

PAPER DETAILS

TITLE: BIODİZELİN OKSİTLENME KARARLILIĞI ÜZERİNE DENEYSEL BİR ARASTIRMA

AUTHORS: Mustafa ÇANAKÇI,A Necati ÖZSEZEN,Cenk SAYIN

PAGES: 157-167

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/191168>

BİODİZELİN OKSİTLENME KARARLILIĞI ÜZERİNE DENEYSEL BİR ARAŞTIRMA

Mustafa ÇANAKÇI, A. Necati ÖZSEZEN, Cenk SAYIN
Kocaeli Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Makina Eğitimi Bölümü, İzmit/Kocaeli

Geliş Tarihi : 08.05.2003

ÖZET

Biodizel, dizel motorları için hayvansal ve bitkisel yağlar gibi yenilenebilir kaynaklardan üretilen alternatif bir dizel yakıtıdır. Bitkisel ve hayvani yağlar, alkil mono esteri üretmek için bir alkol ile reaksiyona sokulur ve elde edilen ester, motor üzerinde hemen hemen hiç değişiklik yapılmadan kullanılabilir. Biodizel, yüksek oranlı doymamış yağlardan üretildiğinde, dizel yakıtından çok daha hızlı bir şekilde oksitlenir. Bu çalışmada, biodizelin hızlandırılmış oksitlenme test sonuçları sunulmuştur. Bu testler, zamanın, oksijen akış oranının, sıcaklığın, metallerin ve farklı biodizel hammaddelerinin, oksitlenme üzerine etkisini göstermektedir. Ayrıca üretilen biodizeller, motorinle karışım oluşturularak ve antioksidanlar ilave edilerek de incelenmiştir. Deneysel çalışmaların sonucu, normal dizel motor sıcaklıklarında antioksidan içermeyen biodizelin çok daha çabuk bir şekilde oksitlendiğini göstermektedir. Bu oksitlenme işleminde, peroksit, asit ve viskozite değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Peroksit yaklaşık 350 meq O₂/kg değerine ulaştıktan sonra sabit kalmakta, asit ve viskozite değeri ise periyodik olarak artmaktadır.

Anahtar Kelimeler : Metil ester, Oksitlenme, Peroksit değeri, Asit değeri, Viskozite

AN EXPERIMENTAL INVESTIGATION ON OXIDATIVE STABILITY OF BIODIESEL

ABSTRACT

Biodiesel is an alternative fuel for diesel engines that can be produced from renewable feed stocks such as vegetable oil and animal fats. These feed stocks are reacted with an alcohol to produce alkyl monoesters. The obtained ester can be used in conventional diesel engines with little or no modification. Biodiesel, especially if produced from highly unsaturated oils, oxidizes more rapidly than diesel fuel. This paper reports the results of accelerated oxidation tests on biodiesel. These tests show the impact of time, oxygen flow rate, temperature, metals, and feedstock type on the rate of oxidation. Blending with diesel fuel and the addition of antioxidants are also explored. The data indicate that without antioxidants, biodiesel will oxidize very quickly at temperatures typical of diesel engines. This oxidation results in increases in peroxide value, acid value, and viscosity. While the peroxide value generally reaches a plateau of about 350 meq O₂/kg, the acid value and viscosity increase monotonically as oxidation proceeds.

Key Words : Methyl ester, Oxidation, Peroxide value, Acid value, viscosity

1. GİRİŞ

Biodizel, bitkisel veya hayvansal yağ asitlerinin alkil mono esteri olarak tanınmaktadır. Esterleştirme

işlemi, gliserol ve ester oluşturmak için bitkisel veya hayvansal yağın bir alkol ile tepkimeye sokulma işlemidir. Reaksiyon hızını ve ürünleri iyileştirmek için genelde bir katalizör kullanılır. Etanol veya diğer alkoller esterleştirme işlemlerinde

kullanılabilirler. Metanol ve etanol en çok kullanılan alkollerdir. Özellikle metanol, maliyetinin düşük olması, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin (polar ve en kısa alkol zinciri) avantajları nedeni ile tercih edilmektedir. Bu yüzden biodizel üretiminde genellikle alkol olarak metanol kullanılmaktadır.

Biodizel direk olarak veya motorin ile karıştırılarak dizel motorlarında alternatif bir yakıt olarak kullanılabilir. Biodizelin dezavantajlarından biri oksitlenme kararlılığı ile soğukta akış özellikleri arasında düzensiz bir ilişki olmasıdır. Doymuş bileşikler doymamış bileşiklerden daha az oksitlenmeye meyledir, bununla birlikte çok yüksek sıcaklıklarda kristalleşme gösterirler. Soya yağından üretilen biodizel yüksek oranda doymamış yağ asidi içermektedir. Soğukta akış özellikleri ise 2 numaralı dizel yakıtına benzer ve oksitlenme eğilimi çok daha yüksektir. Oksitlenmenin, motor performansı ve emisyonları üzerine etkisi henüz tam olarak anlaşılamamıştır. Oksitlenme işlemi sırasında, yakıt özelliklerini değiştiren hidroperoksitler, aldehitler, ketonlar ve asitler oluşur. Hidroperoksit, oda sıcaklığındaki oksitlenme işleminin ilk ürünüdür.

Biodizel, oksitlenme işlemi sırasında daha viskoz olur. Hidroperoksitler esterin polimerleşmesine, çözünmeyen yapışkanlar ve tortular oluşmasına neden olur. Son araştırmalarda, oksitlenme ürünlerinden yapışkanlar ve tortuların yakıt filtrelerinin tıkanmasına sebep olduğu bulunmuştur (Tao, 1995). Bununla birlikte, bugüne kadar yapılan araştırmalarda dizel motorlarında kullanılan yakıtların maksimum oksitlenme seviyesi belirlenmemiştir.

Aynı zamanda, diğer yakıt özellikleri de oksitlenmeden etkilenir. En son yapılan bir çalışmada, biodizelin oksitlenmesiyle peroksit değeri 80 meq O₂/kg ulaşmış ve böylece biodizelin setan sayısının arttığı görülmüştür (Van Gerpen et al., 1997).

Günümüzdeki oksitlenme prosedürleri uluslararası standartlarla belirlenmiştir. Dizel yakıt özelliklerinin ölçümünde kullanılan ASTM D-2274, biodizel yakıt özellikleri ölçümü için uygun değildir. Seyreltme veya filtreleme işlemleri ile dizel yakıtından tortu ve yapışkanların ayrışması sağlanabilirken bu işlemler biodizel için etkisizdir. Sıvıların oksitlenme kararlılık test yöntemi olarak kullanılan AOCS (American Oil Chemists' Society) Cd 12b-92 kararlılık indeksi, biodizeller için kullanılabilir ve bu indeks bir ticari ölçüm cihazında uygulanma avantajına sahiptir. Bununla birlikte, 110 °C'lik oldukça yüksek test sıcaklığında biodizel kullanımıyla ortaya çıkmayacak reaksiyonların oluşmasına neden olabilir. Test prosedürlerinde

kullanılan biodizelin sıcaklığı 60 °C'dir ki bu değer, normal yakıt geri dönüş oranı ile yakıt tankı için düşünülen uygun bir değerdir. Ayrıca bu testte, yakıttaki oksijen kabarcıklarının, yakıt tankında bulunan havalandırmayla aynı görevi yaptığı farz edildi. Oksitlenme işlemi sırasında kullanılan oksijen miktarı gerçek dizel uygulamalarından çok daha fazladır. Bununla birlikte bu durumun reaksiyon yönü üzerine herhangi bir etkisinin olmadığı görüldü.

