



Al₂O₃ nanoparçacıklarının ve çeşitli antioksidan katkı maddelerinin dizel motor karakteristiklerine etkilerinin araştırılması

Investigation of the effects of Al₂O₃ nanoparticles and various antioxidant additives on a diesel engine characteristic

Abdülvahap Çakmak^{1,*} 

¹ Samsun Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 55420, Samsun, Türkiye

Öz

Bu çalışmada, hacimsel olarak %15 oranında biyodizel içeren dizel-biyodizel yakıt karışımına (B15) alüminyum oksit (Al₂O₃) nanoparçacıkları ile bütil hidroksi tolüen (BHT), tersiyer bütil hidrokinon (TBHQ) ve karanfil esansiyel yağı (KEY) antioksidan katkı maddelerinin eklenmesinin yanma karakteristikleri, motor performansı ve egzoz emisyonlarına etkileri deneysel olarak incelenmiştir. Al₂O₃ nanoparçacıkları 100 ppm konsantrasyonunda ve antioksidan katkı maddelerinin her biri 2000 ppm konsantrasyonunda B15 yakıtına eklenmiştir. Elde edilen katkılı yakıtlar ile katkı içermeyen dizel ve B15 yakıtı dört zamanlı ve tek silindirli bir dizel motorda test edilmiştir. Al₂O₃ nanoparçacıklarının tek başına yakıt katkısı olarak kullanıldığında motor performansının iyileştiği, CO, HC ve is emisyonlarının azaldığı ancak aynı çalışma şartlarında NO_x emisyonunun ortalama %30.36 oranında arttığı belirlenmiştir. Al₂O₃ nanoparçacıklarının ve antioksidan katkı maddelerinin birlikte kullanılması durumunda NO_x emisyonu ortalama %7.63 oranında azalmış ve B15 yakıtına çok yakın motor performans değerleri elde edilmiştir. NO_x emisyonunun azaltılmasında TBHQ antioksidan katkı maddesinin diğer antioksidanlara göre daha etkili olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Antioksidan, Biyodizel, Dizel motor, Yakıt katkısı, Nanoparçacık

1 Giriş

Sınırlı rezerve sahip olan petrol esaslı yakıtların yol açtığı siyasal, ekonomik, çevresel ve sağlık sorunları nedeni ile yerel kaynaklardan üretilebilen, temiz ve yenilenebilir alternatif yakıtların geliştirilmesi ve kullanımı önem kazanmıştır [1]. Çeşitli yenilenebilir alternatif yakıtlar arasında biyodizel fosil dizel yakıtına en uygun alternatif yakıttır [2]. Biyodizel, bitkisel yağlardan, hayvansal yağlardan veya bunların atıklarından kimyasal yöntemle üretilen, diğer alternatif yakıtlara kıyasla dizel yakıtına yakın termofiziksel özelliklere sahip yenilenebilir bir yakıttır. Biyodizel yerel hammaddelerden üretilebildiği için petrol ithalatının azaltılmasında, yakıt çeşitliliğinin artırılmasında ve enerji arz güvenliğinin sağlanmasında önemli rol oynamaktadır [3,4]. Teknik açıdan değerlendirildiğinde, biyodizel petrol esaslı dizel yakıtına göre önemli üstünlükleri

Abstract

In this study, the effects of the addition of aluminium oxide (Al₂O₃) nanoparticles and butyl hydroxytoluene (BHT), tertiary butyl hydroquinone (TBHQ) and clove essential oil (CEO) antioxidant additives to a diesel-biodiesel fuel mixture (B15) containing 15% by volume biodiesel on combustion characteristics, engine performance and exhaust emissions were investigated experimentally. Al₂O₃ nanoparticles at the dosage of 100 ppm and each of the antioxidant additives at a concentration of 2000 ppm were added to the B15 fuel. The obtained test fuels with additives and the additive-free diesel and B15 fuel were tested in a four-stroke and single-cylinder diesel engine. It is determined that when Al₂O₃ nanoparticles are used alone as a fuel additive, engine performance improves, CO, HC and soot emissions decrease, but NO_x emission increases by an average of 30.36% under the same operating conditions. It is found that when Al₂O₃ nanoparticles and antioxidant additives are added together to fuel, NO_x emission decreases by 7.63% on average and engine performance values are very close to those of B15 fuel. It is concluded that the TBHQ antioxidant additive is more effective than other antioxidants in NO_x emission reduction.

Keywords: Antioxidant, Biodiesel, Diesel engine, Fuel additive, Nanoparticle

bulunmaktadır. Biyodizelin kimyasal bileşiminde kütlece %10-12 oranında oksijen bulunması yanmayı iyileştirerek karbon monoksit (CO), hidrokarbon (HC) ve is emisyonlarını azaltabilmektedir [5]. Üretildiği hammadde kaynağına bağlı olarak setan sayısı, dizel yakıtına göre daha yüksek ve kükürt içeriği düşüktür. Dizel yakıt enjeksiyon sistemi için son derece önemli olan yakıtın yağlayıcılık karakteristiği biyodizel kullanımı ile gelişmektedir [6]. Biyodizel, toksik etkisi bulunmayan ve doğada kısa sürede bozunabilen bir yakıttır. Mevcut motor teknolojisi, yakıt transfer sistemleri ve yakıt dağıtım alt yapısı ile uyumludur. Biyodizelin parlama noktası sıcaklığı ve kendi kendine tutuşma noktası sıcaklığı dizel yakıtına göre daha yüksektir. Bu özellikler yangın ve patlama riski açısından biyodizelin daha güvenli yakıt olmasını sağlar. Biyodizel karbon döngüsünde yer aldığı için atmosfere salınan karbondioksit

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: abdulvahap.cakmak@samsun.edu.tr (A. Çakmak)
Geliş / Received: 16.04.2023 Kabul / Accepted: 24.11.2023 Yayınlanma / Published: 15.01.2024
doi: 10.28948/ngumuh.1284143

(CO₂) miktarının artmasına neden olmaz. Ancak biyodizelin dizel yakıtına kıyasla bazı önemli yetersizlikleri bulunmaktadır. Biyodizelin yüksek viskozite ve yoğunluğa sahip olması yakıt atomizasyonunu kötüleştirir [7]. Düşük ısı değeri nedeni ile yakıt tüketimi artmakta ve motor performansı düşmektedir. Biyodizelin soğukta akış özelliklerinin (bulutlanma noktası sıcaklığı, akma noktası sıcaklığı ve soğukta filtre tıkanma noktası sıcaklığı) yüksek olması soğuk iklim bölgelerinde kullanımı engellemektedir [8]. Biyodizel, motor işletme şartlarına ve biyodizel harmanlama oranına bağlı olarak dizel yakıtına göre genellikle daha yüksek azot oksit (NO_x) emisyonlarına neden olmaktadır [9]. Biyodizel doymamış yağ asidi metil/etil esterleri içerdiğinden dolayı oksidasyon direnci düşüktür. Yakıtın oksidasyonu ile oluşan ketonlar, organik asitler, aldehitler ve çeşitli polimerler yakıtın asit değerini ve viskozitesini yükseltir [10]. Oksidasyon ayrıca biyodizelin yoğunluk, parlama noktası ve ester içeriği gibi diğer yakıt özelliklerinin de kötüleşmesine, depolama ömrünün kısalmasına ve yakıt sisteminde korozyona neden olur [11,12].

Oksidasyon biyodizelin oksijen ile teması halinde gelişen ve yakıt kalitesini düşüren bir süreçtir. Biyodizelin kimyasal bileşiminin yanında sıcaklık, ışık ve nem gibi ortam koşulları da oksidasyon sürecini etkilemektedir [13]. Ayrıca yakıt bileşiminde mikrobiyal ve inorganik maddelerin (özellikle su ve metal) varlığı yakıtın oksidasyonunu hızlandırmaktadır [14]. Aldehitler, karboksilik asitler, polimerler, tortular, oligomerler ve keton gibi oksidasyon ürünleri yakıt sisteminde tıkanıklığa yol açabilmektedir [15]. Bu tür teknik sorunların üstesinden gelmek için uygun yakıt taşıma ve depolama şartlarının sağlanmasının yanında biyodizelin oksidasyon direncinin katkı maddeleri ile artırılması gerekmektedir.

Biyodizelin oksidasyon direncini artırmak için antioksidan katkı maddeleri kullanılmaktadır. Antioksidan maddeler kararlı radikaller içerirler. Antioksidan maddeler yakıt içerisinde serbest radikallerin oluşumunu gidererek oksidasyon reaksiyonlarının başlamasını geciktirir ve yavaşlatır. Böylece biyodizelin oksidasyon direnci artar. Biyodizelin tekli veya çoklu doymamış yağ asidi ester içeriği artıkça oksidasyon direnci zayıflamaktadır [16]. Son yıllarda yapılan bir araştırmaya göre antioksidan katkı maddelerinin antioksidatif etkilerinin farklı hammaddelerden üretilen biyodizel yakıtlarda farklı düzeyde olduğunu ortaya koymuştur [17].

Antioksidanlar yakıtın oksidasyon kararlılığını artırmanın yanında düşük sıcaklıklarda biyodizelin kristalleşmesini etkili bir şekilde engelleyebilir ve böylece yakıtın soğuk filtre tıkanma noktası sıcaklığını düşürebilir [18]. Ayrıca antioksidanların motorlarda NO_x emisyonu oluşumunu azaltma potansiyeli bulunmaktadır. İçten yanmalı motorlarda termal NO_x oluşum mekanizmasının ardından en önemli NO_x oluşum mekanizması *Fenimore* NO_x (*prompt* NO_x) oluşum mekanizmasıdır [19]. Bu mekanizmada bazı ön reaksiyonlar neticesinde CH, CH₂, C₂, C₂H, O ve OH gibi serbest radikaller oluşur. Bu radikaller daha karmaşık kimyasal reaksiyonlar ile NO, NO₂, N₂O, N₂O₃, N₂O₄ ve N₂O₅ gibi bileşiklere dönüşerek NO_x

emisyonunu artırır [20]. Yakıtta eklenen antioksidan maddeler yüksek aktiviteye sahip bu radikallerin oluşumunu yavaşlatarak NO_x emisyonunu azaltır [21].

Antioksidanlar biyodizelin oksidasyon direncini ve stabilitesinin (karlılığını) artırması, soğukta akış özelliklerini iyileştirebilmesi ve yanma sırasında serbest radikallerin oluşumunu yavaşlatarak NO_x emisyonunu azaltmasına rağmen yanma sırasında yakıt moleküllerinin veya kısmi/eksik yanma ürünlerinin oksidasyonunu olumsuz yönde etkileyerek CO, HC ve is emisyonlarını yükseltmektedir [22].

Biyodizelin başta zayıf buharlaşma karakteristiği, düşük ısı değeri ve yüksek viskozitesi nedeni ile motor performansı düşüktür. Biyodizelin bu önemli sorunun çözümü için nanoparçacıkların kullanımı araştırmacıların dikkatini çekmiştir [23].

