli faktörlerden kaynaklanan oksidatif bozunmaya etkileyen faktörlerdendir.

2. Bitkisel olmayan kaynaklardan elde edilen biyodizel, doğal antioksidanların eksikliği nedeniyle oto-oksidasyondan büyük ölçüde etkilenir.
3. Fenollerin aromatik halkanın orto veya para konumunda alkil veya alkoksil gruplarına sahip antioksidanlar daha yüksek oksidatif kararlılığını gösterir.
4. Doğal antioksidan kaynağı olarak bitki özütlerinin kullanıldığı durumlarda biyodizeldeki kalıntı metanol, antioksidasyon müdahalelerinin etkinliğini önemli ölçüde azaltır.
5. BHA ve BHT gibi tamamen yağda çözünebilen antioksidanlar, PY, PG ve TBHQ gibi kısmen yağda çözünebilen antioksidanlardan daha az oksidatif kararlılığı etkisi gösterir. Bu kısmen yağda çözünebilen antioksidanlar biyodizelde yukarıdan aşağıya doğru kademeli olarak yoğunlaşırlar ve böylece oksidasyon sürecini yüzeyde başlatma aşamasında durdurur ve iç kısımlara yayılmasını engeller.
6. BHT, yağ asitleri ve esterler gibi polar olmayan hidrokarbon malzemelerde daha güçlü bir antioksidan etkisi gösterir. Ayrıca, BHT'nin yüksek buharlaşabilirliği nedeniyle başlangıç aşamalarında antioksidan etkinliğini kaybettiği bildirilmiştir.
7. Doğal antioksidanlarda, oksidatif kararlılığı üzerindeki etki, alkil zincir uzunluğunun artmasıyla artmaktadır.
8. 80%'den fazla doymamış yağ asidine sahip biyodizelde 1000 ppm üzerinde doğal antioksidan eklenmesi, EN standardını karşılamak için indüksiyon süresini yeterli ölçüde artırır. (Liu ve ark., 2019)
9. Çoğu doğal antioksidan oksidatif kararlılığı göstermesine rağmen, ticari uygulama EN standardını karşılamadığı için tartışmalıdır (Tang, De Guzman, ve ark., 2008).
10. Biyodizel için uygun antioksidanlar, oto-oksidasyonu önlemek için oksidasyon potansiyellerine göre seçilir ve seçim kriterleri düşük moleküler ağırlık, düşük BDE değeri gibi özellikleri içerir.

2.11.3. Diğer Antioksidanlar

Literatürde, farklı sentetik antioksidanların ayçiçek yağı, soya ve kanola yağının oksidatif kararlılığı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Soya yağı metil esterinin başlangıç indüksiyon süresi (İP) 3.3 saat, 0.5 ve 1.0 ağırlıkça% ditert-butilhidrokinon (DTBHQ) ilavesi sonrasında sırasıyla ikiye ve üçe katlanmıştır. Kanola yağı bazlı biyodizel, %0.5 ağırlıkça ilave edildikten sonra 6.85 saatlik İP ile EN standardını karşılamıştır. Bununla birlikte, ayçiçek yağı metil esterinde aynı miktarda DTBHQ ilavesi, İP'yi 0.61 saatten 0.98 saate yükseltmiştir. Sonuç olarak, çalışma, farklı sentetik antioksidanların ayçiçek yağı, soya ve kanola yağının oksidatif kararlılığı üzerindeki etkisini değerlendirmiştir (Focke ve ark., 2012).

Ditert-butilhidrokinon (DTBHQ) kullanımıyla, soya yağı metil esterinin oksidatif kararlılığı artmış ve kanola yağı bazlı biyodizel EN standardını karşılamıştır. Ancak, aynı miktarda DTBHQ'nun ayçiçek yağı metil esterindeki etkisi daha sınırlı olmuştur (Ajala ve ark., 2015).

2.12. Biyodizelde Doğal ve Sentetik Antioksidan Kullanımı

Oksidasyon kararlılığı, yağ asiti alkil esterlerinin (biyodizel yakıtının)uzun süreli depolanması sürecinde biyodizelin kararlılığını etkileyen önemli bir faktördür (Dunn & March, 2008).

Havadaki oksijen ile biyodizel yakıtı temas ettiğinde yakıtta oluşan oksidasyon reaksiyonu ile bozulma meydana gelerek yakıt özelliklerini, kalitesini ve motor performansını bozabilecek ürünler ortaya çıkar..Bu nedenle biyodizele antioksidanın içerdiği radikaller kullanılarak oksidasyon kararlılığını yükseltmek için antioksidan ilavesi yapılır (Varatharajan & Pushparani, 2018).

Biyodizelin kararlılığını artıran antioksidanlar doğal antioksidan ve sentetik antioksidan olmak üzere ikiye ayrılırlar (Freitas ve ark., 2019) Endüstriyel işlemlerde ve gıdaların raf ömrünü uzatmak için genellikle yapay antioksidanlar kullanılmaktadır; ama doğal olmayan antioksidan kullanılmasının insan sağlığına zararlarından etkilerinden dolayı, doğal antioksidan kullanımı tercih edilmeye başlanmıştır. Doğal antioksidanların eldesi ve kullanımıyla ilgili yapılan çalışmalarda bazı bitki ve baharatların, yapılarındaki fenolik bileşiklerinden dolayı yapay antioksidanlardan çok daha yüksek antioksidan kapasiteye sahip oldukları ortaya çıkmış, böylece doğal aromatik bitkiler değerlendirilmiştir (Zhou ve ark., 2016).

Birçok araştırma perspektifinden görüleceği üzere, biyodizelde birçok optimal avantaj bulunmaktadır. Bununla birlikte, ticarileştirme uygulanabilirlik sorunlarıyla karşı karşıyadır. Yakıt uyumluluğunun veya depolama kapasitesinin belirli standartlarda korunması, oksidasyon kararlılığı sorununu çözmek için dikkat edilmesi gerekmektedir. Biyodizelin raf ömrü bir hafta içinde bozulurken, geleneksel dizel yakıtlar biyodizele göre daha yüksek oksidasyon kararlılığına sahiptir. Oksidasyondan kaynaklanan son ürünlerin (çözünmeyen zamlar) birikmesi, yakıt filtrelerinde tıkanmalara veya bloklanmalara neden olur, bu da fiziksel ve kimyasal özelliklerin iyileştirilmesi sonucunda ortaya çıkar (Atabani ve ark., 2012).

Yukarıda bahsedilen dezavantajın yanı sıra, biyodizel radikal kimyasal reaksiyonlara karşı da hassas olabilir. Bu kısıtlamayı hafifletmek için, biyodizele doğal veya sentetik antioksidanlar eklenir. Bu, bozunma reaksiyonlarının hızını azaltmak ve oksidatif kararlılığı artırmak için yapılır.

Antioksidanların etkinliği ise, oksidasyon kararlılığı test yöntemleri kullanılarak, oksidasyon kararlılığı üzerindeki göreceli iyileştirici etkilerin karşılaştırılması değerlendirilmiştir. (Jemima Romola ve ark., 2021).

Biyodizelin oksidatif kararlılığı çevresel ve kimyasal faktörlerden etkilenir. Çevresel faktörler arasında sıcaklık, ışık ve hava maruziyeti ile depolama tankının yapı malzemesi bulunur. Kimyasal faktörler arasında ise yağ asidi metil esteri (YAME) bileşimi, doğal antioksidan içeriği ve az sayıdaki bileşenlerin varlığı yer alır. Biyodizelin oksidatif kararlılığını artırmak için en etkili ve ekonomik yöntem bir antioksidan eklemektir. Antioksidanlar, bitkisel ve hayvansal yağlarda ve esterlerde doğal olarak bulunabildiği gibi sonradan da ilave edilebilirler. Antioksidanlar, hem bitkisel hem de hayvansal yağ içeren ürünlerde üretim sırasında ya da hemen sonrasında mutlaka ilave edilmeli, karıştırılarak ürüne homojen olarak dağıtılması gerekmektedir (Sonntag, 1979).

Farklı biyodizel tiplerinin, temel olarak aynı hammaddeden elde edilseler bile, doğal antioksidan seviyeleri farklı olduğundan farklı doğal oksidatif kararlılığı seviyelerine sahip olma eğilimleri vardır. Sentetik antioksidanlar farklı biyodizel türlerinin oksidatif kararlılığını artırabilirken, her bir antioksidanın etkinliği biyodizel türüne bağlıdır ve etkisi uzun süreli olmayabilir Bazı çiftli antioksidan karışımları, tekli olanlardan daha etkilidir ve bu, uygun karışımların uzun süreli depolama için

önemli olabilecek bir sinerjik etkileşimdir (Tang, De Guzman, ve ark., 2008; Tang, Wang,ve ark.,2008).



3. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Singh, S. P., & Singh, D. Biyodizel üretiminde alkali-katalizli süreçler ve enzimatik süreçler kullanılmaktadır. Lipaz üretim maliyeti, lipaz-katalizli sürecin ticarileştirilmesini engelleyen bir faktördür ve daha ekonomik sistemler geliştirilmesi gerekmektedir. Üretim maliyetini düşürmenin iki ana yolu, transesterleşme sürecinin sürekli hale getirilmesi ve yüksek kaliteli gliserolün geri kazanımıdır. Biyodizel bitkilerinin yetiştirilmesi için toprak maliyetlerini düşürmek amacıyla yemeklik olmayan bitkilerin kıyı ve atıl arazi bölgelerinde yetiştirilmesi önerilmektedir (Chouhan & Sarma, 2011).

Yemeklik olmayan yağ kaynaklarına odaklanarak bu kaynakların avantajları, kullanım sorunları, yağ asidi bileşimi profilleri, yağ çıkarma teknikleri, biyodizel üretim teknolojileri ve yemeklik olmayan biyodizelin özellikleri ve motor performansı ve emisyon özellikleri gibi konuların inceleme sonucu yemeklik olmayan kaynaklardan biyodizel üretime büyük bir potansiyel olduğunu gösterilmiştir (Atabani ve ark., 2012).

Mishra, V. K., & Goswami, R. enerjinin ekonomik büyümeyi korumak ve insan gelişim endeksinin standartlarını sürdürmek için temel bir gereklilik olduğu belirtilmektedir. Biyodizel üretimindeki iki temel reaksiyon esterleşme ve transesterleşmedir. Bu reaksiyonlar genellikle kullanılan hammadde yağ türü, reaksiyon koşulları, kullanılan katalizör ve alkol ile yağ molar oranı tarafından etkilenir. Yağın çıkarılması için tanımlanmış üç popüler yöntem vardır: mekanik, çözgen ve enzimatik yağ çıkarmadır. Biyodizel üretiminin maliyetleri iki yönü vardır: yan ürünün geri kazanılması ve transesterleşme sürecidir. Sürekli transesterleşme süreci, biyodizel üretim maliyetlerini düşürmek için en iyi seçenektir. Biyodizel özellikleri, Amerikan Malzemelerin Test Standartları (ASTM 6751-3) veya AB (EN 14214) gibi uluslararası biyodizel standart özelliklerine uygun olmalıdır. Gliserolün geri kazanılması, üretim maliyetlerini azaltmanın başka bir yolu olduğu ortaya çıkarılmıştır (Mishra & Goswami, 2018).

Tang, H., De Guzman, R. C., Salley, S. O., & Ng, S. K. Y. (2008) biyodizelin oksidatif kararlılığını artırmak için tekli ve ikili antioksidanların etkinliğini incelemiştir. Sonuçlar, farklı biyodizel türlerinin farklı oksidatif kararlılık seviyelerine sahip olduğunu ve doğal antioksidanların ve yağ asidi metil esteri (YAME) bileşiminin

oksidatif kararlılığı belirlemede önemli rol oynadığını göstermektedir. Sentetik antioksidanlar farklı biyodizel türlerinin oksidatif kararlılığını artırabilir ve antioksidanın konsantrasyonu ile birlikte antioksidan etkinliği artar. Ancak, antioksidanın etkin etkinlik seviyesi biyodizel hammaddesine bağlıdır. İkili antioksidan formulasyonları (TBHQ ve PY), biyodizelin oksidatif kararlılığı üzerinde sinerjistik bir etkiye sahiptir. Oda sıcaklığında uzun süreli depolama sonrasında, işlenmemiş soya yağı tabanlı biyodizelin oksidatif kararlılığı zamanla önemli ölçüde azalırken, antioksidan TBHQ eklemenin biyodizelin oksidatif kararlılığını 18 ay boyunca iyileştirebileceğini ve koruyabileceğini göstermektedir. Bununla birlikte, PY'nin etkinliği 2 aydan sonra önemli ölçüde azaldığı görülmüştür (Tang, De Guzman, ve ark., 2008).

Varatharajan ve arkadaşlarının yürütmüş olduğu çalışmada, farklı yüklerde jatropha metil esterle çalışan bir dizel motorunda antioksidanların eklenmesinin NO_x, CO ve HC emisyonları üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sonuçlar, biyodizel ile çalışan dizel motorlarında NO_x azaltımı için antioksidan katkılarının potansiyel faydasını göstermektedir. Bununla birlikte, belirgin derecede daha fazla CO ve HC emisyonlarına neden olmuştur. Test edilen tüm antioksidanlar arasında p-fenilendiamin, biyodizel ile karşılaştırıldığında en iyi emisyon performansını göstermiştir. 0.025%-m düzeyinde optimum NO_x azalttığı görülmüştür. Antioksidanların NO_x azaltma verimliliği, p-fenilendiamin > etilendiamin > alfa-tokoferol > bütil hidroksitoluen > askorbik asit sırasında gözlemlenmiştir. L-askorbik asit, BHT ve alfa-tokoferol ile hafif bir BSFC artışı gözlemlenirken, etilendiamin ve p-fenilendiamin, saf biyodizele göre özgül yakıt tüketiminde hafif bir azaldığı görülmüştür (Varatharajan ve ark., 2011).

Rancimat ve PetroOXY teknikleri, farklı antioksidan konsantrasyonlarına sahip soya yağından elde edilen biyodizel örneklerinin kinetik ve termodinamik parametrelerini değerlendirmek için etkili olmuştur. Her iki teknik için en iyi antioksidan piro galol olarak belirlenmiştir; ancak PetroOXY, farklı sıcaklıklarda deneyler yapıldığında biyodizel kalitesinin güvenilirliği için basit, doğrudan, verimli ve tekrarlanabilir olduğunu göstermiştir. Ekstrelerin kullanımı biyodizel için büyük bir koruma potansiyeline sahiptir ve özellikle doğal ve yenilenebilir kaynaklardan gelmeleri, kolayca elde edilebilmeleri ve düşük maliyetli olmaları avantajına sahiptir. Gözlenen raf ömrü her iki teknikte çelişkilidir, bu durum farklı test koşulları, ölçüm

prensipieri, yöntemlerin sıcaklıkları ve kısmi oksijen basınçları nedeniyle açıklanmıştır (de Sousa ve ark., 2019).

Biyodizelin oksidasyon kararlılığı uygulanabilirliği için ana sorunlardan biri olan biyodizelin oksidasyon kararlılığı ile ilgili çeşitli yönler anlatılmıştır. Biyodizelin oksidasyon kararlılığını temsil eden parametreler incelenmiştir. Bu parametreler arasında indüksiyon süresi ve BAPE (Biodizel Aktif Peroksit Eşdeğeri) önemli faktörlerdendir. Biyodizelin kararlılığını tahmin etmek için kullanılan önemli yöntemler de gözden geçirilmiştir. IR spektrumlarının analizi etkili, hızlı, kolay ve yıkıcı olmayan bir yöntemdir. Antioksidanların oksidasyon kararlılığı artırmadaki etkileri üzerine yapılan çalışmada, her bir antioksidanın aktivitesinin biyodizel hammadde türüne, antioksidan konsantrasyonuna, petrodizel ile karıştırma yüzdesine, depolama koşullarına vb. bağlı olarak farklılık gösterdiğini ortaya koymuştur. Farklı antioksidanlar arasında PG, çoğu biyodizel örneği için en iyi antioksidandır. Antioksidanlar, biyodizel yakıtlı dizel motorlardan kaynaklanan NO_x emisyonlarında azalma avantajına sahiptir. Alüminyum, biyodizelin oksidasyonu üzerinde katalitik etkisi olmayan en iyi depolama kaplarından biri olduğu saptanmıştır (Yaakob ve ark., 2014a).

Yağlı türevlere karşı otooksidasyona karşı direnci artırmanın bir yolu, bunları oksidasyon inhibitörleri (antioksidanlar) ile işlemektir. Bu çalışma, soya yağı yağ asidi metil esterleri (SME) ile karışımlar halinde beş antioksidanın (tert-butilhidrokinon (TBHQ), bütile hidroksianisol (BHA), bütile hidroksitoluen (BHT), propil galat (PrG) ve a-Tokoferol) etkililiğini inceler.

Antioksidan aktivitesi, otoksidasyon başlangıç sıcaklığını (OT) artırma açısından izotermal basınçlı fark taramalı kalorimetri (P-DSC) ile belirlenmiştir. Sonuçlar, PrG, BHT ve BHA'nın en etkili ve a-Tokoferol'ün en az etkili olduğunu gösterdi. Antioksidan yükleme (konsantrasyon) arttıkça, aktivitenin 1000 ppm'ye kadar olan yüklemelerde keskin bir şekilde arttığını ve daha yüksek yüklemelerde daha küçük artışlar olduğunu gösterdi. Sonuçlar, PrG, BHT ve BHA'nın en etkili ve a-Tokoferol'ün en az etkili olduğunu gösterdi. Antioksidan yükleme (konsantrasyon) arttıkça, aktivitenin 1000 ppm'ye kadar olan yüklemelerde keskin bir şekilde arttığını ve daha yüksek yüklemelerde daha küçük artışlar olduğunu gösterilmiştir (Dunn ve ark., 2015; Dunn & Moser, 2005).

Soya fasulyesi ve kanola biyodizeline bulunan bileşiklerin başlangıç bozunma aşamalarının UV-Vis emilim ve floresans spektrumları üzerindeki etkisini değerlendirdi. Sonuçlar, biyodizelde bulunan farklı bileşiklerin, dienler, trienler ve konjuge tetraenler gibi, spektral özellikler ile konsantrasyonları arasındaki bağımlılığı gösterdi. Ayrıca, 100 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, soya fasulyesi ve kanola biyodizelinin seyreltilmiş ve seyreltilmemiş örnekler için UV-Vis emilim ve floresans spektrumlarında değişiklikler gösterdiği gözlemlendi. Bu nedenle, biyodizel başlangıç bozunma aşamalarını hem emilim hem de floresans ölçümleri aracılığıyla izlemek mümkündür. Özetle, bulgular, UV-Vis emilim ve floresansın, sıcaklık etkisi nedeniyle biyodizel bileşimindeki fiziksel-kimyasal değişiklikleri değerlendirmek için yeni yöntemler ve cihazlar geliştirmek için kullanılabileceğini gösterilmiştir (Magalhães ve ark., 2018).

Doğal kaynaklardan elde edilen antioksidanlar, gıda endüstrisinde kullanım potansiyeli kanıtlanmış değerli biyoaktif bileşiklerdir. Fonksiyonel gıda ürünlerinde kullanımlarının ötesinde, sentetik muadillerinin alternatifi olarak ürün kararlılığını artırmak ve işleme ve depolama sırasında oksidasyon nedeniyle bozulmayı önlemek amacıyla da dikkat çekmektedirler. Tarım endüstrisi tarafından oluşturulan gıda yan ürünlerinden ve yetersiz kullanılan bitki malzemelerinden elde edilen doğal antioksidanların kullanımına yönelik çaba harcanmaktadır. Doğal antioksidanların çıkarılması ve uygulanması arasındaki her adım zaten birçok araştırmanın odak noktası olmuştur. Çıkarma aşamasıyla ilgili olarak, kurtarma amaçlı hedeflenen bileşik türüne bağlı olarak en uygun tekniklerin seçimi değişmektedir. Geleneksel çözücü çıkarma işlemlerinde kullanılan büyük miktarlardaki çözücülerden kaçınmak için daha çevre dostu teknikler keşfedilmiştir. Geleneksel teknolojilerin alternatifleriyle değiştirilmesi ortaya çıkmış olsa da, ölçeklendirme açısından iyileştirmelere ihtiyaç vardır.

Çıkarma sonrası stabilizasyon işlemleriyle ilgili olarak, sprey kurutma, özellikle basit işlemi ve ölçeklenebilirliği nedeniyle en çok kullanılan işlem olmuştur. Bu işlem, kapsüllenmiş antioksidanları toz mikropartikül formunda sunarak kolay manipülasyon ve dozajlama sağladığı belirtilmiştir. (Lourenço ve ark.,2019).

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. Gerekli Malzemeler

Biyodizel yakıt, Enerji Piyasası Denetleme Kurumundan (EPDK) gerekli izinler alınarak İzmir ilinde bulunan DB Tarımsal Enerji üretim tesisinden temin edilmiştir. Elde edilen Biyodizel örneğinin analiz sonuçları Tablo 4.1’de gösterilmiştir. Nane yağı aktardan temin edilerek Gaz Kromatografisi (GC) ile içeriği incelenmiştir. Dizel yakıt Samsun ilinde bulunan BP Petrol’den (British Petroleum) tedarik edilmiştir.

Tablo 4. 1. Biyodizel örneğinin Özellikleri

Yakıt Özelliği	Metod	Değer	Sonuçlar
Yoğunluk (kg/m ³ 15°C de)	TS EN ISO 12,185	860-900	880,8
Viskozite (mm ² /s 40°C de)	TS1451 EN ISO 3104	3,50-5	4,368
Toplam kirlenme	TS EN 12,662	0-24	<12
Alevlenme noktası (°C, min)	TS EN ISO 3679	≥101	158
Soğuk filtre tıkanma noktası (°C)	TS EN 116	≤ ∓ 5	+2
Setan sayısı (min)	TS EN ISO 5165	≤51,0	55,4
Sülfatlanmış kül (%m/m)	TS ISO 3987	≤0,02	0,001
Kükürt içeriği mg/kg)	TS EN ISO 20,846	≤10,0	4,8
Su içeriği (mg/kg, mak.)	TS EN 6147 EN ISO 12,937	≤0,05	0,032
Metanol içeriği (%m/m)	TS EN 14,110	≤0,20	0,06
Ester içeriği (%m/m.)	TS EN 14,103	296,5	97,4
Monoglisericid (%m/m)	TS EN 14,105	≤0,70	0,46
Diglisericid (%m/m)	TS EN 14,105	≤0,20	0,15
Triglisericid (%m/m)	TS EN 14,105	≤0,20	0,05
Serbest gliserol (m/m.)	TS EN 14,105	≤0,02	0,003
Toplam gliserol (%m/m)	TS EN 14,105	≤0,25	0,147
İyot sayısı (%kütlece, mak.)	TS EN 14,111	≤120	87
Linolenik asit metil ester (%kütlece, mak.)	TS EN 14,103	≤12,0	0,2
Çoklu doymamış metil ester (%kütlece, mak.)	TS EN 15779	≤1,0	0,41
Fosfor içeriği (mg/kg, mak.)	TS EN 14,107	≤-4,0	<1
Alkali içerik (Na+K) (mg/kg, mak.)	TS EN 14,538	≤5,0	1
Toprak alkali metaller (Ca + Mg) (mg/kg, mak.)	TS EN 14,538	≤5,0	1
Bulutlanma noktası	TS EN ISO 23,015	≤+9	+8
Asit değeri (mgKOH/g)	TS EN 14,104	≤0,50	0,35

4.2 Örneklerin Hazırlanması

Bu tez çalışması kapsamında altı adet yakıt örneği hazırlanmıştır. Bunlardan üç tanesi %100 biyodizel (B100), %100 dizel (D100) ve %20 biyodizel %80 dizel (B20D80) karışımından oluşmaktadır diğer üçü de bu örneklerle 3000 ppm nane yağı eklenerek sırasıyla B100N, D100N ve B20D80N olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan örnekler Şekil 4.1’de, içerik ve kodları ise Tablo 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Hazırlanan biyodizel - dizel karışım örnekleri

Tablo 4. 2. Biyodizel-Dizel örneklerinin kod ve içerikleri

Örnek Kodu	% Biyodizel	% Dizel	Nane Yağı (ppm)
B100	100	-	-
B100N	100	-	3000
D100	-	100	-
D100N	-	100	3000
B20D80	20	80	-
B20D80N	20	80	3000

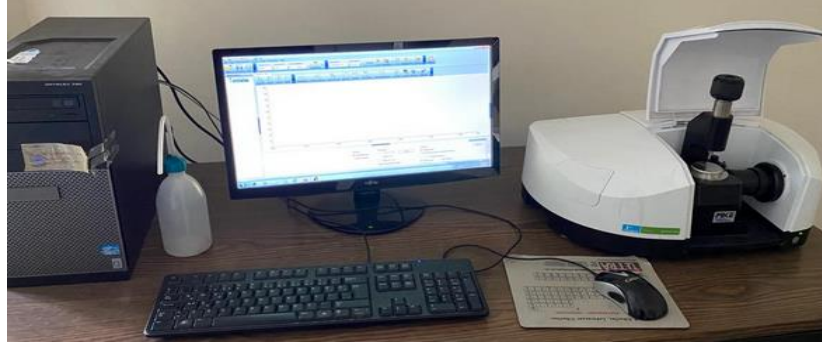
4.3.Örneklerin Karakterizasyon Yöntemleri

4.3.1 Gaz Kromatografisi Yöntemi (GC)

Yakıt karışımların yağ asidi bileşenleri Perkin Elmer Clarus 680 model Gaz Kromatografisi (GC) cihazında belirlenmiştir. Cihazdaki ayırım 60 mm x 0.25 mm x 0.25 µm özelliklerine sahip SGE,BPX70 kapiler kolon kullanılmıştır. GC’de kullanılan yöntem TS EN ISO 12966-2’ye göre yapılmıştır.

