

T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI



ÜRETİLEN FARKLI YAKIT KATKILARIYLA BİR DİZEL
MOTORUNUN YANMA, PERFORMANS VE EMİSYON
KARAKTERİSTİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİNİN
DENEYSEL İNCELENMESİ

Doktora Tezi

Abdülvahap ÇAKMAK

Danışman

Prof. Dr. Hakan ÖZCAN

Bu tez çalışması Ondokuz Mayıs Üniversitesi Proje Yönetim Ofisi tarafından PYO.MUH.1904.19.016 ve PYO.MUH.1901.20.002 nolu projelerle mali olarak desteklenmiştir.

SAMSUN
2021

TEZ KABUL VE ONAYI

Abdülvahap ÇAKMAK tarafından, Prof. Dr. Hakan ÖZCAN danışmanlığında hazırlanan “Üretilen Farklı Yakıt Katkılarıyla Bir Dizel Motorunun Yanma, Performans Ve Emisyon Karakteristiklerinin İyileştirilmesinin Deneysel İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından 11.6.2021 tarihinde yapılan sınav sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

| | Unvanı Adı Soyadı Üniversitesi Ana Bilim/Ana Sanat Dalı | İmza | Sonuç |
|-------------------|---|------|---|
| Başkan | Prof. Dr. Bahattin TOPALOĞLU Ondokuz Mayıs Üniversitesi Makine Mühendisliği Anabilim Dalı | | <input checked="" type="checkbox"/> Kabul <input type="checkbox"/> Ret |
| | <hr/> | | |
| Üye (Danışman) | Prof. Dr. Hakan ÖZCAN Ondokuz Mayıs Üniversitesi Makine Mühendisliği Anabilim Dalı | | <input checked="" type="checkbox"/> Kabul <input type="checkbox"/> Ret |
| | <hr/> | | |
| Üye | Prof. Dr. Zehra ŞAHİN Karadeniz Teknik Üniversitesi Makine Mühendisliği Anabilim Dalı | | <input checked="" type="checkbox"/> Kabul <input type="checkbox"/> Ret |
| | <hr/> | | |
| Üye | Doç. Dr. Selim CEYLAN Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı | | <input checked="" type="checkbox"/> Kabul <input type="checkbox"/> Ret |
| | <hr/> | | |
| Üye | Dr. Öğr. Üyesi Bilal SUNGUR Samsun Üniversitesi Makine Mühendisliği Anabilim Dalı | | <input checked="" type="checkbox"/> Kabul <input type="checkbox"/> Ret |

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen ve yukarıda adları yazılı jüri üyeleri tarafından uygun görülmüştür.

ONAY

... / ... / ...

Prof. Dr. Ali BOLAT

Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK BEYANI

Hazırladığım Doktora tezinin bütün aşamalarında bilimsel etiğe ve akademik kurallara riayet ettiğimi, çalışmada doğrudan veya dolaylı olarak kullandığım her alıntıya kaynak gösterdiğimi ve yararlandığım eserlerin Kaynaklar'da gösterilenlerden oluştuğunu, her unsurun enstitü yazım kılavuzuna uygun yazıldığını ve TÜBİTAK Araştırma ve Yayın Etiği Kurulu Yönetmeliği'nin 3. bölüm 9. maddesinde belirtilen durumlara aykırı davranılmadığını taahhüt ve beyan ederim.

İmza
16 /05/ 2021
Abdülvahap ÇAKMAK

TEZ ÇALIŞMASI ÖZGÜNLÜK RAPORU BEYANI

Tez Başlığı : Üretilen Farklı Yakıt Katkılarıyla Bir Dizel Motorunun Yanma, Performans Ve Emisyon Karakteristiklerinin İyileştirilmesinin Deneysel İncelenmesi

Yukarıda başlığı belirtilen tez çalışması için şahsım tarafından 17.05.2021 tarihinde intihal tespit programından alınmış olan özgünlük raporu sonucunda;

Benzerlik oranı : % 2

Tek kaynak oranı : % 1 çıkmıştır.

İmza
... /... / 20...
Danışman: Prof. Dr. Hakan ÖZCAN

ÖZET

ÜRETİLEN FARKLI YAKIT KATKILARIYLA BİR DİZEL MOTORUNUN YANMA, PERFORMANS VE EMİSYON KARAKTERİSTİKLERİNİN İYİLEŞTİRİLMESİNİN DENEYSEL İNCELENMESİ

Abdülvahap ÇAKMAK
Ondokuz Mayıs Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Makine Mühendisliği Anabilim Dalı
Doktora, Haziran/2021
Danışman: Prof. Dr. Hakan ÖZCAN

Bu tez çalışmasında gliserin eterleri, kömür nanoparçacıkları ve bor oksit nanoparçacıklarının dizel yakıt katkısı olarak kullanımını araştırılmıştır. Bu çerçevede gliserinden kimyasal yöntemle gliserin eterleri sentezlenmiş ve spektroskopik teknikler ile karakterizasyonu yapılmıştır. Sentezlenen gliserin eterleri dizel-biyodizel yakıt karışımı ile %2 ve %5 hacimsel oranda harmanlanmış ve bazı önemli yakıt özellikleri belirlenmiştir. Gliserin eterlerinin motor performansı, egzoz emisyonları ve yanma karakteristiklerine etkileri farklı sıkıştırma oranları ve püskürtme avanslarında gerçekleştirilen kapsamlı motor testleri ile araştırılmıştır. Mevcut metalik nanoyakıt katkılarına alternatif olma potansiyeline sahip kömür nanoparçacıkları bilyeli değirmende yaş ortamda öğütme yöntemi ile üretilerek taramalı elektron mikroskobu ve partikül boyutu ölçüm cihazı ile karakterizasyonu yapılmıştır. Kömür nanoparçacıkları ultrasonik yöntemle dizel ve dizel-biyodizel yakıt karışımına (B20) 100 ppm, 200 ppm ve 300 ppm oranında eklenerek nanoyakıtlar hazırlanmıştır. Kömür nanoparçacık içeren nanoyakıtın kararlılık testleri gerçekleştirildikten sonra önemli yakıt özellikleri belirlenmiş ve ardından motor performans ve emisyon testleri yapılmıştır. Bor oksit (B_2O_3) nano parçacıkları dizel-biyodizel karışımı (B20) ile 50 ppm, 100 ppm ve 200 ppm konsantrasyonunda harmanlanmıştır. Hazırlanan nanoyakıtların yakıt özellikleri ölçülmüş ve standart motor ayarlarında motor testleri gerçekleştirilmiştir.

Yakıt özellikleri, motor performansı ve egzoz emisyonları açısından değerlendirildiğinde gliserin eterlerinin %2 oranında kullanılabileceği belirlenmiştir. Bu orandaki gliserin eterleri, motor performansını kötüleştirmeden ortalama NO_x ve is emisyonlarını eş zamanlı olarak sırasıyla %34,96 ve %15,79 oranında azaltmıştır. Kömür nanoparçacıkları dizel yakıtına 300 ppm oranında eklenmesi halinde motor performansının arttığı ve is emisyonu hariç egzoz emisyonlarının azaldığı tespit edilmiştir. Elde edilen tüm bulgular kömür nanoparçacıklarının dizel yakıtı için nanoyakıt katkısı olarak kullanılma potansiyelinin yüksek olduğunu ortaya koymuştur. Bor oksit nanoparçacıklarının motor performansı açısından 100 ppm oranında kullanılması gerektiği belirlenmiş ancak bor oksit nanoparçacıklarının yüksek fiyatı nedeniyle birim efektif güç için hesaplanan maliyet %123 oranına kadar artmıştır. Bu nedenle bor oksit nanoparçacıklarının yakıt katkısı olarak kullanımının ekonomik olmayacağı değerlendirilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Yakıt katkıları, Gliserin eterleri, Kömür nanoparçacıkları, Bor oksit, Nanoyakıtlar, Dizel motor, Yanma, Performans ve Emisyon

ABSTRACT

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THE IMPROVEMENT OF COMBUSTION, PERFORMANCE AND EMISSION CHARACTERISTICS OF A DIESEL ENGINE BY USING PRODUCED DIFFERENT FUEL ADDITIVES

Abdülvahap ÇAKMAK
Ondokuz Mayıs University
Institute of Graduate Studies
Department of Mechanical Engineering
Doctorate, June/2021
Supervisor: Prof. Dr. Hakan ÖZCAN

In this thesis, the usability of glycerin ethers, coal nanoparticles, and boron oxide nanoparticles as diesel fuel additives were investigated. For this, glycerin ethers were synthesized from glycerin by the chemical route and characterized by various spectroscopic techniques. The produced glycerol ethers were blended with a diesel-biodiesel fuel mixture at the rate of 2% and 5% (by volume) and then some important fuel properties of fuel blends were determined. The effects of glycerin ethers on engine performance, exhaust emissions, and combustion characteristics were investigated by extensive engine tests performed at different compression ratios and fuel injection timings. Coal nanoparticles, which have the potential to be an alternative to existing metallic nano-fuel additives, were produced by the wet grinding process in a ball milling machine and were characterized by scanning electron microscope and particle sizer analyzer. Coal nanoparticles were doped with diesel and a diesel-biodiesel blend (B20) in the concentration of 100 ppm, 200 ppm, and 300 ppm using the ultrasonication technique. Once performing the stability tests of the nano-fuel containing coal nanoparticles, the important fuel properties were measured and then engine performance and emission tests were carried out. Boron oxide (B_2O_3) nanoparticles were dispersed in the diesel-biodiesel mixture (B20) at concentrations of 50 ppm, 100 ppm, and 200 ppm. The fuel properties of the prepared nano-fuels were measured and engine tests were conducted at standard engine settings.

It is determined that glycerol ethers can be blended by 2% with a diesel-biodiesel mixture when an evaluation in terms of fuel properties, engine performance, and emissions is made. 2% glycerin ethers reduced the average NO_x and soot emissions by 34.96% and 15.79% simultaneously, respectively, without deteriorating the engine performance. It was determined that incorporation of coal nanoparticles into diesel fuel at 300 ppm concentration led to an increase in engine performance and a significant reduction in exhaust emissions except for soot emission. All the findings obtained indicated that coal nanoparticles have a high potential for utilization as a nano fuel additive to diesel fuel. It was observed that boron oxide nanoparticles can be used at a concentration of 100 ppm regarding improvement in engine performance, but because of the high price of boron oxide nanoparticles, the cost per unit of effective power increased up to 123%. For this reason, it was concluded that the use of boron oxide nanoparticles as a nano-fuel additive would not be economical.

Keywords: Fuel additives, Glycerol ethers, Coal nanoparticles, Boron oxide, Nano fuels, Diesel engine, Combustion, Performance and Emission

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösteren ve çalışmamın her aşamasında destek olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Hakan ÖZCAN'a teşekkür eder, saygılarımı sunarım. Gliserin eterlerinin sentezi için Kimya Mühendisliği Bölümü Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı'nı kullanmama fırsat veren ve çalışmalarım sırasında yapıcı önerilerde bulunan Sayın Doç. Dr. Selim CEYLAN'a; kömür nanoparçacık üretimi için Malzeme Laboratuvarı'ndaki makine-teçhizatları kullanmama müsaade eden ve yönlendirmeleri ile tez çalışmama katkıda bulunan Sayın Doç. Dr. Mevlüt GÜRBÜZ'e ve tez izleme sürecindeki katkılarından dolayı Sayın Prof. Dr. Bahattin TOPALOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Lisans, yüksek lisans ve doktora eğitimim boyunca her zaman desteklerini gördüğüm ve geçen yıl kaybettiğimiz Sayın Prof. Dr. Atilla BİLGİN hocamı rahmetle anıyorum.

Yakıt numunelerinin analizi konusunda yardımlarını esirgemeyen Samsun Akaryakıt Depolama A.Ş. yönetimine, Yakıt Analiz Laboratuvarı sorumlusu Sayın Fatih Bilgin'e ve laboratuvar çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan ve her zaman bana destek olan aileme sonsuz teşekkürlerimi ve minnetlerimi sunarım.

Bu tez çalışması Ondokuz Mayıs Üniversitesi Proje Yönetim Ofisi tarafından PYO. MUH.1904.19.016 ve PYO. MUH.1901.20.002 numaralı projelerle mali olarak desteklenmiştir

2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurtiçi Doktora Burs Programı (2018/1) kapsamındaki destekten dolayı TÜBİTAK BİDEB'e teşekkür ederim.

Abdülvahap ÇAKMAK

İÇİNDEKİLER

| | |
|--|-----|
| ÖZET | iii |
| İÇİNDEKİLER | vi |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | x |
| TABLolar DİZİNİ | xiv |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI | 7 |
| 2.1. Bitkisel Yağlar ve Biyodizel | 7 |
| 2.2. Gliserin Eterleri..... | 15 |
| 2.3. Gliserin Eterlerinin Eterifikasyonu | 15 |
| 2.4. Gliserinin Eterifikasyon Kinematığı | 16 |
| 2.5. Gliserin Eterleri ile İlgili Literatürdeki Çalışmaların İncelenmesi..... | 20 |
| 2.6. Nanoyakıt Katkıları (Nanoparçacıklar)..... | 26 |
| 2.7. Bor Oksit Nanoparçacıkları | 32 |
| 2.8. Nanoyakıt Katkıları İle İlgili Literatürdeki Mevcut Çalışmaların İrdelenmesi..... | 34 |
| 3. DİZEL MOTORDA YANMA VE KİRLETİCİ EMİSYON OLUŞUMU | 51 |
| 3.1. Dört Zamanlı Bir Dizel Motorunun Gerçek Çevrimi..... | 51 |
| 3.2. Dizel Motorlarında Yanma | 55 |
| 3.3. Dizel Motorlarında Kirletici Emisyon Oluşumu..... | 62 |
| 4. MATERYAL VE YÖNTEM | 85 |
| 4.1. Gliserin Eterlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu | 85 |
| 4.2. Gliserin Eterleri İçeren Yakıt Karışımlarının Hazırlanması ve Yakıt Özelliklerinin Belirlenmesi | 90 |
| 4.3. Kömür Nanoparçacıklarının Üretimi | 94 |
| 4.4. Kömür Nanoparçacıklarının Karakterizasyonu..... | 97 |
| 4.5. Kömür Nanoparçacıkları İçeren Test Yakıtlarının Hazırlanması | 99 |
| 4.6. Bor Oksit Nanoparçacıkları İçeren Test Yakıtlarının Hazırlanması | 101 |
| 4.7. Nanoyakıtın Kararlılık Testleri | 102 |
| 4.8. Motor Performans, Emisyon ve Yanma Parametrelerinin Belirlenmesi..... | 106 |
| 4.8.1. Motor Test Ünitesi ve Motor Performans Parametrelerinin Hesaplanması | 106 |
| 4.8.2. Belirsizlik (Hata) Analizi | 113 |
| 4.8.3. Yanma Karakteristiklerinin Belirlenmesi | 113 |
| 4.8.4. Motor Performans ve Emisyon Test Prosedürü | 117 |
| 4.9. Maliyet Analizi | 117 |
| 5. BULGULAR VE TARTIŞMA | 119 |
| 5.1. Gliserin Eterlerinin Karakterizasyon Sonuçları | 119 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 5.2. | Gliserin Eterleri İçeren Test Yakıtlarının Analiz Sonuçları..... | 123 |
| 5.3. | Standart Püskürtme Avansı ve Sıkıştırma Oranında Gliserin Eterlerinin Motor Performans, Emisyon ve Yanma Karakteristiklerine Etkisi | 126 |
| 5.4. | Farklı Sıkıştırma Oranlarında Gliserin Eterlerinin Motor Performans, Emisyon ve Yanma Karakteristiklerine Etkisi | 140 |
| 5.5. | Farklı Püskürtme Avanslarında Gliserin Eterlerinin Motor Performans, Egzoz Emisyonu ve Yanma Karakteristiklerine Etkisi..... | 158 |
| 5.6. | Kömür Nanoparçacıklarının Karakterizasyon Sonuçları | 176 |
| 5.7. | Nanoyakıtların Kararlılık Testi Sonuçları..... | 184 |
| 5.8. | Kömür Nanoparçacıkları İçeren Test Yakıtlarının Analiz Sonuçları..... | 186 |
| 5.9. | Bor Oksit Nanoparçacıkları İçeren Yakıtların Belirlenen Yakıt Özellikleri..... | 189 |
| 5.10. | Kömür Nanoparçacıklarının Dizel Yakıtının Motor Performansı, Emisyon ve Yanma Karakteristiklerine Etkisi | 190 |
| 5.11. | Kömür Nanoparçacıklarının Dizel-Biyodizel Yakıt Karışımının (B20) Motor Performansı, Egzoz Emisyonu ve Yanma Karakteristiklerine Etkisi | 205 |
| 5.12. | Bor Oksit Nanoparçacıklarının Motor Performansı, Egzoz Emisyonu ve Yanma Karakteristiklerine Etkisi | 216 |
| 5.13. | Maliyet Analizi Sonuçları | 224 |
| 6. | SONUÇLAR VE ÖNERİLER | 227 |
| | KAYNAKLAR | 238 |
| | ÖZGEÇMİŞ | |

SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGELER

| | |
|-------------------------------|--|
| A | Alan |
| B | Boron |
| B ₂ O ₃ | Boron oksit |
| b _{e,y} | Özgül yakıt tüketimi |
| c _p | Sabit basınçta özgül ısı |
| c _v | Sabit hacimde özgül ısı |
| D | Çap |
| dk | Dakika |
| H/Y | Hava- yakıt oranı |
| H _u | Alt ısı değer |
| h _{ss} | Su sütunu yüksekliği |
| h | Saat |
| g | Yer çekimi ivmesi |
| L | Litre |
| l | Uzunluk |
| k | Özgül ısılar oranı |
| m | Kütle |
| M _k | Mol kütlesi |
| mV | Mili volt |
| m _h | Hava debisi |
| m _y | Yakıt debisi |
| n | Devir sayısı |
| nm | Nanometre |
| P | Basınç |
| ppm | Karışımdaki madde miktarının milyonda biri |
| P _e | Efektif güç |
| R | Spesifik gaz sabiti |
| R _u | Universal gaz sabiti |
| T | Moment |
| T | Sıcaklık |
| TL | Türk Lirası |
| U | İç enerji |
| V | Hacim |
| V _h | Strok hacmi |
| y | Molar oran |
| Q | Isı |
| W | İş |
| w _R | Belirsizlik |
| Ø | Ekivellans oranı |
| µm | Mikro metre |
| µM | Mikro mol |
| θ | Açı |
| η | Efektif verim |
| ρ | Yoğunluk |
| ΔE | Renk farkı |

KISALTMALAR

| | |
|-----------------|---|
| AÖN | Alt ölü nokta |
| ASTM | Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu |
| C | Karbon |
| CA10 | Kümülatif ısı yayılımının %10'nunu gerçekleştirdiği krank mili açısı |
| CA50 | Kümülatif ısı yayılımının %50'sinin gerçekleştirdiği krank mili açısı |
| CA90 | Kümülatif ısı yayılımının %90'nının gerçekleştirdiği krank mili açısı |
| CO | Karbon monoksit |
| D | Dizel |
| DIB | Diizobüten |
| DOC | Dizel oksidasyon katalizörü |
| DPF | Dizel partikül filtresi |
| DTBG | Di-tert-bütül gliserin eteri |
| EDX | Enerji dağılımlı X-ışını |
| EGR | Egzoz gazı resikülasyonu |
| EN | Avrupa standardı |
| ETBE | Etil tersiyer bütül eter |
| F | Fiyat |
| FTIR | Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi |
| G | Gliserin |
| GC-MS | Gaz kromatografisi-kütle spektrometresi |
| HC | Hidrokarbon |
| HFK | Hava fazlalık katsayısı |
| IB | Izobüten |
| ISO | Uluslararası Standartlar Teşkilatı |
| IUPAC | Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği |
| K | Kömür |
| KİTAM | Karadeniz İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi |
| KMA | Krank mili açısı |
| M | Maliyet |
| MTBE | Metil tersiyer bütül eter |
| MTBG | Mono-tert- bütül gliserin eteri |
| NO _x | Azot oksit |
| PM | Partikül madde |
| SCR | Seçici katalitik indirgeyici |
| SEM | Taramalı elektron mikroskobu |
| T10 | Destile edilen yakıtın %10'nun yoğunlaştığı sıcaklık |
| T50 | Destile edilen yakıtın %50'sinin yoğunlaştığı sıcaklık |
| T90 | Destile edilen yakıtın %90'nının yoğunlaştığı sıcaklık |
| TAME | Tersiyer amil metil eter |
| TBA | Tert-bütül alkol |
| TEM | Geçirimli elektron mikroskobu |
| TS | Türk standardı |
| UV | Ultraviyole |
| ÜÖN | Üst ölü nokta |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|---|-----|
| Şekil 2.1. 2000-2017 yılları aralığında küresel çapta üretilen biyodizel miktarı | 10 |
| Şekil 2.2. Trigliseritlerin transesterifikasyon reaksiyonu | 12 |
| Şekil 2.3. Yağların transesterifikasyonunda meydana gelen ardışık reaksiyonlar | 12 |
| Şekil 2.4. Biyodizel üretim aşamaları | 14 |
| Şekil 2.5. Gliserinin izobüten ile eterifikasyon reaksiyonu | 17 |
| Şekil 2.6. Gliserinin tert-bütül alkol ile gerçekleşen eterifikasyon reaksiyonu aşamaları ve tert bütül alkolün dehidrasyonu. | 17 |
| Şekil 2.7. Gliserinin tert-bütül alkol ile eterifikasyon reaksiyonu ve tert-bütül alkolün dehidrasyon reaksiyonu..... | 18 |
| Şekil 2.8. Nanoparçacıkların fiziksel niteliklerine göre sınıflandırılması..... | 28 |
| Şekil 3.1. Dört zamanlı bir dizel motorunun çevrimi..... | 52 |
| Şekil 3.2. Dört zamanlı bir dizel motorunun P-V diyagramı | 53 |
| Şekil 3.3. Dizel yakıt demetinin yandan fotoğrafik görünüşü | 56 |
| Şekil 3.4. Dizel yakıt demeti, karışım oluşumu ve tutuşma..... | 57 |
| Şekil 3.5. Dizel motorunda yanma safhalarının net ısı yayılım eğrisi üzerinde gösterimi..... | 57 |
| Şekil 3.6. Motorlu taşıtlarının egzozundan salınan kirleticiler ve emisyon azaltma teknolojileri/stratejileri | 63 |
| Şekil 3.7. Dizel motorunun egzoz gazı bileşimi | 67 |
| Şekil 3.8. Dizel motorunda tutuşma anında yakıt jeti bölgesinde ekivelans oranının değişimi... 70 | |
| Şekil 3.9. Dizel partikül maddesinin şematik resmi ve bileşimi | 76 |
| Şekil 3.10. Ağır hizmet tipi bir dizel motorunun ham egzoz gazları içindeki PM bileşimi..... | 78 |
| Şekil 3.11. PM emisyonu oluşum aşamalarının şematik gösterimi..... | 80 |
| Şekil 3.12. Dizel motorunda tam gelişmiş bir yanma bölgesinde gerçekleşen fiziksel ve kimyasal olaylar | 80 |
| Şekil 3.13. Dizel PM örneklerinin (a) düşük yük ve (b) yüksek yükte SEM Görüntüleri (büyütme:x100000) | 81 |
| Şekil 4.1. Reaktör tasarımına ait görsel (a) ve imal edilen reaktörün fotoğrafik görünüşü (b).... | 86 |
| Şekil 4.2. Kullanılan temel kimyasal malzemelere ait fotoğraf | 86 |
| Şekil 4.3. Amberlit-15 katalizörünün fotoğrafik görünümü | 87 |
| Şekil 4.4. Gliserin tert-bütül eterlerinin üretim aşamalarına ait fotoğraf; (a) Reaksiyonaşaması, (b) Katalizör ayrımı için vakumlu filtrasyon işlemi, (c) Döner tip bulaştırıcıda tert-bütanolün ürünlerden ayrılması, (d) Gliserin eterlerinin ayrımı için uygulanan destilasyon işlemi | 89 |
| Şekil 4.5. Tekrarlı sentez ile üretilen gliserin eterlerine ait fotoğraf..... | 90 |
| Şekil 4.6. Hazırlanan test yakıtlarına ait fotoğraf | 93 |
| Şekil 4.7. Toz kömür numunesine ait fotoğraf..... | 95 |
| Şekil 4.8. Öğütme işleminin gerçekleştirildiği bilyeli değirmen | 96 |
| Şekil 4.9. Öğütme haznesi ve bilyeler..... | 96 |
| Şekil 4.10. Üretilen kömür nanoparçacıklarına ait fotoğraf..... | 97 |
| Şekil 4.11. Taramalı elektron mikroskobu..... | 98 |
| Şekil 4.12. FTIR spektrometre cihazı | 98 |
| Şekil 4.13. Partikül boyutu ölçüm cihazı | 99 |
| Şekil 4.14. Ultrasonik karıştırma işlemine ait fotoğraf..... | 100 |
| Şekil 4.15. Hazırlanan test yakıtları (numuneler) | 100 |
| Şekil 4.16. Bor oksit nanoparçacıkları | 101 |
| Şekil 4.17. Bor oksit nanoparçacıkları içeren test yakıtları | 101 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 4.18. B20 ve nanoyakıtların hazırlandıktan 1 saat (a) ve 72 saat (b) sonraki fotoğrafları | 103 |
| Şekil 4.19. Üç boyutlu renk skalası..... | 104 |
| Şekil 4.20. Sürfaktan madde içeren nanoyakıtların fotoğrafik görünüşü..... | 106 |
| Şekil 4.21. Motor test ünitesinin genel görünümü | 107 |
| Şekil 4.22. Motor test ünitesinin şematik görünümü | 108 |
| Şekil 5.1. Gliserin eterlerinin sentezinde ürün ve reaktanların FTIR spektrumu..... | 120 |
| Şekil 5.2. Gliserin eterlerinin GC-MS analizi sonucunda elde edilen kromatogram | 122 |
| Şekil 5.3. Literatürde gliserin eterlerine ait elde edilen kromatogram..... | 122 |
| Şekil 5.4. MTBG1 için elde edilen spektrumun literatür ile karşılaştırılması..... | 123 |
| Şekil 5.5. DTBG1 için elde edilen spektrumun literatür ile karşılaştırılması | 123 |
| Şekil 5.6. Test yakıtlarının destilasyon eğrisi | 126 |
| Şekil 5.7. Özgül yakıt tüketiminin test yakıtları ve motor yüküne göre değişimi..... | 136 |
| Şekil 5.8. Özgül enerji tüketiminin test yakıtları ve motor yüküne göre değişimi | 136 |
| Şekil 5.9. Efektif verimin test yakıtları ve motor yüküne göre değişimi | 136 |
| Şekil 5.10. Tam yükte test yakıtları için silindir basıncının krank mili açısına göre değişimi .. | 137 |
| Şekil 5.11. Tam yükte test yakıtları için net ısı yayılımının krank mili açısına göre değişimi .. | 137 |
| Şekil 5.12. Tam yükte test yakıtları için basınç artış oranının krank mili açısına göre değişimi | 137 |
| Şekil 5.13. Tutuşma gecikmesi ve yanma süresinin test yakıtlarına göre değişimi | 138 |
| Şekil 5.14. CO emisyonunun test yakıtları ve motor yüküne göre değişimi..... | 138 |
| Şekil 5.15. HC emisyonunun test yakıtları ve motor yüküne göre değişimi..... | 138 |
| Şekil 5.16. NO _x emisyonunun test yakıtları ve motor yüküne göre değişimi..... | 139 |
| Şekil 5.17. CO ₂ emisyonunun test yakıtları ve motor yüküne göre değişimi | 139 |
| Şekil 5.18. İş emisyonunun (duman koyuluğu) test yakıtları ve motor yüküne göre değişimi.. | 139 |
| Şekil 5.19. Test yakıtları için özgül yakıt tüketiminin sıkıştırma oranı ve motor yüküne göre değişimi | 147 |
| Şekil 5.20. Test yakıtları için özgül enerji tüketiminin sıkıştırma oranı ve motor yüküne göre değişimi | 148 |
| Şekil 5.21. Test yakıtları için efektif verimin sıkıştırma oranı ve motor yüküne göre değişimi | 149 |
| Şekil 5.22. Tam yükte test yakıtları için silindir basıncının sıkıştırma oranına göre değişimi .. | 150 |
| Şekil 5.23. Tam yükte test yakıtları için net ısı yayılımının sıkıştırma oranına göre değişimi .. | 151 |
| Şekil 5.24. Tam yükte test yakıtları için basınç artış oranının sıkıştırma oranına göre değişimi | 152 |
| Şekil 5.25. Tam yükte test yakıtları için tutuşma gecikmesinin sıkıştırma oranına göre değişimi | 153 |
| Şekil 5.26. Tam yükte test yakıtları için yanma süresinin sıkıştırma oranına göre değişimi | 153 |
| Şekil 5.27. Test yakıtları için CO emisyonunun sıkıştırma oranı ve motor yüküne göre değişimi | 154 |
| Şekil 5.28. Test yakıtları için HC emisyonunun sıkıştırma oranı ve motor yüküne göre değişimi | 155 |
| Şekil 5.29. Test yakıtları için NO _x emisyonunun sıkıştırma oranı ve motor yüküne göre değişimi | 156 |
| Şekil 5.30. Test yakıtları için CO ₂ emisyonunun sıkıştırma oranı ve motor yüküne göre değişimi | 157 |
| Şekil 5.31. Test yakıtları için özgül yakıt tüketiminin püskürtme avansı ve motor yüküne göre değişimi | 165 |
| Şekil 5.32. Test yakıtları için özgül enerji tüketiminin püskürtme avansı ve motor yüküne göre değişimi | 166 |

| | |
|--|-----|
| Şekil 5.33. Test yakıtları için efektif verimin püskürtme avansı ve motor yüküne göre değişimi | 167 |
| Şekil 5.34. Tam yükte test yakıtları için silindir basıncının püskürtme avansına göre değişimi | 168 |
| Şekil 5.35. Tam yükte test yakıtları için net ısı yayılımının püskürtme avansına göre değişimi | 169 |
| Şekil 5.36. Tam yükte test yakıtları için basınç artış oranının püskürtme avansına göre değişimi | 170 |
| Şekil 5.37. Tam yükte test yakıtları için tutuşma gecikmesinin püskürtme avansına göre değişimi | 171 |
| Şekil 5.38. Tam yükte test yakıtları için yanma süresinin püskürtme avansına göre değişimi.. | 171 |
| Şekil 5.39. Test yakıtları için CO emisyonunun püskürtme avansı ve motor yüküne göre değişimi | 172 |
| Şekil 5.40. Test yakıtları için HC emisyonunun püskürtme avansı ve motor yüküne göre değişimi | 173 |
| Şekil 5.41. Test yakıtları için NO _x emisyonunun püskürtme avansı ve motor yüküne göre değişimi | 174 |
| Şekil 5.42. Test yakıtları için CO ₂ emisyonunun püskürtme avansı ve motor yüküne göre değişimi | 175 |
| Şekil 5.43. 90 dakika öğütme süresinin sonunda kömür nanoparçacıklarının x 15.000 ve x 50.000 büyütme oranında elde edilen SEM görüntüsü..... | 178 |
| Şekil 5.44. 180 dakika öğütme süresinin sonunda kömür nanoparçacıklarının x 15.000 ve x 50.000 büyütme oranında elde edilen SEM görüntüsü..... | 179 |
| Şekil 5.45. 270 dakika öğütme süresinin sonunda kömür nanoparçacıklarının x 15.000 ve x 50.000 büyütme oranında elde edilen SEM görüntüsü..... | 180 |
| Şekil 5.46. 360 dakika öğütme süresinin sonunda kömür nanoparçacıklarının x 15.000 ve x 50.000 büyütme oranında elde edilen SEM görüntüsü..... | 181 |
| Şekil 5.47. Ticari olarak satılan TiO ₂ nanoparçacıklarının x 50.000 büyütme oranında elde edilen SEM görüntüsü..... | 182 |
| Şekil 5.48. Farklı öğütme süreleri sonunda kömür parçacıklarının partikül boyutu dağılımı ... | 182 |
| Şekil 5.49. Kömür nanoparçacıklarına ait EDX spektrumu..... | 183 |
| Şekil 5.50. Kömür nanoparçacıklarının FTIR spektrumu | 184 |
| Şekil 5.51. Ultrasonik karıştırma süresinin nanoyakıt karalılığına etkisi | 185 |
| Şekil 5.52. Sürfaktan türü ve miktarının nanoyakıt karalılığına etkisi..... | 186 |
| Şekil 5.53. Özgül yakıt tüketiminin kömür nanoparçacık konsantrasyonu ve motor yüküne göre değişimi | 200 |
| Şekil 5.54. Efektif verimin kömür nanoparçacık konsantrasyonu ve motor yüküne göre değişimi | 200 |
| Şekil 5.55. Tam yükte dizel yakıtı ve nanoyakıtlar için silindir basıncının krank mili açısına göre değişimi | 201 |
| Şekil 5.56. Tam yükte dizel yakıtı ve nanoyakıtlar için net ısı yayılımının krank mili açısına göre değişimi | 201 |
| Şekil 5.57. Tam yükte dizel yakıtı ve nanoyakıtlar için basınç artış oranının krank mili açısına göre değişimi | 202 |
| Şekil 5.58. Tam yükte tutuşma gecikmesi ve yanma süresinin dizel yakıtı ve nanoyakıtlara göre değişimi | 202 |
| Şekil 5.59. CO emisyonunun kömür nanoparçacık konsantrasyonu ve motor yüküne göre değişimi | 203 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 5.60. HC emisyonunun kömür nanoparçacık konsantrasyonu ve motor yüküne göre değişimi | 203 |
| Şekil 5.61. CO ₂ emisyonunun kömür nanoparçacık konsantrasyonu ve motor yüküne göre değişimi | 204 |
| Şekil 5.62. NO emisyonunun kömür nanoparçacık konsantrasyonu ve motor yüküne göre değişimi | 204 |
| Şekil 5.63. İS emisyonunun kömür nanoparçacık konsantrasyonu ve motor yüküne göre değişimi | 205 |
| Şekil 5.64. B20 ve nanoyakıtların motorun özgül yakıt tüketimine etkisi | 211 |
| Şekil 5.65. B20 ve nanoyakıtların motorun efektif verimine etkisi | 211 |
| Şekil 5.66. Tam yükte silindir basıncının B20 ve nanoyakıtlara göre değişimi | 212 |
| Şekil 5.67. Tam yükte net ısı yayılımının B20 ve nanoyakıtlara göre değişimi | 212 |
| Şekil 5.68. . Tam yükte basınç artış oranının B20 ve nanoyakıtlara göre değişimi | 213 |
| Şekil 5.69. Tam yükte tutuşma gecikmesi ve yanma süresinin yakıtlara göre değişimi | 213 |
| Şekil 5.70. B20 ve nanoyakıtların CO emisyonuna etkisi | 214 |
| Şekil 5.71. B20 ve nanoyakıtların HC emisyonuna etkisi | 214 |
| Şekil 5.72. B20 ve nanoyakıtların NO emisyonuna etkisi | 215 |
| Şekil 5.73. B20 ve nanoyakıtların CO ₂ emisyonuna etkisi | 215 |
| Şekil 5.74. B20 ve nanoyakıtların is emisyonuna etkisi | 216 |
| Şekil 5.75. B20 ve bor oksit nanoparçacıklarının motorun özgül yakıt tüketimine etkisi | 220 |
| Şekil 5.76. B20 ve bor oksit nanoparçacıklarının motorun efektif verimine etkisi | 220 |
| Şekil 5.77. Tam yükte silindir basıncının B20 ve bor oksit nanoparçacık konsantrasyonuna göre değişimi | 221 |
| Şekil 5.78. Tam yükte net ısı yayılımının B20 ve bor oksit nanoparçacık konsantrasyonuna göre değişimi | 221 |
| Şekil 5.79. Tam yükte basınç artış oranının B20 ve bor oksit nanoparçacık konsantrasyonuna göre değişimi | 222 |
| Şekil 5.80. Tam yükte tutuşma gecikmesi ve yanma süresinin B20 ve bor oksit nanoparçacık konsantrasyonuna göre değişimi | 222 |
| Şekil 5.81. B20 ve bor oksit nanoparçacıklarının CO emisyonuna etkisi | 223 |
| Şekil 5.82. B20 ve bor oksit nanoparçacıklarının HC emisyonuna etkisi | 223 |
| Şekil 5.83. B20 ve bor oksit nanoparçacıklarının NO emisyonuna etkisi | 224 |
| Şekil 5.84. B20 ve bor oksit nanoparçacıklarının is emisyonuna etkisi | 224 |
| Şekil 5.85. B20 ve bor oksit nanoparçacıklarının birim efektif güç maliyetine etkisi | 226 |
| Şekil 5.86. Bor oksit nanoparçacıklarının B20 yakıtına göre maliyet artışına etkisi | 226 |

TABLolar DİZİNİ

| | |
|---|-----|
| Tablo 3.1. Ağır dizel taşıtların kararlı çalışma şartları altında Euro standartları | 65 |
| Tablo 3.2. Ağır dizel taşıtların değişken şartlar altında çalışma testi için Euro standartları..... | 65 |
| Tablo 4.1.Kullanılan kimyasal malzemelerin teknik özellikleri | 86 |
| Tablo 4.2. GC-MS analizi için kullanılan metod..... | 90 |
| Tablo 4.3.Kanola yağı biyodizelinin yakıt özellikleri ve uluslararası biyodizel..... | 92 |
| Tablo 4.4. Toz kömür numunelerinin analiz değerleri..... | 95 |
| Tablo 4.5.TESTO-350 XL egzoz gaz analiz cihazının teknik özellikleri | 108 |
| Tablo 4.6.BOSCH BEA 060 egzoz gaz analiz cihazının teknik özellikleri..... | 108 |
| Tablo 4.7. BOSCH BEA 070 is ölçüm cihazının teknik özellikleri..... | 108 |
| Tablo 4.8. Deney motorun teknik özellikleri | 109 |
| Tablo 4.9. Tam yükte hesaplanan maksimum belirsizlikler | 113 |
| Tablo 5.1. Gliserin eterleri içeren test yakıtlarının belirlenen bazı yakıt özellikleri..... | 125 |
| Tablo 5.2. Dizel ve kömür nanoparçacıkları içeren yakıtların belirlenen yakıt özellikleri..... | 188 |
| Tablo 5.3. B20 ve kömür nanoparçacıkları içeren yakıtların belirlenen yakıt özellikleri..... | 189 |
| Tablo 5.4. B20 ve bor oksit nanoparçacıkları içeren yakıtların belirlenen yakıt özellikleri | 190 |

1. GİRİŞ

Son yıllarda küresel çapta nüfus, kentleşme ve hareketliliğin hızla artması ulaşım için enerji talebinin artmasına yol açmıştır. Dünya ulaşım sektörünün toplam enerji tüketimindeki payı %29'a yükselmiş ve bu tüketim sonucu atmosfere salınan karbondioksit (CO₂) emisyonu artarak ulaşımın toplam CO₂ emisyonundaki payı %24'e yükselmiştir (Chen vd, 2019; Corlu vd, 2020). Günümüzde küresel ulaşımın %99,8'i içten yanmalı motorlarla sağlanmaktadır ve ulaşımda kullanılan enerjinin %95'i petrol ürünlerinden karşılanmaktadır (Leach ve Miles, 2020). Ancak sınırlı petrol rezervlerine rağmen yakıt tüketiminin sürekli olarak artması, yanma sonucu oluşan zararlı egzoz gazlarının insan ve çevre sağlığını tehdit etmesi ve özellikle petrol ithalatı yapan ülkelerin yerel enerji kaynaklarını kullanma çabaları nedeniyle, temiz enerji kaynaklarının kullanımı ve yerel enerji kaynaklarının değerlendirilmesi önem kazanmıştır. Bu bağlamda çeşitli alternatif enerji kaynakları arayışları, mevcut kaynakların daha verimli kullanılmasını sağlayacak yöntemlerin ve sistemlerin geliştirilmesi ile ilgili yürütülen çalışmalar son yıllarda artmıştır.

İçten yanmalı motorlar yüksek güç/ağırlık oranları, yüksek verimleri ve çeşitli yakıtların kullanımına imkân vermeleri nedeni ile halen başta ulaşım olmak üzere çeşitli alanlarda güç kaynağı olarak kullanılan en ideal makinelerdir (Lešnik vd, 2020). Dizel motorlar ise pistonlu içten yanmalı motorlar arasında en yüksek termik verime sahip olan makinelerdir (Durgun, 2018). Bir dizel motorunun özgül yakıt tüketimi eşdeğer bir buji ateşlemeli motora göre daha düşük, döndürme momenti (tork) çıkışı ise daha yüksektir. Dizel motorlar sağlam yapıları sayesinde uzun kullanım ömrüne sahiptirler. Ayrıca dizel yakıtı yangın açısından emniyetli yakıttır. Bu teknik üstünlükleri sayesinde dizel motorlar kara, deniz ve hava taşıtları; tarım ve inşaat makineleri; elektrik ve ısı üretim sistemleri gibi çok geniş alanda temel güç kaynağı olarak kullanılmaktadır. Ancak dizel motorlarının egzozundan yayılan azot oksit (NO_x) ve partikül madde (PM) emisyonları dizel motorların en önemli yetersizliğidir. Motor, yakıt ve emisyon kontrol sistemleri teknolojisinde sağlanan gelişmeler sayesinde kirletici egzoz emisyon seviyeleri ciddi oranlarda azaltılmış, ancak motorlu taşıt sayısındaki artış nedeniyle özellikle CO₂ emisyonları açısından net bir kazancın olmadığı bilinmektedir (Reitz vd, 2020). Bu nedenle günümüzde dizel motorlarının egzoz kirleticilerinin zararlı etkilerini azaltmak

için bazı ülkelerde dizel motorlu taşıtların şehir merkezlerine girişleri yasaklanmakta ve elektrikli taşıtların kullanımı yaygınlaştırılmaktadır. Küresel çapta elektrik üretiminin sadece %10'u yenilenebilir enerji kaynaklarından sağlandığı (BP, 2018) düşünüldüğünde, alınacak bu tür önlemler sadece insan popülasyonunu yoğun olarak yaşadığı şehir merkezlerindeki hava kirliliğinin azaltılmasına katkı sağlayacak, fakat küresel çapta sera gazı salınımını azaltıcı yönde bir etkisi olmayacaktır (Reitz vd, 2020). Günümüzde kamyon, otobüs, iş makinesi, gemi, elektrik jeneratörleri gibi dizel motorlarının kullanıldığı ağır hizmet taşıtlarında mevcut alternatif motor teknolojilerinin yetersiz/verimsiz kalması nedeniyle, dizel motorlarının uzun yıllar boyunca kullanılacağı ön görülmektedir (Bello vd, 2020), hatta 2040 yılında bile otomobil (Anonymous, 2017a) ve ağır hizmet tipi taşıtlarda en yüksek payla içten yanmalı motorların kullanılacağı tahmin edilmektedir (Reitz vd, 2020). Fakat bu durumda da petrol esaslı yakıtların çevreye verdiği zararları en aza indirmek ve çevreci yakıtların kullanımını artırmak için gerekli planlamalar ve uygulamalar yapılmaktadır. Bu uygulamalardan biri petrol esaslı dizel yakıtına alternatif olarak biyodizel yakıtının kullanılmasıdır.

Yenilenebilir enerji kaynağı olan biyokütleden çeşitli yöntemler ile içten yanmalı motorlarda kullanılacak yakıtlar üretilmektedir (Kargbo ve Phan, 2021). Ancak teknik ve ekonomik açıdan bakıldığında biyokütleden üretilebilecek en iyi dizel yakıtının biyodizel olduğu görülmektedir (Mahlia vd, 2020). Biyodizel bitkisel, hayvansal veya atık yağlardan üretilen ve petrol esaslı dizel yakıtına göre çok sayıda üstünlüğü olan, kullanımı kabul görmüş önemli bir alternatif yakıttır (Behçet vd, 2015). Bu nedenle dünya çapında biyodizel üretimi sürekli olarak artmaktadır. Ayrıca ülkelerin, sera gazı salınımını azaltmak, yerel biyokütle kaynaklarını değerlendirmek ve petrol ithalatını düşürmek amacıyla biyodizel üretim miktarını arttırmaya yönelik planlamalar yapmaktadır. Bunun sonucunda ise küresel çapta biyodizel üretimi ve tüketimi daha hızlı artmaktadır (OECD/FAO, 2018a). Örneğin, 2000 yılında 534 milyon litre olan dünya biyodizel üretim miktarı 2017 yılında 36 milyar litreye ulaşmıştır (OECD/FAO, 2018b). Ancak bu miktarın, biyodizel harmanlama oranının artması sonucu 2028 yılına kadar 44 milyar litreye ulaşacağı tahmin edilmektedir (OECD, 2019). Biyodizel üretiminin sürekli olarak artması, üretim prosesinde kütlece %10 oranında yan ürün olarak elde edilen gliserin miktarının da artmasına yol açmaktadır. Gliserin birçok endüstride hammadde olarak

kullanılmasına rağmen gelecek yıllarda biyodizel üretiminde ortaya çıkacak olan gliserin miktarı, ilgili endüstrilerin gliserin talebini aşacaktır (Jiménez ve Fernandes, 2020). Bu durumda talep fazlası gliserin ilgili endüstrilerde değerlendirilemeyerek atık haline dönüşeceği ve çevresel sorunlara neden olabileceği ifade edilmektedir (da Silva vd, 2009; Cornejo vd, 2017; Monteiro vd, 2018; Mitrović vd, 2021). Bu nedenle ihtiyaç fazlası gliserinin çevresel sorunlara yol açmadan yeni ürünlere dönüştürülerek değerlendirilmesi, hem oluşabilecek çevresel risklerin önüne geçilmesi hem de biyodizel üretim maliyetinin düşürülmesi ve sürdürülebilirliği açısından gereklidir (Monteiro vd, 2018; Yang vd, 2012; Cannilla vd, 2021).

Egzoz emisyonlarının azaltılması için motor teknolojisi ve emisyon kontrol sistemlerinin yanında yakıt katkılarının kullanımı da kaçınılmaz olmuştur (Elzbieta vd, 2020). Bu yüzden içten yanmalı motorların egzoz emisyon değerlerini daha da düşürmek için araştırmacılar yakıt katkıları ile ilgili yeni çalışmalar gerçekleştirmektedir. Bu çalışmaların çok büyük bir kısmı yeni yakıt katkıları kullanarak yakıt formülasyonu (yakıt bileşiminin eklenen yakıt katkıları ile değiştirilmesi) konusunda yürütülmektedir. Son yıllarda nano teknolojinin gelişmesi ile birlikte üretimi mümkün olan metal nanoparçacıklar dizel/biyodizel yakıtının yakıt özelliklerini geliştirmek, motor performansını arttırmak ve egzoz emisyonlarını azaltmak için yakıtta çok düşük oranlarda (ppm seviyesinde) eklenmektedir. Literatürde yakıt katkısı olarak kullanılan çeşitli nanoparçacıklar farklı konsantrasyonlarda dizel, biyodizel veya bunların karışımına eklenerek yapılan deneysel çalışmalarda genel olarak yakıt özelliklerinin iyileştiği, yakıt tüketiminin düştüğü, motor performansının arttığı ve egzoz emisyonlarının azaldığı görülmüştür. Elde edilen bu olumlu sonuçlar nano yakıt katkıların sahip olduğu özgün termo-fiziksel ve kimyasal özelliklerden kaynaklandığı belirtilmiştir. Ancak metal esaslı nano yakıt katkılarının sunduğu bu avantajlara rağmen son derece önemli dezavantajları bulunmaktadır. Bu dezavantajlardan en önemlisi yakıtta eklenen metal nanoparçacıkları yanma sonunda egzoz gazları ile atmosfere atılarak ek bir kirliliğe (metal emisyonu) neden olmalarıdır. Egzozdan salınan metal nano parçacıkları toksik etkileri nedeni ile insan ve çevre sağlığı açısından son derece tehlikelidir (Sengul ve Asmatulu, 2020; Zhang vd, 2018). Bu durum metal esaslı nano yakıt katkılarının ticarileşmesinin önündeki önemli engeldir (Saxena vd, 2017; Soudagar vd, 2018). Ayrıca metal esaslı nanoparçacıklarının

yüksek üretim maliyetleri ve düşük üretim verimi yakıt fiyatlarını artırmaktadır (Gumus vd, 2016; Soudagar vd, 2018). Bu nedenlerden dolayı, insan ve çevre sağlığı açısından daha az riskli ve üretimi ekonomik olacak alternatif nanoyakıt katkılarının geliştirilmesi gerekmektedir.

Diğer yandan özellikle ülkemiz gibi enerji ithalatçısı olan ülkeler için enerji konusunda stratejik planlamalar yapmak zorunlu hale gelmiştir. Çünkü enerji maliyetlerindeki artış, enerji bölgelerindeki siyasi belirsizlikler ve çevresel riskler birlikte değerlendirildiğinde yerli ve yenilenebilir enerji kaynaklarının çeşitlendirilmesi ve toplam enerji tüketimindeki paylarının artırılması büyük önem kazanmıştır. Ülkemiz için stratejik öneme sahip bor kaynaklarının etkin biçimde değerlendirilmesi, bor ürün çeşidinin artırılması ve kullanımının yaygınlaştırılması Türkiye'nin enerji politikasının önemli bir parçası haline gelmiştir (Alodalı vd, 2020; Yenmez, 2009). Bor türevli maddeler kimya, metalurji, ilaç-kozmetik, tarım ve otomotiv gibi çok sayıda endüstride, yanı sıra bor yüksek enerji yoğunluğu nedeni ile özellikle roket yakıtlarında kullanılmaktadır. Yakıt katkısı olarak kullanılan metal esaslı nanoparçacıkların yüksek üretim maliyeti ve zorluğunun yanında, ithal edilmeleri ülkemiz için ekonomik kayıplara yol açmaktadır. Yerel bor kaynaklarından üretilebilen bor okist nanoparçacıklarının yakıt katkısı olarak değerlendirilmesi halinde söz konusu sorunlar hafifletilebilir ve bor yeni bir alanda değerlendirilerek kullanım alanının genişletilmesine katkı sağlanabilir.

Türkiye'nin biyodizel üretimi için tarım potansiyeli oldukça yüksektir (Yılmaz vd, 2021). Ayrıca büyük kömür rezervlerine sahip olan Türkiye aynı zamanda dünya bor rezervlerinin %73'üne sahiptir. Ancak Türkiye'nin dünya bor üretimindeki payı %33'tür (Barut vd, 2018). Bu nedenlerden dolayı ülkemizin sahip olduğu enerji potansiyelinin etkin bir şekilde değerlendirilmesi gerekmektedir.

Yukarıda açıklanan gereçkeler çerçevesinde tez çalışmasının belirlenen hedefleri aşağıda sıralanmıştır;

1. Biyodizel üretiminde yan ürün olarak elde edilen gliserinden dizel/biyodizel yakıtları ile harmanlanabilecek yakıt katkısının (gliserin eterleri) üretilmesi
2. Gliserin eterlerinin dizel motorlarında yakıt katkısı olarak kullanılabilirliğinin kapsamlı motor testleri ile araştırılması

3. Yerel enerji kaynaklarından, daha düşük maliyetle üretilebilen ve hidrokarbon esaslı olduğu için metal esaslı nano parçacıklara göre daha çevreci ve ekonomik olan kömür nano parçacıklarının dizel/biyodizel için yakıt katkısı olarak kullanımının araştırılması
4. Yerel ve stratejik bir madde olan bor türevli bor oksit nanoparçacıklarının nanoyakıt katkısı olarak kullanılabilirliğinin araştırılması

Tez çalışmasında biyodizel yan ürünü gliserinden sentezlenen gliserin eterlerinin, yerli kömürden elde edilen kömür nanoparçacıklarının ve ticari olarak satılan bor oksit nanoparçacıklarının yakıt katkısı olarak kullanımının araştırılacak olması tezin yaygın etkisini arttıran bir unsur olarak değerlendirilmiştir. Biyodizel yan ürünü gliserinin ve ülkemizde bol olan kömür ve bor kaynaklarının yakıt katkısı üretiminde kullanılması, bu kaynakların katma değere dönüşümüne imkan vereceği ön görülmektedir. Elde edilecek bulgular ülkemizin yerel enerji kaynaklarının etkin kullanımına katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Son olarak ülkemizin bilim ve teknoloji politikaları yerel enerji kaynaklarının daha etkili kullanılması, mevcut enerji kaynakları için yeni kullanım alanlarının oluşturması, ithal edilen ürünlerin yerli imkânlarla üretilerek cari açığın azaltılması ve ülkemizin uluslararası bilim ve teknolojiye daha üst sıralara taşınması temelinde oluşturulmuştur. Dolayısı ile tez çalışmasında belirlenen hedefler ülkemizin bilim ve teknoloji politikaları ile uyumlu olduğu açıktır.

Yerel kaynaklardan üretilebilen ve mevcut yakıt katkılarına alternatif olabilecek farklı yakıt katkı maddelerinin kullanılabilirliği araştırılan bu tez çalışmasında;

1. Biyodizel üretim prosesinde ortaya çıkan gliserinin katalitik dönüşümü ile yakıt katkısı olarak kullanılacak gliserin eterleri sentezlenmiş ve çeşitli spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonu yapılmıştır.
2. %2 ve %5 hacimsel oranında gliserin eterleri içeren dizel-biyodizel yakıt karışımlarının yakıt özellikleri, motor performansı, yanma karakteristikleri ve egzoz emisyonları üzerindeki etkileri standart motor ayarlarında yapılan testlerle incelenmiştir.
3. Standart motor testlerinde en iyi motor performansını sergileyen dizel/biyodizel/gliserin eterleri karışımı, farklı sıkıştırma oranı ve püskürtme avansında kapsamlı motor testlerine tabi tutulmuştur.

4. Yerel kömürden “*top down*” üretim yaklaşımına göre yakıt katkısı olarak kullanılabilir kömür nanoparçacıkları sentezlenmiş ve farklı tekniklerle karakterizasyonu yapılmıştır.
5. Kömür nanoparçacıkları içeren nanoyakıtın kararlılık testleri yapılmıştır. Bu testlerde ultrasonik karıştırma süresi, sürfaktan madde türü ve miktarının nanoyakıt kararlılığına etkisi incelenmiştir. Ayrıca nanoyakıtların kararlılık testleri için kullanılabilir alternatif bir yöntem geliştirilmiştir.
6. Kömür nanoparçacıklarının dizel ve dizel-biyodizel karışımının (B20) yakıt özellikleri, motor performansı, egzoz emisyonu ve yanma karakteristiklerine etkileri araştırılmıştır.
7. Bor oksit nanoparçacıklarının dizel-biyodizel karışımının yakıt özellikleri, motor performansı, egzoz emisyonu ve yanma karakteristiklerine etkisi araştırılmıştır.
8. Bor oksit nanoparçacıklarının yakıt maliyetine etkisi belirlenmiştir.

Bu çerçevede hazırlanan tez beş ana bölümden oluşmaktadır. Birinci bölüm olan giriş kısmında tezin konusu ve gerekçesi ortaya konmuştur. İkinci bölüm olan genel bilgiler kısmında biyodizel ve gliserin eterleri ile ilgili bilgiler sunulmuş, gliserin eterleri ile ilgili literatür çalışmalar irdelenmiş ve literatürde konu hakkındaki eksiklikler belirtilmiştir. Benzer şekilde bu bölümde nanoyakıt katkıları ile ilgili genel bilgiler verilerek konu ile ilgili literatürdeki çalışmalar irdelenmiştir. Üçüncü bölümde dizel motorlarında yanma ve kirletici emisyon oluşumu konusu detaylı olarak sunulmuştur. Dördüncü bölüm olan materyal ve metot kısmında yakıt katkılarının sentezi ve karakterizasyonu ile ilgili yapılan çalışmalar ve motor testleri ile ilgili detaylı bilgiler verilmiştir. Beşinci bölümde elde edilen bulgular grafiklere aktarılarak alt başlıklar halinde detaylı yorumlanmıştır. Sonuç ve öneriler kısmında ise çalışmadan elde edilen önemli sonuçlar ve bundan sonraki çalışmalarda araştırılması önerilen hususlar belirtilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER VE LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Dizel motorlarında kullanılabilir alternatif yakıtların başında biyodizel gelmektedir. Biyodizel bitkisel/hayvansal veya atık yağların kimyasal dönüşümü ile elde edilen yenilenebilir çevre dostu bir yakıttır.

2.1. Bitkisel Yağlar ve Biyodizel

Dizel motorunun patentini (Diesel, 1892) 1892 yılında alan Rudolf Christian Karl Diesel, motorunda kömür tozları-su karışımları olmak üzere çok çeşitli yakıtları kullanmayı denemiş ve 1900 yılında Paris'te düzenlenen Dünya Fuar'ında motorunu yer fıstığı yağı ile çalıştırmıştır (The Peanut Company of Australia, 2019). Ancak o yıllarda petrolün bol ve ucuz olması nedeni ile bitkisel yağların dizel motorlarında yakıt olarak kullanımı terk edilmiştir. İkinci dünya savaşı ve özellikle 1973 yılında yaşanan Arap-İsrail savaşı nedeni ile yaşanan petrol krizleri sonucu dizel motorlarında bitkisel yağların yakıt olarak kullanımı tekrar gündeme gelmiştir.

Cumhuriyetin ilk yıllarında ülkemizde bitkisel yağların yakıt olarak kullanımına ilişkin bazı düzenlemeler yapılmıştır. 1931 yılında Ankara'da düzenlenen Birinci Ziraat Kongresi'nde yerel kaynaklardan biyoyakıt elde edilmesi konusu görüşülmüştür (Hatunoğlu, 2010). 1934 yılında ise Mustafa Kemal Atatürk'ün talimatıyla yerel bitkisel yağların tarım traktörlerinde kullanılmasına ilişkin karar alınmıştır. Alınan karar doğrultusunda Atatürk Orman Çiftliği'nde kullanılan traktörler bitkisel yağlarla çalıştırılmıştır. Böylece Türkiye'de biyoyakıtların ilk kez içten yanmalı motorlarda kullanımı gerçekleşmiştir (Tunalıoğlu ve Afacan, 2007).

Bitkisel yağlar yüksek viskozite ve yüksek yoğunluk değerleri nedeni ile dizel motorlarında doğrudan yakıt olarak kullanımı, yakıt püskürtme karakteristiklerini dolayısı ile yanma, motor performansı ve egzoz emisyonlarını olumsuz yönde etkilemektedir. Ayrıca bitkisel yağların soğukta akış özelliklerinin (bulutlanma noktası, akma noktası, soğukta filtre tıkanma noktası) kötü olması yakıt hattı, filtre ve enjektörlerin tıkanmasına neden olması bitkisel yağların soğuk iklimlerde yakıt olarak kullanımını engellemektedir. Yağların yüksek viskozite ve yüksek kaynama noktası sıcaklığı nedeni ile motorun soğukta ilk hareketinin zor olması, motor yağlama yağının kirlenmesi (kartere kaçan hava-yakıt karışımındaki bitkisel yağların çoklu doymamış yağ asitlerinin polimerleşmesi

sonucu motor yağlama yağının viskozitesinin ve yoğunluğunun artması, seyreltilmesi ve jelleşmesi), piston yüzeyinde ve silindir duvarında kurum birikintileri oluşarak silindir yüzeyinin daha fazla aşınması gibi sorunlar meydana gelmektedir (Harwood, 1984).

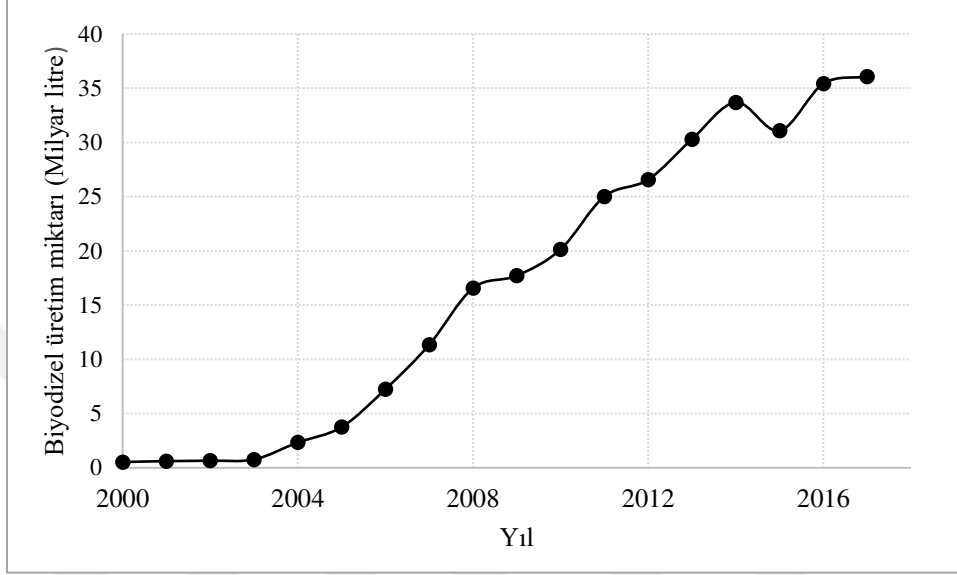
Dizel motorlarında yakıt ön ısıtması, püskürtme avansı ve basıncının değiştirilmesi gibi bazı değişiklikler yapılarak bitkisel yağların kısa vadede dizel motorlarında yakıt olarak kullanılması mümkündür. Ancak bitkisel yağların uzun vadede motorlarda herhangi bir teknik soruna neden olmadan kullanılması için yağların yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi gerekmektedir. Piroliz, mikro emülsiyon, transesterifikasyon ve seyrelme gibi yöntemler yağların yakıt özelliklerini iyileştirmek için kullanılan yöntemlerdir. Ancak uygulamada bitkisel yağların yakıt özelliklerinin iyileştirilmesi için transesterifikasyon ve seyreltme (inceltme) gibi yöntemler daha çok tercih edilmektedir. Seyretme, bitkisel yağların genelde daha düşük viskozite değerine sahip petrol esaslı dizel yakıtı veya etanol, metanol ve bütanol gibi alkoller ile belirli oranlarda karıştırılması işlemidir. Transesterifikasyon ise bitkisel yağlar bir katalizör varlığında kısa zincirli alkoller ile reaksiyona sokularak gliserin ve biyodizel (yağ asidi esterleri) elde edilmesi işlemidir (Ulusoy ve Alibaş, 2002). Bu yöntemler ile bitkisel yağların yakıt özellikleri iyileştirilerek, dizel motorlarında herhangi bir yapısal değişiklik yapılmadan yakıt olarak kullanılması sağlanmaktadır. Transesterifikasyon yöntemi ile ayrıca hayvansal ve atık yağlar da biyodizele dönüştürülerek dizel motorlarında kullanılabilir.

Bitkisel yağların transesterifikasyon (alkoliz) reaksiyonu ile biyodizel yakıtına dönüştürülmesine ilişkin ilk patent (Chavanne, 1938) 1938 yılında Brüksel Üniversitesi çalışanı olan Charles George Chavanne tarafından alınmıştır. Bu patente yağ asitlerinin gliserinden alkoliz reaksiyonu ile nasıl ayrılacağı açıklanmıştır. Biyodizelin endüstriyel üretimine yönelik ilk patent 1977 yılında Brezilyalı bilim insanı olan Expedito Parente tarafından alınmıştır (Parente, 2007). Biyodizel, ilk kez II. Dünya savaşından önce Güney Afrika'da kullanılmaya başlanmasına rağmen (Nouredini vd., 1998) teknik olarak ayçiçek yağından biyodizel üretimine 1979 yılında aynı ülkede başlanmıştır. 1983 yılında ise kaliteli biyodizel üretim prosesine ve biyodizel yakıtının motor testlerine ilişkin sonuçlar uluslararası düzeyde paylaşılmıştır. 1989 yılında ise endüstriyel ölçekte ilk biyodizel tesisi Avusturya'da kurularak faaliyete geçirilmiştir (Lin vd, 2011).

Biyodizel, fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından dizel yakıtına yakın olması ve kullanımı için dizel motorlarında herhangi bir yapısal değişikliğe ihtiyaç duyulmaması nedeni ile teknik açıdan kullanımı kabul görmüş yenilenebilir bir yakıttır. Özellikle 2000 yılından sonra biyodizel kullanımının artırılmasına yönelik izlenen politikalar biyodizel üretiminde hızlı bir artışa neden olmuştur (OECD/FAO, 2018a). Şekil 2.1’de 2000-2017 yılları aralığında küresel çapta üretilen biyodizel miktarı verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi biyodizel üretimi 2003 yılından sonra çok hızlı artarak 2017 yılında 36,1 milyar litreye ulaşmıştır (OECD/FAO, 2018b). Bu biyodizel üretiminin büyük bir kısmı dünyanın en büyük biyodizel üreticileri olan Avrupa Birliği ülkeleri, Amerika Birleşik Devleti, Brezilya, Arjantin ve Endonezya’da gerçekleşmiştir (International Energy Agency, 2019). Ancak 2017 yılından sonra biyodizel üretiminde ikinci nesil enerji kaynaklarının (atık yağlar, gıda amaçlı tüketilmeyen yağlar, tarımsal atıklar) biyoyakıt üretiminde ham madde olarak kullanımına önem verilmesi, petrol fiyatlarının düşmesi ve biyodizel hammadde fiyatlarındaki artış nedeniyle 2019 yılından sonraki üç yıllık süreçte biyodizel üretiminde bir azalmanın meydana geleceği tahmin edilmektedir (OECD-FAO, 2019). Fakat bu süreç sonunda, gelecek yıllar için yapılan biyodizel üretim planlamasında biyodizel üretimindeki artışın yeniden devam etmesi beklenmektedir (OECD-FAO, 2019). Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü’nün yaptığı tahminde 2020-2027 yılları arasında dünya biyodizel üretim miktarı yıllık 38-39 milyar litre aralığında olacağı belirtilmiştir (OECD/FAO, 2018a).

. Ülkemizde, petrol ithalatını düşürmek, yerel enerji kaynaklarının etkin kullanımını sağlamak, enerji arz güvenliğinin korunması ve enerji üretim/tüketim sürecinde çevresel etkilerin minimum düzeye indirilmesi amacıyla yenilenebilir enerji kaynakları çeşitlendirilerek toplam tüketimdeki paylarının artırılması için yasal düzenlemeler ve planlamalar yapılmaktadır. Örneğin biyoyakıt kullanımını arttırmak için 01.01.2018 tarihi itibari ile akaryakıt dağıtım şirketlerine, piyasaya sürecekleri dizel yakıtına yerel yağlı tohum bitkilerinden veya atık bitkisel yağlardan elde edilen biyodizel yakıtının % 0,5 hacimsel oranında harmanlaması zorunluluğu getirilmiştir (Resmi Gazete, 2017). Ayrıca dizel yakıtı hacimsel oranda %7 oranında biyodizel yakıtı ile harmanlanmasına izin verilmektedir ve bu harman yakıtının ürün spesifikasyonu TÜPRAŞ tarafından hazırlanmıştır (TÜPRAŞ, 2018). Bu tür uygulamalar neticesinde ülkemizde dizel yakıtı

ile harmanlanan biyodizel miktarı 2007 yılına göre 163 kat artarak 2018 yılında 108609 ton olarak gerçekleşmiş ve 2018 yılı biyodizel üretiminde 35000 ton atık bitkisel yağ kullanılmıştır (Biyodizel Sanayi Derneği, 2019).



Şekil 2.1. 2000-2017 yılları aralığında küresel çapta üretilen biyodizel miktarı (OECD/FAO, 2018b)

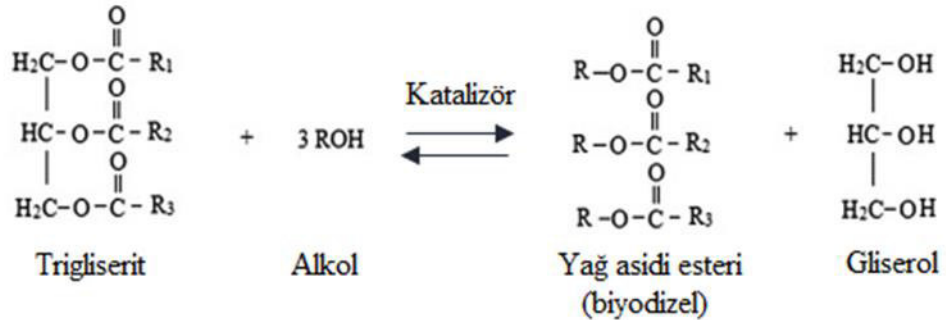
Avrupa Birliği ülkelerinde 2018 yılında ulaşımda kullanılan biyoyakıt miktarı enerji bazında ortalama %7,1 olarak gerçekleşmişken (EU Biofuels Annual, 2019), biyoyakıt kullanımı ile ilgili yapılan planlamada bu oran 2020 ve 2030 yıllında sırası ile %10 ve %14'e yükseltilmesi hedeflenmiştir (Official Journal of the European Union, 2009; Official Journal of the European Union, 2018).

Petrol esaslı dizel yakıtına iyi bir alternatif olan biyodizel önemli avantajlara sahiptir. Biyodizel çok çeşitli bitkisel ve hayvansal yağlardan veya atık yağlardan basit kimyasal yöntemlerle üretilebilen yenilenebilir bir yakıttır. Atık yağların biyodizel üretiminde kullanılması ile hem ekonomik kazanç sağlanmakta hem de atık yağların yol açacağı çevresel sorunların önüne geçilmektedir (Behçet vd, 2015) Biyodizel yakıtı kimyasal bileşiminde kütlece %10-12 oranında oksijen içermektedir. Yakıt bileşiminde bulunan oksijen yakıtın daha iyi yanmasını sağlamakta ve dizel motorları için önemli bir emisyon olan is emisyonlarını düşürmektedir. Biyodizel doğada biyolojik olarak bozunabilen ve toksik etkisi olmayan çevre dostu bir yakıttır. Herhangi bir yakıt sızıntısında çevreye vereceği zarar petrol esaslı dizel yakıtına göre çok daha azdır. Karbon

döngüsünde yer aldığı için atmosfere salınan net karbondioksit miktarında artışa neden olmaz (Gupta ve Gaur, 2019). Bunlara ek olarak biyodizel, dizel yakıtına göre hem daha temiz bir yanma sağlamakta hem de karbon monoksit, hidrokarbon ve partikül madde emisyonlarını azaltmaktadır (Behçet ve Çakmak, 2011; Behçet vd., 2015; Hasan ve Rahman, 2017; Mofijur vd, 2016). Biyodizelin bileşiminde aromatik hidrokarbon ve kükürt bulunmaması partikül madde, hidrokarbon (HC) ve kükürt dioksit (SO₂) emisyonları azaltılır (Behçet ve Çakmak, 2011; Dhamodaran vd, 2017) . Biyodizelin parlama ve kendi kendine tutuşma noktası sıcaklığı yüksektir. Bu özellikleri taşıma, depolama ve dağıtım sırasında patlama ve yangın riskini azaltır. Biyodizel mevcut dizel motor teknolojisi ve yakıt dağıtım alt yapısı ile uyumludur. Bununla birlikte ham madde kaynağına bağlı olarak biyodizelin setan sayısı dizel yakıtına göre yüksektir. Rafineri sırasında dizel yakıtının kükürt bileşimini azaltmak için uygulanan hidrodesülfirizasyon işlemi (katalitik kimyasal bir işlem) yakıt bileşimindeki kükürt ile birlikte yakıtta yağlayıcılık özelliği kazandıran oksijenli ve nitrojenli heterosiklik bileşiklerin de uzaklaştırılmasına yol açar (Barbour vd., 2000). Bu durum yakıtın yağlayıcılık özelliğinin kötüleşmesine sebep olur. Dizel yakıt sistemi için hayati öneme sahip olan yakıtın yağlayıcılık özelliği, petrol esaslı dizel yakıtına biyodizel eklenerek korunabilir (Issariyakul ve Dalai, 2014). Biyodizel yerel biyokütle kaynaklarından üretilebildiği için petrol ithalatını düşürerek enerji güvenliğinin sağlanmasına katkıda bulunur. Ancak biyodizelin sahip olduğu bu avantajlara rağmen dizel yakıtına göre bazı önemli yetersizlikleri vardır. Bu yetersizliklerden en önemlileri biyodizelin viskozitesinin dizel yakıtına göre yüksek olması, oksidasyon karalılığının düşük olması ve soğukta akış özelliklerinin kötü olmasıdır. Biyodizelin bulutlanma noktası sıcaklığı, akma noktası sıcaklığı ve soğukta filtre tıkanma noktası sıcaklığı yüksektir. Bu durum biyodizelin soğuk bölgelerde kullanımını sınırlandırmaktadır. Ayrıca biyodizel, ham madde ve motor teknolojisine bağlı olarak genelde NO_x emisyonlarını dizel yakıtına göre arttırmaktadır (Feddern vd, 2017; Hoekman ve Robbins, 2012; Lanjekar ve Deshmukh, 2016).

Yağlar uygun olmayan yakıt özellikleri nedeni ile dizel motorlarında doğrudan kullanılamamaktadır. Yağların yakıt özelliklerini iyileştirmek için transesterifikasyon reaksiyonu tercih edilen bir yöntemdir. Bir mol gliserol ve üç mol yağ asidinden oluşan bitkisel ve hayvansal yağlar, transesterifikasyon reaksiyonuna sokularak yağın (trigliserit)

bileşimindeki gliserol ve yağ asitlerinin ayrılması sağlanır (Ma ve Hanna, 1999). Diğer bir ifade ile transesterifikasyon; yağların yapısında bulunan gliseritlerin bir katalizör varlığında bir alkol ile reaksiyona girerek yağ asidi esterleri ve gliserol oluşturmasıdır. Transesterifikasyon reaksiyonunda, bitkisel ve/veya hayvansal yağların asidik veya bazik bir katalizör varlığında bir alkolle ile reaksiyona sokularak biyodizel olarak bilinen yağ asidi esterleri ve yan ürün olarak gliserin elde edilir. Transesterifikasyon reaksiyonunda yağların, yağ asidi esterlerine dönüşümü tersinir (geri dönüşümlü) olan ve üç ardışık sırada gerçekleşen reaksiyonlarla tamamlanır (Ma ve Hanna, 1999; Noureddini vd,1997; Santana vd, 2016). Şekil 2.2’de transesterifikasyon reaksiyonunun genel hali verilmiştir. Reaksiyon kinematiğine göre bir mol yağın transesterifikasyonu için stokiyoemtrik olarak üç mol alkol kullanılması gerekmektedir. Yağların transesterifikasyonunda meydana gelen ardışık reaksiyonlar Şekil 2.3’te gösterilmiştir. Bu şekilde görüldüğü gibi reaksiyonun birinci adımında trigliseritler bir mol alkol ile reaksiyona girerek bir mol digliserit ve bir mol yağ asidi esteri oluşur. Reaksiyonun ikinci basamağında digliserit bir mol alkol ile reaksiyona girerek bir mol monogliserit ve bir mol yağ asidi esteri oluşur. Reaksiyonun son basamağında ise monogliserit bir mol alkol ile reaksiyona girerek bir mol yağ asidi esteri ve bir mol gliserin oluşur.



Şekil 2.2. Trigliseritlerin transesterifikasyon reaksiyonu (Santana vd, 2016)

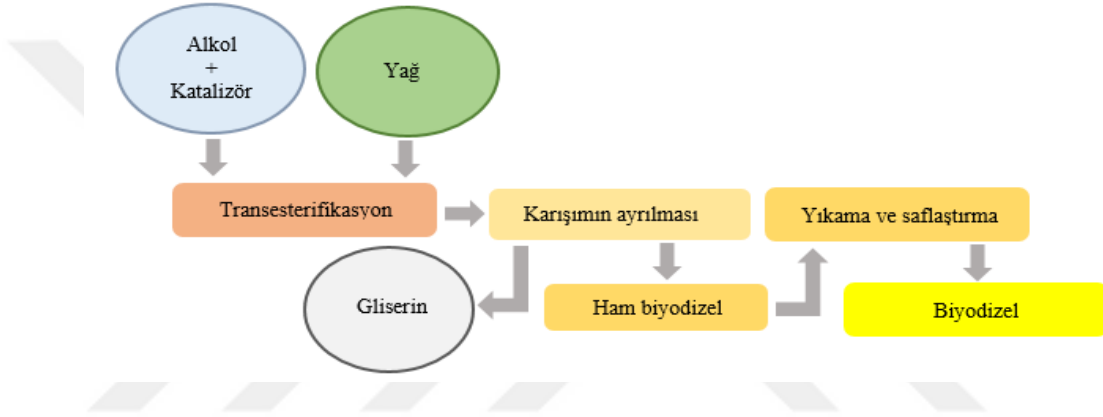


Şekil 2.3. Yağların transesterifikasyonunda meydana gelen ardışık reaksiyonlar (Noureddini ve Zhu, 1997)

Transesterifikasyon reaksiyonunda bir ve sekiz karbon atomuna sahip primer ve sekonder alifatik alkoller kullanılabilir. Ancak metanol, etanol ve propanol en çok tercih edilen alkol türleridir (Zabeti vd, 2009). Endüstriyel biyodizel üretiminde ise ucuz olması nedeni ile metanol tercih edilmektedir. Transesterifikasyon reaksiyonunun hız ve verimini artırmak için katalizör kullanılmaktadır. Transesterifikasyon reaksiyonunda daha çok sodyum hidroksit (NaOH) ve potasyum hidroksit (KOH) gibi bazik katalizörler (Liu vd, 2008) kullanılmaktadır. Ancak yağın serbest yağ asidi içeriği kütlece %0,5'den yüksek ve su miktarı 750 mg/kg'dan fazla olması halinde sabunlaşmayı engellemek ve biyodizel ürün miktarını arttırmak için iki aşamalı reaksiyon (esterifikasyon/transesterifikasyon) gerçekleştirilir (Ramadhas vd, 2005; Zhang vd, 2003; Yadav vd, 2018). Birinci aşamada (esterifikasyon reaksiyonunda), yağ asidik bir katalizör eşliğinde alkol ile reaksiyona sokularak yağın serbest yağ asidi içeriği azaltılır. Ardından bazik katalizör kullanarak transesterifikasyon reaksiyonu gerçekleştirilir (Juan vd, 2011). İki aşamalı reaksiyon ile biyodizel üretiminde esterifikasyon aşamasında sülfürik asit (H₂SO₄) ve hidroklorik asit (HCl) gibi asidik katalizörler yaygın olarak kullanılan katalizörleridir (Juan vd, 2011; Ma ve Hanna, 1999; Zabeti vd, 2009). Bununla birlikte yağların transesterifikasyonunda biyolojik katalizör olarak enzimler de kullanılabilir (Ma ve Hanna, 1999), ancak enzimler pahalı olduğu için ticari biyodizel üretiminde kullanılmazlar. Yağların katalizör kullanılmadan süper kritik yöntemi ile (yüksek sıcaklık ve basınç etkisinde) biyodizele dönüştürülmesi mümkündür ancak bu yöntemle biyodizel üretim maliyetli artmaktadır (Warabi vd, 2004). Biyodizel üretiminde kullanılan katalizörler ayrıca homojen ve heterojen katalizör olarak da sınıflandırılmaktadır. Heterojen katalizörler katı formda olduklarından reaksiyon sonunda ürünlerden basit filtreleme yöntemi ile ayrılarak tekrardan biyodizel üretiminde kullanılabilir. Ayrıca ürünlerin saflaştırılması daha ekonomik yöntemlerle yapılabilen ve ortaya çıkan atık su miktarı azalmaktadır. Homojen katalizörler ise ucuz ve aktiviteleri yüksek olmasına rağmen reaksiyon ürünleri ile aynı fazda (sıvı) bulduklarından katalizörün ürünlerden ayrılması zordur. Bu nedenle homojen katalizörler, saflaştırma işleminin karmaşık ve maliyetli olmasına neden olur (Lee vd, 2010). Homojen katalizörlerin reaksiyon sonunda geri kazanılamaması ve ürünlerin saflaştırmasını zorlaştırması nedeni ile son yıllarda biyodizel üretiminde heterojen katalizörlerin kullanımı önem kazanmıştır. Heterojen katalizör olarak çinko

oksit, titanyum dioksit, magnezyum oksit ve alüminyum oksit gibi metal esaslı katı katalizörler kullanılmaktadır (Di Serio vd, 2008).

Transesterifikasyon reaksiyonuna, dolayısı ile elde edilecek biyodizelin yakıt özellikleri kullanılan yağın hammaddesine, yağın serbest yağ asidi ve su içeriği, alkol tipi ve alkol/yağ molar oranı, katalizör tipi ve miktarı ile reaksiyon sıcaklığı/süresi/karışım hızı gibi çok sayıda faktöre bağlıdır (Bilgin vd , 2015; Gülüm vd, 2015). Şekil 2.4'te biyodizel üretim aşamaları şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.4. Biyodizel üretim aşamaları

Transesterifikasyon reaksiyonunda görüldüğü üzere her üç mol yağ asidi esteri için bir mol gliserin yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır. Ortaya çıkan ve %80-88 saflığa sahip (Pramanik ve Tripathi, 2005) olan gliserin toplam ester ürünün kütlece %10'u kadardır (Spooner-Wyman vd, 2003; Karinen ve Krause, 2006; Vlad vd, 2012). Yaklaşık olarak her 100 litre biyodizel üretiminde 10 litre gliserin elde edilmektedir ve içerisinde yağ, yağ esterleri, katalizör, alkol ve su gibi maddeler bulunduğundan elde edilen gliserin ham gliserindir (Singhabhandhu ve Tezuka, 2010) ve endüstriyel uygulamalarda kullanılması için en az %98 saflıkta olması gerekmektedir (Kenkel ve Holcomb, 2008; Rahmat vd, 2010). Saf haldeki gliserin; renksiz, kokusuz, su içinde tamamen çözünebilen, toksik olmayan viskoz bir maddedir. Gliserol olarak da adlandırılan gliserin gıda, kozmetik, medikal, yapı kimyasalları, kâğıt, deri, patlayıcı madde üretimi gibi birçok endüstride ham madde olarak kullanılmaktadır.

2.2. Gliserin Eterleri

Biyodizel üretiminden kaynaklanan ihtiyaç fazlası gliserinin yeni kullanım alanlarında değerlendirmek üzere ihtiyaç fazlası gliserinden değerli kimyasalların üretimi, sentez gazı üretimi ve kimyasal dönüşümlerle oksijenli yakıt katkısı üretimi mümkündür. Gliserinin asetik asit ile esterleşmesi sonucu elde edilen triasetin, gliserinin aseton ile reaksiyona girmesi sonucu oluşan solketal ve gliserinin eterleşme reaksiyonu ile elde edilen gliserin eterleri oksijenli yakıt katkısı olarak kullanılabilir (Rahmat vd, 2010). Ancak yakıt özellikleri, kolay ve ekonomik üretim süreci açısından gliserinin eterifikasyonu ile elde edilen gliserin eterleri diğer gliserin esaslı yakıt katkılarına göre daha avantajlıdır (Jaecker-Voirol vd, 2008). Bu nedenle gliserinin eterifikasyonu ile yakıt katkısı üretimi konusu son yıllarda bilim insanlarının ilgisini çekmiştir (Klepářová vd, 2003; Frusteri vd, 2009). Gliserinin eterifikasyonu ile hem benzin hem de dizel yakıtı için oksijenli yakıt katkısı üretilebilmektedir (Karinen ve Krause, 2006; Bozkurt vd, 2019).

Gliserin uygun olmayan yakıt özellikleri (yüksek viskozite ve yoğunluk, yüksek kaynama noktası sıcaklığı, dizel yakıtı ile karışmaması, düşük ısı değeri), yüksek sıcaklıklarda polimerleşerek yakıt hattını tıka riski, yüksek sıcaklıklarda kısmi oksidasyon sonucu zehirli *akrolein* emisyonu oluşumu ve düşük oksitlenme direnci gibi nedenlerle (Bohon vd, 2011; Queirós vd, 2013) dizel motorlarında doğrudan yakıt olarak kullanımı teknik açıdan mümkün değildir. Ancak gliserinin eterifikasyonu ile elde edilecek oksijenli ve yenilenebilir yakıt/yakıt katkısının dizel motorlarında kullanılması mümkündür (Beatrice vd, 2014). Ayrıca oksijenli bir yakıt olan gliserin eterleri MTBE (metil tersiyer bütül eter), ETBE (etil tersiyer bütül eter) veya TAME (tersiyer amil metil eter) gibi benzine eklenen oksijenli bileşiklere alternatif olabileceği ifade edilmektedir (Behr vd, 2008; Bozkurt vd, 2019; Çakmak ve Özcan, 2018).

2.3. Gliserin Eterlerinin Eterifikasyonu

Gliserinin, tert bütül alkol, etanol, metanol ve bütanol gibi alkoller veya izobüten (alken sınıfından C_4H_8 formüllü doymamış bir hidrokarbon) ve 2-metil-2-büten (C_5H_{10} moleküler formülüne sahip bir alken hidrokarbon) gibi alkenlerle (İkizer, 2014) eterifikasyon reaksiyonuna sokularak hem benzin için yüksek oktan sayılı (Bozkurt vd, 2019; Karinen ve Krause, 2006) hem de dizel yakıtı için yüksek setan sayına sahip oksijenli yakıt katkıları üretilebilmektedir (Kesling vd, 1994). Gliserinin

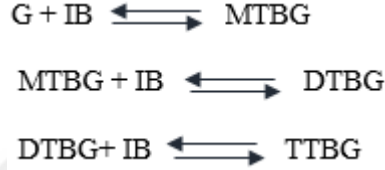
eterifikasyonunda birbirinin izomeri olan iki adet mono-eter, birbirinin izomeri olan iki adet di-eter ve bir tri- eter olmak üzere beş eter meydana gelir (Ozbay vd, 2010; Vlad ve Bildea, 2012). Gliserin di- ve tri- eterlerinin dizel-biyodizel yakıtı ile iyi karışması (Frusteri vd, 2012), motor performansını iyileştirmesi (Melero vd, 2010), hidrokarbon, karbon monoksit, partikül madde ve aldehit emisyonlarını azaltması gibi önemli etkileri vardır (Kesling vd, 1994). Bu nedenle dizel yakıtta eklenebilecek oksijenli yakıtlar arasında gliserin eterlerinin yüksek potansiyele sahip olduğu ifade edilmektedir (Frusteri vd, 2009; Klepáčová vd, 2005; Klepáčová vd, 2003). Gliserin eterlerinin biyodizelin soğukta akış özelliklerini geliştirmesi ve viskozitesini düşürmesi nedeniyle biyodizel yakıtı için daha uygun bir yakıt katkısı olduğu düşünülmektedir (Noureddini vd, 1998). Gliserin eterleri biyokütleden üretildiği için kullanılan yenilenebilir yakıt miktarının artmasına imkân sağlayarak ülkelerin belirlediği biyoyakıt kullanım hedefine ulaşmada etkili olacağı ve aynı zamanda sürdürülebilir ve ekonomik biyodizel üretimine de katkı sağlayacağı açıktır.

Mono-eterler yapılarındaki hidroksil grupları sayesinde su gibi polar çözücülerdeki çözünürlükleri yüksek ancak dizel ve benzin gibi polar olmayan ortamlardaki çözünürlükleri ise çok düşüktür. Yüksek eter olarak adlandırılan di-eterler ve tri-eterin ise setan sayısı ve dizel yakıtı gibi polar olmayan ortamdaki çözünürlükleri yüksektir (Klepáčová vd, 2003; Klepáčová vd, 2005) ve bu nedenle dizel/biyodizel için yakıt katkısı olarak kullanılmaları daha avantajlıdır. Gliserinin eterifikasyon reaksiyonu sonunda elde edilen ürün bu beş gliserin eterinin karışımıdır. Ancak gliserin eterlerinin birbirine çok yakın fiziksel özelliklere (yoğunluk ve kaynama noktası sıcaklığı) sahip olması nedeniyle her bir eterin bu karışımdan ayrılması güç ve maliyetlidir (Dominguez vd, 2019). Bu nedenle uygulamada kolaylık sağlanması açısından bu eterlerin karışımı yakıt katkısı olarak kullanılır. Ancak yüksek eterlerin mono- eterlere göre yakıt katkısı olarak daha avantajlı olmaları nedeni ile gliserinin eterifikasyonu, di-eterler ve tri-eter oluşumunun maksimum olacağı reaksiyon şartlarında gerçekleştirilir (Zhou vd, 2014).

2.4. Gliserinin Eterifikasyon Kinematığı

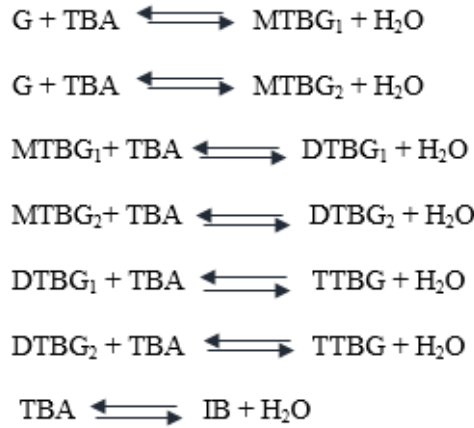
Gliserinin (G) izobüten (IB) veya tert-bütül alkol (TBA) ile eterifikasyonu üç ardışık tersinir reaksiyon ile gerçekleşir. Şekil 2.5'te gliserinin izobüten ile eterifikasyon reaksiyonu gösterilmiştir. Reaksiyonun birinci aşamasında gliserinin mono-tert bütül

eterleri, ikinci aşamasında di-tert bütül eterleri ve son aşamasında ise tri-tert bütül eteri oluşur. Yan reaksiyon olarak izobütenin dimerizasyonu ile di-izobüten oluşumu meydana gelir. Yüksek reaksiyon sıcaklığı gliserinin eterleşme reaksiyonunu girenler yönüne kaydırarak yüksek eter oluşumunu azaltır (Klepáčová vd, 2005) ve izobütenin C₈, C₁₂ ve C₁₆ hidrokarbonlarına oligomerleşme reaksiyonunu hızlandırır (Karinen ve Krause, 2006).

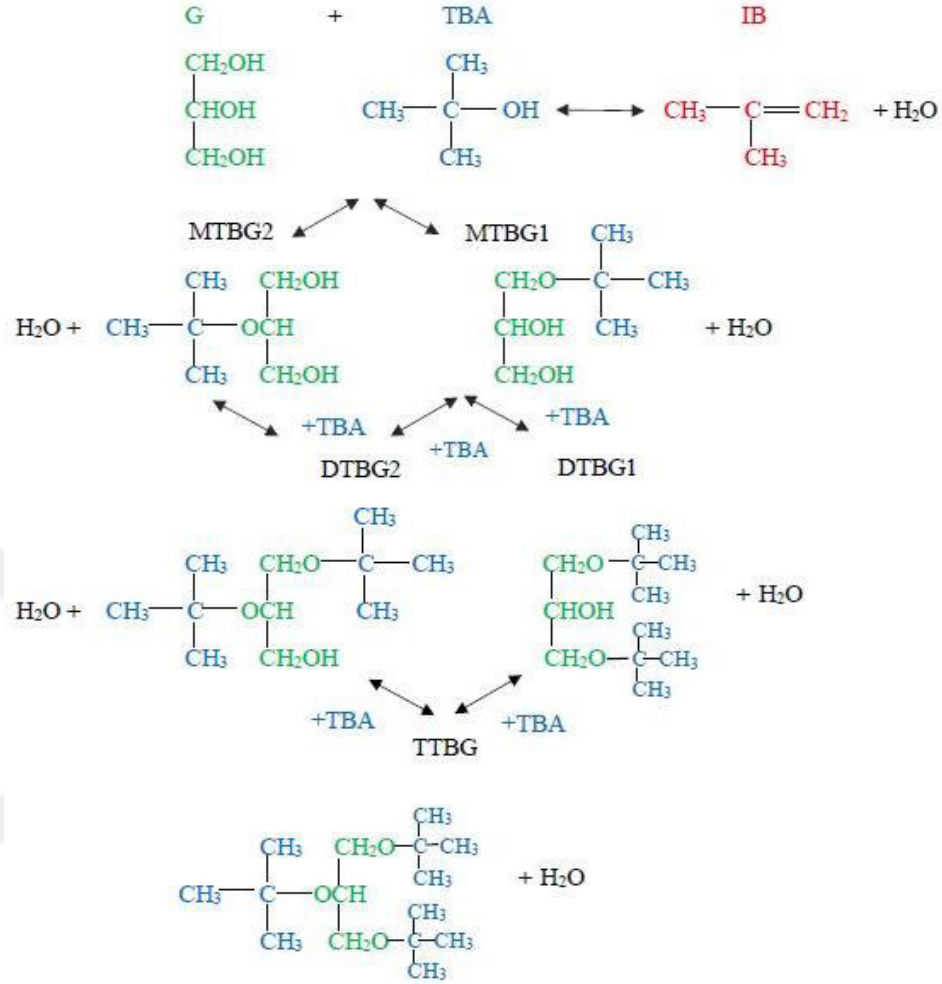


Şekil 2.5. Gliserinin izobüten ile eterifikasyon reaksiyonu (Klepáčová vd, 2005)

Şekil 2.6’da gliserinin tert-bütül alkol ile gerçekleşen eterifikasyon reaksiyonundaki aşamalar görülmektedir. Reaksiyonun her aşamasında bir mol gliserin eterleri oluşurken aynı zamanda bir mol su oluşmaktadır. Yan reaksiyon olarak tert-bütül alkolün dehidrasyonu ile su ve izobüten oluşur. Oluşan izobüten, Şekil 2.5’te gösterildiği gibi gliserin ile tekrar reaksiyona girerek gliserin eterlerinin oluşmasını sağlar (Özbay, 2008). Gliserinin tert-bütül alkol ile eterifikasyon reaksiyonu ve tert-bütül alkolün dehidrasyon reaksiyonu açık formda Şekil 2.7’de verilmiştir.



Şekil 2.6. Gliserinin tert-bütül alkol ile gerçekleşen eterifikasyon reaksiyonu aşamaları ve tert bütül alkolün dehidrasyonu (Kiatkittipong vd, 2011)



Şekil 2.7. Gliserinin tert-bütül alkol ile eterifikasyon reaksiyonu ve tert-bütül alkolün dehidrasyon reaksiyonu (Dominguez vd, 2019; Pico vd, 2012)

Gliserinin tert-bütül alkol ile eterifikasyonunda, reaksiyonun her aşamasında oluşan su ve aynı zamanda tert-bütül alkolün dehidrasyonu ile oluşan su katalizörün aktivitesini azaltarak hem yüksek eter seçiciliğini hem de gliserin dönüşümünü azaltır (Chang ve Chen, 2011; Izquierdo vd, 2017; Klepáčová vd, 2005; Ozbay vd, 2010; Ozbay vd, 2013). Bu durum tert-bütül alkolün gliserinin eterifikasyonunda oluşturduğu en önemli dezavantajdır. Ancak tert-bütül alkolün izobütene göre önemli üstünlükleri de vardır. Tert-bütül alkol propilen oksit üretiminde yan ürün olarak ortaya çıkmaktadır (Cannilla vd, 2015) ve bu nedenle izobütene göre daha ekonomiktir. Tert-bütül alkol reaksiyon ortamında sıvı fazda olduğundan gliserinle tek faz oluşturur ve kütle transfer etkilerini azaltır (Estevez vd, 2016). Tert-bütül alkolün oda sıcaklığının altında katı formda olması ve 82,5 °C’ de kaynaması nedeniyle taşıma ve depolama işlemleri izobütene göre daha

kolay ve güvenlidir. Gliserinin eterifikasyonunda kullanılacak olan izobüten yüksek saflıkta olması gerekmektedir ve bu durum petrol esaslı bir madde olmasına rağmen izobütenin üretim maliyetini arttırmaktadır (Cannilla vd, 2015). Normal şartlarda gaz fazında olan izobüten taşıma ve depolama açısından tert-bütil alkole göre büyük riskler barındırmaktadır. Gliserinin eterifikasyon reaksiyonu sırasında izobütenin reaksiyon ortamında sıvı fazda tutulması için reaksiyon ortamının 14 bar basınca kadar basınçlandırılması gerekmektedir (Pico vd, 2013; Vlad ve Bildea, 2012). Bu durum üretim sürecinin karmaşık, maliyetli ve riskli olmasına neden olur (Chang ve Chen, 2011). Ayrıca izobütenin gliserin ile karışmaması nedeni ile reaksiyon ortamında bazı çözücü maddelerin kullanılması kaçınılmazdır (Klepáčová vd, 2007; Frusteri vd, 2012). Tert-bütil alkol kullanılması durumunda ise reaksiyon atmosferik basınçta ve herhangi bir çözücü madde kullanılmadan gerçekleştirilebilir (Ozbay vd, 2011). İzobütenin oligomerleşme reaksiyonları katalizörün aktivitesini ve dolayısı ile yüksek eter seçiciliğini olumsuz etkiler (Frusteri vd, 2012; Klepáčová vd, 2005). Ancak izobüten, tert-bütil alkole göre daha yüksek gliserin dönüşümü ve yüksek eter seçiciliğine sahiptir (Estevez vd, 2016; Cannilla vd, 2014).

Gliserinin eterifikasyonu kesikli veya sürekli akışlı sistemlerde gerçekleştirilebilir (Ozbay vd, 2011). Sürekli akışlı sistemde daha yüksek eter seçiciliği elde edilirken kesikli sistemlerde daha yüksek gliserin dönüşümü elde edilir. Sürekli akışlı sistemlerde daha fazla yüksek eter seçiciliği için reaksiyon ortamındaki suyun uzaklaştırılması ve reaksiyonun daha uzun alıkonma sürelerinde gerçekleştirilmesi gerekmektedir (Özbay, 2013; Ozbay vd, 2011).

