

AKÜ FEMÜBİD 22 (2022) 045901 (963-971)

AKU J. Sci. Eng. 22 (2022) 045901 (963-971)

DOI: 10.35414/akufemubid.1077035

Araştırma Makalesi / Research Article

## Atık Vişne Çekirdeği Pirolitik Yağın Dizel Motorlarda Alternatif Yakıt Olarak Kullanılabilirliği

Arif Hakan YALÇIN<sup>1</sup>, İbrahim MUTLU<sup>2</sup><sup>1</sup>Afyon Kocatepe Üniversitesi, Sultandağı Meslek Yüksekokulu, Ulaştırma Hizmetleri Bölümü, Afyonkarahisar.<sup>2</sup>Afyon Kocatepe Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Otomotiv Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar

Sorumlu yazar e-posta: ahyalcin@aku.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-7661-5296>

e-posta: ibrahimmutlu@aku.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-5563-1000>

Geliş Tarihi: 21.02.2022

Kabul Tarihi: 07.08.2022

### Öz

Bu çalışmada, piroliz yöntemiyle atık vişne çekirdeklerinden elde edilen pirolitik yağ (PY) fizikokimyasal olarak karakterize edildi. PY'nin fizikokimyasal yakıt özellikleri dizel ile kıyaslandığında yetersiz olduğu görüldü. Bu nedenle PY'nin dizel motorlarda alternatif bir yakıt olarak kullanılabilmesi için modifiye edilmesi gerekmektedir. Yakıt özelliklerini iyileştirmek için PY'yi dizel ile karıştırmak iyi bir yaklaşım olabilirdi. Ancak PY dizel ile doğrudan homojen olarak karışmadı. PY'yi dizel ile homojen olarak karıştırmak için organik bir çözücü gerekiyordu. Bu yüzden, n-bütanolü yardımcı bir çözücü olarak kullanarak çeşitli ağırlık oranlarında (ağırlıkça %) PY ile dizel karışımlarını başarılı bir şekilde hazırladık. Üçlü karışımların homojen olarak karışım sağlama bilirliliği, 48 saat sonra değerlendirildi. Sonuçlar, n-bütanol kullanılarak çok çeşitli kararlı homojen PY ve dizel karışımları yaratmanın mümkün olduğunu ortaya koyan üçlü faz diyagramında gösterildi. Karışım yakıtlar fizikokimyasal özellik yönünden PY'ye kıyasla artan kalorifik değer ve setan sayısı ve azalan kinematik viskozite, yoğunluk ve su içeriği gösterdi. Ancak setan sayısındaki artış dizele kıyasla optimum değerde olmadığı için karışımlara setan artırıcı olarak 2-EthylhexylNitrate (2-EHN) ilave edildi. Böylece karışım yakıtların setan sayıları yaklaşık %84 oranında iyileştirildi. Sonuç olarak fizikokimyasal özellik yönünden ağırlıkça %40 dizel içeren (PY/Dizel/N-Bütanol/2-EHN) karışım yakıtların bir dizel motorunda alternatif bir yakıt olarak kullanılabilceği belirlendi.

### Anahtar kelimeler

Piroliz;  
Biyokütle;  
Biyoyağ;  
Biyoyakıt;  
2-EHN

## The Usability of Waste Sour Cherry Kernel Pyrolytic Oil as Alternative Fuel in Diesel Engines

### Abstract

In this study, pyrolytic oil (PO) obtained from waste sour cherry kernels by pyrolysis method was characterized physicochemically. The physicochemical fuel properties of PO were found to be insufficient when compared to diesel. Therefore, PO had to be modified in order to be used as an alternative fuel in diesel engines. A good approach would be to mix PO with diesel to improve fuel properties. However, PO did not mix directly with diesel homogeneously. An organic solvent was required to mix the PO homogeneously with the diesel. Therefore, we have successfully prepared diesel blends with PO in various weight ratios (wt.%) using n-butanol as a co-solvent. The homogeneity of the triple mixtures was evaluated after 48 hours. The results are illustrated in the triple phase diagram demonstrating that it is possible to create a wide variety of stable homogeneous mixtures of PO and diesel using n-butanol. The blended fuels showed increased calorific value and cetane number and decreased kinematic viscosity, density and water content compared to PO in terms of physicochemical properties. However, since the increase in cetane number was not at optimum value compared to diesel, 2-EHN was added to the mixtures as a cetane improver. As a result, it was determined that mixed fuels containing 40% diesel by weight (PO/Diesel/N-Butanol/2-EHN) in terms of physicochemical properties can be used as an alternative fuel in a diesel engine.