4.3.2 Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi Yöntemi (FT-IR)

FT-IR pikleri $4000-650\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında Perkin Elmer cihazında elde edilmiştir. Çözünürlük 4 cm^{-1} ve 4 tarama şeklindedir. Şekil 4.2’de deneylerde kullanmış olduğumuz FT-IR cihazı gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) cihazı görünümü

4.3.3. Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi Yöntemi (UV-Vis)

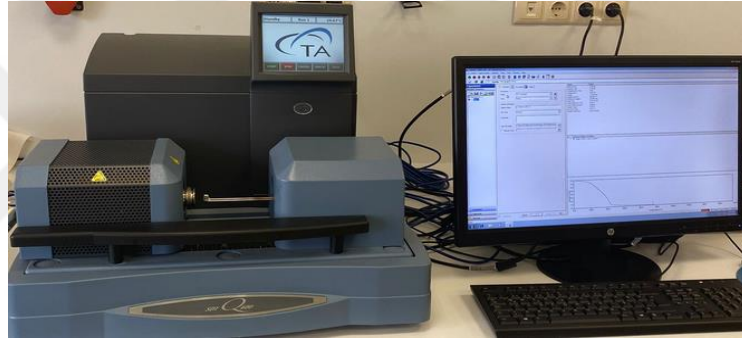
Bu çalışmada, %100 biyodizel (B100), %100 dizel (D100) ve %20 biyodiesel %80 dizel (B20D80) karışımından ve bu karışımlara 3000 ppm nane yağı ekstratı eklenerek sırasıyla B100N, D100N ve B20D80N olan numune karışımların spektrumları elde etmek için kuvars küvetlere doldurulmuştur. Agilent Technologies Cary 60 UV–Vis Spektrofotometresi kullanılarak karışımlar 500-200 nm dalga boyu aralığında, 1 nm aralıklarla taranmış, standart 1 cm kuvars küvetler kullanılarak oda sıcaklığındaki karışımların UV emilim spektrumları elde edilmiştir. Şekil 4.3’te deneylerde kullanmış olduğumuz UV-VIS cihazı gösterilmektedir.



Şekil 4.3. Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis) cihazı görünümü

4.3.4. Termogravimetrik Analiz Yöntemi (TGA)

Termogravimetrik analiz, sıcaklığa bağlı olarak esterlerin termal özelliklerini belirlemek için kullanılır. Bu çalışmada, %100 biyodizel (B100), %100 dizel (D100) ve %20 biyodiesel %80 dizel (B20D80) karışımından ve bu karışımlara 3000 ppm nane yağı ekstratı eklenerek sırasıyla B100N, D100N ve B20D80N olan karışımlarının Termogravimetrik (TG) termodinogramları kaydedilmiştir. Analiz, bir Termogravimetrik analiz modeli TA Instrument SDT200 oda sıcaklığında başlayarak 500°C'ye kadar ısıtma hızıyla 10 °C/dakika gerçekleştirildi, böylece örnek ağırlığı analizin sonuna kadar sabit kalmıştır ve tüm kimyasal reaksiyonlar tamamlanmıştır. Isısal analiz için reaktif gaz olarak 100 ml/dakika akış hızında kuru hava kullanılmıştır. Tüm örnekler platin kroze mg cinsinden ölçülmüştür. Şekil 4.4'te deneylerde kullanmış olduğumuz TGA cihazı gösterilmektedir.



Şekil 4.4. TA Instrument SDTQ600 Termograviterik Analiz (TGA) cihazı

4.3.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analiz Yöntemi (DSC)

Bu tez çalışmasında, %100 biyodizel (B100), %100 dizel (D100) ve %20 biyodiesel %80 dizel (B20D80) karışımından ve bu karışımlara 3000 ppm nane yağı ekstratı eklenerek sırasıyla B100N, D100N ve B20D80N olan numuneler, TA Instruments tarafından üretilen Q-2000 DSC cihazı kullanılarak azot akışında analiz edilmiştir. DSC eğrileri, bir kalorimetre modeli olan Şekil 4.5'de gösterilen DSC Q20 ile bir soğutma sistemi olan RCS90'e bağlı olarak elde edilmiştir. Her örnek için 3±0.5 mg, bir alüminyum tavada yüklenerek ısı akışı, bir boş referans tavaşı ile karşılaştırılarak diferansiyel olarak ölçülmüştür. Isıtma/soğutma hızı, -80 ile 20 °C arasında inert azot atmosferinde (N₂) 50 mL/dakika akış hızında 10 °C/dakika. Tüm sonuçlar, TA Orchestrator Sürüm V7.2.2.1 yazılımı ile değerlendirilmiştir.



(a)

(b)

(c)

Şekil 4.5. (a) Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ölçüm cihazı, (b) DSC cihazının iç görünüşü, (c) Alüminyum pan

4.3.6 Motor Test ve Emisyon Yöntemi

Motor testleri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yeşilyurt Demir Çelik Meslek Yüksekokulu Otomotiv Laboratuvarında modeli Lombardini LDW1003 olan ve maksimum gücü 19,5 kW 3200 d/dk olan tek silindirli direkt püskürtmeli su soğutmalı bir dizel motorda gerçekleştirilmiştir. %100 biyodizel (B100), %100 dizel (D100) ve %20 biyodizel %80 dizel (B20D80) karışımından ve bu karışımlara 3000 ppm nane yağı ekstratı eklenerek sırasıyla B100N, D100N ve B20D80N olan numuneler kullanılarak motor testleri yapılmıştır. Motor testleri tam yük altında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan test motorunun teknik özellikler Tablo 4.3’de gösterilmiştir.

Tablo 4. 3. Deney motorunun teknik özellikleri

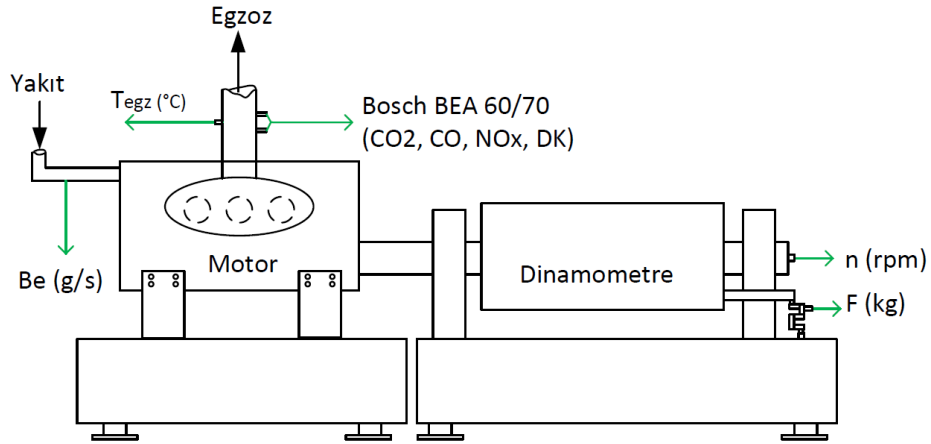
Parametreler	Özellikler
Modeli	Lombardini LDW1003
Çalışma Prensibi	4 Zamanlı,Direkt Enjeksiyonlu
Silindir Sayısı	3
Silindir Hacmi	1028cc
Sıkıştırma Oranı	1/22,8
Silindir Çapı	75-77,6 mm
Maksimum Motor Gücü	19,5 kW

Yukarıda özellikleri belirtilen dizel motoru test düzeneğinde yer alan DC dinamometre 22kW yükleme kapasitesine sahiptir. Testler sırasında motorun dönüşüne ters bir kuvvet oluşturarak motora yükleme yapılmaktadır. Test altındaki

motora volan üzerinden bir şaft ile bağlı olan dinamometre ile üretilen elektrik bir rezistans grubundan geçirilerek ısıya dönüştürülür. Birbirine şaft ile monte edilen test düzeneğinin çalışma devri yine aynı bağlantı ekseninde yer alan devir sensörü ile ölçülmektedir. Deney düzeneği Şekil 4.6’da deney sisteminin şematik görünümü ise Şekil 4.7’de gösterilmiştir.



Şekil 4.6. Motor testi deney düzeneği



Şekil 4.7. Motor test düzeneğinin şematik gösterimi

Egzoz gazı emisyonları olan CO ve NOx, egzoz gazı analizörü BOSCH BEA 060 tarafından ölçülmüş ve Şekil 4.8 gösterilmiştir Cihazın özellikleri ise Tablo 4.4’te gösterilmiştir. Duman koyuluğu emisyonlarını içeren partikül madde emisyonları ise BOSCH BAE 070 emisyon ölçüm sistemi ile ölçülmüş ve Şekil 4.9’da gösterilmiştir. Cihazın özellikleri ise Tablo 4.5’te gösterilmiştir.



Şekil 4.8. Egzoz gazı emisyonlarını ölçüm cihazı (BEA 060)

Tablo 4. 4. BEA 060 Emisyon test cihazının özellikleri

BİLEŞENLER	ÖLÇÜM ARALIĞI	ÇÖZÜNÜRLÜK
CO	0,00.. 10,00 % (hac)*	0,001 %hac
CO ₂	0,00.. 18,00 %hac	0,001 %hac
HC	0,.. 9999 ppm hac	1 ppm hac
O ₂	0,00.. 22,00 %hac	0,01 %hac
LAMBDA	0,50.. 9,999	0,001
CO	0,00.. 10,00 %hac	0,01 %hac
NO	0.. 5000 ppm hac	1 ppm

*hac=Hacimsel olarak



Şekil 4.9. Duman koyuluğu ölçüm cihazı (BEA 070)

Tablo 4. 5. BAE 070 Duman koyuluğu ölçüm cihazı özellikleri

Ölçüm Büyüklüğü	Ölçüm Aralığı	Çözünürlük
Bulanıklaşma Derecesi	0-100,0 %	0,1 %
Absorpiyon Kat Sayısı	0-9,99 m ⁻¹	0,01 m ⁻¹

Motor test deney düzeneğinde yapılan test prosedürü aşağıdaki gibi maddeler halinde verilmiştir.

1. Motor çalıştırılmadan önce test düzeneği bileşenleri gözle kontrolü yapılır. Herhangi bir deformasyon veya soğutma sıvısı, yağ-yakıt devrelerinde sızıntı mevcudiyeti kontrol edilir.
2. Soğutma sıvısı, yağ ve yakıt seviyeleri test öncesi ve test sonrasında takip edilmiştir.
3. Motor ısınması için ilk çalıştırma yapılır. Dizel motorlar rölantide çalışma sıcaklığına geç ulaştığından süreyi kısaltmak için çok düşük bir yükleme ile (maksimum torkun %10-20'si yaklaşık 10Nm tork'a tekabül etmektedir) yükleme yapılarak çalışma rejimine gelinceye kadar yükleme yapılır.
4. Motorun soğutma suyu sıcaklığı 80°C'ye ulaştığında çalışma sıcaklığına erişilmiş olur.
5. Deneyler 800 ile 3600 d/dk arasında motor devirlerinde kısmi yükleme yapılarak gerçekleştirilmiştir.
6. Her bir test devri için 300 d/dk'lık devir düşüşü gerçekleşecek kadar yükleme yapılmaktadır. Örneğin 1200 d/dk test hızı için, motor boşta (yüksüz olarak) 1500 d/dk hızda çalışırken yükleme yapılarak 1200 d/dk hızına düşürülür.
7. Her bir test devri için gaz kolu test devri+300 d/dk motor hızına gelinceye kadar gaz verilir ve gaz kolu sabitlenir.
8. Daha sonra motor test hızına gelinceye dek yükleme yapılır.
9. Motorun test hızına ulaşıldığında belirli bir süre motorun egzoz gaz sıcaklığının yükselmesi stabil hale gelinceye kadar beklenir.
10. Birim zamandaki yakıt tüketim miktarı hassas terazi ve kronometre ile kayıt altına alınır.
11. Emisyon ölçüm propları egzoz borusuna yerleştirildiğinde emisyon cihaz ekranları takip edilir. Emisyon ölçüm verileri stabil hale geldikten sonra en az 5 kez emisyon ölçüm sonuçları kaydedilir.
12. Aynı zamanda motorun tork ve devir değişimleri dinamometrenin kontrol paneli üzerinden bilgisayara kaydedilir.
13. Bilgisayara kaydedilen tork ve devir verileri en az 50 çevrimlik veri oluşturacak kadar uzun süre kaydedilmelidir.

14. Bir sonraki test devri için önce motor rölande kısa bir süre çalıştırılır, daha sonra aynı işlem sırası ile diğer devirlerde ölçümler yapılır.

15. Her bir yakıt için tüm ölçümler aynı prosedür ile tekrarlanmıştır.

Örnek verilen motor test değerleri dizel yakıt baz alınarak hesaplanmıştır. Hesaplamalar aşağıdaki gibidir

Efektif Momentin Hesaplanması

Eşitlik 4.1'e göre, efektif moment hesaplanırken, (M_e , Nm) yükleme sırasında dinamometre gövdesine bağlı olan yük hücresinden ölçülen kuvvet (kg) ile dinamometre kuvvet kolu mesafesi (0,20m) ve yer çekimi ivmesi ($9,81\text{m/s}^2$) ile çarpılarak hesaplanmaktadır.

$$M_e = l \cdot F \cdot g \quad (4.1)$$

Efektif Motor Gücünün Hesaplanması

Eşitlik 4.2'ye göre, Efektif motor gücü (P_e , kW) hesaplanırken ise Hesaplanan döndürme momenti ve motorun dönüş hızı bilgisinin ölçüldüğü motor devri (n_e , d/dk) kullanılır.

$$P_e = \frac{M_e \cdot \pi \cdot n_e}{30000} \quad (4.2)$$

Özgül Yakıt Tüketiminin Hesaplanması

Eşitlik 4.3'e göre, motorun testler sırasında kullanmış olduğu yakıt kütlesi bir yük hücresi ile ölçülen bir hazneden alınmaktadır. Birim zamandaki yakıt tüketimi miktarı bilgisi yük hücresinin bilgisayara gönderdiği sinyaller vasıtası ile g/s birimi olarak kaydedilir.

Özgül yakıt tüketimi tüketimi b_e (g/kW-h) hesaplanırken ise birim zamanda harcanan yakıt ile (B_e , g/s) motorun bu süreçteki gücü (P_e , kW) oranlanarak elde edilir.

$$b_e = \frac{B_e \cdot 3600}{P_e} \quad (4.3)$$

Efektif Verimin Hesaplanması

Eşitlik 4.4'e göre, efektif verim (termik verim, η_{th}), motor gücünün silindire gönderilen yakıt enerjisine oranıdır ve aşağıdaki bağlantı ile hesaplanır (Çakmak, 2021)

$$\eta_{th} = \frac{P_e \cdot 1000}{B_e \cdot H_u} \quad (4.4)$$

Burada (H_u , kJ/kg) yakıtın alt ısı değeri.

Yakıt Karışımlarına Ait Hesaplamalar

Tez çalışmasında D100 (%100 dizel) ve B100 (%100 biyodizel) yakıtlarının yanı sıra hacimce %20 biyodizel %80 dizel karışımından oluşan B20D80 yakıtlarına 1500 ml hacme 4,5 g nane yağı ilave edilerek motor performans testleri gerçekleştirilmiştir. Bu sayede D100N, B20D80N ve B100N yakıtları oluşturulmuştur. Nane yağının hacimdeki oranı 1000 ml yakıt için 3000 ppm'dir. Referans yakıtların ve karışım yakıtlara ait özellikler Tablo 4.6'da verilmiştir. Burada D100N, B20D80, B20D80N ve B100N yakıtlarının özellikleri saf yakıtların kütleli karışım oranlarına göre hesaplanarak elde edilmiştir. Örneğin 1500 ml B20D80 yakıtı içeriğinde 1200 ml D100 yakıtı 300 ml B100 yakıtı bulunmaktadır. Buradan hareketle B20D80 yakıtının kütlesi hesaplanırsa;

$$m_{B20} = \rho_{D100} \times V_{D100} + \rho_{B100} \times V_{B20} \quad (4.5)$$

$$m_{B20} = 0,8295 \times 1200 + 0,8799 \times 300 \rightarrow m_{B20} = 1259,37 \text{ g bulunur.}$$

Dolayısıyla B20D80 yakıtının yoğunluğu ise;

$$\rho_{B20} = m_{B20} / V_{B20} \rightarrow \rho_{B20} = 1259,37 / 1500 \rightarrow \rho_{B20} = 0,8396 \text{ g/cm}^3 \text{ olarak hesaplanır.}$$

B20D80 yakıtı içerisindeki D100 ve B100'ün kütleli oranları ise her yakıtın karışımındaki kütlelerinin karışımın kütlesine oranlayarak hesaplanır.

$$X_{D100} = m_{D100} / m_{B20} \rightarrow X_{D100} = (0,8295 \times 1200) / 1259,37 \rightarrow X_{D100} = 0,7904 \text{ yani } X_{D100} = \%79,04 \text{ 'tür.}$$

Benzer şekilde B20D80 yakıtı içerisindeki B100 yakıtının kütleli oranı hesaplanmak istendiğinde;

$X_{B100} = m_{B100}/m_{B20} \rightarrow X_{B100} = (0,8799 \times 300)/1259,37 \rightarrow X_{B100} = 0,2096$ yani $X_{B100} = \%20,96$ olarak hesaplanır.

Kütlesel oranlardan hareketle B20D80 yakıtının alt ısı değeri ve Setan İndisi hesaplanır. Literatürde D100 ve B100 yakıtlarının setan indisi sırasıyla 47,15 ve 56 olarak yer almaktadır. B20D80 yakıtının setan indisi ise;

$$SI_{B20} = X_{D100} \times SI_{D100} + X_{B100} \times SI_{B100} \quad (4.6)$$

$SI_{B20} = (0,7904 \times 47,15) + (0,2096 \times 56) \rightarrow SI_{B20} = 49,01$ olarak hesaplanır.

Yine kütlesel oranlardan hareketle B20D80 yakıtının alt ısı değeri hesaplanmak istenirse;

$$Hu_{B20} = X_{D100} \times Hu_{D100} + X_{B100} \times Hu_{B100} \quad (4.7)$$

$Hu_{B20} = (0,7904 \times 42650) + (0,2096 \times 37520) \rightarrow Hu_{B20} = 41574,73$ kJ/kg olarak bulunur.

D100N, B20N ve B100N yakıtları için de benzer hesaplama yöntemi kullanılarak yakıtların alt ısı değerleri, yoğunlukları ve Setan İndisleri hesaplanmıştır. Tez çalışmasında kullanılan referans yakıtların özellikleri ve hesaplanan özellikleri Tablo 4.6 'da verilmiştir.

Tablo 4. 6. Referans yakıtların özellikleri ve hesaplanan değerleri

Özellikler	D100	D100N	B20D80	B20D80N	B100	B100N	Nane yağı
Yoğunluk(g/m ³)	0,829	0,829	0,839	0,869	0,879	0,879	0,890
Setan İndisi	47,15	47,04	49,01	54,19	56,00	55,87	18,00
Alt Isıl Değer(kJ/kg)	42650	42611	41574	41541	37520	37501	32000

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Gaz Kromatografisi (GC) Sonuçları

Bu tez çalışmasında antioksidan olarak kullanılan nane yağının kimyasal bileşimi GC (Gaz Kromatografisi) yöntemi ile belirlenmiştir. Nane yağı içeriği Tablo 5.1'de gösterilmiştir.

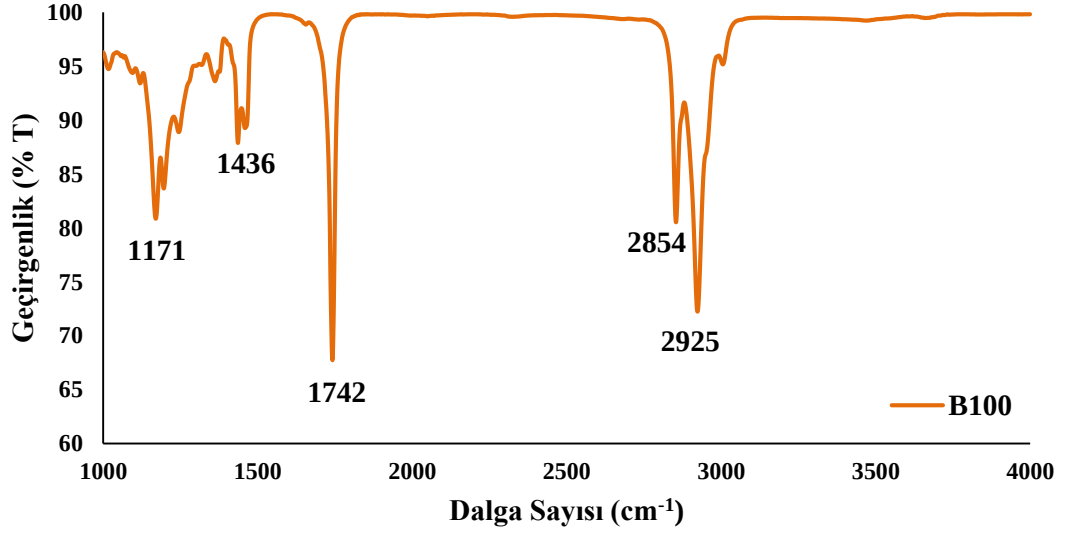
Tablo 5. 1. Nane yağı ekstratının kimyasal bileşimi

Bileşikler	Kütle yüzdesi(%)
A-pinen	1.45
Sabinen	1.22
B-pinen	7.63
β -mircen	3.90
3-oktanol	1.13
P-simen	1.57
D-limonen	8.30
1,8-sineol (eukaliptol)	5.85
B-simen	1.71
Menton	17.52
İzomenton	10.64
Neomentol	10.64
Mentol	29.05
Trans-dihidrokarvon	0.27
Pulagon	0.85
Neometil asetat	2.54
Timol	0.25
Karvakrol	2.91
Diğer	0.58

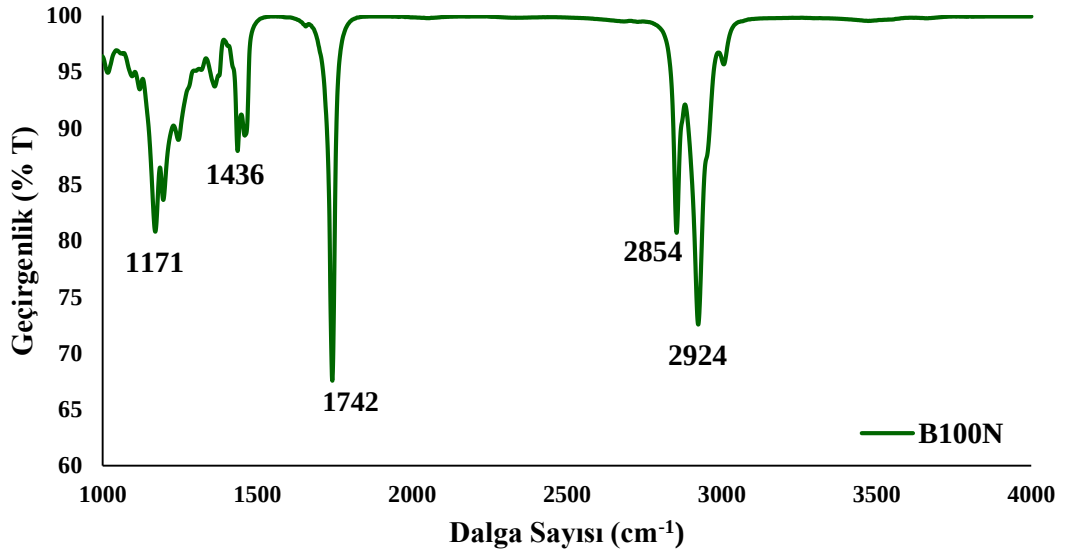
Yapılan kromatografik analiz sonucunda çalışmada antioksidan özellik sağlamada katkı sağlayacak en önemli bileşenin % 29.05 oranla mentol ve onu takiben % 17.52 oranla menton olduğu tespit edilmiştir.

