

PAMUK YAĞI METİL ESTERİNDE OKSİDASYON KATKI MADDELERİNİN YAKIT ÖZELLİKLERİNE ETKİSİ

Ali ÖZULUYOL
S.Ü. Teknik E itim Fakültesi

Mustafa ACAROĞLU
S.Ü. Teknik E itim Fakültesi
acaroglu@selcuk.edu.tr

Abstract

The Influence of Oxidation Additives to the Fuel Properties in Cottonseed Oil Methyl ester

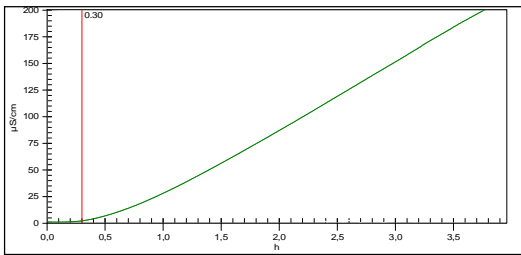
Up to the present time, the majority of the scientific studies that are carried out on the subject of biodiesel are composed of producing of from various types of vegetable oils with different methods and experimentation of this in the internal combustion engines in different forms. Some of the features of biodiesel fuel that is produced in these sorts of studies and the engine performances are compared. However, the oxidation stability of biodiesel fuels is an industrial problem. Some of biodiesel fuels are more stabilized than the others. Poor stability can increase the gums and the residue within the biodiesel and cause fuel filter to be clogged. Comparison of density, viscosity and oxidation stability of the fuel provides us to maintain an opinion about whether above-mentioned biodiesel fuel is oxidized or not. In this study, cotton seed oil methyl ester (COME) which is obtained from cotton plant that is an important means of living in our country especially in the Southeast Anatolia and Çukurova Regions and also has an outstanding potential oil value was used. During the production, the most widely used method of transesterification method was used. By measuring the density, viscosity and oxidation values of COME product at particular intervals, influence of additive on the fuel properties that was added to fuel was monitored. In conclusion, it is observed that the oxidation preservative additive (TBHQ) that was added to COME is inadequate to get the fuel oxidation stability to the required values so the amount of additive should be increased to raise the oxidation stability or it is suitable to use different types of oxidation preservative additive that was used in this study.

Keywords: Cottonseed oil, biodiesel, TBHQ, fuel characteristics, oxidation additive

Giriş

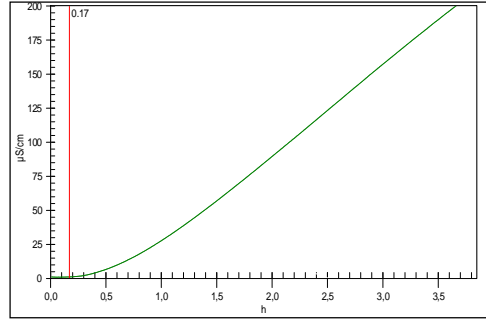
Bitkisel yağlar, doğrudan yakıt olarak kullanılamaz, zor olduğu görülmektedir. Tam atomizasyon sağlanamaması, dolayısıyla iyi bir yanma olmamaktadır. Bu nedenle bitkisel yağlar, yakıt olarak kullanılamaz, için onun bazı özelliklerinin değiştirilmesi gerekmektedir ya da iyileştirilmesi ile mümkün olduğu belirlenmiştir (1).

Bu çalışmada, günümüzde diesel teknolojisine sahip araçlarda kullanılmak üzere Selçuk Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesinde üretilmiş pamuk yağı, metil esterinde (PYME) oksidasyon katkı maddelerinin yakıt özelliklerine etkisi incelenmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucu saf su ile yıkanmış elde edilen pamuk yağı, metil esterleri ile ilgili aşağıda Tablo 1. 6 Tablo 5. ve ekil 1- ekil 11. arasında belirtilen sonuçlar elde edilmiştir.



