

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TÜTÜN TOHUMU YAĞI METİL ESTERİNİN DİZEL
MOTORLARINDA YAKIT OLARAK KULLANILMA
İMKANLARININ ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Zir.Yük.Müh. Hülya KARABAŞ

Enstitü Anabilim Dalı : MAKİNE EĞİTİMİ

**Tez Danışmanları : Prof.Dr. İbrahim ÖZSERT
Doç.Dr. Adnan PARLAK**

Temmuz 2009

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ


TÜTÜN TOHUMU YAĞI METİL ESTERİNİN DİZEL
MOTORLARINDA YAKIT OLARAK KULLANILMA
İMKANLARININ ARAŞTIRILMASI

DOKTORA TEZİ


Zir.Yük.Müh. Hülya KARABAŞ

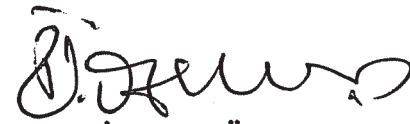
Enstitü Anabilim Dalı : MAKİNE EĞİTİMİ

Bu tez 02 / 07 / 2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr. Bedri YÜKSEL
Jüri Başkanı


Prof. Dr. İsmet ÇEVİK
Üye


Prof. Dr. Murat TEKER
Üye


Prof. Dr. İbrahim ÖZSERT
Üye


Prof. Dr. Serdar YÜCESU
Üye

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında çalışmalarımı teşvik ederek her aşamasında yardımlarını gördüğüm danışman hocalarım Prof.Dr. İbrahim ÖZSERT ve Doç.Dr. Adnan PARLAK'a destekleri için minnet ve teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmamda her türlü mali destek 105M259 nolu proje kapsamında TÜBİTAK'tan alınmıştır. Projemizi desteklemek suretiyle tezime katkıda buldukları için teşekkür ederim. Çalışmamda istatistiksel analiz kısmında yardımlarını esirgemeyen Yrd.Doç.Dr. Bayram TOPAL'a (SAÜ Endüstri Mühendisliği) teşekkür ederim. Tez çalışmamın her aşamasında manevi desteklerini ve teşviklerini gördüğüm anne ve babama da minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

Temmuz 2009

Hülya KARABAŞ

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|-------|
| TEŞEKKÜR..... | ii |
| İÇİNDEKİLER..... | iii |
| SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ..... | vii |
| ŞEKİLLER LİSTESİ..... | x |
| TABLolar LİSTESİ..... | xv |
| ÖZET..... | xvii |
| SUMMARY..... | xviii |
| BÖLÜM 1. | |
| GİRİŞ..... | 1 |
| BÖLÜM 2. | |
| BİTKİSEL YAĞ VE BİYODİZEL ÜRETİMİ..... | 6 |
| 2.1. Bitkisel Yağ Üretimi..... | 6 |
| 2.1.1. Yağ asitleri kompozisyonuna etki eden faktörler..... | 8 |
| 2.1.2. Yağlı tohumlardan yağ üretim teknikleri..... | 10 |
| 2.1.2.1. Presleme tekniği..... | 12 |
| 2.1.2.2. Ekstraksiyon tekniği..... | 13 |
| 2.1.2.2.1. Soxhlet ekstraksiyonu..... | 16 |
| 2.1.2.2.2. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu..... | 17 |
| 2.1.2.2.3. Ultrasonik ekstraksiyon..... | 19 |
| 2.1.2.2.4. Mikrodalga destekli ekstraksiyon..... | 21 |
| 2.1.3. Yağlı tohum bitkileri ve tütün tohumu..... | 22 |
| 2.2. Biyodizel Üretimi..... | 26 |
| 2.2.1. Biyodizelin üstünlükleri..... | 28 |
| 2.2.2. Bitkisel yağların yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi..... | 30 |

| | |
|---|-----------|
| 2.2.2.1. Esterleştirme işlemine etki eden faktörler..... | 33 |
| 2.2.2.1.1. Reaksiyon sıcaklığının etkisi | 33 |
| 2.2.2.1.2. Alkol-yağ molar oranının etkisi..... | 34 |
| 2.2.2.1.3. Katalizörün etkisi | 34 |
| 2.2.2.1.4. Reaksiyon süresinin etkisi | 35 |
| 2.2.2.1.5. Su ve serbest yağ asidinin etkisi..... | 35 |
| | |
| BÖLÜM 3. | |
| TTYME’NİN MOTOR PERFORMANSI VE EGZOZ EMİSYONLARINA ETKİSİ..... | 37 |
| 3.1. Dizel Motorlarında Yanma..... | 37 |
| 3.1.1. Yanma olayını etkileyen parametreler..... | 38 |
| 3.1.2. Biyodizelin yanma karakteristiği..... | 40 |
| 3.2. Biyodizelin Motor Performans Karakteristikleri..... | 41 |
| 3.3. Dizel Motorlarında Kirletici Emisyonlar..... | 44 |
| 3.3.1. Hidrokarbonlar (HC)..... | 45 |
| 3.3.2. Karbonmonoksit (CO)..... | 45 |
| 3.3.3. Azot oksitler (NO _x)..... | 46 |
| 3.3.4. İs (Duman) Emisyonu..... | 47 |
| 3.4. Motorun Yapısal Özelliklerinin Emisyonlar Üzerine Etkisi..... | 48 |
| | |
| BÖLÜM.4. | |
| MATERYAL VE YÖNTEM..... | 50 |
| 4.1. Tütün Tohumu Yağı (TTY) Üretimi..... | 50 |
| 4.2. Tütün Tohumu Yağı Metil Esteri (TTYME) Üretimi..... | 56 |
| 4.3. Motor Performansı ve Egzoz Emisyonlarının Belirlenmesi..... | 61 |
| 4.3.1. Araştırmada kullanılan ölçme donanımları..... | 61 |
| 4.3.1.1. Deney motoru..... | 61 |
| 4.3.1.2. Deney düzeneği..... | 63 |
| 4.3.1.2.1. Dinamometre | 63 |
| 4.3.1.2.2. Hava sönümlenme tankı..... | 65 |
| 4.3.1.2.3. Yakıt ölçüm düzeneği..... | 66 |
| 4.3.1.2.4. Sıcaklık algılayıcı ve göstergeler..... | 67 |
| 4.3.1.2.5. Egzoz emisyon ölçüm cihazları..... | 68 |

| | |
|--|----|
| 4.3.2. Deneilerin yürütülmesi..... | 69 |
| 4.3.2.1. Deneysel tasarım..... | 70 |
| 4.3.2.2. Belirsizlik analizi..... | 72 |
| 4.3.3. Motor performansı ve emisyon hesaplamaları..... | 76 |
| 4.3.3.1. Döndürme momenti ve efektif güç | 76 |
| 4.3.3.2. Ortalama efektif basınç..... | 77 |
| 4.3.3.3. Özgül yakıt sarfiyatı | 78 |
| 4.3.3.4. Efektif verim..... | 78 |
| 4.3.3.5. Hava fazlalık katsayısı..... | 79 |
| 4.3.3.6. Hava debisi ölçümü..... | 79 |

BÖLÜM 5

| | |
|---|-----|
| ARAŞTIRMA SONUÇLARI..... | 81 |
| 5.1. TTY Eldesi İle İlgili Sonuçlar..... | 81 |
| 5.1.1. Solvent oranı, işlem süresi, sıcaklığı ve karıştırma hızının etkisi..... | 81 |
| 5.1.2. Tanecik çapının etkisi..... | 84 |
| 5.1.3. TTY özellikleri..... | 85 |
| 5.1.4. TTY eldesi üzerine etki eden parametrelerin istatistiksel analizi..... | 88 |
| 5.2. TTYME Sonuçları..... | 90 |
| 5.2.1. Parametrelerin TTYME miktarı üzerine etkisi..... | 90 |
| 5.2.2. Parametrelerin TTYME'nin kinematik viskozitesine etkisi..... | 96 |
| 5.2.3. Parametrelerin TTYME'nin donma noktasına etkisi..... | 103 |
| 5.2.4. Parametrelerin TTYME'nin parlama noktasına etkisi..... | 109 |
| 5.2.5. TTYME özellikleri..... | 115 |
| 5.3. TTYME'nin Motor Performans Karakteristikleri Üzerine Etkileri..... | 120 |
| 5.3.1. Taguchi optimizasyon metodu Sinyal/Gürültü oranı (S/N)..... | 121 |
| 5.3.2. Optimum çalışma şartlarının Taguchi yöntemiyle tespiti..... | 121 |
| 5.3.3. TTYME'nin motor döndürme momenti üzerine etkisi..... | 126 |
| 5.3.4. TTYME'nin efektif güç üzerine etkisi..... | 130 |
| 5.3.5. TTYME'nin özgül yakıt sarfiyatı üzerine etkisi..... | 134 |
| 5.3.6. TTYME'nin efektif verim üzerine etkisi..... | 138 |
| 5.3.7. TTYME'nin egzoz sıcaklığı üzerine etkisi..... | 141 |

| | |
|--|-----|
| 5.4. TTYME'nin Motor Emisyon Karakteristikleri Üzerine Etkileri İle İlgili Sonuçlar..... | 142 |
| 5.4.1. TTYME'nin Azotoksit (NO _x) emisyonu üzerine etkisi..... | 142 |
| 5.4.2. TTYME'nin Hidrokarbon (HC) emisyonu üzerine etkisi..... | 145 |
| 5.4.3. TTYME'nin Karbonmonoksit (CO) emisyonu üzerine etkisi..... | 147 |
| 5.4.4. TTYME'nin Karbondioksit (CO ₂) emisyonu üzerine etkisi..... | 150 |
| 5.4.5. TTYME'nin duman koyuluğu emisyonu üzerine etkisi..... | 152 |
| | |
| BÖLÜM 6. | |
| GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER..... | 155 |
| | |
| KAYNAKLAR..... | 167 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 176 |

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

| | |
|--------------|--|
| A_i | :A'nın i.nci seviyelerinin toplamı |
| b_e | :Özgül yakıt tüketimi |
| B10 | :% 10Biyodizel % 90 Dizel yakıt karışımı |
| B20 | :% 20 Biyodizel % 80 Dizel yakıt karışımı |
| B50 | :% 50 Biyodizel % 50 Dizel yakıt karışımı |
| B100 | :% 100 Biyodizel |
| B_x | :Üretim esnasında ortaya çıkan sistematik belirsizliklerin toplamı |
| CH_3OH | :Metil alkol |
| d_i | :Sapmalar |
| F | :Fren terazi kuvveti |
| FID | :Flame Ionization Detector(Alev iyonlaştırıcı dedektör) |
| $F_{faktör}$ | :Faktörlerin F değeri |
| H | :Hidrojen |
| HC | :Hidrokarbon |
| H_u | :Alt ısı değer |
| h_{min} | :Minimum hava miktarı |
| H/Y | :Hava yakıt oranı |
| HFK | :Hava fazlalık katsayısı |
| i | :Bir devirdeki çevrim sayısı |
| KOH | :Potasyum hidroksit |
| K_A | :A faktörünün seviyelerinin sayısı |
| l | :Moment kolu uzunluğu |
| M_d | :Döndürme momenti |
| mmSS | :Milimetre su sütunu |
| \dot{m}_y | :Kütleli debi |

| | |
|----------------------|---|
| n | :Motor devri |
| $n_{\text{ç}}$ | :İş yapan devir sayısı |
| n_{A_i} | :A faktörünün i.nci seviyesi için numune sayısı |
| NaOH | :Sodyum hidroksit |
| n-hekzan | :normal hekzan |
| NO_x | :Azot oksitler |
| P_e | :Efektif güç |
| P_{me} | :Ortalama efektif basınç |
| ppm | :Milyonda bir partikül |
| P_x | :Toplam rastgele belirsizlikler |
| RCF | :Rölatif Centrifugal Force (Rölatif merkezkaç kuvvet) |
| \bar{R} | :Ölçümün ortalama değeri |
| s | :Saniye |
| SE | :Soxhlet ekstraksiyon |
| STD | :Standart motor |
| S/N | :Sinyal-gürültü oranı |
| SS_T | :Varyasyonların kareler toplamı |
| SS_A | :A faktörünün kareler toplamı |
| $SS_{\text{faktör}}$ | :Faktörlerin kareler toplamı |
| $S_{\bar{x}}$ | :Ölçüm yapılan büyüklüğün ortalamasındaki belirsizlik |
| T | :Deneilerdeki S/N oranlarının toplamı |
| TG | :Tutuşma gecikmesi |
| TT | :Tütün tohumu |
| TTY | :Tütün tohumu yağı |
| TTYME | :Tütün tohumu yağı metil esteri |
| UE | :Ultrasonik ekstraksiyon |
| V_H | :Toplam strok hacmi |
| V_{toplaml} | :Serbestlik derecesi |
| $V_{\text{faktör}}$ | :Faktörlerin varyansı |
| W_e | :Bir çevrimdeki iş |
| z | :Silindir sayısı |
| η_e | :Efektif verim |

| | |
|--------------------|--------------------------------|
| η_v | :Volümetrik verim |
| λ | :Hava fazlalık katsayısı |
| ω_n | :Açısal hız |
| ρ_y | :Yakıt yoğunluğu |
| ΔV | :Tüketilen yakıt hacmi |
| Δt | :Yakıt tüketme süresi |
| x_m | :Deneysel verilerin ortalaması |
| σ | :Standart sapma |
| $\sigma_{\bar{x}}$ | :Ortalamanın standart hatası |
| θ_i | :Duyarlılık indeksi |

ŞEKİLLER LİSTESİ

| | | |
|-------------|---|----|
| Şekil 2.1. | Bir yağ asidinin genel formülü..... | 7 |
| Şekil 2.2. | Doymuş ve doymamış yağ asidi zincirinde C atomları..... | 7 |
| Şekil 2.3. | Soxhlet ekstraktörünün şematik şekli..... | 16 |
| Şekil 2.4. | Biyokütleden biyoyakıta geçiş prosesi | 31 |
| Şekil 4.1. | TTY üretimi işlem akışı..... | 51 |
| Şekil 4.2. | Dönel buharlaştırıcı (Rotavapor R – 210)..... | 52 |
| Şekil 4.3. | NF 400 model santrifüj ayırıcı..... | 54 |
| Şekil 4.4. | Solvent ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen tütün tohumu yağları..... | 55 |
| Şekil 4.5. | TTYME üretimi işlem akışı..... | 57 |
| Şekil 4.6. | Ayrırma hunisinde TTYME – gliserin ayrışması..... | 59 |
| Şekil 4.7. | Viskozite ölçümünde kullanılan AND marka viskozite ölçer..... | 60 |
| Şekil 4.8. | Deney motoru..... | 62 |
| Şekil 4.9. | Deney düzeneğinin şematik görünümü..... | 63 |
| Şekil 4.10. | Deney düzeneği..... | 64 |
| Şekil 4.11. | Hidrolik motor dinamometresi..... | 64 |
| Şekil 4.12. | Yük hücresi..... | 65 |
| Şekil 4.13. | Hava debisi ölçümü için kullanılan eğik manometre ve sönümleme tankı..... | 66 |
| Şekil 4.14. | Kütleli yakıt ölçüm düzeneği | 66 |
| Şekil 4.15. | Dijital terazi..... | 67 |
| Şekil 4.16. | Sıcaklık göstergesi..... | 67 |
| Şekil 4.17. | Egzoz emisyon ölçüm cihazı (MRU Delta 1600L)..... | 68 |
| Şekil 5.1. | Farklı karışım oranları için sıcaklığa bağlı olarak çıkarılan TTY miktarları a) 300 d/d, b) 600 d/d, c) 900 d/d)..... | 82 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Şekil 5.2. | Farklı çaplarda öğütülen tütün tohumundan elde edilen yağ miktarları..... | 85 |
| Şekil 5.3. | TTY'nin gaz kromatografisi..... | 86 |
| Şekil 5.4. | TTY'nin sıcaklığa bağlı olarak dinamik ve kinematik viskozite değişimi..... | 87 |
| Şekil 5.5. | Faktörler ve seviyelerinin ortalama TTY miktarı üzerine etkileri... | 89 |
| Şekil 5.6. | TTYME miktarının farklı katalizör ve miktarları için reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak değişimi..... | 91 |
| Şekil 5.7. | Faktörler ve seviyelerinin ortalama elde edilen TTYME miktarı üzerine etkileri (KOH katalizör)..... | 94 |
| Şekil 5.8. | Faktörler ve seviyelerinin ortalama elde edilen TTYME miktarı üzerine etkileri (NaOH katalizör)..... | 96 |
| Şekil 5.9. | TTYME kinematik viskozitesinin farklı katalizör ve miktarları için reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak değişimi..... | 98 |
| Şekil 5.10. | % 1.5 NaOH katalizörü ve 1/5 molar oranında ayırma hunisinde sabun oluşumu..... | 99 |
| Şekil 5.11. | TTYME kinematik viskozitesi üzerine etkili faktörlere ait ana etkiler grafiği (KOH katalizör)..... | 100 |
| Şekil 5.12. | TTYME kinematik viskozitesi üzerine etkili faktörlere ait ana etkiler grafiği (NaOH katalizör)..... | 102 |
| Şekil 5.13. | TTYME kinematik viskozitesi etkileşimler grafiği (NaOH katalizör)..... | 103 |
| Şekil 5.14. | TTYME donma noktasının farklı katalizör ve miktarları için reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak değişimi..... | 105 |
| Şekil 5.15. | TTYME donma noktası üzerine etkili faktörlere ait ana etkiler grafiği (KOH katalizör)..... | 106 |
| Şekil 5.16. | TTYME donma noktası etkileşimler grafiği (KOH katalizör)..... | 107 |
| Şekil 5.17. | TTYME donma noktası üzerine etkili faktörlere ait ana etkiler grafiği (NaOH katalizör)..... | 108 |
| Şekil 5.18. | TTYME donma noktası etkileşimler grafiği (NaOH katalizör)..... | 109 |
| Şekil 5.19. | TTYME parlama noktasının farklı katalizör ve miktarları için reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak değişimi..... | 111 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Şekil 5.20. | TTYME parlama noktası üzerine etkili faktörlere ait ana etkiler grafiği (KOH katalizör)..... | 113 |
| Şekil 5.21. | TTYME parlama noktası etkileşimler grafiği (KOH katalizör)..... | 113 |
| Şekil 5.22. | TTYME parlama noktası üzerine etkili faktörlere ait ana etkiler grafiği (NaOH katalizör)..... | 115 |
| Şekil 5.23. | KOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımlarının döndürme momentine etkileri..... | 126 |
| Şekil 5.24. | KOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımlarının yüzde olarak moment değişimi..... | 127 |
| Şekil 5.25. | NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımlarının döndürme momentine etkileri..... | 127 |
| Şekil 5.26. | NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımlarının yüzde olarak moment değişimi..... | 128 |
| Şekil 5.27. | Moment için faktör seviyeleri S/N değerleri..... | 130 |
| Şekil 5.28. | KOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımlarının efektif güce etkileri..... | 132 |
| Şekil 5.29. | KOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımlarının yüzde olarak efektif güç değişimi..... | 132 |
| Şekil 5.30. | NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımlarının efektif güce etkileri..... | 133 |
| Şekil 5.31. | NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımlarının yüzde olarak efektif güç değişimi..... | 133 |
| Şekil 5.32. | Efektif güç için faktör seviyeleri S/N değerleri..... | 134 |
| Şekil 5.33. | KOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımlarının ÖYS'nin motor devrine bağlı değişimi..... | 136 |
| Şekil 5.34. | KOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımlarının ÖYS'nin dizel yakıtıyla çalışma durumuna göre değişimi..... | 136 |
| Şekil 5.35. | NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımlarının ÖYS'nin motor devrine bağlı değişimi..... | 137 |
| Şekil 5.36. | NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımlarının ÖYS'nin dizel yakıtıyla çalışma durumuna göre değişimi..... | 137 |
| Şekil 5.37. | ÖYS için faktör seviyeleri S/N değerleri..... | 138 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Şekil 5.38. | KOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımlarının efektif veriminin motor devrine bağlı değişimi..... | 139 |
| Şekil 5.39. | KOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımlarının efektif veriminin dizel yakıtıyla çalışma durumuna göre değişimi..... | 139 |
| Şekil 5.40. | NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımlarının efektif veriminin motor devrine bağlı değişimi..... | 140 |
| Şekil 5.41. | NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımlarının efektif veriminin dizel yakıtıyla çalışma durumuna göre değişimi..... | 140 |
| Şekil 5.42. | KOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımları ve dizel yakıtıyla çalışma durumunda egzoz sıcaklığının değişimi..... | 141 |
| Şekil 5.43. | NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımları ve dizel yakıtıyla çalışma durumunda egzoz sıcaklığının değişimi..... | 142 |
| Şekil 5.44. | KOH katalizörü kullanılarak farklı TTYME karışımları ve dizel yakıtıyla çalışma durumunda NO _x emisyonlarındaki değişim..... | 143 |
| Şekil 5.45. | NaOH katalizörü kullanılarak farklı TTYME karışımları ve dizel yakıtıyla çalışma durumunda NO _x emisyonlarındaki değişim..... | 144 |
| Şekil 5.46. | NO _x emisyonu için faktör seviyeleri S/N değerleri..... | 144 |
| Şekil 5.47. | KOH katalizörü ile elde edilen farklı TTYME karışımları ve dizel yakıtıyla çalışma durumunda HC emisyonlarındaki değişim..... | 145 |
| Şekil 5.48. | NaOH katalizörü ile elde edilen farklı TTYME karışımları ve dizel yakıtıyla çalışma durumunda HC emisyonlarındaki değişim. | 146 |
| Şekil 5.49. | HC emisyonu için faktör seviyeleri S/N değerleri..... | 147 |
| Şekil 5.50. | KOH katalizörü ile elde edilen farklı TTYME karışımları ve dizel yakıtıyla çalışma durumunda CO emisyonlarındaki değişim..... | 148 |
| Şekil 5.51. | NaOH katalizörü ile elde edilen farklı TTYME karışımları ve dizel yakıtıyla çalışma durumunda CO emisyonlarındaki değişim. | 149 |
| Şekil 5.52. | CO emisyonu için faktör seviyeleri S/N değerleri..... | 149 |
| Şekil 5.53. | KOH katalizörü ile elde edilen farklı TTYME karışımları ve dizel yakıtıyla çalışma durumunda CO ₂ emisyonlarındaki değişim..... | 150 |
| Şekil 5.54. | NaOH katalizörü ile elde edilen farklı TTYME karışımları ve dizel yakıtıyla çalışma durumunda CO ₂ emisyonlarındaki..... | 151 |
| Şekil 5.55. | CO ₂ emisyonu için faktör seviyeleri S/N değerleri..... | 151 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Şekil 5.56 | KOH katalizörü ile elde edilen farklı TTYME karışımları ve dizel yakıtıyla çalışma durumunda duman koyuluğu emisyonlarındaki değişim..... | 153 |
| Şekil 5.57. | NaOH katalizörü ile elde edilen farklı TTYME karışımları ve dizel yakıtıyla çalışma durumunda duman koyuluğu emisyonlarındaki değişim..... | 153 |
| Şekil 5.58 | Duman koyuluğu için faktör seviyeleri S/N değerleri..... | 154 |

TABLolar LİSTESİ

| | | |
|------------|---|----|
| Tablo 2.1. | Boyut küçültme işleminin üründeki partikül büyüklüğüne göre isimlendirilmesi..... | 12 |
| Tablo 2.2. | Yağ ekstraksiyonunda solvent olarak kullanılan pentan,hekzan ve heptana ait fiziksel özellikler..... | 15 |
| Tablo 2.3. | Ekstraksiyon çeşitlerinin mukayesesi..... | 22 |
| Tablo 2.4. | Dünya genelinde tütün ekimi yapan bazı ülkelere ilişkin istatistiki bilgiler..... | 25 |
| Tablo 2.5. | TTY ve diğer bitkisel yağların yakıt özellikleri..... | 26 |
| Tablo 4.1. | Deney motorunun teknik özellikleri..... | 62 |
| Tablo 4.2. | Egzoz emisyon ölçüm cihazı teknik özellikleri (MRU Delta 1600L)..... | 68 |
| Tablo 4.3. | Duman ölçerin teknik özellikleri..... | 69 |
| Tablo 4.4. | Tasarım faktörleri ve seviyeleri..... | 70 |
| Tablo 4.5. | Tasarlanan deney seti..... | 72 |
| Tablo 4.6. | Deneyisel bulguların atılması için Chauvenet kriteri..... | 75 |
| Tablo 4.7. | Sistematik ve rasgele hatalara göre hesaplanmış toplam belirsizlikler (% 99 güvenirlilik aralığında)..... | 76 |
| Tablo 4.8. | Deneylerde kullanılan dizel ve biyodizel (TTYME) yakıtının yoğunluk ve alt ısıl değerleri..... | 78 |
| Tablo 5.1. | Tütün tohumu yağı numunesine ait analiz sonuçları..... | 86 |
| Tablo 5.2. | TTY miktarı üzerine faktörlerin etkisini gösteren ANOVA tablosu..... | 88 |
| Tablo 5.3. | KOH katalizörü ile elde edilen TTYME miktarı üzerine etkili faktörlerin ANOVA tablosu..... | 92 |
| Tablo 5.4. | NaOH katalizörü ile üretilen TTYME miktarı üzerine faktörlerin etkisini gösteren ANOVA tablosu..... | 94 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Tablo 5.5. | KOH katalizörü ile elde edilen TTYME kinematik viskozitesi üzerine etkili faktörlerin ANOVA tablosu..... | 99 |
| Tablo 5.6. | NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME kinematik viskozitesi üzerine etkili faktörlerin ANOVA tablosu..... | 101 |
| Tablo 5.7. | KOH katalizörü ile elde edilen TTYME donma noktası üzerine etkili faktörlerin ANOVA tablosu..... | 106 |
| Tablo 5.8. | NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME donma noktası üzerine etkili faktörlerin ANOVA tablosu..... | 108 |
| Tablo 5.9. | KOH katalizörü ile elde edilen TTYME parlama noktası üzerine etkili faktörlerin ANOVA tablosu..... | 112 |
| Tablo 5.10. | NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME parlama noktası üzerine etkili faktörlerin ANOVA tablosu..... | 114 |
| Tablo 5.11. | TTYME numunelerine ait yakıt analiz sonuçları..... | 116 |
| Tablo 5.12. | Varyans Analizi (ANOVA Tablosu)..... | 124 |
| Tablo 5.13. | Faktör seviyeleri S/N değerleri..... | 125 |

ÖZET

Anahtar kelimeler: Tütün tohumu yağı, transesterifikasyon, metil ester, biyodizel, motor performansı, emisyonlar

Biyodizel; Avrupa Birliği'nin kullanım zorunluluğu getirdiği ve dünyanın bir çok ülkesinde ticari başarısını kanıtlamış çevreci bir alternatif yakıttır. Petrol kaynaklarına sahip olmayan ülkelerin ithal petrole olan bağımlılıklarını azaltma hedefleri ve gittikçe artan çevreyle ilgili endişeler nedeniyle dünya genelinde yoğun olarak araştırılan alternatif yakıtlardan biri de biyodizeldir. Biyodizel, ülkemiz gibi giderek artan ham petrol ihtiyacının çok büyük bir kısmını ithal eden ülkeler için oldukça önemli bir konudur. Ülkemizin bir tarım toplumu olduğu düşünüldüğünde biyodizel üretim potansiyelimizin harekete geçirilmesi büyük önem arz etmektedir.

Bu çalışmada ilk olarak tütün tohumundan, solvent ekstraksiyon yönteminin kullanıldığı parametrik çalışmalarla tütün tohumu yağı (TTY) elde edilmiştir. Elde edilen TTY'ndanda parametrik çalışmalar yapılarak transesterifikasyon yöntemi ile hem KOH hem de NaOH katalizörleri kullanılarak tütün tohumu yağı metil esteri (TTYME) üretilmiştir. Üretilen TTYME'i dizel yakıtı ile kütleli olarak % 10, % 20, % 50 ve % 100 oranlarında karıştırılarak tek silindirli, direkt püskürtmeli, dört stroklu, doğal emişli bir dizel motorda tam yük testlerine tabi tutulmuştur. Yapılan deneylerle motor performans ve emisyon değerleri belirlenmiştir. Standart dizel yakıtıyla yapılan karşılaştırmalı deneyler sonucunda TTYME'nin moment ve efektif güç değerleri dizel yakıtla çalışma durumuna göre bir miktar yüksek bulunurken efektif verimde düşüş ve özgül yakıt sarfiyatında artış tespit edilmiştir. Emisyonlar açısından ise HC, CO ve duman koyuluğu emisyonları dizel yakıtıyla çalışmaya göre daha düşük bulunurken NO_x, emisyonları yüksek bulunmuştur. Çalışmanın her aşamasında parametrik çalışmaların sonunda istatistiksel analizler yapılmıştır.

THE STUDY OF THE POSSIBLE USAGE OF TOBACCO SEED OIL METHYL ESTER IN DIESEL ENGINE AS DIESEL ENGINE FUEL

SUMMARY

Key words: Tobacco seed oil, Transesterification, Methyl ester, Biodiesel, engine performance, emissions

Biodiesel is a kind of fuel whose usage has been compulsorily offered by the European Union and has proved its commercial success in many countries as an environmental alternative for fuel. The mainly reason for using biodiesel is to decrease the need of importing oil due to not having oil reserves and the gradually rising anxiety of the increasing environmental pollution in the world leads many countries to use and make further researches upon Biodiesel as an alternative fuel. Biodiesel is a crucial subject for Türkiye and also for the other countries because of importing the great deal of their crude oil demand is rising day by day and if we consider our country as an agricultural society we can attach great importance to the production potential of biodiesel that can be get into action effectively.

In the first phase of this study parametric studies have been done by using tobacco seed solvent extraction method as to get tobacco seed oil (TSO). After obtaining TSO parametric studies have been done and the KOH and NaOH catalysts are used in the transesterification method to produce tobacco seed oil methyl ester (TSOME). The TTYME is mixed with diesel fuel in the mass rates of 10 %, 20 %, 50 % and 100 % and this is tested in a diesel engine which is single cylindered, direct injected, four stroked and natural suck. In the experiments the engine performance and the emission rates have been stated. Comparing TTYME with standart diesel fuel it is experimented that the torque and effective force rates are little more high compared to diesel fuel and the effective output is decreased while there is an increase in the specific fuel consumption. In the aspect of emission if compared to diesel fuel the HC, CO and dense of smoke is experimented low whereas the NOx emissions are found high.

In every phase of the study after parametric studies statistical analysis have been completed.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Ülkelerin enerji tüketimlerini; gelişmişlik dereceleri, uyguladıkları ekonomik ve siyasi politika, nüfus artışı, sahip oldukları enerji kaynakları ve iklim koşulları etkilemektedir. Sanayileşme ve nüfustaki artışla orantılı olarak dünyada ve ülkemizdeki enerji ihtiyacı da artmaktadır. Enerji ihtiyacı ülkelerin gelişmişliğine göre değişmekle birlikte enerji üretiminde mümkün olduğunca yerel kaynakların kullanılması, çevrenin korunması, verimliliğin artırılması, kaynak çeşitliliğinin ve sürekliliğinin sağlanması önem kazanmaktadır.

Dünya ekonomisindeki hızlı büyüme, enerji talebinde de büyük artışlara yol açmıştır mevcut petrol, kömür ve doğal gaz gibi fosil yakıt rezervlerinin sınırlı oluşu ve bunların çevreye verdikleri zararlar, yenilenebilir (alternatif) enerji kaynaklarına yönelimi beraberinde getirmiştir. Yenilenebilir enerji kavramı; doğada bulunan ve varlığını sürdüren su, güneş, rüzgâr, jeotermal, biyoyakıt gibi enerji kaynakları için kullanılmaktadır. Bunlar arasında biyoyakıt, en yeni ve hızla yaygınlaşan yenilenebilir enerji kaynaklarından biridir. Bu nedenle biyoyakıtlar ve bunların temel hammaddesini oluşturan enerji tarımı büyük önem arz etmektedir. Biyoyakıtların üretiminde yoğun enerji kullanılmaması, üretim ve kullanımında çevre kirliliğine yol açmaması, yoğun atık üretilmemesi ve gıda tarımında kullanılan araziler yerine kıraç arazide üretime elverişli bitkilerin kullanılabilir olması biyoyakıtı avantajlı kılmaktadır [1,2].

Günümüzde dünya petrol rezervlerinin hızla azalması ve petrol fiyatlarının yükselmesi dizel yakıtına alternatif olacak yeni ve çevreci yakıtların araştırılmasını zorunlu hale getirmiştir. Bu açıdan, özellikle tarımsal potansiyeli yüksek olan ülkelerde bitkisel yağlar ön plana çıkmıştır. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında yapılan çalışmalarda enerjilerinin dizel yakıtına yakın olması, emisyon oranlarının

nispeten düşük olması ve motorlarda minimum değişiklikler ile kullanılabilmesi bitkisel yağları avantajlı kılmaktadır [3].

Ülkemizde içinde bulunduğu bir çok ülkedeki araştırmacılar bitkisel yağların mevcut dizel motorlarında yakıt olarak kullanılmaları halinde motor performansı, egzoz emisyonları ve motor elemanları üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Yapılan çalışmalara göre; bitkisel yağlar motorine belirli oranlarda katıldığında ya da direkt olarak uzun süreli kullanılmaları durumunda motor elemanlarında aşınma ve karbon birikintisine sebep olurken motor performansında fazla etkili olmadıkları buna karşın özgül yakıt tüketimlerinin arttığı fakat kirletici egzoz emisyonlarında iyileşmelerin olduğu belirtilmiştir [4,5].

Bitkisel yağlar ülkemizde hala yemeklik yağ olarak tüketildiğinden ekiliş alanları ve dolayısıyla üretimleri bu yağların dizel motorlarda yakıt olarak tüketilmelerini karşılayacak düzeyde değildir. Ülkemizde kullanılan yemeklik yağın sadece % 30'u yurtiçinde üretilip geriye kalan kısım ithal edilmektedir. Dolayısıyla araçlarda biyodizel yakıtı olarak kullanılmaları durumunda yağ veya yağlı tohumların ithal edilmesi ya da çok büyük arazilerde, monokültür yağ bitkilerinin yetiştirilmesi gerekmektedir. Ülkemizde yağ bitkileri üretimine ilişkin tutarlı tarımsal planlamaların yapılıp, uygulamaya sokulamayışı nedeniyle yıldan yıla bitkisel yağ açığımız artmaktadır. Hemen her türlü iklim bitkisinin yetişebileceği ülkemizde bitkisel yağ açığımızın bu aşamaya gelmiş olması düşündürücüdür. GAP bölgesi'nde 2010 yılı itibariyle 1.7 milyon hektar alan sulu tarıma açılmış olacaktır. Buda yağlı tohum üretiminde % 73'lük bir artış sağlanabileceğini göstermektedir [6].

Dünya enerji politikaları büyük oranda değişmekte, Avrupa Birliği ülkeleri başta olmak üzere tüm dünya, alternatif yenilenebilir kaynakları oluşturma ve kullanma kapsamında çevreyi korumaya yönelik çeşitli uluslararası antlaşmaları kabul ederek verimli ulusal enerji politikaları oluşturmaktadırlar.

Örneğin Avrupa Birliği motorine, 2006 yılında % 2.75, 2007 yılında % 3.5, 2008 yılında % 4.25, 2009 yılında % 5, 2010 yılında % 5.75 biyodizel karıştırma zorunluluğu getirmiştir. AB, zorunlu biyoyakıt kullanımını 2030'da % 30'a

çıkarmayı hedeflerken, Tarım ve Köyişleri Bakanlığı verilerine göre, Türkiye’de petrol yakıtlarına 2007’de % 3.5 ve 2010’da % 5.75 biyoyakıt katılması hedeflenmektedir [3]. Bu oran dikkate alındığında bu yıl 280.000 ton biyodizelin üretilmesi gerekmektedir. Türkiye’de yıllık yaklaşık 1.5 milyon ton biyodizel kurulu kapasitesi bulunmakta fakat yağ açığı sebebiyle tesisler düzenli ve sürekli bir üretim yapamamaktadırlar [7].

Türkiye’de 4.5 milyon otomobil olmak üzere toplam motorlu araçlar parkı 2002 yılında 6.1 milyon adede ulaşmıştır. Türkiye’deki dizel yakıtla çalışan ticari araçların sayısı her geçen gün artmaktadır. Dizel araçların ticari amaçla kullanılmasının yakıt tüketimi ve çevre açısından önemi büyüktür. Yapılan araştırmalara göre ülkemizde dizel yakıtı tüketimi, tüm petrol ürünleri içinde yaklaşık olarak % 30.61 dir. Ayrıca, ülkemizin petrol ihtiyacının yaklaşık olarak % 80-85’inin dış alımla karşılandığı düşünülünce bu durum ülkemizin, petrol ihtiyacının karşılanması açısından, ne kadar dışa bağımlı olduğumuzu açıkça göstermektedir. Bu noktalar göz önüne alındığında, alternatif bir dizel yakıtı olarak bitkisel yağların önemi ortaya çıkmaktadır [8].

Bu tez çalışmasında amaçlanan yenilemez yağ olan ve Türkiye’de ve dünyada büyük potansiyele sahip olan tütün tohumundan biyodizel üretimi amaçlı yararlanmaktır. Yenilebilir bitkisel yağ fiyatlarının dizel yakıtından yüksek oluşu dikkate alındığında, atık ve yenilemez bitkisel yağlardan elde edilecek biyodizelin alternatif yakıt olarak kullanımının önemi artacaktır

Tez çalışması temel olarak üç aşamadan oluşmaktadır;

Birinci aşamada tütün tohumundan parametrik çalışmalar gerçekleştirilerek optimal düzeyde yağ elde edilmesi hedeflenmiştir.

İkinci aşamada hedeflenen elde edilen tütün tohumu yağı (TTY) kullanılarak transesterifikasyon yöntemi ile parametrik çalışmalar gerçekleştirilerek tütün tohumu yağı metil esterinin (TTYME) üretilmesidir.

Üçüncü aşamada ise hem KOH hemde NaOH katalizörleri kullanılarak elde edilen TTYME’nin dizel motorda performans ve emisyon özelliklerinin belirlenmesidir.

Yenilemeyen bitkisel yağlar arasında kabul edilen yağlardan biriside tütün tohumu yağıdır. Türkiye’de 2002 rakamlarına göre ekili alanlardan elde edilebilecek yağ miktarı 48.000.000 litre olarak tahmin edilmektedir [9]. Mevcut potansiyel dikkate alındığında atıl kapasitenin ülke ekonomisine kazandırılması önem arz etmektedir.

Ekolojik toleransı yüksek olan tütün bitkisi, üretim maliyetinin düşüklüğü, meyilli ve verimsiz arazilerde yetişebilmesi, atıl tarım alanlarının ve vasıfsız işgücünün değerlendirilmesi açısından önemli bir bitkidir. Bugüne kadar hiçbir alanda değerlendirilmeyen tütün tohumlarının, yağ eldesi amaçlı kullanımıyla ülke ekonomisine önemli bir kaynak aktarımı sağlanacaktır.

Tez kapsamında incelenen tütün tohumundan yağ eldesi, tütün tohumu yağından iki ayrı katalizör (KOH ve NaOH) kullanarak üretilen TTYME eldesi ve elde edilen metil esterlerin motor performans ve emisyonlarıyla ilgili kaynak taramaları ilgili bölümlerde ayrı ayrı verildiğinden bu bölümde yapılan çalışma genel hatlarıyla tanıtılmıştır.

Bu çalışmanın ikinci bölümünde hem yağ hemde biyodizel eldesiyle ilgili yöntemler ve kaynak taraması verilmiştir. Çalışmanın üçüncü bölümünde ise biyodizelin motor performans ve emisyonlarıyla ilgili kaynak taraması verilmiştir.

Bu çalışmanın ilk aşamasında tütün tohumundan yağ eldesi üzerine etki eden önemli parametreler belirlenmiştir. Yağ eldesinde parametre olarak tohumun tanecik çapı, sıcaklık, tohum-solvent karışım oranı, karıştırma hızı ve süre seçilmiştir..Bu parametrelerin yağ eldesi üzerine etkileri deneysel olarak incelenmiş ve maksimum yağ eldesini sağlayan optimum şartlar tespit edilmiştir. TTY eldesiyle ilgili parametrik çalışmalar ve yağ asitliği dağılım analizlerinin tamamlanmasından sonra tez çalışmasının ikinci aşamasına geçilmiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında tütün tohumu yağından TTYME eldesi üzerine etki eden önemli parametreler belirlenmiştir. Ester eldesinde parametre olarak yağ/alkol molar oranı, katalizör miktarı ve sıcaklık seçilmiştir. Bu parametrelerin ester eldesi üzerine etkileri deneysel olarak incelenmiş ve maksimum ester eldesini sağlayan

optimum şartlar yanında KOH ve NaOH katalizörleri ile elde edilen metil esterlerin dinamik ve kinematik viskozite değerlerine, donma ve parlama noktaları üzerine ne şekilde etki ettikleri parametrik olarak incelenmiştir. Deneysel çalışma sonunda TTYME nin yakıt özellikleriyle ilgili analizler yaptırılıp ASTM ve EN 14214 standartlarıyla uygunluğu karşılaştırılmıştır. Analizler sonunda TTY nın esterleştirilmek suretiyle dizel yakıtı alternatifi olarak ya da ham yağ olarak dizel motorlarında yakıt olarak kullanıma uygun olduğu görülmüştür.

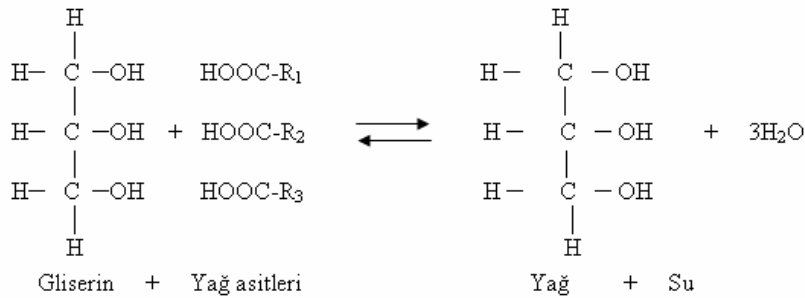
Çalışmanın üçüncü aşamasında KOH ve NaOH katalizörleri kullanılarak elde edilen TTYME lerinin tek silindirli, direkt püskürtmeli bir dizel motorda motor performans ve emisyon ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Motor performansı olarak motor döndürme momenti, efektif güç, özgül yakıt sarfiyatı, efektif verim ve egzoz gazı sıcaklık ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Emisyonlar olarak ise NO_x, HC, CO, CO₂ ve duman emisyonlarının ölçümleri gerçekleştirilip hem performans hemde emisyon ölçüm sonuçları standart dizel yakıtıyla karşılaştırılmıştır.

BÖLÜM 2. BİTKİSEL YAĞ VE BİYODİZEL ÜRETİMİ

2.1. Bitkisel Yağ Üretimi

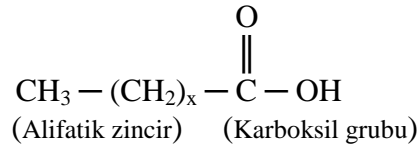
Yağlar organik bileşiklerin bir grubunu teşkil ederler. Saf yağın bileşiminde C, H ve O elementleri bulunur. Bu bileşikler suda çözünmediği halde pek çok organik çözücüde çözünürler ve sudan daha düşük yoğunluğa sahiptirler. Oda sıcaklığında sıvıdan katıya kadar değişen erime aralığında bulunurlar. Oda sıcaklığında katı formda iseler katı yağlar (fats), sıvı formda iseler sıvı yağlar (oils) olarak adlandırılırlar. Yağların katılık ve sıvılık durumu onların fiziksel özelliğiyle ilgilidir.

Yağlar, yüksek moleküllü yağ asitlerinin üç değerli alkol olan gliserinle meydana getirdikleri esterler yani trigliseritlerdir. Yağlar, çok geniş ve karmaşık bir grup olan lipidlerin büyük bir kısmını oluştururlar. Yağın % 95-99'unu trigliseridler, % 1-5'inide mono ve digliseridler, fosfatidler, serbest yağ asitleri, steroller, yağda çözünen vitaminler ve diğer maddeler oluştururlar [10]. Yağ asitlerinin gliserinle esterleşmesi aşağıdaki formülde gösterildiği gibidir.



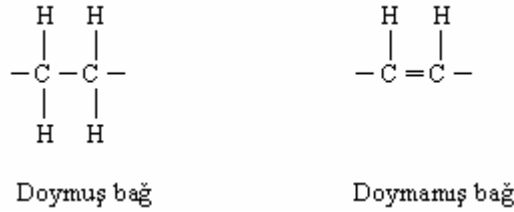
Yağların fiziksel ve kimyasal özelliklerini içerdikleri yağ asitlerinin kompozisyonu belirlemektedir. Yağı meydana getiren öğelerden gliserol bütün yağ bitkilerinde aynı

iken yağı oluşturan diğer unsur olan yağ asitleri, her bir yağ bitkisinde farklı bir kompozisyonda bulunmaktadır [11]. İçerdikleri yağ asitleri kompozisyonu yağın kullanım alanlarını belirlemektedir. Yağ asidi yapısında karboksil grubu (- COOH) taşıyan düz bir hidrokarbon zinciri olup yağın en önemli ögesidir. Şekil 2.1’de bir yağ asidinin genel formülü görülmektedir. Yağlarda hakim yağ asitleri çift karbon atomu ve bir karboksil grubu içerirler [12]. Yağ asitleri hidrokarbon zincirinde karbon sayısı, karbon atomları arasında çift bağ bulunup bulunmaması, çift bağ varsa yeri ve sayısı gibi özellikler bakımından birbirinden ayrılırlar [13].



Şekil 2.1. Bir yağ asidinin genel formülü

Doğal yağlarda bulunan yağ asitleri genelde düz zincir türevleri olup doymuş ve doymamış yağ asitleri olarak iki şekilde sınıflandırılır. Şekil 2.2’de doymuş ve doymamış bağlar görülmektedir.



Şekil 2.2. Doymuş ve doymamış yağ asidi zincirinde C atomları

Doymuş yağ asitleri karbon – karbon atomları arasında tek bir kovalent bağdan (-C-C-) oluşan ve oda sıcaklığında genellikle katı olan yağ asitleridir [12]. Bu yağ asitlerince zengin olan yağlara da doymuş yağlar denir. Laurik asit (C12:0), Miristik asit (C14:0), Palmitik asit (C16:0), Stearik asit (C18:0), Araşidik asit (C20:0) ve Beherik asit (C22:0) bitkisel yağlarda bulunan en önemli doymuş yağ asitleridir.

Karbon zinciri üzerinde çeşitli konumlarda karbon-karbon arasında bir veya daha fazla kovalent çift bağ içeren yağ asitleri doymamış yağ asitleri olarak adlandırılır. Bu yağ asitlerince zengin olan yağlara da doymamış yağlar denir [12].

Yapılarında bir çift bağ içeren yağ asitleri tekli doymamış yağ asitleridir ve bu grubun en önemli üyeleri palmitoleik asit (C16:1) ile oleik asittir (C18:1). Oleik asit bugüne değin bilinen bütün doğal yağların yapısında yer almıştır [10]. Birden fazla çift bağ içeren yağ asitleri ise çoklu doymamış yağ asitleri olarak adlandırılır. Linoleik asit (C18:2), Linolenik asit (C18:3), Araşhidonik asit (C20:4), Eikosapentaenoik asitler (C22:5) çoklu doymamış yağ asitlerinin en önemlileridir.

2.1.1. Yağ asitleri kompozisyonuna etki eden faktörler

Her yağ bitkisinin kendine özgü olan yağ asitleri kompozisyonu sabit olmayıp bir çok faktöre bağlı olarak değişmektedir. Bu yüzden yağ bitkilerinin yağ asitleri kompozisyonunda hangi koşullarda nasıl bir değişim meydana geleceğinin bilinmesi yağ kalitesi açısından önemli olmaktadır. Aynı zamanda yağ asitlerinin miktarı ve tipi yağın kullanım şeklini belirlemektedir.

Yağ asitleri sentezi genetik, ekolojik, morfolojik, fizyolojik ve kültürel uygulamalara bağlı olarak değişmektedir [11]. Ekolojik faktörler arasında en önemlileri sıcaklık, enlem derecesi, ekim zamanı, kuraklık ve toprak özellikleridir. Bu faktörler bazı bitkiler üzerinde yoğun etki gösterirken bazılarında da etki göstermemişlerdir. Bu temel faktörlerin farklı bitkiler üzerindeki etkilerini gösteren bazı örnekler şunlardır.

Yağ asidi kompozisyonu üzerinde sıcaklık etkisinin en iyi görüldüğü bitki aspirdir. Tohum olgunlaşması sırasındaki sıcaklık artışları linoleik asit içeriğini azaltırken oleik, palmitik ve stearik asit içeriğini azaltmaktadır [14]. Pritchard ve ark, [15] tarafından yapılan çalışmada kolzada yağ asidi kompozisyonunun bölgelere ve yıllara göre değiştiği görülmüştür. Oleik asit içeriği % 0.4-60.3 arasında değişirken düşük sıcaklıklar ve az yağışlar oleik asit içeriğini azaltmıştır.

Alpaslan ve Gündüz, [16] tarafından yapılan çalışmada Türkiye de üretimi yapılan bazı ayçiçeği varyetelerinde tohum doldurma esnasında sıcaklığın yağ kalitesini etkileyen en önemli faktör olduğu görülmüştür. Linoleik asit ayçiçeği tohum gelişiminin tüm aşamalarında yağın ana bileşenini teşkil etmektedir ve elverişli sıcaklık koşulları altında fizyolojik olgunlukta döllenen sonra bu oran % 50'den

% 70'e kadar artarken özellikle yüksek gece sıcaklıklarda linoleik asit yüzdesinde belirgin bir azalma saptanmıştır.

Farklı enlem kuşaklarında yer alan ekolojik bölgeler arasında yağ asitleri dağılımı bakımından önemli farklılıklar bulunmuştur. Güney enlemlerine doğru inildikçe artan sıcaklıklar, bitkileri linoleik asitten çok oleik asit sentezine teşvik etmektedir. Baydar ve Turgut, [17] tarafından Türkiyenin farklı ekolojik bölgelerinde yetiştirilen susam populasyonlarının yağ asitleri dağılımları incelendiğinde kuzey enlemlerinden güney enlemlerine doğru inildikçe susamda stearik ve oleik asit oranları artarken palmitik ve linoleik asit oranlarının azaldığı görülmüştür. Kolzada yağ asitleri bileşimi genetik olarak belirlenmesine rağmen çevre koşullarıyla değişmektedir. Soğuk iklim koşullarında ve yüksek enlemlerde daha çok doymamış yağ asitleri oluşmaktadır [18].

Green ve Marshall, [19] incelediği 214 keten varyetesinde hem varyeteler arasında hemde varyetelerin kendi içlerinde yağ içeriği ve yağ asitleri kompozisyonu bakımından önemli farklılıklar belirlemiştir. Araştırmada varyeteler arasında oleik asit içeriği % 13.3–25.2, linoleik asit içeriği % 45.5–64.2 arasında değişmiştir.

Cazzato ve ark, [20] İtalyada 16 aspir çeşidi ve hattını inceleyerek aspride Montola 2001 çeşidinin yüksek oleik asit Morlin çeşidinin ise yüksek linoleik asit içerdiğini tespit etmiştir. Montola 2001 aspir çeşidinde % 39.7 yağ, % 11.4 linoleik asit, % 81.1 oleik asit bulunurken Morlin aspir çeşidinde bu oranlar % 40.8 yağ, % 80.8 linoleik asit, % 8.5 oleik asit saptanmıştır.

Yağ asidi kompozisyonunu toprak özellikleri de etkilemektedir. Tuzlu toprak şartlarında bazı keten çeşitlerinde tuzluluk seviyesinin artmasıyla yağ içeriği ve verimde azalma olmuştur. Ayrıca ketende önemli bir yağ asidi olan linolenik asit tuzluluk seviyesinin artmasıyla birlikte artmıştır [19].

Yağ asitleri kompozisyonu üzerinde ekolojik ve fizyolojik faktörlerden başka morfolojik faktörlerde etkili olmaktadır. Örneğin Baydar [17] tarafından susam ve haşhaş üzerinde yapılan çalışmada farklı tohum rengi ile yağ asitleri kompozisyonu

arasında belirgin ilişkiler saptanmıştır. Susam ve haşhaş tohumlarında koyu renklilikten açık renkliliğe doğru gidildikçe düzenli olarak palmitik ve linoleik asit oranları artarken stearik ve oleik asit oranları azalmıştır.

Bunun yanısıra tek bir bitkinin her bir meyvesinde hatta her bir meyvenin farklı pozisyonlarındaki tohumlarında farklı bir yağ asidi oranıyla karşılaşılabilir. Baydar [21] tarafından ayçiçeği üzerinde yapılan araştırmada tabla kenarından merkeze doğru gidildikçe tohumlarda düzenli olarak linoleik asit azalırken oleik asit artmaktadır. Yine ayçiçeğinde erken çiçeklenen tablalar geç çiçeklenen tablalara göre daha yüksek oleik asit, daha düşük linoleik asit içermektedir. Benzer olarak Turgut [22] tarafından susam üzerinde yapılan araştırmada merkezi kapsüllerin lateral kapsüllere göre yüksek palmitik ve oleik asit fakat daha düşük stearik, linoleik ve araşhidik asit içerdiği ayrıca alt kapsüllerden üst kapsüllere doğru gidildikçe oleik asit oranı azalırken linoleik ve palmitik asit oranının arttığı belirlenmiştir.

2.1.2. Yağlı tohumlardan yağ üretim teknikleri

Yağlı tohumların içerdiği yağı sızdırmak üzere uygulanan tüm işlemlerin amacı yağın kalitesinde önemli bir kayba neden olmaksızın, yağ verimini yükseltmektir. Uygulanan hazırlık işlemleri sırasında bir yandan tohum kitlesi içinde yağ kalite ve miktarında kayba neden olabilecek yabancı maddeler uzaklaştırılırken diğer yandan da tohumun yağ sızdırılmasına karşı gösterdiği direnç olabildiğince küçültülmeye çalışılmaktadır [12]. Yağlı tohumlardan yağın sızdırılmasında temel olarak presleme ve ekstraksiyon tekniği kullanılmaktadır [23]. Bünyelerindeki yağın sızdırılması için yapısal farklılıkları da göz önüne alınarak yağlı tohumların sırasıyla şu aşamalardan geçmeleri gerekmektedir.

İlk aşama yağlı tohumların temizlenmesidir. Yağ hammaddelerinin temizlenmesi dendiğinde ağırlıklı olarak katı yabancı maddelerin uzaklaştırılması anlaşılır. Bundan sonraki aşamada yağlı tohumlar irilik farkına göre ayırma işlemine tabi tutulur.

Daha sonraki aşamada yağlı tohumlar kabuklarından ayrılırlar. Tohum kabukları yağ içermediklerinden serbest hale gelen kabukların özellikle dış yüzeylerinin iç dane ile temas etmesi halinde kolaylıkla iç daneden yağ emerler [24].

Büyük miktarda tohum işlendiğinde çeşide göre tohum kabuk oranının % 20-40 arasında değiştiği düşünülürse bu şekilde önemli miktarda yağ kaybedilebilir. Ayrıca tohum kabukları yağın görünüş, renk, tad ve kokusunu bozan maddeler içermektedirler. Kabuk uzaklaştırma ile hayvan yemi olarak kullanılan küspe kalitesinde artış sağlanmaktadır.

Ayırma işleminden sonra yağlı tohumlara boyut küçültme (ufaltma) işlemi uygulanmalıdır. Bu işlemin temel amacı yağ verimini artırmaktır. Boyut küçültme sonucunda yağ hammaddelerine şu nitelikler kazandırılabilir [23]:

- İşlenen materyalde tohum yüzeyini saran zarın yanında daneyi oluşturan dokularında parçalanması sağlanır.
- Protoplazması içinde yağı hapsetmiş olan hücrelerin çok büyük bir kısmında hücre zarlarının parçalanması sağlanarak yağın sızdırılması kolaylaştırılır.
- Materyale uygulanan ezme veya öğütme işlemleri ile yağın materyalden sızdırılmasını sağlayan toplam yüzey alanı büyümektedir.
- Boyut küçültme işlemi sonucu, materyaldeki yağ dışı unsurların yağın sızdırılmasına karşı gösterdiği toplam dirençte önemli derecede düşürülmüş olur.

Öğütme farklı devir sayılarında, kuru veya sıvı ortamlarda gerçekleştirilebilmektedir. Boyut küçültme işlemi işlenen materyalde oluşan hakim partikül büyüklüğü yönünden incelendiğinde Tablo 2.1'de görüldüğü şekilde isimlendirilmektedir.

Tablo 2.1. Boyut küçültme işleminin üründeki partikül büyüklüğüne göre isimlendirilmesi [13]

| İşlemin adı | Partikül Büyüklüğü | Elde Edilen Ürünün Adı |
|-----------------|--------------------|------------------------|
| Kırma | >50mm | İri kırma |
| Kırma | 5 – 50mm | İnce kırma |
| Pulcuk | 0,5 – 5mm | İrmik |
| İnce öğütme | 50 – 500 μ m | Un |
| Çok ince öğütme | 5 – 50 μ m | Pudra |
| Koloidal öğütme | <5 μ m | Kolloid |

Yağlı tohumlarda boyut küçültme işlemi yapılırken tohumun yapısı ve iriliği yanında yağ sızdırmada yararlanılacak teknik ve kullanılacak cihazlar dikkate alınmalıdır [24]. Yağlı tohumlardan yağ sızdırılmasında farklı teknikler geliştirilmiş olsa da sanayide verimli bir şekilde kullanılanların sayısı oldukça azdır. Temel işlemler açısından bakıldığında sızdırma, katı fazdan sıvı fazın ayrılması işlemi olarak tanımlanabilir.

Yağlı tohumlardan sanayi boyutunda yağ elde edilmesi söz konusu olduğunda, ‘presleme’, ‘ekstraksiyon’ ya da bunların kombine edildiği ‘prepresyon-ekstraksiyon’ tekniklerinden birinden yararlanılır [25].

2.1.2.1. Presleme tekniği

Genel olarak katı ve sıvı fazlardan oluşan bir materyaldeki sıvı fazın sızdırılmasında yararlanılan en eski tekniktir ve basınç altında filtrasyon olarak tanımlanabilir [12]. Farklı pres çeşitlerinin kullanıldığı bu tekniğin temelini hammaddedeki yağın basınç altında tohum dışına sızdırılması oluşturmaktadır. Presleme sırasında sıvı faz çıkışını ve işlem verimliliğini olumsuz yönde etkilemesi sebebiyle viskozite önem taşımaktadır.

Bunun yanısıra preslemede verimi olumsuz yönde etkileyen faktörlerden birisi de, materyalin katı kitlesinde oluşturulan kapillar kanalların uzunluğudur yani sıvı fazın kitleden dışarı sızmak için kat etmek zorunda olduğu yolun uzunluğudur. Genel bir uygulama olarak preslerde ezilecek olan materyal olabildiğince ince katmanlar halinde prese verilmektedir.

2.1.2.2. Ekstraksiyon tekniği

Yağlı hammaddelerdeki ham yağın alınması detaylı bir çalışmayı gerektirse de yağ eldesinde en etkin ve verimli teknik yağ çözücülerin kullanıldığı ekstraksiyon tekniğidir. Bu teknikte, yağla sonsuz oranda karışım oluşturabilen solventlerin kullanılması ile hammaddelerdeki yağın istenen ölçüde ekstrakte edilmesine olanak verilmektedir. Kısaca ekstraksiyon işlemi, taşıyıcı olarak tanımlanan katı veya sıvı bir materyalden sızdırılmak istenen bileşenin, uygun seçicilikteki bir solvent yardımı ile birlikte olduğu diğer maddelerden ayrılması olarak tanımlanabilir [23]. Bunun dışında özellikle katı-sıvı ekstraksiyonu söz konusu olduğunda işlenecek materyalin özellikleri, ekstraksiyon için hazırlanış şekli, işlemde kullanılan ekstraktörün tip ve özellikleri, işlem süresi, işlem sıcaklığı gibi parametreler verimlilik açısından önemlidir.

Ekstraksiyon hızı üzerinde temel olarak iki faktörün önemli etkisi vardır. Bu faktörler sıcaklık ve boyut küçültmedir. Ekstraksiyon işlemlerinde kullanılan solventin ve ortamın sıcaklığı yalnızca ekstraksiyon hızını değil aynı zamanda elde edilen ekstraktın bileşimini ve özelliklerini de büyük ölçüde etkilemektedir [12]. Solvent viskozitesi ile ekstraktı oluşturan bileşenlere ait akış ve çözünme hızları da sıcaklığa bağlı olarak önemli derecede değişmektedir.

Temel olarak ekstraksiyon işlemi, temaslı denge sistemini esas alan kütle aktarımı olarak tanımlanır. Herhangi bir materyalden istenen bir komponentin solvent yardımıyla alınmasında en temel koşul, solvent ile ekstraktı içeren materyalin, mümkün olan en geniş yüzeyde temasa geçmesini sağlamaktır. Bu sebeple de ekstraksiyon yolu ile işlenecek bir materyalin boyutunun küçültülmesi bir zorunluluktur. Materyal ne kadar küçük parçalara bölünürse birim hacme düşen

yüzeý alanı o oranda artmaktadır. Boyut küçültürken unsu partikül miktarının artışı ekstraksiyon verimini olumsuz yönde etkiler. Fakat bunun miktarı için bir sınır değeri getirilememiştir.

Bir materyalin boyutunu küçültmek için kesme, dövme, ezme veya rendeleme gibi işlemler uygulanabilir. Burada materyalin nem içeriği yanında oluşan taneciğin şekli ve çapı ekstraksiyon hızını etkilemektedir. Örneğin küspede % 1 oranında yağ kalmasını hedefleyen bir çalışmada tanecik çapı 0.33 mm'den 0.25 mm'ye düşürüldüğünde, ekstraksiyon için geçen sürenin 57 dakikadan 21 dakikaya düştüğü görülmüştür [13]. Yine soya ezmesi ile yapılan bir çalışma da küspede kalan yağ miktarını % 0.01 oranında tutmak için 0.55 mm'den 0.2 mm'ye düşürülen tanecik çapı ile ekstraksiyon süresi 65 dakikadan 5 dakikaya düşerek yaklaşık 13 kat kısalmıştır [23]. Bununla birlikte materyalin ufaltılmadan önce kısa bir süre ısıtma işleminden geçirilmesi oluşan granüllerin dayanıklılığını artırırken, unsu partikül miktarını azaltmaktadır.