5.2. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) Sonuçları

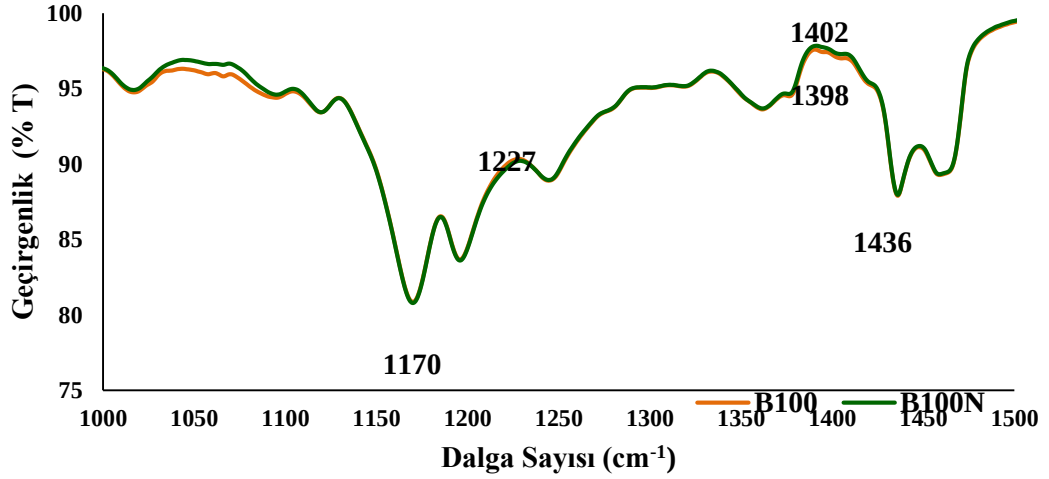
Bu çalışmada FT-IR spektrumları, %100 Biyodizel (B100), %100 Dizel (D100) ve %20 Biyodizel %80 Dizel (B20D80) karışımından ve bu karışımlara 3000 ppm nane yağı ekstratı eklenerek sırasıyla B100N, D100N ve B20D80N olan karışımların belirli moleküler titreşimleri gösteren dalga sayısı (cm^{-1}) karşısında geçirgenlik yüzdesi (% T) olarak yerleştirilen spektrumları Şekil 5.1 ve Şekil 5.12 arasında gösterilmektedir.



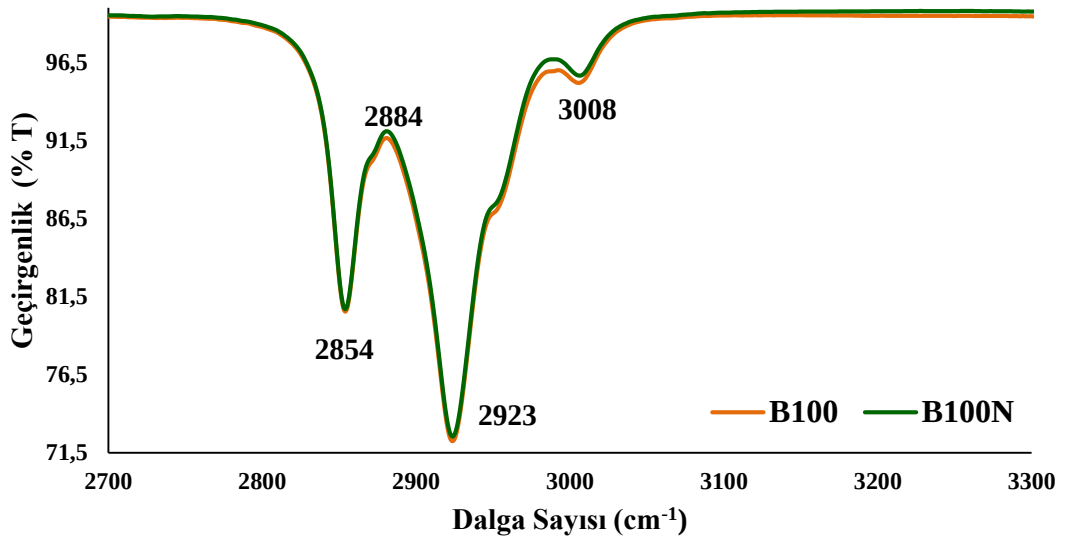
Şekil 5.1. B100 örneğinin 1000 ile 4000 cm⁻¹ arasındaki kızılötesi spektrumları



Şekil 5.2. B100N örneğinin 1000 ile 4000 cm⁻¹ arasındaki kızılötesi spektrumları



Şekil 5.3. B100 ve B100N örneklerinin 1000 ile 1500 cm^{-1} arasındaki kızılötesi spektrumlarının karşılaştırılması



Şekil 5.4. B100 ve B100N örneklerinin 2700 ile 3300 cm^{-1} arasındaki kızılötesi spektrumlarının karşılaştırılması

B100 ve B100N karışımların FT-IR spektrumları, dalga sayısı (cm^{-1}) karşısında geçirgenlik (%T) Şekil 5.1 ile Şekil 5.4 arasında gösterilmiştir. Grafiklerde, belirli moleküler titreşimlerin üretildiği spektrumun bölgeleri gösterilmektedir Dalga sayısı 1171-1227 cm^{-1} aralığında C-O bağı, 1742-2854 cm^{-1} dalga sayısı aralığında C=O bağı, 2925-3008 cm^{-1} dalga sayısı aralığında C-H bağı görülmüştür. Oksidasyon kararlılık öncelikle örneklerin O-H ve CH titreşimleri tarafından görülmektedir. . FT-IR spektrumunda, C - O ve C = O titreşimleri bir örnekte eter veya ester fonksiyonel

grupların varlığını temsil eder. Bu titreşimler, karakteristik biyodizel ürünleri olarak bilinmektedir. Esterden gelen karboksil grubu (C = O) 1742 ve 2854 cm^{-1} 'de, esterden gelen C-O'nun gerilme titreşimi ise 1171 ve 1227 cm^{-1} 'de bulunmaktadır. Spektrumlar, biyodizeldeki diğer fonksiyonel grup zirvelerini de gösteren gerilme titreşimi gibi diğer karakteristik bantları da göstermektedir.

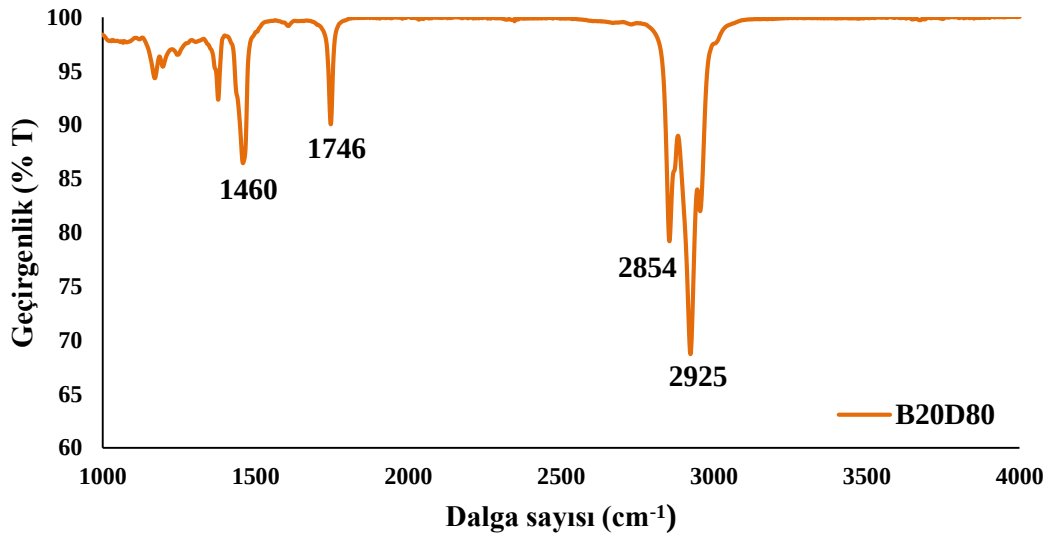
3000 ppm konsantrasyonunda biyodizel örneklerinde antioksidan etkileri gözlemlenmiştir; biyodizel örneklerinin IR spektrumları C-H 2925–3008 cm^{-1} titreşiminin yoğunluğunu azaltmıştır, çünkü doymuşlukta bir artış, oksidatif polimerizasyon reaksiyonunun öncekinden daha zor olabileceğini göstermektedir.

Tablo 5.2. B100 ve B100N örneklerinin dalga sayısına (cm^{-1}) karşı geçirgenlik pikleri

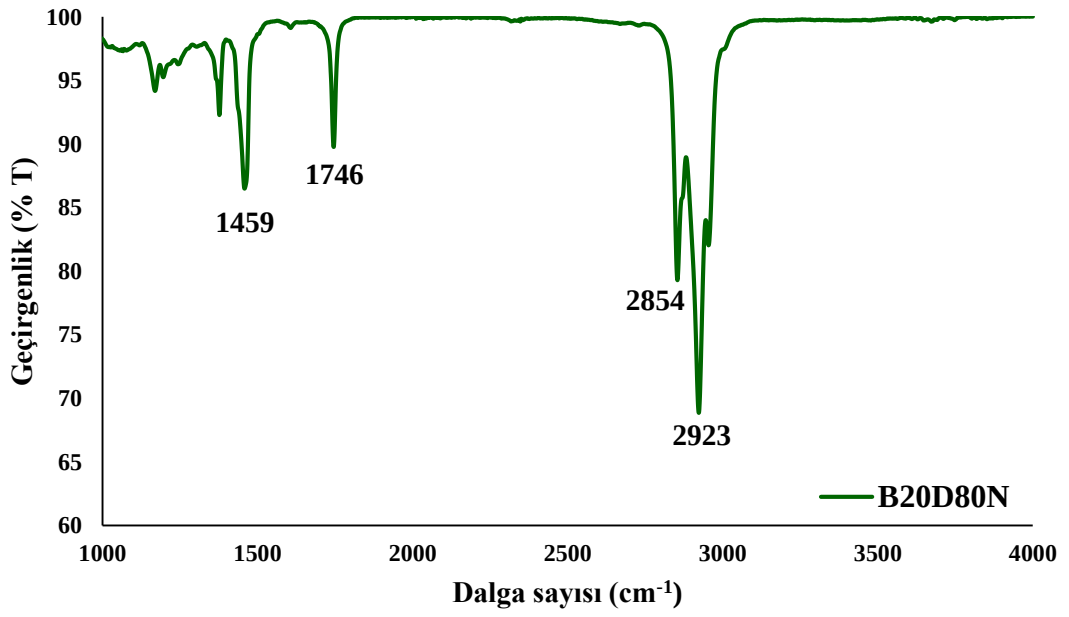
Dalga Sayısı (cm^{-1})	Fonksiyonel Grup
1171	C-O
1227	C-O
1398	O-H
1436	O-H
1742	C=O
2854	C=O
2925	C-H
3008	C-H

Doğal antioksidan eklemenin etkileri, Şekil 5.3. ve Şekil 5.4.'te açıkça gösterilmiştir. Antioksidan eklenmesi ile doymamışlık (C-O) arttıkça, oksidatif polimerizasyon ürünleri azalır ve zirve yoğunlukları çeşitli artış azalış göstererek aynı zamanda sağa sola doğru kayarak antioksidan katkısına tepki göstermektedir. Şekil 5.3. ve Şekil 5.4.'te 1000 cm^{-1} - 1300 cm^{-1} ve 2900 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} dalga sayıları arasında azalır.

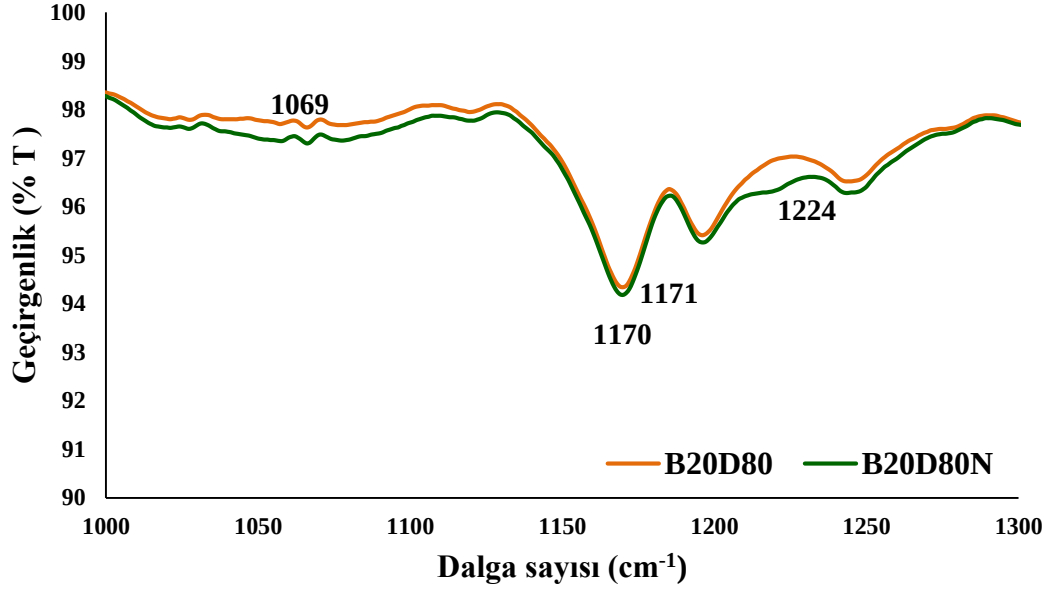
Çoğu spektrum, gereken ester karbonil fonksiyonu m(CO-O) için $> 1742 \text{ cm}^{-1}$ 'de karakteristik bantlar göstermiştir ve bunun yanındaki başka bir bandın bulunmaması karboksilik asidin bulunmadığını doğrular. Tanımlanan fonksiyonel gruplar, Tablo 5.2 de listelenmiş ve gösterilmiştir.



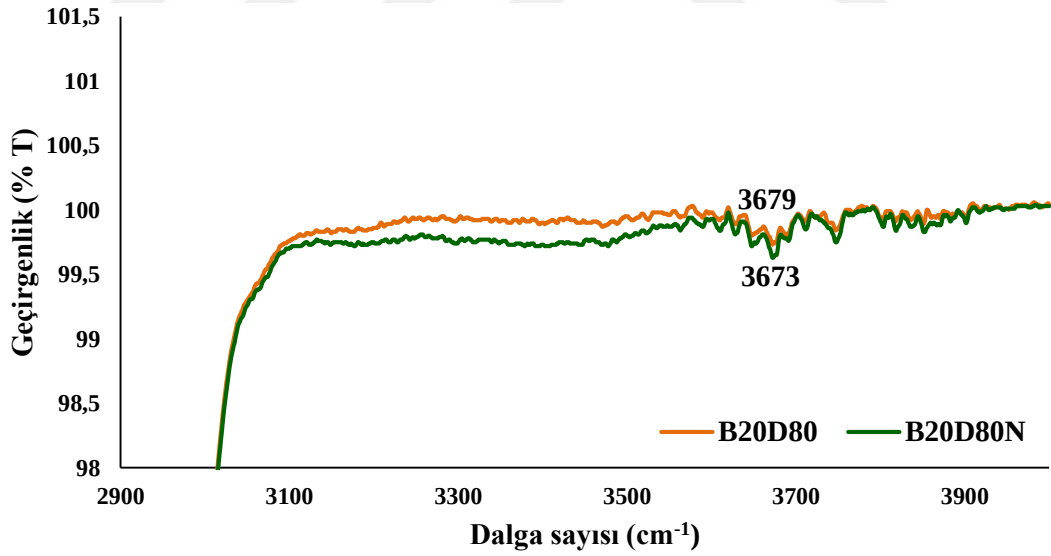
Şekil 5.5. B20D80 örneğinin 1000 ile 4000 cm⁻¹ arasındaki kızılötesi spektrumları



Şekil 5.6. B20D80N örneğinin 1000 ile 4000 cm⁻¹ arasındaki kızılötesi spektrumları



Şekil 5.7. B20D80 ve B20D80N örneklerinin 1000 ile 1300 cm⁻¹ arasındaki kızılötesi spektrumlarının karşılaştırılması



Şekil 5.8. B20D80 ve B20D80N örneklerinin 2950 ile 3950 cm⁻¹ arasındaki kızılötesi spektrumlarının karşılaştırılması

B20D80 ve B20D80N karışımlarının FT-IR spektrumları, dalga sayısı (cm⁻¹) karşısında geçirgenlik (% T) Şekil 5.5 ile Şekil 5.8 arasında gösterilmiştir. Bu şekillerde, belirli moleküler titreşimlerin üretildiği spektrumun bölgeleri

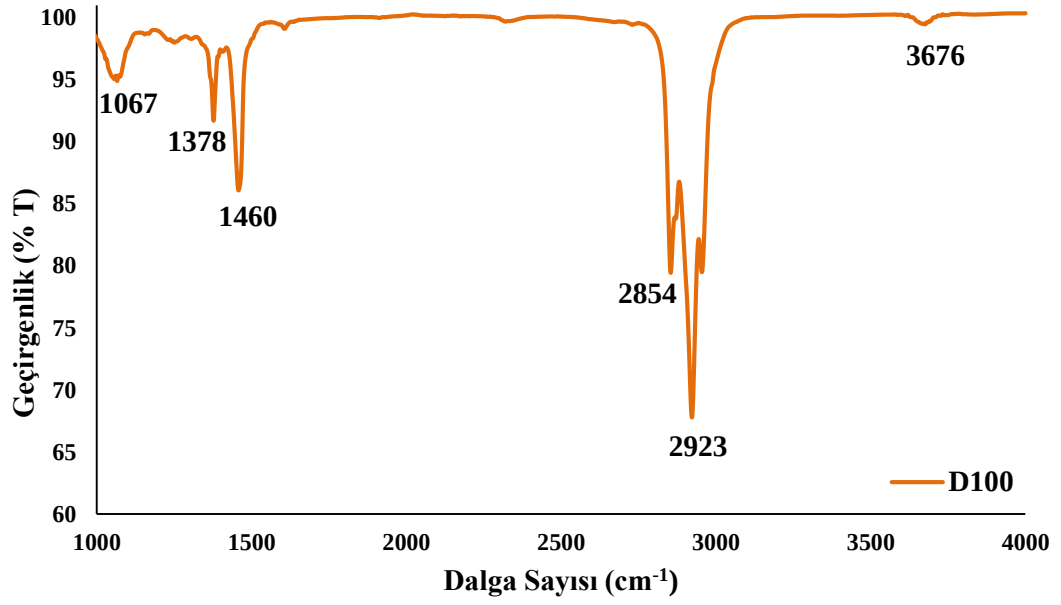
gösterilmektedir Dalga sayısı 1170-1224 cm^{-1} aralığında C-O bağı , 1746-2854 cm^{-1} dalga sayısı aralığında C=O bağı ,2925-3269 cm^{-1} dalga sayısı aralığında C-H bağı, 3673-3679 cm^{-1} dalga sayısında ise O-H bağı görülmüştür. Oksidasyon kararlılık öncelikle örneklerin O-H ve CH titreşimleri tarafından görülmektedir. FT-IR spektrumunda, C - O ve C = O titreşimleri bir örnekte eter veya ester fonksiyonel grupların varlığını temsil eder. Bu titreşimler, karakteristik biyodizel ürünleri olarak bilinmektedir. Esterden gelen karboksil grubu (C = O) 1746 ve 2854 cm^{-1} 'de, esterden gelen C-O'nun gerilme titreşimi ise 1224 ve 1170 cm^{-1} 'de bulunmaktadır. Spektrumlar, biyodizeldeki diğer fonksiyonel grup zirvelerini de gösteren gerilme titreşimi gibi diğer karakteristik bantları da göstermektedir.

3000 ppm konsantrasyonunda biyodizel örneklerinde antioksidan etkileri gözlemlenmiştir; genellikle bağı olmayan bir hidroksil grubunun O-H titreşimini 3700–3500 cm^{-1} olarak alınmaktadır. Aktarımın gerçekleşebileceği üst sınır 3673 ve 3679 cm^{-1} 'dir. Ayrıca, biyodizel örneklerinin IR spektrumları C–H 2925–3269 cm^{-1} titreşiminin yoğunluğunu azaltmıştır, çünkü doymuşlukta bir artış,oksidatif polimerizasyon reaksiyonunun öncekinden daha zor olabileceğini göstermektedir.

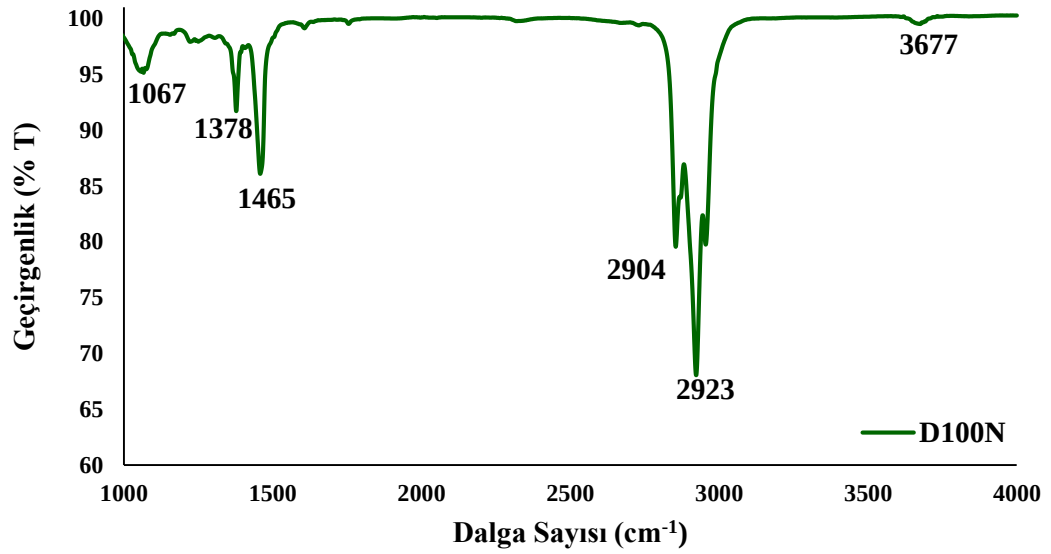
Tablo 5. 3. B20D80 ve B20D80N örneklerinin dalga sayısına (cm^{-1}) karşı geçirgenlik pikleri

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Fonksiyonel Grup
1170	C-O
1224	C-O
1746	C=O
2854	C=O
2925	C-H
3269	C-H
3673-3679	O-H

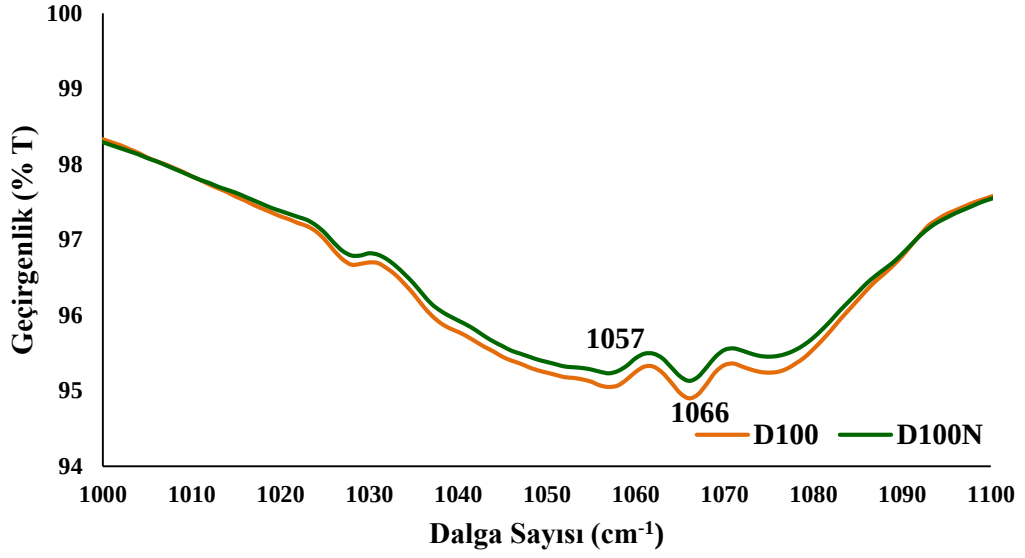
Doğal antioksidan eklemenin etkileri, Şekil 5.7. ve Şekil 5.8.'de açıkça gösterilmiştir. Antioksidan eklenmesi ile doymamışlık (C-O) arttıkça, oksidatif polimerizasyon ürünleri azalır ve zirve yoğunlukları çeşitli artış azalış göstererek aynı zamanda sağa sola doğru kayarak antioksidan katkısına tepki göstermektedir. Şekil 5.7. ve Şekil 5.8.'de 1000 cm^{-1} - 1300 cm^{-1} ve 2900 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} dalga sayıları arasında azalır. Çoğu spektrum, gereken ester karbonil fonksiyonu m(CO–O) için > 1746 cm^{-1} 'de karakteristik bantlar göstermiştir ve bunun yanındaki başka bir bandın bulunmaması karboksilik asidin bulunmadığını doğrular. Tanımlanan fonksiyonel gruplar, Tablo 5.3'te listelenmiş ve gösterilmiştir.