Gliserinin izobüten veya tert-bütanol ile eterifikasyonunda homojen veya heterojen katalizörler kullanılabilir. Heterojen katalizörlerin reaksiyon sonunda basit filtreleme yöntemi ile geri kazanılarak aktivitelerinde önemli bir azalma olmadan tekrar kullanılma imkânları olduğundan (Izquierdo vd, 2017; Dominguez vd, 2019) gliserinin eterifikasyon reaksiyonunda daha çok tercih edilirler. Ancak etkinlikleri homojen katalizörlere göre daha azdır. Ayrıca homojen katalizörlere göre, heterojen katalizörler daha yüksek reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi gerektirirler. Termal kararlılıklarının düşük olması, yüksek fiyatları, polar ortamlarda çözünmeleri heterojen katalizörlerin diğer dezavantajlarıdır (Ayoub vd, 2012). Gliserinin eterifikasyon reaksiyonunda katalizörün

asiditesi, katalizörün aktivite ve seçiciliğini en çok etkileyen parametre olduğundan (Estevez vd, 2016) reaksiyonda kuvvetli asidik karakterde katalizörler yaygın olarak kullanılır (Miranda vd, 2018). Bunun yanında katalizörün yüzey alanı, gözenek çapı, termal kararlılığı gibi özellikler de katalizörün etkinliğini doğrudan etkileyen parametrelerdir (Frusteri vd, 2012). Literatürdeki çalışmalarda gliserinin eterifikasyonunda genellikle yüksek asiditeleri ve yapısal özellikleri (Pico vd, 2013; Pico vd, 2012) nedeni ile Amberlit-15, Amberlit-16, Amberlit-35, Amberlit-36 gibi reçine esaslı, ticari, heterojen iyon değiştirici katalizörler kullanılmıştır (Estevez vd, 2016; Izquierdo vd., 2017; Klepáčová vd, 2005; Nanda vd, 2014; Nouredini vd, 1998; Pinto vd, 2016; Viswanadham ve Saxena, 2013).

Gliserinin eterifikasyon reaksiyonunda, alkol veya izobüten/gliserin molar oranı, katalizör tipi ve miktarı, reaksiyon sıcaklığı ve basıncı, reaksiyon süresi, karıştırma hızı gibi parametreler reaksiyon kinematığını (reaktanların ürünlere dönüşümünü ve ürün seçiciliğini) doğrudan etkilemektedir (Kiatkittipong vd, 2011; Katarína Klepáčová vd., 2005; Ozbay vd, 2013; Pico vd, 2012). Bu nedenle literatürde gliserin eterlerinin sentezine yönelik çalışmalarda optimum reaksiyon şartları (en yüksek gliserin dönüşümü ve yüksek eter seçiciliğinin elde edildiği reaksiyon parametreleri) araştırılmıştır.

2.5. Gliserin Eterleri ile İlgili Literatürdeki Çalışmaların İncelenmesi

Gliserinin tert-bütül alkol ve izobüten ile eterifikasyon reaksiyonunda kuvvetli asidik iyon değiştirici katalizörler (A-15 ve A-35) ve büyük gözenekli H-Y zeolitleri ile H-Beta katalizörlerin ürün dönüşümü ve eter seçiciliğine etkileri Klepáčová vd (2005) tarafından incelenmiştir. Gliserinin izobüten ile reaksiyonunda kuru formdaki A-15 ve A-35, H-Y zeolitleri ve H-Beta katalizörüne göre daha etkili olduğu, ancak tert-bütanol kullanılması halinde, tert-bütanolün dehidrasyonu ile oluşan suyun katalizörü deaktifte ederek ürün dönüşümünü azalttığı görülmüştür. Zeolitlerin gözenek çapının eterifikasyon reaksiyon içi yetersiz kalması, bu katalizörlerin gliserinin eterifikasyonu için uygun katalizör olmadığını göstermiştir. En iyi sonuçlar gliserinin izobüten ile reaksiyonunda katalizör olarak kuvvetli asidik iyon değiştirici katalizörlerin kullanılması durumunda elde edilmiştir. Bu şartlarda %100 gliserin dönüşümü ve %92'den fazla yüksek eter (di- eterler ve tri- eter) seçiciliğine ulaşılmıştır.

Gliserinin izobüten ile sıvı fazda eterifikasyon reaksiyonunda katalizör tipinin etkinliğini incelemek üzere silika destekli Hyflon® katalizörü ve referans katalizör olarak A-15 seçilen bir çalışmada, 50-70°C reaksiyon sıcaklığı aralığında yapılan deneylerde silika destekli Hyflon® katalizörü referans katalizöre göre daha fazla yüksek eter seçiciliğine sahip olduğu, aynı zamanda dayanıklı yapısı ve yüksek aktivitesi nedeniyle tekrar reaksiyonda kullanılabilceği görülmüştür. Dizel yakıtına alternatif olan yüksek eterler için en yüksek seçicilik izobüten/gliserin molar oranının üçten fazla olduğu ve reaksiyon süresinin altı saatten daha az olduğu şartlarda elde edilmiştir (Frusteri vd, 2012).

Gliserinin di-eterleri ve tri-eteri dizel yakıtı içindeki çözünürlükleri yüksek olduğundan hedef ürünler bu eterlerdir ve be nedenle yüksek eter değerli eter olarak da adlandırılırlar. Ancak gliserinin tert-bütanol ile eterifikasyon reaksiyonunda oluşan su yüksek eterlerin oluşumunu yavaşlatmaktadır. Bu sorunun çözümü olarak reaksiyon ortamına çözücü madde (solvent) eklenerek yüksek eter miktarı artırılır. Bu kapsamda yapılan bir çalışmada reaksiyon ortamına eklenen dibütil eter yüksek eter seçiciliğini arttırmış ve eklenen dibütil eter miktarına bağlı olarak yüksek eter miktarının da orantılı olarak arttığı belirlenmiştir. Katalizör olarak A-15 kullanılan çalışmada stokiyometrik orandan (1:3) daha fazla tert-bütanol kullanılması çok büyük bir avantaj sunmadığı, en yüksek gliserin dönüşümü ve yüksek eter seçiciliği 70 °C reaksiyon sıcaklığında, %20 katalizör miktarı, stokiyometrik tert-bütanol oranında ve 1:2 dibütil eter: tert-bütanol molar oranında elde edilmiştir (Dominguez vd, 2019).

Gliserinin tert-bütanol ile eterifikasyon reaksiyonu sonunda ürünler (mono-ve di-eterler ile tri-eter) yanında reaksiyonda ürüne dönüşemeyen gliserol, tert-bütanol ve ayrıca tert-bütanolün dehidrasyonu ve reaksiyon sırasında oluşan su bulunur. Reaksiyon sonundaki karışımda her bir maddenin kaynama noktası farklı olduğundan, hedef ürünleri karışımdan ayırmak için destilasyon işlemi uygulanır. Ancak tert-bütanol ve su molekülleri azetropik karışım oluşturur ve bu karışımdaki bileşenleri basit destilasyon işlemi ile ayırmak zordur. Bu durumda 1,4 butanediol gibi çözücü madde karışıma eklenerek destilasyon işlemi yapılır. Gliserinin di-eterleri ve tri-eteri yakın kaynama noktası sıcaklıkları nedeni ile aynı destilasyon kolonunda yoğunlaştırılır. Ürüne dönüşemeyen gliserin ve mono- eterler destilasyon kabında toplanır (Vlad ve Bildea, 2012).

IUPAC sisteminde adı 1, 2, 3-propanetriol olan gliserin, her biri farklı bir karbon atomuna bağlı üç hidroksil (OH) grubu içeren bir alkoldür. Gliserinin başka bir alkol ile eterleşme reaksiyonunda asidik katalizör kullanılır. Sülfürik asit (H_2SO_4) kuvvetli bir asidik katalizör olmasına rağmen homojen katalizör olması ve korozif etkisi nedeni ile eterifikasyon reaksiyonunda tercih edilmez. Bu katalizörün yerine katı formda heterojen asidik karakterde iyon değiştirici reçineler kullanılabilir ancak bu katalizörlerin en büyük yetersizliği termal kararlılıklarının düşük olmasıdır (yüksek sıcaklıklarda deaktive olmaları) (Klepáčová vd, 2005). Ancak katı formda asidik karakterde katalizör olan zeolitler tüm bu yetersizliklerin üstesinden gelebilir. Zeolitlerin hem termal hem de mekanik dayanımlarının yüksek olması gliserinin eterifikasyonu için uygun katalizörler olduğunu göstermektedir (Nandiwale vd, 2014).

Zeolitlerin gliserinin tert-bütanol ile sıvı fazdaki eterifikasyon kinematiğine etkisi incelendiğinde, ürün dönüşümü ve seçiciliğinde sadece katalizörün bronsted asit sitelerinin etkili olmadığı aynı zamanda katalizörün gözenek geometrisinin de etkili olduğu görülmüştür. İlgili çalışmada FAU, MOR, *BEA ve MF gibi zeolitler ve A-15, silika, alüminyum ve alüminyum silika gibi heterojen katalizörler kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre zeolitler di-eter oluşumunu makro gözenekli asidik katalizörlere göre düşürmüştür (Miranda vd, 2018).

Kesikli sistemde ilk kez gliserinin bütanol ile eterifikasyonu incelenen bir çalışmada; H-Beta zeolit, ZSM-5 ve K10 gibi katı katalizörler kullanarak reaksiyon parametrelerinin gliserin dönüşümüne ve mono-eter seçiciliğine etkisi kapsamlı olarak araştırılmıştır. Kullanılan katalizörler arasında H-Beta zeoliti, %55 gliserin dönüşümü ve %98 mono-eter seçiciliği ile en uygun katalizör olduğu belirlenmiştir. Ayrıca H-Beta zeolitinin art arda dört kez kullanımı sonunda bile halen aktivitesini koruduğu ve yapısal sağlamlığının yerinde olduğu görülmüştür (Nandiwale vd, 2014).

Yüksek basınç sabit yatak reaktörde gliserinin etanol ile eterifikasyonu optimize edilen çalışmada, reaksiyon sıcaklığı ($180-250^{\circ}C$), katalizör miktarı (0-80 g A-15), etanol: gliserin molar oranı (4:1-20:1) gibi reaksiyon parametrelerinin gliserin dönüşümü ve yüksek eter seçiciliğine etkisi deneysel ve istatistiksel yöntemler ile teorik olarak incelenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı ve katalizör miktarının gliserin dönüşümü ve eter

seçiciliğine etkisi büyük olmasına rağmen etanol/gliserin molar oranının daha az etkili olduğu belirlenmiştir. %56 oranında gerçekleşen maksimum eter miktarı, 238 °C reaksiyon sıcaklığında, 16:1 etanol: gliserin molar oranında ve 0,61 g katalizör miktarında elde edilmiştir (Lemos vd, 2018).

Reaksiyon parametreleri arasında katalizör tipinin etkisi diğer reaksiyon parametrelerine göre daha yüksek olduğu yukarıdaki literatür özetinde ifade edilemeye çalışılmıştır. Bu nedenle güncel literatürde gliserinin eterifikasyonunda gliserin dönüşümünü ve yüksek eter seçiciliği artırmak için farklı tip ve karakterde katalizörler geliştirmek ve bu katalizörleri test etmeye yönelik yapılan çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Zhou vd, 2014; Srinivas vd, 2016; Bozkurt vd, 2019a; Bozkurt vd, 2019b; Da Silva vd, 2019; Frusteri vd, 2016; Goncalves vd., 2017; Lee vd, 2018; Miranda vd, 2018; Pečar ve Goršek, 2019; Veiga vd, 2017; Zaccheria vd, 2019).

Literatürdeki çalışmalarda gliserin tert-bütül eterleri dizel, biyodizel ve benzin için potansiyel bir yakıt/yakıt katkısı olduğu belirtilmiştir. Mevcut literatürde gliserinin eterifikasyon kinematiğine yönelik çok sayıda çalışma olmasına rağmen gliserin eterlerinin motor performans ve emisyonlarına etkilerini inceleyen çalışmalar oldukça sınırlıdır. Bu konudaki mevcut çalışmalar aşağıdaki paragraflarda özetlenmiştir.

Gliserin eterlerinin kolza yağı biyodizeli ile harmanlanarak yapılan motor testlerinde gliserin eterleri biyodizel yakıtına göre motor momentini %6 oranında düşürdüğü ancak egzoz emisyonları açısından önemli bir farkın olmadığı belirtilmiştir. Dolayısı ile gliserin eterlerinin motor testleri açısından herhangi bir teknik dezavantaja yol açmadığı ancak gliserin eterlerinin yakıt katkısı olarak kullanmasını belirleyici faktörün ekonomik kriterin olduğu belirtilmiştir. Gliserin eterleri CO₂ emisyonlarını azaltmada etkili olabileceği ve Avrupa Birliği normlarında biyoyakıt kategorisinde değerlendirilebileceği ifade edilmiştir (Jaeger-Voirol vd, 2008).

Gliserin eterlerinin %10 oranında dizel yakıtı ile harmanlanması durumunda diğer egzoz emisyonlarında önemli bir değişim olmadan PM emisyonlarının ciddi oranda düşürülebileceği görülmüştür. Bu durum yüksek EGR oranlarının seçilmesine ve böylece PM ve NO_x emisyonlarının eşzamanlı olarak daha fazla azaltılabileceği belirlenmiştir.

Gliserin eterlerinin düşük ısıl değerine rağmen yapılarındaki oksijen sayesinde yanma verimi artarak özgül yakıt tüketimindeki artış hızı yavaşlamıştır (Frusteri vd, 2013).

Gliserin eterlerinin HC, karbon monoksit (CO) ve NO_x gibi düzenli egzoz emisyonları ve yanma karakteristikleri üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı ve gliserin eterlerinin is emisyonlarını azaltmada etkili olduğu belirtilmiştir. Gliserin eterleri-dizel karışımlarının yaşam döngüsü değerlendirmesi yapıldığında, gliserin eterleri içeren yakıt karışımlarının çevresel etkilerinin petrol esaslı dizel yakıtına göre daha düşük olduğu görülmüştür (Beatrice vd, 2013).

Beatrice vd (2015) gerçekleştirdikleri deneysel çalışmada %20 oranında gliserin eterleri içeren dizel-gliserin eterleri yakıt karışımını optik bir dizel motorda test etmişlerdir. Gliserin eterlerinin düşük kaynama sıcaklıkları nedeni ile gliserin eterleri içeren yakıtın kullanımında yakıt jetinin daha hızlı buharlaştığı ve yanma durumunda alev parlaklığının azaldığı görülmüştür. Ayrıca gliserin eterlerinin dizel yakıtına göre yüksek yoğunluk ve viskozitesi nedeniyle yakıt ortalama damlacık çapının arttığı belirlenmiştir. Bu durumda ana püskürtme fazında yakıt demetinin koni açısı küçülerek yakıt jetinin yanma odasındaki nüfuz derinliğinin arttığı tespit edilmiştir. Ancak pilot püskürtme durumunda dizel yakıt jeti ile gliserin eterleri içeren yakıt karışımının yakıt jeti aynı nüfuz derinliğine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada ayrıca, gliserin eterlerinin is oluşumunu azalttığı optik motor testleri ile de kanıtlanmıştır. Gliserin eterlerinin egzoz emisyonu ve yanma karakteristikleri açısından çok önemli değişimlere yol açmadığı ve bu nedenle gliserin eterlerinin biyoyakıt olarak kullanılabilmesi ifade edilmiştir.

Gliserinin izobüten ile reaksiyonundan elde edilen gliserin eterleri karışımı %10 ve %20 hacimsel oranında dizel yakıtı ile karıştırılarak yapılan motor testlerinden gliserin eterlerinin yanma karakteristikleri ve motorun termik verimi üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı ancak oksijen içeriği sayesinde NO_x ve PM emisyonları eş zamanlı olarak düşürülebileceği görülmüştür (Beatrice vd, 2015). Fakat özellikle düşük motor yüklerinde gliserin eterlerinin aldehit emisyonlarını arttırdığı buna rağmen yüksek yüklerde aldehit emisyonlarında önemli bir artışın olmadığı tespit edilmiştir (Beatrice vd, 2014).

Gliserin eterleri %3,45 oranında benzin ile harmanlandığında yakıtın oktan sayısının arttığı ve buhar basıncının düştüğü belirlenmiştir. Bununla birlikte karışımın yoğunluk ve

oksidasyon kararlılığı benzin standardında belirtilen değerler arasında olduğu görülmüştür. Motor performans ve egzoz emisyonları açısından gliserin eterlerinin MTBE göre benzer sonuçlar verdiği ve bu nedenle gliserin eterlerinin MTBE'ye alternatif olarak kullanılabilmesi ifade edilmiştir (Bozkurt vd, 2019).

Gliserin eterleri biyodizelin soğukta akış özelliklerini iyileştirdiği ve viskozitesini düşürdüğü literatürdeki çalışmalardan bilinmektedir (Nouredini vd, 1998; Ozbay vd, 2010b). Bu nedenle gliserin eterlerinin, soğukta akış özellikleri kötü ve viskozitesi yüksek olan biyodizel ile harmanlanarak kullanılması daha avantajlı olacaktır. Buna rağmen literatürde gliserin eterlerinin motor performans ve egzoz emisyonlarına etkilerini inceleyen çalışmalarda gliserin eterleri genellikle petrol esaslı dizel yakıtı ile harmanlanmıştır. Gliserin eterlerinin motor performans ve egzoz emisyonlarını inceleyen çalışmalar sınırlı olmakla birlikte bu çalışmalar daha çok aynı araştırma ekibi tarafından yapılmıştır. Ayrıca mevcut çalışmalarda gliserin eterlerinin farklı sıkıştırma oranları ve püskürtme avanslarında motor performansı, egzoz emisyonları ve yanma karakteristikleri açısından nasıl bir etki oluşturacağı belirlenmiş değildir. Bu nedenle bu tez çalışmasında gliserin eterlerinin dizel-biyodizel yakıt karışımı ile harmanlanması durumunda yakıt özellikleri, motor performansı, yanma karakteristikleri ve egzoz emisyonlarında meydana gelen değişimlerin kapsamlı olarak araştırılması hedeflenmiştir. Tez çalışmasında öncelikle gliserinden kimyasal yöntemle gliserin eterleri sentezlenmiş ve gliserin eterlerinin karakterizasyonu yapılmıştır. Ardından sentezlenen gliserin eterleri %2 ve %5 olmak üzere iki farklı hacimsel oranda dizel-biyodizel yakıt karışımına eklenerek yakıt özelliklerinde meydana gelen değişimler belirlenmiştir. Üç farklı sıkıştırma oranı ve üç farklı püskürtme avansında kapsamlı motor testleri gerçekleştirilerek gliserin eterlerinin motor performans, emisyon ve yanma karakteristiklerine etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, gliserin eterlerinin dizel-biyodizel yakıt karışımı için yakıt katkısı olarak kullanımına yönelik literatürdeki ilk sonuçlardandır. Bu sonuçların, gliserin eterlerinin sunduğu avantajların daha iyi kullanılmasına imkân vereceği ve literatürde gliserin eterlerinin motor performans, egzoz emisyonu ve yanma karakteristiklerine etkilerine ilişkin yetersiz düzeydeki bilgilere katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

2.6. Nanoyakıt Katkıları (Nanoparçacıklar)

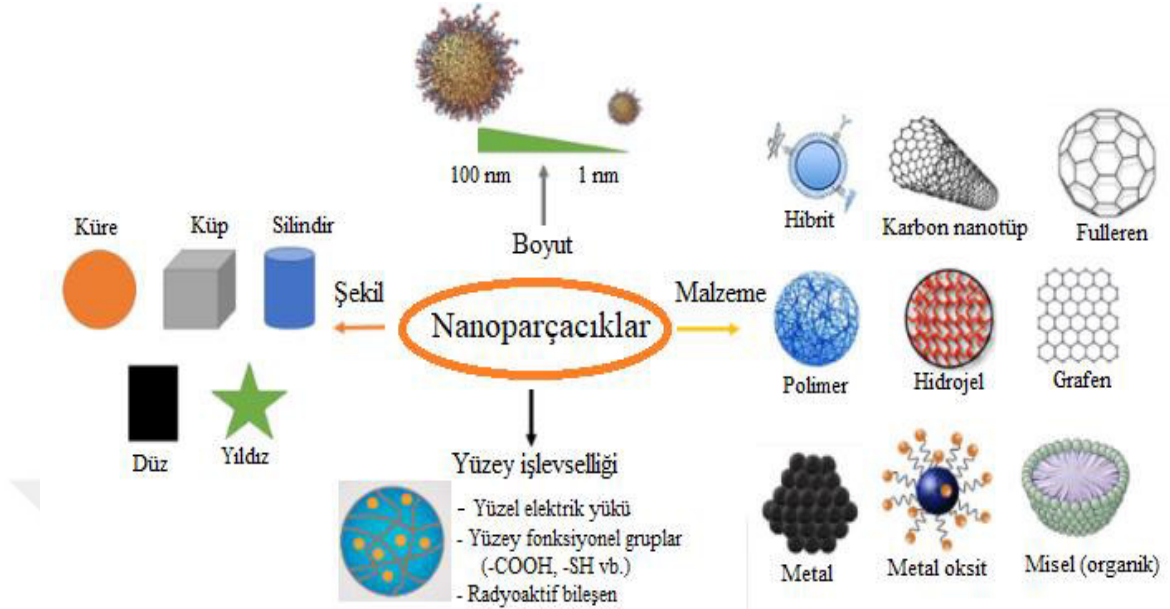
Mevcut dizel motor teknolojisi ve emisyon kontrol sistemleri ile NO_x ve PM emisyonları eş zamanlı olarak azaltılmasına rağmen bu sistemlerin yeni emisyon standartlarının karşılanmasında yetersiz kalacağı ve bu nedenle ek kontrol yöntemlerinin kullanılmasının kaçınılmaz olduğu bilinmektedir (Soudagar vd, 2018). Yakıt katkıları ile yakıt bileşiminin değiştirilmesi, diğer emisyon kontrol yöntemlerine göre daha basit ve etkili bir yöntem olduğu için (Shaafi vd, 2015), yeni emisyon kontrol yöntemi olarak nano yakıt katkılarının kullanımı araştırmacıların ilgisini çekmiş ve son yıllarda nano yakıt katkıları konusunda yapılan araştırmalar hızla artmıştır.

Nanoyakıt katkıları yakıt özelliklerini geliştirmek, yanmayı iyileştirmek ve bu sayede motor performansını artırmak ve egzoz emisyonlarını düşürmek amacıyla yakıtlara çok düşük oranlarda (1 L yakıtın için mg seviyelerinde nanoyakıt katkısı) katılmaktadır. Yakıta eklenen nanoyakıt katkıları yakıtın viskozite, termal iletkenlik, destilasyon karakteristiği gibi fiziksel özelliklerini geliştirmekte, tutuşma gecikmesini kısaltmakta ve yanma sırasında katalitik etki oluşturarak yanma verimini artırmaktadır (Keskin vd 2007; Shaafi vd, 2015).

Nanoparçacıklar gelişen nanoteknolojinin ürünlerinden biridir. Nanoparçacıklar, diğer malzemelere göre çok farklı ve üstün özelliklere sahiptirler ve bu nedenle otomotiv, kozmetik, ilaç, biyomedikal, petrokimya, elektronik ve yakma sistemleri gibi çok geniş uygulama alanına sahiptirler (Gürmen ve Ebin, 2008). Nanoparçacıkların üstün özellikleri parçacıkların nano boyutlarda olmaları ve farklı yüzey yapılarından kaynaklanmaktadır (Dong ve Zhu, 2003). Daha açık bir ifadeyle nanoparçacıkların benzersiz özelliklerinin nedenleri; büyük yüzey/hacim oranı, gelişmiş mekanik dayanım, yüzey atomlarının farklı karakteristikleri, kuantum boyut etkileri ve parçacığın elektronik yapısının boyut bağımlılığı olduğu düşünülmektedir (Gürmen ve Ebin, 2008; Liveri, 2006).

Nanoparçacıklar değişik geometrik şekillerde ve 1-100 nm boyutlarında olan parçacıklardır. Nanoparçacıklar morfolojik özelliklerine, boyutlarına, parçacık şekline ve malzemesine göre sınıflandırılmaktadır. Şekil 2.8'de nanoparçacıkların sınıflandırılması görsel olarak sunulmuştur. Nanoparçacıklar çekirdek-kabuk, çubuk, silindirik, spiral, sandviç, boşluklu, küresel, çok yüzeyli gibi farklı morfolojilere sahip olabilirler.

Nanoparçacıklar malzemesine göre karbon esaslı, organik, inorganik ve hibrit (kompozit) şeklinde gruplandırılır. Karbon esaslı nanoparçacıklar tamamen uzun zincirli bağlar ile birbirine bağlanan karbon atomlarından oluşur ve küresel, konik veya bal peteği yapısında ayırt edici morfolojik özelliklere sahiptirler (Ibrahim, 2013). Karbon nano tüpler, grafen, fulleren (60 karbon atomundan oluşan bir molekül), karbon siyahı ve karbon fiberler karbon esaslı nanoparçacıklardır (Ealias ve Saravanakumar, 2017). Organik nanoparçacıklar, toksik değildir ve biyobozunurdur. Bu nedenle organik nanoparçacıklar daha çok tıp ve ilaç alanında kullanılmaktadır. Dendrimerler, miseller, lipozomlar ve ferritin en çok bilinen organik nanoparçacıklardır (Mahajan vd, 2017). İnorganik nanoparçacıklar karbondan oluşmayan parçacıklardır. Metal ve metal oksit nanoparçacıkları inorganik nanoparçacıklar sınıfında yer almaktadır. Metal esaslı nanoparçacıklar büyük hacimli metal malzemelere göre istisnai özelliklere sahiptirler. Alüminyum (Al), bakır (Cu), kobalt (Co), demir (Fe), gümüş (Ag), altın (Au) ve çinko (Zn) yaygın olarak kullanılan metal nanoparçacıklardır (Sezer, 2018). Metal oksit nanoparçacıkları, metal nanoparçacıklara göre daha reaktif ve verimlidir. Örneğin, demir oksit (Fe_2O_3) nanoparçacıkları demir (Fe) nano parçacıklarına göre daha reaktiftir. Uygulamada alüminyum oksit (Al_2O_3), seryum oksit (CeO_2), silikon dioksit (SiO_2), titanyum dioksit (TiO_2), çinko oksit (ZnO) ve demir oksit (Fe_2O_3) en çok kullanılan metal oksit nanoparçacıklardır (Ealias ve Saravanakumar, 2017). Metal oksit nanoparçacıkları kimyasal reaksiyonlarda katalizör etkisi göstermesi ve yakıtların termofiziksel özelliklerini geliştirmesi nedeniyle yakıt katkısı olarak kullanılması açısından önemli avantajlar sunmaktadır (Nanthagopal vd, 2020). Hibrit nanoparçacıklar farklı fonksiyonlara sahip en az iki nanoparçacığın birleştirilmesi ile meydana gelen ve genellikle çekirdek-kabuk morfolojisine sahip nanoparçacıklardır. Hibrit nanoparçacıklar daha çok tıp alanında kullanılmaktadır (Mandal vd, 2013). Ayrıca metal nanoparçacıkların oksitlemesini önlemek, termal özelliklerini geliştirmek ve yakıt içinde nanoparçacıkların stabilitesini artırmak için metal esaslı nanoparçacıklar karbonla kaplanarak karbon kaplı metal kompozit nanoparçacıklar elde edilmektedir (Wu vd, 2018).



Şekil 2.8. Nanoparçacıkların fiziksel niteliklerine göre sınıflandırılması (Nanthagopal vd, 2020)

Nanoparçacıklar kimyasal sentez, biyolojik sentez ve fiziksel yöntemlerle üretilmektedir. Nanoparçacıkların üretiminde kullanılan tüm yöntemler yukarıdan aşağıya “*Top down*” ve aşağıdan yukarıya “*Bottom up*” üretim yaklaşımları olarak gruplandırılmaktadır. Yukarıdan aşağıya üretim yaklaşımında hacimsel malzemeler mekanik ve/veya kimyasal işlemler ile nano boyutlara küçültülmektedir. Örneğin; püskürtme, elektro patlama, mekanik aşındırma ve öğütme teknikleri bu yaklaşım içine girmektedir. (Gürmen ve Ebin, 2008). Aşağıdan yukarıya üretim yaklaşımında ise atomik veya moleküler boyuttaki yapılar kimyasal reaksiyonlarla büyütülerek parçacık haline getirilmektedir. Örneğin; gaz yoğunlaştırma tekniği, kimyasal buhar yoğunlaştırma, lazer pirolizi, sol jel, plazma veya alev spreyi sentezi gibi yöntemler aşağıdan yukarıya üretim yaklaşımları arasında yer alır (Jeyaraj vd, 2019; Nanthagopal vd, 2020).

Yukarıdan aşağıya nanoparçacık üretim teknikleri arasında mekanik öğütme farklı çeşitlerde nanoparçacık üretmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bilyeli öğütme işleminde öğütülen malzemenin plastik deformasyonu nanoparçacığın şeklini, malzemenin gevrekliği de nanoparçacık boyutunu etkiler. Öğütme sırasında soğuk kaynak nedeniyle de nanoparçacıkların boyutu artabilir (Ealias ve Saravanakumar, 2017).

Nanoparçacıkların üstün özellikleri nedeni ile kullanım alanı genişlemiş ve yeni uygulama alanlarından biri de yakıt katkıları olmuştur. Nanoparçacıklar genel olarak

yakıtların termo-fiziksel özelliklerini geliştirmek, motor performansını artırmak ve kirletici egzoz emisyonlarını azaltmak amacıyla kullanılır. Nanoparçacıklar çok düşük miktarlarda yakıtta eklenmesi (örneğin 1 kg yakıt için 20-150 mg nanoparçacık) bu etkilerin oluşturulması için yeterli olmaktadır.

Nanoparçacıklar, yakıtlarla mekanik ve ultrasonik karıştırma yöntemleri ile eklenerek nanoparçacık içeren yakıtlar elde edilir ve bu yakıtlara nanoyakıt adı verilir. Yakıtta eklenen nanoparçacıklar elektriksel etkiler, kimyasal bağ etkileri, yer çekimi etkisi veya dış etkilerle zamanla bir araya gelme, birleşme, topaklaşma ve çökme davranışı sergiler. Bu durum yakıt stabilitesi için istenmeyen bir durumdur. Nanoparçacıkların çökme hızını yavaşlatmak veya engellemek için nano yakıtlar hazırlanırken sürfaktan (yüzey aktif madde) veya solvent (çözücü) maddeler kullanılır. Çözücü maddeler nanoparçacıkların yakıt içinde çözünmesi amacıyla kullanılır. Sürfaktan maddeler ise karışım oluşturulduktan sonra yakıtın stabilitesini (kararlılık) artırmak için kullanılır. Nanoyakıtın stabilitesini artırmak için tercih edilen bir diğer yöntem de karışımın pH değerini ayarlamaktır (Gumus vd, 2016).

Nanoparçacıklar yakıt katkısı olarak kullanıldığında önemli avantajlar sunmaktadır. Yakıt katkısı olarak kullanılan nanoparçacıkların oluşturduğu etkiler aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

- Nanoparçacıklar yüksek termal iletkenlikleri sayesinde yakıtın termal iletkenliğini dolayısı ile yakıt molekülleri gazlar arasındaki ısı transferini artırarak tutuşma gecikmesini kısaltır (Ahmed vd, 2020). Aynı zamanda nanoparçacıklar yanma odasında alev bölgesinden radyasyonla gerçekleşen ısı transferini absorbe ederek yakıt damlacıklarının daha hızlı buharlaşmasını ve yanma hızının artmasını sağlar (Ooi vd, 2016).
- Nanoparçacık bileşimindeki oksijen yanma için ekstradan oksijen sağlar ve HC, CO ve is emisyonlarını azaltır (Sajith vd, 2010).
- Nanoparçacıkların nano yapılarından dolayı yüksek yüzey/hacim oranına sahiptir (Ooi vd, 2017). Bu özellik yanma odasında hava ve yakıt molekülleri için daha fazla temas alanı oluşturarak karışımın homojenliğini artırır (El-

Seesy vd, 2018). Homojen karışımın yanması durumunda yanma verimi artar ve kirletici egzoz emisyonları azalır.

- Nanoparçacıklar yüksek kimyasal aktiviteleri nedeniyle yanma sırasında katalitik etki oluşturarak yanmanın iyileşmesini sağlar. Kimyasal reaksiyonların aktivasyon enerjisini düşürerek yanmanın daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmesini sağlar. Nanoparçacıklar yakıtın termal iletkenliğini ve dolayısı ile yanma odasında gerçekleşen ısı ve kütle transferini artırır ve yakıtın tutuşmasını kolaylaştırır (Chen vd, 2018; El-Seesy vd, 2017; Saxena vd, 2017).
- Metal oksit nanoparçacıkları ve özellikle seryum oksit (Ce_2O_3) nanoparçacıkları yanma sırasında CO ve HC ürünlerinin oksitlemek için oksijen sağlarken, aynı zamanda NO emisyonlarını N_2 'ye indirgeyerek NO_x oluşumunu azaltır (Chen vd, 2018; Selvan vd, 2009).
- Nanoparçacıklar tutuşma gecikmesini kısaltarak yanma hızını ve yanma verimini artırır. Bu durumda özgül yakıt tüketimi düşer ve motor performansı artar (Sezer, 2018; Shaafi vd, 2015).
- Metal nanoparçacıklar yanma ortamındaki su ile reaksiyona girerek (*Water-gas shift reaction*) OH radikali ve H_2 açığa çıkarır. OH radikalleri is emisyonlarının oksitlemesinde etkilidir (Mei vd, 2016; Mitchell vd, 2008). Açığa çıkan hidrojen gazı yanmaya katılarak motor performansı artar (Mehta vd, 2014). Metal nanoparçacıklar aynı zamanda karbonun oksitlenme sıcaklığını düşürür (Ribeiro vd, 2007). Böylece daha verimli bir yanma gerçekleşerek is ve HC emisyonları azalır (Sajith vd, 2010; Shaafi vd, 2015).
- Nanoparçacıklar su-yakıt emülsiyon yakıtlarının yanması sırasında meydana gelen ve ikinci bir atomizasyona yol açan mikro patlamaların oluşumunu tetikler. Mikro patlamalar daha iyi hava-yakıt karışımı sağlar ve tutuşma gecikmesini kısaltır. Nanoparçacıklar su-yakıt emülsiyon yakıtlarının performansını arttırır (Jiaqiang vd, 2018; Wang vd, 2019).
- Nanoparçacıklar püskürtme esnasında yakıt damlacığının momentumunu artırarak yakıt jetinin nüfuz derinliğini artırır ve silindir içerisinde daha homojen bir hava-yakıt karışım elde edilir (Saxena vd, 2017).

- Nanoparçacıklar yanma odası duvarındaki karbon birikintilerinin yanmasını kolaylaştırarak karbon birikintilerinin azalmasını sağlar (Annamalai vd, 2016).

Nanoparçacıklar sıra dışı özellikleri sayesinde yakıt uygulamalarında çok önemli avantajlar sunmaktadır. Ancak nanoparçacıkların potansiyel faydalarından yararlanmak için nanoyakıtların kararlı olması gerekmektedir (Saxena vd, 2017). Nanoparçacıkların yakıt içindeki kararlılıklarının düşük olması yani nanoparçacıkların yakıt içinde süspansiyon halinde kalamayarak çökme eğilimine girmesi uygulamada karşılaşılan en önemli teknik sorundur (Singh vd, 2019). Nanoparçacıkların yakıt içinde süspansiyon halinde kalması ısı ve kütle transfer etkilerini artırarak verimli bir yanma sağlar. Ayrıca yakıt sisteminde nanoparçacıkların çökmesinden dolayı meydana gelebilecek arızaların önüne geçilebilmesi için nanoyakıtların uzun dönemdeki kararlılıklarının iyi olması gerekmektedir (Saxena vd, 2017). Nanoparçacıklar arasındaki güçlü *Vander walls* etkileşimleri ve zayıf elektrostatik itici kuvvetler nedeni ile parçacıklar bir araya gelerek büyük parçacıkların oluşumuna (kümelenme) ve yer çekimi etkisiyle zamanla bu parçacıkların çökmesine neden olur (Ghadimi vd, 2011). Nanoparçacıkların yakıt içindeki kararlılığı nanoparçacık tipine ve boyutuna, yakıt türüne ve kullanılan nanoyakıt hazırlama tekniğine büyük oranda bağlıdır (Ojha ve Karmakar, 2018). Örneğin nanoparçacık boyutu küçüldükçe süspansiyon kalitesi artmaktadır veya mekanik homojenizasyon yerine ultrasonik homojenizasyon kullanıldığında daha kararlı nanoyakıt elde edilmektedir (Saxena vd, 2017; Sivakumar vd, 2018). Nanoyakıtların kararlılığını artırmak için ultrasonik karıştırma, yakıtın pH değerinin ayarlanması ve sürfaktan madde kullanımını en çok tercih edilen yöntemlerdir. Süspansiyon kalitesini artırmak için genelde iki yöntem birlikte kullanılmaktadır (Şahin ve Namlı, 2018).

Sürfaktan maddeler (yüzey aktif maddeler) yakıtın yüzey gerilimini azaltarak yakıt molekülleri ile nanoparçacıklar arasında bir bağlantı oluşturur ve böylece yakıt molekülleri ile nanoparçacıklar arasında süreklilik sağlanır (Mukherjee ve Paria, 2013). Yüksek kararlılık sağlayan Span 80 (*Sorbitan monooleate*), Tween 80 (*Polioksietilen Sorbitan Monooleat*), sodyum dodesil sülfat (*Sodium dodecyl sulfate*), Polivinilpirolidon (PVP: Polyvinyl pyrrolidone), Triton X-100 (iyonik olmayan) ve oleik asit nanoyakıtların hazırlanmasında en çok kullanılan sürfaktan maddelerdir ve genellikle kütlece %0,1

oranında kullanılırlar (Soudagar vd, 2018; Kamalgharibi vd, 2016). Ayrıca nanoyakıtın kararlılığı, yakıtın pH değeri çeşitli asidik ve bazik maddeler ile değiştirilerek artırılabilir. Nanoyakıtlar için en iyi süspansiyon kalitesi 3,5-10,5 pH değeri aralığında elde edilmektedir (Gumus vd, 2016; Menon vd, 2006).

Nanoyakıtların süspansiyon kalitesini belirlemek için Zeta potansiyel ölçümü, sedimentasyon testi, santrifügasyon testi (santrifüj etme), SEM, TEM, UV spektrometresi ve dinamik ışık saçınım spektrometresi (*Dynamic Light Scattering Spectrometer*) en çok kullanılan tekniklerdir (Sahin vd, 2020). Zeta potansiyeli nanoparçacıklar arasındaki elektrostatik veya yük çekme-itme değerinin ölçümüdür. Nanoparçacıkların zeta potansiyel değerleri yakıt içindeki davranışlarını belirler (Anonim, 2020). İyi bir süspansiyon için nanoyakıtın zeta potansiyel değeri 40-60 mV aralığında olmalıdır. (Saxena vd, 2017). Daha yüksek pozitif ($>+30$ mV) veya daha düşük negatif (<-30 mV) zeta potansiyel değerlerinde yakıtın kararlılığı artarken düşük zeta potansiyel değerlerinde (pozitif veya negatif) yakıtın kararlılığı kötüleşmektedir (Soudagar vd, 2021). Sedimentasyon testi nanoyakıtların uzun vadedeki kararlılıkları hakkında bilgi verir. Gerçek uygulamada nanoyakıtlar hazırladıktan sonra dağıtımının gerçekleştirilmesi ve tüketilmesi uzun süre alacağından dolayı sedimentasyon testi diğer testlere göre daha önemlidir (Balamurugan ve Sajith, 2017). Sedimentasyon testi, başlangıçta yakıt içinde homojen dağılım gösteren nanoparçacıkların zamanla çökmesi sonucu süspansiyon seviyesinde meydana gelen değişimin ölçülmesi ile gerçekleştirilir. Santrifügasyon testi kısa sürede süspansiyon kalitesi hakkında bilgi sağlamak için kullanılan bir yöntemdir (Mukherjee ve Paria, 2013). Nanoyakıtların kararlılıkları nanoparçacıkların boyutları, birleşme, kümelenme vb. davranışları SEM ve TEM görüntüleri incelenerek de değerlendirilmektedir. UV spektrometresi ve dinamik ışık saçınım spektrometresi gibi tekniklerde referans yakıtın ve nanoyakıtın absorbanı (ışığı soğurma düzeyi) ölçülerek nanoyakıtın süspansiyon kalitesi hakkında bilgi edinilir (Chen vd, 2018).

2.7. Bor Oksit Nanoparçacıkları

Nano yakıt katkıları ile ilgili bilimsel çalışmalarda genellikle metal esaslı nanoparçacıklar, grafen ve karbon nanotüp gibi karbon esaslı nanoparçacıklar

kullanılmıştır. Bor oksit nanoparçacıkları diğer nanoparçacıkların sunduğu faydaları sağlayabilme potansiyeline sahiptir.

Bor kimyasal sembolü “B” ve atom numarası 5 olan bir elementtir. Erime ve kaynama noktası sıcaklığı sırasıyla 2077 °C ve 3866 °C’dir. Bor bir yarı metaldir ve doğada elementel halde bulunmaz. Bor çeşitli metal ve ametal elementlerle farklı özelliklere sahip bileşikler oluşturur ve bu yüzden bor doğada çeşitli bor bileşikleri (bor mineralleri) şeklinde bulunur. Doğada, kimyasal bileşimlerinde farklı oranlarda bor oksit bulunan 230’dan fazla bor minerali bulunmaktadır ancak bunların yaklaşık 15’i ticari öneme sahiptir. Bor bileşiklerinin özellikle cam sanayi, deterjan üretimi, metalürji, savunma sanayi, tarım, sağlık ve yakıt gibi çok geniş bir kullanım alanı vardır. Bor başta karbon olmak üzere diğer elementlerle kolayca bileşik oluşturduğu için yüksek saflıkta bor üretimi oldukça zordur.

Türkiye dünya bor rezervlerinin %73’üne sahiptir (Anonim, 2021). Bu yüzden bor ülkemiz için stratejik bir ham maddedir. Son yıllarda ülkemizde bor ürünlerinin kullanım alanlarının yaygınlaştırılmasına yönelik çalışmalar yapılmaktadır.

Bor nanoparçacıkları yüksek enerji yoğunluğu nedeni ile yakıtta eklenmeleri halinde ikincil enerji taşıyıcı olarak işlev görür. Bunun yanı sıra, termal iletkenlik ve ısı aktarım hızı açısından nanoyakıtın termo-fiziksel özelliklerini geliştiren yakıt kaynaklı katalizör görevi görür (Ojha ve Karmakar, 2018). Elementel bor sıvı hidrojenden daha fazla enerji içeriğine sahiptir ve bu nedenle yüksek enerjili yakıt olarak değerlendirilmektedir (Van Devener vd, 2009). Ancak tutuşma sıcaklığının yüksek olması, yüksek tutuşma direnci ve yanma için saf oksijene gerek duyması borun doğrudan yakıt olarak kullanımını sınırlandırmaktadır. Bor kristal formda kimyasal olarak inerttir ve elementel bor toksik olarak kabul edilmez (Icten ve Zumreoglu-Karan, 2021). Fakat borun yanması ile insan sağlığı için zararlı olan toksik bor emisyonları oluşmaktadır ve oluşan bu ürünler yanma sonrası yakma sistemlerinde kurum/tortu birikintilerine neden olmaktadır (Demirbaş, 2005).

Tez çalışması kapsamında Bor oksit (B_2O_3) nanoparçacıklarının yakıt katkısı olarak kullanımı araştırılmıştır. Bor oksit amorf (bor atomlarının kararlı bir kristal yapıya sahip olmaması durumu) camsı haldedir ve iki farklı forma sahip kristal yapıda bulunur. Bor

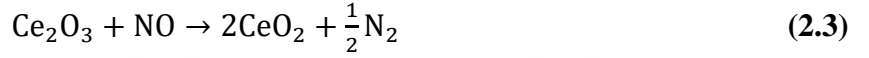
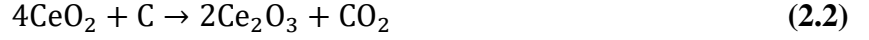
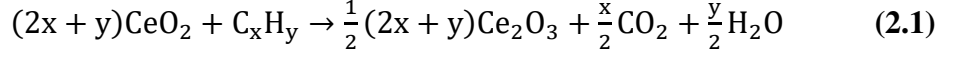
oksitin amorf formu renksiz, kokusuz, sert, camsı yapıya sahip bir katıdır ve genellikle borik asidin dehidrasyonu ile üretilir. Bor oksidin diğer kristal hali ise daha az rastlanılan monoklinik bor oksittir. Bu kristaller; sert, beyaz ve kokusuzdur (Eti Maden, 2019). Mikron boyutlardaki bor oksit parçacıkları yüksek enerjili bilyeli değirmende nano boyutlara kolaylıkla öğütülebilmektedir (Alizadeh vd , 2015) veya plazma tekniği ile yüksek saflıkta bor nano parçacıkları sentezlenebilmektedir (Huang vd, 2010). Bor oksit nanoparçacıklarının yoğunluğu yaklaşık $2,46 \text{ g/cm}^3$, erime noktası sıcaklığı $460 \text{ }^\circ\text{C}$, kaynama noktası sıcaklığı $1860 \text{ }^\circ\text{C}$, ısı iletim katsayısı $0,345 \text{ W/mK}$ ve yüzey alanı $10\text{-}50 \text{ m}^2/\text{g}$ aralığındadır (American Elements, 2019; Eti Maden, 2019; Ojha ve Karmakar, 2018). Bu özellikleri sayesinde bor oksit nanoparçacıkları yanma ve yakıt uygulamaları için potansiyel bir maddedir (Kuo vd, 2003).

2.8. Nanoyakıt Katkıları İle İlgili Literatürdeki Çalışmaların İrdelenmesi

Nanoparçacıkların yakıt katkısı olarak kullanımına ilişkin literatürde çok sayıda çalışma bulunmaktadır. Konu ile ilgili yapılan bilimsel çalışma sayısı özellikle 2010 yılından sonra çok hızlı şekilde artmıştır. Mevcut çalışmalar irdelenmiş ve bazı çalışmaların detayları aşağıda verilmiştir.

Nanoparçacıklar, biyodizel yakıtının performans ve egzoz emisyonlarını iyileştirme potansiyeline sahiptir. Sajith vd (2010) yaptıkları çalışmada *jatropha* yağı biyodizeline farklı oranlarda (0, 20, 40, 80 ppm) seryum oksit (CeO_2) nanoparçacıklarını ekleyerek biyodizelin yakıt özellikleri, motor performansı ve egzoz emisyonlarındaki değişimleri incelemişlerdir. Biyodizelin parlama noktası sıcaklığı ve viskozitesi, seryum oksit nanoparçacıklarının ilavesi ile artmış olduğu ve artış değerinin biyodizele eklenecek nanoparçacık miktarı ile orantılı olduğu belirlenmiştir. Seryum oksit nanoparçacıklarının biyodizelin bulutlanma noktası sıcaklığı ve akma noktası sıcaklığına herhangi bir etkisinin olmadığı belirtilmiştir. Yüksek yüzey alanı ve oksijen içeriğinden dolayı seryum oksit nanoparçacıklarının daha iyi yanma sağladığı ve bu sayede motorun efektif veriminin %1,5 oranında arttığı, HC ve NO_x emisyonlarının ise sırasıyla %25-40 ve %30 oranında azaldığı belirlenmiştir. Seryum oksit nanoparçacıkları HC ve is emisyonlarını oksitlemek için oksijen sağlarken, NO emisyonlarını N_2 ürününe indirgeyerek NO_x emisyonlarını düşürmüştür. Bu etki, seryum oksitin düşük enerjili bir reaksiyonla stokiometrik CeO_2 (+4) değerlik (bir elementin atomlarının oluşturabildiği kimyasal bağ sayısı) durumundan

Ce₂O₃ (+3) değerlik durumuna geçiş özelliğine bağlanmıştır. Bu özelliğe göre HC ve is (C) emisyonlarının oksitlenmesi ve NO emisyonlarının N₂'ye indirgenmesi sırasıyla aşağıda verilen (2.1), (2.2) ve (2.3) numaralı reaksiyonla (Auckenthaler, 2005) gerçekleştiği ifade edilmiştir.



Kannan vd (2011) ferrik klorür (FeCl₃) nanoparçacıklarının atık kızartma yağı biyodizeli için yakıt katkısı olarak kullanımını araştırmıştır. Ferrik klorür nanoparçacıkları bazı metalik nanoparçacıklara göre biyodizel yakıtı ile daha kararlı bir karışım oluşturduğundan dolayı bu nanoyakıt katkısının tercih edildiği belirtilmiştir. Ferrik klorür motor parçalarında ve yakıt sisteminde korozyona yol açtığı için öncelikle bu katkı maddesinin uygun karışım miktarı bakır şerit korozyon testi yapılarak belirlenmiştir. Bu teste göre ferrik klorürün biyodizele eklenme oranı 20 µmol/L olarak tespit edilmiştir. Çalışmada katkı içermeyen dizel ve biyodizel yakıtı referans yakıt olarak kullanılmıştır. Ferrik klorür nanoyakıt katkısının biyodizelin parlama noktası sıcaklığını ve yoğunluğunu düşürdüğü, yakıtın soğukta akış özelliklerine bir etkisinin olmadığı, ancak biyodizelin ısı değerini ve setan indisini yükselttiği belirlenmiştir. Ferrik klorür nanoyakıt katkısı içeren biyodizel yakıtının motorun termik verimini %6,3 oranında arttırdığı ve özgül yakıt tüketimini %8,6 oranında düşürdüğü belirtilmiştir. CO, HC ve is emisyonlarının sırasıyla %52,6, %26,6 ve %6,9 oranında azaldığı ancak NO ve CO₂ emisyonlarının sırasıyla %4,1 ve %2,1 oranında arttığı görülmüştür. Ferrik klorür nanoyakıt katkısı tutuşma gecikmesini kısalttığı, ısı yayılım oranını ve silindir basıncını arttırdığı ve bu nedenle katkılı biyodizelin dizel yakıtına göre motor performansı ve egzoz emisyonu açısından daha iyi sonuçlar verdiği belirlenmiştir.

Mandal ve Kanagaraj (2012) çalışmalarında seryum oksit nanoparçacıklarının dizel yakıt katkısı olarak kullanımını araştırmışlardır. Seryum oksit nanoparçacıkları kütlece %0,02, %0,05, %0,06, %0,08 ve %0,10 oranında dizel yakıtına eklenerek hazırlanan nanoyakıtların dizel motorunun performans ve egzoz emisyonlarına etkileri incelenmiştir.

Egzoz emisyonlarında maksimum azalma %75 motor yükü şartında ve %0,06 seryum oksit konsantrasyonunda elde edilmiştir. Bu şartlarda özgül yakıt tüketimi, NO_x ve CO emisyonlarının sırasıyla %10, %50 ve %40 oranında azaldığı; termik verimin ve mekanik verimin sırası ile %10 ve %7 oranında arttığı belirlenmiştir. Nanoyakıt katkılarının kullanımı, motorda yapısal değişikliğe gerek duyulmadan egzoz emisyonlarını azaltmanın etkili bir yöntemi olduğu belirtilmiştir.

Fangsuwannarak ve Triratanasirichai (2013) yaptıkları çalışmada titanyum dioksit (TiO₂) nanoparçacıklarının yakıt katkısı olarak kullanımını deneysel olarak incelemişlerdir. Titanyum dioksit nanoparçacıkları kütlece %0,1 ve %0,2 oranında dizel yakıtına, palm yağı biyodizeline ve dizel-palm yağı biyodizel yakıt karışımlarına eklenmiştir. Tüm test yakıtlarının kinematik viskozite, parlama noktası sıcaklığı, setan indisi ve ısıl değeri belirlenmiştir. Yakıtların motor performans ve emisyon testleri bir şasi dinamometresi üzerinde, dizel motoruna sahip bir otomobil ile yapılmıştır. B2, B10 ve B20 yakıtlarına %0,1 oranında titanyum dioksit eklenmesi halinde yakıtların kinematik viskozitesinin azaldığı, parlama noktası sıcaklığı, ısıl değer ve setan indisinin ise arttığı ve bu yakıt özelliklerinin ASTM standartları ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. %0,1 titanyum dioksit oranı yakıt özelliklerinin geliştirilmesinde %0,2 titanyum dioksit oranına göre daha etkili olduğu görülmüştür. Efektif motor gücü ve tekerlek gücü %0,1 titanyum dioksit ilavesi ile %1,56 oranında artmış ve özgül yakıt tüketimi düşmüştür. Titanyum dioksitin katalitik etkisinden dolayı CO,CO₂, HC ve NO_x emisyonlarının azalttığı belirlenmiştir.

Basha ve Anand (2013) nanoparçacıkların biyodizel yakıtı için katkı maddesi olarak kullanımını incelemişlerdir. Çalışmalarında 25 ppm ve 50 ppm oranında alüminyum oksit ve karbon nanotüpleri ayrı ayrı ve karışık şekilde *jatropha* yağı biyodizeline eklemişlerdir. Nanoparçacıklar yakıtın viskozite, yoğunluk, ısıl değer ve setan sayısını arttırdığı ve parlama noktası sıcaklığını düşürdüğü görülmüştür. Sıcak-yüzey testleri (*hot-plate*) ile nanoparçacıkların ısı transferini artırarak yakıtın daha kolay buharlaşmasını sağladığı ve tutuşma gecikmesini kısalttığı belirlenmiştir. Tek silindirli, direkt püskürtmeli bir dizel motorda sabit devir sayısı ve farklı yüklerde yapılan motor testlerinden nanoparçacıkların motorun efektif verimini artırdığı ve özgül yakıt tüketimini düşürdüğü belirlenmiştir. CO, HC, NO_x ve PM emisyonlarının nanoparçacıkların kullanımı ile azaldığı görülmüştür.

Enerji içeriğine sahip metal nanoparçacıklarının yakıt katkısı olarak kullanımı ilgi çekici bir araştırma alanı haline geldiği ancak konu hakkındaki çalışmaların yetersiz düzeyde olduğunu ifade eden Metha vd (2014b) yaptıkları deneysel çalışmada alüminyum (Al), demir (Fe) ve bor (B) nanoparçacıklarının dizel yakıt katkısı olarak kullanımını araştırmışlardır. Çalışmada, nanoparçacıklar kütlece %0,5 oranında dizel yakıtına eklenmiş ve nano yakıtların kararlılığı için kütlece %0,1 oranında sürfaktan madde (Span 80) kullanılmıştır. Nanoparçacıkların yakıtın tutuşma mekanizmasına, motor performansı ve egzoz emisyonlarına etkileri incelenmiştir. Nanoparçacıklarının dizel yakıtının enerji içeriğini arttırdığı, aynı zamanda yakıtın buharlaşma oranını artırarak tutuşma gecikmesini kısalttığı, oluşan alevin daha uzun süre sürmesine yol açtığı, oksidasyon hızını arttırdığı ve bu nedenle iyi bir yanma sağladıkları belirlenmiştir. Tüm bu faktörlerin motor performansını iyileştirdiği ve özgül yakıt tüketiminin %7 oranında düştüğü tespit edilmiştir. CO ve HC emisyonlarında sırasıyla %25-40 ve %4-8 oranında azalmalar sağlandığı ancak NO_x emisyonunun %3-5 oranında artmış olduğu görülmüştür.

Shaafi ve Velraj (2015) çalışmalarında %20 oranında biyoyakıtlardan oluşan dizel-biyodizel-etanol yakıt karışımının motor performansını iyileştirmek için alüminyum oksit nanoparçacıklarını 100 mg/L oranında yakıtta ekleyerek motor testleri gerçekleştirmişlerdir. Alüminyum nanoparçacıkları içeren yakıt, ısı yayılım oranını ve silindir basıncını, dizel ve B20 yakıtına göre arttırmıştır. Dizel-biyoyakıt karışımları düşük ısı değerlerinden dolayı kısmi motor yüklerinde özgül yakıt tüketimini saf dizel yakıtına göre yükseltmiştir. Ancak tam yükte alüminyum nanoparçacıklar ısı transferini artırması ve yakıt atomizasyonunu iyileştirmesi sayesinde motor performansı artmıştır. Biyoyakıtların oksijen içeriği yanmayı geliştirerek motorun termik verimini yükselttiği belirtilmiştir. Biyoyakıtların nano yakıt katkıları ile birlikte kullanılması halinde nanoparçacıkların yanma odasında oluşturduğu mikro patlamalar nedeniyle motorun termik veriminin daha fazla artacağı ifade edilmiştir. Yakıt karışımına alüminyum oksit nanoparçacıklarının eklenmesi ile CO, CO₂ ve HC emisyonlarında önemli oranlarda azalma sağlanmış ancak NO_x emisyonunun yaklaşık %10 oranında artmış olduğu belirlenmiştir.

Biyoyakıtların yüksek NO_x emisyonunu kontrol etmek için yakıtta su eklenmesi uygulanan bir tekniktir. Yakıt-su emülsiyonu NO_x ve is emisyonlarını azaltmakta ancak

yakıtın su içeriğinden (yüksek su oranlarında) dolayı genellikle motor performansı kötüleşmekte ve motor gürültüsü artmaktadır (Seifi vd, 2016). Ancak yakıt bileşimindeki suyun oluşturduğu problemlerin nanoyakıt katkıları kullanılarak hafifletileceği belirtilmiştir (Arul Mozhi Selvan vd, 2014; Vellaiyan ve Amirthagadeswaran, 2016a). Son yıllarda biyoyakıt-su emülsiyon yakıtlarının performansını artırmak amacıyla nanoyakıt katkılarının kullanılabilirliği araştırılmaktadır. Annamalai vd (2016) yaptıkları çalışmada biyoyakıt-su emülsiyon yakıtının performansını artırmak ve egzoz emisyonlarını azaltmak amacıyla seryum oksit (CeO_2) nanoparçacıklarını kullanmışlardır. Biyoyakıt-su emülsiyon yakıtını %5 su, %93 limon otu yağı (biyoyakıt olarak) ve %2 sürfaktan madde (Span 80) karışımından oluşturmuşlardır. Bu emülsiyon yakıtta 30 ppm oranında seryum oksit nanoparçacıkları eklemiştirlerdir. Çalışmada saf dizel, saf biyoyakıt (limon otu yağı), biyoyakıt-su emülsiyon yakıtı ve nano katkı içeren biyoyakıt-su emülsiyon yakıtlarının motor performans ve egzoz emisyonlarına etkilerini tek silindirli bir dizel motorunda araştırmışlardır. Emülsiyon yakıtının termik verimini artırdığı, is ve NO_x emisyonlarını azalttığı, ancak CO ve HC emisyonlarını artırdığı görülmüştür. Emülsiyon yakıtına seryum oksit nanoparçacıkların eklenmesi halinde HC ve CO emisyonlarının azaldığı, NO_x ve is emisyonlarının ise daha fazla azaldığı belirtilmiştir. Seryum oksit nanoparçacıklarının yüzey alanı-hacim oranının yüksek olması yakıtın daha hızlı buharlaşmasını ve daha iyi bir yakıt atomizasyonu sağlayarak motorun termik verimini artırdığı görülmüştür. Ayrıca seryum oksit nanoparçacıklarının yanma odası çeperlerindeki karbon birikintilerini yakarak azalttığı ifade edilmiştir. Tüm sonuçlar değerlendirildiğinde seryum oksit nanoparçacıkları emülsiyon yakıtlarının performansını artırmak ve egzoz emisyonlarını iyileştirmek için uygun bir yakıt katkısı olduğu ve motorda herhangi bir yapısal değişikliğe ihtiyaç duyulmadan kullanılabileceği ifade edilmiştir.

Emülsiyon yakıtların içeriğindeki su yanma odasındaki gazlardan ısı çekerek buharlaşması, yanma sıcaklığının düşmesine ve dolayısı ile termal NO_x oluşumunun azalmasına yol açar (Hountalas vd, 2006). Emülsiyon yakıtlarda, yakıt damlacıklarının arasında hapsedilen su zerrecikleri, suyun düşük kaynama noktası sıcaklığı nedeniyle hızlıca buharlaşarak patlar ve yakıt damlacıkları daha küçük zerreciklere parçalanır. Bu olay mikro patlama ve ikinci atomizasyon olarak bilinir (Kadota ve Yamasaki 2002).

Mikro patlama ve ikinci atomizasyon yanma odasında daha homojen bir hava-yakıt karışımı oluşturur, motor performansını artırır, özgül yakıt tüketimini ve NO_x ve PM emisyonlarını düşürür (Ithnin vd, 2015). Ancak emülsiyon yakıtlar, tutuşma gecikmesi süresinin uzamasına neden olur (Vellaiyan vd, 2017). Uzun tutuşma gecikmesi sonucu yanma odasında birikmiş yakıtın aniden yanması nedeniyle ısı yayılım oranı ve silindir basıncı çok hızlı şekilde artar. Bu durum motorun gürültülü ve titreşimli çalışmasına neden olur. Fakat emülsiyon yakıtlarının tutuşma gecikmesi nanoparçacıklar kullanılarak kısaltılabilmektedir (Hasannuddin vd, 2018). Basha ve Anand (2012) dizel-su emülsiyon yakıtına 25 ppm ve 50 ppm konsantrasyonunda alüminyum oksit nanoparçacıklarının eklenmesi halinde tutuşma gecikmesinin kısaldığını, emülsiyon yakıtının performans ve egzoz emisyonlarının iyileştiğini göstermiştir. Vellaiyan ve Amirthagadeswaran (2016b) 50 ppm ve 100 ppm oranında çinko oksit (ZnO) nanoparçacıkları içeren dizel-su emülsiyon yakıtının tutuşma gecikmesini, nanoparçacık içermeyen emülsiyon yakıtına ve saf dizel yakıtına göre kısalttığını ve egzoz emisyonlarını daha fazla düşürdüğünü bildirmiştir. Anbarasu vd (2016) yaptıkları deneysel çalışmayla kanola yağı biyodizeli-su emülsiyon yakıtına alüminyum oksit nanoparçacıklarının ilave edilmesi halinde motorun termik veriminin arttığını, tutuşma gecikmesinin kısaldığını, ısı yayılım oranının, maksimum silindir basıncının, HC, CO, NO_x ve is emisyonlarının azaldığını göstermişlerdir. Hosseinzadeh-Bandbafha vd (2019) atık selülozik maddelerden sentezledikleri karbon nanoparçacıklarını dizel-biyodizel-su emülsiyon yakıtı için katkı maddesi olarak kullanmışlardır. Çalışmalarında sıvı formdaki karbon nanoparçacıklarını 38, 75 ve 150 µM (mikro molar) konsantrasyonlarında %3 oranında su içeren B5 yakıtına eklemişler ve nanoparçacıkların motor performans ve egzoz emisyonlarına etkisini araştırmışlardır. Sonuçlar, genel olarak karbon nanoparçacıklarının emülsiyon yakıtın motor gücünü ile termik verimini arttırdığı ve özgül yakıt tüketimini düşürdüğünü göstermiştir. En yüksek motor performansını 38 µM karbon nanoparçacıkları içeren yakıtın gösterdiği belirtilmiştir. Bu yakıt motorun termik verimini %11,58 oranında arttırdığı ve NO_x emisyonunu düşürdüğü belirlenmiştir. Ancak karbon nanoparçacıkları yakıtın karbon oranını yükselttiğinden HC ve CO emisyonlarının arttığı görülmüştür. Emisyon analizine alternatif olarak yakıt katkılarının yaşam döngüsü analizinin yapılması daha gerçekçi sonuçlar vereceği ifade edilmiştir. Emülsiyon yakıtın düşük ısıl değeri

nedeniyle özgül yakıt tüketimini artırması birim güç başına yakıt maliyetinin yükselmesine neden olmuştur. Ancak karbon nanoparçacıklar özgül yakıt tüketimini düşürmesi ve termik verimi artırması sayesinde emülsiyon yakıtların ekonomik açıdan oluşturduğu olumsuz etkileri hafiflettiği bildirilmiştir.

Dizel-su emülsiyon yakıtı için organik nano yakıt katkısı kullanan Yang vd (2013), *Jatropha* biyodizeli-su emülsiyon yakıt için karbon nano tüp katkısının kullanımını araştıran Basha vd (2014), dizel-biyodizel-su emülsiyonu için seryum oksit nanoparçacıklarını kullanan Aghbashlo vd (2017), soya yağı biyodizeli-su emülsiyon yakıtı için alüminyum oksit nanoparçacıklarının yakıt katkısı olarak kullanımını araştıran Vellaiyan vd (2018), dizel-biyodizel-su emülsiyon yakıtı için seryum oksit nanoparçacıklarını kullanan Gharehghani (2019) ve dizel-su emülsiyon yakıtı için silikon dioksit (SiO₂) nanoparçacıklarının kullanımını araştıran Khatri ve Goyal (2020) benzer sonuçlar elde etmişler ve emülsiyon yakıtların performanslarının nanoyakıt katkıları ile arttırılabileceğini göstermişlerdir.

Dizel motorlarında alternatif yakıt olarak kullanılacak yakıtlar arasında etanol ve bütanol gibi alkoller de yer almaktadır. Etanol yenilenebilir bir yakıt olması ve üretiminin yaygın olması avantaj sağlarken etanolün ısı değeri ile setan sayısının düşük olması ve faz ayırımın gerçekleşmesi önemli sorunlara neden olmaktadır (Rakopoulos vd, 2019). Bütanol dört karbon atomuna sahip ve dört izomeri olan bir alkoldür. Bütanolün diğer düşük karbonlu alkollere göre üstün yakıt özellikleri nedeniyle araştırmacıların ilgisini çekmiştir (Nanthagopal vd, 2020). Bütanol etanol, metanol ve propil alkole göre daha yüksek setan sayısı, ısı değeri ve yoğunluğa sahiptir. Ayrıca bütanolün sudaki çözünürlüğü daha azdır ve dizel/biyodizel yakıtları ile daha homojen karışım oluşturmaktadır. Bütanolün kinematik viskozite değerinin dizel yakıtının kinematik viskozite değerine yakın olması yakıt atomizasyonu ve yakıtın yağlayıcılık özelliği açısından avantaj sağlamaktadır (Lapuerta vd, 2017). Bütanol biyodizel yakıtının soğukta akış özelliklerini iyileştirmekte ve viskozitesini azaltmaktadır (Trindade ve Santos, 2017). Bu nedenle bütanol genellikle dizel-biyodizel yakıt karışımları ile harmanlanarak kullanılmaktadır. Bütanolün uygun yakıt özelliklerinden dolayı dizel motorlarında alternatif yakıt olarak kullanımı konusunda çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Bu çalışmalarda genellikle bütanolün yanmayı iyileştirerek CO, NO_x ve is emisyonlarını

düşürdüğü ancak düşük ısı değerinden dolayı motor performansının kötüleştiği ve yakıt tüketiminin arttığı görülmüştür (Vinod Babu vd, 2017; Yılmaz vd, 2014). Bütanolün motor performansını artırmak için nano yakıt katkılarının kullanımı güncel bir araştırma konusu haline gelmiştir. Örs vd (2018) kültece %0,01 oranında titanyum dioksit (TiO₂) nanoparçacıkları içeren dizel-biyodizel (B20) ve dizel-biyodizel-bütanol yakıt karışımının (B20But10) yakıt özellikleri, motor performansı, egzoz emisyonu ve yanma karakteristiklerini incelemişlerdir. Titanyum dioksit nanoparçacıklarının yakıtların yoğunluk, parlama noktası sıcaklığı, kinematik viskozite, ısı değer ve soğukta akış özelliklerine önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir. B20 ve B20But10 yakıtına titanyum dioksit nanoparçacıklarının eklenmesinin sonucu motor gücü ve momenti sırasıyla %10,20 ve %9,74 oranında artmış, özgül yakıt tüketimi ise sırasıyla %27,73 ve %28,37 oranında azalmıştır. Titanyum dioksit nanoparçacıklarının büyük yüzey alanı-hacim oranı nedeniyle kimyasal reaksiyonlar hızlanmış, ısı transferi artmış ve nanoparçacıklar katalitik bir etki oluşturarak yanmayı geliştirmiştir. Bunun neticesinde ısı yayılım oranı ve silindir basıncı artmıştır. Titanyum dioksit nanoparçacıkları aynı zamanda CO, HC ve is emisyonlarını düşürmüş ancak yanma veriminin artması sonucu CO₂ ve NO emisyonlarının arttığı belirlenmiştir.

EL-Seesy ve Hassan (2019) çalışmalarında *jatropha* yağı biyodizeli-bütanol yakıt karışımının motor performansını arttırmak için karbon esaslı nanoparçacıklar kullanmışlardır. Hacimsel olarak %60 *jatropha* yağı biyodizeli ve %40 oranında bütanolden oluşan yakıt karışımı, dizel yakıtına göre motorun özgül yakıt tüketimini %22 oranında arttırdığı ve tutuşma gecikmesini uzatması nedeniyle silindir basıncını %6 oranında yükseltmiş olduğu belirlenmiştir. Ancak biyodizel-bütanol yakıt karışımına 50 mg/L oranında grafen oksit (GO) nanoparçacıkları, grafen nanotrombositleri (*grafen nanoplatelets: GNPs*) ve çok duvarlı karbon nanotüpler (*MWCNTs*) eklendiğinde, karbon esaslı nanoparçacıkların yüksek yüzey alanı ve iyi ısı iletim özellikleri sayesinde yakıt buharlaşma oranı artmış ve daha iyi hava-yakıt karışımı elde edilmiştir. Bu durum tutuşma gecikmesinin kısalarak daha kontrollü bir yanmanın gerçekleşmesine ve silindir basıncının düşmesine yol açmıştır. Karbon esaslı nanoparçacıklar içeren yakıt karışımı, nanoparçacık içermeyen yakıtı göre motorun termik verimini %25 oranında arttırdığı; CO, NO_x, HC emisyonlarını ve özgül yakıt tüketimini ise sırasıyla %55, %45, %50 ve

%35 oranında azalttığı görülmüştür. Karbon esaslı nano katkıları yakıt molekülleri arasındaki kohezyon kuvvetlerini zayıflatması nedeniyle yakıtın kinematik viskozitesinin %2,5 oranında azaldığı, yüksek termal iletkenlikleri nedeniyle yakıtın setan sayısının %10 oranında artmış olduğu ve yakıtın ısıl değerinin çok değişmediği belirtilmiştir. Bir ayı aşan motor test süresi sonunda motor parçalarında karbon birikintisinin gözlemlenmediği, motorun sorunsuz çalıştığı, ancak karbon esaslı nanoparçacıkların iyi performans, yanma karakteristikleri ve egzoz emisyon değerlerine rağmen yakıt içindeki kararlılıklarının düşük olduğu ve bu durumun ticarileşme yolundaki en önemli engelin olduğu vurgulanmıştır.

Çalışmalarında dizel-biyodizel-etanol yakıt karışımına (%70 dizel+%10 biyodizel +%20 etanol) 25 ppm, 50 ppm ve 100 ppm oranında seryum oksit ve karbon nanotüp katkıları ekleyen Arul Mozhi Selvan vd (2014) nanoparçacıkların katalitik etkisinden dolayı motor performansının arttığı ve egzoz emisyonlarının azaldığını belirtmişlerdir. Karbon nanotüplerin tutuşma gecikmesini kısalttığı ve katalitik etkisi nedeniyle yanmayı hızlandırdığı, bu nedenle maksimum net ısı yayılımının daha erken krank mili açılarında gerçekleştiği belirlenmiştir. Seryum oksit nanoparçacıklarının HC ve NO_x emisyonlarını azalttığı ve yanma odası duvarlarında karbon birikintisi oluşumunu azalttığı ifade edilmiştir. En yüksek termik verim 100 ppm miktarında seryum oksit ve karbon nanotüp parçacıkları içeren yakıtla elde edildiği ve nanoparçacık içermeyen yakıtla göre termik verimin %7,5 oranında arttığı bildirilmiştir. Nanoparçacıklar CO emisyonunu %22,2 oranında arttırmış, HC ve is emisyonlarını ise sırası ile %7,2 ve %47,6 oranında azaltmıştır. NO_x emisyonlarında dikkate değer bir azalmanın olmadığı belirtilmiştir.

Hacimsel oranda %40 dizel, %40 biyodizel ve %20 etanol içeren yakıt karışımına 25 ppm ve 50 ppm oranında alüminyum oksit nanoparçacıkları ekleyen Venu ve Madhavan (2017), yakıtların performans ve egzoz emisyonlarını incelemişlerdir. Sonuçlar, alüminyum oksit nanoparçacıklarının kullanımı ile NO_x ve is emisyonlarının arttığı buna rağmen CO, HC, CO₂ emisyonlarının ve özgül yakıt tüketiminin düştüğünü belirlemişlerdir. Nanoparçacık içeren yakıtların buharlaşma karakteristiklerinin geliştiği ve referans yakıtla göre daha iyi yanma karakteristiklerine sahip oldukları belirtilmiştir.

Wu vd (2018) çalışmalarında karbon kaplı alüminyum nanoparçacıklarını (Al@C) dizel-biyodizel-etanol yakıt karışımına (B10E4) 30 ppm oranında ekleyerek motor testleri gerçekleştirmişlerdir. Test sonuçlarına göre karbon kaplı alüminyum nanoparçacıkların kullanımı ile B10 yakıtına göre özgül yakıt tüketimi, CO ve NO_x emisyonu ortalama olarak sırasıyla %6 %19 ve %6 oranında azalmıştır. Yakıt bileşimindeki etanol HC emisyonunu artırıldığı ancak karbon kaplı alüminyum nanoparçacıkların kullanımı ile HC emisyonununun %14,5 oranında azaldığı görülmüştür. Ancak karbon kaplı alüminyum nanoparçacıkları PM emisyonunu (toplam partikül sayısını) ortalama olarak 2,2 kat arttırdığı belirlenmiştir. Yanma sonrasında partikül maddelerin TEM görüntüleri ve EDX analizi sonuçları incelendiğinde karbon kaplı alüminyum nanoparçacıklarının yanma sırasında alüminyum parçacıklarına dönüştüğü görülmüştür. Bu dönüşüm motor performansını artırdığı ve NO_x emisyonlarını düşürdüğü ifade edilmiştir. Ancak bu dönüşüm partikül emisyonlarının artmasına neden olmuştur. Karbon kaplı alüminyum nanoparçacıklarının dizel partikül filtresinde kısa periyotta daha fazla kül birikimine yol açacağı ve filtreleme veriminin olumsuz etkileneceği bildirilmiştir. Yanma sonrasında metal nanoparçacıkları is oluşumu için çekirdek görevi gördüğünü ve bu nedenle yeni nano boyutlu maddelerin oluşumunun hızlanacağını, bu durumun partikül filtresinde daha fazla madde birikimine yol açarak partikül filtresinin performansının düşeceğini Wu vd (2018) de vurgulamıştır.

El-Seesy vd (2020) hacimsel %50 oranında n-bütanol, 1-heptanol ve 1-oktanol içeren dizel- alkol yakıt karışımlarının motor performansı ile egzoz emisyonlarının grafen oksit nanoparçacık ilavesi ile iyileştirilebileceğini göstermişlerdir. Dizel- alkol karışımları hem silindir basıncını hem de ısı yayılım oranını düşürdüğü ve uzun tutuşma gecikmesi nedeniyle maksimum silindir basıncı noktasını geciktirdiği belirlenmiştir. Alkollerin düşük ısı değeri nedeniyle motorun özgül yakıt tüketiminin ortalama olarak %20 oranında arttığı tespit edilmiştir. Yakıt karışımlarına 25 mg/L ve 50 mg/L oranında grafen oksit nanoparçacıkları eklendiğinde silindir basıncı ve ısı yayılım oranının %4 oranında arttığı ve tutuşma gecikmesinin kısaldığı görülmüştür. Grafen oksit nanoparçacıkları özgül yakıt tüketimini, CO, HC ve is emisyonlarını sırası ile %15, %40, %50, %20 oranında düşürdüğü ancak yanmanın iyileşmesi neticesinde NO_x emisyonlarının %30 oranında arttığı bildirilmiştir. Yüksek oranda alkol kullanımının

neden olduğu performans düşüşünün grafen oksit nanoparçacıkları kullanılarak azaltılacağı, CO, HC ve is emisyonlarının çok düşük seviyelere indirilebileceği ifade edilmiştir.

Nanoparçacıkların türü motor performans ve emisyonlarını etkilemektedir. Mei vd (2019) iki farklı nano parçacığın motor performans ve emisyonlarına etkisini deneysel olarak incelemiştir. Araştırmacılar, çalışmalarında metalik olmayan yüksek termal iletkenliğe sahip karbon nanotüpler (*CNTs*) ve yüksek katalitik etkiye sahip metal esaslı molibdenyum trioksit (MoO_3) nanoparçacıklarını dizel yakıt katkısı olarak kullanmışlardır. Her bir nanoparçacık türü dizel yakıtı ile 50 mg/L ve 100 mg/L oranlarında karıştırılmış ve nano yakıtlar commonrail yakıt sistemine sahip tek silindri bir dizel motorda test edilmiştir. Yakıt içindeki nanoparçacıklar ısı transferi oranını artırarak yakıtın buharlaşma davranışını ve karışım oluşumunu geliştirdiği ve neticede motor performansının arttığı ve kirletici emisyonların azaldığı belirtilmiştir. Karbon nanotüplerin molibdenyum trioksit nanoparçacıklarına göre daha yüksek performansına sahip oldukları görülmüştür. Bunun nedeni karbon nanotüplerin ısı iletim katsayısının metalik nanoparçacıkların ısı iletim katsayısına göre yaklaşık 100 kat büyük olmasına bağlanmıştır. Ancak molibdenyum trioksit nanoparçacıklarının, seryum oksit nanoparçacıkları gibi iki farklı değerlik durumu arasında geçiş yaptığı ve bu durumun HC, CO ve NO_x emisyonlarını azalttığı belirtilmiştir. Molibdenyum trioksitin değerlik geçişi şu şekilde açıklanmıştır: Molibdenyum trioksit Mo^{+6} değerlik durumundan Mo^{+4} değerlik durumuna geçişinde hidrokarbon moleküllerinin yanması için oksijen sağlar. Bu durumun tersi gerçekleştiğinde yani molibdenyum trioksit Mo^{+4} değerlik durumundan Mo^{+6} değerlik durumuna geçişinde NO_x emisyonunu N_2 'ye indirger ve MoO_3 yeniden oluşur. Molibdenyum trioksit nanoparçacıklarının yanmayı geliştirmesinin bir diğer sebebi ise molibdenyum trioksitin HC moleküllerinin aktivasyon enerjisini düşürerek yanmayı hızlandıran serbest radikallerin oluşumunu artırmasıdır. Karbon nanotüplerin bileşimindeki yüksek aktiviteye sahip karbon atomlarının düşük sıcaklıklarda bile oksitlenebilmesi, hidrokarbon moleküllerinin oksidasyon reaksiyonunu hızlandırdığı ve yanma verimini artırdığı belirtilmiştir. Nanoparçacıkların yukarıda belirtilen etkileri sayesinde tutuşma gecikmesi kısalarak daha kontrollü bir ısı yayılımının elde edildiği ve silindir basıncının arttığı ifade edilmiştir. 100 ppm oranında karbon nanotüp ve

molibdenyum trioksit nanoparçacıkları içeren dizel yakıtları motorun özgül yakıt tüketimini sırasıyla %5,1 ve % 2,3 oranında azaltmış ve termik verimi sırasıyla %5,2 ve %2,3 oranında artırmıştır. Karbon nanotüpleri egzoz emisyonlarını molibdenyum trioksit nanoparçacıklarına göre daha fazla azalttığı belirtilmiştir. Bu nedenle karbon nanotüplerin molibdenyum trioksit nanoparçacıklarına göre daha uygun yakıt katkısı olduğu vurgulanmıştır.

Bello vd (2020) nano yakıt katkısı olarak grafen oksit (GO) ve titanyum dioksit (TiO_2) nanoparçacıklarını kullandıkları çalışmadan önemli sonuçlar elde etmişlerdir. Çalışmalarında dizel yakıtı +100 ppm oranında GO, dizel yakıtı +100 ppm oranında TiO_2 ve dizel yakıtı +50 ppm GO +50 ppm TiO_2 yakıtlarını kullanmışlardır. TiO_2 nanoparçacıkları yakıt tüketimini %12 oranında düşürdüğü belirlenmiştir. Tüm nanoparçacık içerikli yakıtlar özellikle yüksek motor yüklerinde silindir basıncını arttırdığı görülmüştür. Yüksek yanma odası sıcaklıklarında grafen oksitin termal parçalanma ve kısmi oksidasyonu nedeniyle CO emisyonunun artmış olduğu belirlenmiştir. GO nanoparçacıkları NO_x emisyonunu azalttığı fakat TiO_2 ve GO+ TiO_2 nanoparçacıkları içeren yakıtın NO_x emisyonunu artırdığı tespit edilmiştir. PM emisyonlarının TEM analizi sonuçlarından nanoparçacıkların, egzoz gazlarındaki ortalama partikül madde çapının artmasına ve partikül maddelerin morfolojik özelliklerinin değişmesine neden olduğu görülmüştür.

Ahmed vd (2020) yaptıkları çalışmada metalik ve metal olmayan iki farklı nanoparçacığın motor performansı ve egzoz emisyonlarına etkilerini araştırmışlardır. Araştırmacılar çalışmalarında metalik olmayan grafit (G) nanoparçacıkları ve metal esaslı olan demir oksit (Fe_2O_3) nanoparçacıklarını 50 mg/L, 100 mg/L ve 150 mg/L miktarında dizel yakıtına eklemişlerdir. Her iki nanoparçacığın dizel yakıtının viskozitesini düşürdüğü, setan indisini ve yoğunluğunu arttırdığı fakat parlama noktası ve akma noktası sıcaklıklarında önemli bir etkilerinin olmadığı belirtilmiştir. Kinematik viskozite değerinde maksimum azalma ve setan indisindeki maksimum artış sırası ile %4,9 ve %3,3 oranında, 150 mg/L miktarında grafit nanoparçacıkları içeren yakıt ile sağlanmıştır. Her iki nanoparçacık türü motor performansını artırmış ve performanstaki artış yakıt içindeki nanoparçacık miktarı ile orantılı olduğu görülmüştür. Grafit nanoparçacıkları motor momentini, gücünü ve termik verimini sırasıyla %2,9, %9,6 ve %4,1 oranında artırdığı;

demir oksit nanoparçacıkların ise motor momentini, gücünü ve termik verimini sırasıyla %2,4, %8,9 ve %3,9 oranında artırdığı belirtilmiştir. Egzoz emisyonlardaki artma veya azalma oranlarının yakıt içindeki nanoparçacık miktarı ile orantılı olduğu görülmüştür. Grafit ve demir oksit nanoparçacıkları NO_x emisyonlarını referans dizel yakıtına göre sırasıyla %34,7 ve % 29,2 oranında yükseltmiştir. NO_x emisyonunun artması iyi bir yanmanın gerçekleştiğinin işaretçisi olduğu ve bu da motorun özgül yakıt tüketimini %2,2-2,6 oranında düşürdüğü belirtilmiştir. Grafit nanoparçacıkları yakıtın karbon oranını yükselttiğinden dolayı CO emisyonu %14,2 oranında artmıştır. Demir oksit nanoparçacıkları yanma ortamında demir ve oksijene ayrılarak yakıtın oksitlenmesini hızlandırması ve alev sıcaklığını yükseltmesi nedeniyle CO emisyonunun %9,8 oranında azaldığı ifade edilmiştir. Nanoparçacıkların yüksek maliyetleri nedeniyle yakıtın birim litre fiyatının %2,5-7,4 oranında arttığı ancak özgül yakıt tüketiminin %2,2-2,6 oranında düştüğü belirlenmiştir. Nanoparçacıkların yüksek konsantrasyonlarda kullanılmaları halinde ekonomik olmayacağı, fakat nanoparçacıkların performans ve emisyon açısından sağladığı faydalar dikkate alındığında nanoparçacıkların düşük konsantrasyonlarda kullanılabileceği ifade edilmiştir. Çalışmada, grafit nanoparçacıklarının 50 mg/L oranında kullanılmasının uygun olduğu belirtilmiştir. Ayrıca grafit nanoparçacıklarının toksik olmadığı ve metalik nanoparçacıklara göre daha çevreci bir yakıt katkısı olduğu vurgulanmıştır.

Toksik etkileri nedeni ile metalik nanoparçacıkların kullanımı uygulamada yaygın değildir. Organik nanoparçacıklar, düşük toksik etkileri sayesinde metal esaslı nano yakıt katkılarına alternatif olarak kullanılabileceği belirtilmektedir (Ettefaghi vd, 2018). Bu nedenle nanoyakıt katkıları konusundaki güncel çalışmalar organik ve biyobozunur nanoparçacıkların geliştirilmesi, karakterizasyonu ve motor testlerinin gerçekleştirilmesi konusunda yapılmaktadır. Ettefaghi vd (2018) portakal kabuğundan hidrotermal yöntemle yakıt katkısı olarak kullanılabilecek organik nanoparçacıklar (*Quantum dots*) sentezlemişlerdir. Karakterizasyonu yapılan organik nanoparçacıkların karbonlu, hidrojenli, oksijenli ve nitrojenli fonksiyonel gruplar (COOH, OH, C-N, N-H₂) içerdiği ve parçacık çapının 1-10 nm aralığında dağılım gösterdiği belirtilmiştir. Organik nanoparçacıklar dizel-biyodizel-su emülsiyon yakıtlarına 20 ppm, 60 ppm ve 100 ppm oranında eklenerek motor testleri gerçekleştirilmiştir. Organik nanoparçacıkların yüksek

yüzey alanı ve oksijen içeriği yanmayı iyileştirmesi sonucu motor gücü ve momentinin arttığı ve en iyi performans sonuçlarının 60 ppm nanoparçacık konsantrasyonunda elde edildiği belirtilmiştir. Emülsiyon yakıt NO_x emisyonunu %25 oranında azalttığını ve organik nanoparçacıkların ise emülsiyon yakıtın NO_x emisyonunu daha da azalttığı belirlenmiştir. Mikro patlamanın sağladığı daha homojen karışımın yanında organik nanoparçacıkların bileşiminde bulunan oksijenli fonksiyonel grupların HC emisyonunu düşürdüğü belirtilmiştir. Ancak organik nanoparçacıkların CO emisyonunu arttırdığı tespit edilmiştir. Portakal kabuğundan sentezlenen organik nanoparçacıkların metal esaslı nanoparçacıkların sunduğu avantajlara sahip daha çevreci bir yakıt katkısı olduğu ve basit yöntemlerle ekonomik olarak üretilebildiği ifade edilmiştir.

Organik maddelerin nanoyakıt katkısı olarak kullanımına ilişkin benzer bir çalışma Vinukumar vd (2018) tarafından yapılmıştır. Vinukumar vd (2018) çalışmalarında hindistan cevizi kabuğunu mekanik bilyeli öğütme işlemi ile nanoparçacıklara parçalamıştır. Organik nanoparçacıkların karakterizasyonu TEM ve EDX analizi ile gerçekleştirilmiştir. Ortalama parçacık çapının 20 nm olduğu, nanoparçacıkların yaklaşık olarak küresel forma sahip olduğu belirtilmiştir. Organik nanoparçacıkların elementel bileşimi kütlece %49,08 oranında karbon, %48,38 oranında oksijen ve geri kalan oranda diğer elementlerden (Al, Si, K ve Ca) oluştuğu belirlenmiştir. Hindistan cevizi kabuğu nanoparçacıkları dizel-biyodizel yakıt karışımına (B20) 1000 ppm oranında eklenerek gerçekleştirilen motor testlerinden organik nanoparçacıkların motorun özgül yakıt tükemini, döndürme momentini ve gücünü artırdığı görülmüştür. NO_x emisyonlarının %18,56 oranında azaldığı, CO, HC ve CO₂ emisyonlarında da iyileşmelerin meydana geldiği belirtilmiştir.

Organik nanoyakıt katkılarına yönelik güncel bir çalışma Safieddin Ardebili vd (2020) tarafından yapılmıştır. Araştırmacılar çalışmalarında yakıt katkısı olarak şeker kamışından termofiziksel yöntemlerle ürettikleri biyolojik nano parçacıkları kullanmışlardır. Şeker kamışı parçaları öncelikle inert ortamda 500 °C sıcaklıkta piroliz işlemine tabi tutulmuş ve biyokömüre (*biochar*) dönüştürülmüştür. Ardından 8 saat süren mekanik öğütme işlemi ile biyokömür parçacıkları nano boyutlara öğütülmüştür. Karakterizasyonu yapılan biyokömür nanoparçacıklarının ortalama parçacık çapının 100 nm olduğu ve nanoparçacıkların kimyasal bileşiminin büyük oranda karbondan oluştuğu

belirlenmiştir. Organik nanoparçacıklar 25, 50, 75, 100 ve 125 ppm oranında dizel-füzel yağı karışımlarına eklenerek motor testleri gerçekleştirilmiş ve performans ve emisyonlar açısından bir optimizasyon yapılmıştır. %10 oranında füzel yağı ve 100 ppm oranında nanoparçacık içeren yakıtın performans ve emisyon açısından optimum değerleri verdiği belirlenmiştir. Organik nanoparçacıkların kullanımı ile HC ve NO_x emisyonu sırası ile %14,6 ve %20,51 oranında azaldığı ancak CO emisyonununun %33 oranında arttığı görülmüştür. Metalik nanoparçacıkların canlı organizmalar ve çevre üzerindeki toksik etkileri bulunduğu ve biyolojik esaslı nanoparçacıkların kullanılması bu endişeleri ortadan kaldıracığı ifade edilmiştir.

Heidari-Maleni vd (2020) çalışmalarında yeni organik yakıt katkısı olarak grafen kuantum noktalarını (*Graphene Quantum Dots, GQDs*) kullanmışlardır. Araştırmacılar organik nanoparçacıkları sitrik asitten kimyasal-fiziksel yöntemle üretmişlerdir. Üretilen nanoparçacıklar 60 ppm oranında etanol içeren B10 yakıtına ekleyerek motor testleri gerçekleştirmişlerdir. Testlerden, yakıt katkısı olarak kullanılan grafen kuantum noktalarının motor performansını artırdığı ve CO, HC ile NO_x emisyonlarını azalttığı görülmüştür. Toksik etkisi olmayan grafen kuantum noktalarının biyobozunur oldukları, yüksek termal iletkenlik ve çözünürlüğe sahip oldukları belirtilmiştir.

Motor performansını arttırmak ve zararlı egzoz gazlarını azaltmak için yakıt katkılarının kullanılması uygulanan basit ve etkili bir yöntemdir (Mei vd, 2019). Alkol ve eterler gibi oksijenli yakıt katkıları dizel ve biyodizel yakıtları için uygun yakıt katkılarıdır (Erdiwansyah vd, 2019). Bunu yanında yakıt katkısı olarak nanoparçacıklar sıra dışı özellikleri nedeniyle yakıt özelliklerinin geliştirilmesi, motor performansının artırılması ve egzoz emisyonlarının azaltılmasında oldukça etkilidirler (Nanthagopal vd, 2020). Ancak yakıt katkılarının seçiminde katkı maddelerinin toksik etkileri, üretim maliyetleri, yakıt ve sudaki çözünürlükleri, fiziksel özellikleri ve yanma karakteristikleri gibi faktörlerin göz önünde bulundurulması gerekmektedir (Swaminathan ve Sarangan, 2012).

Literatürdeki çalışmalarda, yakıt katkısı olarak kullanılan nanoparçacıkların yanma esnasında katalitik etki oluşturarak yanmayı iyileştirdiği ve kirletici egzoz emisyonlarını azalttığı görülmüştür. Nanoparçacıkların yakıtların fiziksel ve kimyasal yakıt özelliklerini geliştirdiği, tutuşma gecikmesini kısalttığı ve daha verimli bir yanma sağlayarak motor

performansını arttırdığı belirlenmiştir. Ancak metal esaslı nanoyakıt katkılarının sunduğu bu önemli avantajlara rağmen önemli zararlı etkileri vardır. Bu olumsuz etkilerden en önemlisi metal nanoparçacıkları egzoz gazları ile atmosfere salınarak ek bir kirliliğe (metal emisyonlarına) neden olmalarıdır. Egzozdan salınan metal parçacıkları toksik etkileri nedeni ile insan ve çevre sağlığı için son derece tehlikelidir (Marambio-Jones ve Hoek, 2010). Egzoz gazları ile salınan metalik nanoparçacıklar hava, toprak ve suya karışır, dolaylı yollarla veya doğrudan canlı yapılara ulaşarak biyolojik yapılarda birikir ve toksik etkilere neden olurlar (Lee vd, 2008; López-Serrano vd, 2014). Metal esaslı nanoparçacıkların kanserojen oldukları ve toksik etkileri nedeni ile kardiyovasküler hastalıkları, solunum sistemi hastalıkları, alzheimer ve parkinson gibi nörolojik hastalıklara neden oldukları bilinmektedir (Buzea ve Pacheco, 2019; Kumar ve Dhawan, 2013; Magaye ve Zhao, 2012; Roller, 2009). Bu durum metal esaslı nano yakıt katkılarının ticari kullanımını engelleyen en önemli etkendir (Saxena vd, 2017; Soudagar vd, 2018). Nanoparçacıkların yüksek üretim maliyeti bu yakıt katkı maddelerinin ticari olarak kullanımını engelleyen bir diğer önemli faktördür (Shaafi vd, 2015; Soudagar vd, 2018). Metal esaslı nano parçacıklar motorun yakıt tüketimini düşürmesine rağmen yüksek üretim maliyetleri yakıt fiyatlarının artmasına neden olmakta ve bu nedenle nanoyakıt katkıları ekonomik açıdan net bir kazanç sağlamamaktadır (Gumus vd, 2016). Bununla birlikte yakıt uygulamalarında kullanılan metal esaslı nanoparçacıklar yüksek teknolojiye sahip ülkelerden ithal edilmekte ve bu durum diğer ülkeler için ekonomik kayıplara neden olmaktadır.

Yukarıda ifade edilen nedenlerden dolayı, insan ve çevre sağlığı açısından daha az riskli ve üretimi ekonomik yöntemlerle yapılabilecek alternatif nanoyakıt katkılarının geliştirilmesi gerekmektedir. Bu noktadan hareketle bu tez çalışmasında, yerel enerji kaynaklarından basit üretim tekniğiyle ekonomik olarak elde edilebilen ve hidrokarbon esaslı olduğu için metal esaslı nanoparçacıklara göre insan ve çevre sağlığı üzerinde çok daha az riskler barındıran kömür nanoparçacıklarının yeni bir nanoyakıt katkısı olarak kullanımı araştırılmıştır. Yapılan kapsamlı literatür araştırmasında, kömür nanoparçacıklarının yakıt katkısı olarak kullanımına ilişkin herhangi bir bilimsel çalışmaya rastlanılmamıştır. Kömür nanoparçacıklarının dizel yakıtlar için yakıt katkısı olarak kullanımı bilimsel açıdan ilk kez bu tez çalışmasında incelenmiştir.

Bor nanoparçacıkları petrol esaslı sıvı yakıtlara göre dört kat daha fazla enerji içeriği nedeni ile sıvı yakıtlarla kullanılma potansiyeli oldukça yüksek olduğu ancak bu alandaki çalışmaların yetersiz kaldığı belirtilmiştir (Ojha ve Karmakar, 2018). Literatürde farklı yakma sistemleri/ortamlarında bor nanoparçacıklarının tutuşma ve yanma mekanizmasının incelenmesine yönelik çok sayıda bilimsel çalışma olmasına rağmen bor oksit nanoparçacıklarının dizel motorlarında yakıt katkısı olarak kullanımına ilişkin herhangi bir bilimsel çalışma bulunamamıştır. Bu bağlamda bu tez çalışmasında yerel bor kaynaklarında üretebilen bor oksit (B_2O_3) nanoparçacıklarının yakıt katkısı olarak kullanımı araştırılmıştır.

3. DİZEL MOTORDA YANMA VE KİRLETİCİ EMİSYON OLUŞUMU

Yanma, yakıtın hızlı oksidasyonu sonucu kimyasal enerjisinin ısı enerjisine dönüşümü olarak tanımlanır (Turns, 1996). Hızlı yanma olayının pratik bir uygulaması içten yanmalı pistonlu motorlardır. İçten yanmalı pistonlu motorlarda çeşitli yakıtların silindir içinde yakılması ile açığa çıkan ısı enerjisi piston-biyel-krank mekanizması ile mekanik enerjiye dönüştürülür.

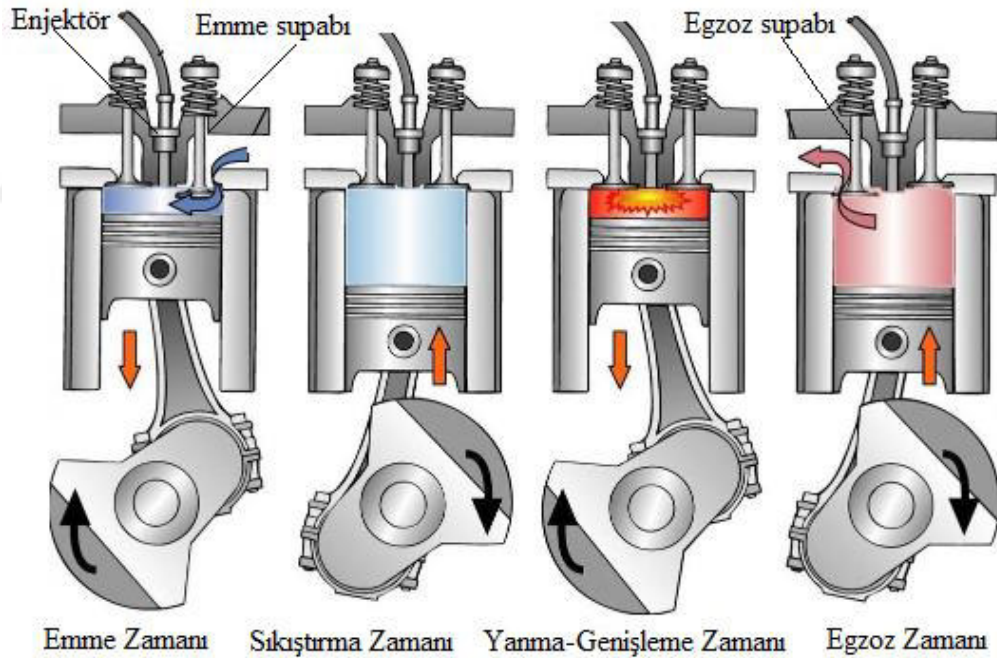
Dizel motorlar yüksek sıkıştırma oranlarında ve fakir karışımla çalıştıkları için en yüksek termik verime sahip termik makinelerdir (Pulkrabek, 1997; Heywood, 1988). Orta boyutlu ve yüksek hızlı dizel motorlarının termik verimi %40'a kadar çıkabilir (Durgun, 2018). Büyük boyutlu dizel motorlar düşük devirle çalıştıkları için sürtünme kayıpları düşüktür. Düşük hızları nedeni ile yanma sırasında hacim değişiminin daha az olması sayesinde sabit hacimde yanma koşullarına daha fazla yaklaşılır. Ayrıca yanma odalarının yüzey alanı-hacim oranı düşük olduğu için ısı kayıpları da azdır. Bazı sistemlerde ise kojenerasyon sistemi ile atık ısılar geri kazanılarak toplam verim artırılmaktadır. Bu etkilerin sonucunda büyük boyutlu dizel motorların termik verimleri %50'ye kadar çıkabilir (Ferguson ve Kirkpatrick, 2015).

