

T.C.
ERCIYES ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ
KOORDİNASYON BİRİMİ



**BİYODİZEL YAKITLI CI MOTORUN YANMA ve EMİSYONLARININ
KARAKTERİSTİĞİ MOTOR PERFORMANSI,
KATKI MADDELERİNİN FİZİKSEL ve KİMYASAL ÖZELLİKLERİ
ÜZERİNE ETKİLERİ**

Proje No: FOA-2015-5817

Proje Türü
Öncelikli Alan Araştırma Projesi (ÖNAP)

SONUÇ RAPORU

Proje Yürütücüsü:
Prof. Dr. Sebahattin ÜNALAN
Mühendislik Fakültesi/Makine Mühendisliği Bölümü

Araştırmacılar:

- Yrd.Doç.Dr. Abdulazız I.A. MOHAMED ATABANI**
(Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü)
- Yrd. Doç. Dr. İlker ÖRS**
(Aksaray Üniversitesi, Teknik Bilimler MYO Motorlu Araçlar ve Ulaş. Tekn. Bölümü)
- Arş. Gör. Selçuk SARIKOÇ**
(Erciyes Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü)
- Yrd. Doç. Dr. Şükran EFE**
(Bayburt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü)
- Yrd. Doç. Dr. Hazır Farouk Abdelraheem Elhaj**
(Sudan University of Science and Technology(SUST) Khartoum, Sudan)
- Yrd.Doç.Dr. SHAUN CHAN**
(The University of New South Wales, Fundamental Combustion and Energy Research Laboratory. School of Mechanical and Manufacturing Engineering. Faculty of Engineering)
- Doç.Dr. UMER RASHİD**
(Universiti Putra Malaysia, Material Processing and Technology Laboratory, Institute of Advanced Technology)
- Yrd. Doç. Dr. Meisam Tabatabaei**
(Agricultural Biotechnology Research Institute of Iran (ABRII) Microbial Biotechnology and Biosafety Department)

Mart 2017

KAYSERİ

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Erciyes Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından **FOA-2015-5817** kodlu proje ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET	1
ABSTRACT	1
1. GİRİŞ	2
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
3. GEREÇ VE YÖNTEM	8
4. BULGULAR	23
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	36
6. KAYNAKLAR	38

ÖZET

Bu projede, atık kızartma yağlarından biyodizel üretilmiş ve üretilen bu biyodizele metal bazlı nano parçacık olan titanyum dioksit (TiO_2) ve oksijen içerikli alkol türevi olan n-bütanol ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) gibi yakıt katkı maddeleri çeşitli oran ve miktarlarda eklenerek yakıt karışımları oluşturulmuştur. Üretilen bu yakıt karışımlarının yoğunluk, akma noktası, bulutlanma noktası, soğuk filtre tıkanma noktası, parlama noktası, kinematik viskozitesi, kalorifik değeri gibi termo-fiziksel özellikleri belirlenerek tek silindirli bir dizel motorda tork, güç, yakıt tüketimi ve verim parametreleri ile yanma analizi incelenmiştir. Ayrıca, yakıt karışımlarının CO, CO_2 , HC, NO ve duman koyuluğu emisyonları üzerine etkileri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, bu projeden üretilen biyodizel ve katkılı yakıt karışımları dizel motorlarda belirli oranlarda karışım olarak kullanılabileceği ve katkı malzemelerinin yakıtın termo-fiziksel özellikleriyle birlikte yakıtın yanma karakteristiği, motor performansı ve emisyon değerlerini iyileştirdiği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Biyodizel yakıt karışımları, yakıt katkı malzemeleri (TiO_2 ve n-bütanol), dizel motor, performans ve emisyon testi.

ABSTRACT

In this project, biodiesel is produced from waste cooking oil, and this produced biodiesel is mixed with various ratios and quantities fuel additives such as titanium dioxide (TiO_2) a metal-based nano particle and an oxygen-containing n-butanol ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) derivated from alcohol. The thermo-physical properties such as density, pour point, cloud point, cold filter clogging point, flash point, kinematic viscosity and calorific value of these fuel mixtures were determined and combustion analysis with single cylinder in a diesel engine were investigated such as torque, power, fuel consumption and efficiency parameters. In addition, the effects of fuel blends were examined on CO, CO_2 , HC, NO and smoke emissions. The results show that produced biodiesel from in this project and additive fuel blends can be used as a blend in diesel engines at certain proportion and that the additive materials improve the thermo-physical properties of the fuel together with the fuel combustion characteristics, engine performance and emission values.

Key Words: Biodiesel fuel blends, fuel additives (TiO_2 and n-bütanol), diesel engine, performance and emission testing.

1. GİRİŞ

Günümüz şartlarında fosil kökenli yakıtlar, enerji ihtiyacının %80'nini sağlamaktadır, bunun yanında ulaştırma sektöründe de %58'lik bir paya sahiptirler [1]. Bu fosil yakıt kaynakları ve petrol rezervleri hızla tükenmekte ve atmosfere olan olumsuz etkileri artmaktadır. Bu gazlar, başta buzulların geri çekilmesi, biyoçeşitlilik kaybı, iklim değişikliği, deniz seviyesinin yükselmesi gibi çevresel yönden birçok olumsuz etkiye neden olmaktadır [2]. Fosil yakıtlara olan talebin artması ham petrol fiyatlarının artmasına neden olarak küresel ekonomik faaliyeti de olumsuz etkilemektedir. Modern dünya, hem sanayileşme hem de motorlu taşıtlarla hızla ilerlemektedir ve bu ilerleme öngörülemeyen yakıt talebinin de ana nedenidir. Küresel enerji araştırma konuları arasında yenilenebilir enerji kaynakları, 2000 yılından bu yana patent oranlarının hızla büyümesi ve teknolojik araştırma alanına getirdiği önemli gelişmelerden dolayı diğer enerji teknolojilerini geride bırakmıştır[3]. Biyoyakıtlar, hem yenilenebilir ve sürdürülebilir olmaları hem de çevreye daha az zarar veriyor olmaları nedeniyle en önemli alternatif enerji kaynaklarıdır.

Biyoyakıtlar, biyolojik kütlenin kimyasal ve kompleks doğasına göre birinci, ikinci ve üçüncü olmak üzere üç kuşak halinde sınıflandırılır. İlk jenerasyon biyoyakıtlar, hasat bitkilerinden üretilen biyodizel ve bitkisel yağlardır. Tarımsal yan ürünlerden ve büyüme için verimli topraklara ihtiyaç duyan enerji bitkilerinden üretilen biyoetanol ve biyohidrojen ikinci nesil biyoyakıtlar olarak sınıflandırılmıştır. Deniz kaynakları, deniz yosunları ve siyanobakteriler; biyogaz, biyoetanol ve biyobünaol gibi üçüncü nesil yakıtların üretilmesi için çok cazip kaynaklardır. Çünkü öngörülebilir bir süreçte bol miktarda çoğalabilirler ve büyümek için arazi gerektirmezler [4],[5].

Biyoyakıtlar, karayolu taşımacılığında kullanılan hem benzinin hem de dizel yakıtının yerini kolaylıkla alabilirler. Biyoalkoller (biyoetanol, biyobutanol) ve biyogazlar (biyohidrojen, metan) benzinin yerine kullanılabilecek ideal alternatif yakıtlardır. Biyodizel ise dizel motorlarında kullanılabilecek en uygun biyoyakıt olarak göze çarpmaktadır.

Dizel motorlarda alternatif yakıt olarak kullanılabilen biyodizel; kolza, soya, pongamya, jatrofa, hardal, jojoba, keten, ayçiçeği, palmye, hindistan cevizi, kendir ve atık bitkisel yağ vb. gibi birçok bitkisel yağdan üretilbildiği gibi don yağı, sarı yağ, tavuk yağı ve omega-3 üretiminden artan balık yağı gibi hayvansal yağlardan da üretilmektedir [6].

Biyodizel, yakıt özellikleri bakımından dizel yakıtı ile benzer özelliklere sahip olsa da, bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri incelendiğinde; yoğunluk, viskozite, akma ve donma noktası gibi

bazı olumsuz akış ve soğuk akış özelliklerine sahiptir. Biyodizelin bu dezavantajlarını iyileştirebilmek için kullanılan yöntemlerden birisi, yakıt içerisine alkol ilavesidir. Alkoller daha düşük akış ve soğuk akış özelliklerine sahiptirler. Bu çalışma için kullanılacak alkol olarak bütanol tercih edilmiştir.

Günümüzde bütanol çoğunlukla petrolden, petrokimyasal işlemlerle elde edilmektedir. Ancak, günümüzde hızla gelişen biyokütle teknolojisi sayesinde fermantasyon yöntemi gibi biyolojik yöntemlerle de üretilmektedir [7]. Dizel ve biyodizel ile karıştırılması bakımından bütanolün etanola göre bazı avantajları vardır. Bütanolün ısı enerjisinin yüksek olması, dizel yakıtı türevleri ile karışa bilirliliğinin daha iyi olması, bütanolün sudaki çözünürlüğünün daha az olması gibi önemli avantajlar söylenebilir [8].

Biyodizelin bir diğer dezavantajı, ısı değerin düşük olması nedeni ile motor performans değerlerini olumsuz yönde etkilemesidir. Akış ve soğuk akış özelliklerini iyileştirmek için kullanılan bütanolünde ısı değerin dizel yakıtına göre düşük olması karışım yakıtının motor performansının daha da kötüleşmesine sebep olacaktır. Bu sebeple, hem emisyonların iyileşmesi hem de yüksek motor performansı için yakıtlara mangan, demir, titanyum, bakır ve magnezyum vb. gibi bazı metal bazlı katkıları ilave edilmektedir.

Bu çalışmada, birçok ülke tarafından imha edilmesi büyük bir sorun olan atık yemeklik yağ, transesterifikasyon yöntemi ile bir dizel yakıtı olan biyodizele dönüştürülmüştür. Biyodizelin dezavantajı olan akış ve soğuk akış özelliklerini iyileştirebilmek için yakıtı bütanol ilave edilmiştir. Hem biyodizel hem de bütanol düşük ısı enerjisine sahip olduğundan motor performansını düşüreceği için karışım yakıtına TiO_2 ilave edilmiştir. Tüm bu yakıtlar, tek silindirli, direk püskürtmeli bir dizel motorunda kullanılmış, motor performansı, yanma karakteristikleri ve egzoz emisyon parametreleri incelenmiştir. Sonuçlara göre, projede üretilen biyodizelin dezavantajları minimize edilmiş olarak bir dizel motorunda etkili bir şekilde kullanımı sağlanmıştır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Atık yağlardan biyodizel üretimi, son yıllarda, alternatif yakıtlar alanında en popüler çalışmalardan birisidir. Biyodizel karışimli dizel yakıtlarına performans ve emisyonları iyileştirmek amacı ile katılan katkı maddelerine her geçen gün bir yenisi eklenmektedir. Bu çalışmada kullanılan katkı maddeleri olarak n-bütanol ve TiO_2 ile atık yemek yağından üretilen biyodizel ile ilgili yapılmış olan bazı önemli çalışmalar aşağıda sunulmuştur.

Abubakar vd. çalışmalarında, atık bitkisel yağlardan biyodizel üretiminin optimizasyonunu incelemişlerdir. Sonuç olarak, atık bitkisel yağlardan biyodizel üretiminin transesterifikasyon süresine, sıcaklığa, katalizör ağırlığına ve yağa ilave edilen metanolün mol ağırlığına bağlı olduğunu ortaya koymuşlardır. Üretmiş oldukları biyodizelin yakıt özelliklerinin literatüre ve standartlara uygun olduğunu söylemişler, biyodizelin atık yağlardan üretilebilmesinin mümkün olduğunu belirtmişlerdir [9].

Suresh vd. çalışmalarında, atık pamuk yağından elde ettikleri biyodizelin motor performansı ve egzoz emisyonları üzerine etkilerini incelemişlerdir. Test sonuçlarına göre biyodizelin termik verimi düşürdüğünü, düşük biyodizel oranının özgül yakıt tüketimini azalttığını, CO ve HC emisyonlarını düşürürken NO emisyonlarını artırdığını ortaya koymuşlardır. Bununla birlikte, dizel yakıtına biyodizel ilavesinin maksimum silindir basıncı değerlerini artırdığını belirtmişlerdir [10].

Al-Hasan, atık balık yağından ürettiği biyodizeli bir dizel motorunda yakıt olarak kullanmış, yakıt özellikleri ve motor performans parametrelerini incelemiştir. Üretmiş olduğu biyodizelin yakıt özelliklerinin standartlara ve dizel motorunda yakıt olarak kullanılmaya uygun olduğunu belirtmiştir. Biyodizel karışımlarının motor gücü değerlerinin dizel motorunkine çok yakın olduğunu, biyodizelin özgül yakıt tüketimi ve termik verim değerlerinin dizel yakıtinkinden düşük olduğunu ortaya koymuşlardır [11].

Yang vd. çalışmalarında, atık yemek yağından elde ettikleri biyodizeli direkt olarak bir dizel motorunda kullanmışlar, performans ve emisyon analizlerini yapmışlardır. Sonuç olarak, biyodizelin, tork ve güç değerlerini azalttığını, özgül yakıt tüketimi değerlerini ise artırdığını ortaya koymuşlardır. Emisyon parametreleri sonuçlarına göre, biyodizelin HC ve CO emisyonlarını çok önemli ölçüde düşürdüğünü, PM emisyonlarını azalttığını, NO_x emisyonlarını ise bir miktar artırdığını göstermişlerdir [12].

Misra ve Murthy [13], yakıt katkılarının biyodizel soğuk akış özelliklerinin iyileştirilmesi üzerine etkilerini araştırmıştır. Yakıt karışımına etanol, metanol ve bütanol gibi kısa zincirli alkollerin eklenmesi biyodizelin soğuk akış özellikleri yanı sıra motor performansı ve emisyon değerlerini olumlu yönde iyileştirmektedir.

Tüccar vd. çalışmalarında, dizel-mikro alg biyodizeli-bütanol karışımlarının performans ve emisyon parametrelerini incelemişlerdir. Biyodizelin motor torkunu ve gücünü azalttığını, karışıma bütanol ilavesinin tork ve güç değerlerini daha da azalttığını, biyodizelin özgül yakıt tüketimi değerlerinin dizel yakıtinkinden yüksek olduğunu, bütanolün bu değerleri daha da artırdığını belirtmişlerdir. Hem biyodizelin hem de bütanolün CO ve duman yoğunluğu değerlerini azalttığını, biyodizel ile artan NO_x emisyonu değerlerinin bütanol ilavesi ile düştüğünü ortaya koymuşlardır [14].