Ekstraksiyon işleminden yararlanarak bir hammaddeden yağın alınmasında kullanılan sıvılar, çözücü (solvent) ve ayrılan madde ise ekstrakt olarak adlandırılır. Ekstraksiyon işlemine giren hammaddenin içerdiği ve solventte çözünmeyen tüm yağ dışı unsurlara da inert katı denir. Yağlı tohumlardaki yağın ekstraksiyon tekniği ile sızdırılmasında kullanılan solventin yağı çözme gücü yanında viskozitesi de işlemin başarısını ve hızını belirleyen önemli faktörlerdendir. İşlem sırasında sıcaklığın yükselmesi ekstrakte edilecek maddenin difüzyon ve çözünürlüğünü artırırken çözücünün viskozitesini düşürmektedir. Bu nedenle ekstraksiyon işlemi genellikle, işlemde kullanılan solvente ait kaynama noktasının hemen altındaki bir sıcaklıkta yapılmaktadır.

Yağ sanayinin de kullanılacak solventlerde temel bazı özelliklerin bulunması istenir. Seçilecek solvent ekstrakte edilecek yağa karşı iyi bir çözücülük göstermeli ve yağ dışı unsurları çözmemeli, ekstrakte edilen yağ ile hammaddenin diğer bileşenleri kimyasal bir tepkime vermemeli, gerek işçi sağlığı gerekse yağ ve küspe kalitesi açısından solventin ve buharının toksik olmaması gereklidir. Ayrıca çözücülerin işletme ekonomisi açısından fiyatları ucuz olmalı ve kolaylıkla temin edilebilmelidir.

Sayılan bu özelliklerin tümüne sahip ideal bir solvent bulmak günümüz koşullarında mümkün değildir.

1900'lü yıllardan bu yana parafin ya da nafta denilen alifatik hidrokarbon fraksiyonlarından, n-pentandan n-heptana ($C_{15}H_{12}$ - C_7H_{16}) kadar dar bir aralıkta olan solventler, bitkisel ve hayvansal hammaddelerden yağların ekstrakte edilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır [25]. Bu grupta yer alan ve en sık kullanılan hidrokarbonlardan n-pentan, n-hekzan ve n-heptana ait bazı önemli fiziksel özellikler Tablo 2.2'de yer almaktadır.

Tablo 2.2. Yağ ekstraksiyonunda solvent olarak kullanılan pentan, hekzan ve heptana ait fiziksel özellikler [23]

| Hidrokarbonun fiziksel özellikleri | n-pentan | n-hekzan | n-heptan |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|
| Patlama sıcaklığı (°C) | 309 | 247 | 233 |
| Alev alma sıcaklığı (°C) | -40 | -22 | -0,5 |
| Ergime noktası (°C) | -130 | -94 | -91 |
| Kaynama noktası (°C) | 38 | 68 | 98 |
| Isınma ısısı (kalori) | 0,631 | 0,664 | 0,688 |
| Yoğunluk (Suya göre 15°C'de)(g/cm ³) | 0,4 | 0,4 | 0,49 |
| Yoğunluk (Havaya göre) | 2,49 | 2,975 | 3,459 |

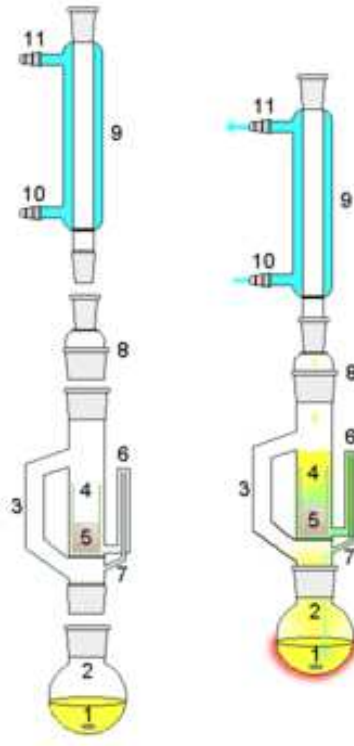
Yağ ekstraksiyonunda kullanılan hidrokarbonların olabildiğince saf olması istenir. İşletmelerde uygulama esnasında belirli bir miktar solvent kaybı olmaktadır. Bunun başlıca nedeni solvent bileşiminde yer alan ve buharları hava ile karışım oluşturduktan sonra kondense edilemeyen bileşenlerin varlığıdır. Solventler arasında en yaygın olarak kullanılan n-hekzanın saflığı % 45-90 arasında değişmektedir. Günümüzde ekstraksiyon mekanizmasını açıklayan tüm araştırmacılar tarafından kabul edilmiş bir kuram yoktur.

Ekstraksiyon işleminde önemli olan noktalardan biri de ekstraksiyona etki eden faktörlerin bilinmesidir. Bu faktörler başta sıcaklık olmak üzere, tohumun ekstraksiyon için hazırlanış şekli ve ekstraksiyon işleminin uygulanması sırasında tohumun içerdiği nem oranıdır.

Laboratuvar çalışmalarında uzun yıllar boyunca geleneksel ekstraksiyon yöntemleri kullanılmıştır. Günümüzde artık bilinen en eski ekstraksiyon yöntemi olan soxhlet ekstraksiyonunun yanı sıra ultrasonik, mikrodalga ve süperkritik akışkan ekstraksiyonu yöntemleri kullanılmaktadır.

2.1.2.2.1. Soxhlet ekstraksiyonu

Soxhlet ekstraksiyonu (SE) analitik kimyada 100 yılı aşkın süredir kullanılmaktadır. Soxhlet ekstraktörü 1879 yılında Franz von Soxhlet tarafından katı bir materyalden yağın ekstraksiyonu için geliştirilmiştir. Şekil 2.3’de soxhlet ekstraktörüne ait şematik şekil görülmektedir.



Şekil 2.3. Soxhlet ekstraktörünün şematik şekli [26]

Soxhlet ekstraktörünün temel çalışma prensibi şu şekildedir. Ekstrakte edilmek istenen katı numune (5) gözenekli malzemeden imal edilmiş yüksük (4) kısmına koyulur. Cam balon (1) içindeki solvent ısıtılmaktadır. Buharlaşarak distilasyon yolunu (3) izleyen solvent kondensere (9) ulaşır ve burada yoğunlaşır. Yoğunlaşarak sıvı faza geçen solvent numunenin üzerine gelir, yüksük kısmı tamamen dolduğunda sifon (6) tarafından otomatik olarak boşaltılır. Belirli bir süre numune ile muamele

edildikten sonra (ekstraksiyon çevrimi tamamlanınca) solvent-yağ karışımı cam balona (1) gelir. Bu işlem ekstraksiyon işlemi tamamlanana kadar defalarca tekrarlanır. Genel olarak saatte 4-6 çevrim yapılarak ekstraksiyon işlemi 6-24 saat arasında tamamlanır [25]. Bu yöntemde ortalama solvent kullanımı 300 ml/numune olarak gerçekleştirildiği için numune başına işlem maliyeti oldukça yüksektir.

2.1.2.2.2. Süperkritik akışkan ekstraksiyonu

Süperkritik akışkan süreçleri bilimsel ve teknolojik açıdan hızla gelişen bir alan haline gelmiştir. Son yıllarda Almanya başta olmak üzere USA ve Japonyada bu konuyla ilgili yoğun araştırmalar yapılmaktadır.

Çözünürlüğünün ayarlanabilir olmasından dolayı süperkritik akışkanlar, (başta süperkritik-karbondioksit olmak üzere) ayırma ve saflaştırma, kromatografi, biyoteknoloji, yağların modifikasyonu, suların arıtılması gibi pek çok değişik uygulama alanına sahiptirler [27]. Özellikle doğal ürünlerin süperkritik akışkan kullanılarak ekstrakte edilmesinde son 20 yıl içinde ümit verici sonuçlar alınmıştır. Bunların içerisinde bitki tohumlarından yağ ekstraksiyonu da bulunmaktadır.

Saf bir maddenin kritik sıcaklığının ve basıncının üstünde bulunan alana süperkritik akış bölgesi denir. Fizikokimyasal özellikleri (yoğunluk, viskozite vb) basınç ve sıcaklıklarının değiştirilmesiyle süperkritik akışkanlar gaz benzeri özelliklerinden sıvı benzeri özelliklere dönüşmektedir [28]. CO₂, kolay bulunması, ucuz olması, zehirleyici ve yanıcı olmaması gibi özelliklerinden dolayı en çok tercih edilen akışkandır. Gıda ve farmakolojik uygulamalarda geleneksel organik çözücülere alternatif olarak düşünülmektedir. CO₂ çevre sıcaklığına yakın bir sıcaklık (31.2 °C) ve 73.8 bar basınçta kritik hale ulaşır. Süperkritik akışkanların sıvılardan daha düşük viskozite ve daha yüksek difüzyon özelliğine sahip olması, yüksek ayırma verimliliğine sahip olduklarının göstergesidir [29].

Süperkritik akışkan bir katının veya sıvının ekstraksiyonunda kütle aktarım hızını artırıcı bir rol oynarken aynı zamanda süperkritik akışkanların yüzey geriliminin sıfır olması mikro gözenekli yapılar içine kolaylıkla difüze olmalarını sağlarken aynı

zamanda ekstraksiyon işleminin süresini de kısaltır. Süperkritik akışkan yoğunluğu dolayısıyla çözme gücü basınç ve sıcaklıkla ayarlanabildiği için ekstraksiyon işlemi daha yüksek verimle sonuçlanır [26].

Süreç ekstraksiyon ve ayırma olmak üzere iki temel aşamadan oluşur. Ekstraksiyon aşamasında çözücü ekstraksiyon kolonu içerisinden akarken çözünen bileşenleri ekstrakte eder, kolondan çıkan çözelti ayırıcıda düşük basınca genişletilir, böylece çözücü ve çözünen birbirinden ayrılır. Geri kazanılan çözücü tekrar sisteme geri beslenir. İşlem sonunda ortamda atık çözücü olmaması yüksek kalitede ürün eldesini sağlar. İşletme maliyeti düşüktür, pilot ve endüstriyel olmak üzere farklı ölçeklerde çalışılabilir [30].

Katı maddeler kurutulup öğütüldükten sonra ekstraksiyon kolonu içerisine sabit bir yatak oluşturacak şekilde yerleştirilir. Kolon çözücü ile basıçlandırılır ve belli süre beklenir (statik ekstraksiyon). Daha sonra kolondan belli basınçta ve akış hızında çözücü geçirilir (dinamik ekstraksiyon). Kolon çıkışında basıncın düşürülmesiyle çözme gücünü kaybeden çözücü ve içinde çözülmüş olan katı birbirinden ayrılır [31]. Gıda maddeleri içindeki yağ ve aroma bu şekilde ayrılabilir.

Yöntemin dezavantajları, basınca dayanıklı malzemelerin pahalı oluşu, yüksek basınçta çalışan tesislerin bakım ve onarım giderlerinin yüksek oluşu, işletmenin emniyet önlemlerinin üst düzeyde alınması gerekliliğidir. Fakat yöntemin özellikle çevre kirliliği yaratmaması, düşük sıcaklıkta çalışılması ve dolayısıyla düşük enerji ihtiyacı, kolay ve bol bulunan solventlerle çalışılması gibi avantajlı yönleriyle gelecekte birçok uygulamada yer alması beklenmektedir [28]. Kaynaklarda süperkritik akışkan kullanılarak gerçekleştirilen ekstraksiyona ilişkin çalışmalardan bazıları şunlardır:

Akgün ve Akgün, [32] yaptığı çalışmada süperkritik CO₂ ortamında Senso cinsi üzüm çekirdeğinden yağ ekstraksiyonunu amaçlamıştır. Bunun için 70 g üzüm çekirdeği öğütülmeden hafifçe kırılarak saf CO₂ ortamında 100-120 bar basınç ve 40-50 °C sıcaklıkta 1-4 saat süresince ekstrakte edilmiştir. Sonuçta az miktarda yağ elde edildiği için ekstraksiyon süresini uzatmak yerine ortama metanol, etanol, hekzan

gibi çözücüler ilave edilmiştir. Bunun sonucunda çok kısa sürede yağların ekstrakte edildiği görülmüştür. Hekzan 30 dakikada kesikli sistemde yüksek oranda yağ çıkışına izin verirken maksimum yağ verimine % 30 metanol ilavesiyle ulaşılmıştır. Yapılan analiz sonucunda kaynaklarda belirtildiği gibi üzüm çekirdeği yağının doymamış yağ asidi içeriğinin % 70 linoleik asit olduğu tespit edilmiştir.

Bhupesh ve ark, [33] domates çekirdeğinden yağ ekstrakte etmek için süperkritik karbondioksit yöntemini kullanmıştır. 313-343 K sıcaklık aralığında ve 10.8-24.5 MPa basınç değişiminde uygulamalar gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon oranı basınç artışıyla artarken sıcaklık artışıyla düşmüştür. Ekstrakte edilen domates çekirdeği yağının yağ asidi kompozisyonu soyaya benzer bulunmuştur.

2.1.2.2.3. Ultrasonik ekstraksiyon

Ultrasonik ekstraksiyonda (UE) düşük frekanslı ses dalgaları üretmek için mekanik enerji kullanılır. Numuneler solvent ile birlikte paslanmaz çelik gövdeli ultrasonik banyoya konurlar ve burada 2-3 dakika ultrasonik titreşime maruz bırakılırlar. Daha sonra vakum filtrasyon ya da santrifüj kullanılarak ekstrakte edilecek olan kısım ayrıştırılır. Bu yöntemde ekstraksiyon zamanının kısa olmasının yanı sıra ekstraksiyon sıcaklığı da düşüktür. Oda sıcaklığında çalışıldığı için sistemin enerji giderleri düşüktür [34]. Kaynaklarda rezene, çivit otu, kuşburnu, ayçiçeği ve soya fasulyesinden ultrasonik ekstraksiyonla yağ elde edildiği görülmektedir [35,36].

Stanisavljevic ve ark, [37] yaptığı çalışmada farklı sıcaklıklarda, farklı tohum-solvent karışım oranlarında n-hekzan ve petrol eteri solventlerini kullanarak tütün tohumundan (TT), UE ile yağ elde etmiştir. Ekstraksiyon işleminden önce TT 105 °C'de kurutulup elektrikli değirmende öğütüldükten sonra elenerek küçük (< 0.4 mm), orta (0.4-0.5 mm) ve büyük (0.5-0.63 mm) olarak üç ayrı partikül büyüklüğünde sınıflandırılmıştır. Denemeler hem UE hemde SE ile gerçekleştirilmiştir. SE'da 10 g öğütülmüş tohum ve 100 ml solvent soxhlet cihazına konulup 90 dakika süreyle 6 ekstraksiyon çevrimi yaptırılarak uygulama gerçekleştirilmiştir. Ekstrakte edilen sıvı dönel vakum evaporatöründe 50 °C'de buharlaştırmaya tabi tutulup yağ ve solvent ayrıştırılmıştır. UE'da ise öğütülmüş 5 g

TT 100 ml solvent 1:3, 1:5, 1:10 g/ml'lik farklı tohum-solvent oranlarında karıştırılıp erlenmayer şişesine konulmuştur. Ultrasonik yıkama banyosu 1/3 oranında yaklaşık 2.5 lt distile suyla doldurulduktan sonra erlenmayer şişesi banyoya konulmuş ve 40 kHz frekansta 2.5, 5, 10, 20, 40 ve 60 dakika süreyle ultrasonik titreşime maruz bırakılmıştır. Yağ ekstraksiyonu 25 °C, 40 °C ve solventin kaynama sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Ultrasonik yıkama banyosu sıcaklığı termostatla (± 0.1 °C) kontrol edilip istenen seviyede tutulmuştur. Ekstraksiyon çevrimi sonunda sıvı ekstrakt, katı kalıntı kısmından vakum filtrasyonla ayrılmış, küspe kısmı iki kez 20 ml solventle yıkanmıştır. Filtre edilen kısım toplanıp dönel vakum evaporatörde 50 °C'de solvent buharlaştırılıp yağ elde edilmiştir.

Solvent olarak n-hekzanın kullanıldığı 1:3 g/ml tohum-solvent karışım oranında 25 °C'de ve 20 dakikalık ekstraksiyon süresinde UE ile ekstrakte edilen tütün tohumu yağı (TTY) fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi için analiz ettirilmiştir. Analiz sonucunda TTY'nın yoğunluğu 923 kg/m^3 , 20 °C'deki viskozitesi 93.3 mPas, asit değeri 36.6 mgKOH/g yağ olarak bulunmuştur. Öğütülmemiş TT kullanıldığında yağ oranı n-hekzan ve petrol eterinde sırasıyla % 3.1 ve % 2.9'da kalırken tohum öğütüldüğünde bu oranlar % 31.1 ve % 27.8 olmuştur. Tohumların partikül büyüklüğü göz önüne alındığında en yüksek yağ verimine 0.4-0.5 mm partikül büyüklüğünde ve n-hekzan solventiyle çalışıldığında ulaşılmıştır. Tohumun yağ içeriği onun anatomisiyle ve yetiştiği çevredeki koşullarla ilgilidir. TT'da yağın asıl büyük miktarı tohumun endosperm kısmında ve az bir miktarı da embriyoda bulunmaktadır. Koruyucu görev yapan tohum kabuklarında yağ bulunmamaktadır [37].

Yapılan çalışmanın sonucunda ekstraksiyon işlemi öncesinde tohumlar öğütüldüğünde, ekstraksiyon sıcaklığı artırılırken tohum-solvent oranı düşürüldüğünde ekstrakte edilen yağ miktarında artış sağlanmıştır. Yağ ekstraksiyonunda n-hekzanın petrol eterinden daha etkili olduğu saptanmıştır. n-hekzan petrol eterine göre daha az uçucu ve daha az yanıcıdır. TTY eldesinde UE, SE'a göre daha verimsiz kalmıştır. Fakat UE ile 20 dakika gibi kısa sürede ve 25 °C gibi düşük sıcaklıklarda yüksek miktarlarda yağ elde edilirken soxhlette bu süre 90 dakikaya çıkmıştır [37].

Pordesimo ve Weiss, [38] soya ile yaptığı çalışmada % 11 nem içeriğine sahip soyayı öğütüp elekten geçirerek 4 mm'lik üniform boyuta getirmiştir. Öğütülmüş 100 g soyaya 150 ml hekzan ilave edilip bu karışım 0.1-40 W/cm² yoğunluk aralığında 25 °C sıcaklıkta 0.5, 1 ve 2 saat süreyle ultrasonik banyoda tutulmuştur.

Denemede aynı süreler için kontrol grupları da oluşturulmuştur. İşlem süresi 0.5 saatten 4 saate çıkınca elde edilen yağ miktarında da artış olmuştur. Maksimum verime 40 W/cm² yoğunluk ve 2 saatlik işlem süresinde 7.41 g'lık ürün ile ulaşılmıştır. Sıcaklık 25 °C'den 50 °C'ye çıkarıldığında maksimum ürünü elde etme süresi 2 saatten 1.5 saate düşmüştür. Ultrasonik uygulama ile kontrol grupları arasında elde edilen yağın yağ asidi profilinde farklılık olmamıştır.

2.1.2.2.4. Mikrodalga destekli ekstraksiyon

Mikrodalgalar, elektromanyetik dalgalar olup ısı dipol hareketliliği ve iyon yer değiştirmesi sonucunda oluşmaktadırlar. Gıda içerisindeki polar moleküller elektrik alanıyla karşılaştığında bu alan boyunca dizilmeye çalışırlar. Mikrodalga alanının polarlığı saniyede milyon kere değiştiği için polar moleküller her seferinde hareket yönlerini değiştirirler ve bunun sonucu olarak kinetik enerji açığa çıkarak ısı oluşur [39]. Mikrodalga enerjisi inorganik kimyada metal analizinde kullanılırken son dönemlerde organik bileşiklerin ekstraksiyonundada başarıyla kullanılmaktadır. Mikrodalga tekniğinin gelişmesinde hızlı, güvenilir ve ucuz bir metod olması etkili olmuştur [40].

Mikrodalga destekli ekstraksiyon prosesinde katı numune-solvent karışımı sıcaklık kontrollü şartlar altında kapalı sistemde mikrodalga enerjisine maruz bırakılır. Sistemde sıcaklık solventin kaynama noktasının üzerinde seçilirken nonpolar solventler tercih edilir. Çok güçlü mikrodalga emici bir madde olan Weflon'nun işlem sırasında mikrodalga kolonunda olması istenir. Saf hekzan kullanılarak 70 °C'de 15 dakika süren ekstraksiyon işlemi Weflon ilavesiyle 115 °C'lik ekstraksiyon sıcaklığında ekstraksiyon süresini 1 dakikaya indirmiştir [41]. Tablo 2.3'de farklı ekstraksiyon çeşitlerinin karşılaştırılması yer almaktadır.

Tablo 2.3. Ekstraksiyon çeşitlerinin mukayesesi [42]

| EKSTRAKSİYON ÇEŞİTLERİ | | | | |
|------------------------|-----------------|---------------|---------------|----------------------|
| | SOXHLET | ULTRASONİK | MİKRODALGA | SÜPER KRİTİK AKIŞKAN |
| Numune ağırlığı (gram) | 5.00-10.00 | 5.00-30.00 | 0.50-1.00 | 1.00-10.00 |
| Solvent | ** | ** | Hekzan/Etanol | CO ₂ |
| Solvent hacmi (mL) | >300.00 | 300.00 | 10.00-20.00 | 5.00-25.00 |
| Kolon hacmi (mL) | 500.00-1000.00 | 500.00 | <100.00 | 5.00-25.00 |
| Sıcaklık (°C) | Kaynama noktası | Oda sıcaklığı | 40, 70, 100 | 50, 200 |
| Zaman | 16 saat | 30dakika | 30-45 saniye | 30-60 dakika |
| Basınç (atm.) | Yerel basınç | Yerel basınç | 1.0-5.0 | 150.0-650.0 |
| Enerji tüketimi | 1.00 | 0.05 | 0.05 | 0.25 |

* Numunenin çeşit ve konsantrasyonuna bağlıdır. ** Diklorometan, aseton, hekzan, toluen vb.

2.1.3. Yağlı tohum bitkileri ve tütün tohumu

Ülkemiz sahip olduğu iklim ve toprak koşullarından dolayı pek çok yağ bitkisinin tarımına elverişlidir. Ülkemizde ekonomik değerleri ve üretilmeleri farklı amaçlara dayansa da başta zeytin olmak üzere ayçiçeği, mısır, pamuk tohumu (çiğit), susam, haşhaş, kolza, aspir, keten, soya ve yer fıstığından yağ üretiminde yararlanılmaktadır. Devlet İstatistik Enstitüsü tarafından belirlenen son 10 yıllık tarım istatistikleri incelendiğinde bugün ülkemizde yaklaşık 750 bin ton olan bitkisel yağ tüketiminin 500-550 bin tonu çiğit ve ayçiçeğinden karşılanmaktadır [23].

Ülkemizde çok yıllık ve yıllık tarımı yapılan fakat yağ hammaddesi yerine daha çok çerezlik olarak kullanılan pek çok ürünün önemli miktarda üretimi söz konusudur. Bu kapsamda fındık, ceviz, badem yanında çay tohumu, pelemir tohumu, üzüm ve kabak çekirdeği ile tütün tohumunu da saymak mümkündür [12].

Tütün patlıcangiller familyasından tek yıllık bir bitkidir. Orijininde tropikal bir bitki olmasına karşılık, günümüzde yeryüzünde 60° kuzey ve 40° güney enlemleri arasındaki çok geniş bir alanda tarımı yapılan dünyanın önemli endüstri bitkilerinden birisidir. Tütün ekonomik öneminin yanı sıra kırsal nüfusumuzun % 11'inin genel nüfusumuzun ise % 6'sının geçim kaynağıdır. Yurdumuzda başta Ege bölgesi olmak

üzere Karadeniz, Marmara, Doğu ve Güneydoğu Anadolu bölgelerimizde tütün bitkisi yetiştiriciliği yapılmaktadır. Doğu ve Güney doğu tütünlerinin düşük aromaları sebebiyle dış piyasada alıcısı sınırlıdır.

Tütün, bitki sistematğinde Solanaceae familyası 'Nicotiana' cinsi içerisinde yer almaktadır. Nicotiana cinsine dahil yaklaşık 65 tür vardır. Dünyada üretilen tütünün % 90'nı Nicotiana tabacum L. türüne dahil Virginia, Burley, Şark (Türk tütünleri) tütün çeşitleridir. Türk tütünü uluslararası camiada Oriental veya Aromatik olarak da adlandırılır [43]. Tütün bitkisi 90-180 cm boylu, geniş oval yapraklı, pembe çiçeklere sahip, kökleri derine nüfuz eden (50-60 cm) kazık köklü bir bitkidir. Tütün bitkisinin gelişmesi için 26-27 °C sıcaklık gereklidir, bitki -3 °C'ye kadar geçici soğuklara dayanıklıdır. Bitkinin gelişme devresi 60–150 gündür. Her tür toprakta yetişirse de kumlu ve kumlu–killi topraklar tütün için idealdir. Genel olarak tütün daha ziyade fakir bünyeli topraklarda yetiştirilmektedir. Arka arkaya birkaç sene tütün ekilmiş tarlaya 4-5 yılda bir gübre verilir [13].

Tütün yetiştiriciliği ağırlıklı olarak el işçiliğine dayanır, dışarıdan işçiye gerek duyulmaz, makineli tarım gerektirmez, susuz makinelerin giremediği meyilli tarım arazileri aile geçindirebilecek düzeydedir. Tütün bitkisinin kapsül adı verilen meyvelerinin içinde çok sayıda küçük tohum bulunur bir bitkide türlere göre değişmekle birlikte 40-200 arasında kapsül oluşur. Kapsüllerin içinde rengi kahverengiden siyaha kadar değişen ve 1000 tane ağırlığı 0.08-0.09 gram olan çok küçük tohumlar bulunur [44]. Tohumlar küçük, fakat bitki başına miktarları fazladır. Tohumlar oval şekillidir. Uzunlukları 0.75 mm, genişlikleri 0.53 mm, kalınlıkları 0.47 mm'dir [45]. Bölgelere ve çeşitlere göre farklı sıra arası ve sıra üzeri mesafeyle ekilen tütün bitkisi 1 dekar arazide ortalama olarak 15-20 bin adettir [44].

Tütün bitkisi endüstri bitkisi olarak bilinmesine rağmen tohumlarının ortalama yağ içeriği % 30-41 arasındadır [46]. Tütün tohumu yağında (TTY) yaklaşık % 70'lere varan oranda linoleik yağ asidi bulunduğundan tütün tohumu yağı sistematikte linoleik yağ olarak yer almıştır [44]. Bu özellik ayçiçeği, soya ve mısırdaki da benzer şekildedir. Yağ dışında tohumun ağırlıkça geriye kalan kısmını protein, ham lif, karbonhidrat ve inorganik bileşikler oluşturur [47]. Tütün tohumu (TT) ebat olarak

çok küçük, sayı olarak çok fazla olduğundan tarlada bulunan birkaç bitki gelecek senenin tohum ihtiyacını karşılamak için yeterlidir. Geriye kalan tohumlar dünyada ve ülkemizde hasat artığı olarak kabul edilip imha edilmektedir. Dönüme düşen bitki sayısının ve kapsül içindeki tohum miktarının çokluğu göz önüne alındığında çok önemli potansiyele sahip bir kaynağın yok edildiği açıktır.

Usta [7], yaptığı çalışmada hektar başına tahmini 617 kg (bazı ülkelerde 1171 kg) TT elde edilmekte olduğunu ve Türkiye’de mevcut tütün ekim alanlarından elde edilecek yağ miktarının 2002 yılı verilerine göre 48 566 044 kg olabileceğini ifade etmiştir.

Tablo 2.4’de dünya üzerindeki potansiyel TT üretim miktarları ve aynı tütün tohumundan elde edilebilecek tahmini yağ miktarları görülmektedir.

Tablo 2.4. Dünya genelinde tütün ekimi yapan bazı ülkelere ilişkin istatistikî bilgiler [7]

| Ülkeler | Tarım alanları (ha) | | Tahmini tohum miktarı (kg) ^a | Tahmini yağ miktarı (kg) ^b |
|----------------------------|---------------------|-----------|---|---------------------------------------|
| | 2001 | 2002 | 2002 | 2002 |
| Çin | 1 399 600 | 1 330 408 | 820 861 736 | 311 927 460 |
| Hindistan | 395 500 | 425 000 | 262 225 000 | 99 645 500 |
| Brezilya | 328 000 | 337 000 | 232 609 000 | 88 391 420 |
| Türkiye | 237 318 | 207 140 | 127 805 380 | 48 566 044 |
| Endonezya | 205 000 | 205 000 | 126 485 000 | 48 064 300 |
| ABD | 174 992 | 173 782 | 107 223 494 | 40 744 928 |
| Malawi | 100 200 | 100 200 | 61 823 400 | 23 492 892 |
| Zimbabve | 77 558 | 77 558 | 47 853 286 | 18 184 249 |
| Arjantin | 60 000 | 65 500 | 40 413 500 | 15 357 130 |
| Yunanistan | 57 000 | 57 000 | 35 169 000 | 13 364 220 |
| Diğer ülkeler ^c | 1 226 776 | 1 047 246 | 646 150 782 | 245 537 297 |
| Toplam | 4 201 944 | 4 065 834 | 2 508 619 578 | 953 275 440 |

a: Tahmini tohum miktarı: 617 kg/ha

b: Tahmini yağ miktarı: Tohumun ağırlık olarak % 38'i

c: Ekim yapan diğer 109 ülkenin ekim alanı.

Dünya üzerinde 119 ülkede tütün bitkisi yetiştirilmektedir. Dünya tütün üretiminin % 75'ini tablodaki 10 ülke, % 25'ini ise diğer 109 ülke gerçekleştirmektedir.

Tütün bitkisi gelişmesini tamamladığında kapsül adı verilen kısmının içinde tütün tohumları oluşmaktadır. Hasat sonrası kapsüller içerisinde kalan tütün tohumlarının çok az miktarı bir sonraki yıl için tohumluk olarak saklanırken geriye kalan kısım kullanılmadan atılmaktadır.

Kaynaklarda TT içerisindeki yağ miktarının % 30–41 arasında olduğu ifade edilmektedir [7,44,45,46]. Tütün yaprağından elde edilen sigaranın zararlarına karşın TT içinde nikotin yoktur ve yenilemez yağlardan kabul edilmesine rağmen bazı ülkelerde salatalık yağ olarak da tüketilmektedir [44]. TTY'nın besin değeri yer fıstığı ve pamuk tohumu yağından daha yüksektir. Yağ eldesi sonucunda kalan küspe

kısmı azotça (% 6) zengin olduğundan hayvan yemlerinde kullanılabilir. TT'nun diğer kullanım alanları sabun, boya ve vernik endüstrisidir.

Tablo 2.5'te Giannelos ve ark, [46] tarafından gerçekleştirilen çalışmada TTY ve diğer bitkisel yağlara ait yakıt özellikleri karşılaştırılmıştır. Dizel motorlarında püskürtme karakteristiği üzerinde etkili olan en önemli parametre kinematik viskozitedir. Bu değer düşük olması püskürtülen damlacığın yeterince parçalanarak yanma odasındaki hava ile yanabilir karışım yapmasını kolaylaştırmaktadır. Tablo 2.5'te görüldüğü gibi tütün tohumunun kinematik viskozitesi diğer bütün bitkisel yağlardan daha düşüktür. Bu durum tütün tohumu yağının transesterifikasyon işlemi yapmaksızın motorlarda kullanıldığında diğer bitkisel yağlara oranla püskürtme karakteristiğinin daha iyi olacağını göstermektedir.

Tablo 2.5. TTY ve diğer bitkisel yağların yakıt özellikleri [46]

| Bitkisel yağlar | Kinematik viskozite mm ² /s 40°C | Setan sayısı | Isıl değer Mj/kg | Bulutlanma noktası (°C) | Akma noktası (°C) | Parlama noktası (°C) | Yoğunluk Kg/l | Kükürt (% ağırlık) | Sabunlaşma değeri (mgKOH/g) | İyot sayısı | Kül % |
|------------------|---|--------------|------------------|-------------------------|-------------------|----------------------|---------------|--------------------|-----------------------------|-------------|----------|
| Mısır | 34.9 | 37.6 | 39.5 | -1.1 | -40.0 | 277 | 0.9095 | 0.010 | 187-195 | 122.6 | 0.01 |
| Pamuk tohumu | 33.5 | 41.8 | 39.5 | 1.7 | -15.0 | 234 | 0.9148 | 0.010 | 189-198 | 105.7 | 0.01 |
| Hindistan cevizi | 39.6 | 41.8 | 39.8 | 12.8 | -6.7 | 271 | 0.9026 | 0.010 | 187-196 | - | 0.005 |
| Kolza tohumu | 37.0 | 37.6 | 39.7 | -3.9 | -31.7 | 246 | 0.9115 | 0.010 | 168-181 | 130.0 | 0.054 |
| Susam | 35.5 | 40.2 | 39.3 | -3.9 | -9.4 | 260 | 0.9133 | 0.010 | 187-195 | 106.6 | <0.01 |
| Soya fasulyesi | 32.6 | 37.9 | 39.6 | -3.9 | -12.2 | 254 | 0.9138 | 0.010 | 189-195 | 112.5 | <0.01 |
| Ayçiçek | 33.9 | 37.1 | 39.6 | 7.2 | -15.0 | 274 | 0.9161 | 0.010 | 188-194 | 125.5 | <0.01 |
| Tütün tohumu | 27.7 | 38.7 | 39.4 | -7.8 | -14.0 | 220 | 0.9175 | 0.006 | 193 | 135.0 | 0.008 |
| AB standartları | 2-4.5 | 51 min | - | - | - | 56 min | 0.820-0.845 | 0.035 max | - | 120 | 0.01 max |

2.2. Biyodizel Üretimi

Enerji hem insanoğlunun en önemli ihtiyaçlarından birisi hem de ekonomik kalkınmanın bir göstergesidir. Dünyada enerji gereksiniminin % 80'i kömür, petrol ve doğal gaz gibi fosil kökenli yakıtlarla karşılanmaktadır. Yapılan araştırmalara göre petrolün 41, doğalgazın 62, kömürün ise önümüzdeki 218 yıl içinde tükeneceği tahmin edilmektedir [48]. Bununla birlikte fosil yakıtların neden olduğu çevre kirliliği göz ardı edilemez. Uzmanlar enerji kaynaklarının kullanımında değişiklik yapılmazsa küresel boyutta enerji açığı ve kirliliğin 2030 yılına kadar % 50 artacağı

uyarısında bulunmaktadırlar [49]. Bu durumda çevre dostu ya da yenilenebilir enerji kaynakları geleceğin enerji kaynakları olarak gündeme gelmektedir. Türkiye bugün toplam enerjisinin yaklaşık % 70'ini ithal eden bir ülkedir [50].

Günümüzde fosil kökenli birincil enerji kaynaklarının yanı sıra yeni ve yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı gittikçe önem kazanmaktadır. Bu kaynaklar içinde 'Biyokütle' büyük bir potansiyele sahiptir. Bileşenleri C ve H bileşikleri olan bitkisel ve hayvansal kökenli tüm maddeler biyokütle enerji kaynağıdır. Bu kaynaklardan elde edilen enerji 'Biyokütle Enerjisi' olarak adlandırılmaktadır [51]. Yağlı tohum, karbonhidrat, elyaf ve protein bitkileri, odun, bitkisel, hayvansal ve endüstriyel atıklar biyokütle enerjisi kapsamında değerlendirilmek suretiyle mevcut yakıtlara alternatif pek çok katı, sıvı ve gaz yakıtlar ortaya çıkmaktadır.

Biyodizel biyokütle kökenli en önemli alternatif dizel yakıtıdır. Biyodizel; kimyasal olarak yenilenebilir yağ kaynaklarından türetilen uzun zincirli yağ asitlerinin mono alkil esteri olarak tanımlanabilir [52].

Dizel motorlarda, jeneratörlerde ve ısıtma sistemlerinde özellikle de kükürt içermediği için seraların ısıtılmasında güvenle kullanılabilir. Avrupa Birliğinin 2003/30/EC direktifi ile 2005 sonunda piyasaya arz edilen fosil yakıtlara % 2 oranında biyoyakıt eklenmesi zorunluluğu getirilmiştir. Oysa bitkisel yağların motor yakıtı olarak kullanılması aslında çok eskiye dayanmaktadır. Petrol endüstrisinin gelişmesiyle birlikte ve petrol ürünlerinden elde edilen yakıtın maliyetinin daha az olması, bitkisel yağlara olan ilgiyi azaltmıştır [53].

Alternatif yakıtlara ilgi 1973 petrol krizi ardından artış göstermiş, 1990'lı yıllarda ise uygulama ve araştırmalar yoğunluk kazanarak günümüze kadar ulaşmıştır. Amerika'da soya ve kanola, Avrupa'da ise kolza bitkisi biyodizel yakıtı üretiminde kullanılmaktadır. Biyodizel üretiminde soya, ayçiçeği, pamuk, kolza gibi farklı saf bitkisel yağlar kullanılabilirdiği gibi atık bitkisel yağlar da hammadde olarak kullanılmaktadır [49,52,54,55]. Gıda sektöründe kullanılabilen bitkisel yağların fiyatı dizel yakıttan fazla olmasından dolayı, atık bitkisel yağlar ve yenilmeyen ham yağlar biyodizel üretiminde ön plana çıkmaktadır [50,56,57,58,59,60,61].

Biyodizel, dizel motorlarında saf olarak kullanıldığı gibi petrol kökenli dizel yakıtlarıyla da karıştırılarak kullanılabilir. Saf olarak biyodizel kullanıldığında B100 olarak isimlendirilirken, % 20 biyodizel ve % 80 dizel yakıtı içeren bir karışım B20 olarak isimlendirilir.

2.2.1. Biyodizelin üstünlükleri

Biyodizel gelecekte dizel yakıtın yerini alabilecek, yenilenebilir, toksik etkisi olmayan, doğada kolay bozunabilir bir yakıttır. Bunun yanı sıra biyodizelin, yakıt özellikleri bakımından dizel yakıtına göre birçok üstünlükleri vardır. Biyodizel, dizel yakıtla mukayese edildiğinde aşağıdaki üstünlüklere sahip olduğu görülmüştür.

- Biyodizel orta uzunlukta C₁₆-C₁₈ yağ asidi zincirlerini içeren metil veya etil ester tipi bir yakıttır. Oksijen içeriğinden dolayı biyodizel, petrol kökenli motorinden ayrılır. Biyodizel ağırlıkça % 11 oksijen içerir [2].
- Biyodizel dizel yakıtı çok yakın ısı değere, dizel yakıttan daha yüksek alevlenme noktasına sahiptir. Bu özellik biyodizeli kullanım-taşıma-depolama açısından daha güvenli bir yakıt yapar.
- Biyodizel doğada kolayca ve hızla parçalanarak bozunabilmektedir. Suya bırakıldığında 28 günde biyodizelin % 95'i, dizel yakıtın ise % 40'ı bozunabilmektedir [51].
- Biyodizel, dizel yakıtı göre daha iyi bir yağlayıcı olduğundan motor ömrünü uzatır [2].
- Biyodizel kullanımı ile dizel yakıtı yakın özgül yakıt tüketimi, güç ve moment değerleri elde edilirken, motor daha az vurunutulu çalışmaktadır.
- Biyodizelin setan sayısı dizel yakıttan yüksektir.
- Biyodizelin olumsuz bir toksik etkisi bulunmamaktadır.
- Biyodizel, yenilenebilir bir yakıt olduğundan temin edilebilme imkanı çok geniştir.

- Biyodizel kükürt içermediğinden SO₂ emisyonu ve bu emisyonu bağı olarak oluşan asit yağmurları gerçekleşmemektedir.
- Biyodizel kullanımı ile dizel yakıtla kıyasla CO₂ emisyonunda % 80, yanmamış hidrokarbon emisyonunda % 90 azalma tespit edilmiştir [51].
- Biyodizel kullanımı ile CO emisyonu dizel yakıtla göre % 50 daha az oranda gerçekleşmektedir.
- Biyodizel, yerli üretim bitkisel yağlardan kolaylıkla elde edilebildiği gibi çevre için zararlı atık kızırtma yağları da bu amaçla kullanılabilir.
- Biyodizel kullanımı ile fosil kökenli yakıtların kullanımından kaynaklanan ve insan sağlığını tehdit eden bir çok çevresel faktör ortadan kaldırılmaktadır.
- Biyodizel kullanımı ile ham petrole olan bağımlılık önemli ölçüde azaltılmakta, yeni istihdam olanakları yaratılmakta ve ülke ekonomisine büyük katkılar sağlanmaktadır.

Bütün bu yönleriyle biyodizel çevre dostu bir yakıttır. Yalnız yapılan testlerde azot oksit (NO_x) emisyonunun dizel yakıtla oranla yaklaşık % 13 oranında daha yüksek olduğu görülmüştür. Fakat bu olumsuzluk da egzoz emisyonu azaltma teknolojileri kullanılarak bertaraf edilebilmektedir. Bir diğer dezavantaj da 0 °C'nin altındaki sıcaklıklarda biyodizel kristalize olmaktadır. Ağır kış şartlarında dizel yakıttan ayrılma görülebilir. Bu kristaller yakıt borularını ve filtreleri tıkarabilir, yakıtın pompalanmasında ve motor çalışmasında sorun çıkarabilir. Bu sorun izopropil ester gibi dallanmış zincir yapıdaki esterlerin kullanılmasıyla çözülebilir [62].

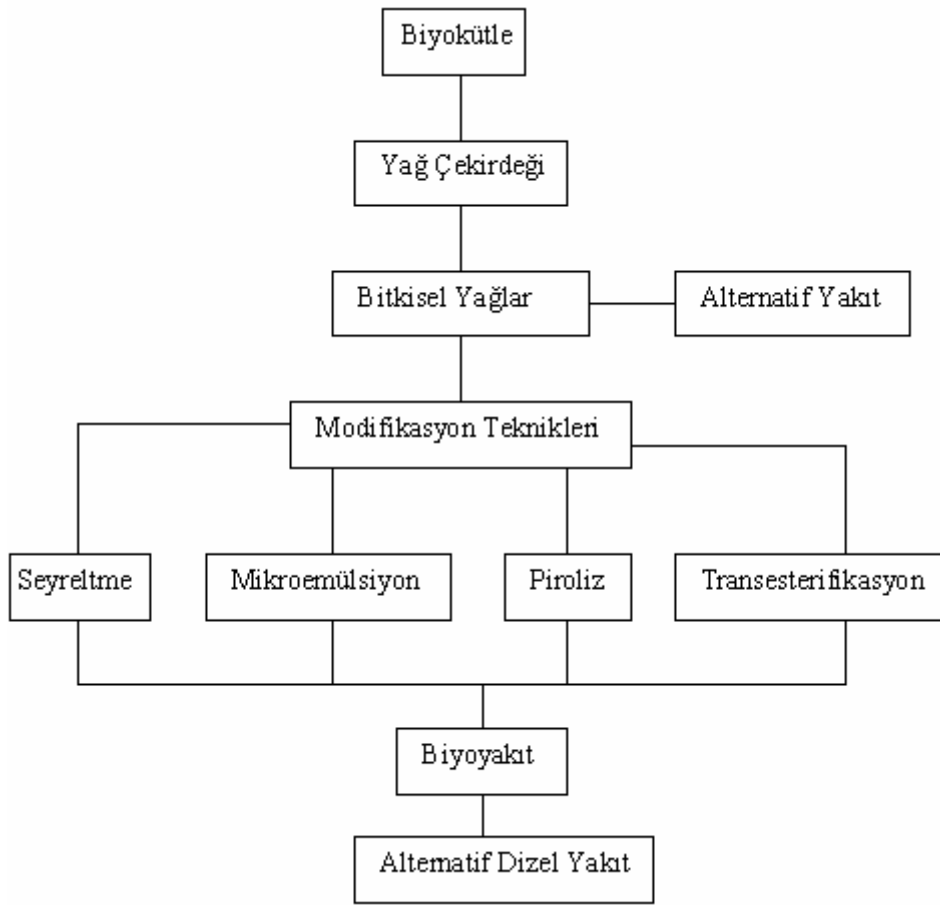
2.2.2. Bitkisel yağların yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi

Bitkisel yağların karbon ve hidrojen değerleri dizel yakıtına yakın, oksijen değeri ise daha yüksektir. Isıl değerleri ise dizel yakıtından % 10-15 daha azdır. Kimyasal yapı olarak uzun, dallanmış, doymamışlık derecesi düşük ve oleik asitçe zengin bitkisel yağlar uygun dizel yakıt alternatifi olabilirler.

Bitkisel yağlarla yapılan birçok çalışma, bitkisel yağların kısa süreli ve acil durumlarda yakıt olarak kullanılabilmesini göstermiştir. Ancak uzun süreli kullanımları durumunda akış problemleri, enjektör tıkanması, kötü atomizasyon, piston segmanlarının yapışması, motor yağının kalınlaşması, eksik yanma ve güç düşüşü gibi birçok motor problemleriyle karşılaşmaktadır [48,63]. Bu nedenle, bitkisel yağların yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir.

Bitkisel yağların alternatif yakıt olarak kullanımında karşılaşılan en önemli problem bu yağların yüksek viskoziteleri ve düşük sıcaklıkta katılaşma eğilimleridir [51]. Bu problemler yağların doğrudan yakıt olarak kullanımında püskürtmede ve depolamada sorunlara neden olmaktadır. Katılaşma eğilimi ısıtma veya katkı maddesi eklenmesiyle çözümlenebilmektedir.

Bitkisel yağların yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi ile ilgili yapılan çalışmalar, öncelikle yağların viskozitelerini azaltmaya yöneliktir. Viskozite sıvı yakıtın boru hatlarında akışı, enjektör memeleri ve silindir içindeki yakıtın atomizasyonunda önemlidir [64]. Bu sorunları gidermek için farklı teknikler geliştirilmiştir. Bunlar ısıl ve kimyasal yöntemler olarak iki grupta toplanır. Viskoziteyi azaltmak adına seyreltme, mikroemülsiyon oluşturma, piroliz (ayırıştırma) ve transesterifikasyon (yeniden esterleştirme) yöntemleri kullanılmaktadır [65,66]. Şekil 2.4'de bitkisel yağlardan alternatif yakıt elde etme işlemleri görülmektedir.



Şekil 2.4. Biyokütleden biyoyakıtta geçiş prosesi [51]

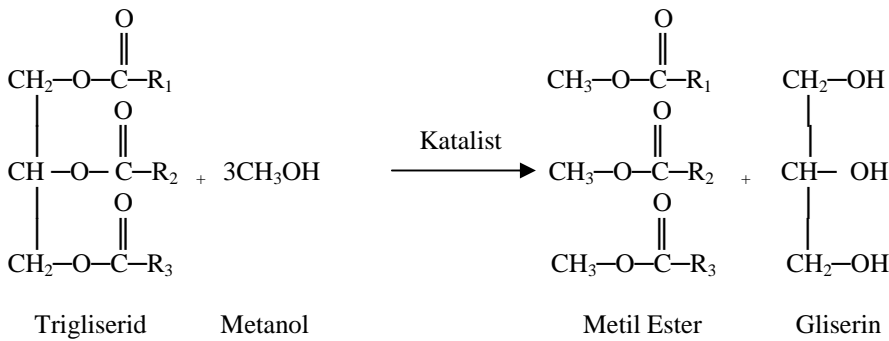
Seyreltme yönteminde, bitkisel yağlara belli oranlarda motorin veya organik bileşikler katılarak yağın viskozitesi düşürülmektedir.

Piröliz; gaz, sıvı ve katı ürün üretmek amacıyla oksijensiz ortamda organik maddelerin ısı bozundurulmasıdır [67]. Bu yöntemde moleküller yüksek sıcaklıkta daha küçük moleküllere parçalanmaktadır. Bu yöntemle viskozite düşürülmekte fakat maliyet yükselmektedir [68].

Mikroemülsiyon, metanol veya etanol gibi kısa zincirli alkollerde bitkisel yağın mikroemülsiyon haline getirilmesi işlemidir. Mikroemülsiyon yöntemi ile hazırlanan yakıtların ısı değerleri, alkol içermeleri nedeniyle dizel yakıtına oranla daha düşüktür. Bu da güçte bir miktar düşmeye neden olmaktadır. Bir başka sakınca da,

alkollerin setan sayısının düşük olması nedeniyle emülsiyonun setan sayısının da düşük olması ve düşük sıcaklıklarda karışımın ayrışma eğilimi göstermesidir [51].

Transesterifikasyon, bir trigliserit molekülünün bir alkol ve katalizör eşliğinde reaksiyona girmesi, serbest yağ asitlerinin nötürleştirilmesi ve gliserinin uzaklaştırılarak alkol esterlerinin elde edilmesi sürecidir [69,70,71]. Biyodizel olarak adlandırılan monoesterler, bitkisel veya hayvansal yağların transesterifikasyonu ile üretilir. Stokiyometrik bir transesterifikasyon reaksiyonu için alkol ve yağın mol oranı 3:1 olmalıdır. Reaksiyon sonunda 3 mol yağ asidi esterleri (biyodizel) ve 1 mol gliserin üretilir. Ürün dönüşümünü arttırmak için alkol molar oranı yükseltilebilir. Örneğin alkol-yag molar oranı 3:1 iken, ürün dönüşümü % 89.7 olurken, alkol miktarı yükseltip molar oran 6:1 olduğunda ise ürün dönüşümü % 98.9'a ulaşmıştır [72]. Aşağıda alkol olarak metanolün kullanıldığı transesterifikasyon işlemine ait reaksiyon denklemi görülmektedir.



Bitkisel yağların dizel motorlarında kullanılmasına engel olan en büyük nedenlerden biri olan viskozite, transesterifikasyon reaksiyonu sonucu üretilen biyodizel ile birlikte yaklaşık 10 kat azalır. Yoğunluk ise biraz düşer. Bunun yanı sıra molekül ağırlığı, yağın molekül ağırlığının üçte birine iner. Uçuculukta da bir miktar iyileşme meydana gelir. Böylelikle bitkisel yağların özellikleri dizel yakıtınıninkine daha da yaklaşmış olur [73].

Biyodizel üretiminde en yaygın olarak kullanılan alkol metanoldür. Metanol trigliseritlerle çok kolay reaksiyona girebildiği için diğer alkollere göre daha iyi sonuç verir. Maliyet açısından avantajlı oluşu metanolü ön plana çıkarmaktadır. Bunun yanı sıra, etanol, izopropil alkol ve bütil alkol gibi farklı alkoller de kullanılabilir [70]. Ancak farklı alkollerin kullanılmasıyla reaksiyon şartları değişmekte ve biyodizel üretimi zorlaşmaktadır. Kaynaklarda farklı alkol kullanımı durumunda elde edilen biyodizelin motor performansında bir değişim yarattığına dair bilgiye rastlanmamıştır [64].

Transesterifikasyon reaksiyonunda reaksiyonun tamliğini ve hızını arttırmak için katalizör kullanılır. En yaygın olarak kullanılan katalizörler potasyum hidroksit (KOH) ve sodyum hidroksit (NaOH). Bunun yanı sıra, asit katalizör de (sülfirik asit, hidroklorik asit, sülfonik asit vb) kullanılabilir.

2.2.2.1. Esterleştirme işlemine etki eden faktörler

Esterleştirme işlemi üzerine; reaksiyon sıcaklığı, alkol-yağ molar oranı, katalizör cinsi ve miktarı, reaksiyon süresi, bitkisel yağ içerisindeki serbest yağ asitleri ve su miktarı etki eder. Aynı zamanda bu parametreler reaksiyon hızına ve ürün dönüşüm verimine de etki ederler [58,74,75]. Bu parametrelerin etki şekli aşağıda verilmiştir.

2.2.2.1.1 Reaksiyon sıcaklığının etkisi

Reaksiyon hızı reaksiyon sıcaklığından önemli ölçüde etkilenir. Bununla birlikte, yeteri kadar zaman olduğu takdirde, reaksiyon oda sıcaklığı civarında dahi tamamlanabilir. Reaksiyon sıcaklığında üst limit reaksiyonda kullanılan alkolün kaynama sıcaklığıdır. Metanol için bu sınır atmosfer basıncı altında 60-70 °C civarındadır. Maksimum ester eldesi, alkol tipine bağlı olarak 60-80 °C ve 1/6 yağ/alkol molar oranında elde edilmektedir [69,70].

2.2.2.1.2. Alkol-yağ molar oranının etkisi

Ester eldesini etkileyen diğerk önemli parametre alkol-yağ molar oranıdır. Stokiyometrik bir transesterifikasyon reaksiyonu için alkol ve yağın mol oranı 3:1 olmalıdır. Reaksiyon sonunda 3 mol yağ asidi esterleri (biyodizel) ve 1 mol gliserin üretilir. Ürün dönüşümünü arttırmak için alkol molar oranı yükseltilir. Reaksiyon iki yönlü olduğu için, reaksiyonun yönünü sağ tarafa kaydırmak için (ester oluşum miktarını arttırmak için) reaksiyona giren alkolün mol miktarını arttırmak gerekir [59].

Freedman ve ark, [76] soya, ayçiçek, pamuk tohumu ve yarfıstığı yağlarını kullanarak gerçekleştirdikleri çalışmada maksimum ester eldesine 6/1 alkol-yağ molar oranında ulaşmışlardır.

Kaşıfoğlu ve ark, [77] kayısı çekirdeği yağı ile yaptığı çalışmada, 60 °C sıcaklıkta ve 5/1 metanol-yağ molar oranında esterleşme miktarının maksimum olduğunu ifade etmişlerdir. Bu çalışmada, katalizör olarak KOH kullanılmıştır.

Molar oranının 1/6 nın üzerine çıkması durumunda ester eldesinde artma olmamakta, buna karşılık ester ile gliserinin ayrışmasında zorluklar meydana gelmektedir [63].

2.2.2.1.3. Katalizörün etkisi

Ester eldesinde asit ve bazik katalizör yanında enzimler de kullanılmaktadır. Ester eldesinde kullanılan başlıca bazik katalizörler NaOH, KOH, karbonatlar ile sodyum ve potasyum alkoksitler (Sodyum metoksit, sodyum etoksit, sodyum propoksit ve sodyum bütoksit) dir. Asit katalizör olarak, sülfürik asit, hidroklorik asit ve sülfonik asit kullanılabilir.

Bazik katalizör ile transesterifikasyon reaksiyonları, asit katalizörlere göre çok daha hızlıdır. Bitkisel yağların içerisindeki serbest yağ asidi yüzdesi arttıkça bazik katalizörle ester eldesi güçleşmektedir. Bu durumda bazik katalizör serbest yağ asidi ile reaksiyona girerek sabun oluşumuna neden olmaktadır. Oluşan sabun ester ve gliserinin ayrışmasının önüne geçmektedir [9]. Yağ içerisindeki serbest yağ asitliği

miktarı % 1'in üzerine çıktığında reaksiyona önce asit katalizör ile başlanmalı ikinci aşama olarak bazik katalizör ile ester eldesi işlemi tamamlanmalıdır.

Bazik katalizörlerin, yağ ağırlığının % 0.5-1'i oranında kullanılmaları durumunda ester dönüşüm verimi % 94-99'a ulaşmaktadır. Bu oranın üzerinde katalizör kullanımı ester dönüşüm verimi üzerinde ciddi bir artış meydana getirmediği gibi reaksiyon ürününün esterden uzaklaştırılmasında maliyet artışına neden olmaktadır [70,78].

2.2.2.1.4. Reaksiyon süresinin etkisi

Ester dönüşüm yüzdesi yeterli reaksiyon süresine bağlıdır. Freedman [76], 1/6 yağ/alkol molar oranında ve % 1 NaOH katalizörü kullanarak 60, 45 ve 32 °C sıcaklıklarda 0.1 saatlik reaksiyon süresinde gerçekleştirdiği çalışmada ester dönüşüm oranlarını sırasıyla % 94, % 87 ve % 64 olarak bulmuşlardır. Reaksiyon süresi 1 saate çıkarıldığında 60 ve 45 °C için ester dönüşüm yüzdesi aynı olurken 32 °C deki oran diğerlerinden bir miktar az olmuştur. Buradan, sıcaklığın reaksiyon hızını etkilediği ve yeterli süre olduğu takdirde alkali katalizör kullanılması durumunda ortam sıcaklığında bile esterleşme reaksiyonunun güvenli bir şekilde tamamlandığı görülmüştür [63].

Ma ve Hanna, [79] yaptığı çalışmada hayvansal yağın metanol ile transesterifikasyonunda reaksiyon süresinin ester eldesi üzerine etkisini araştırmıştır. Reaksiyonun ilk birkaç dakikasında metanolün yağa geçişiminin yavaş, ancak 5 dakikadan sonra reaksiyonun çok hızlandığını ifade etmiştir.

2.2.2.1.5. Su ve serbest yağ asidinin etkisi

Alkali katalizör ile transesterifikasyon işlemi gerçekleştirildiğinde, gliserit ve alkolün içerisinde suyun olmaması gerekir. Su, reaksiyonun yönünü değiştirerek sabun oluşumuna neden olur. Oluşan sabun, ester dönüşüm yüzdesini azalttığı gibi ester ve gliserolün ayrıştırılmasını ve su ile yıkama işlemlerini güçleştirmektedir. Böyle bir durumda esterden gliserol ayrıştırılması santrifüj separatörler vasıtasıyla

gerçekleştirilmekte, gliserolden ayrıştırılan ester daha sonra ılık su ile yıkama işlemine tabi tutulmaktadır. Yağ içerisindeki nem silikajel vasıtasıyla da çıkarılabilmektedir.

Ester oluşumunun engellenmesi bitkisel yağlarda karşılaşılan en büyük problemlerden birisidir. Sabun oluşumu, transesterifikasyon işlemi esnasında da meydana gelebilir. Ancak su yüzdesi % 1'in altında ise ester oluşumunda bir problemle karşılaşmaz. Bazik katalizörler ile reaksiyona sokulan karışım içerisindeki su miktarı kadar, reaksiyonun gerçekleştirildiği kabın ve reaksiyon esnasındaki tüm aşamaların sudan korunmuş olması önemlidir. Bunlara ilave olarak, trigliserit asit değerinin % 1'in altında olması gereklidir. Serbest yağ asitliği yüzdesi arttıkça reaksiyon yan ürünü olarak su açığa çıktığından, karışımdaki su yüzdesi artarak sabun oluşumu hızlanmakta ve ester dönüşüm yüzdesi düşmektedir. Şayet asit değeri % 1 den büyük ise serbest yağ asidini nötralize etmek için daha fazla NaOH veya KOH katalizöre ihtiyaç vardır [9].

Çanakçı [9] karışım içerisindeki su yüzdesi % 0.1'i aştığında ester dönüşüm yüzdesinde azalmanın başladığını, su yüzdesi % 5'e ulaştığında ester dönüşüm yüzdesinin % 5.6'ya düştüğünü söylemektedir. Çanakçı, su yüzdesi % 0.5'i aştığında dönüşüm veriminin % 92'nin altına indiğini ifade etmektedir. Ma ve Hanna, [79] ayçiçek yağı ile yaptıkları deneyde, yüksek ester dönüşüm verimi için su içeriği sınır değerinin % 0.06'nın, serbest yağ asit değerinin ise % 0.5'in altında tutulmasının önemine dikkat çekmektedir.

Veljkovic ve ark, [80] n-hekzan kullanarak ultrasonik ekstraksiyon yöntemiyle elde ettikleri TTY'ndan biyodizel üretmişlerdir. Elde ettikleri yağın yüksek serbest yağ asitliği sebebiyle biyodizel üretimi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada sülfirik asit kullanılarak asit kataliz esterifikasyonu gerçekleştirilmiş ve serbest yağ asitliği % 2'nin altına çekilmiştir. Bunu takip eden ikinci aşamada KOH ve metil alkol kullanılarak bazik katalizörle esterifikasyon gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler neticesinde maksimum ester dönüşümü 30 dakika sürede % 91 olarak ölçülmüştür. Elde edilen tütün biyodizeli Amerikan (ASTM D 6751-02) ve Avrupa (DIN EN 14214) standartlarını serbest yağ asitliği (<% 0.5) değeri hariç olarak sağlamıştır.

BÖLÜM 3. BİYODİZELİN MOTOR PERFORMANSI VE EGZOZ EMİSYONLARINA ETKİSİ

3.1. Dizel Motorlarında Yanma

Dizel motorlarda yanma olayı, yakıtın yanma odasına püskürtülmeye başladığı an ile yanma ürünlerinin dışarıya atılmaya başladığı egzoz zamanı başlangıcına kadar geçen süre zarfında meydana gelen karmaşık fiziksel ve kimyasal bir olaydır.

Dizel motorlarda hava, emme stroku esnasında silindire tam olarak doldurulur. Sıkıştırma oranı 1:12 – 1:20 arasında olduğundan sıkıştırma strokunun sonuna doğru silindirde hava sıcaklığı oldukça yükselir. Yakıt, sıkıştırmak suretiyle sıcaklığı ve basıncı yükseltileen hava içerisine ÜÖN'dan önce püskürtülmeye başlanır ve yüksek sıcaklığın etkisiyle silindire püskürtülen yakıt tanecikleri küçük moleküllere parçalanmakta, buharlaşmakta ve kimyasal reaksiyonlar başlamaktadır [9].

İçten yanmalı motorlarda kullanılan yakıtlar C_nH_y kapalı formülü ile gösterilen çeşitli hidrokarbonlardan oluşmuştur. Motorlarda tam yanma olduğunda, yakıtın bileşimindeki C ve H'in tamamı yanma ürünleri olan CO_2 ve H_2O 'ya dönüşür. Tam yanma olmadığında ise yanma ürünlerinin yanında CO ve H gibi yanmamış ürünler de ortaya çıkar. Yanma olayı üç ayrı safhada incelenebilir. Bunlar, tutuşma gecikmesi, ani yanma ve kontrollü yanma safhalarıdır.

Kimyasal reaksiyonların başlaması ile ilk alev çekirdeğinin oluşması arasında geçen süre tutuşma gecikmesi (TG) olarak adlandırılır. TG sırasında püskürtülen yakıtın % 10-15'i yanar [9]. TG süresi motor konstrüksiyonu ve yakıtın bazı özelliklerine bağlı olarak değişir. Yanmanın iyi olması için TG'nin mümkün

olduğu kadar kısa olması gerekir, bunu sağlayan şartlar arasında püskürtme basıncının artması ve enjektör memesinin çapının küçülmesi, silindir hacminin küçülmesi, yanma odasında bulunan sıkıştırılmış havanın sıcaklık ve basıncının artması, sıkıştırma sonunda havanın içinde bulunan oksijen yoğunluğunun artması ve yakıtın setan sayısının artması sayılabilir [50,70].

Ani yanma safhası TG'den sonra başlayıp basıncın maksimum değere ulaşmasına kadar devam eder. Bu safhada buharlaşmış olan yakıt zerrecikleri daha küçük parçalara bölünür yanma başladığı zaman ise oksijenle temas etmekte olan yakıt büyük bir hızla yanar. Yanmanın bu safhası TG'den çok daha kısadır.

Kontrollü yanma periyodunda basınç değişimi önemsizdir bu periyotta sıcaklık 2000 °C'nin üzerindedir. Burada yanma hızını yakıt buharı ile havanın karışım hızı belirler.