### Keywords

Pyrolysis;  
Biomass;  
Biooil;  
Biofuel;  
2-EHN

## 1. Giriş

Hava kirliliği ve fosil yakıtlardaki azalma sorunları biyokütleden elde edilen alternatif biyoyakıtların geliştirilmesi ve uygulanması ile ortadan kaldırılabılır. Biyokütleden elde edilen biyoyağ veya pirolitik yağ (PY) yenilenebilir, sürdürülebilir ve temiz bir enerji kaynağıdır (Bridgwater *et al.* 1999, Zhang *et al.* 2007). Yapılan son araştırmalarda, PY'nin içten yanmalı motor uygulamalarında yenilenebilir bir biyoyakıt olarak kullanılabilceği vurgulanmaktadır (Barth and Kleinert 2008). PY'nin dizel motorlarda doğrudan kullanımı, düşük setan sayısı, düşük kalorifik değer, yüksek kinematik viskozite ve yüksek su içeriği gibi zayıf özellikleri nedeniyle sınırlıdır (Kim and Lee 2015, Lee *et al.* 2020, Yalçın ve Mutlu 2021). PY'nin geleneksel dizel motorlarda güvenilir bir şekilde kullanılması için en uygun yöntem PY'yi hidrokarbon yakıtlar ile karıştırarak yakıt özelliklerini yükseltmektir (Lee *et al.* 2014, Karagöz 2020, Doğan vd. 2012). Ancak polarite ve yoğunluk farklılıkları nedeniyle PY'nin kararsız bir karışım oluşturması ve kısa bir sürede faz ayrışması göstermesi nedeniyle hidrokarbon yakıtlar ile doğrudan karışa bilirliği sınırlıdır (Lin *et al.* 2016). Bu nedenle, PY'nin hidrokarbon yakıtlar ile karışabilmesi ve motorlarda başarılı bir şekilde yakılabilmesi için çözücü bir katkı maddesi kullanılması gerekmektedir. Organik bir çözücü olarak alkol kullanımı, kararlı karışımların oluşmasına izin vermektedir. N-bütanol kullanılarak PY, dizel ile karıştırıldığında en geniş homojen kararlı karışım seçimini vermiştir (Alcala and Bridgwater 2013, Yalçın ve Mutlu 2021). N-bütanol 2,2 mm<sup>2</sup>/s'lik kinematik viskozitesi ile harmanlanmış yakıtın viskozitesini etkili bir şekilde düşürebilmektedir (Lee *et al.* 2020, Yalçın ve Mutlu 2021). Ayrıca n-bütanol, etanol ile kıyaslandığında daha yüksek bir kalorifik değere ve kendi kendine tutuşa bilirlik özelliğine sahiptir (Nguyen and Honnery 2008).

Bu çalışmada, vişne çekirdeğinden piroliz yolu ile elde edilen PY ve dizel karışımlarına n-bütanol ekleyerek elde edilen harmanları karışa bilirlik açısından değerlendirdik. Karışabilme ve karışamama arasındaki sınırı değerlendirmek için üç

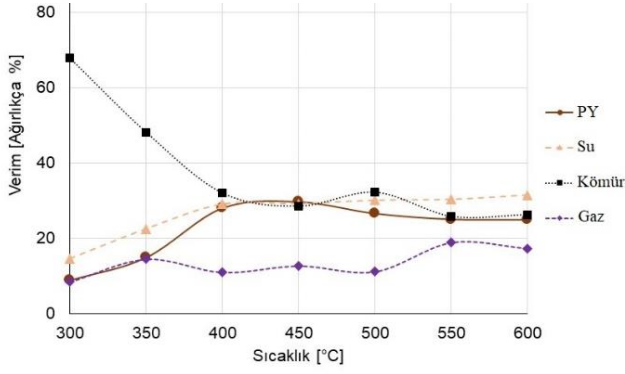
bileşene ait her bir oran ağırlıkça % olarak değiştirildi. Harman homojenliği, 48 saat sonra görsel olarak değerlendirildi. Homojen karışımları oluşturan seçilmiş numune serileri, fizikokimyasal olarak karakterize edildi ve bunların özellikleri CI motor deneylerinde gelecekte kullanılmak üzere ilgi çekici karışımlar oluşturmak için birbirleriyle ve dizel ile karşılaştırıldı. Bu amaçla, PY, dizel ve dizel/PY/n-bütanol karışımları arasında kinematik viskozite, yoğunluk, su içeriği, setan sayısı ve alt ısı değer (LHV), açısından kıyaslanarak CI motorlarda yakıt olarak kullanılabilirliğine yönelik incelendi (Lee *et al.* 2020, Alcala and Bridgwater 2013, Yalçın ve Mutlu 2021). CI motorlarda alternatif bir yakıt olarak PY kullanımına yönelik herhangi bir faz ayrımı olmaksızın n-bütanol yardımıyla PY ve dizel ile çok çeşitli stabil homojen karışımların oluşturulduğu ve yakıt karışımlarına ait fizikokimyasal veriler ile PY'nin bazı negatif fizikokimyasal özelliklerinin (örneğin; yüksek kinematik viskozite, düşük kalorifik değer ve setan sayısı) katkı maddesi olarak n-bütanol ve 2-EHN eklenerek telafi edildiği görüldü.

## 2. Materyal ve Metot

Çalışmamızda PY'nin bir dizel motorunda alternatif yakıt olarak kullanılabilirliğine yönelik deneysel çalışmalar yapılmış olup genel olarak üç aşamadan oluşmaktadır.

### 2.1 Piroolitik Yağ Ekstraksiyonu ve Optimizasyon

Piroliz işlemi, yağ olarak temini sağlanan vişne çekirdeği tanelerinin güneş altına tamamen kurutulduktan sonra, oksijensiz bir ortamda piroliz yoluyla termal olarak ayrıştırılarak buhar üretilmesi ve soğutulup yoğunlaştırılarak sıvı haline dönüştürülmesi işlemidir. Maksimum pirolitik yağ verimi, piroliz prosesine ait optimum çalışma koşulları olan 10 °C/dak. ısıtma hızında, 450 °C reaktör sıcaklığında, 0,5 L/dak. azot gazı akış hızında ve kırık vişne çekirdeği taneleri halinde elde edilmiştir. Ağırlık olarak, tespit edilen optimum çalışma koşulları altında ki ürün verimleri Şekil 1'de gösterildiği gibi olup %29,7 piroliz yağı, %29,1 sulu faz, %28,5 biyolojik kömür ve %12,7 gaz şeklindedir.