Yılmaz vd.,biyodizel-bütanol karışımlarının performans ve emisyon karakteristiklerine etkilerini incelemişlerdir. Performans sonuçlarına göre, bütanolün özgül yakıt tüketimi değerlerini artırdığını belirtmişlerdir. Emisyon parametreleri incelendiğinde bütanolün, CO ve NO_x emisyonları ile egzoz gaz sıcaklığı değerlerini düşürdüğünü, HC emisyonu değerlerini ise genelde artırdığı görülmüştür [15].

Zheng vd. çalışmalarında, bütanol-biyodizel karışımlarının yanma karakteristiklerini ve egzoz emisyon parametrelerini incelemişlerdir. Sonuç olarak bütanol-biyodizel karışımının maksimum basınç ve maksimum ısı salımı hızı değerlerinin hem dizel hem de biyodizelden daha yüksek olduğunu göstermişlerdir. Yine bütanolün CO, HC, NO_x ve duman emisyonlarını önemli ölçüde azalttığını ortaya koymuşlardır [16].

İbrahim, dizel-biyodizel-bütanol karışımlarının performans, emisyon ve yanma analizi parametrelerine etkilerini incelemiş, bütanolün termik verimi düşürdüğünü, özgül yakıt tüketimini artırdığını, NO emisyonunu önemli ölçüde azalttığını, maksimum silindir basıncını düşürdüğünü, maksimum ısı salımı hızını artırdığını ortaya koymuştur [17].

Nano parçacıklar, büyük yüzey alanları ve yüzey aktivitesi nedeniyle topaklaşma eğiliminde olduklarından enjeksiyonu tıkama olasılıkları yüksektir. Bu olumsuzluklara rağmen, nano parçacıkların sıvı yakıtlarda katkı olarak kullanılmasında içerdiği yüksek enerji yoğunluğu, sıvı yakıtlarla karışma kabiliyeti, heterojen yanma kinetiği, ateşlemeyi hızlandırma reaksiyonu, maliyet ve ölçeklenebilirlik gibi birçok avantaja sahiptir [18].

Nano parçacıkların yüksek yüzey alan-hacim oranı ve daha fazla reaktif yüzeyi katkılanmış yakıt karışımının daha hızlı okside olmasına neden olur. Böylece, daha yüksek yanma entalpisi ve artmış enerji yoğunluğu sağlanıyor. Nano akışkan yakıtlarda yüksek buharlaşma oranı, daha

iyi atomizasyon, düzgün hava-yakıt karışımı ve daha iyi alev sürdürülebilirliği sağlandığı için ön karışım ve difüzyon evresininin kısılması sonucunda tutuşma gecikmesinde önemli ölçüde azalma olmaktadır. Bu kısa tutuşma gecikmesi yakıtın daha iyi atomizasyonuna ve yüksek reaktif yüzey ise yanma reaksiyonunun daha hızlı ve erken başlamasını sağlamaktadır. Bunun sonucunda, daha yüksek ısı salınım miktarı ve silindir içi basıncı oluşmaktadır [18]. Nano parçacıklar (TiO_2) daha yüksek ısı iletim özellikleri ile ısı transfer hızını artırır. Böylece, nanoparçacıklar katalitik etki yaparak yanmanın karakteristiğini iyileştirir. [19].

Fangsuwannarak ve Triratanasirichai [20], dizel bir motorda nano titanyum parçacık (TiO_2) katkılı ticari dizel (D) ve palm biyodizelinden (%95 D+%5 palm yağı) oluşan (B5) yakıt karışımlarının motor performansı ve emisyon testlerini yapmıştır. Çalışmalarında, TiO_2 katkılı dizel ve B5 yakıtları 1700-3000 rpm aralığında saf dizel ve B5 yakıtına göre motor gücünü sırasıyla % 7.78 ve %1.36, motor tokunu ise ortalama %1.01 ve %1.53 artırdığını bulmuştur. Bununla birlikte, TiO_2 katkılı dizel yakıtın frenleme özgül yakıt tüketimini saf dizele göre %13.22 azalttığı sonucuna varmıştır. Dahası, dizel yakıt içersine TiO_2 katkısı emisyon değerlerini (NO_x , CO ve CO_2) düşürdüğü gözlenmiştir.

Saxena ve ark. [18], CI motorlarda metal bazlı nano parçacıkların dizel ve biyodizel yakıtta katkı malzemesi olarak kullanımının yanmaya olan etkilerini kapsamlı olarak araştırmıştır. Bununla birlikte, nano metalik parçacıkların yakıt karışımının viskozitesini artırdığından çökelme ve birikme eğilimini artırdığı sonucuna varmışlardır. Sıvı yakıtlar içindeki nano akışkan kararlılığının en fazla 7-17 gün arasında olmasının biyodizeli-dizel yakıt karışımlarında nanoparçacıkların kullanımının önünde en önemli engel ve en büyük sorun olduğunu rapor etmiştir.

Karthikeyan ve Prathima [21], mikroalg biyodizel (B20) yakıtına nano parçacık katkı (TiO_2 ve SiO_2) malzemeleri ekleyerek yakıt karışımını oluşturmuştur. Bu yakıt karışımlarını dört zamanlı tek silindirli, doğal emişli, hava soğutmalı ve direkt enjeksiyonlu bir dizel motorda değişik şartlar altında motor performans ve emisyon karakteristiklerini çalışmıştır. B20 yakıtının TiO_2SiO_2 nano katkı maddesi ile katkılanması yakıt karışımının kalorifik değerini dizele göre artırmıştır. Bu nano katkı maddeleri fren özgül yakıt tüketimini düşürmüş, yakıt fiziksel özelliklerini pozitif etkileyerek tutuşma gecikme süresini azaltmıştır. Nano parçacıkların büyük yüzey alan-hacim oranı yakıtın daha fazla hava ile temas etmesini sağlayarak yanma karakteristiğini geliştirmiştir. Bunun sonucunda, fren termal verimliliği artmıştır. TiO_2SiO_2 nano

parçacık katkılanması dizel yakıta göre daha düşük CO ve HC emisyonları ölçülmesine rağmen, en yüksek NO_x ve CO₂ emisyonları ölçüldüğü gözlenmiştir.

Silva ve ark. [22], dizel bir motorda TiO₂ nano parçacıkların dizel yakıt katkı maddesi olarak kullanılmasının motor performans ve emisyon karakteristiği üzerine etkilerini araştırmıştır. Dizel yakıta TiO₂ nano parçacıklarının eklenmesi yakıt karışımının kalorifik değerini dizel yakıta göre % 0.59 gibi az bir oranda artırmıştır. Tam yükte ise fren termal verimliliğini % 0.9 artırdığı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, tam yükte fren özgül yakıt tüketiminde % 21.28 oranında bir azalma olmuştur. Tam yükte, TiO₂ katkılı yakıt karışımı yanmamış hidrokarbon ve karbonmonoksit emisyon değerlerinde ise sırasıyla % 18.36 ve %25 azalma olurken, NO_x değerlerinde ise % 32 oranında artış olduğunu gözlemlenmiştir.

Fangsuwannarak vd. çalışmalarında, dizel yakıtına ve dizel-biyodizel karışım yakıtına %0.2 oranında TiO₂ ilave etmişler, performans ve emisyon parametrelerini incelemişlerdir. Sonuç olarak, her iki yakıtında taşıt tekerlek gücü değerlerinin dizel yakıtından daha yüksek olduğunu, TiO₂'in özgül yakıt tüketimini düşürdüğünü, düşük motor hızlarında egzoz gaz sıcaklığını artırdığını, yüksek motor hızlarında ise düşürdüğünü, NO_x emisyonlarını düşürdüğünü, biyodizel karışimli yakıtın CO emisyonunu artırdığını, dizel yakıtına ilave edilen TiO₂'nin CO emisyonunu ciddi miktarda düşürdüğünü, yine dizel yakıtının CO₂ emisyonlarını önemli ölçüde azalttığını ortaya koymuşlardır [20].

Sungur vd. çalışmalarında, dizel yakıtına TiO₂ ilave ederek dizel motorun egzoz emisyonlarına etkilerini incelemişlerdir. Sonuç olarak daha düşük egzoz gaz sıcaklığı, CO ve NO_x emisyonu elde etmişlerdir. Ayrıca, TiO₂'nin termik verimi artırdığını ortaya koymuşlardır [19].

Karthikeyan vd. çalışmalarında, mikroalglerden ürettikleri biyodizeli %20 oranında dizel yakıtı ile karıştırarak karışıma TiO₂ ilave etmişlerdir. Sonuç olarak, TiO₂ ilavesi, özgül yakıt tüketimini düşürmüş, termik verim değerlerini artırmıştır. CO ve HC emisyonlarında önemli ölçüde azalma görünürken, CO₂ ve NO_x emisyonlarının arttığını söylemişlerdir [21].

D'Silva vd. çalışmalarında dizel yakıta TiO₂ ilave etmişler, termik verimin arttığını, özgül yakıt tüketiminin azaldığını, CO, CO₂ ve HC emisyonlarının düşerken NO_x emisyonlarının arttığını ortaya koymuşlardır [22].

Biyodizel yakıtına metal bazlı nano parçacık katkısı bir miktar daha yüksek motor frenleme gücüne, daha yüksek fren termal verimliliğine ve daha düşük fren özgül yakıt tüketimine neden olduğundan dizel motor performansını artırdığı ortaya konulmuştur. Bununla birlikte, nano parçacık miktarının artırılması daha fazla artırılması motor performansını orantılı bir şekilde artırmadığı tespit edilmiştir. Sıvı yakıtlara metal bazlı nano parçacıkların eklenmesi HC, CO ve duman salınım miktarını azaltmasına rağmen, NO_x salınımlarını artırdığı bulunmuştur. Bunun nedeni, oksijen içeriği yönünden zengin olan biyodizelin yüksek katalitik özelliği olan nano parçacıklar ile birleşmesi sonucu yüksek silindir içi sıcaklara ulaşmasıdır. Yüksek sıcaklıklarda azot daha çok oksitlenerek nitrik oksite yükseltgenmekte ve böylece NO_x oluşumları artmaktadır. Sonuç olarak, nano parçacıklarının dizel-biyodizel yakıt karışımlarına katkı olarak kullanılması önemli ölçüde motor performansını artırdığı ve emisyon değerlerini ise azalttığı ortaya koymuştur. Bu yakıt katkılarının biyodizelin termo-fiziksel özelliklerini geliştirdiği ve yanma karaktersitiğini iyileştirdiğini bulmuştur [18].

3.GEREÇ VE YÖNTEM

MATERYALLER

Biyodizel Üretim ve Test Ekipmanları

Bu proje çalışmasında kullanılmış olan ve aşağıda listelenen makine ve teçhizatlar ERÜ BAP Koordinasyon Birimi tarafından desteklen FOA-2015-5790 ve FOA-2015-5817 proje kod numaralı ÖNAP projeleri ile teminin edilmiş ve bazı testler Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (TAUM) yapılmıştır.

Yakıt Test Cihazları

Üretilen biyodizel yakıtın ve farklı oranda TiO₂ ve n-bütanol katkılı yakıt karışımlarının kinematik viskozitesi, akma noktası, bulutlanma noktası, soğuk filtre tıkanma noktası, parlama noktası, yoğunluk ve ağırlık gibi termo-fiziksel özellikleri Tablo 1-6'da teknik özellikleri verilen test cihazları ile ölçülmüştür. Sıvı yakıt içerisine metal bazlı nanoparçacık olan TiO₂ Tablo 7'de verilen ultrasonik homojenleştirici ile karıştırılarak hazırlanmıştır.

Tablo 1. Yarı otomatik kinematik viskozimetre test cihazı

Markası	PM Tamson Instruments
Tipi ve Modeli	Yarı otomatik-20 Litre TV 2000/AKV
Ölçüm Metodu	Cihaz ölçüm prensibi olarak Infra Red (IR) sistemdir.
Sıcaklık Ölçüm Aralığı	Cihazın test sıcaklık aralığı ortam sıcaklığı +20°C ile +120°C arasında, 0.1 °C aralıklarla ayarlanabilir. Banyo Sıcaklığı Doğruluk $[\pm] 0.01$ ° K'dir.
Ölçüm Standartları	Cihaz ASTM D445 ve ASTM D446 standartlarına uygun kinematik viskozite değerlerini belirler.

Tablo 2. Tam otomatik akma ve bulutlanma noktası tayin cihazı

Markası	Normalab
Tipi ve Modeli	Tam otomatik NTE 450
Ölçüm Metodu	Akma noktası ultrasonik sensör ile algılama Bulutlanma noktası fiber optik algılama
Sıcaklık Ölçüm Aralığı	Akma noktası için sıcaklık aralığı -75 °C ila 51 ° C'dir. Sıcaklık ölçüm çözünürlüğü: 1 °C'dir. Akma noktası için numune yan yatma aralığı: Her 3 °C veya 1 °C'de ayarlanabilir. Bulutlanma noktası için sıcaklık aralığı -75 °C ila 49 ° C'dir. Sıcaklık ölçümü 1 °C aralıklarla yapılabilir. Sıcaklık ölçüm çözünürlüğü: 0,1 ° C'dir.
Ölçüm Standartları	Cihaz ASTM D97, ASTM D2500, IP 15, IP 219, ISO 3015, ISO 3016 standartlarına uygun olarak tam otomatik akma ve bulutlanma noktası tayini yapmaktadır.

Tablo 3. Tam otomatik soğuk filtre tıkanma noktası tayin cihazı

Markası	Normalab
Tipi ve Modeli	Tam otomatik NTE 450
Ölçüm Aralığı	5 l/ sa ile elektronik vakum regülasyonuna ve 45 μ filtre halkası sahiptir. Cihaz -80°C ile +100°C $\pm$ 0.02 arasında sıcaklık sağlamaktadır.
Ölçüm Standartları	Cihaz ASTM D6371, IP 309, ISO 116 standartlarına uygun olarak soğuk filtre tıkanma noktası tayini yapmaktadır.

Tablo 4. Tam otomatik kapalı kap parlama noktası tayin cihazı

Markası	Normalab
Tipi ve Modeli	Tam otomatik NPM 450
Ölçüm Metodu	Termokupl ile parlama noktası tespiti Elektrik ve gaz ateşleme (kombine sistem)
Sıcaklık Ölçüm Aralığı	Test sıcaklık aralığı: 0 - 410 ° C Manuel veya otomatik Pensky-Martens kapalı kap tertibatı ile 40-360 ° C sıcaklık aralığında petrol ürünlerinin, 60-190 ° C arasındaki biyodizelin parlama noktası belirlenmektedir.
Ölçüm Standartları	Cihaz ASTM D93, IP 34, NFM 07019, ISO 2719, DIN 51758, GBT 261, JIS K2265-3 standartlarına uygun olarak parlama noktası belirlenmektedir.