Nanoparçacıklar, büyük yüzey alanı-hacim oranına, yüksek termal iletkenliğe, yüksek enerji yoğunluğuna ve yüksek kimyasal etkinliğe sahiptir [23,24]. Metalik nanoparçacıklar düşük konsantrasyonlarda yakıtta eklenmesi halinde yakıtın termofiziksel özellikleri gelişmekte, daha iyi yakıt atomizasyonu ve hava-yakıt karışımı elde edilmekte, yanma verimi artmakta, motor performansı iyileşmekte ve egzoz emisyonları azalmaktadır [25,26]. Metalik nanoparçacıklar bu etkileri sayesinde dizel motorlarda kullanılan yakıtlar için önemli yakıt katkı maddeleri haline gelmiş ve son yıllarda konu hakkında çok sayıda araştırma yapılmıştır [27]. Bu çalışmalarda nanoparçacıkların kullanımı ile motor karakteristiklerinin iyileştiği ancak NO_x emisyonunda genellikle artış meydana geldiği belirtilmiştir [28]. Ayrıca yakıt içerisindeki metalik nanoparçacıklar taşıma ve depolama sırasında yakıtın oksidasyon direncini zayıflatabilir.

Antioksidan katkı maddelerinin ve metal nanoparçacıklarının birlikte kullanılması halinde her iki yakıt katkısının olumsuz etkileri hafifletilerek bu katkı maddelerinin faydalarından daha fazla yararlanılabilir. Daha açık bir ifadeyle; metal nanoparçacıklarının kullanımı ile yakıtın oksidasyon direncinin düşeceği ve NO_x emisyonlarının artacağı düşünüldüğünde bu olumsuz etkileri hafifletmek için antioksidan katkı maddelerinin kullanılması faydalı olacaktır. Antioksidan katkı maddelerinin kullanımı ile yakıtın oksidasyon direnci artarken NO_x emisyonu azalacaktır. Ancak yanma sırasında yakıtın oksidasyon süreci kötüleşeceği için CO, HC ve is emisyonları artacaktır. Bu emisyonlar ise metalik nanoparçacıkların yüksek katalitik etkisi ile azaltılabilir.

Nano yakıt katkılarının ve antioksidan katkı maddelerin birlikte kullanımına ilişkin literatürdeki sınırlı sayıda çalışmanın değerlendirmesi aşağıda verilmiştir.

Ashok vd. [29] saf biyodizel yakıtına 50 ppm ve 100 ppm oranında titanyum dioksit (TiO₂) nanoparçacıkları ile 200 ppm ve 500 ppm oranında BHT antioksidan katkı maddesini ayrı ayrı eklemiş ve çift silindirli bir dizel motorda 1200 d/dk sabit hızda ve 0, 25, 50, 75 ve %100 yükte test etmiştir. TiO₂ nanoparçacıklarının oksitleyici katalizör gibi davranarak yanmayı iyileştirdiği, HC ve CO emisyonlarını azalttığı ve tam yükte termal verimi %4 oranında artırdığı belirlenmiştir. BHT antioksidan maddesinin 500 ppm konsantrasyonunda

kullanılması ile NO_x emisyonunun %11.65 oranında düştüğü ancak BHT serbest radikallerin oluşumunu engellediği için HC ve CO emisyonlarının yükseldiği ifade edilmiştir.

Farklı bir çalışmada [30] saf *Calophyllum Inophyllum* biyodizeline 50 ppm ve 100 ppm konsantrasyonunda çinko oksit (ZnO) nanoparçacıkları ile 200 ppm ve 500 ppm oranında ethanox antioksidan katkı maddesi ayrı ayrı eklenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre ZnO nanoparçacıklarının 100 ppm konsantrasyonunda kullanılması durumunda termal verimin %4.7 oranında arttığı ve NO_x emisyonunun %12.6 oranında azaldığı belirlenmiştir. Ethanox antioksidan katkı maddesinin 500 ppm konsantrasyonunda kullanılması halinde NO_x emisyonun %17.8 oranına kadar azaldığı ancak HC ve CO emisyonlarının arttığı tespit edilmiştir.

Krishnakumar vd. [31] biyodizel-dizel yakıt karışımına (B20) 30 ppm oranında grafen nanoparçacıkları ile 1000 ppm konsantrasyonunda BHT, BHA (*butil hidroksi anisol*) ve TBHQ antioksidanlarını ayrı ayrı ekleyerek hazırladıkları yakıtları tek silindirli bir deney motorunda sabit devir sayında ve farklı yüklerde test etmiştir. Grafen nanoparçacıkları ile antioksidanların birlikte kullanılması halinde B20 referans yakıtına göre termal verimin arttığı, özgül yakıt tüketiminin düştüğü, NO_x ve HC emisyonlarının azaldığı ancak CO emisyonunun arttığı ifade edilmiştir. Performans ve egzoz emisyonu açısından en iyi sonuçların grafen nanoparçacıklarının, TBHQ antioksidan maddesi ile kullanılması durumunda elde edildiği bildirilmiştir.

Prabu vd. [32] biyodizel yakıtına %4 oranında iki farklı oksijenli yakıt katkısı, 30 ppm oranında Al₂O₃ ve CeO₂ nanoparçacıkları ile 2000 ppm oranında süksinimit (*succinimide*) ve NPPD (*N,N-Dimethyl p-phenylenediamine dihydrochloride*) antioksidan katkılarının birlikte eklenmesi halinde saf biyodizel yakıtına göre daha iyi motor performans ve emisyon değerleri elde etmişlerdir. Benzer sonuçlar Reddy ve Wani [33] tarafından da yayımlanmıştır. Araştırmacılar biyodizel-dizel yakıt karışımı (B20) için 1500 ppm konsantrasyonunda NPPD antioksidan katkı maddesi ile 60 ppm konsantrasyonunda TiO₂ nanoparçacıklarının birlikte kullanılmasının, bu yakıt katkılarını ayrı ayrı kullanmaktan daha iyi sonuçlar verdiğini ifade etmişlerdir.

Sentetik antioksidanların performansları doğal oksidantlara göre daha yüksek ve maliyetleri daha düşük olabilmektedir [15]. Bu nedenle ticari uygulamalarda biyodizelin depolama stabilitesini artırmak için çoğunlukla sentetik antioksidanlar kullanılmaktadır. Bu katkı maddeleri, uygun koşullarda depolanan biyodizelin üç ay kadar olan raf ömrünü dokuz aya kadar uzatmaktadır [34,35]. Ancak sentetik (kimyasal) antioksidanlar petrol esaslı ürünler olduğu için insanlar ve diğer canlılar için toksik etkiye sahiptir. Ayrıca sentetik antioksidanlar emisyon sonrası çevre sorunlarına da neden olabilmektedir [36]. Bu nedenle alternatif olarak üretimi daha kolay ve toksik olmayan doğal (bitkisel) antioksidanlar araştırılmaya başlanmıştır. Bitkilerden elde edilen doğal antioksidanlar, antioksidan işlevi gören yüksek fenolik içeriklere sahiptir [37]. Doğal antioksidanlar sentetik antioksidanlar gibi hidrojen atomları vererek, ester molekülünü yenileyerek ve oksidasyon

mekanizmasını kesintiye uğratarak serbest radikalleri inhibe etme yetenekleri vardır [37,38]. Bu nedenle toksik etkileri olmayan doğal antioksidanlar sentetik antioksidanlara alternatif olabilir. Bu durum sürdürülebilir ve yenilenebilir antioksidan üretimine imkân verir [39]. Mevcut literatürde sentetik ve doğal antioksidan katkı maddelerinin oksidatif etkilerinin araştırıldığı çok sayıda çalışma [40–44] olmasına rağmen doğal antioksidanların motor testlerine yönelik çalışmalar oldukça sınırlıdır [15,45].

Metalik nanoparçacıklar ile antioksidan katkı maddelerinin birlikte kullanılması biyodizelin yakıt özelliklerini geliştirilebilir, optimum motor performans ve egzoz emisyonu sunabilir [46]. Ancak verilen literatür değerlendirmesinden görüleceği üzere her iki yakıt katkısının birlikte kullanımını araştıran çalışmaların yetersiz olduğu ve bu çalışmalarda doğal antioksidanların incelenmediği görülmüştür. Bu nedenle sunulan bu çalışmada Al₂O₃ nanoparçacıkları ile sentetik antioksidanların (BHT ve TBHQ) ve doğal antioksidanın (KEY) B15 yakıtına birlikte eklenmesinin motorun yanma, performans ve egzoz emisyonlarına etkileri deneysel olarak araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar dizel yakıtı, katkı içermeyen B15 yakıtı ve sadece 100 ppm oranında Al₂O₃ nanoparçacıkları içeren B15 yakıtı ile karşılaştırılmıştır.

2 Materyal ve metod

2.1 Test yakıtlarının hazırlanması

Test yakıtlarının hazırlanmasında ultra düşük kükürtlü dizel yakıtı, atık kızartma yağı biyodizeli, Al₂O₃ nanoparçacıkları, BHT ve TBHQ sentetik antioksidanları ile doğal antioksidan olarak karanfil esansiyel yağı (KEY) kullanılmıştır. TS EN 590 dizel ürün spesifikasyonunu sağlayan dizel yakıtı *Shell* yakıt istasyonundan satın alınmıştır. EN 14214 spesifikasyonunu karşılayan biyodizel yakıtı Kolza Biyodizel A.Ş.'den temin edilmiştir. Üretici firmadan sağlanan biyodizel analiz sonuçları **Tablo 1**'de sunulmuştur. Al₂O₃ nanoparçacıkları *NanoAmor* (ABD) firmasından satın alınmıştır. Al₂O₃ nanoparçacıklarının özellikleri **Tablo 2**'de verilmiştir. Al₂O₃ nanoparçacıklarının karakterizasyonu Karadeniz İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji yayımlı X-ışını analizi (EDX) ile yapılmıştır. Elde edilen SEM görüntüsü ve EDX spektrumu sırası ile **Şekil 1** ve **Şekil 2**'de verilmiştir. BHT ve TBHQ antioksidanları *Merck* (Almanya) firmasından satın alınmıştır. KEY ise aktardan temin edilmiş ve bileşimi gaz kromatografisi-kütle spektrometresi ile doğrulanmıştır [41]. Kullanılan antioksidan katkı maddelerinin özellikleri **Tablo 3**'te verilmiştir.