Şekil 1. Reaksiyon sıcaklığının piroliz ürün verimine etkisi (ağırlıkça % hammadde esasına göre).

## 2.2 Pirolitik Yağ, Dizel ve N-Bütanol Karışımlarının Hazırlanması

İlk olarak, vişne çekirdeğinden piroliz yolu ile elde edilen PY dizele eklendi, ancak PY Şekil 2'de görüldüğü gibi dizel ile homojen olarak karışmadı. Bu yüzden, dizel, PY ve n-bütanol karışımları, bazı modifikasyonlarla Alcalá ve Bridgwater (2013) ile aynı metodoloji kullanılarak hazırlandı.



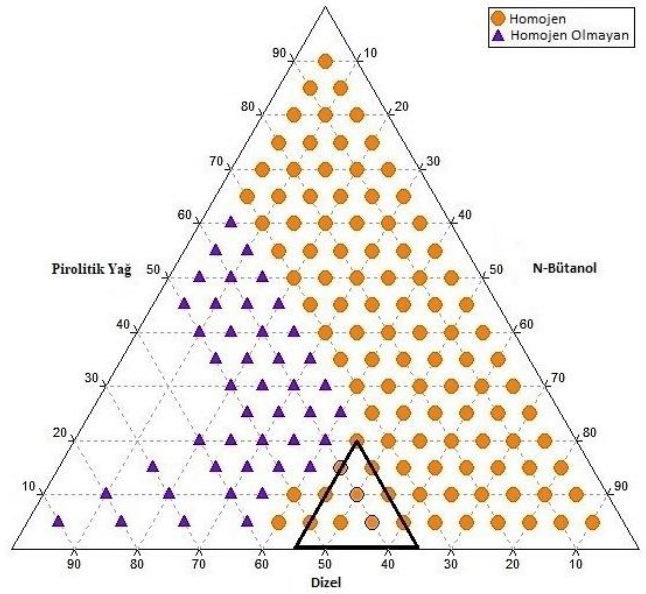
Şekil 2. Faz ayrımı (ağırlıkça %90 dizel %10 Pirolitik yağ).

Karışımların oluşturulmasında şişelere önce dizel, ardından n-bütanol ve son olarak PY Çizelge 1'de verilen ağırlık oranlarında % olarak eklendi. Hazırlanan karışım şişeleri kapatıldıktan sonra hafifçe çalkalandı. Karışımlar oda sıcaklığında 48 saat dinlendirildikten sonra homojen veya homojen olmama durumları görsel olarak değerlendirildi (Bkz. Şekil 3) ve elde edilen sonuçlar üçlü faz diyagramını oluşturmak için kullanıldı.



Şekil 3. Dizel/pirolitik yağ/n-bütanol karışımları.

Hazırlanan karışımlar, harman oranlarına ve homojenliklerine göre genel olarak Çizelge 1'de (ağırlıkça % D, dizel / ağırlıkça % PY, pirolitik yağ / ağırlıkça % B, n-bütanol) gösterilen çalışma planına göre hazırlandı (Eksi (-) homojen olmayan karışımları, artı (+) ise homojen olan karışımları belirtir). Çalışma planına göre hazırlanan karışım yakıtların homojen veya homojen olmama durumlarına göre belirlenen sonuçlar Şekil 4'te gösterildiği gibi üçlü bir faz diyagramında özetlendi.



Şekil 4. Dizel/PY/N-Bütanol karışımları üçlü faz diyagramı.

## 2.3 Pirolitik Yağ Karışımlarının Fizikokimyasal Karakterizasyonu

PY ve homojen karışımların fizikokimyasal özellikleri, karışımların CI motorlarda kullanılabilirliği için uygunluk yönünden bir gösterge olan standart yöntemler (ASTM / EN ISO) izlenerek ulusal akredite bir laboratuvarında ölçüldü. Dizel yakıt özellikleri yerel bir petrol şirketinden, n-bütanolün özellikleri ise tedarikçi firmadan elde edildi. Ölçümler sonucunda karışım yakıtların setan sayılarında düşüş tespit edildi. Setan sayılarındaki bu düşüşün yanma

üzerine etkisi olumsuz olduğundan harmanların setan sayılarını artırmak için bazı harmanlara setan artırıcı 2-EHN (CAS No: 27247-96-7, saflık: %97) ağırlıkça %5 oranında eklendi (Lee *et al.* 2020). 2-EHN'nin fizikokimyasal özellikleri de temini sağlanan yerel tedarikçiden elde edildi. Dizel, PY, n-bütanol ve 2-EHN'nin fizikokimyasal özellikleri Çizelge 2'de, karışım yakıtların özellikleri Çizelge 3'te gösterilmektedir.