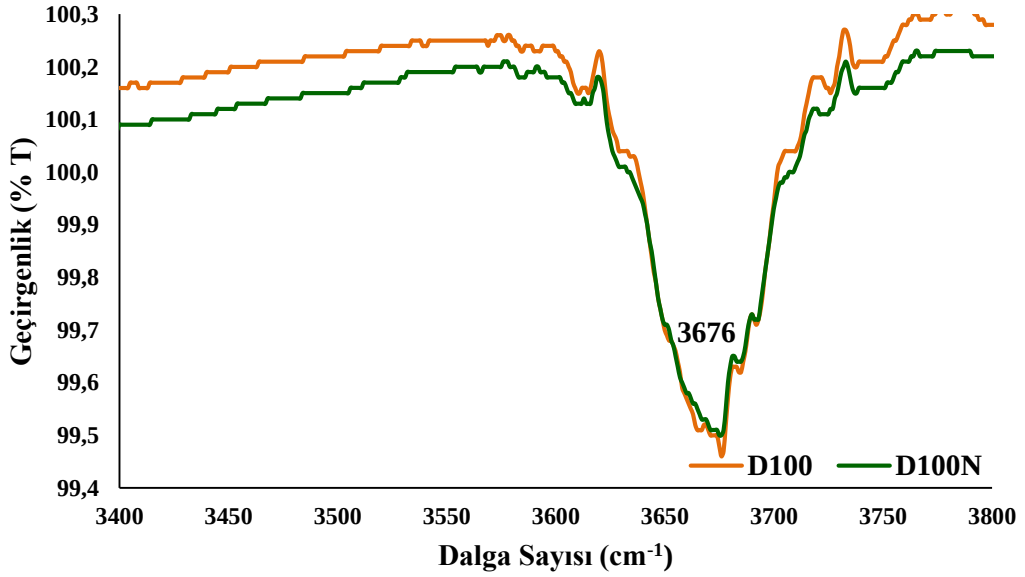
Şekil 5.9. D100 örneğinin 1000 ile 4000 cm⁻¹ arasındaki kızılötesi spektrumları



Şekil 5.10. D100N örneğinin 1000 ile 4000 cm⁻¹ arasındaki kızılötesi spektrumları



Şekil 5.11. D100 ve D100N örneklerinin 1000 ile 1100 cm^{-1} arasındaki kızılötesi spektrumlarının karşılaştırılması



Şekil 5.12. D100 ve D100N örneklerinin 3400 ile 3800 cm^{-1} arasındaki kızılötesi spektrumlarının karşılaştırılması

D100 ve D100N karışımlarının FT-IR spektrumları, dalga sayısı (cm^{-1}) karşısında geçirgenlik (%T) Şekil 5.9 ile Şekil 5.12 arasında gösterilmiştir. Bu şekillerde, belirli moleküler titreşimlerin üretildiği spektrumun bölgeleri gösterilmektedir Dalga sayısı 1057-1136 cm^{-1} aralığında C-O bağı, 1465-2923 cm^{-1}

dalga sayısı aralığında C-H bağı, 3626-3677 cm^{-1} dalga sayısında ise O-H bağı görülmüştür. Oksidasyon kararlılık öncelikle örneklerin O-H ve CH titreşimleri tarafından görülmektedir. . FT-IR spektrumunda, C - O ve C = O titreşimleri bir örnekte eter veya ester fonksiyonel grupların varlığını temsil eder. Bu titreşimler, karakteristik biyodizel ürünleri olarak bilinmektedir. Esterden gelen C-O'nun gerilme titreşimi ise 1057 ve 1136 cm^{-1} 'de bulunmaktadır. Spektrumlar, biyodizeldeki diğer fonksiyonel grup zirvelerini de gösteren gerilme titreşimi gibi diğer karakteristik bantları da göstermektedir.

3000 ppm konsantrasyonunda biyodizel örneklerinde antioksidan etkileri gözlemlenmiştir; genellikle bağı olmayan bir hidroksil grubunun O-H titreşimini 3700–3500 cm^{-1} olarak alınmaktadır. Aktarımın gerçekleşebileceği üst sınır 3626 ve 3677 cm^{-1} 'dir. Ayrıca, biyodizel örneklerinin IR spektrumları C-H 2923 cm^{-1} titreşiminin yoğunluğunu azaltmıştır, çünkü doymuşlukta bir artış,oksidatif polimerizasyon reaksiyonunun öncekinden daha zor olabileceğini göstermektedir

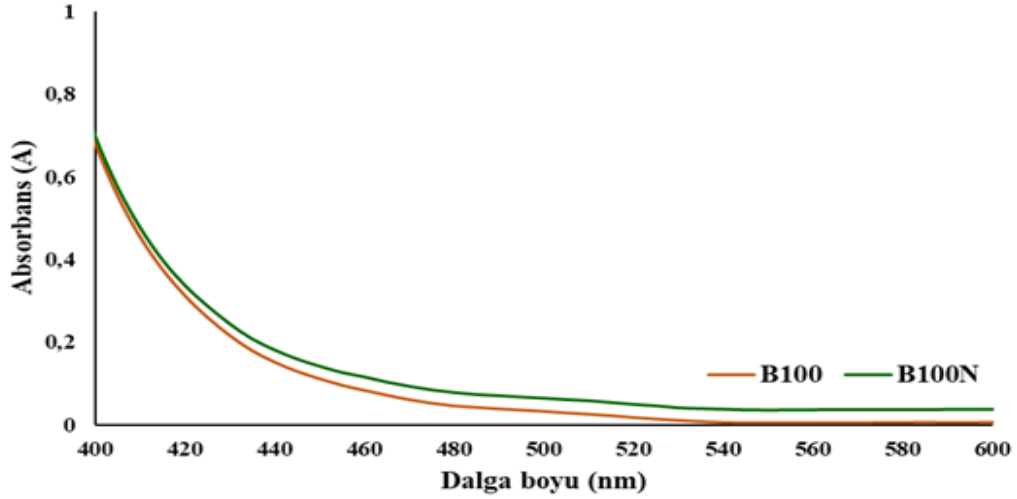
Tablo 5.4. D100 ve D100N örneklerinin dalga sayısına (cm^{-1}) karşı geçirgenlik pikleri

Dalga Sayısı (cm^{-1})	Fonksiyonel Grup
1057	C-O
1136	C-O
1223	C-O
1378	O-H
1465	C-H
2854	C=H
2923	C-H
3626-3677	O-H

Doğal antioksidan eklemenin etkileri, Şekil 5.11. ve Şekil 5.12.'de açıkça gösterilmiştir. Antioksidan eklenmesi ile doymamışlık (C-O) arttıkça, oksidatif polimerizasyon ürünleri azalır ve zirve yoğunlukları çeşitli artış azalış göstererek aynı zamanda sağa sola doğru kayarak antioksidan katkısına tepki göstermektedir. Şekil 5.7. ve Şekil 5.8.'de 1000 cm^{-1} - 1100 cm^{-1} ve 3400 cm^{-1} - 3700 cm^{-1} dalga sayıları arasında azalır. Çoğu spektrum, gereken ester karbonil fonksiyonu m(CO-O) için > 1465 cm^{-1} 'de karakteristik bantlar göstermiştir ve bunun yanındaki başka bir bandın bulunmaması karboksilik asidin bulunmadığını doğrular. Tanımlanan fonksiyonel gruplar, Tablo 5.4'te listelenmiş ve gösterilmiştir.

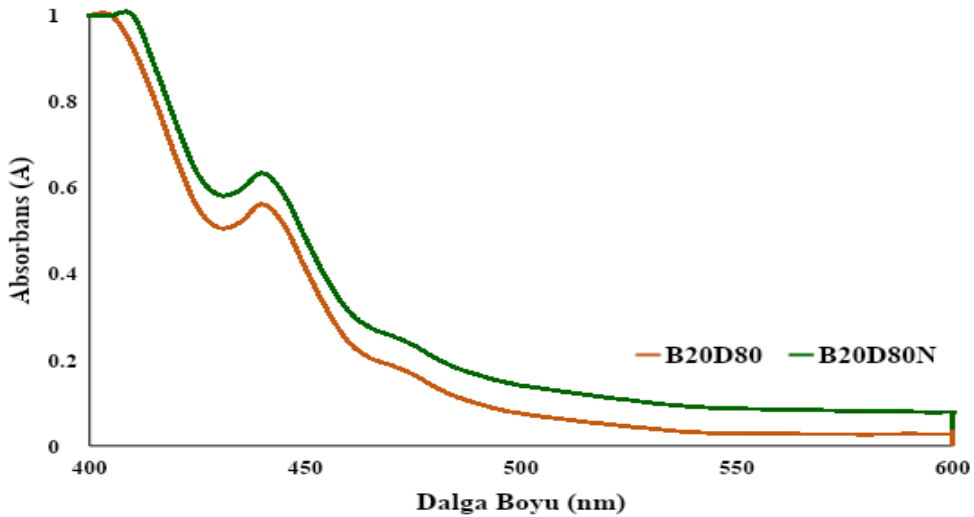
Sonuç olarak, antioksidanın eklenmesi ile FT-IR spektrumunun antioksidan etki bölgelerindeki geçirgenlikteki artışlar, eklenen ve GC’de belirlenen mentol ve menton gruplarına sahip antioksidanın etkililiğinin bir kanıtıdır.

5.3. Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis) Sonuçları



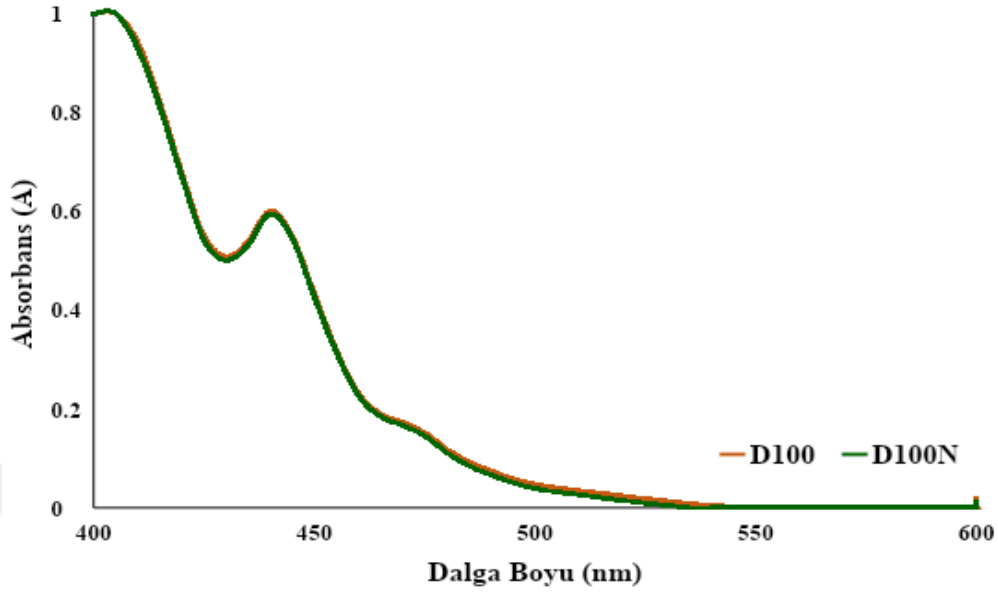
Şekil 5.13. B100 ve B100N örneklerinin 400-600 nm dalga boyundaki UV spektrumları

B100 ve B100N numunesine Şekil 5.13’te bakıldığında 400 nm ile 600 nm dalga boyunda nane yağının eklenmesiyle absorbans değerlerini arttırdığı görülmüştür. Bu yakıtın fiziksel görünümüne negatif bir etki yaratmayacağı gibi depolama ve oksidasyon kararlılığı üzerinde olumlu etki oluşturacağı beklenmektedir.



Şekil 5.14. B20D80 ve B20D80N örneklerinin 400 - 600 nm dalga boyundaki UV spektrumları

B20D80 ve B20D80N örneklerine Şekil 5.14'e bakıldığında 400 nm ile 600 nm dalga boyunda nane yağının eklenmesiyle absorbans değerlerinde önemli bir fark oluşturmadığı görülmektedir.



Şekil 5.15. D100 ve D100N örneklerinin 400 - 600 nm dalga boyundaki UV spektrumları

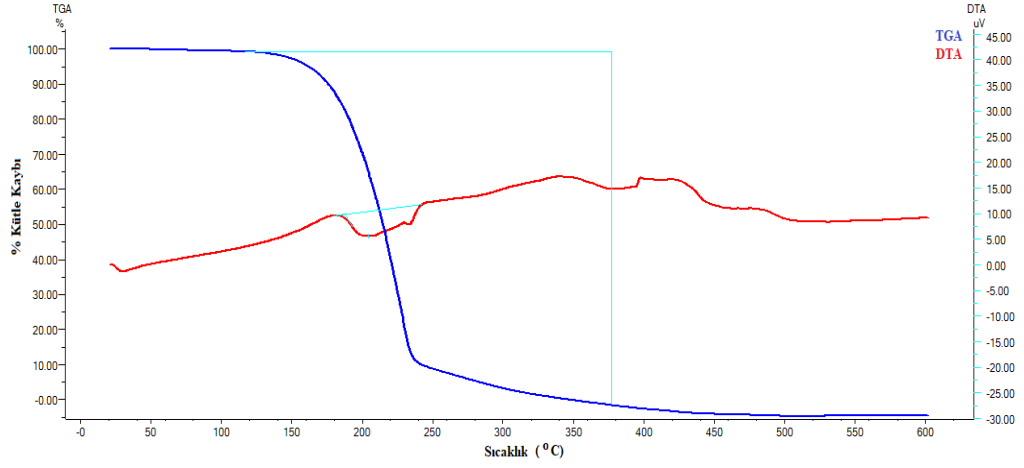
D100 ve D100N numunesine Şekil 5.15'te bakıldığında 400 nm ile 600nm dalga boyunda nane yağının eklenmesiyle absorbans değerlerinde önemli bir fark oluşturmadığı görülmektedir.

5.4. Termogravimetrik Analiz (TGA) Sonuçları

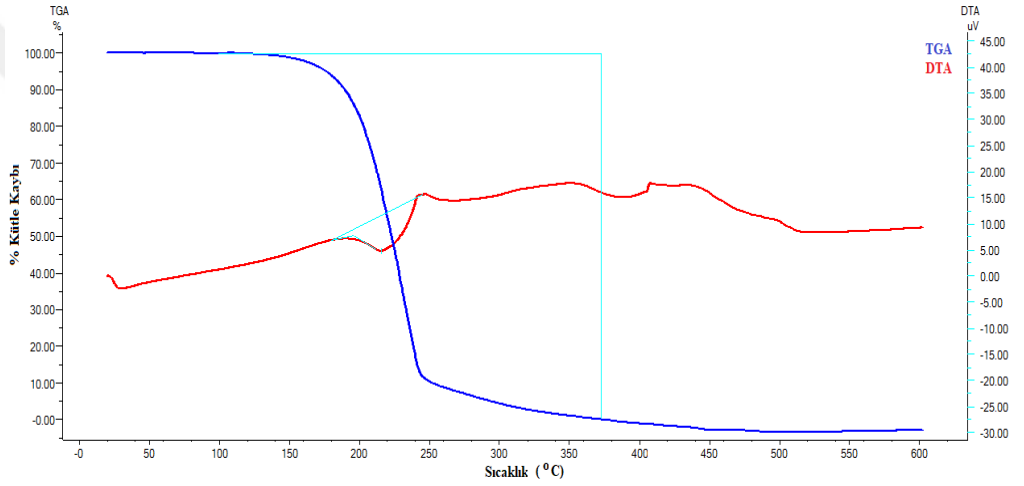
Bu çalışmada biyodizel-dizel karışım örneklerinin sıcaklık etkisiyle hava ortamında bozunmaya başladığı sıcaklık (T_b), bozunma sonrasında kalan kütlenin yüzdesi değerleri Şekil 5.16 ve Şekil 5.21 arasında gösterilen termogravimetrik analiz (TGA) ile ısısal özellikleri incelenmiştir. Sonuçlar Tablo 5.5'te özetlenmiştir.

Tablo 5.5. Örneklerin TGA analizleri

Örnek Adı	Sıcaklık Aralığı (°C)	Başlangıç Bozunma sıcaklığı (°C)	Kütle Kaybı %
B100	100-500	102	99.12
B100N	100-500	110	99.41
B20D80	25-400	32	98.08
B20D80N	25-400	40	98.45
D100	25-250	48	99.28
D100N	25-250	56	99.75

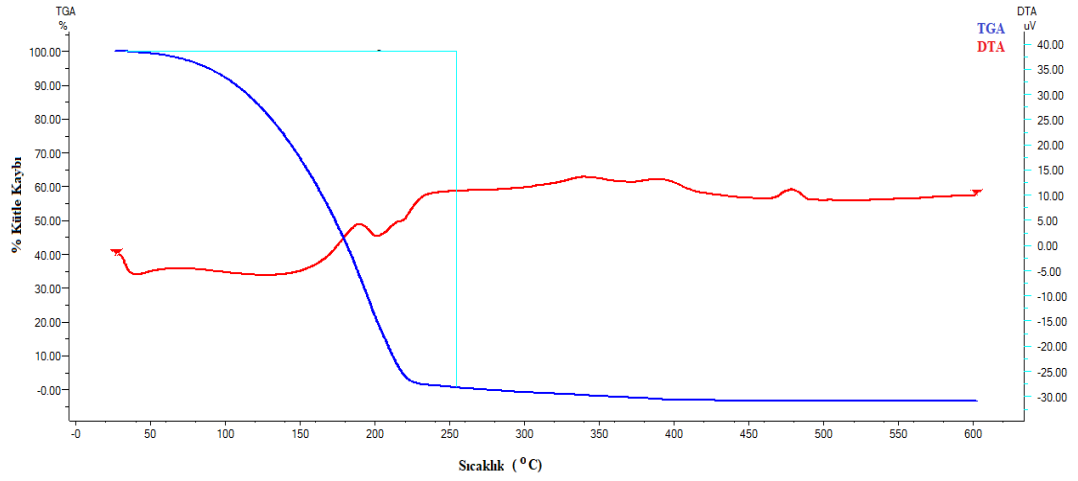


Şekil 5.16. B100 hava ortamında kaydedilen TGA-DTA eğrileri

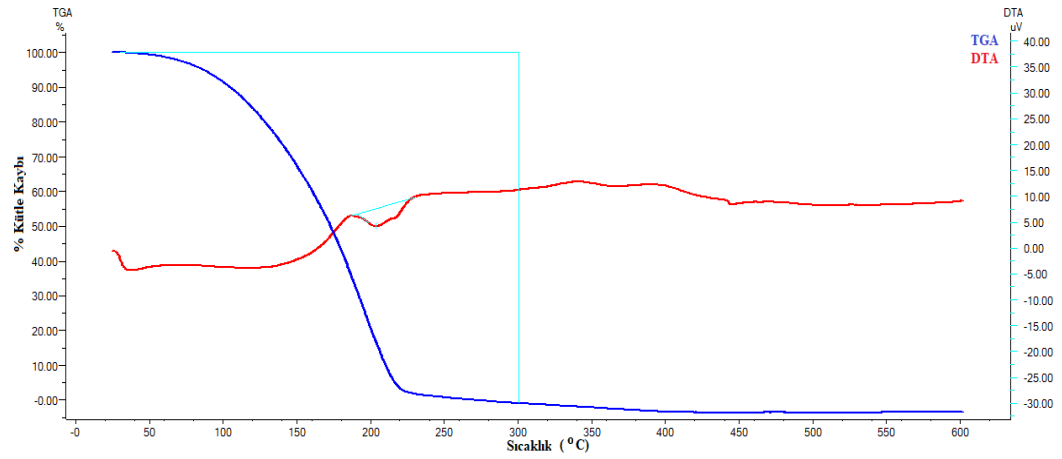


Şekil 5.17. B100N hava ortamında kaydedilen TGA-DTA eğrileri

Şekil 5.16 ve Şekil 5.17 incelendiğinde B100 örneğinin sıcaklık ile bozunma aralığı 100-500°C olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde B100N örneğinin de aynı bozunma aralığına sahip olduğu görülmektedir (Şekil 17). Tablo 5.5'e bakıldığında B100 örneğinin bozunmaya başladığı sıcaklık 102°C ve toplam kütle kaybı %99.12 iken B100N örneğinin bozunmaya başladığı sıcaklık 110°C toplam kütle kaybı %9.41 olarak belirlenmiştir. Nane ekstraktının etkisi ile bozunmaya başladığı sıcaklık %7.84 değerinde artmıştır. Toplam kütle kayıpları arasında bariz bir fark görülmemektedir.

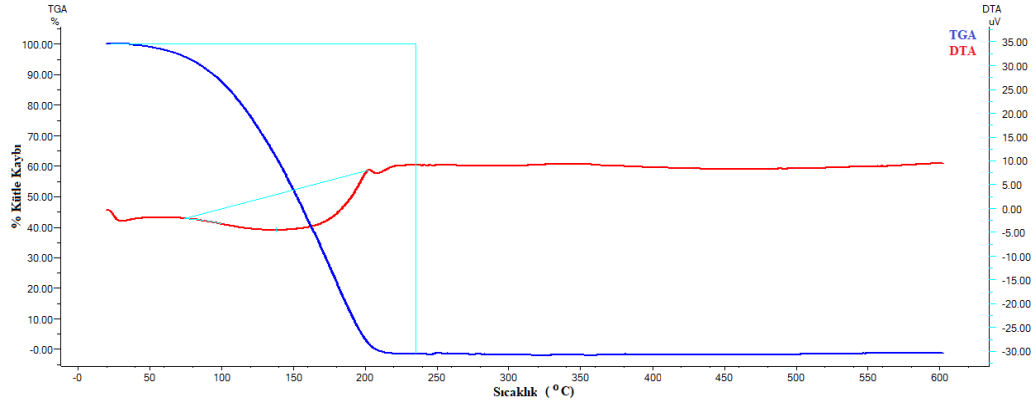


Şekil 5.18. B20D80 hava ortamında kaydedilen TGA-DTA eğrileri

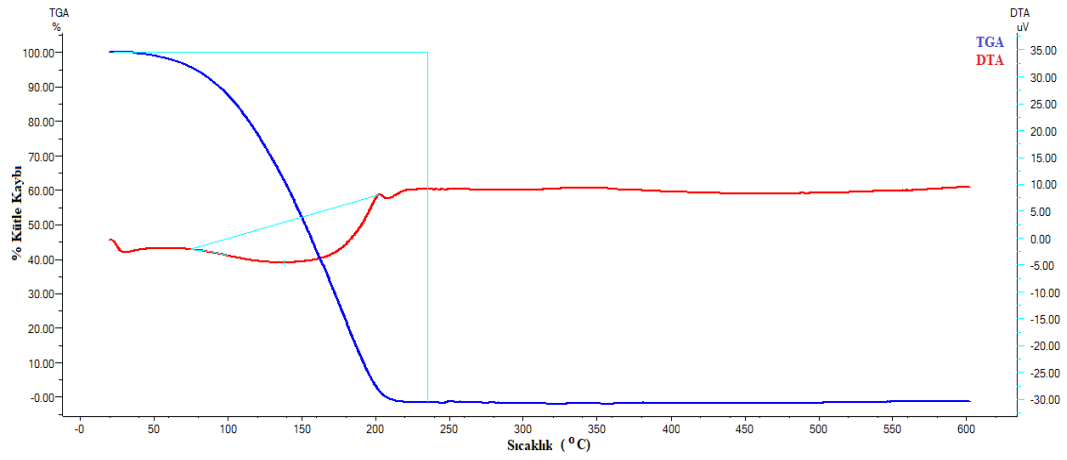


Şekil 5.19. B20D80N hava ortamında kaydedilen TGA-DTA eğrileri

Şekil 5.18 ve Şekil 5.19 incelendiğinde B20D80 örneğinin sıcaklık ile bozunma aralığı 25-400°C olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde B20D80N örneğinin de aynı bozunma aralığına sahip olduğu görülmektedir (Şekil 19). Tablo 5.5'e bakıldığında B20D80 örneğinin bozunmaya başladığı sıcaklık 32°C ve toplam kütle kaybı %98.08 iken B20D80N örneğinin bozunmaya başladığı sıcaklık 40°C toplam kütle kaybı %98.45 olarak belirlenmiştir. Nane ekstraktının etkisi ile bozunmaya başladığı sıcaklık %25 değerinde artmıştır.