3.1.1. Yanma olayını etkileyen parametreler

Dizel motorlarda yanma olayı üzerine yakıt özellikleri, yakıt-hava oranı, püskürtme avansı, sıkıştırma oranı, motor hızı ve yakıt demeti etkilidir [8]. Bu parametrelerin optimize edilmesi ile yakıt ekonomisi sağlanırken aynı zamanda egzoz emisyonları azaltılabilmektedir.

Yakıt içerisinde bulunan hidrokarbonlar tek veya gruplar halinde yanma olayını etkiler. Özellikle yakıtta bulunan parafinik hidrokarbon miktarı arttıkça yakıtın setan sayısı artar, dolayısı ile TG azalır ve motor yumuşak çalışır. Yakıtın püskürtüldüğü andan itibaren yanma odasının her yerinde yakıt-hava oranı açısından homojenlik sağlanamadığı için yanma odası sıcaklığı düşer, bununla birlikte TG uzar ve basınç artma hızı (dP/dt) azalır, maksimum basınçta düşme olur. Yakıt-hava oranının basınç seyri üzerindeki etkisi dolaylıdır; yakıt-hava oranı azaldıkça yanma sonu ve silindir duvar sıcaklıkları azalacağından TG süresi artabilir. Dizel motorlarda yakıt-hava oranına sınır getiren en önemli problem emisyondur. Her motor için emisyon bakımından pratik bir yakıt-hava oranı sınırı vardır. Bu sınır aşılsa fazla yakıt ile havanın karışımı için yeterli zaman olmayacağından yakıtın büyük bir bölümü kısmen

yanmış veya yanmamış olarak dışarı atılır buda isli egzoz ve silindir cidarlarında karbon birikimi gibi istenmeyen sonuçlara yol açar. Düşük yüklerde ve rölantide de is görülebilir, bunun sebebi düşük yakıt-hava oranlarında istenilen püskürtme özelliklerinin sağlanamamasıdır.

Dizel motorlarda püskürtme avansı motor performans ve egzoz emisyonlarını etkileyen temel parametrelerden birisidir. Püskürtme avansı, tutuşma gecikmesini, maksimum basıncın oluşma yeri ve basınç artma hızını dolayısıyla yanma periyodunu doğrudan etkilemektedir. Püskürtme avansının belirli noktaya kadar artması ile tutuşma gecikmesi kısalırken daha da artırılması tutuşma gecikmesi periyodunun uzamasına neden olmaktadır. Püskürtme avansının optimum değeri motor hızına, sıkıştırma oranına, püskürtme karakteristiğine ve motor yapısına bağlıdır [1,50,70]. Püskürtmenin erken olması halinde TG uzun sürer. Çünkü bu süre zarfında basınç ve sıcaklık düşüktür. Geç püskürtme durumunda tutuşma da geç olacağından piston ÜÖN'dan uzaklaşmış olur ve basınç yükselme hızı yüksek olmasına rağmen maksimum ve ortalama efektif basınçlar düşük olur verim düşer, bu durumda motor sert çalışır. Optimum püskürtme avansı motordan maksimum ısıl verim alınacak, fakat motorda mekanik ve ısıl zorlanmalar olmayacak şekilde belirlenmelidir. Püskürtme zamanlaması veya püskürtmenin başlangıcı tüm motor karakteristiklerini büyük oranda etkileyen çok önemli bir parametredir. Püskürtme zamanlaması hava-yakıtın karışım kalitesini, dolayısıyla kirletici emisyonları da kapsayan yanma olayını etkilemektedir [50,63].

Motor hızı arttıkça TG süresi zaman birimi cinsinden azalır fakat kam mili açısı olarak artar. Motor devir sayısı arttıkça yakıtın parçalanması iyileşmekte, silindire emilen havanın türbülans hareketi artmaktadır. Düşük motor hızlarında TG süresince daha az yakıt birikeceğinden basınç yükselme hızı ve miktarı daha az olur. Üçüncü safhada karışım için daha çok zaman olacağından, piston fazla inmeden yanma iyice tamamlanır. Dolayısıyla düşük hızlı dizelerde iyi bir performans bakımından şartlar daha uyundur [1,2].

Yakıt demetinin etkisi ise püskürtme hızı artırılıp enjektör memesi çapı küçültülürse yakıtın parçalanması sonucu oluşan damlacıkların çapı daha küçük olacaktır. Küçük çaplı damlacıklar daha kolay buharlaşacağı için TG ve yanma olayları iyileşir.

3.1.2. Biyodizelin yanma karakteristiği

Biyodizel üzerine çalışma yapan bilim adamları, biyodizelin yanma karakteristiğinin dizel motoruna göre farklılık gösterdiğini ifade etmektedirler [81,82].

Zhang ve Van Gerpan, [81] soya yağı metil, izopropil ve vintelize metil ester karışımlarının motorda kullanılması durumunda; benzer yanma karakteristiği gösterdiğini ve ester karışımlarının tutuşma gecikmesinin dizel yakıtına göre kısaldığını tespit etmişlerdir.

Senatore ve ark, [83] kolza yağı metil esteri kullanılması durumunda, ısının dizel motoruna göre daha erken çıkmaya başladığını ve yakıt olarak biyodizel kullanılması durumunda ortalama silindir gaz sıcaklığının da arttığını tespit etmişlerdir.

McDonald ve ark, [82] motorda yakıt olarak soya yağı metil esteri kullanımı durumunda yanma karakteristiğinin TG süresindeki kısalma haricinde dizel yakıt ile benzer özellikler gösterdiğini bulmuşlardır.

Selim ve ark, [84] yakıt olarak motorda Jojoba yağı metil esteri (JYME) kullanılması durumunda, basınç değerleri ve basınç artış hızlarının dizel yakıtı ile benzer özelliğe sahip olduğunu görmüşlerdir. Bununla birlikte basınç artış hızının dizel yakıtına göre bir miktar azaldığını, fakat TG süresinin bir miktar kısaldığını ifade etmişlerdir.

Sinha ve Agarwal, [85] tarafından yürütülen deneysel çalışmada, direkt püskürtmeli bir dizel motorunda dizel yakıtı ile biyodizel karışımlarının yanma karakteristikleri karşılaştırılmıştır. Dört silindirli motorun yanma basıncını, basınç artış hızını ve silindir içi ısı gidişi, kümülatif ısı gidiş oranı, yanmış kütle kesri gibi silindir içi prosesleri ölçmek ve hesaplamak için basınç verici - konum verici (encoder) ve yazılım kullanmışlardır. Testler tam yük koşullarında gerçekleştirilmiştir. Biyodizel

ve dizel yakıtın yanması durumunda yanma karakteristiklerinin nasıl değiştiğini ısı gidişi ve diğer yanma karakteristikleri detaylı analizlerle tespit edilmiştir.

İçten yanmalı motorlarda silindir basıncı, yanmanın ilk safhasını oluşturan ön karışım bölgesinde tutuşan yakıt miktarına kuvvetle bağlıdır. Silindir basıncındaki değişim bu nedenle hava ve yakıtın ne kadar iyi karıştığıyla ilgili karakteristik sergiler. Maksimum basıncın artması (pik basınç), bu aşamada yanan yakıt miktarının normale göre çok fazla olmasıyla ilgilidir. Bu nedenle, dizel ve biyodizel karışımlarının yanma karakteristiklerinin belirlenmesi motordan maksimum performans alınması açısından çok önemlidir [2].

Hava-yakıt oranı, hava fazlalık katsayısı ve hacimsel verim gibi yanma olayının detayları, emisyon özellikleri ve müsaade edilebilir çalışma sınırları hususunda yeterli bilgi elde edebilmek için hava debisinin mutlaka bilinmesi gerekir. Dolayısıyla hava miktarının hassas bir şekilde ölçülmesi deney sonuçlarının gerçekçi olması bakımından son derece önemlidir [5,86,87,88].

3.2. Biyodizelin Motor Performans Karakteristikleri

Biyodizelin kütleli bazdaki ısı değeri önemli ölçüde oksijen içerdiği için dizel yakıtına göre % 10 daha düşüktür. Ancak biyodizelin özgül ağırlığının (~0.88) dizel yakıtına (~0.85) göre daha yüksek olması nedeniyle hacimsel bazda değerlendirildiğinde ısı değeri toplam düşme % 5 ler civarında kalmaktadır. Biyodizel ile çalışan bir motorun efektif verimi dizel ile çalışma durumuna göre genellikle daha iyidir. Kaynaklarda farklı biyodizel karışımlarının motor performansına etkileriyle ilgili pek çok çalışma yer almaktadır.

Masjuki ve ark, [89] ısıtılmış soya yağı metil esterinin (SYME) dizel performansına etkilerini araştırmışlardır. SYME'nin oda sıcaklığının üzerinde ısıtılması durumunda motor performansı ve egzoz emisyonlarında ciddi bir iyileşme gözlemlenmiştir.

Scholl ve Sorenson, [90] soya yağı metil esteri ile çalışan direk püskürtmeli bir dizel motorunda yanma olaylarını incelemiştir. Yapmış oldukları çalışmada, aynı motor

yükü, devir, püskürtme avansı ve enjektör delik çapı şartlarında, tutuşma gecikmesi, maksimum basınç ve basınç artış hızının dizel yakıtındaki çalışma durumuyla çok benzerlik gösterdiğini ortaya koymuşlardır. Aynı zamanda farklı enjektör çaplarının değiştirilmesi durumunda tutuşma gecikmesinde dikkate değer bir değişim meydana geldiğini ve biyodizelin enjektör meme çapındaki değişime daha duyarlı olduğu sonucuna varmışlardır. CO, HC ve duman emisyonlarında önemli ölçüde azalma gerçekleşirken, NO_x emisyonlarında bir miktar artmanın olduğunu ifade etmişlerdir.

Altın ve ark, [91] farklı bitkisel yağ ve yağ esterlerinin motor performansına etkilerini tek silindirli bir dizel motorda araştırmışlardır. Çalışmalarında, maksimum torkun 1300 d/d da elde edildiğini ve yağ esterleriyle elde edilen maksimum değerlerin dizel yakıtıyla elde edilen değerden daha düşük olduğu sonucuna varmışlardır. Maksimum gücün 1700 d/d da elde edildiğini ve benzer şekilde maksimum torkun biyoyakıtlarla çalışma durumunda dizel yakıtına göre bir miktar düşük olduğu sonucuna varmışlardır. Yakıt sarfiyatında bir miktar artmanın meydana geldiğini, bu artışın nedeninin biyodizelin alt ısı değerinin dizel yakıtına göre düşük olmasından kaynaklandığını ifade etmişlerdir. Bitkisel yağ ve yağ esterleri ile çalışma durumunda, damlacık çapının daha büyük olması ve yanma veriminin düşmesi nedeniyle maksimum yanma sıcaklığının düştüğünü NO₂ emisyonunda dizel yakıtına göre azalma meydana geldiğini; duman emisyonlarının ise dizel yakıtına göre daha yüksek ölçüldüğünü ifade etmişlerdir.

Murayama ve ark, [92] kullanılmış yağ esterleriyle direkt ve indirekt püskürtmeli dizel motorlarında yapmış oldukları çalışmada motor performans karakteristiklerinin dizel yakıtıyla hemen hemen aynı olduğu sonucuna varmışlardır.

Agarwal [93] transesterifikasyon yöntemiyle elde ettiği farklı ester karışım oranlarını motorda denediğinde efektif verimde artma, fren özgül enerji sarfiyatında azalma, egzoz sıcaklığında artma olduğunu, optimum karışım oranının % 20 biyodizel (B20) ile olduğunu; bu karışım oranında efektif verim maksimum olurken fren özgül enerji sarfiyatının minimum olduğunu tespit etmiştir. Bu karışım oranlarında emisyon değerlerinde NO_x haricinde önemli ölçüde azalmanın meydana geldiği ifade

edilmektedir. Ancak; B20 ile çalışma durumunda, NO_x emisyonlarında % 5 civarında artma belirlemiştir [50].

Oğuz [94] maksimum gücü 60 kW, maksimum döndürme momenti 265 Nm, sıkıştırma oranı 17/1 olan doğal emişli, dört silindirli, direkt püskürtmeli bir dizel motorunda fındık yağı metil esterini tam yük şartlarında denemiştir. Biyodizel kullanımı ile maksimum döndürme momentinde % 9.3 azalma olurken motor gücü hemen hemen aynı kalmış, özgül yakıt tüketimi % 10.2 artmıştır. Duman emisyonu ortalama % 43.5 azalmış, CO emisyonu düşük ve yüksek hızlarda azalmasına rağmen orta hızlarda artmıştır. CO₂ emisyonu ortalama % 10.64 azalmış, yanmamış HC emisyonları beş kat artış göstermiştir.

Alpgiray ve Gürhan, [95] yaptıkları çalışmada yakıt olarak kanola yağı ve kanola yağı metil esterini (KYME) tek silindirli bir dizel motorda kullanarak motor performans ve emisyonlarını belirlemiştir. KYME kullanımı ile motor momenti ve gücünde dizel yakıtı oranla bir miktar düşüş olduğu belirlenmiştir. Duman koyuluğu dizel yakıtı oranla yüksek fakat pek çok yağ metil esterinden düşük bulunmuştur.

Genel olarak yenilebilir yağlardan elde edilen biyodizelin fiyatı dizel yakıtına göre daha yüksek olduğu için, atık yada yenilemez yağlardan elde edilen biyodizel daha fazla önem kazanmaktadır. Tütün tohumundan elde edilen yağda bu anlamda yenilemez yağlardan birisidir ve ülkemizdeki mevcut ekili alanlarda hasat artışı olarak atılmakta olan tütün tohumundan biyodizel eldesi atıl bir kaynağın ekonomiye kazandırılması açısından önem arz etmektedir. Kaynaklarda tütün tohumu yağının biyodizel için çok uygun olduğu belirtilmektedir [46].

Usta [96] ise TTY'ndan metil ester elde ederek 4 silindirli turbo dolduruculu bir dizel motorunda TTYME'nin performans ve emisyon değerleri üzerine etkisini araştırmıştır. Hacimsel olarak % 10, % 17.5 ve % 25 TTYME karışımlarını tam yük şartlarında denediği araştırmada elde ettiği TTYME'nin sırasıyla alt ısı değeri, yoğunluk (15 °C) ve kinematik viskozitesini (40 °C), 39811 kJ/kg, 886.8 kg/m³ ve 3.98 mm²/s olarak bulmuştur. TTYME'nin EN 14214 kriterlerine uygun olduğunu ifade etmiştir. Ayrıca, TTYME'nin karışımının ısıtmaya ve motorda herhangi bir

modifikasyona gerek olmadan kullanılabilceğini; ısı değerinin dizel yakıtından daha düşük olmasına rağmen tork ve güçte iyileşme meydana geldiğini; egzoz ve yağ sıcaklıklarının dizel ile çalışma durumuna göre daha düşük olduğunu; yakıt içerisindeki oksijen içeriğinin % 11 civarında olmasının silindir içerisindeki yanma ürünlerini okside ederek CO emisyonunun düştüğünü; kükürt içeriğinin düşük olması nedeniyle SO_x emisyonlarını yok edecek kadar azalttığını fakat yüksek yanma sıcaklığı nedeniyle NO_x emisyonlarının bir miktar arttığını ifade etmiştir.

3.3. Dizel Motorlarında Kirletici Emisyonlar

İçten yanmalı motorlarda fosil kökenli yakıtların kullanımı ve tam yanmanın gerçekleşmemesi nedeni ile egzoz emisyonlarında kirleticiler bulunur. Bu kirleticiler vasıtasıyla zehirli gazlar ve partiküller atmosfere karışarak insanlara ve çevreye zarar verirler. Başta büyük yerleşim birimleri olmak üzere hava kirliliğinin ana kaynağını taşıtlar oluşturmaktadır. Taşıtlardaki kirletici emisyonun en büyük kaynağı motor içinde, yanma sonucu oluşan egzoz gazlarıdır. Hidrokarbon emisyonunun (HC) yaklaşık % 60'ı ve karbon monoksit (CO), azot oksitler (NO_x), kükürt dioksit (SO_2), partiküller (is) ve kurşun bileşiklerinin (Pb) tümü yanma sonucu oluşmakta, egzoz gazları ile atmosfere atılmaktadır [9,88,97].

Motor cinsine bağlı olarak dizel motorlarında CO ve HC üretiminin benzin motorlarına göre daha düşük düzeyde olduğu, buna karşın dizel motorları tarafından üretilen kirletici bileşenlerin esas kaynağının partiküller ve NO_x 'ler olduğu bilinmektedir. Argon ve karbon dioksit gazlarının yanı sıra insan tarafından meydana getirilen CO, NO_x , HC, SO_2 vb. gibi birçok arzu edilmeyen gaz vardır. Havada bulunması istenmeyen bu gazlara "havayı kirleten kimyasal maddeler" adı verilir [70,82]. Otomobiller tarafından üretilen ve havayı kirleten maddeler otomobil yakıtının (benzin veya motorin) yanması veya buharlaşması neticesinde ortaya çıkarlar. En çok görülen kirleticilerin bazı özellikleri aşağıda verilmiştir.

3.3.1. Hidrokarbonlar (HC)

Hidrokarbonlar havada çoğunlukla volkanlar, orman yangınları, kömür yanması ve otomobil egzozundan oluşur. Dizel motorlarda yakıtın eksik yanması sonucu meydana gelirler. HC'lerin oluşmasının ana nedeni sıcaklığın veya oksijenin yetersiz kalmasıdır. Yani hava fazlalık katsayısı (HFK)<1 ise yanma tamamlanamamakta ve HC meydana gelmektedir [97].

Genel olarak motorlarda HC oluşumunun büyük kısmı motorun ilk hareketi sırasında soğuk çalışma şartlarında ortaya çıkmaktadır. Dizel motorlarında egzoz emisyonlarındaki HC miktarı motorun çalışma şartlarından özellikle motor yükünden fazlasıyla etkilenmektedir. Tam yükte çalışan motor boşa veya kısmi yükte çalışan motora göre daha az HC üretir. Çünkü yükün artışı ile birlikte silindire giren yakıt miktarı artmakta, sıcaklıkların artması ile reaksiyon hızlanmakta ve sonuçta yanmamış HC azalmaktadır. Ayrıca motorun yakıt harcaması arttığı zaman HC emisyonlarında artma görülmektedir. Yağlama yağının silindir cidarlarında oluşturduğu ince film tabakasının yanması sonucunda da HC emisyonu artmaktadır.

3.3.2. Karbon monoksit (CO)

Egzoz emisyonunda CO bulunmasının ana nedeni O_2 'nin yetersiz olmasıdır. 1kg dizel yakıtın tam yanması için yaklaşık 14.5 kg hava gereklidir. Eğer HFK < 1 ise yani yakıt-hava karışımı içinde gerekenden daha az hava var ise yanma yetersiz O_2 ortamı içinde olacak ve yakıtın karbonunun tümü CO_2 'ye dönüşemiyerek CO olarak kalacaktır. Motorda silindir içinin bütünü ele alındığında oksijen genel olarak yetersiz olabileceği gibi karışımın tam homojen olmaması durumunda da silindir içinde belirli bir konumda bölgesel olarak da yetersiz olabilir [4,98].

Motor silindirlerinde CO oluşmasının sebeplerinden biri de 'ayırışma' ya da 'disosiasyon' olayıdır. Yüksek yanma sıcaklıklarında yanma ürünleri olan CO_2 ve H_2O parçalanarak element durumuna dönüşürler ve bu dönüşme sırasında ısı emerler. $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda disosiasyon ve ardından CO oluşumu başlar.

Düşük yüklerde sıcaklık seviyelerinin çok düşük olması nedeni ile CO oksidasyonunu sağlayan reaksiyonlar gerçekleşmemektedir. Yükün artması ve buna bağlı olarak HFK azalması durumunda ise oksijen miktarının ve reaksiyonlar için gerekli sürenin azalması sonucu CO konsantrasyonu artış gösterir.

3.3.3. Azot oksitler (NO_x)

Normal şartlarda havanın içindeki azot (N₂) yanma sonucu reaksiyona girmez. Ancak motor içindeki yanma esnasında ulaşılan yüksek sıcaklıklarda havanın içindeki azot oksijen ile reaksiyona girerek azot oksitleri meydana getirir. Egzoz gazları içinde bulunan NO_x gazlarının % 95'i Nitrik oksittir (NO).

Yanma esnasında meydana gelen NO_x konsantrasyonu üzerinde iki faktörün ağırlıklı etkisi bilinmektedir. Bunlar yanma odasında ulaşılan maksimum sıcaklık ve hava-yakıt oranıdır. Bu sebeple NO_x gazlarını azaltmanın en etkili yolu yanma odası içindeki sıcaklığın 1800 °C'ye ulaşmasını önlemek veya yüksek sıcaklıklarda kalınan süreyi mümkün olduğunca kısa tutmaktır [99].

Azot oksit oluşumunu etkileyen diğer bir faktör de HFK'dır. HFK=1.1 civarında bulunduğu en yüksek düzeyde azot oksit meydana gelir. Bu değer arttıkça silindir içi sıcaklık reaksiyona giren gaz miktarının azalması ile düşer ve NO_x emisyonlarında hızlı bir azalma gözlenir.

NO_x emisyonu büyük ölçüde motor tipine ve motor yüküne bağlıdır. Kaynaklarda biyodizel ile çalışma durumunda NO_x emisyonu oluşumuyla ilgili iki farklı görüş ileri sürülmektedir. Birincisi, biyodizelin yanması esnasında yakıtın oksijen içeriğinden dolayı yanma sıcaklığının artmasına bağlı olarak NO_x emisyonunda artma meydana geldiğidir [50,93,96,98,100]. İkinci görüşe göre de yapısında bulunan oksijenin tutuşma gecikmesi süresini kısaltması ve biriken yakıtın az olması sebebiyle maksimum sıcaklığın düştüğü ayrıca ön karışım bölgesinde tutuşan yakıt miktarının azalmasına ve pik basıncın düşmesine neden olduğu, bunda ortalama NO_x emisyonunu azalttığı ifade edilmektedir [96,101,102].

Azot oksitler atmosferde bulunan su ile birleşerek nitrik asidi oluştururlar bu da atmosferde asit yağmurlarına sebep olur. Benzer şekilde akciğerde bulunan su buharı ilede birleşerek insan vücudunda nitrik asit oluşumuna sebep olurlar.

3.3.4. İs (Duman) Emisyonu

İçten yanmalı motorlar tarafından üretilen katı taneciklerin büyük bir bölümünü is oluşturmaktadır. İs yanmamış karbon partikülleridir. Dizel motorda silindir içinde bulunan yakıt damlasının içindeki H_2 molekülleri, hızlı bir şekilde reaksiyona girmekte ve geriye kalan C yeterli O_2 bulamadığından yanamayıp is partikülleri halinde dışarı atılmaktadır [97]. İs oluşumunun temel nedeni dizel yakıtın silindir içinde yeterli hava bulamaması veya zamanında hızla hava ile karışamaması ve buharlaşmamasıdır. Bu yüzden dizel motorları her zaman tam yanma için gerekenden daha fazla hava ile çalıştırılırlar. Hava miktarı genellikle 1 kg yakıt için 20 kg'ın altına düşürülmez.

Bitkisel yağ biyodizel haline getirildiğinde bir çok özelliği dizel yakıt özelliklerine yaklaşmaktadır. Ancak yoğunluğu dizel yakıtınkinden genellikle biraz daha yüksek kalmaktadır [78,96,101]. Bazı kaynaklarda biyodizelin motor moment ve gücünde hafif artışa sebebiyet verdiği ve bunun biyodizelin yapısında bulunan oksijenin zengin alev bölgesinde tam yanma sağlamasından kaynaklandığı belirtilmiştir [100,102]. Bazı kaynaklarda ise, biyodizelin yapısında kütleli olarak % 10-12 oksijen bulunması ve daha düşük ısı değere sahip olması, nedeniyle motor moment ve gücünde bir miktar düşüğe sebep olduğu belirtilmiştir [84,95].

Kaynaklarda biyodizel ile yapılan çalışmalarda biyodizelin oksijen içeriğinden dolayı yanma veriminin artmasıyla birlikte HC, CO ve duman emisyonlarında ciddi oranda azalmanın, NO_x emisyonlarında ise artışın meydana geldiği belirtilmektedir [78,96,99]. Ayrıca, yapısında düşük oranda kükürt bulunması nedeniyle SO_2 emisyonu önemli ölçüde azalma göstermektedir [102].

3.4. Motorun Yapısal Özelliklerinin Emisyonlar Üzerine Etkisi

Dizel motorlarda motor tasarımına ilişkin bazı parametrelerin değişimi egzoz gazı içerisindeki HC, CO, NO_x ve is miktarlarını önemli ölçüde etkilemektedir. Bu parametrelerin içinde yanma odası şekli ve yüzey/hacim oranı, sıkıştırma oranı, emme kanalı şekli, supap zamanlaması ve yakıt püskürtme şekli yer almaktadır.

Yanma odasının şekli yuvarlak ise hacmi büyük fakat yüzey alanı az olur ve yanma sırasında dışarı atılan ısı az olacağı için yanma odasındaki sıcaklıklar yüksek olur. Yanma odası uzun ve ince bir şekle sahipse yanma odası sıcaklıkları daha düşük olur. Yanma odasının yüzey sıcaklığı malzemenin dayanma sınırı nedeniyle dizel motorlarda 350 °C'yi geçmemelidir. Bu kadar düşük sıcaklıklarda yanma yüzeye kadar ilerleyememekte ve alev yüzeye yakın bölgelerde sönmektedir. Bu bölgelerde yanma tamamlanamadığı için egzozdan tam yanmamış yakıt (HC) atılmaktadır [2].

Yüzey alanının hacme oranı artınca ısı kayıpları da artar buna bağlı olarak yanma odasındaki sıcaklıklar düşer ve egzozdaki NO_x azalır. CO emisyonunda ise yüzey/hacim oranına bağlı belirgin bir değişim olmamaktadır. Çünkü CO emisyonuna sıcaklıktan çok hava-yakıt oranı etki etmektedir [9].

Sıkıştırma oranının artırılması, yanma odasında dizel motorlarda havanın sıkıştırma sonundaki sıcaklığını artıracığından ısı verimin artmasını sağlamaktadır. Bu artış yakıtın ısı enerjisinin daha yüksek oranda faydalı güce dönüşmesi demektir. Bu durumda motorun özgül yakıt tüketimi azalmakta, maksimum gücü artmaktadır. Sıkıştırma oranının artışı ile yüzey/hacim oranı arttığından alev sönmeye bölgesi büyümekte ve HC emisyonu artmaktadır. Sıkıştırma oranının artışı ile yanma odası sıcaklıkları arttığından NO_x de artmaktadır.

Motorlarda karışım ve yanma olaylarının iyileştirilmesi için yanma odası içindeki hava hareketlerinin ve türbülansın artırılması istenmektedir. Bunu sağlamanın yollarından biri de emme kanalı şeklinin ayarlanmasıdır. Fakat bu sağlanırken motorun volumetrik verimi biraz azalmakta ve motorun maksimum gücü düşmektedir.

Emme ve egzoz supaplarının açılma kapanma zamanlamasında motorun çalışma koşullarını en çok etkileyen parametrelerden biri egzoz supabının kapanma ve emme supabının açılma zamanıdır. Egzoz ve emme supaplarının birlikte açık kalma süresinde emisyonu büyük ölçüde etkilemektedir. Emme ve egzoz olayının kesişmesinin uzaması yüksek devirlerde egzoz gazlarının atımını kolaylaştırır ve motor gücünü artırır. Egzoz supabının erken açılması durumunda silindir içinde yanmanın tamamlanamamasından dolayı egzozdaki HC emisyonunda artış olur [97,99].

Dizel motorlarda yakıt püskürtme sisteminin yapısı, püskürtmenin zamanı, yanma odasına birim zamanda püskürtülen yakıt miktarı, enjektör açılma basıncı ve enjektör konumu gibi özellikler yanma performansını ve emisyon miktarını önemli ölçüde etkiler. Püskürtülen yakıt debisi arttıkça is, HC, CO emisyonları azalmakta ancak silindir içinde yakıtın daha hızlı tutuşup yanmasıyla artan sıcaklığa bağlı olarak NO_x emisyonu artmaktadır. Yanma odasına püskürtülen yakıtın zamanlaması da egzoz emisyonu ve motor performansını etkilemektedir. Püskürtme avansı artırıldığında yanma odasındaki sıcaklıklar artmakta buna bağlı olarak NO_x emisyonunda artış, is emisyonunda ise azalma görülmektedir.

Dizel motorlarda, krank mili devrine bağlı olarak ölçülen güç, moment ve yakıt sarfiyat değerlerine motor karakteristikleri denilmektedir. Değişik yük ve devirlerde bu değerlerde meydana gelen değişimler eğrilerle gösterilir. Bu değişimleri gösteren eğriye karakteristik eğri adı verilir. Bu eğriler motorun gerçek hizmet şartlarındaki performansı hakkında önemli bilgiler verir. Motor performansının tespiti amacı ile yapılan deneysel çalışmalarda doğrudan bulunamayan değerler, performans karakteristiklerini veren denklemlerle hesaplanır. Motor deneylerinde ölçülen büyüklükler genellikle motor momenti, devir sayısı, yakıt debisi, emme havası debisi, ortam sıcaklığıdır. Bu büyüklükler vasıtasıyla hesaplanan en önemli performans karakteristikleri ise efektif güç, döndürme momenti, ortalama efektif basınç ve özgül yakıt sarfiyatıdır [103].

BÖLÜM 4. MATERYAL VE YÖNTEM

4.1. Tütün Tohumu Yağı Üretimi

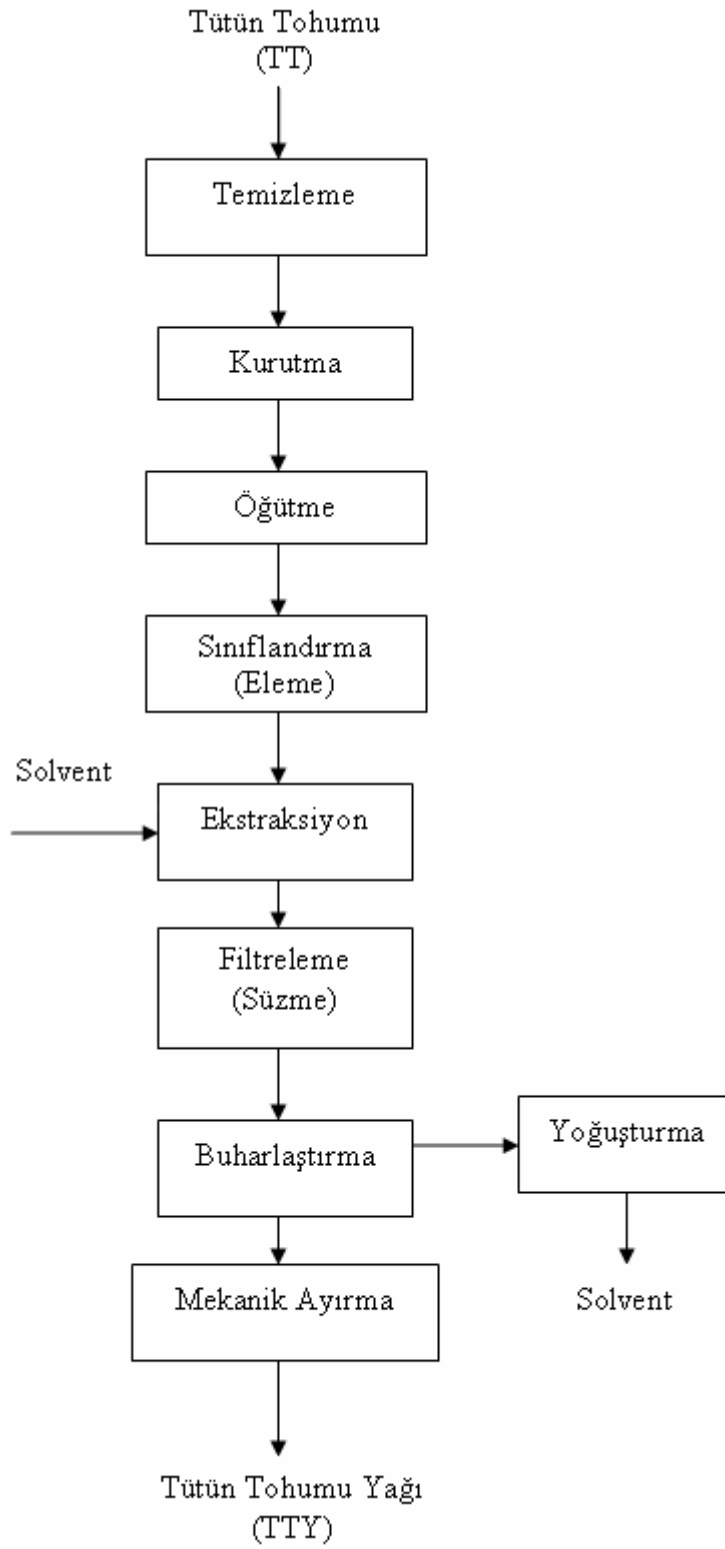
Bu çalışmada üretilen TTY, Ege Tarımsal Araştırma Enstitüsü tarafından üretimi yapılan Sarıbağlar-407 türü hibrit TT'ndan elde edilmiştir. Sarıbağlar-407 tütün popülasyonundan seleksiyonla geliştirilmiş verim ve kalite bakımından çok iyi bir tütün çeşididir. Orta erkencidir, her türlü toprak tipine ve iklime adaptasyon gücü ile diğer çeşitlere üstünlük sağlamaktadır.

Laboratuar çalışmaları TÜBİTAK tarafından 105M259'nolu proje kapsamında sağlanan destek ile kurulan SAÜ Teknik Eğitim Fakültesi Yakıt Araştırma ve Geliştirme Laboratuarında gerçekleştirilmiştir.

Şekil 4.1'de Tütün tohumu yağı (TTY) elde etmede izlenen işlem akışı verilmiştir.

Tez çalışmasının ilk aşaması olan TT'ndan yağ üretimine ilk olarak hasad esnasında TT içine karışmış olabilecek yabancı maddelerin temizliği ile başlanmış ve bu amaçla tohumlar eleme işlemine tabi tutulmuştur.

Temizleme işleminden sonra, tohumlarda boyut küçültme işlemine geçmeden önce tohum bünyesindeki nemin uzaklaştırılması amacıyla ön kurutma işlemi yapılmıştır. Bu amaçla TT 120 °C sıcaklıkta 1 saat süreyle fırınlanarak kurutulmuştur.



Şekil 4.1. TTY üretimi işlem akışı

Ön kurutmadan sonra tohumlar ekstraksiyon hızını artırmak ve ekstraksiyon süresini kısaltmak ve yanısıra küspede kalan yağ miktarını azaltmak için elektrikli değirmende boyut küçültme (öğütme) işlemine tabi tutulmuştur. Boyutu küçültülen tohumlar 0.4–0.7 mm arasında çaplara sahip eleklerden geçirilmiştir. Tohumları 0.4 mm'den daha küçük çaplara ufaltmak mevcut değirmenle mümkün olmamıştır. Bu çapın altına inildiğinde tohumun yağ salması nedeniyle topaklaşma meydana gelmiş ve değirmen tıkanmıştır. Yapılan bu ön çalışmalar sayesinde TT yağ eldesine hazır hale getirilmiştir.

Çalışmada TT'ndan yağ eldesi, solvent ekstraksiyon tekniği kullanılarak Şekil 4.2'de görülen dönel buharlaştırıcıda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.2. Dönel buharlaştırıcı (Rotavapor R – 210)

Dönel buharlaştırıcı BUCHI marka Rotavapor R – 210 model ve 4 lt su banyosu kapasitelidir. Rotavapora bağlı HAAKE WKL 26 yoğuşturucu -10 - +30 °C arasında çalışma sıcaklığına sahiptir. 20 °C'deki soğutma kapasitesi 0.24 kW, pompanın maksimum basıncı 0.3 bar, maksimum akış oranı ise 12 lt/d'dır.

Çalışmada yağ çözücü solvent olarak kaynaklarda TTY eldesinde en uygun solvent olarak kullanılmış olan n-hekzan tercih edilmiştir [104,105]. Bu amaçla Tekkim marka % 99 saflıkta molar ağırlığı 86.18 g/mol olan buharlaşma ısısı 368 J/g °C, 1013 mbar'da 69 °C kaynama noktasına sahip 0.660 g/cm³ yoğunluktaki n-hekzan (C₆H₁₄) kullanılmıştır.

TTY'nin optimum koşullarda eldesi için önce parametrik çalışma yapılmıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda parametre olarak; sıcaklık, devir sayısı, süre ve tohum-solvent karışım oranları alınmıştır.

Karışım oranları kütle bazda gerçekleştirilmiştir. Her bir deneysel çalışmada 100 g TT'na sırasıyla 100 g, 200 g ve 300 g n-hekzan solventi karıştırılarak 1:1, 1:2 ve 1:3 karışım oranları elde edilmiştir. Sıcaklık değişimlerinin etkisini görebilmek için Şekil 4.2'de görülen dönel buharlaştırıcının 1 lt hacimli cam balonuna konulan öğütülmüş 100 g tütün tohumu ve belirlenen karışım oranındaki n-hekzan 30 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklıklarda ±1 °C hassasiyetli 4 lt hacimli dönel buharlaştırıcı banyosuna daldırılarak sırasıyla 300 d/d, 600 d/d ve 900 d/d hız kademelerinde karıştırılma işlemine tabi tutulmuştur.

Yukarıda ele alınan tüm parametreler sırasıyla 1, 2 ve 3 saatlik zaman dilimleri için tekrarlanmıştır. Bu parametreler kullanılarak 81 adet deneysel çalışma gerçekleştirilmiştir.

Dönel buharlaştırıcıdaki işlemler belirlenen sürelerde tamamlandıktan sonra, karışım önce bez filtreden geçirilerek ön süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Filtreden geçen solvent-yağ karışımı dönel buharlaştırıcının cam balonuna alınarak 335 mbar vakum altında 40 °C'de n-hekzan'ın buharlaştırılarak yağdan ayrılması sağlanmıştır. Bu sayede geri kazanılan solvent diğer çalışmalarda tekrar kullanılmıştır.

Bez filtrede kalan ve küspe olarak adlandırılan kısım ise bünyesinde bir miktar daha yağı hapsedmektedir. Bunun sebebi, boyut küçültme işleminden sonra tohum kabukları ayrılamamakta ve bu kabuk kısmı bir miktar yağı emmektedir. Bu yağı geri kazanabilmek için küspe kısmı solventle muamele edilerek dinlenmeye bırakılmış ve

daha sonra küspenin üzerinde biriken solvent-yağ karışımı dönel buharlaştırıcıda tekrar ayrıştırılmıştır.

Solventten ayrıştırılan TTY Şekil 4.3’de görülen Nüve marka NF400 model santrifüj ayırıcıda 4000 d/d (3600RCF)’da 30 dakika süreli mekanik ayırma işlemiyle yağ içerisinde bulunan askı halindeki partiküller çöktürülmüş ve TTY elde edilmiştir. Santrifüj ayırıcı, mikroişlemcili kontrol ünitesi ile istenilen sürede 1000 – 4100 d/d hız aralığında çalışabilmektedir.



Şekil 4.3. NF 400 model santrifüj ayırıcı

Parametrik çalışmaların tamamlanmasından sonraki aşamada daha büyük miktarlar da tohum üzerinde uygulama yapabilmek ve kısa sürede fazla miktarda yağ elde edebilmek için 0.1 °C’lik sıcaklık dalgalanma hassasiyetinde, 15 litre kullanılabilir hacmi olan, 80 °C sıcaklığa kadar ısıtma özelliğine sahip, programlanabilir PID mikroişlemcili, NB20 serisi su banyosu ve değişken devirli Heidolph marka RZR 2021 tip mekanik karıştırıcı kullanılmıştır.

TTY eldesi çalışmalarında tohum ve solvent 1 g hassasiyetinde CAS marka dijital terazide tartılmış, tohumların boyut küçültme işlemleri ise elektrikli değirmen ile yapılmıştır.

Elde edilen yağlar metil ester üretimi yapılana kadar serin ve karanlık bir yerde muhafaza edilmiştir. Şekil 4.4’de ise çalışmada elde edilen tütün tohumu yağları görülmektedir.



Şekil 4.4. Solvent ekstraksiyon yöntemiyle elde edilen tütün tohumu yağları

TTY eldesi işlemleri tamamlandıktan sonra, TTY'nın yağ asitleri dağılım analizi İTÜ Gıda Mühendisliği laboratuvarında yaptırılmıştır. Gaz kromatografik analizler Chromquest Trace marka, GC 2000 model, FID (Flame Ionization Detector, Alev İyonlaştırıcı Dedektör) dedektörlü otomatik injektörlü gaz kromatografi cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Analizlerde 30 m x 0.53 mm x 1.0 µm film kalınlığında nominal kapiler yağ asidi kolonu kullanılmıştır. Gaz kromatografi cihazının enjeksiyon sıcaklığı 250 °C, dedektör bloğu sıcaklığı 260 °C ve kolon sıcaklığı ise 150 °C olarak ayarlanmıştır. Kolona sıcaklık programı uygulanmıştır. Buna göre, kolon sıcaklığı 150 °C'de 3 dakika bekletilip 10 °C /dak. artış ile 225 °C'ye ulaşılmış ve bu sıcaklıkta 15 dakika daha bekletilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılmış, akış hızı dakikada 2 ml olacak şekilde ayarlanmıştır. Split oranı ise 1:50 olarak ayarlanmıştır. Numunelerin metillendirilmesi 260 °C dedektör sıcaklığında AOAC 963.33, 963 22 no'lu yönteme göre yapılmıştır.

Serbest yağ asitliği analizi ise titrasyon yöntemiyle yapılmıştır

Çalışmada TTY eldesinde yararlanılan parametrelerin elde edilen TTY miktarı üzerindeki etkileri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. İstatistiksel analizler Minitab paket programı ile yapılmıştır. Verilerin değerlendirilmesinde gruplar arası karşılaştırmalarda çok yönlü ANOVA varyans analizi yapılmıştır. ANOVA bağımsız değişkenlerin kendi aralarında nasıl etkileşime girdiklerini ve bu etkileşimlerin

bağımlı değişken üzerindeki etkilerini analiz etmek için kullanılır [104] ANOVA testi sonucu $p < 0.05$ anlamlılık düzeyinde değerlendirilerek gruplar arasındaki fark anlamlı bulunduğu grupların birbirleri arasındaki farkı belirlemek için Tukey HSD (çoklu karşılaştırma testi) yapılmıştır.

4.2. Tütün Tohumu Yağı Metil Esteri Üretimi

Tütün tohumu yağı metil ester (TTYME) üretimine yönelik parametrik çalışmalar, TÜBİTAK desteği ile oluşturulan Sakarya Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yakıt Araştırma ve Geliştirme Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

TTY kullanılarak ester eldesinde alkol olarak daha iyi sonuç vermesi ve uygun maliyeti nedenleriyle % 99 saflıkta metil alkol (CH_3OH) kullanılmıştır.

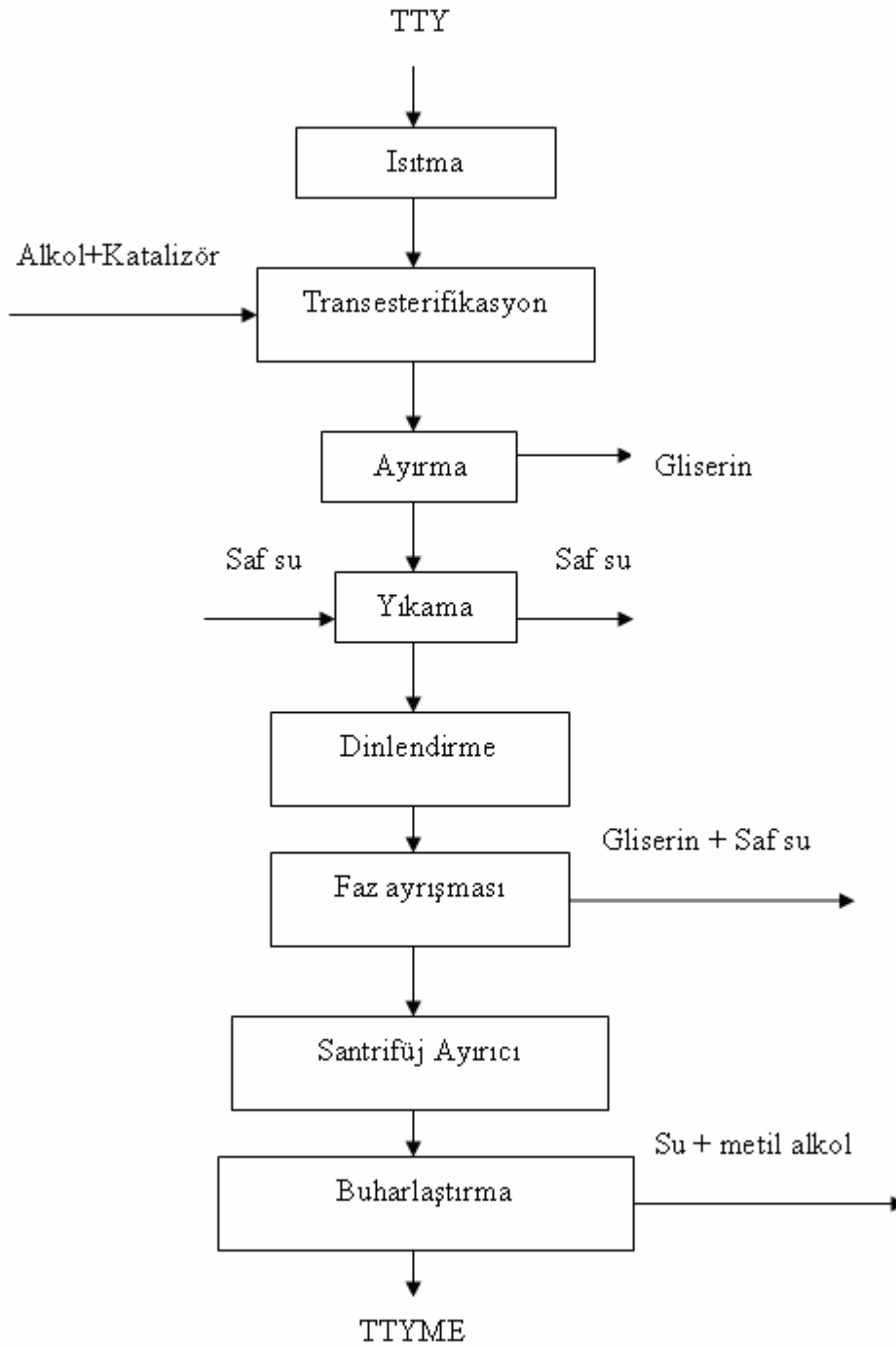
Transesterifikasyon reaksiyonunun tamamlanabilmesi ve hızlanabilmesi amacıyla katalizör olarak Merck marka 56.11 g/mol molekül ağırlığına sahip KOH ve 40 g/mol molekül ağırlığına sahip NaOH kullanılmıştır.

TTYME elde edilmesinde transesterifikasyon yöntemi kullanılmıştır. Yapılan yağ analizlerinde serbest yağ asit miktarının % 1 seviyesinin çok az üzerinde olması nedeniyle bazik katalizör kullanılmasına karar verilmiştir. TTY'nin optimum reaksiyon şartlarının belirlenmesi amacıyla ester eldesini etkileyecek üç parametre belirlenmiştir. Bunlar;

1. Yağ / alkol molar oranı,
2. Sıcaklık,
3. Katalizör cinsi ve miktarları.

Bu parametrelerin dinamik ve kinematik viskozite, yoğunluk, ester dönüşüm oranları, donma ve parlama noktasına etkileri incelenmiştir. Ester dönüşüm oranı ve kinematik viskozite açısından optimum noktalar belirlendikten sonra KOH ve NaOH katalizörleri ile elde edilen TTYME'nin setan sayısı, akma noktası, kükürt ve alt ısı değer yönünden etkileri analizle belirlenmiştir.

TTYME üretiminde izlenen işlem akışı Şekil 4.5'te görülmektedir.



Şekil 4.5. TTYME üretimi işlem akışı

Transesterifikasyon yöntemi ile TTY'ndan maksimum ester elde etmek amacıyla optimum reaksiyon şartlarını belirleyebilmek için deneyler; 1/4, 1/5, 1/6 ve 1/10

yağ/alkol molar oranlarında; 40 °C, 50 °C ve 60 °C reaksiyon sıcaklıklarında, yağ kütlelerinin % 0.5, % 1 ve % 1.5'u oranlarında hem KOH hemde NaOH katalizör kullanılarak yapılmıştır. Ester dönüşüm miktarı, viskozite değerleri, yoğunluk, donma ve parlama noktaları belirlenmiştir.

Parametrik çalışmalar 1 saatlik reaksiyon süresinde gerçekleştirilmiştir. Bilindiği gibi stokiyometrik transesterifikasyon reaksiyonunda 1 mol trigliserit için 3 mol alkol kullanmak gerekmektedir [9,69,76,106]. Ancak yüksek ester dönüşüm verimi için bu oranın artırılması gereklidir. Doğru oranın belirlenmesi için TTY'nın yağ asit değerlerinin belirlenerek yağın molekül ağırlığının bulunması gereklidir. Bu amaçla tütün tohumundan elde edilen yağ numunesinin analiz sonuçları çerçevesinde TTY'nın molekül ağırlığı 872 g/mol olarak hesaplanmıştır. Deneysel çalışmanın bu aşamasındaki amaç, TTY'ndan maksimum ester elde edebilmek için optimum parametrelerin deneysel olarak tespit edilmesidir.

Transesterifikasyon işlemi için AND marka 0.001 gram hassasiyetli hassas terazide tartılan metil alkol ve katalizör (NaOH veya KOH) cam behere konduktan sonra, katalizör alkol içerisinde tamamen çözününceye kadar karıştırılmıştır. İstenilen sıcaklığa kadar ısıtılan TTY içine daha önceden hazırlanmış olan alkol + katalizör karışımı ilave edilerek reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon işlemi için daha önce TTY üretiminde de kullanılan Buchi marka dönel buharlaştırıcının ± 0.1 °C sıcaklık kontrol hassasiyetindeki 4lt hacimli su banyosu ve 1lt hacimli cam balonu kullanılmıştır (Şekil 4.2).

Her bir parametrik çalışmada 100 g TTY numunesi kullanılmıştır. Numune istenilen sıcaklığa ulaştığında, önceden hazırlanmış alkol + katalizör karışımı cam balonda yağ ile karıştırılmış ve 600 d/d karıştırma hızında 1 saat süre ile reaksiyona tabi tutulmuş süre sonunda karışım Şekil 4.6'da görülen ayırma hunisine alınmış ve ester + gliserin karışımı çizgi halinde belirginleşinceye kadar beklenmiştir.



Şekil 4.6. Ayırma hunisinde TTYME – gliserin ayrışması

Ayrma işlemi gerçekleştikten sonra ayırma hunisinde altta biriken gliserin, ayırma hunisi musluğu yardımı ile saklama kabına boşaltılmıştır. Bu işlem sonunda ayırma hunisi içinde TTYME kalmıştır. Fakat TTYME içinde kalan gliserinin, mono ve di-gliseritlerin ayrıştırılması için saf su ile yıkama işlemine gerek duyulmaktadır. Ayırma hunisinin içine ılık saf su eklenerek ayırma hunisinin kapağı kapatılmış ve ayırma hunisi aşağı yukarı sallanarak yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Spora asılan ayırma hunisinde, yoğunluğu TTYME'ne göre fazla olan saf su alt fazda toplanmıştır. TTYME ise ayırma hunisinin üst kısmında yer almıştır. Alt kısımda biriken saf su ayırma hunisi musluğu yardımı ile bir kaba boşaltılmış ve yıkama işlemi 4 defa tekrarlanmıştır. Yıkama işlemi tamamlandıktan sonra TTYME 12 saat dinlenmeye bırakılmıştır. Yakıtın dinlenmesi sonunda ayırma hunisinin alt kısmında biriken saf su ve gliserin zerrecikleri ayırma hunisinden boşaltılmıştır.

Bu işlemlerin sonunda ayırma hunisinde kalan TTYME, TTY üretiminde daha öncede kullanılan Nüve marka santrifüj ayrıştırıcıda (Şekil 4.3) 4000 d/d'da 30 dk süreyle ester içinde askı halinde bulunan partiküllerin tamamen çöktürülmesi sağlanmıştır. Bu uygulamanın arkasından TTYME içinde olabilecek su ve metil alkolü uzaklaştırabilmek için dönel buharlaştırıcı kullanılmıştır (Şekil 4.2).

Dönel buharlaştırıcının su banyosu 40 °C'ye getirildikten sonra önce TTYME içinde olabilecek suyu uzaklaştırmak için cihazın cam balonu vakum altında 350 mbar basınçta ve daha sonrada TTYME içinde kalmış olabilecek metil alkolü uzaklaştırmak için 320 mbar basınçta çalıştırılmıştır. Bu işlemden sonra saklama kabına boşaltılan yakıt numuneleri buzdolabında muhafaza edilmiştir.

TTY'ndan maksimum ester eldesi amacıyla 40, 50 ve 60 °C reaksiyon sıcaklıklarında; 1/4, 1/5, 1/6 ve 1/10 yağ/alkol molar oranlarında ve reaksiyona sokulan yağ miktarının % 0.5, % 1, ve % 1.5'u oranlarındaki KOH ve NaOH katalizörleri kullanılarak gerçekleştirilen parametrik çalışmalar sonunda 36 adet KOH ve 36 adet NaOH olmak üzere toplam 72 adet numune elde edilmiştir. Öncelikle bu numunelere ait dinamik viskozite ölçümleri numuneler 40 °C sıcaklığa getirilerek AND marka viskozite ölçerde (viskozimetre) (Şekil 4.7) gerçekleştirilmiştir. Ölçümler yapılmadan önce cihaz hem saf su hemde kalibrasyon sıvısı kullanılarak kalibre edilmiştir. Dinamik viskozite ölçümlerinden sonra aynı sıcaklık değeri için numunelerin yoğunluk ölçümleri yapılarak kinematik viskozite değerleri hesaplanmıştır. Bu numunelerle ayrıca donma ve parlama noktası ölçümleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.7. Viskozite ölçümünde kullanılan AND marka viskozite ölçer

Çalışmada TTYME eldesinde yararlanılan parametrelerin TTYME miktarı ve özellikleri üzerindeki etkileri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. İstatistiksel analizler Minitab paket programı ile yapılmıştır. Verilerin değerlendirilmesinde gruplar arası karşılaştırmalarda çok yönlü ANOVA varyans analizi yapılmıştır. ANOVA testi sonucu $p < 0.05$ anlamlılık düzeyinde değerlendirilerek gruplar arasındaki fark anlamlı bulunduğu grupların birbirleri arasındaki farkı belirlemek için Tukey HSD (Çoklu karşılaştırma testi) yapılmıştır.

4.3. Motor Performansı ve Egzoz Emisyonlarının Belirlenmesi

4.3.1. Araştırmada kullanılan ölçme donanımları

4.3.1.1. Deney motoru

Motor deneylerinde Süperstar marka tek silindri, direkt püskürtmeli, doğal emişli, dört stroklu, su soğutmalı ve çanak pistonlu bir dizel motor kullanılmıştır. Deney motorunun genel görünümü Şekil 4.8'de görülmektedir. Tablo 4.1'de deney motorunun teknik özellikleri yer almaktadır.



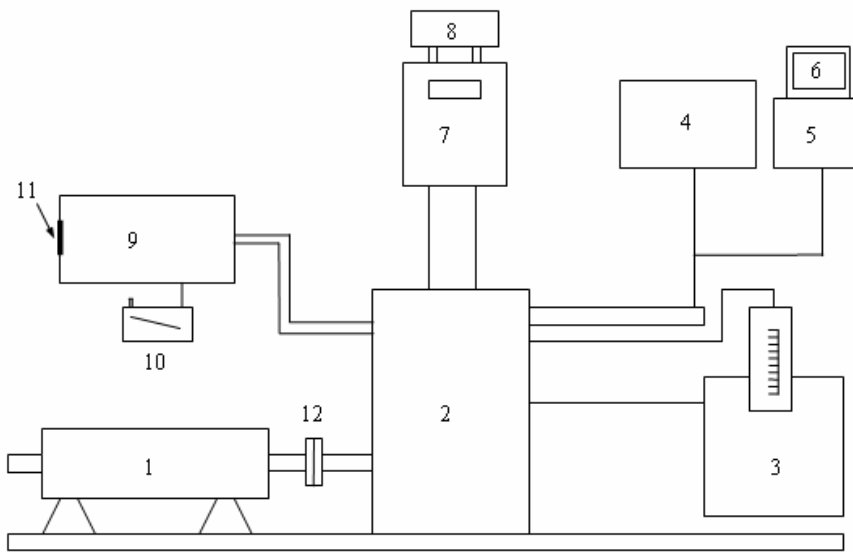
Şekil 4.8. Deney motoru

Tablo 4.1. Deney motorunun teknik özellikleri

| Motor tipi | Süper Star |
|------------------------------|------------|
| Çap (mm) | 108 |
| Strok (mm) | 100 |
| Silindir sayısı | 1 |
| Strok hacmi | 0.92 |
| Güç-1500d/d, BG | 20 |
| Enjektör açma basıncı, (bar) | 150 |
| Püskürtme avansı, (KMA) | 29 |
| Maksimum devir (d/d) | 2500 |
| Soğutma tipi | Su |
| Püskürtme tipi | DI |

4.3.1.2. Deney düzeneği

Deney düzeneği Şekil 4.9'da ve Şekil 4.10'da görülmektedir. Deneyler Sakarya Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Otomotiv Anabilim Dalı Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında motor bir hidrolik dinamometre ile yüklenmiştir.



- | | | |
|-------------------|--------------------|--------------------------|
| 1- Dinamometre | 5- Duman Ölçer | 9- Hava sönümlenme tankı |
| 2- Motor | 6- Bilgisayar | 10- Eğik manometre |
| 3- Soğutma Kulesi | 7- Yakıt Ölçer | 11- Orifis |
| 4- Emisyon Cihazı | 8- Ana yakıt tankı | 12- Kaplin |

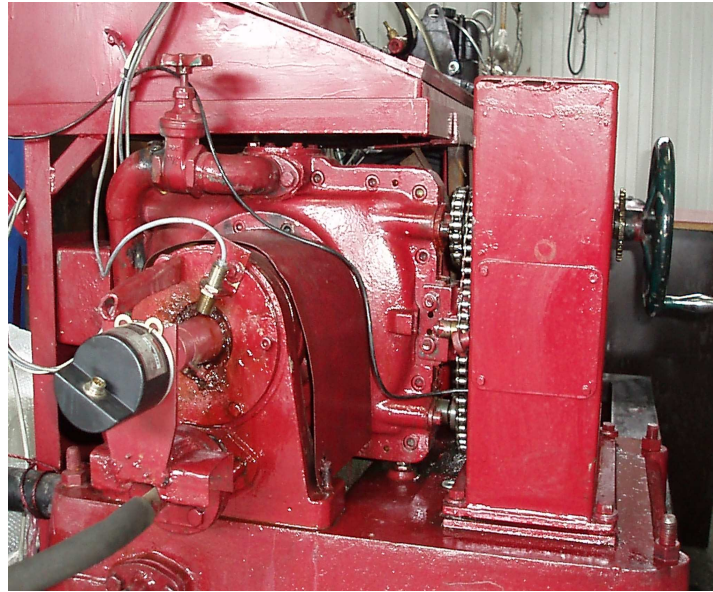
Şekil 4.9. Deney düzeneğinin şematik görünümü

4.3.1.2.1. Dinamometre

Deneylerde motor hızını ve döndürme momentini ölçmek için Şekil 4.11'de görülen Baturalp Taylan marka hidrolik dinamometre kullanılmıştır.



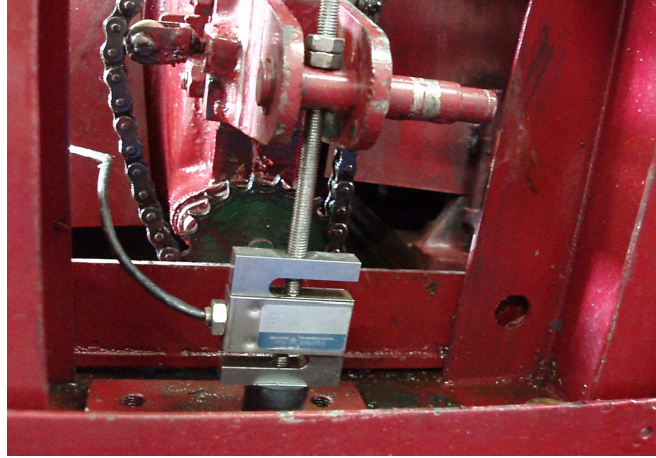
Şekil 4.10. Deney düzeneği



Şekil 4.11. Hidrolik motor dinamometresi.

Kuvvet ölçümü Şekil 4.12’de görülen dinamometrenin moment kolu ucundaki bir yük hücresi tarafından gerçekleştirilmiştir. Motorun frenlenmesi sırasında oluşan kuvvet yük hücresi tarafından fark gerilimine dönüştürülmüştür. Gerilim sinyali

düşük olduğu için bir enstrümantasyon yükselteci tarafından yükseltilmiştir. Filtre çıkışı analog sayısal dönüştürücü tarafından sayısal sinyale çevrilerek mikro denetleyiciye aktarılmıştır. Devir ölçüm kısmından alınan motor devir bilgisi de mikro denetleyiciye aktarılmıştır.



Şekil 4.12. Yük hücresi

4.3.1.2.2. Hava sönümlenme tankı

Deneyle sırasında emme havasının ölçülmesinde akışın daimi olabilmesi için hava sönümlenme tankı, keskin kenarlı lüle ve eğik manometreden oluşan sistem kullanılmıştır.

Şekil 4.13'de deneylelerde kullanılan sönümlenme tankı ve eğik manometre düzeneği görülmektedir.

Hava sönümlenme tankı kaynaklara uygun olarak 200 lt kapasitelidir. Bağlantılar, performansa etkisini ölçmek amacıyla normal motor bağlantısına uygun olarak yapılmıştır.



Şekil 4.13. Hava debisi ölçümü için kullanılan eğik manometre ve sönümlenme tankı

4.3.1.2.3. Yakıt ölçüm düzeneği

Deneyleerde deney motorunun tükettiği yakıt miktarının belirlenmesi Şekil 4.14’de görülen kütleleel yakıt ölçüm düzeneği ile gerçekleştirilmiştir. Yakıt sarfiyatı ± 0.1 g hassasiyetindeki yük hücresi bağlantılı elektronik ölçüm düzeneği ile ölçülmüştür.