**Çizelge 1.** Dizel/PY/N-bütanol karışımı homojenlikleri.

Karışımlar	Homojenlik
D90/PY5/B5	-
D80/PY10/B10	-
D70/PY15/B15	-
D60/PY20/B20	-
D50/PY25/B25	-
D40/PY30/B30	-
D30/PY35/B35	+
D20/PY40/B40	+
D10/PY45/B45	+

**Çizelge 2.** Dizel, PY, N-bütanol ve 2-EHN bileşimleri ve yakıt özellikleri.

	Dizel	PY	N-bütanol	2-EHN
Kinematik viskozite (mm <sup>2</sup> /s) 40°C'de	2,7	8,4	2,2	1,8 (20 °C'de)
LHV (MJ/kg)	42,9	25,6	33,1	28,5
Su içeriği (ağırlıkça %)	0	1,5	0	0,1
Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )	822	1089	810	963
Setan sayısı	52,0	-	15,9	-

**Çizelge 3.** Karışım yakıtların bileşimleri ve yakıt özellikleri.

Karışımlar	Kinematik viskozite (mm <sup>2</sup> /s) 40°C	Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )	LHV (MJ/kg)	Su (ağırlıkça %)	Setan sayısı
Dizel	2,7	822	42,9	0	52,0
D40/PY0/B60	2,4	815	37,0	0	27,7
D40/PY5/B55	2,7	829	36,6	0,08	27,0
D40/PY10/B50	3,0	843	36,3	0,15	26,8
D40/PY15/B45	3,3	857	35,9	0,23	26,0
D40/PY0/B55/2-EHN5	2,4	822	36,8	0,01	51,6
D40/PY5/B50/2-EHN5	2,7	836	36,4	0,08	51,1
D40/PY10/B45/2-EHN5	3,0	850	36,0	0,16	48,1
D40/PY15/B40/2-EHN5	3,3	864	35,7	0,23	46,9

### 3. Bulgular ve Tartışma

Biyo-yağlar için asıl amacın fiziksel, katalitik veya kimyasal teknikler yoluyla daha kararlı ve arzu edilen bir yakıtı dönüştürmek olduğu kapsamlı çalışmaların konusu olmuştur (Bridgwater 2012). Genel olarak bu çalışmadaki amaç; vişne çekirdeğinden elde edilen PY'nin, içten yanmalı motorlarda alternatif yakıt olarak kullanılabilirliği için fizikokimyasal yakıt özellikleri yönünden uygunluğunun araştırılmasıdır. Almasi vd. (2021) çalışmalarında soğuk sıkma yöntemi ile elde ettikleri vişne çekirdeği yağından transesterifikasyon yöntemi ile biyodizel üretip optimize etmişlerdir. Gözke ve Açıklalın (2021) çalışmalarında vişne sap ve etli kısımlarını kullanarak piroliz yöntemi ile elde edilen ürün verimliliği üzerine optimize ve karakterize etmişlerdir. Görüldüğü üzere vişne bitkisi hammadde olarak kullanılarak piroliz proses ve optimizasyon işlemi ve biyodizel üretimi üzerine akademik çalışmalar bulunmaktadır ancak piroliz

yöntemi ile vişne çekirdeğinden elde edilen piroliz yağının içten yanmalı motorlarda yakıt olarak kullanılabilirliğine yönelik fizikokimyasal yakıt özellikleri yönünden araştırma bulunmamaktadır. Bu nedenle çalışmamızda elde etmiş olduğumuz sonuçlar ile literatürdeki bu boşluğun doldurulacağı düşünülmektedir.

Bu çalışmada, atık vişne çekirdeklerinden piroliz ile PY elde edilmiştir. Standart yöntemler izlenerek harici bir laboratuvarında belirlenen PY'nin (kinematik viskozite, kalorifik değer (LHV), su içeriği ve yoğunluk) fizikokimyasal özelliklerine ait sonuçlar Çizelge 2'de gösterilmektedir. PY'nin özellikleri geleneksel dizel ile karşılaştırıldığında PY, kimyasal bileşim ve özellikler açısından dizel ve n-bütanolden farklıdır. Üretilen PY'nin 40°C'de kinematik viskozitesi, geleneksel dizelden yaklaşık 3 kat daha yüksek olan 8,4 mm<sup>2</sup>/s olarak bulundu. Yüksek viskozite, geleneksel dizel motorlar için alternatif bir yakıtın doğrudan kullanımını uygunsuz hale getirir.

Yüksek viskoziteli bir yakıt motor tortularını artırır, yakıtı pompalamak için daha fazla enerji gerektirir ve yakıt pompası elemanlarında ve enjektörlerde aşınmayı artırır (Alptekin ve Çanakçı 2008, Maroa ve Inambao 2019). Ayrıca PY yoğunluğunun  $1089 \text{ kg/m}^3$  olduğu ve geleneksel dizelden daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu yoğunluk farkı, iki akışkanın karışamamasını kısmen açıklar (Lin *et al.* 2016).

PY'nin LHV'si, geleneksel dizelden 1,7 kat daha düşük olan yaklaşık  $25,6 \text{ MJ/kg}$ 'dır ve bu, PY'nin enerji yoğunluğunun dizelden daha düşük olduğunu gösterir.