Hacimsel %15 oranında biyodizel ve %85 oranında dizel yakıtı (DY) harmanlanarak B15 yakıtı oluşturulmuştur. Al₂O₃ nanoparçacıkları 100 ppm konsantrasyonunda B15 yakıtına eklenerek nanoparçacık içeren biyodizel-dizel yakıt karışımı (B15+NP) elde edilmiştir. B15+NP yakıtına 2000 ppm konsantrasyonunda sırası ile BHT, TBHQ ve KEY ayrı ayrı eklenerek B15+NP+BHT, B15+NP+TBHQ ve B15+NP+KEY yakıtları oluşturulmuştur. Nanoparçacıkların ve antioksidanların yakıt içinde homojen dağılımını sağlamak için yakıtlar on beş dakika boyunca eş zamanlı

olarak mekanik karıştırıcı ve ultrasonik homojenizatör ile karıştırılmıştır. DY, B15, B15+NP, B15+NP+BHT, B15+NP+TBHQ ve B15+NP+KEY yakıtlarının bazı yakıt özellikleri ölçülmüş ve sonuçlar Tablo 4'te verilmiştir. Elde edilen nanoyakıtların üç saat boyunca stabil kaldıkları, faz ayırımı veya sedimentasyonun meydana gelmediği görülmüştür.

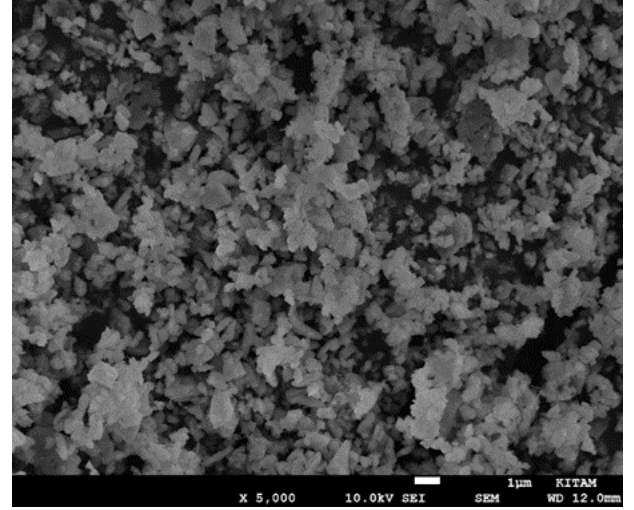
Tablo 1. Biyodizel analiz sonuçları

Özellik	Birim	Test metodu	Sonuç
Yoğunluk@15°C	kg/m ³	TS EN ISO 12185	879.4
Viskozite@40°C	mm ² /s	TS 1451 EN ISO 3104	4.295
Setan sayısı	-	TS EN ISO 5165	58.1
Parlama noktası	°C	TS EN ISO 3679	157
Oksidasyon stabilitesi	saat	TS EN 14112	14.1
Toplam kirlilik	mg/kg	TS EN 12662:2008	<12
Soğuk filtre tıkanma noktası	°C	TS EN 116	+1
Bulutlanma noktası	°C	TS EN ISO 23015	+6
Bakır şerit korozyonu	-	TS 2741 EN ISO 2160	1A
Metanol içeriği	%(m/m)	TS EN 14110	0.02
Fosfor içeriği	mg/kg	TS EN 14107	<1
Su içeriği	%	TS 6147 EN ISO 12937	0.039
Kükürt içeriği	mg/kg	TS EN ISO 20846	5.1
İyot sayısı	gl/100 g	TS EN 14111	86
Asit değeri	mgKOH/g	TS EN 14104	0.15
Monogliserit	%(m/m)	TS EN 14105	0.29
Diğliserit	%(m/m)	TS EN 14105	<0.1
Trigliserit	%(m/m)	TS EN 14105	<0.1
Toplam gliserol	%(m/m)	TS EN 14105	0.081
Ester içeriği	%(m/m)	TS EN 14103	97.3
Çoklu doymamış metil ester içeriği	%(m/m)	TS EN 15779	0.17

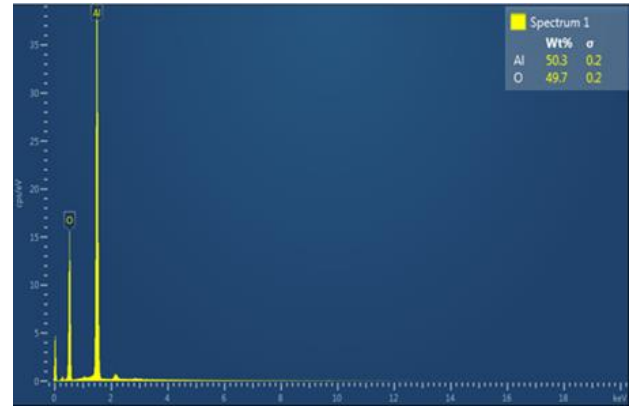
BHT ve TBHQ sentetik antioksidanları yüksek antioksidan aktivitesine sahiptir. KEY ise yüksek öjenol içeriği sayesinde çeşitli antioksidanlara kıyasla güçlü antioksidan aktivitesine sahiptir [47]. Al₂O₃ nanoparçacık ve antioksidan konsantrasyonu yapılan ön deneyler sonucunda belirlenmiştir. Literatürdeki çalışmalarda antioksidan ve nanoparçacıklar genellikle B20 yakıtına veya saf biyodizel yakıtına eklenmiştir. Ancak güncel uygulamada biyodizel %0.5-%7 oranında dizel yakıtı ile harmanlanmaktadır. Biyodizel harmanlama oranının gelecek yıllarda artabileceği dikkate alındığında (Avrupa birliği 2030 yılına kadar %14'e çıkarmayı hedeflemiştir [48]) bu çalışma için %15 biyodizel harmanlama oranının uygun olacağı değerlendirilmiştir.

Tablo 2. Al₂O₃ nanoparçacıklarının özellikleri [49–51]

Partikül boyutu	20-30 nm
Yoğunluk	3970 kg/m ³
Termal iletkenlik	40 W/mK
Yüzey alanı	~180 m ² /g
Erime noktası	2045 °C
Kaynama noktası	2980 °C
Safılık	%99.99
Renk	Beyaz



Şekil 1. Al₂O₃ nanoparçacıklarının SEM görüntüsü



Şekil 2. Al₂O₃ nanoparçacıklarının EDX spektrumu

Tablo 3. Antioksidan maddelerinin özellikleri [15,52–55]

Özellik	BHT	TBHQ	KEY
Kapalı formülü	C ₁₅ H ₂₄ O	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	C ₁₀ H ₁₂ O ₂
Mol kütlesi (g/mol)	220.35	166.22	164.2
Yoğunluk (g/cm ³)	1.05	1.05	1.06
Erime noktası (°C)	70	127	-
Kaynama noktası (°C)	265	273	251
Safılık derecesi	%98.0	%98.0	%96.3
Faz/renk/form	Katı/beyaz/kristal	Katı/açık kahve/kristal	Sıvı/soluk sarı/-

2.2 Test düzeneği ve deney şartları

Test düzeneğinin şematik resmi Şekil 3'te ve ölçüm sistemlerinin teknik detayları Tablo 5'te verilmiştir. Test motoru Kirloskar marka TV1 model tek silindirli, dört zamanlı, sıvı soğutmalı ve direkt püskürtmeli bir dizel motordur. Motor stasyonier olarak (1500 d/dk sabit devirde ve farklı yüklerde: %0-%100) çalışmaktadır. Tork ölçümü için Edyy akımlı su soğutmalı bir dinamometre kullanılmıştır. Motorda herhangi bir modifikasyon yapılmamış ve testler -23° KMA (krank mili açısı) standart püskürtme avansında ve 17.5:1 sıkıştırma oranında gerçekleştirilmiştir. Silindir basıncı 100 çevrim boyunca

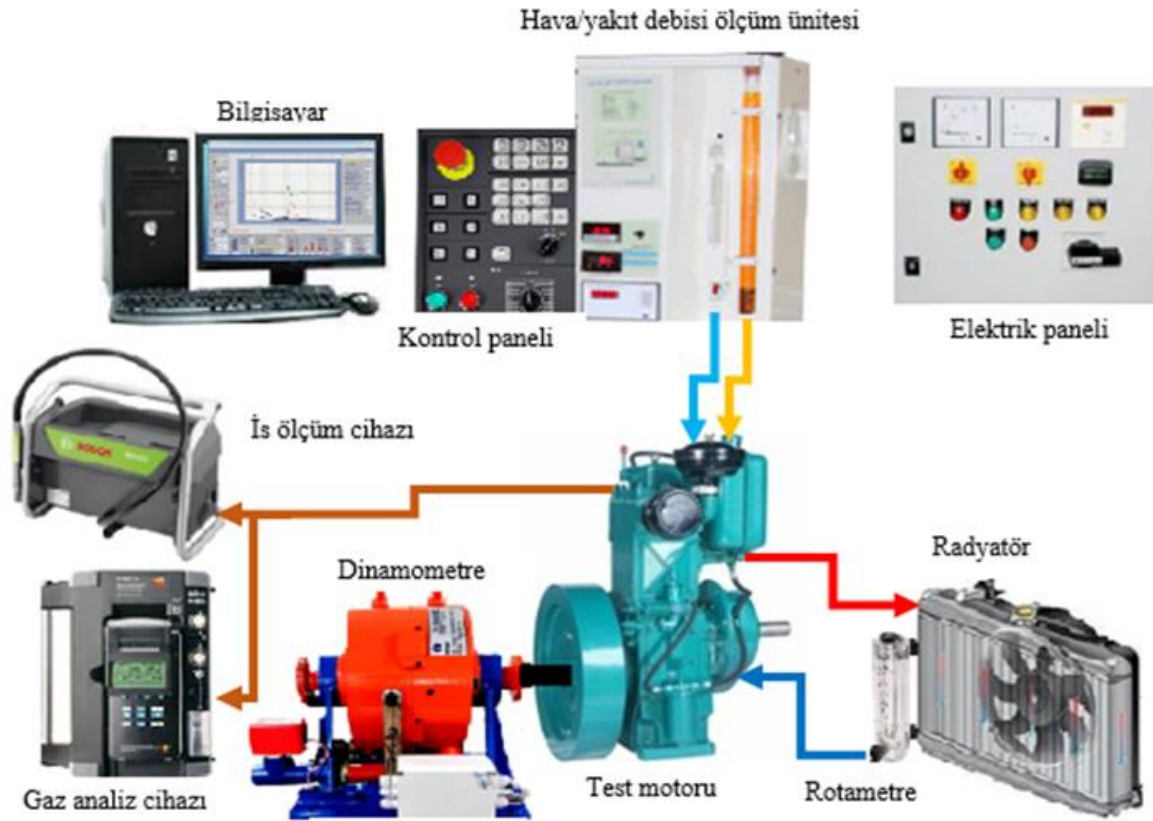
kaydedilmiş ve ortamlar basınç verileri yanma karakteristiklerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. O₂, CO, CO₂ ve NO_x emisyonları Testo-350 XL gaz analiz cihazı ile HC emisyonları ise K-Test egzoz gazı emisyon cihazı ile ölçülmüştür. İş emisyonları (egzoz gazı duman koyuluğu) BOSCH BEA 070 opasimetre cihazı ile ölçülmüştür.