Dizel motorlarında yanma buji ateşlemeli motorlardaki yanmadan oldukça farklıdır. Dizel motorlarında yanma heterojen karışım oluşumu ve bu karışımın yanması ile karakterize edilir (Merker vd, 2011). Dizel motorlarında yanma çok karmaşık fiziksel ve kimyasal süreçleri içeren bir olaydır (Mattavi ve Amann, 1980; Safgönül vd, 2013). Dizel motorlarında yanma olayını incelenmeden önce konunun daha kolay anlaşılması için dört zamanlı dizel motorunun çalışma prensibi (gerçek çevrim) aşağıda açıklanmıştır.

3.1. Dört Zamanlı Bir Dizel Motorunun Gerçek Çevrimi

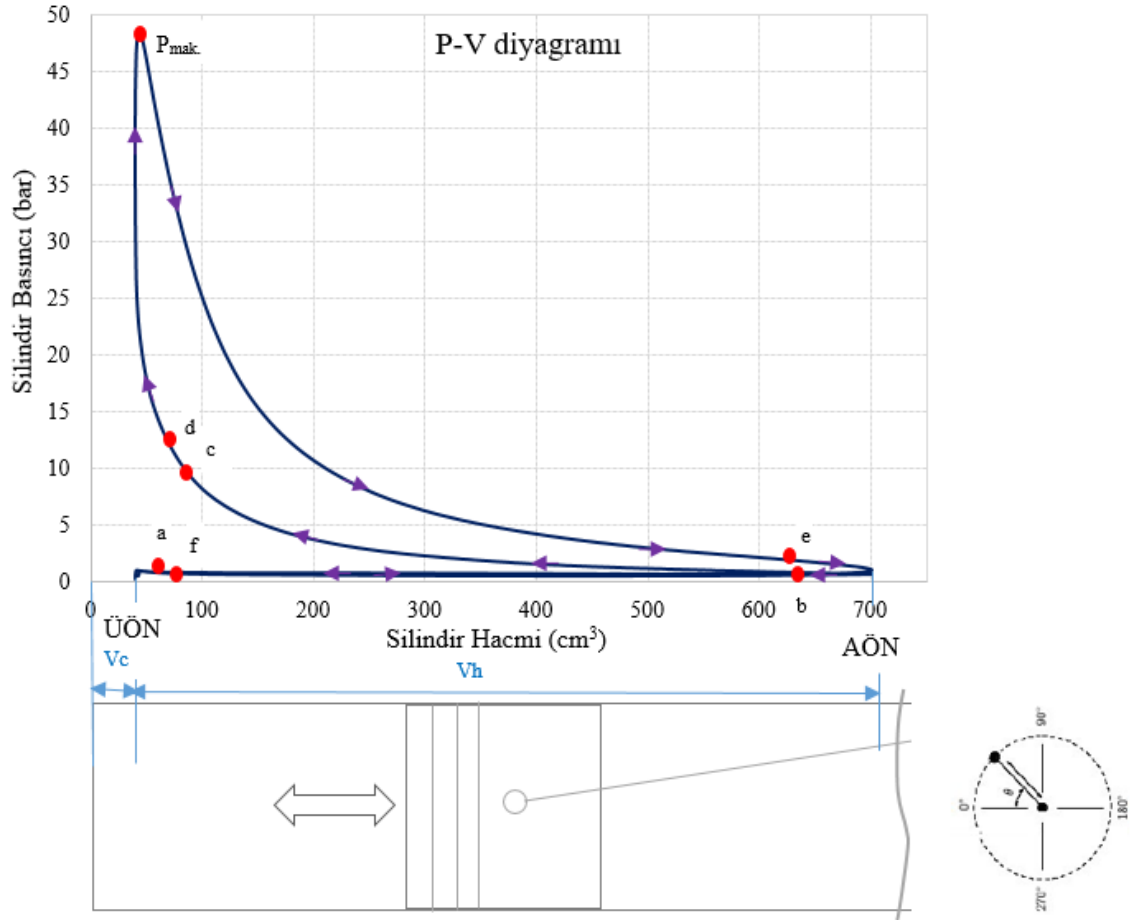
Günümüzde dizel motorları yüksek hızları nedeni ile termodinamik açıdan karma çevrim (teorik çevrim) esaslarına göre çalışırlar. Teorik çevrim, hesaplamalarda kolaylık sağlanması amacıyla yapılan bazı kabullerle gerçek çevrimin basitleştirilmiş bir halidir. Bu nedenle termodinamik detaylara girmeden konunun genel olarak anlaşılması amacıyla aşağıda gerçek dizel çevrim zamanlarında meydana gelen olaylar açıklanmıştır. Dört zamanlı dizel motorunun gerçek çevriminde Şekil 3.1'de de gösterildiği gibi sırasıyla emme zamanı, sıkıştırma zamanı, yanma-genişleme zamanı ve egzoz zamanı şeklinde dört

zaman (strok) mevcuttur. Bu dört zamanda gerçekleşen olaylar literatürdeki kaynaklardan (Durgun, 2018; Pulkrabek, 1997; Safgönül vd, 2013) yararlanarak aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Ayrıca zamanların açıklamasını kolaylaştırmak için silindir basınç-silindir hacim grafiği (P-V diyagramı) Şekil 3.2’de verilmiştir. Bu P-V diyagramı tez çalışmasında kullanılan dört zamanlı ve doğal emişli dizel motoruna aittir. Bu P-V diyagramı tam yükte deneysel olarak ölçülen silindir basıncı ve krank açısına göre hesaplanan silindir hacmine göre çizilmiştir. Bu diyagramda gösterilen harfler supapların açılma-kapanma noktaları, püskürme ve tutuşma başlangıcı gibi durumları ifade etmek için kullanılmıştır. Ayrıca diyagramın alt kısmında, pistonun silindir içindeki hareketi ve bu harekete göre silindir basıncındaki değişimi görselleştirmek için şematik bir piston-silindir sistemi eklenmiştir.



Şekil 3.1. Dört zamanlı bir dizel motorunun çevrimi (Anonymous, 2020a)

En son çevrimin egzoz zamanının sonuna doğru yeni çevrim için emme supabı belli bir avansta (P-V diyagramında a noktasında) açılması ile emme zamanı başlar. Piston Üst Ölü Noktadan (ÜÖN) Alt Ölü Noktaya (AÖN) doğru hareket eder. Bu sırada bir önceki çevrimden açık kalan egzoz supabı belli bir gecikme ile (P-V diyagramında f noktasında) kapanır.



Şekil 3.2. Dört zamanlı bir dizel motorunun P-V diyagramı

Pistonun AÖN'ya olan hareketi silindir hacmini boşaltarak silindir içinde bir vakum oluşmasına yol açar. Bu durum atmosfer basıncında olan emme manifoldu (doğal emişli motorda) ile silindir arasında bir basınç farkı oluşturur. Oluşan basınç farkı etkisiyle hava, açık olan emme supabından silindire dolar. Silindire daha fazla hava almak için piston AÖN'yı geçtikten sonra belli bir gecikme ile (P-V diyagramında b noktasında) emme supabı kapanır ve emme zamanı tamamlanır. Emme zamanı P-V diyagramında a-b noktaları arasında gerçekleşir. Emme supabının kapanması için en ideal zamanın silindir basıncı ile emme manifoldu basıncının eşit olduğu andır (Pulkrabek, 1997).

Sıkıştırma zamanında emme supabının kapandıktan sonra egzoz supabı da kapalı olduğu için pistonun ÜÖN'ya doğru hareketi ile silindir içine alınmış olan hava sıkıştırılarak basınç ve sıcaklığı yükseltilir. Emme zamanı boyunca ve sıkıştırma zamanının ortalarına kadar silindir içindeki havaya sıcak silindir duvarlarından gerçekleşen ısı transferi sonucu havanın sıcaklığı biraz artar. Ancak sıkıştırma zamanının

ortasından sonra sıkıştırma etkisi ile sıcaklığı artan gazlardan silindir duvarına doğru ısı transferi gerçekleşir. Havanın sıcaklığı, sıkıştırma etkisi ile dizel yakıtının kendi kendine tutuşma sıcaklığının üstündeki bir sıcaklığa kadar yükseltilir. Sıkıştırma strokunun sonuna doğru yine motorun hız ve yük şartlarına göre belli bir avansta (P-V diyagramında c noktasında) enjektörden, basınç ve sıcaklığı artırılmış havanın içine yüksek basınçta yakıt püskürtülür. Yakıtın enjektörden püskürtülmesi ile oluşan yakıt damlacıkları sıcak havadan ısı çekerek buharlaşır, havayla karışır ve oluşan hava-yakıt karışımı kendi kendine tutuşarak yanma başlar (P-V diyagramında d noktasında). Bu süre zarfında tutuşma gecikmesi olarak adlandırılan ve motor performans ve emisyonlarını doğrudan etkileyen bir durum meydana gelir. Tutuşma gecikmesi P-V diyagramında c-d noktaları arasında ve sıkıştırma zamanı b-d noktaları arasında gerçekleşir. Sıkıştırma zamanından sonra yanma-genişleme zamanı başlar.

Yanma sıkıştırma strokunun sonuna doğru başlar ve genişleme stokunda bir süre devam ederek sonlanır. Yanma tutuşma gecikmesi süresince silindirde biriken yakıtın aniden yanması ile önce hemen hemen sabit hacimde sonra ise enjektörden yakıt püskürtüldüğü sürece yaklaşık olarak sabit basınçta gerçekleştiği kabul edilir. Motordan maksimum verimi elde etmek için yanma-genişleme zamanında maksimum basınç noktası (P-V diyagramında $P_{mak.}$) ÜÖN'dan sonra 5° - 10° krank mili açısı (KMA) aralığında elde edilmelidir (Durgun, 2018; Uyumaz, 2020). Bunu sağlamak için motorun çalışma şartlarına göre püskürtme avansı değiştirilir. Yanma sonucunda basınç ve sıcaklığı hızlı bir şekilde artan gazların genişlemesi ile pistonu bir kuvvet uygulanır. Bu kuvvet etkisi ile piston ÜÖN'dan AÖN'ya hareket eder. Pistonun silindir içinde yaptığı bu doğrusal hareket biyel aracılığı ile krank miline aktarılarak krank milinin dairesel hareketi ile bu zamanda iş elde edilir. Yanma-genişleme zamanı P-V diyagramında d-e noktaları arasında gerçekleşir.

Genişleme strokunun sonuna doğru silindir içindeki yanmış gazları hızlı bir şekilde boşaltmak için piston AÖN'ya ulaşmadan önce belli bir avansta (P-V diyagramında e noktasında) egzoz supabı açılır ve egzoz zamanı başlar. Egzoz supabı açıldığı anda silindir içindeki gazların basıncı yaklaşık 3-5 bar olduğundan egzoz gazlarının bir kısmı açık olan egzoz supabından dışarı çıkar. Silindirin içerisinde kalmış olan egzoz gazları ise pistonun AÖN'dan ÜÖN'ya olan hareketi ile dışarı atılır. Ancak silindiri yanmış gazlardan daha

iyi temizlemek için egzoz supabı piston ÜÖN'yı geçtikten kısa bir süre sonra kapanır (P-V diyagramında f noktasında). Egzoz supabı kapanmadan önce bir sonraki çevrim için emme supabı açılır (P-V diyagramında a noktasında). Bu durumda bir gerçek çevrim tamamlanmış olur. Yukarıda da ifade edildiği gibi bir önceki çevrimin sonu ve sıradaki çevrimin başlangıcında emme ve egzoz supabı bir süre birlikte açık konumda bulunur. Bu duruma supap bindirmesi denir ve pistonlu içten yanmalı motorlarda dolgu değişimi işini daha verimli şekilde yapmak için uygulanan bir yöntemdir. Günümüzde gelişen supap kontrol mekanizmaları ile motorun her çalışma şartına en uygun supap zamanlamasının elde edilmesi kolaylaşmıştır.

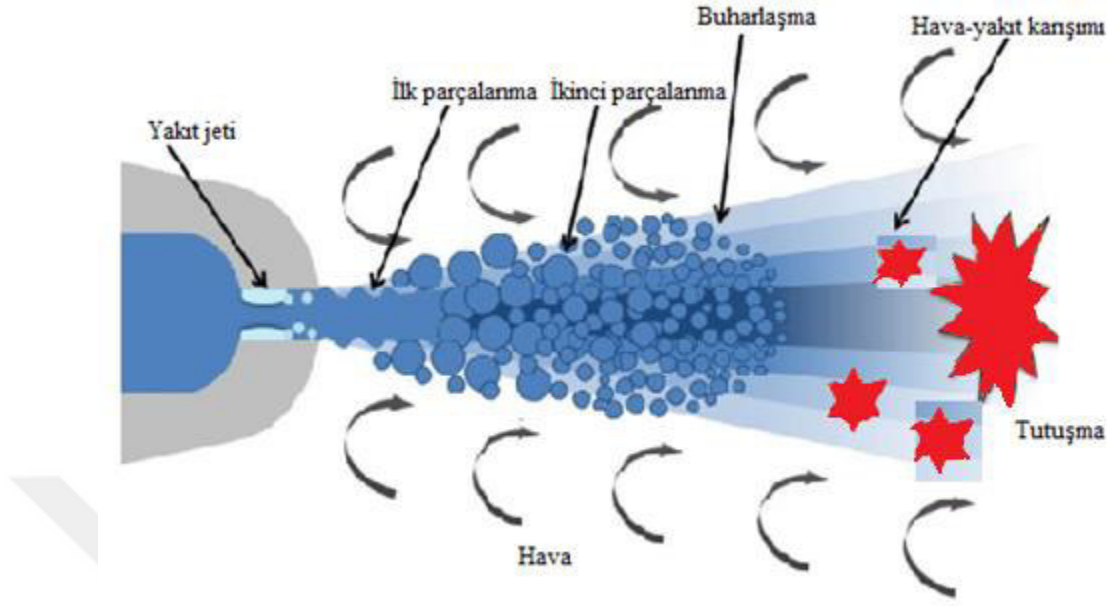
3.2. Dizel Motorlarında Yanma

Dizel motorlarında hava-yakıt karışımının silindir içerisinde oluşturulması nedeni ile yanmaya katılan karışım daima heterojen bir karışımdır. Bu nedenle dizel motorlarında karışım oluşumu yanmayı etkileyen en önemli parametredir (Heywood, 1988; Pulkrabek, 1997). Dizel motorlarında buji ateşlemeli motorlarda olduğu gibi gaz keleşi bulunmaması pompalama kayıplarının azalarak efektif verimin artması ile sonuçlanır (Pulkrabek, 1997). Dizel motorlarında emme manifoldu basıncının atmosferik basınca yakın olması nedeni ile silindire alına hava miktarı motorun çalışma şartlarına göre çok değişmez. Bu durum dizel motorlarının moment eğrisinin daha düz karakteristiğe sahip olmasına yol açar (Durgun, 2018). Dizel motorlarında sıkıştırma strokunda sadece hava sıkıştırılır ve yakıt püskürtüldüğü zaman tutuşmanın gerçekleşmesi için 12:1-24:1 aralığında değişen yüksek sıkıştırma oranları kullanılır. Dizel motorlarında güç artışı silindire püskürtülen yakıt miktarının artırılması ile sağlanmaktadır. Ancak silindir içindeki hava miktarı daima stokiyometrik hava miktarından fazladır. Dolayısı ile dizel motorlarında hava fazlalık katsayısı ($HFK=1/\phi$) motorun çalışma şartlarına göre yaklaşık olarak 1,4-3,4 aralığında değişir (Heywood, 1988). Dizel motorlarının efektif verimlerinin yüksek olmasının bir diğer nedeni fakir karışımla çalışmalarıdır. Dizel yakıtı sıkıştırma strokunun sonuna doğru enjektörden yüksek basınçta (200-2500 bar) silindire püskürtülür. Püskürtme işlemi motorun çalışma şartlarına göre genellikle ÜÖN'dan 40-10° KMA önce başlar ve piston ÜÖN'yı yaklaşık 5° KMA geçtikten sonra sona erer (Pulkrabek, 1997). Yakıt, püskürtme basıncının etkisi ile enjektör deliklerinden yüksek hızlarda çıkarak yakıt jetleri oluşturur. Püskürtme esnasında oluşan dizel yakıt jetlerine ait görsel Şekil 3.3'te

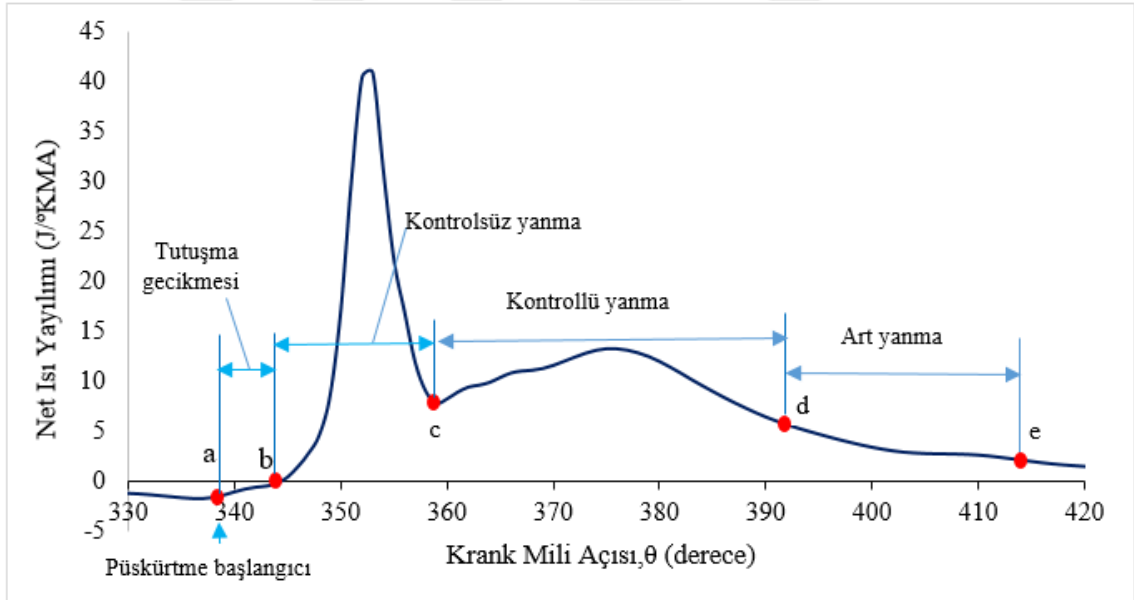
verilmiştir. Yakıt jetleri sıkıştırılmış havanın içerisinde ilerlerken sürtünme etkisi ile çok küçük yakıt zerreciklerine ayrılır. Bu süreç yakıtın atomizasyonu olarak bilinir. Oluşan yakıt zerrecikleri sıkıştırma etkisi ile sıcaklığı yükseltilmiş havadan ısı çekerek buharlaşır. İlk buharlaşma en küçük damlacık çaplarına sahip yakıt zerrecikleri ile başlar. Ancak yakıt jetinin ortasında bulunan yakıt iyi atomize olmadığı için ve ilk buharlaşan yakıtın neden olduğu soğutma etkisi nedeni ile buharlaşma bu bölgede durur ancak karışım oluşumu devam etince ve silindir gaz sıcaklığı yükseldikçe bu bölgedeki yakıt sonradan buharlaşır (Pulkrabek, 1997). Buharlaşan yakıt, hava ile karışarak hava-yakıt karışımı oluşur. Hava-yakıt karışımı oluşumunda silindir içindeki hava hareketleri (girdap ve türbülans) ve püskürtme basıncı oldukça etkilidir (Safgönül vd, 2013). Tutuşma HFK'nın 0,56-1,25 aralığında olduğu bölgelerde başlayabilir. Ancak genellikle ilk tutuşma birden çok stokiyometrik veya stokiyometrik koşullara yakın (hafif yakıtça zengin) karışım bölgelerinde eş zamanlı olarak başlar. (Pulkrabek, 1997). Tüm bu süreçler Şekil 3.4'te görsel olarak sunulmuştur. Yakıtın maruz kaldığı bu fiziksel süreçler ve ilk tutuşmanın sağlandığı ön kimyasal reaksiyonlardan sonra yanma gelişerek devam eder. Dizel motorlarında tüm yanma süreci tutuşma gecikmesi, kontrolsüz yanma, kontrollü yanma (difüzyon yanma) ve art yanma olmak üzere dört evrede tamamlanır. Bu yanma safhaları Şekil 3.5'te net ısı yayılım eğrisi üzerinde gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.3. Dizel yakıt demetinin yandan fotoğraflık görünüşü (Anonymous, 2006)



Şekil 3.4. Dizel yakıt demeti, karışım oluşumu ve tutuşma (Anonymous, 2018)



Şekil 3.5. Dizel motorlarında yanma safhalarının net ısı yayılım eğrisi üzerinde gösterimi

Yakıtın püskürtülmeye başlandığı andan ilk tutuşmanın başladığı ana kadar olan süreç tutuşma gecikmesi olarak adlandırılır. Tutuşma gecikmesi süresi mili saniye veya krank mili açısı (KMA) cinsinden ifade edilir. Tutuşma gecikmesi periyodu net ısı yayılım eğrisi üzerinde a-b noktaları arasında gerçekleşir. Tutuşma gecikmesi süresince, silindir içindeki gazlardan silindir duvarına olan ısı transferi ve a noktasında püskürtülmeye

başlanan yakıtın silindir gazlarından ısı çekerek buharlaşması nedeni ile net ısı yayılımı negatiftir. Yanmanın başladığı b noktasında net ısı yayılımı, negatif değerden pozitif değere geçiş yapar ve ani yanma etkisiyle hızlı bir şekilde yükselir.

Tutuşma gecikmesi fiziksel gecikme ve kimyasal gecikme süreçlerinden oluşur. Fiziksel gecikme sürecinde püskürtülen yakıt zerreciklere ayrılır, ortamdan ısı çekerek buharlaşır ve hava ile karışır. Basınç ve sıcaklık etkisi ile büyük moleküllü hidrokarbonlar küçüklü hidrokarbonlara parçalanır. Ancak bu durumda tutuşma hemen gerçekleşmez. Tutuşmanın başlaması için bazı ön reaksiyonların da başlaması gerekmektedir. Ön reaksiyonlar yerel sıcaklıkların artmasını ve böylece diğer reaksiyonları tetikleyerek yanmanın başlamasını sağlar. Kimyasal reaksiyonların gecikmesinden kaynaklanan durum ise kimyasal gecikme sürecini oluşturur. Fiziksel ve kimyasal gecikme süreci çakışacak şekilde gerçekleşir ve toplam tutuşma gecikmesi süresi 0,4-3 ms kadar sürer (Pulkrabek, 1997). Kimyasal reaksiyonların hızı stokiyometrik karışım durumunda en yüksek değere ulaşır. Bu nedenle yakıt demetinin etrafında ilk tutuşma stokiyometrik karışım oranının sağlandığı yerlerde başlamaktadır. Yakıtın buharlaşma hızı yeterli olsa bile tutuşmanın başlaması için kimyasal reaksiyonların başlaması gerekmektedir. Bu nedenle toplam tutuşma gecikmesi süresinin büyük bir kısmı kimyasal tutuşma gecikmesinden oluşur (Safgönül vd, 2013).

Yanmanın ilk safhası olan tutuşma gecikmesi yanmanın gidişatını etkileyen önemli bir süreçtir. Tutuşma gecikmesinin uzun sürmesi durumunda püskürtme devam ettiği için tutuşma gecikmesi periyodunda yanma odasına püskürtülen ve buharlaşan yakıt miktarı artar. Yanma odasında biriken yakıt tutuşmanın başlaması ile kontrolsüz bir şekilde yanarak silindir basıncının ani olarak yükselmesine ve motorun çok gürültülü ve titreşimli çalışmasına neden olur. Bu durum dizel vuruntusu olarak bilinir ve istenmeyen bir durumdur. Dizel vuruntusu, ani olarak yükselen basınç ve sıcaklıklar nedeni ile mekanik sürtünmelerin artmasına özellikle pistonun aşırı termik ve mekanik gerilmelere maruz kalmasına, motor performansının düşmesine ve parçalanma reaksiyonları nedeni ile egzoz emisyonlarının artmasına neden olur (Durgun, 2018). Dizel vuruntusunu önlemek için tutuşma gecikmesi süresinin kısaltılması veya bu süre zarfında püskürtülen yakıt miktarının azaltılması gerekmektedir (Safgönül vd, 2013). Ancak iyi bir hava-yakıt

karışımı oluşumu için kısa bir tutuşma gecikmesinin meydana gelmesi de istenen bir durumdur (Rajesh kumar ve Saravanan, 2015; Zheng vd, 2016).

Sıkıştırma oranı, püskürtme basıncı ve zamanı, emme manifoldu ve yanma odası geometrisi, motor boyutları gibi motor tasarım parametreleri; devir sayısı, motor yükü, motor soğutma sıvısı sıcaklığı, oksijen konsantrasyonu ile emme havası basıncı ve sıcaklığı gibi motor işletme parametreleri ile yakıtın setan sayısı, kaynama noktası sıcaklığı, viskozite ve yoğunluk gibi yakıt özellikleri tutuşma gecikmesine etki eden en önemli faktörlerdir (Pulkrabek, 1997; Safgönül vd, 2013). Ancak tutuşma gecikmesine direkt olarak etki eden faktör sıcaklıktır (Pulkrabek, 1997; Safgönül vd, 2013). Sıkıştırma oranı, devir sayısı, ortam basıncı ve sıcaklığı ve motor yükü gibi parametrelerin artması yanma odası sıcaklıklarını yükselttiği için tutuşma gecikmesi kısalmır. Motor boyutları büyüdükçe strok/çap oranı küçüleceğinden yanma odasından gerçekleşen ısı transferi azalır. Bu durumda yanma odası sıcaklığı artacağı için tutuşma gecikmesi süresi kısalmır. İyi bir geometrik tasarıma sahip yanma odası ve emme manifoldu silindir içinde oluşacak hava hareketlerini (girdap ve tübülans) artırarak tutuşma gecikmesini kısalmır. Yakıtın setan sayısı tutuşma gecikmesi üzerinde etkili olan en önemli yakıt özelliğidir. Yakıtın setan sayısı arttıkça tutuşma gecikmesi süresi kısalmır. Yakıtın viskozite, yoğunluk ve kaynama noktası sıcaklığı gibi yakıt özellikleri atomizasyon ve karışım oluşumunu dolayısı ile fiziksel tutuşma gecikmesini etkileyen önemli faktörlerdir. Yakıtın viskozite, yoğunluk ve kaynama noktası sıcaklığının düşük olması atomizasyonu iyileştirerek hava-yakıt karışımı oluşumunu hızlandıracığından tutuşma gecikmesi süresi kısalmır (Pulkrabek, 1997).

Püskürtmenin çok erken başlatılması durumunda silindir basınç ve sıcaklığının düşük olmasından dolayı tutuşma gecikmesi artacaktır. Benzer şekilde püskürtmenin çok geç yapılması halinde pistonun ÜÖN'dan uzaklaşması nedeniyle silindir basınç ve sıcaklığının düşmesi tutuşma gecikmesini arttıracaktır (Pulkrabek, 1997)

Yüksek motor devirlerinde yanma odası sıcaklıklarının ve türbülans şiddetinin yüksek olması tutuşma gecikmesini mili saniye cinsinden azaltır. Ancak krank milinin birim zamandaki dönüş sayısı arttığından dolayı tutuşma gecikmesinin krank mili açısı

cinsinden değeri neredeyse sabit kalır. Bu nedenle krank mili açısı cinsinden tutuşma gecikmesi süresi motor hızına göre çok değişmez (Pulkrabek, 1997).

KontROLSÜZ (ön karışimli) yanma safhasında tutuşma gecikmesi süresince silindire püskürtülen yakıt, hava ile moleküler düzeyde karışarak (Turns, 1996) tutuşabilirlik limitleri arasında hava-yakıt karışımı oluşur. Bu karışım genelde yakıt demetinin dış bölgelerinde, daha hızlı buharlaşma nedeni ile oluşur (Safgönül vd, 2013). Oluşan bu ön karışım farklı birkaç noktadan eş zamanlı olarak tutuşmaya başlar ve birkaç krank mili açısında hızla yanarak ısı yayılımı ve dolayısı ile silindir basıncı ani olarak yükselir.

Dizel motorlarında basınç artış hızı normal çalışma şartlarında 2-3 bar/°KMA değerindedir. Bu değer 4-5 bar/°KMA değerine ulaştığında dizel motor gürültüsü ve titreşimleri artarak dizel vuruntusu fark edilebilir hale gelir. Ancak dizel vuruntu sınırı için ani yanma nedeni ile basınç artış oranının 10 bar/°KMA'yı geçmemesi gerekir (Safgönül vd, 2013). Dizel motorunun yanma gürültüsünün azaltmak (motorun daha yumuşak çalışmasını sağlamak) için basınç artış oranının kabul edilebilir limitler arasında olması gerekmektedir (Maurya vd, 2019). KontROLSÜZ yanma safhasında ısı yayılımı dolayısı ile basınç artış oranı tutuşma gecikmesi süresince oluşan karışım miktarına ve kimyasal reaksiyonların hızına bağlıdır (Merker vd, 2011). Dolayısı ile basınç artış oranının sınırlandırmak için tutuşma gecikmesinin kısaltılması ve tutuşma gecikmesi süresince püskürtülen yakıt miktarının en aza indirilmesi gerekir (Safgönül vd, 2013). KontROLSÜZ yanma safhası net ısı yayılımı grafiğinde, yanmanın başladığı b noktası ile maksimum net ısı yayılımından sonra, ısı yayılımının minimum olduğu c noktası arasında gerçekleşir (Uyumaz, 2020). Bu grafikte de görüldüğü gibi net ısı yayılımının dar bir krank mili aralığında maksimum olması kontROLSÜZ yanma safhasının karakteristiğidir (Heywood, 1988).

Tutuşma gecikmesi süresince oluşan hava-yakıt karışımı ani bir şekilde yandıktan sonra, kontrollü yanma fazına geçilir. Bu yanma fazında kontROLSÜZ yanma fazındaki gibi önceden oluşmuş hava-yakıt karışımı yanmaz. Kontrollü yanma fazında farklı bölgelerde bulunan hava ve yakıt molekülleri alev bölgesine doğru yayılım göstererek bir araya geldiklerinde oksidasyon reaksiyonları gerçekleşir. Bu nedenle bu yanma fazı difüzyonlu yanma olarak da adlandırılır (Turns, 1996). Kontrollü yanma fazında püskürtülen yakıt

buharlaşarak hava ile uygun oranlarda karıştığı sürece yanar. Bu fazda yanma hızı hava-yakıt karışımının oluşum hızına bağlıdır. Yanma hızı dolayısı ile silindir basıncı, yakıt püskürtme oranı ile kontrol edilmektedir. Kontrollü yanma safhasında net ısı yayılımı eğrisi ikinci bir maksimum noktasına ulaşır ancak bu noktadaki maksimum değer kontrolsüz yanma safhasındaki değerden daha küçüktür. Bu yanma safhasında ana net ısı yayılımı görülür ve yaklaşık 40° KMA kadar sürer. Isı yayılımı bu yanma safhasında maksimum değere ulaştıktan sonra giderek azalır (Heywood, 1988). Kontrollü yanma safhası Şekil 3.5’de gösterilen net ısı yayılım eğrisi üzerinde c-d noktaları arasında gerçekleşir. Kontrollü yanma is emisyonu oluşumu üzerinde doğrudan bir etkisi bulunmaktadır. Difüzyonlu yanma safhasında yakıtın buharlaşma ve hava ile karışma hızı yeterli düzeyde değilse yanma, genişleme stokunun ileri aşamalarına kayacaktır. Bu durumda genişleme etkisi ile silindir gaz sıcaklığının düşmesi, yakıtın tümünün yanma olasılığını azaltarak is emisyonu oluşumu meydana gelecektir. Ayrıca maksimum basınç noktası ÜÖN’den uzaklaşacağı için motorun verimi de düşecektir (Safgönül vd, 2013).

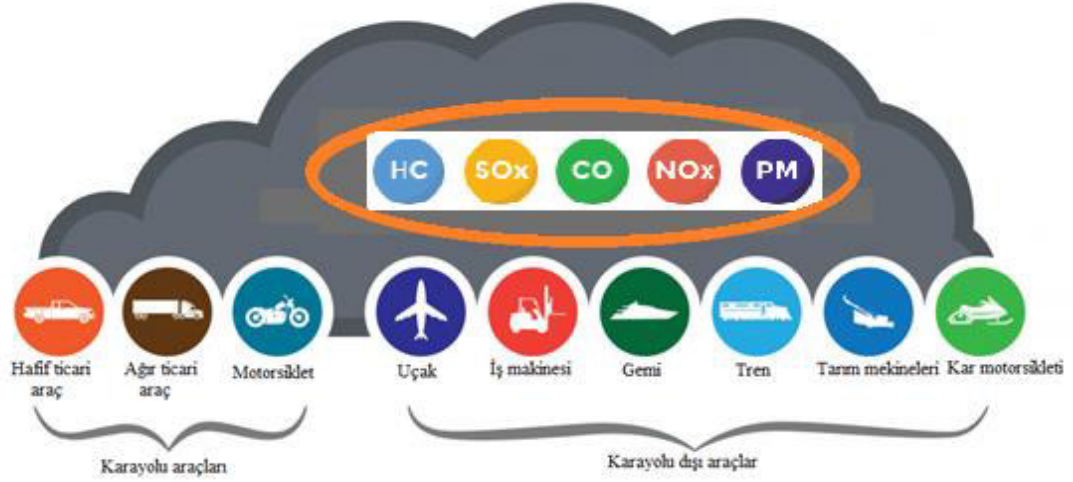
Yanma safhasından sonra genişleme zamanında art yanma başlar. Ancak art yanma, genişleme sonucu silindir basınç ve sıcaklığının azalması nedeniyle etkisini kaybederek egzoz supabının açılması ile sona erer. Art yanma Şekil 3.5’te gösterilen net ısı yayılım eğrisi üzerinde d-e noktaları arasında gerçekleşir ve ÜÖN’den sonra 70-80° KMA kadar devam eder (Safgönül vd, 2013). Püskürtme, art yanma safhası başlamadan önce bitmiş olmasına rağmen ısı yayılımı düşük oranlarda da olsa devam eder. Bunun nedeni daha önce püskürtülen ve yanma fırsatı bulamayan yakıtın genişleme stokunda havayla karışarak yanmasıdır. Ayrıca kısmi yanma, eksik yanma veya parçalanma reaksiyonları nedeni ile oluşan CO, HC ve is gibi yarı yanmış ve yanamamış ürünlerin art yanma fazında oksitlenmesi ile bir miktar ısı enerjisi açığa çıkar ve bu emisyonlar azalır.

Normal şartlarda yakıt enerjisinin yaklaşık %80’i kontrolsüz yanma safhası ile difüzyonlu yanma safhasında ısı enerjisine dönüştürülür. Geri kalan yaklaşık %20’lik yakıt enerjisi art yanma safhasında ısı enerjisine dönüştürülür. Art yanma safhasında açığa çıkan ısı enerjisi az olmasına rağmen bu net ısı yayılım eğrisinden fak edilebilir (Heywood, 1988).

Dizel motorlarında yanmanın belli bir tutuşma gecikmesi süresinden sonra başlaması ve difüzyonlu yanma safhasında yanma hızının karışım oluşum hızına bağlı olması nedeni ile toplam yanma süresi püskürtme süresinden daha uzundur (Pulkrabek, 1997). Örneğin küçük ve orta hızlı bir dizel motorda yaklaşık olarak püskürtme süresi 20° KMA, tutuşma gecikmesi süresi 10° KMA ve yanma süresi 60° KMA kadardır. Motor devir sayısı arttıkça yanma oranı atacağından yanma süresi mutlak zaman cinsinden kısalmış ancak krank mili açısı olarak çok değişmez (Heywood, 1988). Bu nedenle yüksek devirlerde yanmanın zamanında tamamlanması için püskürtme avansı artırılır.

3.3. Dizel Motorlarında Kirletici Emisyon Oluşumu

İçten yanmalı motorlar hava kirliliğinin en önemli kaynaklarından biridir. İçten yanmalı motorlar küresel çaptaki hava kirliliği oluşumunda en büyük kaynak olmasa da insanların yoğun olarak yaşadığı şehir merkezlerinde artan taşıt trafiği insanların zararlı gazlara daha yüksek konsantrasyonlarda maruz kalmalarına neden olmaktadır. İçten yanmalı motorların hava kirliliğine neden olduğu ilk olarak 1950 yılında ABD'nin Los Angeles kentinde fark edilmiştir (Anonymous, 2015). Budan sondaki süreçte yapılan bilimsel çalışmalarda egzoz gazlarının, insan ve çevre sağlığı üzerinde son derece zararlı etkilerinin olduğu belirlenmiştir (Anonymous, 2019b). Egzoz gazlarının zararlı etkilerinin tespit edilmesi ile birlikte özellikle 1970'li yıllardan sonra birçok ülkede zararlı egzoz emisyonlarını sınırlandırmak amacıyla yasal düzenlemeler yapılmaya başlanmıştır. Yapılan yasal düzenlemeler ile motorlu taşıtların egzozundan salınan emisyonları sınırlamak amacıyla emisyon standartları geliştirilmiş ve uygulanmıştır. Her geçen yıl gittikçe sıkılaştırılan emisyon standartlarını sağlamak için yeni motor teknolojileri, yanma sonrası emisyon kontrol sistemleri, yakıt standartları, yakıt katkıları, alternatif yakıtlar gibi çözümler kullanılmaktadır. Bu teknolojik gelişmeler sayesinde 1990-2017 yılları arasında ulaşımdan kaynaklı karbon monoksit, sülfür oksit, azot oksit ve partikül madde emisyonları sırasıyla %87, %66, %40, %35 oranında azaltılmıştır (European Environment Agency, 2019). İçten yanmalı motorların egzozundan yayılan ve yasalarla salınım miktarları sınırlandırılan kirletici emisyonlar (düzenli emisyonlar) ve bu emisyonların kontrolü için günümüzde kullanılan teknolojiler/stratejiler görsel olarak Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6. Motorlu taşıtlarının egzozundan salınan kirleticiler ve emisyon azaltma teknolojileri/stratejileri (EPA, 2017)

İçten yanmalı motorların egzozundan salınan emisyonlar düzenli emisyonlar (*Regulated emissions*) ve düzensiz emisyonlar (*Unregulated emissions*) şeklinde iki grupta incelenirler. Düzenli emisyonlar Şekil 3.6'da gösterilen ve emisyon standartları ile taşıt tipine göre salınımları sınırlandırılan emisyonlardır. Düzensiz emisyonlar yanma sırasında oluşan ve egzoz gazları ile atmosfere salınan aldehit, formaldehit, aseton, asetilen, benzen, tolüen, gibi uçucu organik bileşikler ile aromatik hidrokarbon ve poliaromatik hidrokarbon esaslı emisyonlardır (Karavalakis vd, 2009; Cheung vd, 2009; Amaral vd, 2017). Bu emisyonlar son derece kanserojendir ve toksik etkilere sahiptir. Ancak diğer kirleticilere göre egzoz gazı içindeki miktarları düşüktür ve yasal

düzenlemeler ile miktarları sınırlandırılmaz (Jung vd, 2019). Bu nedenle bu tür emisyonlar düzensiz emisyonlar olarak adlandırılır. Ayrıca emisyonlar gaz emisyonlar ve partikül madde emisyonları olarak farklı bir sınıflandırmaya da tabi tutulur (Jung vd, 2017).

Kirletici emisyonları sınırlandırmak için 1970 yılından sonra emisyon standartları geliştirilerek yürürlüğe konulmuştur. Bu konuda öncü ülkeler ABD, Japonya ve Avrupa ülkeleridir. Geliştirilen emisyon normları ile piyasaya yeni sunulacak taşıtların motor tipine ve hizmet sınıfına göre düzenli emisyonlar için izin verilecek maksimum emisyon değerleri tanımlanır. Dünya genelinde farklı emisyon standartları mevcuttur. Ancak Türkiye’de ve Avrupa ülkelerinin tamamında uygulanan emisyon standartları Euro emisyon standartlarıdır. İlk Euro emisyon standardı Euro I adı altında 1992 yılında yürürlüğe girmiştir. Bu normla birlikte yeni üretilen benzin motorlu taşıtlarda katalitik konvertör zorunluluğu getirilmiştir. Bu uygulama ile birlikte kurşunlu benzin kullanımı da sınırlandırılmıştır. Euro I standardından sonra sırasıyla 1996 yılında Euro II standardı, 1999 yılında Euro III standardı, 2005 yılında Euro IV standardı, 2008 yılında Euro V standardı ve 2013 yılında Euro VI emisyon standardı oluşturulmuştur. Emisyon standartları oluşturulduktan yaklaşık bir yıl sonra yürürlüğe sokulmuştur. Kademeli olarak yürürlüğe sokulan bu emisyon normları ile birlikte düzenli emisyonlar da kademeli olarak azaltılmıştır. En son yürürlüğe giren Euro VI standardı ile birlikte 2000 yılına göre NO_x emisyonları %84 ve CO₂ emisyonları %31,2 oranında azaltılmıştır. CO ve PM emisyonları ise çok düşük seviyelere indirilmiştir (Anonymous, 2019d).

Euro V emisyon standardında NO_x emisyonu için belirlenen limit değerleri sağlamak için bazı motor üreticileri EGR ile birlikte SCR sistemi kullanmıştır. Euro VI normunda tüm dizel motorlu taşıtlarda PM emisyonlarını azaltmak için DPF zorunluluğu getirilmiştir. Bu emisyon standardı ile birlikte ilk kez PM sayılarında da sınırlama getirilmiştir. En son yürürlüğe giren Euro normuna uymayan yeni taşıtların Avrupa ülkelerinde satışına izin verilmemektedir. Bazı Avrupa ülkelerinin yoğun trafik bölgelerinde benzinli taşıtlar için Euro IV ve sonrasındaki emisyon standartlarına uyan benzinli taşıtların trafiğe çıkışına izin verilmektedir. Bu bölgelerde dizel motorlu taşıtların trafiğe çıkabilmeleri için ise en az Euro 6 normuna sahip olmaları gerekmektedir (Anonymous, 2020b). Tablo 3.1 ve Tablo 3.2’de sırasıyla ağır dizel taşıtların kararlı çalışma testi ve değişken şartlar altında çalışma testi için Euro standartları verilmiştir

(Anonymous, 2019c). Tabloda verilen emisyon değerleri ham emisyon değerleri olmayıp emisyon kontrol sistemlerinden sonra atmosfere salınan emisyonlar için sınır değerlerdir.

Tablo 3.1. Ağır dizel taşıtların kararlı çalışma şartları altında Euro standartları

| Emisyon Standardı | Tarih | CO | HC | NO _x | PM | İs |
|-------------------|-------------------|-------|------|-----------------|-------------------|------|
| | | g/kWh | | | | l/m |
| Euro I | 1992, ≤ 85 kW | 4,5 | 1,1 | 8,0 | 0,612 | - |
| | 1992, > 85 kW | 4,5 | 1,1 | 8,0 | 0,36 | - |
| Euro II | 1996 | 4,0 | 1,1 | 7,0 | 0,25 | - |
| | 1998 | 4,0 | 1,1 | 7,0 | 0,15 | - |
| Euro III | 1999 ^a | 1,5 | 0,25 | 2,0 | 0,02 | 0,15 |
| | 2000 | 2,1 | 0,66 | 5,0 | 0,10 ^b | 0,8 |
| Euro IV | 2005 | 1,5 | 0,46 | 3,5 | 0,02 | 0,5 |
| Euro V | 2008 | 1,5 | 0,46 | 2,0 | 0,02 | 0,5 |
| Euro VI | 2013 | 1,5 | 0,13 | 0,4 | 0,01 ^c | - |

^a Gelişmiş çevre dostu taşıtlar için

^b PM=0,13 g/kWh (her bir silindir için strok hacmi 750 cc'den az olan yüksek hızlı motorlar)

^c Partikül sayısı < 6,0x10¹¹/kWh

Tablo 3.2. Ağır dizel taşıtların değişken şartlar altında çalışma testi için Euro standartları

| Emisyon Standardı | Tarih | CO | HC ^a | NO _x | CH ₄ | PM ^b |
|-------------------|-------------------|-------|-------------------|-----------------|-----------------|-------------------|
| | | g/kWh | | | | |
| Euro III | 1999 ^c | 3,0 | 0,40 | 2,0 | 0,65 | 0,2 |
| | 2000 | 5,45 | 0,78 | 5,0 | 1,6 | 0,16 ^d |
| Euro IV | 2005 | 4,0 | 0,55 | 3,5 | 1,1 | 0,03 |
| Euro V | 2008 | 4,0 | 0,55 | 2,0 | 1,1 | 0,03 |
| Euro VI | 2013 | 4,0 | 0,16 ^e | 0,46 | 0,5 | 0,01 ^f |

^a Etan, etilen, propan, propen ve izopren gibi metan esaslı olmayan hidrokarbonlar

^b Gaz yakıtlı motorlar için geçerli değildir

^c Gelişmiş çevre dostu taşıtlar için

^d PM=0,21 g/kWh (her bir silindir için strok hacmi 750 cc'den az olan yüksek hızlı motorlar)

^e Toplam hidrokarbon

^f Partikül sayısı < 6,0x10¹¹/kWh

Türkiye Avrupa Birliği'ne uyum çerçevesinde Euro emisyon normlarını kabul etmiş ve uygulamaktadır. Türkiye'de motorlu taşıtların emisyon kontrolü ile ilgili yasal düzenlemeler 1993 yılında başlamıştır. Ancak ilk emisyon standardı 2001 yılında Euro I standardının tüm dizel motorlu taşıtlara uygulanmasıyla başlamıştır. Ülkemizde Euro II ve Euro III standardı uygulanmadan 2008 yılında direkt Euro IV ve 2009 yılında ise Euro

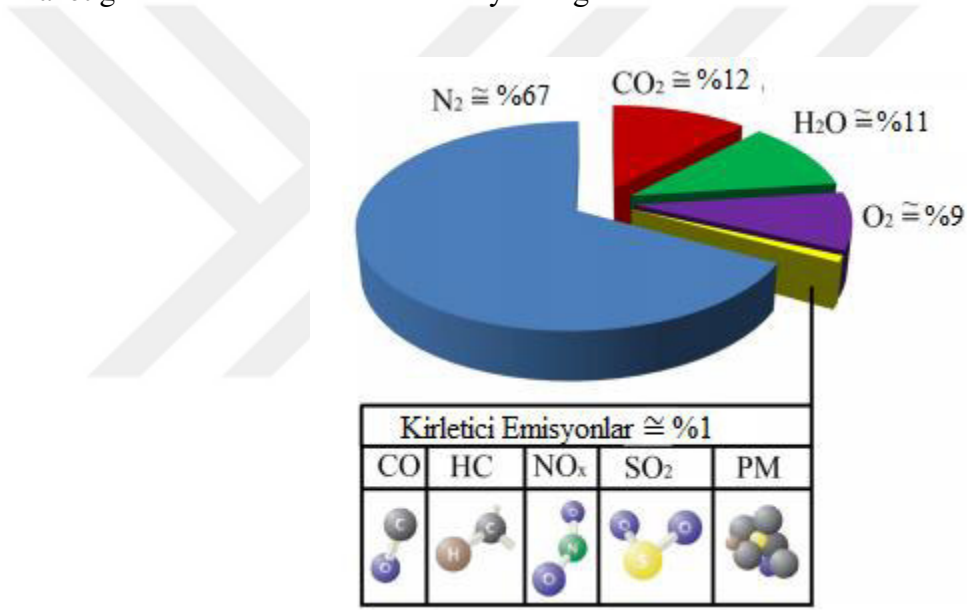
V standardına geçilmiştir. Türkiye’de Euro VI standardı piyasaya girecek yeni tip taşıtlar için 2016 yılında başlamıştır.

Dizel motorları düşük yakıt tüketimleri, yüksek termik verimleri ve yüksek döndürme momenti değerleri nedeni ile ulaşım, tarım, maden vb. pek çok alanda yaygın bir şekilde kullanılan makinelerdir. Bu nedenle içten yanmalı motorlar arasında dizel motorları küresel çaptaki emisyon salınımlarında yüksek bir paya sahiptir (Reşitoğlu vd, 2015).

Şekil 3.7’de dizel motorunun ham egzoz gazı bileşimi verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi dizel motorunun egzoz gazı bileşimi yaklaşık olarak %67 azot, %12 karbon dioksit, %11 su buharı, %9 oksijen ve geri kalan %1’lik kısım ise CO, HC, NO_x, SO₂, ve PM gibi kirletici emisyonlardan oluşmaktadır (Majewski ve Khair, 2006). %1’lik kirletici emisyonlar arasında NO_x emisyonu %50’den fazla bir payla en önemli kirletici emisyonudur. NO_x emisyonundan sonra kirletici emisyonlar arasındaki ikinci en yüksek paya sahip olan emisyon PM emisyonudur (Heywood, 1988). Bu kirletici emisyonların her biri insan ve çevre sağlığı üzerinde birden çok zararlı etkileri vardır. Ancak genel olarak kirletici emisyonlar insanlar için solunum sistemi rahatsızlıkları ve kanser gibi hastalıklara yol açmaktadır. Kirletici emisyonların çevre üzerinde sera gazı salınımlarının artması, küresel ısınma, ozon tabakasının incelmesi, asit yağmurları ve kimyasal sis oluşumu gibi etkileri vardır (Brijesh ve Sreedhara, 2013).

Kirletici emisyonlar dışında egzoz gazları içinde tam yanma ürünleri olarak karbon dioksit (CO₂) ve su buharı (H₂O) bulunmaktadır. Bu emisyonlar tam yanma ürünü olduğundan ve doğrudan insan sağlığına zararlı etkileri bulunmadığından kirletici emisyon olarak sınıflandırılmazlar (Merker vd, 2011). Hatta enerji verimliliği açısından yanma sırasında bu emisyonların artması istenen bir durumdur. Ancak her iki gaz da küresel ısınmaya neden olan sera gazları arasında yer alır (Turns, 1996). Bu nedenle ulaşımdan kaynaklı karbon dioksit salınımı ciddi bir sorun olarak görülmektedir. Önceki emisyon normlarında karbon dioksit emisyonu için bir sınırlama yok iken Euro 7 normu ile birlikte bu emisyon için bir düzenlemenin yapılması beklenmektedir (Anonymous, 2020b). Avrupa Komisyonu 2018 yılında ilk kez yeni ağır hizmet sınıfı taşıtlarının karbon dioksit emisyonu salınımlarını sınırlandırmak için yasal düzenleme yapmıştır. Bu

düzenlemeye göre 2025 ve 2030 yılına kadar ağır ticari taşıtların karbon dioksit emisyonunu salınımı 2019 yılına kıyasla %15 ve %30 oranında azaltılması hedeflenmiştir (Erbach vd, 2018). Ancak karbon dioksit emisyonu sadece yakıt tüketimi düşürülerek ve/veya biyoyakıt kullanılarak azaltılabilir (Merker vd, 2011). Dizel motorları fakir karışımla çalıştırdıkları için egzoz gazları içindeki oksijen oranı buji ateşlemeli motorlara göre yüksektir. Emme havasının bileşiminde bulunan yaklaşık %79 oranındaki azot gazının bir kısmı yüksek yanma odası sıcaklığında oksijenle reaksiyona girerek NO_x emisyonu oluşumuna neden olur. Bu nedenle emme havasına göre egzoz gazı içindeki azot gazı miktarında bir azalma meydana gelir.



Şekil 3.7. Dizel motorunun egzoz gazı bileşimi (Majewski ve Khair, 2006)

Şekil 3.7’de verilen emisyon oranları hacimsel oranlardır. Kirlenici emisyonlar kısmı veya eksik yanma ürünü olduğu için bu emisyonlar aynı zamanda kimyasal enerji kaybına yol açarlar. Dizel motorlarında da tam yükte silindire püskürtülen yakıtın yaklaşık olarak %0,5’i is emisyonları olarak egzozdan atılır. HC emisyonlarının oranı ise %1’den azdır (Heywood, 1988). Egzoz gazları içindeki CO konsantrasyonu ise yakıt enerjisinin yaklaşık %0,5’ine karşılık gelir. Bu emisyonlar nedeni ile toplam kayıp yakıt enerjisi genel olarak %2’den azdır. Bu nedenle dizel motorlarında tam yükte yanma veriminin %98 civarında olduğu kabul edilir. Yaklaşık %2’lik bir enerji kaybı enerji dönüşümü açısından büyük bir kayıp olmamasına rağmen oluşan kirlenici emisyonların hava kirliliği oluşumunda çok büyük bir etkisi bulunmaktadır (Heywood, 1988; Merker vd, 2011).

İçten yanmalı motorlarda emisyon oluşumunun temel nedenleri stokiyometrik şartlarda gerçekleşmeyen yanma (eksik ve kısmi eksik yanma), silindir içinde yüksek sıcaklıklarda meydana gelen parçalanma reaksiyonları ve yakıt bileşiminde bulunan kirletici maddelerdir (Pulkrabek, 1997). Dizel motorlarının egzozundan salınan emisyonların miktarları motor teknolojisine, yakıt özelliklerine ve motor işletme şartlarına göre değişmektedir (Fiebig vd, 2014; Yan, vd, 2011). Aşağıda dizel motorda kirletici emisyonların oluşma nedenleri detaylı olarak açıklanmıştır.

Karbon monoksit renksiz, kokusuz, patlayıcı ve son derece zehirli bir gazdır. Karbon monoksit gazı oksijen taşıyan kan hücrelerine oksijene göre iki yüz kat daha hızlı bağlanır ve bu nedenle çok düşük oranlarda bile solunması ölümcül olabilmektedir. Kısmi eksik yanma ürünü olan CO emisyonu kullanılmayan kimyasal enerjidir. Teorik olarak karbon monoksit oksijenle reaksiyona girerek ısı ve karbon dioksit gazı açığa çıkar. CO emisyonu oluşumu genel olarak hava fazlalık katsayısına bağlıdır. Dizel motorları daima fakir karışımla çalıştıkları için dizel motorunun egzozundaki CO konsantrasyonu buji ateşlemeli motora göre çok düşüktür. CO emisyonunun temel oluşum nedeni heterojen karışım, zengin karışım bölgeleri ve aşırı fakir karışım bölgeleridir (Pulkrabek, 1997). Dizel motorlarında hava-yakıt karışımı heterojen bir formda olması yakıtça zengin bölgelerin ve aşırı fakir bölgelerin oluşmasına yol açar. Bu bölgeler CO emisyonu oluşumunda etkilidir. CO emisyonu ayrıca yanma odası sıcaklıklarına da bağlıdır. Yüksek yanma odası sıcaklıklarında CO'nun CO₂'ye dönüşüm hızı artarak CO emisyonu konsantrasyonu azalacaktır. Düşük yanma odası sıcaklıklarında yanma odası duvarlarına yakın bölgede eksik yanma nedeni ile CO oluşumu artar (Merker vd, 2011). Silindir gaz sıcaklığının 700 °C sıcaklığının altına düşmesi CO'nun oksitlenme reaksiyonunu durduracaktır (Heywood, 1988). Bu nedenle herhangi bir nedenle yanmanın genişleme zamanına doğru kayması genişleme strokunda gaz sıcaklığının düşmesine yol açacağından CO emisyonu artar. Ayrıca çok yüksek yanma odası sıcaklıklarında karbon dioksit gazının parçalanarak karbon monoksit gazına dönüşümü CO emisyonlarını artırır (Durgun, 2018; Heywood, 1988).

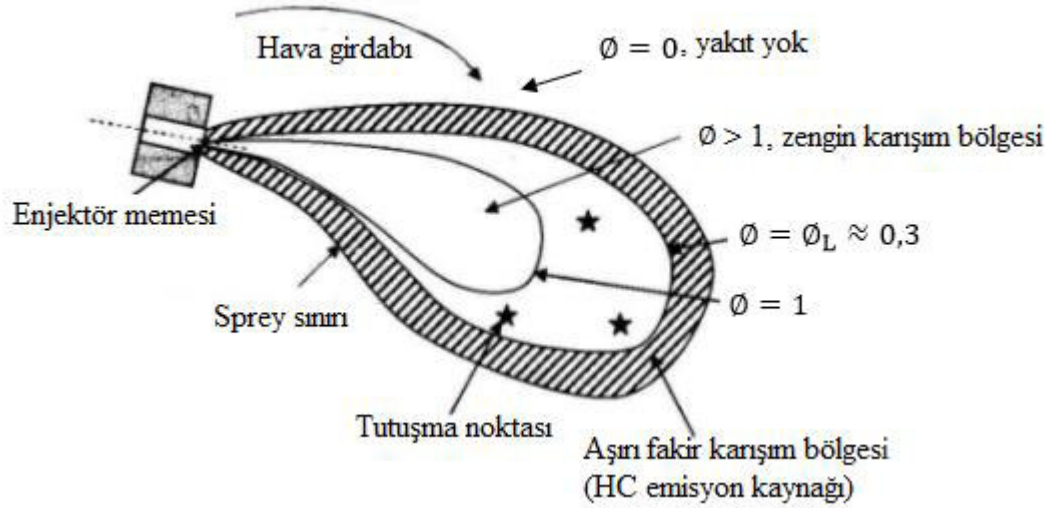
HC emisyonu eksik yanma ürünüdür ve bu nedenle CO emisyonu gibi kayıp kimyasal enerjidir. Ayrıca motorlu taşıtlardan yanma dışında, yakıt sızıntıları, yakıt deposu havalandırması ve diğer yakıt sistemi parçalarından buharlaşma yolu ile HC

emisyonu oluşumu da gerçekleşmektedir (Hata vd, 2019; Yue vd, 2017). Bu tür emisyonlara evaporatif (*evaporative*) emisyonlar denilmektedir. Evaporatif HC emisyonları için herhangi bir yasal düzenleme yoktur. Atmosfere salınan HC emisyonları farklı formlarda (örneğin C_6H_6 , C_8H_{18} vb.) olabilir ve bu emisyonlar toplam hidrokarbon emisyonu olarak değerlendirilir. Bu emisyonlar solunum sisteminde tahriş edici etkileri vardır. Keskin kokuya sahip olan aromatik hidrokarbonlar ise kanserojen etkilere sahiptir. Metan dışındaki tüm HC emisyonlar atmosferdeki gazlarla reaksiyona girerek fotokimyasal sis oluşumuna neden olur (Pulkrabek, 1997). İçten yanmalı pistonlu motorlarda HC emisyonu oluşumuna heterojen karışım, düşük silindir gaz sıcaklıkları, segman boşlukları gibi hacimler, supap bindirmesi, yanma odası duvarlarındaki karbon birikintilerinin ve yağlama yağının sıkıştırma stokunda bir miktar hava-yakıt karışımını absorbe etmesi, egzoz supaplarından gerçekleşen hava-yakıt karışımını sızıntıları gibi faktörler etki etmektedir (Pulkrabek, 1997). Ancak bu faktörlerin dizel motorlarında HC emisyonu oluşumu üzerindeki etkileri çok azdır. Dizel motorlarında HC emisyonu oluşumunun temel nedenleri aşağıda sıralanmıştır (Heywood, 1988; Merker vd, 2011; Pulkrabek, 1997):

- Yakıt jetinin etrafında oluşan ve tutuşmanın gerçekleşemeyeceği kadar fakir karışım bölgelerinin oluşması
- Yakıt demetinin iç kısımlarında oluşan ve yanamayacak kadar zengin karışım bölgelerinin varlığı
- Genişleme zamanı veya egzoz supabının açılması ile birlikte silindir gaz sıcaklığı ve basıncının düşmesi nedeni ile difüzyon alevinin sönmesi
- Düşük yanma odası sıcaklıklarında silindir duvarına veya yanma odası çeperlerine yakın bölgelere ulaşan yakıt damlacıklarının hızlıca buharlaşamayarak eksik yanmaya neden olması
- Püskürme sonunda enjektör ucunda oluşan büyük yakıt damlacığının tamamen buharlaşamaması

Düşük yüklerde oluşan aşırı fakir karışım bölgeleri ve yüksek yüklerde oluşan aşırı zengin karışım bölgeleri dizel motorlarında HC emisyonu oluşumunu artırır. Şekil 3.8'de gösterildiği gibi dizel motorlarında tutuşmanın başladığı anda yakıt jetinin etrafında çok farklı ekivelans oranlarında karışım bölgeleri bulunur. Tutuşma eş zamanlı olarak

stokiyometrik karışım veya stokiyometrik karışıma yakın bölgelerde (genellikle hafifçe zengin karışım noktalarında) başlar. Ancak yakıt jetinin dış bölgesinde tutuşma limitlerinin altında oluşan karışım nedeniyle bu bölgelerde yanma gerçekleşmez veya alev bu bölgelerde hızlı bir yayılım gösteremez. Bu nedenle bu bölgeler HC emisyonu oluşumuna neden olur. Tutuşmanın gerçekleşemeyeceği kadar fakir, yani tutuşma limitlerinin ($\phi_L \approx 0,3$) altında kalan karışım bölgeleri zamanla genişleyerek büyür. Dolayısı ile tutuşma gecikmesi uzadıkça bu aşırı fakir karışım bölgeleri daha fazla genişleyerek HC emisyonu oluşumu artacaktır. Aynı zamanda aşırı fakir karışım bölgelerinden kaynaklanan HC emisyonu, tutuşma gecikmesi süresince püskürtülen yakıt miktarına, karışım oluşum hızına ve silindir basınç ve sıcaklığına da bağlıdır (Heywood, 1988).



Şekil 3.8. Dizel motorlarında tutuşma anında yakıt jeti bölgesinde ekivalans oranının değişimi (Heywood, 1988)

Dizel motorlarında CO ve HC emisyonlarının kontrolü için dizel oksidasyon katalizörü (DOC) kullanılmaktadır. Bu sistemle CO ve HC emisyonları %60-90 verimle CO_2 ve H_2O 'ya dönüştürülerek zararsız hale getirilmektedir (Reşitoğlu vd, 2015). Dizel oksidasyon katalizörü ayrıca egzoz gazları içindeki NO_2 gazı konsantrasyonunu artırır. NO_2 gazı, düşük sıcaklıklarda dizel partikül filtresinde (DPF) tutulan partikül maddelerin oksitlemesinde oksijenden daha etkilidir (Zhu vd, 2013). Dizel oksidasyon katalizöründe, partikül madde emisyonlarının bileşiminde bulunan çözünür organik bileşiklerin bir kısmı

da oksitlenir (Vaaraslahti vd, 2006). Böylece PM emisyonları %20-65 oranında azaltılır (Shah vd, 2007) ve DPF'nin rejenerasyon periyodu uzatılır.

Sülfür oksit ($SO_2 + SO_3$) emisyonu yakıt bileşiminde bulunan kükürtün yanma odasında oksijenle reaksiyona girmesi sonucu oluşur. Sülfür dioksit gazı renksiz ve sert bir kokuya sahiptir. Solunum ve akciğer hastalıklarına neden olmaktadır. Aynı zamanda atmosfere salınan sülfür emisyonları atmosferde güneş ışığı altında su buharı ile reaksiyona girerek sülfürik asit oluşumuna neden olur. Oluşan sülfürik asit, yağmur ve kar gibi yağış biçimleri ile yeryüzüne ulaşarak bitki örtüsüne, toprak yapısına, orman ve göl gibi ekosistemlere zarar verir (Najjar, 2011). Sülfür emisyonları yakıt bileşiminde bulunan kükürt nedeni ile oluşmaktadır. Bu denklemlerle sülfür emisyonları yakıtın içerdiği kükürt miktarına ve motorun yakıt tüketimine bağlıdır (Zhao vd, 2010; Tan vd, 2009). Motorlarda yanma sırasında oluşan sülfür dioksit, önce sülfür trioksite, sonra su buharı ile reaksiyona girerek sülfürik asit oluşumuna neden olur. Oluşan sülfürik asit motor parçaları üzerinde son derece korozif etkiler oluşturarak motor parçalarının ömrünü kısaltır (Durgun, 2018). Sülfürik asit özellikle yanma sonrası emisyon kontrol sistemleri üzerinde olumsuz etkiler oluşturarak bu sistemlerin verimini düşürür ve kullanım ömrünü kısaltır (Reşitoğlu vd, 2015). Ayrıca yakıtın kükürt içeriğinin artması PM emisyonu oluşumunu arttırmaktadır (Saiyasitpanich vd, 2005; Tan vd, 2009).

Günümüzde sülfür emisyonlarının kontrolü için yakıt bileşiminde bulunan sülfür içeriği sınırlandırılmaktadır. Yakıt bileşimindeki kükürt miktarı rafinerilerde uygulanan desülfürizasyon işlemi ile azaltılır. Ancak bu işlemde kükürt ile birlikte yakıtta yağlayıcılık özelliği kazandıran nitrojenli ve oksijenli bileşikler de yakıt bileşiminden uzaklaştırılır (Barbour vd, 2000). Dolayısıyla yakıtın kükürt içeriği azaltıldığı zaman dizel yakıt sistemi için çok önemli olan yakıtın yağlayıcılık özelliği de kötüleşmektedir (Issariyakul ve Dalai, 2014). Günümüzde EN 590 ve ASTM D975 dizel yakıt standartlarına göre dizel yakıtının içerebileceği maksimum kükürt miktarı kilogram yakıt başına 10 mg'dır. Bu tür dizel yakıtı ultra düşük kükürtlü yakıt olarak bilinir ve yeni nesil dizel motorlarında yanma sonrası emisyon kontrol sistemlerinin verimli bir şekilde çalışması için kullanılması gerekmektedir.

Dizel motorlar fakir karışımla çalışmaları ve yüksek sıkıştırma oranları nedeni ile buji ateşlemeli motora göre daha fazla NO_x emisyonu salımına neden olurlar (Canakci, 2009). Bu nedenle NO_x emisyonu dizel motorlar için en önemli kirletici emisyondur. Küresel çapta NO_x emisyonunun %40-70'i ulaşımda kullanılan motorlu taşıtlardan kaynaklanmaktadır (Reşitoğlu vd, 2015). Ulaşımdan kaynaklı NO_x emisyonlarının yarısından fazlası ise dizel motorlu taşıtların egzozundan salınmaktadır (Lee vd, 2013; Geng vd, 2017). NO_x emisyonu nitrik oksit (NO), azot dioksit (NO₂), diazot monoksit (N₂O), dinitrojen trioksit (N₂O₃), dinitrojen tetraoksit (N₂O₄) ve dinitrojen pentoksit (N₂O₅) bileşiklerinden oluşur (Cooper ve Alley, 2010). Ancak NO ve NO₂, NO_x emisyonlarının en büyük iki bileşenidir (Normann vd, 2009) ve NO emisyonu NO_x emisyonunun %85-95'ini oluşturur (Reşitoğlu vd, 2015). Diğer azotlu bileşiklerin NO_x emisyonları içindeki miktarları çok azdır. NO renksiz ve kokusuz bir gazdır. NO₂ ise kırmızı-kahverengi renginde, kötü kokulu, tahriş edici ve son derece toksik bir gazdır. NO₂, NO'ya göre beş kat daha toksik bir gazdır ve atmosfere salınan NO emisyonları kademeli olarak oksijenle reaksiyona girerek NO₂ emisyonlarına dönüşür. Egzoz gazları ile birlikte atmosfere salınan NO_x emisyonu asit yağmurlarına ve atmosferdeki uçucu organik bileşiklerle (*VOCs: volatile organic compounds*) güneş ışığı altında reaksiyona girerek fotokimyasal sis oluşumuna ve ayrıca yer seviyesinde ozon kirliliğine neden olur. NO_x emisyonunun yüksek konsantrasyonlarda solunması çok sayıda solunum sistemi hastalığına yol açtığı bilinmektedir (EEA, 2018; EPA, 2016).

İçten yanmalı motorlarda termal NO_x, hızlı (*prompt*) NO_x, yakıt (*fuel*) NO_x ve ara (*intermediate*) NO₂ gibi azot oksit emisyonu oluşum mekanizmaları vardır (Masum vd, 2013). Termal NO_x oluşum mekanizması diğer NO_x oluşum mekanizmalarına göre daha etkilidir. Termal NO_x oluşum mekanizması *Zeldovich* mekanizması olarak da bilinir (Bowman, 1975; Turns, 1996). Yüksek yanma odası sıcaklıklarında havadaki di atomik azot kararsız halde olan mono atomik azota parçalanır. Mono atomik azot oksijenle ve su buharı ile reaksiyona girerek NO_x oluşumuna neden olur (Pulkrabek, 1997). Termal NO_x oluşumunda sıcaklıkla birlikte, oksijen konsantrasyonu ve yanma süresi de etkilidir. Bu faktörlerin artması NO_x emisyonunu artırır (Jamuwa vd, 2016; Shameer ve Ramesh, 2017; Zhang vd, 2017). Termal NO_x oluşumu mekanizması 1700 K üzerindeki yanma odası sıcaklıklarında etkilidir (Palash vd, 2013). NO oluşumu yüksek silindir basınç ve

sıcaklığında, stokiometrik karışıma yakın bölgelerde hızla artar. NO oluşumu için kirik zaman aralığı yanmanın başlaması ile maksimum silindir basıncının gerçekleştiği zaman aralığıdır. Bu süre yanma başladıktan sonraki yaklaşık 20° KMA aralığına denk gelmektedir. Bu süreçte yanan karışımın daha homojen olması ve yanmanın yüksek basınç ve sıcaklıklarda gerçekleşmesi NO oluşumunu hızlandırmaktadır. Maksimum NO konsantrasyonu maksimum silindir basıncından hemen sonra gerçekleşir. Maksimum silindir basıncından sonra genişleme etkisi ve yanmış gazların soğuk yanmamış gazlarla karışması nedeniyle silindir gaz sıcaklığının düşmesi NO oluşumunu yavaşlatmaktadır (Heywood, 1988).

Hızlı NO_x oluşum mekanizması termal NO_x oluşumundan önce gerçekleşir. Kontrolsüz yanma safasında kısmen homojen olan karışımda başlayan ön kimyasal reaksiyonlar ile birlikte CH, CH₂, C₂, C₂H, O ve OH gibi radikaller oluşur. Oluşan bu radikaller daha sonra karmaşık kimyasal reaksiyonlarla NO_x oluşumuna neden olur. Bu NO_x oluşum mekanizması *Fenimore* oluşum mekanizması (Fenimore, 1975) olarak da bilinir. Hızlı NO_x oluşumu zengin karışım bölgelerinde daha hızlı gerçekleşir ve bu nedenle karışım zenginleştikçe bu mekanizma ile oluşan NO_x emisyonu artar. Ancak bu mekanizma NO_x oluşumunda termal NO_x oluşum mekanizmasa göre daha az etkilidir (Masum vd, 2013).

Yakıt NO_x, yakıtın bileşiminde bulunan azot veya azotlu bileşiklerin yanma odasında oksijenle reaksiyona girerek NO_x oluşumuna neden olan mekanizmadır. Ancak yakıt bileşiminde azot veya azotlu bileşiklerin eser miktarda bulunması nedeni ile bu mekanizmanın toplam NO_x oluşumuna katkısı çok azdır.

Ara NO₂, yüksek oksijen konsantrasyonunda ve yüksek basınçta veya düşük sıcaklık koşullarında gerçekleşen yanma sırasında NO_x oluşumuna neden olan mekanizmadır (Masum ve, 2013; Yang ve Blasiak, 2005). Bu mekanizmaya O, H ve OH gibi radikaller etki etmektedir (Jr, 1999). Ancak bu mekanizmanın toplam NO_x oluşumundaki payı çok azdır.

Dizel motorlarında NO_x emisyonu kontrolü için yakıt katkıları, yakıt-su emülsiyonları, su/buhar enjeksiyonu, püskürtme avansının geciktirilmesi ve EGR gibi

teknikler ile yanma sonrası NO_x kontrol sistemleri olarak NO_x tutucu/indirgeyici katalistler kullanılır.

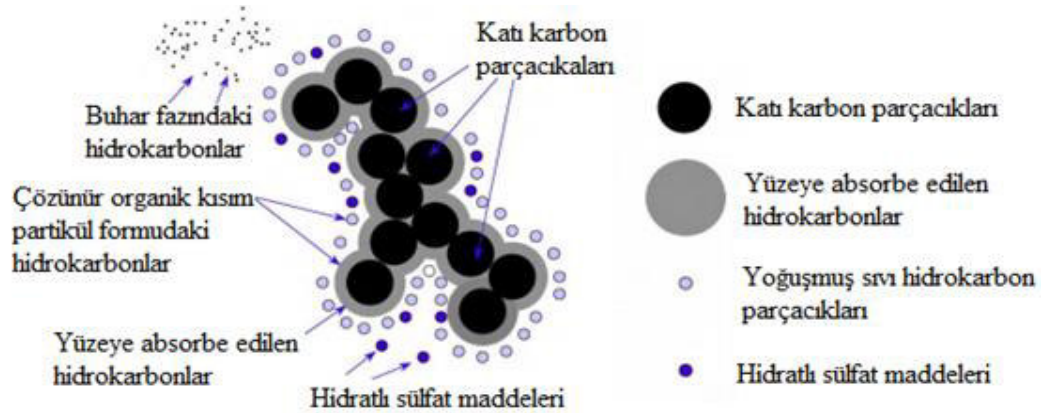
NO_x emisyonu kontrolü için egzoz gazı resikülasyonu (EGR) yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu teknikte egzoz gazlarının bir kısmı emme manifolduna yönlendirilerek emme havası ile birlikte silindire alınır. EGR termal, seyreltme ve kimyasal olmak üzere oluşturulduğu üç etki ile yanma sıcaklıklarını ve oksijen konsantrasyonunu düşürerek NO_x emisyonunu azaltır (Asad ve Zheng, 2014; Li vd, 2014). Resirküle edilen egzoz gazları içindeki CO₂, H₂O ve N₂ gibi özgül ısıları yüksek olan gazlar silindir içindeki gaz karışımının özgül ısını yükseltir ve bu durumda yanma sıcaklıkları azalır. Emme manifolduna yönlendirilen gazlar silindir içine alınan temiz hava miktarını azaltır. Böylece yanma odasındaki oksijen konsantrasyonu düşer. Kimyasal etki ise yüksek sıcaklıklarda CO₂ ve H₂O gazlarının ortamdan ısı çekerek parçalanması sonucu yanma sıcaklıklarının düşmesidir. Bu durumda NO_x oluşumu azalır. Yüksek yüklerde yüksek döndürme momenti istendiği için ve EGR yüksek yüklerde PM emisyonlarını çok hızlı artırdığı için EGR yüksek yüklerde uygulanmaz (Zhu vd, 2013). EGR ayrıca karışımın homojenliğini, oksijen konsantrasyonunu ve yanma sıcaklıklarını düşürdüğü için genelde CO, HC ve PM emisyonlarında artışa neden olur (Heywood, 1988; Thangaraja ve Kannan, 2016). Ayrıca EGR sisteminin motor yağlama yağı özelliklerinin bozulmasına ve motor parçalarında aşınmasına yol açtığı bilinmektedir (Thangaraja ve Kannan, 2016). NO_x emisyonlarının kontrolü için kullanılan yanma sonrası sistemler seçici katalitik indirgeyici (SCR) ve fakir karışım NO_x tutucu (*Lean NO_x Trap*) sistemlerdir. Fakir karışım NO_x tutucu sistemde, düşük motor yüklerinde oluşan NO_x emisyonları, NO_x tutucu maddelerce absorbe edilerek sistemde depolanır. Yüksek yüklerde egzoz gaz sıcaklığının artması ile depolanmış olan NO_x emisyonları sistemdeki katalizörler aracılığı ile N₂'ye indirgenir (Park vd, 2010). SCR sisteminde üre ve sudan oluşan ve ticari olarak *AdBlue* olarak adlandırılan çözelti egzoz gazları üzerine püskürtülür. Katalizörde NO_x emisyonları ile çözelti arasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar ile NO_x emisyonları su ve azota indirgenir. SCR sistemi yüksek egzoz gazı sıcaklığında verimli çalışmaktadır. Bu nedenle bu sistem genelde ağır dizel motorlu taşıtlarda kullanılır (Palash vd, 2013). Ancak SRC sisteminde kullanılan çözelti nedeni ile amonyak emisyonu oluşmaktadır (Guan vd, 2014; Willems ve Cloudt, 2011). Hızlı NO_x

mekanizması ile NO_x oluşumunu azaltmak için yakıtta antioksidan maddeler katılır. Antioksidan maddeler yanma odasında yüksek aktiviteye sahip serbest radikallerin oluşumunu azaltarak NO_x emisyonu düşürülür (İleri ve Koçar, 2014; Varatharajan vd, 2011).

PM (partikül madde) emisyonu dizel motorları için en önemli ikinci kirletici emisyonudur. PM emisyonları kalp, akciğer, solunum yolu hastalıkları gibi hastalıklara neden olmaktadır (WHO, 2013). PM bileşiminde bulunan son derece toksik metalik ve diğer maddelerin kanserojen etkileri bulunmaktadır (Khobragade vd, 2019). Havadaki partikül maddeler rüzgâr etkisiyle çok uzak mesafelere taşınabilir. Zamanla yere çökelen partikül maddeler kimyasal bileşimleri nedeni ile göl, akarsu ve nehir gibi ekosistemlerin asitlik seviyesini artırır ve ekosistemin bozulmasına neden olur. Havada asılı kalan PM emisyonları görüş mesafesinin düşmesine neden olur (EPA, 2018). Ayrıca PM emisyonları yeryüzüne gelen ve yeryüzünden yansıyan radyasyonu absorbe ederek atmosferin radyasyon dengesini bozar ve küresel ısınmaya neden olur (Bond vd, 2013). Yanma sırasında oluşan PM emisyonları, EGR ve karter havalandırma sistemi ile tekrar silindire gönderildiğinde, supap oturma yüzeylerinde ve silindir duvarlarındaki karbon birikintisini artırır. Ayrıca motor parçalarının daha hızlı aşınmasına neden olur (Kittelson vd, 1999).

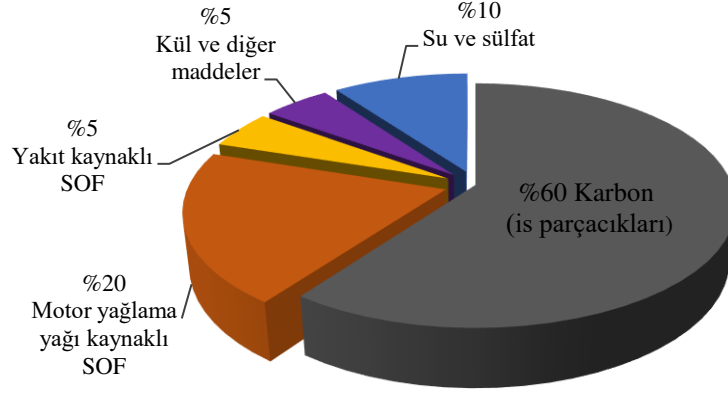
Dizel partikülleri büyük oranda is partikülleri, çözünebilir organik maddeler, sülfat ve külden oluşur (Liu vd, 2018). PM bileşimi genel olarak uçucu ve uçucu olmayan maddeler şeklinde gruplandırılır. Uçucu maddeler arasında sülfürik asit, nitrik asit gibi maddeler ile tolüen ve dimetil karbonat gibi organik çözücülerde çözünebilen maddeler (polislik hidrokarbonlar, oksijenli bileşikler) bulunur. Uçucu olmayan maddeler ise is parçacıkları, kül ve diğer maddelerden oluşur (Eastwood, 2008). PM emisyonlarının çoğu eksik yanmadan kaynaklanır. Ancak motor yağlama yağı da PM oluşumunda etkisi bulunmaktadır (Heywood, 1988; Dong vd, 2013). Katı karbon parçacıkları, yanma sırasında zengin karışım bölgelerinde oluşur ve bu emisyonlar is emisyonu olarak adlandırılır (Merker vd, 2011). İS emisyonu dizel motorlarının egzozunda siyah duman olarak görülür. Yüksek yüklerde silindire püskürtülen yakıt miktarının artması is emisyonu oluşumunu artırmaktadır. Bu yüzden maksimum is emisyonu dizel motorunun ani ivmelenmesi sırasında veya tam yükte çalışırken oluşur (Pulkrabek, 1997). İS

partikülleri, katı karbon taneciklerinin bir araya toplanması (kümelenmesi) ile meydana gelir. Bu is kümelerinin çapları 10 nm ile 80 nm arasında değişmektedir ancak büyük oranda 15-30 nm aralığında dağılım sergilerler (Heywood, 1988). Yanma sırasında yakıt bileşimindeki hidrojen karbona göre oksitlenme reaksiyonuna daha hızlı katılır. Bu durumda zengin karışım bölgelerinde yeterli oksijen bulamayan karbon atomları is partiküllerinin oluşumuna neden olur. Ancak oluşan is partiküllerinin büyük bir kısmı yanmanın devamında türbülansın etkisiyle havayla karışarak yanar (Pulkrabek, 1997). Silindir gaz sıcaklığının 500 °C'nin altına düşmesi halinde büyük molekül kütleli hidrokarbonlar, oluşmuş olan is partiküllerinin yüzeyine yoğunlaşır ve yüzeyde absorbe edilir. Is partiküllerinin yüzeyine ayrıca sülfürlü ve nitrojenli bileşikler de yoğunlaşır (Heywood, 1988). Is partiküllerinin yüzeyine organik ve inorganik maddelerin yoğunlaşması ile partikül madde emisyonu oluşur. Şekil 3.9'da dizel partikül maddesinin şematik olarak görünüşü verilmiştir. Is partiküllerinin yüzeyine yoğunlaşmış olan yüksek kaynama noktasına sahip hidrokarbonlar yakıt ve motor yağlama yağı kaynaklı hidrokarbonlardır. Is partiküllerinin yüzeyine yoğunlaşmış olan bu hidrokarbonlar ve diğer organik maddeler çözünür organik kısım (*SOF: soluble organic fraction*) olarak adlandırılır ve miktarları büyük oranda silindir sıcaklığına bağlıdır (Pulkrabek, 1997). Düşük yüklerde silindir sıcaklığının düşük olması nedeni ile is partikülleri yüzeyine yoğunlaşan çözünür organik madde miktarı artar (Pulkrabek, 1997). Bu durumda yoğunlaşan maddelerin kütlesi, is partiküllerinin kütlesinin %90'nı kadar olabilir. Ancak yüksek yüklerde silindir sıcaklığının artması ile yoğunlaşma miktarı azalır ve çözünür organik madde miktarı, is partiküllerinin kütlesinin %10'nunu aşmaz (Kittelson, 1998).



Şekil 3.9. Dizel partikül maddesinin şematik resmi ve bileşimi (Twig ve Phillips, 2009)

Şekil 3.10'da ağır hizmet tipi bir dizel motorunun ham egzoz gazları içindeki PM emisyonunun bileşimi verilmiştir (Abbasi vd, 2013; Kittelson vd, 1999). PM emisyonlarının bileşimi yaklaşık %60 oranında karbon (is) parçacıklarından, %25 çözünür organik maddelerden, %10 su ve sülfat gibi inorganik bileşiklerden ve %5 oranında kül ve diğer maddelerden meydana gelir. PM bileşimindeki çözünür organik maddelerin yaklaşık %20'si motor yağlama yağından %5'i yakıttan kaynaklanmaktadır. Motor yağlama yağındaki yüksek kaynama noktasına sahip büyük moleküllü hidrokarbonlar, dizel yakıtındaki hidrokarbon moleküllerine göre daha hızlı yoğunlaşarak is parçacıklarının yüzeyine hızlıca birikmektedir. PM emisyonları yaklaşık %10 oranında su, SO₂ ve SO₃ gibi sülfatlar, florür, nitrat, klorid gibi inorganik maddeler içerir. PM bileşimindeki metalik maddelerin kaynağı yakıt, yağ katkıları ve sürtünme-aşınma nedeniyle oluşan metal kalıntılardır (Shukla vd, 2017). Motor yağlama yağı ve yakıt bileşiminde bulunan metal bileşikleri inorganik kül oluşumuna neden olur (Kittelson, 1998). %5 kül ve diğer maddeler içinde eser miktarda Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, S, Si, P, Pb, Pd, Rh, Pt, Zn gibi elementler bulunur (Abbasi vd, 2013; Liati vd, 2012). PM bileşiminde görülebilen Al, Cr, Cu, ve Fe elementleri motor parçalarının aşınmasından; Ba, Ca, Cu, Mg ve Zn gibi elementleri ise motor yağlama yağı katkılarından kaynaklanmaktadır (Lombaert vd, 2004). Pd, Rh, Pt gibi elementler emisyon kontrol sistemlerinde (DOC, SCR) yaygın olarak kullanılan katalizörlerdir. PM bileşimindeki bu elementlerin varlığı emisyon kontrol sistemlerinden kaynaklanmaktadır. Mn, P, Pb, S ve Si elementleri ise motor yağı ve/veya yakıttan kaynaklandığı düşünülmektedir (Maricq, 2007; Cheung vd, 2010). PM bileşimindeki bu maddelerden is partikülleri ve çözünebilir organik maddeler 550°C sıcaklıkta kolaylıkla oksitlenebilir ancak sülfat ve külün çok yüksek sıcaklıklarda bile oksitlenmesi oldukça zordur (Heywood, 1988). Bu nedenle rejenerasyon işleminde is parçacıkları ve organik maddeler oksitlenirken, PM bileşimindeki yanamayan kül ve metalik parçacıklar zamanla DPF'de birikerek, DPF'nin filtreleme veriminin düşmesine ve egzoz geri basıncının artmasına neden olur. Ancak PM bileşimindeki metalik parçacıklar rejenerasyon sırasında katalitik bir etki göstererek is parçacıklarının daha düşük sıcaklıklarda oksitlenmesini sağlar (Koko vd, 2019).



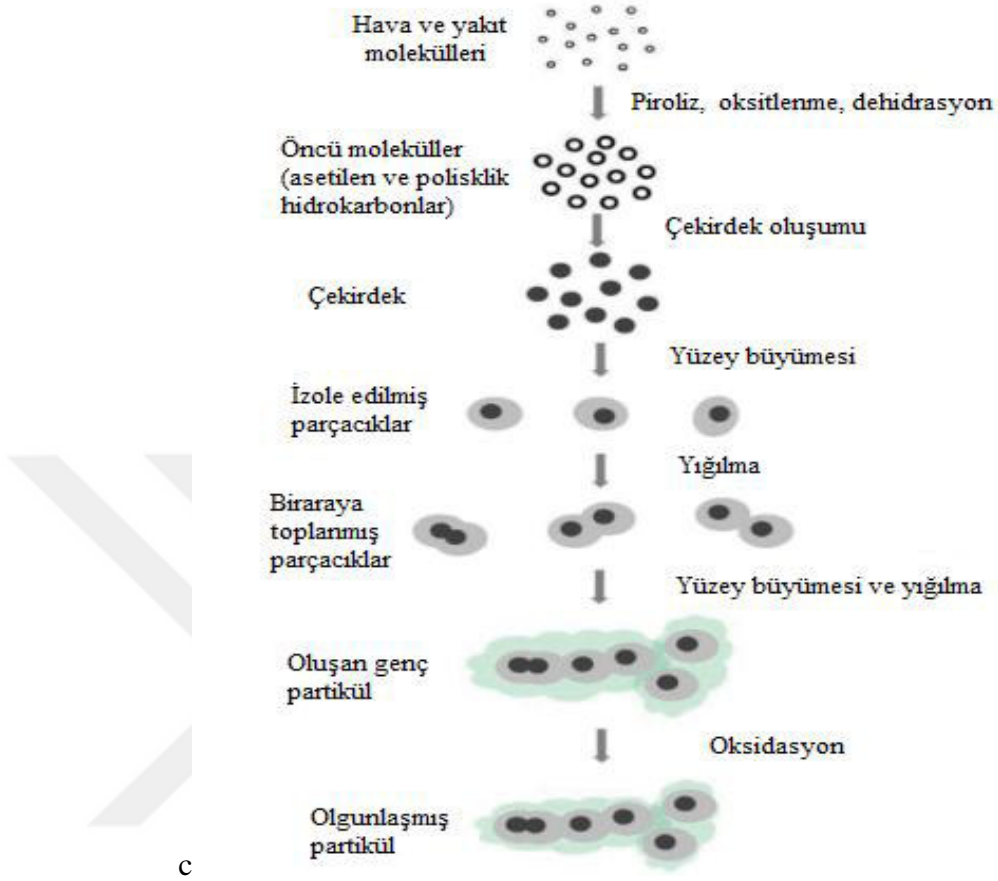
Şekil 3.10. Ağır hizmet tipi bir dizel motorunun ham egzoz gazları içindeki PM bileşimi (Abbasi vd, 2013; Kittelson, 1998)

Dizel motorlarında is oluşumu 1000-2800 K sıcaklıklarında ve 50-100 bar basıncında, zengin karışım bölgelerinde görülür (Heywood, 1988). İs emisyonu oluşumu sırasında meydana gelen fiziksel ve kimyasal olayların tamamı açıklığa kavuşturulamamıştır. Ancak is emisyonunun oluşumunda aşağıdaki olayların sırasıyla geliştiği bilinmektedir (Heywood, 1988; Merker, 2011):

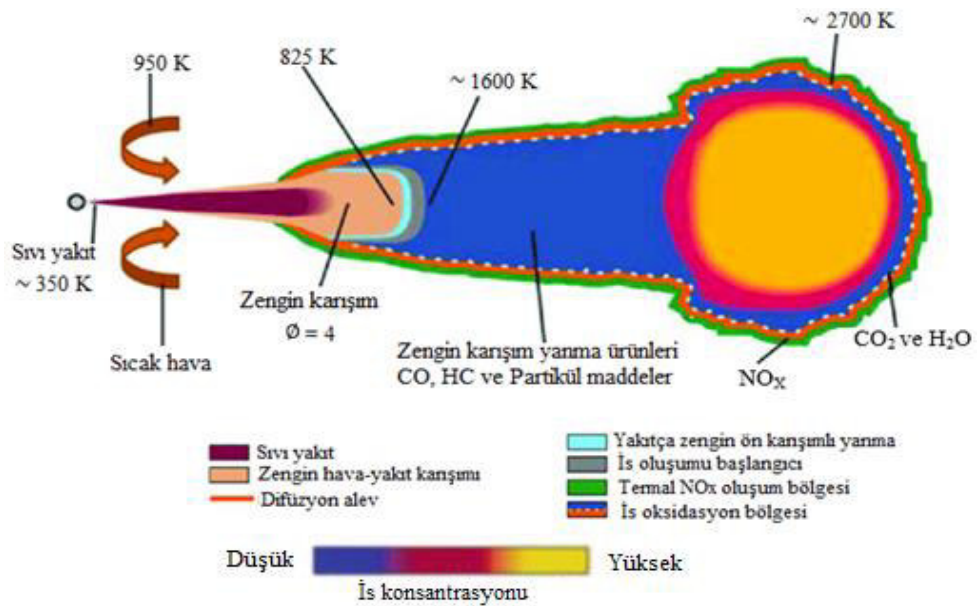
- Oksijen eksikliği olan koşullar altına hidrokarbon molekülleri oksidasyon, termal parçalanma, fragmentasyon, dehidrasyon ve piroliz gibi etkiler sonucu çeşitli küçük moleküllü doyamamış hidrokarbonlara dönüşür (kimyasal olarak indirgenir). Oluşan bu küçük moleküllü hidrokarbonlardan en çok bilineni asetilen ve polisiklik aromatik hidrokarbonlardır. Bu hidrokarbonlar is emisyonuna neden olan en önemli maddeler oldukları düşünülmektedir.
- Gaz fazındaki ürünlerin yoğuşması ile fark edilebilir ilk is parçacıklarının oluşumu gerçekleşir. Oluşan ilk is parçacıkları 1-2 nm çapındadır ve çekirdek olarak adlandırılır.
- İs çekirdeklerinin birleşmesi ve yüzeylerinin büyümesi ile is partiküllerinin çapı 20-30 nm boyutuna ulaşırlar. Oluşan partiküller kümelenerek ve zincirleme birleşerek büyümelerini devam ettirirler. Bu sırada diğer maddelerin is partiküllerinin yüzeyine yoğuşması ile partiküller gittikçe büyür ve ortalama çapları 0,1- 10 μm aralığında değişen partikül maddelerine dönüşür (Khobragade vd, 2019).

Çekirdek oluşumu ve büyüme is oluşumunun temel iki aşamasıdır. Yanma sırasında bu aşamalar gerçekleşirken, oluşan is emisyonları veya is emisyonunun habercisi olarak görülen asetilen ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar O_2 ve OH radikali ile oksitlenerek CO ve CO_2 gibi gaz ürünlere dönüşür. Toplam is emisyonu, is partiküllerinin oluşum hızına ve oluşan partiküllerin oksitlenme hızına bağlıdır. Genişleme ve egzoz süresince, oluşmuş olan partiküllerin yüzeyine diğer maddeler absorbe edilir (Heywood, 1988). Şekil 3.11’de PM emisyonu oluşum aşamaları görsel olarak özetlenmiştir.

Şekil 3.12’de dizel motorlarında tam gelişmiş bir yanma bölgesinde gelişen fiziksel ve kimyasal olaylar gösterilmiştir. Bu şekil ile kontrollü yanma safhasında dizel yakıt demetinin enine kesiti üzerinde karışım durumu, yanma ve emisyon oluşum bölgeleri şematik olarak görselleştirilmiştir. Silindirde oluşan sıvı yakıt demeti, sıcak gazlardan ısı çekerek buharlaşır ve hava ile karışır. Yakıt demetinin fiziksel yapısı gereği enjektör meme ucundan ve aynı zamanda demetin ekseninden uzaklaştıkça hava-yakıt oranı artmaktadır. Sıvı yakıt jetinin nüfuz derinliğinin alt bölgesinde (enjektör meme ucunun altında) zengin karışım bölgeleri oluşur. Bu zengin karışım bölgeleri yakıtın kısmi oksidasyonuna ve yanma sıcaklıklarının 1600 K’nin üzerine çıkmasına yol açar. Bu bölgelerde ekivlans oranı 2-4 aralığında değişmektedir ve toplam ısı yayılımının yaklaşık %15’i bu bölgelerde gerçekleşen yanma ile sağlanır (Flynn vd, 1999). Zengin ön karışım bölgelerde gerçekleşen yanma ile oluşan CO, HC gibi ürünlerin yanında yakıtın pirolizi sonucu PM oluşumuna neden olan asetilen ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar da oluşur (Argachoy ve Pimenta, 2005). Yanma sıcaklığının 1300 K’nin aşması polimerizasyon reaksiyonlarını hızlandırarak polisiklik aromatik hidrokarbon oluşumunu artırır. Oluşan bu ürünler yakıt demetinin alt orta bölgelerine ulaşarak partiküllerin oluşumuna neden olur. Ağır molekülü hidrokarbonların yoğunlaşması, polimerizasyon reaksiyonlarının devam etmesi ve yığılma etkileri ile partikül maddeler büyür (Kittelson ve Kraft, 2014). Difüzyon alevinin geliştiği bölgelere ulaşabilen eksik yanma ürünleri ile partiküller tamamen yanarak su ve karbon dioksit dönüşür. Bu durumda yanma sıcaklıkları 2700 K’ne ulaşır ve yüksek sıcaklıklar nedeni ile difüzyon alevinin hafif fakir karışım taraflarında NO_x emisyonları oluşur. Bu bölgeler NO_x oluşumunun en çok görüldüğü bölgelerdir. Yanma sırasında silindir gaz sıcaklığının 1300 K sıcaklığının altına düşmesi ile is partiküllerinin oksidasyonu yavaşlamaktadır (Merker vd, 2011).