PY'nin su içeriği, besleme stokunda bulunan sudan ve piroliz reaksiyonlarından üretilen sudan kaynaklanır (Alcala and Bridgwater 2013, Chong and Bridgwater 2017). PY kararsızdır ve yüksek su içeriği nedeniyle yağlı sulu fazlara ayrılır (Lee *et al.* 2020). PY içindeki su, sıvının ısıtma değerini düşürür ama aynı zamanda viskoziteyi de azaltır (Hossain *et al.* 2016). PY'de ki su içeriği, büyük gizli buharlaşma ısısı ile yanma sıcaklığını düşürmede de rol oynar (Kim and Lee 2015). PY'de su bulunması, ateşleme gecikmesine ve enjektörlerde ve yakıt beslemesinde korozyon sorunlarına da neden olur (Oasmaa *et al.* 2015). PY'nin daha uzun tutuşma gecikmesi, esas olarak daha düşük silindir içi sıcaklığa bağlanabilir (Park *et al.* 2018). Bu nedenle, karışımdaki su içeriği, herhangi bir enerji vermediğinden ve korozyon ve yanma sorunlarına neden olabileceğinden arzu edilmez. Muhtemelen, PY'nin düşük su içeriği (ağırlıkça %1,5) korozyon ve yanma sorunlarına neden olmayabilir, ancak PY'yi uzun vadede stabil hale getirebilir.

PY yüksek kinematik viskozite, yoğunluk ve LHV gibi yeterince uygun olmayan yakıt özelliklerine sahip olduğundan, doğrudan dizel motorlarda kullanılamaz. Bu nedenle, PY'nin dizel ile karıştırılması, PY'nin yakıt özelliklerini iyileştirmek için iyi bir çözüm olabilir. Dizel, diğer özelliklerinden ziyade karışım yakıtların setan sayısını artırarak karışımların kendiliğinden tutuşabilmesini iyileştirebilir (Lee *et al.* 2020).

Verilerimiz, PY'nin dizel ile doğrudan karışmadığını gösterdi (Bkz. Şekil 2). Bu nedenle, PY'yi dizel ile karıştırmak için organik bir çözücü gerekliydi. N-bütanolün organik bir çözücü olarak kullanımı, uzun bir süre boyunca homojen ve kararlı PY ve biyodizel karışımlarının oluşmasına izin vermektedir (Alcala and Bridgwater 2013). Ayrıca, n-bütanol, biyoyağ karışımı yakıtların viskozitesini ve asitliğini düşürme ve ilaveten kalorifik değerini artırma özelliğine sahiptir, bu yüzden n-bütanolün doğrudan bir dizel motorda kullanılması mümkündür (Lee *et al.* 2020, Yalçın ve Mutlu 2021). PY'nin özelliklerini ve PY'nin dizel ile homojen olarak karışabilirliğini artırmak için dizel, PY ve n-bütanol karışım yakıtları hazırlanmıştır. Optimal karışım oranını belirlemek için karışımlar homojenlik ve fizikokimyasal özellikler açısından incelenmiştir. Bu amaçla, dizel, PY ve n-bütanolün ağırlıkça çeşitli yüzdelere üçlü karışımlar hazırlanmıştır. İlk olarak, dizel oranı ağırlıkça %10 ve katları olacak şekilde üçlü karışımlar hazırlandı ve PY ve n-bütanol oranları eşit tutuldu. %10, %20 ve %30 dizel oranlarında homojenlik sonuçları bulunmuştur (Bkz. Çizelge 1). Daha sonra karışımların homojenliklerini daha detaylı inceleyebilmek için dizel oranı sabit, PY ve n-bütanol oranları ters orantılı olacak şekilde tutulup karışım yakıtlar hazırlanmış ve harman homojenlikleri üçlü faz diyagramında özetlenmiştir (Bkz. Şekil 4). Yakıt karışımlarındaki dizel, PY ve n-bütanol oranlarının bir fonksiyonu olan ve bileşenlerin fraksiyonlarına karşılık gelen üçlü faz diyagramdaki her bir nokta, üç bileşenli karışım yakıtları faz davranışını gösterdi. Karışım yakıtlar görsel olarak değerlendirildi ve niteliksel olarak karışabilen (homojen) veya karışmayan (homojen olmayan) tiplerde sınıflandırıldı. Şekil 4'ten, PY, dizel ve n-bütanol ile farklı türden homojen ve tek fazlı karışım yakıtları elde etmenin mümkün olduğu görülebilir.

PY ve n-bütanol için bütün üçlü karışımlarda, %30 ağırlık oranına kadar dizel ile homojen karışımlar elde edilmiştir. %30 ve %60 ağırlık oranları arasındaki dizel karışımlarında hem homojen olamayan hem de homojen karışım yakıtlar elde edilmiştir. Ancak, ağırlıkça %60 oranından sonra ki tüm dizel karışımlarında elde edilen sonuçlar homojen değildir. Özetle, dizel miktarındaki artışa

bağlı olarak polar olmayan karışımların homojen olmadığını, n-bütanol miktarlarında ki artış ile karışımların homojen hale geldiğini gözlemledik. Homojen olmayan olarak belirlenen ağırlık olarak %90 dizel/ %5 PY/ %5 n-bütanol karışım yakıtı dışındaki bütün karışımlar 48 saat sonraki gözlemde hiçbir faz ayrımı göstermedi (Bkz. Şekil 3). Ayrıca homojen olarak karışabilen fakat karışım şişelerin dibinde çözünmemiş katı partiküller içeren tek fazlı numuneler de homojen olmayan olarak tanımlandı. Homojen tek fazlı harmanların bir seçimi, bir dizi fizikokimyasal yakıt özelliği için test edildi. Çizelge 3'te gösterildiği gibi üçlü karışım yakıtların fizikokimyasal yönden bazı özellikleri, ölçülmüştür. PY karışımlarının tüm özellikleri, PY ve geleneksel dizel ile karşılaştırılmıştır. Fizikokimyasal özellik olarak dizel ile benzer veya eşit özelliklere sahip karışımlar, optimum karışım bileşimleri olarak belirlendi. Optimum fizikokimyasal yakıt özelliklerine sahip üçlü karışım yakıtlar, Şekil 4'te gösterildiği gibi küçük bir üçgen bölgede tasvir edilmiştir.