Tablo 5. Yoğunluk ölçer

Markası	Krüss
Tipi ve Modeli	Tam otomatik DS7800
Sıcaklık Ölçüm Aralığı	Cihaz 10–40 °C test sıcaklığı aralığında, 0–3 g/cm ³ ölçüm aralığında $\pm$ 0.0001 g/cm ³ hassasiyet ile ölçüm yapmaktadır.

Tablo 6. Hassas terazi cihazı

Markası	Bel Engineering
Tipi ve Modeli	Otomatik S1002
Sıcaklık Ölçüm Aralığı	Cihaz 1000 gr kapasiteli ve 0.01 gr aralıklar ile ölçüm yapabilmektedir.

Tablo 7. Ultrasonik karıştırıcı

Markası	Bandelin
Tipi ve Modeli	Sonopuls Hd 3400
Ölçüm Aralığı	Cihaz 100 ml ila 2500 ml hacim aralıklar ile ölçüm yapabilmektedir. HF-güç, maksimum 400 W Güç ayar aralığı 60-300 W HF frekansı 20 kHz

Bu çalışmada, atık kızartma yağın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi yanı sıra atık kızartma yağından biyodizel üretimi, üretilen bu biyodizelin farklı oranlarda euro dizel, n-bütanol ve TiO_2 ile olan yakıt karışımlarının motor performansı ve emisyon testleri yapılmıştır. Ham yağın karakterizasyonu, biyodizel üretimi, biyodizelin katkı maddeleri ile karışımının oluşturulması, yakıt karışımlarının termofiziksel özelliklerinin belirlenmesi ve bunların motor test aşamaları aşağıdaki açıklanan şekilde yapılmıştır.

Biyodizel üretmek için kullanılan atık kızartma yağları farklı gıda işletmelerinden toplanmıştır. Öncelikle atık kızartma yağı içindeki kalıntılardan arındırılmak için bezden geçirilerek filtre edilmiştir.

Ham atık yağın asit değerine göre üretim süreci bir veya iki aşamadan gerçekleşir. Asit değeri-örnek ağırlığı Tablo 8'e göre, eğer ham yağın asit değeri 4'den yüksek ise ham atık yağın asidik değerini düşürmek için önce esterifikasyon daha sonra transesterifikasyon olmak üzere süreç iki adımda gerçekleşir. Asit değeri 4'den küçük ise biyodizel üretim süreci doğrudan transesterifikasyon işlemi gerçekleştirilebilir.

Tablo 8. Asit değeri-örnek ağırlığı tablosu [23].

Asit Değeri	Örnek Ağırlığı (g)
0-1	20
1-4	10
4-15	2.5
15-74.9	0.5
≥ 75.0	0.1

Motor Test Ekipmanları

Test motoru

Bu çalışmada, Şekil 1’de gösterilen ANTOR marka, tek silindirli bir dizel motor kullanılmıştır. Motora ait teknik özellikler Tablo 9’da sunulmuştur.



Şekil 1. Test motoru.

Tablo 9. Test motorunun teknik özellikleri.

Model	3 LD 510
Motor tipi	Dört zamanlı, Direkt enjeksiyonlu
Silindir sayısı	1
Silindir hacmi, cm ³	510
Çap - Strok, mm - mm	85 - 90

Sıkıştırma oranı	17.5:1
Maksimum motor devri, rpm	3300
Maksimum motor torku, Nm	35
Maksimum motor gücü, kW	9
Soğutma şekli	Su soğutmalı
Enjektör markası – püskürtme basıncı, bar	STANADYNE 41445190 – 190

Egzoz emisyon cihazı

Test sürecinde egzoz emisyonlarının ölçümü için Şekil 2’de gösterilen Bosch-BEA 550 Kombi model emisyon ölçüm cihazı kullanılmıştır. Bosch-BEA 550 Kombi, gaz analiz ölçümü için Bosch-BEA 060 model emisyon cihazı ve duman emisyonu ölçümü için Bosch-BEA 070 model duman ölçüm cihazından oluşmaktadır. Cihaz, CO, CO₂, HC, NO emisyonlarını ve duman koyuluğunu, egzoz gazının hacimsel debisine oranını (%) olarak ölçebilmektedir. Cihaza ait teknik özellikler Tablo 10’da sunulmuştur.

Tablo 10. Bosch-BEA 550 Kombi egzoz emisyon ölçüm cihazı ve teknik özellikleri.

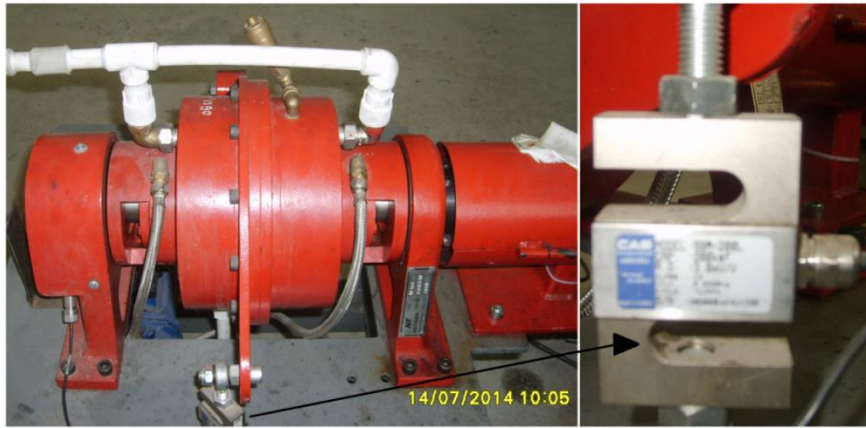
Bosch-BEA 060		
Ölçüm	Ölçme Aralığı	Hassasiyet
CO, % v/v	0 – 10	0.001
CO ₂ , % v/v	0 – 18	0.010
HC, ppm	0 – 9,999	1.0 ppm
O ₂ , % v/v	0-22	0.010
NO, ppm	0 – 5,000	1.0 ppm
Lamda	0.5-1.8	0.001
COvrai	0-10	0.010
Bosch-BEA 070		
Duman, %	0 – 100	0.1
Absorpsiyon katsayısı, m ⁻¹ / min ⁻¹	0-10	0.01



Şekil 2. Bosch-BEA 550 Kombi egzoz emisyonu ölçüm cihazı.

Motor test düzeneği ve dinamometre

Motorun yüklenmesi için Şekil 3.'te gösterilen Net Fren NF150 marka hidrolik dinamometre test sistemine monte edilmiştir. Motorun yüklenmesi anındaki değerler, 1 gr hassasiyetinde, 0–200 kg aralığında ölçüm yapabilen CAS marka SBA 200L model yük hücresi kullanılarak okunmuştur. Dinamometrenin devir ölçüm aralığı 0-6500 rpm ve tork ölçüm aralığı 0 - 450 Nm'dir.



Şekil 3. NF 150 hidrolik dinamometre ve yük hücresi.

Motor özgül yakıt tüketimi Şekil 4'de gösterilen kap-terazi sistemi ile 0-3 kg ölçüm kapasiteli 0.01gr hassasiyetinde Dikomsan marka hassas terazi kullanılarak gr/s biriminden ölçülmüştür.



Şekil 4. Yakıt ölçüm sistemi.

Silindir basıncı ölçüm sistemi

Silindir basıncı ölçüm sistemi, Şekil 5’de gösterildiği gibi, silindir basınç sensörü, amplifikatör, enkoder (manyetik devir algılayıcısı), veri toplama kartı ve sinyal koşullandırıcı ve filtresi elemanlarından oluşmaktadır. Silindir içi basıncın ölçülmesinde Kistler marka 6052C model piezoelektrik basınç sensörü kullanılmıştır. Silindir içi basınç sensörü için motor silindir kapağına açılan yuva, üretici firmanın önerdiği şekilde, test motorunu üreten firma tarafından yapılmıştır. Basınç sensörü tarafından, silindir içi basıncına bağlı olarak üretilen voltajın basınç sinyaline dönüştürülmesini sağlayan ve hassas filtreleme özelliğine sahip olan, basınç sensoruna uyumlu Kistler marka 5018A model amplifikatör kullanılmıştır. Silindirde meydana gelen basıncın krank açısına bağlı değişiminin algılanabilmesi için Kübler marka ve Sendix 5000 model enkoder kullanılmıştır.



Şekil 5. Silindir basıncı ölçüm sistemi ekipmanları.

Tablo 11. Silindir basıncı ölçüm sistemi elemanlarının özellikleri.

Basıncı Sensörü	
Marka – Model	Kistler – 6052C
Tip	Piezoelektrik
Ölçüm aralığı, bar	0 – 250
Çalışma sıcaklığı, °C	-20 – 350
Amplifikatör	
Marka – Model	Kistler – 5018A
Kanal sayısı	1
Ölçüm aralığı, pC	2 – 2200000
Çıkış sinyali, volt	-10 – 10
Frekans, kHz	0 – 200
Çalışma sıcaklığı, °C	0 – 50
Enkoder	
Marka – Model	Kübler – Sendix 5000
Ölçüm aralığı, rpm	0 – 12000
Çalışma sıcaklığı, °C	-40 – 85

Tablo 11’de silindir basıncı ölçüm sistemi elemanlarının özellikleri sunulmuştur. Test süresince elde edilen silindir basıncı – krank açısı değerleri, National Instruments firmasına ait NI usb 6210 model data logger ile Nel Elektronik firması tarafından hazırlanan sinyal koşullandırıcı ve filtreleyici ile okunmuş ve depolanmıştır.

METODOLOJİ

Biyodizel Üretimi

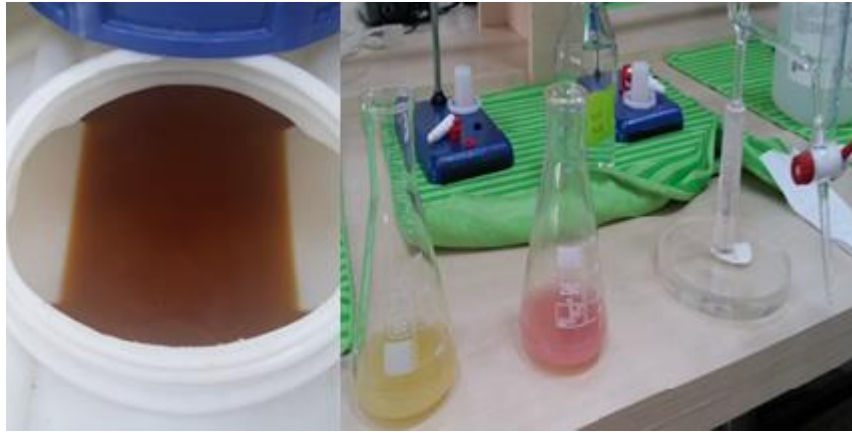
Ham atık yağın asit değerinin belirlenmesi

Asit değerini belirlemek için 1 L distile suya 40 gr Sodyum Hidroksit koyarak 1 molar (mol/L) NaOH çözeltisi elde edilir. Çalışmamızda, 4 gr NaOH koyarak 0.1 N (ϵ /L) NaOH çözeltisi elde ediyoruz. ϵ değeri NaOH katalizörünün mol sayısının ve tesir değerinin (TD) çarpımıdır.

Bürete ölçek noktası sıfır olacak şekilde 0.1 N NaOH konulur. Beher içine 3 g atık yağ, 50 ml Etanol ve 5 damla Phenolphthalein eklenerek iyice karıştırılır. Daha sonra karışım 55° C'ye kadar etüvde ısıtılır.

Etüvde ısıtılan karışım üzerine 0.1 N NaOH yavaşça damlatılır ve bir yandan da karışım elle çalkalanır. Çözeltinin her yeri pembe olana kadar sodyum hidroksit derişimi damlatılır. Çözeltinin her tarafı ilk kez pembe olduğunda kısılır ve büret ölçeğinden ne kadar NaOH kullanıldığı ölçülerek asit değeri aşağıdaki şu formülle hesaplanır.

$$\text{AsitDeğeri} = \frac{\text{NaOH Mol Kütlesi} \left(\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \cdot \text{NaOH Normalitesi} \left(\frac{\text{g}}{\text{L}} \right) \cdot \text{Brütte okunan değer (mL)}}{\text{Örnek ağırlığı (g)}}$$
$$= \frac{\text{mgNaOH}}{\text{g}}$$



Şekil 6. Ham atık yağ ve asit değerinin belirlenmesi.

Transesterifikasyon işlemi

Transesterifikasyon işlemi için 1000 ml atık yağ, yağ hacminin (volumetrik oranda) % 25'i kadar metanol (250 ml) ve yağ kütlesinin (kütlesel oranda) %1'i kadar katalizör NaOH (1000 ml atık yağ = 938 gr, %1 NaOH =9.38 gr) metanolde karıştırılarak çözelti hazırlanır.



Şekil 7. Metanol ve NaOH katalizörü ile çözelti hazırlanması.

Daha sonra metanol-NaOH derişimi 60 ° C'ye kadar ısıtılan reaktördeki yağa eklenerek 1.5 saat karıştırılır.



Şekil 8. Katalizör ve alkolün 60 ° C'de 1.5 saat biyodizel reaktöründe karıştırılması.

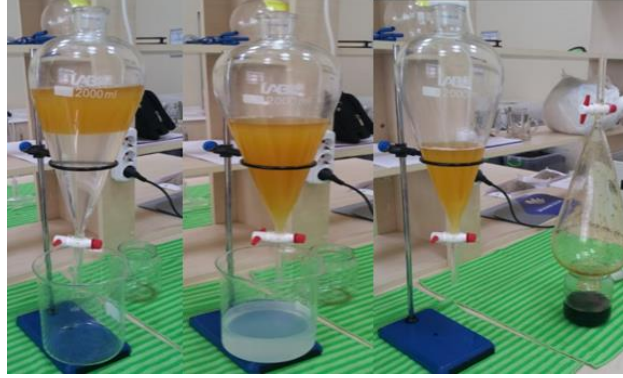
Biyodizeli ayırma, yıkama, kurutma ve filtrasyon işlemleri

- Ayırma hunisinde 1 gün dinlendirilen karışımda biyodizel üst tarafta birikir, gliserin alt tarafta olacak şekilde çöker ve böylece biyodizel gliserinden ayrılarak alınır.