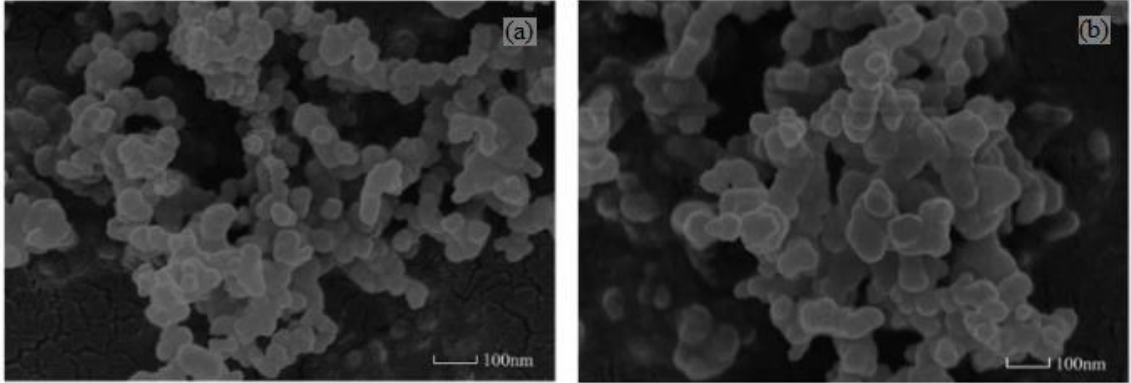


Şekil 3.11. PM emisyonu oluşum aşamalarının şematik gösterimi (Eastwood, 2008)



Şekil 3.12. Dizel motorlarında tam gelişmiş bir yanma bölgesinde gerçekleşen fiziksel ve kimyasal olaylar (Dec, 1997; Dec, 2009; Dhal vd, 2018)

Motor hızı ve yükü, püskürtme basıncı, püskürtme avansı ve EGR oranı gibi motor işletme şartları PM'nin fizikokimyasal ve morfolojik özelliklerine önemli etkisi vardır (Wang vd, 2019). Dizel motorlarının egzozunda çıkan PM emisyonlarına ait bir örneğin SEM görüntüsü Şekil 3.13'te verilmiştir. SEM görüntülerinden görüldüğü gibi yaklaşık olarak küresel forma sahip farklı boyutlardaki parçacıklar Van der Waals kuvvetleri, elektrostatik ve adezyon (yapışma) kuvvetleri etkisiyle birleşerek partiküller toplanmış bir form oluşturur. Motor yükü arttıkça oluşan partikül maddenin ortalama çapı artmakta ve partiküller daha büyük kümeler halinde toplanmaktadır (Yang vd, 2016). Bu durum motor işletme şartlarının partikül madde oluşumu üzerindeki etkileri ile açıklanabilir. Motor yükü arttıkça silindire daha fazla yakıt püskürtülmekte ve difüzyonlu yanma safhasında yanan yakıt miktarı artmaktadır. Bu nedenle yüksek yüklerde toplam partikül sayısı ve ortalama parçacık çapı artmaktadır. Bununla birlikte yüksek yüklerde yanma süresinin, dolayısı ile difüzyonlu yanma safhasının uzaması ve hava-yakıt oranının düşmesi partikül madde oksidasyon oranının azalmasına yol açar. Tüm bu faktörler çekirdek oluşumu, yüzey büyümesi ve yığılmayı artırarak ortalama partikül çapının büyümesine ve PM kümelerinin zincir uzunluğunun artmasına neden olmaktadır (Lu vd 2012; Wang vd, 2019).



Şekil 3.13. Dizel PM örneklerinin (a) düşük yük ve (b) yüksek yükte SEM Görüntüleri (büyütme:x100000) (Yang vd, 2016)

PM emisyonları aerodinamik çaplarına göre PM_{10} (çapları $10 \mu\text{m}$ 'den küçük), $PM_{2,5}$ (çapları $2,5 \mu\text{m}$ 'den küçük), $PM_{0,1}$ (çapları $0,1 \mu\text{m}$ 'den küçük) ve $PM_{0,05}$ (çapları $0,05 \mu\text{m}$ ($=50 \text{ nm}$)' den küçük), olarak dört kategoriye ayrılırlar. PM_{10} atmosferik partiküller, $PM_{2,5}$ ince partiküller, $PM_{0,1}$ ultra ince partiküller ve $PM_{0,05}$ nano partiküller olarak

adlandırılır. Dizel PM emisyonları kütle ve parçacık sayılarına göre de kategorize edilirler. Çekirdeklenme formu (*nucleation mode*), birikim formu (*accumulation mode*) ve kaba form (*coarse mode*) partikül sayısı dağılımı için oluşturulan sınıflandırmadır. Çekirdeklenme formundaki partiküllerin çapları 5-30 nm aralığındadır ve bu partikül maddeler büyük oranda is parçacıkları ve sülfat bileşiklerinden oluşmaktadır. Çekirdeklenme formundaki partiküller, toplam partiküllerin sayıca %90'ını oluşturur. Ancak çapları küçük olduğu için toplam partiküllerin kütlece %1-20'sini oluştururlar. (Banerjee ve Christian, 2019). Birikim formundaki partiküllerin çapı 30 nm ile 1000 nm arasında değişmektedir (Kittelson, 1998). Büyük oranda is paracıkları ve uçucu organik bileşiklerden oluşurlar. Toplam is emisyonları, kütlese olarak büyük oranda birikim formundaki partikül maddelerden oluşur (Kittelson ve Kraft, 2014). Kaba formdaki partiküllerin çapı 1000 nm'den büyüktür ve toplam partiküllerin kütlece %5-20'sini oluşturur (Wang vd, 2019). Kaba formdaki partiküller yanma odası duvarlarında ve egzoz siteminde biriken partiküllerdir (Kang vd, 2016).

Küçük çaplı partikül maddeler havada daha uzun süre askıda kalır ve biyolojik yapılara daha kolay girerler. Nanopartiküller akciğer dokusunda çok derine inebilir, hatta kan hücrelerine bile karışabilirler (EPA, 2018). Bu nedenle küçük çaplı partikül maddeler sağlık açısından daha tehlikelidir (Da vd, 2019). PM emisyonlarında ortalama çap küçüldükçe parçacık sayısı artar. Bu nedenle emisyon standartları ile hem PM emisyonları kütlese (konsantrasyon) olarak hem de parçacık sayısı olarak sınırlandırılmaktadır. Nano boyutlardaki partikül maddeler, mikron boyutlu partikül maddeler göre daha tehlikelidir. PM çapları motor teknolojisi, yakıt özellikleri ve motor işletme şartlarına bağlıdır (Kittelson ve Kraft, 2014). PM emisyonları yakıtın aromatik ve kükürt içeriğine (Tan vd, 2009; Tan vd, 2014) ve aynı zamanda motor yağlama yağının kükürt ve kül içeriğine de bağlıdır (Tan ve Wang, 2018; Xu vd, 2020; Kittelson vd, 2008). Modern dizel motorlarının kütlese PM emisyonları eski tip dizel motorlara göre düşüktür. Ancak yeni tip dizel motorlar daha küçük boyutlu ve sayıca daha fazla PM emisyonu yayarlar (Khobragade vd, 2019).

PM emisyonları optik yöntemlere göre çalışan is emisyon cihazları (duman koyuluğu ölçme cihazı; opasimetre) ile göreceli olarak ölçülebilmektedir. Opasimetreler görünür is emisyonlarını belirlemek için kullanılırlar. Bu cihazlar, PM emisyonlarını

kütlesel olarak veya partikül sayılarını ve partikül çaplarını ölçemez. Ancak opasimetre ile ölçülen değerler PM emisyonlarının bileşiminde bulunan is parçacıklarının kütle seviyeleri hakkında dolaylı olarak fikir verir (Heywood, 1988). PM emisyonlarının parçacık çapı ve parçacık konsantrasyonu, parçacıkların elektriksel hareketliliğini (*electrical mobility*) belirleyen özel cihazlar ile ölçülebilmektedir. Diferansiyel hareketlilik analizi (*Differential Mobility Analyzer*) tekniğini kullanan mobil parçacık boyutlandırıcı cihazları (*Scanning Mobility Particle Sizer*) dizel motorunun egzozundaki PM emisyonlarını ölçmek için yaygın olarak kullanılan cihazlardır. Bu cihazlar 1-1000 nm boyutlarındaki parçacıkların çaplarını ve parçacık sayısını 10^7 parçacık/cm³ konsantrasyonuna kadar ölçebilmektedir. Bu tür cihazlarda önce egzoz gazları belli bir oranda hava ile seyreltilir. Egzoz gazları içindeki parçacıklar elektriksel yükü yüklenir ve ardından egzoz gazları bir elektriksel alandan geçirilir. Parçacıklar, çaplarının büyüklüğü ile orantılı olarak elektriksel alandaki hareket hızları (elektriksel mobiliteleri) farklılık gösterir. Parçacıkların elektriksel alandaki hız değişimleri ölçülerek çapları belirlenir (Anonymous, 2017b). Farklı çaplardaki parçacıkların sayısının toplamı toplam parçacık sayısını verir. Partikül çapı, parçacık sayısı ve parçacık yoğunluğu ($\cong 0,1$ g/cm³) verileri kullanılarak matematiksel yöntemlerle PM emisyonları kütle olarak belirlenebilir.

Dizel motorların egzozundan yayılan PM emisyonlarını azaltmak için dizel partikül filtresi (DPF) kullanılmaktadır. Dizel partikül filtreleri egzoz gazları içindeki partikül maddelerini %90'ın üzerinde bir verimle fiziksel olarak filtreler ve depolar. Ancak sistem partikül maddelerini fiziksel olarak filtrelediği için PM bileşiminde bulunan sıvı formdaki çözünür organik maddeler ve sülfat gibi maddeleri aynı verimle tutamaz. Ayrıca çapları 80 nm'nin altında olan partikül maddeler de partikül filtrelerinde verimli bir şekilde tutulamaz (Saito vd, 2010; Dale vd, 2017). DPF ile birlikte dizel oksidasyon katalizörünün kullanılması halinde sistemin verimi artmaktadır (Caliskan ve Mori, 2017). DPF'nin zamanla partikül maddeler ile dolması sonucu motorun egzoz geri basıncı yükselir ve bu durumda motorun yakıt tüketimi artar. Bu nedenle partikül filtresinde biriken partikül maddeler periyodik olarak veya sürekli olarak yakılır. Bu işleme rejenerasyon adı verilir. Rejenerasyon için egzoz gaz sıcaklığının 550 °C'nin üzerinde olması gerekmektedir. Partikül maddelerin oksitlemesi egzoz gazları içindeki O₂ ve NO₂ gazları ile gerçekleştirilir (Khobragade vd, 2019). NO₂ gazı düşük egzoz gazı

sıcaklıklarında (200-450°C) partikül maddelerin oksitlemesinde oksijenden daha etkilidir (Dhal vd, 2017). Rejenerasyon işlemi farklı teknikler kullanılarak yapılabilmektedir. Ancak pasif rejenerasyon işlemi yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu rejenerasyon tekniğinde püskürtme geciktirilerek egzoz gazları sıcaklığının yükseltilmesi ve böylece rejenerasyon işleminin gerçekleşmesi sağlanır. Rejenerasyon sırasında egzoz gaz sıcaklığını düşüren EGR devre dışı bırakılır ve rejenerasyon genelde yüksek motor yüklerinde seyir halinde iken gerçekleştirilir. Düşük yüklerde, egzoz gaz sıcaklığı rejenerasyon işlemi için yeterli değildir. Ancak modern dizel motorları düşük yüklerde dizel partikül filtresinin rejenerasyonunu sağlayacak bir çok stratejiye sahiptir (Anonymous, 2016).

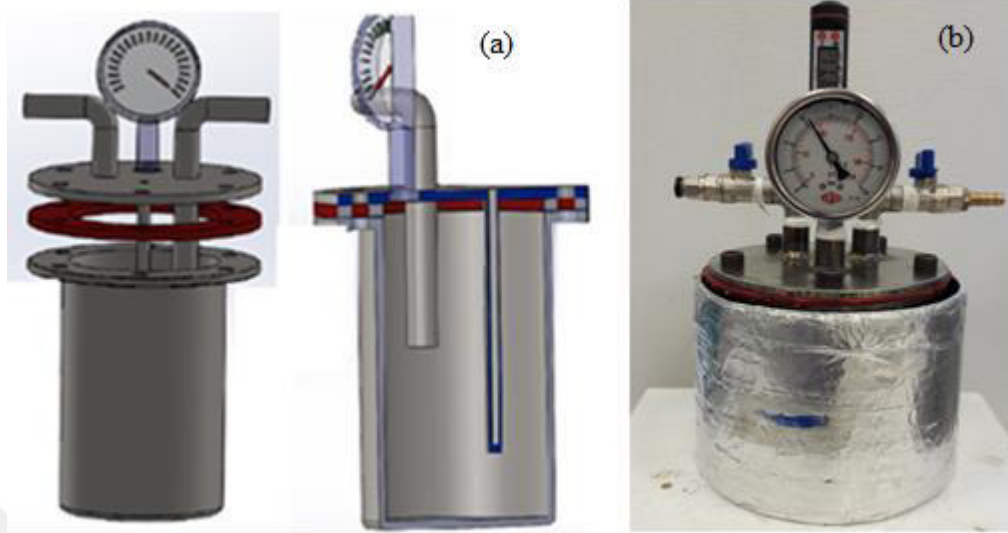
4. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde gliserin eterlerinin sentezi ve karakterizasyonu, yakıt karışımlarının hazırlanması ve yakıt özelliklerinin belirlenmesi; kömür nano parçacıklarının üretimi ve karakterizasyonu ile kararlılık testleri alt başlıklar altında açıklanmıştır. Son olarak motor test ünitesinin ayrıntılı tanıtımı, motor performans ve yanma karakteristiklerinin belirlenmesi için kullanılan bağıntılar verilmiştir.

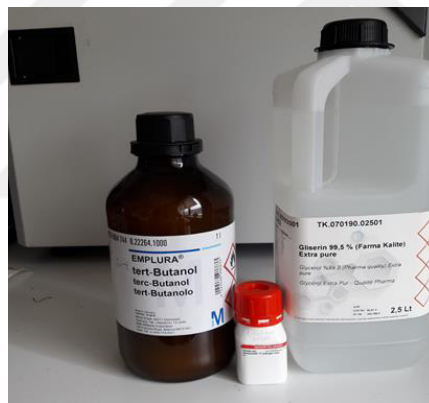
4.1. Gliserin Eterlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Gliserin eterleri ticari olarak satılmamaktadır. Bu nedenle tez çalışması kapsamında kimyasal sentez ile yeterli miktarda gliserin eterleri üretilmiştir. Gliserin eterlerinin sentezi Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Gliserin eterlerinin sentezinde kullanılmak üzere paslanmaz çelikten 500 cm³ hacimli yüksek basınçlı bir reaktör tasarlanmış ve imalatı gerçekleştirilmiştir. Reaktör 304 paslanmaz çelikten ve yüksek basınca dayanacak şekilde 4 mm et kalınlığında tasarlanarak imal edilmiştir. Reaktör ısıtma ceketini (su banyosu) ile ısıtılmakta ve sıcaklık ölçümü reaktör içerisinden yapılmaktadır. Karıştırma işlemi reaktör içine yerleştirilen 40x8 mm boyutlarında manyetik balık ve manyetik karıştırıcı cihazı ile yapılmaktadır. Reaktör içerisinde sıcaklık dağılımının homojen olduğu yapılan testlerle doğrulanmıştır. Basınç ölçümü doğrudan reaktör kapağına yerleştirilen bir analog manometre ile gerçekleştirilmektedir. Ayrıca reaktörde inert atmosfer oluşturmak ve reaktörden numune almak amacıyla sıvı/gaz madde giriş-çıkışı sağlamak üzere reaktör kapağına küresel vanalar yerleştirilmiştir. Şekil 4.1'de reaktör tasarımına ait görsel ve imal edilen reaktörün fotoğrafik görünüşü verilmiştir.

Gliserin eterleri, gliserinin tert-bütül alkol ile eterifikasyonu reaksiyonundan elde edilmiştir. Reaksiyonda katalizör olarak yüksek gliserin dönüşümü ve yüksek eter seçiciliğine sahip ticari bir katalizör olan Amberlit-15 tercih edilmiştir. Tert-bütanolün kullanılmasının nedeni ise genel bilgiler kısmında da ifade edildiği gibi tert-bütanolün gliserinle tamamen karışması ve herhangi bir çözücü madde kullanmadan veya basınç uygulamadan reaksiyon ortamında sıvı fazda kalmasıdır. Gliserin eterlerinin sentezinde kullanılan %99,5 saflıktaki gliserin TEKKİM firmasından, tert-bütanol ve Amberlit-15 MERCK firmasından temin edilmiştir. Kullanılan temel kimyasal malzemelere ait fotoğraf Şekil 4.2'de ve kimyasal malzemelerin teknik özellikleri Tablo 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Reaktör tasarımına ait görsel (a) ve imal edilen reaktörün görünüşü (b)



Şekil 4.2. Kullanılan temel kimyasal malzemelere ait fotoğraf

Tablo 4.1. Kullanılan kimyasal malzemelerin teknik özellikleri

| Kimyasal | Gliserin | Tert-bütanol |
|---------------------|--|----------------------------------|
| Kapalı Formül | C ₃ H ₈ O ₃ | C ₄ H ₉ OH |
| Erime Noktası, °C | 18 | 24 |
| Kaynama Noktası, °C | 290 | 82,5 |
| Yoğunluk, kg/L | 1,26 | 0,787 |
| Mol Kütle, g/mol | 92,09 | 74,12 |
| Safılık, % | 99,5 | ≥ 99 |
| Marka | TEKKİM | Merck |

Gliserin tert-bütül eterlerin sentezinde MERCK firmasından temin edilen kuru formda ticari (*Dow Chemical Company*) bir katalizör olan Amberlit-15 kullanılmıştır. Amberlit-15 makro retiküler yapıya sahip, maksimum dayanım sıcaklığı 120 °C olan,

partikül çapı 300 µm'den küçük, ortalama gözenek çapı 30 nm ve yüzey alanı 53 m²/g olan güçlü asidik karakterde bir katalizördür (Anonymous, 2019a). Bu katalizör reaksiyonlarda herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan doğrudan kullanılmıştır. Katalizöre ait fotoğraf Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3. Amberlit-15 katalizörünün fotoğrafik görünümü

Gliserinin eterifikasyonunda hedef ürünler di-eterler ve tri-eterler olduğundan gliserin eterlerinin sentez reaksiyonu yüksek eter seçiciliği ve yüksek gliserin dönüşümünü veren reaksiyon şartlarında gerçekleştirilmiştir. Gliserinin Amberlit-15 katalizör varlığında tert-bütanol ile eterifikasyon reaksiyonu için maksimum gliserin dönüşümü ve yüksek eter seçiciliğini veren reaksiyon şartları literatürdeki çalışmalardan (Klepáčová vd, 2005; Frusteri vd, 2009; Özbay, 2013; Viswanadham ve Saxena, 2013) belirlenmiştir. Tez çalışmasında gliserin eterlerinin sentezi için seçilen reaksiyon şartları aşağıda verilmiştir.

- TBA/Gliserin molar oranı: 4:1
- Katalizör miktarı: Gliserinin kütlece %7,5'i
- Reaksiyon sıcaklığı: 90 °C
- Reaksiyon süresi: 3 h
- Karıştırma hızı: 1200 d/dk.

Yukarıdaki reaksiyon şartlarına göre gliserin eterlerinin sentezi imal edilen reaktörde gerçekleştirilmiştir. Yukarıdaki oranlara göre belirlenen miktarlardaki gliserin, tert-bütanol ve Amberlit-15 hassas terazide tartılarak reaktöre konulmuş ve reaktörün kapağı kapatılmıştır. Gliserinin oksidasyonunu önlemek amacıyla reaksiyonun inert ortamda

gerçekleşmesi gerekir. Bunun için reaktör kapağı kapatıldıktan sonra reaktör giriş ve çıkış vanaları açılarak giriş vanasından iki dakika boyunca azot gazı akışı sağlanarak reaktörde inert ortam oluşturulmuştur. Reaktör vanaları kapatıldıktan sonra reaktör manyetik karıştırıcı-ısıtıcının üzerine yerleştirilen su banyosu içine oturtulmuş ve reaktör iç sıcaklığı 90°C'ye ulaşana kadar beklenmiştir. Reaktör sıcaklığı belirlenen reaksiyon sıcaklığına ulaştığı anda manyetik karıştırıcı çalıştırılarak reaksiyon başlatılmıştır. Reaksiyon kapalı ortamda yapıldığından reaksiyon otojen basınçta gerçekleşmiştir. Yapılan gözlemlerde gliserinin eterifikasyon reaksiyonu 6 bar otojen basınçta gerçekleştiği görülmüştür. Reaksiyon boyunca reaktör basınç ve sıcaklığı takip edilmiştir. Reaksiyon sonunda reaktör basıncının düşmesi için ortam sıcaklığına kadar soğuması beklenmiştir. Reaktör sonunda ürünler sıvı formda tek faz halinde elde edilmiştir. Katı formdaki katalizörü ürünlerden ayırmak için vakum filtrasyon işlemi uygulanmıştır. Katalizör tekrar kullanmak üzere saf su ile yıkanmış ve ardından etüvde 80 °C sıcaklıkta 12 saat boyunca kurutulmuştur. Reaksiyon sonunda artakalan tert-bütanolü ürünlerden ayırmak için döner tip buharlaştırıcı kullanılmıştır. Döner tip buharlaştırıcı maksimum 100 °C sıcaklığa çıktığı için ürünler atmosferik destilasyon cihazında destile (damıtma) edilmiştir. Tert-bütanol, su ve gliserinin kaynama noktası sırasıyla 82,5°C, 100°C ve 290°C'dir. Literatürde mono-, di - ve tri- eterlerin kaynama noktaları grup etkileşimi metotları ile sırasıyla 266°C, 241°C ve 235°C olarak hesaplanmıştır (Özbay, 2008). Atmosferik destilasyon işleminde hedef ürünler 120°C - 250°C aralığında buharlaşan ürünlerin yoğunlaştırılarak toplanması ile elde edilmiştir. Elde edilen ürünler gliserin eterleri karışımıdır. Üretim aşaması ile ilgili fotoğraflar Şekil 4.4'te verilmiştir. Yeterli miktardaki gliserin eterleri yukarıda açıklanan üretim aşamaları takip edilerek reaktörde tekrarlı üretim ile elde edilmiştir. Şekil 4.5'te tekrarlı sentez ile üretilen gliserin eterlerine ait fotoğraf verilmiştir.

Üretilen gliserin eterlerinin karakterizasyonu FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectrophotometer*; Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi) ve GC-MS (*Gas Chromatography-Mass Spectrometry*: Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi) analizi ile gerçekleştirilmiştir. Ondokuz Mayıs Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarı'nda mevcut olan Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrometresi (*Perkin Elmer, Spectrum Two, ABD*) kullanılarak üretilen gliserin eterlerindeki mevcut

fonksiyonel gruplara ait spektrumlar 1 cm^{-1} çözünürlükte $650\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında incelenmiştir.

GC-MS analizi Amasya Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda yaptırılmıştır. GC-MS analizi (Marka: Agilent GC-MSD, Model: 7890B GC-5977MSD) için DB-WAX kolon ($60\text{m} \times 250\mu\text{m} \times 0.25\mu\text{m}$) kullanılarak literatürde gliserin eterlerinin analizi için belirtilen GC cihazı çalışma şartları da dikkate alınarak denenen farklı metotlar sonunda en iyi kromatografik pik ayrımının elde edildiği metot analiz için kullanılmıştır. En iyi pik ayrımının elde edildiği metodun detayları Tablo 4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.4. Gliserin tert-bütül eterlerinin üretim aşamalarına ait fotoğraf; (a) Reaksiyon aşaması, (b) Katalizör ayrımı için vakumlu filtrasyon işlemi, (c) Döner tip bulaştırıcıda tert-bütanolün ürünlerden ayrılması, (d) Gliserin eterlerinin ayrımı için uygulanan destilasyon işlemi



Şekil 4.5. Tekrarlı sentez ile üretilen gliserin eterlerine ait fotoğraf

Tablo 4.2. GC-MS analizi için kullanılan metot

| Kullanılan Kolon | DB-WAX kolon (60m × 250µm × 0,25µm) (20°C – 250°C) maks. 260 °C | | | |
|-------------------------|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Hava akış hızı | 300 ml/dk | | | |
| Hidrojen akış hızı | 30 ml/dk | | | |
| He gazı akış hızı | 1,4 ml/dk | | | |
| Split oranı | 20:1 | | | |
| Enjeksiyon miktarı | 0,5 µL | | | |
| Kolon sıcaklık programı | Sıcaklık artışı °C/dk | Kolon sıcaklığı °C | Bekleme süresi dk. | Çalışma Süresi dk. |
| Başlangıç | - | 50 | 10 | 10 |
| Ramp 1 | 4 | 115 | 2 | 28,25 |
| Ramp 2 | 15 | 250 | 2 | 39,25 |

4.2. Gliserin Eterleri İçeren Yakıt Karışımlarının Hazırlanması ve Yakıt Özelliklerinin Belirlenmesi

Tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda referans yakıt olarak dizel yakıtı (D) ve hacimsel %20 oranında biyodizel ve %80 oranında dizel yakıt içeren dizel-biyodizel karışımı (B20) kullanılmıştır. %20 biyodizel oranının seçilme nedeni bu oranın gelecek yıllarda kullanılması hedeflenen biyodizel oranı olması ve motor üreticilerinin %20 biyodizel oranına kadar motor garantisi vermeleridir. Biyodizel yakıtının seçiminde yerel yağlı tohum bitkilerinden veya atık yağların işlenmesi ile elde edilen biyodizel olması gibi faktörler göz önünde bulundurulmuştur. Bunun yanında ticari biyodizel üretiminde kullanılan biyodizel ham maddesi de dikkate alınmıştır. Kanola yağı yüksek oksidasyon

direncine sahiptir ve biyodizel ham madde kaynağı olarak kaliteli biyodizel üretimine imkân vermektedir (Lee vd, 2010). Avrupa birliği ülkelerinde biyodizel üretiminde en çok kullanılan ham madde %48 oranla kanola yağıdır. Küresel çapta biyodizel hammaddesi arasında bitkisel yağlar %31 oranla palm yağı (Asya ülkeleri), %27 oranla soya yağı (ABD) ve %20 oranla kanola yağı (AB) ile en çok tercih edilen ham maddelerdir (UFOP Global Market Supply, 2017). Türkiye’de ise biyodizel üretiminde en çok kullanılan ham maddeler %32 oranla pamuk yağı, %30 oranla atık bitkisel yağlar ve %26 oranla kanola yağıdır (Biyodizel Sanayi Derneği, 2019). Yukarıda açıklanan nedenlerden dolayı bu tez çalışmasında kanola yağı biyodizeli kullanımı tercih edilmiştir.

Kanola yağı biyodizeli İzmir ili Torbalı ilçesinde faaliyet gösteren DB Tarımsal Enerji A.Ş.’den temin edilmiştir. Temin edilen ve yerel kanola bitkisinden transesterifikasyon yöntemi ile üretilen kanola yağı biyodizelinin üretici firmadan sağlanan yakıt özellikleri, uluslararası biyodizel standartları (EN14214 ve ASTM D6751) ile birlikte Tablo 4.3’te verilmiştir. Tablo 4.3’ten görüldüğü gibi temin edilen kanola yağı biyodizelinin yakıt özellikleri EN14214 ve ASTM D6751 standartlarında belirtilen sınır değerleri arasında yer aldığı, yani uluslararası düzeyde en çok kabul gören ve kullanılan biyodizel standartlarını karşıladığı görülmektedir.

Yaklaşık olarak her 90 litre biyodizel üretiminde 10 litre gliserin elde edilmektedir. Dolayısıyla biyodizel üretiminden kaynaklanan gliserinin tamamı gliserin eterleri üretiminde kullanılması durumunda, üretilen gliserin eterlerinin dizel/biyodizel yakıtla harmanlama oranının yaklaşık %10 olması beklenir. Bu nedenle, bu çalışmada gliserin eterlerinin biyodizel ile karışım oranı %10 olarak belirlenmiştir. Sentezlenen gliserin eterleri biyodizel yakıtı ile daha homojen karıştığı için öncelikle gliserin eterleri hacimsel %10 oranında kanola yağı biyodizeli ile karıştırılmıştır. Bu karışım hacimsel olarak %10 gliserin tert-bütül eterleri ve %90 oranında biyodizel içermektedir. Daha sonra bu karışım %20 hacimsel oranda, dizel yakıtı ile karıştırılmış ve nihai formda elde edilen dizel-biyodizel-gliserin eterleri üçlü karışımında hacimsel oranlar %80 dizel yakıtı, %18 biyodizel ve %2 gliserin tert-bütül eterleri şeklinde gerçekleşmiştir. Bu yakıt karışımı “B18G2” olarak etiketlenmiştir. Karışım içindeki gliserin eterleri oranının motor performans ve egzoz emisyonları üzerindeki etkisini belirlemek için hacimsel oranda %5 gliserin tert-bütül eterleri içeren farklı bir yakıt karışımı (%80 dizel yakıtı, %15 biyodizel

ve %5 gliserin tert-bütül eterleri) hazırlanmış ve bu yakıt “B15G5” olarak etiketlenmiştir. Gliserin eterleri içermeyen ve referans yakıt olarak kullanılan %20 biyodizel+%80 dizel yakıt karışımı “B20G0” şeklinde etiketlenmiştir. Tüm yakıt karışımlarında toplam biyoyakıt miktarı (biyodizel + gliserin eterleri) miktarı hacimsel %20 oranında sabit tutulmuştur. Homojen bir yakıt karışımı elde etmek için karışımlar önce 15 dakika süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ardından ultrasonik banyoda 40 kHz frekansta yarım saat boyunca daha homojen karışımları sağlanmıştır. Hazırlanan test yakıtlarına ait fotoğraf Şekil 4.6’da verilmiştir. Dizel yakıtı, B20G0, B18G2 ve B15G5 test yakıtlarının bazı önemli yakıt özellikleri Shell & Turcas Petrol SADAŞ Yakıt Analiz Laboratuvarı’nda ölçülmüştür.

Tablo 4.3. Kanola yağı biyodizelinin yakıt özellikleri ve uluslararası biyodizel standartları

| Özellik | Test Metodu | Birim | Değer | EN 14214 | | ASTM 6751 | |
|--------------------------------|----------------------|--------------------|-------|----------|-------|-----------|-------|
| | | | | min. | maks. | min. | maks. |
| Ester içeriği | TS EN 14103 | % | 97,30 | 96,5 | - | - | - |
| Yoğunluk @15°C | TS EN ISO 12185 | kg/m ³ | 883,2 | 860 | 900 | - | - |
| Kinematik viskozite @40°C | TS 1451 EN ISO 3104 | mm ² /s | 4,44 | 3,5 | 5 | 1,9 | 6 |
| Parlama noktası | TS EN ISO 2719 | °C | 180,0 | 101 | - | 93 | - |
| Üst Isıl Değer | ASTM D 240 | kJ/kg | 39041 | - | - | - | - |
| Soğukta filtre tıkanma noktası | TS EN 116 | °C | -5 | - | - | - | - |
| Su içeriği | TS 6147 EN ISO 12937 | mg/kg- v/v | 270 | - | 500 | - | %0,05 |
| İyot sayısı | TS EN 14111 | - | 114 | - | 120 | - | - |
| Bakır şerit kozasyonu | TS 2741 EN ISO 2160 | - | 1a | - | 1 | - | 3 |

Dizel yakıtının kapalı formülü C_{14,6}H_{24,8} (Pulkrabek, 1997) ve kanola yağı biyodizelinin kapalı formülü C₁₉H₃₅O₂ (Ozsezen vd, 2009) olarak literatürden alınmıştır. Gliserin eterlerinin kapalı formülü GC-MS analizi sonuçlarından yararlanılarak C_{8,1}H_{18,1}O₃ olarak belirlenmiştir. Yakıt karışımlarının kapalı formülü, yakıtların karışım içindeki molar oranları dikkate alınarak aşağıdaki bağıntılardan belirlenmiştir. Bunun için ilk olarak her bir yakıtın karışım içindeki mol sayıları 4.1 bağıntısından hesaplanmıştır.

$$n_i = \frac{\rho_i \cdot x_i}{M_{k_i}} \quad (4.1)$$

Burada n_i i . yakıtın karışım içindeki mol sayısı, ρ_i i . yakıtın yoğunluğu, x_i i . yakıtın karışım içindeki hacimsel oranı ve M_{k_i} i . yakıtın mol kütesidir. Karışım içindeki yakıtların molar oranları:

$$y_i = \frac{n_i}{n_{top}} \quad (4.2)$$

bağıntısından hesaplanmıştır. Burada;

$$n_{top} = \sum_{i=1}^k n_i ; (k = 1, 2, 3) \quad (4.3)$$

şeklinde belirlenmiştir. Son olarak yaklaşık kapalı formülü $C_cH_hO_o$ olan karışımın karbon, hidrojen ve oksijen atom sayısı aşağıdaki bağıntılardan belirlenmiştir.

$$c = \sum_{i=1}^k y_i \cdot c_i ; (k = 1, 2, 3) \quad (4.4)$$

$$h = \sum_{i=1}^k y_i \cdot h_i ; (k = 1, 2, 3) \quad (4.5)$$

$$o = \sum_{i=1}^k y_i \cdot o_i ; (k = 1, 2, 3) \quad (4.6)$$

Burada c_i , h_i ve o_i sırası ile i . yakıttaki karbon, hidrojen ve oksijen atom sayılarıdır.

Test yakıtlarının alt ısıl değeri (AID) aşağıdaki bağıntıdan da görüldüğü gibi yakıtın ölçülen üst ısıl değerinden (ÜİD), yanma sonu oluşan su miktarı ile suyun buharlaşma entalpisinin çarpımından çıkarılması ile hesaplanmıştır.

$$AID = ÜİD - m_{su} \cdot h_{fg} \quad (4.7)$$

Burada m_{su} yakıtın yanması sonucu oluşan suyun kütlesidir ve yanma denkleminde hesaplanmıştır. Yukarıdaki bağıntıda h_{fg} suyun 25 °C sıcaklığındaki buharlaşma entalpisidir.



Şekil 4.6. Hazırlanan test yakıtlarına ait fotoğraf

4.3. Kömür Nanoparçacıklarının Üretimi

Tez çalışmasında kömür nanoparçacık sentezi için ihtiyaç duyulan yerel kömür numuneleri Türkiye Taşkömürü İşletmeleri (TTK) Kozluk Maden Müessesesi Müdürlüğü tarafından işletilen Kozlu maden sahasından temin edilmiştir. Çalışmada kullanılacak olan kömür numunelerinin seçiminde kömürün Hardgrove öğütülebilirlik indeksi (HGI), kül oranı ve kükürt oranı dikkate alınmıştır. Hardgrove öğütülebilirlik indeksi, kömürün öğütülebilirliğini gösteren bir parametredir. Kömür numunesinin hardgrove öğütülebilirlik indeksi ne kadar yüksek olursa kömürün öğütülebilirliği o kadar kolaydır. Aynı zamanda öğütme için gerekli olan güç ve zaman daha az olacaktır (Sher vd, 2020). Kömür numuneleri bilyeli değirmende nano boyutlara öğütülebilmesi için kömür numunesinin hardgrove indeksi son derece önemlidir. Bu nedenle tez çalışmasında Kozlu maden sahasında çıkartılan ve hardgrove öğütülebilirlik indeksi 90'nın üzerinde olan (Su, 2004) kömür numuneleri tercih edilmiştir. Kömür numunesi seçiminde etkili olan ikinci faktör kömürün kükürt içeriğidir. Bilindiği gibi petrol ürünleri de kükürt ihtiva etmektedir. Ancak yakıt bileşiminde bulunan kükürt yanma sonucu oluşan su buharı ile birleşerek sülfürik aside dönüşür ve oluşan sülfürik asit motor parçaları/emisyon kontrol sistemleri üzerinde korozyon etkisi oluşturularak motor parçalarında hasar meydana gelmesine, emisyon kontrol sistemlerinin dönüşüm verimlerinin azalmasına ve motor yağlama yağının kısa vadede özelliğini kaybetmesine neden olmaktadır. Bununla birlikte egzoz gazları ile atmosfere salınan kükürt bileşikleri asit yağmurlarına yol açarak bitki örtüsüne zarar vermektedir. Bu sebeplerden dolayı yakıt bileşimindeki kükürt oranı minimum seviyede tutulur. Dizel yakıt standartlarındaki izin verilen maksimum kükürt miktarı kilogram yakıt başına 10 mg'dır. Dizel yakıtına, bileşiminde kükürt bulunan kömür nanoparçacıklarının ilave edilmesi halinde yakıt bileşimindeki kükürt oranı artacaktır. Bu nedenle standartlarda belirtilen maksimum kükürt oranının aşılması için dizel yakıtına eklenecek kömür nanoparçacık miktarı sınırlıdır. Fakat yakıtta eklenecek kömür nanoparçacık miktarı daha düşük kükürt içeriğine sahip kömür kullanılarak bir miktar artırılması mümkündür. Dolayısıyla kükürt içeriği düşük olan kömür numunelerinin kullanılması avantajlı olacaktır. Temin edilen kömürün kükürt içeriği maksimum kütlece %0,8 olduğu bilinmektedir (Türkiye Taşkömürü Kurumu, 2019). Yapılan hesaplamalarda tez çalışması kapsamında dizel yakıtına eklenebilecek maksimum kömür nanoparçacık

miktarı 350 ppm'den fazla olamayacağı belirlenmiştir. Kömür numunesi seçiminde dikkat edilen bir diğer faktör ise kömürün kül içeriğidir. Yanma sonucu oluşan kül maddesi motor parçalarının aşınmasını hızlandıracağı ve yanma odasında kurum birikintisini arttıracığı için kömür numunelerinin içereceği kül miktarının minimum olması gerekmektedir. Kozlu Maden Müessesesi Müdürlüğü'nden temin edilen 0-10 mm çapındaki toz kömür numunelerine ait analiz değerleri (Türkiye Taşkömürü Kurumu tarafından sağlanan analiz değerleri) Tablo 4.4'te verilmiştir. Kömür numunesine ait bir fotoğraf Şekil 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.7. Toz kömür numunesine ait fotoğraf

Tablo 4.4. Toz kömür numunelerinin analiz değerleri

| | |
|-------------------------|-----------|
| Kül, % | 9 ±1 |
| Uçucu madde, % | 30±1 |
| Sabit karbon, % | 60±2 |
| Üst ısıl değer, kcal/kg | 7560 ±150 |
| Alt ısıl değer, kcal/kg | 7320±150 |
| Karbon (C), % | 76-79 |
| Hidrojen (H), % | 3,5-5 |
| Toplam kükürt (S), % | maks. 0,8 |
| Azot (N), % | 0,8-1,1 |
| Oksijen (O), % | 5-6,5 |
| Kül erime sıcaklığı, °C | min. 1350 |

Kömür nanoparçacıklarının sentezi için yukarıdan aşağıya (*top down*) üretim metodu seçilmiştir. Bu yöntemle hacimsel malzemeler mekanik işlemler ile nano boyutlara küçültülebilmektedir. Temin edilen toz kömür numuneleri herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan yüksek enerjili, titreşimli bilyeli değirmende ıslak ortamda

öğütülmüştür. Daha küçük boyutlu kömür nanoparçacıkları üretmek ve öğütme süresini kısaltmak için yaş ortamda öğütme yöntemi tercih edilmiştir. Öğütme işleminin gerçekleştirildiği bilyeli değirmenin fotoğrafik görünüşü Şekil 4.8’de verilmiştir. Şekil 4.9’da ise öğütme haznesi ve öğütücü bilyelerin fotoğrafı verilmiştir.

Yaş öğütme işleminde, kömür numuneleri ve etanol 1:5 kütleli oranda değirmenin öğütücü haznesine konularak haznenin vidalı kapağı kapatılmış ve değirmen 1200 d/dk’da çalıştırılarak öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Öğütme süresinin tane boyutuna etkisini incelemek ve optimum öğütme süresini belirlemek için öğütme işleminin 90, 180, 270 ve 360. dakikasında haznedeki numuneler alınmıştır. Alınan numunelerin karakterizasyonu taramalı elektron mikroskobu ve partikül boyutu ölçüm cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Öğütme işleminin sonunda kömür nanoparçacıkları 12 saat boyunca 60 °C’de etüvde bekletilerek kurutulmuştur. Son olarak toplanan kömür nanoparçacıkları havanda ezilerek dağıtıldıktan sonra 40 mikronluk metal eleklerden geçirilmiş ve toz haline getirilmiştir. Bu işlemlerin ardından elde edilen kömür nanoparçacıklarına ait fotoğraf Şekil 4.10’da verilmiştir.



Şekil 4.8. Öğütme işleminin gerçekleştirildiği bilyeli değirmen



Şekil 4.9. Öğütme haznesi ve bilyeler



Şekil 4.10. Üretilen kömür nanoparçacıklarına ait fotoğraf

4.4. Kömür Nanoparçacıklarının Karakterizasyonu

Kömür nanoparçacıklarının karakterizasyonu ile ilgili çalışmalar OMÜ KİTAM’da gerçekleştirilmiştir. Üretilen kömür nanoparçacıklarının morfolozik özelliklerini incelemek için taramalı elektron mikroskobu (*SEM: Scanning electron microscopy; Model: JEOL JSM-7001F, Thermo Fisher Scientific, ABD*) kullanılmıştır. Kömür nanoparçacıklarının kimyasal karakterizasyonu yani elementel bileşimi enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (*EDX: Energy Dispersive X-Ray Analysis: Enerji Yayımlı X-Işını Analizi*) metodu ile belirlenmiştir. EDX analizi SEM’e entegre EDX ünitesi ile birlikte yapılmıştır. Bu analizde elementlerin enerjilerinden yararlanılarak numunenin kantitatif kimyasal analizi ortalama %10 hata ile yapılmaktadır.

Kömür nanoparçacıklarının bileşiminde bulunan fonksiyonel gruplar ve yapıdaki bağ durumları Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) analiz ile incelenmiştir. Kömür nanoparçacıklarının 400-4000 cm^{-1} dalga sayısı aralığındaki FTIR spektrumu FTIR spektrometre cihazı (*Bruker, Tensor 27, ABD*) ile belirlenmiştir. Üretilen kömür nanoparçacıklarının parçacık boyutu, statik ışık saçılımı (lazer kırınımı) prensibine göre çalışan partikül boyutu ölçüm cihazı (*Mastersizer 3000, Malvern Panalytical, İngiltere*) ile belirlenmiştir. Parçacık boyutu ölçümü sıvı dağılımda, 10 nm-3,5 mm tane boyutu ölçüm aralığında ve %0,6 hatayla gerçekleştirilmiştir. Partikül boyutu ölçümü her bir numune için 20 kez tekrarlanmış ve ölçümlerin ortalaması dikkate alınmıştır. Lazer

kırınım yönteminin esası parçacık boyutu ile sabit dalga boyundaki lazer ışınının kırılma açısı arasındaki ters orantı ilişkisine dayanmaktadır. Bu yöntemde ölçüm ortamındaki parçacıkların üzerine lazer ışınları gönderilmekte ve parçacıkların üzerine çarparak kırılan ışınlar ileri yönde hareket ederek bir mercekle üzerinden geçirilir ve detektörün üzerine düşer. Detektör üzerine düşen ışınlar bir dönüştürücü aracılığı ile sayısallaştırılarak parçacık boyutu ve yüzde hacimsel dağılım elde edilmektedir.

Taramalı elektron mikroskobu, FTIR spektrometre cihazı ve parçacık boyutu ölçüm cihazının fotoğrafik görünüşü sırası ile Şekil 4.11, Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.11. Taramalı elektron mikroskobu



Şekil 4.12. FTIR spektrometre cihazı



Şekil 4.13. Partikül boyutu ölçüm cihazı

4.5. Kömür Nanoparçacıkları İçeren Test Yakıtlarının Hazırlanması

Üretilen kömür nanoparçacıkları beş farklı kütleli oranda (mg/kg: 0, 100, 200 ve 300 ppm), dizel yakıtı (D) ve hacimsel oranda %20 oranında kanola yağı biyodizeli içeren dizel-biyodizel yakıt karışımına (B20) eklenerek kömür nanoparçacıkları içeren nanoyakıtlar hazırlanmıştır. Hazırlanan nanoyakıtlar DKX ve B20KX şeklinde etiketlenmiştir. Burada “D” dizel yakıtını, “B20”, %20 oranında kanola yağı biyodizeli içeren dizel-biyodizel yakıt karışımını ve “X” ise kömür nanoparçacık konsantrasyonunu belirtmektedir. Örneğin; DK100 etiketi, dizel yakıtının 100 ppm oranında kömür nanoparçacıkları içerdiğini belirtmektedir. Benzer şekilde B20K200 etiketli yakıt B20 yakıtının 200 ppm oranında kömür nanoparçacıkları içerdiğini belirtmektedir. Test yakıtların hazırlanmasında %20 biyodizel oranın seçilmesinin nedeni 2030 yılına kadar kullanılacak biyodizel karışım oranlarının %20'nin altında (%14) kalacağı ve motor üreticilerinin %20 biyodizel oranına kadar motor garantisi vermesidir. Nanoyakıtların hazırlanmasında mekanik ve ultrasonik karıştırma yöntemi birlikte kullanılmıştır. Nanoyakıtlar hazırlanırken ilk olarak ilgili orandaki kömür nanoparçacık miktarı ölçüm hassasiyeti 0,0001 g olan analitik terazide tartılmıştır. Tartılan kömür nanoparçacıkları yakıtta eklenmiş ve 15 dakika boyunca manyetik karıştırıcıda, 1200 d/dk hızında

karıştırılmıştır. Ardından nanoyakıt ultrasonik karıştırıcıda bir saat boyunca 40 Hertz frekansta karıştırılmıştır. Ultrasonik karıştırma işlemi ile kömür nanoparçacıklarının yakıt içinde daha homojen dağılımları sağlanmıştır. Ultrasonik karıştırma işlemi sırasında nanoyakıt sıcaklığının yükseldiği gözlemlenmiştir. Yakıt sıcaklığının homojen karışım oluşumu üzerinde oluşturabilecek olası etkilerin tüm yakıtlar için aynı kalmasını sağlamak ve yakıtın parlama noktası sıcaklığına ulaşmasını engellemek için ultrasonik karıştırma işlemi sırasında nanoyakıt su banyosuna konulmuş ve işlem boyunca nanoyakıt sıcaklığının 25-30 °C aralığında kalması sağlanmıştır. Ultrasonik karıştırma işlemine ait fotoğraf Şekil 4.14’te verilmiştir. Hazırlanan test yakıtlarına (numuneler) ait fotoğraf Şekil 4.15’te verilmiştir.



Şekil 4.14. Ultrasonik karıştırma işlemine ait fotoğraf



Şekil 4.15. Hazırlanan test yakıtları (numuneler)

4.6. Bor Oksit Nanoparçacıkları İçeren Test Yakıtlarının Hazırlanması

Tez kapsamında nanoyakıt katkısı olarak bor oksit (B_2O_3 , dibor trioksit) nanoparçacıklarının kullanılabilirliği de araştırılmıştır. Bor oksit nano parçacıkları Nanogarfi firmasında satın alınmıştır. Temin edilen bor oksit nanoparçacıkları %99,95 saflıkta ve 50 nm çapındadır. Bor oksit nanoparçacıkları ticari ürün olduğu için karakterizasyonu yapılmamıştır. Temin edilen bor oksit, amorf camsı halde ve az rastlanılan monoklinik bor oksit kristal formundadır. Bu kristal formdaki bor oksit nanoparçacıkları sert, beyaz ve kokusuzdur. Bor oksit nanoparçacıklarının fotoğrafik görünüşü Şekil 4.16'da verilmiştir. Bor oksit nanoparçacıkları B20 yakıtına 50 ppm, 100 ppm ve 200 ppm oranında mekanik ve ultrasonik işlemler ile eklenerek bor oksit nanoparçacıkları içeren test yakıtları (numuneler) hazırlanmıştır. Test yakıtlarının fotoğrafik görünüşü Şekil 4.17'de verilmiştir. Bor oksit nanoparçacıkları içeren test yakıtları B20BOX şeklinde etiketlenmiştir. Etiketeki "X" yakıtı eklenen bor oksit nanoparçacıklarının konsantrasyonunu belirtmektedir.



Şekil 4.16. Bor oksit nanoparçacıkları



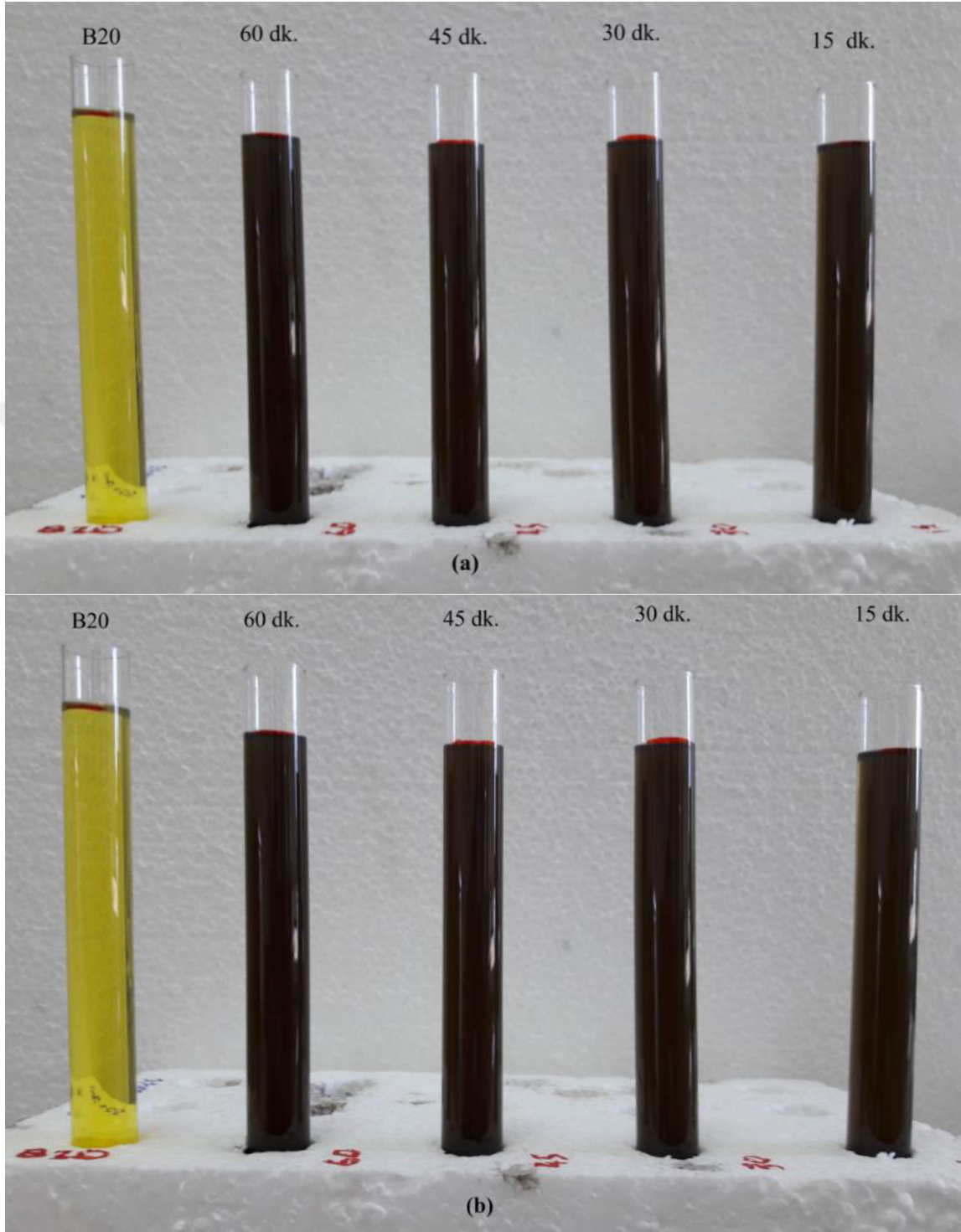
Şekil 4.17. Bor oksit nanoparçacıkları içeren test yakıtları

4.7. Nanoyakıtın Kararlılık Testleri

Nanoyakıtın kararlılık testlerinde ultrasonik karıştırma süresi, sürfaktan türü ve sürfaktan miktarının nanoyakıtın süspansiyon kalitesine etkisi incelenmiştir. Bunun için 15, 30, 45 ve 60 dakika ultrasonik karıştırma süresi, Span 80 ve Tween 80 olmak üzere iki farklı sürfaktan madde ve kütlece %0,05, %0,1 ve %0,2 sürfaktan madde oranının nanoyakıtın kararlılığına etkisi sistematik şekilde araştırılmıştır.

Sedimentasyon testinde ilk olarak ultrasonik karıştırma süresinin etkisi incelenmiştir. Test sırasında süspansiyon seviyesini kolaylıkla gözlemlemek için kömür nanoparçacıkları kütlesele %0,5 oranında B20 yakıtına eklenmiştir. Uygulanan mekanik karıştırma işleminden sonra ultrasonik karıştırma işlemine geçilmiş ve işlem sırasında yukarıda belirtilen karıştırma sürelerinin sonunda nanoyakıt numuneleri alınarak sedimentasyon tüplerine doldurulmuştur. Şekil 4.18'de görüldüğü gibi kömür nanoparçacıklarının siyah renginden dolayı elde edilen nanoyakıtın rengi de siyah olmuştur. Meydana gelen bu durum, sedimentasyon tüpü üzerinde süspansiyon seviyesinin (sedimentasyon yüksekliğinin) ölçülmesini engellemiştir. Şekil 4.18'de nanoyakıtların hazırlandıktan 1 saat ve 72 saat sonraki fotoğraflarına bakıldığında yakıtların renginde gözle fark edilebilecek hafif bir değişimin olduğu ancak sedimentasyon yüksekliğinin gözlemlenemediği görülmüştür. Farklı ışık kaynakları altında yapılan denemelerde de nanoyakıtın siyah renginden dolayı sedimentasyon seviyeleri ölçülememiştir. Bu nedenle sedimentasyon testinin kömür nanoparçacıkları içeren yakıtlar için uygun olmadığı anlaşılmıştır.

Sedimentasyon testinin kömür nanoparçacıkları içeren nanoyakıtlar için uygun olmadığına anlaşılması üzerine yakıtların kararlılıklarını tespit etmek amacıyla alternatif bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemde renk spektrofotometre cihazı (renk ölçüm cihazı) ile nanoyakıt numunelerinin renginde zamanla meydana gelen değişimler, referans yakıt (nanoparçacık içermeyen yakıt) göre belirlenerek yakıtların kararlılıkları hakkında bilgi edinilmiştir. Renk spektrofotometresi biyoteknoloji, gıda, ilaç, kimya gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Ancak bu çalışmada renk spektrofotometresi ile nanoyakıtların kararlılığının belirlenmesi, bilinen bir tekniğin yeni bir alanda uygulanması açısından bir ilk oluşturmaktadır.



Şekil 4.18. B20 ve nanoyakıtların hazırlandıktan 1 saat (a) ve 72 saat (b) sonraki fotoğrafları

Renk spektrofotometre cihazı ile renkler ve renk farklılıkları sayısal olarak ifade edilmektedir. Uluslararası Aydınlatma Komisyonu (*CIE: Commission internationale de l'éclairage*) tarafından geliştirilen üç boyutlu $L^*a^*b^*$ renk skalası Şekil 4.19'da

verilmiştir. Skalada görüldüğü gibi temel renkler negatif ve pozitif sayısal değerlerle ifade edilmektedir. L^* değeri 0-100 arasında değişmekte ($L^*=0$ siyah ve $L^*=100$ beyaz) ve numunenin açıklık/koyuluğunu göstermektedir. Pozitif a^* değerleri kırmızı rengi, negatif a^* değerleri yeşil rengi göstermektedir. Benzer şekilde pozitif b^* değerleri sarı rengi, negatif b^* değerleri mavi rengi göstermektedir. Renk ölçüm cihazında ilk olarak referans numunenin $L^*a^*b^*$ renk değerleri ölçülür. Ardından renk ölçümü gerçekleştirilecek örneğin $L^*a^*b^*$ değerleri ölçülür ve genel renk farkı ΔE aşağıdaki gibi hesaplanır (Van Nguyen vd, 2018).

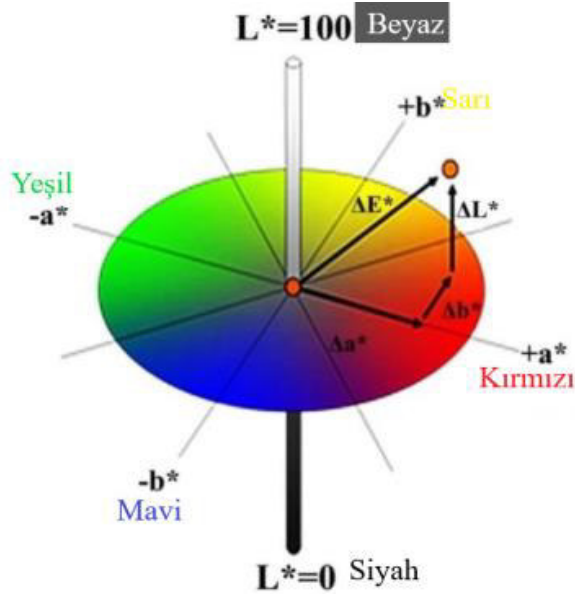
$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{0,5} \quad (4.8)$$

Burada ΔL^* referans numune ve örnek arasındaki açıklık/koyuluk farkı Δa^* ve Δb^* referans numune ve örnek arasındaki renk farklarıdır. Renk farkları aşağıdaki bağıntılardan hesaplanır. Bu bağıntılarda 1 ve 0 üst indisleri sırası ile örneği ve referans numuneyi belirtmektedir.

$$\Delta L^* = L^{*1} - L^{*0} \quad (4.9)$$

$$\Delta a^* = a^{*1} - a^{*0} \quad (4.10)$$

$$\Delta b^* = b^{*1} - b^{*0} \quad (4.11)$$



Şekil 4.19. Üç boyutlu renk skalası (Van Nguyen vd, 2018)

Nanoyakıt numunelerin renk ölçümü KİTAM'da renk ölçüm cihazı (*Konica Minolta, Model: CM-5, Japonya*) ile gerçekleştirilmiştir. Tüm renk farkları cihaz yazılımı (*Sectra Magix NX*) tarafından hesaplanmakta ve tüm veriler bilgisayara kaydedilmektedir.

Renk ölçüm cihazı ile insan gözünün fark edemeyeceği renk farklılıkları kolaylıkla belirlenebilmektedir. Aynı zamanda cihaz, farklı etkenler nedeniyle (ışık kaynağı, ışık şiddeti vb.) renk algılamadaki farklılıkları da ortadan kaldırarak yüksek doğrulukta renk tespiti yapabilmektedir. Genel renk farkının 0,1'den az olması durumu renkler arası görülebilir bir farkın olmadığını, 12'den büyük olması durumu ise farklı bir renk olduğunu anlamına gelmektedir.

Kömür nanoparçacıkları içeren nanoyakıtların siyah renginden dolayı sedimentasyon seviyesi belirlenmemektedir. Ancak zamanla kömür nanoparçacıklarının çökmesi sonucu nanoyakıtın rengi siyah renkten B20 yakıtının (kömür nanoparçacıkları içermeyen) rengi olan sarı renge doğru bir değişim göstermektedir. Nanoyakıtın rengindeki bu değişim hızı kömür nanoparçacıklarının çökme hızı ile orantılıdır. Bu sayede nanoyakıtın rengindeki değişim, belirli zaman aralıklarında renk ölçüm cihazı ile belirlenerek nanoyakıtların kararlılıkları hakkında veriler elde edilmiştir.

Nanoyakıtların kararlılıkların renk ölçüm cihazı ile belirlenmesi çalışmalarında kömür nanoparçacıkları yakıtta 300 ppm oranında eklenmiştir. Kararlılık testlerinde ilk olarak ultrasonik karıştırma süresinin etkisi incelenmiştir. Ultrasonik karıştırma süresinin yakıt kararlılığına etkisi için belirlenen karıştırma süreleri sonunda örnekler alınmış ve örneklerin referans yakıtta (B20) göre renk farkları 1, 2, 3 ve 4. günde belirlenmiştir. Sürfaktan tipi ve miktarının nanoyakıt kararlılığına etkisini belirlemek için yapılan testlerde ultrasonik karıştırma süresi 60 dakikada sabit tutulmuştur. Bu testlerde Span 80 ve Tween 80 olmak üzere iki farklı sürfaktan madde ve kütlece %0,05, %0,1 ve %0,2 sürfaktan madde oranı kullanılmıştır. Sürfaktan içeren nanoyakıtların hazırlanmasında şu adımlar izlenmiştir: İlk olarak belirli miktardaki sürfaktan ve kömür nanoparçacıkları hassas terazide tartılmış ve ardından sürfaktan madde ve kömür nanoparçacıkları birbiri ile iyice karıştırılmıştır. Sürfaktan madde ile yoğrulan kömür nanoparçacıkları daha sonra yakıtta eklenmiş, ardından mekanik ve ultrasonik karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemler sonunda elde edilen sürfaktan madde içeren nanoyakıtlara ait fotoğraf Şekil 4.20'de verilmiştir.



Şekil 4.20. Sürfaktan madde içeren nanoyakıtların fotoğrafik görünüşü

4.8. Motor Performans Emisyon ve Yanma Parametrelerinin Belirlenmesi

Bu bölümde motor performans, emisyon ve yanma testlerinin gerçekleştirildiği test düzeneği ve kullanılan cihazların teknik özellikleri ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Ayrıca motor test yöntemi açıklanarak, performans ve yanma karakteristiklerinin belirlenmesinde kullanılan bağıntılar verilmiştir.

4.8.1. Motor Test Ünitesi ve Motor Performans Parametrelerinin Hesaplanması

Motor performans ve emisyon testleri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Makine Mühendisliği Bölümü Motor Laboratuvarı'nda kurulu olan APEX Innovations Pvt. Ltd. ticari etiketli motor deney ünitesinde gerçekleştirilmiştir. Motor test ünitesi, dört zamanlı, tek silindirli, su soğutmalı, direkt püskürtmeli bir dizel motoru, su soğutmalı Eddy akımlı dinamometre, 0-50 kg aralığında ölçüm yapabilen yük hücresi, egzoz emisyon cihazı, yakıt debisi ölçüm ünitesi, hava debisi ölçüm ünitesi, ortam bağıl nemi ve sıcaklığı ölçüm cihazı, egzoz kalorimetresi, rotametreler, iki adet yakıt tankı, basınç ölçüm transmistreleri, shaft enkoderi, silindir basınç sensörü, PT100 ve K tipi termokupllar, yüksek hızlı veri toplama kartı, kontrol ünitesi ve bilgisayardan oluşmaktadır. Motor test düzeneği kontrol ünitesi üzerinde motor soğutma suyu ve egzoz kalorimetre suyu debileri ölçümü için ± 2 hassasiyete sahip iki ayrı rotametre, PIC152 model yük indikatörü, dinamometre yükü ayar butonu, devir göstergesi, sıcaklık kalibrasyonlarının doğruluğunu kontrol etmek için termokupllardan gelen akımı mV şeklinde gösteren bir ekran bulunmaktadır. Motor test ünitesinin genel görünümü ve şematik görünümü sırasıyla Şekil 4.21 ve Şekil 4.22'de

verilmiştir. Motor test ünitesinde motor devri ve yükü, emme havası basıncı, hacimsel yakıt debisi, egzoz gaz sıcaklığı, motor soğutma suyu ve egzoz kalorimetresi soğutma suyu debisi ile giriş-çıkış sıcaklıkları, ortam havası sıcaklığı ve bağıl nemi gibi veriler ölçülmektedir. Gliserin eterlerinin motor testlerinde CO, CO₂, NO_x emisyonlarının ölçümü için TESTO-350 XL egzoz gaz analiz cihazı kullanılmıştır. HC emisyonlarının ölçümü ise ± 8 ppm ölçüm doğruluğuna ve 0-4000 ppm ölçüm aralığına sahip KTEST marka YS 5003 model egzoz emisyon cihazı kullanılmıştır. TESTO-350 XL egzoz gaz analiz cihazının teknik özellikleri Tablo 4.5'te verilmiştir. Nanoyakıtların motor testlerinde CO, CO₂, HC ve NO emisyonları BOSCH BEA 060 egzoz emisyon cihazı ile ölçülmüştür. İS emisyonları (duman koyuluğu) ise egzoz gazlarının ışık absorpsiyon katsayımı ölçme prensibine göre çalışan BOSCH BEA 070 is ölçüm cihazı ile ölçülmüştür. Bu cihazların teknik özellikleri sırası ile Tablo 4.6 ve Tablo 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.21. Motor test ünitesinin genel görünümü

4.8.1.1. Test Motoru

Motor testleri, sıkıştırma oranı ve püskürtme avansı değiştirilebilen, dört zamanlı, direkt püskürtmeli ve su soğutmalı bir dizel motorunda yapılmıştır. Deney motorunun teknik özellikleri Tablo 4.8’de verilmiştir. Motorun yakıt sistemi; yakıt tankı, yakıt hattı, yakıt filtresi, tek pistonlu (plancırlı) yakıt pompası, santrifüj tip regülatör ve enjektörden oluşmaktadır. Yakıt enjektörünün meme ucunda 120° açılarla konumlandırılmış 0,24 mm çapında üç adet delik mevcuttur ve enjektör silindi kafasına, silindirin düşey eksenine göre 60°’lik bir açıyla konumlandırılmıştır.

Tablo 4.8. Deney motorun teknik özellikleri

| Özellikler | |
|-----------------------------------|-------------------------|
| Marka/Model | Kirloskar/TV 1 |
| Silindir sayısı | 1 |
| Silindir çapı/strok | 87,5 mm/110mm |
| Strok hacmi | 661.45 cc |
| Sıkıştırma oranı | 12:1-18:1 |
| Standart sıkıştırma oranı | 17,5:1 |
| Devir sayısı | 1500 d/dk, sabit |
| Maksimum döndürme momenti | 21,8 Nm @ 1500 d/dk. |
| Maksimum efektif güç | 3,5 kW @ 1500 d/dk. |
| Püskürtme avansı | 0-25° KMA ÜÖN’den önce |
| Standart püskürtme avansı | 23° KMA ÜÖN’den önce |
| Püskürtme basıncı | 200 bar |
| Enjektör memesi delik sayısı/çapı | 3/0,24 mm |
| Emme supabı açılma avansı | 4,5° KMA ÜÖN’den önce |
| Emme supabı kapanma gecikmesi | 35,5° KMA AÖN’den sonra |
| Egzoz supabı açılma avansı | 35,5° KMA AÖN’den önce |
| Egzoz supabı kapanma gecikmesi | 4,5° KMA ÜÖN’den sonra |

4.8.1.2. Dinamometre ve Moment Ölçümü

Motoru yüklemek için Eddy akımlı su soğutmalı AG10 model bir dinamometre kullanılmıştır. Eddy akımlı dinamometre, motor çıkış miline bağlı rotor, rotorun çevresinde serbest olarak yataklandırılmış stator, yük ayar butonu, yük kolu, yük hücresi ve yük göstergesinden oluşmaktadır. Rotor, motorun verdiği momentle dönerken, stator sargılarına bir doğru akım kaynağından gerilim şiddeti uygulanır ve stator sargılarında manyetik akı oluşturulur. Oluşan bu manyetik akı hatları rotorun dönme hareketi ile kesilir ve bu durumda manyetik akıdaki değişime bağlı olarak stator sargılarında Eddy akımı indüklenir. Eddy akımı ise stator sargılarında rotorun dönüş yönünün zıttı bir yönde manyetik akı oluşturur ve rotorun dönmesine karşı bir direnç meydana getirir. Oluşan bu birbirine zıt yöndeki manyetik alanlar nedeni ile stator sınırlı bir dönme hareketi

sonucunda stator gövdesine bağlı yük kolu aracılığı ile yük hücresine bir kuvvet uygular. Dinamometrenin uyguladığı yük, stator sargılarına uygulanan gerilim şiddeti değiştirilerek ayarlanmaktadır. Stator sargılarına uygulanan gerilimin değiştirilmesi ise manyetik alan kuvvet çizgilerinin yoğunluğunu (manyetik akıyı) değiştirir. Eddy akımı nedeniyle stator sargılarında ortaya çıkan ısı, soğutma suyu aracılığı ile dinamometreden uzaklaştırılır. Dinamometrenin kalibrasyonu, kalibrasyon yayınına etki eden kuvvet (yay boyu) değiştirilerek yapılabilmektedir. Yük hücresinden okunan yük değeri (kg) aşağıdaki bağıntıda yerine yazılarak motorun döndürme momenti hesaplanır.

$$T = l \times L \times g \quad (Nm) \quad (4.12)$$

Burada, l (m) yük kolu uzunluğu (rotor merkezi ile yük hücresi arasındaki mesafe), L (kg) yük hücresine uygulanan yük ve g (m/s^2) yer çekimi ivmesidir. Motorun efektif gücü, motor momenti ile krank milinin açısal hızının çarpımına eşittir ve aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmıştır.

$$P_e = T \times \frac{2\pi n}{60} \times 10^{-3} \quad (kW) \quad (4.13)$$

Ortalama efektif basınç, bir çevrimin eşdeğer efektif gücünü veren ve genişleme stroku boyunca pistonu sabit olarak etki ettiği varsayılan ortalama basınçtır. Ortalama efektif basınç motor boyutları ve devir sayısından bağımsız olduğu için farklı tiplerdeki ve boyutlardaki motorların karşılaştırılmasında kullanılan önemli bir performans parametresidir (Pulkrabek, 1997). Ortalama efektif basınç aşağıdaki bağıntı ile hesaplanmıştır.

$$p_{me} = \frac{P_e \cdot k \cdot 60}{V_h \cdot n \cdot 1000} \quad (kPa) \quad (4.14)$$

Burada, k ($= 2$), bir çevrime karşılık krank milinin tam tur (dönüş) sayısı, n (d/dk) devir sayısı ve V_h (L) strok hacmidir.

4.8.1.3. Hava ve Yakıt Ölçüm Üniteleri

Emme havası ölçüm ünitesi, hava tankı, orifis plakası ve orifisin iki ucu arasındaki basınç farkını ölçen basınç transmisterinden oluşmaktadır. Hava debisi ölçüm ünitesindeki temel amaç orisiften geçen havanın hızını ölçmektir. Hacimsel hava debisi, orifisten geçen havanın hızı ile orifisin kesit alanının çarpımına eşittir. Kütleli hava debisi ise hacimsel hava debisi ile havanın yoğunluğunun çarpımıdır.

$$\dot{m}_h = \rho_h V_h A_o \quad (kg/s) \quad (4.15)$$

Burada, $\rho_h (kg/m^3)$ havanın yoğunluğu, $V_h (m/s)$ orifisten geçen havanın hızı ve $A_o (m^2)$ orifis çapıdır. Orifisten geçen havanın teorik hızını belirlemek için orifisin iki ucu arasında Bernoulli denklemi yazılırsa aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$V_h = \left(\frac{2\Delta P}{\rho_h} \right)^{0,5} \quad (m/s) \quad (4.16)$$

Burada, $\Delta P (Pa)$ orifisin iki ucu arasındaki basınç farkı ve $\rho_h (kg/m^3)$ havanın yoğunluğudur. Hava ölçüm ünitesinde orifisin iki ucu arasındaki basınç farkı $mmSS$ cinsinden belirlenmekte ve aşağıdaki bağıntı ile Pa birimine dönüştürülmektedir.

$$\Delta P = \rho_s g h_{ss} / 1000 \quad (Pa) \quad (4.17)$$

Burada h_{ss} ölçülen $mmSS$ yüksekliği, g yer çekimi ivmesi (m/s^2), $\rho_s (kg/m^3)$ su yoğunluğudur. (4.16) ve (4.17) bağıntıları (4.15) eşitliğinde yerine konularak ve orifisin kesit alanı açık formda yazılırsa kütleli hava debisinin için aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\dot{m}_h = \rho_h C_d \frac{\pi D^2}{4} \left(\frac{2\rho_s g h_{ss}}{\rho_h \times 1000} \right)^{0,5} \times 3600 \quad (kg/h) \quad (4.18)$$

Burada C_d orifis katsayısı ve $D (m)$ orifis çapıdır.

Ortam sıcaklığında emme havasının yoğunluğu (ideal gaz kabulü ile) ideal gaz denkleminde hesaplanabilir.

$$\rho_h = \frac{P_o}{RT_o} \quad (kg/m^3) \quad (4.19)$$

$P_o (Pa)$, ortam basıncı, $T_o (K)$ ortam sıcaklığı ve $R (= 287 J/kgK)$ havanın özgül gaz sabitidir. (4.19) bağıntısı (4.18) eşitliğinde yerine konularak gerekli düzenlemeler yapılsa kütleli hava debisi için aşağıdaki nihai eşitlik elde edilir.

$$\dot{m}_h = C_d \frac{\pi D^2}{4} \left(\frac{2\rho_s g h_{ss} \cdot P_o}{R \cdot T_o \times 1000} \right)^{0,5} \times 3600 \quad (kg/h) \quad (4.20)$$

Yakıt ölçüm ünitesi, yakıt tankı, yakıt ölçüm büreti, akış kontrol vanaları ve hidrostatik basınç ölçüm transisterinden oluşmaktadır. Sistem hacimsel yakıt debisini belirlemektedir. Yakıt tüketiminin ölçümü için öncelikle yakıt ölçüm büreti yakıtla doldurulur ve depodan yakıt akışı kesilir. Bu durumda motorun yakıt ihtiyacı yakıt büretinden karşılanır. Yakıt büretinin tabanına yerleştirilen hidrostatik basınç sensörü, ölçümün başlatıldığı t_0 anı ile ölçümün sonlandırıldığı t_1 anı arasındaki hidrostatik basıncı ölçmektedir. Buradan Δt sürede meydana gelen basınç farkı (düşüşü) belirlenir. Belirlenen hidrostatik basınç farkı, yakıt ölçüm büretindeki yakıt seviyesinin değişim ile orantılıdır. Dolayısı ile 4.21 bağıntısından yakıt seviyesindeki değişim belirlenebilir. Ardından, yakıt

ölçüm bütetinin çapı ve Δt süresince yakıt seviyesindeki değişim bilindiğinden yakıtın hacimsel debisi 4.22 bağıntısından kolaylıkla belirlenebilmektedir.

$$\Delta P_y = \rho_y g h_y \quad (4.21)$$

Burada ΔP_y (Pa) yakıt bütetindeki hidrostatik basınç değişimi, ρ_y (g/ml) yakıt yoğunluğu ve h_y (mm) yakıt ölçüm bütetinde Δt süresince yakıt seviyesinde meydana azalmadır.

$$\dot{V}_y = \frac{h_y \times A_b}{\Delta t} \quad (ml/s) \quad (4.22)$$

Burada \dot{V}_y (ml/s) yakıtın hacimsel debisi ve A_b (mm²) yakıt ölçüm bütetinin kesit alanıdır. Kütleli yakıt debisi ise hacimsel yakıt debisinin yakıt yoğunluğu ile çarpılarak bulunur.

$$\dot{m}_y = \dot{V}_y \cdot \rho_y \times 3.6 \quad (kg/h) \quad (4.23)$$

Motorun özgül yakıt tüketimi, birim saatte birim efektif güç başına tüketilen yakıt miktarını ifade etmektedir ve motorun saatlik yakıt tüketiminin motorun efektif gücüne oranıdır.

$$b_{e,y} = \frac{\dot{m}_y}{P_e} \quad (kg/kWh) \quad (4.24)$$

Motorda farklı yoğunluk ve ısı değere sahip yakıtların kullanması durumunda daha anlamlı bir performans değerlendirmesinin yapılabilmesi için motorun özgül enerji tüketiminin belirlenmesi gerekmektedir. Motorun özgül enerji tüketimi, birim zamanda birim efektif güç başına tüketilen yakıt enerjisidir ve efektif verimin tersidir (Topgöl, 2015).

$$b_{e,e} = \frac{\dot{m}_y H_u}{P_e} \times 10^{-3} \quad (MJ/kWh) \quad (4.25)$$

Burada, H_u (kJ/kg) yakıtın alt ısı değeri.

Efektif verim (termik verim), efektif motor gücünün silindire gönderilen yakıt enerjisine oranıdır ve 4.26 bağıntısı ile hesaplanır.

$$\eta = \frac{P_e \times 3600}{\dot{m}_y \times H_u} \quad (4.26)$$

Hava/yakıt oranı hava debisinin yakıt debisine oranıdır. Kütleli hava/yakıt oranı aşağıdaki bağıntıdan belirlenmiştir.

$$H/Y = \frac{\dot{m}_h}{\dot{m}_y} \quad (4.27)$$

4.8.2. Belirsizlik (Hata) Analizi

Deneysel çalışmalarda, ölçülen fiziksel büyüklükler ölçüm cihazının hassasiyetine bağlı olarak bir miktar hata (belirsizlik) içerir. Ölçülen fiziksel büyüklükler daha sonra performans parametrelerinin hesaplanmasında kullanılır ve mevcut belirsizlikler hesaplanan parametrelerde yayılarak hatalara yol açar. Bu nedenle hesaplanan parametrelerin anlamlılığını ve güvenilirliğini kanıtlamak için belirsizlik analizinin yapılması gerekmektedir. Bu çalışmada belirsizlik analizi Kline ve McClintock tarafından önerilen yöntem (Holman, 2001) göre yapılmıştır. Bu yöntem göre, sistemde ölçülen veya hesaplanan büyüklük R ve bu büyüklüğe etki eden n adet bağımsız değişkenler ise $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ olsun. Bu durumda, aşağıdaki ilişki yazılabilir.

$$R = R(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \quad (4.28)$$

Her bir bağımsız değişkene ait boyutlu belirsizlik $w_1, w_2, w_3, \dots, w_n$ olması halinde R büyüklüğünün boyutlu belirsizliği w_R aşağıdaki 4.29 bağıntısından hesaplanır. Yüzde cinsinden boyutsuz (oransal) belirsizlik ise 4.30 bağıntısından hesaplanır.

$$w_R = \left[\left(\frac{\partial R}{\partial x_1} \cdot w_1 \right)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial x_2} \cdot w_2 \right)^2 + \left(\frac{\partial R}{\partial x_3} \cdot w_3 \right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial R}{\partial x_n} \cdot w_n \right)^2 \right]^{1/2} \quad (4.29)$$

$$\tilde{w}_R (\%) = \frac{w_R}{R} \cdot 100 \quad (4.30)$$

Bu tez çalışmasında, hesaplanan performans parametreleri ile ilgili belirsizlikler (4.28), (4.29) ve (4.30) bağıntıları ile hesaplanmıştır. Tablo 4.9'da tam yükte hesaplanan maksimum belirsizlikler verilmiştir.

Tablo 4.9. Tam yükte hesaplanan maksimum belirsizlikler

| Performans Parametreleri | Boyutlu belirsizlik | Boyutsuz (oransal) belirsizlik |
|--------------------------|-----------------------|--------------------------------|
| Efektif motor gücü | $\pm 0,015995$ kW | $\pm \% 0,466245$ |
| Yakıt debisi | $\pm 0,0050186$ kg/h | $\pm \% 0,667812$ |
| Hava debisi | $\pm 0,213839$ kg/h | $\pm \% 0,835503$ |
| Özgül yakıt tüketimi | $\pm 0,001784$ kg/kWh | $\pm \% 0,814468$ |
| Özgül enerji tüketimi | $\pm 0,076358$ MJ/kWh | $\pm \% 0,820468$ |
| Efektif verim | $\pm 0,003142331$ | $\pm \% 0,822353$ |
| H/Y oranı | $\pm 0,359698$ | $\pm \% 1,064868$ |

4.8.3. Yanma Karakteristiklerinin Belirlenmesi

İçten yanmalı motorlar ile ilgili çalışmalarda yanma karakteristiklerinin belirlenmesi daha ayrıntılı verilerin elde edilmesi açısından oldukça önemlidir. Silindir

basıncı, net ısı yayılımı, kümülatif ısı yayılımı, basınç artış oranı, püskürtme başlangıcı, tutuşma gecikmesi ve yanma süresi gibi parametreler yanma karakteristikleri olarak dikkate alınırlar. Tüm bu karakteristikler, silindir basıncının krank açısına göre değişimi ölçülerek elde edilen verilerin işlenmesi ile belirlenir.

Bu tez çalışmasında krank açısına göre silindir basıncının ölçümü için ölçüm aralığı 0-345 bar ve duyarlılığı 1 mV/psi olan bir piezoelektrik basınç transdüseri ve çözünürlüğü 1 °KMA olan bir şaft enkoderi kullanılmıştır. Hız ölçüm aralığı 0-5500 d/dk olan şaft enkoderi aynı zamanda motor devir sayısının ölçülmesinde ve üst ölü nokta (ÜÖN) konumunun belirlenmesi için kullanılmıştır. Silindir basıncı 1 °KMA çözünürlükte 100 çevrim boyunca kaydedilmiş ve yanma karakteristiklerinin belirlenmesinde çevrimsel farklılıkları en aza indirmek için 100 çevrimin ortalaması dikkate alınmıştır. Analog sinyalleri dijital sinyallere dönüştürmek için ise 16 bit analog-dijital dönüştürücü kullanılmıştır. Silindir basıncı, şaft enkoderi ve diğer tüm sensörlerden gelen veriler yüksek hızlı dijital veri toplama sistemi (*National Instruments USB-6210*) üzerinden USB bağlantısı ile bilgisayara aktarılmıştır. Ölçülen silindir basıncı-krank açısı verileri *LabVIEW* tabanlı "*ICEngineSoft 9.0 V*" yazılımında işlenerek diğer yanma karakteristikleri belirlenmiştir. Silindir basıncı ve silindir hacminin krank açısına göre değişimi dikkate alınarak termodinamiğin birinci kanunundan ısı yayılımı belirlenebilir. Bunun için tek bölgeli termodinamik model dikkate alınır. Bu termodinamik modelde silindir içerisindeki gaz karışımının homojen olduğu ve ideal gaz davranışına uyduğu, basınç ve sıcaklığın üniform olduğu kabul edilmektedir. Ayrıca yakıtın buharlaşması, hava ile karışması dikkate alınmamakta, silindirin içindeki gaz karışımının da üniform olduğu kabul edilmekte ve gaz kaçaqları ihmal edilmektedir (Heywood, 1988; Ozsezen ve Canakci, 2011; Maurya vd, 2019). Bu model ile emme supabı kapandığı krank açısı ile egzoz supabının açıldığı krank açısı aralığında her bir krank açısına karşılık gerçekleşen ısı yayılımı belirlenir. Eşitlik 4.31'de görüldüğü gibi yakıtın yanması sonucu açığa çıkan ısı enerjisi, net ısı yayılımı ile silindir duvarlarından gerçekleşen ısı transferinin toplamıdır. Net ısı yayılımı ise, eşitlik 4.32'de ifade edildiği gibi piston üzerinde yapılan iş oranı ile iç enerjideki değişim oranının toplamıdır (Qi vd, 2010).

$$\frac{dQ_c}{d\theta} = \frac{dQ_n}{d\theta} + \frac{dQ_{hl}}{d\theta} \quad (4.31)$$

$dQ_c/d\theta$ yakıtın yanması sonucu açığa çıkan ısı oranı, $dQ_n/d\theta$ net ısı yayılım oranı, $dQ_{hl}/d\theta$ silindir duvarlarından gerçekleşen ısı transferi (ısı kaybı) oranıdır.

$$\frac{dQ_n}{d\theta} = \frac{dU}{d\theta} + \frac{dW}{d\theta} \quad (4.32)$$

İş ve iç enerji terimleri aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

$$\frac{dU}{d\theta} = mc_v \frac{dT}{d\theta} \quad (4.33)$$

$$\frac{dW}{d\theta} = P \frac{dV}{d\theta} \quad (4.34)$$

(4.33) ve (4.34) ifadeleri (4.32) eşitliğinde yerine yazılırsa, eşitlik (4.35) elde edilir.

$$\frac{dQ_n}{d\theta} = mc_v \frac{dT}{d\theta} + P \frac{dV}{d\theta} \quad (4.35)$$

İdeal gaz denkleminde

$$PV = mRT \quad (4.36)$$

yazılır. Termodinamik sistem kapalı bir sistem olduğu için kütle sabittir ve denklem (4.36)'da sıcaklığa göre türev alınır eşitlik (4.37) elde edilir.

$$PdV + VdP = mRdT \quad (4.37)$$

(4.37) eşitliğinden dT terimi çekilip eşitlik (4.35)'te yerine yazıldığında (4.38) ifadesi elde edilir.

$$\frac{dQ_n}{d\theta} = mc_v \frac{1}{d\theta} \left(\frac{PdV + VdP}{mR} \right) + P \frac{dV}{d\theta} \quad (4.38)$$

Bu eşitliğin sağ tarafı $P \frac{dV}{d\theta}$ ortak parantezine alınır,

$$\frac{dQ_n}{d\theta} = P \frac{dV}{d\theta} \left(\frac{c_v}{R} + 1 \right) + \frac{c_v}{R} V \frac{dP}{d\theta} \quad (4.39)$$

ifadesi elde edilir. Gaz sabiti; $R = c_p - c_v$ ve özgül ısılar oranı; $k = c_p/c_v$ şeklinde ifade edilir ve (4.39)'de yerine yazılarak gerekli düzenlemeler yapılırsa (parantez içindeki ifade de paydalar eşitlenir ve eşitliğin pay ve paydasındaki tüm terimler $1/c_v$ ile çarpılırsa) net ısı yayılımını veren aşağıdaki (4.40) eşitliği elde edilir.

$$\frac{dQ_n}{d\theta} = \frac{k}{k-1} P \frac{dV}{d\theta} + \frac{1}{k-1} V \frac{dP}{d\theta} \quad (4.40)$$

Bu bağıntıda silindir hacminin krank açısına göre değişimi, motorun ana boyutları (geometrik özellikleri) bilindiğinden kolaylıkla belirlenebilmektedir. Silindir basıncının krank açısına göre değişimi ise basınç sensörü ve shaft enkoderi ile ölçülmektedir. Dizel motorlarında ısı yayılım oranı hesabında özgül ısıların oranı 1,30-1,35 aralığında alınır

(Heywood, 1988). Silindir duvarlarından ısı transferi ile gerçekleşen ısı kaybı oranı için aşağıdaki (4.41) eşitliği (Maurya vd, 2019) kullanılır.

$$\frac{dQ_{hl}}{d\theta} = h_c A (T - T_w) \left(\frac{1}{6n} \right) \quad (4.41)$$

Burada h_c ısı transferi (taşınım) katsayısı, A ısı transferi yüzey alanı, T gaz sıcaklığı, T_w silindir duvar sıcaklığı ve n devir sayısıdır. h_c taşınım katsayısının hesaplanmasında literatürde deneye dayalı farklı bağıntılar/modeller kullanılmaktadır (Caton, 2011; Enomoto vd, 2014; Irimescu, 2013) ancak *Woschni* (Woschni, 1967), *Hohenberg* (Hohenberg, 1979) ve *Annand* (Annand, 1963) bağıntıları daha çok tercih edilmektedir.

Basınç artış oranı (PRR) motorlarda vuruş yoğunluğunun belirlenmesi için kullanılan yanma karakteristiğidir (Maurya vd, 2019). Basınç artış oranı silindir basıncının krank açısına göre birinci türevi alınarak belirlenmektedir (Uyumaz vd, 2019). Bunun için eşitlik 4.42 kullanılmıştır (Leo vd, 2020; EL-Seesy ve Hassan, 2019).

$$PRR = \frac{dP}{d\theta} = \frac{\Delta P}{\Delta \theta} = \frac{(P_i - P_{i-1})}{(\theta_i - \theta_{i-1})} \quad (4.42)$$

Kümülatif net ısı yayılımı (Q_{chr}) belirli krank mili açısı aralığında net ısı yayılımının integrali alınarak belirlenmiştir (Erdogan vd, 2019; Merker ve Teichmann, 2011).

$$Q_{chr} = \int Q_n = \int \left(P \frac{k}{k-1} \frac{dV}{d\theta} + V \frac{1}{k-1} \frac{dP}{d\theta} \right) \quad (4.43)$$

Yakıtın kütleli yanma oranları (CA10, CA50, ve CA90) püskürtme başlangıcından sonraki kümülatif ısı yayılım değerlerinin normalize edilmesi ile belirlenmiştir (Uyumaz vd, 2019; Maurya vd, 2019). Normalize edilen değerlerin %10, %50 ve %90'ına karşılık gelen krank açılarına göre CA10, CA50 ve CA90 belirlenmiştir. Normalizasyon için aşağıdaki bağıntı kullanılmıştır.

$$n_i = \frac{X_i - X_{min}}{X_{max} - X_{min}} \quad (4.44)$$

Burada X_i ilgili krank açısındaki kümülatif ısı yayılım değeri, X_{min} ve X_{max} püskürtme başlangıcından sonraki minimum ve maksimum kümülatif ısı değerleridir. Tutuşma gecikmesi, püskürtmenin başladığı krank açısı ile yanmanın başladığı krank açısı arasındaki farktır. Yanma başlangıcı kümülatif ısı yayılımının %10'nunu gerçekleştirdiği krank açısı olarak alınır (Maurya vd, 2019). Bazı çalışmalarda ise yanma başlangıcı net

ısı yayılımının negatif değerden pozitif değere geçtiği krank açısı yanma başlangıcı olarak alınmaktadır (Mueller vd, 2009; Rakopoulos vd, 2010; Sinha ve Agarwal, 2007; Uyumaz vd, 2019). Yanma süresi ise kümülatif ısı yayılımının %90'nun ve %10'nun gerçekleştiği krank açıları arasındaki fark (CA90-CA10) alınarak belirlenmiştir (Zheng vd, 2016).

4.8.4. Motor Performans ve Emisyon Test Prosedürü

Motor performans ve emisyon testleri yapılmadan önce motorun yağlama yağı, soğutma suyu ve yakıt filtreleri değiştirilmiş ve tüm ölçüm cihazlarının kalibrasyonları yapılmıştır. Motor testleri 1500 d/dk sabit devirde ve 3 kg, 6 kg, 9 kg ve 12 kg dinamometre yüklerinde yapılmıştır. Seçilen bu yükler sırasıyla 5,5 Nm, 10,9 Nm, 16,3 Nm ve 21,8 Nm döndürme momenti çıkışına; 0,86 kW, 1,71 kW, 2,56 kW ve 3,44 kW efektif güç çıkışına yani %25, %50, %75 ve %100 motor yükünde karşılık gelmektedir. Motor her yükte sabit devir sayısında çalıştığından dolayı tüm yakıtlar için aynı yük noktalarındaki efektif güç çıkış değerleri de aynı olmaktadır.

Tüm testler motor rejim sıcaklığına ulaştıktan sonra başlatılmıştır. Yakıt değişimleri sırasında yakıt hattında kalan yakıt, yakıt hattı üzerinde bulunan bir küresel vana ile boşaltılmış ve depo yeni yakıtla doldurulmuştur. Bu durumda yeni teste başlamadan önce motor yarım yükte 30 dakika çalıştırılarak bir önceki testten yakıt sisteminin diğer kısımlarında kalan yakıt temizlenmiştir. Testlere en düşük yükten başlanmış ve yük kademeli şekilde artırılarak tam yüke tamamlanmıştır. Testlerin sonunda motor yükü kademeli olarak azaltılarak motorun rölanti devrinde en az 15 dakika çalışması sağlanmıştır. Motor performans parametreleri motor kararlı çalışma şartlarına ulaştıktan sonra 90 saniye aralıklarla dört kez ölçülmüş ve hesaplamalarda bu dört ölçümün ortalaması dikkate alınmıştır. Egzoz emisyon değerleri ise 40 saniye aralıklarla altı kez kaydedilmiş ve altı ölçümün ortalaması nihai değer olarak alınmıştır. Ölçülen tüm veriler bilgisayara kaydedilmiş ve ilgili bağıntılardan motor performans parametreleri hesaplanmıştır.

4.9. Maliyet Analizi

Tez çalışmasında yakıt katkısı olarak gliserin eterleri, kömür nanoparçacıkları ve bor oksit nanoparçacıkları kullanılmıştır. Gliserin eterleri ve kömür nanoparçacıkları ticari olarak satılmadığı için ve ayrıca bu yakıt katkıları laboratuvar ortamında üretildiği için

gliserin eterleri ve kömür nanoparçacık içeren yakıtlar için maliyet analizi yapılmamıştır. Fakat bor oksit nanoparçacıkları ticari olarak satıldığından dolayı bu yakıt katkısını içeren nanoyakıtlar için maliyet analizi yapılmıştır.

Literatürde nanoyakıtların maliyet analizine yönelik yapılan çalışmalarda sadece nanoparçacık ilavesi nedeni ile yakıtın litre fiyatında meydana gelen artışlar belirlenmiştir. Hâlbuki nanoparçacıklar yakıtın litre fiyatını arttırmasına rağmen motorun özgül yakıt tüketiminin düşmesini sağlar. Bu nedenle daha gerçekçi bir maliyet analizi için sadece yakıt fiyatındaki artış değil özgül yakıt tüketimindeki düşüş de dikkate alınması gerekir. Bu tez çalışmasında, yakıt fiyatı ve özgül yakıt tüketiminin dikkate alındığı maliyet analizi için (4.45) bağıntısı kullanılmıştır. Bu bağıntı, bor oksit içeren nanoyakıtların bor oksit içermeyen referans yakıtıya kıyasla maliyette meydana gelen yüzde değişimi vermektedir.

$$\frac{\Delta M}{M_R} \times 100 = \frac{M_{NY} - M_R}{M_R} \times 100 = \left[\frac{be_{NY} \times F_{NY} / \rho_{NY}}{be_R \times F_R / \rho_R} - 1 \right] \times 100 \quad (4.45)$$

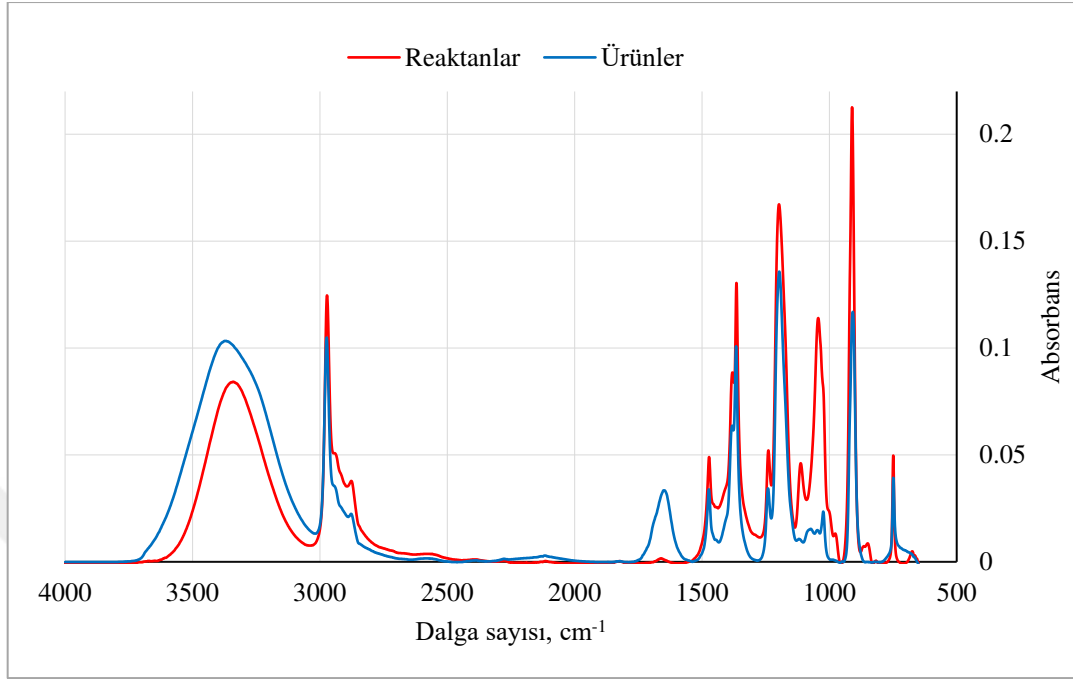
Burada M_{NY} ve M_R sırası ile nanoyakıtın ve referans yakıtın maliyetini, be_{NY} ve be_R sırası ile nanoyakıtın ve referans yakıtın kullanımında hesaplanan özgül yakıt tüketimini ($kg/kW-h$), F_{NY} ve F_R sırası ile nanoyakıtın ve referans yakıtın fiyatını (TL/L), ρ_{NY} ve ρ_R sırası ile nanoyakıtın ve referans yakıtın yoğunluğunu (kg/L) belirtmektedir. Nanoyakıtların litre fiyatı hesaplanırken Eylül 2019'da temin edilen dizel yakıtının fiyatı (=6,48 TL/L) ve biyodizel yakıtının fiyatı (=7,04 TL/L) ile bor oksit nanoparçacıklarının fiyatı (=78,36 TL/g) dikkate alınmıştır.

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde gliserin eterleri ve kömür nano parçacık sentezi ve karakterizasyonu, test yakıtlarının analiz sonuçları ve motor testlerinden elde edilen bulgular grafiklere aktarılarak ayrı alt başlıklar altında detaylı olarak tartışılmıştır.

5.1. Gliserin Eterlerinin Karakterizasyon Sonuçları

Gliserin eterlerinin sentezinde kullanılan reaktan ve elde edilen ürünlerin FTIR spektrumu Şekil 5.1'de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi hem reaktanlar hem de ürünler için 3500-3200 cm^{-1} dalga sayısı aralığında birer pik meydana gelmiştir. Bu dalga boyu aralığında reaktanlar için görülen pik alkollerdeki O-H gerilme titreşimine, ürünlerdeki pik ise tert-bütanolün dehidrasyonu sonucu oluşan su moleküllerinin O-H eğilme titreşimine bağlanabilir. 3000-2850 cm^{-1} dalga sayısı bandında görülen pikler bileşimde alkanlar grubunda C-H gerilmesinin olduğunu göstermektedir. 1680-1640 cm^{-1} dalga sayısı bandında meydana gelen pikler alkenlerin C=C gerilme titreşimine bağlanabilir. 1500-1150 cm^{-1} dalga sayısı bandında meydana gelen pikler gliserinin yapısındaki C-H eğilme gerilmesi ile ilişkili olabilir (Bozkurt vd, 2019). 1300-1000 cm^{-1} dalga sayısı bandında görülen pikler alkol ve eterlerin C-O gerilme titreşimleridir (Chelli vd, 2000). 1024 ve 908 cm^{-1} dalga sayısında görülen pikler mono-tert-gliserin eterinin yapısında bulunan $-\text{CH}_2$ grubu ile ilişkili olabilir (Bozkurt vd, 2019). Reaktanlarda 3340.57, 2971.78, 1472.03, 1380.56, 1364.54, 1239.38, 1197.68, 1112.30, 1043.67, 910.70, 749.11 ve 674.60 cm^{-1} dalga sayısında toplam on iki adet pik gözlemlenirken, ürünlerde 3370.34, 2973.33, 1647.23, 1472.78, 1366.10, 1240.59, 1196.41, 1023.73, 907.95 ve 748.63 cm^{-1} dalga sayısında toplam on adet pik gözlemlenmiştir. Reaktanların spektrumunda görülen 3340.57, 2971.78, 1472.78, 1364.54, 1239.38, 1197.68, 1043.67, 910.70, 749.11 cm^{-1} dalga sayısındaki pikler Şekil 5.1'de görüldüğü gibi ürünlerde sırasıyla 3370.34, 2973.33, 1472.78, 1366.10, 1240.59, 1196.41, 1023.73, 907.95 ve 748.63 cm^{-1} dalga sayısındaki piklere kaymıştır. Ayrıca reaktanlarda 1380.56, 1112.30 ve 674.60 cm^{-1} dalga sayısındaki piklerin kaybolması ve ürünlerde 1647.23 cm^{-1} dalga sayısındaki pikin oluşması ürün dönüşümünün gerçekleştiğini doğrular niteliktedir. Ayrıca gliserin tert-bütül eterleri için elde edilen FTIR spektrumları Jamróz vd (2007) elde ettiği sonuçlarla benzerlik göstermektedir.