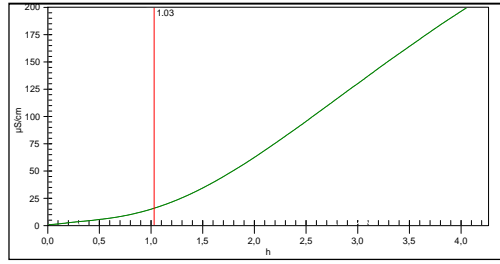
Şekil 1. Katkılı PYME'nin İndüksiyon Periyodu Değeri (h)
(Ölçüm tarihi: Temmuz 2007)

Rancimat 743 oksidasyon test cihazı ile Temmuz 2007 tarihinde yapılan katkı, pamuk yağı, metil esterini oksidasyon testinde çıkan sonuç 0.30 saat olarak tespit edilmiştir.



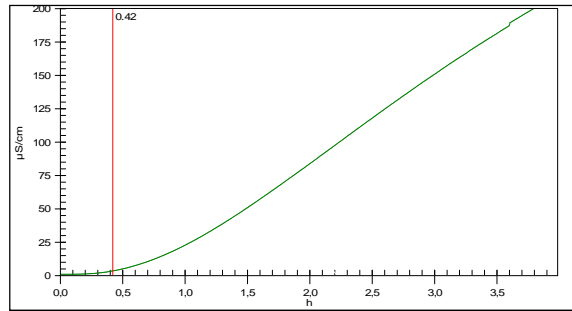
Şekil 2. Katkısız PYME'nin İndüksiyon Periyodu Değeri (h) (Ölçüm tarihi: Temmuz 2007)

Rancimat 743 oksidasyon test cihaz, ile Temmuz 2007 tarihinde yapılan katk,s,z pamuk ya , metil esterleri oksidasyon testinde ç,kan sonuç 0.17 saat olarak tespit edilmiştir.



Şekil 3 Katkılı PYME'nin İndüksiyon Periyodu Değeri (h) (Ölçüm tarihi : Ocak 2008)

Rancimat 743 oksidasyon test cihaz, ile Ocak 2008 tarihinde yapılan katk,l, pamuk ya , metil esterleri oksidasyon testinde ç,kan sonuç 1.03 saat olarak tespit edilmiştir.

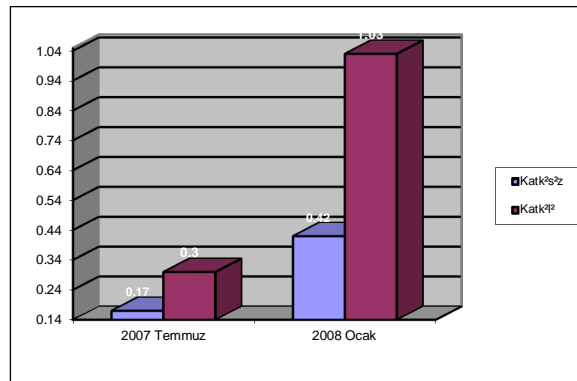


Şekil 4. Katkısız PYME'nin İndüksiyon Periyodu Değeri (h) (Ölçüm tarihi: Ocak 2008)

Rancimat 743 oksidasyon test cihaz, ile Ocak 2008 tarihinde yapılan katk,s,z pamuk ya , metil esterleri oksidasyon testinde ç,kan sonuç 0.42 saat olarak tespit edilmiştir.

Tablo 1. Katkılı ve katkısız pamuk yağı metil esterlerinde farklı tarihlerde ölçülen indüksiyon periyodu değerleri (h)

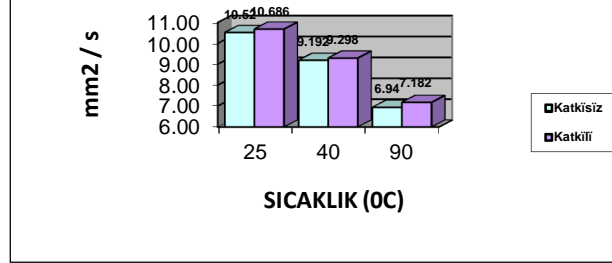
	Temmuz 2007	Ocak 2008
Katk,s,z (h)	0.17	0.42
Katk,l, (h)	0.3	1.03



Şekil 5. Katkılı ve katkısız pamuk yağı metil esterlerinde farklı tarihlerde ölçülen indüksiyon periyodu değerleri (h)

Tablo 2. Katkılı ve katkısız PYME'lerinin farklı sıcaklıklarda ölçülen viskozite değerleri ve değişim miktarı (mm^2 / s , Temmuz 2007)