Şekil 4.14. Kütleleel yakıt ölçüm düzeneği

Deneyleer sırasında farklı karışım oranlarında yakıt hazırlama işlemlerinde Şekil 4.15’de görülen Dikomsan JS-B marka 8 kg kapasiteli, 0.1 g hassasiyetli dijital terazi kullanılmıştır.



Şekil 4.15. Dijital terazi

4.3.1.2.4. Sıcaklık algılayıcı ve göstergeler

Deneyle sırasında ortam sıcaklığı, soğutma suyu giriş ve çıkış sıcaklığı, egzoz gaz sıcaklığının ölçülebilmesi için NiCr-Ni tip termokapıllar kullanılmış ve bunlar Şekil 4.16’da görülen Elimko 680 marka 8 kanallı bir sıcaklık göstergesine bağlanmıştır.



Şekil 4.16. Sıcaklık göstergesi

4.3.1.2.5. Egzoz emisyon ölçüm cihazları

Deneyleerde egzozdaki kirletici bileşen düzeylerinin belirlenmesinde Şekil 4.17’de görülen MRU Delta 1600 L marka egzoz gaz analiz cihazı kullanılmıştır. Cihaz CO, CO₂, NO, NO_x ve HC gazlarının egzozdaki miktarlarını yüzde (%) ve ppm (milyonda bir) olarak vermektedir. Cihazın teknik özellikleri Tablo 4.2’de görülmektedir.



Şekil 4.17. Egzoz emisyon ölçüm cihazı (MRU Delta 1600L)

Tablo 4.2. Egzoz emisyon ölçüm cihazı teknik özellikleri (MRU Delta 1600L)

| Ölçülen Parametre | Ölçüm Aralığı | Hassasiyet |
|------------------------------|---------------|-------------------------------|
| CO (% hacimsel) | 0 – 15 | ± % 0.06 veya ölçümün ± % 5’i |
| CO ₂ (% hacimsel) | 0 - 20 | ± % 0.5 veya ölçümün ± % 5’i |
| NO _x (ppm) | 0 - 2000 | ± 5 ppm veya ölçümün ± % 5’i |
| HC (ppm) | 0 – 20000 | ±12 ppm veya ölçümün ± % 5’i |
| Sıcaklık (°C) | -40 – (+650) | ± 1 °C |

Duman yoğunluğunun ölçülmesinde teknik özellikleri Tablo 4.3’de verilen BİLSA Mode 5000 marka opacimeter kullanılmıştır. Cihaz yüzde veya K faktörü şeklinde ölçüm yapabilmektedir. Deneyleerden önce, emisyon ve duman ölçer cihazlarının kalibrasyonları yapılmıştır.

Tablo 4.3. Duman ölçerin teknik özellikleri

| Ölçülen Parametre | Ölçüm Aralığı | Hassasiyet |
|----------------------------|---------------|------------|
| K faktörü (m^{-1}) | 0-10 | $\pm 0,01$ |
| Duman yoğunluğu (%) | 0-99 | $\pm 0,01$ |
| Motor devri (devir/dakika) | 0-9999 | 1 |

4.3.2. Deneylerin yürütülmesi

Tütün tohumu yağından elde edilen biyodizelin dizel motorunda kullanılmasının motor performans ve emisyonlarına etkilerinin araştırıldığı bu çalışmada. biyodizel olarak KOH ve NaOH katalizörleriyle elde edilen TTYME kullanılmış olup % 10, % 20, % 50 ve % 100 karışım oranları için motor performans ve emisyon değerleri belirlenmiştir.

Deneylere başlamadan önce supap ayarı kontrol edilerek, enjektör püskürtme basıncı 150 bar a ayarlanmıştır. Enjeksiyon pompası ayarları referans değerlerinde kontrol edilmiştir. Motor çalıştırılmadan önce soğutma kulesi şebeke suyu ile tamamen doldurulmuştur. Ölçümlere başlamadan önce motorun 10 dakika. rölantide, daha sonra 2/3 yükte yarım saat çalıştırılarak rejime girmesi sağlanmıştır.

Deneyler tam yük şartlarında 1000, 1200, 1400, 1600, 1800, 2000 ve 2200 d/d ve 29 derece statik püskürtme avansında gerçekleştirilmiştir. Frenleme yükü, motor devri, yakıt sarfiyatı ve egzoz emisyonlarının ölçümüne geçilmeden önce 5 dakika beklenerek motorun kararlı hale gelmesi sağlanmıştır. Emisyon ölçümü sırasında cihazların propları ölçüm yerine takıldıktan sonra HFK değeri sabitlenene kadar beklenmiş, sabitlendikten sonra veriler kaydedilmiştir.

Soğutma suyu çıkış sıcaklığı 70 °C'de sabit tutulmuştur. Su debisi rotometre vasıtasıyla ölçülmüştür. Yakıt sarfiyatı ± 0.1 g hassasiyetindeki yük hücresi bağlantılı elektronik ölçüm düzeneği ile ölçülmüştür.

Hava debisi ölçümü için eğik manometre sönümleme tankı düzeneği kullanılmıştır.

Yakıt olarak önce motorin kullanılmış ve motorun standart değerleri belirlenmiştir. Daha sonra KOH ve NaOH katalizörleri kullanılarak üretilen biyodizeller aynı şartlarda motorda denenmiştir. Ölçüm hatalarını minimize etmek amacıyla 10 ölçümün ortalaması alınmıştır. Yapılan belirsizlik analizinden sonra ölçüm sonuçları grafik haline getirilerek, karşılaştırmalı olarak incelenmiştir.

4.3.2.1. Deneysel tasarım

Motor devri, TTYME karışım oranları ve katalizör tipleri dikkate alınarak yapılacak deney setlerinin oluşturulmasında Taguchi yöntemi kullanılmıştır [109] Taguchi yöntemiyle güç ve momenti maksimize eden buna karşılık ÖYS, NO_x, HC, CO, CO₂ ve duman emisyonlarını minimize eden karışım oranları için optimum deneysel şartlar belirlenmiştir. Deneysel tasarımda 3 faktör ve bu faktörlere ait seviyeler Tablo 4.4’de verilmiştir. Deneysel tasarımda motor devrinin etkisinden daha ziyade karışım oranının ve katalizör tipinin etkisi daha önemli olduğu için tüm devirlerin seviye olarak girilmesi problem çözümünü zorlaştırdığından moment, özgül yakıt sarfiyatı ve güç açısından önemli olan 4 devir dikkate alınmıştır. Bu devirler 1000, 1400,1800 ve 2200 d/d dır.

Tablo 4.4. Tasarım faktörleri ve seviyeleri

| Semboller | Faktörler | 1. seviye | 2. seviye | 3. seviye | 4. seviye |
|-----------|------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| A | Katalizör tipi | KOH | NaOH | - | - |
| B | Devir, d/d | 1000 | 1400 | 1800 | 2200 |
| C | Karışım oranı,% | 10 | 20 | 50 | 100 |

Taguchi metodunun ana prensibi minimum sayıda deneyden elde edilen faktörlerin bireysel ve karşılıklı etkilerinin anlaşılmasını sağlamaktır. Taguchi metodunda değişimlerin etkinliğini test etmek amacıyla kullanılan kriter sinyal-gürültü (S/N) oranıdır. S/N oranı, ölçüm yapılan faktörlerin durumlarına göre belirlenir. Bu oranlar “Düşük olan en iyidir” (DEİ), “Nominal olan en iyidir”(NEİ) ve “Yüksek olan en iyidir” (YEİ) kriterlerine göre hesaplanır. Bu çalışmada, moment ve güç değerlerinin artması istediğinden bu faktörler için “Yüksek olan en iyidir” (YEİ) S/N oranı ifadesi kullanılmış; buna karşılık ÖYS ve egzoz emisyonları için “Düşük olan iyidir” (DEİ)

S/N oranı ifadesi kullanılmıştır. YEİ ve DEİ için S/N oranlarının hesaplanmasında sırasıyla aşağıdaki bağıntılar kullanılmıştır.

$$S/N = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (4.1)$$

$$S/N = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 \right) \quad (4.2)$$

Burada, n aynı tasarım şartlarında deneyin tekrar sayısını, y_i ölçüm değerlerini, i indisi ise ortogonal dizideki tasarım parametrelerinin sayısını ifade etmektedir. Taguchi metoduyla yapılan varyans analizinde (ANOVA) aşağıdaki formüller kullanılmıştır.

$$SS_T = \left[\sum_{i=1}^N (S/N)_i^2 \right] - \frac{T^2}{N} \quad (4.3)$$

$$SS_A = \left[\sum_{i=1}^{K_A} \left(\frac{A_i^2}{n_{A_i}} \right) \right] - \frac{T^2}{N} \quad (4.4)$$

$$v_{\text{toplam}} = N - 1 \quad (4.5)$$

$$V_{\text{faktör}} = \frac{SS_{\text{faktör}}}{v_{\text{faktör}}} \quad (4.6)$$

$$F_{\text{faktör}} = \frac{V_{\text{faktör}}}{V_{\text{hata}}} \quad (4.7)$$

Burada, SS_T , varyasyonların kareler toplamını, SS_A , A faktörünün kareler toplamını, K_A , A faktörünün seviyelerinin sayısını göstermektedir. A_i , A'nın i.nci seviyelerinin toplamını ifade eder. n_{A_i} , A faktörünün i.nci seviyesi için numune sayısını, T deneylerdeki S/N oranlarının toplamını, v_{toplam} serbestlik derecesini, $V_{\text{faktör}}$ faktörlerin varyansını, $SS_{\text{faktör}}$ faktörlerin kareler toplamını ve $F_{\text{faktör}}$ faktörlerin F değerini ifade etmektedir.

Taguchi yönteminde ANOVA sonucunda hesaplanan faktörlerin ($F_{\text{faktör}}$) büyüklükleri verilen güven aralığına göre anlamlıdır. Bu çalışmada deneysel tasarım, faktör

değerlerinin minimum % 90 ile % 99 güvenilirlik aralığında bulunması durumuna göre yapılmıştır. Belirlenen kritere göre Taguchi yöntemiyle tasarlanan minimum sayıda deneyden oluşan set Tablo 4.5’de verilmiştir.

Tablo 4.5 Tasarlanan deney seti

| Deney No | Faktörler | | |
|----------|-----------|-----|-----|
| | [A] | [B] | [C] |
| 1 | 1 | 1 | 1 |
| 2 | 1 | 1 | 2 |
| 3 | 2 | 1 | 3 |
| 4 | 2 | 1 | 4 |
| 5 | 1 | 2 | 3 |
| 6 | 1 | 2 | 4 |
| 7 | 2 | 2 | 1 |
| 8 | 2 | 2 | 2 |
| 9 | 1 | 3 | 3 |
| 10 | 1 | 3 | 4 |
| 11 | 2 | 3 | 1 |
| 12 | 2 | 3 | 2 |
| 13 | 1 | 4 | 1 |
| 14 | 1 | 4 | 2 |
| 15 | 2 | 4 | 3 |
| 16 | 2 | 4 | 4 |

4.3.2.2. Belirsizlik analizi

Deneyle esnasında hesaplanan ana büyüklüklerin doğruluğu, ölçüm cihazlarının hassasiyetleri olduğu kadar ölçümler esnasında ortaya çıkan farklı faktörlerden kaynaklanabilir. Bu çalışmada, ölçüm esnasında kullanılan cihazların belirsizlikleri ve ölçümden kaynaklanan belirsizlikler belirsizlik analizi ile hesaplanmıştır.

Deneyle esnasında her ölçüm noktasında 10 deneyin ortalaması alınmıştır. Elde edilen ortalamaların standart sapması hesaplanarak şüpheli verilerin atılması yada tekrar edilerek güvenilirlik limiti içerisinde sokulabilmesi için Chauvenet kriterine tabi tutulmuştur.

Bir büyüklüğün n tekrarlı ölçümünün ortalaması x_m

$$x_m = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (4.8)$$

Ölçümün örnek standart sapması

$$\sigma = \left[\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - x_m)^2 \right]^{1/2} = \left[\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n d_i^2 \right]^{1/2} \quad (4.9)$$

Ortalamadaki belirsizlik

$$S_{\bar{x}} \approx \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \quad (4.10)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada n tekrarlı ölçmelerin sayısını, $S_{\bar{x}}$ ölçüm yapılan büyüklüğün ortalamasındaki belirsizliğini ifade etmektedir. $S_{\bar{x}}$ 'e ortalamanın standart hatası da denilmektedir. Sistematik belirsizliğin olmadığı durumda sonlu sayıdaki verinin ortalaması

$$x_i = \bar{x}_m \pm t_{v,95} S_{\bar{x}} = \bar{x}_m \pm P_{xi} \quad (4.11)$$

olarak verilmektedir. Burada, $\pm t_{v,95} S_{\bar{x}}$ ölçümün ortalamasındaki rasgele belirsizliği göstermektedir. Başka bir ifade ile P % güvenilirlik aralığındaki kesinliği ifade etmektedir. t , serbestlik derecesi v ye bağlı P % güvenilirlik aralığının bir göstergesidir. Serbestlik derecesi $v=N-1$ bağıntısıyla ifade edilir. N tekrarlanan deney sayısını göstermektedir.

Performans parametreleri pek çok bağımsız değişkenler içerir. Dolayısıyla hesaplama esnasında bu parametrelerin her biri hesaplanan parametrenin ortalama belirsizliklerini artırır. Değişkenlerin ortalama üzerindeki etkileri toplam belirsizlik olarak verilir.

x_i bağımsız değişkenin sistematik belirsizliği B_{xi} ve ölçüm esnasında ortaya çıkan rastgele belirsizlik P_{xi} olmak üzere toplam belirsizliği içeren doğru ortalama değer;

$$R = \bar{R} \pm u_R \quad (P \%) \quad (4.12)$$

Burada \bar{R} ölçümün ortalama değerini göstermekte olup

$$\bar{R} = f(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_n) \quad (4.13)$$

şeklinde gösterilir. Sonuca etki eden belirsizlik veya toplam belirsizlik olarak bilinir. Sistematik ve rastgele belirsizlik birlikte dikkate alındığında toplam belirsizlik;

$$u_R = f(B_{x1}, B_{x2}, \dots, B_{xn}, P_{x1}, P_{x2}, \dots, P_{xn}) \quad (4.14)$$

Toplam rastgele belirsizlikler P_x

$$P_x = \left(\sum_{i=1}^N [\theta_i P_{xi}]^2 \right)^{1/2} \quad (4.15)$$

Burada θ_i duyarlılık indeksidir. Üretim esnasında ortaya çıkan sistematik belirsizliklerin toplamı B_x ise;

$$B_x = \left(\sum_{i=1}^N [\theta_i B_{xi}]^2 \right)^{1/2} \quad (4.16)$$

Rastgele ve sistematik belirsizliklerin toplam belirsizlik üzerine etkisi u_R aşağıdaki formül ile hesaplanır.

$$u_R = \pm [B_x^2 + (t_{v,99} P_x)^2]^{1/2} \quad (\% 99) \quad (4.17)$$

Şüpheli verilerin kontrolü için tekrar sayısına göre hazırlanmış Chauvenet kriteri Tablo 4.6'da görülmektedir.

Tablo 4.6. Deneysel bulguların atılması için Chauvenet kriteri

| Tekrarlı ölçüm sayısı | $ d_i /\sigma$ |
|-----------------------|----------------|
| 3 | 1,38 |
| 4 | 1,54 |
| 5 | 1,65 |
| 6 | 1,73 |
| 7 | 1,80 |
| 10 | 1,96 |
| 15 | 2,13 |
| 25 | 2,33 |
| 50 | 2,57 |
| 100 | 2,81 |
| 300 | 3,14 |
| 500 | 3,29 |
| 1000 | 3,48 |

Kriterin kullanılabilmesi için, öncelikle yapılan deneye ait σ standart sapma ve bütün bulgulara ait d_i sapmaları bilinmelidir. Bundan sonra her bir deneysel bulgu, Tablo 4.6 daki kriter değeri ile karşılaştırılmalıdır. Eğer eldeki deneysel bulgulara ait oranlardan bazıları bu kriter değerinden büyük ise, bu bulgular değerlendirme dışı bırakılmalıdır.

Ölçülen büyüklüklerdeki belirsizlikler birbirinden bağımsız olduğunda, bağımlı değişkenin toplam belirsizliği kısmi diferansiyel yöntemine göre hesaplanabilir. Örnek olarak, efektif güç P_e , efektif gücün rasgele toplam belirsizliği P_{Pe} , sistematik toplam belirsizlik B_{Pe} ve ortalama gücün sistematik ve rastgele belirsizliklerini içeren toplam belirsizlik u_R

$$P_e = 2\pi nFL \quad (4.18)$$

$$P_{P_e} = \sqrt{\left(\frac{\partial P_e}{\partial F}\right)^2 P_F^2 + \left(\frac{\partial P_e}{\partial n}\right)^2 P_n^2 + \left(\frac{\partial P_e}{\partial L}\right)^2 P_L^2} \quad (4.19)$$

$$B_{Pe} = \sqrt{\left(\frac{\partial Pe}{\partial F}\right)^2 B_F^2 + \left(\frac{\partial Pe}{\partial n}\right)^2 B_n^2 + \left(\frac{\partial Pe}{\partial L}\right)^2 B_L^2} \quad (4.20)$$

Toplam belirsizliği kapsayan gerçek ortalama efektif güç formülü

$$P_e = \bar{P}_e \pm u_{Pe} = \bar{P}_e \pm \left[B_{Pe}^2 + (t_{9,99} P_{Pe})^2 \right]^{1/2} \quad (4.21)$$

Hesaplanan tüm parametrelerdeki toplam belirsizlik benzer şekilde hesaplanır. Yapılan ölçümde tüm değerler Chauvenet kriteri' ne uymaktadır.

Tablo 4.7. Sistemik ve rasgele hatalara göre hesaplanmış toplam belirsizlikler (% 99 güvenilirlik aralığında)

| Parametreler | Sistemik belirsizlikler, \pm |
|------------------------------|--------------------------------|
| Yük, N | 0.1 |
| Devir, d/d | 1.0 |
| Zaman, s | 0.1 |
| Sıcaklık, °C | 1 |
| Yakıt tüketimi, g | 0.1 |
| NOx, ppm | 5 ppm |
| CO, % | 0.06 |
| HC, ppm | 12 ppm |
| Duman sayısı, % | 1 |
| | Toplam belirsizlikler, % |
| Özgül Yakıt sarfiyatı, g/kWh | 1.5 |
| Moment, Nm | 1.1 |
| Efektif güç, kW | 1.5 |

4.3.3. Motor performansı ve emisyon hesaplamaları

4.3.3.1. Döndürme momenti ve efektif güç

Değişik uygulamalarla belirlenebilen döndürme momenti ve efektif güç bu çalışmada hidrolik bir dinamometre ile ölçülmüştür. Motor döndürme momenti ve güç hesaplamalarında aşağıdaki eşitlikler kullanılmıştır [5].

Motor döndürme momenti:

$$M_d = F.l \quad (4.22)$$

Motor gücü:

$$P_e = \omega_n \cdot M_d = \frac{2\pi \cdot F \cdot l \cdot n}{1000} \quad (4.23)$$

Burada;

- M_d = Döndürme momenti (Nm),
- F = Fren terazi kuvveti (N),
- l = Moment kolu uzunluğu (m),
- P_e = Efektif güç (kW),
- ω_n = Açısal hız,
- n = Motor devri (devir/s).

4.3.3.2. Ortalama efektif basınç

Deneilerde motorun ortalama efektif basıncı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır [5].

Efektif basınç:

$$P_{me} = \frac{W_e}{V_H} = \frac{P_e}{n_\zeta \cdot V_H} = \frac{P_e}{V_H \cdot n \cdot i} \quad (4.24)$$

Burada;

- P_{me} = Ortalama efektif basınç (N/m^2),
 - W_e = Bir çevrimdeki iş (Nm/çevrim),
 - V_H = Toplam strok hacmi (m^3),
 - P_e = Efektif güç (kW),
 - n_ζ = İş yapan devir sayısı, $n_\zeta = n \cdot i$ (çevrim/s),
 - n = Motor devri (devir/s),
 - i = Bir devirdeki çevrim sayısı (çevrim/dev.),
- 4 stroklu dizel için $i = 1/2$, 2 stroklu dizel için $i = 1$ dir

4.3.3.3. Özgül yakıt sarfiyatı

Özgül yakıt sarfiyatının hesaplanmasında aşağıdaki eşitlik kullanılmıştır [5].

$$b_e = \frac{3600 \cdot \Delta V \cdot \rho_y}{P_e \cdot \Delta t} = \frac{3600 \cdot \dot{m}_y}{P_e} \quad (4.25)$$

Burada;

b_e = Özgül yakıt tüketimi (g/kWh),

\dot{m}_y = Kütlesel debi (g/s),

ρ_y = Yakıt yoğunluğu (g/cm³),

ΔV = Tüketilen yakıt hacmi (cm³),

Δt = Yakıt tüketme süresi (s),

P_e = Efektif güç (kW).

Tablo 4.8’de deneylerde kullanılan dizel ve iki farklı (KOH ve NaOH) katalizör kullanılarak hazırlanan TTYME’ne ait yoğunluk ve alt ısıl değerler görülmektedir.

Tablo 4.8. Deneylerde kullanılan dizel ve biyodizel (TTYME) yakıtının yoğunluk ve alt ısıl değerleri

| Yakıt | ρ_y (g/cm ³) | H_u (kJ/kg) |
|------------------|-------------------------------|---------------|
| Dizel | 0,83 | 43300 |
| Biyodizel (KOH) | 0,88 | 39160 |
| Biyodizel (NaOH) | 0,86 | 40020 |

4.3.3.4. Efektif verim

Araştırmada efektif verim aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır [5]

$$\eta_e = \frac{3.6 \times 10^6}{b_e \cdot H_u} \quad (4.26)$$

Burada;

η_e = Efektif verim (%),

b_e = Özgül yakıt sarfiyatı (g/kWh),

H_u = Yakıtın alt ısıl değeri (kJ/kg).

4.3.3.5. Hava fazlalık katsayısı

Birim ağırlıktaki yakıtı yakmak için gerekli olan hava miktarına kimyasal olarak doğru veya stokiyometrik hava miktarı denilir ve $h_{\min} = (m_{\text{hava}} / m_{\text{yakıt}})_{\text{teorik}}$ olarak ifade edilir. Gerçek çalışma durumunu ifade eden oran, $h = (m_{\text{hava}} / m_{\text{yakıt}})_{\text{gerçek}}$ olarak ifade edilirse hava fazlalık katsayısı aşağıdaki eşitlikten hesaplanabilir [5].

$$\lambda = \frac{(\dot{m}_H / \dot{m}_Y)_g}{(\dot{m}_H / \dot{m}_Y)_t} = \frac{(\dot{m}_H / \dot{m}_Y)_g}{h_{\min}} \quad (4.27)$$

4.3.3.6. Hava debisi ölçümü

Hava miktarı aşağıdaki eşitlikten hesaplanmıştır [108].

$$\dot{m}_H = 7,182 d_H^2 \sqrt{(\Delta h_H)} \quad (4.28)$$

Burada;

d_H : Orifis çapı (mm),

Δh_H : Manometredeki akışkan yüksekliği (mmSS).

Orifis çıkışındaki basınç düşüşünün 125 mmSS'nunu geçmediği hallerde, hava debisinin hesabında kolaylık sağladığı için, hava sıkıştırılmaz akışkan olarak kabul edilebilir. Keskin kenarlı orifis vasıtasıyla volümetrik hava debisi aşağıdaki denklem yardımıyla bulunur;

$$\dot{V} = 0,1864 \times C_d \times d^2 \sqrt{\frac{hT_a}{P_a}} \quad (4.29)$$

Burada;

V = volümetrik hava debisi (m^3/s),

C_d = genişleme katsayısı

d = orifis çapı (m),

T_a = Standart hava sıcaklığı (K),

P_a = Standart hava basıncı (bar)

ile temsil edilmektedir.

BÖLÜM 5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

5.1. TTY Eldesi İle İlgili Sonuçlar

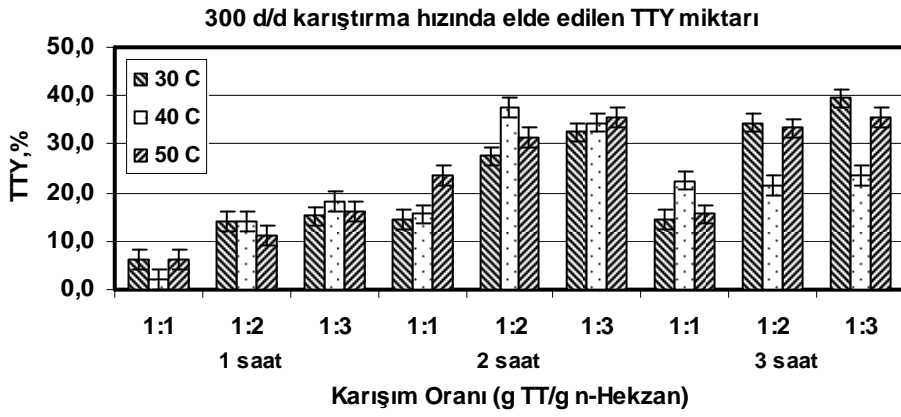
Yapılan bu çalışmada, sürekli üretim tesislerinde uygun çalışma koşullarının belirlenmesine yönelik olarak, TTY eldesini etkileyen parametreler belirlenmiştir. Bu amaçla, işlem süresine bağlı olarak tohumun tanecik çapı, sıcaklık, tohum-solvent karışım oranı ve karıştırma hızlarının TTY eldesi üzerine etkileri araştırılmıştır. Bölüm 2’de detayları verilen solvent ekstraksiyon yöntemi kullanılarak TTY eldesi için optimal şartları belirlemek amacıyla 81 adet parametrik çalışma yapılmıştır.

5.1.1. Solvent oranı, işlem süresi, sıcaklığı ve karıştırma hızının etkisi

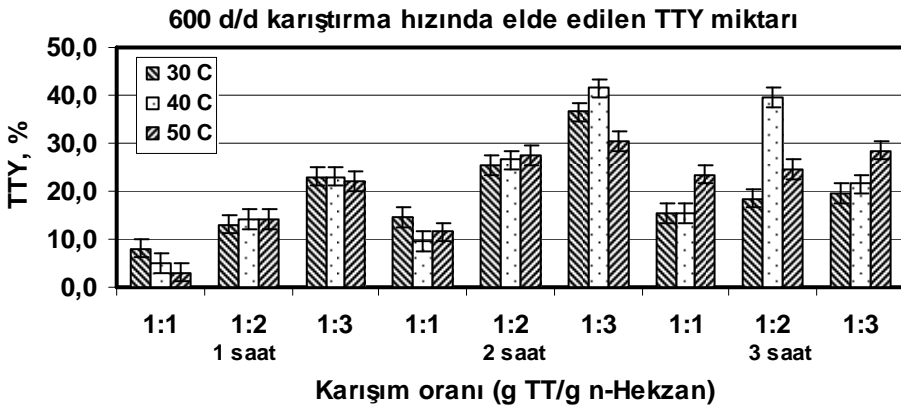
Parametrik çalışmalarda 0.5 mm tanecik çapına küçültülen TT, farklı tohum-solvent karışım oranlarında, farklı sıcaklıklarda farklı işlem sürelerinde ve farklı karıştırma hızlarında denemelere tabi tutulmuş, denemeler sonunda elde edilen TTY miktarları belirlenmiştir.

Farklı tohum-solvent karışım oranları, karıştırma hızları ve sıcaklık değişimlerinin, elde edilen yağ miktarı üzerine etkisi Şekil 5.1 a, b, ve c de, görülmektedir.

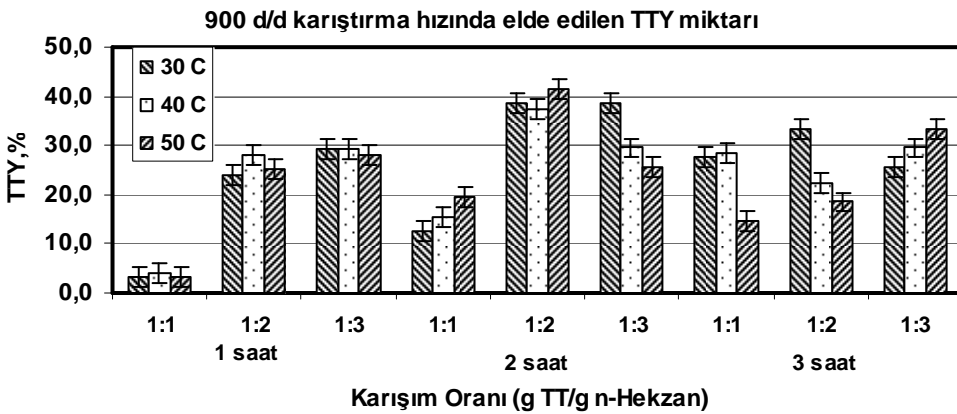
Anılan şekillerde çalışmada elde edilen yağ miktarları, 100 g TT’ndan elde edilen yağın gram cinsinden oranı olarak verilmiştir.



(a)



(b)



(c)

Şekil 5.1. Farklı karışım oranları için sıcaklığa bağlı olarak çıkarılan TTY miktarları (a) 300 d/d, b) 600 d/d, c) 900 d/d).

Şekil 5.1 a incelendiğinde 300 d/d karıştırma hızında 1 saatlik çalışma süresinde maksimum yağ eldesi 40 °C sıcaklıkta 1:3 tohum-solvent karışım oranında 18.1 g, 2 saatlik çalışma süresinde maksimum yağ eldesi 40 °C sıcaklıkta 1:2 tohum-solvent karışım oranında 37.5 g ve 3 saatlik çalışma süresinde maksimum yağ eldesi 30 °C sıcaklıkta 1:3 tohum-solvent karışım oranında 39.5 g olarak ölçülmüştür.

Şekil 5.1b’de 600 d/d karıştırma hızında 1 saatlik çalışma süresinde maksimum yağ eldesi 30 ve 40 °C sıcaklıkta 1:3 tohum-solvent karışım oranında 23.1 g, 2 saatlik çalışma süresinde maksimum yağ eldesi 40 °C sıcaklıkta 1:3 tohum-solvent karışım oranında 41.5 g, ve 3 saatlik çalışma süresinde maksimum yağ eldesi 40 °C sıcaklıkta 1:2 tohum-solvent karışım oranında 39.5 g olarak ölçülmüştür.

Şekil 5.1c’de 900 d/d karıştırma hızında 1 saatlik çalışma süresinde maksimum yağ eldesi 30 ve 40 °C sıcaklıkta 1:3 tohum-solvent karışım oranında 29.1 g, 2 saatlik çalışma süresinde maksimum yağ eldesi 50 °C sıcaklıkta 1:2 tohum-solvent karışım oranında 41.5 g, ve 3 saatlik çalışma süresinde maksimum yağ eldesi 30 °C sıcaklıkta 1:2 tohum-solvent karışım oranında 33.5 g olarak ölçülmüştür.

Elde edilen yağ miktarı açısından, belirlenen süreler içerisinde, yukarıda belirtilen diğer parametrelere kıyasla sıcaklık artışının etkisinin sınırlı olduğu görülmüştür. Sabit karışım oranlarında ve karışım hızlarında sıcaklık artışıyla (30, 40 ve 50 °C) birlikte elde edilen yağ miktarında da çok önemli bir değişim görülmemektedir. Sıcaklık artışıyla birlikte solventin yağ hammaddesine difüzyonu ve çözme gücünün arttığı bildirilmektedir. Ancak parametrik çalışmalarda ekstraksiyonda kullanılan dönel buharlaştırıcıda mekanik bir karıştırmanın olmamasının sıcaklık etkinliğini sınırladığı ve bu nedenle artan sıcaklıkla doğru orantılı olarak yağ miktarında çok önemli bir artış gözlenemediği söylenebilir.

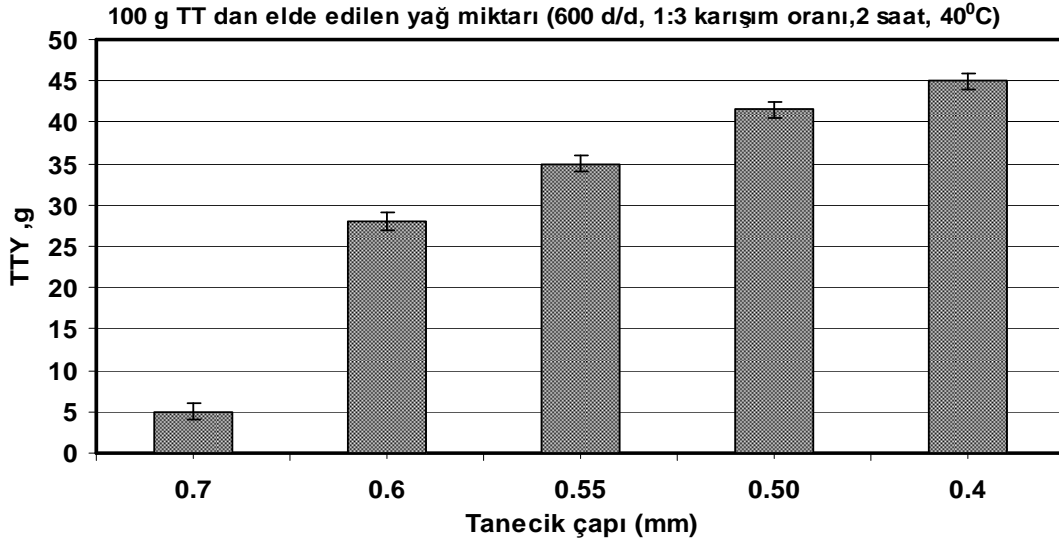
Genel olarak tohum-solvent karışım oranı ve karıştırma hızına bağlı olarak elde edilen TTY miktarında artış görülmüştür. Bununla birlikte en fazla yağ eldesi 600 d/d karışım hızında, 2 saatlik çalışma şartlarında, 1:3 karışım oranı ve 40 °C sıcaklıkta gerçekleşmiştir.

Bu, ilave ısıtma maliyetinin aşağıya çekilmesi anlamına gelmektedir. Sürekli üretim tesisi söz konusu olduğu durumda maliyet açısından 2 saatlik zaman dilimi maksimum yağ eldesi için yeterli bir süre olmaktadır. Hatta 1 saatlik sürede dahi 900 d/d'da 30 °C'de, 1:3 tohum-solvent karışım oranlarıyla % 30'a varan oranlarda yağ eldesi mümkün olmuştur. Bu hem yağ eldesi için geçen süreyi kısaltmak hemde elektrik maliyetlerini azaltmak açısından önemli bir sonuçtur. Sürenin 2 saati aşması durumunda daha fazla yağ elde edilmediğinden ekstraksiyon süresinin 3 saatin altında tutulması daha ekonomik görünmektedir.

5.1.2. Tanecik çapının etkisi

Tütün tohumu tanecik çapının yağ eldesine etkisi Şekil 5.2'de görülmektedir. Anılan şekle göre solvent ekstraksiyon yöntemiyle n-hekzan solventinin kullanıldığı parametrik çalışmalar neticesinde maksimum TTY eldesi, 0.5 mm tanecik çapı için hem 2 saatlik süre, 40 °C sıcaklık, 600 d/d karıştırma hızı ve 1:3 tohum-solvent karışım oranında hemde 2 saatlik süre, 50 °C sıcaklık, 900 d/d karıştırma hızı ve 1:2 tohum-solvent karışım oranında 41.5 g olarak gerçekleşmiştir.

Maksimum TTY eldesinde optimal şartlardan biri olan 2 saatlik süre, 40 °C sıcaklık, 600 d/d karıştırma hızı ve 1:3 tohum-solvent karışım oranında 0.4 mm tanecik çaplı TT ile çalışıldığında elde edilen TTY miktarı 45 grama çıkmıştır.



Şekil 5.2. Farklı çaplarda öğütülen tütün tohumundan elde edilen yağ miktarları

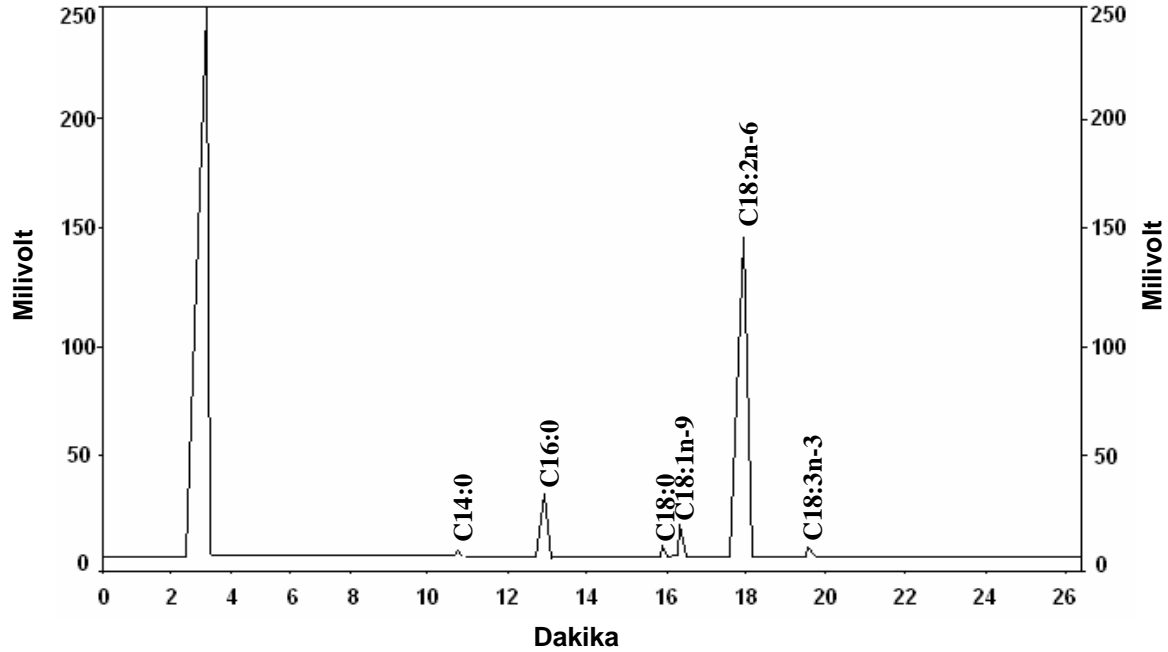
Şekil 5.2’de 0.7 mm tanecik çapı TT’nun öğütülmemiş çapını göstermektedir. Şekilden de görüldüğü gibi tohum öğütülmediği takdirde elde edilen yağ miktarı 3-5 g (% 2-5) civarında kalmaktadır buda yüksek oranda yağ elde edebilmek için tohumun öğütüldüğü çap ve karışım oranlarının çok önemli etkileri olduğunu göstermektedir. Tanecik çapının $d=0.4$ mm olduğu koşullarda kütesel olarak % 45 yağ oranına ulaşarak literatürde elde edilmiş olan değerlerin üzerine çıkmıştır. Ancak mevcut öğütücüde 0.4 mm ve daha düşük tohum çaplarına inilmeye çalışıldığında tohum yağ salarak öğütücü değirmeni tıkamıştır.

5.1.3. TTY özellikleri

Tablo 5.1’de deneysel çalışmalar sonunda elde edilen TTY numunesine ait yağ asitleri belirlenmiş ve analiz sonuçları kaynaklarda belirtilen değerlerle birlikte Tablo 5.1’de, gaz kromatografisi ise Şekil 5.3’de verilmiştir.

Tablo 5.1 Tütün tohumu yağı numunesine ait analiz sonuçları

| Analiz | Numunede | Kaynak(46) | Kaynak(108) | Kaynak(7) | Kaynak(107) |
|--|----------|------------|-------------|-----------|-------------|
| Yağ asitleri dağılımı | % | % | % | % | % |
| Miristik asit (C14:0) | 0.14 | 0.09 | - | 0.17 | 1.13 |
| Palmitik asit(C16:0) | 8.46 | 10.96 | 8.82 | 8.87 | 8.72 |
| Stearik asit(C18:0) | 3.38 | 3.34 | - | 3.49 | 2.64 |
| Oleik asit(C18:1) | 11.24 | 14.54 | 13.72 | 12.4 | 13.46 |
| Linoleik asit (C18:2) | 75.58 | 69.49 | 75.30 | 67.75 | 71.63 |
| Linolenik (C18:3) | 1.14 | 0.69 | 1.59 | 4.20 | 0.93 |
| Serbest Yağ Asitliği (% oleik asit cinsinden) | % 1.2 | | | | |



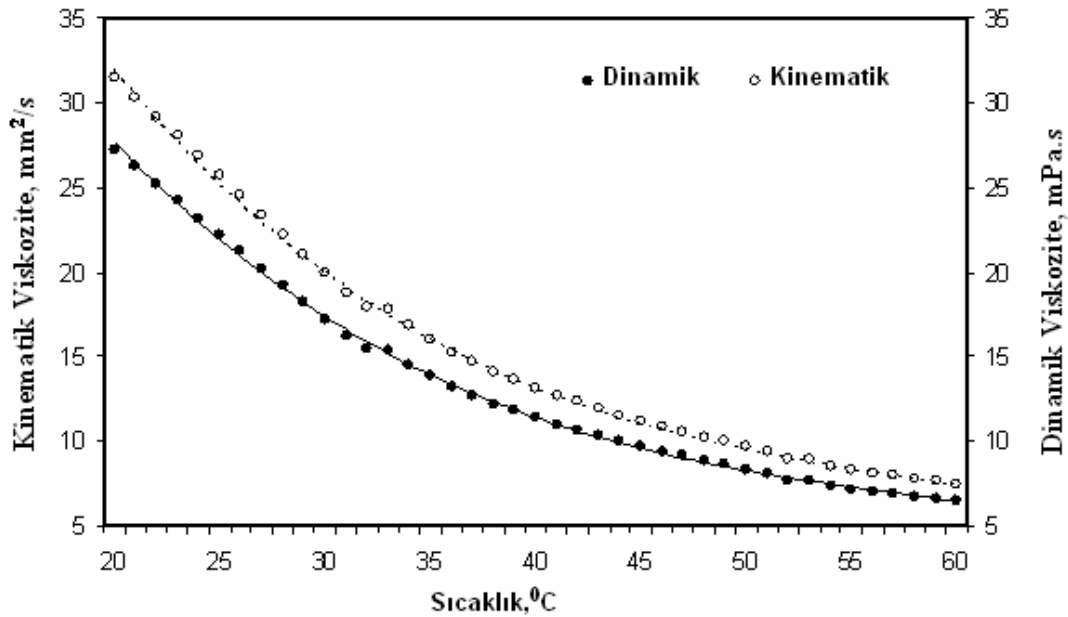
Şekil 5.3. TTY'nin gaz kromatografisi

Tablo 5.1 incelendiğinde elde ettiğimiz TTY'nin % 11.98 doymuş ve % 87.96 oranında doymamış yağ asitlerinden oluştuğu görülmektedir. Doymamış yağ asitleri içerisinde en yüksek oranı % 75.58 ile linoleik asit oluşturmuş, bunu % 11.24 ile oleik asit izlemiştir. Bu yönüyle kaynaklarda da belirtildiği gibi TTY linoleik yağ asidi grubunda yer almaktadır [46,107]. Doymuş yağ asitleri içerisinde ise en yüksek oranı % 8.46 ile palmitik asit almaktadır.

Kaynaklardaki benzer çalışmalar incelendiğinde TTY'na ait doymamış yağ asitliği oranları % 84.35 ile % 90.61 arasında, doymuş yağ asitliği oranları % 8.82 ile % 14.39 arasında belirlenmiştir [7,46,107,108]. Tablo 5.1'de görüldüğü gibi farklı kaynaklar ve mevcut çalışmada elde edilen yağ asitleri dağılım miktarları arasında çok önemli bir farklılık bulunmamıştır. Aradaki az miktardaki farkın kaynaklarda belirtildiği gibi tohuma ait genetik, morfolojik ya da yetiştiriciliğin yapıldığı coğrafi bölgelerin sahip oldukları farklı ekolojik şartlardan kaynaklandığı düşünülmektedir [11].

Araştırmada TTY numunelerine ait dinamik viskozite değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimini belirlemek amacıyla numunelerin viskoziteleri 40 °C sıcaklıkta AND marka viskozite ölçer (viskozimetre) ile ölçülmüştür. Ölçümler yapılmadan önce cihaz hem saf su hemde kalibrasyon sıvısı kullanılarak kalibre edilmiştir.

Şekil 5.4'de dinamik ve kinematik viskozite sonuçları gösterilmiştir. Şeklin incelenmesi sonucunda üretilen TTY'nın 40 °C'deki dinamik viskozitesinin 11 mPa.s ve kinematik viskozitesinin 12.7 mm²/s olduğu ve kaynaklarda belirtilen değer (27.7 mm²/s) oldukça altında olduğu görülmüştür [46]. Kuşkusuz viskozite sıcaklıkla ters orantılı olarak değişmiştir.



Şekil 5.4. TTY'nın sıcaklığa bağlı olarak dinamik ve kinematik viskozite değişimi

5.1.4. TTY eldesi üzerine etki eden parametrelerin istatistiksel analizi

Çalışmada TTY eldesinde kullanılan tohum-solvent karışım oranı, sıcaklık, karıştırma hızı ve süre faktörlerinin elde edilen TTY miktarı üzerinde nasıl bir değişim gösterdiği ANOVA varyans analizi ile incelenmiştir. Tablo 5.2’de buna ait ANOVA tablosu yer almaktadır.

Tablo 5.2. TTY miktarı üzerine faktörlerin etkisini gösteren ANOVA tablosu

| Faktörler | Serbestlik Derecesi | Kareler Toplamı | Kareler Ortalaması | F | P |
|-----------------|---------------------|-----------------|--------------------|-------|-------|
| Karışım oranı | 2 | 3581.82 | 1790.91 | 52.13 | 0.000 |
| Süre | 2 | 2346.80 | 1173.40 | 34.16 | 0.000 |
| Sıcaklık | 2 | 1.01 | 0.50 | 0.01 | 0.985 |
| Karıştırma hızı | 2 | 229.78 | 114.89 | 3.34 | 0.041 |
| Hata | 72 | 2473.44 | 34.35 | | |
| Toplam | 80 | 8632.85 | | | |

Çok yönlü varyans analizi sonucunda tablo incelendiğinde TTY eldesi üzerine tohum-solvent karışım oranı, süre ve karıştırma hızının etkili olduğu anlaşılmıştır. Sıcaklık faktörünün yağ miktarı üzerinde istatistiksel açıdan önemi yoktur ($p>0.05$).

ANOVA testi sonucu gruplar arasında anlamlı fark bulunan gruplarda, farklılığın hangi gruplar arasında olduğunu belirlemek için Tukey HSD çoklu karşılaştırma testi yapılmıştır. Tukey testi sonuçları Şekil 5.4’de grafiksel olarak gösterilmiştir.

Süre faktörünün seviyeleri için uygulanan Tukey çoklu karşılaştırma testinde (% 95 güven aralığında) iki farklı alt grup belirlenmiştir. Süre faktörünün sırasıyla 1, 2 ve 3 saat olmak üzere üç ayrı seviyesi bulunmaktadır.

Tukey testi sonuçlarına göre 2 ve 3 saatlik işlem süresi ile elde edilen yağ miktarının 1 saatlik işlem süresinden istatistiksel olarak önemli düzeyde daha yüksek olduğu görülmektedir. Bununla birlikte 2 saatlik uygulama süresinin elde edilecek ortalama TTY miktarını daha fazla artıracığı söylenebilir.

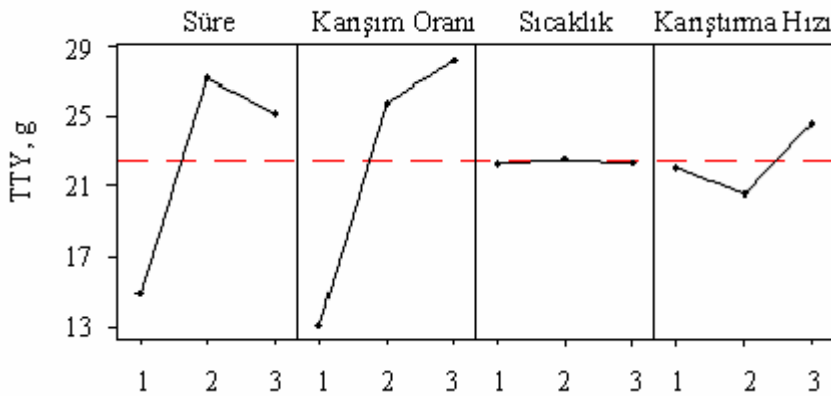
Tukey testi sonuçlarına göre 1:2 ve 1:3 karışım oranlarının yağ miktarının, 1:1 karışım oranına göre istatistiksel olarak önemli düzeyde daha yüksek olduğu görülmektedir. Bununla birlikte 1:3 karışım oranı ortalama TTY miktarını daha fazla artıracığı için tercih edilebilir.

Karıştırma hızı faktörünün seviyeleri için uygulanan Tukey çoklu karşılaştırma testinde (% 95 güven aralığında) iki farklı alt grup belirlenmiştir. Karıştırma hızı faktörünün sırasıyla 300, 600 ve 900 d/d olmak üzere üç ayrı seviyesi bulunmaktadır.

Tukey testi sonuçlarına göre 900 d/d karıştırma hızında elde edilen yağ miktarı 300 ve 600 d/d karıştırma hızlarına göre istatistiksel olarak önemli düzeyde yüksek bulunmuştur.

Sıcaklık faktörünün seviyeleri için uygulanan Tukey çoklu karşılaştırma testinde (% 95 güven aralığında) iki farklı alt grup belirlenmiştir. Sıcaklık faktörünün sırasıyla 30, 40 ve 50 °C olmak üzere üç ayrı seviyesi bulunmaktadır. Tukey testi sonunda sıcaklığın 30, 40 veya 50 °C olmasının istatistiksel açıdan önemli olmadığı görülmüştür ($p>0.05$).

Sonuç olarak 5.1.1 bölümünde belirtildiği gibi, TTY üretiminde en yüksek yağ miktarının 2 saatlik işlem süresi, 1:3 tohum-solvent oranı, 600 d/d karıştırma hızında elde edilebileceği ve sonuçların istatistiksel olarak önemli düzeyde olduğu söylenebilir



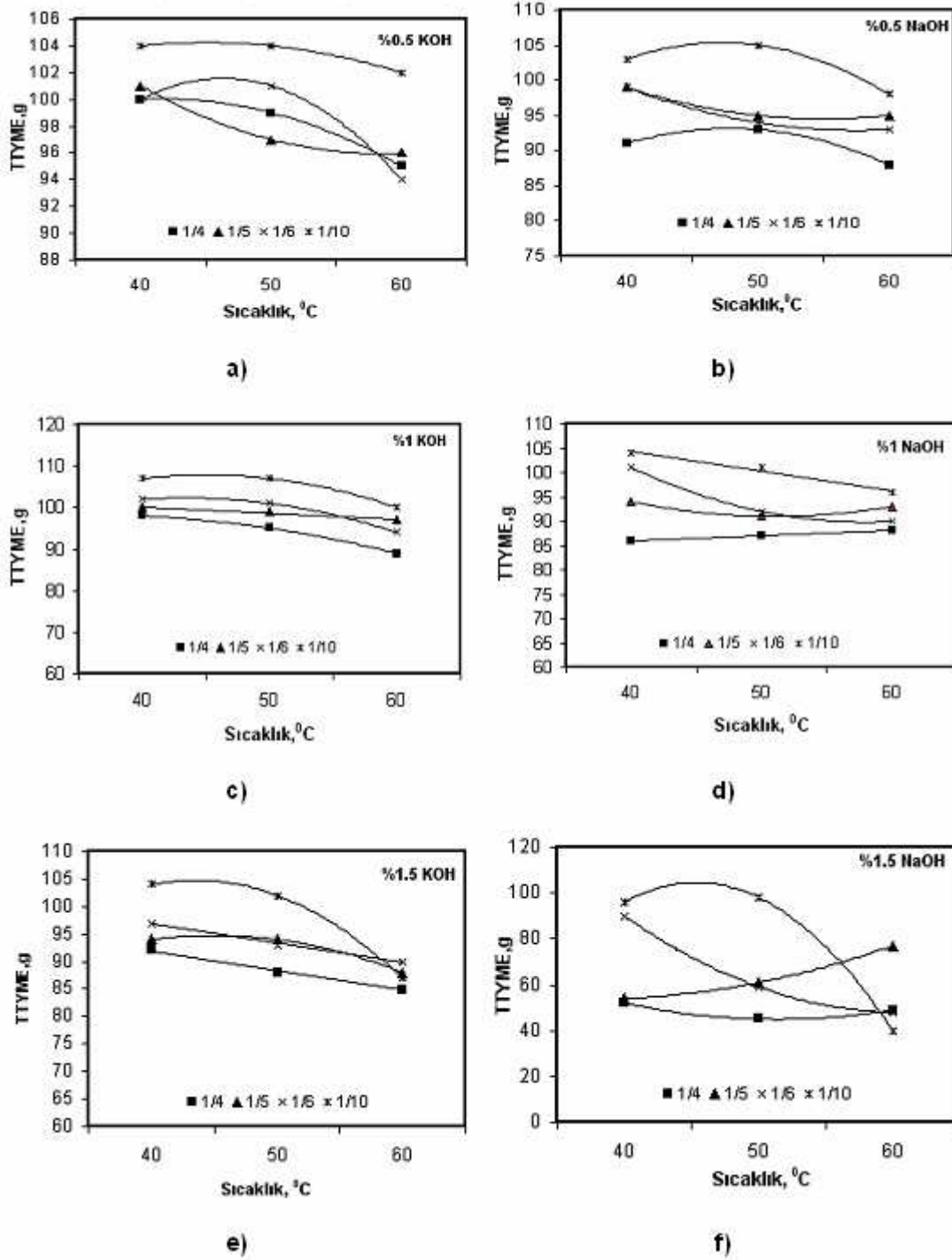
Şekil 5.5. Faktörler ve seviyelerinin ortalama TTY miktarı üzerine etkileri

5.2. TTYME Sonuçları

Araştırmada TTYME üretiminde katalizör cinsi ve miktarı ile sıcaklık ve yağ/alkol molar oranı parametrelerinin etkilerini ortaya koymak amacıyla deneyler 40 °C, 50 °C ve 60 °C reaksiyon sıcaklıklarında; 1/4, 1/5, 1/6 ve 1/10 yağ/alkol molar oranlarında, yağ kütlelerinin % 0.5, % 1 ve % 1.5'u oranlarında KOH ve NaOH katalizörleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

5.2.1. Parametrelerin TTYME miktarı üzerine etkisi

TTYME üretimine anılan parametrelerin etkileri Şekil 5.6'da gösterilmiştir. Şekil 5.6 a ve b incelendiğinde % 0.5 katalizör miktarı için hem KOH hemde NaOH katalizör kullanımı durumunda en yüksek ester dönüşümü 1/10 yağ/alkol molar oranında elde edilmiştir. KOH katalizörün % 0.5 kullanımı durumunda en yüksek ester eldesi 50 °C, 1/10 yağ/alkol molar oranında 104 g olurken aynı şartlarda NaOH katalizör kullanımı durumunda 105 g ester elde edilmiştir. Genel olarak reaksiyon sıcaklığı arttıkça elde edilen ester miktarında bir miktar azalmanın olduğu görülmektedir. Aynı şartlarda minimum ester eldesi KOH katalizör kullanılması durumunda 60 °C ve 1/6 karışım oranında 94 g olarak gerçekleşirken, NaOH katalizör kullanımı durumunda yine 60 °C reaksiyon sıcaklığında ve 1/4 karışım oranında 93 g olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 5.6. TTYME miktarının farklı katalizör ve miktarları için reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak değişimi.

Elde edilen ester miktarı üzerinde katalizör cinsi ve miktarının etkili olduğu görülmektedir. Parametrik çalışma neticesinde en yüksek ester eldesi % 1 KOH katalizör kullanımı durumunda, 40 °C ve 50 °C sıcaklıkta ve 1/10 molar oranda 107 g olarak

gerçekleşmiştir. % 1 NaOH katalizör kullanımı durumunda en yüksek ester eldesi 40 °C ve 1/10 molar oranda 105 g olarak gerçekleşmiştir. Ancak % 1.5 NaOH kullanımı durumunda özellikle yüksek sıcaklıkta reaksiyon esnasında sabunlaşmaların meydana geldiği görülmüştür. Bu nedenle elde edilen ester miktarı önemli ölçüde azalmıştır. % 1.5 NaOH, 40 °C ve 1/10 molar oranda 96 g. ester elde edilirken aynı şartlarda sıcaklık 60 °C ye çıkarıldığında sabun oluşumu nedeniyle elde edilen ester miktarı 40 g'a kadar düşmüştür. Sonuç olarak parametrik çalışmada ele alınan şartların tamamı dikkate alındığında sıcaklık değişiminden fazla etkilenmeyecek tarzda bir ester üretimi arzulandığında % 1 KOH katalizörü kullanmak avantajlı görülmektedir.

Çalışmada TTYME eldesinde kullanılan katalizör miktarı, sıcaklık ve yağ/alkol molar oranı faktörlerinin KOH katalizörü kullanılarak elde edilen TTYME miktarı üzerine etkisi ANOVA varyans analizi ile incelenmiştir (Tablo 5.3).

Tablo 5.3. KOH katalizörü ile elde edilen TTYME miktarı üzerine etkili faktörlerin ANOVA tablosu

| Faktörler | Serbestlik Derecesi | Kareler Toplamı | Kareler Ortalaması | F | P |
|-----------------------|----------------------------|------------------------|---------------------------|----------|----------|
| Katalizör miktarı | 2 | 330.06 | 165.03 | 31.13 | 0.000 |
| Sıcaklık | 2 | 307.06 | 153.53 | 28.96 | 0.000 |
| Yağ/alkol molar oranı | 3 | 334.00 | 111.33 | 21.00 | 0.000 |
| Hata | 28 | 148.44 | 5.30 | | |
| Toplam | 35 | 1119.56 | | | |

Çok yönlü varyans analizi tablosu incelendiğinde TTYME miktarı üzerine katalizör miktarı, sıcaklık ve yağ/alkol molar oranının istatistiksel olarak önemli düzeyde etkili olduğu görülmüştür ($p < 0.05$). ANOVA testi sonucu gruplar arasında anlamlı fark bulunan gruplarda, farklılığın hangi gruplar arasında olduğunu belirlemek için Tukey HSD çoklu karşılaştırma testi yapılmıştır. Tukey testi sonuçları Şekil 5.7'de grafiksel olarak gösterilmiştir.

Katalizör miktarı faktörünün seviyeleri için uygulanan Tukey çoklu karşılaştırma testinde (% 95 güven aralığında) iki farklı alt grup belirlenmiştir. Katalizör miktarı faktörünün sırasıyla % 0.5, % 1 ve % 1.5 olmak üzere üç ayrı seviyesi bulunmaktadır.

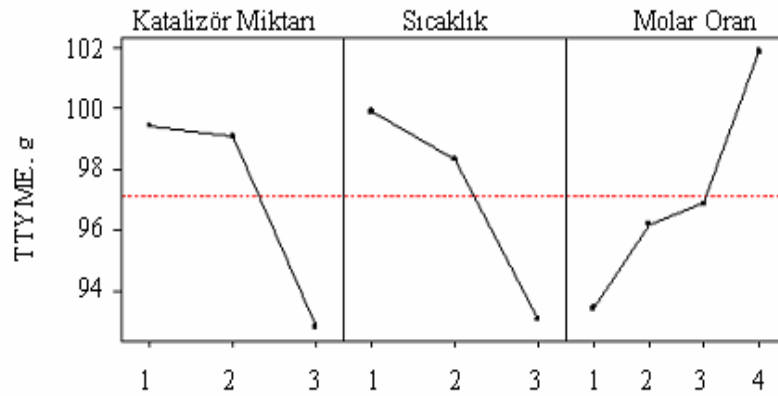
Tukey testi sonuçlarına göre % 0.5 ve % 1 lik katalizör miktarlarında elde edilen TTYME miktarlarının, % 1.5 luk katalizör miktarından istatistiksel olarak önemli düzeyde daha yüksek olduğu; % 0.5 ve % 1 lik KOH katalizör miktarları arasında istatistiksel olarak önemli bir farkın olmadığı söylenebilir.

Sıcaklık faktörünün seviyeleri için uygulanan Tukey çoklu karşılaştırma testinde iki farklı alt grup belirlenmiştir. Sıcaklık faktörünün sırasıyla 40, 50 ve 60 °C olmak üzere üç ayrı seviyesi bulunmaktadır.

Tukey testi sonuçlarına göre 40 °C ve 50 °C reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen TTYME miktarlarının, 60 °C den istatistiksel olarak önemli düzeyde daha yüksek olduğu; 40 °C ve 50 °C reaksiyon sıcaklıkları arasında istatistiksel olarak önemli bir farkın olmadığı görülmektedir.

Yağ/alkol molar oranı faktörünün seviyeleri için uygulanan Tukey çoklu karşılaştırma testinde üç farklı alt grup belirlenmiştir. Yağ/alkol molar oranı faktörünün sırasıyla, 1/4, 1/5, 1/6 ve 1/10 olmak üzere dört ayrı seviyesi bulunmaktadır.

Birinci alt grupta katalizör miktarının ikinci, üçüncü ve dördüncü seviyeleri, ikinci alt grupta birinci ve üçüncü seviyesi üçüncü alt grupta ise ikinci seviyesi yer almıştır. Tukey testi sonuçlarına göre özellikle 1/4 ve 1/10 yağ/alkol molar oranları arasındaki farklılık istatistiksel olarak çok önemli düzeyde bulunmuştur. Buna göre yağ/alkol molar oranının 1/10 olması KOH katalizörü kullanılarak hazırlanan TTYME miktarını önemli oranda artırmaktadır.



Şekil 5.7. Faktörler ve seviyelerinin ortalama elde edilen TTYME miktarı üzerine etkileri (KOH katalizör)

Çalışmada TTYME eldesinde kullanılan katalizör miktarı, sıcaklık ve yağ/alkol molar oranı faktörlerinin NaOH katalizörü kullanılarak elde edilen TTYME miktarı üzerine etkisi ANOVA varyans analizi ile incelenmiştir (Tablo 5.4).

Tablo 5.4. NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME miktarı üzerine etkili faktörlerin ANOVA tablosu

| Faktörler | Serbestlik Derecesi | Kareler Toplamı | Kareler Ortalaması | F | P |
|-----------------------|---------------------|-----------------|--------------------|-------|-------|
| Katalizör miktarı | 2 | 7602.0 | 3801.0 | 31.70 | 0.000 |
| Sıcaklık | 2 | 546.0 | 273.0 | 2.28 | 0.121 |
| Yağ/alkol molar oranı | 3 | 1461.4 | 487.1 | 4.06 | 0.016 |
| Hata | 28 | 3357.3 | 119.9 | | |
| Toplam | 35 | 12966.8 | | | |

Çok yönlü varyans analizi sonucunda tablo incelendiğinde TTYME miktarı üzerine katalizör miktarı ve yağ/alkol molar oranının istatistiksel olarak önemli düzeyde etkili olduğu ($p < 0.05$), buna karşın sıcaklığın TTYME miktarı üzerine istatistiksel olarak önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. ANOVA testi sonucu gruplar arasında anlamlı fark bulunan gruplarda, farklılığın hangi gruplar arasında olduğunu belirlemek için Tukey HSD çoklu karşılaştırma testi yapılmıştır. Tukey testi sonuçları Şekil 5.8'de grafiksel olarak gösterilmiştir.