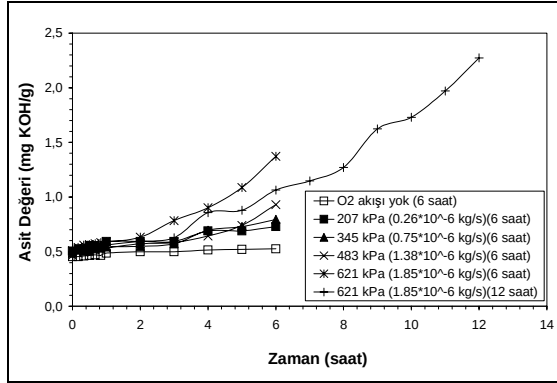
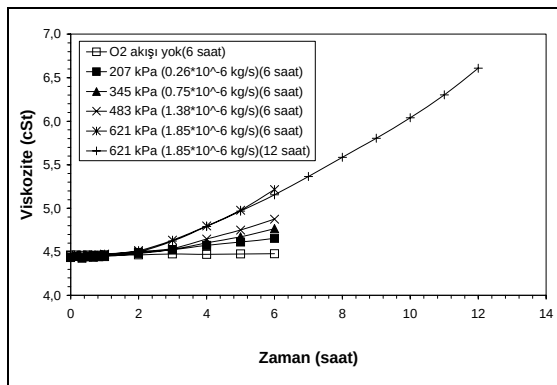
Literatürde üç tip yakıt kararlılığı tanımlanmıştır; depolama, ısı ve oksitlenme kararlılığı. Depolama, yakıtın uzun süreli depolanması sırasında hava veya su ile temas ederse, yakıtta oluşabilecek değişimleri gösterir. Isıl kararlılık, yakıt ısındığı zaman yakıtta oluşabilecek değişimleri göstermektedir. Oksitlenme kararlılığı, yakıt havadaki oksijenle temas ettiği zaman yakıtta meydana gelen değişimleri göstermektedir. Bu çalışmada hem ısı hem de oksitlenme kararlılığı birlikte çalışılmıştır. Bu nicelikler az miktarda antioksidan maddesi eklenmesi durumunda bile çok etkilenmektedirler.

Bu çalışmada kapsamlı bir oksitlenme test düzeneği kurularak, sıcaklık, zaman, antioksidan, metaller ve dizel yakıtı ile karışım oranı gibi değişkenlerin oksitlenme üzerine etkisi incelendi. Birçok durumdaki oksitlenme aralığı pratikte karşılanabilecek seviyelerin ötesine taşındı. Bu eğilimler farklı test parametreleri ile ilişkilendirilerek daha açık tanımlanma olanağı sağlandı.

Özellikle yapışkanlar ve tortuların oluşmasının motor performansını olumsuz yönde etkilediği görülmüştür. Bu nedenle, bu çalışmanın amaçlarından biri de oksitlenmenin yakıt sistemi performansı üzerine etkisini kimyasal ve fiziksel prosesleri ilişkilendirilerek incelemektir.

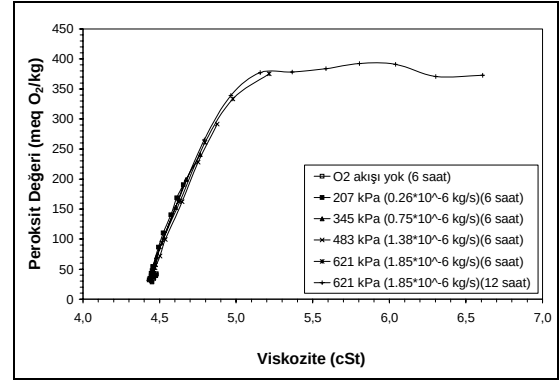
2. DENEYSEL METOTLAR

Biodizelin oksitlenmesi sırasında meydana gelen prosesleri tanımlamak ve oksitlenme kararlılık seviyesini ölçmek için hızlandırılmış bir metot geliştirildi. Düzenek Şekil 1'de gösterilmektedir. 1000 cc'lik bir cam kap 500 cc'lik biodizel ile dolduruldu. Testlerin çoğunluğunda biodizelin en çok bilinen tipi olan soya yağı metil esteri (SME) kullanıldı. SME ile dolu gaz kabarcıklı tüp, bir cam kaba konarak oksitlenmesi sağlandı. Kabin tamamı 60 °C'lik bir yağ banyosuna daldırıldı.

Şekil 4. O₂ akış oranının asit değeri üzerine etkisiŞekil 5. O₂ akış oranının viskozitesi üzerine etkisi

Bu veriler peroksit ve viskozite değeri için mükemmel tekrarlanabilme, asit değeri için ise tekrarlanabilmeyi göstermektedir. Peroksit değeri yaklaşık 375 meq O₂/kg değerine ulaştığında düzlemsel olarak hareket eden bir eğri oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bununla birlikte, asit ve viskozite değeri sürekli olarak artmıştır. 621 kPa'lık akış koşulu için 12 saatlik bir test periyodu sonunda SME'nin asit değeri 2.27 mg KOH/g, viskozitesi 6.61 cSt'ye ulaşmıştır. Bu değerler O₂ akış oranının güçlü etkisine işaret etmektedir.

Şekil 6'da farklı oksijen akış oranları için peroksit ve viskozite değerleri arasındaki değişim gösterilmiştir. Bu iki parametre arasındaki ilişki bütün oksijen akış koşulları için tanımlıdır. Bu durum oksitlenme işlemi hızlandırmak için yüksek O₂ akışı kullanımının haklılığını gösterir. Yüksek O₂ akış oranlarının kullanılması reaksiyonların daha da hızlanmasına neden olur. Böylece pratik reaksiyona benzeyen bir durum oluşur. Aynı zaman ve şekilde gösterilmemesine rağmen asit değerine karşı peroksit değeri eğrisi ve viskoziteye karşı da asit değeri eğrisi çeşitli O₂ akış oranları aynı çizgileri göstermektedir.