Harmanlanmış yakıtlarda ağırlıkça %35 dizel bulunması, yetersiz kendiliğinden tutuşma gösterir (Lee *et al.* 2020). Karışım yakıtların kendiliğinden tutuşabilme özelliğini artırmak için ateşleme geliştiricileri eklemek bu tip sorunların aşılmasına yönelik çözümlerden biridir veya karışımlarda dizel oranını artırmaktır (Kim *et al.* 2015, Lee *et al.* 2020). Çalışmamızdaki hedeflerden biri, karışım yakıtlardaki dizel oranını minimum orana indirmek olduğundan, kendiliğinden tutuşabilmeyi artırmak için ağırlıkça %40 dizel ve %60 n-bütanol içeren (PY'siz) yakıt karışımını baz yakıt olarak seçtik. Daha sonra karışımlardaki n-bütanol oranını azaltıp baz yakıtın PY oranını artırarak, ağırlıkça %5, 10 ve 15 PY içeren karışım yakıtlar hazırlandı ve Çizelge 3'te görüldüğü üzere fizikokimyasal özellik yönünden karakterize edildi.

Çizelge 3'te gösterildiği gibi, ağırlıkça %40 dizel içeren karışım yakıtların yoğunluk ve kinematik viskozitesi değerleri PY'ye kıyasla dizele yakın bir değerde olacak şekilde azalmıştır. Harmanlanmış yakıtların kinematik viskoziteleri, geleneksel dizelinkine yakın olan 2,4-3,3 mm<sup>2</sup>/s arasındadır.

Harmanlanmış yakıtlar, dizelden biraz daha düşük olan orijinal PY ile karşılaştırıldığında artan kalorifik değerler göstermiştir. Ayrıca, PY içeriğinin artmasıyla harmanlanmış yakıtların yoğunlukları ve kinematik viskoziteleri artarken, kalorifik değerler azalmıştır. PY içeriği arttıkça yakıtın enerji yoğunluğu azaldığından, PY içeriği yüksek olan karışım yakıtlar için enjeksiyon süresi daha uzundur. Daha yüksek oranda PY içeriği düşük enerji giriş hızına yol açtığı için yanma fazında gecikmeye neden olur (Kim *et al.* 2015).

Yakıtlarda yüksek oranda su içeriği istenmez. Karışım yakıtlarımız, PY ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilir düzeyde su içeriği (ağırlıkça %0-0,23) içermektedir. Ek olarak karışımların su içeriği, PY içeriği arttıkça artmaktadır (Bkz. Çizelge 3).

Genel olarak n-bütanol, PY ve dizel arasındaki yoğunluk farklarını azaltarak karışımların stabilitesini iyileştirdi, kinematik viskoziteyi düşürdü ve karışımların kalorifik değerini artırdı.

2-EHN içermeyen harmanlanmış yakıtların setan sayıları 26,0-27,7 arasında olup, geleneksel dizelden daha düşüktü. Dizel yakıtın minimum setan sayısı Avrupa Birliği'nde  $\geq 51$  ve Amerika Birleşik Devletleri'nde  $\geq 40$  olarak belirtilmiştir (Lapuerta *et al.* 2009). PY içeriği ne kadar yüksek olursa setan sayısı o kadar düşük olur (Bkz. Çizelge 5). Düşük setan sayısı değerleri, ateşleme gecikmesine neden olan karışımın kendiliğinden tutuşabilirliğini düşürmesi ve sonuç olarak yanmanın başlamasını geciktirmesi ve bu da eksik yanma ile sonuçlanabilmesi nedeniyle istenmeyen bir durumdur (Hossain *et al.* 2016, Murugan *et al.* 2008, Midhun Prasad and Murugavelh 2020, Simsek and Uslu 2020). Bu nedenle, karışımlarımızın setan sayısını arttırmak için harmanlanmış yakıtlara ağırlıkça %5 2-EHN ekledik (Lee *et al.* 2020). 2-EHN ilavesi ile harmanlanmış yakıtların setan sayıları (46,9-51,6) dizel için minimum setan sayısı spesifikasyonuna yükseltilmiştir.

Özetle karışım yakıtların kalorifik değerleri, kinematik viskoziteleri, setan sayıları ve su içeriği gibi bazı fizikokimyasal özelliklerin n-bütanol ve

dizelin varlığıyla iyileştirildiğini gösterdik. Ağırlıkça %40 dizelin varlığı ile elde edilen karışım yakıtlar PY ile kıyaslandığında setan sayısındaki artış dizele kıyasla optimum değerde olmadığı için elde edilen yakıtların dizel motor uygulamalarında elverişsiz olabileceği anlaşıldı. Bu yüzden Lee vd. (2020)'e göre karışım yakıtlara diğer bir katkı maddesi olan setan artırıcı olarak %5 oranında 2-EHN eklenmesi ile karışım yakıtların setan sayılarını %84 oranında artırıldı ve böylece karışım yakıtların kendiliğinden tutuşabilme özellikleri iyileştirildi (Bkz. Çizelge 3). Böylece, CI motorlarda yakıt olarak test edilebilecek geliştirilmiş fizikokimyasal özelliklere sahip harmanlanmış yakıtlar elde edilmiştir. 2-EHN setan artırıcı ilavesi ile setan sayısı iyileştirilmiş Dizel ve PY karışım yakıtlar yapılan bir dizi motor deneyi çalışmalarında başarıyla test edilmiştir (Lee *et al.* 2020, Lee *et al.* 2014, Huang *et al.* 2012, Karagöz 2020, Simsek and Uslu 2020). İleride, elde edilen bu karışım yakıtlar ile çalışan bir dizel motorun yanma, performans ve egzoz emisyon özellikleri değerlendirilip saf dizel çalışmasıyla karşılaştırılabilir.