Şekil 9. Biyodizelin gliserinden ayırma işlemi

- Yıkama işleminde biyodizel 55 ° C'de ki distile su ile en az 3 kez çok yavaş şekilde karıştırılarak içindeki saf yapıyı bozan atıkların giderilmesi sağlanır. Eğer yıkama işleminde karıştırma ve çalkalama işlemi çok hızlı yapılırsa biyodizel içinde su kalabilir bu istenmeyen bir durumdur.



Şekil 10. Biyodizelin yıkanma işlemi.

- Yıkanan biyodizel, 95 °C 200 rpm'de 1 saat evaporatör ile fiziksel kurutma yapılarak biyodizel içindeki su buharlaştırılır.



Şekil 11. Biyodizeli fiziksel ve kimyasal kurutma işlemi.

- Filtrasyon işleminde önce biyodizele göz kararı Na_2SO_4 (Sodyum Sülfat) eklenir. İçindeki su zerrecikleri Na_2SO_4 ile absorbe edilerek çökmesi sağlanır böylece kimyasal kurutma işlemi ile biyodizel içerisindeki su uzaklaştırılmış olur.



Şekil 12. Filtrasyon işlemi ve son ürün.

- Filtrasyon işleminde orta incelikte veya en ince filtre kağıdı ile filtre edilerek biyodizel içerisindeki safsızlıklar tamamen giderilir.

Biyodizelin Kimyasal ve Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi

0.3-0.5 g örnek hazırlanan 1 ml 0.2 N NaOH metanol çözeltisine ilave edilir. Daha sonra 10 ml n-hekzan, 4000 rpm'de 30 dakika süreyle santrifüjlemek için çözeltiye eklenir. Tüm işlemler oda sıcaklığında gerçekleştirilir. Çözeltinin üstünde biriken örnek, biyodizelin yağ asidi kompozisyonunu analiz etmek için GS-MS FLD detektörüne alınır.

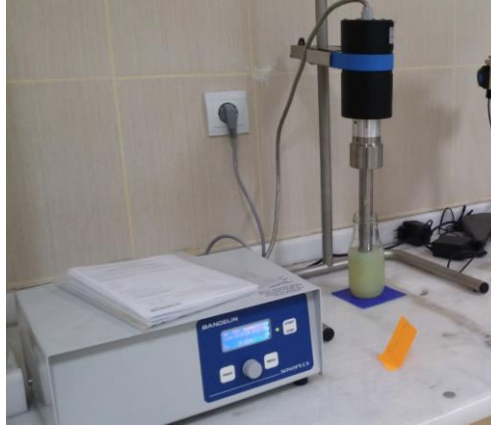
Biyodizelin Gaz Kromatografisi (GC) Yöntemi

Atık kızartma yağı biyodizelinin yağ asidi bileşenleri (FAC) profili alev iyonizasyon detektörü ve RT2560 100 m x 0.25 μ m x 0.32 mm'lik kılcal sütun ile donatılmış gaz kromatografisi (GC) (Shimadzu, Japonya) kullanılarak test edilmiştir. Analizler çeşitli yağlar içerisindeki toplam yağ asidi bileşenlerini analizi için optimize edilmiş GS metodu ile yapılmıştır. 1 μ L biyodizel örneği gaz kromatografisine enjekte edilmiştir. Başlangıç sıcaklığı olarak 140 °C'de 2 dakika tutulmuş ve daha sonra 165 °C'ye kadar her dakikada 4 °C artırılmış, 192 °C'ye kadar ise her dakika 2 °C ve son olarak 240 °C'ye kadar her dakika 4 °C artırılarak kademeli olarak ısıtılmıştır. Sütun son sıcaklıkta bir 5 dakika daha tutulmuştur. Fırın enjektör ve detektör uçları sırası ile 140, 240 ve 260 °C'ye ayarlanmıştır. Taşıyıcı helyum gazı 50:1 bölünme oranında 0.0172 mL/s akış hızındadır. Tablo 13'de GC işletme koşullarının özetini göstermektedir.

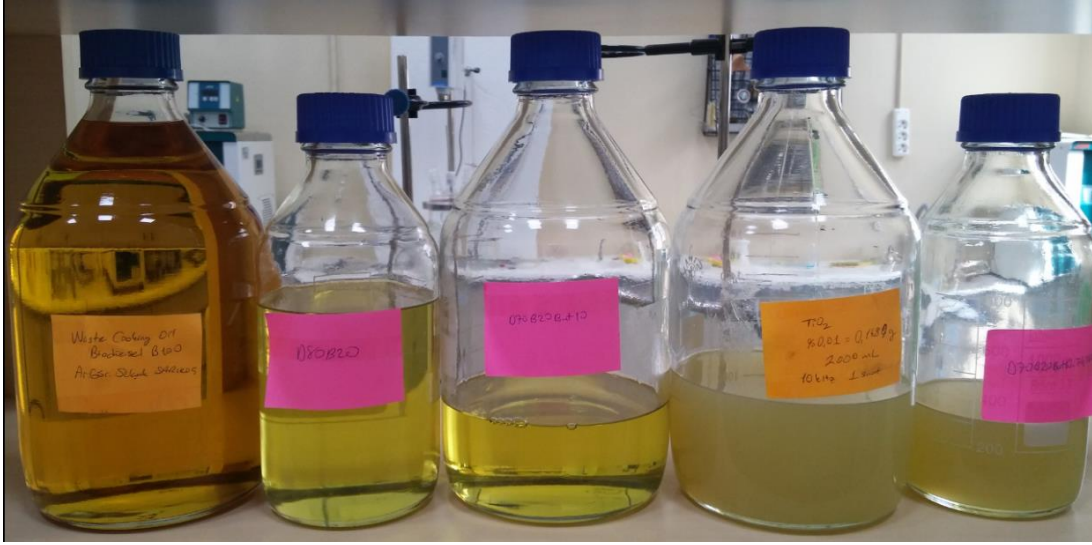
Katkı Maddeleri İle Karışım Oluşturulması

Yakıt Karışımları Ultrasonik karıştırma

Litertatürde, biyodizel saf dizel yakıt karışımı içerisine TiO₂ ve SiO₂ nano parçacıkları katkılanmıştır. Bu yakıt karışımı 40 kHz frekansta 120 W gücünde 60 dakika ultrasonik cihazda karıştırılmıştır [21]. Bu çalışmamızda yakıt karışımı içinde alkol olması ve karışım esnasında yakıtın çok ısınması nedeniyle karıştırma işlemi literatüre göre biraz daha düşük herz'de gerçekleştirilmiştir. Bandelin marka Sonopuls Hd 3400 model ultrasonik homojenleştirici cihazı ile yakıt miktarının kütlece % 0.01 oranı kadar TiO₂ metal katkı malzemesi biyodizel-dizel-bütanol yakıt karışımları içerisinde 10 kHz'de 1 saat karıştırılmıştır.



Şekil 13. Ultrasonik karıştırıcı



Şekil 14. Hazırlanan alkol ve metal katkılı yakıt karışımları

Yakıt ısı değerlerinin ölçülmesi

Şekil 14’de Leco marka AC-350 model belirli bir reaksiyonun yanma ısını ölçmek için kullanılan bir sabit-hacimli oksijen bombası kalorimetresi göstermektedir. Katı / sıvı yakıt örneği (sıvı için 1.5 ml) pota yerleştirilir ve daha sonra bomba saf oksijen ile yaklaşık 20 atm basınç altında O_2 ile doldurulur. Karışımı tutuşturmak için bir telden bir elektrik akımı geçirilir. 8 dk yanma analiz süresi tamamlandığında, bomba kalorimetresi ve onu çevreleyen su banyosunun sıcaklık artışı ölçülür [24]. Kalorimetre sistemi ve çevre arasındaki ısı kayıplarını önlemek için ikinci bir su ceket sistemi ile ısı transferi sıfırlanır ve böylece sistem adyabatik $q=0$ halde gerçekleşmiş olur [25]. Yakıt kalorifik değerleri, Leco AC-350 marka kalorimetrede ASTM D2015-85 standartlarına göre alt ısı değerleri (LHV) ölçülerek hesaplanmıştır.



Şekil 14. Sabit-hacimli oksijen bombası kalorimetresi.

MOTOR TESTLERİ

Testlerin yapılışı

Testlere başlamadan önce, kullanılan cihazların kalibrasyonları yapılmış, motorun rodaj süresi geçirilmiş ve ön testler yapılarak motorun çalışma şartları belirlenmiştir. Ön testler sonucunda, motorun kararlı hale gelme süresi tespit edilmiştir. Tüm test şartlarında tüm yakıtlar için testlerden önce motorun kararlı hala gelmesi sağlanmıştır. Ön testler sonucunda karşılaşılan tüm eksiklikler giderildikten sonra ana test sürecine geçilmiştir.

Tam gaz konumunda, 1000 rpm motor hızından başlayarak dinamometre yükü kontrolü ile 200 rpm aralıklarla motor hızları sabit tutularak 3000 rpm'ye kadar, motor performansı, egzoz emisyonları ve yanma karakteristikleri analizleri yapılmıştır. Testlere önce dizel yakıtı ile başlanmış, daha sonra diğer yakıt karışımları test edilmiştir.

Testlerde Ölçülen ve Hesaplanan Parametreler

Testler süresince motor torku, yakıt tüketimi, hava debisi, egzoz gaz sıcaklığı, krank mili açısı ve silindir basıncı verileri ölçülerek diğer parametreler hesaplanmıştır.

Motor Gücü

$$P_e = \frac{M_e \cdot n}{9549.3}, (kW)$$

Bu eşitlikte P_e motor gücü (kW), M_e motor torku (Nm), n motor devri (rpm) göstermektedir.

Özgöl Yakıt Tüketimi

$$b_e = \frac{\dot{m}_y \cdot 3600}{P_e}, (gr/kWh)$$

Bu eşitlikte b_e özgül yakıt tüketimi (g/kWh), $\dot{m}_y$ yakıt tüketimi (g/s), P_e motor gücü (kW) göstermektedir.

Termik verim

$$\eta_t = \frac{3600}{b_e H_u}, (\%)$$

Bu eşitlikte η_t termik verim (%), b_e özgül yakıt tüketimi (g/kWh), H_u yakıtın alt ısı değeri (kJ/kg) göstermektedir.

Volumetrik verim

$$\eta_v = \frac{2\dot{m}_h}{\rho_h V_h n}, (\%)$$

Bu eşitlikte η_v volümetrik verim, $\dot{m}_h$ emilen havanın debisi (m³/min), ρ_h emilen havanın yoğunluğu (kg/m³), V_h silindir hacmi (m³), n motor devri (rpm) göstermektedir.

Net ısı salımı

$$\frac{dQ_{net}}{d\theta} = \frac{\gamma}{\gamma-1} P \frac{dV}{d\theta} + \frac{\gamma}{\gamma-1} V \frac{dP}{d\theta}, (J)$$

Bu eşitlikte dQ_{net} (J) yanma sonunda silindir duvarı ve yanma odası duvarına geçen enerjiyi, γ özgül ısılar oranını, θ (°KMA) krank açısını, V (m³) silindir hacmini, P (bar) silindir basıncını göstermektedir.

Egzoz Emisyonu Ölçümü

Farklı katkılı yakıt karışımları kullanılarak yapılan testler sonucunda elde edilen karbon monoksit (CO), karbon dioksit (CO₂), yanmamış hidrokarbon (HC), azot monoksit (NO), duman koyuluğu ve egzoz gaz sıcaklığı (T_{eg}) değerleri karşılaştırılmıştır.

4. BULGULAR

Yakıt Özellikleri

Bu çalışma aşamasında ham atık yağın bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenerek transesterifikasyon yöntemi ile biyodizel üretim aşamaları gerçekleştirilmiştir.

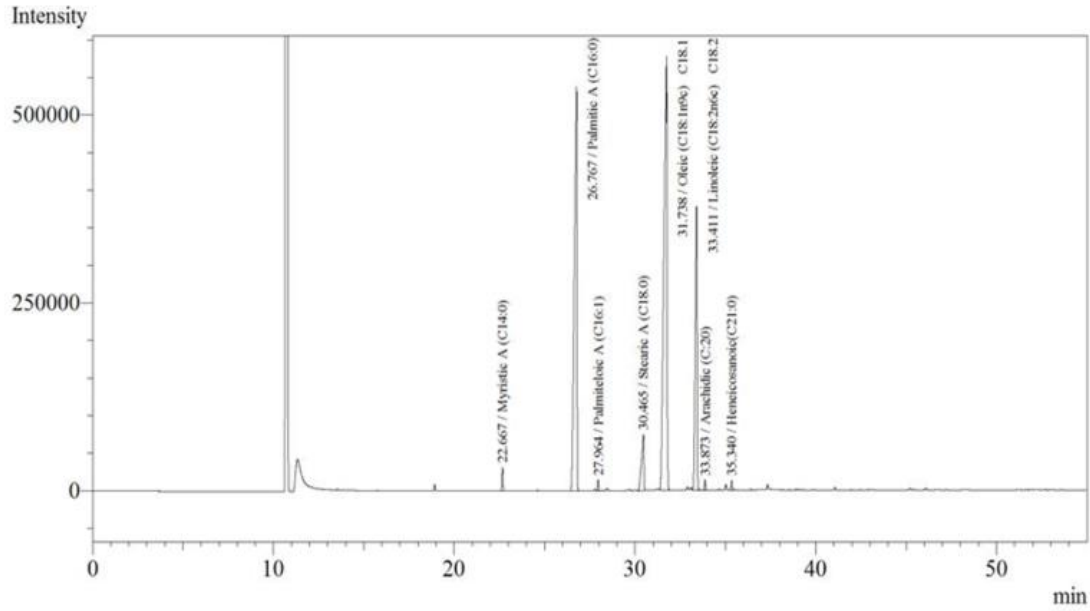
Atık kızarma yağından üretilen biyodizelin (B100) setan sayısı, iyot sayısı ve sabunlaşma sayısı gibi özellikleri sayısal olarak hesaplanmıştır. Bununla birlikte, yoğunluk, kinematik viskozite, akma noktası, parlama noktası, bulutlanma noktası ve soğuk filtre tıkanma noktası, asit değeri, yağ asiti bileşenleri gibi önemli termo-fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenmiştir. Euro dizel (D100), biyodizel (B100), yakıt karışımı (D80B20), metal ve alkol esaslı katkılı yakıt karışımlarının (D80B20-TiO₂), (D70B20But10), (D70B20But10-TiO₂), yoğunluk, kinematik viskozite, akma noktası, parlama noktası, bulutlanma noktası, soğuk filtre tıkanma noktası gibi önemli termo-fiziksel özellikler aşağıdaki Tablo 12.'de verilmiştir.