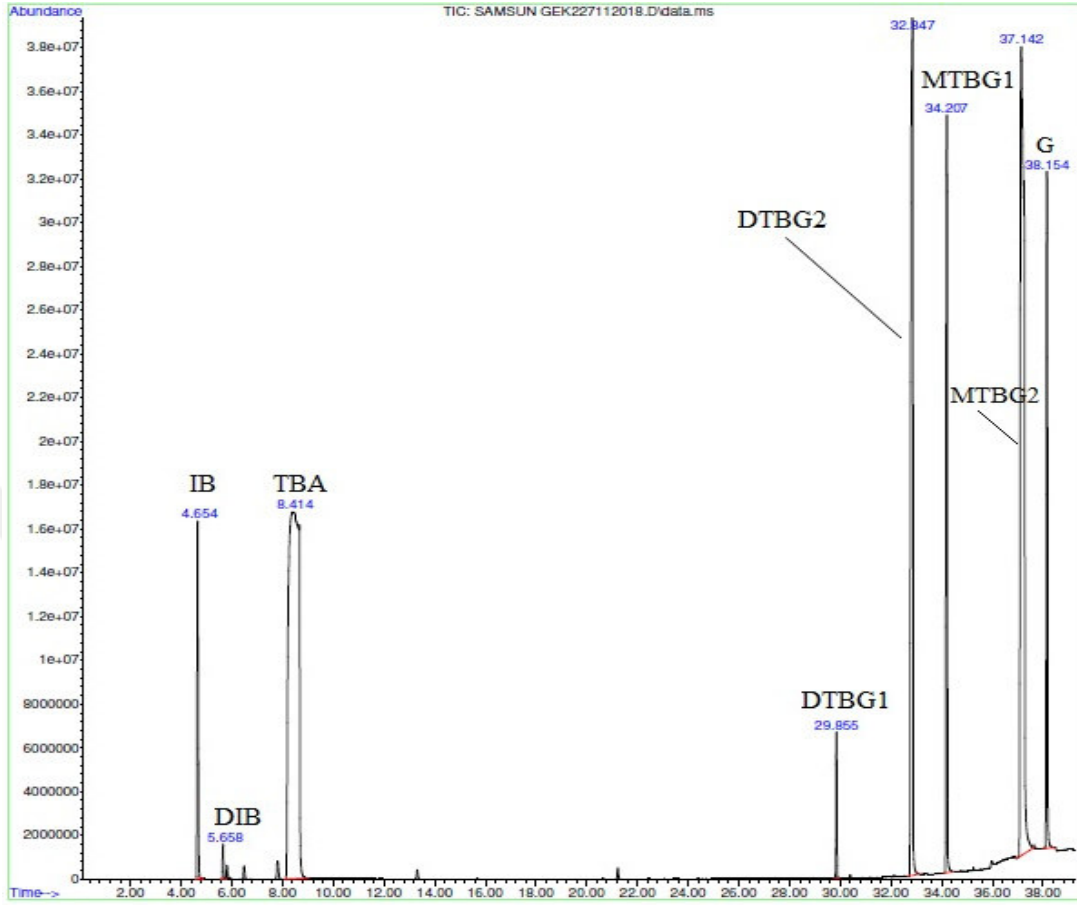


Şekil 5.1. Gliserin eterlerinin sentezinde ürün ve reaktanların FTIR spektrumu

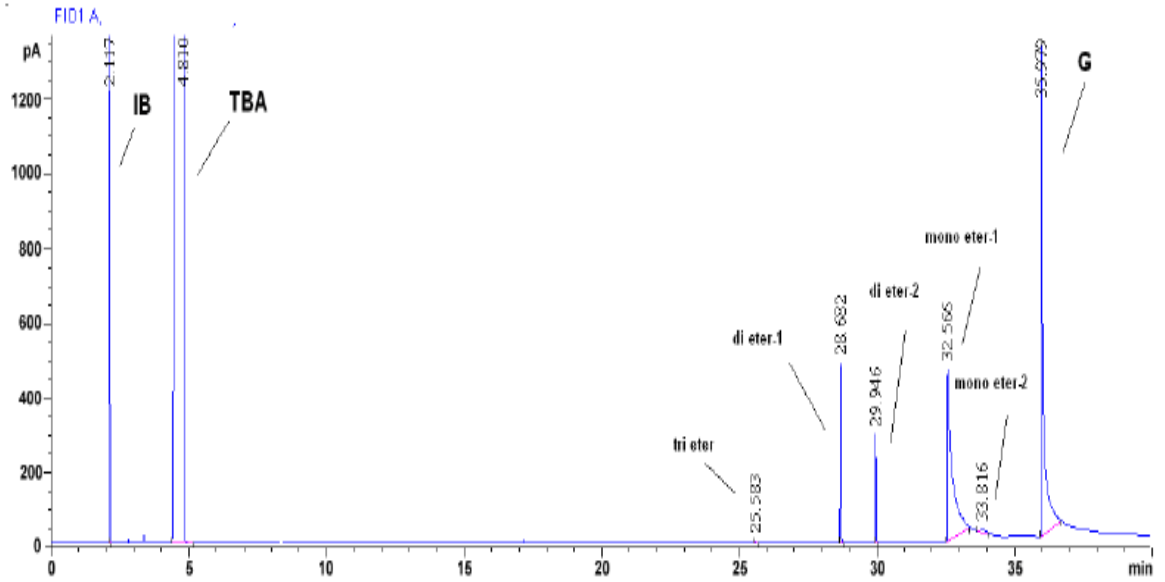
FTIR analizi ile gliserin eterlerinin kimyasal yapısı hakkında elde edilen bilgiler kesin bilgiler olmayıp, kesinlik veya daha fazla bilgi elde etmek amacıyla ürünlerin GC-MS analizi gerçekleştirilmiştir. Gliserin eterlerinin GC-MS analizi sonucunda elde edilen kromatogram Şekil 5.2’de verilmiştir. Gliserin tert-bütül eterlerinin MS spektrumları MS kütüphanelerinde mevcut değildir. Beş adet gliserin eterlerinden sadece mono-tert-bütül gliserin eterinin (MTBG1; *3-tert-butoxy-propane-1,2-diol*) GC-MS analizi için standardı ticari olarak satılmakta ve sadece bu eterin spektrumu *Wiley MS* spektrum kütüphanesinde mevcuttur. Ancak bu çalışma için kullanılan *MassHunter* kütüphanelerinde hiç bir gliserin eterinin kütle spektrumu mevcut değildir. Bu nedenle kromatogramda görülen pikler literatürdeki çalışmalardan (Jamróz vd, 2007; Özbay 2008, Özbay 2013; Paula vd, 2018) yararlanılarak açıklanmaya çalışılmıştır. Şekilde gösterilen kromatogramda sekiz adet pik gözlemlenmiştir. Bu pikler sırasıyla izobütene, diizobütene, tert-bütül alkole, gliserinin birinci di-eterine (DTBG1: *di-tert-butyl ether of glycerol*, IUPAC adı: *1,3-di-tert-butoxy-propan-2-ol*), gliserinin ikinci di-eterine (DTBG2: *di-tert-butyl ether of glycerol*, IUPAC adı: *2,3-di-tert-butoxy-propan-1-ol*), gliserinin birinci mono-eterine (MTBG1: *mono-tert-butyl ether of glycerol*, IUPAC adı: *3-tert-butoxy-propane-1,2-diol*), gliserinin ikinci mono-eterine (MTBG2: *mono-tert-butyl ether of glycerol*, IUPAC adı: *2-tert-butoxy-*

propane-1,3-diol) ve gliserine aittir. Gliserinin tri-eterine ait pik kromatogramda görülmemiştir. Buradan gliserin tri-tert bütül eterinin oluşmadığı anlaşılmıştır. Frusteri vd (2009) tarafından yapılan ve gliserinin tert-bütanol ile eterleşme reaksiyonunun incelendiği bir çalışmada, farklı reaksiyon koşullarında üretilen gliserin eterlerinin tamamında gliserin tri-tert-bütül eterinin oluşmadığı görülmüştür. Benzer şekilde gliserinin tert-bütanol ile eterifikasyonunu inceleyen diğer bazı çalışmalarda da tri-eterin oluşmadığı veya çok az miktarda oluştuğu belirtilmiştir (Dominguez vd, 2019; Paula vd, 2018).

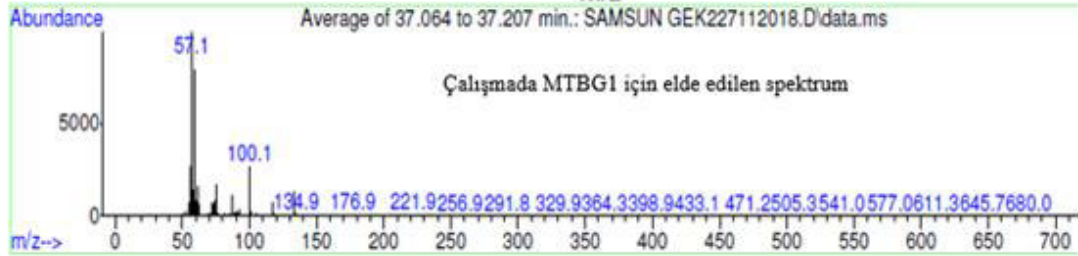
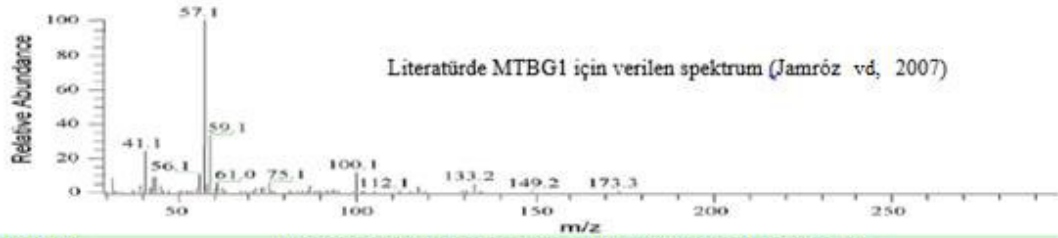
Literatürde tri-eterin oluşmaması sterik etkilere (iyon ve moleküllerin şekil ve reaktivitelerini belirleyen elektronik etkiler) bağlanmıştır (Frusteri vd, 2009; Pico vd, 2012). Ayrıca gliserin tri-tert-bütül eterinin oluşmaması ve yüksek eter seçiciliğinin düşük olmasının nedenini reaksiyon ortamında tert-bütanolün dehidrasyonu ile meydana gelen suyun katalizörün aktif sitelerine absorblanarak katalizörün etkinliğini azaltmasına bağlanabilir (Klepáčová vd, 2005; Ozbay vd, 2011; Viswanadham ve Saxena, 2013). Bu nedenle araştırmacılar yüksek eter seçiciliği için reaksiyon ortamındaki suyun uzaklaştırılması gerektiğini belirtmişlerdir (Frusteri vd, 2009; Ozbay vd, 2010a; Ozbay vd, 2013; Dominguez vd, 2019). Tez kapsamında gliserin eterleri sentezi sırasında reaksiyon ortamında oluşan suyun katalizörün etkinliğini azaltması nedeni ile gliserinin tri-eterinin oluşmadığı düşünülmektedir. GC-MS analinden elde edilen kromatogram, Şekil 5.3'te verilen literatürdeki (Özbay, 2013) gliserin eterlerine ait kromatogramla uyumlu olduğu görülmektedir. MTGB1 ve DTBG1 ait spektrumun literatür (Jamróz vd, 2007) ile karşılaştırılması sırasıyla Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'te verilmiştir. Şekiller incelendiğinde tert-bütül gliserin eterlerine ait spektrumların literatürde aynı eterler için verilen spektrum verileri ile uyumlu olduğu görülmektedir. Şekilde gliserin eterleri için gösterilen spektrumlar birbirine çok benzerdir ve temel pik $m/z=57$ (kütle-frekans oranı) oluşan tüm gliserin eterlerinin spektrumunda gözlemlenmiştir. Ana pik; $m/z=57$ tersiyer bütül grubun iyonuna karşılık gelmektedir (Paula vd, 2018; Jamróz vd, 2007). Tüm bu bulgulardan gliserin tert-bütanol ile eterifikasyonunda gliserinin mono- ve di-tert-bütül eterlerinin oluştuğu anlaşılmaktadır.



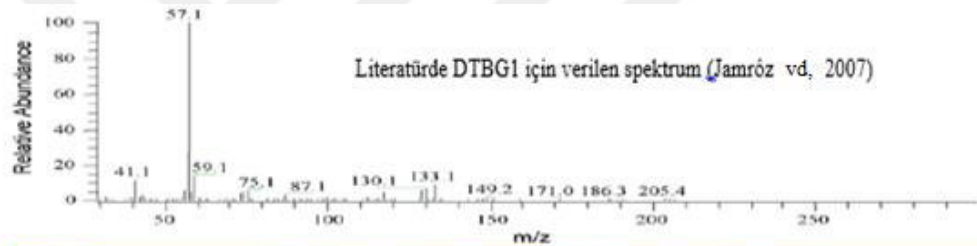
Şekil 5.2. Gliserin eterlerinin GC-MS analizi sonucunda elde edilen kromatogram



Şekil 5.3. Literatürde gliserin eterlerine ait elde edilen kromatogram (Özbay, 2013)



Şekil 5.4. MTBG1 için elde edilen spektrumun literatür (Jamroz vd, 2007) ile karşılaştırılması



Şekil 5.5. DTBG1 için elde edilen spektrumun literatür (Jamroz vd, 2007) ile karşılaştırılması

5.2. Gliserin Eterleri İçeren Test Yakıtlarının Analiz Sonuçları

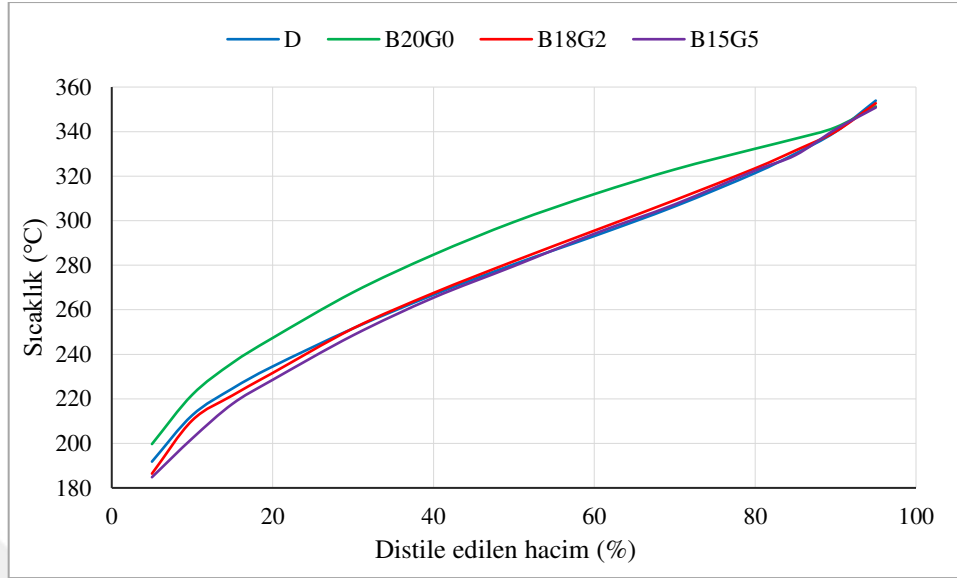
Test yakıtlarının belirlenen bazı önemli yakıt özellikleri Tablo 5.1’de verilmiştir. Test yakıtlarının belirlenen yakıt özellikleri incelendiğinde gliserin eterlerinin ilavesi ile yakıt yoğunluğu ve setan indisi değeri azalmıştır. Gliserin eterleri biyodizel yakıtına göre daha düşük yoğunluk ve setan sayısına (Jaeger-Voirol vd, 2008) sahip olması bu durumun nedenidir. Gliserin eterlerinin yakıtın soğukta akış özelliklerine herhangi bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Literatürde gliserin eterlerinin biyodizelin soğukta akış özelliklerini iyileştirdiğine dair sonuçlar (Noureddini vd., 1998) olmasına rağmen bu tez çalışmasında biyodizel ile harmanlanan gliserin eterleri oranı az olduğundan dolayı ve/veya kullanılan biyodizelin hammaddesinin farklı olması nedeniyle yakıtın soğukta

akış özelliklerinde bir değişim belirlenmemiştir. Gliserin eterleri düşük viskozitesinden dolayı yakıt karışımlarının kinematik viskozitesini azaltmış ve viskozitedeki bu azalma karışımdaki gliserin eterleri miktarına bağlı olarak artmıştır. B18G2 ve B15G5 yakıtı B20G0 yakıtına göre sırasıyla %10,88 ve %14,20 oranında daha düşük kinematik viskozite değerine sahiptir. Noureddini vd (1998) hacimsel %20 oranında gliserin eterleri karışımını biyodizel ile harmanladığında yakıt karışımının kinematik viskozitesinin %8 oranında azaldığını tespit etmiştir. Gliserin eterleri bileşimindeki oksijenden dolayı ısı değeri düşüktür. Bu nedenle gliserin eterleri yakıt karışımlarının ısı değerini azaltmıştır. Gliserin eterlerinin kaynama noktası sıcaklığının düşük olması yakıtların T10 destilasyon sıcaklığının düşmesine neden olmuştur. Belirlenen yakıt özellikleri, hacimsel %6-20 oranında biyoyakıt içeren dizel-biyoyakıt karışımları için geliştirilen ASTM D 7467 standardına uyduğu belirlenmiştir.

Test yakıtlarının destilasyon eğrileri Şekil 5.6'da verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere B20G0 diğer yatılara göre destilasyon sıcaklıklarını arttırmış ve daha düz bir destilasyon eğrisi sergilemiştir. Bunun nedeni kanola yağı biyodizeli daha dar aralıkta karbon atomu içeren molekül ($C_{16}-C_{18}$) bileşimine sahip olmasıdır (Lee vd., 2010). Kanalo yağı biyodizeli C_{14} , C_{16} , C_{18} , C_{20} , C_{22} , C_{24} ve C_{26} karbon atomu içeren molekül de ihtiva eder ancak C_{18} karbon atomu içeren moleküller kütlece %80'den fazladır (Issariyakul vd, 2008). Dizel yakıtı ise çok daha geniş aralıkta karbon atomu (C_9-C_{25}) içeren molekül bileşimine sahiptir. Bu durum silindir içerisinde her sıcaklıkta buharlaşan yakıtın olduğu anlamına gelir ve bir yakıttan beklenen bir özelliktir. Gliserin tert-bütül eterlerinin yakıtta ilave edilmesi ile destilasyon sıcaklıklarının düştüğü ve B18G2 test yakıtı neredeyse dizel yakıtı ile aynı destilasyon karakteristiğine sahip olduğu görülmektedir. Gliserin eterlerinin kaynama noktası dizel ve biyodizel yakıtına göre daha düşüktür ve bu nedenle düşük sıcaklıklarda buharlaşan yakıt yüzdesi B18G2 için biraz daha fazladır. Sonuç olarak dizel-biyodizel yakıt karışımına %2 oranında gliserin eterleri ilave edilmesi ile yakıt karışımının destilasyon karakteristiği dizel yakıtının destilasyon karakteristiğine çok yaklaştığı görülmüştür. Ancak B15G5 daha fazla gliserin eterleri içermesi nedeniyle destilasyon sıcaklıkları daha fazla düşmüştür. Destilasyon sıcaklıklarındaki bu düşüş T5-T40 sıcaklıkları arasında tespit edilmiştir. T40 destilasyon sıcaklığından sonra D ve B15G5 yakıtları benzer destilasyon eğrisine sahip oldukları görülmüştür.

Tablo 5.1. Gliserin eterleri içeren test yakıtlarının belirlenen bazı yakıt özellikleri

| Özellikler | Test Metodu | Birim | D | B20G0 | B18G2 | B15G5 |
|--------------------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Kapalı Formül | - | - | $C_{14,6}H_{24,8}$ | $C_{15,3}H_{26,4}O_{0,3}$ | $C_{15,1}H_{26,0}O_{0,4}$ | $C_{14,7}H_{25,5}O_{0,4}$ |
| Mol kütlesi | - | kg/kmol | 200 | 214,8 | 213,6 | 208,3 |
| Karbon oranı | - | kg/kg | 0,876 | 0,856 | 0,848 | 0,847 |
| Hidrojen oranı | - | kg/kg | 0,124 | 0,123 | 0,122 | 0,122 |
| Oksijen oranı | - | kg/kg | 0 | 0,022 | 0,030 | 0,031 |
| Stokiyometrik H/Y oranı | - | kg/kg | 14,36 | 13,98 | 13,84 | 13,81 |
| Yoğunluk@15°C | TS EN ISO 12185 | kg/m ³ | 835,0 | 844,5 | 844,1 | 843,3 |
| Kinematik Viskozite@40°C | DIN 53015 | mm ² /s | 2,79 | 3,31 | 2,95 | 2,84 |
| Parlama Noktası | TS EN ISO 2719 | °C | 61 | 66 | - | - |
| Bulutlanma Noktası | TS 2834 EN 23015 | °C | -5 | - | - | - |
| Üst Isıl Değer | ASTM D 240 | kJ/kg | 45209 | 44027 | 43753 | 43280 |
| Alt Isıl Değer | ASTM D 240 | kJ/kg | 42484 | 41325 | 41078 | 40590 |
| Enerji Yoğunluğu | - | kJ/L | 35474 | 34899 | 34674 | 34230 |
| Soğukta Filtre Tıkanma Noktası | TS EN ISO 116 | °C | -5 | -5 | -5 | -5 |
| Kükürt içeriği | TS EN ISO 20846 | mg/kg | 6,9 | 6,8 | 7 | 7 |
| Setan İndisi | TS EN ISO 4264 | - | 55,6 | 55,1 | 54,7 | 52,8 |
| Destilasyon Sıcaklıkları | TS EN ISO 3405 | (°C) | | | | |
| | İlk Kaynama Sıcaklığı | | 161,1 | 164,9 | 97 | 94,1 |
| | 10 hac.% | | 212,6 | 221,8 | 210,3 | 202,2 |
| | 50 hac.% | | 280,4 | 299,4 | 281,8 | 279,6 |
| | 90 hac.% | | 339,9 | 341,9 | 340,0 | 341,0 |
| | 95 hac.% | | 353,9 | 351,3 | 352,7 | 380,8 |
| | Son Kaynama Sıcaklığı | | 364,9 | 359,5 | 362,4 | 361,3 |



Şekil 5.6. Test yakıtlarının destilasyon eğrisi

5.3. Standart Püskürtme Avansı ve Sıkıştırma Oranında Gliserin Eterlerinin Motor Performans, Emisyon ve Yanma Karakteristiklerine Etkisi

Tüm motor testleri 1500 d/dk sabit devirde ve %25, %50, %75 ve %100 motor yükünde gerçekleştirilmiştir. Standart püskürtme avansı (23° KMA ÜÖN'dan önce) ve sıkıştırma oranında (17,5:1) test yakıtlarının motor performans, egzoz emisyon ve yanma karakteristiklerine etkisinin belirlenmesi için deneylerde D, B20G0, B18G2 ve B15G5 olmak üzere dört farklı test yakıtı kullanılmıştır. Bu yakıtlardan D (%100 dizel) ve B20G0 (%80 dizel + %20 biyodizel) referans yakıt olarak seçilmiştir. Gliserin eterlerinin etkisini incelemek için hacimsel oranda %2 (B18G2) ve %5 (B15G5) gliserin eterleri içeren iki farklı dizel-biyodizel-gliserin eterleri yakıt karışımı kullanılmıştır.

Yakıtların motorun özgül yakıt tüketimi, özgül enerji tüketimi ve efektif verimine (termik verim) etkisi sırasıyla Şekil 5.7, Şekil 5.8 ve Şekil 5.9'da verilmiştir. Özgül yakıt tüketimindeki değişim incelendiğinde motor yükü arttıkça efektif gücün artması sonucu, özgül yakıt tüketimi azalmış ve tüm yakıtlar için minimum özgül yakıt tüketimi tam yükte elde edilmiştir. Sabit devir sayısında motor yükü arttıkça ısı transferinin oransal olarak azalması (Heywood, 1988), yük arttıkça özgül yakıt tüketiminin düşmesinde etkili olmuştur. Ayrıca yüksek yüklerde yanmanın daha yüksek sıcaklıkta gerçekleşmesi yanma verimini artırarak birim güç için harcanan yakıt miktarını azaltmıştır. Motor yükü arttıkça test yakıtları için özgül yakıt tüketimindeki farklılıkların azaldığı görülmüştür. Yüksek

yüklerde silindir gaz sıcaklığının yüksek olması daha homojen hava-yakıt karışımı oluşumuna ve yakıt karışımlarındaki oksijenin yanma üzerindeki olumlu etkisi ile tüm yakıtların özgül yakıt tüketimi değerleri birbirine yakın çıkmıştır. Yakıt karışımları düşük ısı değerinden dolayı dizel yakıtına göre tüm motor yüklerinde daha yüksek özgül yakıt tüketimine sahiptir. Gliserin eterlerinin dizel ve biyodizel yakıtına göre düşük ısı değeri ve dizel yakıtına göre yüksek yoğunluğu nedeni ile karışımdaki gliserin eterleri oranı arttıkça özgül yakıt tüketimi artmıştır. Gliserin eterlerinin düşük kanama noktası sıcaklığına sahip olmaları düşük motor yüklerinde özgül yakıt tüketiminin daha hızlı artmasına neden olduğu söylenebilir Çünkü hızlı buharlaşma karakteristiğine sahip yakıtlar düşük yüklerde özgül yakıt tüketimini arttırmırlar (Ushakov ve Lefebvre, 2019). Ayrıca özgül yakıt tüketimi ve HC emisyonu arasında doğrusal bir ilişki olduğundan yakıt karışımlarının HC emisyonlarının yüksek olması (bakınız Şekil 5.15) özgül yakıt tüketimlerinin artmasında etkili olmuş olabilir. B18G2 ve B15G5 yakıtları B20G0 yakıtına göre ortalama özgül yakıt tüketiminde %3,00 ve %8,01 oranında artışa neden olmuştur. B18G2 ve B15G5 yakıtları ortalama özgül yakıt tüketimini D yakıtına kıyasla %5,22 ve %10,34 oranında arttırmıştır.

Özgül yakıt tüketimi birim güç başına birim saatte kütleli olarak harcanan yakıt miktarını belirtir. Ancak test yakıtlarının farklı yoğunluk ve ısı değere sahip olmaları nedeni ile daha iyi performans karşılaştırması için özgül enerji tüketiminin dikkate alınması gerekir. Özgül enerji tüketimi birim zamanda birim güç başına harcanan yakıt enerjisidir. Test yakıtlarının motorun özgül enerji tüketimine etkisi Şekil 5.8'de verilmiştir. Şekil 5.8'e bakıldığında özgül enerji tüketimindeki değişim, özgül yakıt tüketimindeki değişimle benzer olduğu fark edilebilir. Ancak karışımdaki gliserin eterlerinin oranının artması ile özgül enerji tüketiminde meydana gelen oransal artma, özgül yakıt tüketimindeki oransal artmaya göre daha azdır. Bunun nedeni gliserin eterlerinin ısı değerinin düşük olmasına karşın yüksek yoğunluğu nedeni ile yakıtın birim hacimdeki enerji içeriğinin artmasıdır. Diğer bir ifade ile yakıtın volumetrik ısı değerinin (kJ/L) artmasıdır. Dolayısı ile mekanik püskürtme sistemine sahip test motorunda yakıt hacimsel olarak püskürtüldüğü için yüksek yoğunluktaki yakıtın kullanılması durumunda silindire giren yakıt enerjisi fazladır. Bu nedenle aynı efektif güç çıkışı için motorun özgül enerji tüketimi, özgül yakıt tüketimine kıyasla çok fazla artmayacaktır. Ancak burada

yakıtın ısı değeri yoğunluğa kıyasla daha baskın bir etken olduğu için karışım yakıtları yine de dizel yakıtına göre özgül enerji tüketimini artırmıştır. B18G2 ve B15G5 yakıtları ortalama özgül enerji tüketimini D yakıtına kıyasla %1,73 ve %5,42 oranında artırmıştır.

Test yakıtlarının motorun efektif verimine etkisi Şekil 5.9'da verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi motor yükü artıkça tüm yakıtlar için efektif verim artmış ve tam yükte maksimum olmuştur. Motor yükü artıkça çevrim başına silindir duvarından gerçekleşen ısı transferi oransal olarak azalır (Heywood, 1988; Pulkrabek, 1997). Bu nedenle tüm yakıtlar için motor yükü artıkça efektif verim artmış ve tüm test yakıtları için maksimum efektif verim değerleri tam yükte elde edilmiştir. Tam yükte D, B20G0, B18G2 ve B15G5 için efektif verim sırasıyla %38,68, %39,76, %39,41 ve %38,71 olarak hesaplanmıştır. Buradan tam yükte karışım yakıtlarının dizel yakıtına göre efektif verimi fark edilir düzeyde artırdığı görülmektedir. Tam yükte silindir içi gaz sıcaklıklarının yüksek olması püskürtülen yakıtın yüksek viskozite ve yoğunluğuna rağmen yakıtın kolayca buharlaşarak hava ile karışması daha kolay hale gelmektedir. Bununla birlikte karışım yakıtlarının bileşiminde bulunan oksijen yakıtın oksitlenmesini hızlandırarak efektif verimin artmasında etkili olmuş olabilir. Ancak diğer motor yüklerinde karışım oranındaki gliserin eterleri oranı artıkça, gliserin eterlerinin düşük ısı değeri daha baskın hale gelerek efektif verim düşmektedir. Ancak yine de yüksek viskozite ve yoğunluk değerlerine rağmen karışım yakıtlarının bileşiminde bulunan oksijen yanmayı iyileştirerek kısmi yüklerde efektif verimin hızlı bir şekilde düşmesini engellemiştir. Bu nedenle B18G2 yakıtı ortalama efektif verimi, D ve B20G0 yakıtına göre çok az düşürmüştür (aradaki farklar %0,70'den azdır ancak bu farklar efektif verim için hesaplanan belirsizlikten küçüktür). B15G5 kullanımı durumunda ise yakıtın düşük ısı değeri, oksijenin olumlu etkisi karşısında daha etkin hale gelerek efektif verimin fark edilir düzeyde azalmasına neden olmuştur. B15G5 yakıtı ortalama efektif verimi D ve B20G0 yakıtına göre sırası ile %4,16 ve %4,66 oranında düşürmüştür.

Tam yükte test yakıtları için silindir basıncının krank mili açısına göre değişimi Şekil 5.10'da verilmiştir. Şekilden fark edilebildiği gibi tüm yakıtlar, krank açısına göre benzer silindir basıncı değişimi sergilemiş ancak B18G2 yakıtı diğer yakıtlara göre silindir basıncını biraz arttırmıştır. Gliserin eterlerinin düşük setan sayısına (Beatrice vd, 2014; Jaeger-Voirol vd, 2008) rağmen, düşük destilasyon sıcaklığı (T10) ve oksijen içeriği

nedeniyle yakıtın daha hızlı yanmasına yol açmış olabilir. Bu durum Şekil 5.11’de verilen net ısı yayılım grafiği ile Şekil 5.12’de verilen basınç artış oranı grafiğinden de görülebilir. Ayrıca hızlı buharlaşma karakteristiğine sahip yakıtlar kontrolsüz yanma safhasında daha fazla yakıtın yanmaya katılmasına yol açarlar (Datta ve Mandal, 2017; Sivalakshmi vd, 2012; Frusteri vd, 2013). Gliserin eterlerinin kaynama noktası sıcaklıklarının düşük olması nedeniyle tutuşma gecikmesi süresinde daha fazla yakıtın buharlaşarak kontrolsüz yanma fazında yanması silindir basıncını arttırmıştır. Ancak bu faktörler B18G2 yakıtı için etkili olmuştur. Hızlı yanma sabit hacimde gerçekleşen yanma oranını arttırdığı için efektif verimde artış beklenebilir (Zheng vd, 2016). B18G2 yakıtının hızlı yanma sergilemesi efektif verimdeki sınırlı düşüş ile desteklenmektedir. Ancak gliserin eterlerinin biyodizel ve dizel yakıtına göre ısıl değerinin düşük olması nedeni ile en düşük silindir basıncı B15G5 kullanımında ölçülmüştür. Ayrıca B15G5 kullanımında özgül yakıt tüketiminin maksimum olması yanma süresinin uzamasına ve maksimum silindir basıncı noktasının ÜÖN’den uzaklaşmasına neden olmuştur. Maksimum silindir basıncı D, B20G0, B18G2 ve B15G5 yakıtları için sırasıyla 367° KMA, 367° KMA, 366° KMA ve 368° KMA’da; 49,35 bar, 49,04 bar, 51,05 bar ve 46,78 bar olarak ölçülmüştür.

Net ısı yayılımı oranı yakıtın kimyasal enerjisinin yanma sonucu ısı enerjisine dönüşüm hızını gösterir (Heywood, 1988). Dizel motorlarında tutuşma ve yanma eş zamanlı olarak farklı noktalarda başladığı için ısı yayılım oranı yanma hızı ile ilişkilendirilebilir (Safgönül vd, 2013). Püskürtülen yakıtın silindir içindeki gazlardan ısı olarak buharlaşması ve silindir içindeki gazlardan silindir duvarına olan ısı transferi nedeni ile net ısı yayılımı değerleri yanma başlamadan önce negatiftir (Maurya vd, 2019). Yanma başladıktan sonra net ısı yayılımında bir artış gözlemlenir ve maksimum değerden sonra azalma eğilimine girer. Şekil 5.11’de tam yükte test yakıtları için net ısı yayılımının krank mili açısına göre değişimi verilmiştir. B18G2 yakıtı yüksek uçuculuğu ve oksijen içeriği nedeniyle silindir basıncı değişiminde olduğu gibi net ısı yayılımını daha erken krank açısında başlatmış ve hızlı bir yanma sergileyerek maksimum net ısı yayılımı oranını arttırmıştır. Bu nedenle maksimum net ısı yayılım oranı B18G2 yakıtı kullanımında görülmüştür. Dizel yakıtının yüksek setan sayısı ve yüksek ısıl değeri neticesine maksimum net ısı yayılımı değeri diğer yakıt karışımlarına göre daha yüksek olmuştur. Maksimum net ısı yayılımı D, B20G0, B18G2 ve B15G5 yakıtları için sırasıyla

356° KMA, 358° KMA, 356° KMA ve 359° KMA'da; 31,86 J/°KMA, 28,36 J/°KMA, 33,40 J/°KMA ve 26,79 J/°KMA olarak elde edilmiştir. B20G0 yakıtı yüksek viskozite ve yoğunluk, B18G5 yakıtı ise düşük setan sayısı ve enerji içeriği nedeni ile maksimum net ısı yayılım oranının daha geç krank mili açılarında gerçekleşmesine ve diğer yakıtlara göre daha düşük değerde olmasına yol açmıştır.

Şekil 5.12'de tam yükte test yakıtları için basınç artış oranının krank mili açısına göre değişimi verilmiştir. Gliserin eterlerinin düşük T10 destilasyon sıcaklığı ve oksijen içeriği nedeni ile B18G2 yakıtı diğer yakıtlara göre daha hızlı kontrolsüz yanma sergilemiş ve basınç artış oranını diğer yakıtlara göre yükseltmiştir. Ancak tüm yakıtlar kabul edilebilir en yüksek basınç artış oranı değeri (vuruntu sınırı) olan 10 bar/°KMA'dan (Zheng vd, 2016; Mousavi vd, 2019) çok daha düşük basınç artış oranları vermiştir. Basınç artış oranı 10 bar/°KMA'dan fazla olması durumunda dizel vuruntusu meydana gelir (Uyumaz vd, 2019) ve ani silindir basıncı artışı nedeniyle silindir, piston ve piston pernosu gibi motor parçalarının birbirine çarpması sonucu oluşan sert metalik ses ile de vuruntu fark edilebilir (Safgönül vd, 2013). Tüm yakıtlar vuruntu sınırını geçmediği için dizel vuruntusu meydana gelmemiştir. B20G0 ve B15G5 yakıtlarının düşük net ısı salınımı nedeniyle basınç artış oranını azaltmışlardır. D, B20G0, B18G2 ve B15G5 yakıtları için maksimum basınç artış oranı sırasıyla 356° KMA, 357° KMA, 356° KMA ve 358° KMA'da; 3,62 bar/°KMA, 3,28 bar/°KMA, 3,80 bar/°KMA ve 2,92 bar/°KMA olarak belirlenmiştir.

Dizel motorlarında tutuşma gecikmesi (TG) yakıtın silindire püskürtülmeye başladığı an ile ilk tutuşmanın başladığı an arasındaki farktır. Bu fark krank mili açısı veya mili saniye cinsinde ifade edilir. Tutuşma gecikmesi fiziksel tutuşma gecikmesi ve kimyasal tutuşma gecikmesi şeklinde iki süreçten oluşmaktadır (Shahabuddin vd, 2013; Safgönül vd, 2013). Tutuşma gecikmesi süresi silindir basıncı, silindir gaz sıcaklığı, türbülans, hava-yakıt oranı, motor yükü ve devri gibi çok sayıda motor işletme parametrelerine bağlıdır (Pulkrabek, 1997). Ancak yakıtların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin de tutuşma gecikmesi üzerinde çok büyük bir etkisi bulunmaktadır (Ra vd, 2009). Fiziksel tutuşma gecikmesi süresince enjektörden püskürtülen yakıt atomize olur, buharlaşır ve hava ile karışır. Fiziksel tutuşma gecikmesi sürecini atomizasyonu etkileyen, viskozite, yoğunluk ve yüzey gerilimi ile yakıtın buharlaşma karakteristiği ve gizli

buharlaşma ısısı gibi fiziksel yakıt özellikleri etkiler. Kimyasal tutuşma gecikmesi ise setan sayısı ve oksijen içeriği gibi yakıtın kimyasal özelliklerine bağlıdır (Labeckas vd, 2017; Li vd, 2014). Tutuşma gecikmesi süresinin büyük bir kısmının kimyasal tutuşma gecikmesi süresinden oluştuğu söylenebilir (Safgönül vd, 2013). Yanma odası sıcaklıklarının yüksek olması hem fiziksel gecikmeyi hem de ön kimyasal reaksiyonların daha hızlı gerçekteşmesini sağlayarak kimyasal tutuşma gecikmesini kısaltır (Stone, 1999).

şekil 5.13'te tutuşma gecikmesi ve yanma süresinin test yakıtlarına göre değişimi verilmiştir. Tam yükte D, B20G0, B18G2 ve B15G5 yakıtları için tutuşma gecikmesi sırasıyla 10° KMA, 11° KMA, 11° KMA ve 10° KMA olarak belirlenmiştir. Gliserin eterlerinin dallanmış zincir yapılarından dolayı düşük olan setan sayılarına rağmen (Jaecker-Voirol vd, 2008), düşük viskozite ve yoğunluk, düşük kaynama noktası sıcaklığı ve oksijen içeriği nedeni ile B15G5 yakıtı tutuşma gecikmesi süresini diğer yakıt karışımlarına göre 1° KMA azaltmıştır. Ancak düşük ısıl değerinde dolayı aynı efektif gücü elde edebilmek için harcanan yakıt miktarı B15G5 yakıtı ile artmış ve bunun neticesinde yanma süresi uzamıştır. Tam yükte D, B20G0, B18G2 ve B15G5 yakıtları için yanma süresi sırasıyla 67° KMA, 66° KMA, 71° KMA ve 73° KMA olarak belirlenmiştir.

İçten yanmalı motorlarda CO emisyonu oluşumu birçok faktöre bağlı olmakla birlikte büyük oranda hava-yakıt oranı ve yanma odası sıcaklığına bağlıdır (Wu vd, 2019). Dizel motorlar fakir karışımla çalıştıkları için bu motorların CO emisyonu buji ateşlemeli motorlara kıyasla oldukça düşüktür (Heywood, 1988). Ancak CO emisyonu son derece zehirli bir gazdır ve eksik yanma ürünü olduğu için kayıp kimyasal enerjidir. şekil 5.14'te CO emisyonunun test yakıtları ve motor yüküne göre değişimi verilmiştir. şekilden görüldüğu gibi en yüksek CO emisyonu %25 motor yükünde oluşurken motor yükü artıkça tüm yakıtlar için CO emisyonu azalmış ve minimum CO emisyonu tam yükte elde edilmiştir. Düşük ve kısmı motor yüklerinde silindir içi basınç ve sıcaklığın düşük olması püskürtülen yakıtın hızlıca buharlaşarak daha homojen bir hava yakıt karışımı oluşumunu engellemektedir. Bu durum, yakıtça zengine karışım bölgelerinin artmasına ve bu yüzden daha fazla CO emisyonu oluşumuna neden olmuştur. Tüm motor yüklerinde gliserin eterleri katkılı yakıtlar referans yakıtlara göre daha az CO emisyonu oluşumunu sağlamıştır. Gliserin eterleri yaklaşık olarak kütlece %30 oranında oksijen içermektedir.

Yakıtın bileşiminde bulunan oksijen yakıtça zengin karışım bölgelerinde hava-yakıt oranını yükselterek CO emisyonu oluşumunu azaltmıştır. Ayrıca gliserin eterlerinin düşük viskozitesi yakıt atomizasyonunu iyileştirerek daha iyi hava-yakıt karışımı oluşumunu desteklemiştir. Ancak karışım içindeki gliserin eterleri oranı artıkça CO emisyonu artma eğilimine girdiği gözlemlenmiştir. Bunun nedeni gliserin eterlerinin düşük ısı değeri nedeni ile yanma sıcaklığının düşmesi olabilir. Düşük silindir içi sıcaklıklarında karbon monoksitin karbon dioksit dönüşüm hızı azalarak CO emisyonunda artış meydana gelir (Heywood, 1988). Tüm motor yüklerindeki CO emisyonu değerlerinin ortalaması alındığında B18G2 ve B15G5 yakıtları CO emisyonunu D yakıtına kıyasla %33,81 ve %15,02 oranında azaltmıştır. Bu yakıtlar B20G0 yakıtıyla kıyaslandığında CO emisyonundaki azalma sırasıyla %34,85 ve %16,35 oranında gerçekleşmiştir.

Şekil 5.15'te HC emisyonunun test yakıtları ve motor yüküne göre değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi motor yükü artıkça hava fazlalık katsayısının (HFK) azalması sonucu tüm yakıtlar için HC emisyonu artmıştır. Tüm yakıt karışımları dizel yakıtına göre daha fazla HC emisyonu oluşumuna neden olmuştur. Ayrıca karışım oranındaki gliserin eterleri oranı artıkça HC emisyonunun ciddi oranda arttığı belirlenmiştir. Bunun nedenlerinden biri olarak gliserin eterlerinin düşük kaynama noktası sıcaklıkları olduğu düşünülmektedir. Dizel motorlarında yakıt demetinin en dış bölgesinde tutuşmanın gerçekleşemeyeceği veya alevin ilerleyemeyeceği kadar yakıtça fakir karışım bölgeleri oluşur ve bu aşırı fakir karışım bölgeleri dizel motorlarında HC emisyonu oluşumunun en önemli kaynaklarından (Heywood, 1988). Gliserin eterlerinin yüksek uçuculuğu nedeniyle aşırı fakir karışım bölgelerinin daha fazla genişleyerek bu bölgelerde alevin ilerleyememesi/sönmesi ve segman boşlukları gibi hacimlere daha fazla hava-yakıt karışımının girmesi sonucu HC emisyonunun arttığı düşünülmektedir. Yakıt karışımlarının düşük enerji içeriği nedeni ile yakıt tüketimlerinin yüksek olması fakir karışım bölgelerinin daha hızlı gelişmesini tetiklemiş olabilir. Bu karışım bölgelerinde alev hızının düşük olması veya alevin sönmesi egzoz gazları içindeki HC konsantrasyonunu artırır (Königsson vd, 2013; Mahla vd, 2010). Literatürde benzer etkilerle alkol yakıtların HC emisyonlarını artırdığını gösteren çalışmalar mevcuttur (Atmanlı ve Yılmaz, 2020; Nanthagopal vd, 2018). Motorlarda yanma esnasında oluşan yanmamış veya yarı yanmış maddeler genişleme zamanı ve hatta egzoz zamanında yerel

sıcaklık, zaman ve oksijen konsantrasyonunun elverişli olması halinde yanarak kirletici emisyon oluşumu azalır (Heywood, 1988; Pulkrabek, 1997). Bu bağlamda yakıt karışımlarının düşük ısı değeri nedeni ile genişleme boyunca silindir gaz sıcaklığının düşmesi ve düşük gaz sıcaklığı nedeni ile yanmamış hidrokarbonların oksitlenmesinin yetersiz kalması, karışım yakıtları için HC emisyonunun artmasına yol açmış olabilir. Nitekim silindir gaz sıcaklığının bir göstergesi olarak egzoz gaz sıcaklığı incelendiğinde, B15G5 yakıtı dizel yakıtına göre ortalama egzoz gaz sıcaklığını %3,35 oranında düşürmüştür. B20G0 yakıtı dizel yakıtına göre HC emisyonunu artırması B20G0'ın yüksek viskozite ve yoğunluğunun hava-yakıt karışımının heterojenliğini daha fazla arttırmasına bağlanabilir. Tüm motor yüklerindeki HC emisyonu değerlerinin ortalaması alındığında B18G2 ve B15G5 yakıtları HC emisyonunu D yakıtına kıyasla ortalama olarak %91,53 ve %141,81 oranında arttırmıştır. Bu yakıtlar B20G0 yakıtıyla kıyaslandığında HC emisyonundaki artış sırasıyla %37,08 ve %73,06 oranında gerçekleşmiştir.

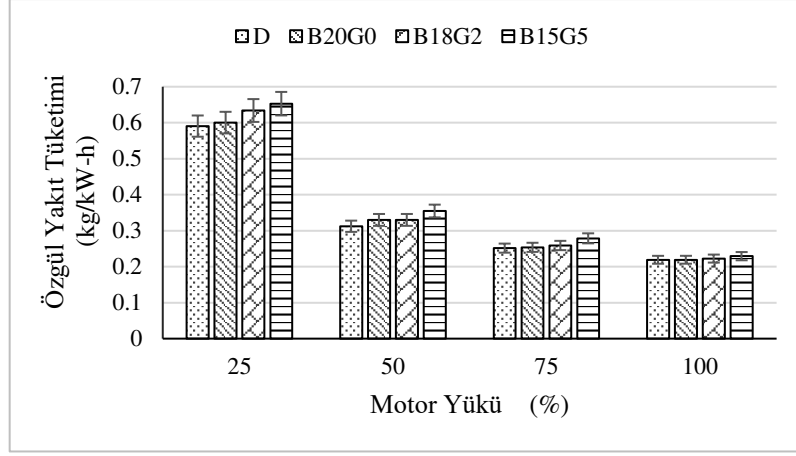
NO_x emisyonu dizel motorlarında en önemli kirletici emisyondur ve toplam kirletici emisyonun yarısından fazlasını oluşturmaktadır (Reşitoğlu vd, 2015). NO_x emisyonunu düşürmek için alınan önlemler diğer emisyonlarda ve yakıt tüketiminde artışa neden olduğundan kontrolü zor olan bir emisyondur. Şekil 5.16'da NO_x emisyonunun test yakıtları ve motor yüküne göre değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi motor yükü arttıkça tüm yakıtlar için NO_x emisyonu artmıştır. Sabit devirde motor yükünün artırmak için silindire daha fazla yakıt püskürtülür ve silindir basıncı ile sıcaklığı yükselir. Bu durumda NO_x emisyonu oluşumu artar. Grafikte en dikkat çekici durumun yakıt karışımlarının dizel yakıtına göre tüm motor yüklerinde NO_x emisyonunu büyük oranda düşürmesidir. Ayrıca karışımdaki gliserin eterleri oranı yükseldikçe NO_x emisyonu orantılı olarak azalmıştır. Bu durum termal NO_x oluşum mekanizmasına etki eden yanma sıcaklığı ile açıklanabilir. Gliserin eterlerinin ve biyodizel yakıtının ısı değeri dizel yakıtından daha düşük olması yanma sıcaklıklarının da düşmesine ve böylece termal NO_x oluşumunun yavaşlamasına neden olmuş olabilir (Altun vd, 2008). Bununla birlikte gliserin eterlerinin gizli buharlaşma ısısının dizel ve biyodizel yakıtına göre yüksek olması yerel sıcaklıkları düşürerek NO_x oluşumunu azaltmış olabilir. Yanma sıcaklığının bir işaretçisi olarak egzoz gaz sıcaklığı incelendiğinde (Sayin vd, 2009) karışım yakıtlarının egzoz gaz

sıcaklığını düşürdüğü görülmüştür. Bu durum yakıt karışımlarının düşük NO_x emisyonunu destekler niteliktedir. Literatürde, yukarıda ifade edilen etkiler sonucunda biyoyakıtların NO_x emisyonlarını azalttığını belirleyen çalışmalar mevcuttur (Altun vd, 2008; Zheng vd, 2016). Oksijenli yakıtlar, adyabatik alev sıcaklıkları düşük olduğundan dolayı NO_x emisyonunu azaltma potansiyeline sahiptirler (Lapuerta vd, 2019). Yakıt karışımların NO_x emisyonunun düşük olmasında bu durumun etkili olabileceği değerlendirilmiştir. Tüm motor yüklerindeki NO_x emisyonu değerlerinin ortalaması alındığında B15G5 ve B18G2 yakıtları NO_x emisyonunu D yakıtına kıyasla %77,12 ve %68,48 oranında azaltmıştır. Bu yakıtlar B20G0 yakıtıyla kıyaslandığında NO_x emisyonundaki azalma sırasıyla %52,80 ve %34,96 oranında gerçekleşmiştir.

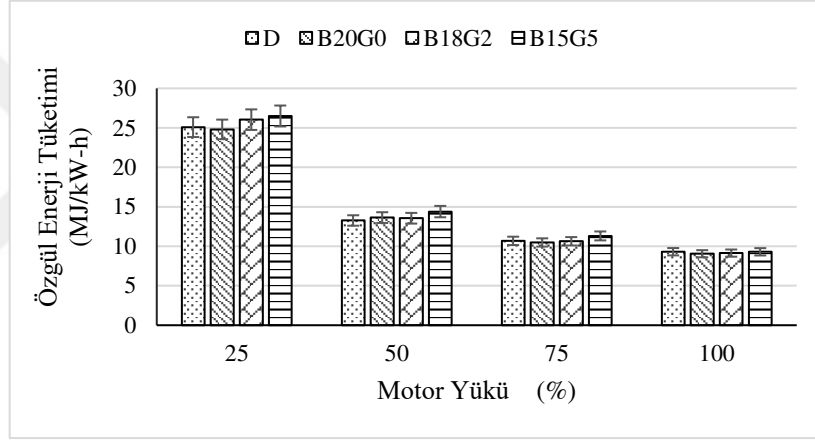
CO₂ emisyonunun test yakıtları ve motor yüküne göre değişimi Şekil 5.17'de verilmiştir. Motor yükü artıkça test yakıtları için CO₂ emisyonunda bir artış eğiliminin olduğu belirlenmiştir. Motor yüküne bağlı olarak tüketilen yakıt miktarının artması CO₂ emisyonunu arttırmıştır. CO₂ emisyonu yanma verimi ile de ilişkilidir ve CO₂ emisyonunun artması yakıt enerjiden daha fazla yararlanıldığına bir göstergesidir (Akbarian ve Najafi, 2019). Motor yükü artıkça tüm yakıtlar için daha verimli bir yanmanın gerçekleşmesi yüksek CO₂ emisyonu ve yüksek efektif verimle sonuçlanmıştır. Ancak yakıt karışımlarının özgül yakıt tüketimi dizel yakıtına göre yüksek olmasına rağmen yakıt karışımları için CO₂ emisyonu azalmıştır. Gliserin eterleri ve biyodizelin karbon/hidrojen oranının düşük olması CO₂ emisyonu oluşumunu azaltmış olabilir. B15G5 ve B18G2 yakıtları CO₂ emisyonunu D yakıtına kıyasla ortalama olarak %28,24 ve %29,79 oranında azaltmıştır. Bu yakıtlar B20G0 yakıtıyla kıyaslandığında CO₂ emisyonundaki azalma sırasıyla %13,22 ve %15,09 oranında gerçekleşmiştir.

Şekil 5.18'de is emisyonunun (duman koyuluğu) test yakıtları ve motor yüküne göre değişimi verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi motor yükü artıkça hava fazlalık katsayısının azalmasından dolayı is emisyonları tüm yakıtlar için yük artıkça yükselmiştir. B20G0 yakıtı dizel yakıtına göre tüm motor yüklerinde duman koyuluğunu arttırmıştır. Biyodizelin oksijen içeriğine rağmen yüksek viskozitesi ve yoğunluğu nedeni ile is emisyonları artmıştır. Biyodizelin yüksek viskozite ve yoğunluğu yakıt atomizasyonunun kötüleşmesine ve hava-yakıt karışımının heterojenliğinin artmasına neden olur. Bu durum is emisyonlarının artmasında oldukça etkilidir (Chen vd, 2018; Wang vd, 2016). Bununla

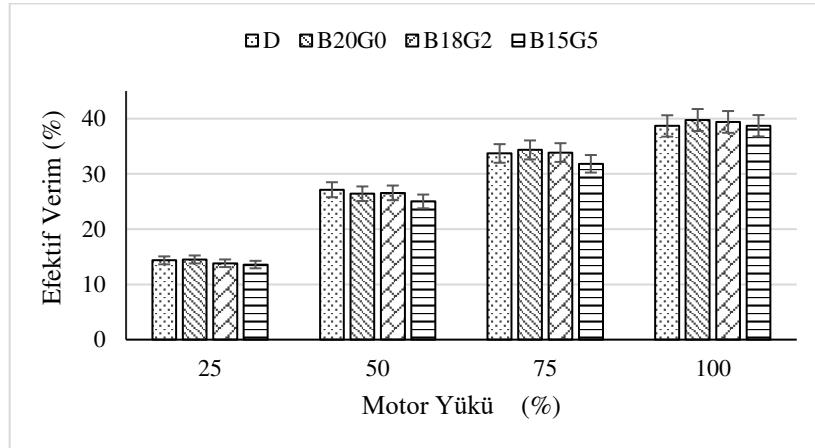
birlikte biyodizelin destilasyon sıcaklıklarının yüksek olması ve yapısındaki doymamış yağ asitlerinin varlığı is emisyonlarının artmasına neden olmuş olabilir. Literatürde bu etkiler nedeniyle biyoyakıtların is emisyonunu arttığını belirten çalışmalar mevcuttur (Altun, 2014; Li vd, 2018; Liu vd, 2012; Soto vd, 2018; Wang vd, 2016). Ayrıca Gail vd (2007) is emisyonunun bir indikatörü olarak bilinen asetilen oluşumunun, biyodizelin bileşimindeki C=C bağ sayısı ile orantılı olduğunu belirtmiştir. Tüm motor yüklerinin ortalaması alındığında B20G0 yakıtı D yakıtına göre is emisyonlarını %129,84 oranında arttırmıştır. Biyodizel yakıtına gliserin eterlerinin eklenmesi halinde is emisyonlarının azaldığı belirlenmiştir. Bunun nedenleri, gliserin eterlerinin yüksek oksijen içeriğine ve düşük kaynama noktası sıcaklığına bağlanabilir. Ayrıca gliserin eterlerinin yakıt karışımının viskozite ve yoğunluğunu düşürmesi, yakıt enjeksiyonunu geliştirerek is emisyonlarında düşüğe neden olduğu söylenebilir. B18G2 ve B15G5 yakıtları B20G0 yakıtına göre is emisyonlarını ortalama olarak sırası ile %15,79 ve %24,03 oranında azaltmıştır. Frusteri vd (2013) ve Beatrice vd (2014) çalışmalarında gliserin eterlerinin partikül madde/is emisyonlarını azalttığına dair sonuçlar paylaşmışlardır. Elde edilen bulgular literatürdeki verilerle uyumlu olduğu görülmüştür.



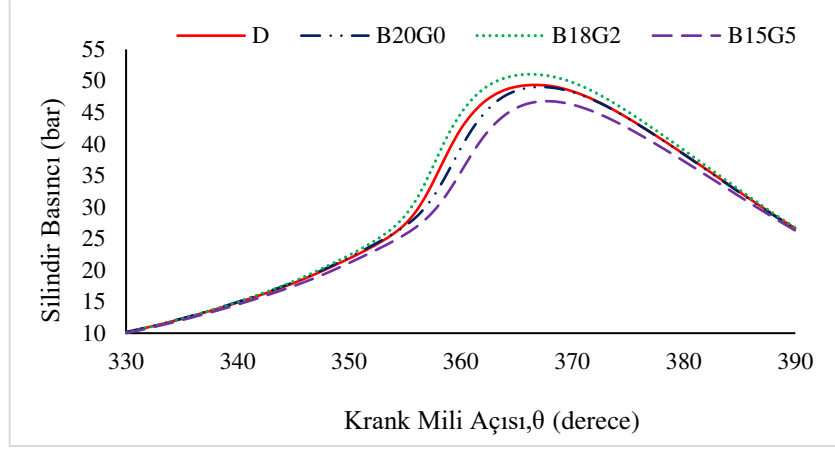
Şekil 5.7. Özgöl yakıt tüketiminin test yakıtları ve motor yüküne göre değışimi



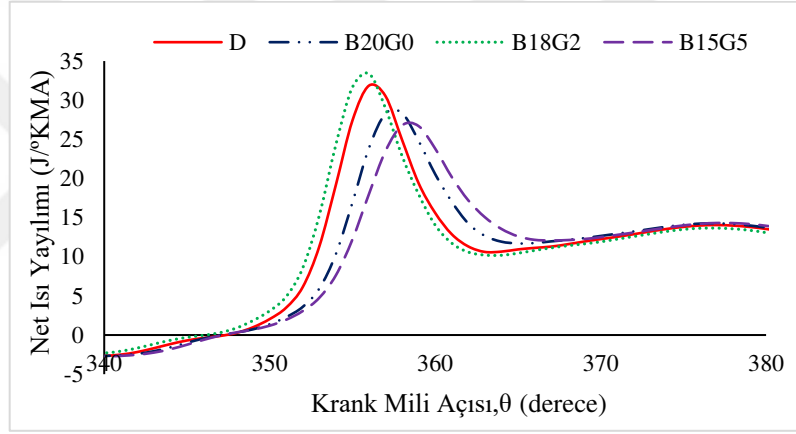
Şekil 5.8. Özgöl enerji tüketiminin test yakıtları ve motor yüküne göre değışimi



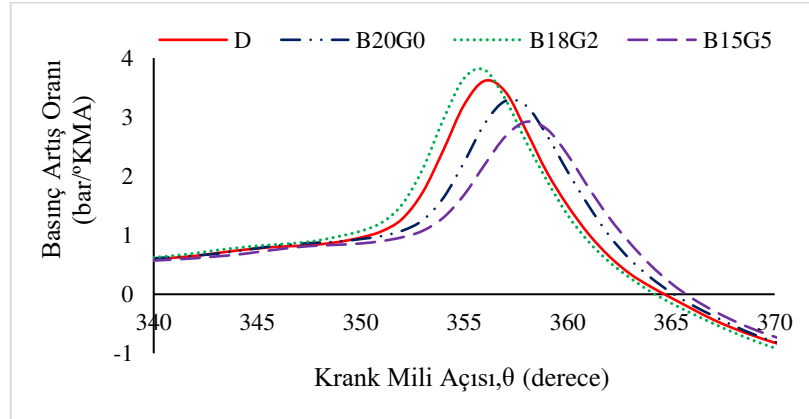
Şekil 5.9. Efektif verimin test yakıtları ve motor yüküne göre değışimi



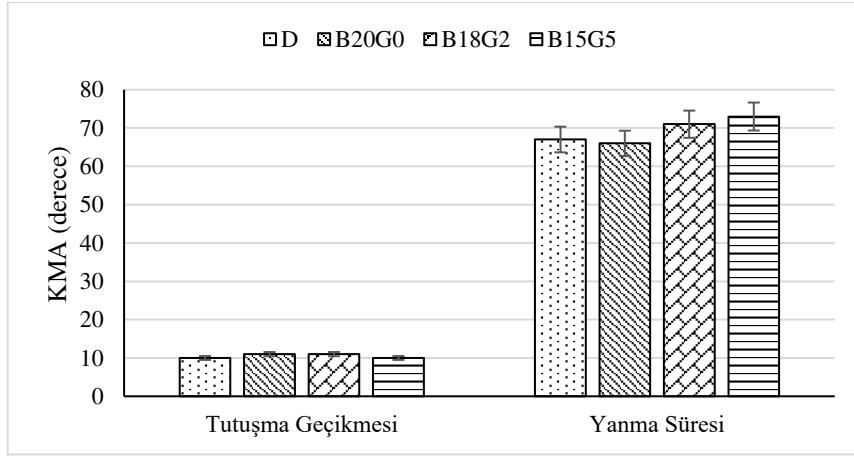
Şekil 5.10. Tam yükte test yakıtları için silindir basıncının krank mili açısına göre değişimi



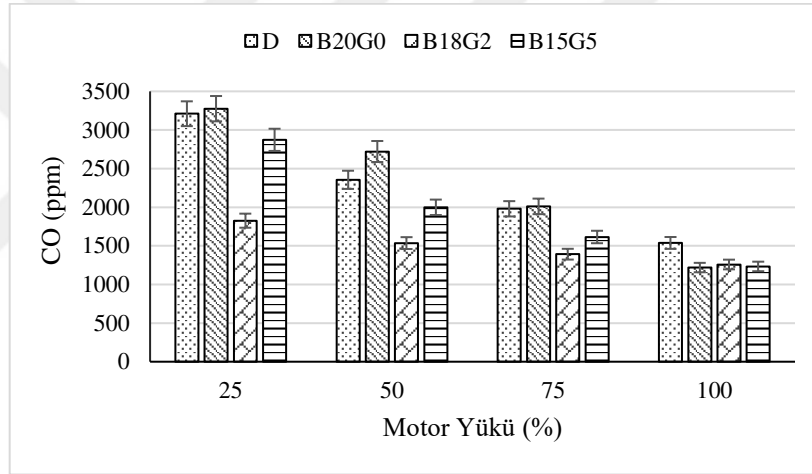
Şekil 5.11. Tam yükte test yakıtları için net ısı yayılımının krank mili açısına göre değişimi



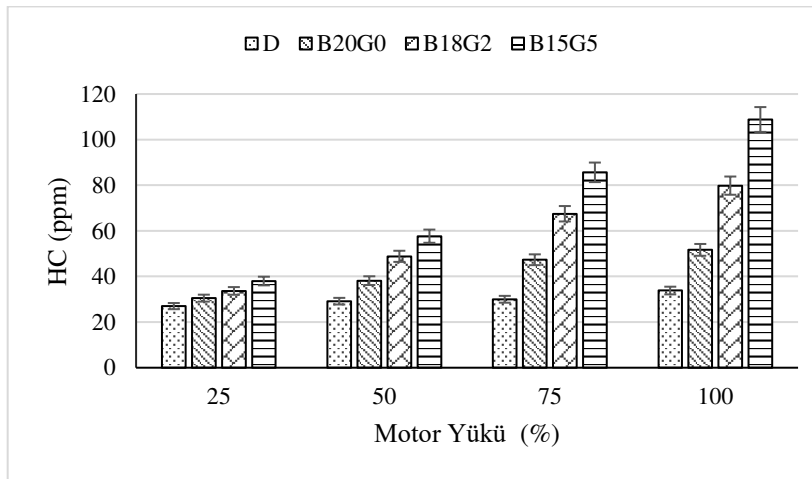
Şekil 5.12. Tam yükte test yakıtları için basınç artış oranının krank mili açısına göre değişimi



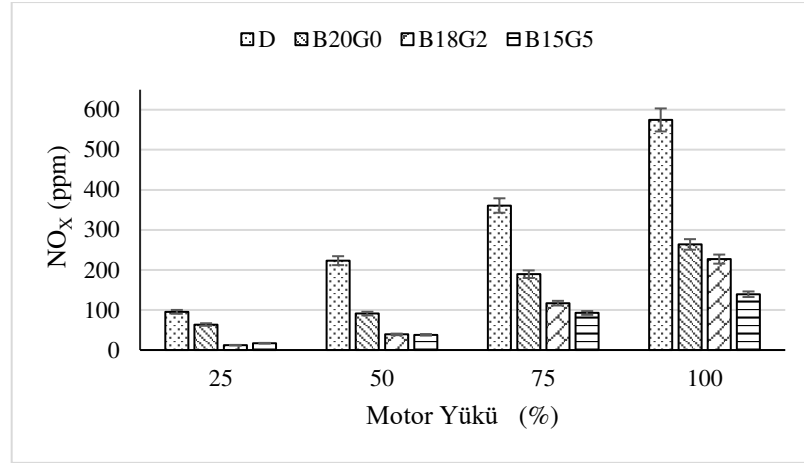
Şekil 5.13. Tutuşma gecikmesi ve yanma süresinin test yakıtlarına göre değişimi



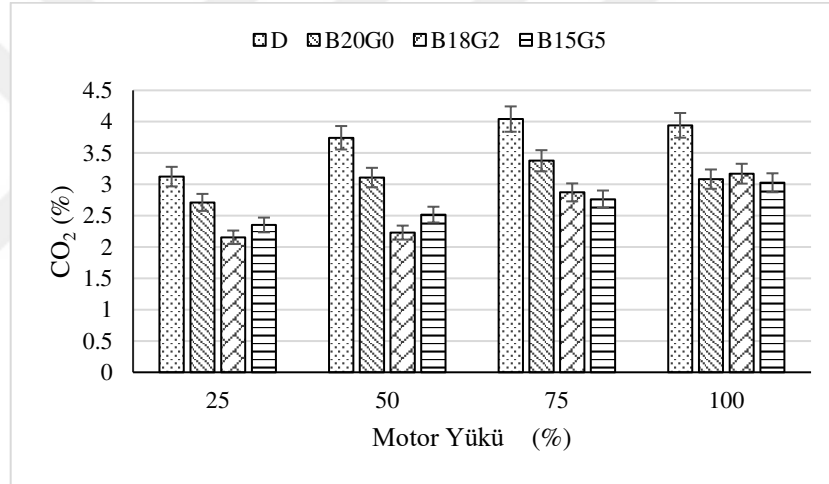
Şekil 5.14. CO emisyonunun test yakıtları ve motor yüküne göre değişimi



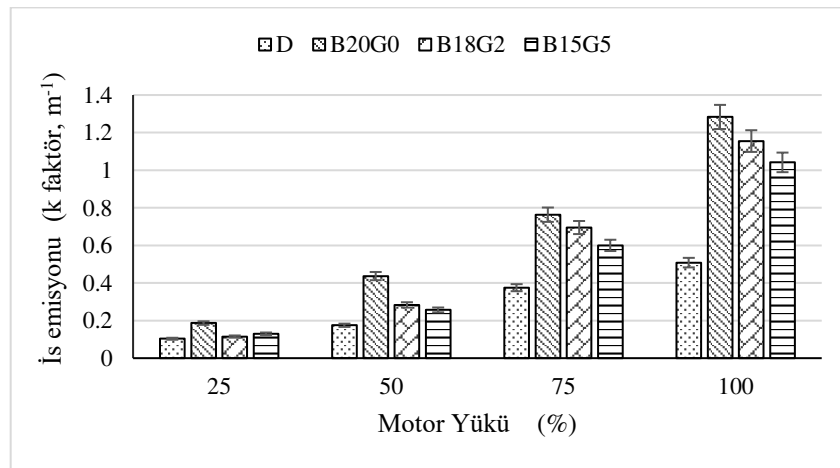
Şekil 5.15. HC emisyonunun test yakıtları ve motor yüküne göre değişimi



Şekil 5.16. NO_x emisyonunun test yakıtları ve motor yüküne göre değişimi



Şekil 5.17. CO₂ emisyonunun test yakıtları ve motor yüküne göre değişimi



Şekil 5.18. İş emisyonunun (duman koyuluğu) test yakıtları ve motor yüküne göre değişimi

5.4. Farklı Sıkıştırma Oranlarında Gliserin Eterlerinin Motor Performans, Emisyon ve Yanma Karakteristiklerine Etkisi

Gliserin eterlerinin farklı sıkıştırma oranlarında motor performans, emisyon ve yanma karakteristiklerine etkisini incelemek için 16:1, 17,5:1 ve 18:1 olmak üzere üç farklı sıkıştırma oranında motor testleri gerçekleştirilmiştir. Bu testler standart püskürtme avansında D, B20G0 ve G18G2 yakıtları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Standart sıkıştırma oranı ve püskürtme avansında yapılan testlerden B18G2 yakıtının B15G5 yakıtına göre daha iyi performans, emisyon ve yanma karakteristikleri sergilediği için gliserin eterlerinin %5'lik karışımı bu testlerde kullanılmamıştır.

Şekil 5.19'da test yakıtları için özgül yakıt tüketiminin sıkıştırma oranı ve motor yüküne göre değişimi verilmiştir. Sıkıştırma oranı ve motor yükü arttıkça silindir basınç ve sıcaklığın artması sonucu tüm yakıtlar için özgül yakıt tüketimi azalmış ve en düşük özgül yakıt tüketimi 18:1 sıkıştırma oranında ve tam yükte elde edilmiştir. Bu şartlarda D, B20G0 ve B18G2 yakıtlarının özgül yakıt tüketimi değerleri sırası ile 0,2189 kg/kW-h, 0,2135 kg/kW-h ve 0,2283 kg/kW-h olarak belirlenmiştir. Gliserin eterlerinin ve biyodizelin dizel yakıtına kıyasla yüksek yoğunluğu ve düşük ısı değeri nedeni ile tüm sıkıştırma oranlarında ve neredeyse tüm motor yüklerinde özgül yakıt tüketimi B20G0 ve B18G2 yakıtı kullanımı ile artırmıştır. Özgül yakıt tüketimindeki farklılıklar tüm sıkıştırma oranlarında motor yükü düştükçe daha belirgin olmaktadır. Tam yükte silindir içerisindeki koşulların (basınç ve sıcaklık) yakıt karışımlarının yüksek viskozite ve yoğunluğunun yol açtığı olumsuz etkileri hafifletmesi ve yakıt bileşimindeki oksijenin daha baskın hale gelerek daha iyi bir yanmanın gerçekleşmesi neticesinde yakıt tüketiminin düşmesi beklenebilir. Bu nedenle tam yük koşullarında özgül yakıt tüketimleri açısından test yakıtları arasında büyük bir fark oluşmamıştır. B18G2 yakıtı 16:1, 17,5:1 ve 18:1 sıkıştırma oranlarında dizel yakıtı ile karşılaştırıldığında ortalama özgül yakıt tüketimindeki artış sırasıyla %5,19, %5,22 ve %7,94; B20G0 yakıtı ile karşılaştırıldığında ise ortalama özgül yakıt tüketimindeki artış sırasıyla %1,73, %3,00 ve %4,76 olarak belirlenmiştir.

Şekil 5.20'de test yakıtları için özgül enerji tüketiminin sıkıştırma oranı ve motor yüküne göre değişimi verilmiştir. Özgül enerji tüketiminde gözlemlenen değişimler özgül yakıt tüketimi için tespit edilen değişimlerle benzerdir. B18G2 yakıtı 16:1, 17,5:1 ve 18:1

sıkıştırma oranlarında dizel yakıtı ile karşılaştırıldığında ortalama özgül enerji tüketimindeki artış sırasıyla %1,71, %1,73 ve %4,37; B20G0 yakıtı ile karşılaştırıldığında ise ortalama özgül enerji tüketimindeki artış sırasıyla %1,12, %2,38 ve %4,14 olarak belirlenmiştir.

Test yakıtları için efektif verimin sıkıştırma oranı ve motor yüküne göre değişimi Şekil 5.21'de verilmiştir. Motor yükü ve sıkıştırma oranı arttıkça efektif verimin arttığı görülmüştür. Yük ve sıkıştırma oranı arttıkça çevrim başına gerçekleşen ısı transferinin azalması, silindir içi basınç ve sıcaklıkların daha verimli bir yanma için elverişli hale gelmesi ve sıkıştırma oranı arttıkça genişleme oranının artması neticesinde tüm yakıtlar için efektif verim yük ve sıkıştırma oranı arttıkça yükselmiştir. Tüm yakıtlar için en yüksek efektif verim değerleri tam yük koşullarında elde edilmiştir. D yakıtı için en yüksek efektif verim 18:1 sıkıştırma oranında ve tam yükte %38,71 olarak gerçekleşmiştir. B20G0 ve B18G2 yakıtları için ise en yüksek efektif verim standart sıkıştırma oranı olan 17,5:1 sıkıştırma oranında ve tam yükte sırasıyla %39,76 ve %39,41 olarak belirlenmiştir. Ancak tüm yakıtlar için 17,5:1 ve 18:1 sıkıştırma oranında tam yükte belirlenen efektif verim değerlerinin birbirine çok yakın olduğu ve aradaki farkların efektif verim için hesaplanan belirsizlikten küçük olduğu görülmüştür. Diğer motor yüklerinde karışım yakıtlarının düşük ısıl değeri ile yüksek viskozite ve yoğunluğu, dizel yakıtına göre efektif verimin düşmesine yol açmıştır. Tüm yükler dikkate alındığında B18G2 yakıtı 16:1, 17,5:1 ve 18:1 sıkıştırma oranlarında dizel yakıtı ile karşılaştırıldığında ortalama efektif verimdeki düşüş %2,60, %0,18 ve %3,89; B20G0 yakıtı ile karşılaştırıldığında ise ortalama efektif verimdeki düşüş %3,36, %1,17 ve %3,51 olarak belirlenmiştir.

Tam yükte test yakıtları için silindir basıncının sıkıştırma oranına göre değişimi Şekil 5.22'de verilmiştir. Sıkıştırma oranı arttıkça çevrimin her noktasındaki basınç ve sıcaklık artışı için silindir basıncı da artmıştır. Test yakıtları için farklı sıkıştırma oranlarında silindir basıncı değişimlerine bakıldığında tüm yakıtlar 16:1 ve 18:1 sıkıştırma oranlarında neredeyse aynı basınç değişimini sergiledikleri ancak 17,5:1 sıkıştırma oranında B18G2 yakıtı diğer yakıtlara göre silindir basıncını biraz arttırdığı görülmüştür. Bu durumunun nedeni gliserin eterlerinin düşük kaynama noktası sıcaklığı nedeni ile kontrolsüz yanma safhasında daha fazla yakıtın yanmaya katılmasına ve oksijen içeriği nedeni ile hızlı yanma sergilemesine bağlanabilir. Maksimum silindir basıncı kontrolsüz

yanma safhasında yanmaya katılan yakıt miktarına bağlıdır (Devan ve Mahalakshmi, 2009; Heywood, 1988). Kontrolsüz yanma safhasında yanan yakıt miktarı ise püskürtme parametreleri ile birlikte yakıtın fiziksel ve kimyasal özelliklerine de bağlıdır. Yüksek sıkıştırma oranında püskürtülen yakıtın damlacık çapı küçüleceğinden daha homojen bir karışım elde edilir ve daha iyi bir yanma gerçekleşerek silindir basıncı artar (Sarıdemir vd, 2020). D, B20G0 ve B18G2 yakıtları için maksimum silindir basıncı 18:1 sıkıştırma oranında sırasıyla 58,70 bar, 58,04 bar ve 58,18 bar olarak 365° KMA'da elde edilmiştir. Sıkıştırma oranı 16:1'de D, B20G0 ve B18G2 yakıtları için maksimum silindir basıncı sırasıyla 43,88 bar, 43,84 bar ve 43,67 bar olarak ve sırasıyla 368° KMA, 369° KMA, 369° KMA'da elde edilmiştir. Düşük sıkıştırma oranında tutuşma gecikmesinin artması ve düşük gaz sıcaklığı nedeni ile yanma hızının düşmesi sonucu tüm yakıtlar için maksimum silindir basıncı daha geç krank mili açılarındaki gerçekleşmiştir. Sıkıştırma oranı arttıkça tutuşma gecikmesi kısaldığı için maksimum silindir basıncının gerçekleştiği krank mili açısı üst ölü noktaya yaklaşmıştır. Silindir basıncında gözlemlenen bu eğilim Şekil 5.23'te verilen net ısı yayılımı değişiminde de görülebilir. Yüksek sıkıştırma oranında yanma odası sıcaklığının yüksek olması, yanma hızını artırarak net ısı yayılım oranının yükselmesine ve tutuşma gecikmesi kısalarak maksimum net ısı yayılım oranının daha erken krank mili açılarındaki gerçekleşmesine yol açmıştır. D, B20G0 ve B18G2 yakıtları için maksimum net ısı yayılım oranı, 18:1 sıkıştırma oranında sırasıyla 40,92 J/°KMA, 40,51 J/°KMA ve 37,94 J/°KMA olarak 353° KMA'da elde edilmiştir. 16:1 sıkıştırma oranında yakıt karışımları, düşük ısıl değeri ve düşük setan sayısı nedeni ile dizel yakıtına göre maksimum net ısı yayılım oranını düşürmüş ve maksimum net ısı yayılımının gerçekleştiği krank mili açısını geciktirmiştir. Ancak standart sıkıştırma oranında B18G2 yakıtı ile net ısı yayılımı diğer yakıtlara göre biraz daha erken başlamış ve maksimum net ısı yayılım oranı değeri diğer yakıtlara göre biraz daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bunun nedeni B18G2 yakıtının destilasyon sıcaklıkları ve oksijen içeriğine bağlanabilir. Yakıtın uçuculuk karakteristiği net ısı yayılımını etkileyen en önemli yakıt özelliklerinden biridir (Yontar, 2020). Şekil 5.6'da verilen destilasyon grafiğine bakıldığında biyodizel-dizel karışımına %2 oranında gliserin eterlerinin eklenmesi halinde karışımın destilasyon eğrisi dizel yakıtının destilasyon eğrisine çok yaklaştığı görülebilir. B18G2 yakıtı dizel

yakıtı ile çok benzer destilasyon karakteristiğine sahip olması ve bileşimindeki oksijen sayesinde daha hızlı bir yanma sergileyerek maksimum net ısı yayılım oranını arttırmıştır.

Şekil 5.24'te test yakıtları için tam yükte ve farklı sıkıştırma oranlarında basınç artış oranının değişimi verilmiştir. Sıkıştırma oranı artıkça beklendiği gibi basınç artış oranı da artmıştır. D, B20G0 ve B18G2 yakıtları için maksimum basınç artış oranı 18:1 sıkıştırma oranında sırasıyla 4,86 bar/°KMA, 4,78 bar/°KMA ve 4,54 bar/°KMA olarak 353° KMA'da elde edilmiştir. Dizel yakıtı yüksek setan sayısı ve ısıl değeri nedeni ile yakıt karışımlarına göre basınç artış oranını yükseltmiş ve maksimum basınç artış oranı daha erken krank mili açılarında gerçekleşmiştir. Ancak B18G2 yakıtı standart sıkıştırma oranında diğer yakıtlara göre basınç artış oranını hızlı yanma sebebiyle biraz arttırmıştır.

Tam yükte test yakıtları için tutuşma gecikmesi ve yanma süresinin sıkıştırma oranına göre değişimi sırasıyla Şekil 5.25 ve Şekil 5.26'da verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi sıkıştırma oranı artıkça hem tutuşma gecikmesi süresi hem de yanma süresi kısalmıştır. Sıkıştırma oranı artıkça yakıt demetinin maruz kaldığı karşı basınç yükseldiği için yakıt damlacıklarının çapı daha da küçülür. Bu durum yakıtın daha hızlı şekilde buharlaşarak hava ile karışmasına yol açar ve neticede tutuşma gecikmesi kısalır. Silindir gaz sıcaklığının yüksek olması yakıt damlacıklarının buharlaşma hızını artırarak fiziksel tutuşma gecikme süresini kısaltır. Ayrıca yüksek silindir sıcaklıklarında kimyasal reaksiyonların hızları artacağı için kimyasal gecikme süresinin de kısalması beklenir. Tüm bu etkiler sıkıştırma oranı artıkça tutuşma gecikmesini kısaltmıştır. Sıkıştırma oranı artıkça, yanma süresinin kısalmasının nedeni de yüksek silindir sıcaklıkları ile açıklanabilir. Yüksek sıcaklıklarda karışım oluşum hızı ve yakıtın oksidasyon hızının artması yanma süresinin kısalmasına yol açmıştır. Ancak gliserin eterlerinin ve biyodizelin setan sayılarının dizel yakıtına göre düşük, viskozite ve yoğunluklarının yüksek olması tutuşma gecikmesini tüm sıkıştırma oranlarında dizel yakıtına göre arttırmıştır. En düşük tutuşma gecikmesi 18:1 sıkıştırma oranında D, B20G0 ve B18G2 için sırasıyla 7° KMA, 8° KMA ve 9° KMA açısı olarak belirlenmiştir. Yakıt karışımların enerji içeriğinin düşük olması nedeni ile eşit efektif güç çıkışı için tüketilen yakıt miktarı B20G0 ve B18G2 kullanımında artmıştır. Bu nedenle yakıt karışımları yanma süresini dizel yakıtına göre uzatmıştır. D, B20G0 ve B18G2 için en kısa yanma süreleri 18:1 sıkıştırma oranında sırasıyla 49° KMA, 51° KMA ve 58° KMA olarak belirlenmiştir.

Şekil 5.27’de test yakıtları için CO emisyonunun sıkıştırma oranı ve motor yüküne göre değişimi verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi sıkıştırma oranı ve motor yükü arttıkça silindir basınç ve sıcaklığının artmasına bağlı olarak tüm yakıtlar için CO emisyonu azalmış ve en düşük CO emisyonu değerleri 18:1 sıkıştırma oranında ölçülmüştür. 16:1 sıkıştırma oranında B20G0 ve B18G2 yakıtları tüm motor yüklerinde dizel yakıtına göre CO emisyonunu yükseltmiştir. Düşük sıkıştırma oranlarında silindir basınç ve sıcaklığının düşük olması viskozite ve yoğunluğu yüksek olan yakıt karışımları için atomizasyonu kötüleştirilmiş olabilir. Bu durum hava-yakıt karışımının heterojenliğini artırarak CO emisyonunu yükseltmiştir. Ayrıca biyodizelin ve gliserin eterlerinin düşük ısıl değerinin yanında düşük sıkıştırma oranı nedeni ile yanmanın daha düşük sıcaklıkta gerçekleşmesi CO’nun CO₂’ye dönüşüm hızını yavaşlatmıştır. Ancak bu olumsuz etkiler artan sıkıştırma oranı ile birlikte silindir gaz sıcaklığının yükselmesi ve yakıt karışımlarının bileşimindeki oksijenin diğer yakıt özelliklerine göre yanma üzerinde daha baskın hale gelmesi neticesinde CO emisyonu azalmıştır. B18G2 yakıtı 16:1 sıkıştırma oranında tüm motor yüklerinin ortalaması alındığında CO emisyonunu B20G0 ve D yakıtına göre sırası ile %27,12 ve %47,86 oranında artırmıştır. Ancak sıkıştırma oranı 18:1’e yükseltildiğinde B18G2 yakıtı tüm motor yüklerinin ortalaması alındığında CO emisyonu B20G0 ve D yakıtına göre sırası ile %35,74 ve %49,98 oranında azaltmıştır. Standart sıkıştırma oranında ise gliserin eterlerinin kullanımı ile B20G0 ve D yakıtına kıyasla ortalama CO emisyonu %34,85 ve %33,81 oranında azalmıştır.

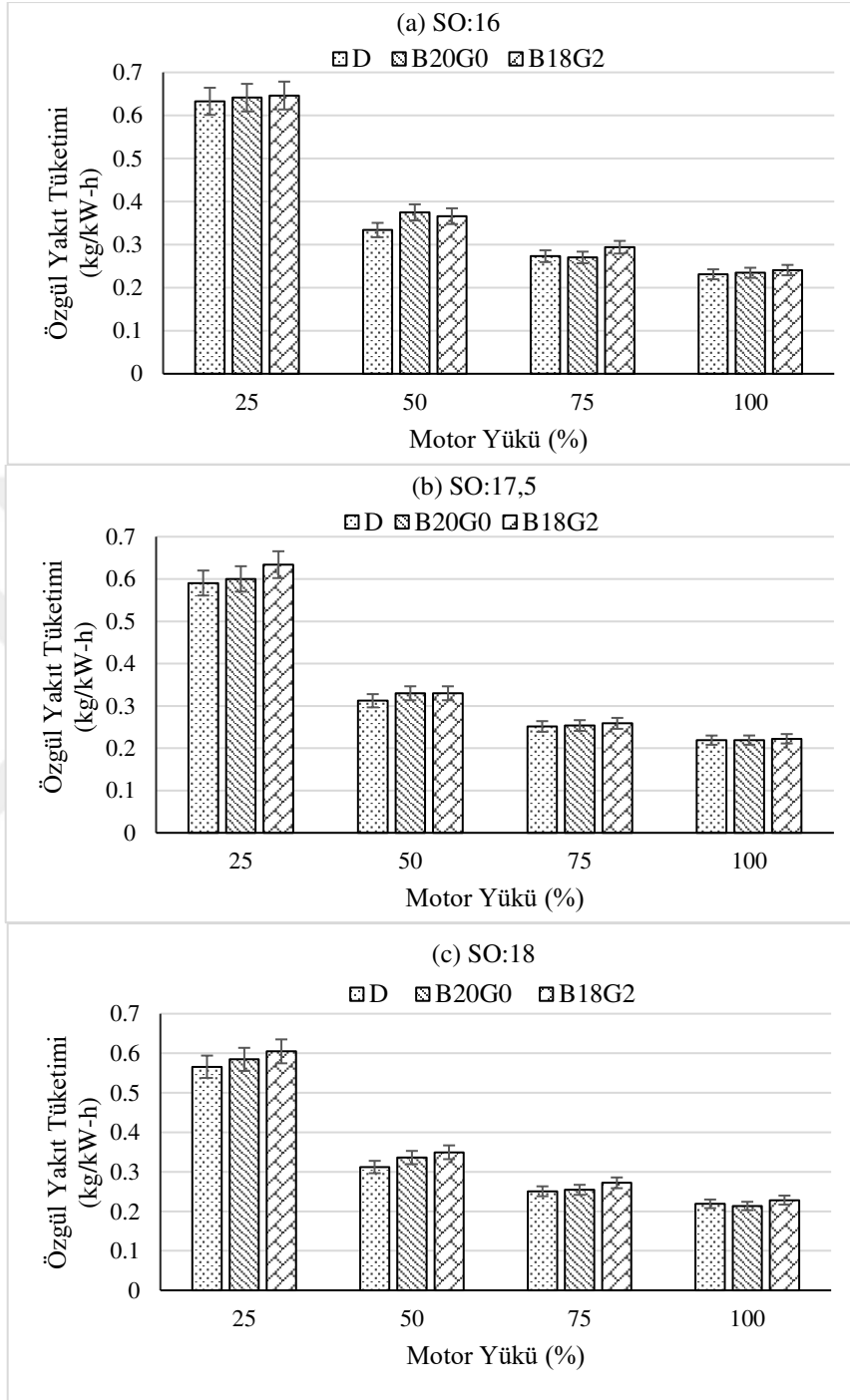
Test yakıtları için HC emisyonunun sıkıştırma oranı ve motor yüküne göre değişimi Şekil 5.28’de verilmiştir. Tüm yakıtlar için sıkıştırma oranına göre HC emisyonundaki eğilim CO emisyonundaki eğilimle benzerdir. Sıkıştırma oranı arttıkça daha verimli bir yanma için yanma odası koşulların elverişli olması, CO emisyonunda olduğu gibi HC emisyonunu da azaltmış ve tüm yakıtlar için en düşük HC emisyon değerleri 18:1 sıkıştırma oranında elde edilmiştir. Ancak yakıt tipinden bağımsız olarak motor yükü arttıkça hava fazlalık katsayısının azalması sonucu tüm sıkıştırma oranlarında HC emisyonunun motor yükü ile birlikte arttığı belirlenmiştir. Gliserin eterlerinin kullanımı ile tüm yük koşullarında ve sıkıştırma oranlarında referans yakıtlara göre HC emisyonu artmıştır. Dizel motorlarında yakıt demetinin çevresindeki aşırı fakir karışım bölgesi önemli HC emisyon kaynağıdır (Heywood, 1988; Karabektas ve Hosoz, 2009). Tutuşma

gecikmesi süresinin uzaması bu aşırı fakir karışım bölgelerinin genişlemesine yol açar (Heywood, 1988). Ayrıca düşük kaynama noktasına sahip yakıtlar tutuşma gecikmesi süresince bu aşırı fakir karışım bölgelerinin daha hızlı oluşmasına yol açabilir. Gliserin eterlerinin kaynama noktasının düşük olması ve Şekil 5.25'te görüldüğü gibi B18G2 yakıtı kullanımı ile tüm sıkıştırma oranlarında tutuşma gecikmesi süresinin uzaması nedeni ile B18G2 yakıtı daha fazla HC emisyonu oluşumuna neden olmuştur. B18G2 yakıtı 16:1 sıkıştırma oranında tüm motor yüklerinin ortalaması alındığında HC emisyonunu B20G0 ve D yakıtına göre sırası ile %24,88 ve %173,29 oranında artırmıştır. Silindir gaz sıcaklığının düşük olması HC emisyonu oluşumunu yükseltir (Atmanli ve Yılmaz, 2020). 16:1 sıkıştırma oranında silindir gaz sıcaklığının düşük olması HC emisyonlarını daha fazla artırmıştır. Standart sıkıştırma oranında B18G2 kullanımı ile ortalama HC emisyonundaki artış B20G0 ve D yakıtına kıyasla sırasıyla %37,08 ve %91,53 olarak belirlenmiştir. Sıkıştırma oranı 18:1'e yükseltildiğinde B18G2 yakıtı ile ortalama HC emisyonundaki artış ise B20G0 ve D yakıtına kıyasla sırasıyla %70,57 ve %61,44 oranında gerçekleşmiştir.

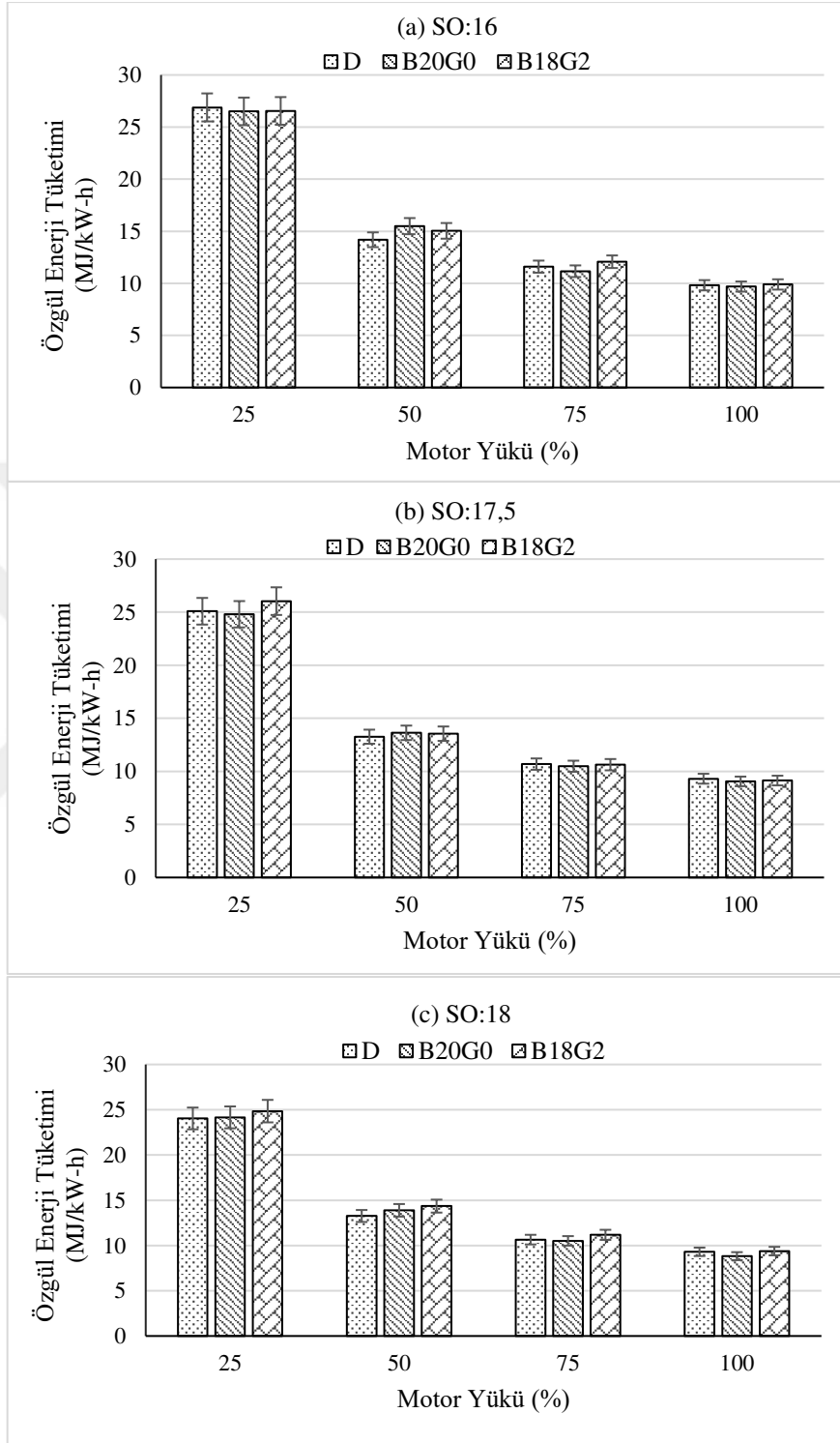
Test yakıtları için NO_x emisyonunun sıkıştırma oranı ve motor yüküne göre değişimi Şekil 5.29'da verilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi motor yükü ve sıkıştırma oranına bağlı olarak NO_x emisyonu artmıştır. Motor yükü ve sıkıştırma oranının artması yanma sıcaklığını yükselttiği için NO_x emisyonu da artmıştır. Sıkıştırma oranı 16:1'den 17,5:1'e yükseltildiğinde tüm yakıtlar için NO_x emisyonu çok yüksek oranlarda artmıştır. Bu durumda ortalama NO_x emisyonundaki artış oranları D, B20G0 ve B18G2 için sırasıyla %310, %153 ve %169 olarak belirlenmiştir. Ancak sıkıştırma oranı standart değerden 18:1 sıkıştırma oranına çıkartıldığında yanma süresinin kısılması nedeni ile (bk. Şekil 5.26) tüm yakıtlar için NO_x emisyonu hafif azalma eğilimine girdiği görülmüştür. Dolayısı ile tüm yakıtlar için maksimum NO_x emisyonu standart sıkıştırma oranında ölçülmüştür. Bunun nedeni sıkıştırma oranı 16:1'den 17,5:1'e yükseltildiğinde ortalama hava fazlalık katsayısının tüm yakıtlar için yaklaşık %30 oranında artması, silindir içi sıcaklıklarının yüksek olması ve yanma süresinin 17,5:1 sıkıştırma oranında NO_x oluşumu için optimum koşulları oluşturmasıdır. Yukarıda da ifade edildiği gibi sıkıştırma oranının standart değerden 18:1 çıkartılması durumunda tüm yakıtlar için HFK'daki artış %2'nin altında kalması ve yanma süresinin kısılması NO_x oluşumunu yavaşlatarak

negatif eğilime girmesine yol açmıştır. Test yakıtları arasında en yüksek NO_x emisyonu tüm yük ve sıkıştırma oranlarında dizel yakıtı ile ölçülmüştür. Bunun nedeni dizel yakıtının ısı değeri yüksek olmasına ve test yakıtları arasında maksimum net ısı yayılımı oranı ve basınç artış oranı sahip olmasına (SO 16:1 ve 18:1'de) bağlanabilir. Yakıt karışımları düşük ısı değerleri ve uzun yanma süreleri nedeni ile yanmanın genişleme stokuna doğru kaymasına (bu durum net ısı yayılımı ve basınç artış oranı grafiklerinden görülebilir) böylece silindir gaz sıcaklığının düşmesine yol açmış olabilir. Bu durum termal NO_x oluşumunu azaltmıştır. B18G2 yakıtı 16:1 sıkıştırma oranında ortalama NO_x emisyonunu D ve B20G0 yakıtına göre sırasıyla %38,69 ve %51,96 oranında azaltmıştır. 17,5:1 sıkıştırma oranında B18G2 yakıtı ile ortalama NO_x emisyonundaki azalma D ve B20G0 yakıtına kıyasla sırası ile %68,48 ve %34,96; 18:1 sıkıştırma oranındaki azalma ise sırasıyla %65,58 ve %14,15 olarak gerçekleşmiştir.