Motor testleri 1500 d/dk'da ve 0 kW, 0.9 kW, 1.7 kW, 2.6 kW ve 3.5 kW efektif güç çıkışında yapılmıştır. Bu güç çıkışları sırası ile motorun %0, %25, %50, %75 ve %100 yük koşullarına karşılık gelmektedir. Ölçümlere başlamadan önce motor yarım saat 1.7 kW güçte çalıştırılarak motor

soğutma suyu sıcaklığının 60°C'ye (rejim sıcaklığına) ulaşması sağlanmıştır. Deneylere önce dizel yakıtı ile başlanmıştır. Yeni bir yakıt testine geçildiğinde önceki testten yakıt sisteminde kalan yakıt boşaltılıp depo yeni test yakıtıyla doldurulmuştur. Her yakıt testi için bu işlem tekrarlanmıştır. Ölçümler motorun kararlı çalışma şartları sağlandığında (egzoz gaz sıcaklığı değişiminin 2 °C'den az olduğu durum) başlatılmıştır. Her test noktasında performans ve emisyon verileri altı kez kaydedilmiş ve bu değerlerin ortalaması hesaplamalarda kullanılmıştır.

Tablo 4. Test yakıtların ölçülen yakıt özellikleri

Özellik	Birim	Test metodu	DY	B15	B15+NP	B15+NP+BHT	B15+NP+TBHQ	B15+NP+KEY
Yoğunluk@15°C	kg/m ³	TS EN ISO 12185	833.4	840.2	840.3	840.5	840.5	840.7
Setan indisi	-	TS EN ISO 4264	53.2	53.6	53.6	53.5	53.5	53.2
Parlama noktası	°C	TS EN ISO 2719	63.0	64.0	65.0	65.0	65.0	64.0
Soğuk filtre tıkanma noktası	°C	TS EN 116	-21	-9	-8	-9	-7	-7
Su içeriği	%(m/m)	TS 6147 EN ISO 12937	0.006	0.009	0.009	0.008	0.009	0.008
Kükürt içeriği	mg/kg	TS EN ISO 20846	7.8	7.2	7.3	7.4	7.4	7.6
	°C	TS EN ISO 3405						
	İlk kaynama sıcaklığı		167.3	168.7	168.2	164.0	165.7	159.7
	Son kaynamama sıcaklığı		358.2	354.3	354.4	354.4	354.0	354.5
Damıtma	250°C'de elde edilen % (v/v)		37.7	30.4	30.1	30.2	30.1	30.7
	350°C'de elde edilen % (v/v)		95.2	96.1	95.8	95.8	96.0	95.9
	%95'nin (v/v) elde edildiği sıcaklık		349.3	348.2	348.7	347.6	347.0	348.4



Şekil 3. Deney sisteminin şematik görünümü

Tablo 5. Test sisteminin teknik özellikleri

Sistem Bileşenleri	Teknik özellikler
Test motoru	D/H: 87.5mm/110 mm; Silindir hacmi: 661.5 cm ³ ; Sıkıştırma oranı:12:1-18:1, Püskürtme avansı: 0-25° KMA ÜÖN önce; Püskürtme basıncı: 200 bar; Maksimum tork: 21.8 Nm@ 1500 d/dk; Maksimum güç: 3.5 kW@ 1500 d/dk; Yağlama sistemi: Basınçlı yağlama; Motor yağı: 3 litre 20W-40.
Dinamometre	Su soğutmalı; Maksimum dönüş hızı: 10000 d/dk, Maksimum yutma gücü: 10 kW; Çift yönlü dönüş.
Yük hücresi/yük kolu	S tipi gerinim ölçer; Kapasite:0-491 N/Yük kolu uzunluğu:0.185 m
Yakıt debisi ölçüm sistemi	Diferansiyel (fark) basınç vericisi; Marka/model: Yokogawa/ EJA110E; Ölçüm aralığı: 0-50 mbar
Hava debisi ölçüm sistemi	Diferansiyel (fark) basınç vericisi; Marka/model: WIKA/ SL-1; Ölçüm aralığı:0-25 mbar;
Sıcaklık ölçümü	Egzoz gazı için K-tip; Ölçüm aralığı:0-1200 °C; Soğutma sıvısı sıcaklığı için: PT100-tip:0 -100 °C;
Rotametre	Dikey tip: ölçüm aralığı: 25-400 litre/saat; Maksimum sıcaklık: 200 °C
Basınç transdüseri	Marka: PCB Piezotronics; Ölçüm aralığı:0-350 bar
Krank açısı sensörü	Marka/model: Kübler/ 8; Çözünürlük: 1° KMA; Maksimum dönüş hızı: 5500 d/dk
Veri toplama kartı	National Instruments USB 6210, 16-bit, 250 kS/s
Elektrik paneli	230 ̸10 V, alternatif akım, 50 Hz
CO sensörü	Ölçüm aralığı:0-10000 ppm; Hata:±10 ppm; Ölçüm tekniği: NDIR (<i>non-dispersive infrared</i>)
CO ₂ sensörü	Ölçüm aralığı: %0-50; Hata:±%0.2; Ölçüm tekniği: NDIR (<i>non-dispersive infrared</i>)
NO _x sensörü	Ölçüm aralığı:0-3000 ppm; Hata:±5 ppm; Ölçüm tekniği: CLA (chemiluminescence analyzer)
HC sensörü	Ölçüm aralığı:0-4000 ppm; Hata:±8 ppm; Ölçüm tekniği: FID (flame ionization detector)
İs (duman opaklığı)	Ölçüm aralığı: %0-100; Hata:±%0.1; Ölçüm tekniği: Yeşil ışık absorpsiyonu

Motor performans parametrelerinin belirsizliği **Denklem (1)**'e [56] göre hesaplanmıştır. Bu bağıntıda U_P , P bağımlı değişkeni için hesaplanan belirsizlik, x bağımsız değişken ve u bağımsız değişkenin belirsizliğidir. Elde edilen sonuçlar **Tablo 6**'da sunulmuştur.

$$U_P = \pm \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial P}{\partial x_i} u_i \right)^2 \right]^{1/2} \quad (1)$$

Tablo 6. Performans parametrelerinin belirsizliği

Parametre	Belirsizlik değeri
Efektif güç	± 0.0162 kW
Yakıt tüketimi	± 0.0060 l/saat
Özgül yakıt tüketimi	± 1.7 g/kW-h
Hava debisi	±0.2167 kg/saat
Efektif verim	±0.0035

3 Bulgular ve tartışma

3.1 Yanma karakteristikleri

Test yakıtları için krank mili açısına göre ölçülen silindir basıncı, hesaplanan net ısı yayılım oranı ve basınç artış oranı grafiği sırası ile **Şekil 4**, **Şekil 5** ve **Şekil 6**'da verilmiştir. Yanma karakteristikleri tüm yakıtlar için eşit efektif motor gücü çıkışında (3.5 kW) elde edildiği için yakıtlar arasında yanma karakteristikleri açısından büyük farklar meydana gelmemiştir. Ayrıca **Tablo 4**'te görüleceği üzere test yakıtlarının belirlenen yakıt özellikleri birbirine oldukça yakındır. Bu nedenle tüm yakıtlar benzer silindir basıncı, net ısı yayılım oranı ve basınç artış oranı eğrisine sahiptir.

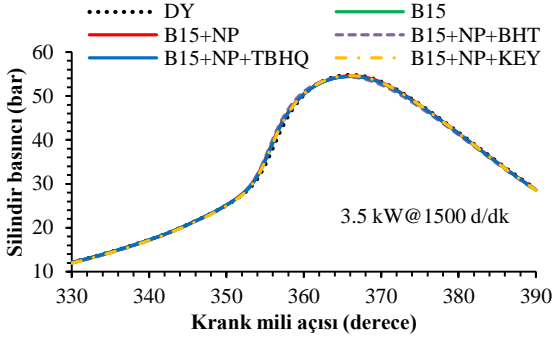
DY, B15, B15+NP, B15+NP+BHT, B15+NP+TBHQ ve B15+NP+KEY yakıtları için maksimum silindir basıncı 366°

KMA'da sırası ile 54.80, 54.44, 54.58, 54.40, 54.45 ve 54.58 bar olarak ölçülmüştür. Biyodizelin düşük ısıl değeri nedeni ile yakıt karışımlarının maksimum basınç değerinin dizel yakıtına göre daha düşük olması beklenebilir [57]. Fakat aynı efektif güç çıkışı için çevrim başına harcanan yakıt miktarı yakıt karışımları kullanımında dizel yakıtına göre daha yüksektir. Bunun sonucunda tüm yakıtların maksimum silindir basıncı değerleri birbirine yakın bulunmuştur.

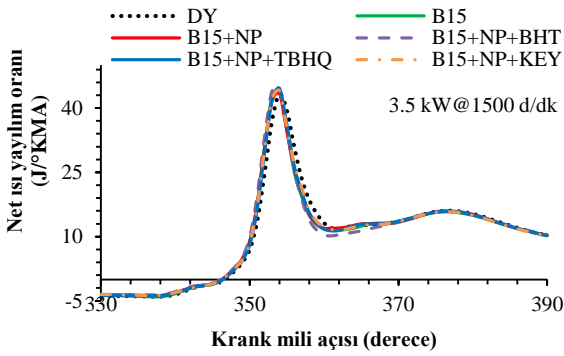
DY, B15, B15+NP, B15+NP+BHT, B15+NP+TBHQ ve B15+NP+KEY için maksimum net ısı yayılım oranı 354° KMA'da sırasıyla 43.22, 44.33, 43.46, 44.62, 44.64 ve 44.08 J°KMA olarak hesaplanmıştır. B15 ve antioksidan içeren yakıtlar DY ve B15+NP yakıtlarına göre maksimum net ısı yayılım oranını artırmıştır. Bunun nedeni biyodizelin yüksek viskozite ve kaynama noktası sıcaklığı ile antioksidan katkılarının kimyasal reaksiyonları yavaşlatma etkileri sonucu tutuşma gecikmesi süresinin uzaması ve kontrolsüz yanma safhasında biraz daha fazla yakıtın yanması olabilir [58]. Ancak bu çalışmada kullanılan krank mili açısı sensörünün düşük çözünürlüğü nedeni ile yakıtların tutuşma gecikmesi süreleri arasındaki 1° KMA'dan küçük farklar ortaya çıkarılamamıştır (tüm yakıtlar için tutuşma gecikmesi süresi 9° KMA olarak bulunmuştur). B15, B15+NP+BHT, B15+NP+TBHQ ve B15+NP+KEY yakıtları maksimum net ısı yayılım oranını DY göre sırası ile %2.57, %3.23, %3.29 ve %1.99 oranında artırmıştır. B15+NP yakıtı, B15 yakıtına göre maksimum net ısı yayılım oranını %1.96 oranında düşürmüştür. Bunun nedeni Al₂O₃ nanoparçacıklarının çok geniş yüzey alanı ve yüksek termal iletkenliği sayesinde hava-yakıt karışım homojenliğinin artması olabilir.