Şekil 5.20. D100 hava ortamında kaydedilen TGA-DTA eğrileri



Şekil 5.21. D100N hava ortamında kaydedilen TGA-DTA eğrileri

Şekil 5.20 ve Şekil 5.21 incelendiğinde D100 örneğinin sıcaklık ile bozunma aralığı 25-250°C olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde D100N örneğinin de aynı bozunma aralığına sahip olduğu görülmektedir(Şekil 21). Tablo 5.5'e bakıldığında D100 örneğinin bozunmaya başladığı sıcaklık 48°C ve toplam kütle kaybı % 99.28 iken D100N örneğinin bozunmaya başladığı sıcaklık 56°C toplam kütle kaybı %99.75 olarak belirlenmiştir. Nane ekstraktının etkisi ile bozunmaya başladığı sıcaklık %16.6 değerinde artmıştır.

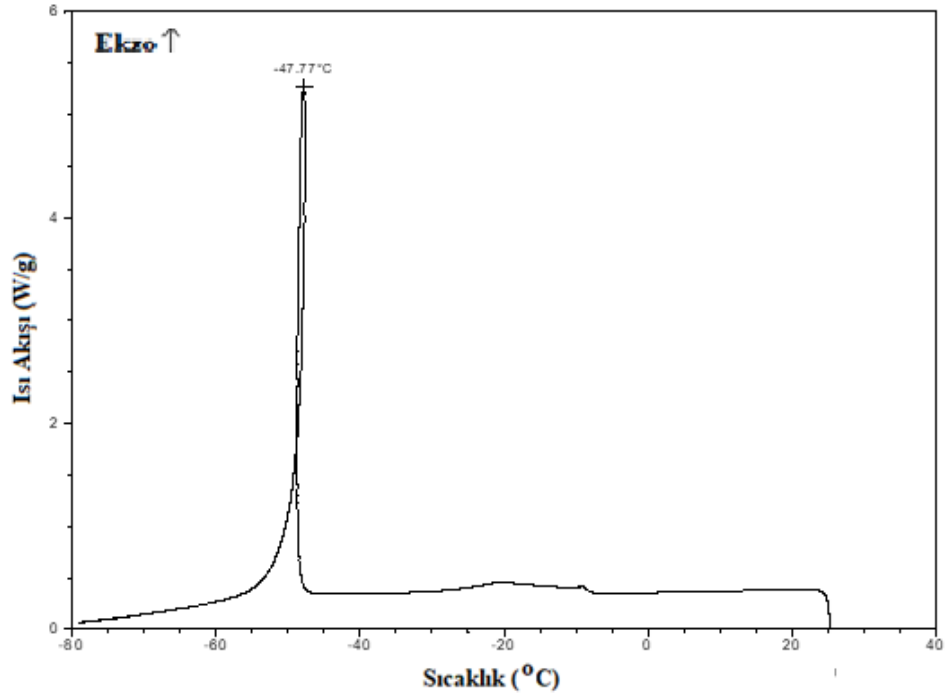
5.5. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Analiz (DSC) Sonuçları

B100, B100N, B20D80, B20D80N, D100 ve 100N örneklerinin N₂ atmosferi altında kristallenme başlangıç sıcaklıkları DSC eğrileri Şekil 5.22 ve Şekil 5.30 arasında gösterilmiştir. DSC eğrilerinden elde edilen veriler Tablo 5.6'da özetlenmiştir. B100, B100N, B20D80, B20D80N, D100 ve D100N için kristallenme

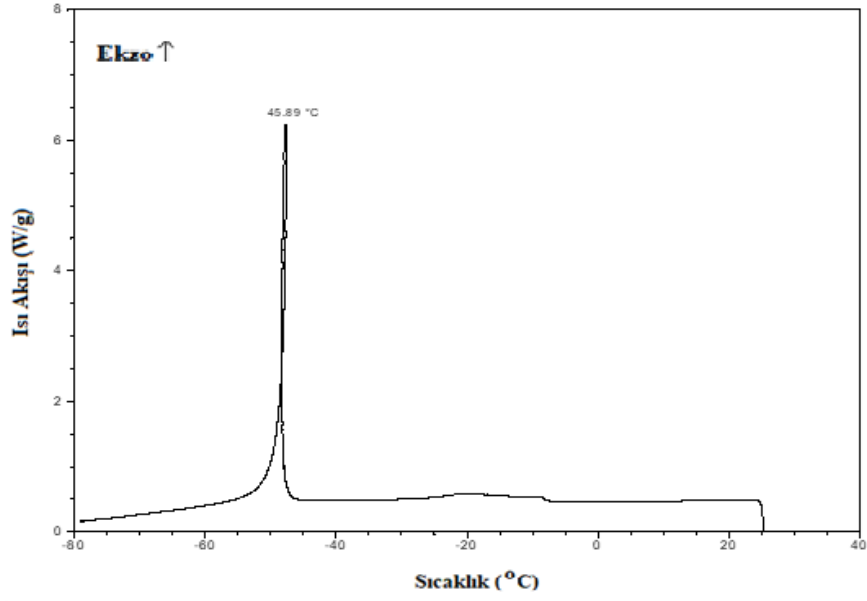
başlangıç sıcaklıkları sırasıyla -45.89, -47.77, -7.60,-9.69, -8.70, -10.68 °C dir Nane yağının eklenmesi örnek numunelerinin kristallenmesini azaltmakta ve antioksidan etkisinin olduğu görülmektedir. Böylelikle oksidasyon kararlılığına olumlu etki yarattığı açıkça görülmektedir.

Tablo 5.6. Örneklerin kristallenme başlangıç sıcaklıkları

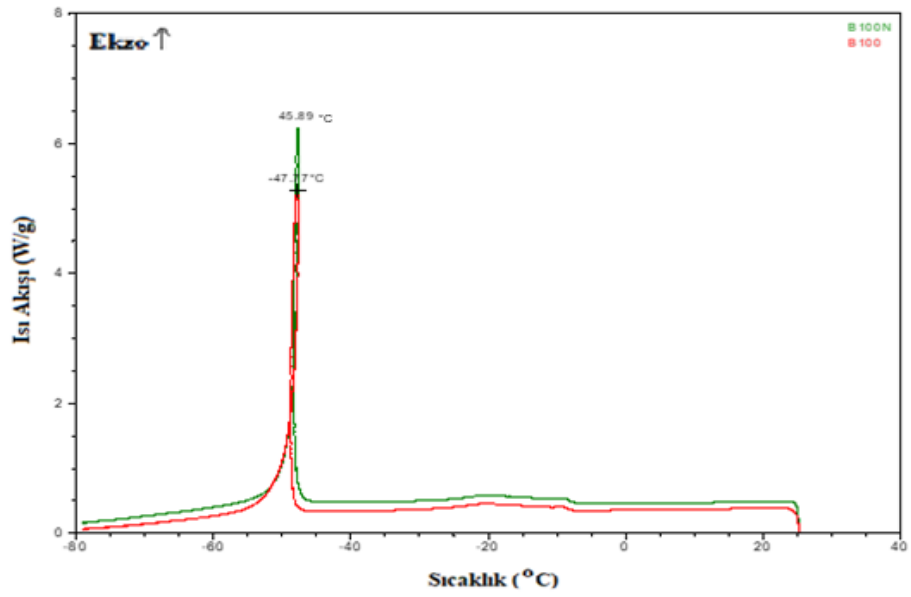
Örnek Adı	Kristallenme sıcaklığı (°C)
B100	-45.89
B100N	-47.77
B20D80	-7.60
B20D80N	-9.69
D100	-8.70
D100N	-10.68



Şekil 5.22. B100N örneğinin DSC eğrisi

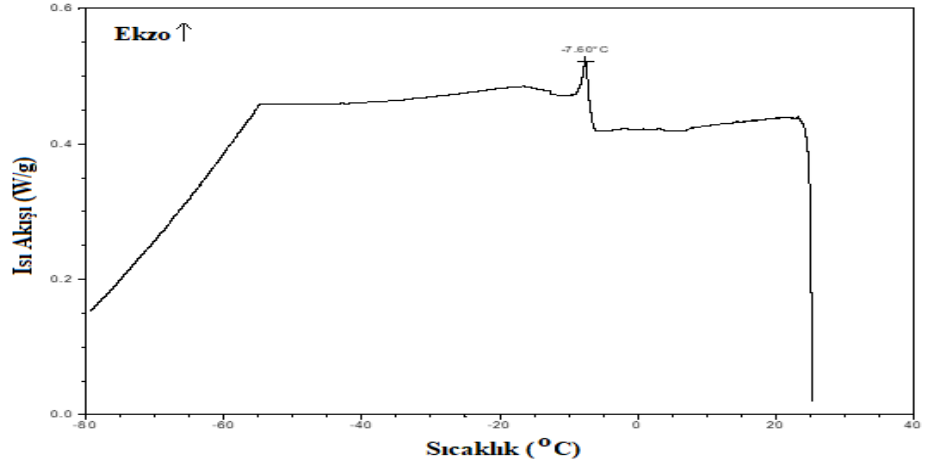


Şekil 5.23. B100 örneğinin DSC eğrisi

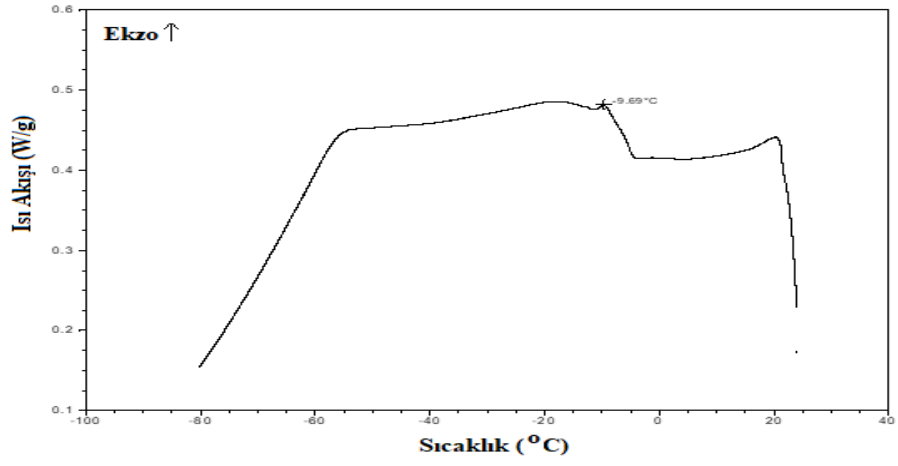


Şekil 5.24. B100 ve B100N örneklerinin DSC eğrisi

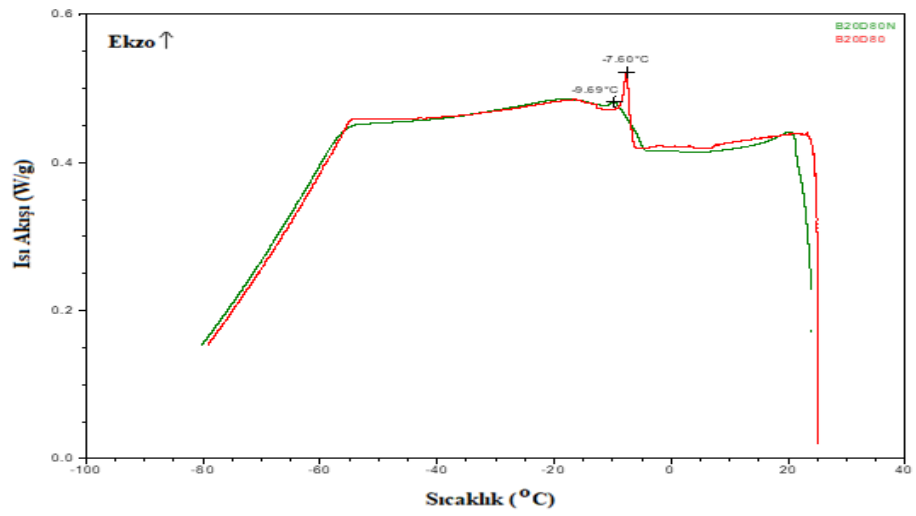
B100 ve B100N örnekleri için yapılan DSC analizi Şekil 5.22 ve Şekil 5.24 arasında gösterilmektedir. B100 için kristallenme sıcaklığı -45.89 °C, B100N için kristallenme sıcaklığı -47.77 °C olarak belirlenmiştir. Nane ekstraktının eklenmesi ile B100 örneğinin kristallenme sıcaklığını 1.88°C iyileştirmiş ve örneği oksidatif olarak daha kararlı hale gelmiştir.



Şekil 5.25. B20D80 örneğinin DSC eğrisi

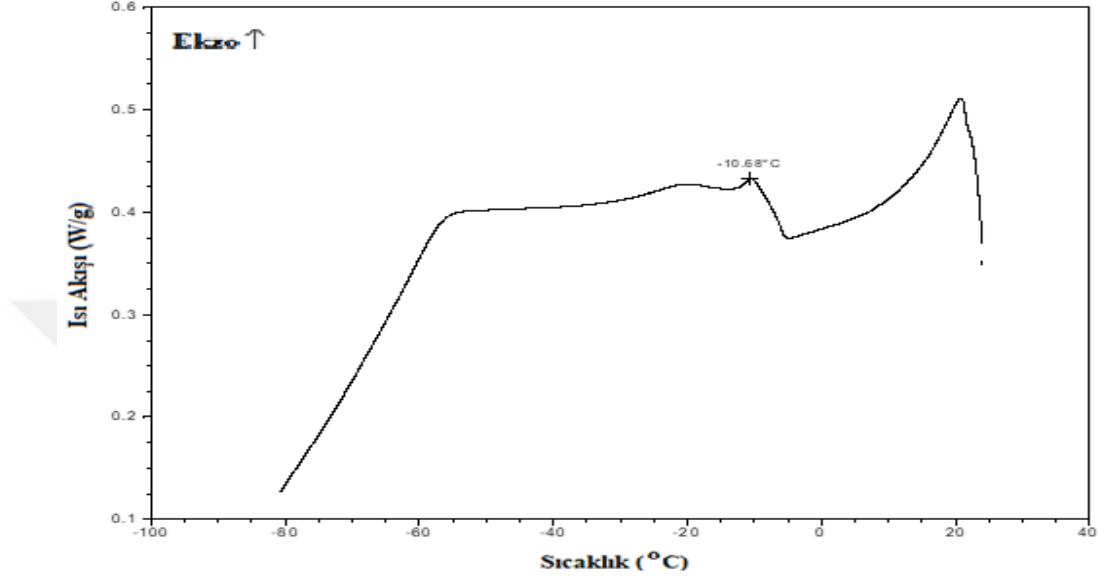


Şekil 5.26. B20D80N örneğinin DSC eğrisi

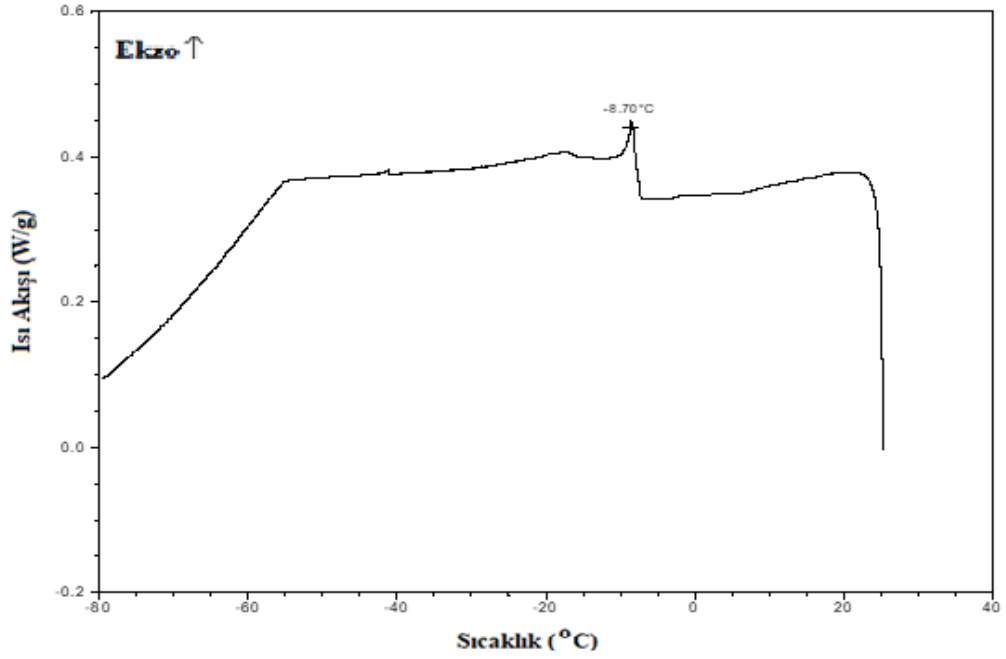


Şekil 5.27. B20D80 ve B20D80N örneklerinin DSC eğrisi

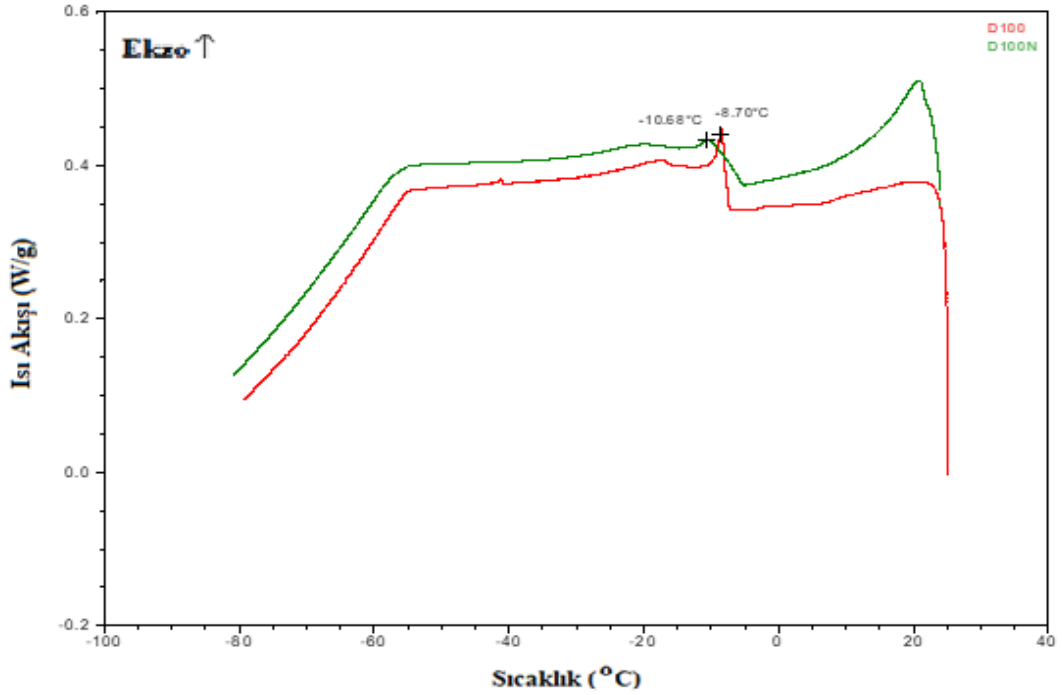
B20D80 ve B20D80N örnekleri için yapılan DSC analizi Şekil 5.25 ve Şekil 5.27 arasında gösterilmektedir. B20D80 için kristallenme sıcaklığı -7.60°C , B20D80N için kristallenme sıcaklığı -9.69°C olarak belirlenmiştir. Nane ekstraktının eklenmesi B20D80 örneğinin kristallenme sıcaklığını 2.09°C iyileştirmiş ve örneği oksidatif olarak daha kararlı hale gelmiştir.



Şekil 5.28. D100N örneğinin DSC eğrisi



Şekil 5.29. D100 örneğinin DSC eğrisi



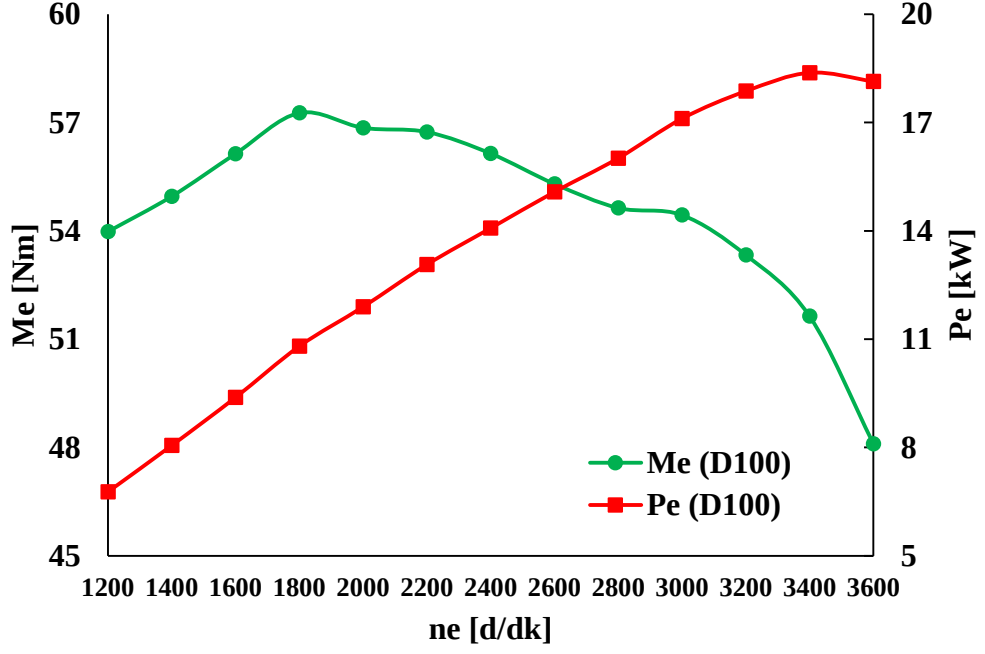
Şekil 5.30. D100 ve D100N örneklerinin DSC eğrisi

D100 ve D100N örnekleri için yapılan DSC analizi Şekil 5.28 ve Şekil 5.30 arasında gösterilmektedir. D100 için kristallenme sıcaklığı -8.70°C , D100N için kristallenme sıcaklığı -10.68°C olarak belirlenmiştir. Nane ekstraktının eklenmesi D100 örneğinin kristallenme sıcaklığını 1.98°C iyileştirmiş ve örneği oksidatif olarak daha kararlı hale gelmiştir.

5.6. Motor Test ve Emisyon Sonuçları

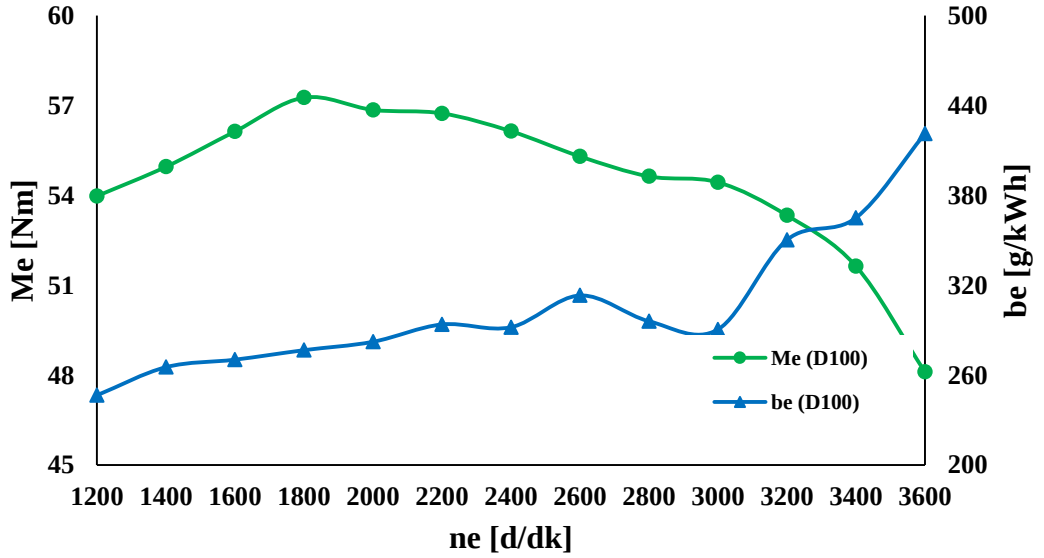
5.6.1. Deney Motorunun Genel Performansı

Tez çalışmasında kullanılan dizel motorun performans grafiği Şekil 5.31’de verilmiştir. Test motorunun D100 yakıtı ile yapılan kısmi yük testlerinde maksimum tork değeri 1800 d/dk’de 57,27 Nm olarak ölçülmüştür. Maksimum güç ise 3400 d/dk’de 18,38kW olarak tespit edilmiştir.