	25 °C	40 °C	90 °C
Katk,s,z (mm^2 / s)	10.520	9.192	6.940
Katk,l, (mm^2 / s)	10.686	9.298	7.182
De i im oran,	% 1.63	% 1.15	% 3.50

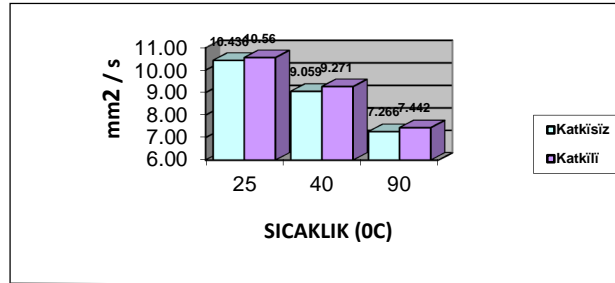


Şekil 6. Katkılı ve katkısız PYME'nin farklı sıcaklıklarda ölçülen viskozite değerleri (Temmuz 2007)

Temmuz 2007 tarihli viskozite ölçümüne göre, tüm ölçüm sıcaklıklarında, katkılı olan PYME'nin viskozite değeri, katkısız olan PYME'nin viskozite değerine göre daha yüksek çıkmıştır. En yüksek değişim oranı, % 3.5 ile 90 °C'deki ölçümde gerçekleşmiştir.

Tablo 3. Katkılı ve katkısız PYME farklı sıcaklıklarda ölçülen viskozite değerleri ve değişim miktarları (mm^2 / s , Ekim 2007)

	25 °C	40 °C	90 °C
Katk,s,z (mm^2 / s)	10.436	9.059	7.266
Katk,l, (mm^2 / s)	10.566	9.271	7.442
De i im oran,	% 1.18	% 2.34	% 2.41

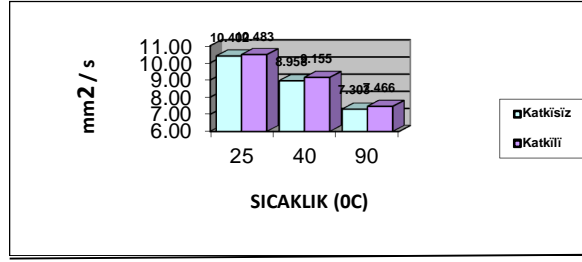


Şekil 7. Katkılı ve katkısız PYME'nin farklı sıcaklıklarda ölçülen viskozite değerleri (Ekim 2007)

Ekim 2007 tarihli viskozite ölçümüne göre, tüm ölçüm sıcaklıklarında, katkılı olan PYME'nin viskozite değeri, katkısız olan PYME'nin viskozite değerine göre daha yüksek çıkmıştır. En yüksek değişim oranı, % 2.41 ile 90 °C'deki ölçümde gerçekleşmiştir.

Tablo 4. Katkılı ve katkısız PYME'lerinin farklı sıcaklıklarda ölçülen viskozite değerleri ve değişim miktarları (mm^2 / s , Ocak 2008)

	25 °C	40 °C	90 °C
Katk,s,z (mm^2 / s)	10.402	8.958	7.303
Katk,l, (mm^2 / s)	10.483	9.155	7.466
De i im oran,	% 1.26	% 2.21	% 2.31



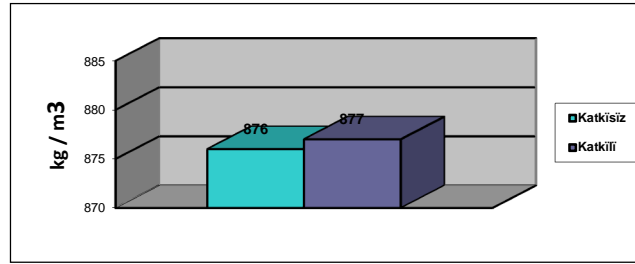
Şekil 8. Katkılı ve katkısız PYME'nin farklı sıcaklıklarda ölçülen viskozite değerleri (Ocak 2008)

Ocak 2008 tarihli viskozite ölçümüne göre, tüm ölçüm sıcaklıklarında, katkılı olan PYME'nin viskozite değeri, katkısız olan PYME'nin viskozite değerine göre daha yüksek çıkmıştır. En yüksek de i im oran, % 2.31 ile 90°C'deki ölçümde gerçekleşmiştir.