Şekil 6'da test yakıtları için verilen basınç artış oranı grafiği incelendiğinde, yakıt karışımları dizel yakıtına göre

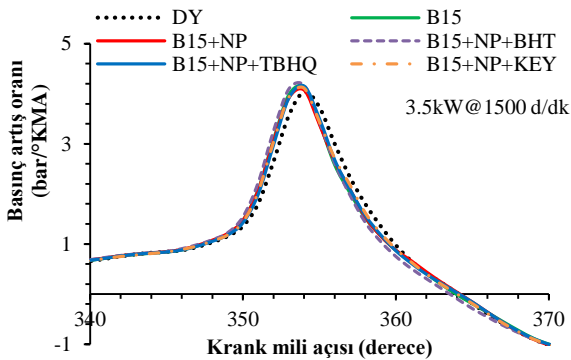
basınç artış oranını yükselttiği görülmektedir. DY, B15, B15+NP, B15+NP+BHT, B15+NP+TBHQ ve B15+NP+KEY yakıtları için maksimum basınç artış oranı 354° KMA'da sırası ile 4.04, 4.14, 4.07, 4.17, 4.16 ve 4.11 bar/°KMA olarak belirlenmiştir. Tüm yakıtlar dizel motoru için kabul edilebilir maksimum basınç artış oranı (vuruntu sınırı) olan 10 bar/°KMA'dan [59] çok daha düşük maksimum basınç artış oranı değerine sahiptir. Dolayısı ile Al₂O₃ nanoparçacıkları ve antioksidan katkı maddelerinin kullanımı ile dizel vuruntusu meydana gelmemiştir. Ancak B15, B15+NP+BHT, B15+NP+TBHQ ve B15+NP+KEY yakıtları dizel yakıtına göre daha yüksek net ısı yayılım oranına sahip oldukları için maksimum basınç artış oranını dizel yakıtına göre sırası ile %2.60, %3.35, %2.97 ve %1.86 oranında artırmıştır. B15+NP yakıtı ise B15 yakıtına göre maksimum basınç artış oranı değerini %1.69 oranında düşürmüştür.



Şekil 4. Test yakıtları için silindir basıncı grafiği



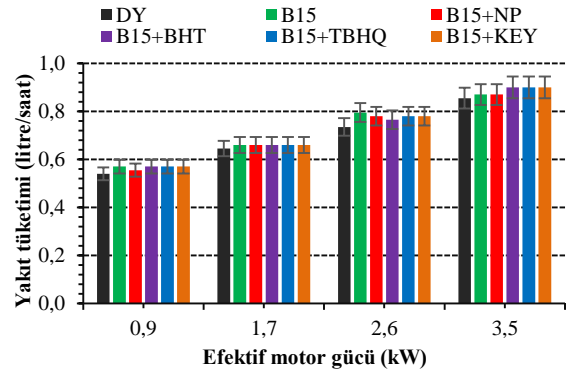
Şekil 5. Test yakıtları için net ısı yayılım oranı grafiği



Şekil 6. Test yakıtları için basınç artış oranı grafiği

3.2 Motor performans karakteristikleri

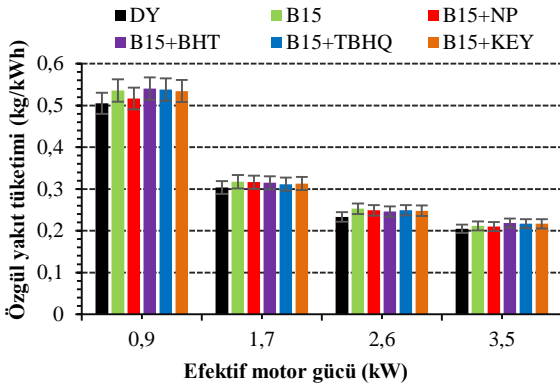
Şekil 7'de test yakıtları için yakıt tüketiminin efektif motor gücüne göre değişimi verilmiştir. Motor gücünü artırmak için silindire püskürtülen yakıt miktarı artırılır. Dolayısıyla tüm yakıtlar için yakıt tüketimi artan efektif motor gücü ile artmakta ve maksimum güçte maksimum seviyeye ulaşmaktadır. DY, B15, B15+NP, B15+NP+BHT, B15+NP+TBHQ ve B15+NP+KEY yakıtları için ortalama yakıt tüketimi değeri sırasıyla 0.6938, 0.7238, 0.7163, 0.7237, 0.7275 ve 0.7274 litre/saat olarak belirlenmiştir. Biyodizelin düşük ısı değeri ve yüksek yoğunluğu nedeni ile tüm yakıt karışımları, dizel yakıtına göre yakıt tüketimini artırmıştır. B15 yakıtı dizel yakıtına göre ortalama yakıt tüketimini %4.33 oranında yükseltmiştir. Ancak Al₂O₃ nanoparçacıklarının karışım oluşumu ve yanma üzerindeki olumlu etkileri sayesinde B15+NP yakıtı, B15 yakıtına göre yakıt tüketimini ortalama olarak %1.04 oranında düşürmüştür. Antioksidanlar serbest radikallerin oluşumunu engelleyerek yakıtın oksidasyonunu olumsuz etkiler [15]. Bu nedenle antioksidan katkı maddelerinin kullanımı ile ortalama yakıt tüketimi, B15+NP yakıtına kıyasla %1.05-1.57 oranında artmıştır. Fakat yakıt bileşimindeki Al₂O₃ nanoparçacıkları sayesinde B15+NP+BHT, B15+NP+TBHQ ve B15+NP+KEY yakıtları için yakıt tüketimindeki artış sınırlı olmuş ve bu yakıtlar B15 yakıtıyla hemen hemen aynı ortalama yakıt tüketimi değerine sahip olduğu belirlenmiştir (B15 ve bu yakıtların, yakıt tüketimi değerleri arasındaki farklar yakıt tüketimi için hesaplanan belirsizlik değerinden küçüktür).



Şekil 7. Yakıt tüketiminin motor gücüne göre değişimi

Test yakıtları için özgül yakıt tüketimi grafiği Şekil 8'de verilmiştir. Efektif motor gücündeki artış oranı yakıt tüketimindeki artış oranından fazla olduğu için özgül yakıt tüketimi, güç arttıkça azalmış ve maksimum güçte minimum olmuştur. DY, B15, B15+NP, B15+NP+BHT, B15+NP+TBHQ ve B15+NP+KEY yakıtları için minimum özgül yakıt tüketimi sırası ile 0.2048, 0.2115, 0.2100, 0.2186, 0.2170 ve 0.2167 kg/kWh olarak belirlenmiştir. Ortalama özgül yakıt tüketimi değerlerine bakıldığında, B15 yakıtı dizel yakıtına göre özgül yakıt tüketimini %5.69 oranında yükseltmiştir. B15 yakıtına 100 ppm konsantrasyonunda Al₂O₃ nanoparçacıklarının eklenmesi durumunda (B15+NP) dizel yakıtına göre ortalama yakıt tüketimindeki artış %3,64 olmaktadır. Biyodizelin düşük ısı

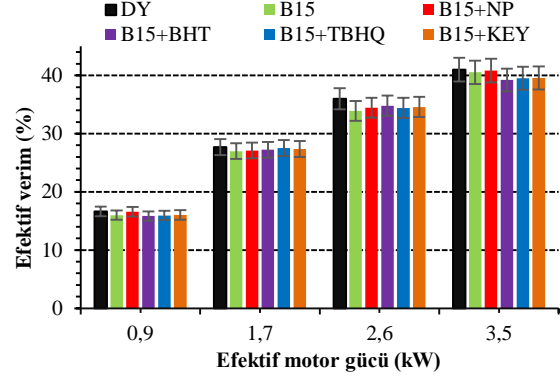
değer, yüksek viskozite ve yüksek kaynama noktası sıcaklığı gibi yakıt özellikleri özgül yakıt tüketiminin artmasında etkili olmuştur. Fakat Al_2O_3 nanoparçacıklarının hava ve yakıt moleküllerinin teması için çok geniş yüzey alanı sunması, yakıtın termal iletkenliğini artırarak buharlaşmasını hızlandırması ve sahip olduğu katalitik etki ile yanmayı iyileştirmesi sonucunda özgül yakıt tüketimini azaltmış olabilir [60]. Antioksidan katkı maddelerinin kullanımı ile DY ve B15+NP yakıtlarına göre ortalama özgül yakıt tüketimi artmış ancak B15 yakıtına kıyasla önemli bir değişim meydana gelmemiştir. B15+NP+BHT, B15+NP+TBHQ ve B15+NP+KEY yakıtları, B15+NP yakıtına göre özgül yakıt tüketimini ortalama olarak sırası ile %2.18, %1.85 ve %1.58 oranında artırmıştır.



Şekil 8. Özgül yakıt tüketiminin motor gücü ile değişimi

Şekil 9’da test yakıtları için efektif verimin motor gücüne göre değişimi verilmiştir. Motor gücü arttıkça (sabit devirde motor gücü tork ile orantılı olarak artmaktadır) yakıt enerjisinin oransal olarak daha büyük bir kısmı efektif güce dönüştüğünden efektif verim, artan motor gücü ile artmıştır ve tüm yakıtlar için 3.5 kW güç çıkışında maksimum seviyeye ulaşmıştır. Motorun bu çalışma noktasında DY, B15, B15+NP, B15+NP+BHT, B15+NP+TBHQ ve B15+NP+KEY yakıtları için efektif verim değerleri sırası ile %41.01, %40.54, %40.82, %39.23, %39.50 ve %39.57 olarak hesaplanmıştır. Tüm yakıt karışımları dizel yakıtına göre efektif verimi düşürmüştür. Biyodizel yakıtının zayıf yakıt özellikleri nedeni ile B15 yakıtı ortalama efektif verim değerini dizel yakıtına göre %3.18 oranında düşürmüştür. B15 yakıtına Al_2O_3 nanoparçacıklarının eklenmesi ile (B15+NP) dizel yakıtına göre ortalama efektif verimdeki düşüş %1.93 oranında olurken, B15 yakıtı ile karşılaştırıldığında ise ortalama efektif verim %1.29 oranında artmıştır. Antioksidan katkı maddelerinin kullanımı ile dizel ve B15+NP yakıtına göre ortalama efektif verim azalmış fakat B15 yakıtı ile kıyaslandığında önemli bir farkın oluşmadığı belirlenmiştir. B15+NP+BHT, B15+NP+TBHQ ve B15+NP+KEY yakıtları, dizel yakıtına göre ortalama efektif verim değerini sırası ile %3.44, %3.24 ve %3.08 oranında azaltmıştır. B15+NP yakıtı ile karşılaştırıldığında ortalama efektif verimdeki düşüş aynı sırada %1.54, %1.34 ve %1.18 olmaktadır. Antioksidan katkı maddeleri yakıtın oksitlenmesi için önemli olan serbest radikallerin oluşumunu yavaşlatarak veya geciktirerek

yanma verimini ve sonuçta efektif verimi düşürmüştür. Bu durum antioksidan katkı maddeleri içeren yakıtların kullanımında artan yakıt tüketimi, CO, HC ve is emisyonları ile doğrulanmıştır.