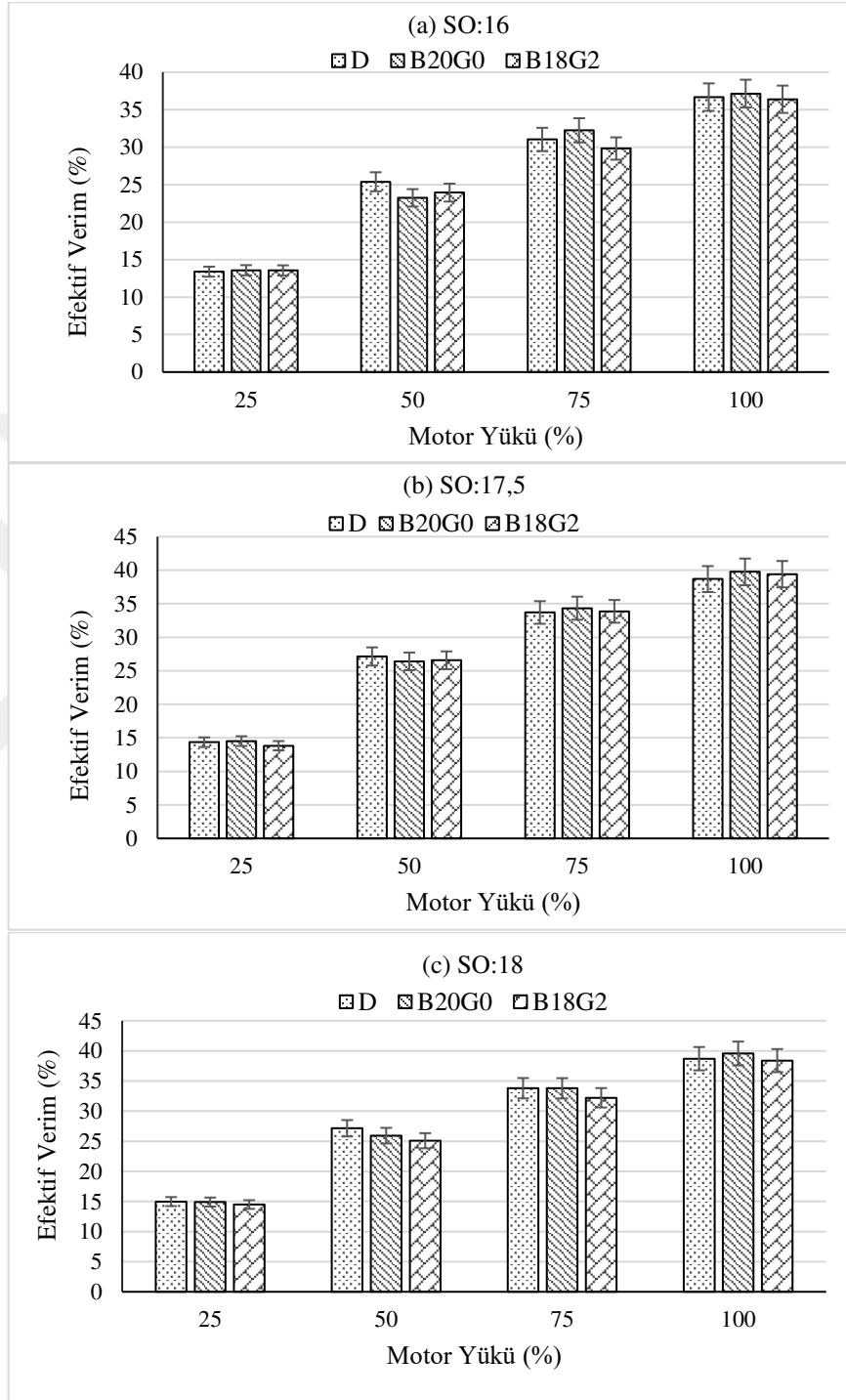
Şekil 5.30'da test yakıtları için CO₂ emisyonunun sıkıştırma oranı ve motor yüküne göre değişimi verilmiştir. CO₂ emisyonunu sıkıştırma oranı 16:1'den 17,5:1'e yükseltildiğinde tüm yakıtlar için CO₂ emisyonu artmış ancak sıkıştırma oranını 18:1'e yükseltildiğinde CO₂ emisyonu azalmaya başlamıştır. CO₂ emisyonu için gözlemlenen bu eğilim NO_x emisyonu için de gözlemlenmiştir. Bu emisyonlar yanma verim ile doğru orantılı olduğu için benzer eğilim sergilemişlerdir. Tüm test yakıtları için en yüksek CO₂ emisyonu, NO_x emisyonunda da olduğu gibi 17,5:1 sıkıştırma oranında ölçülmüştür. Gliserin eterlerinin ve biyodizelin düşük C/H oranı nedeni ile tüm sıkıştırma oranı ve motor yükü koşullarında, yakıt karışımları CO₂ emisyonunu dizel yakıtına göre düşürmüştür.



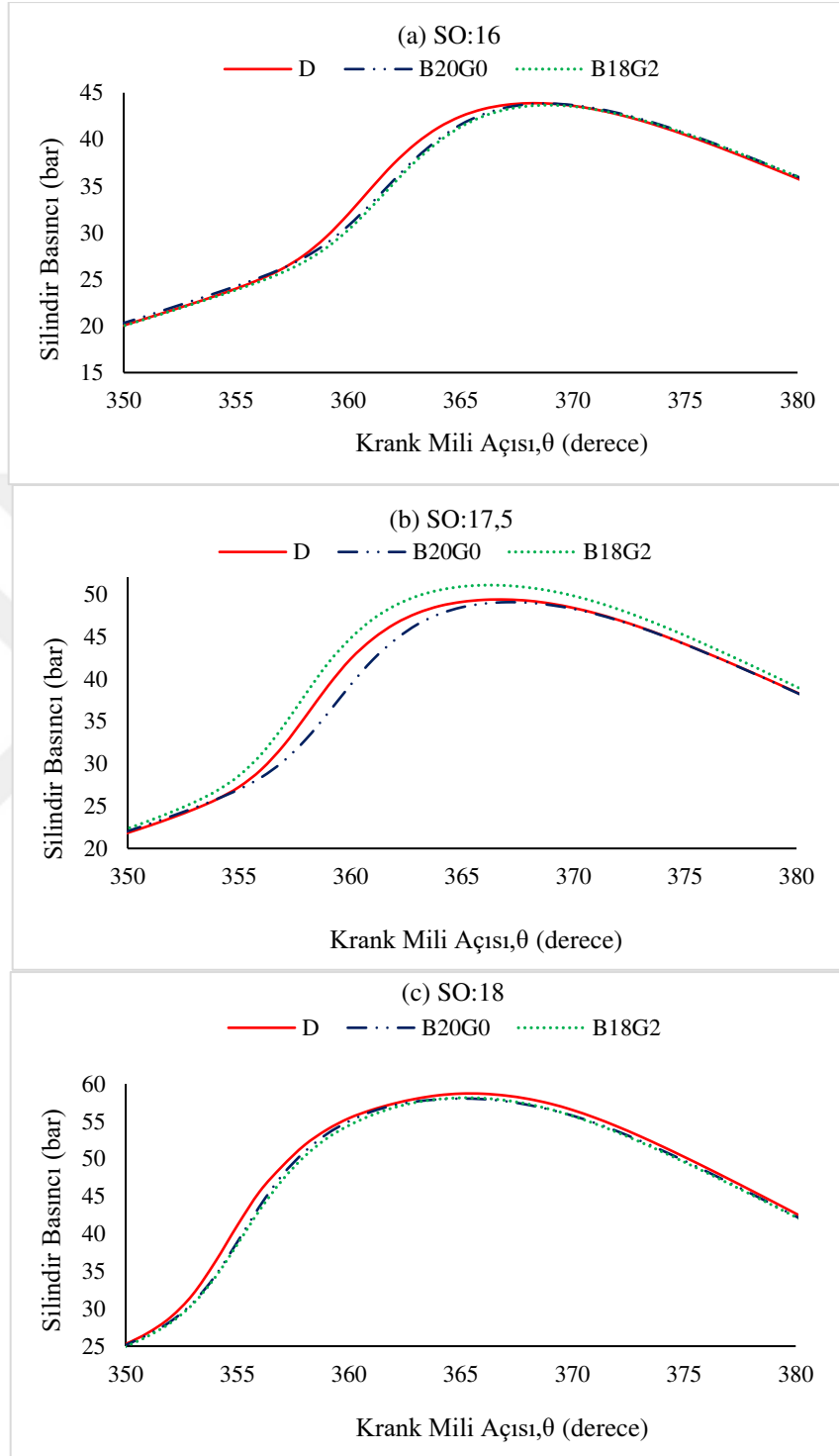
Şekil 5.19. Test yakıtları için özgül yakıt tüketiminin sıkıştırma oranı ve motor yüküne göre değişimi



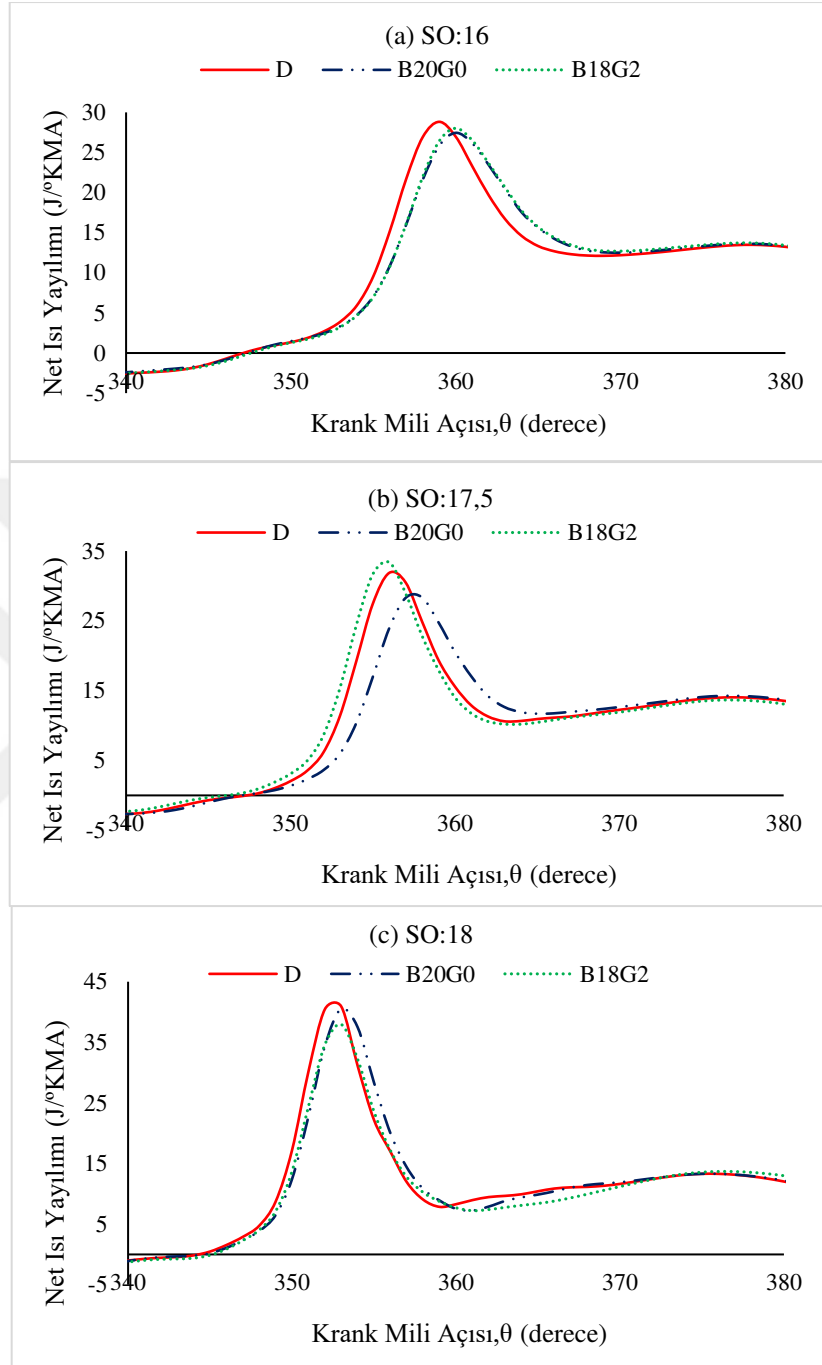
Şekil 5.20. Test yakıtları için özgül enerji tüketiminin sıkıştırma oranı ve motor yüküne göre değişimi



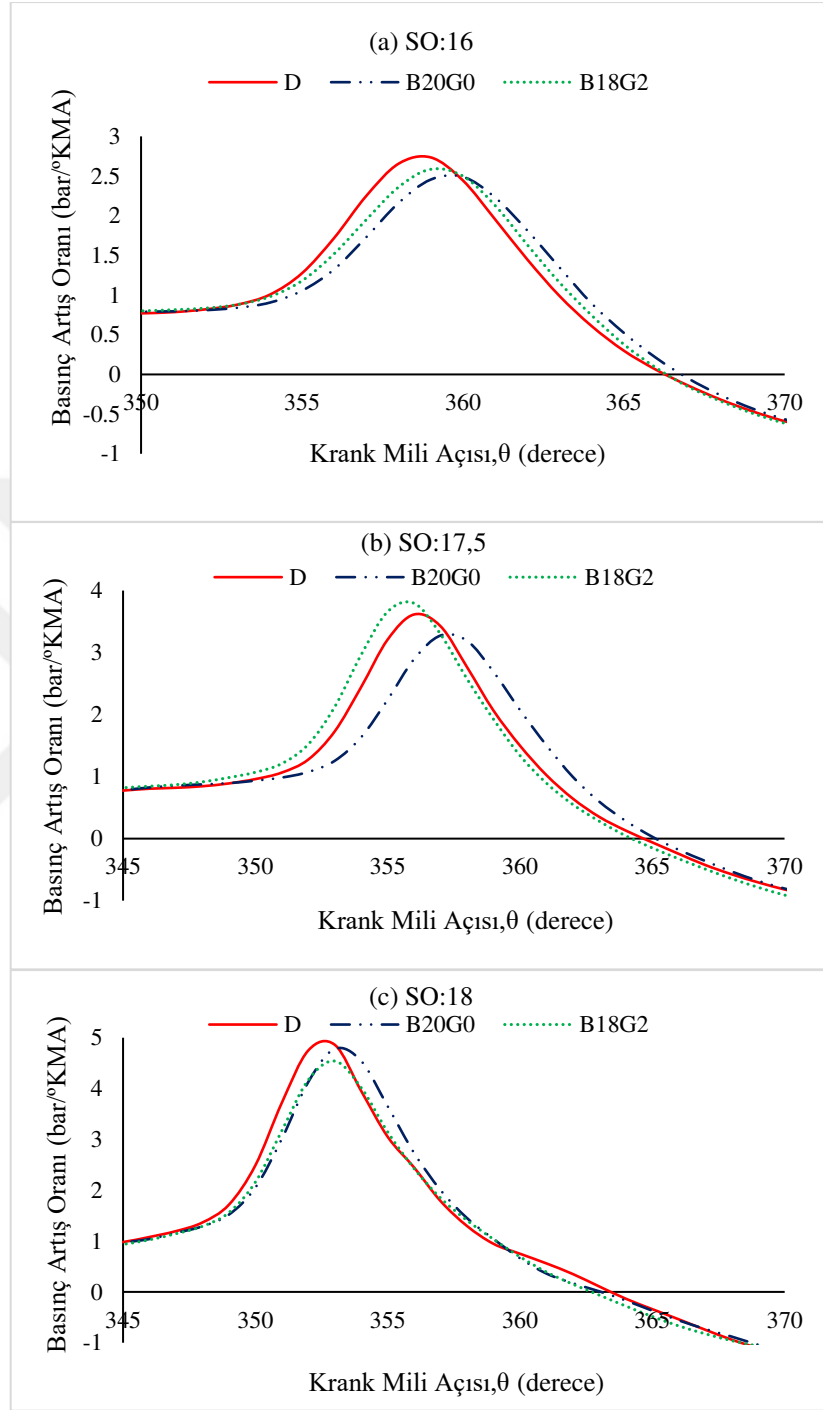
Şekil 5.21. Test yakıtları için efektif verimin sıkıştırma oranı ve motor yüküne göre değişimi



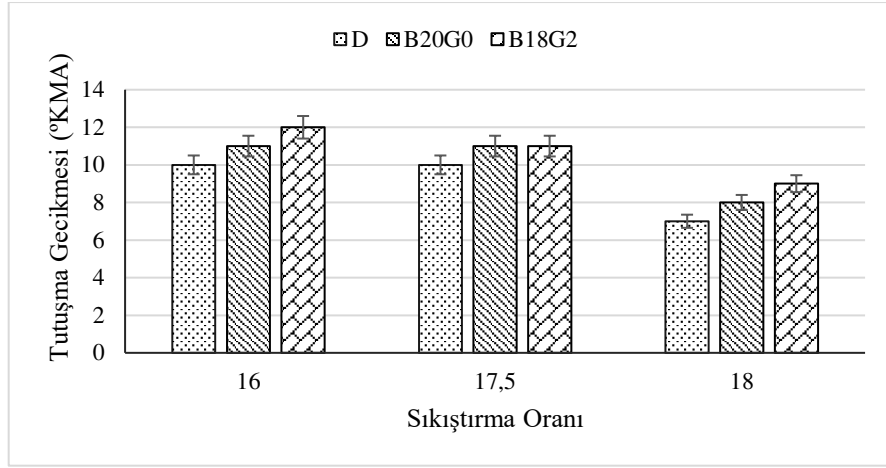
Şekil 5.22. Tam yükte test yakıtları için silindir basıncının sıkıştırma oranına göre değişimi



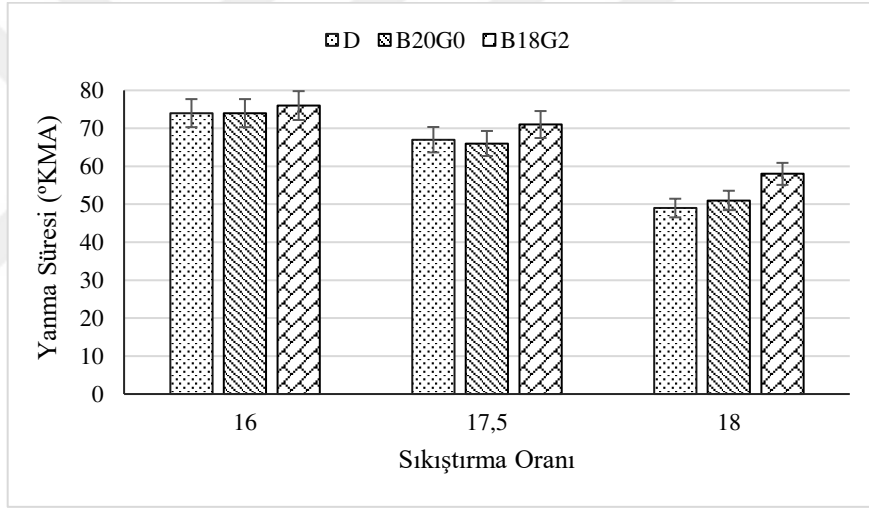
Şekil 5.23. Tam yükte test yakıtları için net ısı yayılımının sıkıştırma oranına göre değişimi



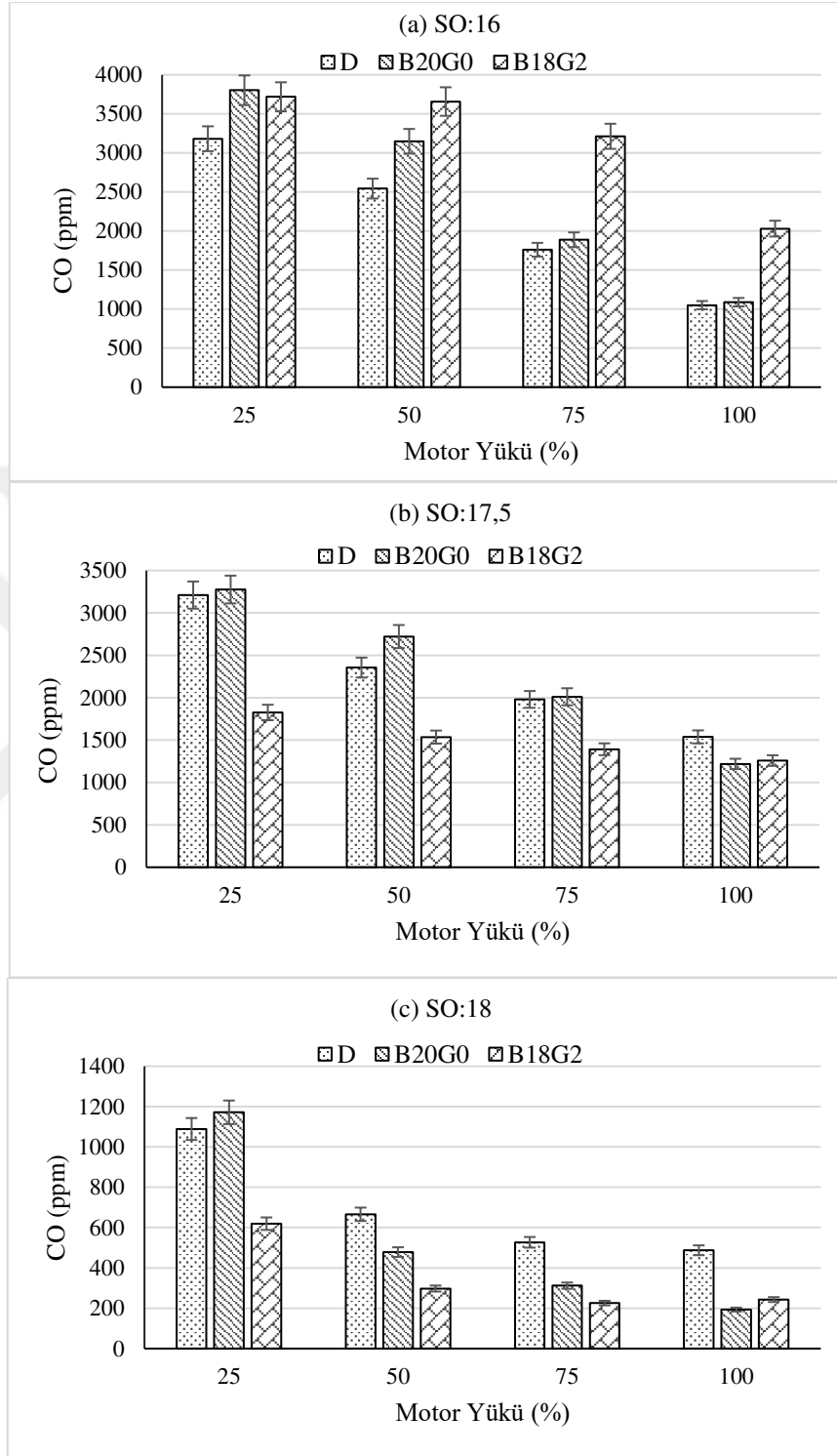
Şekil 5.24. Tam yükte test yakıtları için basınç artış oranının sıkıştırma oranına göre değişimi



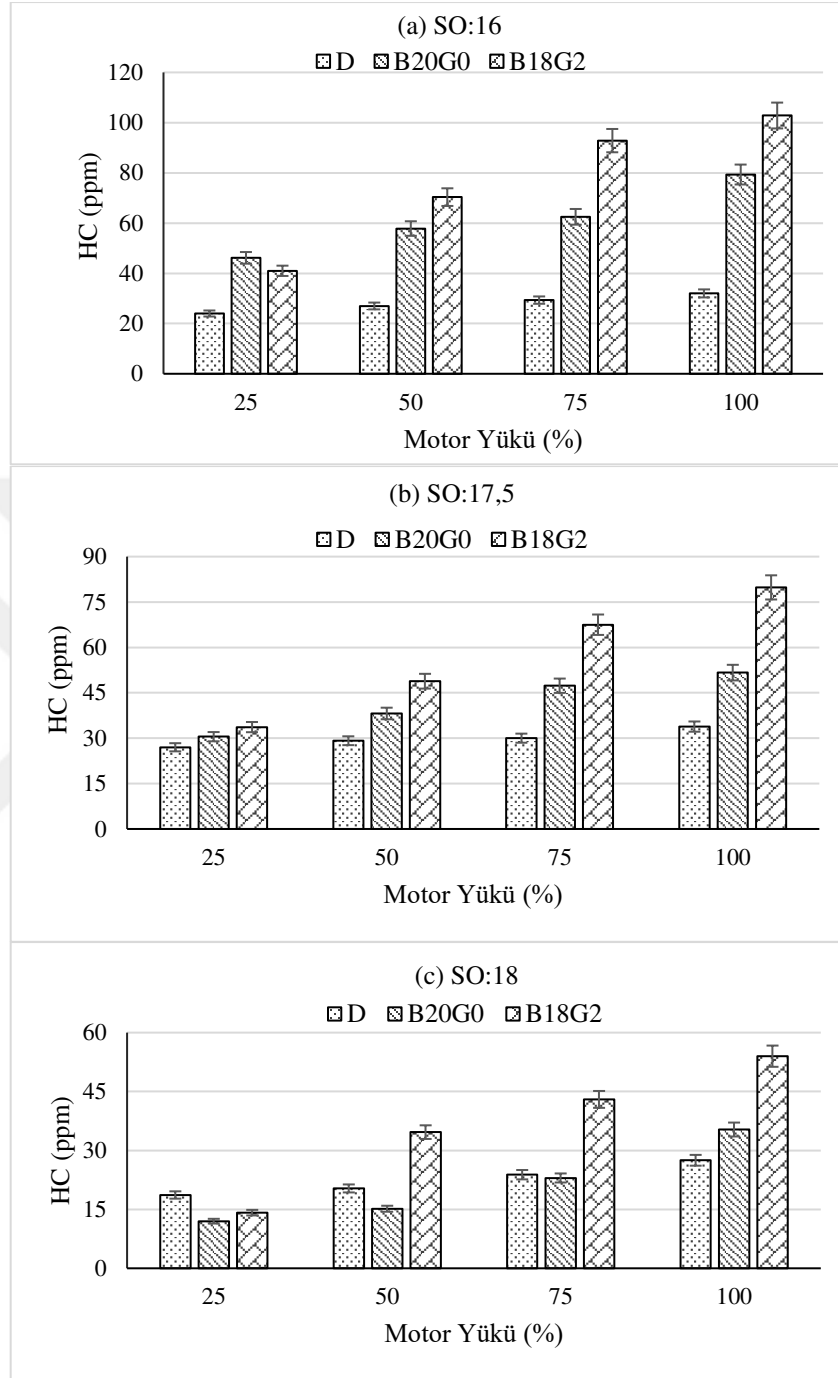
Şekil 5.25. Tam yükte test yakıtları için tutuşma gecikmesinin sıkıştırma oranına göre değişimi



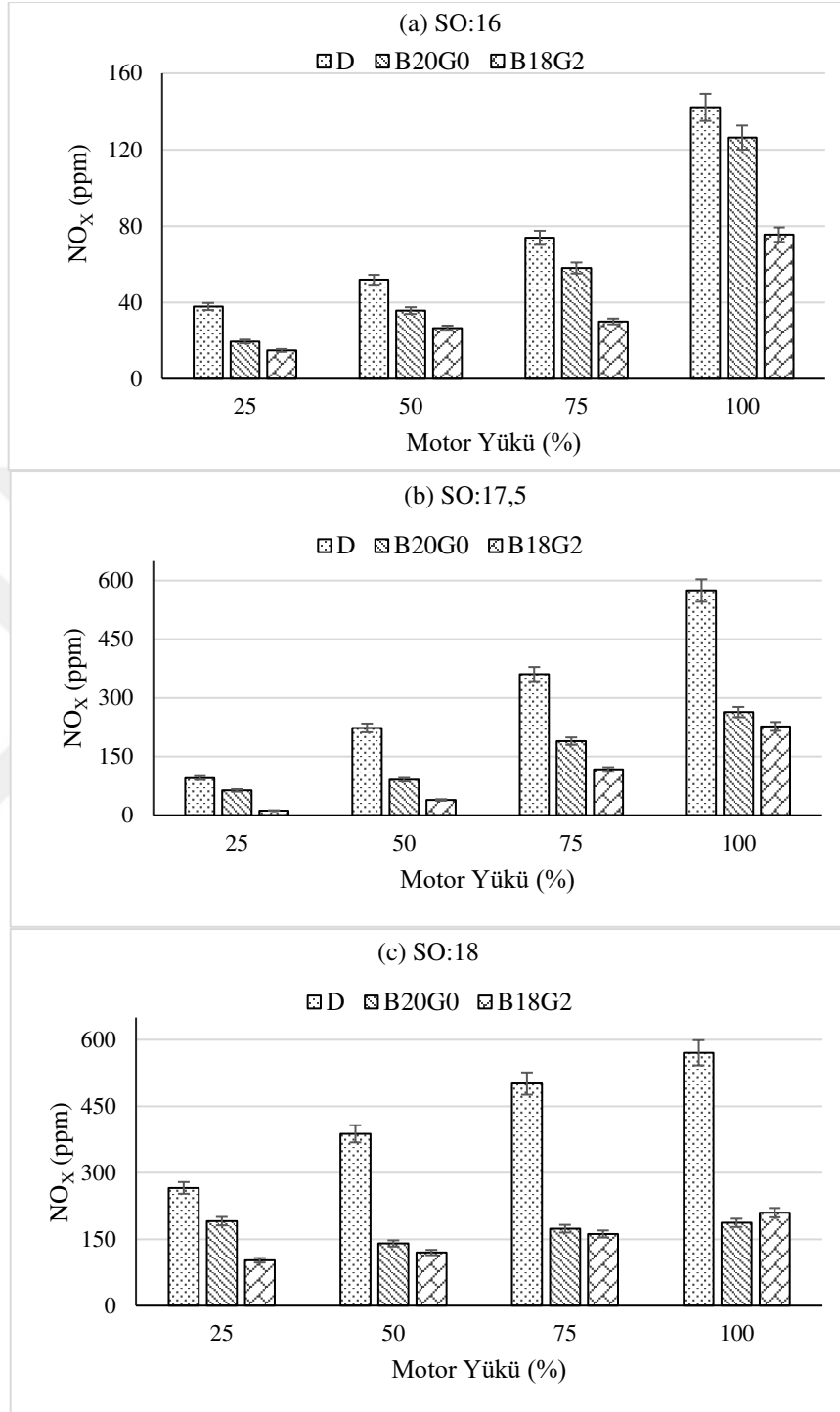
Şekil 5.26. Tam yükte test yakıtları için yanma süresinin sıkıştırma oranına göre değişimi



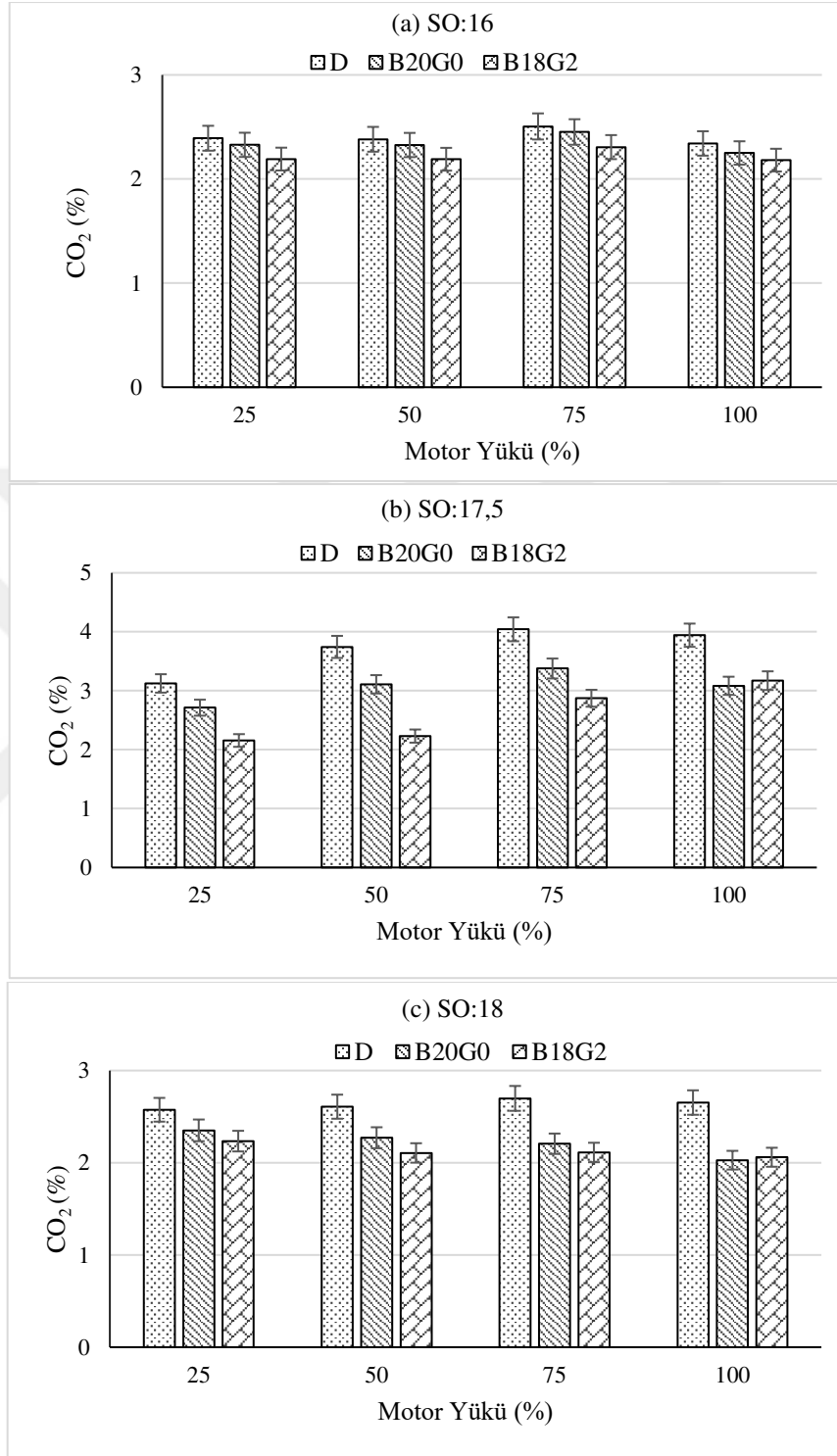
Şekil 5.27. Test yakıtları için CO emisyonunun sıkıştırma oranı ve motor yüküne göre değişimi



Şekil 5.28. Test yakıtları için HC emisyonunun sıkıştırma oranı ve motor yüküne göre değişimi



Şekil 5.29. Test yakıtları için NO_x emisyonunun sıkıştırma oranı ve motor yüküne göre değişimi



Şekil 5.30. Test yakıtları için CO₂ emisyonunun sıkıştırma oranı ve motor yüküne göre değişimi

5.5. Farklı Püskürtme Avanslarında Gliserin Eterlerinin Motor Performans, Emisyon ve Yanma Karakteristiklerine Etkisi

Gliserin eterlerinin farklı püskürtme avanslarında motor performans, emisyon ve yanma karakteristiklerine etkisini incelemek amacıyla standart sıkıştırma oranında -25° KMA, -23° KMA ve -18° KMA olmak üzere üç farklı püskürtme avansı için motor testleri gerçekleştirilmiştir. Bu testler D, B20G0 ve G18G2 yakıtları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Standart sıkıştırma oranı ve püskürtme avansında B18G2 yakıtının B15G5 yakıtına göre daha iyi performans, emisyon ve yanma karakteristikleri sergilemesi nedeni ile gliserin eterlerinin %5'lik karışımı bu testlerde kullanılmamıştır.

Şekil 5.31'de test yakıtları için özgül yakıt tüketiminin püskürtme avansı ve motor yüküne göre değişimi verilmiştir. Grafikler incelendiğinde püskürtme avansının geciktirilmesi ve motor yükünün artırılması ile tüm yakıtlar için özgül yakıt tüketimi azalmıştır. Püskürtme avansının geciktirilmesi durumunda yakıtın püskürtüldüğü andaki yanma odası basınç ve sıcaklıkları yüksek olduğu için daha iyi yakıt atomizasyonu ve hava-yakıt karışımı elde edilir. Bu durum tutuşma gecikmesi süresini kısaltarak üst ölü nokta civarında daha fazla yakıtın yanarak çevrimin net işinin artmasını sağlar. Çevrimin net işinin artması ise özgül yakıt tüketimini düşürmüştür. Tüm test yakıtları için en kısa tutuşma gecikmesi süresinin -18° KMA'da gerçekleşmesi, en düşük özgül yakıt tüketiminin yine bu püskürtme avansında oluşmasını destekler niteliktedir. D, B20G0 ve B18G2 yakıtı için en düşük özgül yakıt tüketimi değeri -18° KMA püskürtme avansında ve tam yükte sırasıyla 0,2096 kg/kW-h, 0,2196 kg/kW-h ve 0,2178 kg/kW-h olarak belirlenmiştir. -25° KMA püskürtme avansında ve tüm motor yüklerinde B18G2 yakıtı özgül yakıt tüketimini B20G0 ve dizel yakıtına göre düşürmüştür. Gliserin eterlerinin hızlı buharlaşma karakteristiği ve bununla birlikte viskozite, yoğunluk ve oksijen içeriği gibi yakıt özelliklerinin B20G0 yakıtına göre daha iyi olması tutuşma gecikmesini kısaltarak (bk. Şekil 5.37) özgül yakıt tüketimini düşürmüştür. B18G2 yakıtı, test yakıtları arasında en düşük ısıl değere sahip olmasına rağmen dizel yakıtına göre özgül yakıt tüketimini düşürmesi ise oksijen içeriğine ve dolayısı ile kısa tutuşma gecikmesi ve yanma süresine bağlanabilir. B18G2 yakıtı -25° KMA püskürtme avansında dizel yakıtı ile karşılaştırıldığında özgül yakıt tüketimini ortalama %5,08 oranında düşürürken; -23° KMA ve -18° KMA püskürtme avansında özgül yakıt tüketimini sırasıyla %5,22 ve %2,36

oranında arttırmıştır. B18G2 yakıtı, B20G0 yakıtı ile kıyaslandığında -25° KMA püskürtme avansında ortalama özgül yakıt tüketimini %14,02 oranında düşürürken; -23° KMA püskürtme avansında özgül yakıt tüketimini %3,00 oranında arttırmıştır. Bu iki yakıt için -18° KMA püskürtme avansında belirlenen ortalama özgül yakıt tüketimi değerlerinin bir birine çok yakın olduğu ve aradaki farkın, özgül yakıt tüketimi için hesaplanan belirsizlik değerinin altında kaldığı görülmüştür.

Test yakıtları için Şekil 5.32’de verilen özgül enerji tüketimi grafikleri incelendiğinde, püskürtme avansına göre özgül enerji tüketimindeki değişimler özgül yakıt tüketiminde meydana gelen değişimlerle benzer olduğu görülmüştür. Tüm yakıtlar için minimum özgül enerji tüketimi -18° KMA püskürtme avansında gerçekleşmiştir. Bu püskürtme avansında D, B20G0 ve B18G2 yakıtı için en düşük özgül enerji tüketimi değeri sırasıyla 14,4526 MJ/KW-h, 14,3148 MJ/KW-h ve 14,3041 MJ/KW-h olarak hesaplanmıştır. Özgül yakıt tüketiminde olduğu gibi, -25° KMA püskürtme avansında B18G2 yakıtı yukarıda da açıklanan sebeplerden dolayı özgül enerji tüketimini diğer yakıtlara göre düşürmüştür. B18G2 bu püskürtme avansında ortalama özgül enerji tüketimini D ve B20G0 yakıtına göre %8,22 ve %14,54 oranında azaltmıştır. Bu durum doğal olarak efektif verimdeki değişime de yansımıştır.

Şekil 5.33’te test yakıtları için efektif verimin püskürtme avansı ve motor yüküne göre değişimi verilmiştir. Püskürtme avansı geciktirildikçe tam yükte elde edilen maksimum efektif verim değerlerinin arttığı görülmüştür. D, B20G0 ve B20G2 yakıtları için maksimum efektif verim değerleri tam yükte ve -18° KMA püskürtme avansında sırası ile %40,43, %39,67 ve %40,24 olarak belirlenmiştir. Ortalama efektif verimin püskürtme avansına göre değişimi incelendiğinde tüm yakıtlar için ortalama efektif verimin püskürtme avansı geciktirildikçe arttığı, ancak püskürtme avansının standart püskürtme avansından daha fazla geciktirilmesi halinde ortalama efektif verim değerinin çok sınırlı arttığı görülmüştür. Tüm test yakıtları için minimum ortalama efektif verim -25° KMA püskürtme avansında, maksimum ortalama efektif verim ise -18° KMA püskürtme avansında elde edilmiştir. B18G2 yakıtı -25° KMA püskürtme avansında, D ve B20G0 yakıtına göre ortalama efektif verimi %5,46 ve %10,29 oranında artırmıştır. Bunun nedeni, B18G2 yakıtının kısa tutuşma gecikmesi ve kısa yanma süresi sonucunda silindir basıncı ve net ısı yayılım oranını arttırması ve pik noktalarının daha erken krank

mili açılarında gerçekleşmesi (bk. Şekil 5.34 ve Şekil 5.35) olduğu düşünülmektedir. Ayrıca hızlı yanma neticesinde birim zamanda gerçekleşen ısı transferinin (ısı kayıpları) azalması, efektif verimin artmasında etkili olmuş olabilir. Ancak -23° KMA ve -18° KMA püskürtme avansında, test yakıtları için ortalama efektif verim değerlerinin birbirine yakın olduğu ve aradaki farkın %1,25'ten az olduğu görülmüştür.

Şekil 5.34'te test yakıtları için tam yükte ve farklı püskürtme avanslarında silindir basıncının krank mili açısına göre değişimi verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi B18G2 yakıtı -25° KMA ve -23° KMA püskürtme avanslarında diğer yakıtlara göre silindir basıncını artırmış ve maksimum basınç noktası ÜÖN'ya yaklaşmıştır. -25° KMA püskürtme avansında D, B20G0 ve B18G2 yakıtları için maksimum silindir basıncı sırasıyla 46,71 bar, 45,07 bar ve 50,86 bar olarak ve sırasıyla 369° KMA, 368° KMA ve 367° KMA'da ölçülmüştür. Gliserin eterlerinin düşük setan sayısına rağmen, düşük kaynama noktası sıcaklıkları ve oksijen içerikleri nedeniyle tutuşma gecikmesini kısaltarak yanmanın daha erken başlamasına ve kontrolsüz yanma safhasında daha fazla yakıtın yanmaya katılarak silindir basıncının artmasında etkili olduğu düşünülmektedir. Püskürtme avansının -25° KMA'dan -23° KMA'ya geciktirilmesi durumunda tüm yakıtlar için maksimum silindir basınçları yaklaşık olarak 2,3 bar artarken; püskürtme avansının -23° KMA'dan -18° KMA'a geciktirilmesi halinde ise maksimum silindir basınçlarındaki artış yaklaşık 0,5 bar olarak gerçekleşmiştir. Püskürtme avansının standart değerden daha fazla geciktirilmesi, yanmayı genişleme strokuna doğru kaydırarak silindir basıncındaki artışın sınırlı kalmasına yol açmıştır. Ancak yine de test yakıtları için maksimum silindir basıncı -18° KMA püskürtme avansında ölçülmüştür. Bu püskürtme avansında D, B20G0 ve B18G2 yakıtları için maksimum silindir basıncı 367° KMA'da sırasıyla 50,45 bar, 50,41 bar ve 50,49 bar olarak ölçülmüştür.

Şekil 5.35'te test yakıtları için tam yükte ve farklı püskürtme avanslarında net ısı yayılımının krank mili açısına göre değişimi verilmiştir. Püskürtme avansı geciktirildikçe yanmanın daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi neticesinde tüm yakıtlar için maksimum net ısı yayılım oranı artmış ve maksimum net ısı yayılım oranları -18° KMA püskürtme avansında hesaplanmıştır. Bu püskürtme avansında D, B20G0 ve B18G2 yakıtları için maksimum net ısı yayılım oranı sırasıyla 35,01 J/°KMA, 34,68 J/°KMA ve 34,94 J/°KMA olarak ve sırasıyla 357° KMA, 357° KMA ve 358° KMA'da belirlenmiştir.

Uçuculuğu yüksek olan yakıtlar kontrolsüz yanma safhasında yanmaya katılan yakıt miktarını artırarak net ısı yayılım oranını ani olarak yükseltir (Sivalakshmi vd, 2012). B18G2 yakıtı -25° KMA püskürtme avansında tutuşma gecikmesini kısaltarak yanmanın daha erken başlamasına ve hızlı yanma neticesinde net ısı yayılım oranını arttırmıştır. Bu püskürtme avansında maksimum net ısı yayılım oranı D, B20G0 ve B18G2 yakıtları için sırasıyla 26,02 J/°KMA, 24,47 J/°KMA 29,71 J/°KMA olarak ve sırasıyla 357° KMA, 359° KMA ve 356° KMA'da belirlenmiştir. Literatürde kaynama noktası düşük olan yakıtların net ısı yayılım oranının dizel yakıtından daha yüksek olduğunu gösteren çalışmalar mevcuttur (Datta ve Mandal, 2017; Zhu vd, 2011).

Basınç artış oranlarındaki değişimler net ısı yayılımındaki değişimlerle benzerdir. Şekil 5.36'da test yakıtları için tam yükte ve farklı püskürtme avanslarında basınç artış oranlarının krank mili açısına göre değişimi verilmiştir. Püskürtme avansı rötara alındıkça tüm yakıtlar için basınç artış oranı artmış ve maksimum basınç artış oranları -18° KMA püskürtme avansında hesaplanmıştır. Bu püskürtme avansında D, B20G0 ve B18G2 yakıtları için maksimum basınç artış oranı sırasıyla 3,86 bar/°KMA, 3,83 bar/°KMA 3,76 bar/°KMA olarak ve sırasıyla 357° KMA, 357° KMA ve 358° KMA'da belirlenmiştir. B18G2 yakıtı -25° KMA püskürtme avansında yüksek uçuculuğu nedeni ile hızlı bir kontrolsüz yanma sergilemiş ve neticesinde maksimum basınç artış oranının en yüksek değeri almasına yol açmıştır. Bu püskürtme avansında maksimum basınç artış oranı D, B20G0 ve B18G2 yakıtları için sırasıyla 2,94 bar/°KMA, 2,57 bar/°KMA 3,43 bar/°KMA olarak ve sırasıyla 357° KMA, 359° KMA ve 356° KMA'da belirlenmiştir.

Test yakıtları için tam yükte tutuşma gecikmesi ve yanma süresinin püskürtme avansına göre değişimi sırası ile Şekil 5.37 ve Şekil 5.38'de verilmiştir. Püskürtme avansı geciktirildikçe tutuşma gecikmesi ve yanma süresi kısalmıştır. Tüm yakıtlar için en kısa tutuşma gecikmesi ve yanma süresi -18° KMA püskürtme avansında gerçekleşmiştir. Bu püskürtme avansında tüm yakıtlar için belirlenen tutuşma gecikmesinin 7° KMA olduğu ve yanma süresinin ise D, B20G0 ve B18G2 yakıtları için sırasıyla 64° KMA, 66° KMA ve 65° KMA olduğu belirlenmiştir. Tutuşma gecikmesinin püskürtme avansı geciktirildikçe azalmasının nedeni, yüksek silindir basınç ve sıcaklıklarının fiziksel ve kimyasal gecikme sürelerini kısaltmış olmasıdır. Yüksek sıcaklıklarda yanma daha hızlı gerçekleştiğinden dolayı yanma süresi kısalmıştır. Ayrıca -18° KMA püskürtme avansında

tüm yakıtlar için özgül yakıt tüketiminin minimum olması yanma süresinin de kısılmasında etkili olmuştur.

Şekil 5.39'da test yakıtları için CO emisyonunun motor yükü ve püskürtme avansına göre değişimi verilmiştir. Motor yükü artıkça ve püskürtme avansı geciktirildikçe yanma daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiği için tüm yakıtlar için CO emisyonu azalmıştır. D, B20G0 ve B18G2 yakıtları için en düşük CO emisyonu -18° KMA püskürtme avansında ve tam yükte sırasıyla 818 ppm, 632 ppm ve 639 ppm olarak ölçülmüştür. B20G0 yakıtı -25° KMA ve -23° KMA püskürtme avanslarında yüksek viskozite ve yoğunluk nedeni ile diğer yakıtlara göre CO emisyonunu genel olarak arttırdığı görülmüştür. B18G2 yakıtı ise CO emisyonu açısından bu püskürtme avanslarında B20G0 yakıtına göre genel olarak daha iyi bir performans sergilemiştir. B18G2 yakıtı -25° KMA püskürtme avansında ortalama CO emisyonunu D ve B20G0 yakıtına göre %1,79 ve %9,57 oranında azaltmıştır. Ortalama CO emisyonundaki maksimum azalma standart püskürtme avansında belirlenmiştir. Bu püskürtme avansında B18G2 yakıtının kullanımı ile D ve B20G0 yakıtına göre ortalama CO emisyonu %33,81 ve %34,85 oranında azalmıştır. Ancak B18G2 yakıtı -18° KMA püskürtme avansında ortalama CO emisyonunu D ve B20G0 yakıtına göre %20,56 ve %7,81 oranında yükseltmiştir.

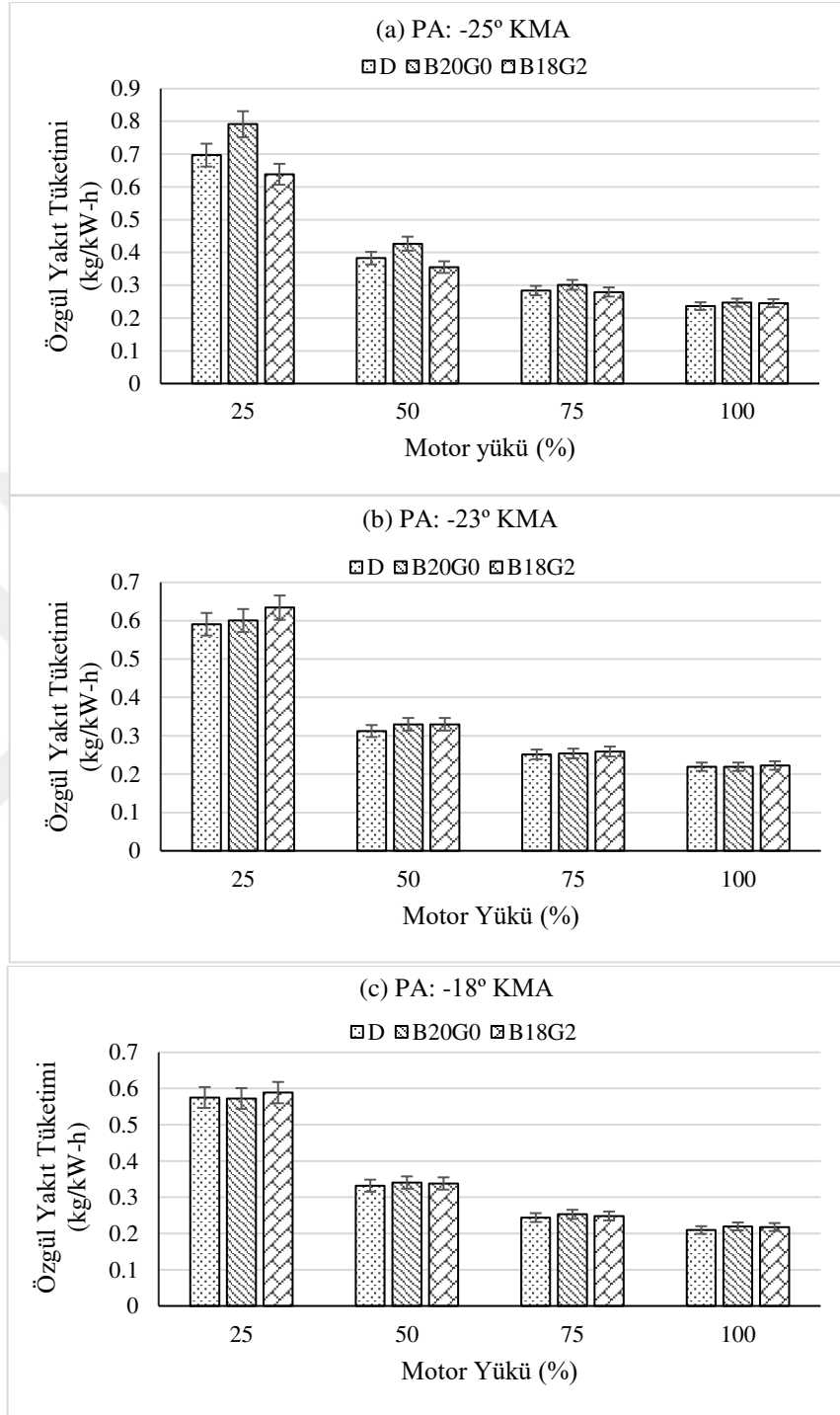
Şekil 5.40'te test yakıtları için HC emisyonunun motor yükü ve püskürtme avansına göre değişimi verilmiştir. Püskürtme avansı geciktirildikçe yakıtın püskürtülmeye başladığı andaki silindir içi basınç ve sıcaklıklar iyi bir hava-yakıt karışımı oluşumu ve daha verimli bir yanma için elverişlidir (Murcak vd, 2013). Pistonlu içten yanmalı motorlarda sıkıştırma strokunda piston-silindir duvarı arasındaki boşluk, segman boşlukları supap oturma yüzeyleri gibi hacimlerde hava-yakıt karışımının bir kısmı hapsedilir ve alev bu bölgelere ulaşamadığı için bu hacimlerdeki hava-yakıt karışımı yanmaya katılmaz. Ancak bu hava-yakıt karışımı genişleme strokunda silindir basıncı düştüğünde tekrar silindir hacmine geri dolar fakat silindir gaz sıcaklığının oksidasyon için yeterli olmaması halinde yanamayarak egzozdan HC emisyonu olarak dışarı atılır (Heywood, 1988). Püskürtmenin daha geç yapılması bu yolla oluşacak HC emisyonunu azaltır. Dolayısı ile püskürtme avansı geciktirildikçe HC emisyonunun azalmasının bir diğer nedeninin bu olduğu düşünülmektedir. Ancak motor yükü artıkça silindir içindeki karışımın zenginleşmesi HC emisyonunda artışa neden olmuştur. -25° KMA püskürtme

avansında tüm motor yüklerinde en yüksek HC emisyonu B20G0 yakıt ile en düşük HC emisyonu ise B18G2 yakıtı ile ölçülmüştür. Bu durumun oluşmasında B20G0 için yakıt atomizasyonunu olumsuz etkileyen yüksek viskozite ve yoğunluk, B18G2 yakıtı için ise HC emisyonunu azaltan kısa tutuşma gecikmesinin etkili olduğu düşünülmektedir. Ancak -23° KMA püskürtme avansında ve tüm motor yüklerinde en yüksek HC emisyonu B18G2 yakıt ile ölçülmüştür. Bu püskürtme avansında B18G2 yakıtı dizel yakıtına göre tutuşma gecikmesini uzatması ve gliserin eterlerinin hızlı buharlaşma karakteristiği nedeni ile HC emisyonlarının arttığı düşünülmektedir. -18° KMA püskürtme avansında ve tüm motor yüklerinde ise en yüksek HC emisyonu dizel yakıt ile ölçülmüştür. Ortalama HC emisyonları karşılaştırıldığında B18G2 yakıtı -25° KMA püskürtme avansında D ve B20G0 yakıtına göre ortalama HC emisyonunu sırası ile %40,07 ve %44,82 oranında azalmıştır. -18° KMA püskürtme avansında ise B18G2 yakıtı D yakıtına göre ortalama HC emisyonunu %25,92 oranında azaltırken, B20G0 yakıtı ile karşılaştırıldığında ortalama HC emisyonlarının birbirine çok yakın olduğu belirlenmiştir.

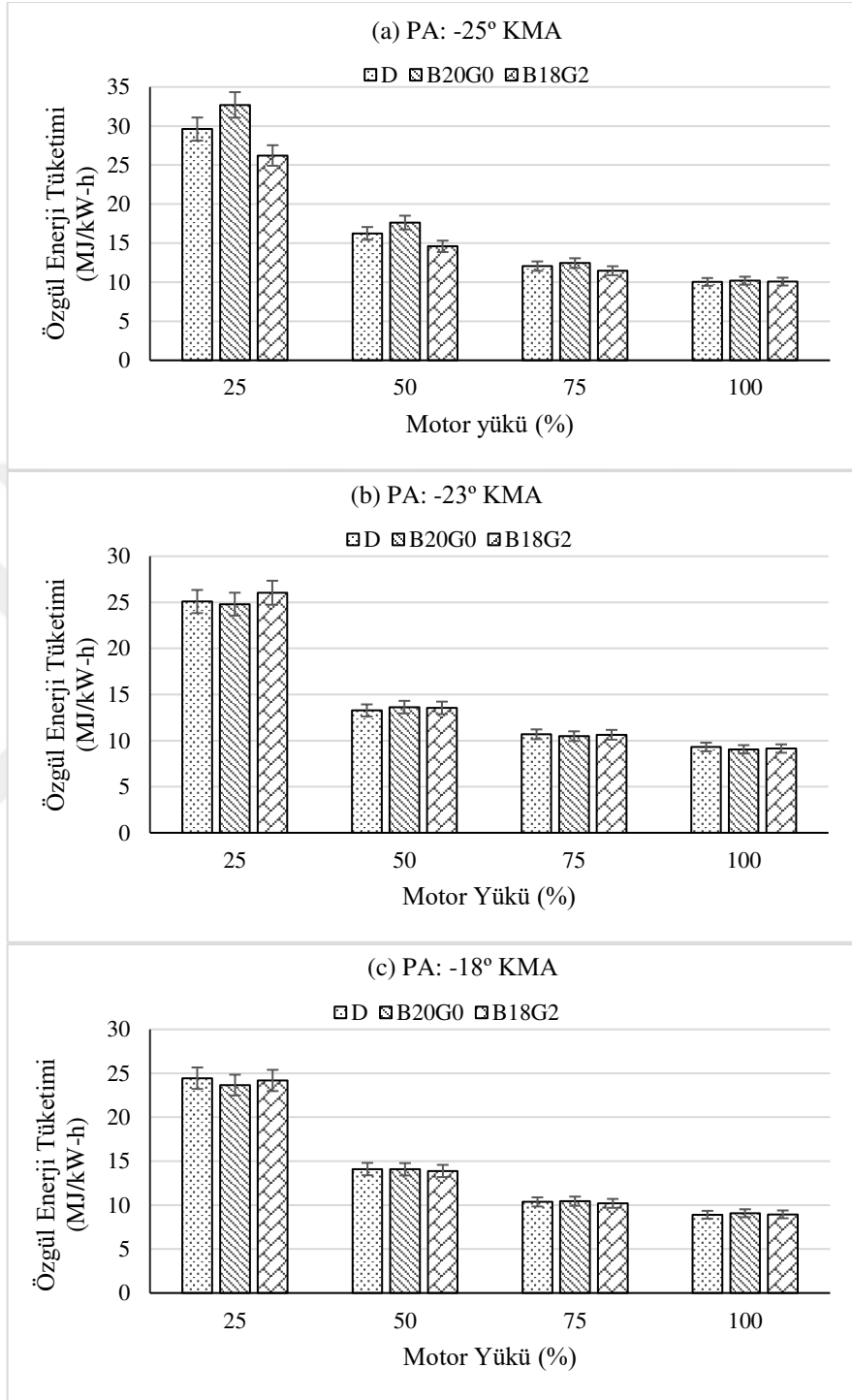
Şekil 5.41’de test yakıtları için NO_x emisyonunun motor yükü ve püskürtme avansına göre değişimi verilmiştir. Motor yükü artırıldıkça silindir içi sıcaklıkların yükselmesi tüm yakıtlar için NO_x emisyonunu arttırmıştır. NO_x emisyonunun püskürtme avansına göre değişimi incelendiğinde tüm yakıtlar için en düşük ortalama NO_x emisyonu -25° KMA püskürtme avansında ölçülmüştür. En yüksek ortalama NO_x emisyonu D ve B20G0 yakıtı için -23° KMA püskürtme avansında, B18G2 yakıtı için -18° KMA püskürtme avansında ölçülmüştür. B18G2 yakıtı, -25° KMA püskürtme avansında silindir basıncı ve ısı yayılım oranını artırması neticesinde tüm yüklerde diğer yakıtlara göre daha fazla NO_x emisyonu oluşumuna neden olmuştur. Ancak B18G2 yakıtı, biyodizelin ve gliserin eterlerinin düşük ısıl değeri nedeni ile standart püskürtme avansında NO_x emisyonunu diğer yakıtlara göre düşürmüştür. -18° KMA püskürtme avansında yanma odası sıcaklıklarının yüksek olması, biyodizelin ve gliserin eterlerinin oksijen içeriğinin ısıl değere göre NO_x oluşumu üzerinde daha baskın hale gelmesine yol açtığı ve bu nedenle B18G2 yakıtı için ortalama NO_x emisyonunun bu püskürtme avansında maksimum olduğu düşünülmektedir. B18G2 yakıtı, -25° KMA püskürtme avansında D ve B20G0 yakıtına göre ortalama NO_x emisyonu sırası ile %46,54 ve %173,58 oranında artırmıştır. Ancak B18G2 yakıtı, -23° KMA püskürtme avansında D ve B20G0 yakıtına

göre ortalama NO_x emisyonunu sırası ile %68,48 ve %34,96 oranında azaltmıştır. B18G2 yakıtı -18° KMA püskürtme avansında ise ortalama NO_x emisyonunu B20G0 yakıtına göre %3,53 oranında artırmış ancak D yakıtı ile karşılaştırıldığında iki yakıtın ortalama NO_x emisyonu değeri arasında kayda değer bir farkın olmadığı görülmüştür.

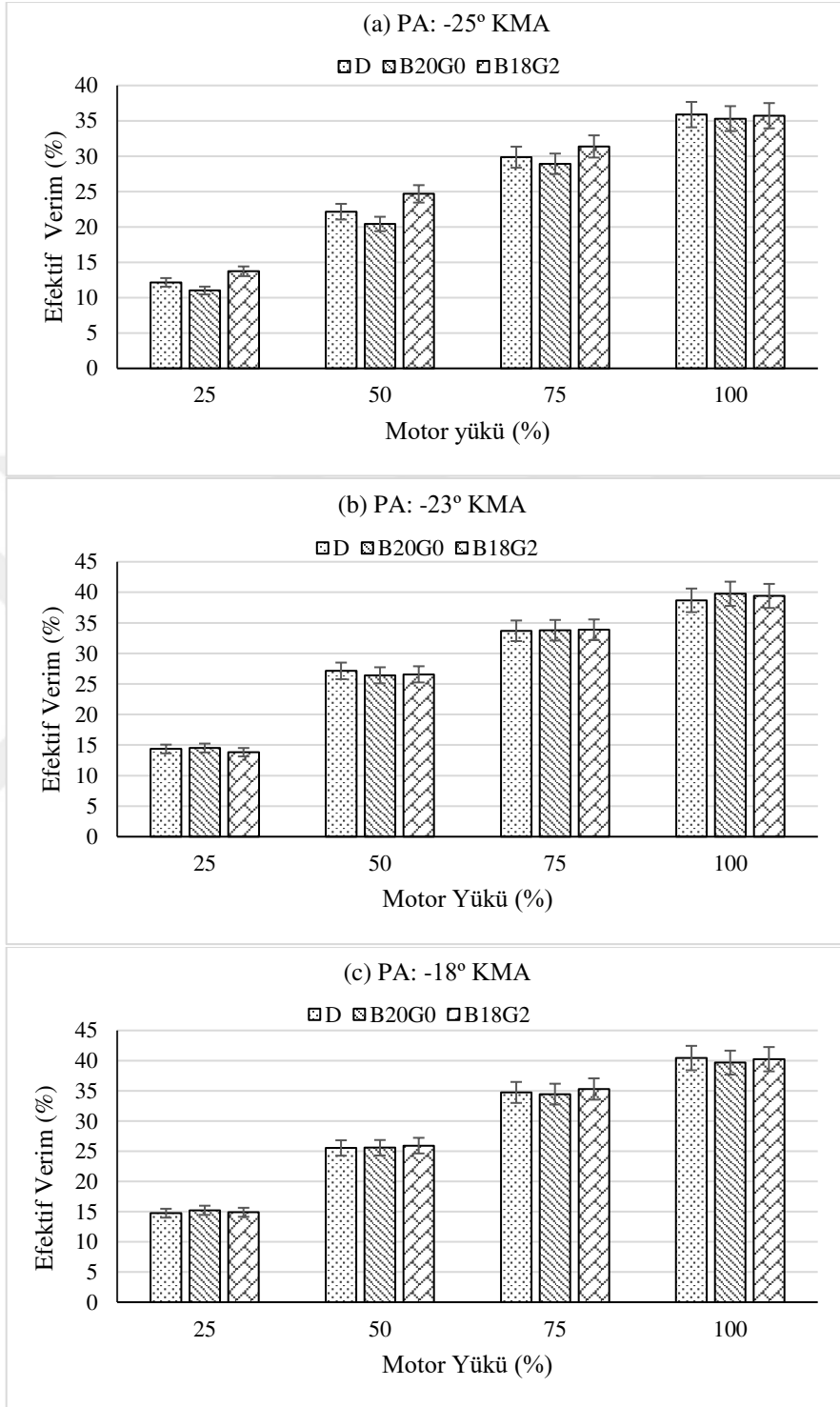
Test yakıtları için CO₂ emisyonunun motor yükü ve püskürtme avansına göre değişimi Şekil 5.42'de verilmiştir. B18G2 yakıtı -25° KMA püskürtme avansında diğer yakıtlara göre tüm motor yüklerinde CO₂ emisyonunu artırmıştır. Bu durum B18G2 yakıtının bu püskürtme avansında daha verimli bir yanma gerçekleştirmiş olmasına bağlanabilir. Nitekim B18G2 yakıtı bu püskürtme avansında silindir basıncını ve net ısı yayılımını da diğer yakıtlara göre arttırmıştır. Ayrıca B18G2 yakıtının bu püskürtme avansında NO_x emisyonlarını diğer yakıtlara göre çok arttırması, daha verimli bir yanmanın gerçekleştiğini desteklemektedir. B18G2 yakıtı -25° KMA püskürtme avansında D ve B18G2 yakıtlarına göre ortalama CO₂ emisyonunu sırası ile %24,51 ve %46,37 oranında artırmıştır. Bunun aksine B18G2 yakıtı -23° KMA püskürtme avansında ortalama CO₂ emisyonunu azaltmıştır. B18G2 yakıtı -18° KMA püskürtme avansında ise ortalama CO₂ emisyonunu B20G0 yakıtına göre % 8,49 oranında arttırmıştır ancak dizel yakıtı ile karşılaştırıldığında ortalama CO₂ emisyonunda önemli farklılığın olmadığı belirlenmiştir.



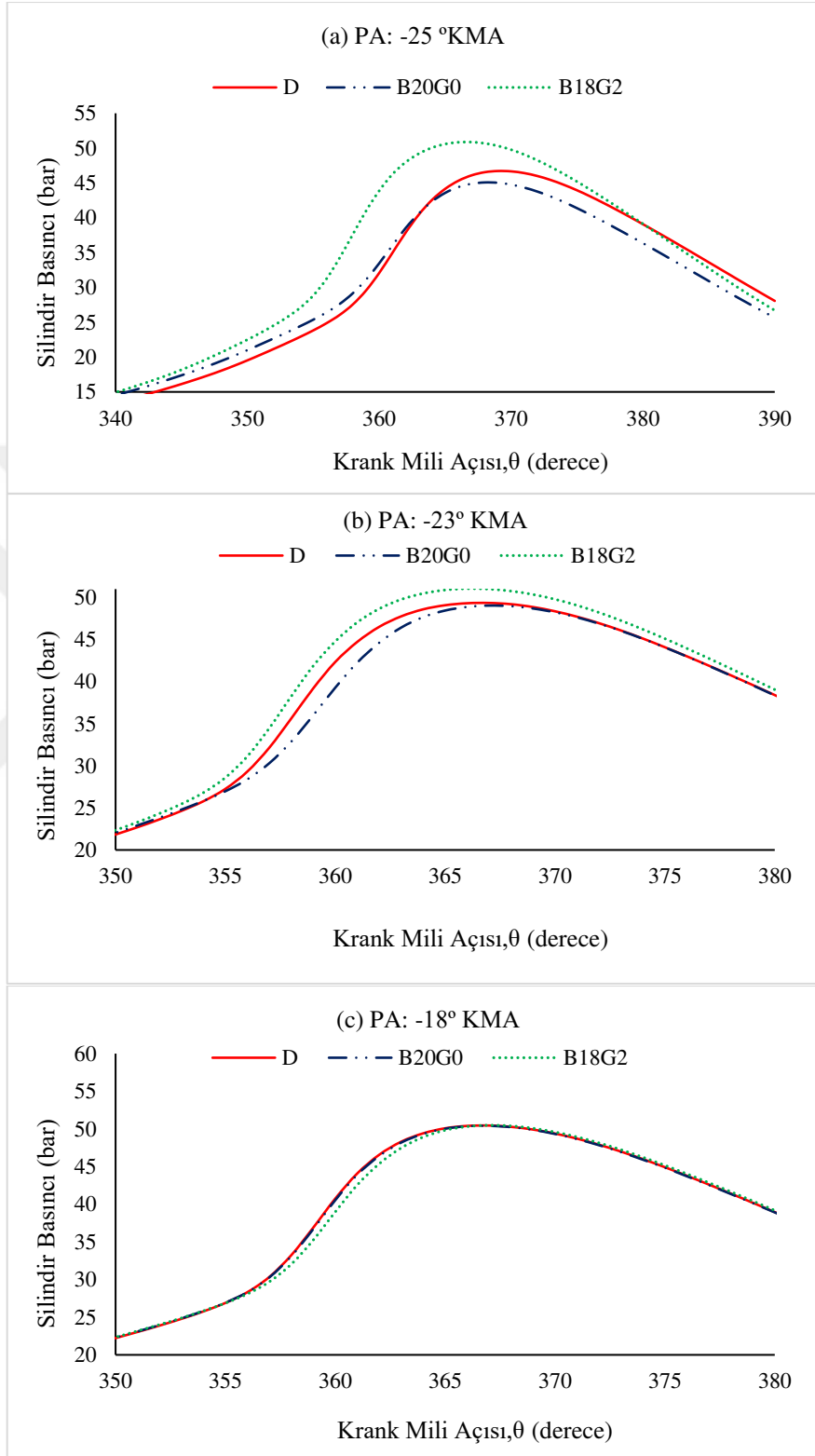
Şekil 5.31. Test yakıtları için özgül yakıt tüketiminin püskürtme avansı ve motor yüküne göre değişimi



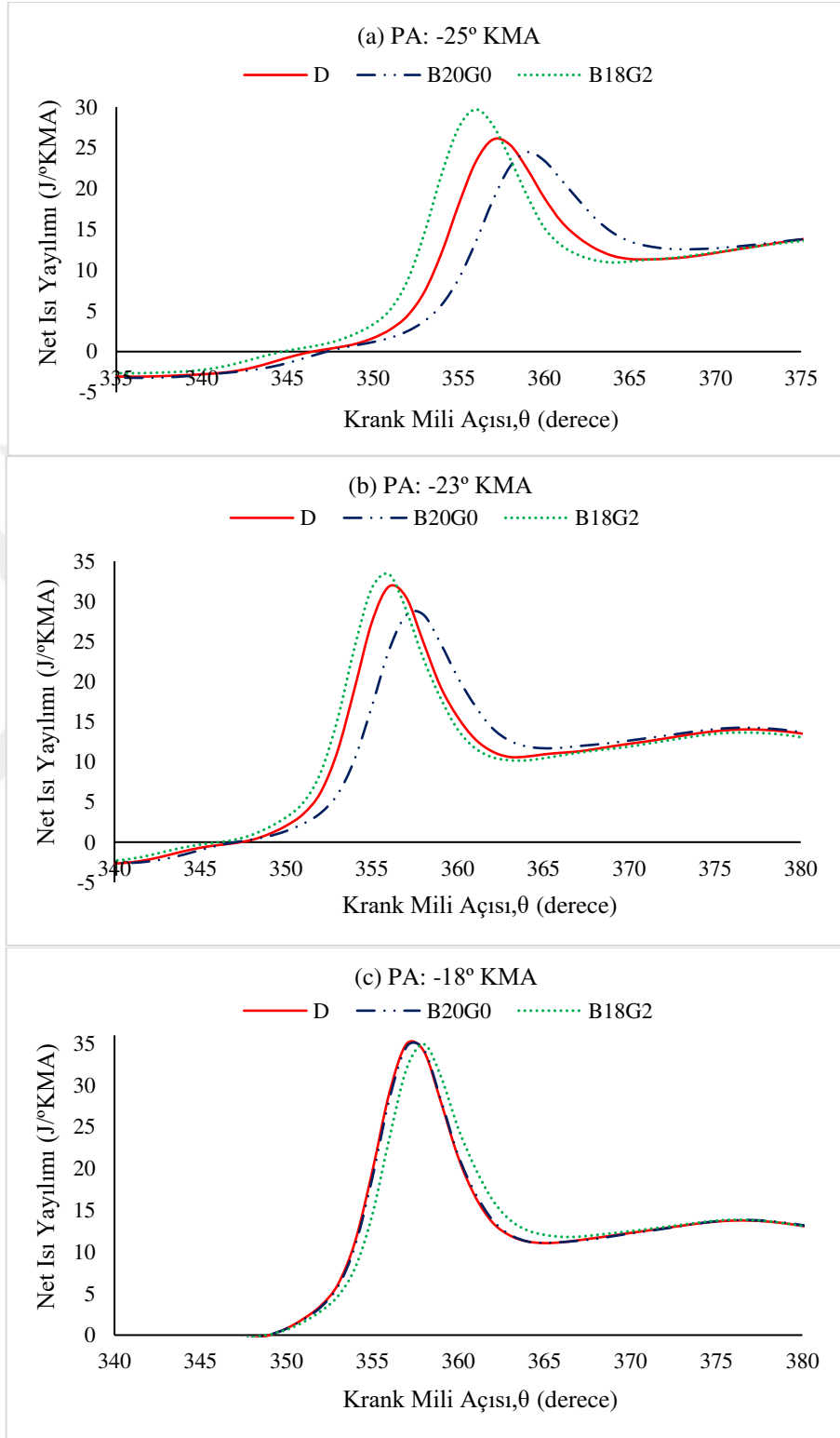
Şekil 5.32. Test yakıtları için özgül enerji tüketiminin püskürtme avansı ve motor yüküne göre değişimi



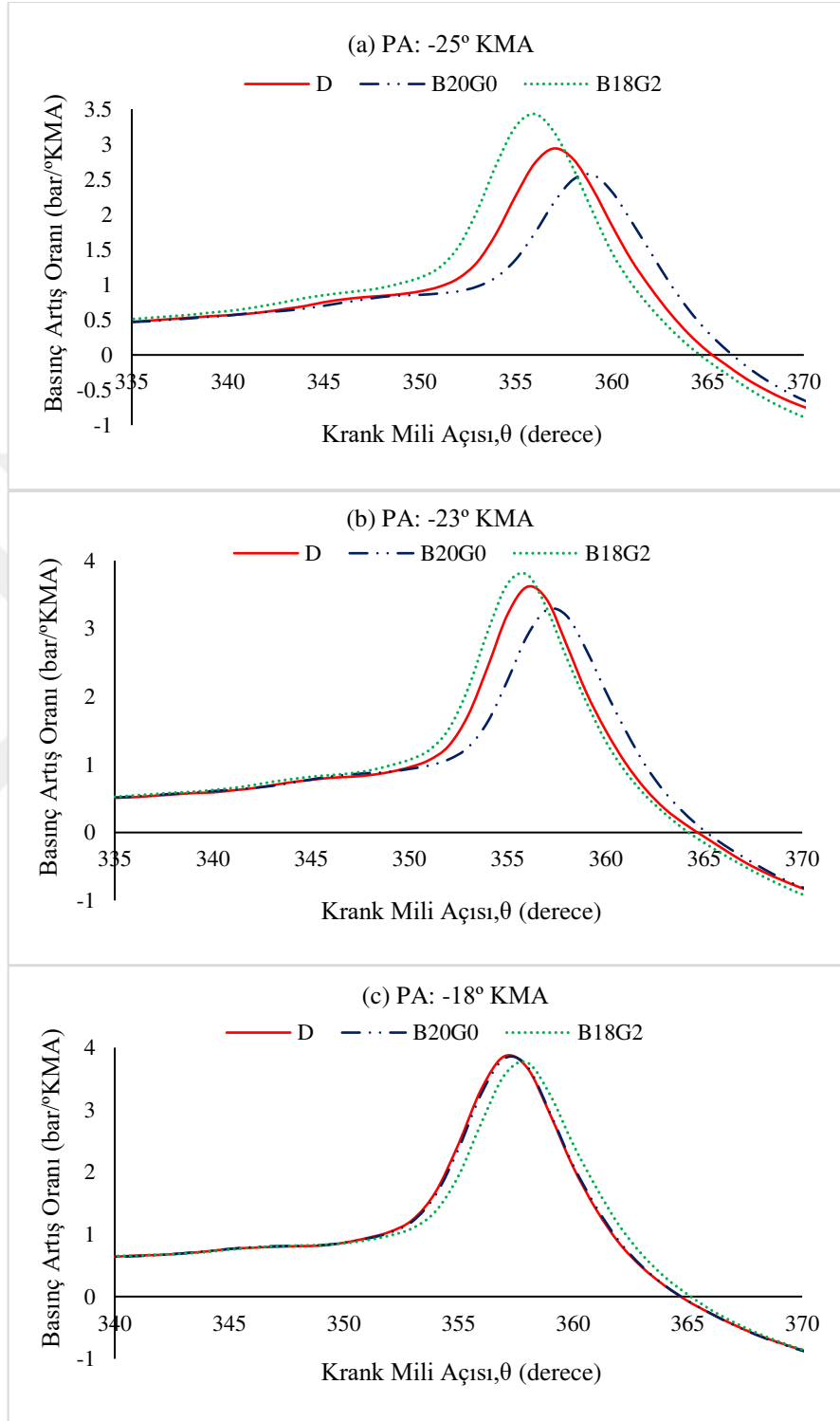
Şekil 5.33. Test yakıtları için efektif verimin püskürtme avansı ve motor yüküne göre değişimi



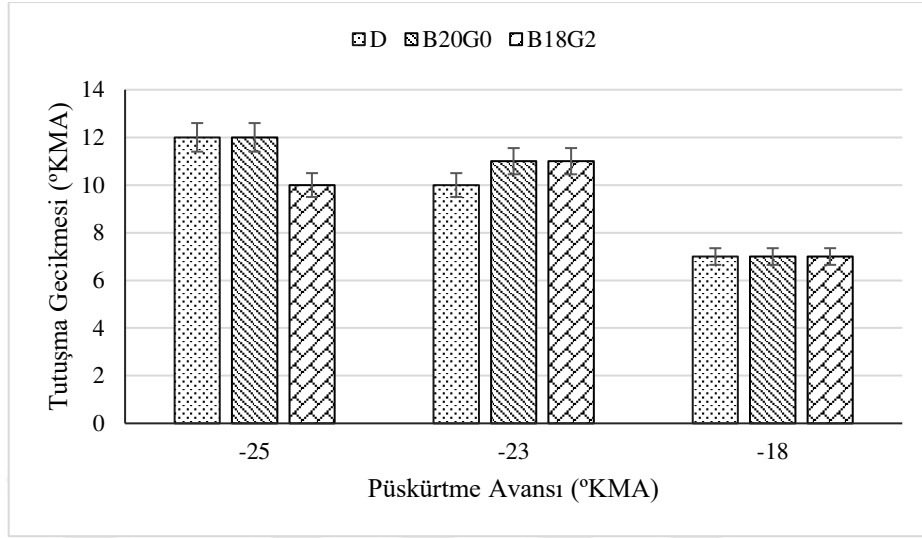
Şekil 5.34. Tam yükte test yakıtları için silindir basıncının püskürtme avansına göre değişimi



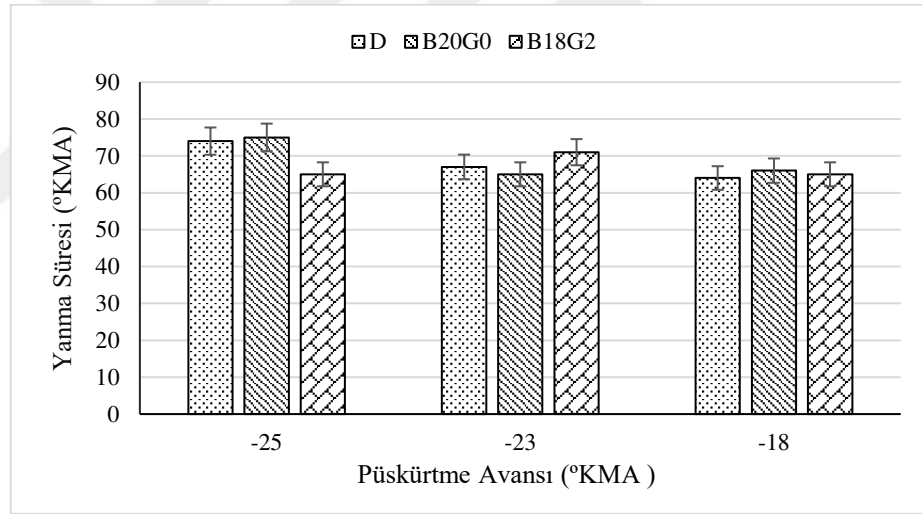
Şekil 5.35. Tam yükte test yakıtları için net ısı yayılımının püskürtme avansına göre değişimi



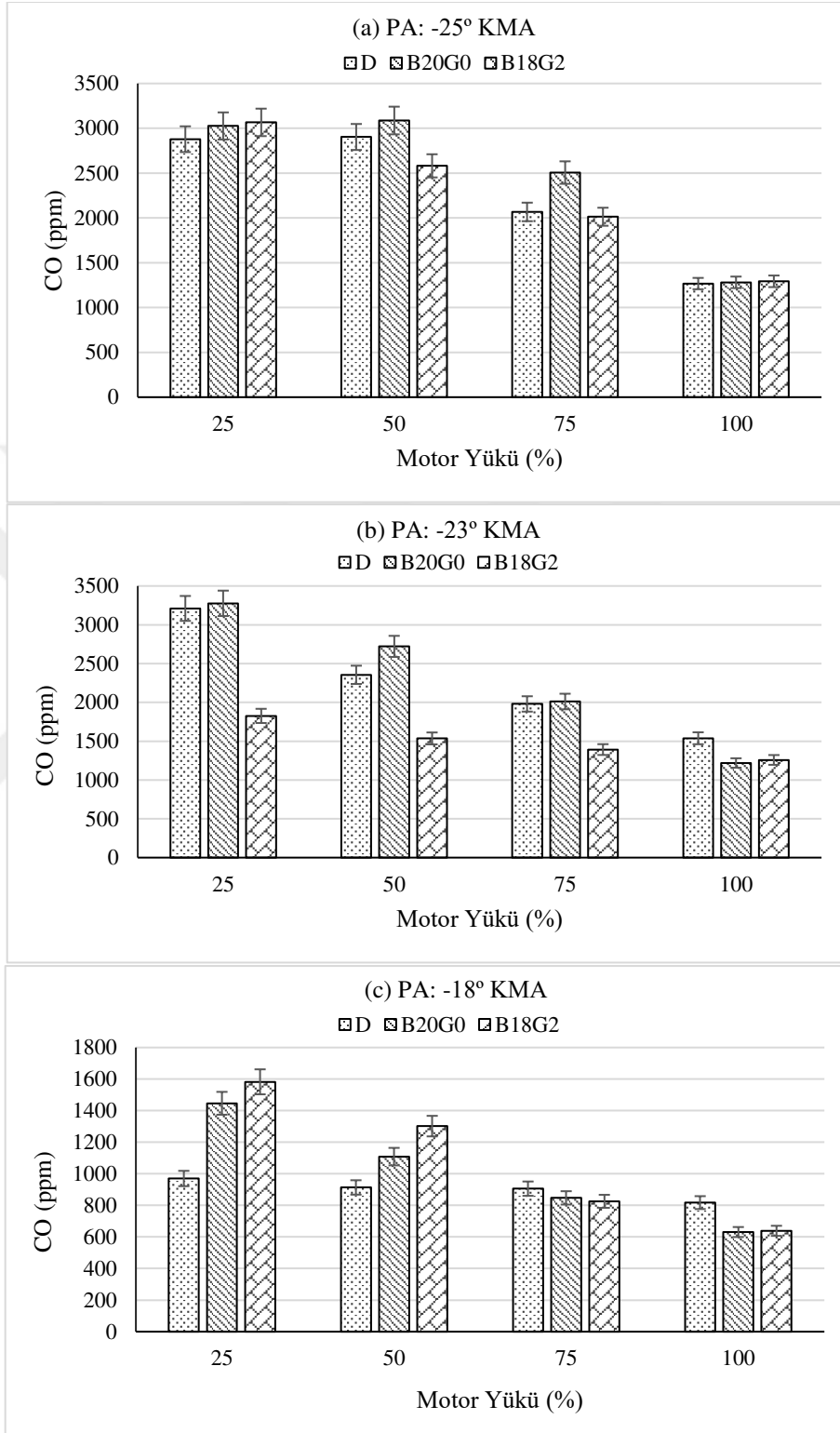
Şekil 5.36. Tam yükte test yakıtları için basınç artış oranının püskürtme avansına göre değişimi



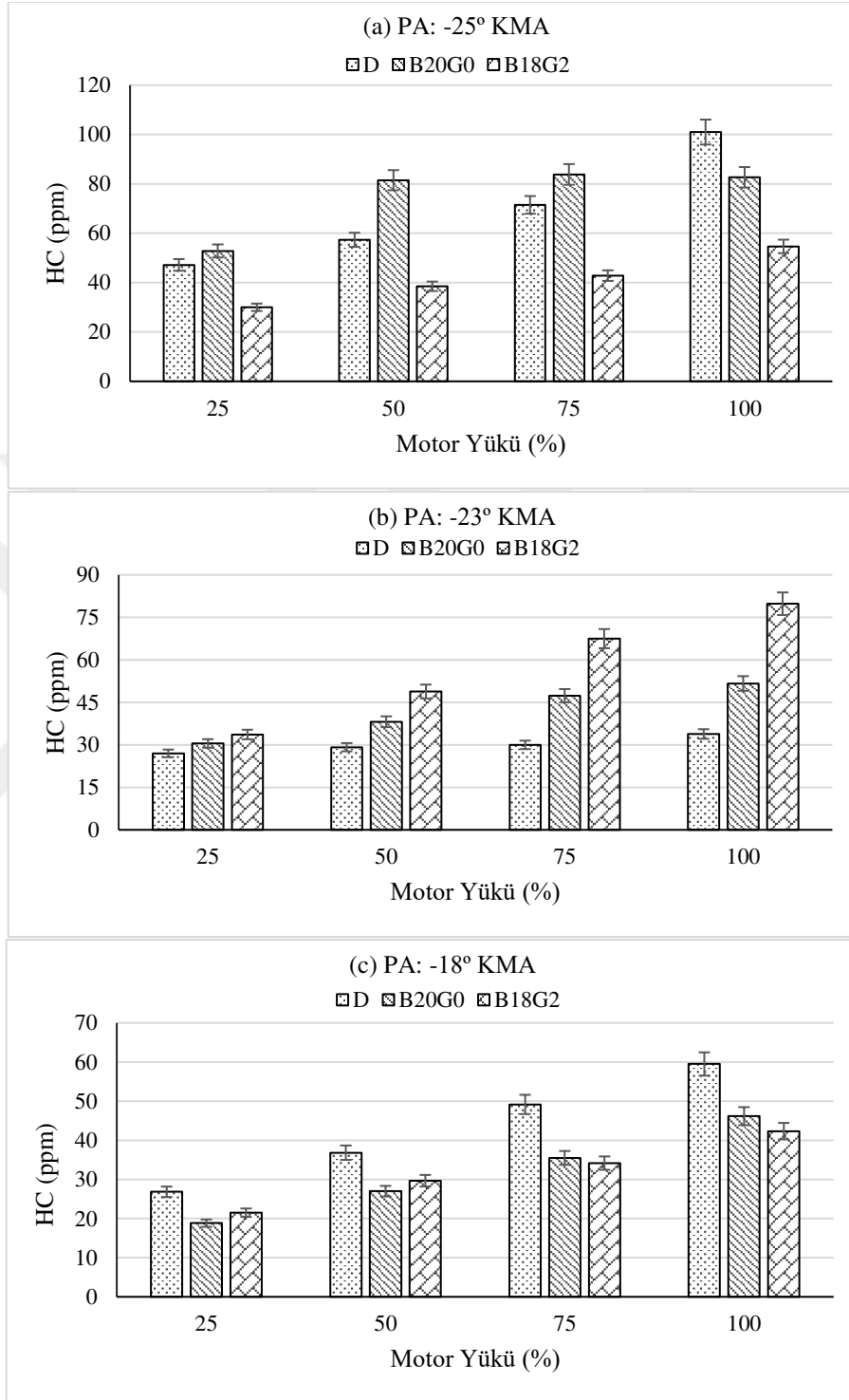
Şekil 5.37. Tam yükte test yakıtları için tutuşma gecikmesinin püskürtme avansına göre değişimi



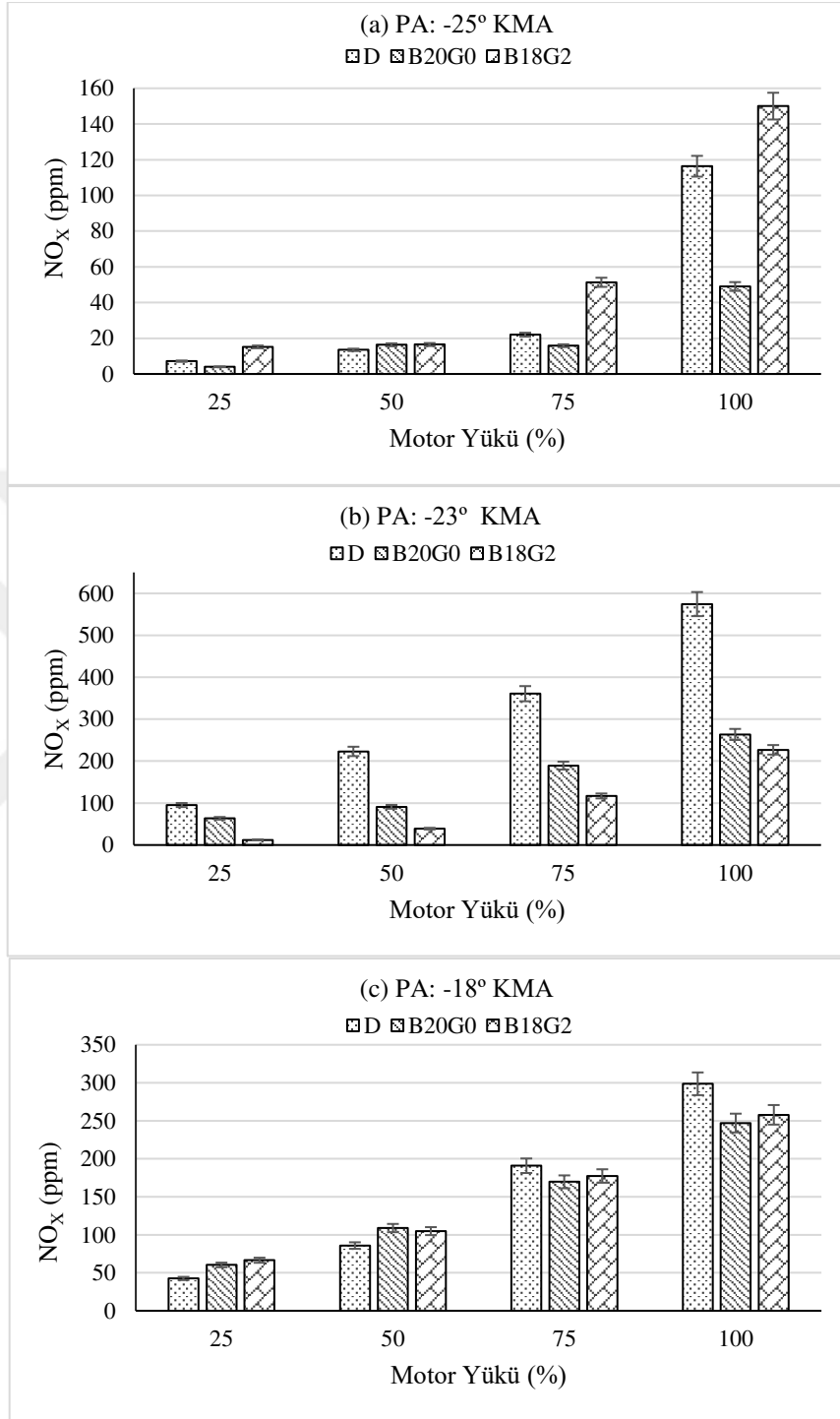
Şekil 5.38. Tam yükte test yakıtları için yanma süresinin püskürtme avansına göre değişimi



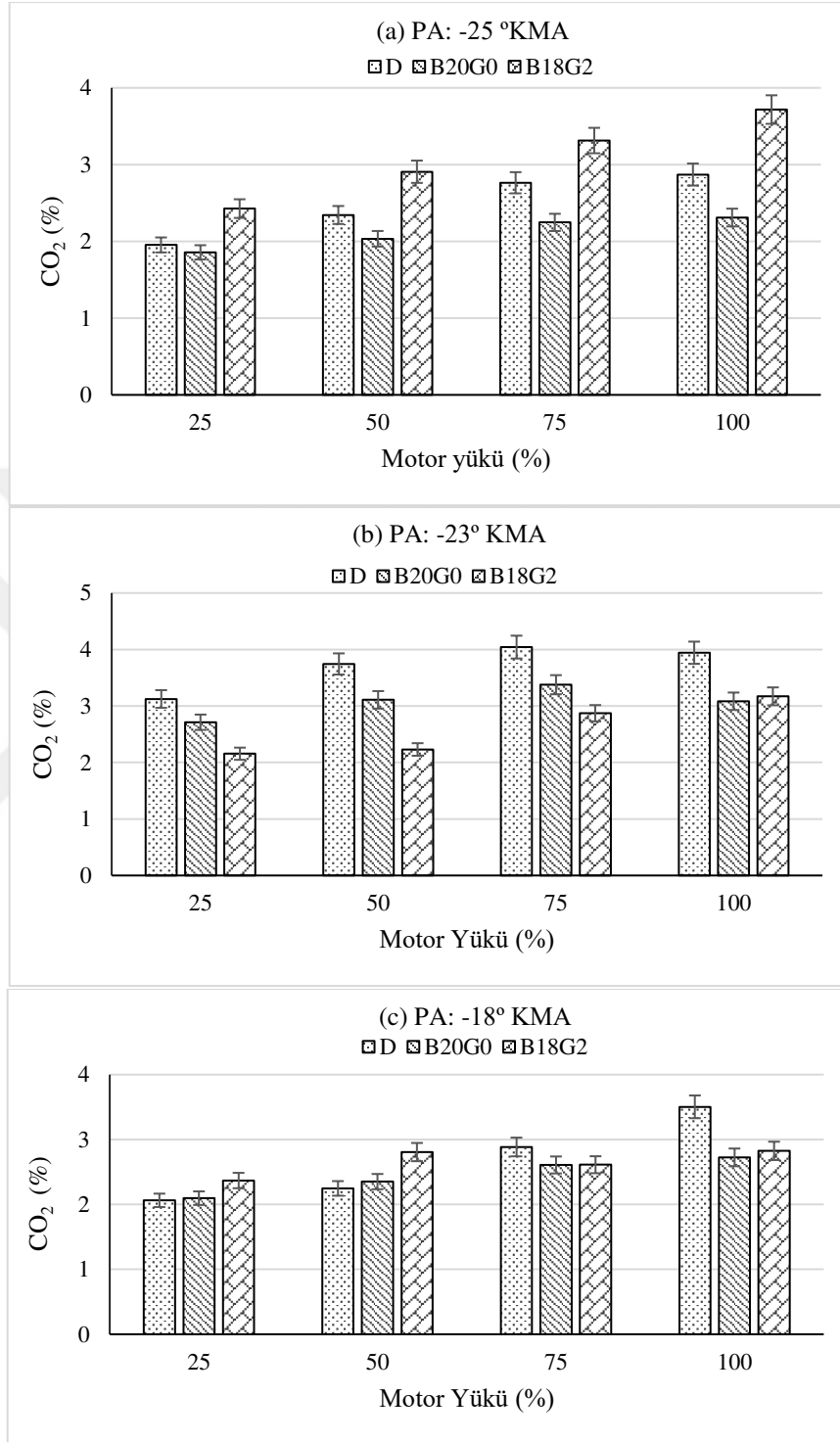
Şekil 5.39. Test yakıtları için CO emisyonunun püskürtme avansı ve motor yüküne göre değişimi



Şekil 5.40. Test yakıtları için HC emisyonunun püskürtme avansı ve motor yüküne göre değişimi



Şekil 5.41. Test yakıtları için NO_x emisyonunun püskürtme avansı ve motor yüküne göre değişimi



Şekil 5.42. Test yakıtları için CO₂ emisyonunun püskürtme avansı ve motor yüküne göre değişimi

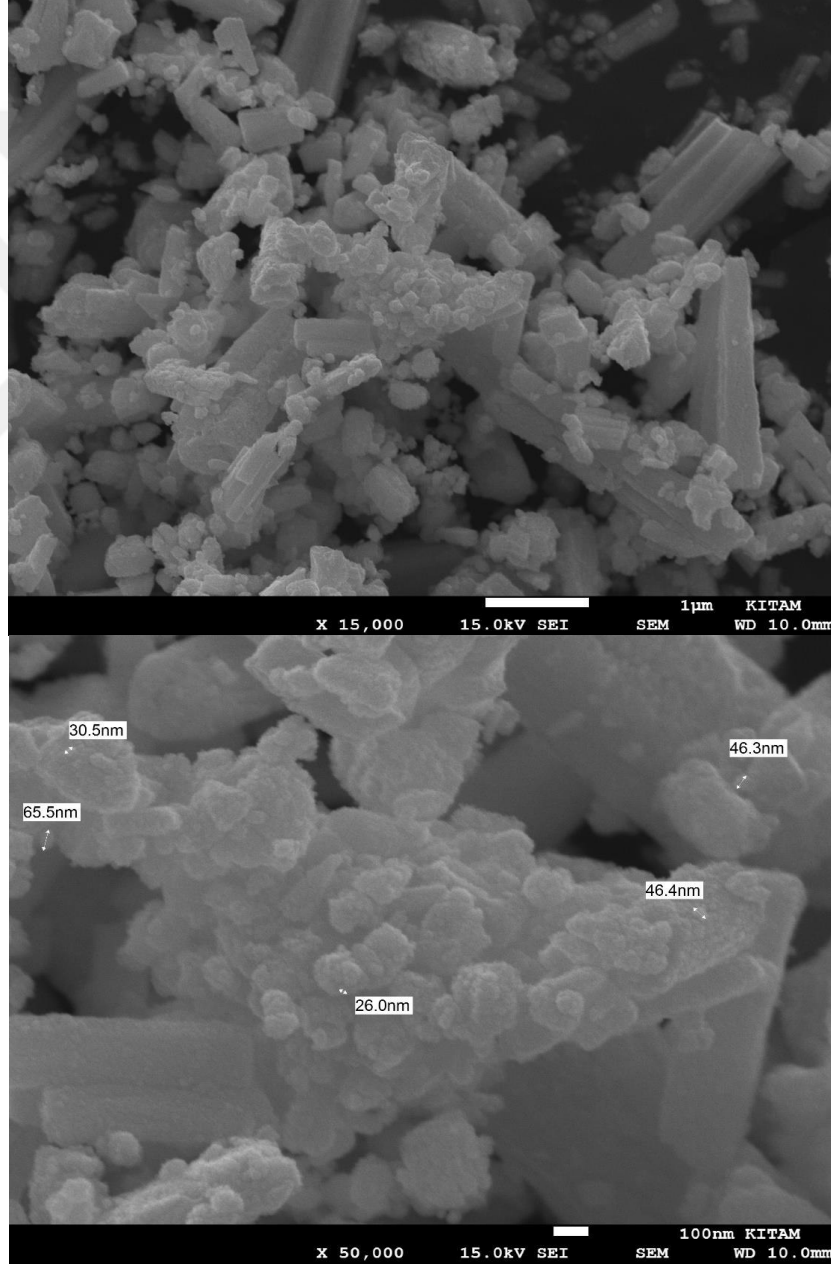
5.6. Kömür Nanoparçacıklarının Karakterizasyon Sonuçları

Kömür nanoparçacıklarının üretiminde öğütme süresinin parçacık boyutuna etkisini incelemek için öğütme işleminin 90, 180, 270 ve 360. dakikasında bilyeli öğütücü değirmenin haznesinde numuneler alınarak SEM (taramalı elektron mikroskobu) ile farklı büyütme oranlarında görüntüler çekilmiştir. Elde edilen SEM görüntüleri sırası ile Şekil 5.43, Şekil 5.44, Şekil 5.45 ve Şekil 5.46'da verilmiştir. Şekil 5.43'te x 15.000 büyütme oranında elde edilen SEM görüntüsüne bakıldığında öğütmenin 90. dakikasında kömür parçacıklarının farklı geometrik formlarda olduğu fakat parçacıkların çoğunlukla çubuksu (iğne) şekle sahip olduğu görülmektedir. Kömür parçacıklarının x 50.000 büyütme oranındaki SEM görüntüsüne bakıldığında bazı kömür parçacıklarının nano boyutta olduğu anlaşılmaktadır. Fakat kömür parçacıkları boyut açısından homojen bir dağılım sergilemediği için 90 dakika öğütme süresinin yetersiz olduğu değerlendirilmiştir. Şekil 5.44'te öğütme işleminin 180. dakikasında kömür parçacıklarının x 15.000 ve x 50.000 büyütme oranında elde edilen SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülere bakıldığında yine kömür parçacıklarının farklı geometrik form ve büyüklükte olduğu ve bazı kömür parçacıklarının nano boyutta olduğu görülebilir. Fakat 180 dakika öğütme işleminin sonunda, kömür parçacıklarında şekil ve boyut açısından 90 dakika öğütme süresine göre önemli bir değişimin oluşmadığı görülebilir. Ayrıca partikül boyutu çok küçük olmadığı için homojen ve tek tür parçacık dağılımı oluşmamıştır. Şekil 5.45'te öğütme işleminin 270. dakikasında kömür parçacıklarının x 15.000 ve x 50.000 büyütme oranında elde edilen SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde kömür parçacıklarının önceki öğütme süreleri sonunda görülen çubuksu formunun yok olduğu ve yassı forma dönüştüğü görülebilir. Fakat görüntülerden kömür parçacıklarının diğer öğütme sürelerine göre daha fazla topaklandığı da fak edilebilir. Bunun nedeni partikül boyutu küçüldükçe partiküller arasındaki kohezyon kuvvetinin artmasıdır (Chen vd, 2010). Bu öğütme süresince çubuksu formdaki kömür parçacıkları kırılarak yassı formda daha küçük boyutlu kömür parçacıklarına dönüşmüştür. Öğütme işleminin 270. dakikasında yaklaşık küresel formdaki kömür parçacıkları arasından rastgele seçilerek çapı ölçülen kömür parçacıklarının boyutu, önceki öğütme sürelerinde elde edilen parçacık boyutlarından daha küçük olduğu belirlenmiştir. Şekil 5.46'da öğütme işleminin 360. dakikasında kömür parçacıklarının x 15.000 ve x 50.000 büyütme oranında elde edilen SEM görüntüleri

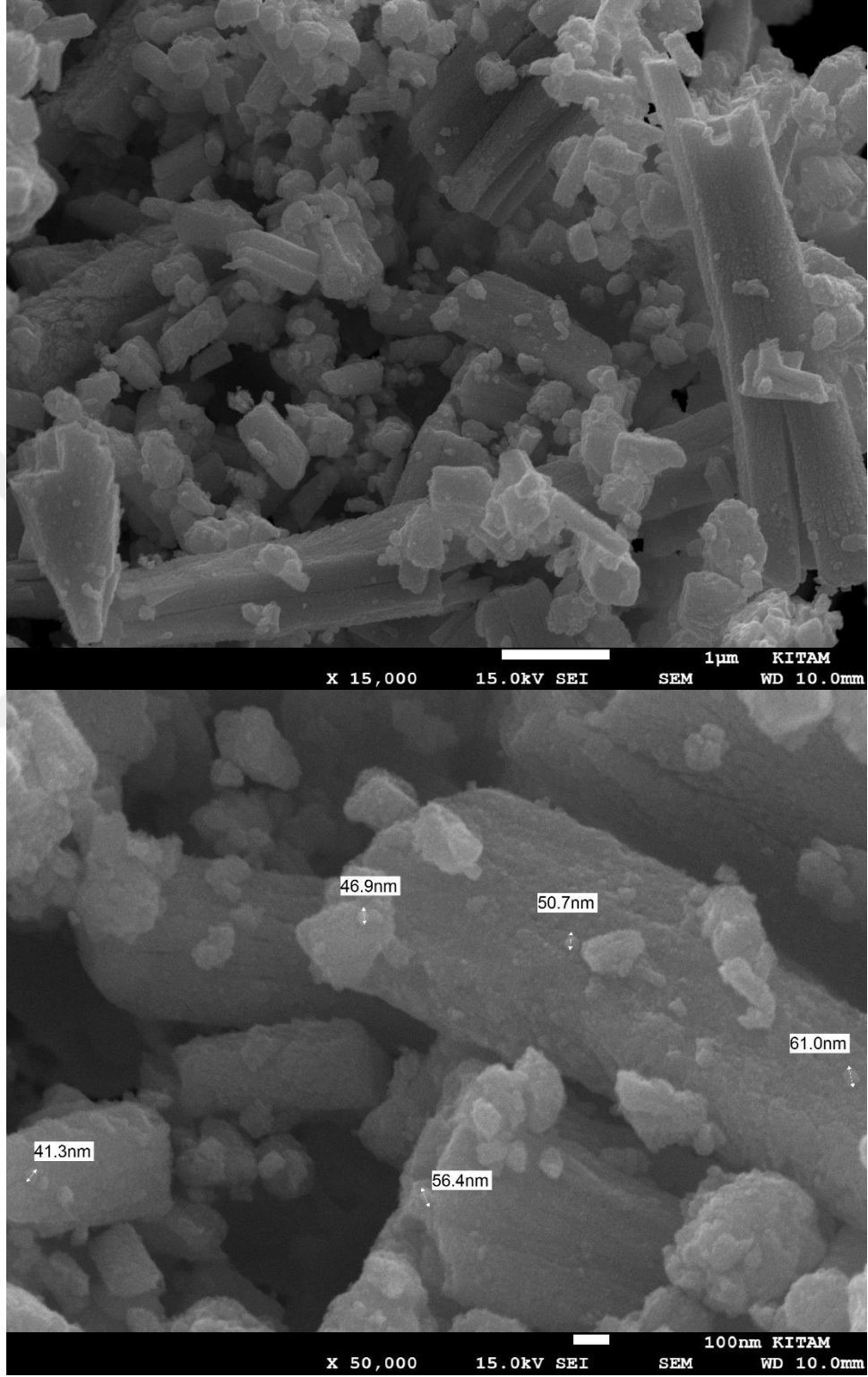
verilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde kömür parçacıklarının neredeyse tamamının yaklaşık küresel forma dönüşerek daha homojen dağılım sergilediği ve parçacık boyutunun da daha fazla küçüldüğü tespit edilmiştir. Ayrıca x 50.000 büyütme oranındaki görüntüden kömür parçacıklarının nano boyuta olduğu net olarak görülebilir. Bu görüntülerden 360 dakika öğütme süresinin kömür nanoparçacıklarının üretilmesi için yeterli olduğu anlaşılmıştır. 360 dakika öğütme işleminin sonunda elde edilen SEM görüntüsündeki kömür parçacıklarının tane boyutu ve formu, ticari olarak satılan TiO₂ nanoparçacıklarının x 50.000 büyütme oranında elde edilen ve Şekil 5.47’de verilen SEM görüntüsündeki tane boyutu ve formu ile oldukça benzerdir. Dolayısı ile SEM görüntülerinden kömür nanoparçacıklarının başarılı bir şekilde sentezlendiği söylenebilir. Fakat SEM analizinden parçacıkların tanecik boyutu dağılımı kolaylıkla belirlenemez. Her ne kadar SEM görüntülerinde parçacık boyutunun nano boyutta olduğu anlaşılrsa da parçacık çapı dağılımının belirlenmesi de önemlidir. Bu amaçla öğütme süresinin 90, 270 ve 360. dakikasında kömür parçacıklarının partikül boyutu ölçümü ve hacimsel dağılımı belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.48’de verilmiştir.