Şekil 6. SME'nin peroksit değeri ve viskozitesi arasındaki ilişki

3. 2. Reaksiyon Süresinin Peroksit, Asit ve Viskozite Değeri Üzerine Etkisi

Du Plesis et al., (1985), Test esnasında 30 °C'nin altındaki sıcaklıklarda metil esterlerin peroksit, asit ve viskozite değeri zamanla monoton bir şekilde artmasına karşın 50 °C'lik sıcaklıkta, yaklaşık 60 günden sonra metil esterlerin peroksit değeri azalmaya başladığını vurgulamışlardır. Araştırmacılar testlerini ester içerisinde oksijen kabarcıkları olmaksızın sürdürmüş ve bu duruma oksitlenme süresinin çok uzun olması neden olmuştur.

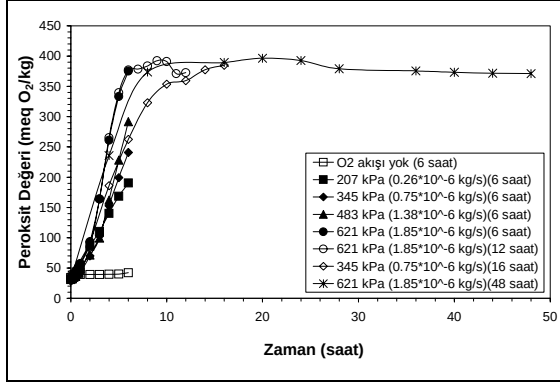
Aynı zamanda bu çalışmada, ilave oksijen kullanılarak hareket halindeki bir dizel taşıtının yakıt tankında meydana gelmesi beklenen havalandırma ve karışma işlemlerinin benzeri yapılmaya çalışılmıştır. Oksijen ilavesi, reaksiyonda herhangi bir değişim olmaksızın, oksitlenme prosesini hızlandırmıştır.

Du Plesis et al., (1985)'nin ifade ettiği gibi, peroksit değerinde ani bir iniş-çıkış olup olmadığını görmek için birkaç değişik koşulda reaksiyon süresi uzatılmıştır. Yukarıda tanımlanan 621 kPa'daki ($1.85 \cdot 10^{-6}$) 6 ve 12 saatlik testlere ilave olarak SME ile 345 kPa da ($0.75 \cdot 10^{-6}$) 16 saatlik bir test ve 621 kPa da ($1.85 \cdot 10^{-6}$) 48 saatlik bir test yapılmıştır.

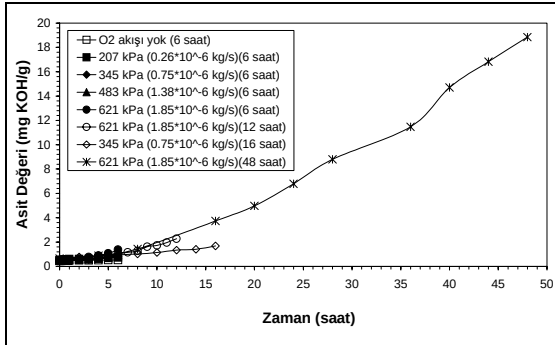
Şekil 7, 8 ve 9 reaksiyon süresinin uzatılması ile SME'nin peroksit, asit ve viskozite değerindeki değişimleri gösterir. Grafiğin üstündeki veriler karşılaştırma için verilmiştir. Daha önce de bahsedildiği gibi 6 saatlik test süresinde yüksek O₂ akış oranlarının kullanılması SME'nin peroksit, asit ve viskozite değerinin daha çabuk artmasına neden olmuştur. 621 kPa'daki ($1.85 \cdot 10^{-6}$) 12 ve 48 saatlik reaksiyon süreleri uzatıldığı zaman peroksit değeri, 6 saatlik testin sonunda elde edilen maksimum peroksit değerine ulaşmış, daha sonra ise neredeyse sabit kalmıştır. Fakat asit ve viskozite değeri artışı sürdürmüştür. Test süresi 345 kPa da ($0.75 \cdot 10^{-6}$) 16

saate uzatıldığı zamanda da peroksit değeri aynı maksimum değere ulaşmıştır. Bu testte de yine asit ve viskozite değeri artışını sürdürdüğü görülmüştür.

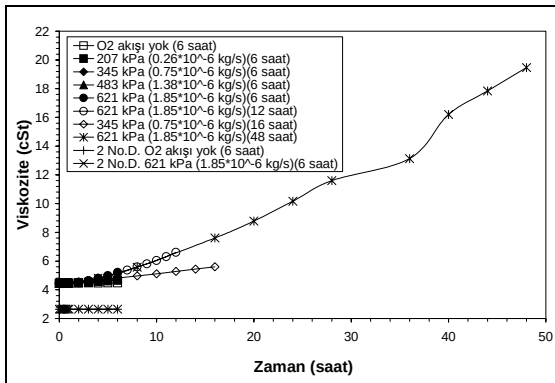
Aynı zamanda Şekil 9'da 6 saatlik test süresi için 2 numaralı dizel yakıtının viskozitesi de verilmiştir. 6 saatlik test süresinden sonra hem O₂ akışının olmadığı hem de maksimum olduğu şartlarda 2 numaralı dizel yakıtın peroksit, asit ve viskozite değerlerinde herhangi bir değişim olmamıştır.



Şekil 7. Reaksiyon süresinin peroksit değeri üzerine etkisi



Şekil 8. Reaksiyon süresinin asit değeri üzerine etkisi

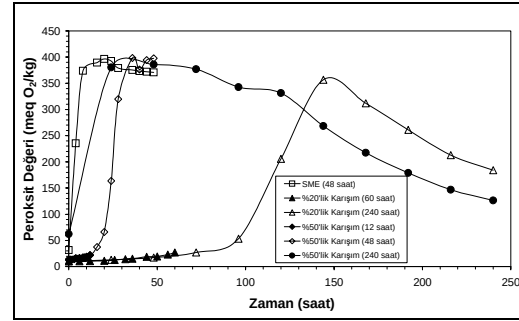


Şekil 9. Reaksiyon süresinin viskozite üzerine etkisi

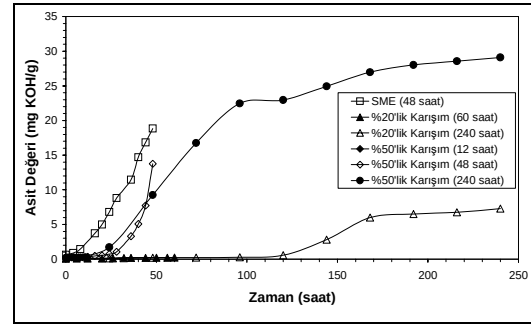
3. 3. Dizel Yakıtı ile Karıştırılan Biodizelin Peroksit, Asit ve Viskozite Değeri Üzerine Etkisi

Dizel yakıt ile karıştırılan SME'nin oksitlenme üzerine etkisini incelemek için % 20'lik ve % 50'lik iki karışım seviyesi seçildi. Test süresi % 20'lik karışım seviyesi için 60 ve 240 saat, %50'lik karışım seviyesi için 12, 48 ve 240 saat uygulandı. Test şartları olarak 60 °C ve 621 kPa da ($1.85 \cdot 10^{-6}$) O₂ akış oranı seçildi. Karışım özellikleri analiz edildikten sonra aynı test şartlarında ve 48 saatte test edilen % 100 SME özellikleri ile karşılaştırıldı.