Katalizör miktarı faktörünün seviyeleri için uygulanan Tukey çoklu karşılaştırma testinde (% 95 güven aralığında) iki farklı alt grup belirlenmiştir. Katalizör miktarı faktörünün sırasıyla % 0.5, % 1 ve % 1.5 olmak üzere üç ayrı seviyesi bulunmaktadır.

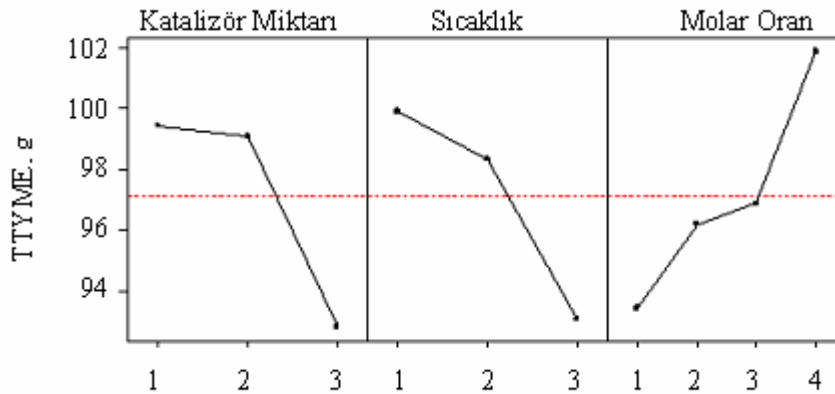
Birinci alt grupta katalizör miktarının birinci ve ikinci seviyeleri, ikinci alt grupta ise üçüncü seviyesi yer almıştır. Tukey testi sonuçlarına göre % 0.5 ve % 1'lik katalizör miktarlarında elde edilen TTYME miktarlarının, % 1.5'luk katalizör miktarından istatistiksel olarak önemli düzeyde yüksek olduğu; % 0.5 ve % 1'lik NaOH katalizör miktarları arasında istatistiksel olarak önemli bir farkın olmadığı söylenebilir

Sıcaklık faktörünün seviyeleri için uygulanan Tukey çoklu karşılaştırma testinde iki farklı alt grup belirlenmiştir. Sıcaklık faktörünün sırasıyla 40, 50 ve 60 °C olmak üzere üç ayrı seviyesi bulunmaktadır.

Tukey testi sonuçlarına göre 40 °C ve 50 °C reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen TTYME miktarlarının, 60 °C den istatistiksel olarak önemli düzeyde daha yüksek olduğu; 40 °C ve 50 °C reaksiyon sıcaklıkları arasında önemli bir farkın olmadığı görülmektedir.

Yağ/alkol molar oranı faktörünün seviyeleri için uygulanan Tukey çoklu karşılaştırma testinde üç farklı alt grup belirlenmiştir. Yağ/alkol molar oranı faktörünün sırasıyla, 1/4, 1/5, 1/6 ve 1/10 olmak üzere dört ayrı seviyesi bulunmaktadır.

Birinci alt grupta katalizör miktarının ikinci, üçüncü ve dördüncü seviyeleri, ikinci alt grupta birinci ve ikinci seviyesi üçüncü alt grupta ise birinci seviyesi yer almıştır. Tukey testi sonuçlarına göre özellikle 1/4 ve 1/10 yağ/alkol molar oranı arasında istatistiksel olarak çok önemli düzeyde fark bulunmuştur. Buna göre yağ/alkol molar oranının 1/10 olması NaOH katalizörü kullanılarak hazırlanan TTYME miktarını önemli oranda artırmaktadır.



Şekil 5.8. Faktörler ve seviyelerinin ortalama elde edilen TTYME miktarı üzerine etkileri (NaOH katalizör)

5.2.2. Parametrelerin TTYME'nin kinematik viskozitesine etkisi

Araştırmada KOH ve NaOH katalizörleri farklı miktar, molar oran ve sıcaklıklarda kullanılmıştır. Transesterifikasyon işlemi neticesinde üretilen TTYME'nin kinematik viskozite değerlerine etkisi Şekil 5.9'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekilde kesik çizgiyle belirtilen $5 \text{ mm}^2/\text{s}$ değeri EN 14214 biyodizel standardındaki maksimum seviyedeki kinematik viskozite değerini göstermektedir.

Genel olarak anılan parametrelere bağlı olarak ölçülen kinematik viskozite değerleri farklı olmuştur. Şekil 5.9 a'dan % 0.5 KOH katalizörü ile elde edilen TTYME'nin viskozitesinin 1/4 yağ/alkol molar oranı dışında diğer tüm molar oranlarında standartları sağladığı görülmektedir. % 0.5 KOH katalizörü kullanıldığında en düşük kinematik viskozite $3.87 \text{ mm}^2/\text{s}$ ile $50 \text{ }^\circ\text{C}$ reaksiyon sıcaklığında ve 1/10 molar oranda elde edilmiştir.

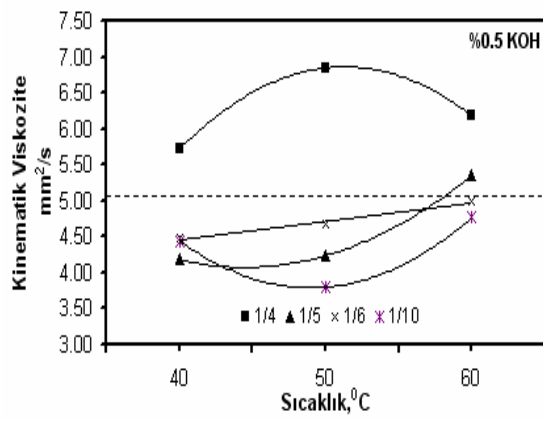
Buna karşılık % 0.5 NaOH katalizör kullanıldığında en düşük kinematik viskozite 1/5 molar oranında $60 \text{ }^\circ\text{C}$ reaksiyon sıcaklığında elde edilmiştir (Şekil 5.9 b). Reaksiyon sıcaklığının viskozite üzerinde etkili olduğu görülmektedir. NaOH katalizörü ile $60 \text{ }^\circ\text{C}$ reaksiyon sıcaklığında 1/4 molar oranı haricindeki tüm molar oranlarda viskozitenin genel olarak önemli ölçüde düştüğü; 1/5, 1/6 ve 1/10 molar oranlarda ölçülen kinematik viskozite değerlerinin sırasıyla 2.81 , 2.83 ve $2.99 \text{ mm}^2/\text{s}$ olduğu görülmektedir. % 0.5

katalizör değerlerinde NaOH katalizör ile en düşük viskozite değerine ulaşılmış olmakla birlikte KOH katalizör ile 1/5, 1/6 ve 1/10 molar oranları ve üzerinde çalışılan tüm reaksiyon sıcaklıklarında EN 14214 standardının sağlanması KOH katalizörünü biraz daha avantajlı kılmaktadır. Bununla birlikte % 0.5 değerlerinde, NaOH katalizör ile 1/10 molar oranında KOH katalizöre göre tüm reaksiyon sıcaklığında en düşük viskozite değerlerine ulaşılmıştır.

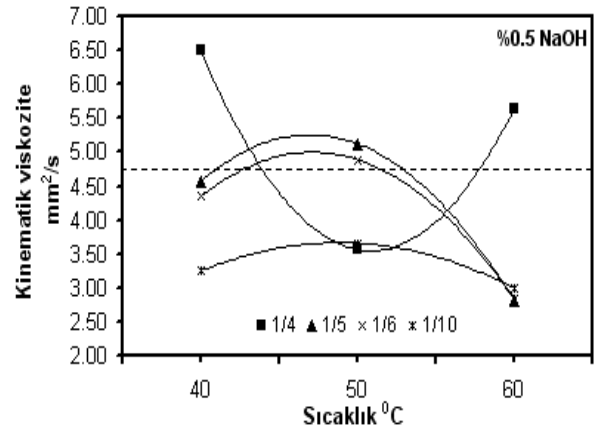
Şekil 5.9 c ve d incelendiğinde % 1 katalizör değerlerinde KOH katalizör kullanıldığında en düşük kinematik viskozite değerine 1/4 molar oran ve 60 °C reaksiyon sıcaklığında ulaşıırken bu sıcaklıkta tüm molar oranlarda EN 14214 standardı sağlanmıştır .% 1 NaOH katalizörde sonuçlar çok daha iyi olup tüm kinematik viskozite değerleri EN 14214 standardının (3.5-5 mm²/s) altında olup en düşük viskozite değerine 1/5 molar oran ve 50 °C sıcaklık değerinde ulaşılmıştır.

Şekil 5.9 e ve f incelendiğinde % 1.5 katalizör değerlerinde KOH katalizör kullanıldığında tüm molar oranlarda 40 ve 50 °C reaksiyon sıcaklıklarında standart sağlanmaktadır. 60 °C de ise özellikle 1/4 ve 1/10 molar oranlarda viskozite önemli ölçüde artmıştır. % 1.5 NaOH katalizör kullanıldığında 40 °C reaksiyon sıcaklığında 1/4 ve 1/6 molar oranlarında viskozite oldukça yüksek çıkmıştır. Ancak diğer tüm reaksiyon sıcaklıklarında ve molar oranlarında viskozite standart değerlerde ölçülmüştür.

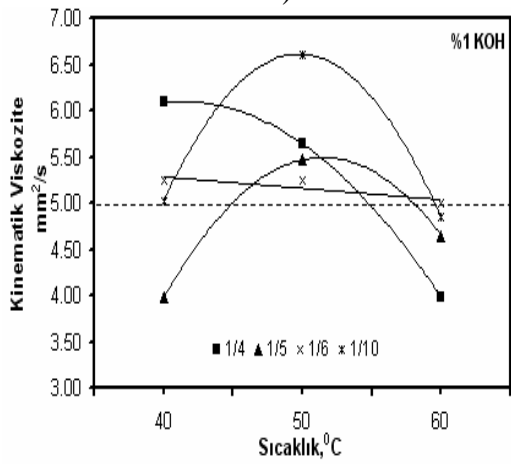
% 1.5 NaOH şartlarında ester eldesi oldukça zor gerçekleşmiş, özellikle 1/5 ve 1/6 molar oranlarda reaksiyon esnasında sabun teşekkül etmiş ve ester-gliserin ayrışması zorlaştığından elde edilen ester miktarı da azalmıştır. Bu noktalarda ölçülen viskozite değerlerinde önemli ölçüde artma da meydana gelmiştir. Şekil 5.10'da ayırma hunisindeki sabun oluşumu görülmektedir.



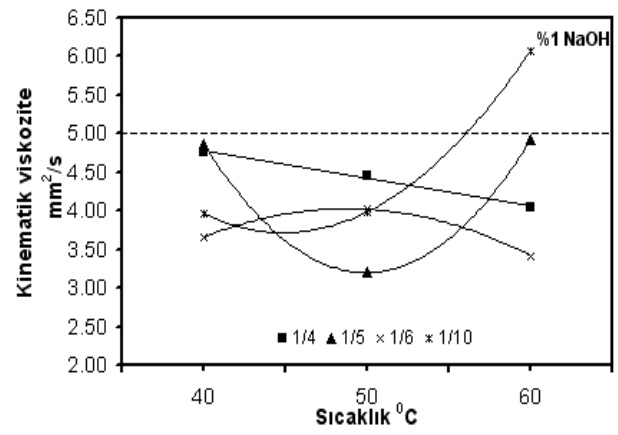
a)



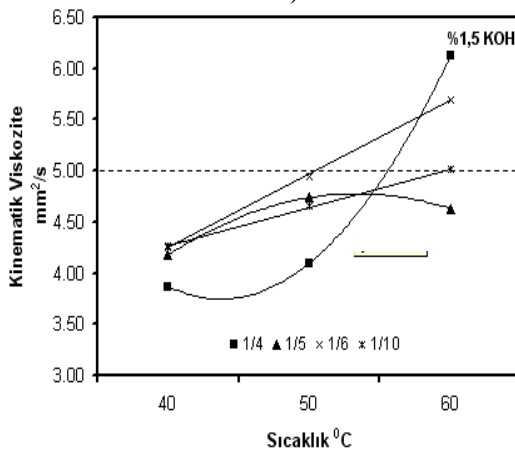
b)



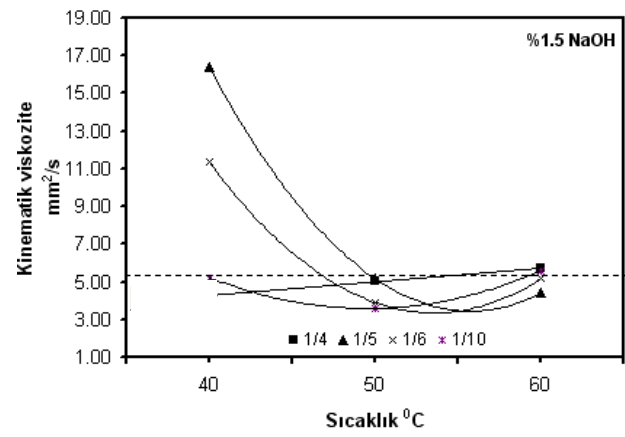
c)



d)



e)



f)

Şekil 5.9. TTYME kinematik viskozitesinin farklı katalizör ve miktarları ile reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak değişimi.



Şekil 5.10. % 1.5 NaOH katalizörü ve 1/5 molar oranında ayırma hunisinde sabun oluşumu

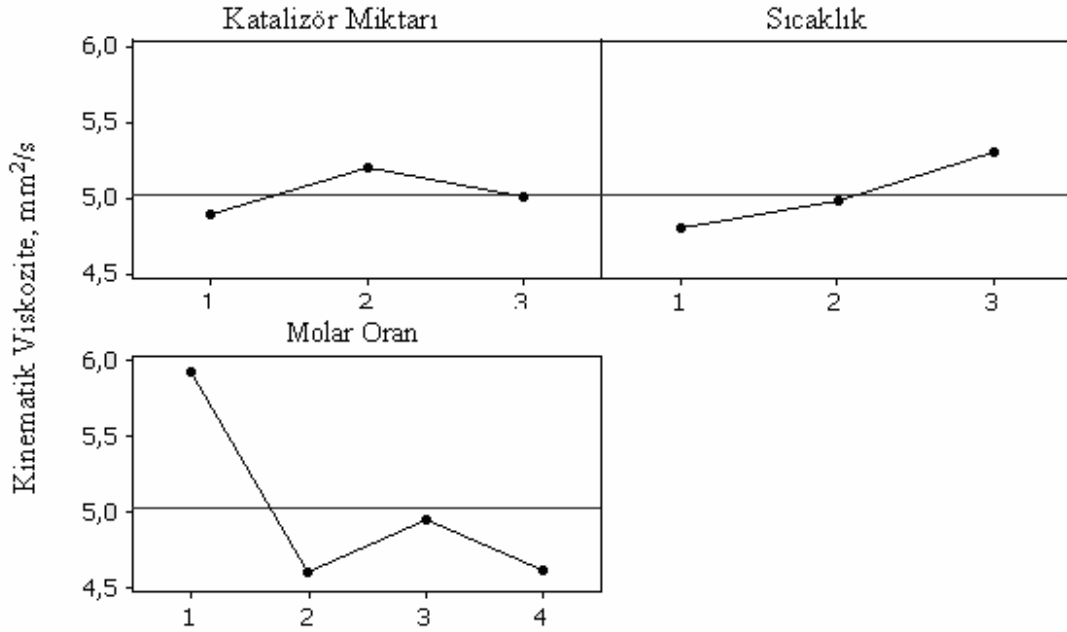
Çalışmada çok yönlü varyans analizi yapılarak KOH katalizörü ile elde edilen TTYME kinematik viskozitesi üzerine katalizör miktarı, sıcaklık ve yağ/alkol molar oranı faktörlerinin etkisi varyans analizi ile incelenmiştir. Varyans analizi sonuçlarını gösteren ANOVA tablosu Tablo 5.5’de görülmektedir.

Tablo 5.5. KOH katalizörü ile elde edilen TTYME kinematik viskozitesi üzerine etkili faktörlerin ANOVA tablosu

| Faktörler | Serbestlik Derecesi | Kareler Toplamı | Kareler Ortalaması | F | P |
|-----------------------|---------------------|-----------------|--------------------|-------|-------|
| Katalizör miktarı | 2 | 0.5923 | 0.2509 | 1.73 | 0.200 |
| Sıcaklık | 2 | 1.5966 | 0.7137 | 4.91 | 0.017 |
| Yağ/alkol molar oranı | 3 | 6.6958 | 2.2319 | 15.37 | 0.000 |
| Hata | 23 | 3.3401 | 0.1452 | | |
| Toplam | 30 | 12.2247 | | | |

Tablo incelendiğinde TTYME kinematik viskozitesi üzerine sıcaklık ve yağ/alkol molar oranı faktörlerinin istatistiksel olarak önemli düzeyde etkili olduğu görülmüştür ($p < 0.05$). Buna karşın katalizör miktarının kinematik viskozite üzerinde istatistiksel olarak önemli

bir etkisinin olmadığı görülmüştür ($p>0.05$). ANOVA testi sonucunda yağ/alkol molar oranı ve sıcaklık faktörlerinin seviyeleri için Tukey HSD çoklu karşılaştırma testi uygulanmış ve Şekil 5. 11’de ana etkiler gösterilmiştir.



Şekil 5.11. TTYME kinematik viskozitesi üzerine etkili faktörlere ait ana etkiler grafiği (KOH katalizör)

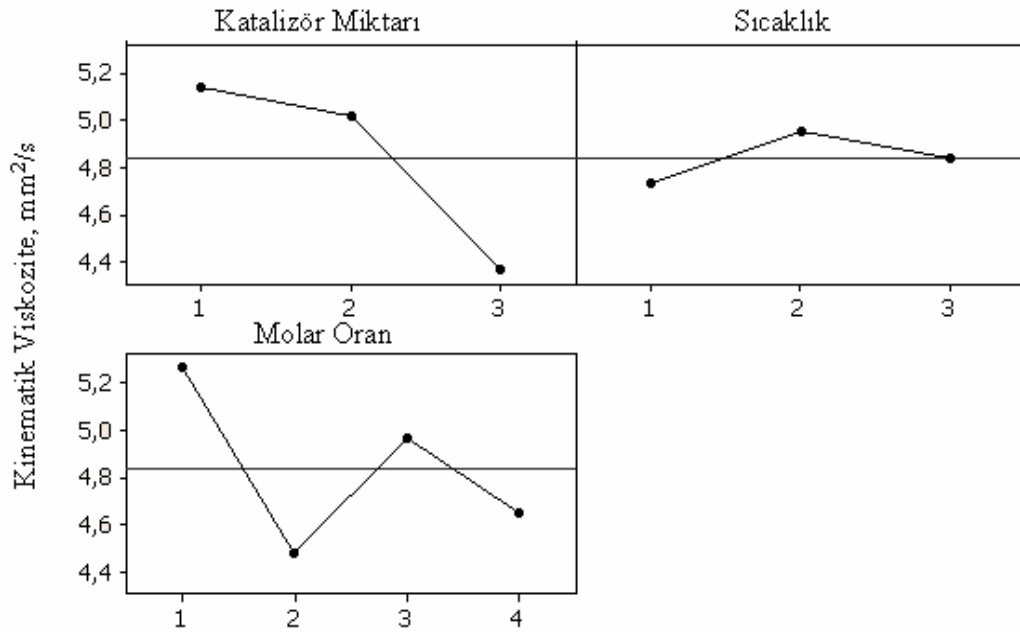
EN 14214 standartlarında yakıtların kinematik viskozite değerlerinin 3.5-5 mm²/s arasında olması istenmektedir. Bu şart gereği sıcaklığın 40 °C ve 50 °C, yağ/alkol molar oranının 1/5, 1/6 ve 1/10 olması uygundur. En düşük kinematik viskozite değerine 1/5 ve 1/10 molar oranlarında ulaşılmaktadır. Sıcaklık faktörünün her üç seviyeside uygulanabilir istatistik açıdan fark yoktur, fakat sıcaklığın 1. seviyede (40 °C) kullanımı kinematik viskoziteyi daha fazla düşürmektedir.

Çalışmada çok yönlü varyans analizi yapılarak NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME kinematik viskozitesi üzerine etkili olan faktörler Tablo 5.6’da görülmektedir.

Tablo 5.6. NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME kinematik viskozitesi üzerine etkili faktörlerin ANOVA tablosu

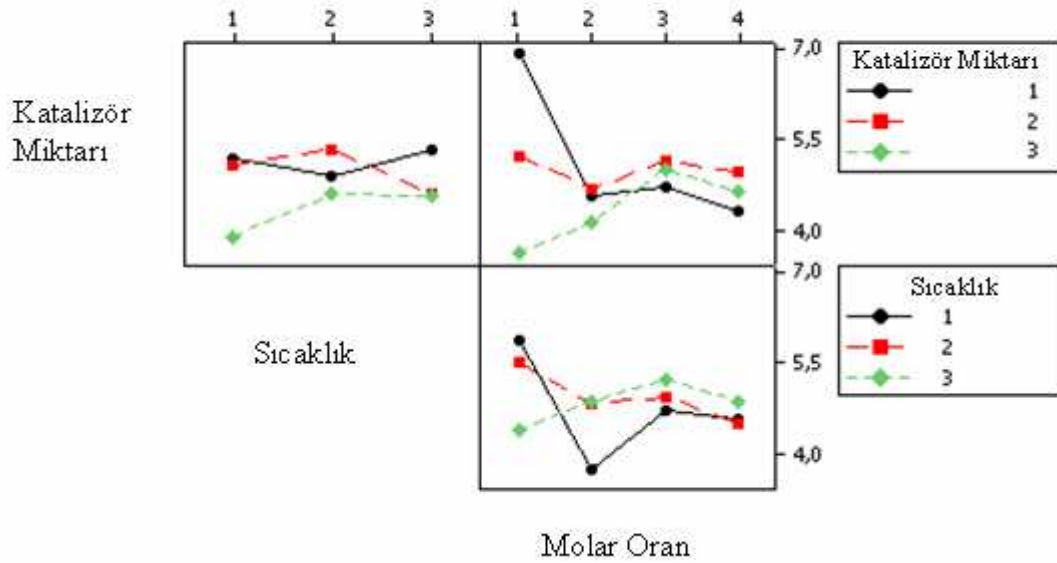
| Faktörler | Serbestlik Derecesi | Kareler Toplamı | Kareler Ortalaması | F | P |
|-------------------------------|---------------------|-----------------|--------------------|-------|-------|
| Katalizör miktarı | 2 | 0.65314 | 1.15727 | 13.90 | 0.004 |
| Sıcaklık | 2 | 1.00686 | 0.09666 | 1.16 | 0.367 |
| Yağ/alkol molar oran | 3 | 1.90795 | 0.73484 | 8.83 | 0.009 |
| Katalizör miktarı-sıcaklık | 4 | 3.24765 | 0.42016 | 5.05 | 0.031 |
| Katalizör miktarı- molar oran | 6 | 4.84762 | 1.12921 | 13.57 | 0.002 |
| Sıcaklık-yağ/alkol molar oran | 6 | 3.22741 | 0.53790 | 6.46 | 0.013 |
| Hata | 7 | 0.58265 | 0.08324 | | |
| Toplam | 30 | 15.47328 | | | |

ANOVA tablosu incelendiğinde NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME kinematik viskozitesi üzerine katalizör miktarı ve yağ/alkol molar oranının istatistiksel olarak çok önemli düzeyde etkili olduğu, bunların yanı sıra istatistiksel olarak katalizör miktarı-yağ/alkol molar oranı, katalizör miktarı-sıcaklık ve sıcaklık-yağ/alkol molar oranı etkileşimlerinin önemli düzeyde olduğu ($p < 0.05$) katalizör miktarı-yağ/alkol molar oranı etkileşiminin çok önemli düzeyde olduğu ($p < 0.01$) belirlenmiştir. Faktörler arasındaki farklılığı ortaya koymak amacıyla yapılan Tukey karşılaştırma testi sonuçları Şekil 5.12’de gösterilmiştir.



Şekil 5.12. TTYME kinematik viskozitesi üzerine etkili faktörlere ait ana etkiler grafiği (NaOH katalizör)

Ana etkiler grafiği incelendiğinde katalizör miktarının % 1.5 olmasının yağ/alkol molar oranının 1/5, 1/6 ve 1/10 olmasının uygun olduğu görülmüştür. Fakat yağ/alkol molar oranının 1/5 olması kinematik viskoziteyi daha fazla düşürmektedir. Sıcaklık değerleri arasında istatistiksel olarak önemli bir farklılık bulunmamıştır. Şekil 5.13’de ise faktörler arası karşılıklı etkileşim grafiği görülmektedir.



Şekil 5.13. TTYME kinematik viskozitesi etkileşimler grafiği (NaOH katalizör)

Etkileşimler grafiğinde katalizör miktarı, yağ/alkol molar oranı ve sıcaklık faktörlerinin karşılıklı etkileşimi incelendiğinde, katalizör miktarı-sıcaklık etkileşiminde katalizör miktarının % 1.5 ve sıcaklığın 40 °C olması, katalizör miktarı-yağ/alkol molar oranı etkileşiminde katalizör miktarının % 1.5 ve yağ/alkol molar oranının 1/4 olması, kullanımının, sıcaklık- yağ/alkol molar oranı etkileşiminde ise sıcaklık faktörünün 40 °C ve yağ/alkol molar oranının 1/5 olması kinematik viskozite değerini standartlarda belirtilen aralıkta en düşük değerde tutmuştur.

5.2.3. Parametrelerin TTYME'nin donma noktasına etkisi

Değişik katalizör, katalizör miktarı, yağ/alkol molar oranı ve reaksiyon sıcaklığının üretilen TTYME donma noktasına etkisi Şekil 5.14'de görülmektedir. Şekil 5.14 incelendiğinde donma noktasının, reaksiyon sıcaklığı ve molar oranlarından etkilendiği görülmektedir.

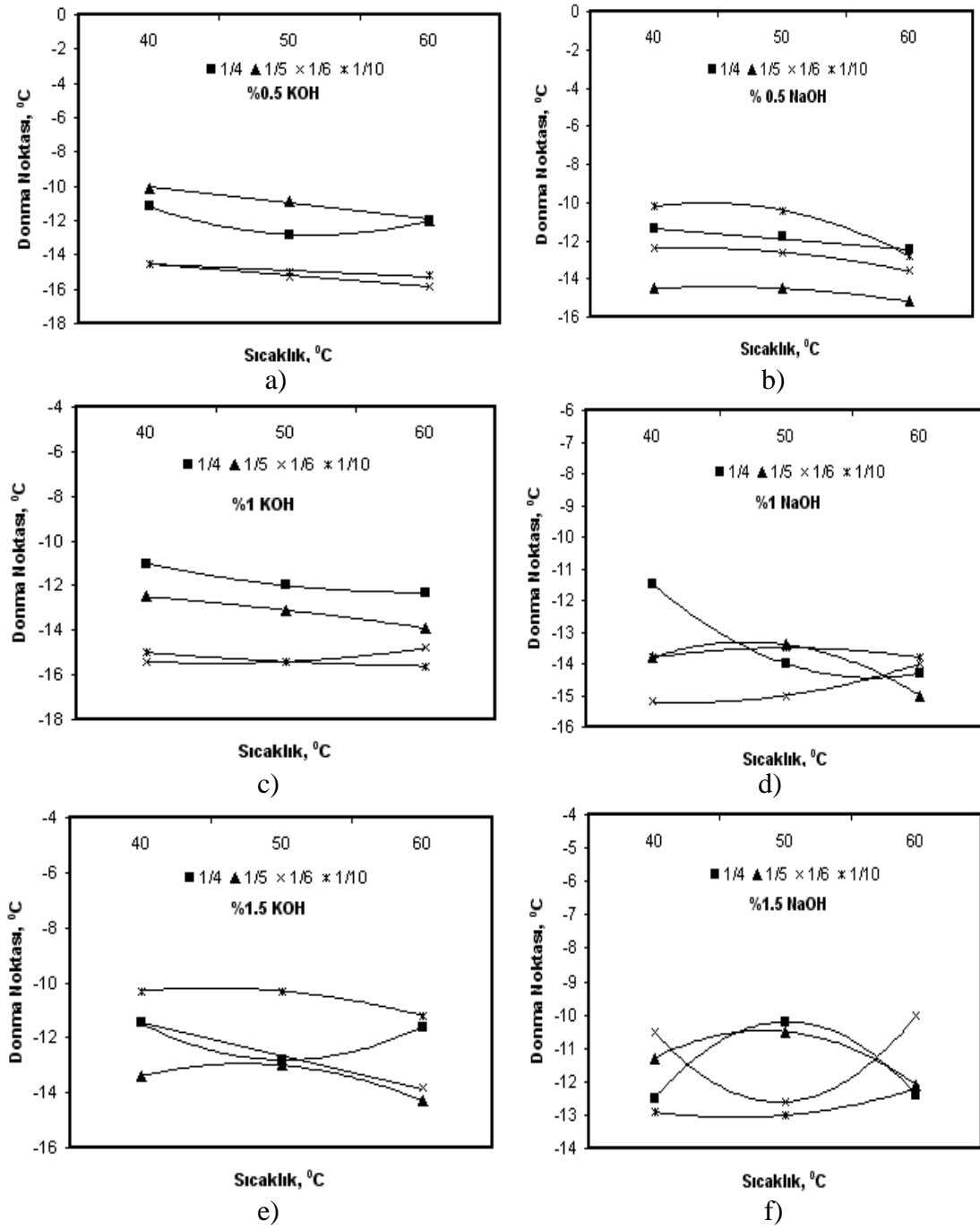
% 0.5 KOH katalizörü kullanımı durumunda en düşük donma noktası 1/6 ve 1/10 molar oranında elde edilmiştir. Donma noktasının % 0.5 KOH katalizör kullanımı durumunda bu molar oranlarda sırasıyla -14 ile -16 °C arasında değiştiği görülmektedir (Şekil 5.14 a) % 0.5 NaOH katalizör kullanımı durumunda en düşük donma noktasına 1/5 molar oranda ulaşılmıştır. İlginç olan nokta, KOH kullanımı durumunda 1/10 molar orandaki TTYME'nin donma noktası, NaOH katalizör kullanımındaki duruma göre daha düşüktür. % 0.5 NaOH katalizör kullanımı durumunda en düşük donma noktası 1/5 molar oran ile en yüksek donma noktası ise 1/10 molar oranda elde edilmiştir (Şekil 5.14 b).

Şekil 5.14 c ve d incelendiğinde % 1 KOH kullanımı durumunda en düşük donma noktası 1/6 ve 1/10 molar oranında elde edilmiştir. Donma noktasının %1 KOH katalizör kullanımı durumunda bu molar oranlarda sırasıyla -15 ile -16 °C arasında değiştiği görülmektedir. % 1 NaOH kullanımı durumunda en düşük donma noktası 1/5 ve 1/6 molar oranında elde edilmiştir. Donma noktasının % 1 NaOH katalizör kullanımı durumunda -15 °C olduğu görülmektedir .

Şekil 5.14 e ve f incelendiğinde % 1.5 KOH kullanımı durumunda en düşük donma noktası 1/5 molar oranda -15 °C olarak elde edilmiştir. % 1.5 NaOH kullanımı durumunda en düşük donma noktası 1/10 molar oranda -13 °C olarak elde edilmiştir.

Farklı reaksiyon sıcaklıklarında elde edilen TTYME nin donma noktasına etkisi % 0.5 katalizör kullanımında kararlı, ancak önemsiz olurken katalizör miktarı arttıkça özellikle % 1.5 katalizör oranlarında sıcaklığın etkisi önemli hale gelmektedir. Parametrik çalışmadaki numunelerin tümünden elde edilen değerlere bakıldığında donma noktasının -10 ile -16 °C arasında değiştiği görülmektedir.

Çalışmada çok yönlü varyans analizi yapılarak KOH katalizörü ile elde edilen TTYME donma noktası üzerine katalizör miktarı, sıcaklık ve yağ/alkol molar oranı faktörlerinin etkisi varyans analizi ile incelenmiştir. Varyans analizi sonuçlarını gösteren ANOVA tablosu Tablo 5.7'de görülmektedir.

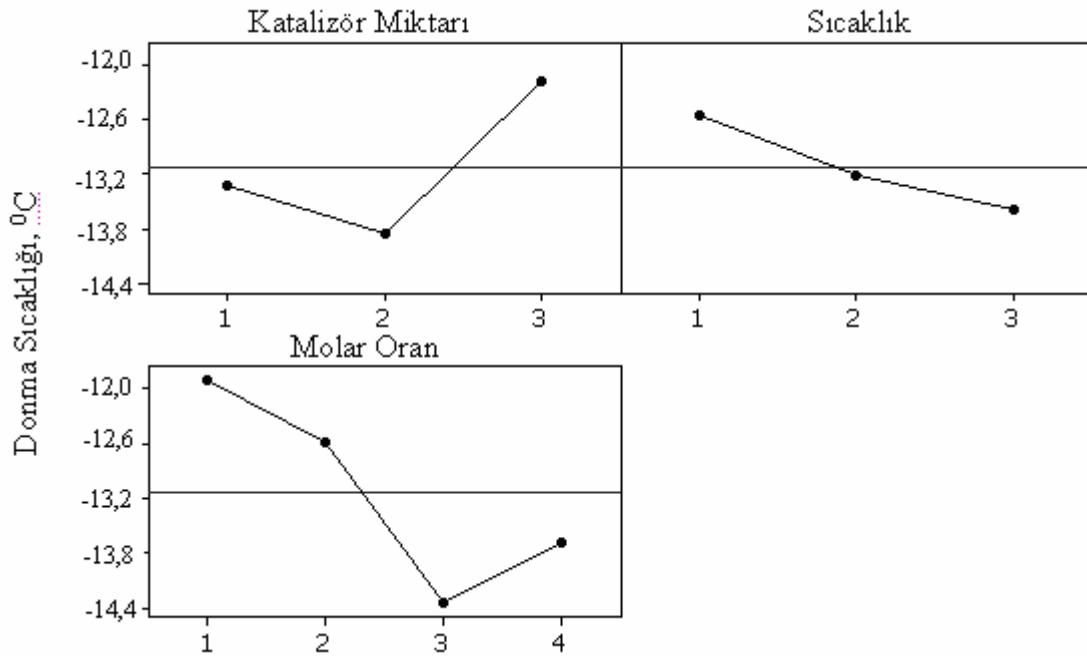


Şekil 5.14. TTYME donma noktasının farklı katalizör ve miktarları için reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak değişimi

Tablo 5.7. KOH katalizörü ile elde edilen TTYME donma noktası üzerine etkili faktörlerin ANOVA tablosu

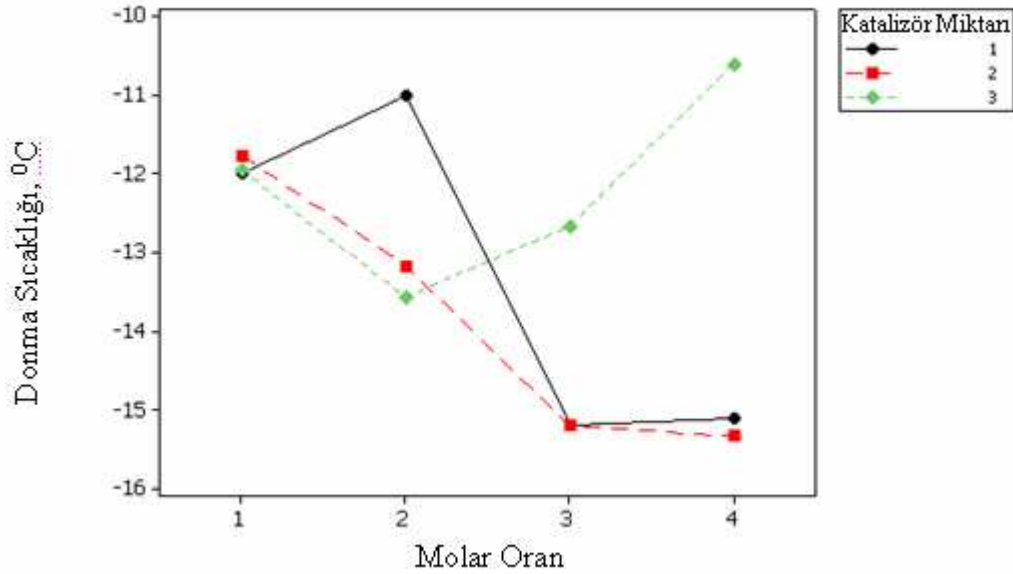
| Faktörler | Serbestlik Derecesi | Kareler Toplamı | Kareler Ortalaması | F | P |
|------------------------------|---------------------|-----------------|--------------------|-------|-------|
| Katalizör miktarı | 2 | 17.4031 | 8.7016 | 31.69 | 0.000 |
| Sıcaklık | 2 | 6.5278 | 3.2639 | 11.89 | 0.000 |
| Yağ/alkol molar oranı | 3 | 32.4074 | 10.8025 | 39.34 | 0.000 |
| Katalizör miktarı-molar oran | 6 | 49.6760 | 8.2793 | 30.15 | 0.000 |
| Hata | 22 | 6.0408 | 0.2746 | | |
| Toplam | 35 | | | | |

Tablo incelendiğinde KOH katalizörü ile elde edilen TTYME donma noktası üzerine katalizör miktarı, sıcaklık ve yağ/alkol molar oranı faktörlerinin ve yanı sıra katalizör miktarı-yağ/alkol molar oranı etkileşiminin istatistiksel olarak çok önemli düzeyde etkili olduğu görülmüştür ($p < 0.01$). Faktörler ve seviyeleri için yapılan Tukey çoklu karşılaştırma testi sonuçlarını gösteren ana etkiler Şekil 5.15’de görülmektedir



Şekil 5.15. TTYME donma noktası üzerine etkili faktörlere ait ana etkiler grafiği (KOH katalizör)

Soğuk hava şartlarında güvenli çalışma açısından yakıtların donma noktası sıcaklıklarının düşük olması istenmektedir. Buna göre düşük donma sıcaklığı için katalizör miktarının % 1, sıcaklığın 60 °C, yağ/alkol molar oranının 1/6 olması uygun görülmektedir. Şekil 5.16'da ise etkileşim grafiği görülmektedir.



Şekil 5.16. TTYME donma noktası etkileşimler grafiği (KOH katalizör)

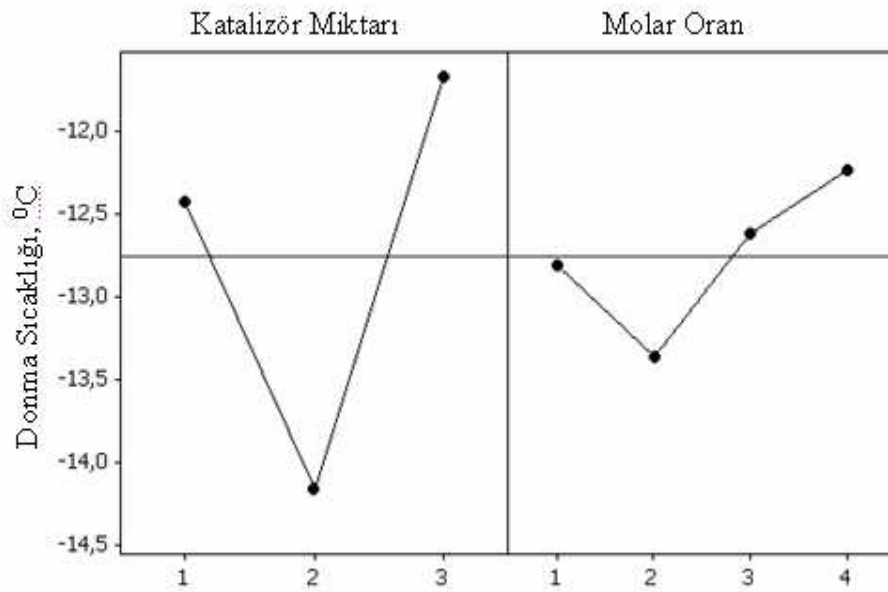
Etkileşimler grafiğinde katalizör miktarı-yağ/alkol molar oranı etkileşimi incelendiğinde katalizör miktarının % 0.5 ve % 1, yağ/alkol molar oranının 1/6 ve 1/10 olması donma noktası sıcaklığını düşürmüştür.

Çalışmada çok yönlü varyans analizi yapılarak NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME donma noktası üzerine etkili olan faktörler Tablo 5.8'de görülmektedir.

Tablo incelendiğinde NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME donma noktası üzerine katalizör miktarı ve yağ/alkol molar oranı faktörlerinin ve yanı sıra katalizör miktarı-yağ/alkol molar oranı etkileşiminin istatistiksel olarak çok önemli düzeyde etkili olduğu görülmüştür ($p < 0.01$). Faktörler ve seviyeleri için yapılan Tukey çoklu karşılaştırma testi sonuçlarını gösteren ana etkiler grafiği Şekil 5.17'de görülmektedir.

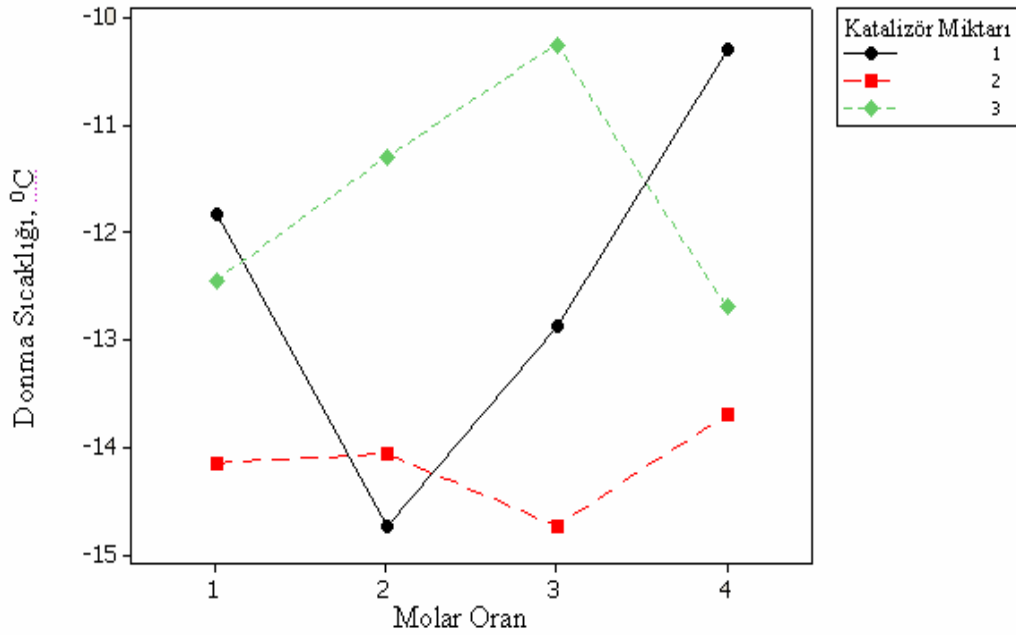
Tablo 5.8. NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME donma noktası üzerine etkili faktörlerin ANOVA tablosu

| Faktörler | Serbestlik Derecesi | Kareler Toplamı | Kareler Ortalaması | F | P |
|------------------------------|---------------------|-----------------|--------------------|-------|-------|
| Katalizör miktarı | 2 | 31.8234 | 16.6924 | 54.48 | 0.000 |
| Yağ/alkol molar oranı | 3 | 3.8957 | 1.8718 | 6.11 | 0.004 |
| Katalizör miktarı-molar oran | 6 | 32.7472 | 5.4579 | 17.81 | 0.000 |
| Hata | 20 | 6.1283 | 0.3064 | | |
| Toplam | 31 | 74.5947 | | | |



Şekil 5.17. TTYME donma noktası üzerine etkili faktörlere ait ana etkiler grafiği (NaOH katalizör)

Ana etkiler grafiği incelendiğinde katalizör miktarının % 1, yağ/alkol molar oranı faktörünün 1/5 olması uygun görülmektedir. Şekil 5.18'de ise etkileşim grafiği görülmektedir.



Şekil 5.18. TTYME donma noktası etkileşimler grafiği (NaOH katalizör)

Etkileşimler grafiğinde katalizör miktarı-yağ/alkol molar oranı etkileşimi incelendiğinde katalizör miktarının % 0.5 ve % 1, yağ/alkol molar oranının 1/5 ve 1/6 olmasının donma noktası sıcaklığını düşürdüğü görülmektedir.

5.2.4. Parametrelerin TTYME'nin parlama noktasına etkisi

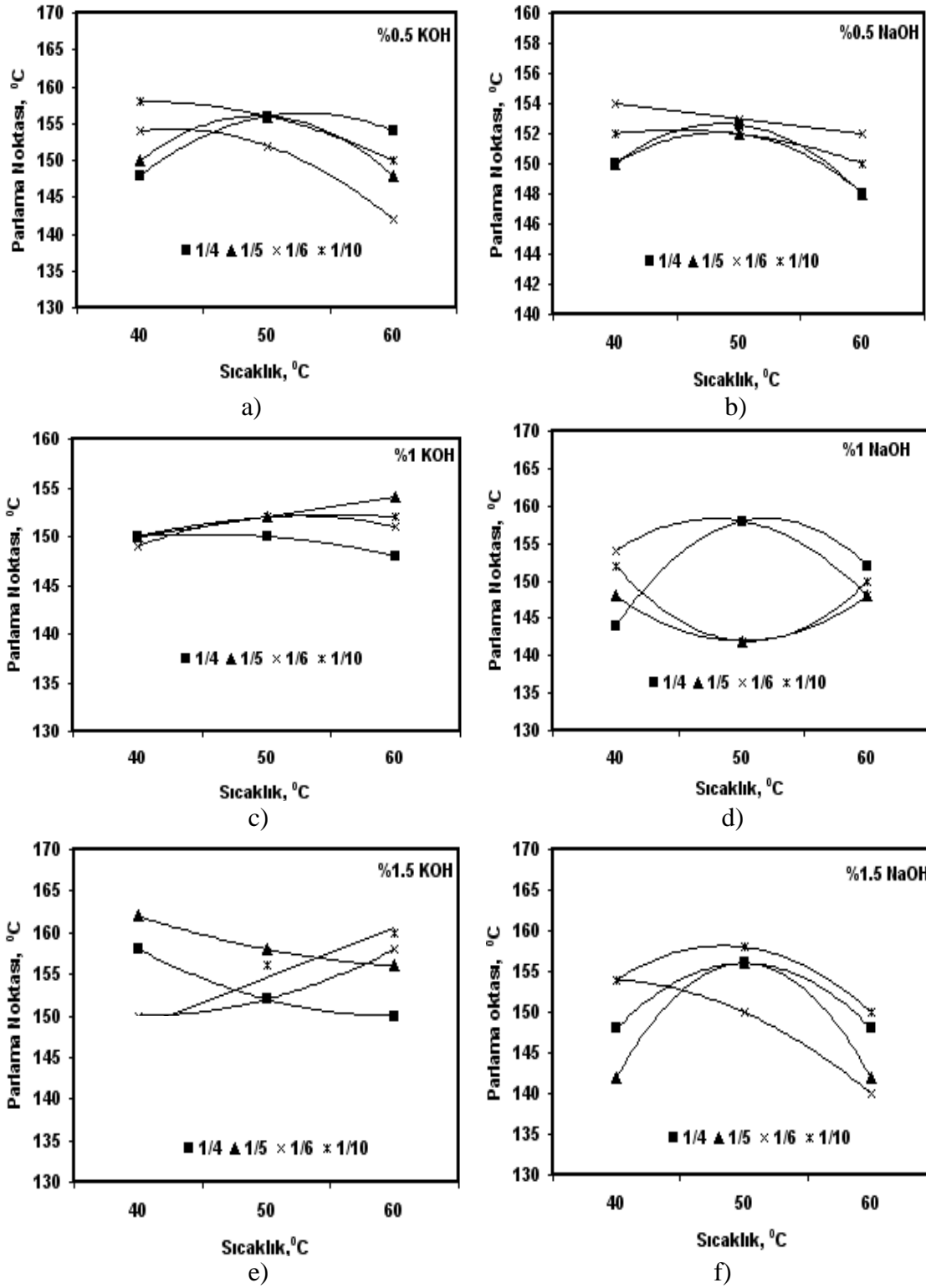
Parlama noktasının değişik parametrelere bağlı değişimi Şekil 5.19'da görülmektedir. Şekil 5.19 a ve b incelendiğinde % 0.5 KOH katalizör kullanıldığında en yüksek parlama noktası 1/10 molar oranda 158 °C olarak bulunurken, % 0.5 NaOH katalizör kullanıldığında 1/6 molar oranda 154 °C'ye ulaşılmıştır.

Katalizör olarak % 1 KOH kullanıldığında en yüksek parlama noktası 1/5 molar oranda 155 °C olarak bulunurken, %1 NaOH katalizör kullanıldığında 1/4 molar oranda 160 °C'ye ulaşılmıştır (Şekil 5.19 c ve d).

Şekil 5.19 e ve f incelendiğinde % 1.5 KOH katalizör kullanıldığında en yüksek parlama noktası 1/5 molar oranda 162 °C olarak bulunurken, % 1.5 NaOH kullanıldığında 1/10 molar oranda 158 °C'ye ulaşılmıştır.

Genel olarak KOH ve NaOH katalizör kullanıldığında parlama noktasının 142 ile 162 °C arasında değiştiği görülmüştür. TTYME'nin parlama noktası EN 14214 standardında minimum 120 °C olarak verilen parlama noktasından oldukça yüksektir. Bu açıdan değerlendirildiğinde çalışmada dikkate alınan tüm molar oran, sıcaklık ve farklı katalizör yüzdelerinde bu standart değer üzerine çıkılarak TTYME'nin taşıma ve depolama açısından güvenli olacağı görülmüştür.

Çalışmada çok yönlü varyans analizi yapılarak KOH katalizörü ile elde edilen TTYME parlama noktası üzerine katalizör miktarı, sıcaklık ve yağ/alkol molar oranı faktörlerinin etkisi varyans analizi ile incelenmiştir. Varyans analizi sonuçlarını gösteren ANOVA tablosu Tablo 5.9'da görülmektedir.



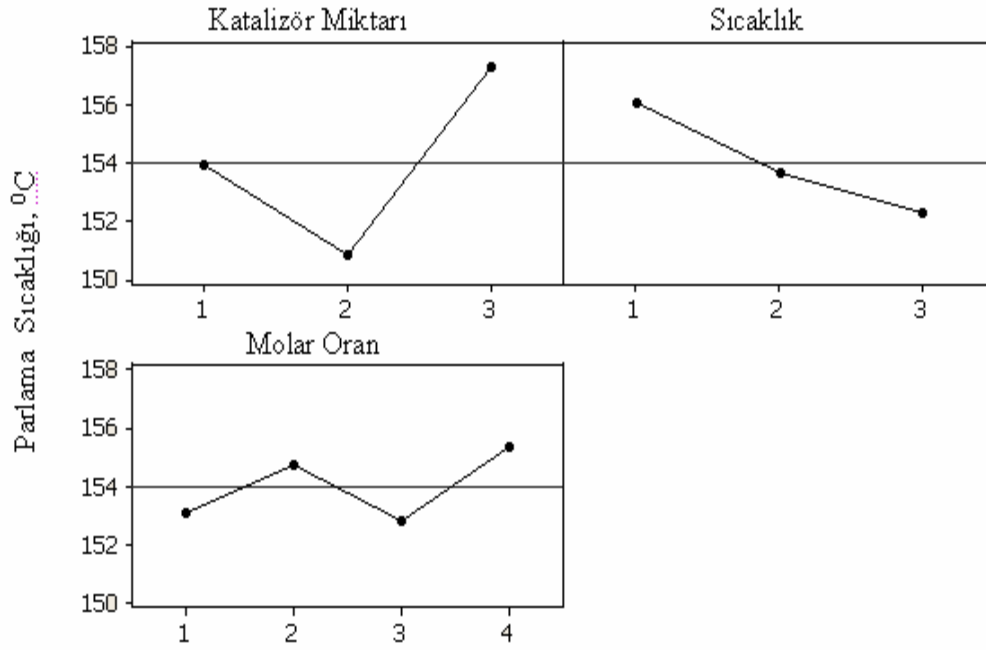
Şekil 5.19. TTYME parlama noktasının farklı katalizör ve miktarları için reaksiyon sıcaklığına bağlı olarak değişimi

Tablo 5.9. KOH katalizörü ile elde edilen TTYME parlama noktası üzerine etkili faktörlerin ANOVA tablosu

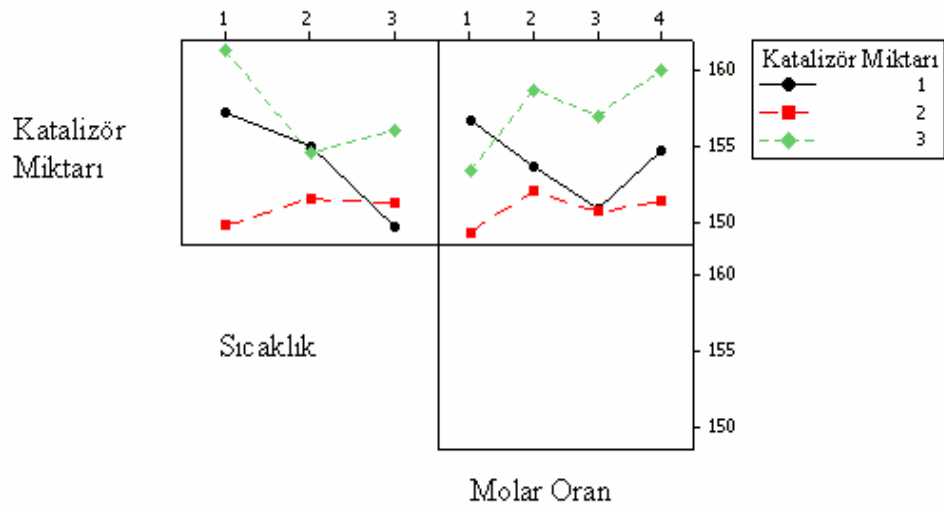
| Faktörler | Serbestlik Derecesi | Kareler Toplamı | Kareler Ortalaması | F | P |
|------------------------------|----------------------------|------------------------|---------------------------|----------|----------|
| Katalizör miktarı | 2 | 158.726 | 99.630 | 27.54 | 0.000 |
| Sıcaklık | 2 | 14.171 | 24.955 | 6.90 | 0.009 |
| Yağ/alkol molar oranı | 3 | 32.505 | 11.049 | 3.05 | 0.066 |
| Katalizör miktarı-sıcaklık | 4 | 83.307 | 25.853 | 7.15 | 0.003 |
| Katalizör miktarı-molar oran | 6 | 67.809 | 11.301 | 3.12 | 0.040 |
| Hata | 13 | 47.030 | 3.618 | | |
| Toplam | 30 | 403.548 | | | |

Tablo incelendiğinde KOH katalizörü ile elde edilen TTYME parlama noktası üzerine katalizör miktarı ve sıcaklık faktörlerinin, istatistiksel olarak çok önemli düzeyde ($p < 0.01$) katalizör miktarı-yağ/alkol molar oranı ile katalizör miktarı-sıcaklık etkileşiminin istatistiksel olarak sırasıyla çok önemli ($p < 0.01$) ve önemli ($p < 0.05$) olduğu görülmüştür. Faktörler ve seviyeleri için yapılan Tukey çoklu karşılaştırma testi sonuçlarını gösteren ana etkiler Şekil 5.20'de görülmektedir.

Kullanım ve depolama güvenliği açısından yakıtların parlama noktası sıcaklığı yüksek istenmektedir. Buna göre ana etkiler grafiği incelendiğinde katalizör miktarının % 1.5, sıcaklığın 40 °C olması uygundur. Yağ/alkol molar oranları arasında istatistiksel açıdan önemli bir farklılık olmadığı için dört seviyesi de kullanılabilir. Şekil 5.21'de ise etkileşim grafiği görülmektedir.



Şekil 5.20. TTYME parlama noktası üzerine etkili faktörlere ait ana etkiler grafiği (KOH katalizör)



Şekil 5.21. TTYME parlama noktası etkileşimler grafiği (KOH katalizör).

Etkileşimler grafiğinde katalizör miktarı-yağ/alkol molar oranı etkileşimi incelendiğinde, katalizör miktarının % 1.5, yağ/alkol molar oranının 1/10 olmasının, katalizör miktarı-sıcaklık etkileşiminde katalizör miktarı % 1.5, sıcaklığın 40 °C olmasının parlama noktası sıcaklığını yükselttiği görülmektedir.

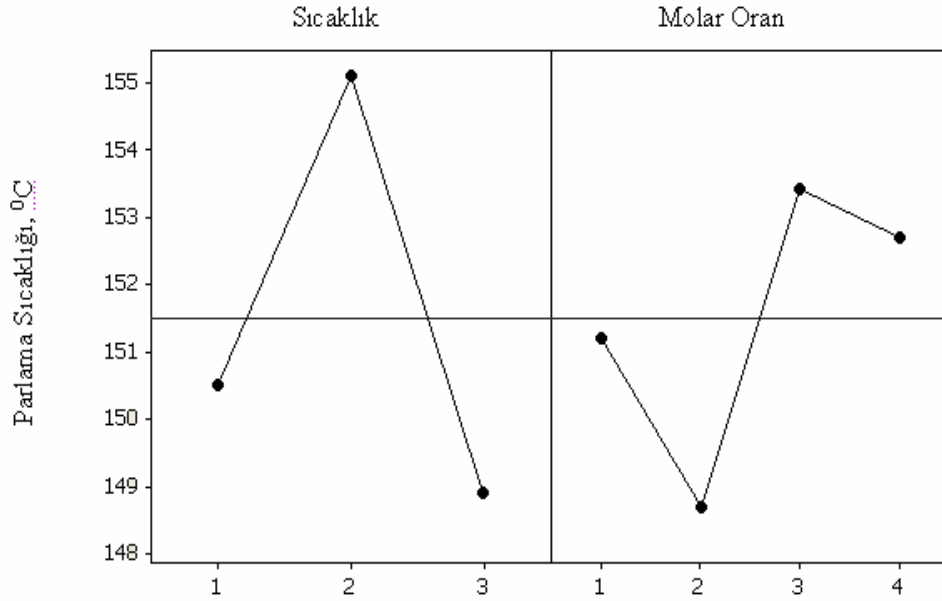
Çalışmada çok yönlü varyans analizi yapılarak NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME parlama noktası üzerine etkili olan faktörler Tablo 5.10'da görülmektedir.

Tablo 5.10. NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME parlama noktası üzerine etkili faktörlerin ANOVA tablosu

| Faktörler | Serbestlik Derecesi | Kareler Toplamı | Kareler Ortalaması | F | P |
|-----------------------|----------------------------|------------------------|---------------------------|----------|----------|
| Sıcaklık | 2 | 206.526 | 99.076 | 14.15 | 0.000 |
| Yağ/alkol molar oranı | 3 | 100.637 | 33.546 | 4.79 | 0.009 |
| Hata | 25 | 174.992 | 7.000 | | |
| Toplam | 30 | 482.155 | | | |

Tablo incelendiğinde NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME parlama noktası üzerine yağ/alkol molar oranı ve sıcaklık faktörlerinin istatistiksel olarak çok önemli düzeyde etkili olduğu görülmüştür ($p < 0.01$). Faktörler ve seviyeleri için yapılan Tukey çoklu karşılaştırma testi sonuçlarını gösteren ana etkiler grafiği Şekil 5.22'de görülmektedir

Ana etkiler grafiği incelendiğinde sıcaklığın 50 °C, yağ/alkol molar oranının 1/6 ve 1/10 olması parlama noktası sıcaklığını yükseltmektedir.



Şekil 5.22. TTYME parlama noktası üzerine etkili faktörlere ait ana etkiler grafiği (NaOH katalizör)

5.2.5. TTYME özellikleri

TTYME ile ilgili parametrik çalışmalar tamamlandıktan sonra, 1/5 yağ-alkol molar oranı, 40 °C reaksiyon sıcaklığı ve % 1 KOH ve % 0.5 NaOH katalizörleri ile hazırlanan TTYME numuneleri yakıt analizlerinin yapılması için Çukurova Üniversitesi Yakıt Araştırma Laboratuvarı ve TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezine gönderilmiştir. Analiz sonuçları Tablo 5.11’de görülmektedir.

Tablo 5.11’de KOH ve NaOH katalizörleri kullanılarak elde edilen TTYME analiz sonuçları ile ASTM ve EN 14214 biyodizel standartlarının karşılaştırılması TTYME’nin yakıt özelliklerinin standartlara uygun olup olmadığını göstermektedir.

Tablo 5.11. TTYME numunelerine ait yakıt analiz sonuçları

| Metod | Standart değerler | | KOH | NaOH | Dizel(No 2) |
|---------------------------------------|-------------------|----------|-------|-------|-------------|
| Ester içeriği, % (m/m) | EN 14103 | min 96.5 | 96.5 | 97.0 | |
| Karbon kalıntısı, % (m/m) | EN ISO 10370 | 0.3 | 0.17 | 0.17 | |
| Bakır şerit korozyon (3 saatte 50 °C) | EN ISO 2160 | | 1.0 | 1.0 | |
| Soğuk filtre tıkanma noktası, °C | EN 116 | | -7.0 | -10.0 | |
| Su içeriği, mg/kg | EN ISO 12937 | | 300.0 | 400.0 | 169 |
| Toplam kirlilik, mg/kg | EN 12662 | | 20.0 | 23.0 | 50(max) |
| İyod değeri, g iodine/100 g | EN 1411 | 120 | 122.0 | 118.0 | |
| Metanol içeriği, % (m/m) | EN 1410 | max 0.20 | 0.20 | 0.18 | |
| Trigliserid içeriği, % (m/m) | EN 1410 | max 0.20 | 0.11 | 0.11 | |
| Digliserid içeriği, % (m/m) | EN 1410 | max 0.20 | 0.20 | <0.05 | |
| Toplam gliserol, % (m/m) | EN 1410 | max 0.25 | 0.02 | 0.02 | |
| Fosfor içeriği, mg/kg | EN 14107 | | 4.0 | <4.0 | |
| Monogliserid içeriği, % (m/m) | EN 14105 | max 0.80 | 0.29 | <0.29 | |
| Yoğunluk, g/cm ³ , 15°C | EN ISO 3675 | 860-900 | 0.88 | 0.86 | 0.82-0.86 |
| Setan sayısı | ISO 3104 | 47-51 | 54.5 | 49.0 | 40-55 |
| Alt ısı değer, MJ/kg | DIN 51900-1 | | 39.16 | 40.02 | 43.3 |
| Sülfür, mg/kg | EN ISO 20846 | 10 | 0 | 0.0 | 6800 |
| Viskozite, mm ² /s | EN ISO 3104 | 3.5-5 | 4.88 | 3.5 | 1.3-4.1 |
| Akma noktası, °C | ASTM D 97 | | -6 | -12.0 | -35-(-15) |
| Parlama noktası, °C | ASTM D 93 | 120-130 | >120 | 152 | 60-80 |

Yoğunluk, biyodizel için önemli parametrelerden birisidir. Yoğunluğun yüksek çıkması, prosten gliserinin yeterince uzaklaştırılmadığının göstergesidir. Uluslararası standartlarda ASTM D 6571 ve EN 14214 yoğunluk 860 – 900 kg/m³, tür [110]. 15 °C’de TTYME analizlerinde KOH katalizörü kullanılarak elde edilen metil esterinin yoğunluğu 880 kg/m³, NaOH kullanıldığında ise 860 kg/m³ olarak ölçülmüştür, bu değerler TTYME’nin yoğunluğunun standartlara uygun olduğunu göstermektedir.