Buna göre oksidasyon önleyici katkı maddesinin, viskoziteyi artırdığı, görülmüştür. En yüksek de i im oranlar, ise 90°C'de gerçekleşmiştir.

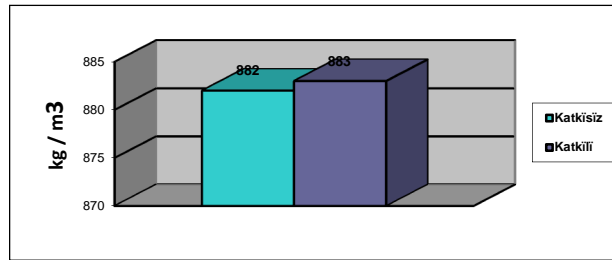
Tablo 5. Katkılı ve katkısız PYME'nde farklı tarihlerde ölçülen yoğunluk değerleri (kg/m³)

	Temmuz 2007	Ekim 2007	Ocak 2008
Katkısız	876	882	884
Katkılı	877	883	885
De i im oran,	% 0.11	% 0.11	% 0.11



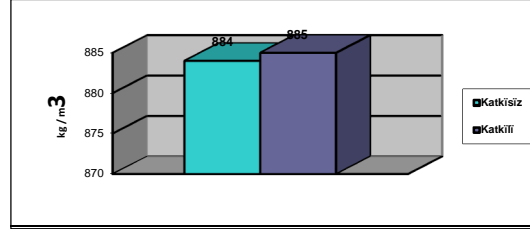
Şekil 9. Katkılı ve katkısız pamuk yağı metil esterlerinde ölçülen yoğunluk değerleri (Temmuz 2007)

Temmuz 2007 tarihli yoğunluk ölçümüne göre, katkılı ve katkısız PYME'nin yoğunluk değerleri ekil 4.9'da görülmektedir. Katkılı olan PYME'nin yoğunluk değeri katkısız olana göre daha yüksektir. Aradaki bu fark EN 14214'e göre belirlenmiş olan standart değerler arasında değildir.



Şekil 10. Katkılı ve katkısız pamuk yağı metil esterlerinde ölçülen yoğunluk değerleri (Ekim 2007)

Ekim 2007 tarihli yoğunluk ölçümüne göre, katkılı ve katkısız PYME'nin yoğunluk değerleri ekil 4.10'da görülmektedir. Katkılı olan PYME'nin yoğunluk değeri katkısız olana göre daha yüksektir. Aradaki bu fark EN 14214'e göre belirlenmiş olan standart değerler arasında değildir.



Şekil 11. Katkılı ve katkısız pamuk yağı metil esterlerinde ölçülen yoğunluk değerleri (Ocak 2008)

Ocak 2008 tarihli yoğunluk ölçümüne göre, katkılı ve katkısız PYME'nin yoğunluk değerleri ekil 4.11'de görülmektedir. Katkılı olan PYME'nin yoğunluk değeri katkısız olanına göre daha yüksektir. Aradaki bu fark EN 14214'e göre belirlenmiş olan standart değerler arasındadır.

Üç farklı tarihte de yoğunluklardaki değişim oranı % 0.11 olarak gerçekleşmiştir. PYME'ne ilave edilen oksidasyon önleyici katkı maddesinin yoğunluk artışı da görülmektedir.

Bondioli ve arkadaşları (2), yapmış oldukları çalışmada farklı türdeki metil esterleri ile antioksidan olarak kullanılan TBHQ'nun yakıt özelliklerine olan etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada antioksidan olarak kullanılan TBHQ oranı 400 mg/kg d.r. Farklı türlerdeki yağ asidi metil esterlerinin yakıt özelliklerindeki değişimler Tablo 4.6 da verilmiştir (2,3,4).