#### 4. Sonuç

PY, piroliz yolu ile vişne çekirdeklerinden ekstrakte edilebilmektedir. Ağırlıkça %29,7 oranında elde edilen maksimum PY verimine neden olan optimum piroliz proses parametreleri, 10 °C/dak. ısıtma hızı, 450°C reaktör sıcaklığı ve 0,5 L/dak. N<sub>2</sub> akış hızı ve kırılmış taneler şeklindedir. Standart yöntemler kullanılarak saptanan PY'nin fizikokimyasal yakıt özellikleri, dizel yakıtına kıyasla yetersiz olduğu görüldü, bu da PY'nin geleneksel dizel motorlarda alternatif bir yakıt olarak kullanılmadan önce modifiye edilmesi gerektiğini gösterdi. PY'nin yoğunluğunun 1089 kg/m<sup>3</sup> olduğu tespit edildi, bu da geleneksel dizelden daha yüksek, iki sıvının karışmama nedenini kısmen açıklıyor. PY'nin kinematik viskozitesi 8,4 mm<sup>2</sup>/s idi ve bu da geleneksel dizelden daha yüksekti. Yüksek viskozite, motor tortularına neden olabilir ve yakıt pompası ve enjektör aşınmasını artırabilir. Ayrıca PY, düşük enerji yoğunluğunun göstergesi olarak düşük kalorifik değer (yüksek oksijen içeriği nedeniyle) göstermiştir. Ek olarak, PY düşük su içeriğine

(ağırlıkça %1,5) sahiptir. Düşük su içeriği, yakıtın stabilitesini iyileştirip tutuşma gecikmesini ve aşındırıcılığını azaltırken, yakıtın viskozitesini artırabilir.

PY'yi belirlediğimiz elverişsiz yakıt özelliklerini iyileştirmek için dizel ile karıştırdık. PY'nin polaritesi nedeniyle organik bir çözücü ilavesi olmaksızın dizel ile stabil karışımlar oluşturması zordur. Bu yüzden, n-bütanolü yardımcı bir çözücü olarak kullanarak PY ile dizel karışımlarını başarılı bir şekilde hazırladık. Alcalá ve Bridgwater (2013)'in çalışmasına uygun olarak, n-bütanol kullanılarak çok çeşitli PY ve dizelin herhangi bir faz ayrımı olmaksızın homojen bir şekilde karıştırılabileceğini gösterdik.

Üçlü faz diyagramının küçük üçgen bölgesindeki (Bkz. Şekil 4) homojen tek fazlı karışımların bir seçimi, geleneksel dizele neredeyse benzer özellikler gösteren fizikokimyasal olarak karakterize edildi. Yeterli otomatik tutuşabilirliğe sahip minimum dizel oranı, çalışmamızda yer alan önemli hedeflerden biri olduğundan, ağırlıkça %40 dizel ve %60 n-bütanol içeren ve PY içermeyen harmanlanmış yakıt baz yakıt olarak seçildi. Daha sonra baz yakıttaki PY ve n-bütanol oranları ayarlanarak ağırlıkça %5, 10 ve 15 PY içeren harmanlanmış yakıtlar üretildi. Sonuçlarımız, bazı PY özelliklerinin, PY'nin kendi başına kullanımına göre önemli bir avantajı temsil eden dizel ve n-bütanol ile karıştırılarak yükseltilebileceğini göstermektedir.

N-bütanol, kinematik viskoziteyi etkili bir şekilde düşürdü ve karışım yakıtların kalorifik değer ve stabilitesini artırdı. Dizel, düşük setan sayısı ve kalorifik değer gibi PY ile ilişkili bazı olumsuz özellikleri azaltır. Ayrıca karışım yakıtlara 2-EHN eklenmesi ile karışım yakıtların setan sayıları dizel için minimum setan sayısı spesifikasyonuna yükseltilmiştir. Sonuç olarak çalışmamız, dizel/PY/n-bütanol şeklinde elde edilen karışımlara diğer bir katkı maddesi olan setan artırıcı (2-EHN) eklenmesi ile CI motor uygulamalarında potansiyel alternatif bir biyoyakıt kaynağı olabileceğini göstermiştir. Böylece bileşenlerin uygun oranları seçilerek optimal fizikokimyasal özelliklere sahip uygun bir yakıt elde edilmiştir.