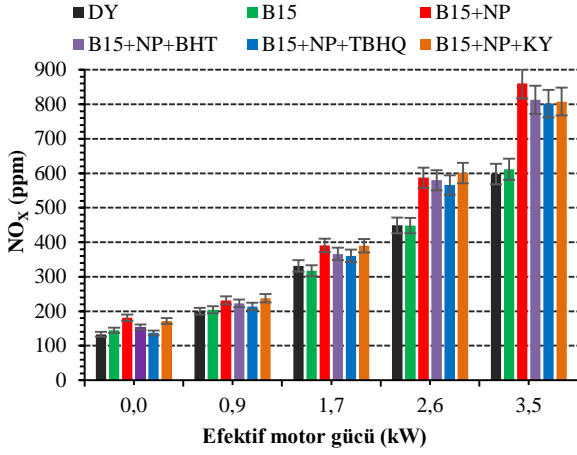


Şekil 9. Efektif verimin motor gücüne göre değişimi

3.3 Egzoz emisyonları

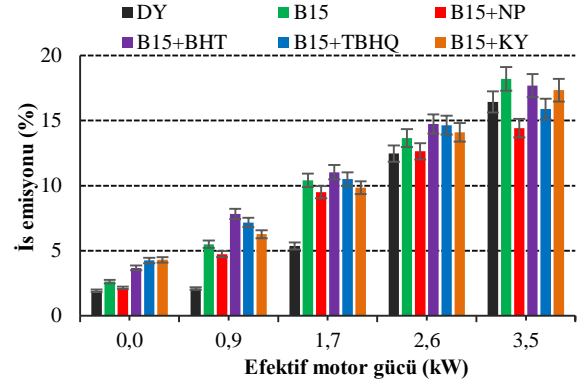
Şekil 10’da test yakıtları için NO_x emisyonunun efektif motor gücü ile değişimi verilmiştir. Tüm yakıtlar için efektif güç arttıkça NO_x emisyonu artmış ve maksimum güçte en yüksek değerine ulaşmıştır. Motor gücünü artırmak için silindire püskürtülen yakıt miktarı artırılmaktadır. Bu durumda yanma sonu basınç ve sıcaklıkları da yükselmekte ve NO_x emisyonu oluşumu hızlanmaktadır. DY, B15, B15+NP, B15+NP+BHT, B15+NP+TBHQ ve B15+NP+KEY yakıtları için en yüksek NO_x emisyonu sırası ile 598 ppm, 611 ppm, 860 ppm, 813 ppm, 802 ppm ve 808 ppm olarak ölçülmüştür. Ortalama NO_x emisyonu değerlerine göre tüm yakıt karışımları dizel yakıtına kıyasla NO_x emisyonunu artırmıştır. B15 yakıtı DY’ye göre %0.87 oranında daha fazla NO_x emisyonu salınımına neden olmuştur. Ancak B15 yakıtına Al_2O_3 nanoparçacıklarının eklenmesi durumunda NO_x emisyonu önemli oranda artmıştır. Bu durum, Al_2O_3 nanoparçacıklarının hava-yakıt karışımının homojenliğini artırması ve yanma sırasındaki katalitik etkisine bağlanabilir. Nanoparçacıkların katalitik etkisi sıcaklıkla birlikte artmaktadır [29]. Bu sebeple maksimum efektif güç durumunda, maksimum silindir sıcaklığı ortamında Al_2O_3 nanoparçacıklarının yüksek katalitik etkisi NO_x emisyonunu diğer güç noktalarına göre daha fazla artırmıştır. Sonuçta B15+NP yakıtı, diğer tüm yakıtlara göre ortalama NO_x emisyonu değerini yükseltmiştir. B15+NP yakıtı ile NO_x emisyonu, DY ve B15 yakıtına kıyasla ortalama olarak sırası ile %31.51, %30.37 oranında artmıştır. Fakat antioksidan katkı maddeleri, Al_2O_3 nanoparçacıkları ile birlikte kullanılması durumunda NO_x emisyonu azalmıştır. Antioksidanların silindir içerisinde serbest radikallerin oluşumunu engelleyerek prompt NO_x oluşum mekanizmasına göre NO_x emisyonunu azaltmıştır. B15+NP+BHT, B15+NP+TBHQ ve B15+NP+KEY yakıtları B15+NP yakıtına göre NO_x emisyonunu ortalama olarak sırası ile %5.17, %7.63 ve %1.92 oranında azaltmıştır. Ancak bu yakıtların ortalama NO_x emisyonu değeri referans yakıtlarından hala daha yüksektir. Bunun nedeni Al_2O_3 nanoparçacıklarının kullanımında termal NO_x oluşum mekanizmasının özellikle yüksek ve tam güç durumunda

daha etkili olması ve antioksidan katkı maddelerinin prompt NO_x oluşum mekanizmasına göre NO_x oluşumunu azaltma etkilerinin sınırlı kalmasına bağlanabilir.



Şekil 10. NO_x emisyonunun motor gücü ile değişimi

Şekil 11’de test yakıtları için is emisyonunun (egzoz gazı duman koyuluğu) efektif motor gücü ile değişimi verilmiştir. Tüm yakıtlar için is emisyonu artan motor gücü ile artmıştır. Dizel motorda güç, silindire püskürtülen yakıt miktarının değiştirilmesiyle kontrol edilir. Yüksek güç çıkışı için püskürtülen yakıt miktarının artırılması, hava-yakıt oranının azalması is emisyonunun yükselmesine neden olur. Biyodizelin yüksek viskozite, düşük uçuculuk, yüksek kaynama noktası sıcaklığı ve doymamış yağ asidi metil esterleri içeriği nedeni ile B15 yakıtı tüm güç noktalarında dizel yakıtından daha fazla is emisyonu oluşumuna yol açmıştır. Ortalama is emisyonu değerleri karşılaştırıldığında B15, DY’ye göre %31.67 oranında daha fazla is emisyonu oluşturmuştur. Fakat B15+NP yakıtı, B15 yakıtına göre is emisyonunu ortalama %13.85 oranında düşürmüştür. Bunun nedeni Al₂O₃ nanoparçacıklarının yüksek termal iletkenlik, geniş yüzey alanı ve katalitik etkisi ile daha verimli ve temiz yanma sağlamasına bağlanabilir. Ayrıca nanoparçacıklar yakıtın tutuşma sıcaklığını düşürerek oluşmuş olan is parçacıklarının yanma oranını artırır [61]. Antioksidan katkı maddelerinin kullanımı ile is emisyonu artmıştır. Antioksidanlar oluşan is parçacıklarının oksitlenmesinde etkili olan -OH ve -COOH gibi aktif radikallerin [62] oluşumunu yavaşlatması sonucu is emisyonunun arttığı düşünülmektedir. B15+NP+BHT, B15+NP+TBHQ ve B15+NP+KEY yakıtları B15+NP yakıtına kıyasla is emisyonunu ortalama olarak sırası ile %26.53, %20.75 ve %19.37 oranında yükseltmiştir. Bu yakıtlar B15 yakıtı ile karşılaştırıldığında is emisyonundaki ortalama artış aynı sırada %9.01, %4.03 ve %2.84 olmaktadır. Antioksidan kullanımı ile is emisyonlarında artış Prabu ve Anand [63] tarafından yapılan çalışmada da tespit edilmiştir. Araştırmacılar üç farklı sentetik antioksidan katkı maddesinin 2000 ppm oranında kullanılmasıyla is emisyonlarının %50.50’ye varan oranda artmış olduğunu bildirmiştir.

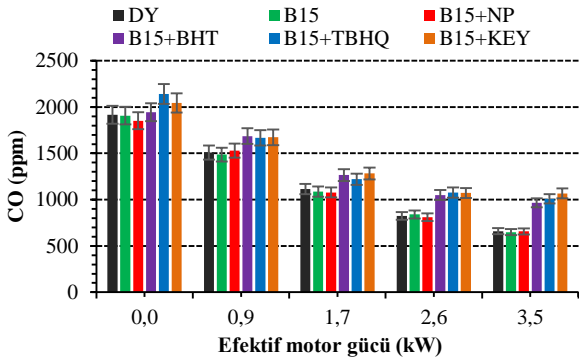


Şekil 11. Is emisyonunun motor gücü ile değişimi

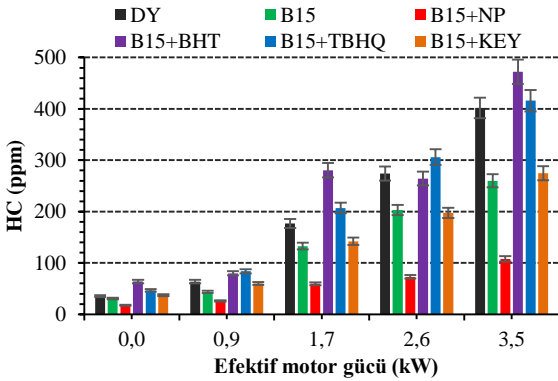
Test yakıtları için CO emisyonunun motor gücü ile değişimi Şekil 12’de verilmiştir. Tüm yakıtlar için CO emisyonunun en yüksek değeri motorun rölanti çalışması sırasında (0.0 kW efektif güç durumu) ölçülmüş ve CO emisyonu artan motor gücü ile azalarak maksimum güçte minimum seviyeye düşmüştür. Sıfır veya düşük güç durumlarında silindir gaz basıncı ve sıcaklığının düşük olması, ayrıca gaz hareketlerinin yavaşlaması CO’nun oksidasyonunu olumsuz etkilemektedir. DY, B15, B15+NP, B15+NP+BHT, B15+NP+TBHQ ve B15+NP+KEY yakıtları için minimum CO değeri sırası ile 659 ppm, 648 ppm, 657 ppm, 966 ppm, 1008 ppm ve 1067 ppm olarak ölçülmüştür. Ortalama CO emisyonu değerlerine bakıldığında B15 ve B15+NP yakıtı DY’ye göre sırası ile %0.88 ve %1.61 oranında daha az CO emisyonu salınımına sahiptir. Antioksidan katkı maddeleri içeren yakıtların kullanımı ile tüm test noktalarında CO emisyonu diğer yakıtlara kıyasla önemli oranda artmıştır. B15+NP+BHT, B15+NP+TBHQ ve B15+NP+KEY yakıtları, B15+NP yakıtına kıyasla CO emisyonunu ortalama olarak sırası ile %16.66, %20.06 ve %20.49 oranında yükseltmiştir. Bu yakıtlar B15 yakıtı ile karşılaştırıldığında CO emisyonundaki ortalama artış aynı sırada %15.81, %19.18 ve %19.61 olmaktadır. CO emisyonundaki artışın nedeni antioksidan katkı maddelerinin, yanma reaksiyonlarında oksitleyici görevi gören hidroksil radikali gibi reaktif oksijen türlerinin oluşumunu engellemesi olabilir.