Tablo 12. Euro dizel, ham yağ, biyodizel, alkol ve metal katkılı yakıt karışımlarının özellikleri.

Özellik	Euro Dizel	Ham Yağ	Biyodizel	D80B20	D80B20-TiO ₂	D70B20But10	D70B20But10- TiO ₂
Kinematik viskozite 40 °C'de (mm ² /s)	2.3255	44.1762	4.651	2.7938	2.9075	2.6229	2.6355
Bulutlanma noktası (°C)	-8	7	10	-7	-7	-7	-7
Akma noktası (°C)	-25	5	12	-8	-8	-11	-11
Soğuk filtre tıkanma noktası (°C)	-35	-	6	-16	-15	-17	-17
Parlama noktası (°C)	70.25	>324	172.5	71.25	73	46.75	45
Yoğunluk 15 °C'de (g/cm ³)	0.8405	0.9205	0.8794	0.8421	0.8423	0.8401	0.8402
Yoğunluk 20 °C'de (g/cm ³)	0.8295	0.9171	0.8756				
Asit Değeri (mg NaOH/g yağ)	-	1.679	0.127				
Setan Sayısı	-	-	56.948				
İyot Değeri (g I/100 g)	-	-	70.549				
Sabunlanma Sayısı	-	-	205.795				

Tablo 13. GC çalışma şartları

Özellik	Tanımlayıcı Özellikler
Taşıyıcı gaz	Helyum
Doğrusal hız	19.10 cm/s
Akış hızı	1.03 mL/min (Kolon akışı)
Detektör sıcaklığı	250.0 °C
Kolon kafa basıncı	264.4 kPa (Akış kontrolü yapılır)
Sütun boyutu	RT2560, 100.0 m x 0.25 µm x 0.32 mm ID
Enjektör sütun fırını	240.0 °C
Sıcaklık rampası	140.0 °C (2 dk beklet)
	4 °C/min 165.0 °C
	2 °C/min 192.0 °C
	4 °C/min 240.0 °C (5 dk beklet)



Şekil 13. Yağ asidi bileşim difraksiyonu.

Tablo 14’de üretilen biyodizelin yağ asidi bileşenlerinin miktarı sırası ile % 39.44 doymamış yağlar, %43.09 tekli doymamış yağlar ve % 17.47 çoklu doymamış yağ asidi bileşenlerinden oluşmaktadır. Biyodizel daha çok sırası ile % 42.72 Oleic ve % 33.48 Palmitic yağ asitlerinden oluşmaktadır.

Oleic yağ asidi miktarı biyodizel üretim verimliliğinin bir göstergesidir. Yüksek miktarda Linoleic asit miktarı biyodizelin daha düşük sıcaklık özellikleri göstermesini sağlamaktadır. Bu yüzden, yağ asidi miktarı biyodizel üretim verimliliği ve soğuk akış özellikleri için önemlidir [26].

Tablo 14. Üretilen biyodizelin yağ asidi bileşeni

No	Yağ asidi	Moleküler Ağırlık	Yapı	Sistemantik İsmi	Formül	Biyodizel(Alan %)
1	Myristic	228	14:0	Tetradecanoic	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0.7839
2	Palmitic	256	16:00	Hexadecanoic	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	33.4768
3	Palmiteloic	254	16:1	Hexadec-9-enoic	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	0.3684
4	Stearic	284	18:0	Octadecanoic	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	4.4319
5	Oleic	282	18:1	cis-9-Octadeceic	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	42.7246
6	Linoleic	280	18:2	cis-9-cis-12 Octadecadienoic	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	17.4713
7	Arachidic	312	20:0	Eicosanoic	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	0.3532
8	Heneicosaonic	327	21:0	Heneicosanoic acid	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	0.3899
Doymuş yağlar						39.4357
Tekli doymamış yağlar						43.093
Çoklu doymamış yağlar						17.4713
Toplam						100

Biyodizelin Setan Sayısı, Sabunlaşma Sayısı ve İyot Değerinin Belirlenmesi

Üretilen biyodizelin setan sayısı (CN), iyot değeri (IV) ve sabunlaşma sayısı (SN) ampirik olarak aşağıdaki eşitlikler kullanılarak belirlendi [27].

$$SN = SUM \left(\frac{560 \times A_i}{MW_i} \right)$$

$$IV = SUM \left(\frac{254 \times D \times A_i}{MW_i} \right)$$

$$CN = \left(46.3 + \left(\frac{5458}{SN} \right) - (0.225 \times IV) \right)$$

Burada A_i her bileşenin yüzdesi, D çift bağ sayısı ve MW_i her bileşenin molekül kütleini ifade etmektedir. Deneysel formüllerden yola çıkarak yapılan hesaplamalarda sabunlaşma sayısı 205.795, iyot değeri 70.549 ve setan sayısı 56. 948 olarak bulunmuştur.

Bununla birlikte, üretilerek termo-fiziksel ve kimyasal özellikleri belirlenen yakıt ve karışımlarının motor performansı ve emisyon testleri yapılmıştır.

Yakıt ve Karışımlarının Isıl Değerleri

Euro dizel (D100), üretilen biyodizel (B100), bütanol (But100) ana yakıt bileşenleri ve kütlece %0.01 TiO₂ katkılı Euro dizel-biyodizel karışımı (D80B20-TiO₂) ile euro dizel-biyodizel-bütanol (D70B20But10-TiO₂) karışımlarının kalorifik değerleri aşağıdaki tablodaki gibidir.

Tablo 15. Yakıt karışımlarının alt ısı değerleri.

Yakıtlar	Alt ısı değer (Mj/kg)
Euro Dizel (D100)	41.216
Biyodizel (B100)	36.208
n-Bütanol (But100)	32.430
D80B20-TiO ₂ (%0.01)	41.191
D70B20But10- TiO ₂ (%0.01)	39.748

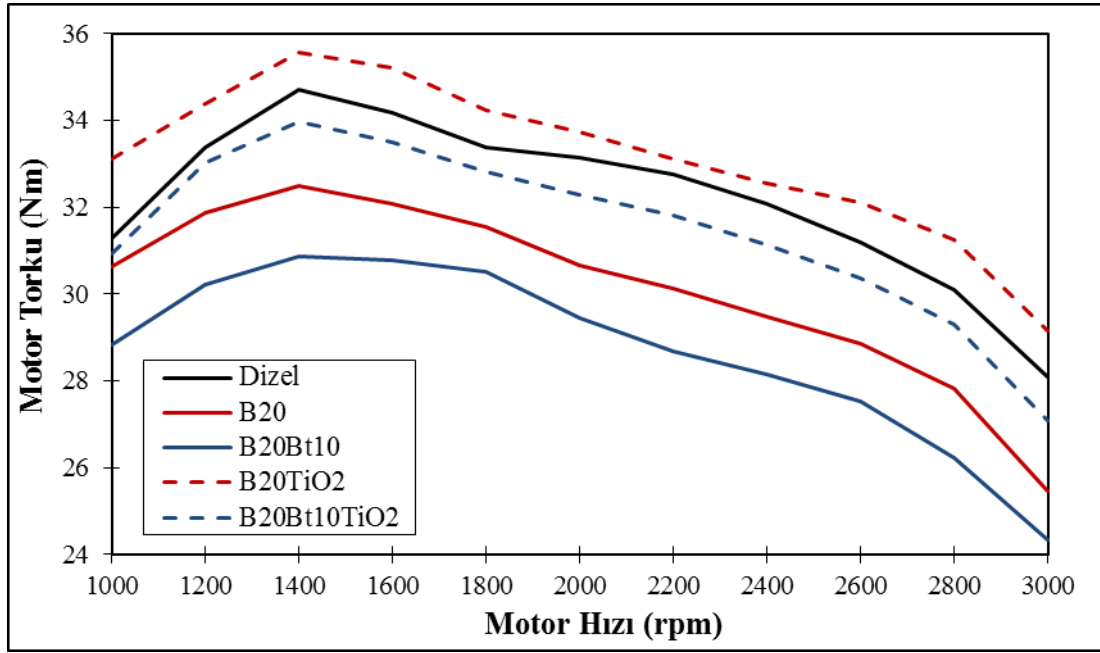
Motor Test Deneyleri

Test sonuçlarına göre biyodizelin etkileri, motor performansı, yanma karakteristikleri ve egzoz emisyon parametreleri olarak ayrı ayrı incelenmiştir.

Motor Performans Sonuçları

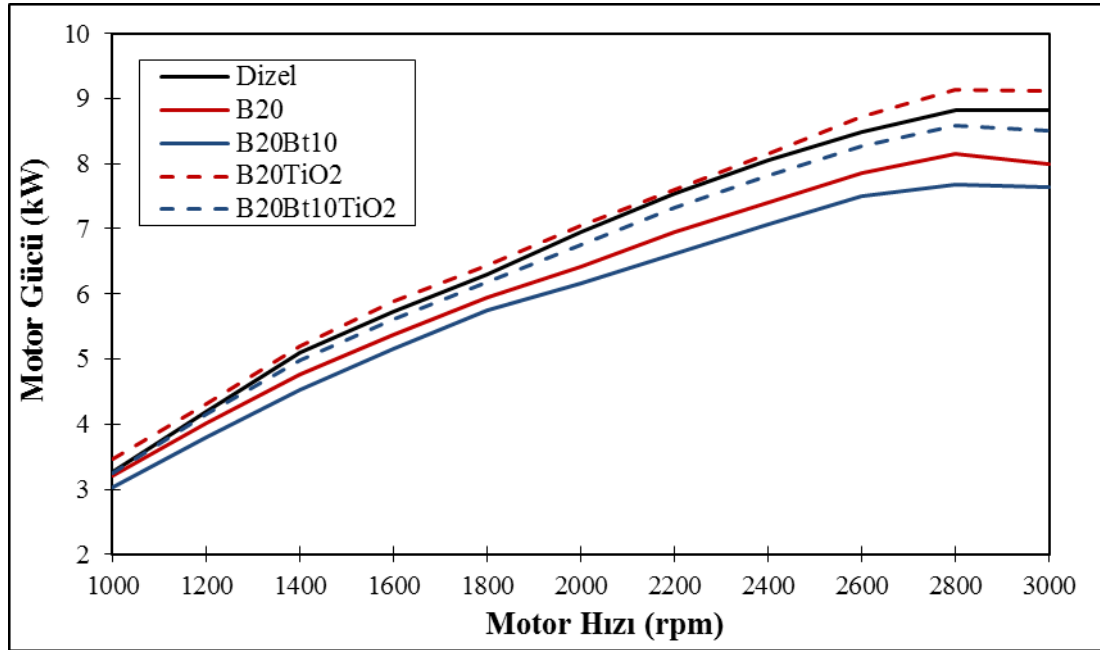
Farklı yakıtlar kullanarak elde edilen testler sonucunda elde edilen motor performans değerleri motor torku, motor gücü ve özgül yakıt tüketimi parametreleri olarak karşılaştırılmıştır.

Şekil 14. ölçülen tork değerlerinin motor hızına bağlı değişimini göstermektedir. Elde edilen test sonuçlarına göre, biyodizel karışımının tork değerini dizel yakıtına göre ortalama yaklaşık %6.6 düşürmüştür. Dizel yakıtı-biyodizel karışımlarına bütanol ilavesinin tork değerlerinde ortalama %4.66 azalmaya sebep olduğu, TiO₂' nin ise tork değerlerinde yaklaşık %10.2 artışa neden olduğu görülmektedir.



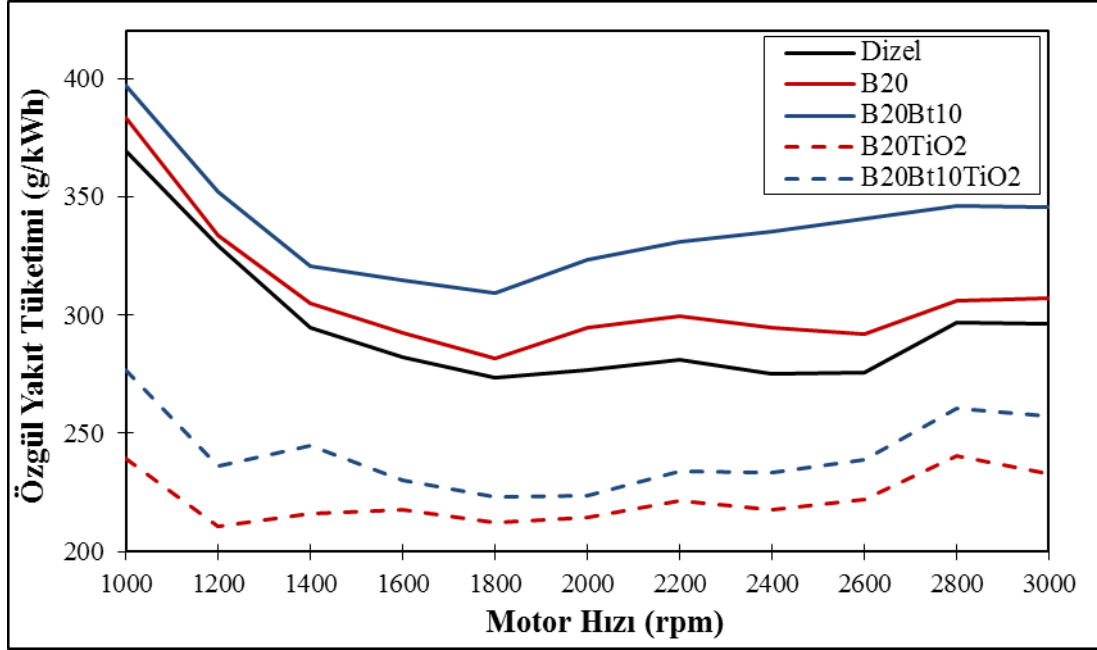
Şekil 14. Test yakıtlarının motor hızına bağlı tork değerleri.

Biyodizelin motor gücüne etkileri Şekil 15’de gösterilmiştir. En yüksek güç değeri Dizel yakıtı ile 2800 rpm motor hızında yaklaşık olarak 8.83 kW elde edilmiştir. Biyodizel kullanıldığında ise, maksimum motor gücü değerleri B20 yakıtı ile yaklaşık olarak 8.15 kW, D20Bt10 yakıtı ile 7.69 kW, B20TiO₂ yakıtı ile 9.14 kW ve B20Bt10TiO₂ yakıtı ile 8.51 kW elde edilmiştir.



Şekil 15. Test yakıtlarının motor hızına bağlı güç değerleri.