Uluslararası standartlarda kinematik viskozite sınır değerleri ASTM D 6751’de 1.9–6.0 mm²/s ve EN 14214’de 3.5–5.0 mm²/s olarak belirlenmiştir [110]. TTYME analizlerinde KOH katalizörü kullanılarak elde edilen metil esterinin kinematik viskozitesi 4.88 mm²/s ve

NaOH katalizörü kullanılarak elde edilen metil esterin kinematik viskozitesi ise 3.5 mm²/s olarak ölçülmüştür. TTYME'nin kinematik viskozite değerlerinin standartlara uygun olduğu görülmüştür. Bitkisel yağların yüksek viskoziteye sahip olmaları, enjektörlerde tıkanmalardan başlayıp yetersiz püskürtme ve silindir içinde kurum oluşumuna kadar giden bir dizi probleme neden olabilmektedir. Viskozitenin yüksek çıkması; transesterifikasyon işleminin başarıyla tamamlanamadığının bir göstergesidir.

Parlama noktası; sıvı buharının parlayabilir bir atmosfer meydana getirdiği en düşük sıcaklık olarak ifade edilmektedir. Uluslararası standartlarda verilen parlama noktası minimum değerleri; ASTM D 6751'de 130 °C ve EN 14214'te 120 °C dir [110]. TTYME analizlerinde KOH katalizörü kullanılarak elde edilen metil esterin parlama noktası >120 °C, NaOH katalizörü kullanılarak elde edilen metil esterin parlama noktası ise 152 °C olarak ölçülmüştür. Bu ölçüm değerleri standartlara uygundur ve TTYME'nin güvenle taşınıp depolanabileceğini göstermektedir. Biyodizelin motorin karşısındaki üstün özelliklerinden birisi de parlama noktasının yüksek olmasıdır. Bu özellik biyodizele depolama, taşıma kolaylığı ve güvenlik sağlamaktadır.

Uluslararası standartlarda biyodizel kalitesine yönelik yapılan analizlerde; akma ve bulutlanma noktaları tayinleri ile soğuk filtre tıkanma noktası değerleri de yer almaktadır. Akma noktası; numunenin, belirlenmiş standart şartlar altında soğutuluyor iken akıcılığını devam ettirdiği en düşük sıcaklığı göstermektedir. Standart analiz metodunda ön ısıtmadan sonra numune belirli bir hızda soğutulur ve akış karakteristikleri için 3 °C aralıklarla kontrol edilir. Numune hareketinin gözlenebildiği en düşük sıcaklık akma noktası olarak kaydedilir. TTYME analizlerinde KOH katalizörü kullanılarak elde edilen metil esterin -6 °C, NaOH katalizörü kullanılarak elde edilen metil esterin ise -12 °C'de akıcılığını kaybetmeye başladığı tespit edilmiştir.

Uluslararası biyodizel standartlarında setan sayısına ilişkin alt sınırlar ASTM D 6751'de minimum 47 ve EN 14214'de minimum 51 olarak verilmiştir [110]. TTYME analizlerinde KOH katalizörü kullanılarak elde edilen metil esterin setan sayısı 54.5 ve NaOH katalizörü kullanılarak elde edilen metil esterde ise 49 olduğu tespit edilmiştir. Bu değerler göstermiştir ki diğer biyodizelerde olduğu gibi TTYME dizel yakıttan biraz daha

yüksek setan sayısına sahiptir ve uluslararası standartları sağlamaktadır. Sadece NaOH katalizörü kullanıldığında elde edilen metil esterin setan sayısı standarttan düşüktür fakat bu tolere edilebilecek çok az miktardaki bir düşüklüktür.

Dizel yakıtın tutuşma meylini belirlemek için 'setan sayısı' adı verilen bir büyüklük belirlenmiştir. Dizel motorlarda püskürtülen yakıtın silindir içinde birikmeyerek (tutuşma gecikmesi) çabuk tutuşması istenir. Setan sayısı yükseldikçe yakıtın kendi kendine tutuşma eğilimi artmaktadır. Bu dizel yakıtta istenen bir özelliktir. Günümüz dizel yakıtında setan sayısı en az 40 olmaktadır [111,112].

TTYME analizlerinde KOH katalizörü kullanılarak elde edilen metil esterin soğuk filtre tıkanma noktası $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$, NaOH katalizörü kullanılarak elde edilen metil esterin ise $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ olarak tespit edilmiştir. TTYME standart değerleri sağlamaktadır.

Uluslararası standartlarda karbon kalıntısı sınır değerleri; EN 14214'de % (m/m) maksimum 0.30 dur [110]. TTYME analizlerinde KOH ve NaOH katalizörü kullanılarak elde edilen metil esterde bu değer 0.17 olarak tespit edilmiştir ve standart değere göre oldukça uygundur. Karbon kalıntısı terimi standartlarda, numunenin buharlaşması ve termal bozulması sırasında oluşan karbonlu kalıntıları tarif etmekte kullanılmaktadır. Kalıntı tümüyle karbondan oluşmayıp daha sonraki bozunmalarla bileşimi değişebilen kok'tur. Karbon kalıntısı miktarı, ester yakıtının kalitesinin bir göstergesidir. Esterin gliseritlerden, sabunlardan ve diğer organik kalıntılardan arındığını göstermektedir.

Bakır şerit korozyon testi ile yakıtların metaller üzerine olan korozyon etkisi tespit edilmektedir. TTYME ile yapılan analizlerde hem KOH hemde NaOH numunelerinin korozyon yapma özelliği referans korozyon şeritleri ile karşılaştırılmış ve EN 14214 standartlarında belirtildiği gibi 1. sınıf olduğu tespit edilmiştir.

Yakıtlarda su ve toplam kirlilik (sediment) tayinide yapılmalıdır. Yakıtın içinde bulunan su ve sedimentler motor parçalarının işleyişini olumsuz yönde etkilemektedirler. Aynı zamanda motorun performansını da düşürebilmektedirler. Bu metotla kaynama sıcaklığı $390\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den düşük olan petrol ürünlerindeki, kütlece yüzde 0.003–0.100 aralığındaki su

miktarı tayini yapılmaktadır. Bununla ilgili uluslararası standart EN 14214'de maksimum 500 mg/kg'dır. TTYME analizlerinde KOH katalizörü kullanılarak elde edilen metil esterinin su içeriğinin 300 mg/kg, NaOH katalizörü kullanılarak elde edilen metil esterinin ise 400 mg/kg olduğu tespit edilmiştir.

Sediment tayini ise ekstraksiyon yöntemi ile yapılmaktadır. Uluslararası EN 14214 standardında maksimum sediment miktarı 500 mg/kg'dır [110]. TTYME analizlerinde KOH katalizörü kullanılarak elde edilen metil esterinin sediment içeriğinin 20 mg/kg, NaOH katalizörü kullanılarak elde edilen metil esterinde ise 23 mg/kg olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlara bakarak TTYME'nin su ve sediment miktarının standartlara uygun olduğu görülmüştür.

Yakıtlarda kükürt, hem motora ve hem de çevreye verdiği zararlar sebebiyle istenmeyen bir elementtir. Uluslararası standartlarda Mercaptan kükürt kütle oranı üst sınırları ASTM D 6751'de maksimum % 0.05 ve EN 14214'de maksimum 10 mg/kg olarak verilmiştir [110]. TTYME analizlerinde KOH ve NaOH katalizörleri kullanılarak elde edilen metil esterinde kükürt bulunmamıştır. Bu yönüyle de TTYME temiz bir yakıttır.

Uluslararası EN 14214 standardında belirlenen maksimum iyot sayısı 120'dir. TTYME analizlerinde KOH katalizörü kullanılarak elde edilen metil esterinin iyot sayısı 122, NaOH katalizörü kullanılarak elde edilen metil esterinin ise 118 olarak tespit edilmiştir. Yapılan araştırmalar sonucunda 115'ten yüksek iyot sayısı karbon kalıntısı oluşturması nedeniyle önerilmemektedir [50,54]. Birçok biyodizel ürünü ve özellikle de soya metil esterleri bu değerden daha yüksek iyot sayısına sahiptir.

Metil esterlerin dizel motorlarda kullanımı yakıtın motor yağını inceltmesine sebep olabilir. Esterdeki yüksek doymamış asit miktarı, yüksek iyot sayısı ile açıklanır ve motor yağının polimerleşme tehlikesini yükseltir. Motor yağının incilmesi viskozitenin düşmesine öncülük eder. İyot sayısı, yakıtın doymamışlık derecesini vermektedir. Doymamışlık, tortu ve depolama stabilitesi problemlerini ortaya çıkarmaktadır.

Biyodizelin yakıt kalitesi hakkında bilgi veren bu analizler pek çok laboratuarda yapılabilecek analizlerdir. Bu analizlerin yanısıra Metanol-Sülfür-Fosfor içeriği, Monogliserid-Digliserid-Trigliseridler, serbest gliseroller-toplam gliseroller, ester-Linolenik asit-Polidoymamış metil ester içeriği, Grup I metalleri (Na+K)-Grup II metalleri (Ca+Mg) gibi değerlerinin de tespit edilmesi gerekmektedir. Ancak bu deneyler için gereken cihazlar çok yüksek maliyete sahip oldukları için ürün analizleri bu tür cihazlara sahip az sayıdaki laboratuarda yapılabilmektedir. Tablo 5.11'de EN 14214 standardında yer alan ester, metanol, monogliserid, digliserid, trigliserid ve toplam gliserol içeriği TTYME ile karşılaştırmalı olarak yer almaktadır.

Tablo incelendiğinde TTYME'nin EN 14214 standartlarını sağladığı görülmektedir. Analizlerin tümü incelendiğinde TTYME'nin yakıt kalitesi yüksek bir biyodizel olduğu sonucuna varılmaktadır. Bu bakımdan TTYME'nin dizel motorlarda yakıt olarak güvenle kullanılabilceği söylenebilir.

Dizel motorlarda kullanılabilcek alternatif yakıtlarda aranan en önemli özelliklerden birisi fiyatlarının dizel yakıttan ucuz olması ile birlikte, motorda değişiklik yapılmadan doğrudan tek başına veya karışım halinde kullanılabilmesidir. Biyodizel bütün bunları sağlayabilecek potansiyele sahiptir. Ayrıca biyodizel, Amerikan Çevre Koruma Ajansı (EPA) Temiz Hava Kanunu Bölüm 211 (b) programı çerçevesinde zararlı emisyonlar ve potansiyel sağlık etkileri açısından tam olarak değerlendirilen ve olumlu görüşlerin ortaya çıktığı tek alternatif enerji kaynağı olarak saptanmıştır [51,53,113].

5.3. TTYME'nin Motor Performans Karakteristikleri Üzerine Etkileri

Bu kısımda, önce optimum çalışma şartları Taguchi yöntemiyle belirlenmiş, daha sonra KOH ve NaOH katalizörler ile elde edilen TTYME'nin motor performans parametreleri üzerine etkileri incelenmiştir. Deneyler tam yük şartlarında gerçekleştirilmiş ve standart motorun döndürme momenti, efektif güç, efektif verim ve özgül yakıt sarfiyatı değerleri KOH ve NaOH katalizör ile elde edilen TTYME ile ayrı ayrı karşılaştırılmıştır. Deneylerde kütleli olarak % 10 TTYME + % 90 Dizel (B10), % 20 TTYME + % 80

Dizel (B20), % 50 TTYME + % 50 Dizel (B50) ve % 100 TTYME (B100) karışımlarının motor performans parametreleri üzerine etkileri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

5.3.1. Taguchi optimizasyon metodu Sinyal/Gürültü oranı (S/N)

Taguchi deney tasarımında performansın ölçütü sinyal-gürültü (S/N) oranı olup, sonuçların doğruluğunun değerlendirilmesinde kullanılır. Performansın seviyesi S/N oranı ile belirlendiği gibi aynı zamanda gürültü faktörlerinin performansa olan etkilerini de ortaya koymaktadır. Yüksek S/N oranı değerleri performansa etki eden gürültü değerlerden (deneye etki eden diğer dış faktörler) uzaklaşılmasının ve ölçüm değerlerinin güven aralığının arttığına bir göstergesidir.

S/N oranı kalitenin ortalama değer ve varyansını dikkate alan objektif bir değerlendirme ölçütüdür ve aşağıda verilen üç standart koşul esas alınarak hesaplanır.

En büyük daha iyi (Larger the better)

En küçük daha iyi (Smaller the better)

Nominal en iyisi (Nominal the best)

Moment ve efektif güç değerlerinin yüksek olması istendiğinden deneysel tasarımda “En büyük daha iyi” S/N oranı; ÖYS, NO_x, HC, CO, CO₂ ve duman emsionlarında ise düşük değerler istenildiği için “En küçük daha iyi” S/N oranı dikkate alınmıştır.

Tablo 5.12’de varyans analizi, Tablo 5.13’de ise deney tasarımı ve ölçülen değerlerin S/N oranları verilmiştir. Tabloda verilen gözlem değerleri deneylerde ölçülen değerler olup sağlama deneyleri gözlem deneyleri ile tam uyum içerisinde çıkmıştır.

5.3.2. Optimum çalışma şartlarının Taguchi yöntemiyle tespiti

Tam yük şartlarında gerçekleştirilen performans ve emisyon ölçümleri esnasında iki farklı katalizör (KOH ve NaOH) ve dört farklı karışım oranı kullanılmıştır. Performans ve emisyonlar açısından optimum “Katalizör tipi-motor devri-karışım oranı”nı veren deney

şartlarının belirlenmesinde Taguchi yöntemi kullanılmıştır. Deneysel tasarımın güç ve momentte artışı; ÖYS, NO_x, HC, CO, CO₂ ve duman emisyonlarında ise azalmayı gerektirmesi tasarımı zorlaştırmıştır. TTYME'nin dizel yakıtından farklı özellikler taşıması nedeniyle performans ve emisyonlar için en uygun şartları veren farklı deney setleri ortaya çıkmıştır. Deneysel tasarımda üç faktör ve bu faktörlere ait seviyeler Tablo 4.4'de verilmiştir. Deneysel tasarımda motor devrinin etkisinden çok karışım oranının ve katalizör tipinin etkisinin daha önemli olması ve tüm devirlerin seviye olarak girilmesi problem çözümünü zorlaştırdığından moment, özgül yakıt sarfiyatı ve güç açısından önemli olan dört devir dikkate alınmıştır. Deneysel tasarımda 1000, 1400, 1800 ve 2200 d/d motor devirleri dikkate alınmıştır.

Varyans analizi sonuçlarına göre moment, güç ve ÖYS üzerinde % 99 güven aralığında motor devri, karışım oranı ve katalizör tipinin etkili olduğu anlaşılmıştır. Karışım oranının etkisi ÖYS' da (38.92) moment ve efektif güce (8.65) göre biraz daha yüksek ve anlamlı bulunmuştur. Motor devrinin etkisi performans deneyleri dikkate alındığında beklenen bir sonuçtur. % 99 güven aralığında katalizör tipinin de güç, moment ve ÖYS üzerinde etkili olduğu görülmüştür.

NO_x emisyonları üzerinde karışım oranının % 99 güven aralığında etkili, katalizör tipinin ise % 95 güven aralığında anlamlı olduğu görülmüştür. Bu etkinin nedeni, TTYME içerisindeki oksijen yüzdesinin dizel yakıtına göre % 10 daha fazla olmasıdır. Tam yük şartlarında silindir içerisinde karışımın hava/yakıt oranı azalmakta ve karışım daha zengin hale gelmektedir. Bu durum NO_x emisyonlarının azalmasına neden olmaktadır. Ancak TTYME içerisindeki oksijen fazlalığı NO_x emisyonlarının dizel yakıtına göre daha fazla artmasına neden olmaktadır. Ayrıca NO_x emisyonları üzerinde katalizör tipinin de önemli düzeyde etkili olduğu anlaşılmaktadır. Çalışmada NaOH katalizörü kullanılarak elde edilen TTYME kullanımı durumunda KOH katalizör kullanılarak elde edilen TTYME ne göre daha düşük NO_x emisyonu elde edilmiştir.

Karışım oranının etkisi CO emisyonları üzerinde % 90 güven aralığında, HC emisyonları üzerinde ise % 95 güven aralığında anlamlı bulunmuştur. Motor devrinin etkisi her iki emisyon karakteristikleri içinde % 99 güven aralığında etkili bulunmuştur. Katalizör

tiplerinin bu iki emisyon karakteristikleri üzerine etkisi % 90 güven aralığının altında olduğundan anlamlı bulunmamıştır. CO₂ emisyonları üzerinde katalizör ve motor devrinin % 95 güven aralığında anlamlı olduğu, karışım oranlarının etkisinin % 90 güven aralığının altında olduğundan anlamlı bulunmamıştır. Duman emisyonu üzerinde karışım oranının % 90 güven aralığında anlamlı olduğu, devir ve katalizör tipinin ise belirtilen güven aralığında anlamsız olduğu görülmüştür.

Tablo 5.12. Varyans Analizi (ANOVA Tablosu)

| | Değişim Kaynağı | Kareler Toplamı <i>S</i> | Serbeslik Derecesi <i>f</i> | Kareler Ortalaması | F_{teorik} |
|-----------------|-----------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------|---------------------|
| MOMENT | [A] Katalizör | 0.70 | 1 | 0.70 | 44.21*** |
| | [B] Devir | 1.15 | 3 | 0.38 | 24.11*** |
| | [C] Karışım,% | 0.41 | 3 | 0.14 | 8.65*** |
| | Toplam | 2.27 | 7 | 0.32 | |
| | Hata | 0.13 | 8 | 0.02 | |
| GÜÇ | [A] Katalizör | 0.70 | 1 | 0.70 | 44.21*** |
| | [B] Devir | 120.06 | 3 | 40.02 | 2514.22*** |
| | [C] Karışım,% | 0.41 | 3 | 0.14 | 8.64*** |
| | Toplam | 121.17 | 7 | 17.31 | |
| | Hata | 0.13 | 8 | 0.02 | |
| ÖYS | [A] Katalizör | 0.50 | 1 | 0.50 | 33.19*** |
| | [B] Devir | 1.76 | 3 | 0.59 | 38.96*** |
| | [C] % Karışım | 1.76 | 3 | 0.59 | 38.92*** |
| | Toplam | 4.02 | 7 | 0.57 | |
| | Hata | 0.12 | 8 | 0.02 | |
| NO _x | [A] Katalizör | 0.22 | 1 | 0.22 | 10.47** |
| | [B] Devir | 18.99 | 3 | 6.33 | 295.30*** |
| | [C] Karışım,% | 0.70 | 3 | 0.23 | 10.89*** |
| | Toplam | 19.91 | 7 | 2.84 | |
| | Hata | 0.17 | 8 | 0.02 | |
| HC | [A] Katalizör | 0.14 | 1 | 0.14 | 0.03 |
| | [B] Devir | 527.38 | 3 | 175.79 | 37.88*** |
| | [C] Karışım,% | 77.73 | 3 | 25.91 | 5.58** |
| | Toplam | 605.25 | 7 | 86.46 | |
| | Hata | 37.12 | 8 | 4.64 | |
| CO | [A] Katalizör | 4.05 | 1 | 4.05 | 2.164463 |
| | [B] Devir | 98.99 | 3 | 33.00 | 17.63*** |
| | [C] Karışım,% | 20.20 | 3 | 6.73 | 3.59* |
| | Toplam | 123.24 | 7 | 17.61 | |
| | Hata | 14.97 | 8 | 1.87 | |
| CO ₂ | [A] Katalizör | 0.54 | 1 | 0.54 | 10.66** |
| | [B] Devir | 0.76 | 3 | 0.25 | 5.01** |
| | [C] Karışım,% | 0.09 | 3 | 0.03 | 0.61 |
| | Toplam | 1.39 | 7 | 0.20 | |
| | Hata | 0.40 | 8 | 0.05 | |
| Duman | [A] Katalizör | 0.00 | 1 | 0.00 | 0.000574 |
| | [B] Devir | 11.01 | 3 | 3.67 | 1.803275 |
| | [C] Karışım,% | 19.77 | 3 | 6.59 | 3.23* |
| | Toplam | 30.78 | 7 | 4.40 | |
| | Hata | 16.28 | 8 | 2.04 | |

* % 90 Güven aralığı.

**% 95 Güven aralığı.

***% 99 Güven aralığı.

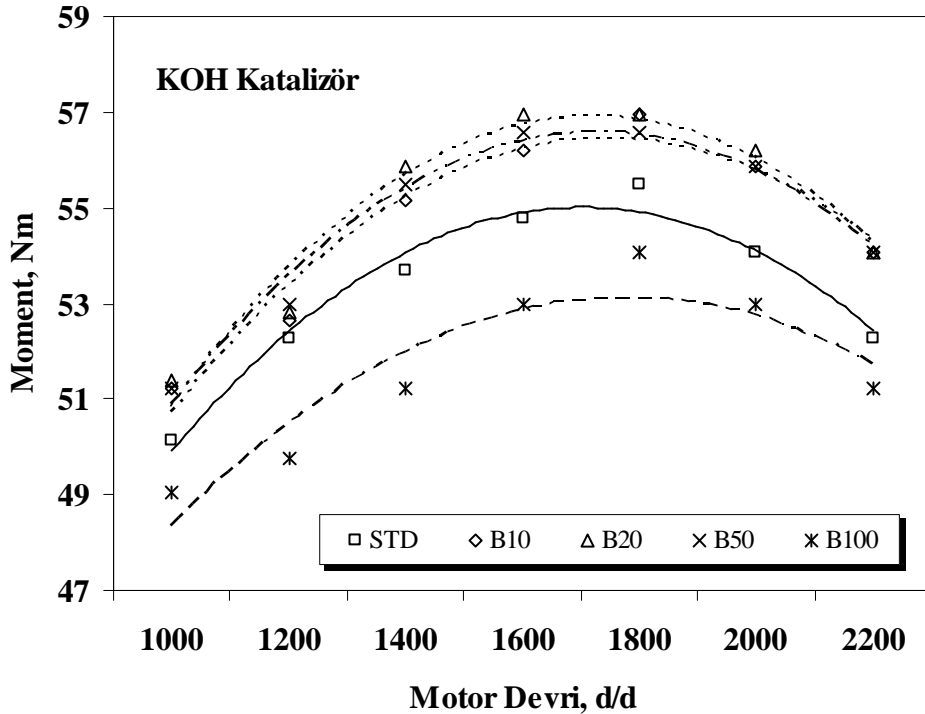
Tablo 5.13. Faktör seviyeleri S/N değerleri

| Deney No | MOMENT | | GÜÇ | | ÖYS | | NO _x | | HC | | CO | | CO ₂ | | Duman | |
|----------|--|-----------|---------------|-----------|--|-----------|-----------------|-----------|---------------|-----------|---------------|-----------|-----------------|-----------|---------------|-----------|
| | $S/N = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right)$ | | | | $S/N = -10 \log \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 \right)$ | | | | | | | | | | | |
| | Gözlem Değeri | S/N Oranı | Gözlem Değeri | S/N Oranı | Gözlem Değeri | S/N Oranı | Gözlem Değeri | S/N Oranı | Gözlem Değeri | S/N Oranı | Gözlem Değeri | S/N Oranı | Gözlem Değeri | S/N Oranı | Gözlem Değeri | S/N Oranı |
| 1 | 51.20 | 34.19 | 5.36 | 14.58 | 255.26 | -48.14 | 939.00 | -59.45 | 11.00 | -20.83 | 0.36 | 8.87 | 9.40 | -19.46 | 75.00 | -37.50 |
| 2 | 51.38 | 34.22 | 5.38 | 14.61 | 254.37 | -48.11 | 978.00 | -59.81 | 9.00 | -19.08 | 0.33 | 9.63 | 9.20 | -19.28 | 65.00 | -36.26 |
| 3 | 48.76 | 33.76 | 5.10 | 14.16 | 270.89 | -48.66 | 955.00 | -59.60 | 10.00 | -20.00 | 0.34 | 9.37 | 9.66 | -19.70 | 77.00 | -37.73 |
| 4 | 48.41 | 33.70 | 5.07 | 14.10 | 284.18 | -49.07 | 1005.00 | -60.04 | 9.00 | -19.08 | 0.32 | 9.90 | 9.50 | -19.55 | 71.00 | -37.03 |
| 5 | 55.50 | 34.89 | 8.13 | 18.20 | 247.89 | -47.89 | 1289.00 | -62.21 | 11.00 | -20.83 | 0.27 | 11.37 | 9.30 | -19.37 | 58.00 | -35.27 |
| 6 | 51.20 | 34.19 | 7.50 | 17.50 | 268.69 | -48.59 | 1310.00 | -62.35 | 9.00 | -19.08 | 0.24 | 12.40 | 10.00 | -20.00 | 56.00 | -34.96 |
| 7 | 51.88 | 34.30 | 7.60 | 17.62 | 246.25 | -47.83 | 1221.00 | -61.73 | 15.00 | -23.52 | 0.27 | 11.37 | 9.92 | -19.93 | 67.00 | -36.52 |
| 8 | 51.85 | 34.29 | 7.60 | 17.61 | 255.89 | -48.16 | 1269.00 | -62.07 | 14.00 | -22.92 | 0.26 | 11.70 | 10.30 | -20.26 | 65.00 | -36.26 |
| 9 | 56.57 | 35.05 | 10.66 | 20.55 | 256.69 | -48.19 | 1298.00 | -62.27 | 7.00 | -16.90 | 0.20 | 13.98 | 9.63 | -19.67 | 58.00 | -35.27 |
| 10 | 54.07 | 34.66 | 10.19 | 20.16 | 275.66 | -48.81 | 1321.00 | -62.42 | 6.00 | -15.56 | 0.17 | 15.39 | 10.10 | -20.09 | 46.00 | -33.26 |
| 11 | 53.56 | 34.58 | 10.09 | 20.08 | 260.43 | -48.31 | 1189.00 | -61.50 | 11.00 | -20.83 | 0.24 | 12.40 | 10.19 | -20.16 | 70.00 | -36.90 |
| 12 | 53.56 | 34.58 | 10.09 | 20.08 | 263.99 | -48.43 | 1197.00 | -61.56 | 10.00 | -20.00 | 0.20 | 13.98 | 10.60 | -20.51 | 62.00 | -35.85 |
| 13 | 54.07 | 34.66 | 12.45 | 21.90 | 266.02 | -48.50 | 987.00 | -59.89 | 4.00 | -12.04 | 0.23 | 12.77 | 9.60 | -19.65 | 70.00 | -36.90 |
| 14 | 54.07 | 34.66 | 12.45 | 21.90 | 267.18 | -48.54 | 999.00 | -59.99 | 3.00 | -9.54 | 0.20 | 13.98 | 9.60 | -19.65 | 69.00 | -36.78 |
| 15 | 51.16 | 34.18 | 11.78 | 21.42 | 293.37 | -49.35 | 987.00 | -59.89 | 2.00 | -6.02 | 0.13 | 17.72 | 10.16 | -20.14 | 59.00 | -35.42 |
| 16 | 48.76 | 33.76 | 11.23 | 21.01 | 307.83 | -49.77 | 1009.00 | -60.08 | 1.00 | 0.00 | 0.10 | 20.00 | 9.82 | -19.84 | 34.00 | -30.63 |

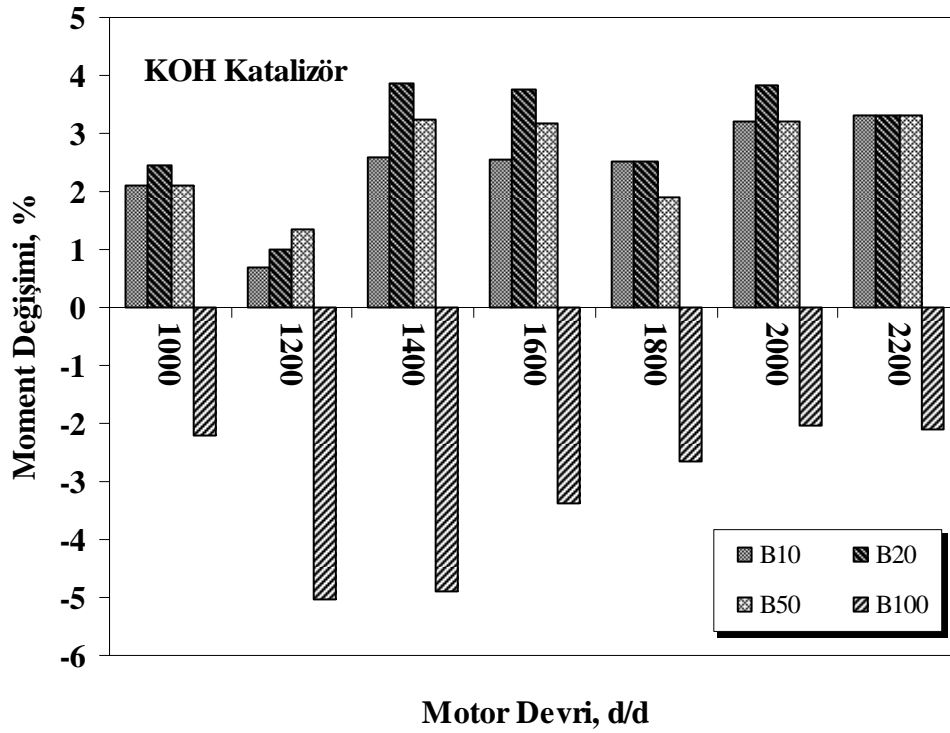
5.3.3. TTYME'nin döndürme momenti üzerine etkisi

KOH ve NaOH katalizörleri kullanılarak hazırlanan biyodizellerin (TTYME) dizel yakıtına kütleli olarak % 10, % 20, % 50 ve % 100 (B10, B20, B50, B100) oranlarında katılmasının motor döndürme momenti üzerine etkileri Şekil 5.23 ve Şekil 5.25'de görülmektedir. Şekil 5.24 ve Şekil 5.26'da ise aynı şartlarda çalışan motorda moment değerlerinin standart dizel yakıtıyla çalışma durumuna göre yüzde değişimi görülmektedir.

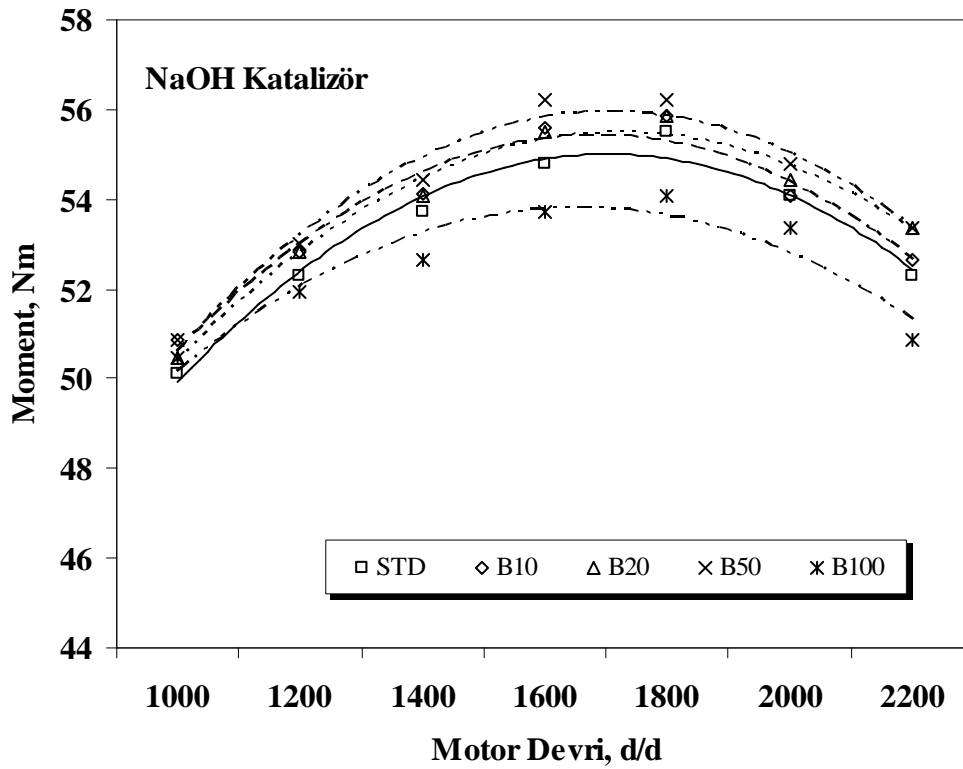
TTYME'nin % 10,% 20 ve % 50 karışımlarında elde edilen döndürme momenti değerleri tüm motor devirlerinde standart dizel yakıtıyla elde edilen döndürme momentinden daha yüksektir. % 100 TTYME ile yapılan testlerde ise tüm devirlerde moment değerleri standart dizel yakıtından daha düşüktür.



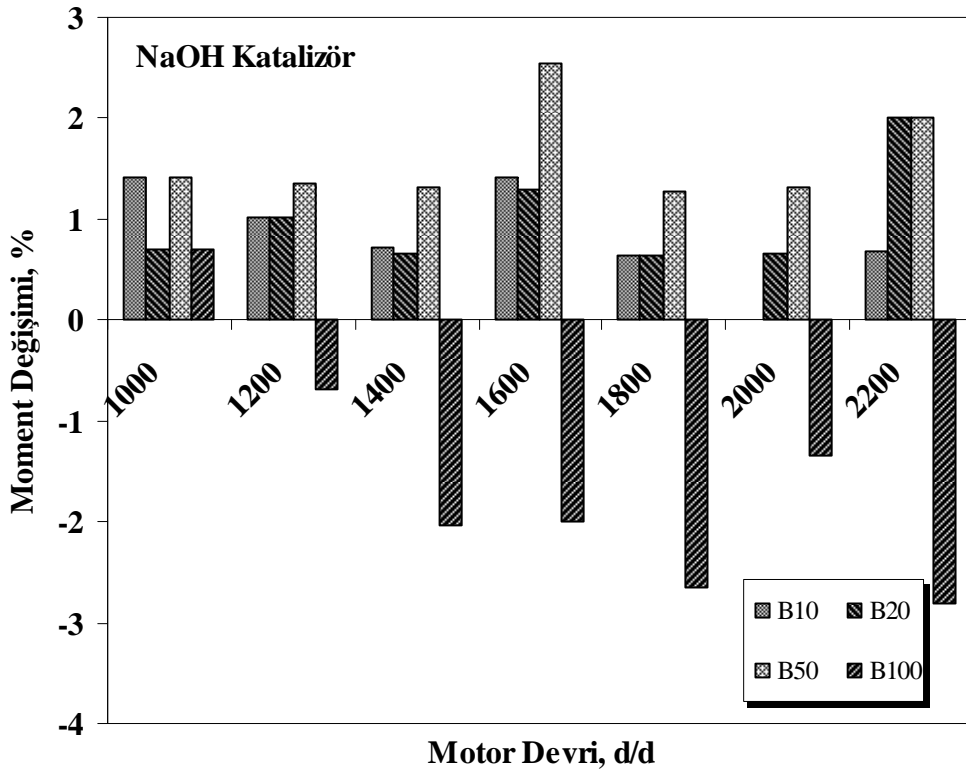
Şekil 5.23. KOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımlarının döndürme momentine etkileri



Şekil 5.24. KOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımlarının yüzde olarak moment değişimi



Şekil 5.25. NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımlarının döndürme momentine etkileri



Şekil 5.26. NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımlarının yüzde olarak moment değişimi

Dizel yakıtıyla çalışma durumunda maksimum moment 1800 d/d'da 55.5 Nm olarak ölçülmüştür. KOH katalizörü kullanılarak hazırlanan TTYME'nde maksimum momente 1800 d/d'da % 10 ve % 20 karışım oranları kullanıldığında ulaşılmış ve moment 56.9 Nm olarak ölçülmüştür. TTYME ile momentteki artışların maksimum değerleri % 10 karışım oranında ve 2200 d/d da % 3.3; % 20 karışım oranında ve 1400 d/d da % 3.85; % 50 karışım oranı ve 2200 d/d da % 3.85 olarak ölçülmüştür. % 100 karışım oranında tüm motor devirlerinde momentte % 5'e varan oranda azalma tespit edilmiştir. Motor deneylerinde momentte ölçülen maksimum belirsizlik % 1.1 olarak ölçülmüştür. Dolayısıyla döndürme momenti değerleri belirsizlik değerlerinin üzerindedir.

NaOH katalizörü kullanılarak hazırlanan TTYME'nde ise maksimum momente 1600 ve 1800 d/d'da % 50 karışım oranında ulaşılmıştır. Bu noktalardaki moment değeri 56.2 Nm dir. TTYME ile momentteki artışların maksimum değerleri % 10 karışım oranında ve 1600 d/d da % 1.45, % 20 karışım oranında ve 2200 d/d da % 2; % 50 karışım oranı ve 1600 d/d da % 2.5 olarak ölçülmüştür. % 100 karışım oranında ise 1000 d/d % 0.6 artma

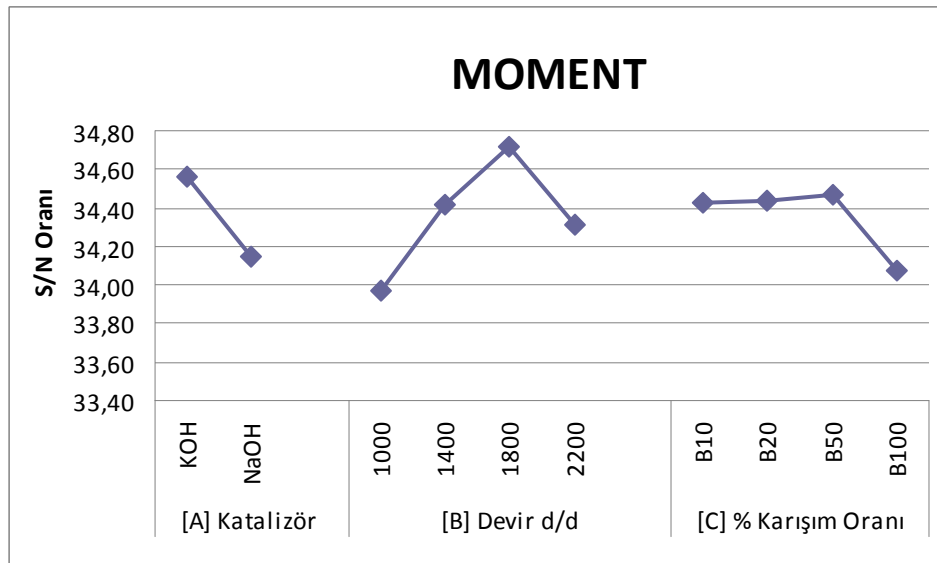
meydana gelirken diğ er tüm motor devirlerinde azalma meydana gelmiştir. % 100 karışım oranında tüm motor devirlerinde momentte % 2.8'e varan oranda azalma tespit edilmiştir. % 10 karışım oranında ölçülen moment değerindeki de ğ işim maksimum belirsizlik de ğ erine (% 1.1) oldukça yakındır. Dolayısıyla bu karışım oranında ölçülen moment de ğ erinden belirsizlik yüzdesi çıkarıldığında artış oranı oldukça sınırlı kalmaktadır. % 10 ve % 50 karışım oranlarında ise belirsizlik sınırlarının üzerine çıkılmaktadır.

% 10, % 20 ve % 50 karışım oranlarında motor momentindeki artmanın sebepleri şu şekilde sıralanabilir:

1. Yakıt içerisindeki oksijen içeriğ inin yüksekliğ ine ba ğ lı olarak yanma veriminin artması
2. Karışım yoğunluğ unun dizel yakıtı göre fazla olması nedeniyle pompa elemanından bir çevrimde gönderilen yakıt miktarının artması.

% 100 karışım oranlarında ise hem KOH hem de NaOH katalizör ile elde edilen TTYME nin döndürme momentlerinde düşme gözlenmiştir. Bu düşmenin nedeni TTYME'nin alt ısı değerinin dizel yakıtından KOH katalizör ile elde edilen TTYME'nde % 10.5, NaOH katalizör ile elde edilen TTYME'nde ise % 8.2 oranında düşük olmasıdır. Momentin bu karışım oranında düşmesinin bir nedeni ise biyodizelin bulk modülünün dizel yakıtına göre daha yüksek olmasıdır. Soya yağı ile yapılan çalışmalarda [117,118,119] % 100 biyodizel ile çalışma durumunda püskürtme avansının 2.3 KMA'ya kadar arttığı tespit edilmiştir. Bu durum hem motordan elde edilen döndürme momentinin azalmasına hem de NO_x emisyonlarının artmasına sebep olmuştur.

% 99 güven aralığına göre döndürme momenti üzerine faktör seviyelerinin S/N de ğ erleri Şekil 5.27'de görülmektedir.



Şekil 5.27. Moment için faktör seviyeleri S/N değerleri

Momenti maksimum yapan en iyi deney % 99 güven aralığında A1B3C3 şartlarında (KOH-1800 d/d-B50) gerçekleşmektedir. Önerilen deney tasarımı içerisinde en iyi şartları 9 numaralı deney sağlamaktadır.

5.3.4. TTYME'nin efektif güç üzerine etkisi

Şekil 5.28'de KOH katalizörü kullanılarak Şekil 5.30'da ise NaOH katalizörü kullanılarak elde edilen TTYME'nin kütleli olarak farklı karışım oranlarında (% 10, % 20; % 50, % 100) kullanılmasının efektif güç üzerindeki değişimi ve Şekil 5.29 ve Şekil 5.31'de ise aynı şartlarda çalışan motorda efektif güç değerlerinin dizel yakıtıyla çalışma durumuna göre değişimi yüzde olarak görülmektedir.

Hem KOH katalizör ile elde edilen TTYME hemde NaOH katalizör ile elde edilen TTYME nin % 10, % 20 ve % 50 karışımlarında elde edilen efektif güç değerleri tüm motor değerlerinde standart dizel yakıtıyla elde edilen efektif güç değerlerinden daha yüksek bulunmuştur. % 100 TTYME ile yapılan testlerde ise efektif güçte bütün devirlerde düşme meydana gelmiştir.

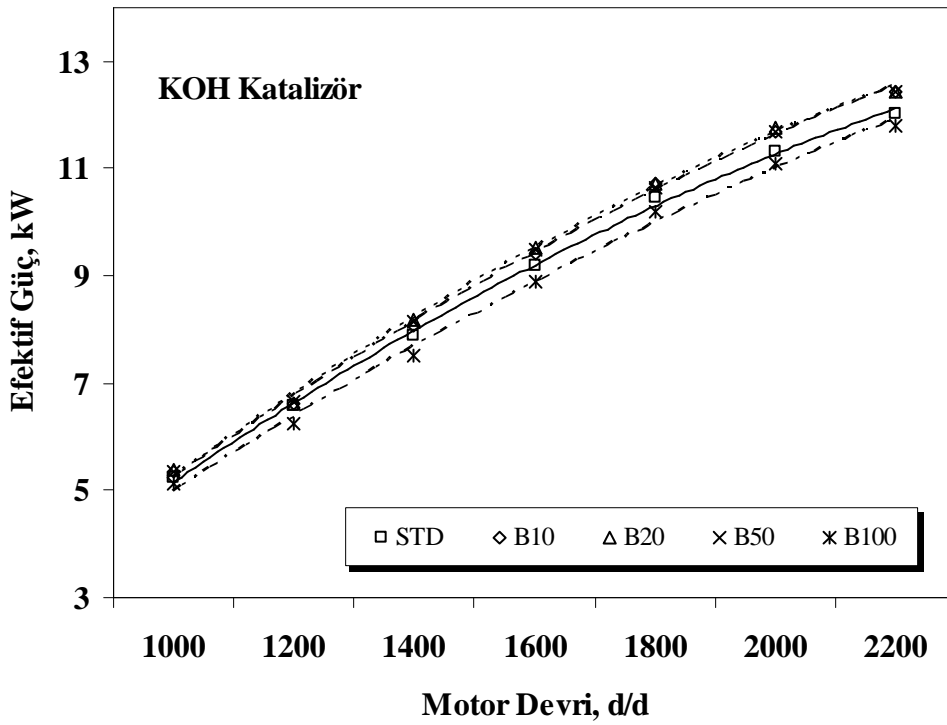
Dizel yakıtıyla çalışma durumunda maksimum efektif güç 2200 d/d'da 12.03 kW iken KOH katalizör ile elde edilen TTYME'nde maksimum efektif güce 2200 d/d'da % 10, %

20 ve % 50 karışım oranları kullanıldığında ulaşılmıştır. Bu noktalarda efektif güç 12.45 kW'tır. KOH katalizör ile elde edilen TTYME ile yapılan testlerde efektif güçteki artışların maksimum değerleri 2200 d/d da % 10 karışım oranında % 3.3; % 20 karışım oranında % 3.85; % 50 karışım oranı ve 2200 d/d da % 3.85 olarak ölçülmüştür. % 100 karışım oranında tüm motor devirlerinde azalma meydana gelmiştir. Bu karışım oranında % 5'e varan oranlarda azalma tespit edilmiştir. Belirtilen karışım oranlarında güçteki artış efektif güç için hesaplanan maksimum % 1.5 belirsizlik değerinin üzerindedir.

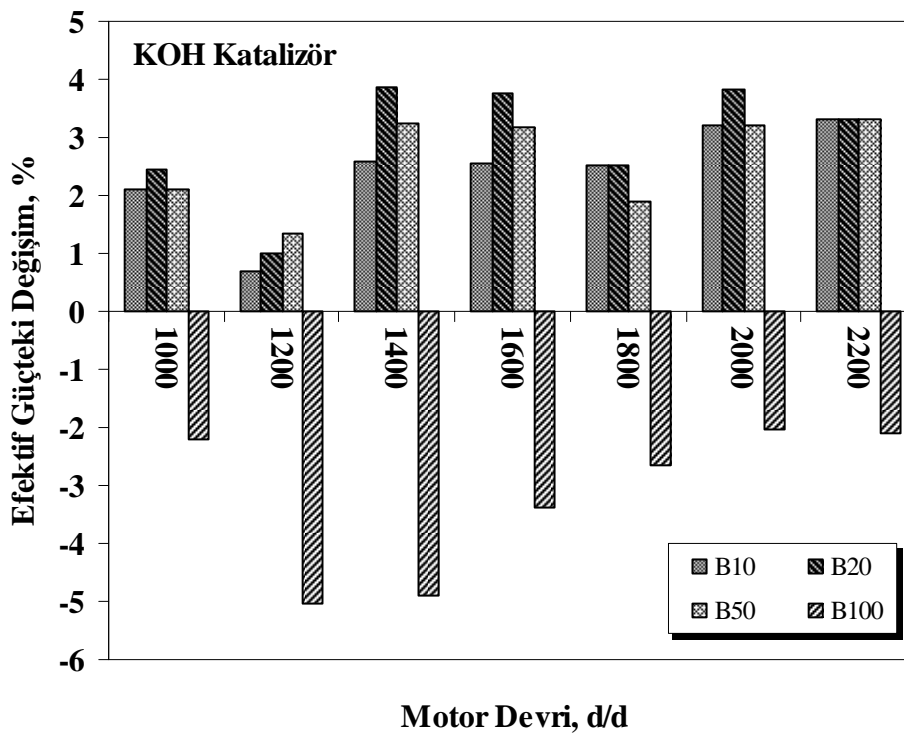
NaOH katalizörü kullanılarak hazırlanan TTYME'nde maksimum efektif güce 2200 d/d'da % 20 ve % 50 karışım oranlarında ulaşılmıştır. Bu noktalardaki efektif güç değeri 12.28 kW tır. NaOH katalizör ile elde edilen TTYME ile yapılan testlerde efektif güçteki artışların maksimum değerleri % 10 karışım oranında ve 1600 d/d da % 1.45; % 20 karışım oranında ve 1600 d/d da % 2; % 50 karışım oranında ve 1600 d/d da % 2.5 olarak ölçülmüştür. % 100 karışım oranında ise 1000 d/d % 0.6 artma meydana gelirken diğer tüm motor devirlerinde azalma meydana gelmiştir. Bu karışım oranında % 2.6'ya varan oranda azalma tespit edilmiştir. % 10, % 20 ve % 50 karışım oranlarında güçteki artış efektif güç için hesaplanan maksimum % 1.3 belirsizlik değerinin üzerindedir. Ancak % 100 karışım oranında 1000 d/d da ölçülen % 0.6 lık artış belirsizlik sınırlarının içinde olduğundan bu devirde güçte artış anlamlı değildir.

Efektif güçte % 10, % 20 ve % 50 karışım oranlarında güçte meydana gelen artma ile % 100 karışım oranında meydana gelen düşmenin nedenleri döndürme momentinde izah edilen nedenlerle benzer şekildedir.

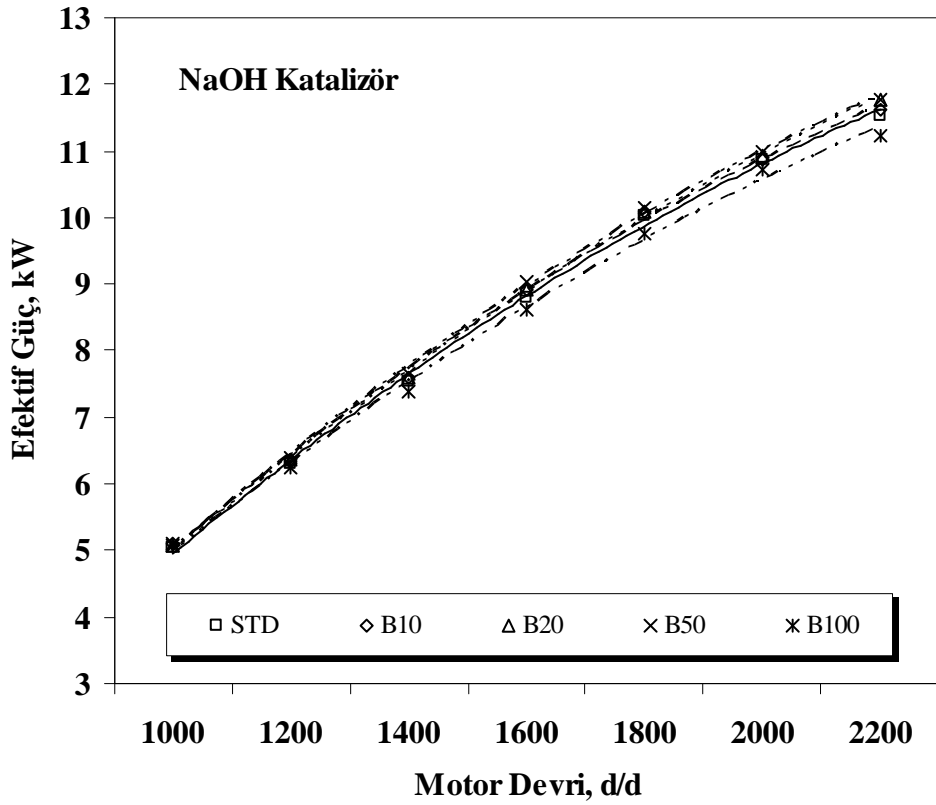
Yanma verimindeki artışa bağlı olarak, döndürme momentinde ve efektif güçte KOH katalizör ile elde edilen TTYME kullanıldığında (1400 ve 2000 d/d), % 4, NaOH katalizör ile elde edilen TTYME kullanıldığında (1600 d/d) ise % 2.5'lara varan oranda artma gerçekleşmiştir.



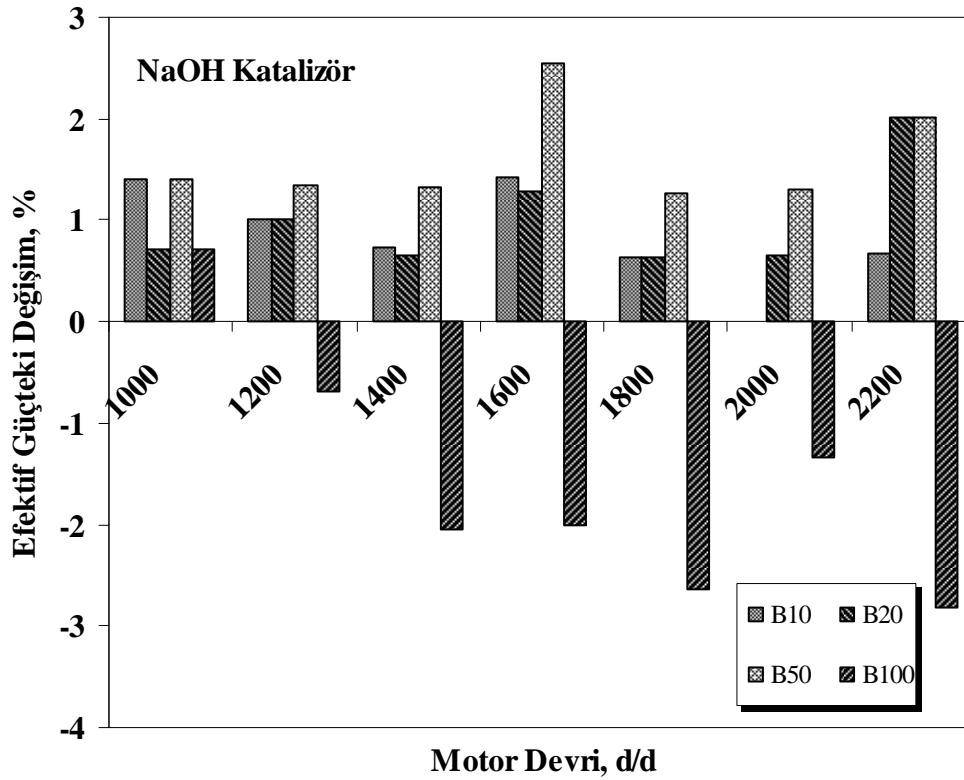
Şekil 5.28. KOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımlarının efektif güce etkileri



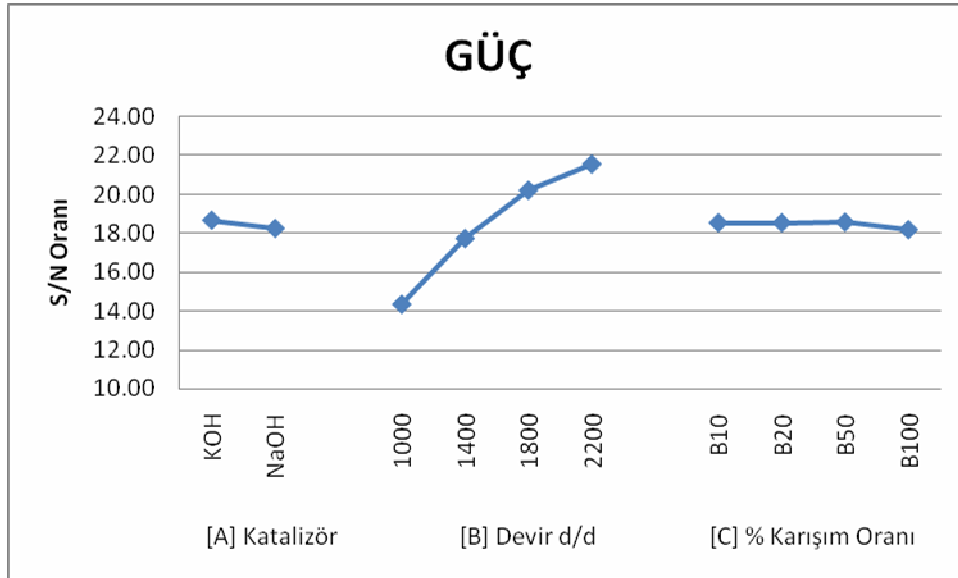
Şekil 5.29. KOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımlarının yüzde olarak efektif güç değişimi



Şekil 5.30. NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımlarının efektif güce etkileri



Şekil 5.31. NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımlarının yüzde olarak efektif güç değişimi



Şekil 5.32. Efektif güç için faktör seviyeleri S/N değerleri

Taguchi yöntemi kullanılarak optimum çalışma şartlarının belirlenmesi amacıyla yapılan deneysel tasarımda, % 99 güven aralığına göre, efektif güç faktör seviyeleri S/N değerleri Şekil 5.32’de görülmektedir. Efektif gücü maksimum yapan en iyi sonuç % 99 güven aralığında A1B4C3 şartlarında (KOH-2200 d/d-B50) gerçekleşmektedir. En iyi şartlar dikkate alınarak yapılan doğrulama deneyi sonucu bulunan 21.9 S/N oranı % 99 güven aralığında yer almaktadır.

5.3.5. TTYME’nin özgül yakıt sarfiyatı üzerine etkisi

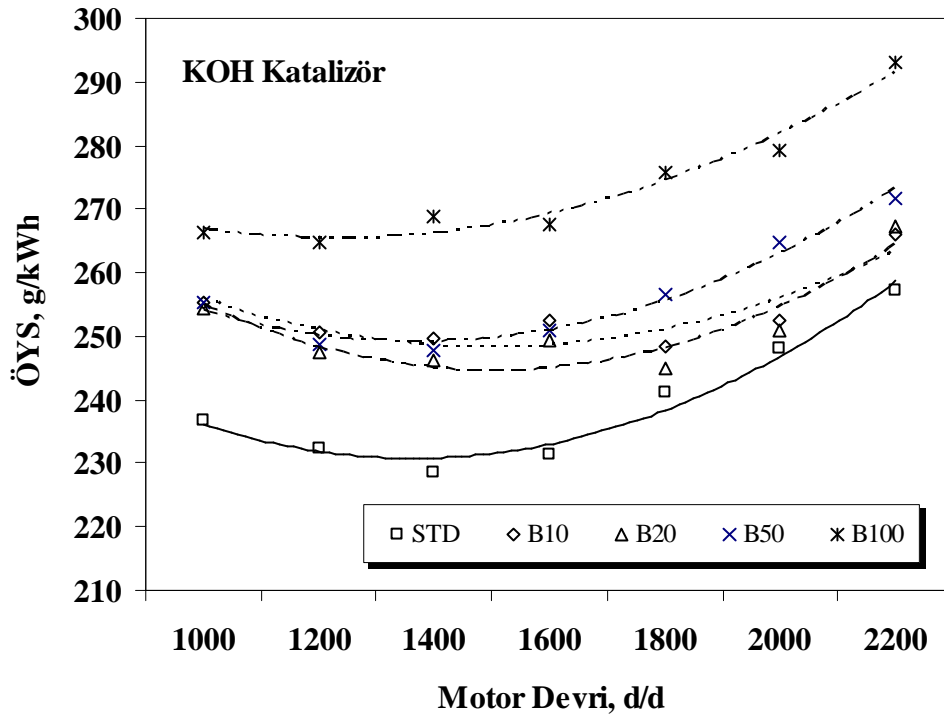
Şekil 5.33’de KOH, Şekil 5.35’de ise NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME’nin % 10, % 20, % 50 ve % 100 karışımlarının özgül yakıt sarfiyatı (ÖYS) üzerine etkileri dizel yakıtıyla karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 5.34 ve Şekil 5.36’da ise belirtilen TTYME karışımlarında özgül yakıt sarfiyatındaki değişimin dizel yakıtına göre değişim yüzdeleri verilmiştir.

Hem KOH katalizör ile elde edilen TTYME hemde NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME’nin tüm karışım oranlarında özgül yakıt sarfiyatının, standart motor özgül yakıt sarfiyatından yüksek olduğu tespit edilmiştir.

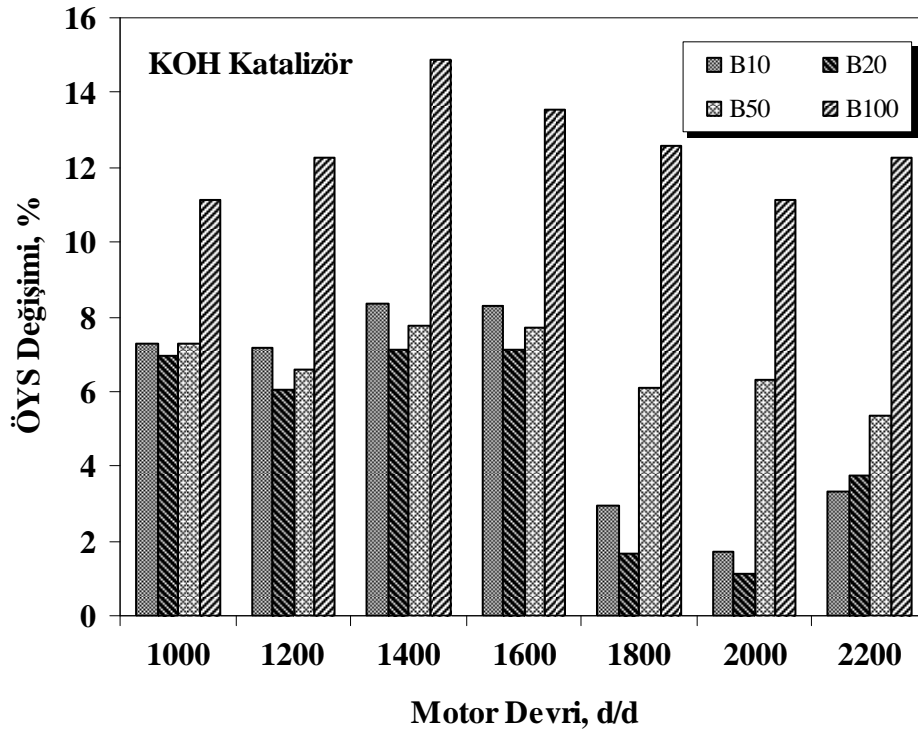
En düşük ÖYS dizel yakıtında 1400 d/d'da 228.7 g/kWh iken, yakıt sarfiyatındaki artışın en az olduğu karışım oranı KOH metil esterinde % 20 karışım oranında, 1800 d/d'da 245 g/kWh, NaOH metil esterinde % 10 karışım oranında, 1400 d/d'da 236.1 g/kWh olarak elde edilmiştir.