Şekil 13’te test yakıtları için HC emisyonunun motor gücü ile değişimi verilmiştir. Tüm yakıtlar için en düşük HC emisyonu 0.0 kW efektif güç durumunda ölçülmüş ve motor gücü artırıldıkça, hava-yakıt oranının azalmasına bağlı olarak HC emisyonu artmıştır. HC emisyonu 3.5 kW efektif güç durumunda maksimum seviyeye ulaşmıştır. Biyodizelin oksijen içeriği sayesinde B15 yakıtı dizel yakıtına kıyasla tüm güç noktalarında HC emisyonunu düşürmüştür. B15 yakıtına 100 ppm konsantrasyonunda Al₂O₃ nanoparçacıklarının eklenmesi durumunda HC emisyonları daha da azalmış ve B15+NP yakıtı ile tüm güç noktalarında en düşük HC emisyon değerleri ölçülmüştür. Bu sonuç nanoparçacıkların karışım oluşumu ve yanma üzerindeki olumlu etkilerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ortalama HC emisyonu değerlerine bakıldığında B15 ve B15+NP yakıtı DY’ye göre sırası ile %29.60 ve %70.21 oranında daha az HC emisyonu salınımına sahiptir. B15+NP

ile HC emisyonundaki düşüş oranı CO emisyonundaki azalma oranından çok daha fazla olması dikkat çekicidir. Bu durum HC ve CO'nun oksitlenme sıcaklığı ile ilişkilendirilebilir. HC'nin oksidasyonu 600 °C sıcaklıkta başlarken CO'nun oksidasyonu daha yüksek sıcaklıklarda başlar [19]. Bu durumda Al₂O₃ nanoparçacıklarının katalitik etkisi ile daha fazla HC molekülü yanmış olabilir. Antioksidan katkı maddelerinin yakıtın oksidasyonunu yavaşlatma etkileri nedeni ile tüm test noktalarında HC emisyonunun artmasına neden olmuştur. B15+NP+BHT, B15+NP+TBHQ ve B15+NP+KEY yakıtları, B15 yakıtına kıyasla HC emisyonunu ortalama olarak sırası ile %73.20, %58.05 ve %6.12 oranında yükseltmiştir. DY ile karşılaştırıldığında B15+NP+BHT ve B15+NP+TBHQ ortalama HC emisyon değerini sırası ile %21.94 ve %11.27 oranında yükseltirken, B15+NP+KEY yakıtı %25.29 oranında düşürmüştür.



Şekil 12. CO emisyonunun motor gücü ile değişimi



Şekil 13. HC emisyonunun motor gücü ile değişimi

4 Sonuçlar

Bu çalışmada, Al₂O₃ nanoparçacıkları ile sentetik veya doğal antioksidan katkı maddelerinin yakıtta birlikte eklenmesinin motorun yanma, performans ve egzoz emisyonlarına etkileri deneysel olarak incelenmiştir. Çalışmadan elde edilen başlıca sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Tüm yakıtlar benzer yanma karakteristiklerine sahip olduğu belirlenmiştir. Al₂O₃ nanoparçacıklarını ve antioksidan katkı maddelerini içeren yakıtlar maksimum net ısı yayılım oranı ile maksimum basınç artış oranını hafif şekilde yükseltmiştir. Fakat hiçbir test yakıtı dizel vuruntu sınırını aşmadığı belirlenmiştir.

İncelenen antioksidan katkı maddelerinin tamamı motor performansını kötüleştirmiştir. Ancak antioksidan katkı maddeleri ile birlikte Al₂O₃ nanoparçacıklarının kullanılması halinde motor performansı iyileşerek B15 yakıtına çok yakın motor performans değerleri elde edilmiştir.

Al₂O₃ nanoparçacıklarının katalitik etkisinin yüksek sıcaklıklarda artması nedeni ile yüksek güç ve maksimum güç koşullarında termal NO_x oluşumu hızlanmıştır. Aynı koşullarda antioksidan katkı maddelerinin prompt NO_x oluşum mekanizmasını zayıflatma etkileri sınırlı kalmıştır. Bu nedenle sadece Al₂O₃ nanoparçacıklarını veya her iki yakıt katkı maddesini içeren yakıtlar, katkısız yakıtlara göre daha fazla NO_x emisyonu üretmiştir.

NO_x emisyonunu azaltmada TBHQ antioksidanının diğer antioksidanlara göre daha etkili olduğu belirlenmiştir. Doğal antioksidan olarak seçilen karanfil esansiyel yağının NO_x emisyonunu azaltma etkisi sentetik antioksidanlara göre zayıf olduğu tespit edilmiştir.

Al₂O₃ nanoparçacıklarının tek başına yakıt katkısı olarak kullanılması durumunda CO, HC ve is emisyonu B15 yakıtına göre azalmıştır. Fakat antioksidan katkı maddelerinin oksidasyon reaksiyonlarını inhibe etkisi nedeni ile her iki yakıt katkısını içeren yakıtlar referans yakıtlara göre daha fazla CO, HC ve is emisyonu oluşturmuştur.

Bu çalışmada, yakıtın oksidasyon direncini artırmak için veya NO_x emisyonunu azaltmak için yakıtta eklenen antioksidan katkı maddelerinin motor performansını kötüleştirme ve CO, HC ve is emisyonlarını artırma etkileri, yüksek katalitik etkiye sahip nanoparçacıkların kullanımı ile hafifletilebileceği görülmüştür.

Yakıt bileşimindeki metal parçacıkların varlığı yakıtın oksidasyon direncini zayıflatabilir. Bu nedenle gelecek çalışmalarda nanoparçacık katkılı yakıtların oksidatif stabilitesini belirlemek için Rancimat gibi standart metodlar uygulanmalıdır. Ayrıca optimum motor performansı ve egzoz emisyonlarını verecek nanoparçacık ve antioksidan katkı maddesi türü ile konsantrasyonu belirlenebilir. Daha yüksek antioksidan aktivitesine sahip doğal antioksidan katkı maddelerinin kullanımı araştırılabilir. Bu noktada yüksek fenolik içeriğe sahip meyve ve sebze atıkları değerlendirilebilir veya doğal esansiyel yağların fenol içeriğini artırmaya yönelik genetik çalışmalar yürütülebilir.

Çıkar çatışması

Yazar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): % 10

Kaynaklar

- [1] N. Abas, A. Kalair and N. Khan, Review of fossil fuels and future energy technologies. *Futures*, 69, 31-49, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.futures.2015.03.003>.
- [2] F. Yaşar, Comparison of fuel properties of biodiesel fuels produced from different oils to determine the most suitable feedstock type. *Fuel*, 264, 116817, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116817>.
- [3] A. Demirbas, Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. *Energy conversion and management*, 49, 2106-16, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2008.02.020>.

- [4] A. Çakmak, Improvement of exhaust emissions in a diesel engine with the addition of an oxygenated additive to diesel-biodiesel blends. *Energetika*, 68, 79–90, 2022. <https://doi.org/10.6001/energetika.v68i1.4859>.
- [5] R. Behçet, H. Oktay, A. Çakmak and H. Aydin, Comparison of exhaust emissions of biodiesel-diesel fuel blends produced from animal fats. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46, 157–65, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.015>.
- [6] V. K. Mishra and R. Goswami, A review of production, properties and advantages of biodiesel. *Biofuels*, 9, 273–289, 2018. <https://doi.org/10.1080/17597269.2017.1336350>.
- [7] M. Gülüm, An investigation of effects of diesel fuel-vegetable oil-diethylene glycol dimethyl ether fuel blends on performance, combustion and emission characteristics of a diesel engine. *Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 12:1, 2023.
- [8] L. Leng, W. Li, H. Li, S. Jiang and W. Zhou, Cold Flow Properties of Biodiesel and the Improvement Methods: A Review. *Energy & Fuels*, 34, 10364–83, 2020. [doi:10.1021/acs.energyfuels.0c01912](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c01912).
- [9] A. Syafiuddin, J. H. Chong, A. Yuniarto and T. Hadibarata, The current scenario and challenges of biodiesel production in Asian countries: A review. *Bioresource Technology Reports*, 12, 100608, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100608>.
- [10] C. V. Jemima Romola, M. Meganaharshini, S. P. Rigby, I. Ganesh Moorth, R. Shyam Kumar and S. Karthikumar, A comprehensive review of the selection of natural and synthetic antioxidants to enhance the oxidative stability of biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 145, 111109, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111109>.
- [11] M. A. Fazal, M. R. Jakeria, A. Haseeb and S. Rubaiee, Effect of antioxidants on the stability and corrosiveness of palm biodiesel upon exposure of different metals. *Energy*, 135, 220–226, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.06.128>.
- [12] M. A. Fazal, A. Haseeb and H. H. Masjuki, Comparative corrosive characteristics of petroleum diesel and palm biodiesel for automotive materials. *Fuel Processing Technology*, 91, 1308–15, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.04.016>.
- [13] R. K. Saluja, V. Kumar and R. Sham, Stability of biodiesel – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 62, 866–81, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.05.001>.
- [14] M. Sui and F. Li, Effect of TEPA on oxidation stability and metal ion content of biodiesel. *Renewable Energy*, 143, 352–358, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.04.128>.
- [15] G. Uğuz, A. Çakmak, C. da. Bento and N. Karakullukçu, Experimental investigation of fuel properties and engine operation with natural and synthetic antioxidants added to biodiesel. *Biofuels*, 14, 405–420, 2023. <https://doi.org/10.1080/17597269.2022.2156049>.
- [16] E. A. Decker, J. Alamed and I. A. Castro, Interaction between polar components and the degree of unsaturation of fatty acids on the oxidative stability of emulsions. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 87, 771–780, 2010. <https://doi.org/10.1007/s11746-010-1556-3>.
- [17] L. C. de Menezes, E. R. de Sousa, G. S. da Silva, A. L. B. Marques, H. D. C. Viegas and M. J. C. Dos Santos, Investigations on Storage and Oxidative Stability of Biodiesel from Different Feedstocks Using the Rancimat Method, Infrared Spectroscopy, and Chemometry. *ACS Omega*, 7, 30746–55, 2022. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01348>.
- [18] F. Zhang, J. Li, S. Yang and Y. Bi, Inhibitory effect of antioxidants on biodiesel crystallization: Revealing the role of antioxidants. *Fuel*, 297, 120782, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120782>.
- [19] J. B. Heywood, *Internal combustion engine fundamentals*. McGraw-Hill, New York, 1988.
- [20] C. P. Fenimore, The ratio NO₂/NO in fuel-lean flames. *Combustion and Flame*, 25, 85–90, 1975. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(75\)90071-1](https://doi.org/10.1016/0010-2180(75)90071-1).
- [21] E. İleri and G. Koçar, Experimental investigation of the effect of antioxidant additives on NO_x emissions of a diesel engine using biodiesel. *Fuel*, 125, 44–49, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.007>.
- [22] H. Hosseinzadeh-Bandbafha, D. Kumar, B. Singh, H. Shahbeig, S. S. Lam and M. Aghbashlo, Biodiesel antioxidants and their impact on the behavior of diesel engines: A comprehensive review. *Fuel Processing Technology*, 232, 107264, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107264>.
- [23] M. G. Bidir, N. K. Millerjothi, M. S. Adaramola and F. Y. Hagos, The role of nanoparticles on biofuel production and as an additive in ternary blend fuelled diesel engine: A review. *Energy Reports*, 7, 3614–27, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.egypr.2021.05.084>.
- [24] I. Sezer, Effect of nano materials additives on fuel properties and combustion characteristics. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 34, 115–35, 2019. <https://doi.org/10.17341/gazimmfd.416469>.
- [25] A. Tuan Hoang, M. Xuan Le, S. Nižetić, Z. Huang, Ü. Ağbulut and I. Veza, Understanding behaviors of compression ignition engine running on metal nanoparticle additives-included fuels: A control comparison between biodiesel and diesel fuel. *Fuel*, 326, 124981, 2022;. [doi:https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124981](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124981).
- [26] A. Yakın, R. Behçet, H. Solmaz and S. Halis, Testing sodium borohydride as a fuel additive in internal combustion gasoline engine. *Energy*, 254, 124300, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.124300>.
- [27] V. Dhana Raju, P. S. Kishore, K. Nanthagopal, and B. Ashok, An experimental study on the effect of nanoparticles with novel tamarind seed methyl ester for diesel engine applications. *Energy conversion and management*, 164, 655–66, 2018.