Biyodizel kullanımı sonucunda, özgül yakıt tüketimi değerleri yaklaşık olarak ortalama %4.41, bütanol ilavesi ile %9.76 artmıştır. Ancak karışımlara TiO_2 ilavesi ile özgül yakıt tüketimi değerleri ortalama olarak %27.51'e kadar azalmıştır. Test yakıtlarına ait özgül yakıt tüketiminin değişimleri Şekil 16'da gösterilmiştir.



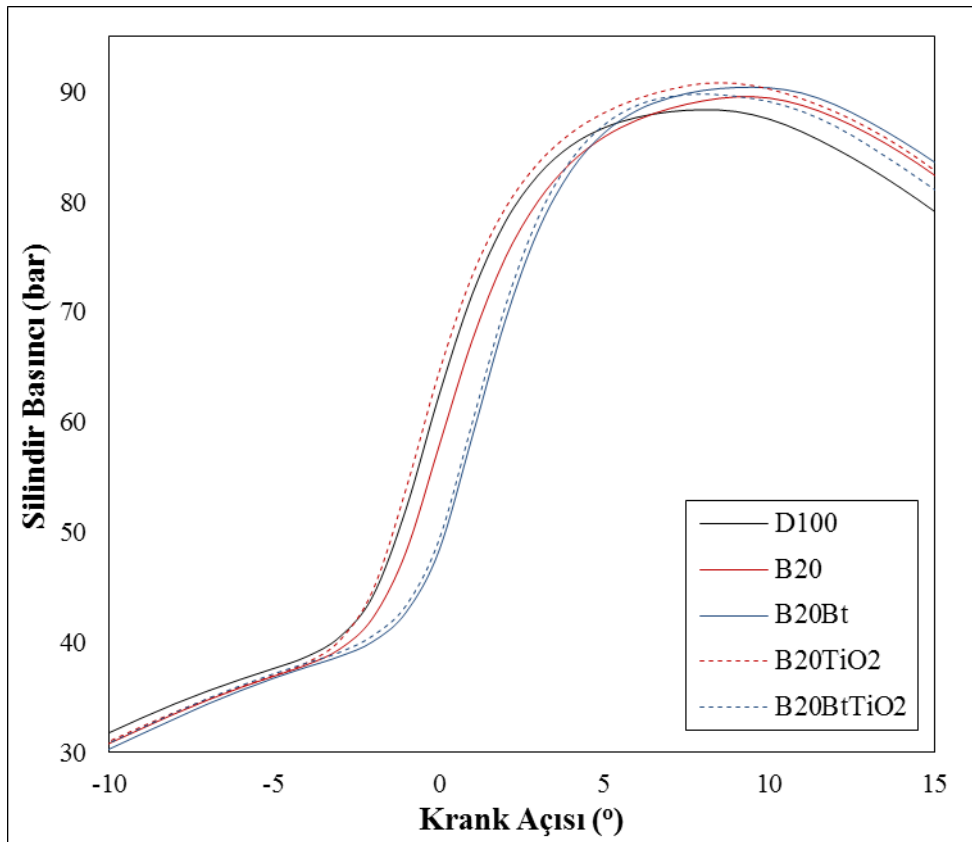
Şekil 16. Test yakıtlarının motor hızına bağlı özgül yakıt tüketimi değerleri.

Test sonuçlarına göre, biyodizelin ile motor performans parametrelerini genel olarak bir miktar olumsuz etkilediği tespit edilmiştir. Bu negatif etkinin nedeni, öncelikle biyodizel yakıtının dizel yakıtına göre daha düşük ısı değere sahip olmasıdır. Isıl değer düşmesi ile yanma sonucu silindir içerisinde oluşan ısı enerjisi azaldığı için biyodizel kullanımı ile motor performans parametreleri dizel yakıtına göre bir miktar kötü çıkmıştır. Bununla birlikte, biyodizelin viskozitesinin yüksek olması, kötü püskürtme karakteristiklerine neden olmuştur. Biyodizelden daha düşük ısı değere sahip bütanol ise performans değerlerini daha da düşürmüştür. Ancak çok yüksek ısı değere (yaklaşık 100-150 MJ/kg) sahip olan TiO_2 performans değerlerini olumlu yönde etkilemiştir.

Yanma Analizi Sonuçları

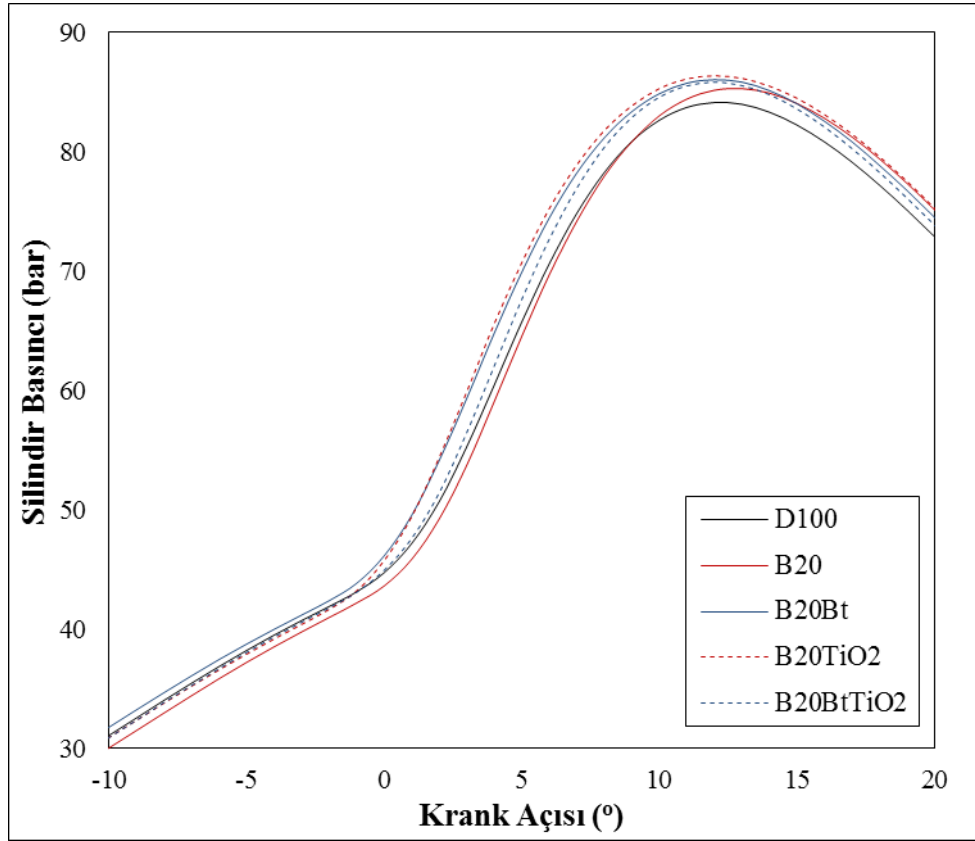
Yanma analizi her bir test yakıtı için maksimum motor torkunun ve maksimum motor gücünün elde edildiği devirlerde (1400 ve 2800 rpm), basınç ve ısı salımı karakteristiklerinin karşılaştırılması şeklinde incelenmiştir.

Yanma sonu açığa çıkan basınç, yanma süresi ve iş zamanı süresince elde edilen toplam basınçtır ve bu basınç sayesinde diğer zamanlar oluşur [28]. Yanma sonucu oluşan ısının silindir içerisinde krank mili açısına bağlı olarak değişimi ısı salımı parametresi olarak incelenmiştir. Isı salımı her bir krank mili açısında değişen hacim, basınç, ısı transferi ve yakıtın özgül ısıları oranına bağlıdır. Bu bölümde bir çevrim boyunca oluşan silindir içi basınç ve ısı salımı hızı parametreleri krank mili açısına ($^{\circ}\text{CA}$) göre incelenmişlerdir. Biyodizel kullanımı ile 1400 rpm ve 2800 rpm motor hızlarında elde edilen silindir basıncı ve ısı salımı hızı değişimleri Şekil 17 - 20'de gösterilmiştir.

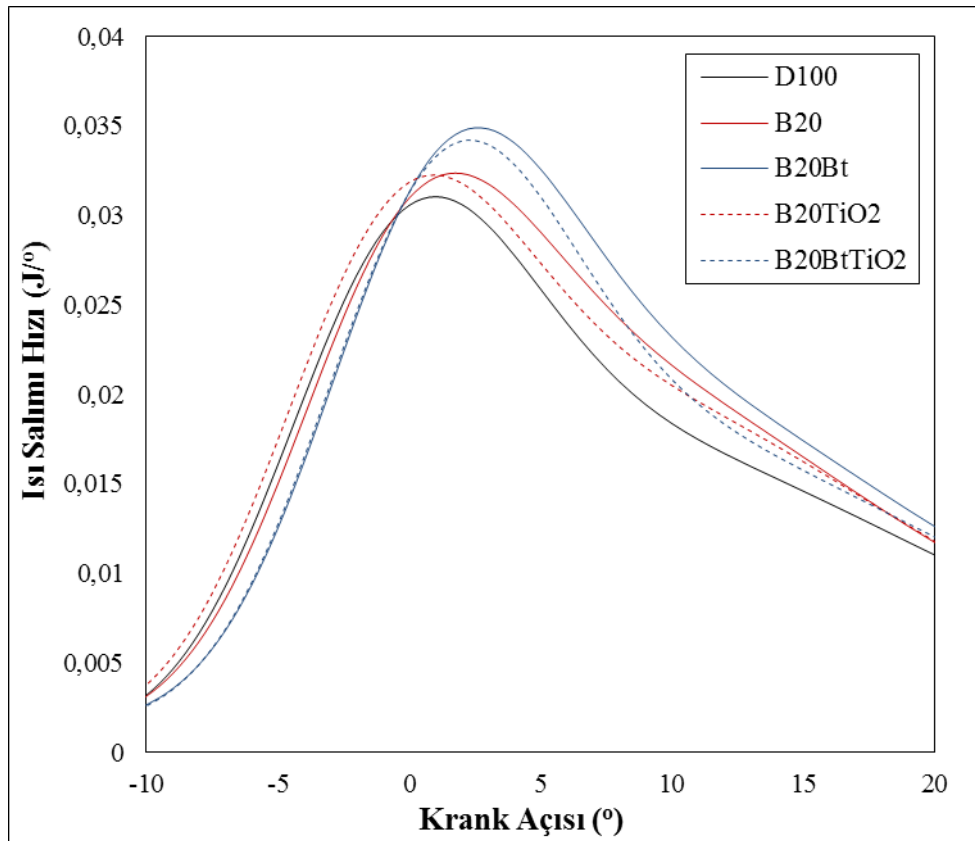


Şekil 17. 1400 rpm motor hızında, test yakıtlarının krank açısına bağlı basınç değerleri.

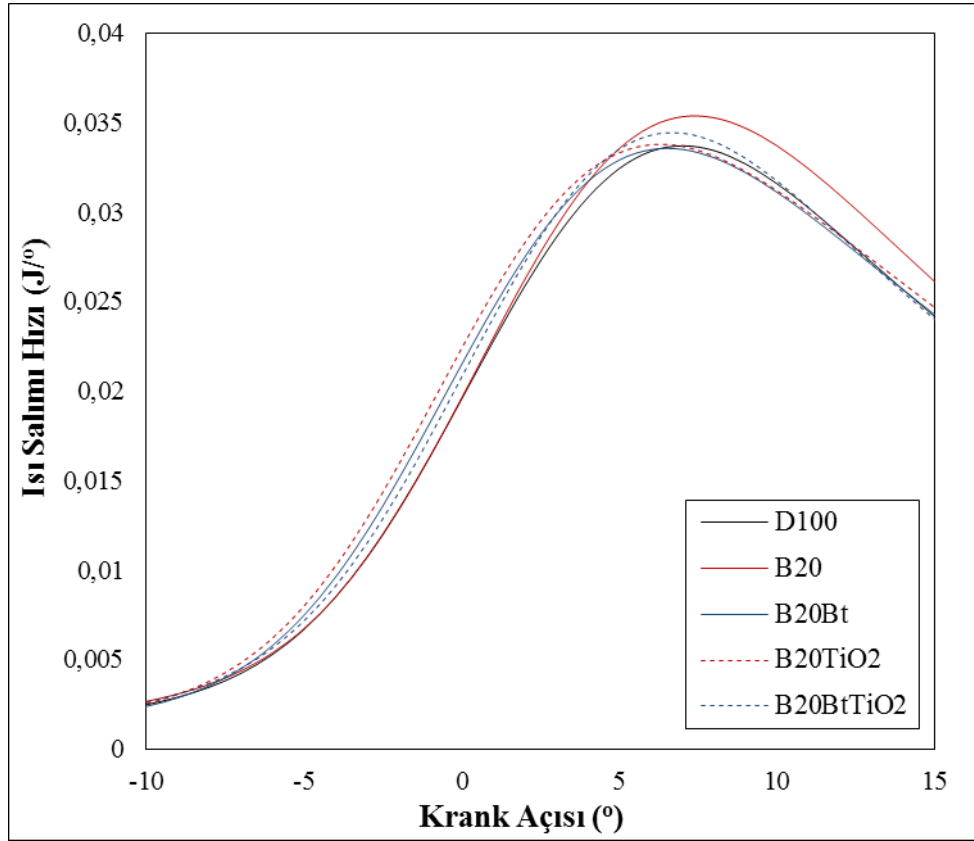
Grafiklerde de görüldüğü gibi tüm karışım yakıtlarının basınç ve ısı salımı hızı değerleri dizel yakıtından yüksektir. Yakıtlardaki oksijen miktarının artması püskürtülen yakıtın yanma hızının artmasına ve maksimum bölgelerde basınç ve ısı salımı hızı değerlerinin yükselmesine neden olmuştur.



Şekil 18. 2800 rpm motor hızında, test yakıtlarının krank açısına bağlı basınç değerleri.