Şekil 5.31. Test motorunun tork ve güç değişimi

Test motorunun özgül yakıt tüketimi (be) ise Şekil 5.32’de verilmiştir. Motor devrinin artması ile özgül yakıt tüketimi (ÖYT) giderek artış göstermiştir. En düşük ÖYT 246,58 g/kWh olarak 1200 d/dk motor devrinde görülmektedir.

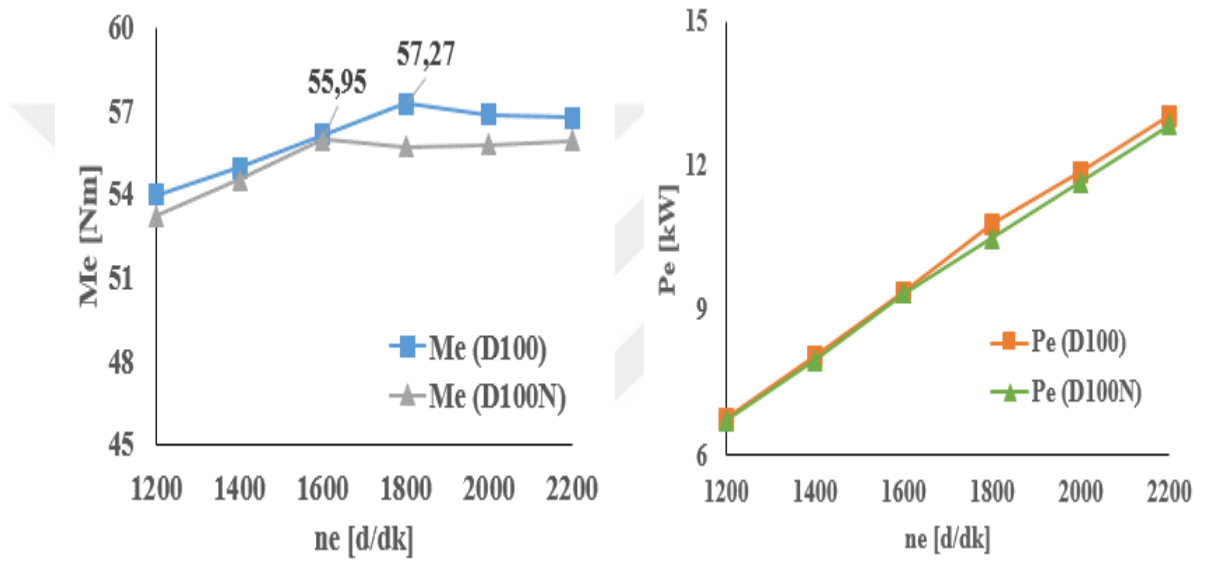


Şekil 5.32. Test motorunun özgül yakıt tüketimi değişimi

5.6.2. Test Yakıtlarının Motor Performansına Etkisi

D100 ve D100N örneklerinin motor performansına etkisi

Dizel yakıtına katılan 3000 ppm’lik nane yağı ile elde edilen motor tork ve güç değişimi Şekil 5.33’te görülmektedir. D100 yakıtına eklenen nane yağı motor tork ve gücünde tüm test devirleri için düşmeye neden olmuştur. D100N yakıtı ile elde edilen maksimum tork 55,95 Nm olarak 1600 d/dk motor devrinde elde edilmiştir. D100 yakıtının maksimum motor tork değeri ise 1800 d/dk’de 57,27 Nm olarak ölçülmüştür. Nane yağı katkısı motor torkunda yaklaşık %2,3 oranında düşmesine neden olmuştur.



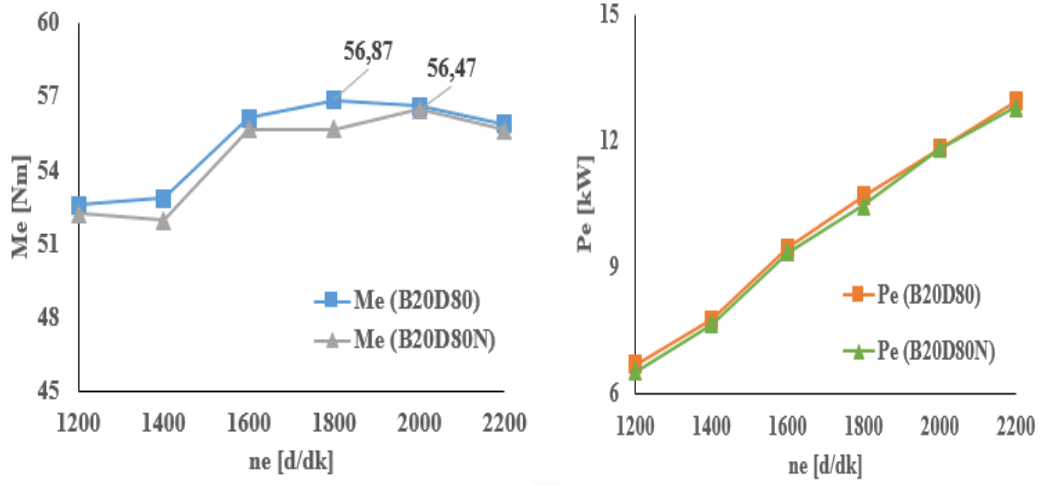
Şekil 5.33 .D100 ve D100N örneklerinin motor tork ve gücüne etkisi grafiği

D100N yakıtı ile yapılan deneylerde motor torkunun düşük çıkması, silindire sürülen yakıtın ısı enerjisinin düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Nane yağı ilavesi yakıtın alt ısı değerini düşürmektedir. Nane yağının setan indisi dizel yakıtına oranla yaklaşık 2,6 kat daha düşüktür. 3000 ppm/L konulan nane yağı dizel yakıtının tutuşma gecikmesi süresini uzattığı düşünülmektedir.

B20D80 ve B20D80N örneklerinin motor performansına etkisi

Hacimce %20 biyodizel %80 dizel yakıtlarının karışımı ile oluşturulan B20D80 yakıtına 3000 ppm’lik nane yağı katkısının motor performansına etkileri Şekil 5.34’te verilmiştir. B20D80 yakıtının maksimum motor torku 1800 d/dk’de 56,87 Nm olarak tespit edilmiştir. B20D80N yakıtı ile maksimum tork 2000 d/dk’de 56,47 Nm olarak

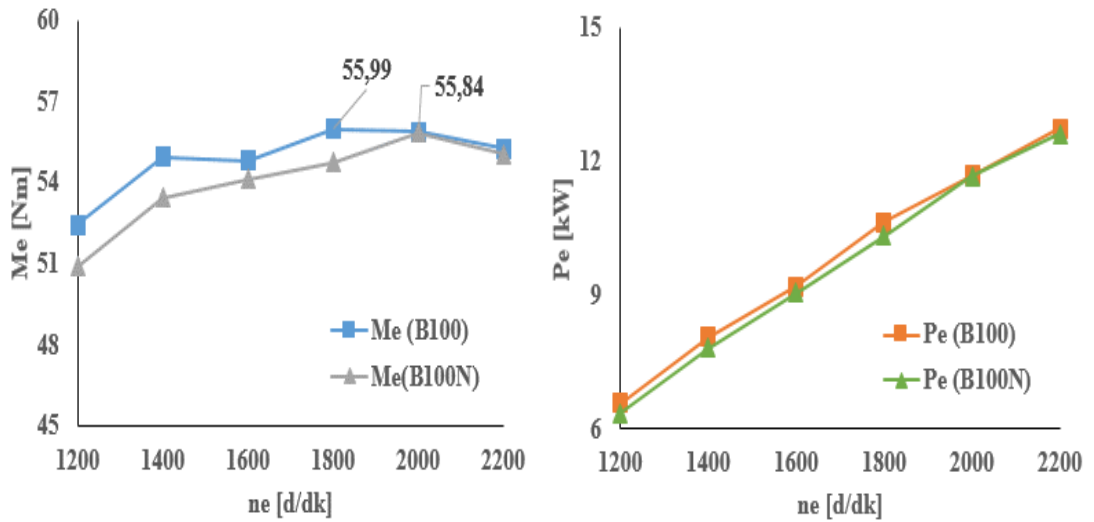
ölçülmüştür. Dolayısıyla B20D80 yakıtına antioksidan ilavesi maksimum motor torkunun %0,7 oranında düşmesine neden olmuştur.



Şekil 5.34. B20D80 ve B20D80N örneklerinin motor tork ve gücüne etkisi grafiği

B100 ve B100N örneklerinin motor performansına etkisi

B100 (%100 biyodizel) yakıtına antioksidan ilavesi ile yapılan deneylerde elde edilen motor tork ve güç değişimleri Şekil 5.35'te verilmiştir.



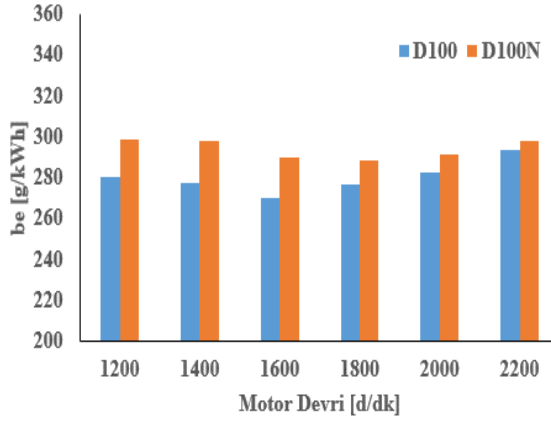
Şekil 5.35. B100 ve B100N örneklerinin motor tork ve gücüne etkisi grafiği

B100 yakıtı ile yapılan deneylerde maksimum motor torku 1800 d/dk'de 55,99 Nm olarak ölçülmüştür. Nane yağı ilavesi ile maksimum motor torku 2000 d/dk'de 55,84 Nm olarak ölçülmüştür. Nane yağı ilavesi maksimum motor torkunun % 0,3 oranında düşmesine neden olmuştur.

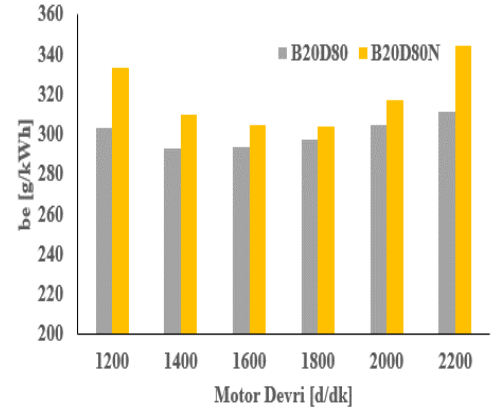
5.6.2. Nane Yağı Antioksidan Katkısının Özgül Yakıt Tüketimine Etkisi

Özgül yakıt tüketimi motor hacmi ve yakıt özelliklerine bağlı olunmaksızın kilowatt başına saate ne kadar yakıt tüketildiğini belirtir. Motor testleri sırasında motorun yakıt tüketimi ölçümü g/s verisi olarak kaydedilmektedir. Şekil 5.36'da test yakıtlarının özgül yakıt tüketimi verileri görülmektedir. Şekil 5.36 (a)'da D100 yakıtı maksimum özgül yakıt tüketimi 2200 d/dk'da 294,1 g/kWh olarak hesaplanmıştır. D100N ise 2200 d/dk'da 298,30 g/kWh olarak hesaplanmıştır. Genel olarak nane yağı ilavesi ÖYT'nin artmasına neden olmuştur.

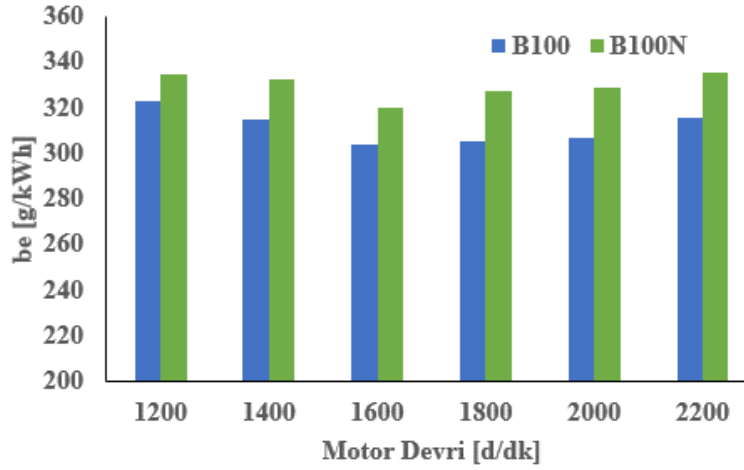
Şekil 5.36 (b)'de ise B20D80 ve B20D80N yakıtı ÖYT değişimleri görülmektedir. En yüksek B20D80N yakıtı için ÖYT 345,3 g/kWh olarak 2200 d/dk'da gerçekleşmiştir. B20D80 yakıtının 2200 d/dk'da 311,2 g/kWh değeri ile kıyaslandığında %34,1 oranında artış göstermiştir. Nane yağı ilavesi genel olarak ÖYT'nin artmasına neden olmuştur. Nane yağının nispeten düşük olan Setan İndisi karışımının toplam setan indisini azaltmaktadır. Setan sayısı dizel motorlarda yakıtın kendiliğinden tutuşma yeteneğinin olduğunun bir göstergesidir. Setan sayısının düşmesi tutuşma gecikmesi süresinin uzamasına neden olmaktadır.



(a)



(b)



(c)

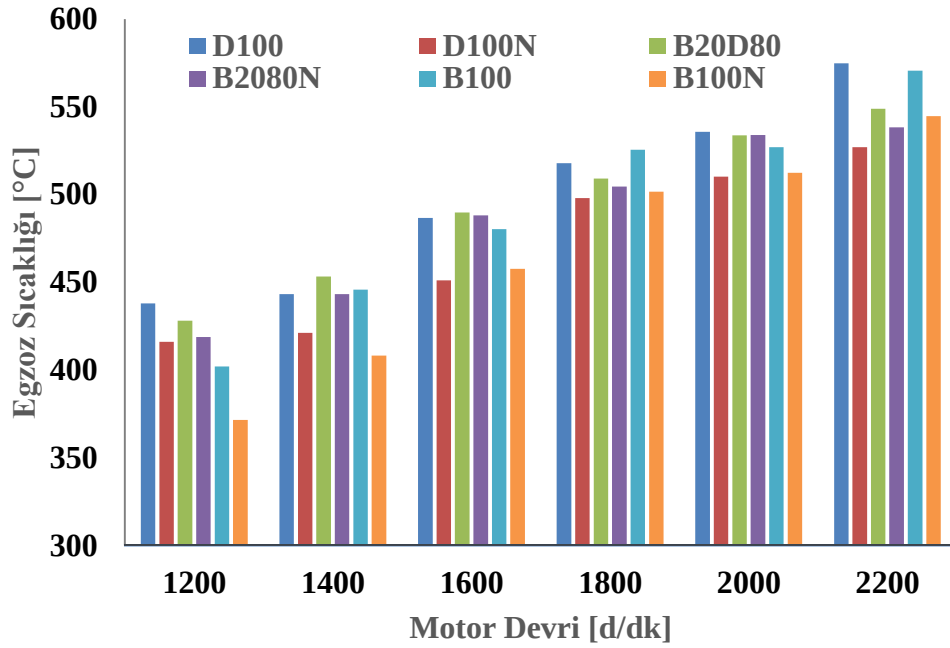
Şekil 5.36. Test örneklerinin özgül yakıt tüketimine etkisi

Şekil 5.36 (c)'de ise B100-B100N yakıtlarının ÖYT değişimleri verilmiştir. En yüksek ÖYT değeri 2200 d/dk motor devrinde B100N yakıtı için 336,03 g/kWh olarak hesaplanmıştır. 2200 d/dk motor devrinde B100 yakıtının ÖYT değeri 316,30 g/kWh olarak hesaplanmıştır. Biyodizel yakıtına antioksidan katkısı 2200 d/dk'daki ÖYT'nin %19,7 artmasına neden olmuştur.

5.6.3. Test Örneklerinin Egzoz Gaz Sıcaklığına Etkisi

Şekil 5.37'de deneyler sırasında motorun egzoz manifoldundan ölçülen egzoz gaz sıcaklığı verileri yer almaktadır. Genel olarak motor devrindeki artışa bağlı olarak egzoz gaz sıcaklığı da yükselmektedir. En yüksek egzoz gazı sıcaklığı 575 °C olarak

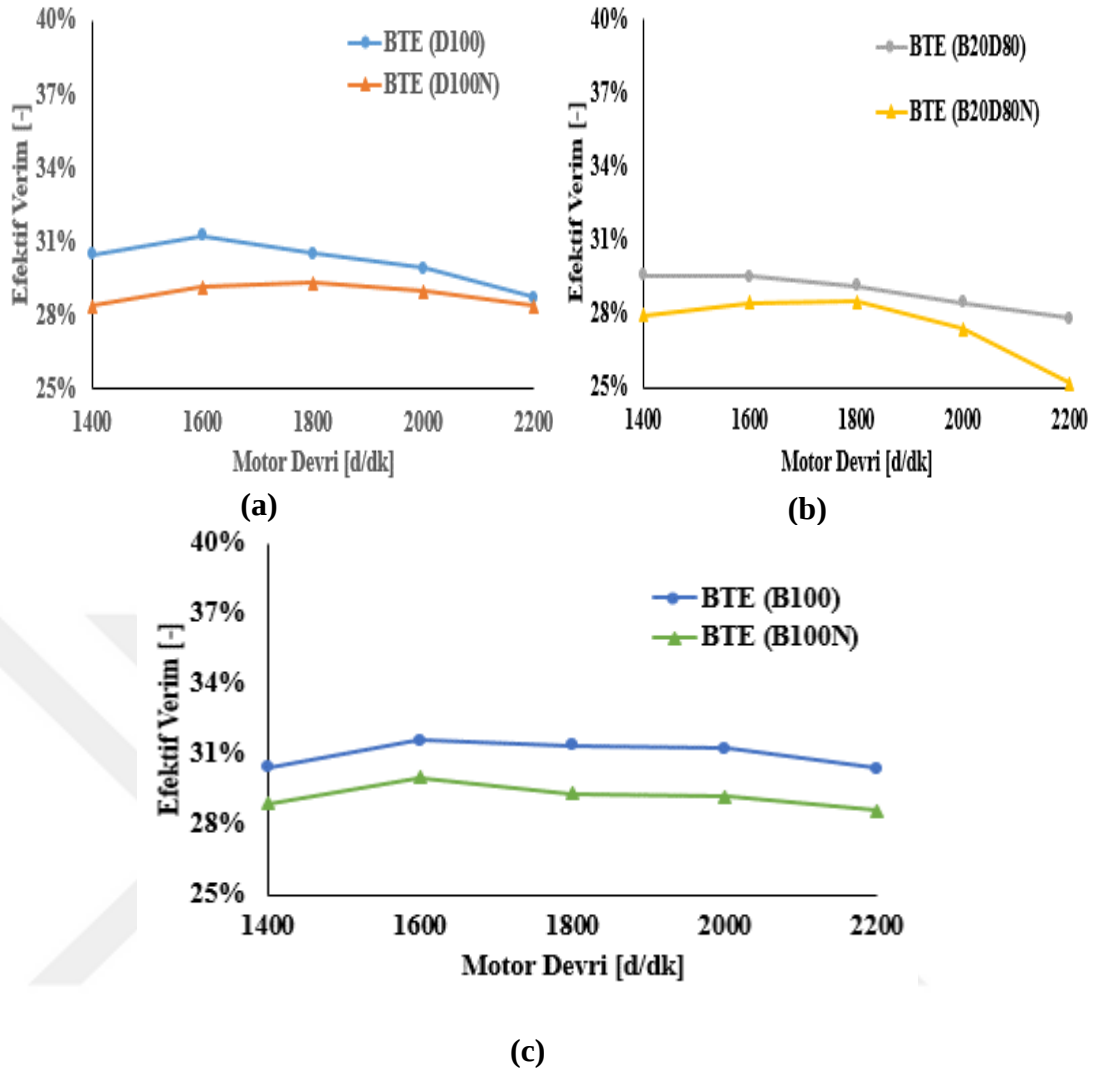
2200 d/dk motor devrinde D100 yakıtı için ele edilmiştir. Yakıtlara nane yağı ilavesi egzoz gaz sıcaklığının düşmesine neden olmuştur.



Şekil 5.37. Test örneklerinin egzoz gaz sıcaklığına etkisi

5.6.4. Nane Yağı Antioksidan Katkısının Efektif Verime Etkisi

Efektif verim, motorun harcamış olduğu enerji ile üretmiş olduğu enerji arasında kıyaslama yapabilmek için önemli bir parametredir. Şekil 5.38’de motor devrine bağlı olarak efektif verim değişimleri görülmektedir. Şekil 5.38 (a)’da D100 yakıtına katılan antioksidan nedeniyle termal verim düşüş göstermektedir. D100 yakıtı için maksimum termal verim %31,2 olarak 1600 d/dk motor devrinde gerçekleşmiştir. D100N yakıtının bu devirdeki verimi %2,1 azalarak %29,1’e düşmektedir. Yükselen motor devri ile efektif verim birbirine yaklaşmaktadır.



Şekil 5.38. Test örneklerinin efektif verim grafiği

Biyodizel ve nane yağı alt ısı değerine bakıldığında dizel yakıtına oranla daha düşük ısı değerine sahip oldukları görülecektir. Dolayısıyla bir çevrimde silindire gönderilen yakıt daha düşük enerji kapasitesine sahip olduğundan dolayı motorun tork üretim kapasitesi düşerek motor gücünün düşmesine neden olur. Diğer taraftan yakıtların alt ısı değerlerinin düşük olması yakıt tüketiminin artmasına neden olmaktadır. Efektif verim hesaplamasında doğrudan motor gücü, saatlik yakıt tüketimi ve alt ısı değer kullanıldığından, D100 yakıtına katılan biyodizel ve nane yağı efektif verimin azalmasına neden olmaktadır.

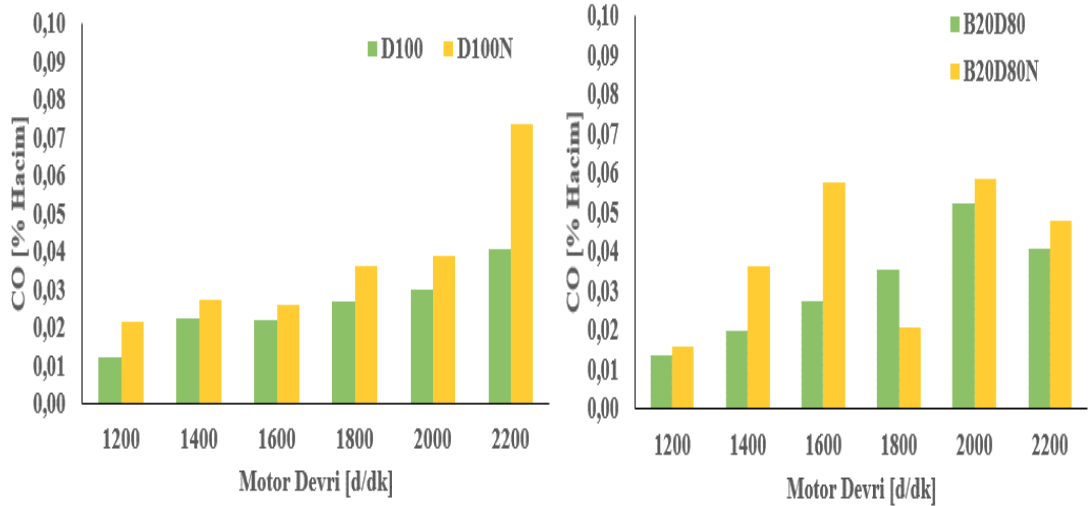
Şekil 5.38 (b)'de B20D80 ve B20D80N yakıtlarının efektif verim değişimleri görülmektedir. B20D80 yakıtının en yüksek efektif verimi 1600 d/dk'da %30,2 olarak hesaplanırken, B20D80N yakıtının en yüksek efektif verimi %28,3 ile 1600 d/dk'da ortaya çıkmıştır. Motor devrinin 2200 d/dk'a yükselmesi her iki yakıtın efektif

veriminin düşmesine neden olmuştur. Motor devrinin yükselmesi yakıt – hava karışımının yanması için gerekli sürenin kısılmasına neden olmaktadır. Bu nedenle silindir içerisine alınan yakıt yanabilmek için gerekli zamanı bulamaz. Bu gibi nedenler yakıtın kimyasal enerjisinin yeterince net işe dönüşemediğinden efektif verim motor devrinin artması ile düşüş gösterir.