Tablodaki verilere bakılarak antioksidan olarak kullanılan TBHQ'nun ölçümü yapılan numunelerin yakıt özelliklerini farklı oranlarda etkilediği görülmektedir. Antioksidan olarak kullanılan ayçiçeği yağ, metil esterinin indüksiyon periyodunu artırmakta yetersiz kaldığı, buna karşın kinematik viskoziteyi de artırdığı söylenebilir.

Bununla birlikte kullanılan antioksidan olarak kullanılan damıtılmış kolza tohumu yağ, metil esterinde indüksiyon periyodunu yeterli şekilde artırdığı, buna karşın kinematik viskozite değerinde ise düşüşe neden olduğu görülmektedir.

Tablo 6. Farklı Türdeki Yağ Asidi Metil Esterlerinin İndüksiyon Periyotlarının ve Kinematik Viskozitelerinin Karşılaştırılması (2)

Numune	Rancimat IP (h)	Kinematik Viskozite 5 mm ² /s
Ayçiçeği FAME (Damıtılmış)	1.2	+
Ayçiçeği FAME (Damıtılmış)	2.0	+
Kolza tohumu FAME (Damıtılmış)	3.2	+
Kolza tohumu FAME (Damıtılmış)	8.6	-
Kullanılmayan katkıya FAME (Damıtılmış)	3.4	+
Kullanılmayan katkıya FAME (Damıtılmış)	7.1	-

SONUÇ VE ÖNERİLER

Biyomotorinin oksidasyon stabilitesi ve soğuk akış özellikleri hakkında birçok çalışmada ortaya konulmuştur. Biyomotorinin oksidasyon kararlılığı üzerinde birçok faktörün etkili olduğu görülmüştür. Bunlar sıcaklık, baz, metallere, biyomotorinin ürettiği yağın kaynağı (oksidasyona doymuş bileşikler doymamış bileşiklerden daha az duyarlıdır), oksijenin akış hızı, süre, kullanılan bitkisel yağın kimyasal yapısı olarak özetlenebilir. Oksidasyon sonucu peroksitlerde, viskozitede ve asitlerde yükselmeler meydana gelmektedir.

Oksidasyon sonucu baz, organik asitler ve polimerler oluşmaktadır. Oluşan asitler malzemeleri etkilemektedir. Etkilenen malzemeler oluşum korozyon sonucu enjektör memeleri koku masna ve yüzeylerin zayıflamasına neden olmaktadır. Korozyon iyonlarından çözünemeyen sabunlar oluşur ve bunlar tortu oluşumuna ve hareketli elemanların yapışmasına yol açmaktadır.

Meydana gelen polimerizasyon sonucu viskozitede artış ve sedimentlerin oluşumuna sebep olarak filtre tıkanmasında etken olur. Sıcak yüzeylerde eriyen polimerler vernik oluşur. Oluşan katı zincirli asitler (aldehidler) uçucu olabilir ve kötü kokuya sebep olduğu gibi parlama noktasını düşürürler.

Oksidasyonu stabilize edebilmek için baz, antioksidanlar kullanılır, ayrıca tıkanma, tıkanma. Bitki kaynaklarından elde edilen ham yağlar doğal olarak antioksidanlar içerir. Bununla beraber, biyomotorin içindeki antioksidanların içeriği hammadde ve işlem teknolojilerine bağlı olarak önemli ölçüde değişim göstermektedir. Bu bileşenlerin en iyi tanınanları tokopherollerdir. Doğal antioksidanların yanında sentetik

antioksidanlar, n biyomotorin oksidasyon stabilitesi üzerinde etkisi ara t, r, lm, ve sentetik olanlar, n daha etkili oldu u görülmü tür.

Fakat oksidasyon stabilitesini geli tirmek için do al ve sentetik antioksidanlar, n di er kalite parametreleri üzerinde etkisi, uygun katk, maddelerini ve seviyelerini bulmak amac, yla incelenmesi gerekmektedir. Biyomotorinin etkili kullan, m, na engel te kil eden di er bir etmen olan so uk ak, özellikleri, üzerinde yo un çal, malar, n devam etti i bir aland, r. Biyomotorinin so uk ak, özellikleri kullan, lan hammaddeye, bölgeye ve y, l, n hangi ay, nda kullan, laca , na göre de i iklik gösteren bir konudur.