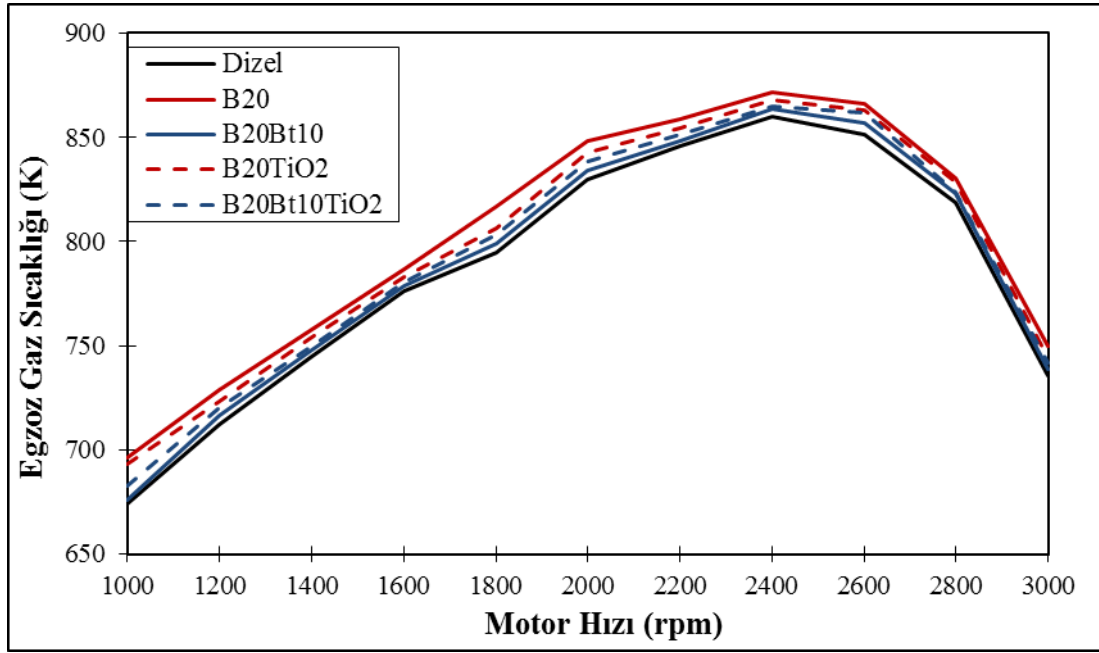
Şekil 19. 1400 rpm motor hızında, test yakıtlarının krank açısına bağlı ısı salımı hızı değerleri.



Şekil 20. 2800 rpm motor hızında, test yakıtlarının krank açısına bağlı ısı salımı hızı değerleri.

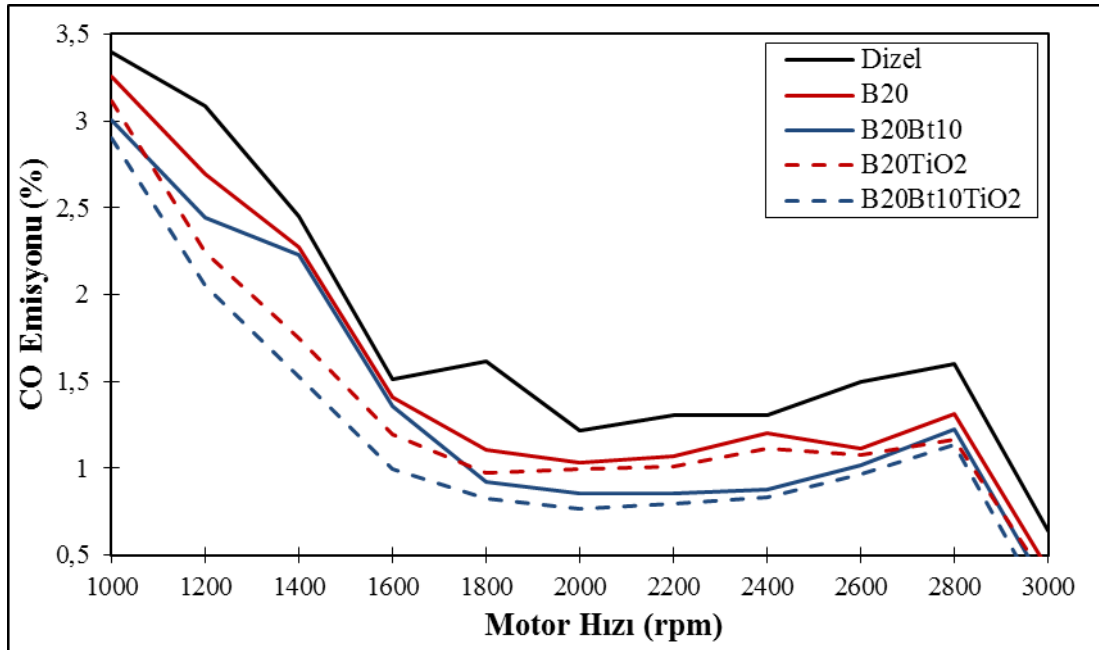
Egzoz Emisyon Sonuçları

Şekil 21’de biyodizelin egzoz gazı sıcaklığına etkisi gösterilmiştir. Tüm test yakıtlarının maksimum egzoz gazı sıcaklığı 2400 rpm motor hızında elde edilmiştir. Biyodizel kullanımı sonucunda, egzoz gazı sıcaklığı değerleri Dizel yakıtına göre ortalama olarak %2 artmıştır. Biyodizelin oksijen içeriği sayesinde dizel yakıtına göre daha yüksek oranda tam yanma durumu ortaya koyar. Karışımlara bütanol ve TiO_2 ilaveleri ise egzoz gaz sıcaklığı değerlerini sırası ile ortalama %1.51 ve %0.58 düşürmüştür. Çünkü yakıt içeriğindeki oksijen miktarı artmış ve yakıtın yanma ısısı azalmıştır.



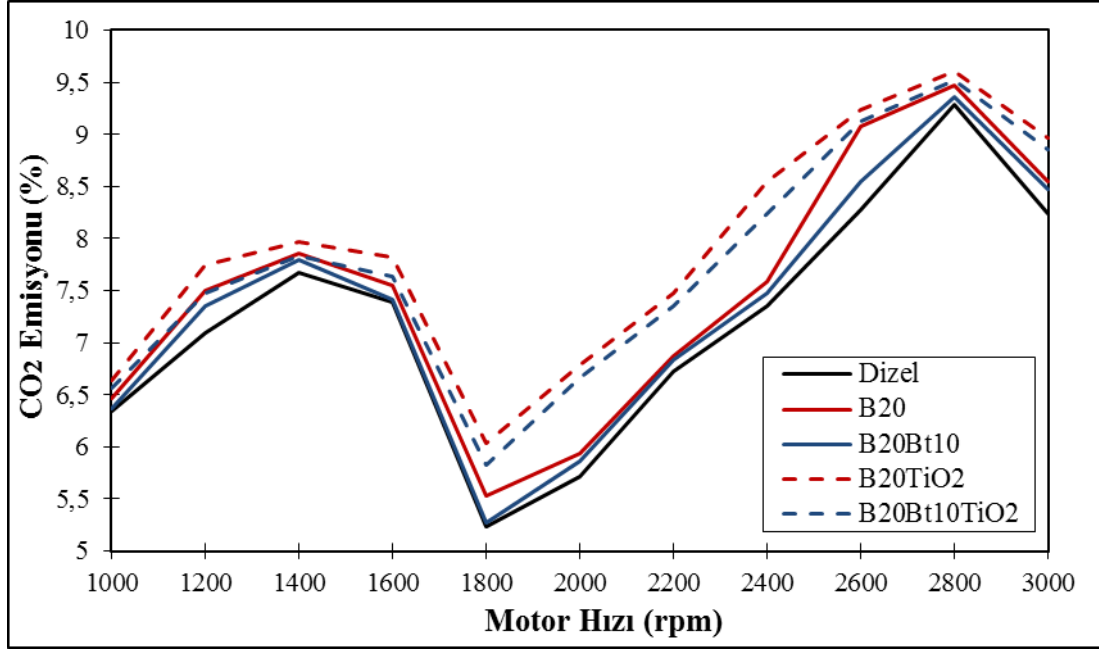
Şekil 21. Test yakıtlarının motor hızına bağlı egzoz gazı sıcaklığı değerleri.

Biyodizel kullanımının CO emisyonuna etkisi Şekil 22’de gösterilmiştir. Biyodizel kullanımının CO emisyonu değerlerini yaklaşık olarak ortalama %16.51 oranına kadar düşürdüğü görülmektedir. Bu durum, biyodizelin oksijen içermesi ile açıklanabilir. Yakıtların oksijen içermesi C atomlarının yeteri kadar O atomu bulmasına ve CO₂ gazına dönüşmesine neden olur. Karışımlara bütanol ve TiO₂ ilaveleri ise CO emisyonu değerlerini sırası ile ortalama %13.58 ve %10.83 düşürmüştür.



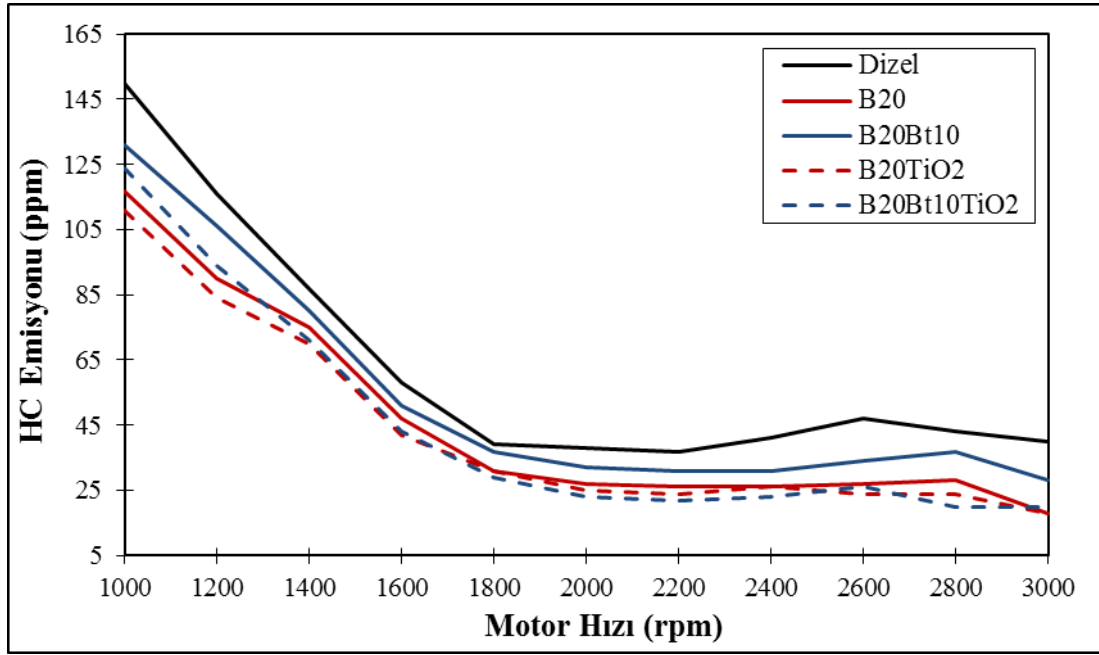
Şekil 22. Test yakıtlarının motor hızına bağlı CO emisyonu değerleri.

Şekil 23. biyodizelin CO₂ emisyonu değerlerine etkisini göstermektedir. Biyodizel kullanımı ile elde edilen CO₂ emisyonu değerlerinin dizel yakıtından yaklaşık olarak ortalama %3.9 daha yüksek olduğu görülmektedir. Biyodizelin CO₂ emisyonu değerlerini artırması, biyodizelin C atomu sayısının dizel yakıtına göre yüksek olması ile açıklanabilir. Karışıma daha az C atomuna sahip bütanol ilavesi ile CO₂ emisyonu değerleri ortalama %2 azalırken, TiO₂ ilavesi ile artan oksijen içeriği sayesinde CO₂ emisyonu yaklaşık %5.84 artmıştır.



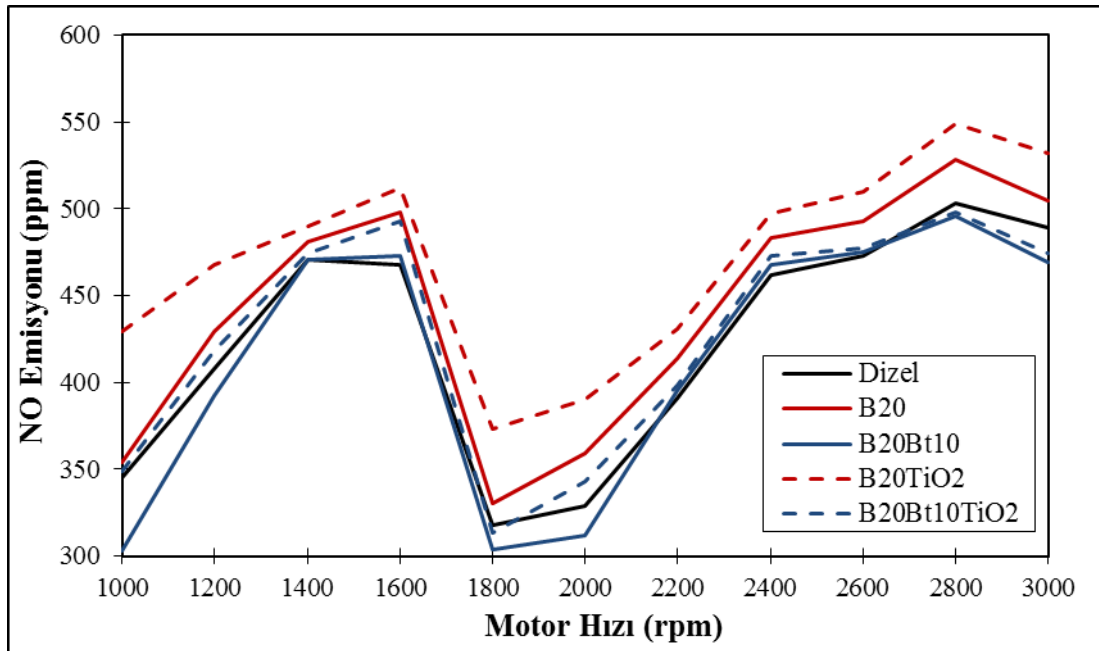
Şekil 23. Test yakıtlarının motor hızına bağlı CO₂ emisyonu değerleri.

Şekil 24.'de biyodizel kullanımının HC emisyonlarına etkisi gösterilmiştir. Biyodizel kullanımı ile elde edilen HC emisyonu değerleri dizel yakıtına göre yaklaşık olarak ortalama %29.58'e kadar azalmıştır. Biyodizelin HC emisyonu değerlerini düşürmesi, biyodizelin oksijen içeriğinin yanma verimini iyileştirerek egzoz gazı sıcaklığını artırması ile açıklanabilir. Bütanol ise yanma ısısını düşürdüğü için HC emisyonlarının yaklaşık olarak %21.35 artmasına sebep olmuştur. TiO₂ yüksek ısı enerjisi ve oksijen içeriği sayesinde yakıtın yanma verimini artırarak HC emisyonlarını %6.32 azaltmıştır.