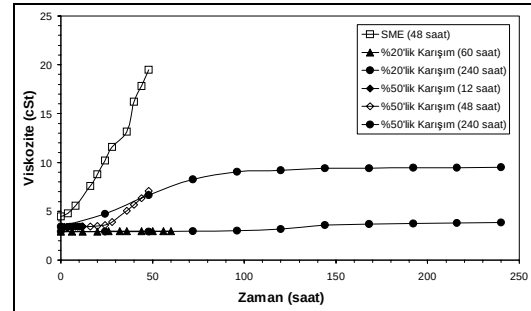
Farklı karışım seviyelerinin ve % 100 SME'nin peroksit, asit ve viskozite değeri sırasıyla Şekil 10, 11 ve 12'de gösterilmiştir.



Şekil 10. Karışım oranının peroksit değeri üzerine etkisi



Şekil 11. Karışım oranının asit değeri üzerine etkisi



Şekil 12. Karışım oranının viskozite üzerine etkisi

Hem % 20'lik hem de % 50'lik karışım seviyesi için, en baştaki zaman diliminde benzer değerler tarafından değerlerin tekrar edilebilirliği görüldü. Şekil 10'da gösterildiği gibi % 50'lik karışım seviyesinin peroksit değeri maksimum değere ulaştıktan sonra yavaş yavaş düşmeye başladı. SME'nin düşük konsantrasyonundan dolayı % 20'lik karışım seviyesinin peroksit değeri maksimum değere ulaşması uzun zaman almış, fakat daha sonra aniden azalmaya başlamıştır. Aynı zamanda farklı karışım seviyeleri indüklemeye zamanını da değiştirmiştir. İndüklemeye zamanı oksitlenme proseslerinde başlangıç zamanıdır ki bu zamanda reaksiyonlar, hem reaksiyon aralıklarında istenen konsantrasyonun oluşması ihtiyacından hem de bir antioksidantın varlığından dolayı yavaştır. En uzun indüklemeye zamanı % 20'lik karışım seviyesinin peroksit, asit ve viskozite değerindeki artışla ortaya çıkarken, en kısa indüklemeye zamanı da saf haldeki SME değerleri için ortaya çıkmıştır. Oksitlenmeyi ölçmek için yapılan bir çok deneysel çalışmanın gösterdiği gibi, oksitlenme oranı peroksitlerin anlık konsantrasyonlarına göre oluşmaktadır (Chan, 1987). % 20'lik karışım seviyesi için peroksitlerin başlangıç konsantrasyonları seyreltilerek, oksitlenmenin başlangıç oranı düşürülebilir.

3. 4. Metallerin Biodizelin Oksitlenmesi Üzerine Etkisi

Taşıtların yakıt tanklarında ve yakıt besleme sistemlerinde kullanılan metaller, SME'nin oksitlenme oranını katalize edebilir. Klopfenstein and Walker (1985), 20 ay boyunca soya yağı metil esterini çelik ve plastik kaplarda depolamış çelik kapta depolanmış olan numune yakıtın peroksit değeri (80 meq/kg ester), plastik kapta depolanmış olan numune yakıtın peroksit değerinden (60 meq/kg ester) daha yüksek olduğunu bulmuşlardır.

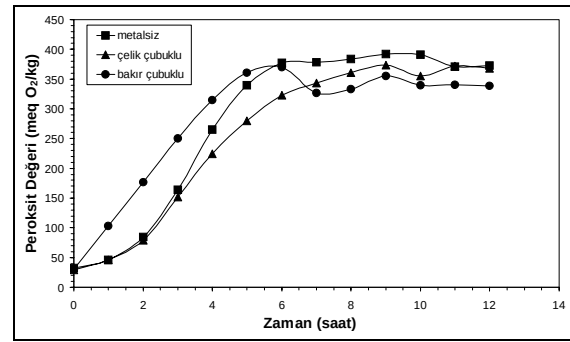
Thompson et al., (1996) yaptıkları benzer bir çalışmada çelik ve cam kaplardaki oksitlenme oranlarını karşılaştırmış ve oksitlenme oranında fark olmadığını bulmuşlardır.

Bondioli et al. (1995), 180 günlük test süresince demirin, biodizel özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir. Bunlar 20 °C ve 40 °C'lik iki farklı sıcaklıkta, cam ve demir kaplarda oksitlenme testleri gerçekleştirmişlerdir. 20 °C'lik test ortamında, demir kaptaki biodizelin peroksit değerinin cam kaptaki biodizelin peroksit değeri kadar artmadığını bulmuşlardır. 40 °C'lik bir test ortamında, demir kaptaki biodizelin peroksit değeri azalırken cam kaptaki biodizelin peroksit değerinin arttığını görmüşlerdir. Biodizelin asit değerinin ise test süresi

boyunca her iki test şartları içinde hemen hemen sabit kaldığını gözlemlemişlerdir.

Bu çalışmada, metallerin SME'nin oksitlenme oranı üzerine etkisini incelemek için bakır ve çelik metal çubuklar SME dolu bir cam kaba daldırıldı. Çelik (ASTM 1020) ve bakır çubukların boyutları 75 x 20 x 0.5 mm'dir. Teste başlamadan önce çubuklar zımpara kağıdı ile parlatıldı ve aseton ile temizlendi. Test şartları 60 °C, 12 saat ve 621 kPa da ($1.85 \cdot 10^{-6}$) oksijen akış oranı olarak seçildi. SME'nin peroksit, asit ve viskozite değerlerini analiz etmek için her saat başı bir numune alındı.

Çelik ve bakır çubuklu SME'nin peroksit değeri sonuçları Şekil 13'de gösterilmiştir. Çelik çubuklu SME'nin peroksit değerindeki artış metallsiz olanına çok benzerdir, fakat bakır çubuklu SME'nin peroksit değerindeki artış daha çabuk oluşmuştur. Bu test koşulları altında SME'nin ulaştığı son peroksit değerleri arasında önemli fark yoktur.



Şekil 13. Metallerin SME'nin peroksit değeri üzerine etkisi

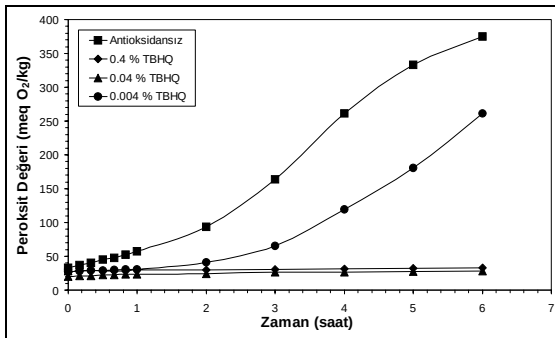
Buradaki sonuçlarda gösterilmemesine rağmen, bakır çubuklu, çelik çubuklu veya metal olmayanlarla karşılaştırıldığı zaman bakır çubuklunun asit ve viskozite değeri çok daha çabuk bir şekilde arttığı görülmüştür.