5.6.5 Nane Yağı Antioksidan Katkısının Egzoz Emisyonlarına Etkisi

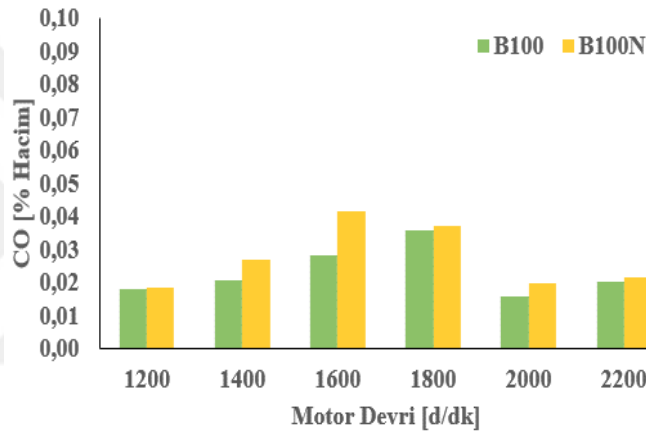
Motor devrine bağlı olarak CO değişimi

Şekil 5.39’da görüleceği üzere motor devrindeki artışa bağlı olarak CO emisyonları da artış göstermiştir. D100 yakıtına ilave edilen nane yağı her motor devri için CO emisyonunu arttırmıştır. En yüksek CO emisyon değeri D100N yakıtının 2200 d/dk motor devrinde %0,0734 olarak ölçülmüştür. B20D80 yakıtına ilave edilen nane yağı katkısı genel olarak CO emisyonunun arttırmaktadır. Şekil 5.39 (b)’de B20D80N yakıtı için en yüksek CO emisyonu %0,0584 olarak 2000 d/dk motor devrinde gerçekleşmiştir. Saf biyodizel yakıtına antioksidan katkısı ile CO emisyonları nispeten artış göstermiştir. En yüksek artış 1600 d/dk motor devrinde Şekil 5.39 (c)’de görülebilmektedir.



(a)

(b)

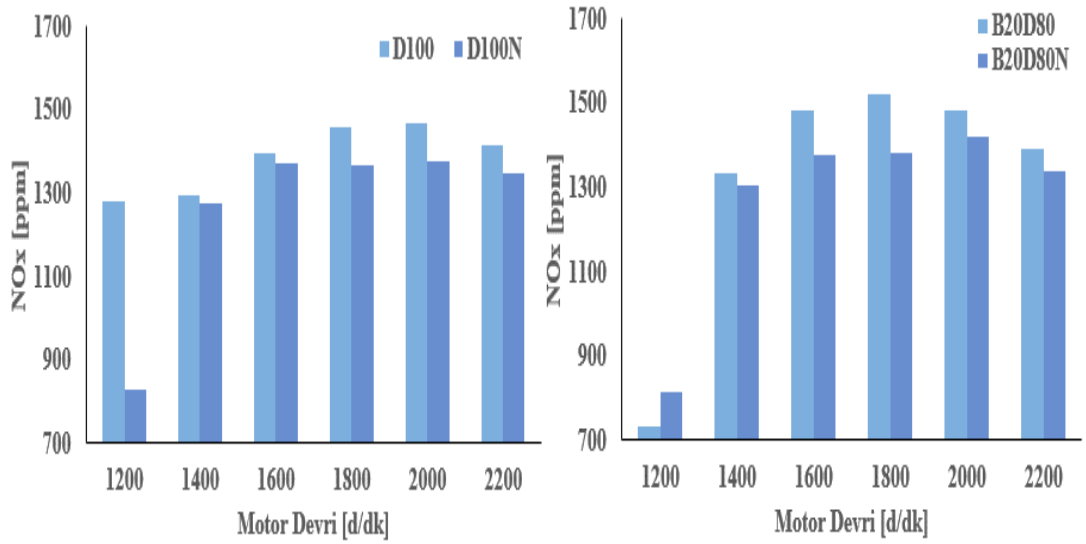


(c)

Şekil 5.39. Antioksidan katkısının CO emisyonuna etkisi

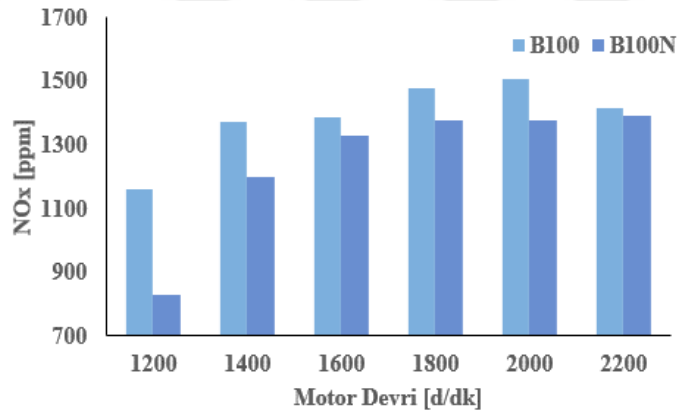
Motor devrine bağlı olarak NO_x değişimi

Azotoksit emisyonları bir dizel motorda yanma sırasında yüksek sıcaklığın etkisi ile oluşmaya başlayan zararlı bir emisyondur. Yanma odasındaki yanma ne kadar yüksek sıcaklığa çıkarsa NO_x emisyonları da bu oranda artış göstermektedir. Şekil 5.40'da NO_x emisyonlarının motor devrine bağlı olarak değişimleri görülmektedir. Genel olarak nane yağı katkısı NO_x emisyonlarının azalmasına neden olmuştur. Dizel yakıtına eklenen diğer yakıtlar yoğunluğun ve setan indisinin artmasına neden olmaktadır. Yoğunluğu yüksek olan bir yakıt ise silindir içerisinde püskürtülürken daha büyük çaplı yakıt zerreciklerinin oluşmasına dolayısıyla tutuşma gecikmesi süresinin artmasına neden olmaktadır.



(a)

(b)



(c)

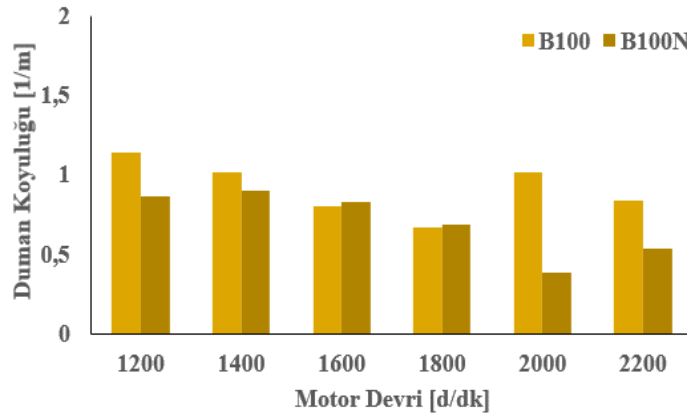
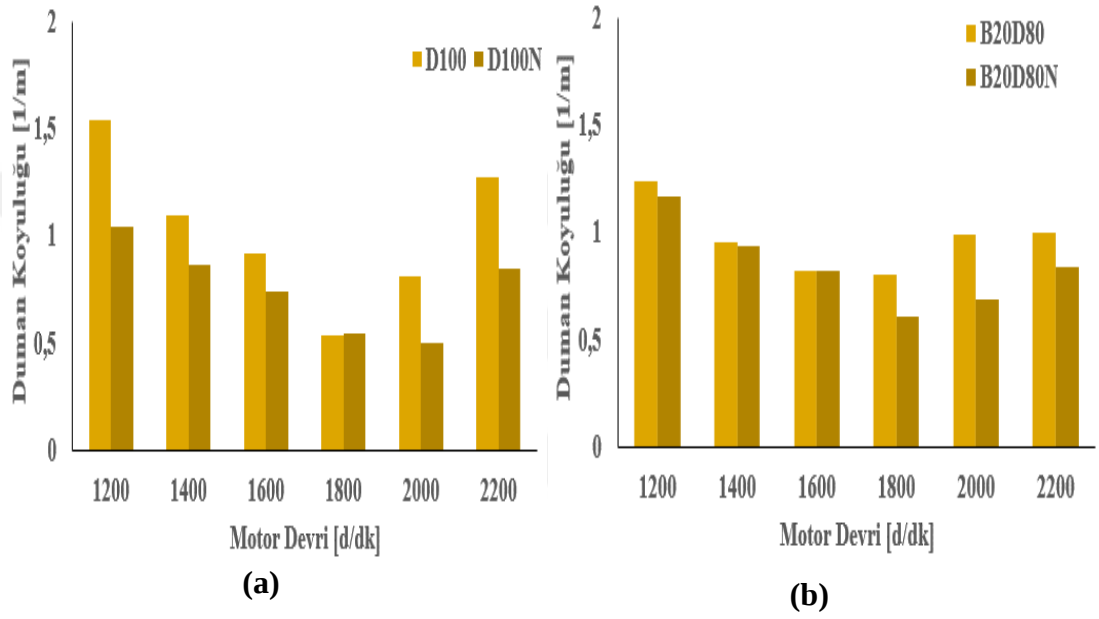
Şekil 5.40. Test örneklerinin NO_x değişimi grafiği

En yüksek NO_x emisyonu 1800 d/dk motor devrinde 1524 d/dk ile B20D80 yakıtı ile yapılan testlerde ölçülmüştür.

Motor devrine bağlı olarak Duman Koyuluğu(DK) değişimi

Dizel motorlarda sıkıştırma sonunda silindirde yakıt püskürtülürken silindir içindeki sıcaklık yakıtın kendi kendine tutuşma sıcaklığının üzerine kadar çıkmış bulunmaktadır. Yüksek basınçla püskürtülen yakıt silindir içerisine nüfuz ederken, yakıt jetinin merkezinde aşırı zengin bir karışım bulunurken, silindir cidarlarına doğru uzaklaştıkça karışım fakirleşmektedir. Dolayısıyla silindire gönderilen yakıt zerreciklerinin tamamı oksidasyonlarının tamamlanamaması nedeniyle yanmadan dışarı atılmaktadır. Bu durum ise partikül madde ve is emisyonu oluşumuna katkı

sağlamaktadır. Şekil 5.41’de testler sonucu ölçülen duman koyuluğu emisyonları görülmektedir. Şekil 5. 41 (a)’da D100 yakıtının D100N yakıtına oranla daha yüksek bir duman koyuluğu ürettiği görülmektedir. En yüksek duman koyuluğu değeri 1200 d/dk motor hızında 1,544 l/m olarak ölçülmüştür. Bitkisel yakıtlar içerisinde yer alan oksijen içeriği sayesinde duman koyuluğu bir miktar azalma göstermektedir. Nane yağı katkısı ile tüm yakıtların duman koyuluklarının azalmasına katkı sağlamaktadır. Şekil 5.41 (b)’de görüldüğü gibi B20D80 ve B20D80N yakıtları arasında görülen en düşük DK değeri 1800 d/dk motor hızında 0,608 l/m olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.41. Test örneklerinin motor devrindeki artışa bağlı olarak Duman Koyuluğu grafiği

B100 yakıtına eklenen nane yağı ilavesi ile 2000 d/dk motor hızında en düşük DK değerine (0,38 l/m) B100N yakıtı olduğu görülmüştür.

6.SONUÇ VE ÖNERİLER

Biyodizel, Avrupa ve Amerika standartlarına göre belirli oranlarda dizel yakıtlara karıştırılarak kullanılabilir. Biyodizel üretim yöntemlerinden en önemlisi ve etkin olarak kullanılan transesterleşme yöntemidir. Biyodizel üretildikten sonra biyodizelin kalitesini karakterize etmek için çok çeşitli test yöntemleri vardır. Standartlara göre yoğunluk, viskozite, parlama noktası, soğuk filtre tıkanma noktası, oksidasyon kararlılığı, depolama kararlılığı gibi hem kalitesini hem de biyodizelin sağlıklı şekilde depolanmasını sağlayan test yöntemleri olarak belirtilmektedir. Örneğin oksidasyon kararlılığı, depolama kararlılığı ve termal kararlılık biyodizelin raf ömrünü etkileyen önemli parametrelerdendir. Biyodizel endüstrisinin karşılaştığı başlıca sorunlardan biri, biyodizelin uzun süreli depolamaya maruz kaldığında yaşadığı kararsızlıktan kaynaklanmaktadır. Bu bozulma, oksijen, sıcaklık, metaller, nem gibi faktörlerin varlığıyla hızlanmaktadır. Araştırmacılar bunun için biyodizel yakıtların içine çeşitli antioksidan eklemişlerdir. Bunlar sentetik (TBHQ, BHT v.b.) ve doğal antioksidanlardır.

Bu tez çalışması kapsamında %100 biyodizel (B100), %100 dizel (D100), %20 biyodizel, %80 dizel (B20D80) içeren yakıt karışım örnekleri hazırlanarak, söz konusu karışımlara 3000 ppm nane yağı doğal antioksidan olarak eklenmiştir. Antioksidan içeren yakıt karışım örnekleri sırasıyla B100, D100, B20D80 B100N D100N ve B20D80N olarak adlandırılmıştır. Bu tez çalışması kapsamında nane yağının doğal antioksidan olarak biyodizel-dizel yakıt karışım örneklerine katkılama yapıp yapılamayacağını incelemesi çeşitli deneysel test metotlar ve enstrümental tekniklerle yapılmıştır. Hazırlanan yakıt karışım örneklerinde antioksidan etkinliğini belirlemek amacıyla Termogravimetrik Analiz (TGA) Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi UV-Vis, ve Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi Spektroskopisi (FT-IR) ile ısısal ve yapısal olarak değerlendirilmiştir. Yakıt karışımlarına yapılan motor testleri ile yakıt tüketim verileri, tork ve güç durumu, egzoz sıcaklık, fren termal, CO, NO, duman koyuluğu değişim değerleri analizleri yapılmıştır.

Yapılan analizlerin sonuçları değerlendirildiğinde;Nane yağının antioksidan etkinliğini belirlemek amacıyla tedarik edilen nane yağının Gaz Kromatografisinde (GC) bileşen analizi yapılmış ve çalışmada antioksidan özellik sağlamada katkı

sağlayacak en önemli bileşenin % 29.05 oranla mentol ve onu takiben % 17.52 oranla menton olduğu tespit edilmiştir.

Doğal antioksidan eklemenin etkileri incelemek amacıyla yapılan Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisinde (FT-IR) elde edilen spektrumlar, antioksidan eklenmesi ile doymamışlık (C-O) arttıkça, oksidatif polimerizasyon ürünlerinin azaldığını ve zirve yoğunlukları çeşitli artış azalış göstererek aynı zamanda sağa sola doğru kayarak antioksidan katkısına tepki gösterdiğini ifade etmektedir.

B100 ve B100N karışımların FT-IR, karakteristik biyodizel pikleri açıkça görülmüştür. Spektrumlar, biyodizeldeki diğer fonksiyonel grup zirvelerini de gösteren gerilme titreşimi gibi diğer karakteristik bantları da göstermektedir. 3000 ppm konsantrasyonunda biyodizel örneklerinde antioksidan etkileri gözlemlenmiştir; biyodizel örneklerinin IR spektrumları C-H 2925–3008 cm^{-1} titreşiminin yoğunluğunu azaltmıştır, çünkü doymuşlukta bir artış, oksidatif polimerizasyon reaksiyonunun öncekinden daha zor olabileceğini göstermektedir. 1000 cm^{-1} - 1300 cm^{-1} ve 2900 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} dalga sayıları arasında azalır . Çoğu spektrum, gereken ester karbonil fonksiyonu m(CO-O) için > 1742 cm^{-1} 'de karakteristik bantlar göstermiştir ve bunun yanındaki başka bir bandın bulunmaması karboksilik asidin bulunmadığını doğrulamaktadır.

B20D80 ve B20D80N karışımların FT-IR, karakteristik biyodizel pikleri açıkça görülmüştür. Spektrumlar, biyodizeldeki diğer fonksiyonel grup zirvelerini de gösteren gerilme titreşimi gibi diğer karakteristik bantları da göstermektedir. 3000 ppm konsantrasyonunda biyodizel örneklerinde antioksidan etkileri gözlemlenmiştir; biyodizel örneklerinin IR spektrumları C-H 2923–3008 cm^{-1} titreşiminin yoğunluğunu azaltmıştır, çünkü doymuşlukta bir artış, oksidatif polimerizasyon reaksiyonunun öncekinden daha zor olabileceğini göstermektedir. 1000 cm^{-1} - 1300 cm^{-1} ve 2900 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} dalga sayıları arasında azalır .

Çoğu spektrum, gereken ester karbonil fonksiyonu m(CO-O) için > 1746 cm^{-1} 'de karakteristik bantlar göstermiştir ve bunun yanındaki başka bir bandın bulunmaması karboksilik asidin bulunmadığını doğrulamaktadır.

Sadece biyodizel içeren (B100) örneklerde 1742 cm^{-1} 'de karakteristik bantlar, Biyodizeli %20 oranda dizel örneği içine karıştırıldığında 1746 1742 cm^{-1} 'ye kaymıştır.

D100 ve D100N karışımların FT-IR, karakteristik biyodizel pikleri açıkça görülmüştür. Spektrumlar, biyodizeldeki diğer fonksiyonel grup zirvelerini de gösteren gerilme titreşimi gibi diğer karakteristik bantları da göstermektedir. 3000 ppm konsantrasyonunda biyodizel örneklerinde antioksidan etkileri gözlemlenmiştir; biyodizel örneklerinin IR spektrumları C–H 2923–3008 cm^{-1} titreşiminin yoğunluğunu azaltmıştır, çünkü doymuşlukta bir artış, oksidatif polimerizasyon reaksiyonunun öncekinden daha zor olabileceğini göstermektedir. 1000 cm^{-1} - 1300 cm^{-1} ve 2900 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} dalga sayıları arasında azalır . Çoğu spektrum, gereken ester karbonil fonksiyonu m(CO–O) için > 1460 cm^{-1} 'de karakteristik bantlar göstermiştir ve bunun yanındaki başka bir bandın bulunmaması karboksilik asidin bulunmadığını doğrulamaktadır.

Tez çalışması kapsamında yapılan Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi (UV-Vis) analizinin sonuçlarına bakıldığında, B100 ve B100N numunesine 400 nm ile 600 nm dalga boyunda nane yağının eklenmesiyle absorbans değerlerini arttırdığı görülmüştür. Bu yakıtın fiziksel görünümüne negatif bir etki yaratmadığı gibi depolama ve oksidasyon kararlılığı üzerinde olumlu etki oluşturacağı beklenmektedir.

Bu çalışmada biyodizel-dizel karışım örneklerinin sıcaklık etkisiyle hava ortamında bozunmaya başladığı sıcaklık (T_b), bozunma sonrasında kalan kütlenin yüzdesi değerleri Termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi ile ısısal olarak incelenmiştir.

B100 örneğinin sıcaklık ile bozunma aralığı 100-500 °C olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde B100N örneğinin de aynı bozunma aralığına sahip olduğu tespit edilmiştir. B100 örneğinin bozunmaya başladığı sıcaklık 102 °C ve toplam kütle kaybı %99.12 iken B100N örneğinin bozunmaya başladığı sıcaklık 110 °C toplam kütle kaybı %9.41 olarak belirlenmiştir. Nane ekstraktının etkisi ile bozunmaya başladığı sıcaklık %7.84 değerinde artmıştır.

B20D80 örneğinin sıcaklık ile bozunma aralığı 100-500 °C olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde B100N örneğinin de aynı bozunma aralığına sahip olduğu tespit edilmiştir. B100 örneğinin bozunmaya başladığı sıcaklık 32 °C ve toplam kütle kaybı % 98.08 iken B20D80N örneğinin bozunmaya başladığı sıcaklık 40 °C toplam kütle kaybı % 98.45 olarak belirlenmiştir. Nane ekstraktının etkisi ile bozunmaya başladığı sıcaklık %25.00 değerinde artmıştır.

D100 örneğinin sıcaklık ile bozunma aralığı 25-50 °C olarak belirlenmiştir. Benzer şekilde D100N örneğinin de aynı bozunma aralığına sahip olduğu tespit edilmiştir. D100 örneğinin bozunmaya başladığı sıcaklık 48 °C ve toplam kütle kaybı % 99.28 iken B20D80N örneğinin bozunmaya başladığı sıcaklık 56 °C toplam kütle kaybı % 99.75 olarak belirlenmiştir. Nane ekstraktının etkisi ile bozunmaya başladığı sıcaklık % 16.6 değerinde artmıştır.

Nane yağının eklenmesi ile örneklerin ısısal özelliklerinde iyileşme olduğu TGA analizleri ile açıkça görülmektedir.

DSC eğrilerinden elde edilen veriler Tablo 5.6'da özetlenmiştir. B100, B100N, B20D80, B20D80N, D100 ve D100N için kristallenme başlangıç sıcaklıkları sırasıyla -45.89, -47.77, -7.60,-9.69, -8.70, -10.68 °C dir Nane yağının eklenmesi örneklerin kristallenmesini azaltmakta ve antioksidan etkisinin olduğu görülmektedir. Böylelikle oksidasyon kararlılığına olumlu etki yarattığı açıkça görülmektedir.

B100 ve B100N örnekleri için yapılan DSC analizi sonucu B100 için kristallenme sıcaklığı -45.89 °C, B100N için kristallenme sıcaklığı -47.77 °C olarak belirlenmiştir. Nane ekstraktının eklenmesi ile B100 örneğinin kristallenme sıcaklığını 1.88°C iyileştirmiş ve örneği oksidatif olarak daha kararlı hale gelmiştir.

B20D80 ve B20D80N örnekleri için yapılan DSC analizi sonucu B100 için kristallenme sıcaklığı -7.60 °C, B100N için kristallenme sıcaklığı -9.69 °C olarak belirlenmiştir. Nane ekstraktının eklenmesi ile B100 örneğinin kristallenme sıcaklığını 2.09 °C iyileştirmiş ve örneği oksidatif olarak daha kararlı hale gelmiştir.

D100 ve D100N örnekleri için yapılan DSC analizi sonucu D100 için kristallenme sıcaklığı -8.70 °C, D100N için kristallenme sıcaklığı -10.68 °C olarak belirlenmiştir. Nane ekstraktının eklenmesi ile D100 örneğinin kristallenme sıcaklığını 1.98 °C iyileştirmiş ve örneği oksidatif olarak daha kararlı hale gelmiştir.

Motor testlerinin sonuçları incelendiğinde;dizel yakıtlara nane yağının antioksidan olarak eklenmesiyle,motor tork ve gücünün düşmesine neden olmuştur.D100N örneğinin elde edilen maksimum tork değeri 1600 d/dk'de 55,95 Nm, D100 örneğinin motor tork değeri 1800 d/dk'de ise 57,27 Nm olarak ölçülmüştür.Nane yağının katkısı motor torkunda yaklaşık %2,3 düşmesine neden olmuştur. Aynı test B20D80 yakıtına nane yağı katkısının motor performansına bakıldığında B20D80 örneğinin maksimum motor torku 1800 d/dk'de 56,87 Nm iken nane yağının eklenmesiyle B20D80N örneğinin maksimum torku 2000 d/dk'de 56,47 Nm olarak

ölçülmüştür. B20D80 örneğine antioksidan ilavesi motor torkunu % 0,7 oranında düşmesine neden olmuştur. B100 örneğinde ise nane yağının eklenmesiyle 1800 d/dk'de ölçülen 55,99 Nm motor torkunun B100N 2000 d/dk'de 55,84 Nm olarak ölçülmüştür. B100-B100N örneğindeki motor torku %0,3 kadar düşmesine neden olmuştur. Bu durum yapılan testlerde motor torkunun düşük çıkmasının nedeni olarak silindire sürülen yakıtın ısı enerjisinin düşük olmasından ve nane yağının setan indeksi dizel yakıtına oranla yaklaşık 2,6 kat daha düşüktür. Nane yağı dizel yakıtının tutuşma gecikmesi süresini uzattığı düşünülmektedir.