Kullan, lan hammaddeyi iyi tan, mak, standartlarla örtü en bir üretim prosesi kullanmak, harmanlama i leminin nas, l yap, ld, , n, bilmek, kullan, lan katk, lar, n oranlar, n, ve neden kullan, ld, , n, bilmek ve biyomotorinin CP, CFPP ve PP noktalar, n, tayin etmek uygun sonuçlar, almak için etkili faktörler olabilir. Biyomotorini saf kullanmak yerine kar, , m halinde kullanmak önerilmektedir. B20 yani % 20 oran, na kadar ester içeri i kullan, m, önerilmektedir.

Bu çal, mada antioksidan olarak TBHQ (tersiyer butilhidrokinon) kullan, lm, t, r. Üçer ayl, k aral, klarla ölçülen yo unluk de erleri, katk, s, z olan biyomotorin için s, ras, yla 0.876 g/ml, 0.882 g/ml, 0.884 g/mlø tür. Yo unluk de erlerinde zamana ba l, olarak yükselme oldu u görülmektedir. Katk, l, biyomotorin için üçer ayl, k aral, klarla ölçülen yo unluk de erleri ise s, ras, yla 0.877 g/ml, 0.883 g/ml ve 0.885 g/mlø tür. Katk, s, z olan biyomotorinin yo unluk de erlerinde oldu u gibi zamana ba l, olarak bir yükseli oldu u görülmektedir.

Yine üçer ayl, k aral, klarla 40 °C'de ölçülen viskozite de erleri katk, s, z biyomotorin için s, ras, yla 9.192 mm²/s, 9.059 mm²/s ve 8.958 mm²/s, katk, l, biyomotorin için ise 9.298 mm²/s, 9.271 mm²/s ve 9.155 mm²/s olarak ölçülmü tür. Viskozite de erlerinde, yo unluk de erlerinin tersine zamana ba l, olarak azalma oldu u görülmektedir.

Ayr, ca katk, l, olan biyomotorinin viskozite de erleri, katk, s, z olan biyomotorinin viskozite de erlerinden daha yüksek ç, kmaktad, r. Alt, ayl, k arayla yap, lan oksidasyon testlerindeki indüksiyon periyodu de erleri ise katk, s, z biyomotorin için s, ras, yla 0.17 h ve 0.42 h, katk, l, biyomotorin için ise yine s, ras, yla 0.3 h ve 1.03 h olarak ölçülmü tür.

Sonuç olarak yap, lan bu çal, mada, antioksidan olarak kullan, lan katk, maddesinin, biyomotorinin indüksiyon periyodu de erini istenilen de ere ula t, rmada yetersiz kald, , görülmü tür. stenilen de ere ula mak için kullan, lan bu antioksidan katk, maddesinin miktar, n, n art, r, lmas, da bir ba ka çal, man, n kayna , olaca , kesindir. Fakat antioksidan miktar, nda olmas, gereken bu art, , üretim maliyetini olumsuz yönde etkileyece i aç, kt, r. Ayn, zamanda kullan, lan bu antioksidan, n viskozite ve yo unluk de erlerindeki de i imlerden dolayı, pamuk ya , metil esterinin yap, s, na uygun olmad, , da ortaya ç, km, t, r.

Bu çal, ma, pamuk ya , metil esteri için bir ba lang, ç olup kullan, lan bu antioksidan katk, maddesinin miktar, n, n art, r, labilece i veya kullan, lan antioksidan maddesinin farklı türlerinin kullan, labilece i, bundan sonraki çal, malar, n konusu olaca , aç, k bir gerçektir.

KAYNAKLAR

- (1) Acaro lu, M., 2007. Alternatif Enerji Kaynaklar,, Nobel Yay, n Da , t, m, ISBN 978-605-395-047-9. Ankara
- (2) Bondioli. P., Fisher, J., Fröhlich, A., 2003. Storing Tests, BIOSTAB, WP 2. SSOG, Italy
- (3) Lacoste F., Bondioli, P., Mittelbach, M., et al., 2003. Determination Methods, BIOSTAB, WP 1, European Report, ITERG, France
- (4) Lacoste, F., Lagardere, L., 2003. Quality Parameters Evaluation During Biodiesel Oxidation Using Rancimat Test, ITERG, France, 105(2003) 149-155