Maksimum güç devri olan 2200 d/d'da dizel yakıtı, KOH ve NaOH katalizörleri ile elde edilen TTYME'lerinin ÖYS'ları sırasıyla 257.19 g/kWh, 267.1 g/kWh, 281.3 g/kWh olarak ölçülmüştür. Maksimum güç devrinde KOH katalizörü ile elde edilen TTYME'nin ÖYS artışı % 3.73 iken bu oran NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME kullanıldığında % 8.57 artış gerçekleşmiştir. Özgül yakıt sarfiyatının maksimum % 1.5'luk belirsizlik değeri dikkate alındığında, ölçülen değerlerin bu sınırın oldukça üzerinde olduğu görülmektedir.

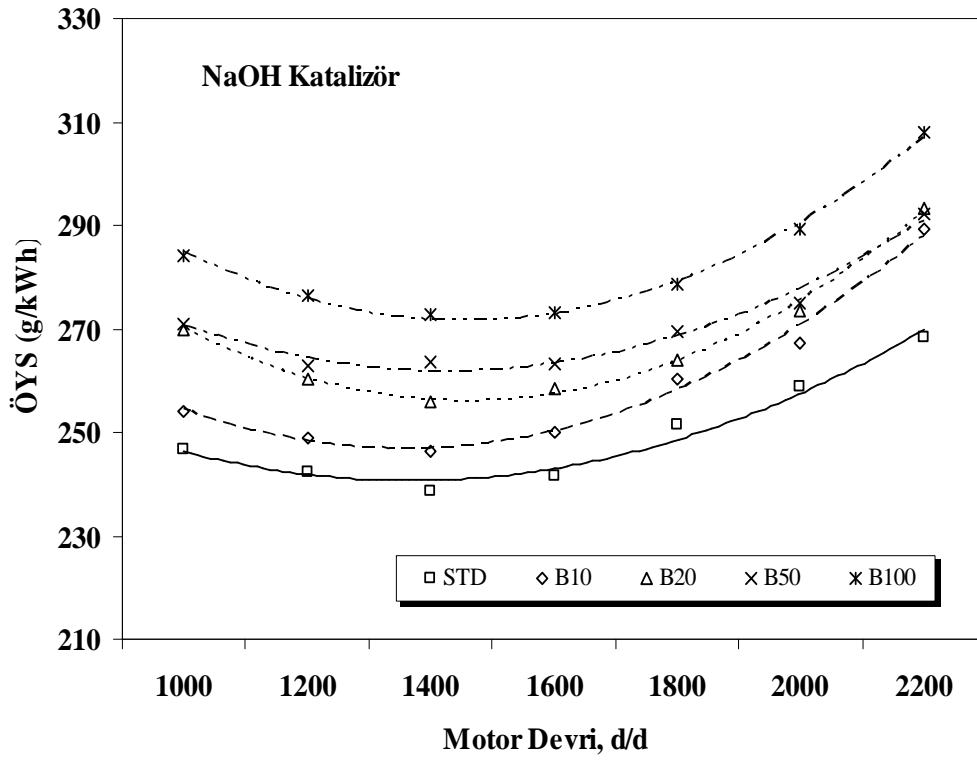
Özgül yakıt sarfiyatında meydana gelen artışın nedeni, TTYME nin alt ısıl değerinin dizel yakıtından % 8.2-10.5 oranında daha düşük olması ve yanı sıra TTYME'nin yoğunluğunun dizel yakıtından yaklaşık % 5 daha yüksek olmasıdır. Bu durumda yanma odasına her çevrimde alınan yakıt miktarı hacimsel olarak aynı olsa da birim güç başına silindir içine gönderilen yakıt miktarı kütleli olarak artmaktadır. Bu artış nedeniyle motor efektif güç ve momentinde % 10, % 20 ve % 50 karışımlarında artma meydana gelmiş buna karşın ÖYS kötüleşmiştir. % 100 karışım oranında yoğunluk artışıyla silindire alınan yakıt miktarındaki artış tek başına güç artışını alt ısıl değer düşüklüğü nedeniyle sağlayamamıştır. TTYME'nin bulk modülünün dizel yakıtı göre daha yüksek olması püskürtmenin dizel yakıtı göre daha erken gerçekleşmesine ve dolayısıyla avansın artmasına neden olmaktadır. % 100 TTYME kullanılması durumunda ÖYS daki kötüleşmenin bir nedeni de bulk modüldeki farklılık olarak düşünülmektedir [117,118,119].



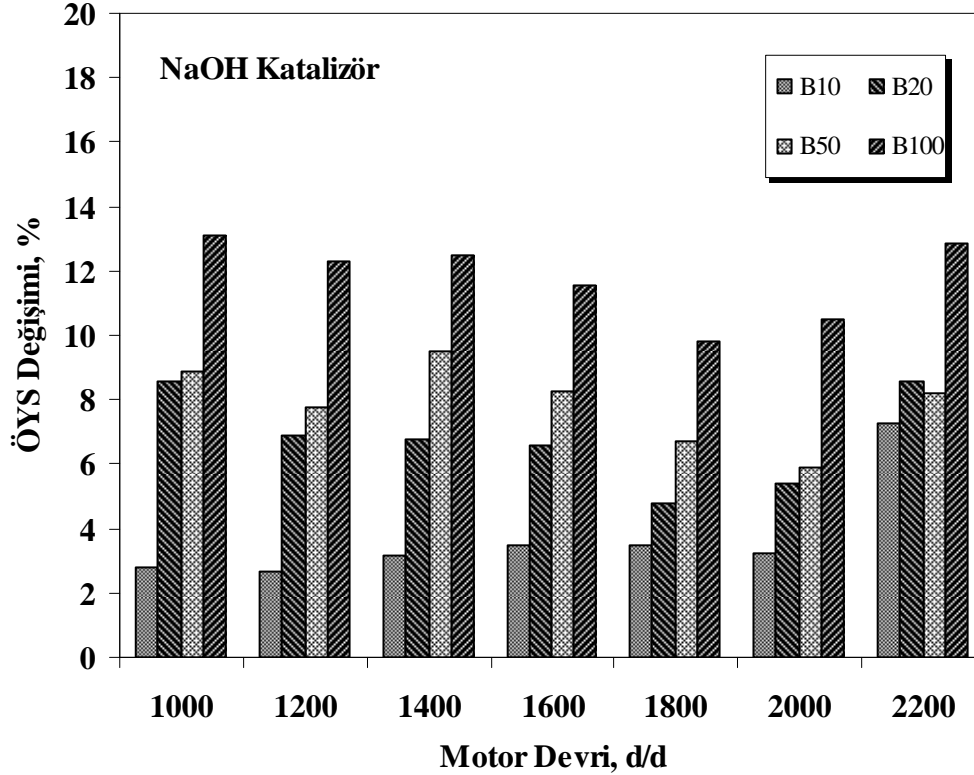
Şekil 5.33. KOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımlarının ÖYS'nin motor devrine bağlı değişimi



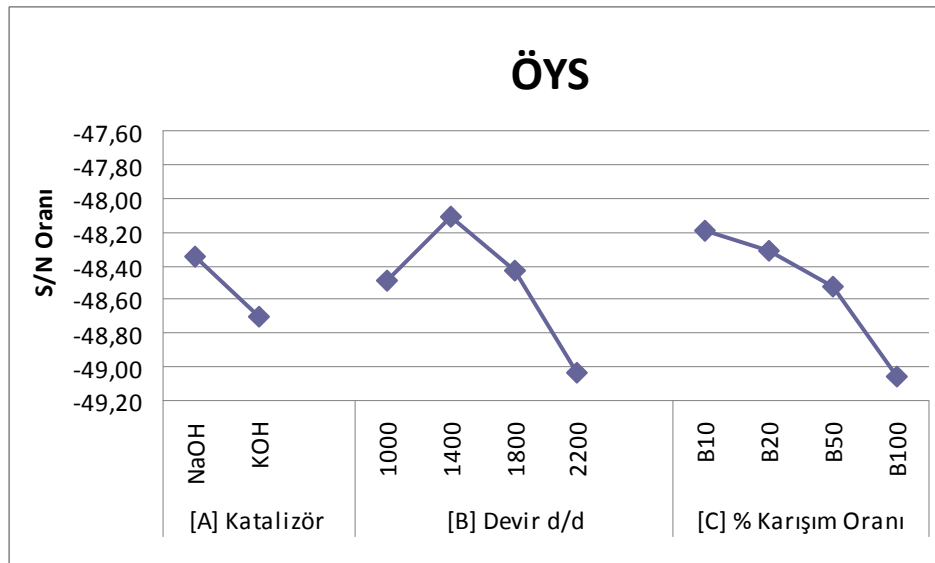
Şekil 5.34. KOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımlarının ÖYS'nin dizel yakıtıyla çalışma durumuna göre değişimi



Şekil 5.35. NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımlarının ÖYS'nin motor devrine bağlı değişimi



Şekil 5.36. NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımlarının ÖYS'nin dizel yakıtıyla çalışma durumuna göre değişimi



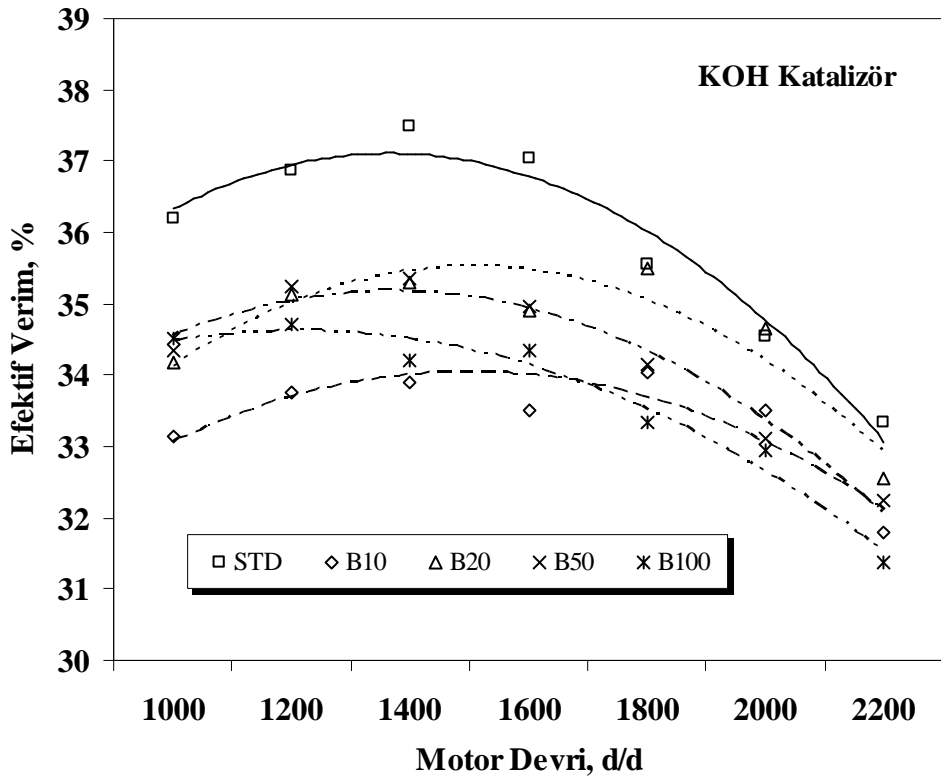
Şekil 5.37. ÖYS için faktör seviyeleri S/N değerleri

Şekil 5.37 de ÖYS üzerine etki eden faktör seviyeleri S/N değerleri görülmektedir. Katalizör tipi ve karışım oranları dikkate alınarak yapılan deneysel tasarımda % 99 güven aralığı dikkate alındığında A1B2C1 (NaOH-1400 d/d-B10) deney setinin ÖYS açısından en uygun deney şartları olduğu görülmüştür.

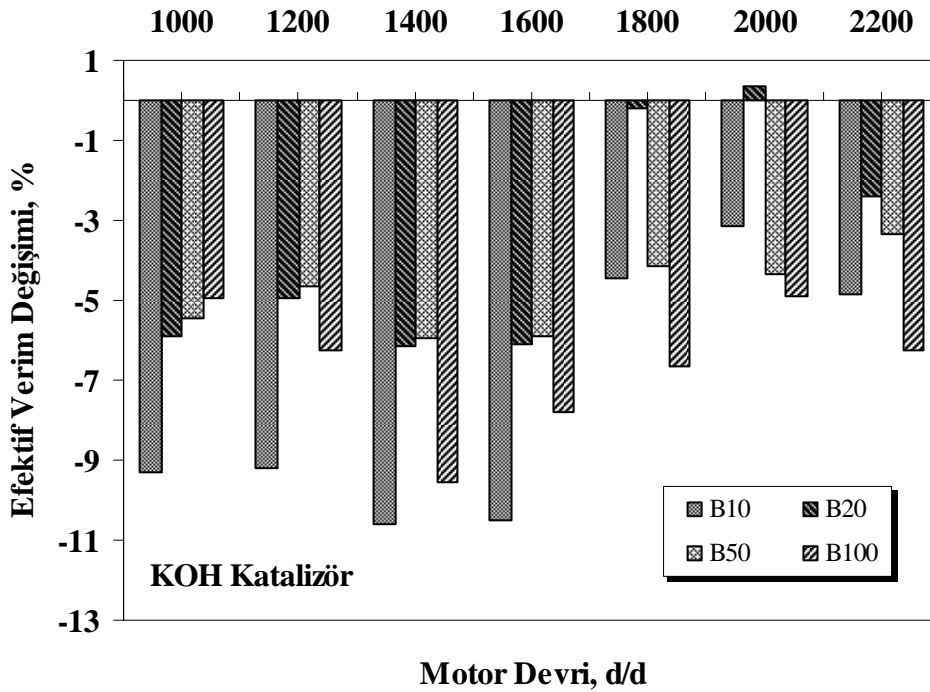
5.3.6. TTYME'nin efektif verim üzerine etkisi

Şekil 5.38'de KOH, Şekil 5.40'da ise NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME'nin dizel yakıtı ile farklı oranlarda karıştırılmasının tam yük şartlarında efektif verime etkileri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekil 5.39 ve Şekil 5.41'de ise KOH ve NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME ile çalışan motorun efektif veriminin dizel yakıtına göre değişimi görülmektedir.

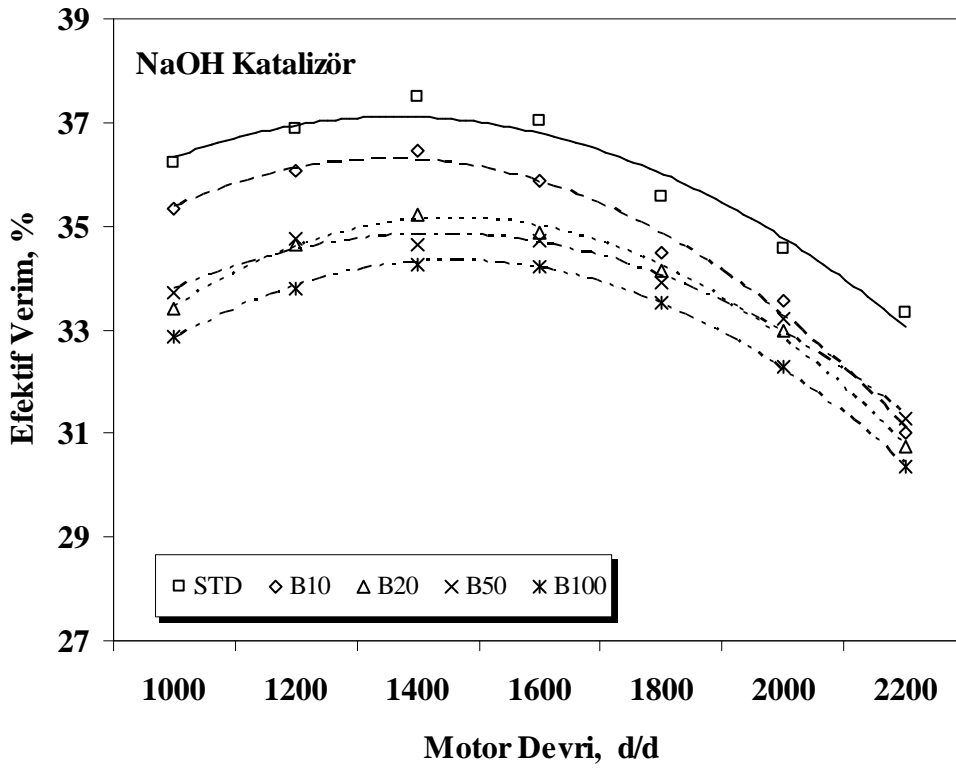
Deneylerin yapıldığı tüm devirlerde hem KOH hemde NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımlarında efektif verimde standart dizel yakıtına göre azalma tespit edilmiştir. Efektif verimdeki azalma yüzdeleri yüksek devirlere doğru çıktıkça azalmaktadır. Efektif verimdeki düşmenin nedeni TTYME'nin dizel yakıttan daha düşük alt ısıl değere sahip olması ve buna bağlı olarak yakıt sarfiyatında meydana gelen artıştır.



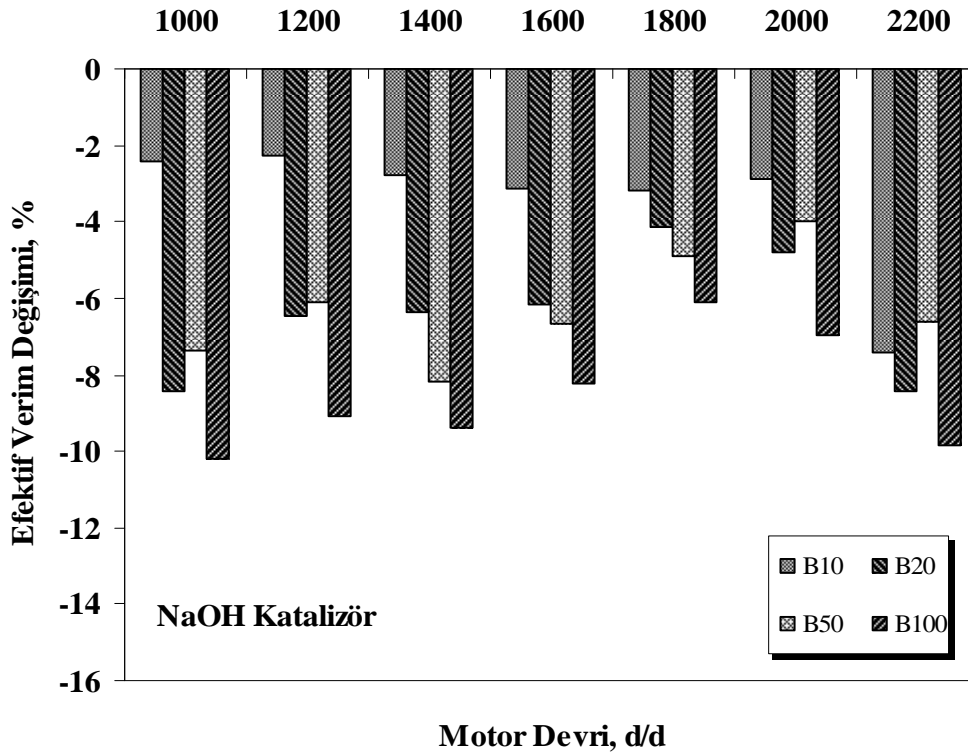
Şekil 5.38. KOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımlarının efektif veriminin motor devrine bağlı değişimi



Şekil 5.39. KOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımlarının efektif veriminin dizel yakıtıyla çalışma durumuna göre değişimi



Şekil 5.40. NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımlarının efektif veriminin motor devrine bağlı değişimi

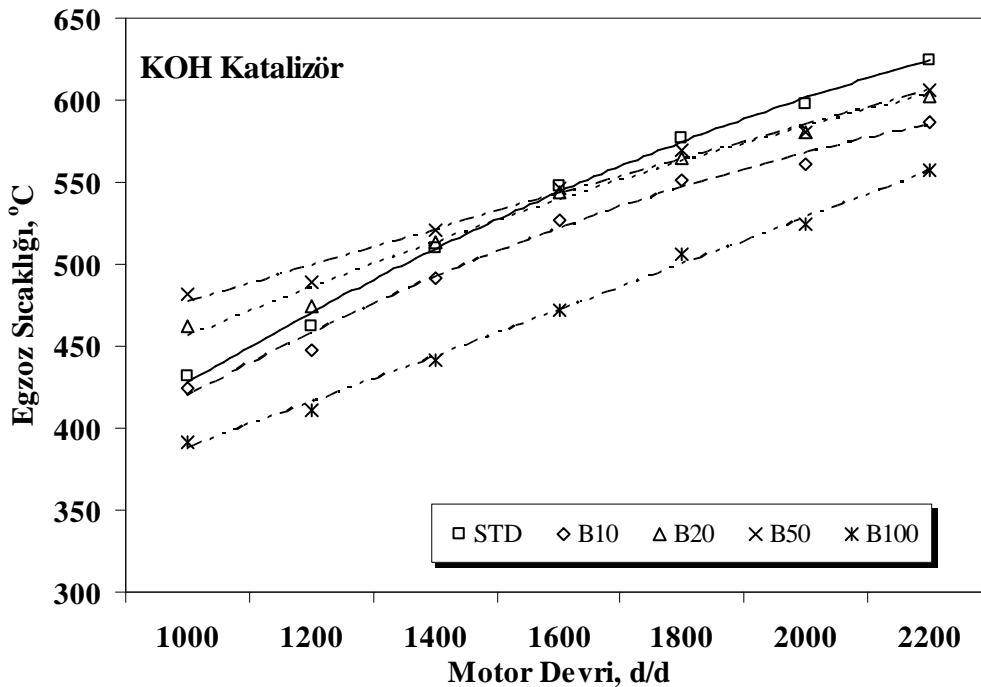


Şekil 5.41. NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımlarının efektif veriminin dizel yakıtıyla çalışma durumuna göre değişimi

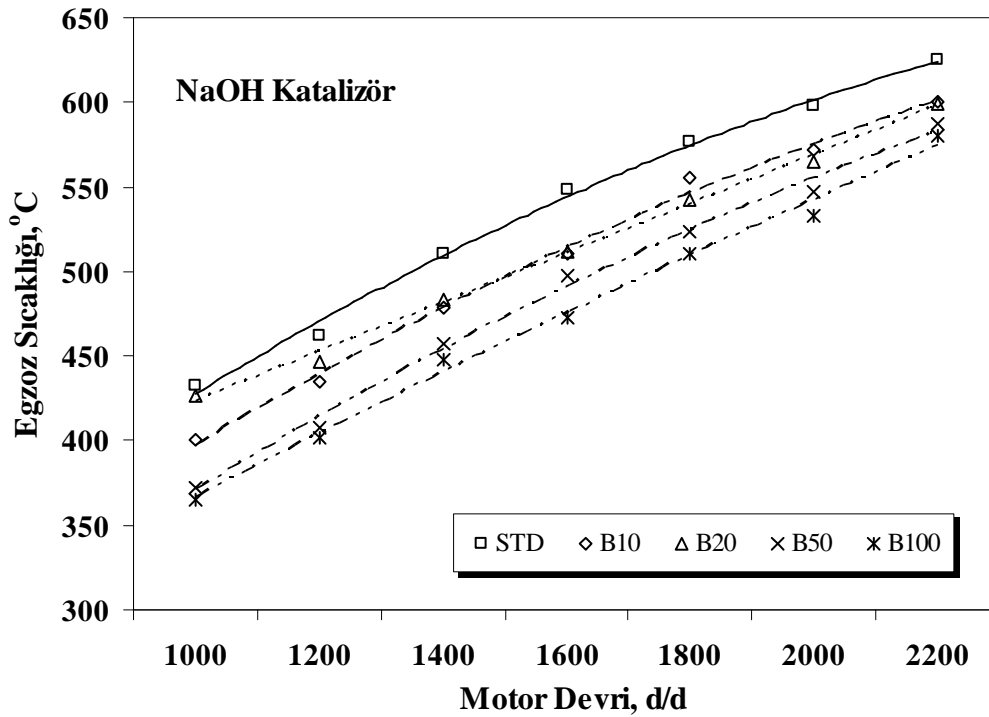
5.3.7. TTYME'nin egzoz sıcaklığı üzerine etkisi

TTYME karışımlarıyla çalışma durumunda egzoz sıcaklığının motor devrine bağlı değişimi KOH katalizörü ile elde edilen TTYME'nde Şekil 5.42'de NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME'nde Şekil 5.43'de görülmektedir.

Tam yük koşullarında, karışım içerisindeki TTYME miktarı arttıkça ısı değerinin azalmasına bağlı olarak motor egzoz sıcaklıklarında azalma görülmüştür. Yalnızca Şekil 5.42'de % 20 ve % 50 TTYME karışımlarında 1000 ve 1400 d/d motor devri aralıklarında egzoz sıcaklığının dizel ve diğer çalışma koşullarına göre biraz yüksek olduğu görülmektedir. TTYME viskozitesinin dizel yakıtına göre yüksek olması ve hava hareketlerinin düşük devirlerde yüksek devirlere göre daha az olması nedeniyle bu devir aralıklarında püskürtülen yakıtın atomizasyonunun zorlaşarak yanma süresini uzatmış olabileceği düşünülmektedir. Dolayısıyla uzayan yanma, genişlemenin daha ileri safhalarına kadar devam etmiş ve egzoz sıcaklığının bir miktar artmasına sebep olmuş olabilir.



Şekil 5.42. KOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımları ve dizel yakıtıyla çalışma durumunda egzoz sıcaklığının değişimi



Şekil 5.43. NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımları ve dizel yakıtıyla çalışma durumunda egzoz sıcaklığının değişimi

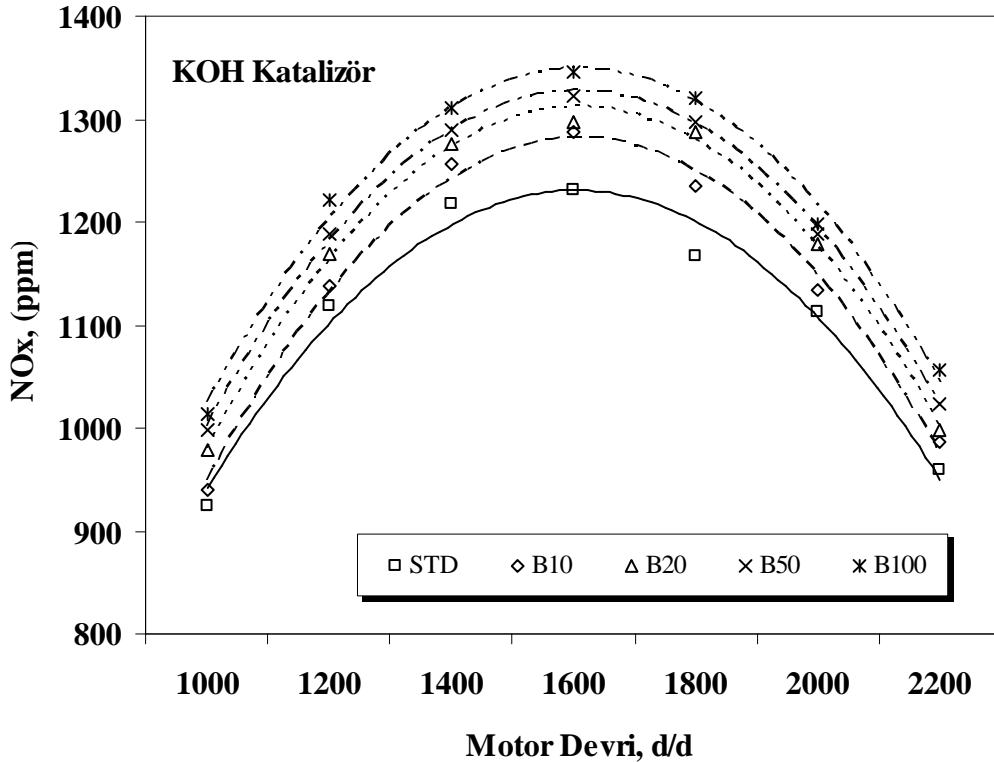
5.4. TTYME'nin Motor Emisyon Karakteristikleri Üzerine Etkileri İle İlgili Sonuçlar

5.4.1. TTYME'nin Azot oksit (NO_x) emisyonu üzerine etkisi

Şekil 5.44'de KOH, Şekil 5.45'de ise NaOH katalizörü ile elde edilen farklı karışım oranlarında hazırlanan TTYME ile çalışma koşullarında açığa çıkan NO_x emisyonlarının dizel yakıtı göre karşılaştırması görülmektedir.

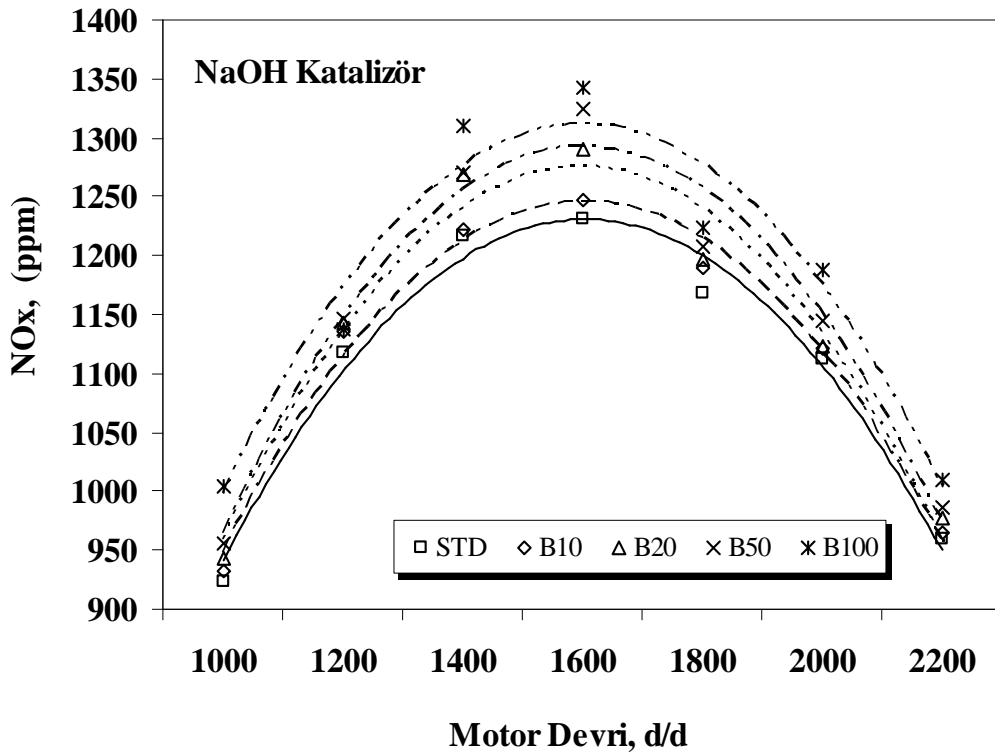
TTYME kullanıldığında karışım oranı arttıkça NO_x emisyonlarında arttığı görülmektedir. Dizel yakıt kullanıldığında maksimum artış 1600 d/d'da 1231 ppm olmuştur. Bu oran KOH katalizörü kullanılarak hazırlanan TTYME kullanıldığında maksimum artış 1600 d/d'da 1346 ppm olmuştur. NaOH katalizörü kullanılarak hazırlanan TTYME kullanıldığında maksimum artış 1600 d/d'da 1342 ppm olmuştur.

Bu oran % 10 karışımında 1000-1600 d/d aralıklarında % 2-4.5 civarında iken; % 20 karışım oranında ve aynı devir aralıklarında % 5 ile % 5.9 civarlarındadır. Maksimum artış 1600 d/d'da 1291 ppm olarak gerçekleşmiştir. 1800-2200 d/d aralıklarındaki artış % 10 karışım oranında % 1 civarında (1800 ve 2200 d/d) iken % 20 karışım oranında ve aynı devirlerdeki artış % 2 civarındadır.

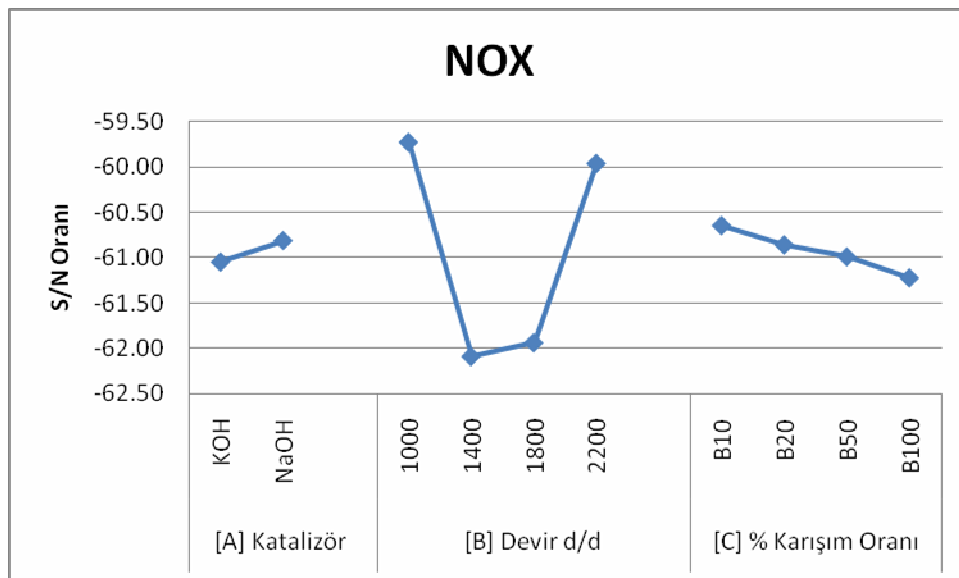


Şekil 5.44. KOH katalizörü kullanılarak farklı TTYME karışımları ve dizel yakıtıyla çalışma durumunda NO_x emisyonlarındaki değişim

Dizel yakıtı ile maksimum momentin sağlandığı 1600 d/d'da NO_x emisyonu 1231 ppm, KOH katalizör ile elde edilen TTYME de maksimum momentin sağlandığı % 20 karışım oranı ve 1800 d/d'da NO_x emisyonu 1287 ppm, NaOH katalizör ile elde edilen TTYME de ise maksimum momentin sağlandığı % 50 karışım oranı ve 1800 d/d'da NO_x emisyonu 1208 ppm dir. Maksimum efektif motor gücünün ölçüldüğü 2200 d/d'da dizel yakıtı, KOH ve NaOH katalizörleri ile elde edilen TTYME lerinde ölçülen NO_x emisyonları değerleri sırasıyla 959 ppm, 999 ppm ve 978 ppm olmuştur.



Şekil 5.45. NaOH katalizörü kullanılarak farklı TTYME karışımları ve dizel yakıtıyla çalışma durumunda NO_x emisyonlarındaki değişim

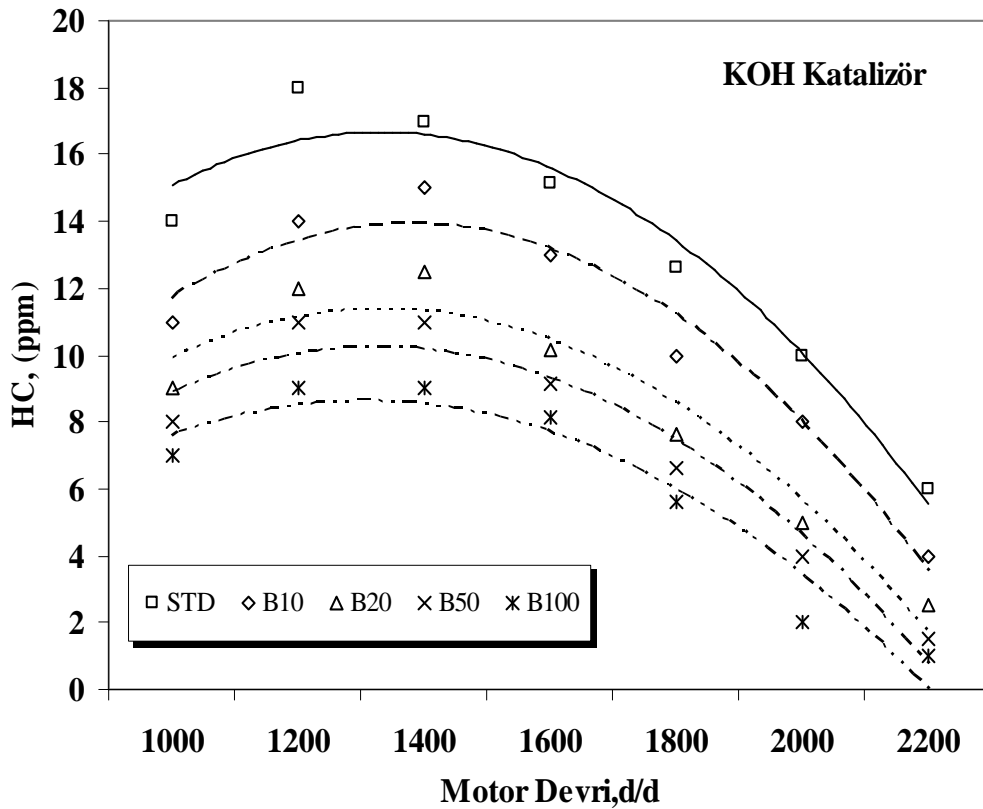


Şekil 5.46. NO_x emisyonu için faktör seviyeleri S/N değerleri

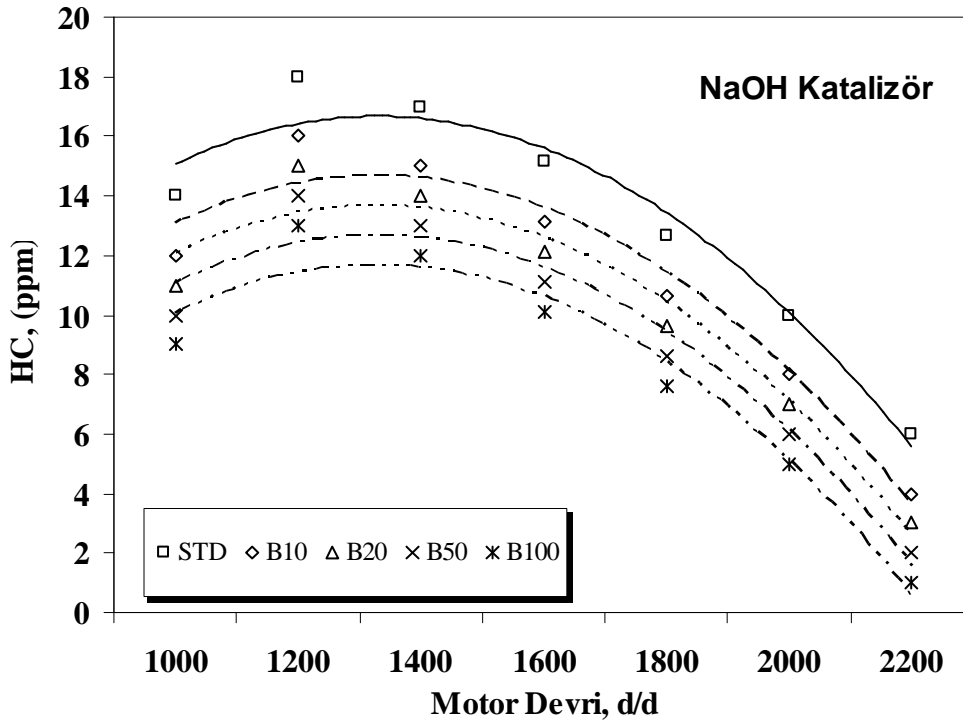
Şekil 5.46 NO_x emisyonu için faktör seviyeleri S/N değerlerini göstermektedir. En iyi sonuç A2B1C1 (NaOH-1000 d/d-B10) şartlarında gözlenmiş, bu şartlara göre % 99 güven aralığı için beklenen en yüksek NO_x değeri -59.57 ile -59.08 aralığında tespit edilmiştir. En iyi sonuçlar dikkate alınarak doğrulama deneyi yapılmıştır. Doğrulama deneyi sonucunda gözlenen -59.39 değeri güven aralığında yer almaktadır.

5.4.2. TTYME'nin Hidrokarbon (HC) emisyonu üzerine etkisi

Şekil 5.47'de KOH, Şekil 5.48'de ise NaOH katalizörü ile elde edilen farklı karışım oranlarında hazırlanan TTYME ile çalışma koşullarında açığa çıkan HC emisyonlarının dizel yakıtı göre karşılaştırması görülmektedir.



Şekil 5.47. KOH katalizörü ile elde edilen farklı TTYME karışımları ve dizel yakıtıyla çalışma durumunda HC emisyonlarındaki değişim



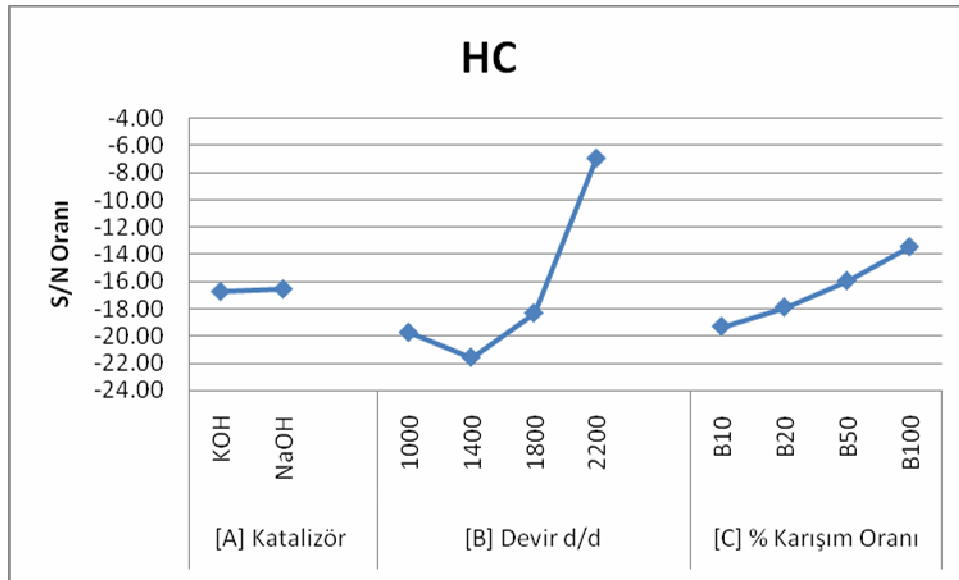
Şekil 5.48. NaOH katalizörü ile elde edilen farklı TTYME karışımları ve dizel yakıtıyla çalışma durumunda HC emisyonlarındaki değişim

KOH ve NaOH katalizörleri kullanılarak hazırlanan TTYME lerinde HC emisyonları tüm karışım oranlarında STD dizel yakıtın HC emisyonlarından düşük ölçülmüştür. Minimum HC emisyonları hem KOH hemde NaOH katalizörleriyle üretilen TTYME için % 100 karışım oranında ve 2200 d/d'da 1 ppm olarak ölçülmüştür.

Dizel yakıtı ile maksimum momentin elde edildiği 1600 d/d'da ölçülen HC emisyonu 15 ppm, KOH katalizör kullanılarak en yüksek momentin ölçüldüğü % 20 TTYME ve 1800 d/d da ölçülen HC emisyonu ise 8 ppm dir. NaOH katalizör kullanılarak elde edilen TTYME ile yapılan ölçümlerde ise maksimum momentin sağlandığı % 50 karışım oranı ve 1800 d/d'da ölçülen HC emisyonu 9 ppm dir. Maksimum efektif gücün ölçüldüğü 2200 d/d'da, dizel yakıtı, KOH ve NaOH katalizörü kullanılarak elde edilen % 50 TTYME karışımlarıyla yapılan deneylerde ölçülen HC emisyonu değerleri sırasıyla 10, 2 ve 2 ppm dir. Tablo 4.5 de HC emisyonu için emisyon ölçüm cihazının belirsizlik değeri ± 12 ppm dir. Genel olarak gerek dizel yakıtıyla ölçülen HC değeri gerekse TTYME ile

yapılan ölçüm sonuçlarının büyük bir kısmı belirsizlik sınırının içerisinde. Dolayısıyla ölçüm değerleri % 99 güven aralığına göre anlamsız bulunmuştur.

% 99 güven aralığına göre HC emisyonları üzerine faktör seviyelerinin S/N değerleri Şekil 5.49'da görülmektedir. HC emisyonlarını minimum yapan en iyi sonuç A2B4C4 (NaOH-2200 d/d-B100) şartlarında gözlenmiştir. En iyi şartlar dikkate alınarak yapılan doğrulama deneyi sonucu bulunan -7.22 S/N oranı % 99 güven aralığında yer almaktadır.



Şekil 5.49. HC emisyonu için faktör seviyeleri S/N değerleri

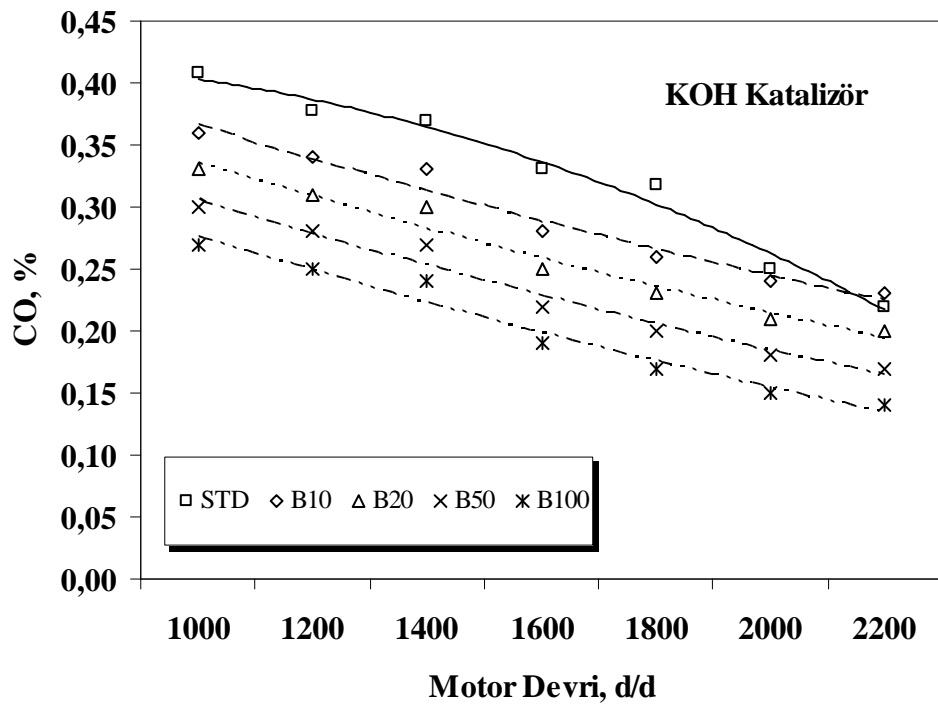
5.4.3. TTYME'nin Karbon monoksit (CO) emisyonu üzerine etkisi

Şekil 5.50'de KOH, Şekil 5.51'de ise NaOH katalizörü kullanılarak farklı karışım oranlarında hazırlanan TTYME ile çalışma koşullarında açığa çıkan CO emisyonlarının dizel yakıtı göre karşılaştırması görülmektedir.

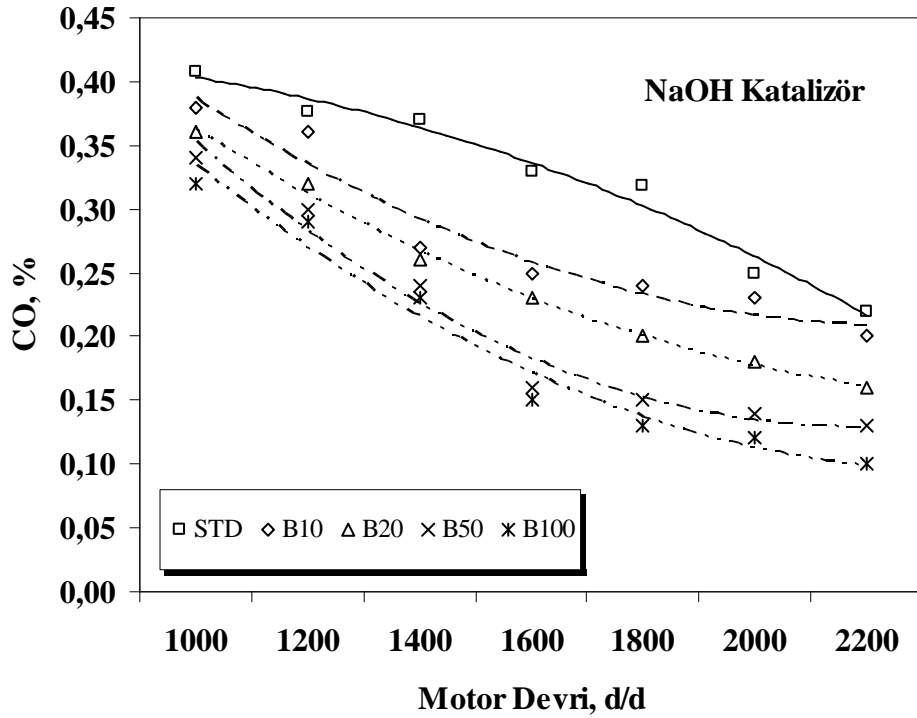
KOH ve NaOH katalizörleri kullanılarak hazırlanan TTYME lerinde CO emisyonları tüm karışım oranlarında STD dizel yakıtın CO emisyonlarından düşük ölçülmüştür. Minimum CO emisyonları hem KOH hemde NaOH katalizörleriyle üretilen TTYME için % 100 karışım oranında ve 2200 d/d' da sırasıyla % 0.14 ve % 0.10 olarak ölçülmüştür.

Dizel yakıtı ile maksimum momentin sağlandığı 1600 d/d'da CO emisyonu % 0.25, KOH metil esterinde maksimum momentin sağlandığı % 20 karışım oranında 1800 d/d'da CO emisyonu % 0.23, NaOH katalizörü ile üretilen TTYME'nde maksimum momentin sağlandığı % 50 karışım oranında 1800 d/d'da CO emisyonu % 0.15'tir. Maksimum efektif motor gücünün ölçüldüğü 2200 d/d'da dizel yakıtı, KOH ve NaOH katalizörü ile üretilen TTYME (% 50 karışım oranı) CO emisyonu değerleri sırasıyla % 0.22, % 0.17 ve % 0.13'tür.

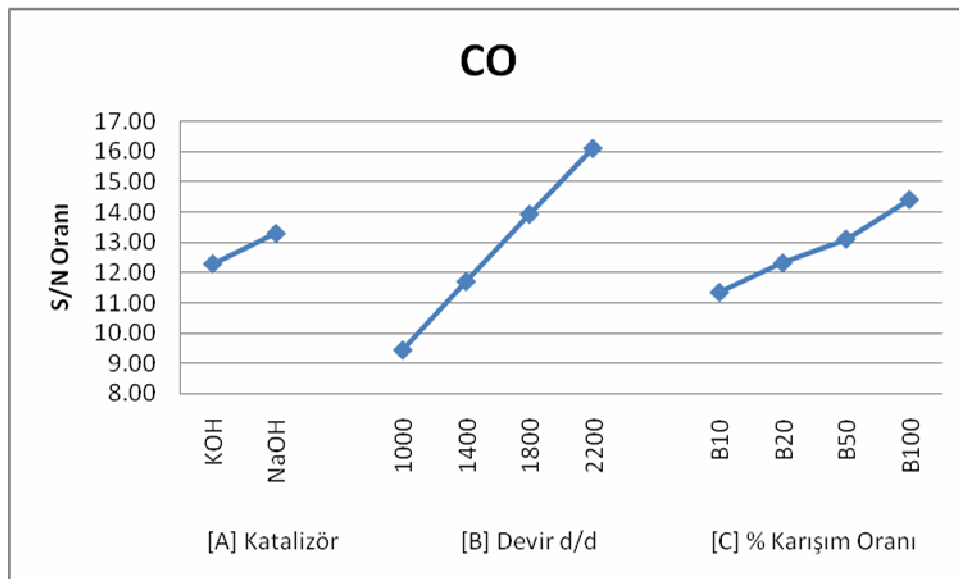
Usta [111] elde ettiği TTYME ile yaptığı çalışmada % 17.5 karışım oranında tüm motor dönme sayılarındaki CO emisyonunu dizel yakıtın CO emisyonlarından düşük ölçmüştür.



Şekil 5.50. KOH katalizörü ile elde edilen farklı TTYME karışımları ve dizel yakıtıyla çalışma durumunda CO emisyonlarındaki değişim



Şekil 5.51. NaOH katalizörü ile elde edilen farklı TTYME karışımları ve dizel yakıtıyla çalışma durumunda CO emisyonlarındaki değişim



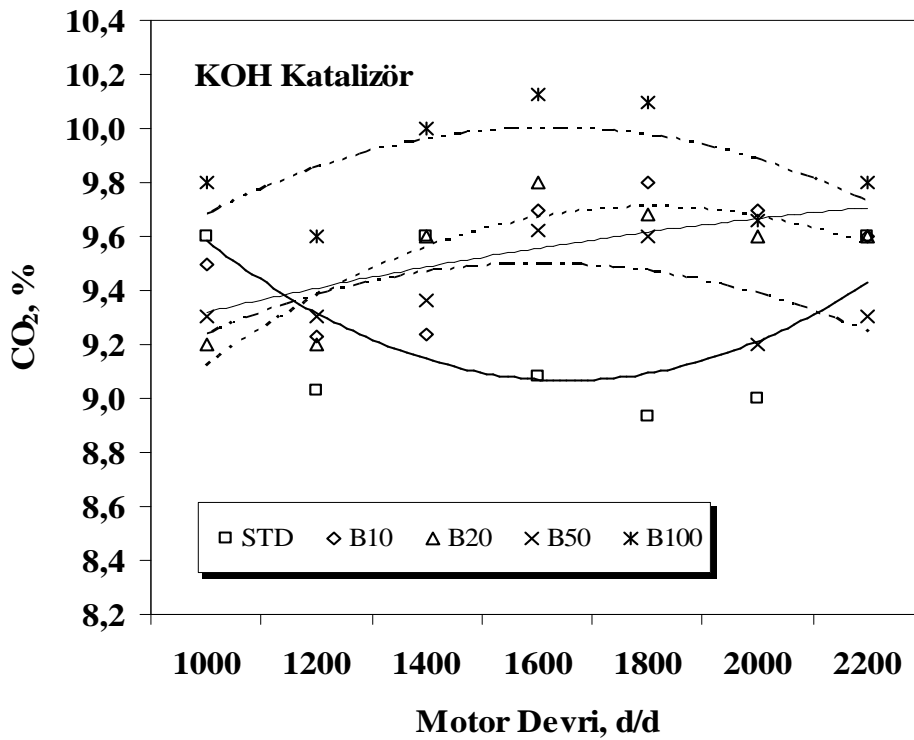
Şekil 5.52. CO emisyonu için faktör seviyeleri S/N değerleri

% 99 güven aralığına göre CO emisyonları üzerine faktör seviyelerinin S/N değerleri Şekil 5.52' de görülmektedir. CO emisyonlarını minimum yapan en iyi sonuç A2B4C4

(NaOH-2200 d/d-B100) şartlarında gözlenmiştir. En iyi şartlar dikkate alınarak yapılan doğrulama deneyi sonucu bulunan 20.0 S/N oranı % 99 güven aralığında yer almaktadır.

5.4.4. TTYME'nin Karbon dioksit (CO₂) emisyonu üzerine etkisi

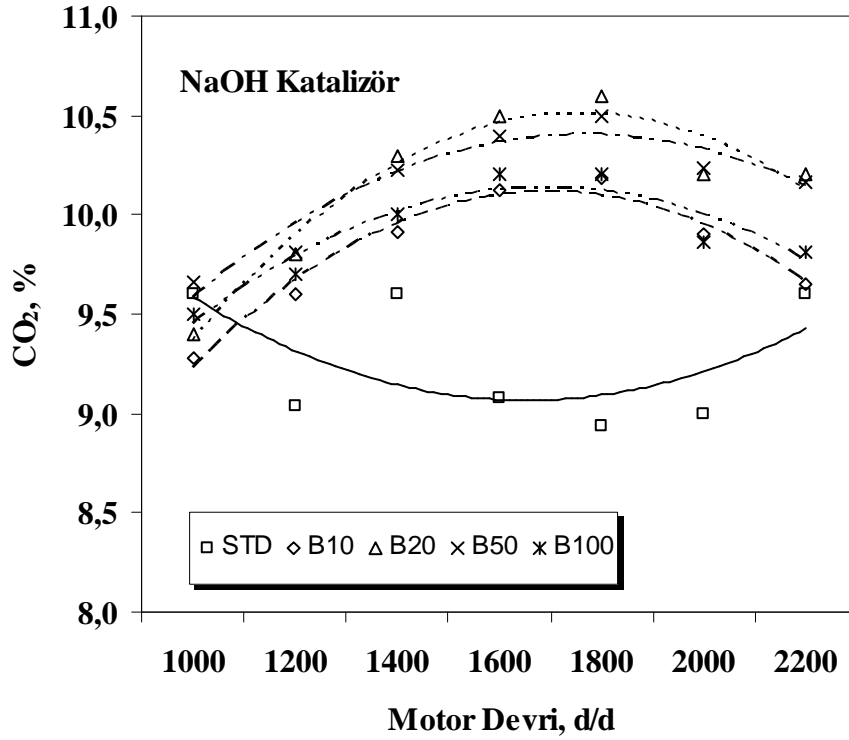
Şekil 5.53'de KOH, Şekil 5.54'de ise NaOH katalizörü ile elde edilen farklı karışım oranlarında hazırlanan TTYME ile çalışma koşullarında açığa çıkan CO₂ emisyonlarının dizel yakıtı göre karşılaştırması görülmektedir.



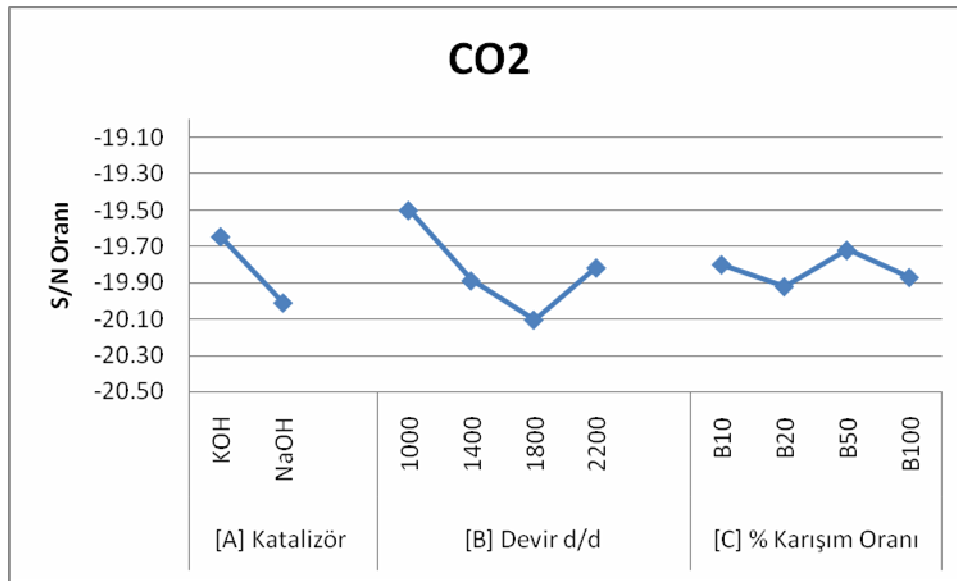
Şekil 5.53. KOH katalizörü ile elde edilen farklı TTYME karışımları ve dizel yakıtıyla çalışma durumunda CO₂ emisyonlarındaki değişim

CO₂ emisyonlarında gözlemlenen değerlere bakıldığında kullanılan TTYME karışım oranlarıyla doğrudan ilişkili gözükmemektedir. Ancak genel olarak TTYME kullanıldığında CO₂ emisyonlarında düşme gözlenmiştir. CO₂ emisyonlarındaki değişkenliğin nedeni TTYME yoğunluğunun yüksekliği dolayısıyla çevrim başına dizel yakıtı göre daha fazla yakıt püskürtülmesi ve toplamda CO₂ emisyonlarının dizel yakıtı oranla yüksek karışım oranlarında (B100) artmasına neden olmaktadır. Düşük karışım oranlarında ise yakıt içerisindeki oksijen içeriği nedeniyle CO₂ emisyonlarında

azalmalara neden olduğu düşünülmektedir. Emisyonların bu kadar değişken olması sonucun etkilerini yorumlamayı zorlaştırmaktadır.



Şekil 5.54. NaOH katalizörü ile elde edilen farklı TTYME karışımları ve dizel yakıtıyla çalışma durumunda CO₂ emisyonlarındaki değişim



Şekil 5.55. CO₂ emisyonu için faktör seviyeleri S/N değerleri

Şekil 5.55 CO₂ emisyonu için faktör seviyeleri S/N değerlerini göstermektedir. En iyi sonuç A1B1C3 (KOH-1000 d/d-B50) şartlarında gözlenmiştir. Doğrulama deneyi sonucunda gözlenen -19.37 değeri % 99 güven aralığı içinde yer almaktadır

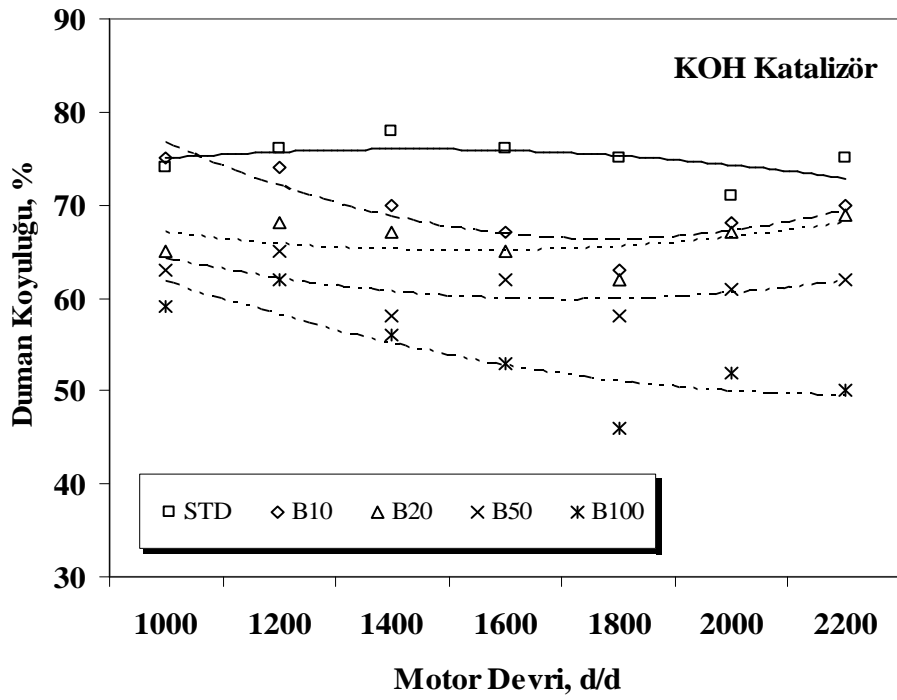
5.4.5. TTYME'nin duman koyuluğu emisyonu üzerine etkisi

TSE 11365 standardına göre duman koyuluğu, egzoz gazı içerisinde bulunan, şeffaf olmayan parçacıkların, gazdan geçen ışığın aydınlatma şiddetini (aydınlanan birim yüzey için ışık akısını) azaltma yüzdesidir. Tam şeffaf gaz için duman koyuluğu % 0'dır. Işığı tamamen absorbe eden, yani geçirgen olmayan gaz için duman koyuluğu % 100'dür [113,114].