3. 5. Antioksidantın Peroksit, Asit ve Viskozite Değeri Üzerine Etkisi

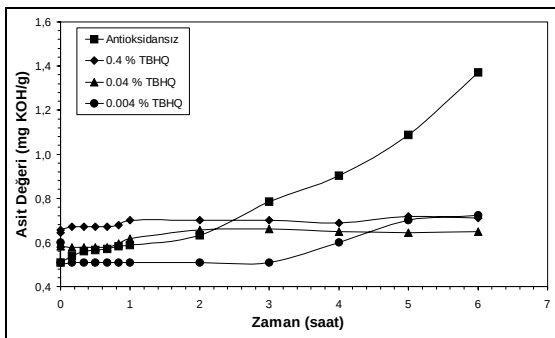
Antioksidantın SME'nin oksitlenmesi üzerine etkisini değerlendirebilmek için Tri-bütül hidro kinon (tertiary-butylhydroquinone, TBHQ) kullanıldı. Bu kimyasal madde daha önceki birçok çalışmada biodizelin oksitlenmesini önlemek için kullanılan bir antioksidandır (Du Plessis et al., 1985; Klopfenstein and Walker, 1985; Asap and Augustin, 1986; Akoh, 1994). Bu çalışmalarda, bir antioksidantın bitkisel yağ esterleri ve yağ asitlerinin oksitlenme kararlılığını etkilediği görülmüştür.

Du Plesis et al., (1985) 90 günlük test süresinde ayçiçek yağından ürettikleri metil ve etil esterin oksitlenme kararlılığı üzerine antioksidanın etkisini incelemişlerdir. Bunlar 20 °C’de ve % 0.04’lük TBHQ konsantrasyonunun, kontrollü peroksit değeri artışında etkili olduğunu, bununla birlikte, 30°C’de ve özellikle 50 °C’de TBHQ’nun etkisiz olduğunu ifade etmişlerdir. Aynı zamanda bu testte 20 ve 30 °C’de TBHQ ilavesi ile kontrollü viskozite artışı olduğu fakat 50 °C’de kontrolsüz olduğu belirtilmiştir.

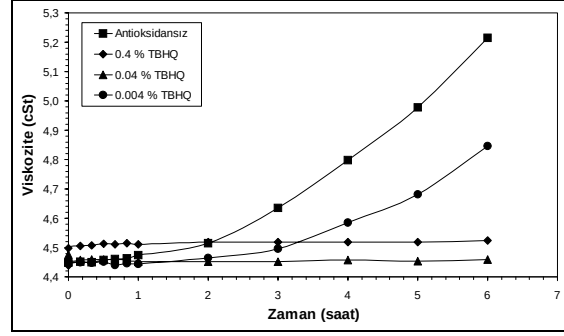
Bu çalışmada, % 0.4, % 0.04 ve % 0.004’lük (ağırlık cinsinden) 3 farklı TBHQ konsantrasyonu kullanılmıştır. Test işlemi 6 saatte, 60 °C’de ve 621 kPa (1.85×10^{-6}) O₂ debisinde gerçekleştirilmiştir. TBHQ’lu SME’nin peroksit, asit ve viskozite değerindeki değişimler sırasıyla Şekil 14, 15 ve 16’da gösterilmiştir. Şekil 13’te görüldüğü gibi % 0.04’lük TBHQ konsantrasyonu oksitlenmeyi yavaşlatabilir fakat durdurmaz. TBHQ’nun % 0.4 ve % 0.04’lük konsantrasyonları, test süresinin 6 saatlik bölümünde oksitlenme üzerinde etkili olmuştur. Aynı zamanda yüksek konsantrasyonların, 6 saatlik test süresince, SME’nin kontrollü asit ve viskozite değeri üzerinde etkili olduğu bulunmuştur.



Şekil 14. TBHQ’nun SME’nin peroksit değeri üzerine etkisi



Şekil 15. TBHQ’nun SME’nin asit değeri üzerine etkisi



Şekil 16. TBHQ’nun SME’nin viskozitesi üzerine etkisi

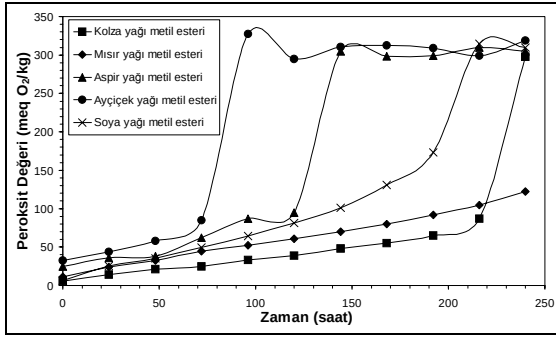
Bu sonuçlar sıcaklık yükseltildiğinde TBHQ’nun etkisiz olduğunu belirten Du Plesis et al. (1985) sonuçlarıyla terstir. TBHQ çok kısa test süreleri için hatta 60 °C’de bile kontrollü oksitlenme üzerinde etkili olduğu görülmüştür.

3. 6. Farklı Bitkisel Yağların Peroksit, Asit ve Viskozite Değeri Üzerine Etkisi

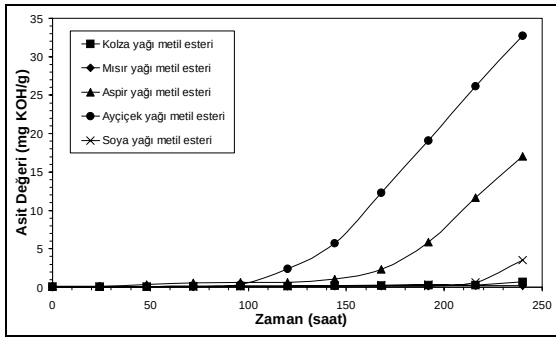
Bitkisel yağların kimyasal yapısı, oksitlenme reaksiyonlarında önemli bir rol oynar. Daha önceki çalışmalarda (Raghuveer and Hammond, 1967; Neff et al., 1992), trigliserinin yağ asit bileşiminin, kendi kendine oksitlenme etkisine sahip olduğu belirtilmiştir. Oksitlenmeye karşı rafine edilmiş bitkisel yağ asitleri, doymuş veya doymamış ham bitkisel yağ asitlerinden çok daha duyarlıdır (Romano, 1982). Considine, (1974) ifadesine göre sıcaklığın 20-100 °C olduğu bölgede, tek çift bağlı yağ asitlerinin oksitlenme oranı iki çift bağlı yağ asitlerinin oksitlenme oranından yaklaşık 10 kat, üç çift bağlı yağ asitlerinin oksitlenme oranından yaklaşık 15 kat daha yavaştır. Bu çalışmada beş farklı bitkisel yağdan hazırlanan metil esterlerin oksitlenme üzerine etkisi incelendi. Bu yağlar; kolza yağı, mısır yağı, aspir yağı, ayçiçek yağı ve soya yağıdır. Yağlar yerel marketten satın alındıktan sonra laboratuvar şartlarında bu yağların metil esterleri (MEs) üretildi. Oksitlenme için test süresi 240 saat, sıcaklık 60 °C ve O₂ akış oranı 621 kPa (1.85×10^{-6}) olarak seçildi.