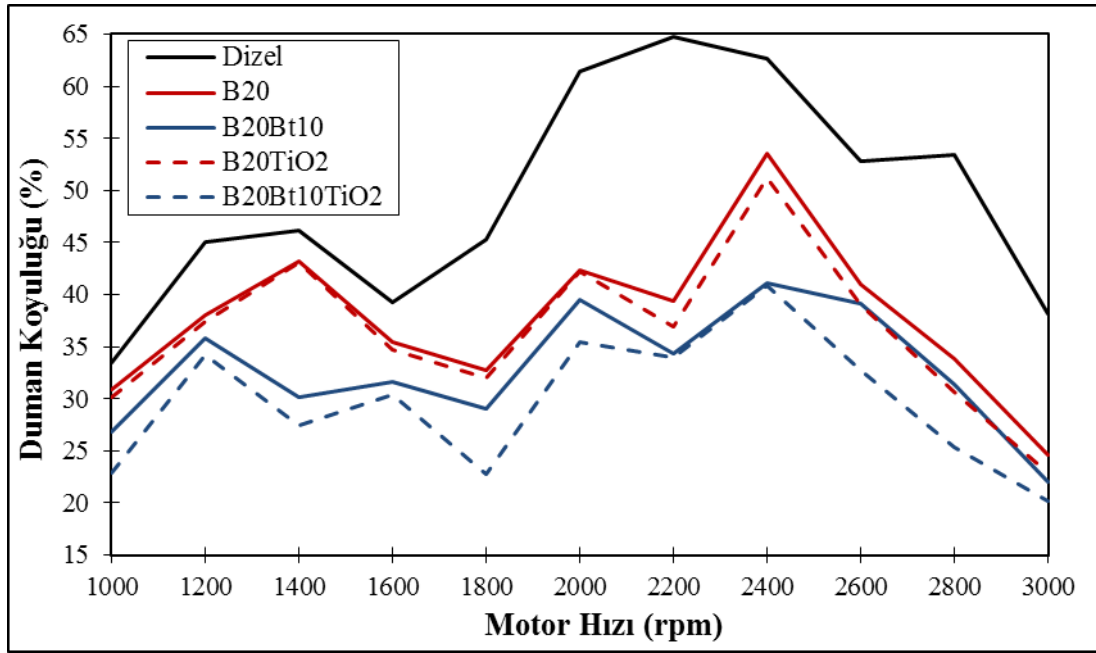
Şekil 24. Test yakıtlarının motor hızına bağlı HC emisyonu değerleri.

Şekil 25. biyodizel karışımlarının NO emisyonlarına etkisini göstermektedir. Biyodizelin NO değerleri dizel yakıtından yaklaşık olarak ortalama %3.27 daha yüksektir. Biyodizelin egzoz gaz sıcaklığının Dizel yakıtından yüksek olması ve silindir içerisinde bulunan N atomlarının yeteri kadar O atomu bularak tepkimeye girmesine neden olması biyodizelin NO emisyonunu artırdığı görülmüştür. Bütanolün düşük egzoz gazı sıcaklığı değeri NO emisyonunu ortalama %7.13 azaltırken, daha yüksek egzoz gazı sıcaklığına sahip TiO_2 NO emisyonunu %5.34 artırmıştır.



Şekil 25. Test yakıtlarının motor hızına bağlı NO emisyonu değerleri.

Şekil 26. biyodizel kullanımının duman koyuluğuna etkisini göstermektedir. Biyodizel kullanımı ile duman koyuluğu değerleri Dizel yakıtına göre yaklaşık olarak ortalama %22.41 azalmıştır. Buna ek olarak bütanol ve TiO_2 ilavesi ile duman koyuluğu değerleri sırası ile ortalama %12.47 ve %3.7 daha azalmıştır. Yakıtların içerdiği oksijen sayesinde C atomlarının tepkimeye girebilmek için daha çok O atomu bulması ve böylece C atomlarının CO veya CO_2 olarak atılması ile açıklanabilir.



Şekil 26. Test yakıtlarının motor hızına bağlı duman koyuluğu değerleri.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Projede, Kayseri için kullanılabilir biyokütle kaynaklarının kullanılabilirliğinin incelenmesi ve biyokütleden üretilen biyodizelin kullanılabilirliğinin katkı maddeleri ile geliştirilmesi hedeflenmiştir. Atık yemeklik yağ kullanılarak biyodizelin üretimi sağlanmıştır. Üretilen biyodizel, dizel yakıtı ile karıştırılmış, egzoz emisyonlarını iyileştirebilmek amacı ile bu karışıma bütanol ilave edilmiştir. Ayrıca motor performansını artırabilmek amacı ile metal katkı maddesi olarak TiO_2 ilave edilmiştir. Yakıt için belirlenmesi gereken bazı fiziko-kimyasal özellikler proje kapsamında kurulan yakıt üretim – analiz laboratuvarında ve Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (TAUM) belirlenmiştir. Üretilen biyodizelin bir dizel motorunda yakıt olarak kullanılması, Aksaray Üniversitesi Teknik Bilimler Meslek Yüksekokulu Otomotiv Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Testlerde hedeflenen motor

performans ve egzoz emisyon parametreleri ile yanma analizi başarılı bir şekilde gerçekleştirilerek üretilen biyodizelin katkı maddeleri ile birlikte kullanılabilirliği uygulamalı ve gerçek zamanlı olarak ortaya konulmuştur. Sonuç olarak, projede hedeflenen amaçlara büyük ölçüde ulaşılmıştır.

Projenin sonunda elde edilen sonuçlar, biodizel üretimi, yakıt özellikleri, motor performansı ve yanma analizi ile egzoz emisyon sonuçları ve bu sonuçlara katkı maddelerinin etkileri olarak incelenmiştir.

Biyodizel üretimi ve test yakıtları

Atık kızartma yağı kullanılarak transesterifikasyon yöntemi ile üretilen biyodizel, özellikle hammadde maliyetinin olmaması nedeni ile dizel yakıtına oranla daha düşük bir maliyet ile üretilmiştir. Üretilen biyodizelin yakıt özellikleri incelendiğinde, 40°C’de 4.6557 mm²/s kinematik viskozite değeri, 15°C’de 0.885 g/cm³ yoğunluk değeri, 56.948 setan sayısı değeri hem EN14214 hem de ASTM 6751 standartlarına uygundur. Soğuk akış özelliklerini belirleyen bulutlanma noktası, akma noktası ve soğuk filtre tıkanma noktası değerleri sırası ile 10°C, 12°C ve 6 °C’dir. Bu değerlerin yüksek olmasının en önemli nedeni bu çalışmada üretilen biyodizelin ham maddesi olan atık kızartma yağının Tablo 14’de verilen yağ asidi bileşenleridir.

Ürtilen biyodizel, dizel yakıtı ile benzer özelliklere sahip olduğu için dizel yakıtı ile kolaylıkla homojen bir şekilde karıştırılabilmiştir. Dizel yakıtına karıştırılan biyodizel hacimce %20’dir. Bu tecih literatür taraması sonuçlarından elde edilmiştir.

Bütanol, petrol kökenli yakıtlar ile en kolay biçimde karışabilen alkollerdendir. Bu nedenle karışıma hacimsel olarak %10 oranında bütanol ilave edilerek oluşturulan test yakıtının homojenliği uzun süre sağlanabilmiş, yaklaşık 8 ay süreç içerisinde gözle görülen hiçbir faz ayrışımı olmamıştır.

Karışımlara ilave edilen TiO₂’nin miktarı geniş literatür araştırması ve deneysel optimizasyon tekniği ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre karışımlara maksimum oranda TiO₂ ilave edilmiştir. Bu miktar, karışımındaki TiO₂’nin homojenliğinin sağlanabildiği maksimum miktar olarak belirlenmiştir.

Motor test sonuçları

Biyodizelin ısı enerjisinin dizel yakıtinkinden düşük olması, yüksek yoğunluk ve viskozite değerlerinden dolayı püskürtme karakteristiklerinin kötü olması yanma karakteristiklerini olumsuz etkilediği için performans değerleri de negatif olarak etkilenmiştir.

Bütanolün çok daha düşük ısı enerjisiye sahip olması, motor performans değerlerini olumsuz etkilesede, içeriğindeki yüksek oksijen miktarı ile temiz yanması sayesinde HC emisyonları haricinde diğer emisyonların azalmasına sebep olmuştur.

Çok yüksek ısı enerjisiye sahip olan TiO_2 motor performans parametrelerini olumlu etkilemiştir. Ayrıca yüksek yanma kabiliyeti sayesinde NO emisyonları haricinde egzoz emisyonlarının azalmasına sebep olmuştur.

6. KAYNAKLAR

1. Escobar JC, L.E., Venturini OJ, Yanez EE, Castillo EF, Almazan O., 2009. "Biofuels: environment, technology and food security.", **Renew Sustain Energy Rev**, **13**: 1275–1287.
2. AK., A., 2007. "Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. ", **Prog Energy Combust Sci**, **33**: 233–271.
3. Toivanen, H.,Novotny, M., 2017. "The emergence of patent races in lignocellulosic biofuels, 2002–2015", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, **77**: 318-326.
4. A., D., 2008. "Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. ", **Energy Convers Manag**, **49**: 2106–2116.
5. Gaurav, N., Sivasankari, S., Kiran, G.S., Ninawe, A.,Selvin, J., 2017. "Utilization of bioresources for sustainable biofuels: A Review", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, **73**: 205-214.
6. Agarwal, A.K., Gupta, J.G.,Dhar, A., 2017. "Potential and challenges for large-scale application of biodiesel in automotive sector", **Progress in Energy and Combustion Science**, **61**: 113-149.
7. SMERKOWSKA, B., 2011. "Biobutanol–production and application in diesel engines", **Automotive Industry Institute**, **65** (6): 549-556.
8. L. Hajba., Z.E., E. Nagy., J. Hancsok, 2011. "Properties of diesel-alcohol blends ", **Hungarian Journal of Industrial Chemistry**, **39** (3): 349-352.

9. Abubakar, H.G., Abdulkareem, A.S., Jimoh, A., Agbajelola, O.D., Okafor, J.O., Afolabi, E.A., 2016. "Optimization of biodiesel production from waste cooking oil", **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, **38** (16): 2355-2361.
10. Suresh, S., Sinha, D., Murugavelh, S., 2016. "Biodiesel production from waste cotton seed oil: engine performance and emission characteristics", **Biofuels**, **7** (6): 689-698.
11. Al-Hasan, M.I., 2013. "Biodiesel production from waste frying oil and its application to a diesel engine", **Transport**, **28** (3): 276-289.
12. Yang, H., Li, X., Mu, M., Kou, G., Li, L., 2016. "Performance and emissions analysis of a diesel engine directly fuelled with waste cooking oil biodiesel", **International Journal of Ambient Energy**, **38** (4): 428-434.
13. Misra, R.D., Murthy, M.S., 2011. "Blending of additives with biodiesels to improve the cold flow properties, combustion and emission performance in a compression ignition engine—A review", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, **15** (5): 2413-2422.
14. Tüccar, G., Özgür, T., Aydın, K., 2014. "Effect of diesel–microalgae biodiesel–butanol blends on performance and emissions of diesel engine", **Fuel**, **132**: 47-52.
15. Yilmaz, N., Vigil, F.M., Benalil, K., Davis, S.M., Calva, A., 2014. "Effect of biodiesel–butanol fuel blends on emissions and performance characteristics of a diesel engine", **Fuel**, **135**: 46-50.
16. Zheng, Z., Wang, X., Zhong, X., Hu, B., Liu, H., Yao, M., 2016. "Experimental study on the combustion and emissions fueling biodiesel/n-butanol, biodiesel/ethanol and biodiesel/2,5-dimethylfuran on a diesel engine", **Energy**, **115**: 539-549.
17. Ibrahim, A., 2016. "Performance and combustion characteristics of a diesel engine fuelled by butanol–biodiesel–diesel blends", **Applied Thermal Engineering**, **103**: 651-659.
18. Saxena, V., Kumar, N., Saxena, V.K., 2017. "A comprehensive review on combustion and stability aspects of metal nanoparticles and its additive effect on diesel and biodiesel fuelled C.I. engine", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, **70**: 563-588.
19. Sungur, B., Topaloglu, B., Ozcan, H., 2016. "Effects of nanoparticle additives to diesel on the combustion performance and emissions of a flame tube boiler", **Energy**, **113**: 44-51.

20. Fangsuwannarak, 2013. "Effect of Metalloid Compound and Bio-Solution Additives on Biodiesel Engine Performance and Exhaust Emissions", **American Journal of Applied Sciences**, **10** (10): 1201-1213.
21. Karthikeyan, S., Prathima, A., 2017. "Environmental effect of CI engine using microalgae methyl ester with doped nano additives", **Transportation Research Part D: Transport and Environment**, **50**: 385-396.
22. D'Silva, R., Binu, K.G., Bhat, T., 2015. "Performance and Emission Characteristics of a C.I. Engine Fuelled with Diesel and TiO₂ Nanoparticles as Fuel Additive", **Materials Today: Proceedings**, **2** (4-5): 3728-3735.
23. Chemical Tests., 2017. "Fats and Fixed oils ", Available at: <https://hmc.usp.org/sites/default/files/documents/HMC/GCs-Pdfs/c401.pdf>. Accessed 24th March, 2017.
24. The Joint Graduate School of Energy and Environment., 2012. "Lab Services., Analytical Equipment., Bomb Calorimeter", Available at: <http://www.jgsee.kmutt.ac.th/jgsee1/Facility/laboratories/analytical.php>. Accessed 28th April, 2017.
25. Thermofluids Laboratory., 1999. "Heating Value of Fuel", Available at: http://www2.latech.edu/~hhegab/pages/me354/Lab2/Lab2_bombcal_Sp97.htm. Accessed 29th April, 2017.
26. Eryilmaz, T., Yesilyurt, M.K., 2016. "Influence of blending ratio on the physicochemical properties of safflower oil methyl ester-safflower oil, safflower oil methyl ester-diesel and safflower oil-diesel", **Renewable Energy**, **95**: 233-247.
27. Atabani, A.E., Badruddin, I.A., Masjuki, H.H., Chong, W.T., Lee, K.T., 2014. "Pongamia edule Reinw: A Promising Non-edible Oil Feedstock for Biodiesel Production", **Arabian Journal for Science and Engineering**, **40** (2): 583-594.
28. Örs, İ., 2014. Biyoyakıt kullanan bir dizel motorunun performans, yanma ve emisyon analizi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Konya, 1-165.