## 5. Kaynaklar

- Alcala, A., Bridgwater, A.V., 2013. Upgrading fast pyrolysis liquids: Blends of biodiesel and pyrolysis oil. *Fuel*, **109**, 417-426.
- Almasi, S., Najafi, G., Ghobadian, B., Jalili, S., 2021. Biodiesel production from sour cherry kernel oil as novel feedstock using potassium hydroxide catalyst: optimization using response surface methodology. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, **35**, 102089
- Alptekin, E., Canakci, M., 2008. Determination of the density and the viscosities of biodiesel–diesel fuel blends. *Renewable Energy*, **33(12)**, 2623-2630.
- Barth, T., Kleinert, M., 2008. Motor Fuels From Biomass Pyrolysis. *Chemical Engineering & Technology*, **31(5)**, 773-781.
- Bridgwater, A.V., 2012. Upgrading biomass fast pyrolysis liquids. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **31(2)**, 261-268.
- Bridgwater, T., Meier, D., Radlein, D., 1999. An Overview of Fast Pyrolysis of Biomass. *Organic Geochemistry*, **30**, 1479-1493.
- Chong, K.J., Bridgwater, A.V., 2017. Fast Pyrolysis Oil Fuel Blend for Marine Vessels. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, **36(3)**, 677-684.
- Doğan, O., Çelik, M.B., Özdalyan, B., 2012. The effect of tire derived fuel/diesel fuel blends utilization on diesel engine performance and emissions. *Fuel*, **95**, 340-346.
- Gözke, G., Açıkalın, K., 2021. Pyrolysis characteristics and kinetics of sour cherry stalk and flesh via thermogravimetric analysis using isoconversional methods. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **146**, 893–910.
- Hossain, A.K., Serrano, C., Brammer, J.B., et al., 2016. Combustion of fuel blends containing digestate pyrolysis oil in a multi-cylinder compression ignition engine. *Fuel*, **171**, 18-28.
- Huang, Y., Han, X., Shang, S., Wang, L., 2012. Performance and emissions of a direct-injection diesel engine operating on emulsions of corn stalk bio-oil in diesel. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, **226(8)**, 1119-1129.
- Karagöz, M., 2020. Investigation of performance and emission characteristics of an CI engine fuelled with diesel – waste tire oil – butanol blends. *Fuel*, **282**, 118872.
- Kim, T.Y., Lee, S.H., 2015. Combustion and emission characteristics of wood pyrolysis oil-butanol blended fuels in a DI diesel engine. *International Journal of Automotive Technology*, **16(6)**, 903-912.
- Kim, T.Y., Lee, S., Kang, K., 2015. Performance and emission characteristics of a high-compression-ratio diesel engine fueled with wood pyrolysis oil-butanol blended fuels. *Energy*, **93**, 2241-2250.
- Lapuerta, M., Rodriguez-Fernandez, J., de Mora, E.F., 2009. Correlation for the estimation of the cetane number of biodiesel fuels and implications on the iodine number. *Energy Policy*, **37(11)**, 4337-4344.
- Lee, S., Woo, S.H., Kim, Y., Choi, Y., Kang, K., 2020. Combustion and emission characteristics of a diesel-powered generator running with N-butanol/coffee ground pyrolysis oil/diesel blended fuel. *Energy*, **206**, 118201.
- Lee, S., Kim, T., Kang, K., 2014. Performance and emission characteristics of a diesel engine operated with wood pyrolysis oil. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, **228(2)**, 180-189.
- Lin, B.J., Chen, W.H., Budzianowski, W.M., Hsieh, C.T., Lin, P.H., 2016. Emulsification analysis of bio-oil and diesel under various combinations of emulsifiers. *Applied Energy*, **178**, 746-757.
- Maroia, S., Inambao, F., 2019, The effect of cetane number and oxygen content in the performance and emissions characteristics of a diesel engine using biodiesel blends. *Journal of Energy in Southern Africa*, **30**, 1–13.
- Midhun Prasad, K., Murugavelh, S., 2020. Experimental investigation and kinetics of tomato peel pyrolysis: Performance, combustion and emission characteristics of bio-oil blends in diesel engine. *Journal of Cleaner Production*, **254**, 120115.



- Murugan, S., Ramaswamy, M.C., Govindan, N., 2008. Use of tyre pyrolysis oil in diesel engines. *Waste Management*, **28**, 2743-2749.
- Nguyen, D., Honnery, D., 2008. Combustion of bio-oil ethanol blends at elevated pressure. *Fuel*, **87(2)**, 232-243.
- Oasmaa, A., van de Beld, B., Saari, P., Elliott, D.C., Solantausta, Y., 2015. Norms, Standards, and Legislation for Fast Pyrolysis Bio-oils from Lignocellulosic Biomass. *Energy & Fuels*, **29(4)**, 2471-2484.
- Park, I., Kim, Y., Lee, S., 2018. Morphological Change and Number-Size Distributions of Particulate Matter (PM) from a Diesel Generator Operated with Wood Pyrolysis Oil-Butanol Blended Fuel. *International Journal of Automotive Technology*, **19(3)**, 413-420.
- Simsek, S., Uslu, S., 2020. Investigation of the effects of biodiesel/2-ethylhexyl nitrate (EHN) fuel blends on diesel engine performance and emissions by response surface methodology (RSM). *Fuel*, **275**, 118872.
- Yalçın, A.H., Mutlu, İ., 2021. Pyrolysis of sour cherry kernels: physicochemical characterization of pyrolysis oil in blends of diesel and n-butanol. *International Journal of Science and Research (IJSR)*, **10(5)**, 666-672.
- Zhang, Q., Chang, J., Wang, T., Xu, Y., 2007. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research. *Energy Conversion and Management*, **48(1)**, 87-92.