Aynı zamanda reaksiyon süresince metil esterlerin renk değişimleri de izlendi. Ayçiçek yağı ve aspir yağı metil esterleri test başlangıcında ve sonunda açık sarı idi. Mısır yağı metil esterinin rengi başlangıçta açık sarıydı fakat 240 saatlik test süresinden sonra rengi koyu kahverengiye döndü. Kolza yağı metil ester başlangıçta açık sarı, 216 saatten sonra koyu kahverengi, 240 saatten sonra tekrar orijinal rengine döndü. Soya yağı metil ester, kolza yağı metil esterine benzer bir renk değişimi gösterdi.

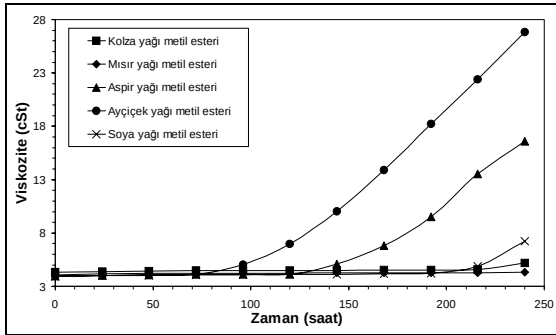
Test süresince elde edilen peroksit, asit ve viskozite değerleri sırasıyla Şekil 17, 18 ve 19'da gösterilmiştir. Peroksit değeri maksimum değerine ulaştıktan sonra hemen hemen sabit kalmıştır. Mısır yağı metil esteri hariç diğer metil esterler farklı hızlarda oksitlenirken hepsinin maksimum peroksit değeri 300-350 meq O₂/kg ulaştı. Muhtemelen mısır yağı metil esteri oksitlenmeye devam ederken 240 saatlik test süresi sona erdi.



Şekil 17. Farklı bitkisel yağların peroksit değerlerinin zamanla değişimi



Şekil 18. Farklı bitkisel yağların asit değerlerinin zamanla değişimi



Şekil 19. Farklı bitkisel yağ viskozitelerinin zamanla değişimi

Farklı metil esterlerin indüklenme periyotları değişebilir. Mısır yağı metil esterinin peroksit, asit ve viskozite değeri en uzun sürede indüklenirken, ay

çiçek yağı metil esteri en kısa sürede indüklendiği görüldü. Şekillerde görüldüğü gibi SME'nin indüklenme süresi diğer metil esterlerin yarısı kadardır. Farklı oksitlenme reaksiyonlarındaki sonuçlar yaklaşık olarak beklenen seviyededir. Yüksek oksitlenme hızlarına sahip metil esterlerin doyma eğilimleri daha azdır (Tablo 1). Bu çalışmada kullanılan bitkisel yağların iyot değerlerini gösterir. İyot değeri yağ molekülerinde bulunan çift bağ sayısının bir ölçümüdür. Yüksek iyot değeri doymamışlık oranını gösterir. Aspir yağı, ayçiçeği yağı ve soya yağı gibi yüksek iyotlu yağların oksitlenmesi hızlıdır. Kolza yağı ve mısır yağı gibi düşük iyotlu yağların oksitlenme hızları daha yavaştır.

Tablo 1. Bitkisel Yağların İyot Değerleri

Bitkisel Yağ	İyot Değeri	Referans
Aspir yağı	140-156	Linstromberg, (1970)
Soya yağı	127-138	Linstromberg, (1970)
Kolza Yağı	102.8	Peterson et al. (1994)
Ayçiçek Yağı	130	Ziejewski and Kaufman, (1983)
Mısır Yağı	109-133	Linstromberg, (1970)

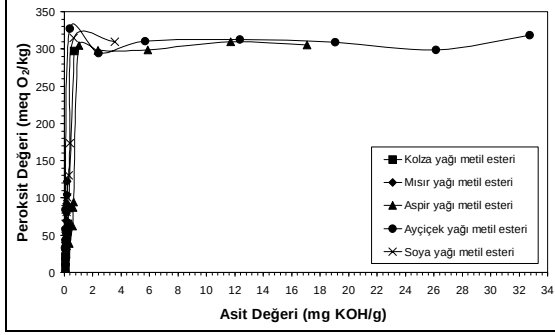
Şaşırtıcı bir sonuç olarak; soya metil esteri ile ayçiçek yağının iyot değerleri birbirine yakın değerler olmasına rağmen soya yağı metil esteri ayçiçeği yağından daha yavaş oksitlenmiştir. Şekil 17'de gösterilen SME'nin peroksit artışı, Şekil 7'de gösterilen SME'nin peroksit artışından daha yavaş olduğu görülebilir. Şekil 17'de gösterilen SME, bir marketten satın alınan soya yağından üretilmiştir. Şekil 7'de gösterilen SME ise ticari bir firmadan satın alınmıştır. Oksitlenme hızlarındaki farklılık nedenlerini incelemek için iki numunedeki SME'nin E vitamini miktarı analiz edilmiş ve miktarlar Tablo 2'de gösterilmiştir.

Tablo 2. Soya Yağı ve Metil Esterinde Bulunan E Vitamini Miktarı

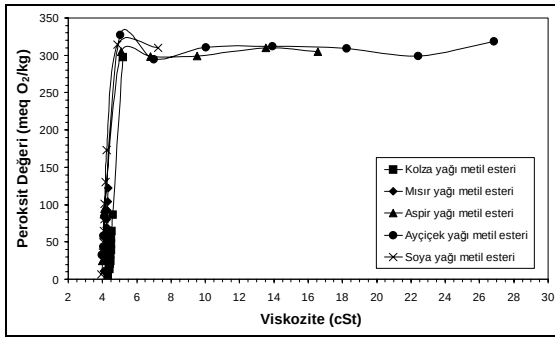
Numune	Toplam E vitamini
Marketten alınan Soya yağı	385
Marketten alınan Soya yağı metil esteri	302
Ticari firmadan satın alınan biodizel	5.90
Başka bir ticari firmadan satın alınan biodizel	

Böylece marketten alınan soya metil esterinin oksitlenmesinin yavaş olma nedeni açıkça görüldü. Marketten alınan yağların metil esterlerindeki E vitamini miktarı, ticari biodizel'in E vitamini miktarından daha yüksektir. E vitamini, TBHQ'ya benzer bir tarzda oksitlenmeyi yavaşlatmaktadır. Neden olduğu bilinmemekle birlikte ticari biodizelin E vitamini seviyesi oldukça düşüktür. Muhtemelen bunun sebebi, depolama süresindeki oksitlenme reaksiyonlarından dolayı E vitamininin azalmasıdır.