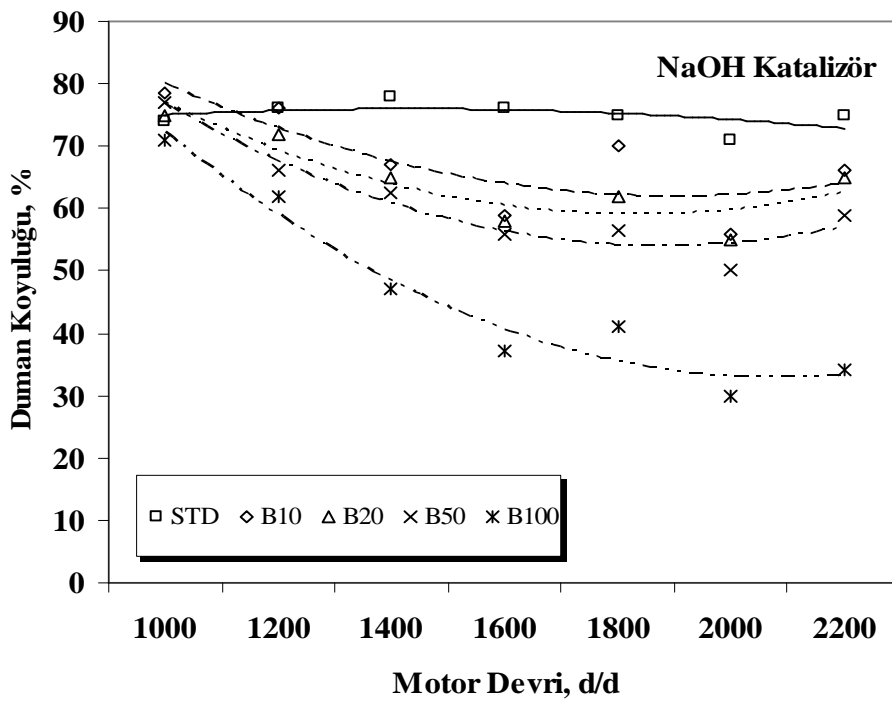
Şekil 5.56'da KOH, Şekil 5.57'de ise NaOH katalizörü ile elde edilen farklı karışım oranlarında hazırlanan TTYME ile çalışma koşullarında açığa çıkan duman koyuluğu emisyonlarının dizel yakıtı göre karşılaştırması görülmektedir.

Şekiller incelendiğinde hem KOH hemde NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME lerinin kullanıldığı yakıt karışımlarında duman koyuluğu dizel yakıtı göre düşüktür. Artan devir sayısı ve artan karışım oranlarıyla doğru orantılı olarak TTYME duman koyuluğu azalmıştır.

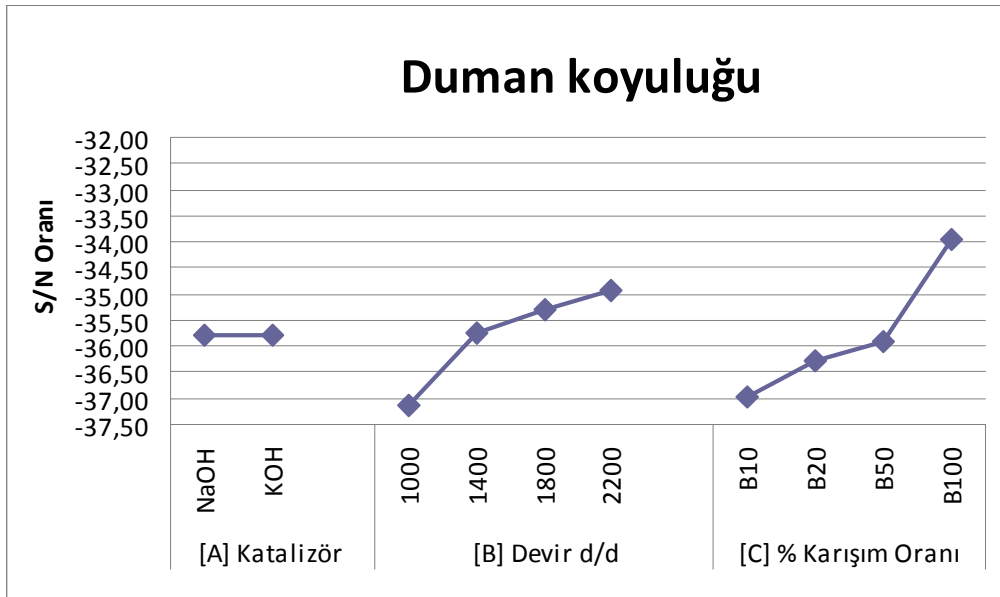
Oksijenli bileşiklerin yapısındaki C-O arasındaki bağlar sayesinde karbonların duman oluşturmaya engel olunmaktadır. Püskürtme zamanlaması ve TG süresi de duman oluşumunu doğrudan etkilemektedir [97,115,116]. Yüksek devirlerde HFK azalmasına bağlı olarak yakıtın oksidasyonu kötüleşir ve sonuçta dizel yakıt için duman koyuluğu artar. Biyodizel içerisinde bulunan oksijen sayesinde yakıt zerreciklerinin oksidasyonu iyileştiği için dizel yakıtı göre egzozdaki duman koyuluğu azalmaktadır.



Şekil 5.56. KOH katalizörü ile elde edilen farklı TTYME karışımları ve dizel yakıtıyla çalışma durumunda duman koyuluğu emisyonlarındaki değişim



Şekil 5.57. NaOH katalizörü ile elde edilen farklı TTYME karışımları ve dizel yakıtıyla çalışma durumunda duman koyuluğu emisyonlarındaki değişim



Şekil 5.58. Duman koyuluğu için faktör seviyeleri S/N değerleri

Şekil 5.58 duman koyuluğu için faktör seviyeleri S/N değerlerini göstermektedir. En iyi sonuç A1B4C4 (NaOH-2200 d/d-B100) şartlarında gözlenmiş, bu şartlara göre % 99 güven aralığı için beklenen en yüksek duman emisyon değeri -35,51 ile -30,71 aralığında tespit edilmiştir. En iyi sonuçları veren şartlar dikkate alınarak doğrulama deneyi yapılmıştır. Doğrulama deneyi sonucunda gözlenen -33,98 değeri güven aralığında yer almaktadır. Duman emisyonu karışımdaki TTYME oranı arttıkça azalmaktadır.

Varyans analizi sonucunda faktörler üzerinde ana etkilerin olduğu buna karşılık karşılıklı etkileşimin olmadığı anlaşılmıştır.

BÖLÜM 6. GENEL DEĞERLENDİRME VE ÖNERİLER

Tez çalışmasının ilk bölümünde hasat artığı olarak nitelendirilen ve başka bir kullanım yeri olmayan TT larından solvent ekstraksiyon yöntemi ile TTY elde edilmiştir. Yapılan çalışmada zamana bağlı olarak tohumun tanecik çapı, sıcaklık, tohum-solvent karışım oranı ve karıştırma hızlarının TTY eldesi üzerine etkileri parametrik olarak incelenmiştir. Sıcaklık olarak 30, 40 ve 50 °C, tohum-solvent karışımı olarak 1:1, 1:2 ve 1:3 oranlarında, karıştırma hızı olarak 300, 600 ve 900 d/d şartlarında 1, 2 ve 3 saatlik sürelerde parametrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Parametrik çalışmalardan sonra istatistiksel analiz yapılmıştır.

Yapılan çalışmalar sonunda tohum çapını küçültmenin maksimum yağ eldesinde en önemli parametre olduğu tespit edilmiştir. Parametrik çalışmalar 0.5 mm tanecik çapında gerçekleştirilmiştir. Mevcut çalışmada 0.4 mm'den daha düşük çaplara tohumun yağ salarak değirmeni tıkaması sebebiyle inilememiştir. Tohumun tanecik çapı 0.4 mm olduğunda elde edilen yağ miktarı maksimum seviyeye çıkarak % 45'e ulaşmıştır. Bu değerle kaynaklarda verilen (% 30-41) yağ oranının üzerine çıkmıştır [7,44,45,46].

Tohum-solvent karışım oranının elde edilen TTY miktarına etkisi incelendiğinde genel olarak karışım oranları arttıkça yağ eldesinde artma görülmekle birlikte 1:1 karışım oranında devir sayısı arttıkça, çıkarılan yağ miktarında azalma görülmüştür. Bunun başlıca nedenlerinden birisi solventin tohumu tamamen ıslatamamasıdır. Dolayısıyla, yüksek karıştırma hızlarında tohum cam balon yüzeylerine sıvanmakta ve karıştırma etkinliği düşerek su banyosunda dönen cam balonun içinde bulunan tohumlara solventin çözme etkisi azalmaktadır.

TTY eldesi açısından belirlenen süreler içerisinde sıcaklık artışının etkisi incelendiğinde, diğer parametrelere kıyasla, sıcaklık artışının etkisinin sınırlı olduğu

görülmüştür. 1 saatlik sürede dahi 900 d/d'da, 30 °C de ve 1:3 tohum-solvent karışım oranında % 30'a varan oranlarda yağ elde edilmiştir. Bu, hem yağ eldesi için geçen süreyi kısaltmak hemde elektrik maliyetlerini azaltmak açısından oldukça olumlu bir sonuç olmuştur. Sürenin 2 saati aşması durumunda, yağ eldesinde çok önemli bir artış gözlenmediğinden; sürekli üretime geçilmek istendiğinde, ekstraksiyon süresinin 3 saatin altında tutulması enerji ekonomisi sağlanması açısından önerilebilir. Sürekli üretimde maliyet açısından 2 saatlik zaman dilimi maksimum yağ eldesi için yeterli bir süre olarak belirlenmiştir.

Karıştırma hızları açısından bakıldığında, genel olarak artan karıştırma hızlarıyla birlikte elde edilen TTY miktarında artış görülmüştür. Parametrik çalışmalar sonunda en yüksek TTY miktarına 600 d/d, 1:3 tohum-solvent karışım oranı, 2 saatlik süre ve 40 °C sıcaklık koşullarında ulaşılmıştır.

Çalışmalar sonunda yapılan istatistiksel analizlerde de elde edilen TTY miktarı üzerinde % 99 güven aralığında tohum-solvent karışım oranı ve sürenin etkili olduğu, % 95 güven aralığında ise karıştırma hızının etkili olduğu sıcaklığın ise istatistiksel açıdan elde edilen TTY miktarı üzerinde bir fark oluşturmadığı belirlenmiştir. Elde edilen TTY miktarını artırmak için karışım oranının 1:2 veya 1:3 oranlarında, sürenin 2 veya 3 saat, karıştırma hızının 900 d/d'da tutulması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Parametrik çalışmalar sonunda yağ asitliği dağılım analizi sonuçlarına göre TTY'nın % 75.58 linoleik asidi içeriği ile sistemmatikte belirtildiği gibi linoleik yağ asiti grubunda yer aldığı görülmüştür [9,44]. Kaynaklarda yer alan daha önceki çalışmalar ve bu çalışmada elde edilen yağ asitleri dağılım miktarlarının uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir. Aradaki az miktardaki farkın sebebinin literatürde belirtildiği gibi tohuma ait genetik, morfolojik ya da yetiştiriciliğin yapıldığı coğrafi bölgelerin farklı ekolojik şartlarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

TTY numunelerine ait dinamik ve kinematik viskozite ölçümleri gerçekleştirilmiş olup TTY'nın 40 °C'deki dinamik viskozitesinin 11 mPas ve kinematik viskozitesinin 12.7 mm²/s olduğu ve kaynaklarda belirtilen değerin (27.7 mm²/s)

oldukça altında olduğu görülmüştür [46]. TTY'nın pek çok yağdan daha düşük kinematik viskoziteye ve daha yüksek setan sayısına sahip olması kısa süreli ve acil durumlarda yakıt olarak kullanılabilmesini göstermiştir. Özellikle dizel motorlarında püskürtme karakteristiği üzerinde etkili en önemli parametrelerden biri olan kinematik viskozite değerinin kaynaklardaki tüm bitkisel yağlardan düşük olması TTY'nın transesterifikasyon işlemi yapmaksızın motorlarda kullanıldığında diğer bitkisel yağlara oranla püskürtme karakteristiğinin daha iyi olacağını göstermiştir.

TTY eldesinden sonra ikinci aşamada, farklı parametrelerin transesterifikasyon yöntemi ile elde edilen TTYME'nin EN 14214 normuna uygunluğu araştırılmıştır. TTYME'nin elde miktarı, dinamik ve kinematik viskozite, donma ve parlama noktası, katalizör cinsi ve miktarı, yağ/alkol molar oranı ve sıcaklık faktörü dikkate alınarak incelenmiştir. Katalizör olarak KOH ve NaOH kullanılmıştır. Katalizör yüzdeleri yağ ağırlığının % 0.5, % 1 ve % 1.5'u olarak belirlenmiştir. Her bir katalizör cinsi ve katalizör miktarında yukarıda belirtilen yakıt özellikleri 1/4, 1/5, 1/6 ve 1/10 yağ/alkol molar oranları ve 40, 50, 60 °C reaksiyon sıcaklıkları için ayrı ayrı ölçülmüştür.

Kaynaklarda belirtildiği gibi çalışmamızda yağ/alkol molar oranı arttıkça elde edilen ester miktarında da artış olmuştur [8,70,76]. En yüksek ester eldesine KOH katalizör kullanıldığında 1/10 molar oran ve 40 °C reaksiyon sıcaklığında 107 g ester elde edilerek ulaşılmıştır. Sıcaklık artışıyla birlikte elde edilen ester miktarında azalma olmuştur. % 1.5 NaOH katalizör kullanıldığında ise sıcaklık artışıyla birlikte sabunlaşma meydana gelmiş ve 1/4 molar oran, 60 °C reaksiyon sıcaklığında elde edilen ester miktarı 40 g'a düşmüştür.

Çalışmada KOH ve NaOH katalizörleri kullanılarak elde edilen metil ester miktarları üzerine etki eden faktörlere ait istatistiksel analiz yapılmıştır. KOH katalizörü kullanılarak elde edilen metil ester miktarı üzerine % 99 güven aralığında katalizör miktarı, sıcaklık ve yağ/alkol molar oranı faktörlerinin etkili olduğu, katalizör miktarının % 0.5 veya % 1 oranında kullanılmasının, sıcaklığın 40 °C'de tutulmasının ve yağ/alkol molar oranının 1/10 olmasının elde edilecek metil ester miktarını artıracığı belirlenmiştir. NaOH katalizörü kullanılarak elde edilen metil

ester miktarı üzerine % 99 güven aralığında katalizör miktarı, % 95 güven aralığında yağ/alkol molar oranı faktörlerinin etkili olduğu, katalizör miktarının % 0.5 veya % 1 oranında kullanılmasının ve yağ/alkol molar oranının 1/10 olmasının elde edilecek metil ester miktarını artıracığı belirlenmiştir.

% 1.5 NaOH şartlarında ester eldesi oldukça zor gerçekleşmiştir. Özellikle 1/5 ve 1/6 molar oranlarda çalışıldığında reaksiyon esnasında sabun teşekkül etmiş ve ester-gliserin ayrışması zorlaştığından elde edilen ester miktarı da azalmıştır. Bu noktalarda ölçülen viskozite değerlerinde önemli ölçüde artma da meydana gelmiştir. Kaynaklarda sabun oluşumuna neden olan iki ana faktör belirtilmektedir. Bunlardan bir tanesi serbest yağ asitliğinin yüksekliği diğeri ise katalizör miktarının % 1'in üzerine çıkmasıdır. Her iki durumda da reaksiyon esnasında oluşan su miktarı artmaktadır. Çanakçı, [8] yağ içerisindeki su miktarının % 0.5'in üzerine çıkması durumunda ester dönüşüm veriminin % 92'nin altına, % 5'e çıktığında ise % 5 seviyelerine kadar düştüğünü belirtmiştir. Bu, sabun oluşumunu artırarak ester eldesini azaltmaktadır. Çalışmada açığa çıkan sabun oluşumunda bu iki faktörün etkili olduğu düşünülmektedir. Sabun oluşumu aynı şartlarda KOH katalizör kullanıldığında gerçekleşmemiştir. Bu da TTY ile ester eldesinde katalizör tipi seçiminin önemli bir faktör olduğunu göstermektedir.

Esterleştirme işlemi üzerine etkili olan parametreler kullanılarak yapılan deneysel çalışmalar sonucunda bu parametrelerin kinematik viskozite, donma noktası ve parlama noktası üzerine ne şekilde etki ettiği saptanmıştır.

Parametrik çalışma neticesinde elde edilen numunelerin büyük bir kısmının kinematik viskozitelerinin EN 14214 standartlarını sağladığı görülmüştür. KOH ve NaOH katalizörlerinin kullanılması durumunda parametrelerin kinematik viskoziteye etkileri bir miktar farklılık göstermiştir. KOH katalizör kullanılması durumunda, yapılan varyans analizi göstermiştir ki kinematik viskozite, katalizör miktarı artırıldığında önemli ölçüde değişmemiştir. Ancak NaOH katalizör kullanıldığında, kinematik viskozite katalizör artışına bağlı olarak belirgin bir şekilde düşmüştür. Parametreler arasındaki etkileşimler dikkate alındığında KOH katalizörde parametreler arasında etkileşim bulunamamış; buna karşın NaOH katalizör

kullanıldığında karşılıklı etkileşim tespit edilmiştir. Dolayısıyla katalizör miktarı kadar katalizör cinsi tercihinin de kinematik viskozite üzerinde etkili olduğu anlaşılmaktadır.

Bir saatlik reaksiyon süresi içerisinde, reaksiyon sıcaklıklarının her iki katalizör için kinematik viskozite üzerine etkisi istatistiksel olarak incelendiğinde, sıcaklık artışının viskoziteyi önemli ölçüde değiştirmedeği görülmüştür. NaOH katalizör kullanıldığında sıcaklığın kinematik viskozite üzerinde tek başına etkili olmadığı, katalizör miktarı ve yağ/alkol molar oranı ile birlikte etkili olduğu; KOH katalizör kullanıldığında ise sıcaklığın kinematik viskozite üzerine etkisinin çok daha düşük olduğu ve sıcaklıkla diğer parametreler arasında karşılıklı bir etkileşimin olmadığı görülmüştür.

Parametrik çalışmada incelenen tüm molar oranlarda TTYME kinematik viskozitesinin EN 14214 standartları içerisinde olduğu görülmüştür. Viskozitenin özellikle 1/4 molar oranından itibaren önemli oranda düşme gösterdiği anlaşılmıştır. Ancak 1/5 molar orandan itibaren viskozite değişimindeki salınım düşüktür. En uygun molar oran her iki katalizör içinde 1/5 olarak bulunmuştur. Karşılıklı etkileşimler dikkate alındığında katalizör miktarı, sıcaklık ve molar oran arasında anlamlı bir ilişki bulunmuştur. Ancak, özellikle düşük sıcaklıkta (40 °C) viskozite üzerinde molar orandan ziyade katalizör miktarının çok daha etkili olduğu anlaşılmıştır.

Parametrik çalışmalar sonunda numunelerin tümünden elde edilen değerlere bakıldığında donma noktasının -10 ile -16 °C arasında değiştiği görülmektedir. TTYME'nin donma noktasının, kaynaklarda verilen çoğu bitkisel kökenli metil esterlerden daha düşük olduğu görülmüştür.

% 99 güven aralığında, KOH katalizörü ile elde edilen TTYME'nin donma noktası üzerine etki eden faktörlerin belirlenmesi için yapılan istatistiksel analizde, katalizör miktarı, sıcaklık ve yağ/alkol molar oranının etkili olduğu görülmüştür. Diğer parametrelere göre karşılaştırıldığında, katalizör miktarı-yağ/alkol molar oranı etkileşiminin TTYME donma noktası sıcaklığının düşürülmesinde daha etkili olduğu görülmüştür. En düşük donma noktası % 1 katalizör miktarı, 60 °C reaksiyon

sıcaklığı ve 1/6 yağ/alkol molar oranı ile elde edilmiştir. Ancak, karşılıklı etkileşimler dikkate alındığında sıcaklığın etkileşimde önemli olmadığı buna karşılık yağ/alkol molar oranı ve katalizör miktarının önemli olduğu görülmüştür. Bu durumda % 0.5 ve % 1 katalizör miktarları ve 1/6 ve 1/10 yağ/alkol molar oranlarında donma noktası açısından en uygun şartların gerçekleştiği anlaşılmıştır.

NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME donma noktası üzerinde % 99 güven aralığında katalizör miktarının, % 95 güven aralığında ise yağ/alkol molar oranı faktörlerinin etkili olduğu görülmüştür. Diğer parametrelere göre karşılaştırıldığında katalizör miktarı- yağ/alkol molar oranı etkileşiminin TTYME donma noktası sıcaklığının düşürülmesinde daha etkili olduğu görülmüştür. En düşük donma noktası % 1 katalizör miktarı ve 1/5 molar oranında elde edilmiştir ve yanı sıra katalizör miktarı-yağ/alkol molar oranı etkileşiminin etkili olduğu görülmüştür. Ancak, karşılıklı etkileşimler dikkate alındığında KOH katalizörle elde edilen numunelerde görüldüğü gibi sıcaklığın etkileşimde önemli olmadığı; buna karşılık yağ/alkol molar oranı ve katalizör miktarının önemli olduğu görülmüştür. Bu durumda % 1 katalizör miktarı ve 1/6 yağ/alkol molar oranında donma noktası açısından en uygun şartların gerçekleştiği anlaşılmıştır.

KOH ve NaOH katalizörleri ile elde edilen TTYME numunelerinin parlama noktalarının 142 ile 162 °C arasında değiştiği görülmüştür. TTYME numunelerinin tümünün parlama noktaları EN 14214 standardını (minimum 120 °C) sağlamaktadır. Dolayısıyla TTYME depolama ve taşıma güvenliği açısından oldukça elverişli bir yakıttır.

KOH katalizörü ile elde edilen TTYME'nin parlama noktası üzerine etki eden faktörlerin belirlenmesi için yapılan istatistiksel analizde, % 99 güven aralığında, katalizör miktarı ve sıcaklık faktörlerinin önemli olduğu; buna karşılık molar oranların parlama noktasına etkisinin istatistiksel olarak önemli olmadığı anlaşılmıştır. Parlama noktasının % 1.5 katalizör miktarı, 40 °C reaksiyon sıcaklığı ve etkisi az olmakla birlikte 1/10 molar oranında maksimuma çıktığı görülmüştür. Parlama noktası üzerine parametrelerin karşılıklı etkileşimi düşünüldüğünde, katalizör miktarı-yağ/alkol molar oranı ile katalizör miktarı-sıcaklık etkileşimlerinin

etkili olduğu görülmüştür. Katalizör miktarı-yağ/alkol molar oranı etkileşiminde katalizör miktarının % 1.5, yağ/alkol molar oranının 1/10 olarak kullanımı, katalizör miktarı-sıcaklık etkileşiminde ise katalizör miktarının % 1.5, sıcaklığın 40 °C olması durumunda parlama noktası sıcaklığının yükseldiği görülmüştür.

NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME parlama noktası üzerine yağ/alkol molar oranı ve sıcaklık faktörlerinin etkili olduğu görülmüştür. Yağ/alkol molar oranı faktörünün 1/6 ve 1/10 oranlarında, sıcaklık faktörünün 50 °C'de tutulması durumunda parlama noktası sıcaklığının yükseldiği görülmüştür. NaOH katalizör kullanıldığında parametreler arasında karşılıklı etkileşim görülmemiştir.

Parametrik çalışmalar sonunda elde edilen TTYME numunesi için Çukurova Üniversitesi Yakıt Araştırma Laboratuvarı ve TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezinde yakıt analizleri yaptırılmıştır. KOH ve NaOH katalizörleri kullanılarak elde edilen metil esterlere ait analiz sonuçları ile ASTM ve EN 14214 biyodizel standartlarının karşılaştırılması yapılarak TTYME'nin yakıt özelliklerinin standartlara uygun olduğu belirlenmiştir.

Çalışmanın üçüncü bölümünde üretilen TTYME'i dizel yakıtı ile kütleli olarak % 10, % 20, % 50 ve % 100 oranlarında karıştırılarak tek silindirli, direkt püskürtmeli, dört stroklu, doğal emişli bir dizel motorda tam yük testlerine tabi tutulmuştur. Yapılan deneylerle motor performans ve emisyon değerleri belirlenmiştir.

Hem KOH katalizör ile elde edilen TTYME hemde NaOH katalizör ile elde edilen TTYME'nin % 10, % 20 ve % 50 karışımlarında elde edilen moment ve efektif güç değerleri tüm motor devirlerinde standart dizel yakıtıyla elde edilen efektif güç değerlerinden daha yüksek bulunmuştur. % 100 TTYME ile yapılan testlerde ise moment ve efektif güçte bütün devirlerde düşme meydana gelmiştir.

TTYME'nin alt ısı değeri dizel yakıtına göre yaklaşık % 8 daha düşük olmasına rağmen momentte dizel yakıtına göre artma kaydedilmiştir. Artışın nedenlerinden birisi TTYME'nin yoğunluğunun dizel yakıtından yaklaşık % 5 daha yüksek

olmasıdır. Bu durumda silindire pompa kursundan bir çevrimde gönderilen yakıt miktarı (kütleli olarak) artmaktadır. Bir diğ er neden ise yakıt içerisindeki oksijen varlığının yanma verimini iyileştirmesidir. Ayrıca TTYME'nin setan sayısının yüksekliği tutuşmanın daha kolay gerçekleşmesine neden olmaktadır. Bütün bunların karşılıklı etkileşimi yanma veriminin artmasına neden olmaktadır.

Taguchi yöntemi kullanılarak optimum çalışma şartlarının belirlenmesi amacıyla yapılan deneysel tasarımda, % 99 güven aralığına göre, efektif gücün KOH-2200 d/d-B50 deney şartlarında; momentin ise KOH-1800 d/d-B50 deney şartlarında maksimuma ulaştığı görülmüştür. KOH katalizörün NaOH katalizöre göre güç ve moment artışında önemli olduğu görülmüştür.

Hem KOH katalizör ile elde edilen TTYME hemde NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME'nin tüm karışım oranlarında özgül yakıt sarfiyatının, standart dizel yakıtı özgül yakıt sarfiyatından yüksek olduğu tespit edilmiştir. Özgül yakıt sarfiyatında meydana gelen artışın nedeni, TTYME'nin alt ısıl değ erinin dizel yakıtından % 8.2-10.5 oranında daha düşük olması ve yanı sıra TTYME'nin yoğunluğunun dizel yakıtından yaklaşık % 5 daha yüksek olmasıdır. Bu durumda yanma odasına her çevrimde alınan yakıt miktarı hacimsel olarak aynı olsa da birim güç başına silindir içine gönderilen yakıt miktarı kütleli olarak artmaktadır. Karışımındaki TTYME oranı arttıkça özgül yakıt sarfiyatında da artış görülmektedir.

Katalizör tipi ve karışım oranları dikkate alınarak yapılan Taguchi deneysel tasarım yönteminde % 99 güven aralığına göre NaOH-1400 d/d-B10 deney setinin ÖYS açısından en uygun deney şartları olduğu görülmüştür.

Deneylerin yapıldığı tüm devirlerde hem KOH hemde NaOH katalizörü ile elde edilen TTYME karışımlarında efektif verimde standart dizel yakıtına göre azalma tespit edilmiştir. Efektif verimdeki azalma yüzdeleri yüksek devirlere doğru çıkıldıkça azalmaktadır. Efektif verimdeki düşmenin nedeni TTYME'nin dizel yakıttan daha düşük alt ısıl değ ere sahip olması ve buna bağlı olarak yakıt sarfiyatında meydana gelen artıştır.

TTYME kullanıldığında karışım oranı arttıkça NO_x emisyonlarında dizel yakıtta göre artış görülmüştür. NO_x emisyonlarındaki artış karışımdaki TTYME oranı arttıkça artmaktadır. Bunun nedeni ise yakıt içerisinde bulunan % 8-10.5 civarındaki oksijen varlığıdır. Motorun test edildiği tam yük şartlarında silindir içerisindeki hava miktarı azalmakta ve karışım zengine doğru kaymaktadır. Bu şartlarda yakıt içerisindeki TTYME oranının artışı daha fazla oksijenin reaksiyona girmesine neden olmaktadır. Bu durum NO_x emisyonlarının artmasına neden olmaktadır.

Motor NO_x emisyonlarının TTYME ile çalışması durumunda en düşük emisyonların gerçekleştiği çalışma şartları NaOH-1000 d/d-B10 olarak belirlenmiştir. Karışım oranları ve katalizör cinsinin etkisinin dikkate alındığı optimizasyon yönteminde NO_x emisyonu üzerinde karışım oranı kadar katalizör tipinde etkili olduğu görülmüştür.

KOH ve NaOH katalizörleri kullanılarak hazırlanan TTYME lerinde HC emisyonları tüm karışım oranlarında STD dizel yakıtın HC emisyonlarından düşük ölçülmüştür. Minimum HC emisyonları hem KOH hemde NaOH katalizörleriyle üretilen TTYME için % 100 karışım oranında gözlenmiştir. HC emisyonu için emisyon ölçüm cihazının belirsizlik değeri ± 12 ppm dir. Genel olarak gerek dizel yakıtıyla ölçülen HC değeri gerekse TTYME ile yapılan ölçüm sonuçlarının büyük bir kısmı belirsizlik sınırının içerisindeydir. Dolayısıyla ölçüm değerleri % 99 güven aralığına göre anlamsız bulunmuştur. HC emisyonlarını minimum yapan en iyi deneysel şartlar NaOH-2200 d/d-B100 şartlarında gözlenmiştir.

KOH ve NaOH katalizörleri kullanılarak hazırlanan metil esterlerin CO emisyon değerleri dizel yakıtla kıyaslandığında artan devir sayısı ve karışım oranlarıyla birlikte azalma göstermiştir. Bu durumun nedeni TTYME'nin dizel yakıtta göre oksijence zengin olmasıdır.

CO emisyonlarını minimum yapan en iyi deneysel şartlar NaOH-2200 d/d-B100 olarak bulunmuştur. En iyi şartlar dikkate alınarak yapılan doğrulama deneyi sonucu bulunan 20.0 S/N oranı % 99 güven aralığında yer almaktadır.

CO₂ emisyonlarında gözlemlenen değerlere bakıldığında kullanılan TTYME karışım oranlarıyla doğrudan ilişkili gözükmemektedir. Ancak genel olarak TTYME kullanıldığında CO₂ emisyonlarında düşme gözlenmiştir. CO₂ emisyonlarındaki değişkenliğin nedeni yoğunluğunun yüksekliği dolayısıyla çevrim başına dizel yakıtı göre daha fazla yakıt püskürtülmesi ve toplamda CO₂ emisyonlarının dizel yakıtı oranla yüksek karışım oranlarında (% 100) artmasına neden olmaktadır. Düşük karışım oranlarında ise yakıt içerisindeki oksijen içeriği nedeniyle CO₂ emisyonlarında azalmalara neden olduğu düşünülmektedir. Emisyonların bu kadar değişken olması sonucun etkilerini yorumlamayı zorlaştırmaktadır.

KOH ve NaOH katalizörlerinin kullanıldığı yakıt karışımlarında duman koyuluğu dizel yakıtı göre düşük bulunmuştur. Artan devir sayısı ve artan karışım oranlarıyla doğru orantılı olarak TTYME duman koyuluğu azalmıştır. Oksijenli bileşiklerin yapısındaki C-O arasındaki bağlar sayesinde karbonların duman oluşturmasına engel olmaktadır. Püskürtme zamanlaması ve TG süresi de duman oluşumunu doğrudan etkilemektedir [97,115,116]. Yüksek devirlerde HFK azalmasına bağlı olarak yakıtın oksidasyonu kötülebilir ve sonuçta dizel yakıtı için duman koyuluğu artar. Biyodizel içerisinde bulunan oksijen sayesinde yakıt zerreciklerinin oksidasyonu iyileştiği için dizel yakıtı göre egzozdaki duman koyuluğu azalmaktadır.

Duman emisyonlarını minimize eden en iyi deney NaOH-2200 d/d-B100 şartlarında gözlenmiştir.

Deneysel çalışmalar neticesinde elde edilen veriler dikkate alındığında yeni çalışmalara yol göstermesi açısından aşağıdaki öneriler yapılabilir:

1. Çalışmada, TT 0.4 mm çapa kadar öğütüldüğünde maksimum yağ eldesine ulaşılmıştır. Ancak, mevcut teknik imkânlarla daha düşük çapa inmek mümkün olamamıştır. TT'nun daha düşük çapta öğütülerek yeni araştırmaların yapılması önerilebilir. Böylece elde edilen yağ miktarları artırılabilir.

2. Yağ eldesinde çap küçülterek yağ eldesi artmakla birlikte elde edilen yağ içerisindeki askı halinde kalan unsu partikül miktarı da arttığından, filtreleme işlemi

önemli hale gelmektedir. Bu olumsuzluğun giderilmesinde yüksek RCF (Rölatif santrifüj kuvveti) özelliğine sahip santrifüj cihazının kullanılması gereklidir.

3. Kaynaklarda, yağ eldesi için solvent olarak n-hekzan kullanılması durumunda yağ miktarının arttığı ifade edilmektedir. Bu çalışmada da n-hekzan kullanılmıştır. Ancak, farklı solvent kullanımının TTY eldesi üzerine etkisi incelenebilir.

4. TTYME eldesinde ve kinematik viskozitenin EN 14214 standartlarına uygunluğu açısından katalizör cinsinin önemli olduğu görülmüştür. Özellikle ester eldesi esnasında NaOH katalizör kullanıldığında yüksek katalizör miktarlarında ester miktarının azaldığı, kinematik viskozitenin arttığı görülmüştür. Bunun en önemli nedeni, reaksiyon esnasında açığa çıkan suyun sabunlaşmaya neden olmasıdır. Bu nedenle gelecekte yapılacak çalışmalarda NaOH katalizör kullanıldığında yağ içerisindeki su miktarının ve serbest yağ asitliğinin hassas bir şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir.

5. NO_x emisyonları üzerinde karışım oranları yanında katalizör tipinin de önemli olduğu görülmüştür. Bu nedenle araştırmada kullanılmayan farklı katalizör tiplerinin NO_x emisyonları üzerine etkileri araştırılabilir.

6. Biyodizel üretim tesislerinin kesintisiz çalışabilmesi için gıda sektöründe kullanılan yağlar yerine TTY gibi yenilmeyen yağlardan biyodizel üretimi tercih edilmelidir.

Yapılan performans ve emisyon deneyleri ve yakıt analiz sonuçları çerçevesinde TTYME'nin dizel motorlarda yakıt olarak güvenle kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

Çevre, tarım ve enerji politikalarını destekleyen, dışa bağımlılığı azaltan, ekonomik fayda sağlayan ve özellikle TTY gibi yenilemez ya da atık yağlardan üretilen biyodizellerin ülke ekonomisine katkısı yüksek olacaktır. Biyodizel üretiminde önemli bir nokta olan yerel kaynakların yağ üretiminde kullanılması bütün bitkisinin ekim alanlarının artırılması ile ve atık materyal olan tohumlarının biyodizel amaçlı

yağ üretiminde kullanılması ile yerel kaynağımız değerlendirilmiş olacaktır. Bu sayede ülkemizde sınırlı sayıda ve düşük kapasitede üretim yapan firmaların sözleşmeli tarımla hammadde ihtiyaçları karşılanacak ve sürekli üretime geçebileceklerdir. Biyodizel üretiminin devlet tarafından desteklenmesi üretimin sürdürülebilir olması açısından önemlidir.

Özellikle büyük şehirlerdeki toplu taşıma araçlarında, tarım sektöründe seraların ısıtılmasında ve traktörlerde, deniz ulaşımında, doğal dengeyi koruyan ormanlık alanlar ile kapalı su havzalarının bulunduğu alanlarda fosil yakıt yerine biyodizel kullanımı oldukça önemli ve hayatidir.

Avrupa Birliği ülkeleri başta olmak üzere pek çok ülke, alternatif yenilenebilir kaynakları oluşturma ve kullanma kapsamını da çevreyi korumaya yönelik çeşitli uluslararası antlaşmaları kabul etmiş ve verimli ulusal enerji politikaları ve düzenlemeleri oluşturmuşlardır. Avrupa Birliğine girme yolunda önemli çalışmalar yapan ülkemizde de Avrupa Birliğinin dizel yakıtta 2009 yılında % 5, 2010 yılında % 5.75 oranında biyodizel karıştırma zorunluluğu getirmesi (2020 de % 20, 2030 da % 30 olması planlanmaktadır) göz önünde tutularak doğru tarım politikaları ve stratejiler geliştirerek yeterli biyodizel hammaddelerini üretebilecek seviyeye gelmelidir. Biyodizel kullanımı emisyon değerlerini düşürdüğü için aynı zamanda Kyoto Protokolüne imza atarak küresel ısınma sorununa çözüm getirme aşamasında taahhütleri bulunan ülkemiz açısından önemli bir gerekliliktir. Bu yönüyle de yenilemez ve atık yağlardan biyodizel eldesi ön plana çıkmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] ULUSOY, Y., ALİBAŞ, K., Dizel Motorlarda Biyodizel Kullanımının Teknik ve Ekonomik Yönden İncelenmesi, Uludağ Üniv Ziraat Fakültesi, (16):37-50, 2002.
- [2] ACAROĞLU, M., “Alternatif Enerji Kaynakları”, Atlas Yayın Dağıtım. İstanbul, 2003.
- [3] National Geographic Dergisi (Türkiye). Biyoyakıt, Ekim 2007.
- [4] ERGENEMAN, M., ARSLAN, H., MUTLU, M., Taşıt Egzozundan Kaynaklanan Kirleticiler. Birsen Yayınevi, İstanbul, 1998.
- [5] BORAT, O., BALCI, M., SÜRMEAN, A., “İçten Yanmalı Motorlar”, Cilt 1, T.E.V. Yayını, Ankara, 1992.
- [6] ALTUN, Ş., ÖNER, C., Susam Yağının Alternatif Yakıt Olarak Dizel Motor Performansı ve Motor Elemanları Üzerindeki Etkileri, Teknoloji.8(3):229-236, 2005;
- [7] USTA, N., Use of Tobacco Seed Oil Methyl Ester In a Turbocharged İndirect Diesel Engine .Biomass and Bioenergy, 2004.
- [8] AFACAN, T., “Enerji Güvenliği, Enerji Tarımı, Küresel Isınma Açısından Biyoyakıtlar Biyodizel, Biyogaz, Biyoetanol, 4. Yeni ve Yenilenebilir Enerji Kaynaklar 3 Sempozyumu, TMMOB Makine Mühendisleri Odası, Kayseri şubesi 23-24 Kasım 2007, 93-99.
- [9] ÇANAKÇI, M., Production of Biodiesel from Feedstocks with High Free Fatty Acids and its Effect on Diesel Engine Performance and Emissions, Ph.D. Dissertation, Iowa State University .2001.
- [10] KAYAHAN, M., Yağ kimyası..ODTÜ Yayıncılık., 2003.
- [11] KARACA, E., AYTAÇ, S., Yağ Bitkilerinde Yağ Asitleri Kompozisyonu Üzerine Etki Eden Faktörler, OMÜ Zir.Fak.Dergisi, 22(1):123-131, 2007.
- [12] NAS. S., GÖKALP, Y.H., ÜNSAL, M., Bitkisel Yağ Teknolojisi, Yayın No:322, Pamukkale Üniversitesi Mimarlık Fakültesi Matbaası, 2001.

- [13] GÜMÜŞKESEN, A., Bitkisel Yağ Teknolojisi, Bitkisel Yağ Sanayicileri Derneği, Yayın No:5, 1999.
- [14] SAMANCI, B., ÖZKAYNAK, E., Effects of Planting Date on Seed Yield oil Content and Fatty Acid Composition of Safflower Cultivars Grown in the Mediterranean Region of Turkey.J.Agronomy. Crop Science, 189:59-360,2003.
- [15] PRITCHARD, F.M., EAGLE, H.A., NORTON, R.M., SALISBURY, P.A., NİCOLAS, M., Environmental Effects on Seed Composition of Victorian Canola. Australian Journal of Experimental Agriculture;40(5):679-685,2006.
- [16] ALPASLAN, M., GÜNDÜZ, H., The Effects of Growing Conditions on Oil Content Fatty Acid Composition and Tocopherol Content of some Sunflower Varieties Produced in Turkey.Food;44(6):431-437,2000.
- [17] BAYDAR, H., TURGUT, İ., Yağlı Tohumlu Bitkilerde Yağ Asitleri Kompozisyonunun Bazı Morfolojik ve Fizyolojik Özelliklere ve Ekolojik Bölgelere Göre Değişimi.Tr.J. of Agriculture and Forestry;23(1):81-86,1999.
- [18] UPPSTROM, B., Brassica Oil Seeds Production and Utilization.CAB İnternational Cambridge.1 Seed Chemistry;217-242,1995.
- [19] GREEN, A.G., MARSHALL, D.R., Variation for Oil Quality in Linseed.Australian Journal of Agricultural Research;32(4):599-607,1981.
- [20] CAZZATO, E., BORAZİO, L., CORLETO, A., Grain Yield Oil Content and Earliness of Flowering of Hybrids and Open Pollinated Safflower in Southern Italy.V.International Safflower Conference,Nort Dokota:185-189,2001.
- [21] BAYDAR, H., ERBAŞ, S., Influence of Seed Development and Seed Position on oil , Fatty Acids and Total Tocopherol Ccontents in Sunflower .Tr.J.of Agriculture and Forestry;29:179-186,2005.
- [22] TURGUT, İ., BAYDAR, H., MARQRD, R., Susam Yağ ve Yağ Asitlerinin Morfogenetik ve Ontogeneti Varyabilitesi.Tr.J.of Agriculture and Forestry;20:459-462,1996.
- [23] KAYAHAN, M., Yağlı Tohumlardan Ham Yağ Üretim Teknolojisi.TMMOB Gıda Mühendisleri Odası Kitapları Serisi :7,2007.
- [24] HOFFMANN, G., The Chemistry and Technology of Edible oil and Fats and Their High Fat Products.Academic Press,Harcourt Brace Jovanovich Publishers.1989.
- [25] GUNSTONE, F.D., Vegetable Oils in Food Technology Composition, Properties and Uses.CRC press LLC ,Boca Raton,USA,2002.
- [26] RAYNİE, D.E., Modern Extraction Techniques.Anal.Chem;76:4659-4664,2004.

- [27] McHUGH, M.A., KRUKONIS, V.J., Super Critical Fluid Extraction .Butterworths Boston/USA,1986.
- [28] DİNÇER, S., ACARALI, B., UZUN, N., DENİZ, S., Üzüm Çekirdeğinin Süperkritik Karbondioksit Ekstraksiyonu,Araştırma Makalesi,Sigma Dergisi;25(2),2007.
- [29] PALA, M., SAYGI, B., Süper Kritik Akışkanlarla Ekstraksiyon ve Gıda Sanayiinde Kullanım Alanları.Gıda Sanayii;5:9-14,1988.
- [30] CHESTER, T.L., PINKSTON, J.D., RAYNIE, D.E., Supercritical fluid chromatography and extraction .Anal .Chem;70:301-319,1998.
- [31] WILLIAM, D.F., Extraction with Supercritical Gases.Chemical Engineering Science;36(11):1769-1788,1981.
- [32] AKGÜN, N., AKGÜN, M., Extraction of Grape Seed by Supercritical Carbondioksit .Journal of Engineering and National Science.;4,1032-1038,2006.
- [33] BHUPESH, C.R., MOTONOBU, G., TSUTOMU, H., Temperature and Pressure Effects on Supercritical CO₂ Extraction of Tomato Seed Oil.International Journal of Food Science & Technology;31(2):137-141,1996.
- [34] JIMENEZ, R., Ultrasound-Assisted Extraction.Anal Chim Acta;(502):75,2004.
- [35] TOMA, M., VINATORU, M., PANIWNKY, L., MASON, T-J., Ultrasonic Extraction.Ultrason.Sonochem,82:195,2002.
- [36] WALQUIST, M., Food and Nutrition .Allen&Unwin,Sydney,1997.
- [37] STANIŠAVLJEVIĆ, I., LAZIĆ, M L., VELJKOVIĆ, V.B., Ultrasonic Extraction of Oil from Tobacco (Nicotiana tabacum L.) seeds.Science Direct,2006.
- [38] PORDESIMO, L., WEISS, J., Ultrasound-assisted Extraction of Oil from Soybeans.Colloidal and Interfacial Food Science Laboratory University of Tennessee,2002.
- [39] GANZLER, K., SALGO, A., Microwave –Extraction a New Method Superseding Traditional Soxhlet Extraction.Lepensm Unters Forsch;184:274-276,1987.
- [40] LETELLIER, M., BUDZINSKI, H., Microwave Assisted Extraction of Organic Compounds.Analisis,27:259-270,1999.
- [41] WALTER, P.J., LUSNAK, G.P., KINGSTON, S., A Comparison of Microwave Extraction Solvent Systems.13th Annual Waste Testing & Quality Assurance Symposium,1997.
- [42] JACQUELINE, D., BELANGER, M.R., Microwave Assisted Process.OCETA Environmental Technology. Head Science, MAP Division,2001.

- [43] WOLF, W.A., Aromatic or Oriental Tobaccos. Duke University Press, North Carolina, 1962.
- [44] ESHETU, B., Nicotiana Tabacum L. Seed Oil. Essential Oil Research Center, 2000.
- [45] GARNER, W.W., The Production of Tobacco. New York-Blakiston Company, Toronto, 1951.
- [46] GIANNELOS, P.N., ZANNIKOS, F., STOURNAS, S., LOÏS, E., ANASTAPOULOS, G., Tobacco Seed Oil as an Alternative Diesel Fuel: Physical and Chemical Properties. Industrial Crops and Products; 16:1-9, 2002.
- [47] AKEHURST, B.C., Tobacco. Longman Inc New York. Second Edition, London and New York, 1981.
- [48] ALTIN, R., ÇETİNKAYA, S., YÜCESU, H.S., The Potential of Using Vegetable Oil Fuels as Fuel for Diesel Engines, Energy Conversion and Management; 42:529-538, 2001.
- [49] WİDYAN, I., SHYOUKH, A.O., Experimental Evaluation of the Transesterification of Waste Palm oil into Biodiesel, Bioresource Technology; 85:253-256, 2002.
- [50] AGARWAL, A.K., DAS, L.M., Biodiesel Development and Characterization For use as Fuel in Compression Ignition Engines, Transactions of the ASME; 123:440-447, 2000.
- [51] KARAOSMANOĞLU, F., Türkiye için Çevre Dostu-Yenilenebilir Bir Yakıt Adayı: Biyomotorin. Ekojenerasyon dünyası-Kojenerasyon dergisi; 10:50-56, 2002.
- [52] HOFMAN, V., SOLSENG, E., Biodiesel Fuel Use in an Unmodified Diesel Engine. An ASAE/CSAE Meeting Presentation, Paper No: MBSK 02-109, 2002.
- [53] ALPTEKİN, E., ÇANAKÇI, M., Biyodizel ve Türkiyedeki Durumu, Mühendis ve Makine; 47(561), 2003.
- [54] KARAOSMANOĞLU, F., KURT, G., ÖZAKTAŞ, T., Long Term CI Engine test of Sunflower oil, Renewable Energy; (19):219-221, 2000.
- [55] LANG, X., DALAI, A.K., BAKHSHI, N.N., REANEY, M.J., HERTZ, P.B., Preparation and Characterization of Bio-diesels from Various Bio-oils, Bioresource Technology; 80:53-62, 2001.
- [56] ZHANG, Y., DUBE, M.A., MCLEAN, D.D., KATES, M., Biodiesel Production From Waste Cooking oil: 1. Process Design and Technological Assessment, Bioresource Technology.; 89(1):1-16, 2003.

- [57] GONZALEZ, E., GOMEZ, M.E., HOWARD-HILDIGE, R., LEAHY, J.J., O'REILLY, T., SUPPLE, B., MALONE, M., Emission and Performance Characteristics of a 2 Litre Toyota Diesel van Operating on Esterified Waste Cooking oil and Mineral Diesel Fuel. *Environ Monitor Assessment*;65:13–20,2000.
- [58] TOMASEVIĆ, A.V., SILER-MARINKOVIĆ, S.S., Methanolysis of Used Frying Oil, *Fuel Processing Technology*;81(1):1-6,2003.
- [59] PRAMANİK, K., Properties and use of *Jatropha Curcas* oil and Diesel Fuel Blends in Compression Ignition Engine, *Renewable Energy*;28:239-248,2003.
- [60] DORADO, M.P., ARNAL, J.M., GOMEZ, J., GIL, A., LOPEZ, F.J., The Effect of a Waste Vegetable oil Blend With Diesel Fuel on Engine Performance *Transactions of the ASAE*;45 (3):519-523,2002.
- [61] YU, C., BARI, W., AMEEN, A., A Comparison of Combustion Characteristics of Waste Cooking oil With diesel as fuel in a Direct Injection Diesel Engine, *Proc. Instn. Mech. Engrs. Part D: J Automobile Engineering*; (216):237-243,2002.
- [62] SRIVASTAVA, A., PRASAD, R., Triglycerides-based Diesel Fuels .*Renewable and Sustainable Energy Reviews*;4,2000.
- [63] MUNIYAPPA, P.R., BRAMMER, S.C., NOUREDDINI, H., Improved Conversion of Plant Oils and Animal Fats into Biodiesel and Co-product. *Bioresource Technol*;56:19-24,1996.
- [64] GOERING, C-., SCHROCK, M.D., KAUFMAN, K.R., HANNA, M.A., HARIS, F.D., and MARLEY, S.J., "Evaluation of Vegetable Oil Fuels in Engines". *ASAE paper 87:1586*,1987.
- [65] WILLIAMSON, A.M., BADR, O., Assessing the Viability of Using Rape Methyl Ester (RME) as an Alternative to Mineral Diesel Fuel for Powering Road Vehicles in the UK. *Applied Energy*;59(2-3):187-214,1998.
- [66] DEMİRBAŞ. A., Biodiesel From Vegetable Oils via Transesterification in Supercritical Methanol, *Energy Conversion and Management*,43: 2349-2356,2002.
- [67] DEMİRBAŞ, A., "Biodiesel Fuels From Vegetable Oils Via Catalytic and Non-catalytic Supercritical Alcohol Transesterifications and Other Methods a Survey". *Energy Conversion and Management*, Vol 44, Pages 2093-2109,2003.
- [68] OĞUZ, H., ÖĞÜT, H., "Bitkisel Kökenli Yağların Tarım Traktörlerinde Kullanım İmkanları" *Selçuk-Teknik Online Dergisi*, ISSN 1302-6178,2002.
- [69] SCHUCHARDTA, U., SERCHELÌA, R., VARGAS, R.M., Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *J Brazil Chem Soc.*;9:199–210,1998.

- [70] AGARWAL, A.K., Biofuels (alcohols and biodiesel) Applications as Fuels for Internal Combustion Engines Progress in Energy and Combustion Science;33:233–271,2007.
- [71] ÇİLDİR, O., ÇANAKÇI, M., Çeşitli Bitkisel Yağlardan Biyodizel Üretiminde Katalizör ve Alkol Miktarının Yakıt Özellikleri Üzerine Etkisinin İncelenmesi, Gazi Üniv.Müh.Mim.Fak.Der;21(2):367-372,2006.
- [72] ŞANLI, H., Farklı Alkol ve Katalizör Kullanımının Biyodizel Üretimindeki Etkileri, Yüksek Lisans Tezi,Kocaeli Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü,Kocaeli,2005.
- [73] VELLGUTH, G., Performance of Vegetable Oils and Their Monoesters as Fuels for Diesel Engines.,SAE No:831358,1983.
- [74] AL-WİDYAN, M.I., AL-SHYOUKH, A.O., Experimental Evaluation of the Transesterification of Waste Palm oil into Biodiesel, Bioresource Technology.;85:253–256,2002.
- [75] ÇANAKÇI, M., VAN GERPEN, J., Biodiesel Production From Oils and Fats With High Free Faty Acids . Transactions of the ASAE,44(6):1429-1436,2001.
- [76] FREEDMAN, B., PRYDE, E-H., MOUNTS, T-L., Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils. JAOCS;61:1638–43,1984.
- [77] KAŞİFOĞLU, S., GÜMÜŞ, M., ŞENER, K., BİNARK, A.K., Biyodizel Üretiminde Kayısı Çekirdeği Yağı İçin Transesterifikasyon Parametrelerinin Optimizasyonu 9.Yanma Sempozyumu,2006.
- [78] KALLİGEROS, S., ZANNİKOS, F., STOURNAS, S., LOİS, E., ANASTAPOULOS, G., TEAS, C-H., SAKELLAROPOULOS, F., An Investigation of Using Biodiesel/marine Diesel Blends on the Performance of a Stationary Diesel Engine. Biomass and Bioenergy;24 (2):141-149,2003.
- [79] MA, F., HANNA, M.A., Biodiesel Production: a Review. Bioresour Technol.;70:1–15,1999.
- [80] VELJKOVIĆ, V.B., LAKIĆEVIĆ, S.H., STAMENKOVIĆ, O.S., TODOROVIĆ, Z.B., LAZİC, M.L., Biodiesel Production from Tobacco (Nicotiana tabacum L.) Seed Oil with a High Content of Free Fatty Acids, Fuel.;85:2671–2675,2006.
- [81] ZHANG, Y., VAN GERPAN, J.H., Combustion Analysis of Esters of Soyabean Oil in a Diesel Engine.,SAE, No: 960765,1996.
- [82] MCDONALD, J.F., PURCELL, D.L., MCCLURE, B.T., KITTELSON, D.B., Emission characteristics of Soy methyl ester fuels in an IDI compression ignition engine.,SAE No: 950400,1995.

- [83] SENATORE, A., CARDONE, M., ROCCO, V., PRATI, M.V., A Comparative Analysis of Combustion Process in D.I. Diesel Engine Fueled with Biodiesel and Diesel Fuel.,SAE No: 2000-01-0691,2000.
- [84] SELIM, M.Y.E., RADWAN, M.S., ELFEKY, S.M.S., Combustion of Jojoba Methyl Ester in an Indirect Injection Diesel Engine. *Renewable Energy*;28:1401–20,2003.
- [85] SINHA, S., AGARWAL, A.K., Combustion Characteristic of Rice Bran Oil Derived Biodiesel in a Transportation Diesel Engine, SAE paper no;26:356,2005.
- [86] KASTNER, L.J., “The Airbox Method of Measuring Air Consumption”, *proc. IMichE*,157,1947.
- [87] DLINT, M., MARTYR, N.A., “Engine Testing Theory and Practice”, Butterworth, Heinemann, 1995.
- [88] DORADO, M.P., BALLESTEROS, E., ARNAL, J.M., GOMEZ, J., LOPEZ, F.J., Exhaust Emissions from a Diesel Engine Fueled with Transesterified Waste Olive Oil, *Fuel*;82:1311-1315,2003.
- [89] MASJUKI, H., ABDULMUIN, M.Z., SII, H.S., Investigations on Preheated Palm oil Methyl esters in the Diesel Engine. *Proc.IMEchE, A, J Power Energy*:131–8,1996.
- [90] SCHOLL, K.W., SORENSON, S.C., Combustion of Soyabean Oil Methyl ester in a Direct Injection Diesel Engine., SAE paper no. 930934,1983.
- [91] ALTIN, R., ÇETINKAYA, S., YÜCESU, H.S., The Potential of Using Vegetable oil Fuels as Fuel for Diesel Engines. *Energy Convers Manage*;42:529–38,2001.
- [92] MURAYAMA, T., FUJIWARA, Y., NOTO, T., Evaluating Waste Vegetable Oil as a Diesel fuel. *IMEchE*:141–8,2000.
- [93] AGARWAL, A.K., Vegetable Oil Versus Diesel Fuel: Development and use of Biodiesel in a Compression Ignition Engine. *TERI Inform Dig Energy*;8(3):191–204,1998.
- [94] OĞUZ, H., Tarım Kesiminde Yaygın Olarak Kullanılan Dizel Motorlarında Fındık Yağı Biyodizelinin Yakıt Olarak Kullanım İmkanlarının İncelenmesi.Doktora Tezi ,S.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya,2004.
- [95] ALPGİRAY, B., GÜRHAN, R., Kanola Yağının Dizel Motorun Performansına ve Emisyon Karakteristiklerine Etkilerinin Belirlenmesi.A.Ü.Z.F Tarım Bilimleri Dergisi;13(3):231-239,2007.
- [96] USTA, N., An Experimental Study on Performance and Exhaust Emissions of a Diesel Engine Fuelled with Tobacco Seed Oil Methyl Ester.*Energy Conversion and Management*;46:2373-2386,2005.

- [97] YAMIK, H., Dizel Motorlarında Alternative Yakıt Olarak Yağ Esterlerinin Kullanılma İmkanlarının Araştırılması. Doktora tezi.Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,2002.
- [98] ERGENEMAN, M., ÖZAKTAŞ, T.,CİGİZOĞLU, K.B., KARAOSMANOĞLU, F., ARSLAN, E., Effect of some Turkish Vegetable Oil–Diesel Fuel Blends on Exhaust Emissions.Energy Sources;19(8):879–885,1997.
- [99] MARSHALL, W., SCHUMACHER, L.G., HOWELL, S., Engine Exhaust Emissions Evaluation of a Cummins 110e when Fueled with a Biodiesel Blend.SAE Paper No.952363, Warrendale, PA, 1995.
- [100] MONYEM, A., VAN GERPEN, J.H., The Effect of Biodiesel Oxidation on Engine Performance and Emissions.Biomass and Bioenergy;20:317–25,2001.
- [101] KALAM, M.A., HUSNAWAN, M., MASJUKI, H.H., Exhaust Emission and Combustion Evaluation of Coconut Oil-powered İndirect İnjection Diesel Engine.Renewable Energy;28:2405–15,2003.
- [102] CHANG, D.Y.Z., VAN GERPEN, J.H., Fuel Properties and Engine Performance for Biodiesel Prepared from Modified Feedstocks. Society of Automotive Engineers Paper No.971684, Warrendale, PA, 1997.
- [103] PARLAK, A., Aşırı Doldurmalı Seramik Kaplı Bir Dizel Motorunda Optimum Püskürtme Avansı ve Sıkıştırma Oranının Deneysel Olarak İncelenmesi”, SAÜ, FBE, Doktora Tezi, 2000.
- [104] NETER, S., ‘Applied Statistics,Allyn and Bacon Inc., 3th edition, London,1990.
- [105] PATEL, J.A., PATEL, B.K., Production Potential and Quality Aspects of Tobacco Seed Oil.Tobacco Research;24:44-49,1998.
- [106] TOMASEVİC, A.V., SİLER-MARİNKOVİCS, S., Methanolysis of Used Frying Oil, Fuel Processing Technology, 81 (1):1-6,2003.
- [107] MUKHTAR, A., ULLAH, H., MUKHTAR, H., Extraction and Characterization of Tobacco Seed Oil.Asian Journal of Chemistry;18(1):20-24,2007.
- [108] YAZICIOĞLU, T., KARAALI, A., Türk Bitkisel Yağlarının Yağ asitleri Bileşimleri. TUBİTAK-MAM.Proje No.05017782023,Sh:50.
- [109] LEBLANC, G., A review of EPA Sample Preparation Techniques for Organic Compound .Analysis of Liquid and Solid Samples.LCGC.;19(11):1120-1130,2001.
- [110] AKYARLI, A., Biyodizel Yakıtın Uluslararası Standartlarda Üretimi.Biyoenjerji Sempozyumu,İzmir,2004.
- [111] USTA, N., CAN, Ö., ÖZTÜRK, E., Alternatif Dizel Motor Yakıtı Olarak Biyodizel ve Etanolün Karşılaştırılması, Pamukkale Üniversitesi Müh. Fak. Müh.Bilimleri Dergisi;11:325-334,2005.

- [112] HALLMAN, J.P. "Experimental Methods for Engineers", Mc Graw Hill, New York, 1989.
- [113] KAPSIZ, M., "Bir Buji Ateşlemeli Motorda Segman Üst Boşluklarından Kaynaklanan HC Emisyonlarının Azaltılması", SAÜ. FBE, Yüksek Lisans Tezi, 2004.
- [114] ULUSOY, Y., ALIBAŞ, K., Dizel Motorlarında Biyodizel Kullanımının Teknik ve Ekonomik Olarak İncelenmesi, Uludağ Üniversitesi Ziraat Fakültesi Dergisi;16:37-50,2002.
- [115] NWAFOR, O.M.I, RICE, G., OGBONNA, I., Effect of Advanced Injection Timing on the Performance of Rapeseed Oil in Diesel Engines. Renewable Energ.;21: 433-444,2000.
- [116] WENTWORTH, J.T., Combustion Science and Technology;4:97,1971.
- [117] TAT, M.E., VAN GERPEN, J.H., SOYLU, S., ÇANAKÇI, M., MONYEM, A., WORMLEY, S., The Speed of Sound and İsonotropic Bulk Modulus of Biodiesel at 21 C from Atmospheric Pressure to 35 MPa,JAOCs;77:286-289,2000.
- [118] MONYEM, A., VAN GERPEN, J.H., ÇANAKÇI, M., The Effect of Timing and Oxidation on Emissions from Biodiesel-Fueled Engines.Trans ASAE;44(1):35-42, 2001.
- [119] SZYBİST, J.P., BOEHMAN, A.L., Behaviour of a Diesel Injection System with Biodiesel Fuel.SAE paper 2003-01-1039,2003.

ÖZGEÇMİŞ

Hülya Karabaş, 25.09.1970 de Çorlu'da doğdu. İlk, orta ve lise eğitimini Polatlı'da tamamladı. 1987 yılında Polatlı lisesinden mezun oldu. 1988 yılında başladığı Ankara Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarım Makinaları Anabilim dalından 1992 yılında mezun oldu. 1994 yılında A.Ü Fen Bilimleri Enstitüsünde İngilizce hazırlık okudu. 1997 yılında A.Ü Ziraat Fakültesi Tarım Makinaları Anabilim dalında Yüksek Lisansa başladı ve 2000 yılında Yüksek Lisansı tamamladı. 1997 yılından beri SA.Ü Akyazı MYO Peyzaj Programında Öğretim Görevlisi olarak görev yapmaktadır.