- <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.03.032>.
- [28] A. Gaur, G. Dwivedi, P. Baredar and S. Jain, Influence of blending additives in biodiesel on physiochemical properties, engine performance, and emission characteristics. *Fuel*, 321, 124072 2022. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124072>.
- [29] B. Ashok, K. Nanthagopal, R. Subbarao, A. Johny, A. Mohan and A. Tamilarasu, Experimental studies on the effect of metal oxide and antioxidant additives with Calophyllum Inophyllum Methyl ester in compression ignition engine. *Journal of Cleaner Production*, 166, 474–84, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.08.050>.
- [30] B. Ashok, K. Nanthagopal, A. Mohan, A. Johny and A. Tamilarasu, Comparative analysis on the effect of zinc oxide and ethanox as additives with biodiesel in CI engine. *Energy*, 140, 352–64, 2017. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2017.09.021>.
- [31] S. Krishnakumar, T. M. Y. Khan, C. R. Rajashekhar, M. E.. Soudagar, A. Afzal and A. Elfasakhany, Influence of graphene nano particles and antioxidants with waste cooking oil biodiesel and diesel blends on engine performance and emissions. *Energies*, 14, 4306, 2021. <https://doi.org/10.3390/en14144306>.
- [32] A. Prabu, I. J. I. Premkumar and A. Pradeep, An investigation on the performance, combustion and emission characteristics of CI engine on the addition of antioxidants, oxygenates and nanoparticles as additives in Jatropa biodiesel. *International Journal of Ambient Energy*, 41, 121–128. 2020. <https://doi.org/10.1080/01430750.2018.1443281>.
- [33] S. N. K. Reddy and M. M Wani, An investigation on the performance and emission studies on diesel engine by addition of nanoparticles and antioxidants as additives in biodiesel blends. *International Review of Applied Sciences and Engineering*, 12, 111–118, 2021. <https://doi.org/10.1556/1848.2020.00157>.
- [34] E. B. Shevchenko, A. M. Danilov and V. N. Kameneva, Oxidation resistance of biodiesel. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 90, 1015–1018 2017. <https://doi.org/10.1134/S1070427217060246>.
- [35] H. Tang, A. Wang, S. O. Salley and K. Y. S. Ng, The Effect of Natural and Synthetic Antioxidants on the Oxidative Stability of Biodiesel. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 85, 373–382 2008. <https://doi.org/10.1007/s11746-008-1208-z>.
- [36] H. A. Deveci, N. Gökhan, M. Ali Kırpık, A. Harmankay and Y. Yıldız, Fenolik bileşik içeren bitkisel antioksidanlar. *Kafkas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 9, 26–32, 2016.
- [37] K. R. Spacino, E. T. Da Silva, K. G. Angilelli, I. Moreira, O. F. Galão and D. Borsato, Relative protection factor optimisation of natural antioxidants in biodiesel B100. *Industrial Crops and Products*, 80, 109–14. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.11.034>.
- [38] M. Rocío Teruel, M. D. Garrido, M. C. Espinosa and M. B. Linares, Effect of different format-solvent rosemary extracts (*Rosmarinus officinalis*) on frozen chicken nuggets quality. *Food chemistry*, 172, 40–6, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.09.018>.
- [39] C. H. Lau, S. Gan, H. L. N. Lau, L. Y. Lee, S. Thangalazhy-Gopakumar and H. K. Ng, Insights into the effectiveness of synthetic and natural additives in improving biodiesel oxidation stability. *Sustain Energy Technology Assessments*, 52, 102296. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2022.102296>.
- [40] G. Uğuz, Antioxidant effect of clove oil on biodiesel produced from waste cooking oil. *Biomass Conversion Biorefinery*, 13(1), 367-373, 2023. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-01679-4>.
- [41] G. Uguz, Inhibitory effect of thyme oil as an antioxidant for waste cooking oil biodiesel crystallization. *Energy & Environment*, 34(1), 176-192, 2023. <https://doi.org/10.1177/0958305X211061346>.
- [42] L. Silva de Sousa, C. Verônica Rodarte de Moura and E. Miranda de Moura, Action of natural antioxidants on the oxidative stability of soy biodiesel during storage. *Fuel*, 288, 119632, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119632>.
- [43] N. Jeyakumar, Z. Huang, D. Balasubramanian, A. T. Le, X. P. Nguyen and P. L. Pandian, Experimental evaluation over the effects of natural antioxidants on oxidation stability of binary biodiesel blend. *International Journal of Energy Research*, 46, 20437–61, 2022. <https://doi.org/10.1002/er.7956>.
- [44] G. Karunanithi and A. M. S. Varadappan, Exploring the effectiveness of novel Coffea Arabica leaf pigment as a natural antioxidant additive for date seed biodiesel. *Fuel*, 324, 124561, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124561>.
- [45] K. K. Pandey and S. Murugan, Effect of Pongamia pinnata leaves extracted natural antioxidant doped in biodiesel--diesel blend run low heat rejection engine. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 20, 13159–13178, 2023. <https://doi.org/10.1007/s13762-023-04777-0>.
- [46] S. N. K. Reddy and M. M. Wani, A comprehensive review on effects of nanoparticles-antioxidant additives-biodiesel blends on performance and emissions of diesel engine. *Applied Science and Engineering Progress*, 13(4), 285–298, 2020.
- [47] M. T. Tunç and İ. Koca, Ohmic heating assisted hydrodistillation of clove essential oil. *Industrial Crops and Products*, 141, 111763, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111763>.
- [48] Official Journal of the European Union. Directive (EU) 2018/2001 of the European Parliament and of the council of 11 December 2018 on the promotion of the use of energy from renewable sources (recast). 2018.
- [49] F. Sahin and L. Namlı, Thermal performances and stabilities of nanofluids in an electrical oil heater. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 145, 3195–206, 2021. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09826-1>.
- [50] NanoAmor, Aluminum Oxide Nanopowder, <https://www.nanoamor.com/inc/sdetail/23066>. Erişim

- tarihi: 05.01.2023.
- [51] M. Nour, A. I. EL-Seesy, A. K. Abdel-Rahman and M. Bady, Influence of adding aluminum oxide nanoparticles to diesterol blends on the combustion and exhaust emission characteristics of a diesel engine. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 98, 634–44, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2018.07.009>.
- [52] Sigma-Aldrich. Specification Sheet, tert-Butylhydroquinone n.d.
<https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/specification-sheet/SIAL/07293>. Accessed 10 January 2023.
- [53] PubChem, tert-Butylhydroquinone C₁₀H₁₄O₂, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/tert-Butylhydroquinone>, Accessed 01 April 2023.
- [54] NIST Chemistry WebBook/Butylated Hydroxytoluene, <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C128370&Mask=6FF>. Accessed 01 April 2023.
- [55] ChemicalBook. Clove oil 2022.
https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB8286611.htm, Accessed 01 April 2023.
- [56] J.P. Holman, *Experimental methods for engineers*. 7th editio. McGraw-Hill Series in Mechanical Engineering, New York, 2001.
- [57] B. S. Chauhan, N. Kumar and H. M. Cho, A study on the performance and emission of a diesel engine fueled with Jatropha biodiesel oil and its blends. *Energy*, 37, 616–622 2012.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.10.043>.
- [58] E. Rajasekar and S. Selvi, Review of combustion characteristics of CI engines fueled with biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 35, 390–399, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.006>.
- [59] S. M. Mousavi, R. K. Saray, K. Bahlouli, K. Poorghasemi, A. Maghbouli and A. Sadeghlu, Effects of pilot diesel injection strategies on combustion and emission characteristics of dual-fuel engines at part load conditions. *Fuel*, 258, 116153. 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116153>.
- [60] S. Gumus, H. Ozcan, M. Ozbey and B. Topaloglu, Aluminum oxide and copper oxide nanodiesel fuel properties and usage in a compression ignition engine. *Fuel*, 163, 80–87, 2016.
<https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2015.09.048>.
- [61] V. Saxena, N. Kumar and V. K. Saxena, 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, 2017.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.067>.
- [62] A. I. EL-Seesy, M. Nour, H. Hassan, A. Elfasakhany, Z. He and M. A. Mujtaba, Diesel-oxygenated fuels ternary blends with nano additives in compression ignition engine: A step towards cleaner combustion and green environment. *Case Studies in Thermal Engineering*, 25, 100911, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.csite.2021.100911>.
- [63] A. Prabu and R. B. Anand, Inhibition of NO emission by adding antioxidant mixture in Jatropha biodiesel on the performance and emission characteristics of a CI engine. *Frontiers in Energy*, 9, 238-245, 2015.
<https://doi.org/10.1007/s11708-015-0356-8>.