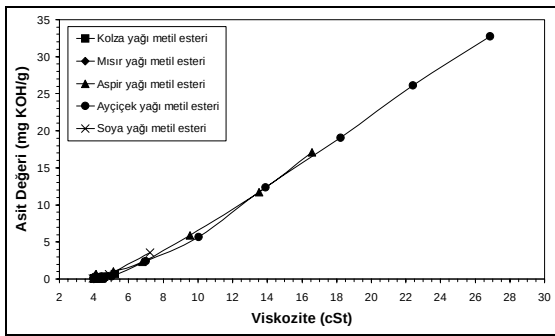
Peroksit ile asit değeri, peroksit ile viskozite değeri ve asit ile viskozite değeri arasındaki ilişki sırasıyla Şekil 20, 21 ve 22’de gösterilmiştir. Üç durumda da farklı metil esterlere ait olan çizgiler yaklaşık olarak birbirine benzerdir. Bu durum farklı metil esterlerin oksitlenirken benzer bir yol izlediklerinin bir kanıtıdır. Şekil 22’de asit ile viskozite değeri arasındaki ilişki yaklaşık olarak lineerdir.



Şekil 20. Farklı bitkisel yağ metil esterlerinin peroksit ile asit değerleri arasındaki ilişki



Şekil 21. Farklı bitkisel yağ metil esterlerinin peroksit ile viskozite değerleri arasındaki ilişki



Şekil 22. Farklı bitkisel yağ metil esterlerinin asit ile viskozite değerleri arasındaki ilişki

3. 7. Sıcaklığın Peroksit, Asit ve Viskozite Değeri Üzerine Etkisi

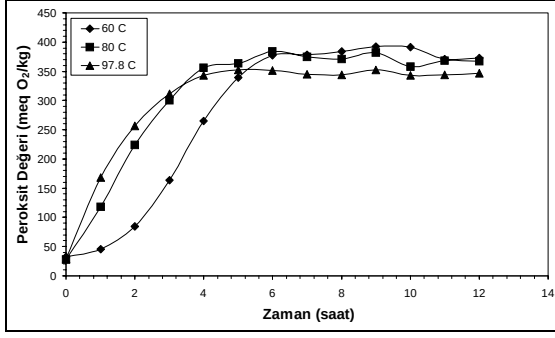
Johnson and Kummerow (1957) sıcaklığın mısır yağının oksitlenmesi üzerine etkisini incelemişlerdir. Bunlar, 120 °C, 160 °C ve 240 °C’lik üç farklı

sıcaklıkta, 24 saatlik test süresinde, 150 ml/dak./kg yağı havalandırarak oksitlendirmişlerdir. Bu araştırmacılar yaptıkları testte, peroksitlerin ısı ortamında kararlı bir yapı göstermediğini ve yüksek sıcaklıklarda da sanki oksitlenme devam ediyormuş gibi konsantrasyonlarının azaldığını görmüşlerdir.

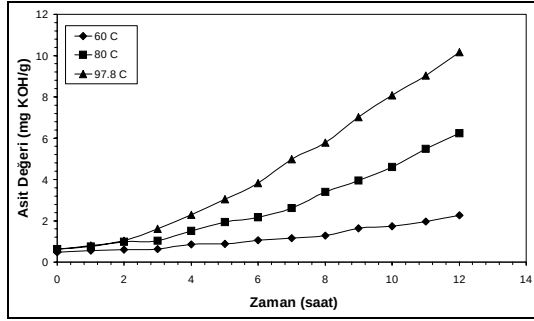
Du Plessis et al. (1985) 90 günlük test süresi boyunca 20 °C, 30 °C ve 50 °C’lik üç farklı sıcaklığın, ayçiçek yağı metil esterinin peroksit, asit ve viskozite değeri üzerine etkisini incelemişlerdir. Bunlar yaptıkları testte, peroksit, asit ve viskozite değerinin artan sıcaklıkla birlikte arttığını bulmuşlardır.

Bu çalışmada, sıcaklığın SME’nin oksitlenmesi üzerine etkisini incelemek için test süresi 12 saat ve 60 °C, 80 °C ve 97.8 °C’lik üç farklı sıcaklık seviyesi seçildi. Üç sıcaklıkta da 621 kPa ($1.85 \cdot 10^{-6}$ kg/s)’lık oksijen akış oranı kullanıldı. SME’nin peroksit, asit ve viskozite değerini analiz etmek için saat başı bir numune alındı.

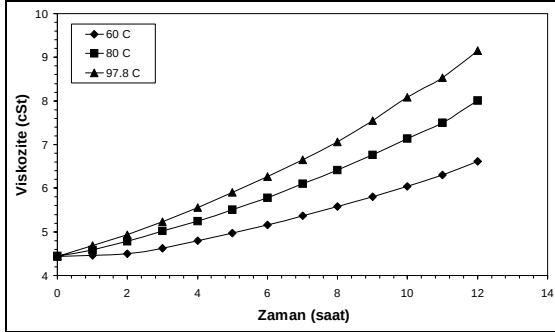
12 saatlik test süresi sırasında SME’nin peroksit, asit ve viskozite değerindeki değişimler sırasıyla Şekil 23, 24 ve 25’te gösterilmiştir. Du Plessis et al. (1985) tarafından bulunduğu gibi yüksek sıcaklıklarda SME’nin peroksit değeri çok daha çabuk artmıştır. Şekil 23’de sıcaklık seviyesi 60 °C olduğu ortamda peroksit değeri yaklaşık 6 saatten sonra düzlemsel eğriler çizmeye başlamıştır. 80 °C’lik ortamda SME’nin peroksit değer artışı, 60 °C’lik ortamdaki peroksit değeri artışından çok daha hızlıdır ve 60 °C’de 6 saatten sonra oluşan düzlemsel kararlılık, 80 °C’de 4 saatten sonra oluşur. Sıcaklığın 97.8 °C olduğu seviyedeki peroksit değerleri yaklaşık 80 °C’deki peroksit değerleri ile aynıdır. Şekillerde görüldüğü gibi yüksek sıcaklık seviyeleri SME’nin asit ve viskozite değerlerinin çok daha hızlı artmasına yol açmıştır. Şekil 26’da üç sıcaklık değeri için viskozitenin bir fonksiyonu olarak SME’nin peroksit değeri gösterilmiştir. İki sıcaklık değerleri arasındaki ilişki birbirine benzer iken üçüncü sıcaklık seviyesi çok daha farklıdır. Bunun nedeni, SME oksitlenirken farklı sıcaklıklarda farklı reaksiyon yollarına sahip olabilir. Bu sonuç başta ifade edilen yüksek sıcaklıklardaki hızlandırılmış oksitlenme testlerini desteklemektedir.