Şekil 5.48’de kömür parçacıklarının farklı öğütme süreleri sonundaki partikül boyutu dağılımına bakıldığında, tüm öğütme süreleri sonunda nano boyutlarda kömür parçacıklarının oluştuğu görülebilir. Tüm öğütme süreleri sonunda yüzde hacimsel dağılımın 10-100 nm partikül boyutu aralığında pik yaptığı ve öğütme süresi arttıkça bu aralıktaki hacimsel dağılımın yüzdesi artarken, partikül boyutunun daha da küçüldüğü görülmektedir. 1 μm partikül boyutu bölgesinde görülen ikinci pikin partiküllerin toplanmasından (agregasyon) kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak bu bölgedeki yüzde hacimsel oranın öğütme süresi arttıkça azaldığı görülebilir. Agregasyon halindeki partiküller birbiriyle zayıf etkileşimlerle bağlı olduğundan mekanik veya ultrasonik gibi dış etkilerle dağıtılarak başlangıç formuna döndürülebilirler (Khan vd, 2020). Dolayısı ile toplanan kömür parçacıkları nanoyakıt hazırlama aşamasında uygulanan ultrasonik karıştırma yöntemi ile dağıtılabilmektedir. En küçük partikül boyutu ve 10-100 nm partikül boyutu aralığında en yüksek hacimsel dağılım 360 dakika öğütme süresinde elde edilmiştir. Bu öğütme süresinin sonunda kömür nanoparçacıkları 10-88 nm partikül boyutu aralığında değişik boyutlarda olduğu belirlenmiştir. Bu aralıkta en yüksek hacimsel dağılım %10,10 oranında partikül çapı 16,7 nm olan kömür parçacıkları için

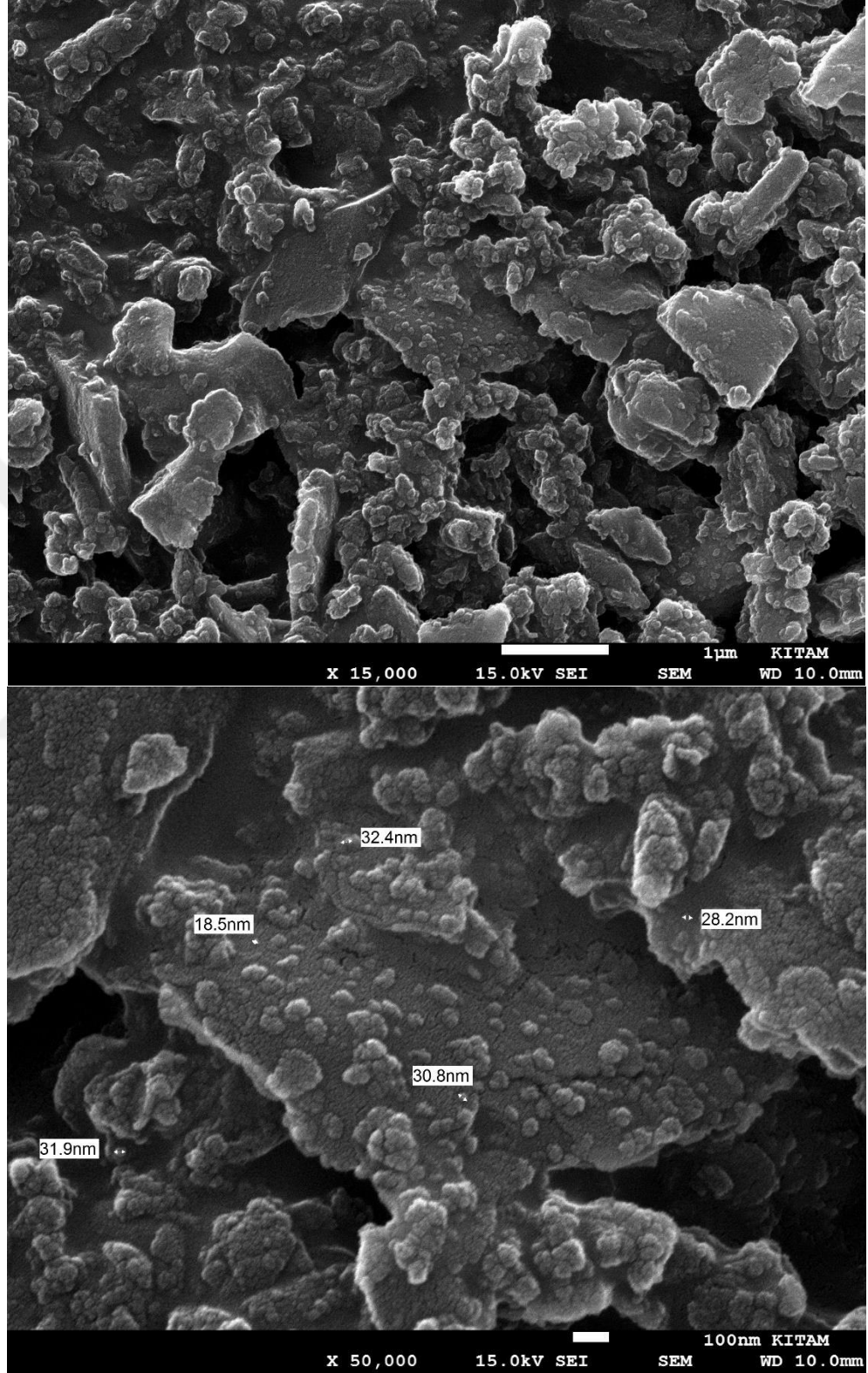
ölçülmüştür. Ayrıca kömür nanoparçacıklarının hacimsel oranda %89'nun partikül boyutu 50 nm'nin altında olduğu belirlenmiştir. Partikül boyutu dağılımından kömür nanoparçacıklarının üretiminin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği anlaşılmıştır. Üretilen kömür parçacıklarının çapı yakıt enjektör memesi delikleri çapından (0,24 mm) ve yakıt filtresi gözenek çapından (0,015 mm) daha küçük olduğu için yakıt hattı ve enjektör memesi boyunca herhangi bir tıkanmaya neden olmayacağı değerlendirilmiştir.



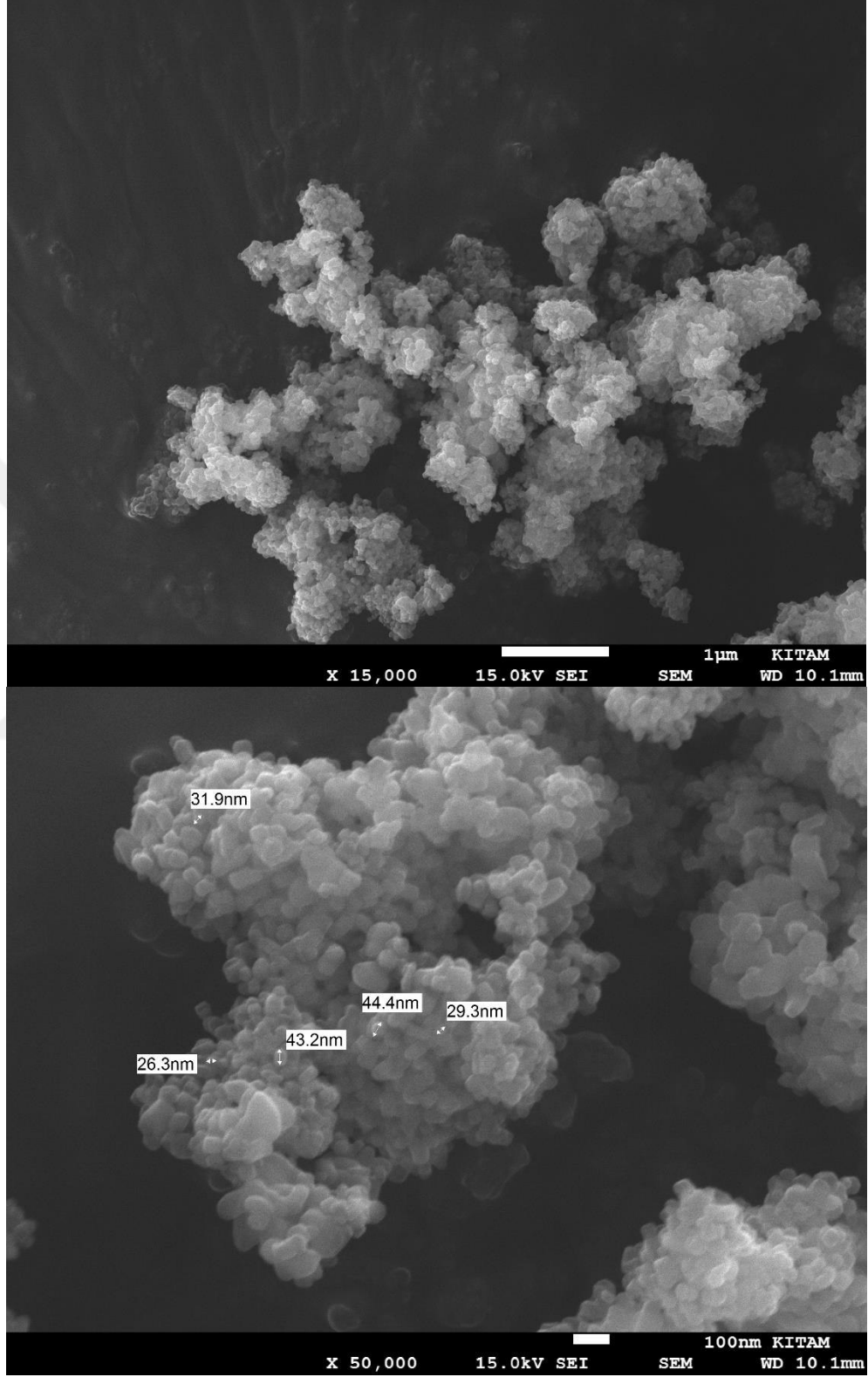
Şekil 5.43. 90 dakika öğütme süresinin sonunda kömür nanoparçacıklarının x 15.000 ve x 50.000 büyütme oranında elde edilen SEM görüntüsü



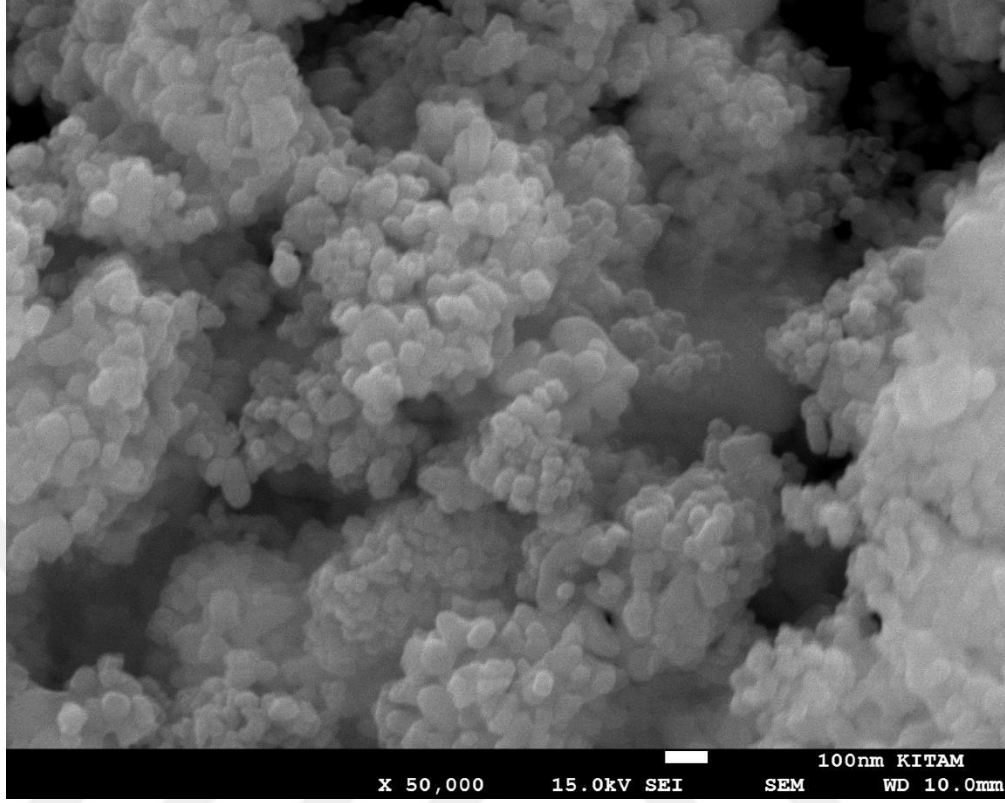
Şekil 5.44. 180 dakika öğütme süresinin sonunda kömür nanoparçacıklarının x 15.000 ve x 50.000 büyütme oranında elde edilen SEM görüntüsü



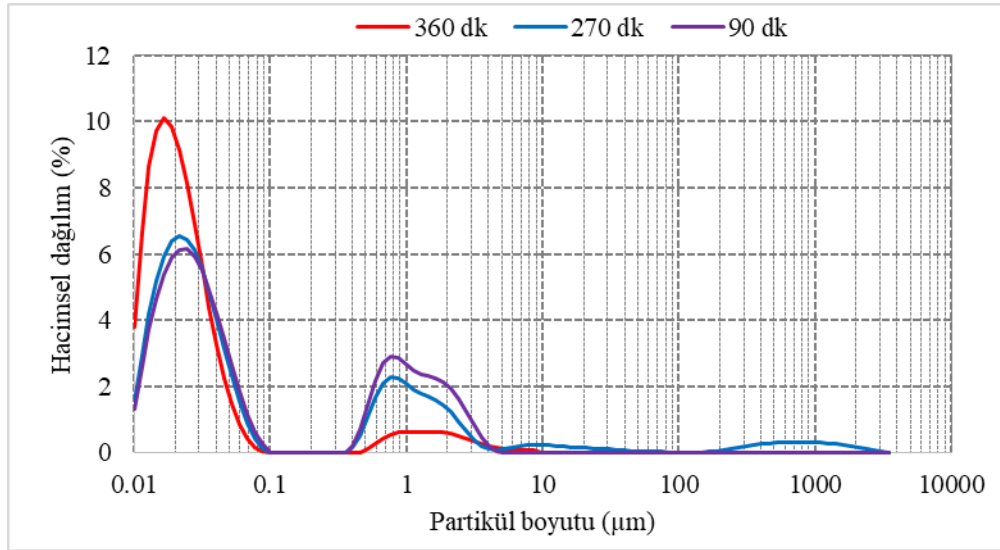
Şekil 5.45. 270 dakika öğütme süresinin sonunda kömür nanoparçacıklarının x 15.000 ve x 50.000 büyütme oranında elde edilen SEM görüntüsü



Şekil 5.46. 360 dakika öğütme süresinin sonunda kömür nanoparçacıklarının x 15.000 ve x 50.000 büyütme oranında elde edilen SEM görüntüsü



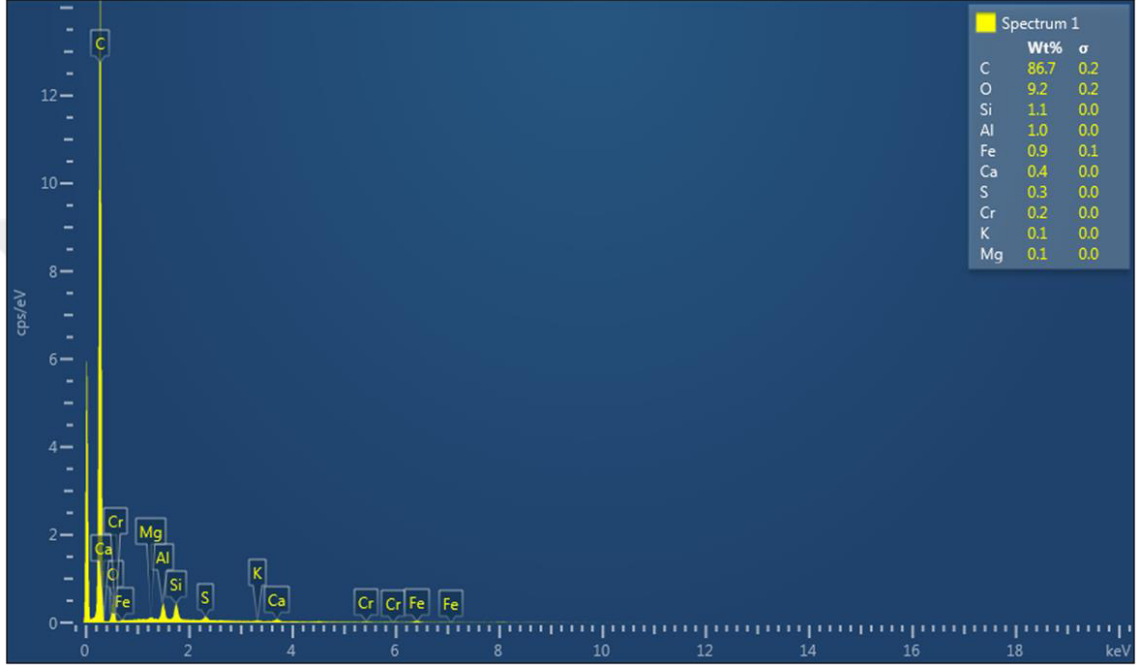
Şekil 5.47. Ticari olarak satılan TiO₂ nanoparçacıklarının x 50.000 büyütme oranında elde edilen SEM görüntüsü



Şekil 5.48. Farklı öğütme süreleri sonunda kömür parçacıklarının partikül boyutu dağılımı

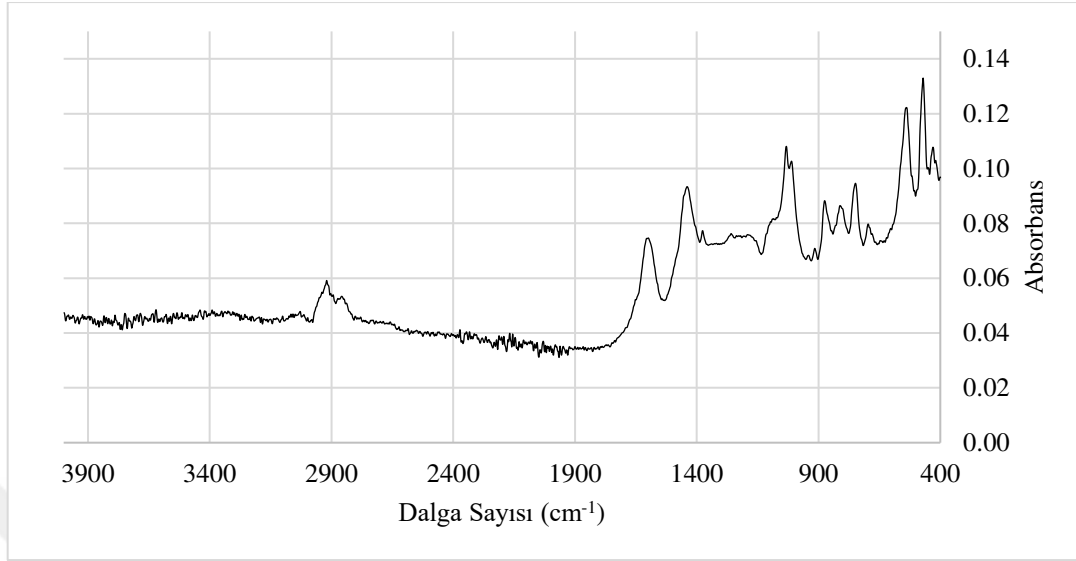
Kömür nanoparçacıklarının kantitatif olarak kimyasal bileşimi (elementel bileşimi ve elementlerin kütle oranları) EDX analizi ile belirlenmiştir. Kömür nanoparçacıklarına ait EDX spektrumu Şekil 5.49’da verilmiştir. Kömür nanoparçacık

içerisindeki elementlerin yüzdeleri, elementlerin piklerinin altındaki alanla orantılıdır. Spektrumdan görüldüğü gibi kömür nanoparçacıkları kütleli olarak %86,7 karbon, %9,2 oksijen, %1,1 silisyum, %1 alüminyum, %0,9 demir ve eser oranda kükürt, krom, potasyum ve magnezyum içermektedir.



Şekil 5.49. Kömür nanoparçacıklarına ait EDX spektrumu

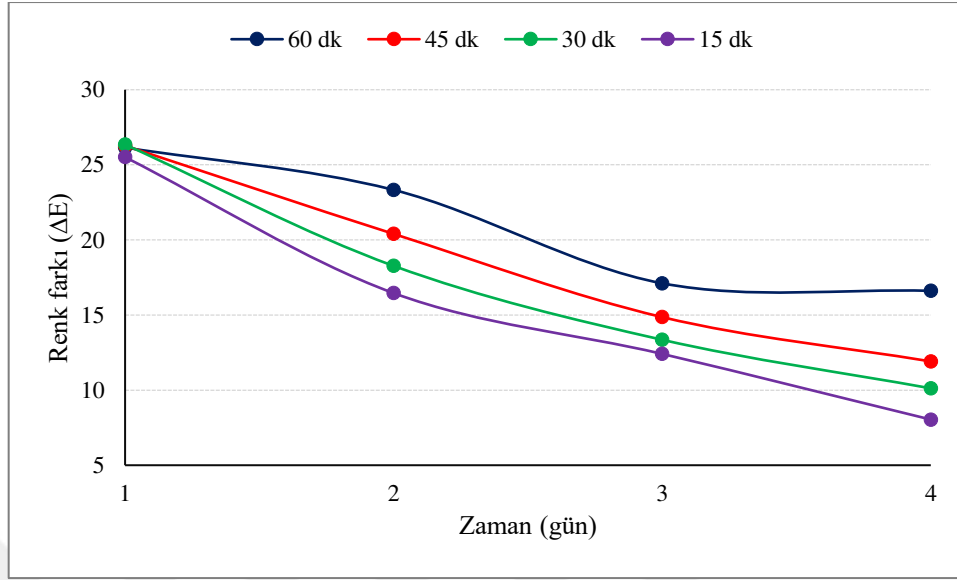
Sentezlenen kömür nanoparçacıklarının yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplar FTIR analizi ile belirlenmiştir. Şekil 5.50’de kömür nanoparçacıklarının FTIR spektrumu verilmiştir. 2920 cm^{-1} ve 2858 cm^{-1} dalga sayısında görülen piklerin alifatik CH_x (CH , CH_2) grupların gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. 1599 cm^{-1} dalga sayısındaki pik ise aromatik hidrokarbonların $\text{C}=\text{C}$ gerilimi nedeni ile oluşmuştur. 1439 cm^{-1} dalga sayısındaki pik CH_x yapılarının eğilme gerilimini göstermektedir (Wang vd, 2017). 1032 cm^{-1} dalga sayısında görülen pik Si-O-Si (kül) gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır (Van Krevelen, 1993). 1000 cm^{-1} dalga sayısının altında görülen pikler ise Si-O ve Al-O yapılarına aittir. Elde edilen sonuçlar Sönmez ve Giray (2007) ve Gülen vd (2012) çalışmalarındaki sonuçlarla uyumludur.



Şekil 5.50.Kömür nanoparçacıklarının FTIR spektrumu

5.7. Nanoyakıtların Kararlılık Testi Sonuçları

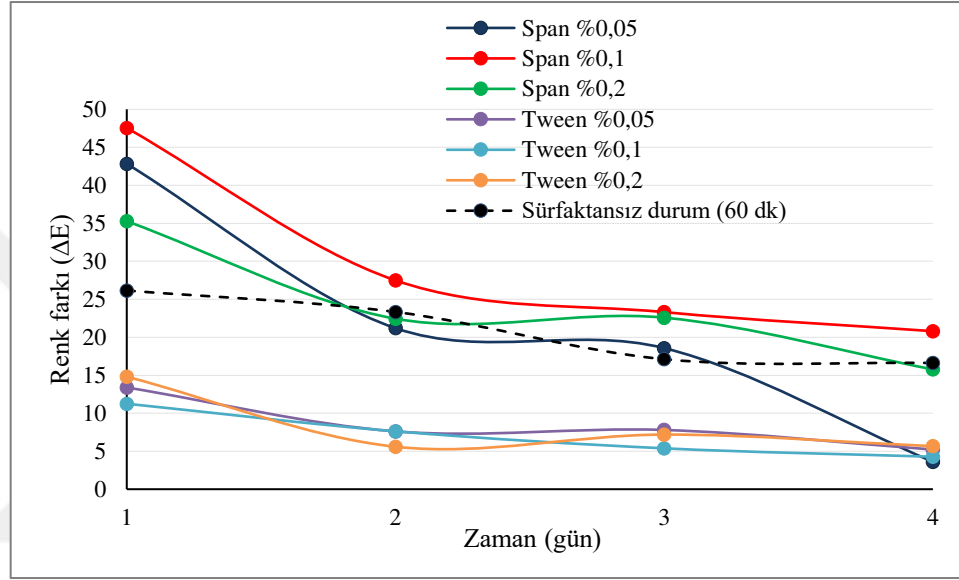
Nanoyakıtların kararlılık testlerinde ultrasonik karıştırma süresi, sürfaktan tipi ve miktarının etkisi incelenmiştir. Şekil 5.51’de ultrasonik karıştırma süresinin nanoyakıt kararlılığına etkisi gösterilmiştir. Renk farkının yüksek olması kömür nanoparçacıklarının daha yavaş çökeldiğini dolayısı ile yakıt kararlılığının iyi olduğunu belirtmektedir. Renk farkının düşük olması ise kömür nanoparçacıklarının daha hızlı çökeldiğini ve bu nedenle nanoyakıt kararlılığının kötü olduğu anlamına gelmektedir. Nanoyakıtlar hazırlandıktan sonra (1. gün) yapılan renk ölçümlerinde tüm yakıtların renk farkının (referans B20 yakıtına göre renk farkı) birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. Yani birinci gün yakıt kararlılığı açısından kayda değer bir değişimin olmadığı görülmüştür. Ancak diğer günlerde yapılan renk ölçümlerinde yakıt kararlılığının zamanla kötüleştiği ve en iyi yakıt kararlılığının 60 dakika ultrasonik karıştırma süresinde sağlandığı belirlenmiştir.



Şekil 5.51. Ultrasonik karıştırma süresinin nanoyakıt karalılığına etkisi

Sümfaktan türü ve miktarının nanoyakıt karalılığına etkisi Şekil 5.52’de verilmiştir. Bu testlerde ultrasonik karıştırma süresi 60 dakika olarak uygulanmıştır. Şekilde görüldüğü gibi Span 80, Tween 80’e göre çok daha iyi yakıt karalılığı sağlamıştır. Hatta Span 80 ilk gün yakıt karalılığını sümfaktan madde içermeyen yakıtlara göre daha fazla artırırken, Tween 80 yakıt karalılığını sümfaktansız duruma göre daha da kötüleştirmiştir. Bu durum sümfakant maddelerin hidrofilitik-lipofilitik denge değeri (HLB) ile açıklanabilir. Sorbitan esterleri olan spanlar lipofilitikler (yağlarda, lipitlerde ve hekzan, tolüen, dietiler gibi polar olmayan çözücülerde çözünebilir) ve 1,8-8,6 gibi düşük HLB değerine sahiptirler. Tweenler ise hidrofilitikler (tween molekülleri hidrojen bağları kurarak suya bağlanabilir) ve 9,6-17,6 gibi yüksek HLB değerine sahiptirler. Bu çalışmada kullanılan Span 80 (*sorbitan mono-oleat*) ve Tween 80’in (*polioksietilen sorbitan mono-oleat*) HLB değeri sırası ile 4,3 ve 15,0’dır. Dolayısı ile Span 80 ile daha iyi yakıt karalılığının sağlanmasının nedeni Span 80’in yakıt içindeki çözünürlüğünün Tween 80’e göre daha yüksek olmasıdır. Tween 80 yakıt içindeki çözünürlüğü çok düşük olduğu için kömür nanoparçacıklarının toplanarak çökmesine yol açmış ve bu nedenle Tween 80, hem Span 80’e göre ham de sümfaktansız duruma göre yakıt karalılığını kötüleştirmiştir. Şekil 5.52’ye bakıldığında 0,1% Span 80 oranı diğer oranlara göre daha iyi yakıt karalılığı sağladığı görülmektedir.

Yapılan bu kararlılık testlerinden en iyi nanoyakıt kararlılığı sağlayan ultrasonik karıştırma süresinin 60 dakika, en iyi sürfaktan madde türünün Span 80 ve sürfaktan miktarının kütlece %0,1 olduğu belirlenmiştir. Span 80 sürfaktan maddenin %0,1 kütleli oranı ile yakıt kararlılığı zamanla azalmış ancak dördüncü günde bile sağlanan nanoyakıt kararlılığı, sürfaktansız duruma göre daha iyi olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.52. Sürfaktan türü ve miktarının nanoyakıt kararlılığına etkisi

5.8. Kömür Nanoparçacıkları İçeren Test Yakıtlarının Analiz Sonuçları

Kömür nanoparçacıkları D ve B20 yakıtına 100 ppm, 200 ppm ve 300 ppm oranında eklenerek hazırlanan test yakıtlarının bazı önemli yakıt özellikleri uluslararası test metotlarına göre ölçülmüştür. Ölçülen yakıt özellikleri sırası ile Tablo 5.2 ve Tablo 5.3'te verilmiştir. Bu tablolardan görüldüğü gibi kömür nanoparçacıklarının yakıtlara ilave edilmesi ile yakıtın viskozite, kükürt içeriği ve parlama noktası sıcaklığı artmıştır. Yakıtın kinematik viskozitesindeki artış yakıtta eklenen kömür nanoparçacık konsantrasyonuna bağlı olduğu görülmüştür. D ve B20 yakıtına 300 ppm konsantrasyonunda kömür nanoparçacıklarının ilave edilmesi sonucunda yakıtların kinematik viskozitesi sırası ile %10,0 ve %8,2 oranında artmıştır. Literatürde nanoparçacıkların yakıtın viskozitesini artırdığını belirten çok sayıda çalışma bulunmaktadır (Khan vd, 2020; Vellaiyan, 2020; Vellaiyan ve Partheeban, 2020). Kömür nanoparçacıkları enerji içeriğine sahip yanabilen madde olduğu için yakıtın üst ısıl değerini yükseltmesi beklenir. Fakat kömür

nanoparçacık konsantrasyonunun düşük olması ve cihazın ölçüm hassasiyeti nedeni ile ısı değerindeki artış net olarak belirlenememiştir. Diğer bir ifade ile üst ısı değerindeki artış kömür nanoparçacık konsantrasyonu ile orantılı olarak değişmemiştir. Kömür nanoparçacık ilavesi ile yakıtın parlama noktası sıcaklığı 3-4 °C artmıştır. Kömür nanoparçacıkları yakıt yoğunluğuna etkisi çok sınırlı olduğu görülmüş ancak destilasyon sıcaklıklarında değişime neden olduğu ve bu nedenle yakıtın setan indisinin azaldığı belirlenmiştir. Kömür nanoparçacıkları dizel yakıtının soğukta filtre tıkanma noktası sıcaklığına bir etkisinin olmadığı görülmüş ancak B20 yakıtının soğukta filtre tıkanma noktası sıcaklığını azda olsa düşürmüştür. Kömür nanoparçacıklarının kükürt içeriği nedeni ile yakıtların kükürt içeriği kömür nanoparçacıklarının ilavesi ile artmıştır. D ve B20 yakıtına 300 ppm konsantrasyonunda kömür nanoparçacıklarının ilave edilmesi sonucunda yakıtların kükürt içeriği sırası ile %14,5 ve %11,8 oranında artmıştır. Kömür nanoparçacıkları dizel yakıtının ilk kaynama noktası sıcaklığını artırdığı, T10 ve son kaynama noktası sıcaklıklarını düşürdüğü ve diğer destilasyon sıcaklıklarında önemli bir değişikliğe neden olmadığı belirlenmiştir. Destilasyon testlerinde dizel yakıtı ve kömür nanoparçacık içeren nanoyakıtlar için toplam kalıntı miktarı 1,4 ml olarak belirlenmiştir. Buradan kömür nanoparçacıkları içeren nanoyakıtların enjektör ucu, piston tablası ve yanma odası gibi yüzeylerde dizel yakıtından daha fazla kurum birikintisine neden olmayacağı öngörülebilir. Ayrıca TÜPRAŞ motorin ürün spesifikasyonunda dizel yakıtının kül içeriği maksimum kütlece %0,01 ile sınırlandırılmıştır (TÜPRAŞ, 2018). Diğer bir ifade ile 1 kg yakıt için müsaade edilebilir kül içeriği maksimum 100 mg'dır. Bu tez çalışmasında kullanılan ve kül içeriği kütlece %9 olan kömür nanoparçacıkları en fazla 300 ppm (1 kg yakıt için 300 mg) oranında dizel yakıtına eklenmiştir. Bu durumda yakıtın toplam kül içeriği (27 mg) sınır değerinin çok altında kalmaktadır.

Literatürde nanoparçacıkların motor performans ve emisyonlarını iyileştirmesinin nedenlerinden biri olarak nanoparçacıkların yakıtının ısı iletim katsayısını artırması olduğu belirtilmiştir (Khond ve Kriplani, 2016). Nanoparçacıkların yüksek ısı iletim katsayısına sahip olmaları yakıtın buharlaşma hızını artırarak daha homojen hava-yakıt karışımı oluşumu sağlar. Hazırlanan nanoyakıtlarda bu etkiyi gözlemlemek için kömür nanoparçacıkları içeren nanoyakıtların 20 °C'deki ısı iletim katsayısı KD2 Pro termal analiz cihazı (*Decaton Devices, ABD*) ile ölçülmüş ve sonuçlar Tablo 5.2'de verilmiştir.

Bu tabloda görüldüğü gibi dizel yakıtına kömür nanoparçacıklarının 200 ppm ve 300 ppm oranında eklenmesi halinde yakıtın ısı iletim katsayısı artmıştır. Kömür nanoparçacıklarının yüzey alanının büyük olması ve büyük oranda karbon içerdiği için yakıtın ısı iletim katsayısı yükselmiştir. Beklendiği gibi ısı iletim katsayısındaki en büyük artış 300 ppm kömür nanoparçacık konsantrasyonunda elde edilmiştir. Bu konsantrasyon oranında yakıtın ısı iletim katsayısı saf dizel yakıtına göre %9,92 oranında artmıştır. 200 ppm kömür nanoparçacık konsantrasyonunda ise ısı iletim katsayısındaki artış %3,31 olarak belirlenmiştir. Dizel yakıtına 100 ppm oranında kömür nanoparçacık eklenmesinin ısı iletim katsayısı üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Bunun nedeni yakıtta eklenen kömür nanoparçacık miktarının düşük olmasıdır. Literatürde nanoparçacıkların yakıtın ısı iletim katsayısını ve dolayısı ile ısı transfer kapasitesini artırdığına dair sonuçlar bulunmaktadır (Ettefaghi vd, 2021). Belirlenen yakıt özellikleri açısından kömür nanoparçacık içeren yakıtların, TÜPRAŞ dizel ürün spesifikasyonuna uyduğu belirlenmiştir.

Tablo 5.2. Dizel ve kömür nanoparçacıkları içeren yakıtların belirlenen yakıt özellikleri

| Özellikler | Test Metodu | Birim | D | DK100 | DK200 | DK300 |
|--------------------------------|-----------------------|--------------------|-------|-------|-------|-------|
| Yoğunluk@15°C | TS EN ISO 12185 | kg/m ³ | 835,0 | 834,8 | 834,9 | 835,1 |
| Kinematik Viskozite@40°C | DIN 53015 | mm ² /s | 2,79 | 2,97 | 3,02 | 3,07 |
| Parlama Noktası | TS EN ISO 2719 | °C | 61 | 63 | 63 | 64 |
| Üst Isıl Değer | ASTM D 240 | kJ/kg | 45670 | 45696 | 45680 | 45706 |
| Soğukta Filtre Tıkanma Noktası | TS EN ISO 116 | °C | -5 | -5 | -5 | -5 |
| Kükürt içeriği | TS EN ISO 20846 | mg/kg | 6,9 | 7,2 | 7,5 | 7,9 |
| Setan İndisi | TS EN ISO 4264 | - | 55,6 | 54,9 | 54,8 | 54,7 |
| Isı iletim katsayısı | ASTMD2717-95 | W/mK | 0,121 | 0,121 | 0,125 | 0,133 |
| Destilasyon Sıcaklıkları | TS EN ISO 3405 | °C | | | | |
| | İlk Kaynama Sıcaklığı | | 161,1 | 164,0 | 163,7 | 164,2 |
| | 10 hac.% | | 212,6 | 208,9 | 208,5 | 209,2 |
| | 50 hac.% | | 280,4 | 279,8 | 279,7 | 279,2 |
| | 90 hac.% | | 339,9 | 340,1 | 339,9 | 339,5 |
| | 95 hac.% | | 353,9 | 353,7 | 353,7 | 353,4 |
| | Son Kaynama Sıcaklığı | | 364,9 | 363,8 | 363,0 | 363,0 |

Kömür nanoparçacıkları B20 yakıtının ilk kaynama noktası sıcaklığını artırdığı, T10 ve son kaynama noktası sıcaklıklarını düşürdüğü ve diğer destilasyon sıcaklıklarında önemli bir değişikliğe neden olmadığı görülmüştür. B20 yakıtına 300 ppm oranında kömür nanoparçacık eklenmesi durumunda yakıtın ısı iletim katsayısındaki artış oranı %4,65 olarak belirlenmiştir. Bu artış oranı dizel yakıtında görülen artış oranından daha düşüktür. Bunun nedeni biyodizelin ısı iletim katsayısının dizel yakıtına göre daha yüksek olmasıdır.

Tablo 5.3. B20 ve kömür nanoparçacıkları içeren yakıtların belirlenen yakıt özellikleri

| Özellikler | Test Metodu | Birim | B20 | B20K100 | B20K200 | B20K300 |
|--------------------------------|-----------------------|--------------------|-------|---------|---------|---------|
| Yoğunluk@15°C | TS EN ISO 12185 | kg/m ³ | 844,5 | 844,2 | 844,2 | 844,4 |
| Kinematik Viskozite@40°C | DIN 53015 | mm ² /s | 3,31 | 3,41 | 3,56 | 3,58 |
| Parlama Noktası | TS EN ISO 2719 | °C | 66 | 67 | 68 | 69 |
| Üst Isıl Değer | ASTM D 240 | kJ/kg | 44365 | 44361 | 44383 | 44376 |
| Soğukta Filtre Tıkanma Noktası | TS EN ISO 116 | °C | -5 | -6 | -6 | -6 |
| Kükürt içeriği | TS EN ISO 20846 | mg/kg | 6,8 | 7,1 | 7,4 | 7,6 |
| Setan İndisi | TS EN ISO 4264 | - | 54,4 | 54,2 | 54,1 | 54,1 |
| Isı iletim katsayısı | ASTMD2717-95 | W/mK | 0,129 | - | - | 0,135 |
| Destilasyon Sıcaklıkları | TS EN ISO 3405 | °C | | | | |
| | İlk Kaynama Sıcaklığı | | 164,9 | 166,1 | 165,8 | 167,9 |
| | 10 hac.% | | 221,8 | 218,4 | 215,7 | 219,0 |
| | 50 hac.% | | 299,4 | 298,8 | 297,5 | 298,8 |
| | 90 hac.% | | 341,9 | 341,6 | 341,5 | 341,5 |
| | 95 hac.% | | 351,3 | 351,2 | 350,7 | 351,6 |
| | Son Kaynama Sıcaklığı | | 359,5 | 357,6 | 355,6 | 358,0 |

5.9. Bor Oksit Nanoparçacıkları İçeren Yakıtların Belirlenen Yakıt Özellikleri

Bor oksit nanoparçacıkları B20 yakıtına 50 ppm, 100 ppm ve 200 ppm oranında eklenmiştir. B20 yakıtının ve bor oksit nanoparçacıkları içeren yakıtların belirlenen yakıt özellikleri Tablo 5.4'te verilmiştir. Bor oksit nanoparçacıklarının yakıtların yoğunluk ve kükürt içeriğine etkisinin çok az olduğu belirlenmiştir. B20 yakıtına 50 ppm oranında bor oksit nanoparçacıklarının eklenmesi durumunda yakıtın parlama noktası sıcaklığı 2 °C artmıştır. Nanoparçacık oranının daha fazla artırılması parlama noktası sıcaklığını etkilememiştir. Bor oksit nanoparçacıklarının, belirlenen yakıt özelliklerine en belirgin

etkisi kinematik viskozite ve soğukta filtre tıkanma noktası sıcaklığında görülmüştür. Bor oksit nanoparçacıkları yakıtın kinematik viskozitesini büyük oranda artırmış ve soğukta filtre tıkanma noktası sıcaklığını ise 3 °C düşürmüştür. B20 yakıtına 50 ppm, 100 ppm ve 200 ppm konsantrasyonunda bor oksit nanoparçacıklarının eklenmesi halinde yakıtların kinematik viskoziteleri B20 yakıtına göre sırası ile %6,04, %19,94 ve %21,15 oranında arttığı belirlenmiştir. Bor oksit nanoparçacıkları yakıtın ısı değerini, setan indisini ve destilasyon sıcaklıklarını düşürmüştür. Bor oksit nanoparçacıklarının ilavesi ile destilasyon sıcaklıklarının düşmesi B20 yakıtının buharlaşma karakteristiği iyileştiren bir durumdur. Kanola yağı biyodizeli yüksek kaynama noktası sıcaklığına sahip büyük molekül kütleli yağ asitleri içerdiği için buharlaşma karakteristiği dizel yakıtına göre kötüdür. Bor oksit nanoparçacıklarının ısı iletim katsayısının yüksek olması B20 yakıtının daha hızlı buharlaşmasını sağlayarak destilasyon sıcaklıklarını düşürmüştür.

Tablo 5.4. B20 ve bor oksit nanoparçacıkları içeren yakıtların belirlenen yakıt özellikleri

| Özellikler | Test Metodu | Birim | B20 | B20BO50 | B20BO100 | B20BO200 |
|--------------------------------|-----------------------|--------------------|-------|---------|----------|----------|
| Yoğunluk@15°C | TS EN ISO 12185 | kg/m ³ | 844,5 | 844,3 | 844,3 | 844,3 |
| Kinematik Viskozite@40°C | DIN 53015 | mm ² /s | 3,31 | 3,51 | 3,97 | 4,01 |
| Parlama Noktası | TS EN ISO 2719 | °C | 66 | 68 | 68 | 68 |
| Üst Isıl Değer | ASTM D 240 | kJ/kg | 44365 | 43811 | 43953 | 44314 |
| Soğukta Filtre Tıkanma Noktası | TS EN ISO 116 | °C | -5 | -5 | -8 | -8 |
| Kükürt içeriği | TS EN ISO 20846 | mg/kg | 6,8 | 6,8 | 6,8 | 6,7 |
| Setan İndisi | TS EN ISO 4264 | - | 54,4 | 53,7 | 54,1 | 53,8 |
| Destilasyon Sıcaklıkları | TS EN ISO 3405 | °C | | | | |
| | İlk Kaynama Sıcaklığı | | 164,9 | 159,6 | 159,5 | 159,9 |
| | 10 hac. % | | 221,8 | 215,3 | 218,1 | 216,7 |
| | 50 hac. % | | 299,4 | 297,4 | 298,5 | 297,6 |
| | 90 hac. % | | 341,9 | 341,5 | 341,3 | 341,6 |
| | 95 hac. % | | 351,3 | 351,4 | 351,1 | 351,7 |
| | Son Kaynama Sıcaklığı | | 359,5 | 357,8 | 356,7 | 357,7 |

5.10. Kömür Nanoparçacıklarının Dizel Yakıtının Motor Performansı, Egzoz Emisyonu ve Yanma Karakteristiklerine Etkisi

100 ppm, 200 ppm ve 300 ppm oranında kömür nanoparçacıkları içeren nanoyakıtların (DK100, DK200 ve DK300) ve kömür nanoparçacık içermeyen referans

dizel yakıtının (D) motor testleri 1500 d/dk sabit devir sayısında ve %25, %50, %75 ve %100 motor yüklerinde gerçekleştirilmiştir. Bu testlerde püskürtme avansı ve sıkıştırma oranı standart değerinde sabit tutulmuştur. Test yakıtlarının motorun özgül yakıt tüketimine etkisi Şekil 5.53'te verilmiştir. Motor yükü artıkça; efektif gücün artması, ısı transferinin ve mekanik sürtünmelerin oransal olarak azalması özgül yakıt tüketimini düşürmüştür. Şekil 5.53'ten nanoyakıtların motorun özgül yakıt tüketiminde belirgin bir farklılığa neden olmadığı görülebilir. Diğer bir ifade ile kömür nanoparçacıklarının özgül yakıt tüketimi üzerindeki etkisinin çok sınırlı olduğu görülmüştür. D, DK100, DK200 ve DK300 yakıtları için tam yükte özgül yakıt tüketimi değerleri sırasıyla 0,2203 kg/kWh, 0,2154 kg/kWh, 0,2209 kg/kWh ve 0,2124 kg/kWh olarak hesaplanmıştır. Bu durumda DK300 nanoyakıtı, D yakıtına kıyasla özgül yakıt tüketimini %3,58 oranında düşürmüştür. Ortalama özgül yakıt tüketimi değerlerine bakıldığında, nanoyakıtlar ortalama özgül yakıt tüketimini düşürmüş fakat 100 ppm ve 200 ppm konsantrasyonlarında meydana gelen düşüş, özgül yakıt tüketimi için hesaplanan belirsizlik değerinden (0,0018 kg/kWh) daha küçük olduğu tespit edilmiştir. Ancak kömür nanoparçacıklarının 300 ppm konsantrasyonunda kullanılması halinde ortalama özgül yakıt tüketimi dizel yakıtına göre %1,05 oranında azalmıştır. Özgül yakıt tüketimindeki bu iyileşme kömür nanoparçacıklarının yüksek yüzey alanı, yüksek ısı iletim katsayısı ve enerji içeriğine bağlanabilir. Nanoparçacıkların yüksek yüzey alanı ve yüksek ısı iletim katsayısı homojen karışım oluşumu ve daha verimli yanma sağlayarak özgül yakıt tüketimini düşürürler (Ahmed vd, 2020; El-Seesy vd, 2018). Fakat bu çalışmada, bu etkiler sadece 300 ppm kömür nanoparçacık konsantrasyonunda belirgin olarak ortaya çıkmıştır.

Efektif verimin kömür nanoparçacık konsantrasyonu ve motor yüküne göre değişimi Şekil 5.54'te verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi tüm yakıtlar için efektif verim motor yüküne bağlı olarak artmıştır. Motor yükünün artırılması efektif gücün artmasına ve ısı kayıplarının yakıt enerjisine göre oransal olarak azalmasına yol açar. Bu durumda özgül yakıt tüketimi azalır ve efektif verim artar. DK300 nanoyakıtı her yük noktasında efektif verimi D yakıtına göre artırmıştır. Fakat DK100 ve DK200 nanoyakıtları motor yüküne göre efektif verimde kararlı bir artış sağlamamıştır. %100 motor yükünde D, DK100, DK200 ve DK300 yakıtları için efektif verim değerleri sırasıyla %38,46, % 39,34,

%38,36 ve %39,89 olarak hesaplanmıştır. Bu durumda DK300 nanoyakıtı D yakıtına kıyasla efektif verimi %3,72 oranında arttırmıştır. Ortalama efektif verim değerleri incelendiğinde, nanoyakıtlar motorun efektif verimini artırmış fakat 100 ppm ve 200 ppm konsantrasyonlarında meydana gelen artış, efektif verim için hesaplanan belirsizlik değerinden daha küçük olduğu tespit edilmiştir. Ancak kömür nanoparçacıkları dizel yakıtına 300 ppm konsantrasyonunda eklenmesi halinde, dizel yakıtına göre ortalama efektif verimdeki artış hata değerini aşarak %1,83 oranında gerçekleşmiştir. Efektif verimdeki artış silindir içinde daha homojen karışım oluşumunu sağlayan kömür nanoparçacıklarının geniş yüzey alanına ve yüksek ısı iletim kapasitelerine bağlanabilir. Nanoparçacıkların yüksek ısı iletim katsayısı sayesinde, yakıt damlacıklarının çok hızlı şekilde buharlaşarak mikro patlamalarına ve bunun da ikincil bir atomizasyona yol açarak yanmayı geliştirdikleri bilinmektedir (Sivakumar vd, 2018). Sırası ile kısmi eksik yanma ve eksik yanma sonucu oluşan CO ve HC ürünleri aynı zamanda yanma sırasında değerlendirilemeyen ve egzoz gazları ile atmosfere atılan yakıtın kimyasal enerjisidir. Egzozdan atmosfere salınan CO ve HC emisyonunun oluşturduğu olumsuz çevresel etkilerinin yanında bu emisyonlar motorun yakıt tüketimini artırır ve termik verimini düşürür. Dizel motorda tam yük şartlarında egzoz gazlarındaki CO ve HC miktarı yakıt enerjisinin yaklaşık %0,5 ve %1'ine karşılık gelmektedir (Heywood, 1988). Dolayısı ile kömür nanoparçacıkların yanmayı iyileştirerek CO ve HC emisyonlarını azaltması (bakınız Şekil 5.59 ve Şekil 5.60) özgül yakıt tüketimi ve efektif verime olumlu yansıdığı düşünülmektedir. Şekil 5.63'ten görüleceği gibi kömür nanoparçacıkları içeren yakıtlar tüm yük noktalarında is emisyonlarını dizel yakıtına göre artırmıştır. Is emisyonları CO ve HC emisyonları gibi kimyasal enerjiye sahiptir ve bir dizel motorda tam yükte yakıt enerjisinin yaklaşık %0,5'i yanma sırasında değerlendirilemeyerek is emisyonu olarak egzoz gazları ile atmosfere atılır (Heywood, 1988). Sonuçta artan is emisyonları motorun yakıt tüketimini artırır ve termik verimini düşürür. Ayrıca dizel motorlarında silindir içindeki is partikülleri radyasyon ile gerçekleşen ısı transferini yanmış gaz ürünlerine göre beş kat daha fazla artırır ve bu yolla gerçekleşen ısı transferi toplam ısı transferinin %20-35'i kadar olmaktadır. Is emisyonlarının artması silindir içindeki sıcak gazlardan silindir duvarına doğru radyasyon ile gerçekleşen ısı transferinin daha fazla artmasına neden olur

(Heywood, 1988). Kömür nanoparçacık kullanımında is emisyonunun artması efektif verimdeki artışı sınırlamış olabilir.

Tam yükte dizel yakıtı ve nanoyakıtlar için silindir basıncının krank mili açısına göre değişimi Şekil 5.55'te verilmiştir. Şekilden görüleceği gibi tüm yakıtlar, krank açısına göre benzer silindir basıncı değişimi sergilemiş ancak kömür nanoparçacıkları içeren nanoyakıtlar dizel yakıtlara göre silindir basıncını biraz arttırmıştır. Basınç eğrilerinin ÜÖN'dan önceki değişimine (kontROLSÜZ yanma safhası) bakıldığında 200 ppm ve 300 ppm oranında kömür nanoparçacıkları içeren nanoyakıtların silindir basıncını dizel yakıtına göre arttırdığı görülebilir. Nanoparçacıklar yüksek ısı iletim kapasiteleri ve geniş yüzey alanı sayesinde yakıtın hızlıca buharlaşarak hava ile karışmasını sağlar (Ooi vd, 2016). Ayrıca sıvı yakıt damlacıkları içinde dağılan nanoparçacıklar alev cephesinden radyasyon yoluyla yayılan ısı enerjisini emerek yakıtın buharlaşma oranını artırır ve bu nedenle daha hızlı bir yanma gerçekleşir (Gan vd, 2012). Tablo 5.2'de görüldüğü gibi kömür nanoparçacıkları yakıtın T10 destilasyon sıcaklığını düşürmüştür ve yakıtın ısı iletim katsayısını %9,92 oranında arttırmıştır. Bu durum, daha fazla yakıtın hızlıca buharlaşıp yanmaya katılmasına ve neticede silindir basıncının yükselmesine neden olmuştur. Ayrıca nanoparçacıklar yanma reaksiyonlarında katalitik etki oluşturarak yanma hızını artırır (Soudagar vd, 2018). Kömür nanoparçacıklarının bu etkisi net ısı yayılımı ve basınç artış oranı grafiğinden de görülebilir. Ancak yakıtların maksimum silindir basıncı değerleri arasında dikkate değer bir farkın meydana gelmediği ve maksimum basıncın olduğu krank mili açısının aynı olduğu belirlenmiştir. D, DK100, DK200 ve DK300 yakıtları için maksimum silindir basıncı değerleri sırası ile 51,97 bar, 52,46 bar, 52,14 bar ve 52,00 bar olarak 367° KMA açısında ölçülmüştür.

Şekil 5.56'da tam yükte dizel yakıtı ve nanoyakıtlar için net ısı yayılımının krank mili açısına göre değişimi verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi tüm yakıtlar, krank açısına göre benzer net ısı yayılımı eğrileri sergilemiştir. Dizel yakıtı kullanımında yanma, nanoyakıtlara göre 1 °KMA daha erken başlamış ancak yanma başladıktan sonra 200 ppm ve 300 ppm oranında kömür nanoparçacıkları içeren nanoyakıtlar yanmayı hızlandırarak net ısı yayılımını dizel yakıtına göre arttırmışlardır. Tablo 5.2'de görüldüğü gibi nanoyakıtlar dizel yakıtına göre daha yüksek viskozite ve daha düşük setan indisine sahiptir. Bu durum tutuşma gecikmesinin artmasına neden olur. Ancak kömür

nanoparçacıkları, hava-yakıt moleküllerinin teması için geniş yüzey alanı sunması ve yakıtın buharlaşma karakteristiğini iyileştirmesi, düşük setan sayısı ve yüksek viskozitenin olumsuz etkisini baskılayarak tutuşma gecikmesindeki artışı sınırlamış ve yanma hızını artırmıştır. Bu durum Şekil 5.58’de verilen tutuşma gecikmesi ve yanma süresi grafiğinden görülebilir. Nanoparçacıkların yanma üzerindeki önemli etkilerinden biri laminer yanma hızını artırmalarıdır (Masoumi vd, 2019). Yanma odasında farklı noktalara dağılmış kömür nanoparçacıkları yakıtın tutuşabilirliğini kolaylaştırmak suretiyle oluşturduğu sinerjik etki alev hızını daha da artırmış olabilir. Yüksek alev hızında yakıtın kimyasal enerjisi daha hızlı ısı enerjisine dönüşeceğinden net ısı yayılımı artar. Ayrıca büyük oranda karbondan oluşan kömür nanoparçacıklarının yanmaya katılması ısı yayılım oranının artmasında etkili olan diğer bir faktördür. Ancak bu etkiler yüksek kömür konsantrasyonunda ortaya çıktığı belirlenmiştir. Maksimum net ısı yayılımı D, DK100, DK200 ve DK300 yakıtları için sırasıyla 356° KMA’da 30,43 J/°KMA, 356° KMA’da 28,97 J/°KMA, 356° KMA’da 29,24 J/°KMA ve 355° KMA’da 30,67 J/°KMA olarak elde edilmiştir.

Şekil 5.57’de tam yükte dizel yakıtı ve nanoyakıtlar için basınç artış oranının krank mili açısına göre değişimi verilmiştir. Basınç artış oranı doğrudan ısı yayılımına bağlı olduğundan (El-Seesy vd, 2018) test yakıtlarının basınç artış oranı değişimleri net ısı yayılımındaki değişimle benzerdir. DK200 ve DK300 nanoyakıtları ısı yayılım hızını artırdıkları için basınç artış oranını da diğer yakıtlara göre yükseltmişlerdir. D, DK100, DK200 ve DK300 yakıtları için maksimum basınç artış oranı sırasıyla 356° KMA’da 3,51 bar/°KMA, 356° KMA’da 3,36 bar/°KMA, 355° KMA’da 3,43 bar/°KMA ve 355° KMA’da 3,58 bar/°KMA olarak belirlenmiştir. Dizel yakıtına kömür nanoparçacıklarının eklenmesi yakıtın buharlaşma hızını artırarak daha iyi hava-yakıt karışımı oluşumu sağlaması ve bunun sonucunda yanmanın iyileşmesi, net ısı yayılımını ve dolayısı ile basınç artış oranını artırmıştır.

Şekil 5.58’de tutuşma gecikmesi ve yanma süresinin dizel ve nanoyakıtlara göre değişimi verilmiştir. Tam yükte D, DK100, DK200 ve DK300 yakıtları için tutuşma gecikmesi süresi sırasıyla 9° KMA, 11° KMA, 10° KMA ve 10° KMA olarak belirlenmiştir. Kömür nanoparçacık kullanımında tutuşma gecikmesi süresi D yakıtına kıyasla 1° -2° KMA kadar uzatmıştır. Nanoyakıtların dizel yakıtına göre düşük setan indisi

ve yüksek viskozitesi nedeni ile fiziksel tutuşma gecikmesi uzamış olabilir. Ancak kömür nanoparçacıklarının net ısı yayılım oranını artırması diğer bir ifade ile yanmayı hızlandırması yanma süresinin kısalmasına yol açmıştır. Tam yükte D, DK100, DK200 ve DK300 yakıtları için yanma süresi sırasıyla 88° KMA, 89° KMA, 87° KMA ve 86° KMA olarak belirlenmiştir. Dizel yakıtına 300 ppm oranında kömür nanoparçacıkları eklenmesi ile yanma hızı artmış ve yanma süresi dizel yakıtına göre 2° KMA kısalmıştır.

Şekil 5.59'da CO emisyonunun kömür nanoparçacık konsantrasyonu ve motor yüküne göre değişimi verilmiştir. Şekilden tüm yakıtlar için CO emisyonunun artan motor yükü ile azaldığı görülmektedir. Motor yükü artıkça azalan hava fazlalık katsayısına rağmen silindir içi basınç ve sıcaklığının artması yakıtın oksitlenmesi için daha uygun ortam oluşturmuş ve bu nedenle CO emisyonu azalmıştır. Kömür nanoparçacıklarının dizel yakıtına ilave edilmesi halinde CO emisyonunun tüm yük noktalarında azalmış olduğu ancak bu azalmanın kömür nanoparçacık konsantrasyonu ile orantılı olmadığı görülmüştür. Yüksek kömür nanoparçacık konsantrasyonu durumunda yakıtın karbon oranı daha fazla artığı için CO emisyonundaki azalma yavaşlamıştır. En düşük CO emisyonu tam yükte D, DK100, DK200 ve DK300 yakıtları için sırası ile %0,096, %0,068, %0,077 ve %0,095 olarak ölçülmüştür. Tüm motor yüklerindeki CO emisyonu değerlerinin ortalamasına bakıldığında ise DK100, DK200 ve DK300 nanoyakıtları CO emisyonunu D yakıtına kıyasla %11,32, %15,62 ve %7,55 oranında azaltmıştır. Bu sonucun oluşmasında kömür nanoparçacıklarının birim hacim başına çok büyük yüzey alanına sahip olmaları etkili olmuş olabilir. Ayrıca kömür nanoparçacıklarının bileşiminde bulunan yaklaşık %9 oranındaki oksijen özellikle zengin karışım bölgelerinde CO emisyonlarını oksitleyerek CO₂'ye dönüşümünü hızlandırmış olabileceği düşünülmektedir. Nanoparçacıklar yakıt moleküllerinin aktivasyon enerjisini düşürerek oksitlemenin daha düşük sıcaklıklarda ve daha kısa sürede gerçekleşmesini sağlar (Örs vd, 2018). CO emisyonu oluşumu düşük yanma sıcaklığı ve kısa yanma sürelerinde artar (Pulkrabek, 1997). Nanoyakıtların CO emisyonunu düşürmesinin bir diğer nedeni kömür nanoparçacıklarının katalitik etkisi ile yakıt moleküllerinin daha düşük sıcaklıklarda veya kısa sürede oksitlenmesi olabilir. CO gazı, NO gazının N₂'ye indirgenmesinde oldukça etkilidir. Genişleme etkisi ile silindir gaz sıcaklığının azalması termal NO_x oluşumunu ve CO'nun oksidasyon reaksiyonunu yavaşlatır (Heywood, 1988). Fakat düşük sıcaklıklarda

CO, NO ile reaksiyona girerek N₂ ve CO₂ gazı oluşur. Bu durum, CO ve NO emisyonlarının eş zamanlı olarak azalmasını sağlar. Kömür nanoparçacık kullanımında hem CO hem de Şekil 5.62’de görüldüğü gibi NO emisyonu azalmıştır.

Şekil 5.60’da HC emisyonunun nanoyakıt ve motor yüküne göre değişimi verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi tüm yakıtlar için en yüksek HC emisyonu değeri yarım motor yükünde ölçülmüştür. Dizel motorlarında silindire alınan hava miktarı motor yüküne bağlı olarak fazla değişmezken silindire püskürtülen yakıt miktarı motor yükü ile artar. Motor yükü artıkça hava fazlalık katsayısının azalması yakıt moleküllerinin oksitlenmesini zorlaştırır ve bu nedenle HC emisyonu artar. Bu durumun %50 motor yüküne kadar daha etkili olduğu söylenebilir. Bu yük noktasından sonra artan motor yüküne rağmen HC emisyonlarının düşüşe geçmesi silindir basınç ve sıcaklığı ile silindir içindeki türbülans şiddetinin artmasına bağlanabilir. Kömür nanoparçacıklarının HC emisyonu üzerinde oluşturduğu etki CO emisyonu üzerinde oluşturduğu etkiye çok benzerdir. Nanoyakıtlar tüm yük noktalarında HC emisyonunu dizel yakıtına göre düşürmüştür, fakat bu düşüş yakıt içindeki kömür nanoparçacık konsantrasyonu ile orantılı olarak gerçekleşmemiştir. Tüm motor yüklerindeki HC emisyonu değerlerinin ortalaması alındığında DK100, DK200 ve DK300 nanoyakıtları HC emisyonunu D yakıtına kıyasla %21,99, %16,78 ve %35,23 oranında düşürmüştür. Nanoparçacıklar oksitlenme reaksiyonu için aktivasyon enerjisini düşürür ve alev ilerleme hızını artırır. Nanoparçacıkların bu etkileri tutuşma gecikmesini kısaltarak daha verimli bir yanma ve dolayısı ile daha az HC oluşumu sağlar (Chen vd, 2018). Ayrıca karbon atomları yüksek aktiviteleri nedeni ile düşük sıcaklıklarda oksitlenerek karboksil ve karbonil gibi oksijenli gruplara dönüşürler (Sezer ve Koç, 2019). Oluşan bu ara ürünler hidrokarbonların oksidasyon oranını önemli ölçüde artırır (Mei vd, 2019). Kömür nanoparçacıkları yaklaşık olarak %86,7 oranında karbondan oluştuğu için yakıt moleküllerinin daha kolay oksitlendiği ve bu nedenle HC emisyonunun azaldığı söylenebilir.

CO₂ emisyonunun test yakıtları ve motor yüküne göre değişimi Şekil 5.61’de verilmiştir. Şekilden tüm yakıtlar için CO₂ emisyonunun motor yükü ile arttığı görülmektedir. Sabit devir sayısında motor yükünün %25’ten %100’e çıkartılması silindire püskürtülen yakıt miktarının artması ile sağlanmaktadır. Bu durumda yanan yakıt miktarı artmakta ve daha fazla CO₂ emisyonu oluşmaktadır. Bu nedenle tüm yakıtlar için

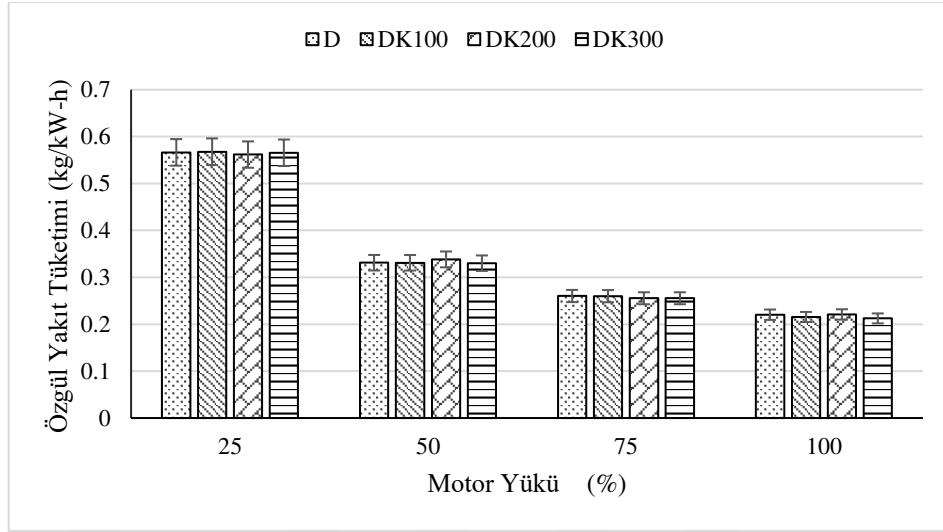
en yüksek CO₂ emisyonu tam yükte ölçülmüştür. D, DK100, DK200 ve DK300 yakıtları için en yüksek CO₂ emisyonu sırası ile %2,76, %2,49, %2,57 ve %2,75 olarak ölçülmüştür. Nanoyakıtlar tüm yük noktalarında dizel yakıtına göre CO₂ emisyonunu düşürmüştür. Tüm motor yüklerindeki CO₂ emisyonu değerlerinin ortalaması alındığında DK100, DK200 ve DK300 nanoyakıtları CO₂ emisyonunu D yakıtına göre %11,48, %9,60 ve %3,87 oranında azaltmıştır. CO₂ emisyonu ile yanma verimi arasında doğru orantılı bir ilişkili bulunmaktadır. Kömür nanoparçacıkları her ne kadar CO ve HC emisyonlarını düşürmüşse de CO₂ emisyonunda dizel yakıtına göre artışa neden olmamıştır. Bunun nedeni kömür nanoparçacık kullanımında yakıtın karbon içeriğinin artması ve özgül yakıt tüketiminin düşmesi olabilir. Literatürde bazı araştırmacılar tarafından benzer sonuçlar elde edilmiştir. Çalışmasında magnezyum oksit nanoparçacıkları kullanan Ranjan vd (2018) referans yakıtına göre CO₂ emisyonunda %0,70-%1,70 oranında düşüş meydana geldiğini belirtmiştir. Keskin vd (2011) ve Elzbieta vd (2020) ise CO₂ emisyonunun metalik nanoparçacık kullanımı ile önemli ölçüde değişmediğini tespit etmiştir.

NO emisyonunun test yakıtları ve motor yüküne göre değişimi Şekil 5.62'de verilmiştir. Şekilden tüm yakıtlar için NO emisyonunun motor yükü ile arttığı görülmektedir. Motor yüküne bağlı olarak silindir basınç ve sıcaklığının yükselmesi NO oluşumunu hızlandırmıştır. Ancak tüm yük noktalarında nanoyakıtlar dizel yakıtına göre daha düşük NO emisyonu salınımına sahiptir. En yüksek NO emisyonu tam yükte D, DK100, DK200 ve DK300 yakıtları için sırası ile 487 ppm, 386 ppm, 471 ppm ve 445 ppm olarak ölçülmüştür. Tüm yük noktalarındaki NO emisyonu değerlerinin ortalaması alındığında DK100, DK200 ve DK300 nanoyakıtları NO emisyonunu D yakıtına kıyasla %20,29, %7,26 ve %6,43 oranında düşürdüğü belirlenmiştir. Kömür nanoparçacıklarının NO emisyonu oluşumunu azaltması nanoparçacıkların katalitik etkisi ile açıklanabilir. Nanoparçacıklar yanma reaksiyonlarının daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesini sağlayarak termal parçalanma reaksiyonlarının minimum seviyede gerçekleşmesine yol açar (Wei vd, 2020). Termal parçalanma reaksiyonlarının azalmasına bağlı olarak NO_x oluşumuna (*Fenimore* NO_x mekanizmasına göre) neden olan CH, CH₂, C, CH, C₂, C₂H, O ve OH gibi aktif radikaller azalır. Bu durum doğrudan NO_x emisyonunun düşmesini sağlar (El-Seesy vd, 2018). Dizel/biyodizel yakıtların oksidasyon direncini artırmak ve

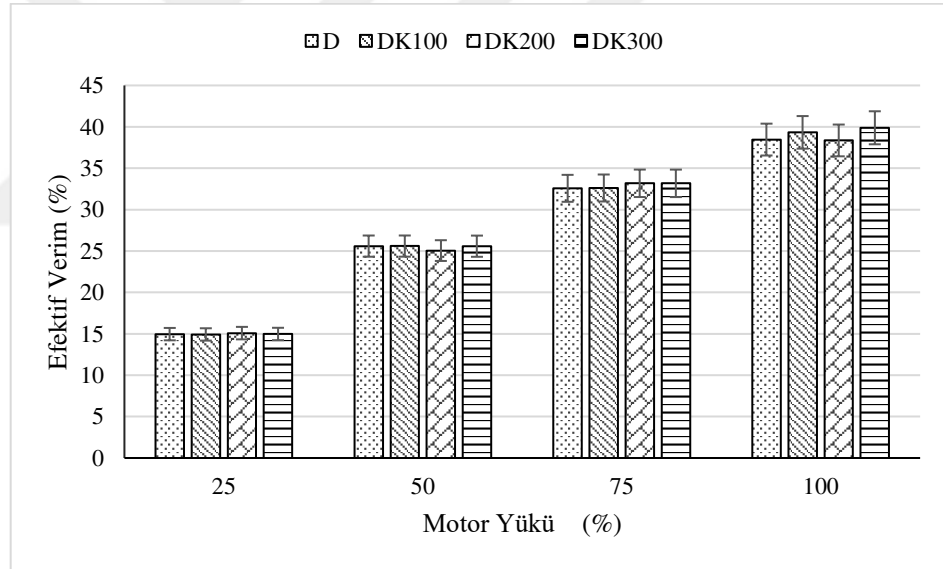
NO_x emisyonu kontrolü için yakıtlara çok düşük oranlarda antioksidan maddelerinin eklenmesi uygulanan bir yöntemdir. Antioksidanlar ön reaksiyonları yavaşlatarak NO_x emisyonunu artıran serbest radikallerin oluşumunu engeller (Rajendran, 2020). Ayrıca kömür nanoparçacıkları daha homojen hava-yakıt karışımı oluşturarak yerel zengin karışım bölgelerinin azalmasını sağlamış olabilir. Zengin karışım bölgelerinin azalması alev sıcaklığının düşmesine ve bunun NO oluşumunun yavaşlamasına neden olduğu söylenebilir. Kömür nanoparçacık kullanımında yanma süresinin kısalması NO emisyonunun azalmasında etkili olabilecek faktörler arasında olduğu söylenebilir. Çünkü alev sıcaklığının ve yanma süresinin azalması NO_x emisyonunu düşürür (Stone, 1999). Son olarak Şekil 5.63'te görüldüğü gibi nanoyakıtlar is emisyonunu arttırmıştır. Is emisyonunun artması radyasyonla gerçekleşen ısı transferinin artmasına ve silindir gaz sıcaklığının düşmesine neden olur (Heywood, 1988). Buna bağlı olarak NO oluşumu yavaşlar (Bati ve Altun, 2020; Musculus, 2005). Dolayısı ile kömür nanoparçacıklarının kullanımında is emisyonlarının artması termal NO oluşumunu azalttığı söylenebilir. Literatürde nanoyakıt katkılarının benzer etkiler sonucu NO_x emisyonunu düşürdüğünü belirten çok sayıda çalışma (El-Seesy vd, 2018; Elwardany vd, 2020; Mei vd, 2019; Sheriff vd, 2020; Zhang vd, 2019) bulunmaktadır. Ancak bazı araştırmacılar (Gowtham ve Prakash, 2020; Hoseini vd, 2020; Khatri ve Goyal, 2020; Rastogi vd, 2021) ise nanoparçacıkların silindir basınç ve sıcaklığını yükseltmesi nedeni ile NO_x emisyonlarının arttığını ifade etmişlerdir.

Şekil 5.63'te is emisyonu (duman koyuluğu; ışık absorpsiyon katsayısı (k)) yakıt türü ve motor yüküne göre değişimi verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi tüm yakıtlar için is emisyonu motor yükü ile orantılı olarak artmıştır. Sabit devir sayısında motor yükünü artırmak için silindire püskürtülen yakıt miktarının arttırılması ve buna bağlı olarak hava fazlalık katsayısının düşmesi is emisyonunun artmasına neden olmuştur. Dizel yakıtına kömür nanoparçacık ilave edilmesi durumunda tüm motor yüklerinde is emisyonunun arttığı belirlenmiştir. Tüm yakıtlar için en yüksek is emisyonu beklendiği gibi tam yükte ölçülmüştür. D, DK100, DK200 ve DK300 yakıtları için en yüksek is emisyonu (ışık absorpsiyon katsayısı (k)) sırası ile 0,51 m⁻¹, 0,57 m⁻¹, 0,64 m⁻¹ ve 0,65 m⁻¹ olarak ölçülmüştür. Ancak test motoru orta hızda (1500 d/dk) çalıştırıldığı için ölçülen k değerleri literatürdeki çalışmalarda (Alpgiray ve Gürhan, 2007; Liu vd, 2016; Sabet

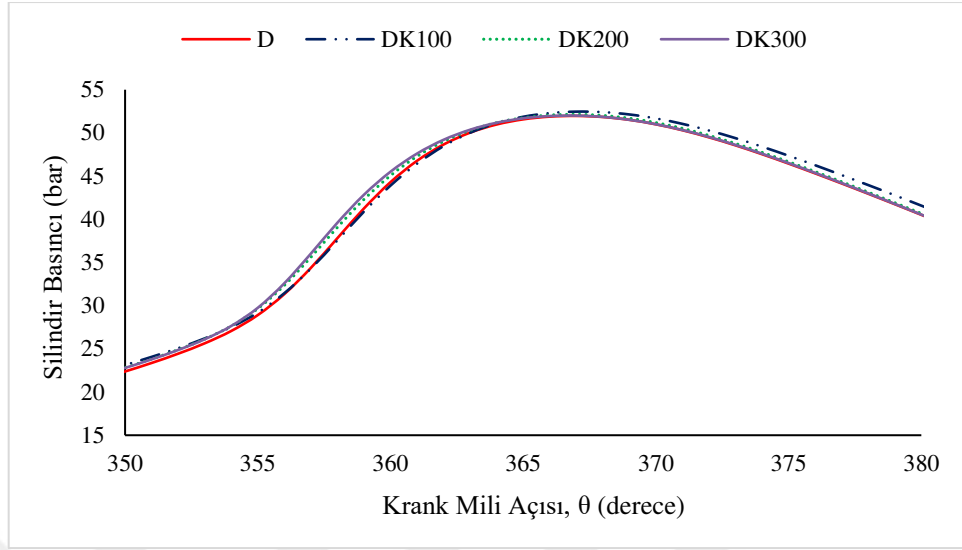
Sarvestany vd, 2014) ölçülen k değerlerine göre daha düşüktür. Tüm yük noktalarındaki is emisyonu değerlerinin ortalaması alındığında DK100, DK200 ve DK300 nanoyakıtları is emisyonunu D yakıtına kıyasla %7,60, %30,42 ve %32,43 oranında arttırdığı belirlenmiştir. Nanoyakıtların is emisyonlarını artırmasının nedeni kömür nanoparçacıklarının yüksek karbon, kükürt ve kül içeriği ile açıklanabilir. Is emisyonları kütleli olarak %30-50 oranında karbondan oluşur (Chin-Hsiang vd, 2009). Yakıtın karbon içeriğinin artması halinde yanma sırasında is emisyonuna dönüşecek karbon miktarı daha fazla olacağı için is emisyonları yükselir (Bento vd, 2006). Tablo 5.2'den görüleceği gibi kömür nanoparçacıkları yakıtın kükürt içeriğini dizel yakına göre %4,35-%14,5 oranında yükseltmiştir. Bu durum is emisyonlarında artışa neden olmuştur. Çünkü yakıtın kükürt içeriğinin artması is emisyonlarının artmasına neden olmaktadır (Tan vd, 2009). Yakıttaki kükürt, yanma ortamında uçucu madde konsantrasyonunun artmasına ve bu maddeleri, oluşmuş olan partiküllerin yüzeyine yoğunlaşmaya maruz bırakarak is (PM) oluşumunu hızlandırır (Dhahad ve Chaichan, 2020). Aynı zamanda yakıt bileşimindeki kükürt yanma ortamında sülfatlı inorganik maddelere dönüşerek partikül madde oluşumuna neden olur (Kittelson vd, 2008). Yakıtın ve motor yağlama yağının kül içeriği doğrudan is emisyonları ile ilişkili olduğu bilinmektedir (Kittelson vd, 2008). Kömür nanoparçacıklarının kütleli %9 oranında kül içeriğine sahip olması (bakınız Tablo 4.4) is emisyonunun artmasında doğrudan etkili olduğu düşünülmektedir. Son olarak kömür nanoparçacıklarının siyah renginden dolayı egzoz gazları is ölçüm ünitesinde daha fazla ışık soğurarak daha yüksek ışık absorpsiyon katsayısı (k) değeri ölçülmesine neden olmuş olabilir. Nitekim çalışmada kuantum dot (nokta-benek) nanoparçacıkları kullanan Ettefaghi vd (2021), nanoparçacıkların egzoz gazlarının opasitesini artırması nedeni ile daha yüksek is emisyonu oluşumu gözlemlendiğini belirtmiştir. Benzer şekilde çalışmada ferro-ferrik oksit (Fe_3O_4) nanoparçacıkları kullanan Sabet Sarvestany vd (2014) nanoparçacıkların siyah renginden dolayı egzoz gazlarının ışık absorpsiyon katsayısının yükseldiğini ve duman koyuluğunun arttığını tespit etmişlerdir. Wu vd (2018) ise karbon kaplı alüminyum (C@Al) nanoparçacıklarının partikül madde emisyonlarını (partikül madde sayısını) artırdığı ve yanma sonunda nanoparçacıkların alümina (alüminyum oksit) nanoparçacıklarına dönüştüğünü belirtmişlerdir.