Özgül yakıt tüketimi motor hacmi ve yakıt özelliklerine bağlı olunmaksızın kilowatt başına saate ne kadar yakıt tüketildiğini belirtir. Motor testleri sırasında motorun yakıt tüketimi ölçümü g/s verisi olarak kaydedilmektedir. Özgül yakıt tüketimi D100 yakıtı maksimum özgül yakıt tüketimi 2200 d/dk'de 298,30 g/kWh olarak hesaplanmıştır. D100N ise 2200 d/dk'de 298,30 g/kWh olarak hesaplanmıştır. Genel olarak nane yağı ilavesi ÖYT'nin artmasına neden olmuştur.

En yüksek B20D80N yakıtı için ÖYT 345,3 g/kWh olarak 2200 d/dk'de gerçekleşmiştir. B20D80 yakıtının 2200 d/dk'de 311,2 g/kWh değeri ile kıyaslandığında %34,1 oranında artış göstermiştir. Nane yağı ilavesi genel olarak ÖYT'nin artmasına neden olmuştur. Nane yağının nispeten düşük olan Setan İndisi karışımın toplam setan indisini azaltmaktadır. Setan sayısı dizel motorlarda yakıtın kendiliğinden tutuşma yeteneğinin olduğunun bir göstergesidir. Setan sayısının düşmesi tutuşma gecikmesi süresinin uzamasına neden olmaktadır. B100-B100N örneklerinin ise ÖYT değişimleri verilmiş, en yüksek ÖYT değeri 2200 d/dk motor devrinde B100N yakıtı için 336,03 g/kWh olarak hesaplanmıştır.

2200 d/dk motor devrinde B100 yakıtının ÖYT değeri 316,30 g/kWh olarak hesaplanmıştır. Biyodizel yakıtına antioksidan katkısı 2200 d/dk'deki ÖYT'nin %19,7 oranında artmasına neden olmuştur.

Egzoz gaz sıcaklığı verileri bakıldığında genel olarak motor devrindeki artışa bağlı olarak egzoz gaz sıcaklığı da yükselmektedir. En yüksek egzoz gazı sıcaklığı 575 °C olarak 2200 d/dk motor devrinde D100 yakıtı için ele edilmiştir. Yakıtlara nane yağı ilavesi egzoz gaz sıcaklığının düşmesine neden olmuştur.

Efektif verim, D100 yakıtına katılan antioksidan nedeniyle termal verim düşüş göstermektedir. D100 yakıtı için maksimum termal verim %31,2 olarak 1600 d/dk motor devrinde gerçekleşmiştir. D100N yakıtının bu devirdeki verimi %2,1 azalarak

%29,1'e düşmektedir. Yükselen motor devri ile efektif verim birbirine yaklaşmaktadır. Biyodizel ve nane yağı alt ısı değerine bakıldığında dizel yakıtına oranla daha düşük ısı değere sahip oldukları görülmektedir. Dolayısıyla bir çevrimde silindire gönderilen yakıt daha düşük enerji kapasitesine sahip olduğundan dolayı motorun tork üretim kapasitesi düşerek motor gücünün düşmesine neden olur. Diğer taraftan yakıtların alt ısı değerlerinin düşük olması yakıt tüketiminin artmasına neden olmaktadır. Efektif verim hesaplamasında doğrudan motor gücü, saatlik yakıt tüketimi ve alt ısı değeri kullanıldığından, D100 yakıtına katılan biyodizel ve nane yağı, efektif verimin azalmasına neden olmaktadır. B20D80 yakıtının en yüksek efektif verimi 1600 d/dk'de %30,2 olarak hesaplanırken, B20D80N yakıtının en yüksek efektif verimi %28,3 ile 1600 d/dk'de ortaya çıkmıştır. Motor devrinin 2200 d/dk'e yükselmesi her iki yakıtın efektif veriminin düşmesine neden olmuştur. Motor devrinin yükselmesi yakıt – hava karışımının yanması için gerekli sürenin kısılmasına neden olmaktadır. Bu nedenle silindir içerisine alınan yakıt yanabilmek için gerekli zamanı bulamaz. Bu gibi nedenler yakıtın kimyasal enerjisinin yeterince net işe dönüşemediğinden efektif verim motor devrinin artması ile düşüş göstermektedir.

Nane yağının antioksidan katkısının egzoz emisyonlarında CO e bakıldığında motor devrindeki artışa bağlı olarak CO emisyonları da artış göstermiştir. D100 örneğine ilave edilen nane yağı her motor devri için CO emisyonunu arttırmıştır. En yüksek CO emisyon değeri D100N yakıtının 2200 d/dk motor devrinde %0,0734 olarak ölçülmüştür. B20D80 yakıtına ilave edilen nane yağı katkısı genel olarak CO emisyonunun arttırmaktadır.

B20D80N yakıtı için en yüksek CO emisyonu %0,0584 olarak 2000 d/dk motor devrinde gerçekleşmiştir. B100 yakıtına antioksidan katkısı ile CO emisyonları nispeten artış göstermiştir. En yüksek artış 1600 d/dk motor devrinde görülebilmektedir.

NO_x emisyonlarının motor devrine bağlı olarak değişimleri, genel olarak nane yağı katkısı NO_x emisyonlarının azalmasına neden olmuştur. Dizel yakıtına eklenen diğer yakıtlar yoğunluğun ve setan indisinin artmasına neden olmaktadır. Yoğunluğu yüksek olan bir yakıt ise silindir içerisinde püskürtülürken daha büyük çaplı yakıt zerreciklerinin oluşmasına dolayısıyla tutuşma gecikmesi süresinin artmasına neden olmaktadır. NO_x emisyonu silindir içi yanma sıcaklığının yükselmesi nedeniyle artmaktadır. Atmosferden alınan hava içerisindeki azot ve oksijen tepkimeye girerek

NO_x emisyonunu oluşturur. Nane yağı ilavesi motor torkunda düşüşe neden olması, nane yağının alt ısı değerinin düşük olmasından kaynaklanmaktadır. Silindirde yanmanın kötüleşmesi NO_x oluşumunun azalmasına katkı sağladığı düşünülebilir. Bu nedenler nane yağının NO_x emisyon iyileşmesine katkı sağlamaktadır. En yüksek NO_x emisyonu 1800 d/dk motor devrinde 1524 ppm ile B20D80 yakıtı ile yapılan testlerde ölçülmüştür

Nane yağının antioksidan katkısının egzoz emisyonlarında duman koyuluğu emisyonları bakıldığında D100 yakıtının D100N yakıtına oranla daha yüksek bir duman koyuluğu ürettiği görülmektedir. En yüksek duman koyuluğu değeri 1200 d/dk motor hızında 1,544 l/m olarak ölçülmüştür. Bitkisel yakıtlar içerisinde yer alan oksijen içeriği sayesinde duman koyuluğu bir miktar azalma göstermektedir. Nane yağı katkısı ile tüm yakıtların duman koyuluklarının azalmasına katkı sağlamaktadır. B20D80 ve B20D80N yakıtları arasında görülen en düşük DK değeri 1800 d/dk motor hızında 0,608 l/m olarak ölçülmüştür. B100 yakıtına eklenen nane yağı ilavesi ile 2000 d/dk motor hızında en düşük DK değerine (0,38 l/m) B100N yakıtı olduğu görülmüştür.

Oksidasyon kararlılığı, yağ asiti alkil esterlerinin (biyodizel yakıtının) uzun süreli depolanması sürecinde biyodizelin kararlılığını etkileyen önemli bir faktördür. Havadaki oksijen ile biyodizel yakıtı temas ettiğinde yakıtta oluşan oksidasyon reaksiyonu ile bozulma meydana gelerek yakıt özelliklerini, kalitesini ve motor performansını bozabilecek ürünler ortaya çıkar.

Bu nedenle biyodizele antioksidanın içerdiği radikaller kullanılarak oksidasyon kararlılığını yükseltmek için antioksidan ilavesi yapılır.

Biyodizelin kararlılığını artıran antioksidanlar doğal antioksidan ve sentetik antioksidan olmak üzere ikiye ayrılırlar. Birçok araştırma perspektifinden görüleceği üzere, biyodizelde birçok optimal avantaj bulunmaktadır. Bununla birlikte, ticarileştirme uygulanabilirlik sorunlarıyla karşı karşıyadır. Yakıt uyumluluğunun veya depolama kapasitesinin belirli standartlarda korunması, oksidasyon kararlılığı sorununu çözmek için dikkat edilmesi gerekmektedir.

Biyodizelin raf ömrü bir hafta içinde bozulurken, geleneksel dizel yakıtlar biyodizele göre daha yüksek oksidasyon kararlılığı sahiptir. Oksidasyondan kaynaklanan son ürünlerin (çözünmeyen zamlar) birikmesi, yakıt filtrelerinde tıkanmalara veya bloklanmalara neden olur, bu da fiziksel ve kimyasal özelliklerin

iyileştirilmesi sonucunda ortaya çıkar. Bahsedilen dezavantajın yanı sıra, biyodizel radikal kimyasal reaksiyonlara karşı da hassas olabilir. Bu kısıtlamayı hafifletmek için, biyodizele doğal veya sentetik antioksidanlar eklenir. Bu, bozunma reaksiyonlarının hızını azaltmak ve oksidatif kararlılığı artırmak için yapılır.

Bu tez çalışmasının sonucunda biyodizel-dizel yakıt karışımı örneklerinde nane yağının doğal antioksidan olarak kullanılabilirliğinin araştırılması amacıyla yapılan çalışmalar neticesinde, doğal antioksidanların geleneksel kimyasal antioksidanlar ile doğal antioksidanların hem literatürde hem de endüstride ikame edilebilirliğine bir adım daha yaklaşıldığı düşünülmektedir. Ek olarak doğal antioksidanların kullanımı ekonomik açıdan da kimyasal antioksidanlar konusunda avantaj sunacağı düşünülmektedir. Bu amaçla motor ve emisyon testlerinin sonuçları da doğal antioksidanların, egzoz emisyon ölçüm sonuçlarında duman koyuluğu ve NO_x olumlu etki sergilediği, motor gücünün çok fazla etkilenmediği antioksidanın konsantrasyonu ile birlikte antioksidan etkinliği artacağı öngörülmektedir. Bu çalışmanın diğer perspektifi de çevre kirliliği açısından fosil yakıtların terkedilip yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelimi desteklemektedir.

KAYNAKLAR

- Abdülvahap ÇAKMAK. (2021). *Üretilen Farklı Yakıt Katkılarıyla Bir Dizel Motorunun Yanma, Performans ve Emisyon Karakteristikleri İyileştirilmesinin Deneysel İncelenmesi*. Ondokuz Mayıs University.
- Ahanchi, M., Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., Rezaei, K., Talebi, A. F., Ghaffari, A., Khoshnevisan, B., & Khounani, Z. (2018). Pistachio (*Pistachia vera*) wastes valorization: Enhancement of biodiesel oxidation stability using hull extracts of different varieties. *Journal of Cleaner Production*, 185, 852–859. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.089>
- Ajala, O. E., Aberuagba, F., Odetoye, T. E., & Ajala, A. M. (2015). Biodiesel: Sustainable Energy Replacement to Petroleum-Based Diesel Fuel – A Review. *ChemBioEng Reviews*, 2(3), 145–156. <https://doi.org/10.1002/cben.201400024>
- Akgün, G., Bayindir, H., & Zahir, A. (2009). *Hayvansal Yaglardan Biyodizel Uretimi Ve Teknik Degerlerinin Belirlenmesi Uzerine Bir Calisma*. 131–136.
- Akova, İ. (2003). DünyaEnerji Sorunu YenilenebilirEnerji Kaynaklarının Kullanımı. In *Coğrafya Dergisi / Journal of Geography* (Issue 11, pp. 47–73). <http://dergipark.gov.tr/iucografya/issue/25060/264568>
- Atabani, A. E., Silitonga, A. S., Badruddin, I. A., Mahlia, T. M. I., Masjuki, H. H., & Mekhilef, S. (2012). A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(4), 2070–2093. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.003>
- Atabani, A. E., Silitonga, A. S., Ong, H. C., Mahlia, T. M. I., Masjuki, H. H., Badruddin, I. A., & Fayaz, H. (2013). Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 18, 211–245. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.013>
- Atapour, M., & Kariminia, H. R. (2011). Characterization and transesterification of Iranian bitter almond oil for biodiesel production. *Applied Energy*, 88(7), 2377–2381. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.01.014>
- Balat, M., & Havva, B. (2008). A critical review of bio-diesel as a vehicular fuel. *Energy Conversion and Management*, 49(10), 2727–2741.
- Bolaji, I., Nejad, B., Billham, M., Mehta, N., Smyth, B., & Cunningham, E. (2021). Multi-criteria decision analysis of agri-food waste as a feedstock for biopolymer production. *Resources, Conservation and Recycling*, 172(April), 105671. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105671>
- Boulal, A., Atabani, A. E., Mohammed, M. N., Khelafi, M., Uguz, G., Shobana, S., Bokhari, A., & Kumar, G. (2019). Integrated valorization of *Moringa oleifera* and waste *Phoenix dactylifera* L. dates as potential feedstocks for biofuels production from Algerian Sahara: An experimental perspective. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 20. <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101234>
- Chhetri, A. B., Watts, K. C., & Islam, M. R. (2008). Waste cooking oil as an alternate feedstock for biodiesel production. In *Energies* (Vol. 1, Issue 1, pp. 3–18).

<https://doi.org/10.3390/en1010003>

- Chouhan, A. P. S., & Sarma, A. K. (2011). Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(9), 4378–4399.
- de Sousa, L. S., Garcia, M. A. S., Santos, E. C. P., do Nascimento Silva, J., de Castro, A. G., de Moura, C. V. R., & de Moura, E. M. (2019). Study of the kinetic and thermodynamic parameters of the oxidative degradation process of biodiesel by the action of antioxidants using the Rancimat and PetroOXY methods. *Fuel*, 238(October 2018), 198–207. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.082>
- Demirbas, A. (2007). Recent developments in biodiesel fuels. *International Journal of Green Energy*, 4(1), 15–26. <https://doi.org/10.1080/15435070601015395>
- Demirbas, A. (2009). Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, 50(1), 14–34.
- Dunn, R. O. (2005). Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel). *Fuel Processing Technology*, 86(10), 1071–1085. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.11.003>
- Dunn, R. O., & Moser, B. R. (2005). Cold weather properties and performance of biodiesel. *The Biodiesel Handbook*, 30, 83–121.
- Dunn, R. O., Ngo, H. L., & Haas, M. J. (2015). Branched-chain fatty acid methyl esters as cold flow improvers for biodiesel. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 92(6), 853–869. <https://doi.org/10.1007/s11746-015-2643-2>
- Falcão, M. S., Garcia, M. A. S., De Moura, C. V. R., Nicolodi, S., & De Moura, E. M. (2018). Synthesis, characterization and catalytic evaluation of magnetically recoverable SrO/CoFe₂O₄ nanocatalyst for biodiesel production from babassu oil transesterification. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 29(4), 845–855. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20170209>
- Fan, Z., & Krah, J. (2017). Determination of oxidation stability and degradation degree of rapeseed oil methyl ester by fluorescence spectroscopy. *Fuel*, 195, 123–130. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.092>
- Focke, W. W., Westhuizen, I. Van Der, Grobler, A. B. L., Nshoane, K. T., Reddy, J. K., & Luyt, A. S. (2012). The effect of synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel. *Fuel*, 94, 227–233. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.11.061>
- Freitas, J. P. A., França, F. R. M., Silva, M. S., Toms, R. J., & Da Silva, G. F. (2019). Evaluation of antioxidant activity of natural extracts on the oxidative stability of cottonseed biodiesel. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 36(2), 905–911. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20190362s20180308>
- Godri Pollitt, K. J., Chhan, D., Rais, K., Pan, K., & Wallace, J. S. (2019). Biodiesel fuels: A greener diesel? A review from a health perspective. *Science of the Total Environment*, 688(2), 1036–1055. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.002>
- Gozmen Şanlı, B., Uludamar, E., & Özcanlı, M. (2019). Evaluation of energetic-exergetic and sustainability parameters of biodiesel fuels produced from palm oil and opium poppy oil as alternative fuels in diesel engines. *Fuel*, 258(July).

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116116>

- Hess, M. A., Haas, M. J., Foglia, T. A., & Marmer, W. N. (2005). Effect of antioxidant addition on NO_x emissions from biodiesel. *Energy and Fuels*, 19(4), 1749–1754. <https://doi.org/10.1021/ef049682s>
- Hüseyin Söyler. (2023). *Atık zeytinden ultrasonik yöntem ile üretilen biyodizelin bir dizel motorda performans ve yanma karakteristikleri üzerine etkisinin incelenmesi*. Marmara Üniversitesi.
- Jemima Romola, C. V., Meganaharshini, M., Rigby, S. P., Ganesh Moorthy, I., Shyam Kumar, R., & Karthikumar, S. (2021). A comprehensive review of the selection of natural and synthetic antioxidants to enhance the oxidative stability of biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 145(October 2020), 111109. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111109>
- Keera, S. T., El Sabagh, S. M., & Taman, A. R. (2011). Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using alkaline catalyst. *Fuel*, 90(1), 42–47. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.046>
- Kumar, N. (2017). Oxidative stability of biodiesel: Causes, effects and prevention. *Fuel*, 190, 328–350. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.001>
- Li, S., Wang, Y., Dong, S., Chen, Y., Cao, F., Chai, F., & Wang, X. (2009). Biodiesel production from *Eruca Sativa* Gars vegetable oil and motor, emissions properties. *Renewable Energy*, 34(7), 1871–1876. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2008.12.020>
- Liu, W., Lu, G., Yang, G., & Bi, Y. (2019). Improving oxidative stability of biodiesel by cis-trans isomerization of carbon-carbon double bonds in unsaturated fatty acid methyl esters. *Fuel*, 242(August 2018), 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.132>
- Lourenço, S. C., Moldão-Martins, M., & Alves, V. D. (2019). Antioxidants of natural plant origins: From sources to food industry applications. *Molecules*, 24(22), 14–16. <https://doi.org/10.3390/molecules24224132>
- Magalhães, K. F., Caires, A. R. L., Chimenez, T. A., Fripp, M. C., Machado, F., & Oliveira, S. L. (2018). Fluorescence spectroscopy as an alternative analytical tool for monitoring biodiesel oxidative stability: Thermal oxidation effect on the endogenous chromophores and fluorophores in biodiesel. *Green Energy and Technology*, 0(9783319735511), 111–125. https://doi.org/10.1007/978-3-319-73552-8_5
- Mesa, C. A., Pastor, E., & Francàs, L. (2022). UV–Vis operando spectroelectrochemistry for (photo)electrocatalysis: Principles and guidelines. *Current Opinion in Electrochemistry*, 35, 101098. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.101098>
- Mishra, V. K., & Goswami, R. (2018). A review of production, properties and advantages of biodiesel. *Biofuels*, 9(2), 273–289. <https://doi.org/10.1080/17597269.2017.1336350>
- Mohammed, M. N., Atabani, A. E., Uguz, G., Lay, C.-H., Kumar, G., & Al-Samaraae, R. R. (2020). Characterization of Hemp (*Cannabis sativa* L.) Biodiesel Blends with Euro Diesel, Butanol and Diethyl Ether Using FT-IR, UV–Vis, TGA and

- DSC Techniques. *Waste and Biomass Valorization*, 11(3).
<https://doi.org/10.1007/s12649-018-0340-8>
- Obadiah, A., Kannan, R., Ramasubbu, A., & Kumar, S. V. (2012). Studies on the effect of antioxidants on the long-term storage and oxidation stability of Pongamia pinnata (L.) Pierre biodiesel. *Fuel Processing Technology*, 99, 56–63.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.01.032>
- Pubchem. (n.d.). *Antioksidantların termo-fiziksel özellikleri*. Pubchem.
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>
- Purushothaman, P., Gnanamoorthi, V., & Gurusamy, A. (2019). Performance combustion and emission characteristics of novel biofuel peppermint oil in diesel engine. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(12), 8547–8556. <https://doi.org/10.1007/s13762-019-02270-1>
- Rahman, A., Farrok, O., & Haque, M. M. (2022). Environmental impact of renewable energy source based electrical power plants: Solar, wind, hydroelectric, biomass, geothermal, tidal, ocean, and osmotic. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 161(May 2021), 112279. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112279>
- Rehm, T. E. (2023). Advanced nuclear energy: the safest and most renewable clean energy. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 39, 100878. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2022.100878>
- Sarıkoç, S., Ünal, S., & Örs, İ. (2019). Experimental Study of Hydrogen Addition on Waste Cooking Oil Biodiesel-Diesel-Butanol Fuel Blends in a DI Diesel Engine. *Bioenergy Research*, 12(2), 443–456. <https://doi.org/10.1007/s12155-019-09980-x>
- Scherer, M. D., Oliveira, S. L., Lima, S. M., Andrade, L. H. C., & Caires, A. R. L. (2011). Determination of the biodiesel content in diesel/biodiesel blends: A method based on fluorescence spectroscopy. *Journal of Fluorescence*, 21(3), 1027–1031. <https://doi.org/10.1007/s10895-010-0815-x>
- Senegačnik, A., Stropnik, R., Sekavčnik, M., Oprešnik, S. R., Mlakar, U., Ivanjko, Š., & Stritih, U. (2023). Integration of renewable energy sources for sustainable energy development in Slovenia till 2050. *Sustainable Cities and Society*, 96(May). <https://doi.org/10.1016/j.scs.2023.104668>
- Silva de Sousa, L., Verônica Rodarte de Moura, C., & Miranda de Moura, E. (2021). Action of natural antioxidants on the oxidative stability of soy biodiesel during storage. *Fuel*, 288(October 2020). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119632>
- Singh, S. P., & Singh, D. (2010). Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(1), 200–216.
- Sonntag, N. O. V. (1979). Structure and composition of fats and oils. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 1, 1–98.
- Tang, H., De Guzman, R. C., Salley, S. O., & Ng, S. K. Y. (2008). The oxidative stability of biodiesel: Effects of FAME composition and antioxidant. *Lipid Technology*, 20(11), 249–252. <https://doi.org/10.1002/lite.200800065>
- Tang, H., Wang, A., Salley, S. O., & Ng, K. Y. S. (2008). The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel. *Journal of the*

American Oil Chemists' Society, 85(4), 373–382.

- Uğuz, G., Çakmak, A., Bento, C. da S., & Türköz Karakullukçu, N. (2022). Experimental investigation of fuel properties and engine operation with natural and synthetic antioxidants added to biodiesel. *Biofuels*, 0(0), 1–16. <https://doi.org/10.1080/17597269.2022.2156049>
- Varatharajan, K., Cheralathan, M., & Velraj, R. (2011). Mitigation of NO_x emissions from a jatropha biodiesel fuelled DI diesel engine using antioxidant additives. *Fuel*, 90(8), 2721–2725. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.03.047>
- Varatharajan, K., & Pushparani, D. S. (2018). Screening of antioxidant additives for biodiesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82(August 2016), 2017–2028. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.07.020>
- Vignesh, P., Jayaseelan, V., Pugazhendiran, P., Prakash, M. S., & Sudhakar, K. (2022). Nature-inspired nano-additives for Biofuel application – A Review. *Chemical Engineering Journal Advances*, 12(July), 100360. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.100360>
- Yaakob, Z., Narayanan, B. N., Padikkaparambil, S., Unni K., S., & Akbar P., M. (2014a). A review on the oxidation stability of biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 35, 136–153. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.03.055>
- Yaakob, Z., Narayanan, B. N., Padikkaparambil, S., Unni K., S., & Akbar P., M. (2014b). A review on the oxidation stability of biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 35, 136–153. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.03.055>
- Yang, Z., Hollebone, B. P., Wang, Z., Yang, C., & Landriault, M. (2013). Factors affecting oxidation stability of commercially available biodiesel products. *Fuel Processing Technology*, 106, 366–375. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.001>
- Zhou, J., Xiong, Y., & Shi, Y. (2016). Antioxidant Consumption Kinetics and Shelf-Life Prediction for Biodiesel Stabilized with Antioxidants Using the Rancimat Method. *Energy and Fuels*, 30(12), 10534–10542. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02199>

ÖZ GEÇMİŞ

Prof. Dr. Şevket Raşit Hatipoğlu Lisesi'ni bitirdikten sonra Hitit Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği bölümünden 24.06.2011 tarihinde mezun oldu. 2020 yılında OMÜ Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans programına girdi. Mezuniyetinden bu yana 2017 yılında Polis Memuru olarak başladığım kariyerine 2022 yılından bu yana Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş.de Kimya Mühendisi olarak devam etmektedir. Orta derecede İngilizce bilmektedir. (YDS:55)

İletişim Bilgileri

ORCID ID : 0000-0002-6353-489X

Yayınlar

1.AL-2011 Kompozit Malzemeye Korozyonun Etkisi (UKMÖK-2010)