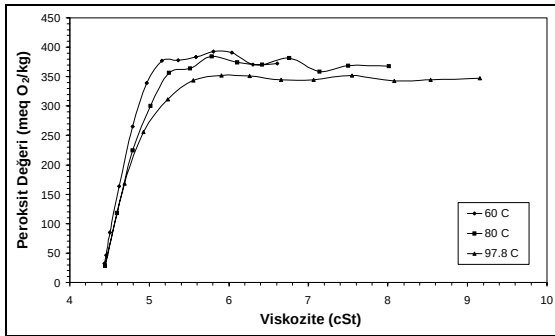
Şekil 23. Sıcaklığın SME'nin peroksit değeri üzerine etkisi



Şekil 24. Sıcaklığın SME'nin asit değeri üzerine etkisi



Şekil 25. Sıcaklığın SME'nin viskozitesi üzerine etkisi



Şekil 26. Üç farklı sıcaklıkta peroksit ile viskozite değerleri arasındaki ilişki

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada alternatif bir yakıt olan biodizelin oksitlendiği zaman meydana gelen değişimler aincelenmiştir. SME'nin oksitlenme işlemlerinden aşağıdaki sonuçlar çıkarılmıştır.

- Oksijen miktarının artması ile birlikte SME'nin oksitlenmesi de artar.
- Bütün örneklerdeki maksimum peroksit değeri 300 ile 400 meq. O₂/kg arasında ölçülmüştür. Başlangıçta peroksit değeri, maksimum seviyeye yükselir fakat daha sonra azalır. Yüksek peroksit değerli yakıt, düşük peroksit değerli yakıttan daha hızlı oksitlenir.
- Asit değeri ile viskozite arasında lineer bir ilişki vardır. Dizel yakıtı ve biodizel karışımlarının hepsinde viskozite zamanla artar.
- Biodizel, dizel yakıtı ile karıştırıldığı zaman indüklenme periyodu farklı yakıt karışım seviyelerinde değişiklik gösterir.
- Bakır, soya metil esterinin oksitlenmesi üzerinde katalitik bir etkiye sahip iken çeliğin etkisi daha azdır.
- Antioksidan TBHQ, % 0.04'ün üzerindeki konsantrasyonlarda soya metil esterinin oksitlenmesini kontrol eder. Aynı zamanda E vitamininin doğal konsantrasyonu da bir antioksidan etkisine sahiptir.
- Farklı bitkisel yağ metil esterlerinin indüklenme periyotları farklı olmasına rağmen oksitlenme işlemleri benzer bir yol izler.
- Yüksek sıcaklıklarda soya metil esterinin oksitlenmesi daha hızlı olur.

5. TEŞEKKÜR

Bu çalışmaya katkılarından dolayı Iowa State Üniversitesi öğretim üyesi Dr. Jon Van Gerpen'e teşekkür ederiz.

6. KAYNAKLAR

Akoh, C. C. 1994. Oxidative Stability of Fat Substitutes and Vegetable Oils by the Oxidative Stability Index Method, JAOCS, Vol. 71, No. 2, pp. 211-216.

Asap, T. and Augustin, M. A. 1986. Effect of TBHQ on Quality Characteristics of RBD Olein During Frying, JAOCS, Vol. 63, No. 9, pp. 1169-1172.

Bondioli, P., Gasparoli, A., Lanzani, A., Fedeli, E., Veronese, S. and Sala, M. 1995. Storage Stability of Biodiesel, JAOCS, Vol. 72, pp. 699-702.

Chan, H. W. S. 1987. Autoxidation of Unsaturated Lipids, Academic Press, p. 6.

Considine, D. M. 1974. Chemical and Process Technology Encyclopedia, McGraw-Hill Book Co., p. 1132.

Du Plessis, L. M., De Villiers, J. B. M. and Van Der Walt W. H. 1985. Stability Studies on Methyl and Ethyl Fatty Acid Esters of Sunflower Seed Oil, JAOCS, Vol. 62, No. 4, pp. 748-752.

Johnson, O. C. and Kummerow F. A. 1957. Chemical Changes which Take Place in an Edible Oil during Thermal Oxidation," JAOCS, Vol. 34, pp. 407-409.

Klopfenstein, W. E. and Walker, H. S. 1985. "Effect of Two Years of Storage on Fatty Acid Esters From Soybean Oil," **Proceedings of the 5th Annual Solar and Biomass Workshop**, USDA, Southern Agricultural Energy Center, Tifton, GA.

Linstromberg, W. W. 1970. Organic Chemistry, D. C. Heath and Company, Lexington, MA.

Neff, W. E., Selke, E. Mounts, T. L., Rinsch, W. Frankel, E. N. and Zeitoun, M. A. M. 1992. Effect of Triacylglycerol Composition and Structures on Oxidative Stability of Oils from Selected Soybean Germplasm, JAOCS, Vol. 69, No. 2, pp. 111-118.

Peterson, C. L., Reece, D. L., Hommand, B. J., Thompson, J. and Beck, S. M. 1994. Processing, Characterization, and Performance of Eight Fuels From Lipids, ASAE Paper No. 946531.

Raghuveer, K. G., and Hammond, E. G. 1967. The Influence of Glycerine Structure on the Rate of Autoxidation, JAOCS, Vol. 44, pp. 239-243.

Romano, S. 1982. "Vegetable Oils - A New Alternative," Vegetable Oil Fuels - **Proceeding of the International Conference on Plant and Vegetable Oils as Fuels**, pp. 106-116. ASAE Publication 4-82, Fargo, ND. 2-4 August.

Tao, Y. 1995. "Operation of Cummins N14 Diesel on Biodiesel: Performance, Emissions, and Durability," **Final Report to the National Biodiesel Board by Ortech Corporation**, Ortech Report No. 95-E11-B004524, Dec. 20.

Thompson, J. C., Peterson, C. L., Reece, D. L. and Beck, S. M. 1996. "Two Year Storage with Methyl and Ethyl Esters of Rapeseed," **Liquid Fuels and Industrial Products from Renewable Resources – Proceedings of the Third Liquid Fuels Conference**, pp. 104-114, Nashville, TN, 15-17 September.

Van Gerpen, J. H., Hammond, E. G., Yu, L. and Monyem, A. 1997. "Determining the Influence of Contaminants on Biodiesel Properties," SAE paper 971685.

Ziejewski, M., and Kaufman, K. R. 1983. Laboratory Endurance Test of a Sunflower Oil Blend in a Diesel Engine, JAOCS, Vol. 60, No. 8, pp. 1567-1573.