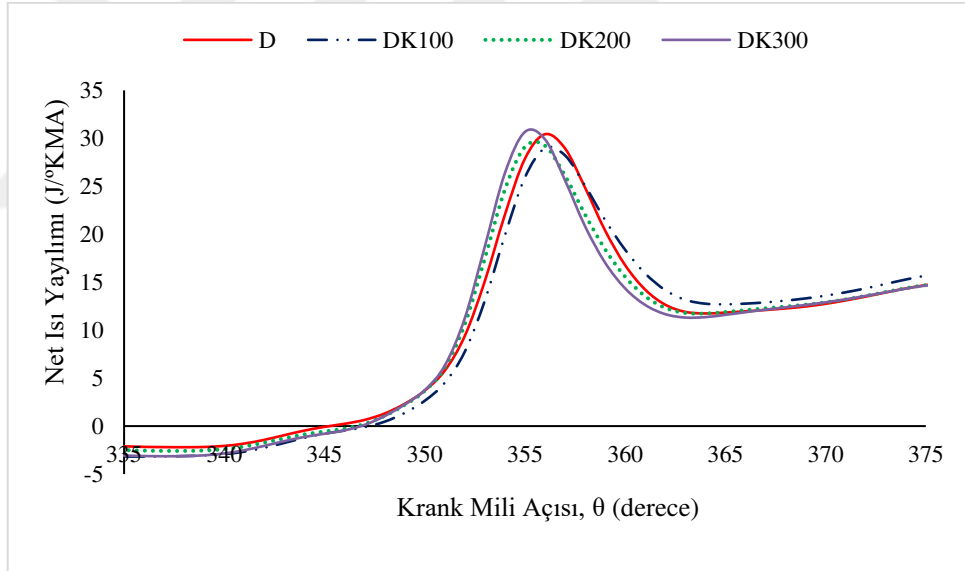
Şekil 5.53. Özgöl yakıt tüketiminin kömür nanoparçacık konsantrasyonu ve motor yüküne göre değışimi



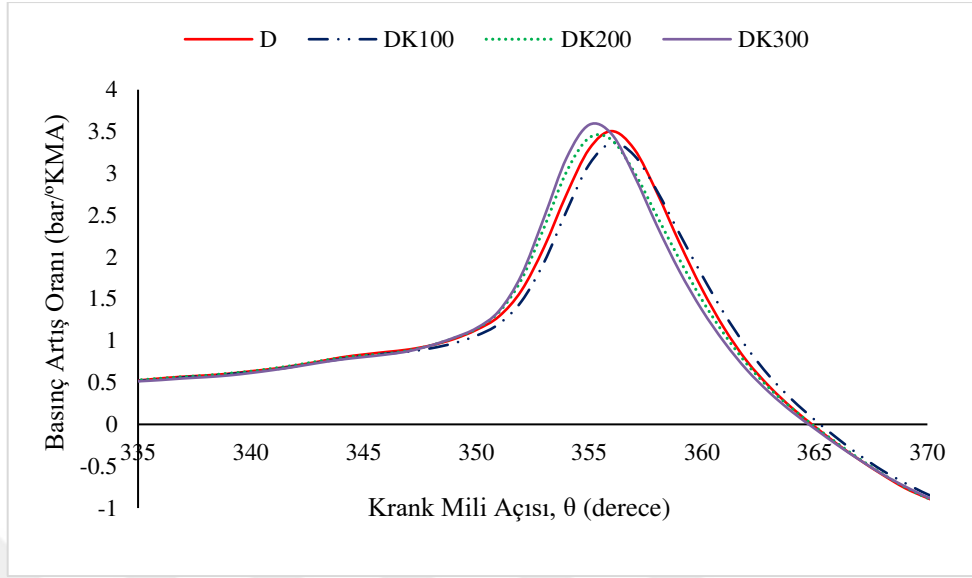
Şekil 5.54. Efektif verimin kömür nanoparçacık konsantrasyonu ve motor yüküne göre değışimi



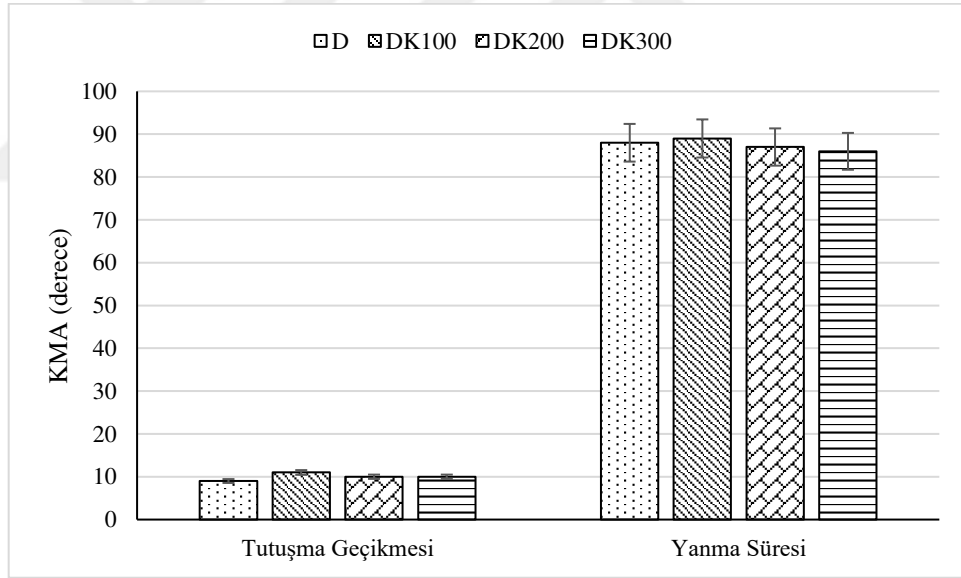
Şekil 5.55. Tam yükte dizel yakıtı ve nanoyakıtlar için silindir basıncının krank mili açısına göre değişimi



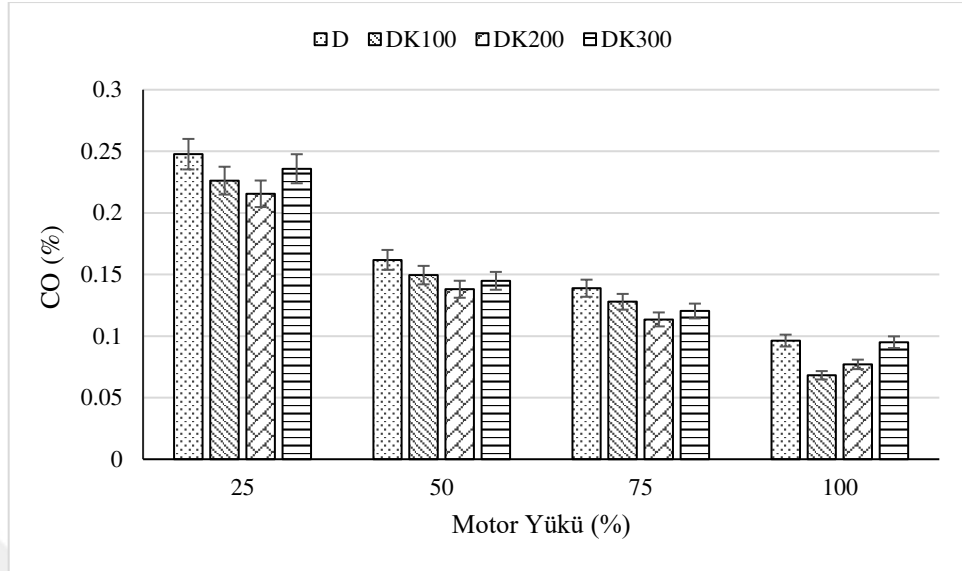
Şekil 5.56. Tam yükte dizel yakıtı ve nanoyakıtlar için net ısı yayılımının krank mili açısına göre değişimi



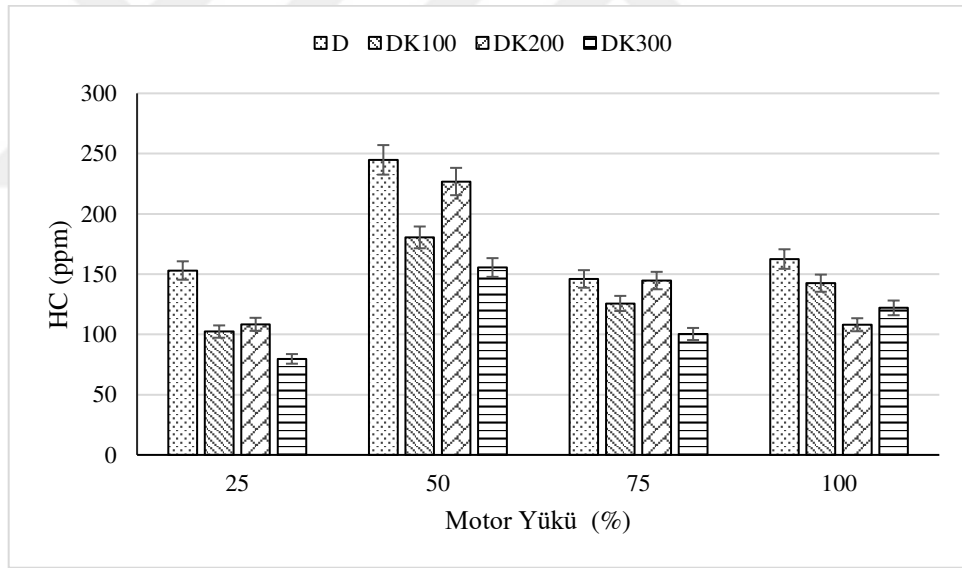
Şekil 5.57. Tam yükte dizel yakıtı ve nanoyakıtlar için basınç artış oranının krank mili açısına göre değişimi



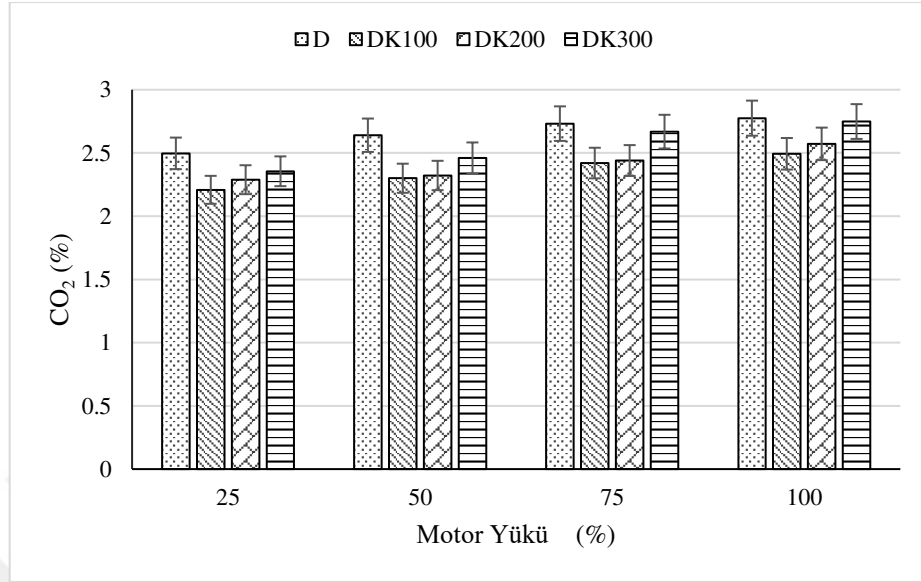
Şekil 5.58. Tam yükte tutuşma gecikmesi ve yanma süresinin dizel yakıtı ve nanoyakıtlara göre değişimi



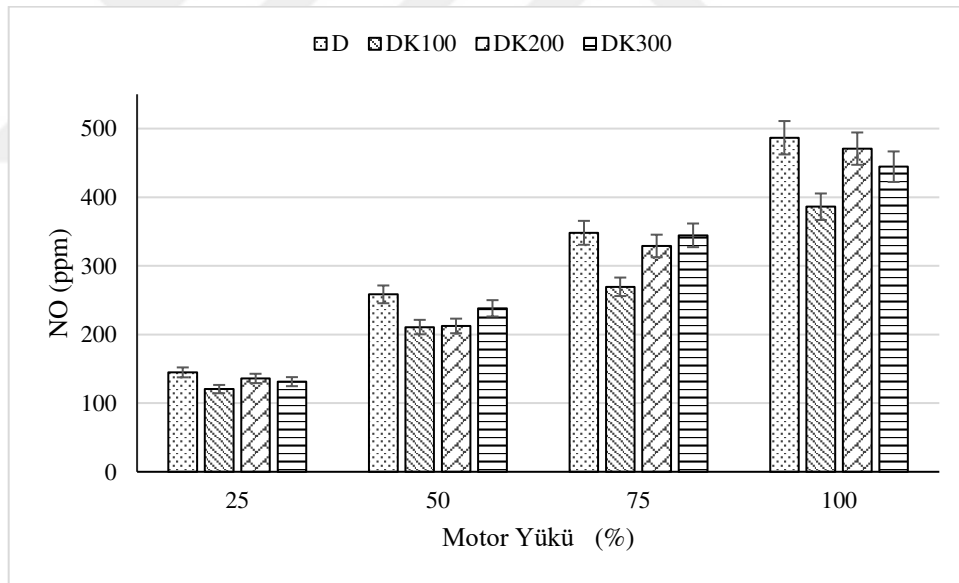
Şekil 5.59. CO emisyonunun kömür nanoparçacık konsantrasyonu ve motor yüküne göre değişimi



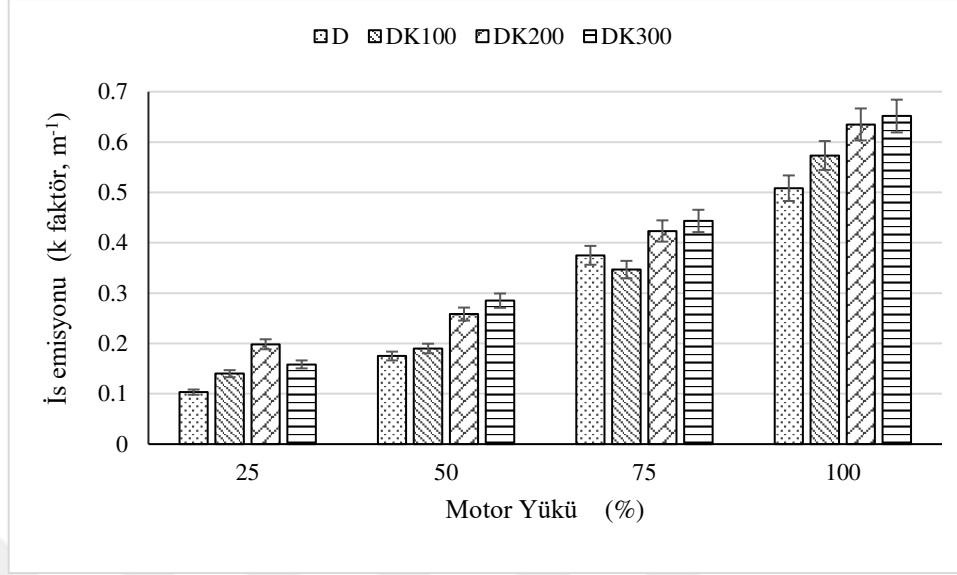
Şekil 5.60. HC emisyonunun kömür nanoparçacık konsantrasyonu ve motor yüküne göre değişimi



Şekil 5.61. CO₂ emisyonunun kömür nanoparçacık konsantrasyonu ve motor yüküne göre değişimi



Şekil 5.62. NO emisyonunun kömür nanoparçacık konsantrasyonu ve motor yüküne göre değişimi



Şekil 5.63. İş emisyonunun kömür nanoparçacık konsantrasyonu ve motor yüküne göre değişimi

5.11. Kömür Nanoparçacıklarının Dizel-Biyodizel Yakıt Karışımının (B20) Motor Performansı, Egzoz Emisyonu ve Yanma Karakteristiklerine Etkisi

Hacimsel %20 oranında kanola yağı biyodizeli ve %80 oranında dizel yakıtından oluşan dizel-biyodizel yakıt karışımına (B20) kömür nanoparçacıkları 100 ppm, 200 ppm ve 300 ppm oranında eklenmiştir. Elde edilen nanoyakıtlar sırası ile B20K100, B20K200 ve B20K300 şeklinde etiketlenmiştir. Kömür nanoparçacık içermeyen dizel-biyodizel yakıt karışımı (B20) referans yakıt olarak kullanılmıştır. Motor testleri 1500 d/dk sabit devir sayısında ve %25, %50, %75 ve %100 motor yüklerinde gerçekleştirilmiştir. Bu testlerde püskürtme avansı ve sıkıştırma oranı standart değerinde sabit tutulmuştur. Test yakıtlarının motorun özgül yakıt tüketimi ve efektif verimine etkisi sırası ile Şekil 5.64 ve Şekil 5.65'te verilmiştir. Bu şekillerden görüldüğü gibi B20 yakıtına kömür nanoparçacıklarının eklenmesi ile motorun özgül yakıt tüketimi artmış ve efektif verimi düşmüştür. Performanstaki bu düşüş %25 motor yükünde daha belirgin olmuştur. Düşük yüklerde silindir basınç ve sıcaklığı, nanoparçacıkların olumlu etkilerini ortaya çıkaracak düzeyde olmaması nedeni ile motor performans ve emisyonlarında iyileşme meydana gelmeyebilir (Dhahad ve Chaichan, 2020). Ancak kömür nanoparçacıkları motor performansını orta ve yüksek yüklerde de kötüleştirilmiş, sadece tam motor yükünde hafif bir iyileşme sağlamıştır. B20, B20K100, B20K200 ve B20K300 yakıtları için tam yükte özgül yakıt tüketimi değerleri sırasıyla 0,2215 kg/kWh, 0,2214 kg/kWh, 0,2170 kg/kWh

ve 0,2211 kg/kWh olarak hesaplanmıştır. Bu durumda B20K200 nanoyakıtı, B20 yakıtına kıyasla özgül yakıt tüketimini %2,03 oranında düşürmüştür. Fakat ortalama özgül yakıt tüketimi değerlerine bakıldığında B20K100, B20K200 ve B20K300 nanoyakıtları motorun ortalama özgül yakıt tüketimini B20 yakıtına kıyasla sırası ile %4,00, %3,07 ve %0,84 oranında arttırmıştır. Benzer değişimler efektif verimde de görülmüştür. B20, B20K100, B20K200 ve B20K300 yakıtları için tam yükte efektif verim değerleri sırasıyla %39,23, %39,24, %40,03 ve %39,30 olarak hesaplanmıştır. Tam yükte B20K200 nanoyakıtı efektif verimi B20 yakıtına kıyasla %2,04 oranında yükseltmiştir. Fakat ortalama efektif verim değerlerine bakıldığında nanoyakıtlar motorun efektif verimini düşürmüştür. Ortalama efektif verimdeki bu düşüş B20K100, B20K200 ve B20K300 nanoyakıtları için sırası ile %2,03, %1,98 ve %0,56 olarak hesaplanmıştır. Kömür nanoparçacıklarının B20 yakıtına ilave edilmesi durumunda motor performansının kötüleşmesi kömür nanoparçacıklarının yakıtın kinematik viskozitesini artırmasına bağlanabilir. B20 yakıtının kinematik viskozitesi dizel yakıtının kinematik viskozitesinden %18,6 oranında yüksektir. B20 yakıtına kömür nanoparçacıklarının eklenmesi halinde yakıtın kinematik viskozitesi daha da artmış ve en yüksek kinematik viskozite 300 ppm kömür nanoparçacık içeren nanoyakıt için ölçülmüştür. B20K300 yakıtının kinematik viskozitesi B20 yakıtının kinematik viskozitesinden %8,2 oranında yüksektir. Kömür nanoparçacıklarının büyük yüzey alanı ve yüksek ısı iletim katsayısına rağmen, artan viskozite motor performansını düşürmüştür. Böyle bir durumun ortaya çıkmasında motor testlerinin standart sıkıştırma oranı ve püskürtme avansında yapılmasından da kaynaklanabilir. Püskürtme basıncı, püskürtme avansı ve sıkıştırma oranı gibi parametrelerin değiştirilerek kömür nanoparçacık içeren nanoyakıtların motor performansı artırılabilir. Çünkü yüksek viskozitenin oluşturacağı problemler püskürtme basıncı veya püskürtme avansı artırılarak hafifletilebilir (Kannan ve Anand, 2012; Yesilyurt, 2019). Yakıt içindeki kömür nanoparçacık miktarı artıkça motor performansındaki düşüşün azaldığı görülmüştür. Bu durum artan yakıt viskozitesine rağmen gerçekleşmesi dikkat çekicidir. B20 yakıtı kullanımında kömür nanoparçacıklarının motor performansı üzerindeki olumlu etkilerinin gözlemlenebilmesi için daha yüksek konsantrasyonlarda kullanılması gerektiği değerlendirilmiştir.

Şekil 5.66'da silindir basıncının test yakıtlarına göre değişimi verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi B20 yakıtına kömür nanoparçacıklarının eklenmesi durumunda silindir basıncı düşmüş ve maksimum silindir basıncının gerçekleştiği krank mili açısı üst ölü noktadan uzaklaşmıştır. Kömür nanoparçacık konsantrasyonu arttıkça silindir basıncındaki düşüş daha belirgin olarak ortaya çıkmıştır. B20, B20K100, B20K200 ve B20K300 yakıtları için maksimum silindir basıncı değerleri sırası ile 368° KMA'da 48,69, 369° KMA'da 47,91 bar, 369° KMA'da 47,60 bar ve 372° KMA'da 44,77 bar olarak ölçülmüştür. Silindir basıncındaki maksimum düşüş B20K300 yakıtı kullanımında gerçekleşmiştir. Bu yakıt maksimum silindir basıncını B20 yakıtına göre %8,05 oranında düşürmüş ve maksimum basınç noktasını 4° KMA kadar geciktirmiştir. Tablo 5.3'te görüldüğü gibi kömür nanoparçacıkları B20 yakıtının kinematik viskozitesini artırmış, setan sayısını hafif şekilde düşürmüş fakat destilasyon sıcaklıkları üzerinde önemli bir etkisi olamamıştır. Kömür nanoparçacıklarının B20 yakıtının yakıt özellikleri üzerinde gösterdiği en önemli etki yakıtın ısı iletim katsayısını yükseltmesi ve soğukta filtre tıkanma noktası sıcaklığını iyileştirmesidir. Ancak yüksek viskozite yakıtın ısı iletim katsayısından daha baskın hale gelerek iyi bir hava-yakıt karışımı oluşumunu engellemiş ve bu nedenle yanma kötüleşerek silindir basıncının düşmesine neden olmuş olabilir. Kömür nanoparçacıklarının yanmayı kötüleştirilmesi sonucunda Şekil 5.68 ve Şekil 5.69'da görüldüğü gibi net ısı yayılım oranı ve basınç artış oranı da düşmüştür. B20, B20K100, B20K200 ve B20K300 yakıtları için maksimum net ısı yayılımının gerçekleştiği krank mili açısı ve değeri sırasıyla 356° KMA'da 25,70 J/°KMA, 357° KMA'da 23,25 J/°KMA, 359° KMA'da 24,03 J/°KMA ve 371° KMA'da 20,86 J/°KMA olarak belirlenmiştir. Biyodizel büyük oranda yüksek kaynama noktası sıcaklığına sahip yağ asidi metil esterlerinden oluşması nedeni ile kömür nanoparçacıkları yakıtın ısı iletim katsayısını arttırmasına rağmen yakıtın buharlaşma karakteristiği iyileşmemiştir. Yüksek molekül kütleli yağ asidi metil esterlerinin buharlaşması için daha fazla ısı enerjisi ve daha uzun zamana ihtiyaç duyulmaktadır (El-Seesy vd, 2018). Bu etkilere yüksek viskozite de eklendiğinde B20 yakıtına kömür nanoparçacıklarının ilave edilmesi halinde yanma hızı düşmüş ve ısı yayılımı ile basınç artış oranı azalmıştır. B20, B20K100, B20K200 ve B20K300 yakıtları için maksimum basınç artış oranının gerçekleştiği krank mili açısı ve

değeri sırasıyla 358° KMA'da 3,01 bar/°KMA, 356° KMA'da 2,72 bar/°KMA, 358° KMA'da 2,52 bar/°KMA ve 360° KMA'da 2,14 bar/°KMA olarak belirlenmiştir.

Şekil 5.69'da tutuşma gecikmesi ve yanma süresinin B20 ve nanoyakıtlara göre değişimi verilmiştir. Tam yükte B20, B20K100, B20K200 ve B20K300 yakıtları için tutuşma gecikmesi süresi sırasıyla 7° KMA, 7° KMA, 9° KMA ve 10° KMA olarak belirlenmiştir. B20K200 ve B20K300 nanoyakıtları tutuşma gecikmesi süresini B20 yakıtına kıyasla 2° KMA ve 3° KMA kadar uzatmıştır. Kömür nanoparçacıklarının geniş yüzey alanı ve yüksek termal iletkenliklerine rağmen biyodizelin ağır molekül kütleli bileşenlerinin yüksek kaynama noktası sıcaklığı ve yüksek viskozitesi yakıt damlacıklarının buharlaşma hızını yavaşlatarak fiziksel tutuşma gecikmesini arttırmış olabilir. Ayrıca Tablo 5.3'te görüldüğü gibi kömür nanoparçacıkları yakıtın setan indisinde hafif bir azalmaya neden olması tutuşma gecikmesini etkilemiştir. Kömür nanoparçacıkları tutuşma gecikmesini uzatarak yanmayı genişleme strokuna kaydırması, yanmanın daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşmesine neden olmuş ve bu durum toplam yanma süresini uzatmıştır. Tam yükte B20, B20K100, B20K200 ve B20K300 yakıtları için yanma süresi sırasıyla 65° KMA, 61° KMA, 69° KMA ve 87° KMA olarak belirlenmiştir. B20K100 yakıtı yanma süresini B20 yakıtına göre 4° KMA kadar kısaltmış fakat B20K200 ve B20K300 yakıtları yanma süresini B20 yakıtına göre sırası ile 4° KMA ve 22° KMA kadar uzatmıştır. Yüksek kömür konsantrasyonunda tutuşma gecikmesi süresinin uzaması ve yakıt tüketiminin artması, yanma süresinin uzamasına neden olan etkenler arasında olabilir.

B20 ve kömür nanoparçacıkları içeren nanoyakıtların CO emisyonuna etkisi Şekil 5.70'de gösterilmiştir. Nanoyakıtlar, tüm yük noktalarında B20 yakıtına göre daha yüksek CO emisyonu salınımına sahiptir. Fakat nanoyakıt bileşimindeki kömür nanoparçacık konsantrasyonu arttıkça CO emisyonunun azaldığı fark edilmiştir. Tüm yakıtlar için en düşük CO emisyonu tam motor yükünde ölçülmüştür. Yüksek motor yüklerinde silindir basınç ve sıcaklığının yakıtın oksidasyonu için elverişli olması ve silindir içindeki hava hareketlerinin artması CO oluşumunu azaltmıştır. B20, B20K100, B20K200 ve B20K300 yakıtları için en düşük CO emisyonu değeri sırası ile %0,104, %0,143, %0,132 ve %0,112 olarak ölçülmüştür. Ortalama CO emisyonu değerleri incelendiğinde B20K100, B20K200 ve B20K300 yakıtları CO emisyonunu B20 yakıtına göre sırası ile %21,49, %15,23 ve

%8,28 oranında arttırmıştır. CO emisyonundaki en yüksek artış 100 ppm kömür nanoparçacık konsantrasyonunda gerçekleşmiştir. Kömür nanoparçacık ilavesi ile yakıtın viskozite ve karbon oranının yükselmesi CO emisyonunu arttırmıştır. En yüksek CO emisyonu, en düşük kömür nanoparçacık konsantrasyonunda ölçülmüştür. Bunun nedeni nanoparçacık konsantrasyonunun (100 ppm) az olmasından dolayı kömür nanoparçacıkları karışım oluşumu ve yanma üzerindeki olumlu etkilerini tam olarak gösterememesi olabilir.

Şekil 5.71’de HC emisyonunun yakıtlara göre değişimi verilmiştir. Nanoyakıtlar tüm yük noktalarında HC emisyonunu B20 yakıtına göre düşürmüştür. Kömür nanoparçacıkları yakıt viskozitesini artırması ve buna bağlı olarak yakıt atomizasyonunun kötüleşmesi CO emisyonunu artırmış fakat HC emisyonlarında düşüşe neden olmuştur. B20K100, B20K200 ve B20K300 yakıtları HC emisyonunu B20 yakıtına göre sırası ile %31,08, %18,20 ve %36,78 oranında düşürmüştür. CO gazı yaklaşık 700 °C sıcaklıkta oksitlenirken hidrokarbonlar 600 °C gibi daha düşük sıcaklıkta oksitlenir (Heywood, 1988). B20 yakıtına kömür nanoparçacıklarının ilave edilmesi durumunda yanmanın üst ölü noktadan uzaklaşması silindir gaz sıcaklığının düşmesine neden olmuştur. Kömür nanoparçacıkları düşük gaz sıcaklığı ortamında çok geniş yüzey alanları sayesinde yakıt moleküllerinin oksitlenmesi kolaylaştırarak HC emisyonunu azaltmış olabilir.

B20 ve kömür nanoparçacıkları içeren yakıtların NO emisyonuna etkisi Şekil 5.72’de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi nanoyakıtlar tüm motor yüklerinde B20 yakıtına göre daha az NO emisyonu oluşturmuştur. Aynı zamanda nanoyakıt bileşimindeki kömür nanoparçacık konsantrasyonu arttıkça NO emisyonundaki düşüş de artmıştır. B20K100, B20K200 ve B20K300 yakıtları, ortalama NO emisyonunu B20 yakıtına göre sırası ile %3,95, %18,62 ve %24,62 oranında düşürmüştür. Kömür nanoparçacıkları kullanımında NO emisyonunun düşmesi maksimum net ısı yayılım oranının düşmesi ve yanmanın genişleme strokuna doğru kaymasından kaynaklanmış olabilir. Yanmanın gecikmesi (üst ölü noktadan uzaklaşması) CA50 değerleri ile de ortaya konmuştur. Püskürtülen yakıtın %50’sinin yandığı krank açısını ifade eden CA50 değerleri, tam yükte B20, B20K100, B20K200 ve B20K300 yakıtları için sırasıyla 377° KMA, 381° KMA, 389° KMA ve 388° KMA olarak belirlenmiştir. Kömür nanoparçacık kullanımında CA50 değeri üst ölü noktadan daha fazla uzaklaşmıştır. Bu durum silindir

gaz sıcaklığının düşmesine ve termal NO oluşumunun yavaşlamasına neden olmuştur. Bununla birlikte karbon içerikli nanoparçacıklar yanma sırasında oksijen giderici (*deoxidizer*) gibi davranarak aşağıda gösterilen reaksiyon ile NO_x oluşumunu azaltır (Zhang vd, 2019). 5.1 reaksiyonu düşük sıcaklıklarda da gerçekleştiği için dizel partikül filtrelerinin rejenerasyonunda NO oksijene göre daha iyi oksitleyicidir (Reşitoğlu vd, 2015).

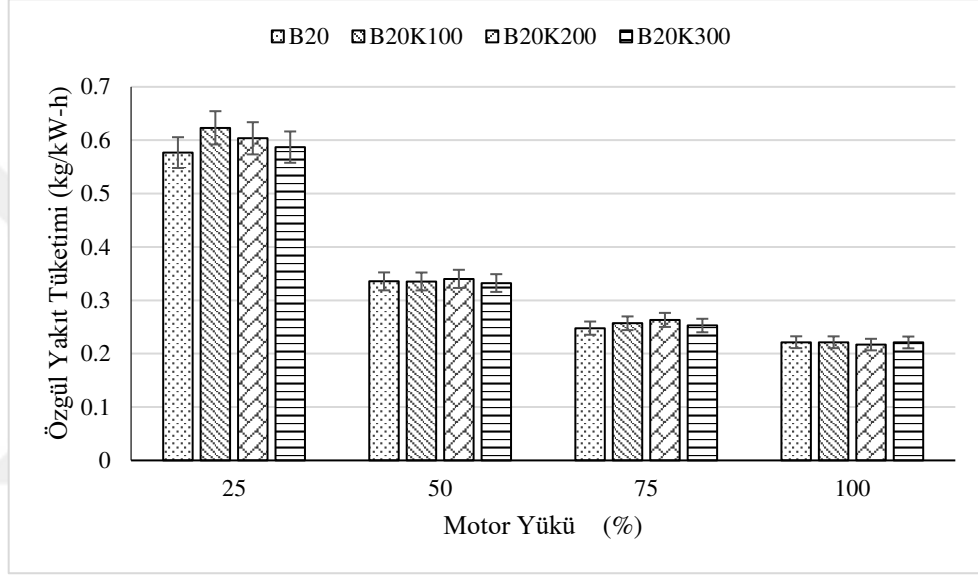


Yaklaşık olarak %86,7 oranında karbon içeren kömür nanoparçacıkları yakıt katkısı olarak kullanıldığında yukarıda açıklanan reaksiyon etkisi ile NO oluşumunu azaltmış olabilir.

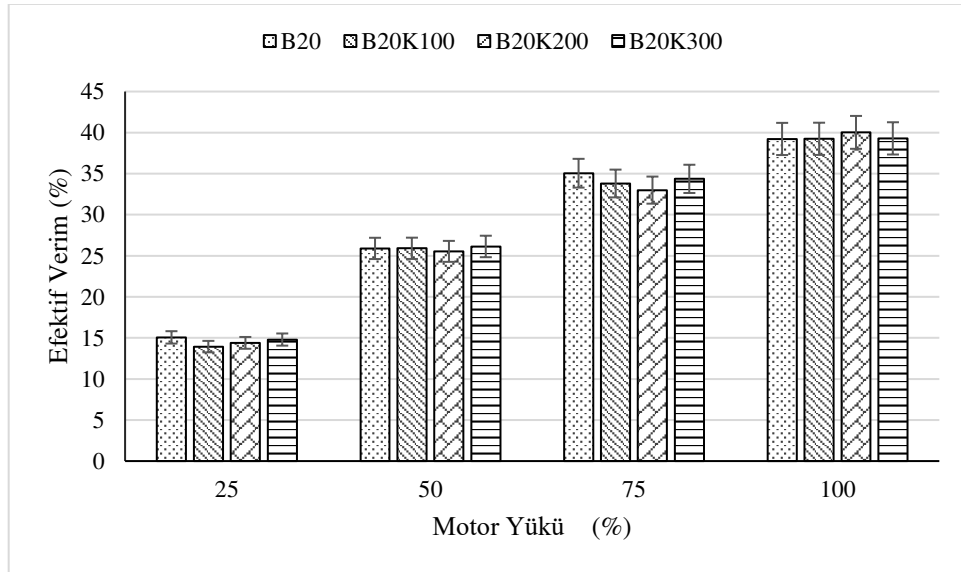
Şekil 5.73'te B20 ve kömür nanoparçacıkları içeren yakıtların CO₂ emisyonuna etkisi verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi nanoyakıtlar CO₂ emisyonunu tüm motor yüklerinde B20 yakıtına göre düşürmüştür. Nanoyakıtların yüksek viskozitesi nedeni ile yanmanın kötüleşmesi, CO emisyonunun artmasına ve buna bağlı olarak CO₂ emisyonunun düşmesine yol açmıştır. B20K100, B20K200 ve B20K300 yakıtlarının ortalama CO₂ emisyonu değeri B20 yakıtına göre sırası ile %0,42, %2,61 ve %8,28 oranında daha az olduğu belirlenmiştir.

Şekil 5.74'te yakıtların is emisyonuna etkisi gösterilmiştir. Motor yükü arttıkça hava fazlalık katsayısının azalması nedeni ile tüm yakıtlar için is emisyonu artmış ve en yüksek is emisyonu tam yükte ölçülmüştür. Nanoyakıtlar tüm yük noktalarında B20 yakıtından daha fazla is emisyonu değerine sahiptir. Biyodizelin oksijen içeriğine rağmen B20 yakıtı ortalama is emisyonunu dizel yakıtına göre %79,31 oranında artırmıştır. Biyodizelin yüksek viskozitesi ve bileşiminde yüksek kaynama noktası sıcaklığına sahip yağ asidi metil esterlerinin varlığı is emisyonunun artmasına neden olmuştur. B20 yakıtına kömür nanoparçacıklarının eklenmesi durumunda yakıt viskozitesinin daha da yükselmesi, is oluşumunu hızlandırmıştır. B20, B20K100, B20K200 ve B20K300 yakıtları için en yüksek is emisyonu (ışık absorpsiyon katsayısı (k) değeri) sırası ile 0,89 m⁻¹, 1,39 m⁻¹, 1,38 m⁻¹ ve 1,62 m⁻¹ olarak tam yükte ölçülmüştür. Ortalama is emisyonu değerlerine bakıldığında ise B20K100, B20K200 ve B20K300 yakıtları B20 yakıtına kıyasla sırası ile %65,08, %70,57 ve %69,29 oranında daha yüksek is emisyonuna neden olduğu

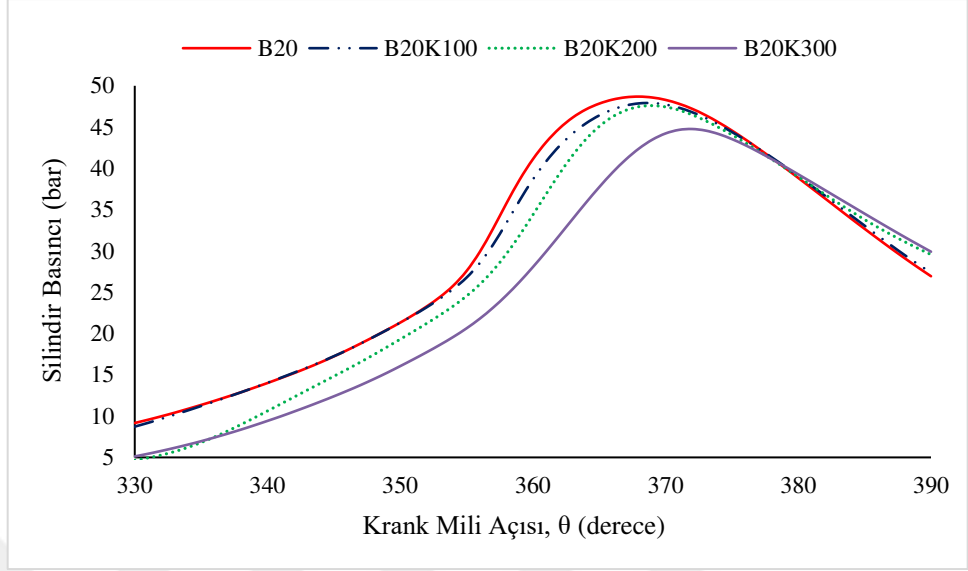
belirlenmiştir. Kömür nanoparçacıklarının kükürt ve kül içeriği de is oluşumunu hızlandırarak nanoyakıtların daha fazla is emisyonu salınımını tetiklemiştir. Yakıt bileşiminde doymamış bağ yapılarının olması is emisyonunu artırır (Altun, 2014; Benjumea vd, 2011). Kömür nanoparçacıklarının FTIR analizinden kömür bileşiminde doymamış aromatik C=C yapıların varlığı tespit edilmiştir. Bu durum, kömür nanoparçacık kullanımında is emisyonunu artıran etkenler arasında yer alabilir.



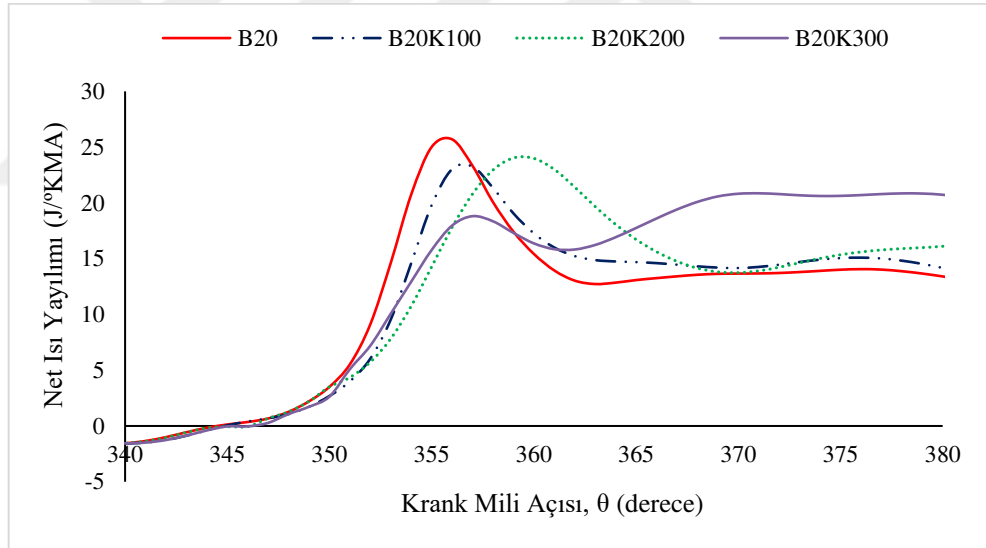
Şekil 5.64. B20 ve nanoyakıtların motorun özgül yakıt tüketimine etkisi



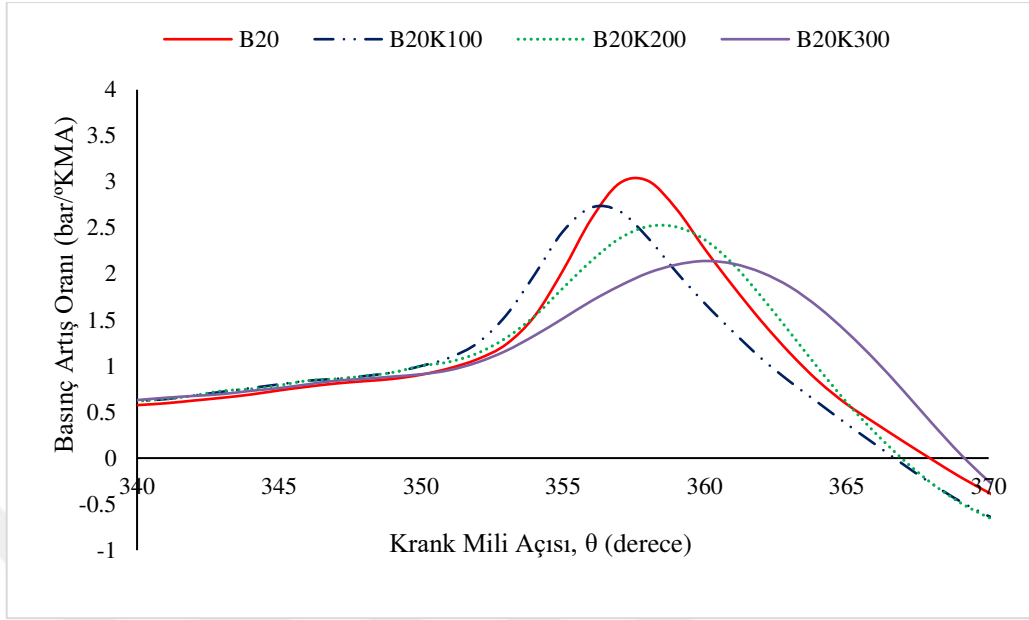
Şekil 5.65. B20 ve nanoyakıtların motorun efektif verimine etkisi



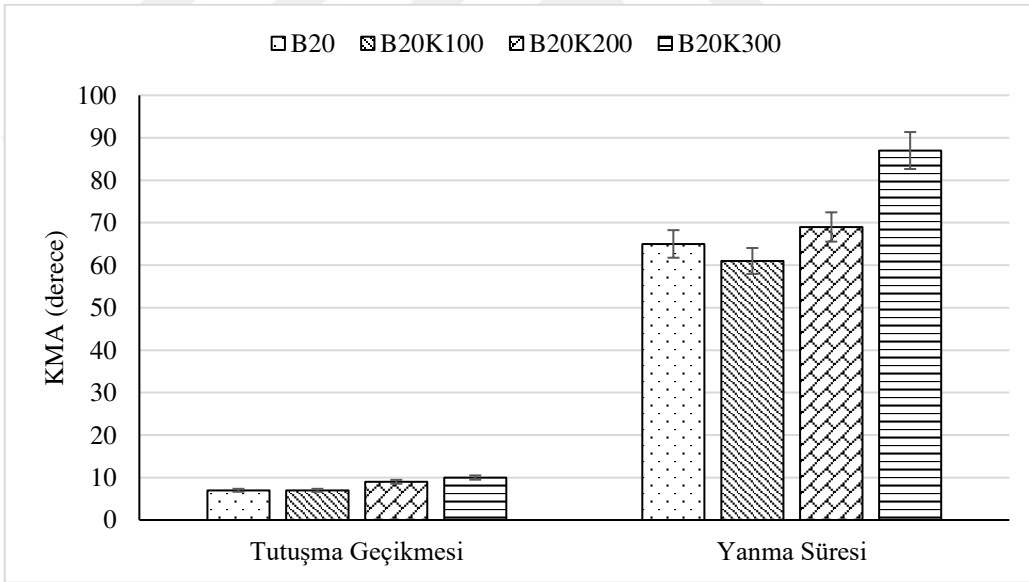
Şekil 5.66. Tam yükte silindir basıncının B20 ve nanoyakıtlara göre değişimi



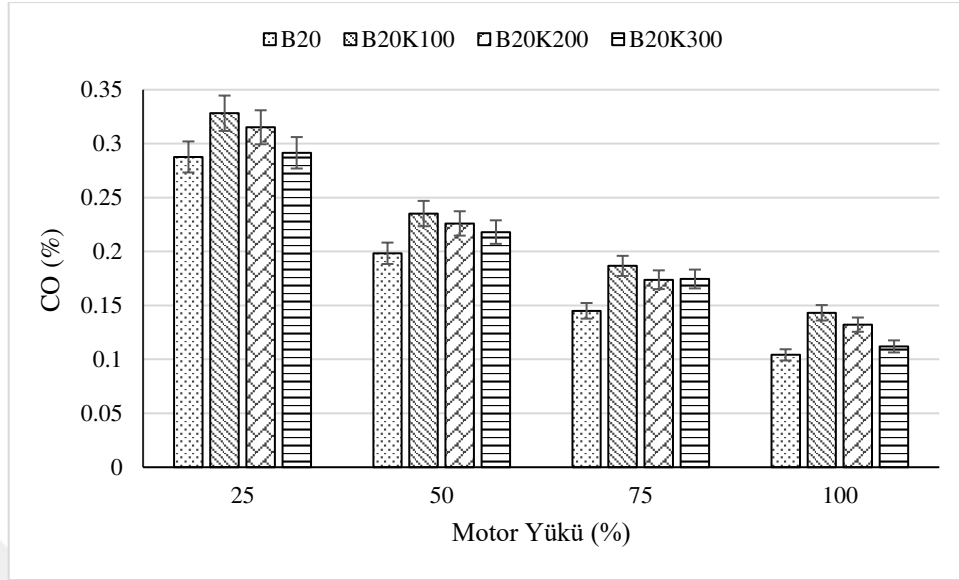
Şekil 5.67. Tam yükte net ısı yayılımının B20 ve nanoyakıtlara göre değişimi



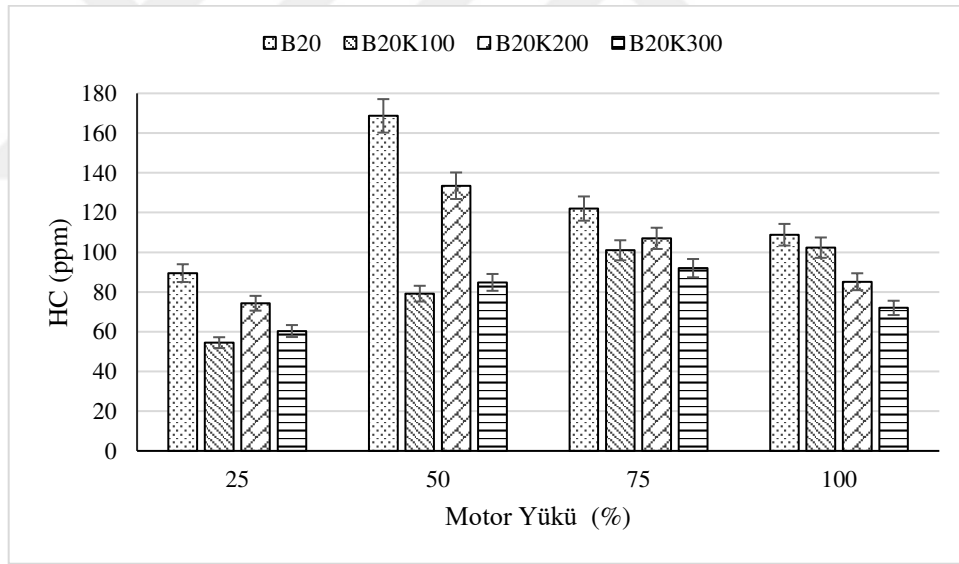
Şekil 5.68. . Tam yükte basınç artış oranının B20 ve nanoyakıtlara göre değişimi



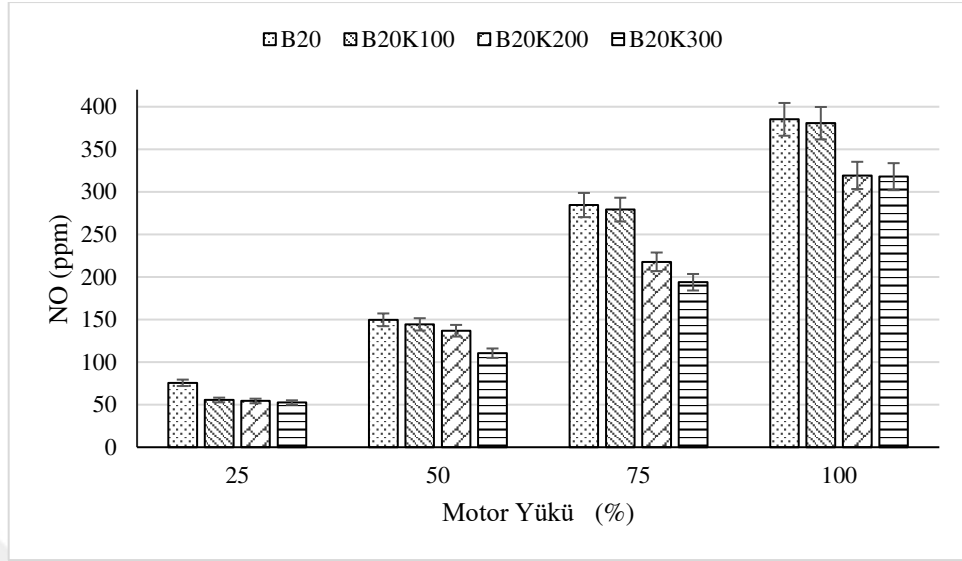
Şekil 5.69. Tam yükte tutuşma gecikmesi ve yanma süresinin yakıtlara göre değişimi



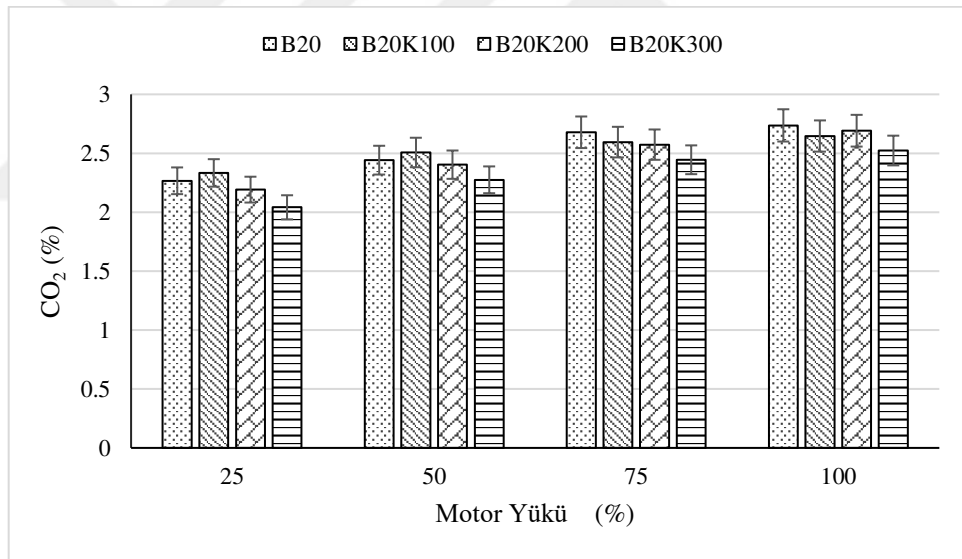
Şekil 5.70. B20 ve nanoyakıtların CO emisyonuna etkisi



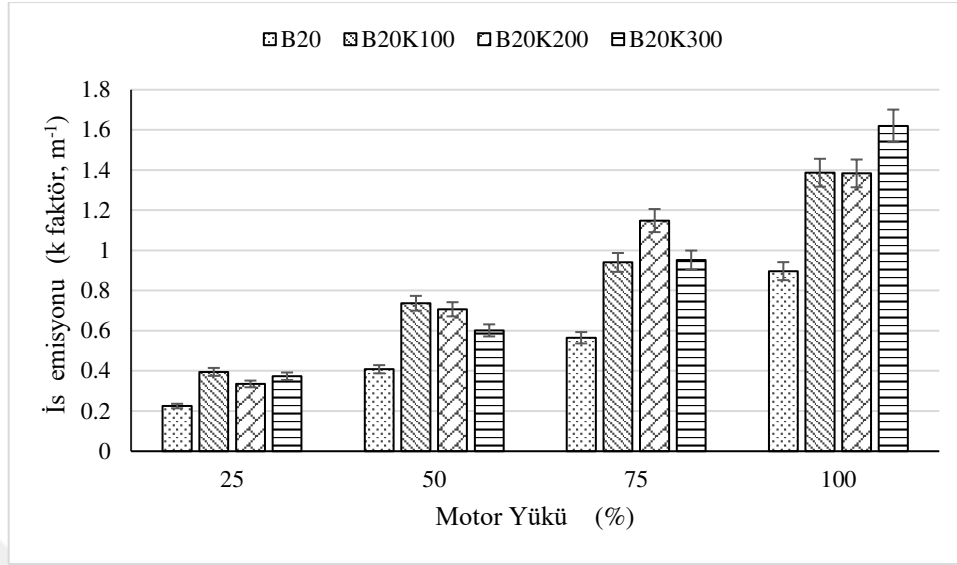
Şekil 5.71. B20 ve nanoyakıtların HC emisyonuna etkisi



Şekil 5.72. B20 ve nanoyakıtların NO emisyonuna etkisi



Şekil 5.73. B20 ve nanoyakıtların CO₂ emisyonuna etkisi



Şekil 5.74. B20 ve nanoyakıtların is emisyonuna etkisi

5.12. Bor Oksit Nanoparçacıklarının Motor Performansı, Egzoz Emisyonu ve Yanma Karakteristiklerine Etkisi

Bor oksit nanoparçacıkları B20 yakıtına 50 ppm, 100 ppm ve 200 ppm oranında eklenmiş ve hazırlanan nanoyakıtlar sırası ile B20BO50, B20BO100 ve B20BO100 şeklinde etiketlenmiştir. Nanoyakıtların ve B20 referans yakıtının motor testleri 1500 d/dk sabit devir sayısında ve %25, %50, %75 ve %100 motor yüklerinde gerçekleştirilmiştir. Motor testlerinde püskürtme avansı ve sıkıştırma oranı standart değerinde sabit tutulmuştur. Test yakıtlarının motorun özgül yakıt tüketimi ve efektif verimine etkisi sırası ile Şekil 5.75 ve Şekil 5.76'da verilmiştir. Bu şekillerden görüldüğü gibi bor oksit nanoparçacıkları motor performans parametrelerini önemli derecede etkilememiştir. Ayrıca özgül yakıt tüketimi ve efektif verim değerlerinde gözlemlenen hafif değişimlerin bor oksit nanoparçacık konsantrasyonu ile orantılı olmadığı belirlenmiştir. Bununla birlikte ortalama özgül yakıt tüketimi değerleri ve efektif verim değerleri incelendiğinde B20BO50 ve B20BO200 nanoyakıtların neden olduğu değişimler hata değerlerinin altında kaldığı tespit edilmiştir. Fakat B20BO100 nanoyakıt kullanımında, B20 yakıtına göre ortalama özgül yakıt tüketiminin %1,66 oranında azaldığı ve efektif verimin %0,96 oranında arttığı belirlenmiştir. Dolayısı ile bor oksit nanoparçacıklarının motor performansı üzerindeki olumlu etkisi 100 ppm konsantrasyonunda ortaya çıkmıştır. 50 ppm bor oksit nanoparçacık konsantrasyonunun motor performansını iyileştirmede yetersiz kaldığı söylenebilir. Ancak bor oksit nanoparçacıklarının 200 ppm oranında kullanılması

halinde yakıtın kinematik viskozitesinin %21,15 oranında yükselmesi performanstaki artışı engellemiştir.

Bor oksit nanoparçacıklarının tam yükte silindir basıncı, net ısı yayılımı ve basınç artış oranına etkisi sırası ile Şekil 5.77, Şekil 5.78 ve Şekil 5.79'da verilmiştir. Şekil 5.77'de yanma başlamadan önce nanoyakıtların B20 yakıtına göre daha düşük silindir basıncına neden olduğu görülebilir. Bu durumun nedeni (her ne kadar net ısı yayılım grafiğinden belirgin olarak görülme de) nanoparçacıklar yakıtın ısı iletim katsayısını ve dolayısı ile silindir içinde sıcak gazlardan yakıt moleküllerine doğru olan ısı transferini arttırması olabilir. Ayrıca bor oksit nanoparçacıklarının 100 ppm ve 200 ppm konsantrasyonunda kullanılması halinde maksimum silindir basıncında hafif bir artışın olduğu görülmüştür. B20, B20BO50 B20BO100 ve B20BO200 yakıtları için maksimum silindir basıncı değerleri sırası ile 368° KMA'da 48,69, 370° KMA'da 48,60 bar, 368° KMA'da 50,31 bar ve 369° KMA'da 50,61 bar olarak ölçülmüştür. Genişleme strokunda silindir basıncının krank miline göre değişimi yanma öncesinde görülen durumun tersidir. Diğer bir ifade ile genişleme strokunda nanoyakıtlar B20 yakıtına göre silindir basıncını yükseltmiştir. Bunun nedeni net ısı yayılım grafiğinden görüldüğü tüm yakıtlar için yanma aynı krank mili açısında başlamasına rağmen nanoyakıt kullanımında yanmanın dolayısı ile net ısı yayılımının genişleme zamanına doğru uzamasıdır. Bor oksit nanoparçacıkları yakıtın ilk kaynama noktası sıcaklığı ile T10 ve T50 destilasyon sıcaklıklarını düşürdüğü halde yüksek viskozite nedeni ile tutuşma gecikmesinden sonra karışım oluşum hızını yavaşlattığı düşünülmektedir. Bu durumda difüzyonlu yanma fazında gerçekleşen yanma artmıştır. B20, B20BO50 B20BO100 ve B20BO200 yakıtları için maksimum net ısı yayılımının gerçekleştiği krank mili açısı ve değeri sırasıyla 356° KMA'da 25,70 J/°KMA, 359° KMA'da 25,93 J/°KMA, 359° KMA'da 25,32 J/°KMA ve 358° KMA'da 22,41 J/°KMA olarak belirlenmiştir. Bor oksit nanoparçacıkları içeren nanoyakıtlar yanma hızını düşürdüğü için basınç artış oranının da düşmesine neden olmuştur. B20, B20BO50 B20BO100 ve B20BO200 yakıtları için maksimum basınç artış oranının gerçekleştiği krank mili açısı ve değeri sırasıyla 358° KMA'da 3,01 bar/°KMA, 358° KMA'da 2,77 bar/°KMA, 358° KMA'da 2,75 bar/°KMA ve 357° KMA'da 2,89 bar/°KMA olarak belirlenmiştir.

Tam yükte yakıtların tutuşma gecikmesi süresi ve yanma süresi Şekil 5.80'de verilmiştir. Tüm yakıtlar için tutuşma gecikmesi süresinin aynı oluşu (7° KMA) ancak bor oksit nanoparçacıkları kullanımında yanma süresinin uzadığı tespit edilmiştir. B20, B20BO50 B20BO100 ve B20BO200 yakıtları için yanma süresi sırası ile 65° KMA, 77° KMA, 78° KMA ve 78° KMA olarak gerçekleşmiştir. Net ısı yayılımı grafiğine bakıldığında bor oksit nanoparçacıkları kullanımında yanmanın genişleme strokuna doğru uzadığı görülmektedir. Bu durum yanma süresinin uzamasına yol açmıştır.

Bor oksit nanoparçacıklarının CO emisyonuna etkisi Şekil 5.81'de verilmiştir. Grafikten bor oksit nanoparçacıklarının 50 ppm ve 200 ppm konsantrasyonunda kullanıldığı durumda CO emisyonunun arttığı ancak 100 ppm konsantrasyonunda hafif bir düşmenin meydana geldiği görülebilir. B20BO50 ve B20BO200 nanoyakıtları, ortalama CO emisyonunu B20 yakıtına göre sırası ile %6,44 ve %22,38 oranında yükseltmiştir. B20BO100 nanoyakıtı ise ortalama CO emisyonunu %1,29 oranında düşürmüştür. Nanoparçacıkların katalitik etkisi yanmayı iyileştirir ancak bu etki düşük bor oksit nanoparçacık konsantrasyonunda (50 ppm) net olarak görülmemiştir. Yüksek bor oksit nanoparçacık konsantrasyonunda (200 ppm) ise yüksek viskozite nedeni ile yanmanın kötüleştiği ve bu nedenle CO emisyonunun arttığı söylenebilir. Dolayısı ile CO emisyonu için en uygun konsantrasyon oranının 100 ppm olduğu belirlenmiştir.

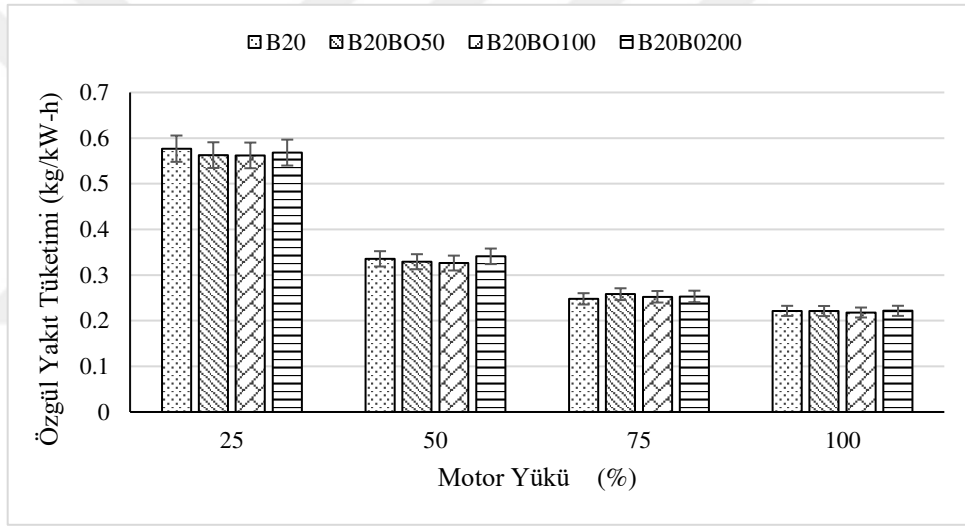
Bor oksit nanoparçacık içerikli yakıtların HC emisyonuna etkisi Şekil 5.82'de gösterilmiştir. Nanoyakıtlar tüm yük noktalarında HC emisyonunu B20 yakıtına göre azaltmıştır. Ortalama HC emisyonu değerlerine bakıldığında B20BO50, B20BO100 ve B20BO200 nanoyakıtları B20 yakıtına kıyasla sırası ile %44,41, %22,12 ve %26,38 oranında daha az HC emisyonu oluşumuna neden olmuştur. Bu sonuç bor oksit nanoparçacıklarının katalitik etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Nanoparçacıklar yanma ortamında katalitik etki göstererek hidrokarbon moleküllerinin oksitlenmesi için gerekli aktivasyon enerjisini düşürür ve daha iyi yanma sağlar (Saxena vd, 2017). Ancak bu etki yüksek nanoparçacık konsantrasyonunda artan viskozite nedeni ile kısmen azalmıştır.

B20 ve bor oksit içeren nanoyakıtların NO emisyonuna etkisi Şekil 5.83'te gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde B20BO50 nanoyakıtı genel olarak NO emisyonunu

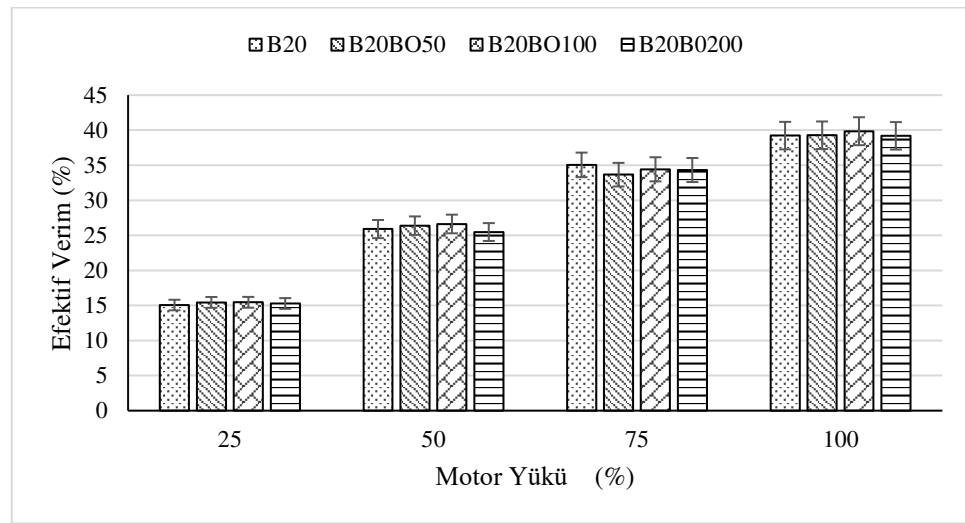
düşürdüğü ancak diğer nanoyakıtların NO emisyonunu yükselttiği görülebilir. Ortalama NO emisyonu değerlerine bakıldığında B20BO50 nanoyakıtı B20 yakıtına göre NO emisyonunu %6,05 oranında düşürmüştür, B20BO100 ve B20BO200 nanoyakıtları ise B20 yakıtına göre sırasıyla %14,90 ve %25,08 oranında daha fazla NO emisyonu oluşumuna yol açmıştır. Termal NO oluşumu yanma süresi, sıcaklık ve yerel oksijen konsantrasyonuna son derece bağlıdır (Heywood, 1988; Stone, 1999). Bor oksit nanoparçacık kullanımında yanma süresinin uzaması NO oluşumunu artırmış olabilir. Ayrıca nanoparçacıkların katalitik etkisi nedeni ile yerel bölgelerde yanma sıcaklığı yükselmiş olabilir. Bu etki aynı zamanda HC emisyonunu azalttığı düşünülmektedir. Yakıtın yüksek viskozitesi nedeni ile zengin karışım bölgelerinin oluşması yerel yanma sıcaklıkların artmasına, dolayısı ile daha fazla NO_x emisyonuna neden olur (Shehata, 2013). 100 ppm ve 200 ppm bor oksit nanoparçacık konsantrasyonunda NO oluşumunun artmasının nedenlerinden biri de yüksek kinematik viskozitenin olabileceği değerlendirilmiştir.

B20 ve bor oksit içeren nanoyakıtların is emisyonuna etkisi Şekil 5.84'te verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi %25 motor yükü hariç diğer tüm yük noktalarında nanoyakıtlar is emisyonunu artırmıştır. Düşük motor yükünde püskürtülen yakıt miktarının az ve hava fazlalık katsayısının yüksek olması nedeni ile is emisyonları düşük seviyede kalmıştır. Düşük yanma odası sıcaklığında bor oksit nanoparçacıkları yakıtın kolayca buharlaşmasını sağlayarak ve oluşturduğu katalitik etki sonucu is oluşumunu azaltmış olabilir. Ancak yüksek motor yüklerinde püskürtülen nanoyakıt miktarının artması yanma ortamında partikül madde oluşumunu hızlandıracak nanoparçacık sayısının da artmasına neden olmaktadır. Metal esaslı nanoparçacıkların kullanımında olduğu gibi bor oksit nanoparçacıkları yüksek erime noktası sıcaklığı (460 °C) ve kaynama noktası sıcaklığı (1860 °C) nedeni ile yanma ortamında katı fazda kalabilirler. Nanoparçacıklar partikül madde oluşumunda çekirdek görevi gördüğü ve partikül sayısını artırdığı için is emisyonu oluşumunu hızlandırır (Zhang vd, 2019). Nanoparçacıklar her ne kadar katalitik etkileri sonucu partikül maddelerin yüzeyine yoğunlaşmış olan HC moleküllerinin oksidasyon sıcaklığını düşürerek yanmalarını sağlasa da katı formdaki nanoparçacıklarının varlığı partikül madde emisyonunu (partikül madde sayısını) arttırmaktadır (Zhang ve Balasubramanian, 2017). Bu etkilerden dolayı bor oksit nanoparçacıkları is emisyonunu

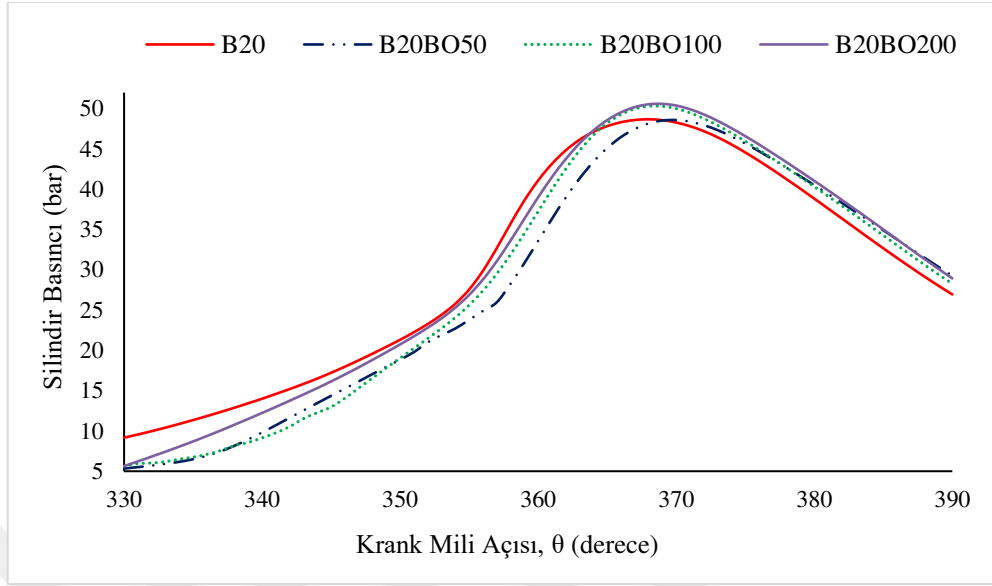
artırmıştır. B20BO50, B20BO100 ve B20BO200 nanoyakıtları ortalama is emisyonunu B20 yakıtına göre sırası ile %26,65, %31,03 ve %49,72 oranında yükseltmiştir. Yoğunluk, T95 destilasyon sıcaklığı ve yakıtın kükürt içeriği gibi bazı yakıt özellikleri is oluşumu üzerinde son derece etkilidir (Elzbieta vd, 2020). Fakat Tablo 5.4 incelendiğinde söz konusu yakıt özelliklerinde kayda değer bir değişimin meydana gelmediği görülebilir. Bu nedenle bor oksit nanoparçacıkları kullanımında is emisyonu oluşumu yakıt özelliklerinden ziyade yanma ortamındaki katı bor oksit nanoparçacıklarının varlığından etkilendiği söylenebilir. Karışımdaki bor oksit nanoparçacık konsantrasyonu artırıldıkça is emisyonunun da artması bu durumu desteklemektedir.



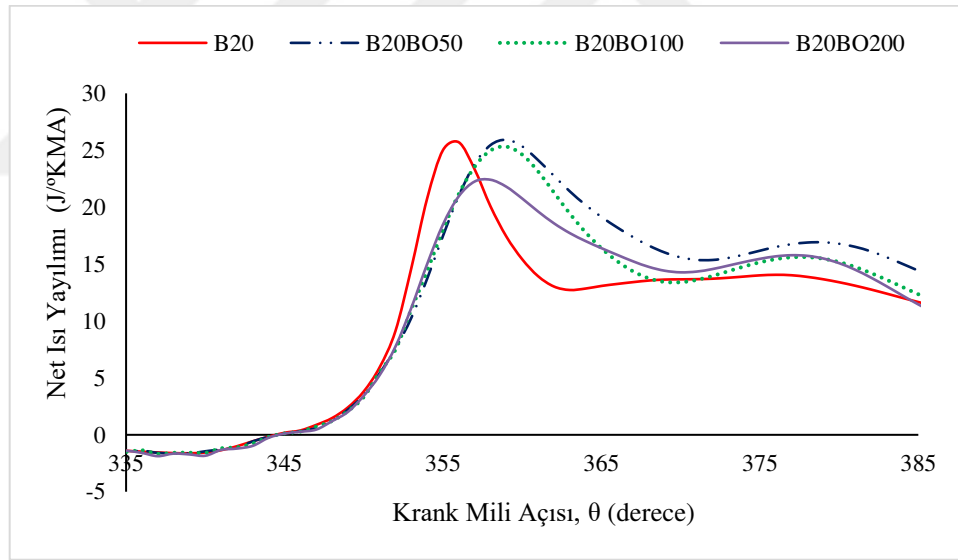
Şekil 5.75. B20 ve bor oksit nanoparçacıklarının motorun özgül yakıt tüketimine etkisi



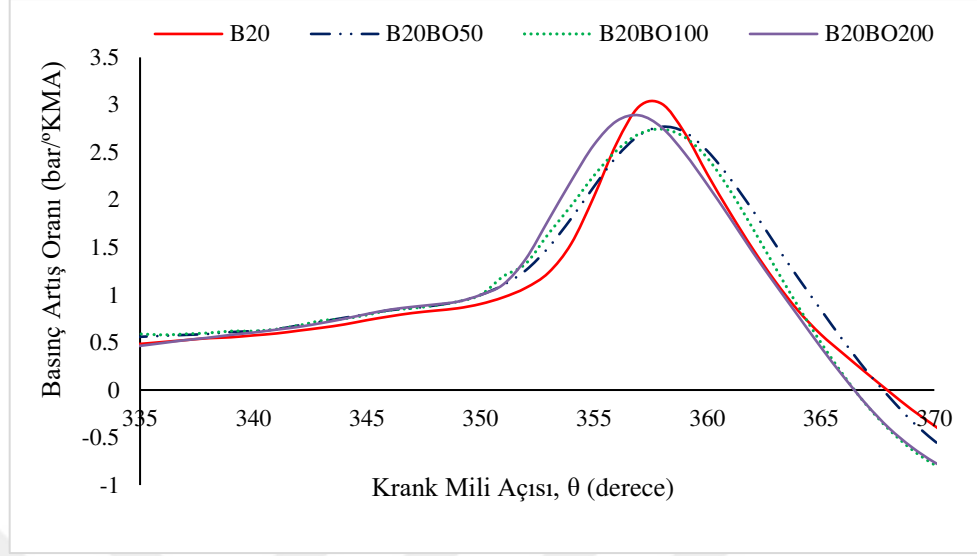
Şekil 5.76. B20 ve bor oksit nanoparçacıklarının motorun efektif verimine etkisi



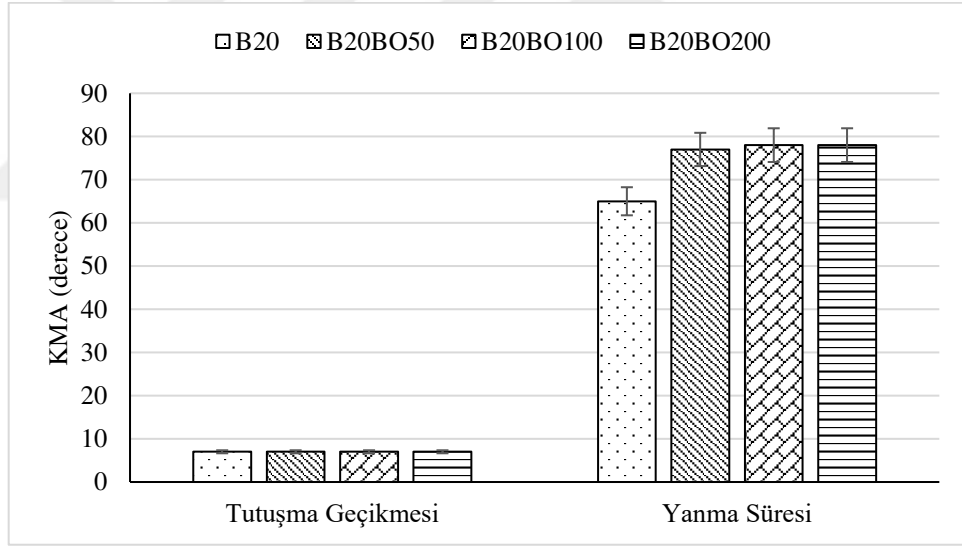
Şekil 5.77. Tam yükte silindir basıncının B20 ve bor oksit nanoparçacık konsantrasyonuna göre değişimi



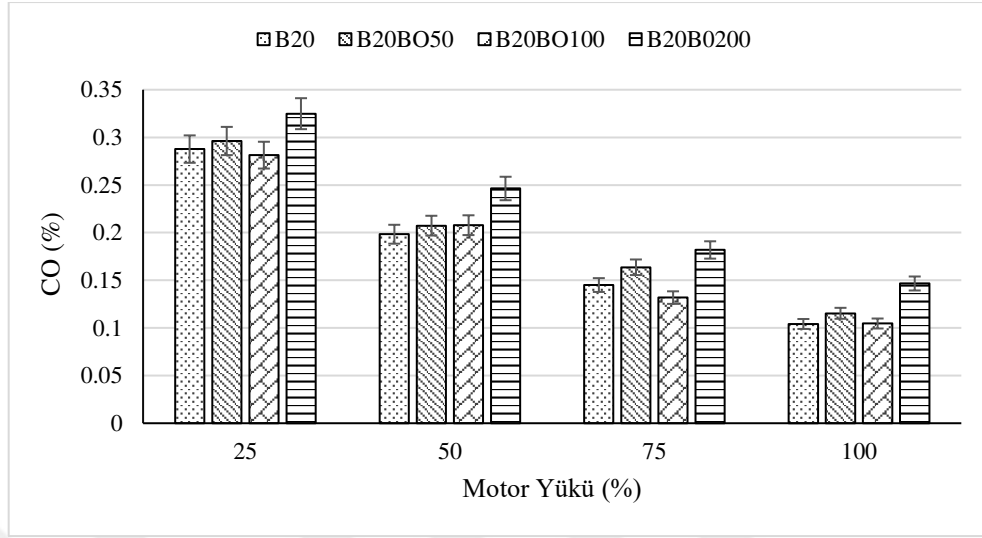
Şekil 5.78. Tam yükte net ısı yayılımının B20 ve bor oksit nanoparçacık konsantrasyonuna göre değişimi



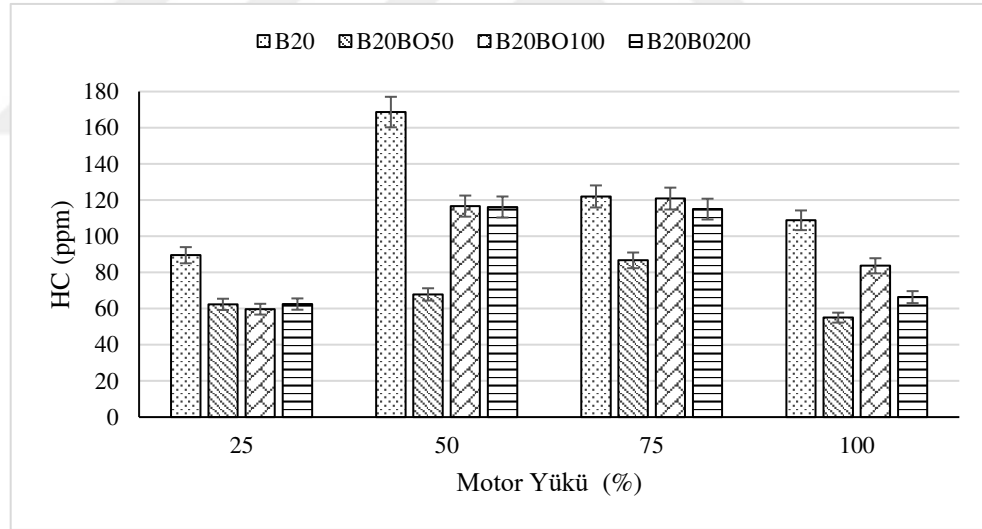
Şekil 5.79. Tam yükte basınç artış oranının B20 ve bor oksit nanoparçacık konsantrasyonuna göre değişimi



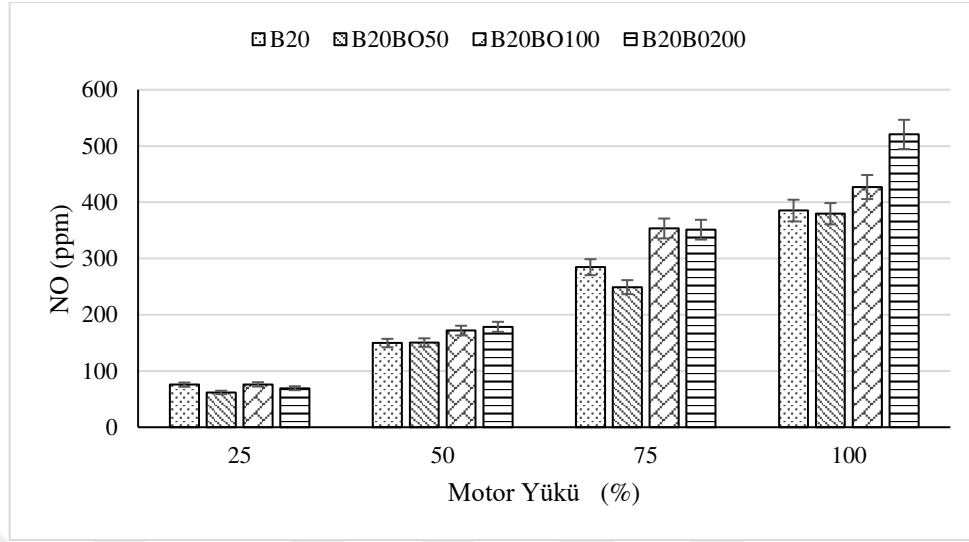
Şekil 5.80. Tam yükte tutuşma gecikmesi ve yanma süresinin B20 ve bor oksit nanoparçacık konsantrasyonuna göre değişimi



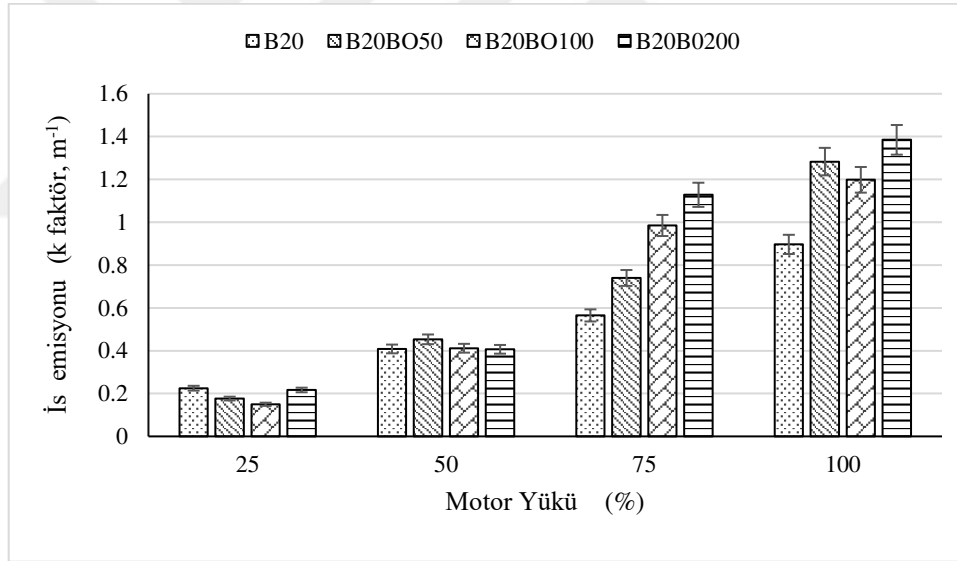
Şekil 5.81. B20 ve bor oksit nanoparçacıklarının CO emisyonuna etkisi



Şekil 5.82. B20 ve bor oksit nanoparçacıklarının HC emisyonuna etkisi



Şekil 5.83. B20 ve bor oksit nanoparçacıklarının NO emisyonuna etkisi



Şekil 5.84. B20 ve bor oksit nanoparçacıklarının is emisyonuna etkisi

5.13. Maliyet Analizi Sonuçları

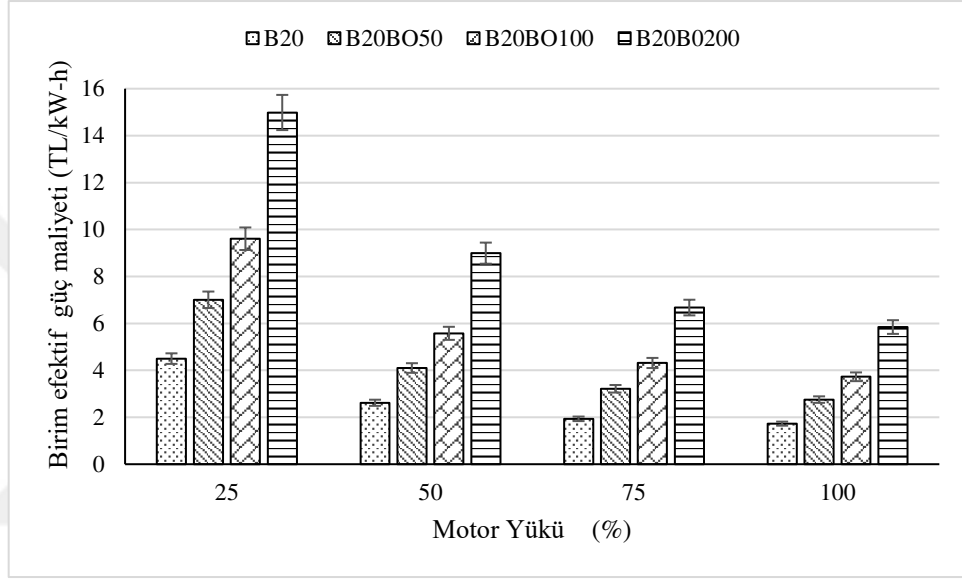
Tez çalışmasında maliyet analizi, ticari ürün olarak satıldığı için sadece bor oksit nanoparçacıkları içeren yakıtlar için yapılmıştır. Nanoparçacıkların sentezi çok sayıda fiziksel-kimyasal işlem içerdiği ve yüksek teknoloji gerektirdiği için üretim maliyetleri yüksektir. Bu nedenle nanoparçacıklar çok düşük miktarlarda yakıtlara eklenmesine rağmen yakıt fiyatı büyük oranda artmaktadır. Bu çalışmada kullanılan referans B20 yakıtının litre fiyatı 6,59 TL olmasına karşın 1 LT B20 yakıtına 50 mg, 100 mg ve 200 mg bor oksit nanoparçacıkları eklenmesi durumunda nanoyakıtın litre fiyatı sırası ile

10,51 TL, 14,43 TL ve 26,37 TL'ye yükselmiştir. Şekil 5.85'te B20 ve bor oksit nanoparçacıklarının motor yüküne bağlı olarak birim efektif güç maliyetine (1 kW efektif güç için saatlik yakıt maliyeti) etkisi verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi bor oksit nanoparçacıklarının yüksek fiyatı nedeni ile birim efektif güç maliyeti nanoyakıt bileşimindeki bor oksit nanoparçacık konsantrasyonuna bağlı olarak artmıştır. Birim efektif güç maliyeti, düşük motor yüklerinde özgül yakıt tüketiminin fazla olması nedeni ile daha yüksektir. Motor yükü artıkça yakıtlar arasındaki maliyet farkı da azalmış ve en düşük birim efektif güç maliyeti tam yükte hesaplanmıştır. B20, B20BO50, B20BO100 ve B20BO200 yakıtları için hesaplanan en düşük birim efektif güç maliyeti sırası ile 1,73 TL/kW-h, 2,75 TL/kW-h, 3,73 TL/kW-h ve 5,84 TL/kW-h'tir. Tüm yük noktalarındaki birim efektif güç maliyetinin ortalaması dikkate alındığında B20BO50, B20BO100 ve B20BO200 yakıtları B20 yakıtına kıyasla ortalama birim efektif güç maliyetini sırası ile %58,40, %115,46 ve %238,65 oranında yükseltmiştir.

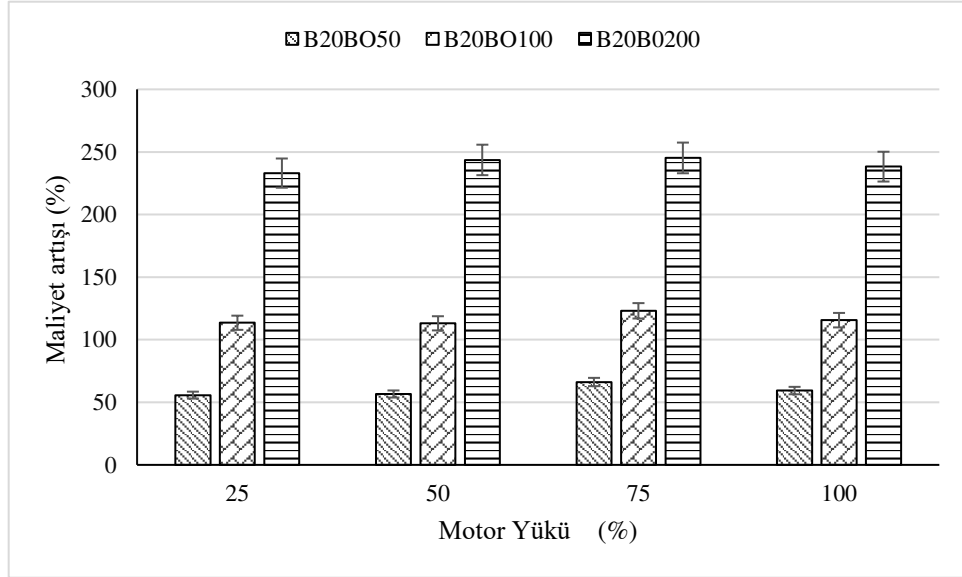
Bor oksit nanoparçacıkları içeren yakıtların B20 referans yakıtına göre maliyet artışına etkisi Şekil 5.86'da verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi nanoyakıtlar B20 yakıtına göre %55 ile %245 aralığında değişen oranlarda maliyet artışına neden olmuştur. Maliyetteki bu yükselme %25 motor yükünden %75 motor yüküne kadar hafif şekilde artarak devam etmiş ve %75 yükünde maksimum olmuştur. Tam yükte minimum özgül yakıt tüketiminin gerçekleşmesi maliyette bir miktar azalmaya neden olmuştur. B20BO100 ortalama özgül yakıt tüketimini %1,66 oranında düşürmesine rağmen bor oksit nanoparçacıklarının yüksek fiyatı nedeni ile B20 yakıtına kıyasla maliyette %113-%123 oranında artışa yol açmıştır. Bu noktadan bakıldığında bor oksit nanoparçacıkları ekonomik açıdan bir kazanç sağlamadıkları çok açıktır. Benzer sonuçlar Ahmed vd (2020) tarafından da paylaşılmıştır. Araştırmacılar, dizel yakıtına 50 mg, 100 mg ve 150 mg grafit ve demir oksit nanoparçacıkları eklendiğinde yakıtın litre fiyatının sırası ile %2,5, %4,9 ve %7,4'e kadar yükseldiği ancak özgül yakıt tüketiminin %2,17-%2,63 oranında azaldığını belirtmiştir. Soudagar vd (2021) biyodizel ve stronsiyum-çinko oksit (Sr@ZnO) nanoparçacıklarının laboratuvar ortamında sentezlenmesi halinde ticari ürünlere göre maliyetin %60 oranında düşeceğini ancak yine de nanoparçacıklar yakıt fiyatını artıracaklarını ifade etmiştir. Buna rağmen nanoparçacıkların performans ve egzoz

emisyonu üzerindeki olumlu etkileri maliyet endişesinin üstesinden gelebileceğini bildirmiştir.

Nanoyakıt kullanımında fayda-maliyet ilişki dengesi açısından nanoparçacıkların mümkün olan en düşük konsantrasyonlarda kullanılması gerekmektedir. Bu durum aynı zamanda egzozdan salınan metal emisyonlarının azalmasını da sağlayacaktır.



Şekil 5.85. B20 ve bor oksit nanoparçacıklarının birim efektif güç maliyetine etkisi



Şekil 5.86. Bor oksit nanoparçacıklarının B20 yakıtına göre maliyet artışına etkisi

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada gliserin eterleri, kömür nanoparçacıkları ve bor oksit nanoparçacıklarının yakıt katkısı olarak kullanımı araştırılmıştır. Bu çerçevede biyodizel yan ürünü olan gliserinin katalitik dönüşümü ile yakıt katkısı olarak kullanılacak gliserin eterleri sentezlenmiştir. Yapılan karakterizasyon çalışmalarının ardından gliserin eterleri hacimsel %2 ve %5 oranında dizel-biyodizel yakıt karışımı ile harmanlanarak yakıt özellikleri belirlenmiştir. Gliserin eterlerinin motor performansı, egzoz emisyonu ve yanma karakteristiklerine etkileri; standart motor ayarlarında, farklı sıkıştırma oranı ve farklı püskürtme avansında yapılan kapsamlı motor testleri ile incelenmiştir. Mevcut metal nanoparçacıklarına alternatif geliştirmek üzere yerel kömür numunelerinden kömür nanoparçacıkları üretilmiş ve karakterizasyonu yapılmıştır. Kömür nanoparçacık içeren nanoyakıtın kararlılık testleri gerçekleştirilmiştir. Kömür nanoparçacıkları dizel ve dizel-biyodizel karışımına (B20) farklı konsantrasyonlarda eklenerek nanoyakıtlar hazırlanmıştır. Bu nanoyakıtların yakıt özellikleri belirlenmiş ve motor testleri gerçekleştirilmiştir. Son olarak ticari olarak temin edilen bor oksit nanoparçacıkları dizel-biyodizel yakıt karışımına (B20) üç farklı konsantrasyonda eklenerek hazırlanan nanoyakıtların yakıt özellikleri, motor performans, emisyon ve yanma karakteristikleri incelenmiştir. Elde edilen önemli sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmiştir.

Gliserin eterlerinin sentezi, karakterizasyonu ve yakıt özelliklerin belirlenmesine yönelik yapılan çalışmalardan elde edilen bulgulara göre;

- Biyodizel üretiminden kaynaklanan gliserinin eterifikasyon yöntemi ile dizel motorlarında kullanılacak biyoyakıt/yakıt katkısına dönüştürülebilmektedir. Gliserin *mono-* ve *di-* eterlerinin gliserinin tert-bütanol ile asidik karakterdeki Amberlit-15 katalizörü varlığında gerçekleştirilen eterifikasyon reaksiyonunda sentezlenebildikleri görülmüştür. Tert-bütanolün dehidrasyonu ile oluşan su, katalizörün etkinliğini azaltarak gliserin *tri-tert-bütil* eterinin oluşumunu engellemiştir.
- Üretilen gliserin eterlerinin dizel-biyodizel yakıt karışımı ile %2 ve %5 oranında faz ayrımı oluşmadan harmanlanabileceği görülmüştür.

- Gliserin eterlerinin dizel-biyodizel yakıt karışımına eklenmesi durumunda yakıtın yoğunluğu, viskozitesi, ısıl değeri, setan indisi ve destilasyon sıcaklıklarının azaldığı belirlenmiştir. Yakıt özelliklerinde meydana gelen bu değişimlerin karışım içindeki gliserin eterleri miktarı ile orantılı olduğu belirlenmiştir. Yakıt karışımlarının belirlenen yakıt özellikleri, dizel-biyoyakıt karışımları için geliştirilen ASTM D 7467 yakıt standardına uyduğu belirlenmiştir.
- Dizel-biyodizel yakıt karışımının hacimsel %2 ve %5 oranında gliserin eterleri ile harmanlanması halinde karışımın viskozitesi yaklaşık %10-14 oranında azalmıştır. Dolayısı ile gliserin eterlerinin düşük oranlarda yakıtta eklenmesi durumunda biyodizelin yüksek viskozite probleminin hafifletilebileceği değerlendirilmiştir.
- Gliserin eterlerinin düşük kaynama noktası sıcaklıkları nedeniyle yakıt karışımının destilasyon sıcaklıkları düşmüştür. Biyodizel-dizel yakıt karışımına %2 oranında gliserin eterlerinin ilave edilmesi halinde, dizel yakıtının destilasyon karakteristiğine çok benzer bir destilasyon karakteristiği elde edilmiştir. Bu durum yakıtın performans ve yanma karakteristiklerini iyileştirmiştir.

Gliserin eterleri ile harmanlanmış yakıtlar için standart motor ayarlarında yapılan testlerden elde edilen sonuçlara göre;

- Standart sıkıştırma oranı ve püskürtme avansında yapılan motor testlerinden gliserin eterlerinin motorun efektif verimini düşürdüğü ve özgül yakıt tüketimini arttırdığı görülmüştür. Ancak performanstaki düşüş, %2 oranında gliserin eterleri ile harmanlanan yakıt (B18G2) için daha az olduğu belirlenmiştir. Gliserin eterleri içeren yakıtların yüksek yakıt tüketimleri nedeni ile yanma süresi uzamıştır. B18G2 yakıtı diğer yakıtlara göre daha hızlı bir yanma sergileyerek yanma üzerinde sinerjik bir etki oluşturduğu ve bu nedenle silindir basıncı, net ısı yayılımı ve basınç artış oranını artırdığı ve maksimum noktaların daha erken krank mili açısında gerçekleştiği belirlenmiştir. B18G2 yakıtının bu yanma karakteristikleri efektif verimdeki düşüşü sınırlandırmıştır. Gliserin eterleri NO_x emisyonlarını %35-77 oranında azaltmış fakat aynı çalışma şartlarında HC

emisyollarını %37-142 oranında arttırmıştır. Gliserin eterleri CO ve CO₂ emisyonunu sırası ile %34,85 ve %29,79'a varan oranda azalttığı belirlenmiştir. Gliserin eterleri dizel-biyodizel yakıt karışımının yakıt özelliklerini iyileştirmesi ve gliserin eterlerinin yüksek oksijen içeriği nedeni ile is emisyonunun ortalama %24 oranında azaldığı tespit edilmiştir.

- Standart sıkıştırma oranı ve püskürtme avansında yapılan testlerden motor performans, emisyon ve yanma karakteristikleri açısından B18G2 yakıtının B15G5 yakıtına göre daha iyi sonuçlar verdiği belirlenmiştir. Buradan gliserin eterlerinin dizel-biyodizel karışımı ile %2 hacimsel oranında harmanlanmasının daha uygun olduğu görülmüştür. Karışımındaki %2'lik gliserin eterleri oranı, gliserin eterlerinin biyodizel ile %10 hacimsel oranında karıştırılması ile elde edilmiştir. Gliserinin, biyodizel üretiminde %10 oranında yan ürün olarak ortaya çıkması ve sentezlenen gliserin eterlerinin biyodizel ile %10 hacimsel oranında karıştırılması, gliserin üretim-tüketim dengesinin korunması ve biyodizel üretiminin sürdürülebilirliği açısından önemlidir.

Standart püskürtme avansında (-23° KMA); 16:1, 17,5:1 ve 18:1 sıkıştırma oranında yapılan motor testlerinden aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Sıkıştırma oranı artıkça tüm yakıtların kullanımında özgül yakıt tüketimi düşmüş ve efektif verim artmıştır. Aynı zamanda silindir basıncı, net ısı yayılım oranı ve basınç artış oranının arttığı ve maksimum noktaların daha erken krank mili açılarında gerçekleştiği belirlenmiştir. Tüm sıkıştırma oranlarında gliserin eterleri içeren B18G2 yakıtı diğer referans yakıtlara göre motor performansını düşürmüştür. Ancak B18G2 yakıtı orijinal sıkıştırma oranında diğer yakıtlara göre silindir basıncını, net ısı yayılım oranını ve basınç artış oranını arttırdığı ve bu nedenle orijinal sıkıştırma oranında motor performanstaki düşüşün sınırlı kaldığı belirlenmiştir. Diğer sıkıştırma oranlarında yakıtlar arasında bu yanma karakteristikleri açısından önemli farklılıklar gözlemlenmemiştir.
- B18G2 yakıtı, gliserin eterlerinin düşük setan sayısı nedeni ile tüm sıkıştırma oranlarında tutuşma gecikmesi süresini ve yanma süresini diğer yakıtlara göre uzatmıştır.

- Sıkıştırma oranı arttıkça tüm yakıtlar için CO ve HC emisyonları azalmış ve en düşük CO ve HC emisyonu 18:1 sıkıştırma oranında ölçülmüştür. Tüm yakıtlar için NO_x ve CO₂ emisyonunun sıkıştırma oranı 16:1'den 17,5:1'e yükseltildiğinde hızlı bir şekilde arttığı ancak sıkıştırma oranı 17,5:1'den 18:1'e çıkartıldığında ise CO₂ emisyonunun azalma eğilimine girdiği, NO_x emisyonunun ise artmaya devam ettiği belirlenmiştir. Gliserin eterleri CO, CO₂ ve NO_x emisyonunu azaltmış ancak aynı çalışma şartlarında HC emisyonunu arttırmıştır.

Standart sıkıştırma oranında (17,5:1); -25° KMA, -23° KMA ve -18° KMA püskürtme avansında yapılan motor testlerinden aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir:

- Püskürtme avansı geciktirildikçe motor performansının arttığı görülmüştür. Test yakıtları için maksimum efektif verim ve minimum özgül yakıt tüketimi değerleri tam yükte ve -18° KMA püskürtme avansında elde edilmiştir. Tüm yakıtlar için maksimum silindir basıncı, maksimum net ısı yayılım oranı ve maksimum basınç artış oranı bu püskürtme avansında gerçekleşmiştir.
- B18G2 yakıtı -25° KMA püskürtme avansında tutuşma gecikmesini kısalttığı, silindir basıncını, net ısı yayılım oranını ve basınç artış oranını referans yakıtlara göre arttırdığı belirlenmiştir. Bu nedenle bu püskürtme avansında B18G2 yakıtı referans yakıtlara göre özgül yakıt tüketimini düşürmüş ve efektif verimi arttırmıştır. Ancak diğer püskürtme avanslarında B18G2 yakıtı referans yakıtlara göre motor performansını düşürdüğü belirlenmiştir.
- B18G2 yakıtı -18° KMA püskürtme avansında CO emisyonunu arttırmış fakat diğer püskürtme avanslarında düşürmüştür. HC emisyonlarında da benzer değişimler gözlemlenmiştir. B18G2 yakıtı -25° KMA ve -18° KMA püskürtme avansında HC emisyonunu azaltmış ancak standart püskürtme avansında arttırmıştır. Tüm yakıtlar için en düşük ortalama NO_x emisyonu -25° KMA püskürtme avansında ölçülmüştür. En yüksek ortalama NO_x emisyonu D ve B20G0 yakıtı için -23° KMA püskürtme avansında, B18G2 yakıtı için -18° KMA püskürtme avansında ölçülmüştür. -18° KMA püskürtme avansında gliserin eterleri içeren yakıt için belirlenen ortalama NO_x emisyonu standart püskürtme avansına göre %53,48 oranında artmış olduğu belirlenmiştir.

- B18G2 yakıtı motor performansı ve yanma karakteristikleri açısından -25° KMA püskürtme avansında referans yakıtlara göre iyi sonuçlar vermiştir. Ancak tüm yakıtlar için maksimum motor performansı ve en iyi yanma karakteristikleri ile en düşük CO emisyonu -18° KMA püskürtme avansında elde edilmiştir.

Kömür nanoparçacık sentezi, karakterizasyonu ve nanoyakıtların kararlılık testlerinden elde edilen bulgular değerlendirildiğinde;

- Dizel yakıt katkısı olarak kullanılabilen kömür nanoparçacıklarının ıslak ortamda öğütme tekniği ile sentezlenebileceği görülmüştür. Toz kömür numunesini nano boyutlara indirmek için 360 dakika öğütme süresinin yeterli olduğu belirlenmiştir. Kömür nanoparçacıklar 10-88 nm partikül boyutu aralığında dağılım gösterdiği ve kömür nanoparçacıklarının %89'nun boyutu 50 nm'den küçük olduğu belirlenmiştir. SEM analizinden kömür parçacıklarının tane boyutu ve formu, ticari olarak satılan TiO₂ nanoparçacıklarının tane boyutu ve formu ile oldukça benzer olduğu görülmüştür.
- Kömür nanoparçacık içeren nanoyakıtların siyah renginden dolayı sedimantasyon testinin uygulanamayacağı belirlenmiştir. Nanoyakıtların kararlılık testleri için renk ölçümüne dayalı alternatif bir yöntem geliştirilmiştir. Bu yöntemde süspansiyon haldeki kömür nanoparçacıklarının zamanla çökmesi sonucu nanoyakıtın renginde meydana gelen değişim, belirli zaman aralıklarında renk ölçüm cihazı ile belirlenerek nanoyakıtların kararlılıkları hakkında veriler elde edilmiştir. Bu sonuç bilinen tekniğin başka bir alana uygulanması açısından önemlidir.
- Kararlılık testlerinden en iyi nanoyakıt kararlılığı sağlayan ultrasonik karıştırma süresinin 60 dakika, en iyi sürfaktan madde türünün Span 80 ve sürfaktan miktarının kütlece %0,1 olduğu belirlenmiştir.

Dizel yakıtına 100 ppm, 200 ppm ve 300 ppm oranında kömür nanoparçacıklarının eklenmesi ile oluşan nanoyakıtların belirlenen yakıt özellikleri ve yapılan motor testlerinden elde edilen sonuçlara göre;

- Kömür nanoparçacıklarının yakıtlara ilave edilmesi durumunda yakıtın kinematik viskozitesi, kükürt içeriği ve ısı iletim katsayısı artmıştır. Diğer yakıt özelliklerinde ise küçük değişimlerin meydana geldiği görülmüştür. Belirlenen

yakıt özellikleri açısından kömür nanoparçacık içeren yakıtların, TÜPRAŞ dizel ürün spesifikasyonu ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir.

- Yakıtın kükürt içeriğindeki artış yakıtta eklenebilecek kömür nanoparçacık miktarını sınırlayan en önemli faktörün olduğu görülmüştür.
- Kömür nanoparçacıklarının 100 ppm ve 200 ppm konsantrasyonunda kullanılması halinde motor performans parametrelerinde meydana gelen değişimlerin, ilgili parametreler için hesaplanan belirsizlik değerinden daha küçük olduğu tespit edilmiştir. Ancak 300 ppm oranında kömür nanoparçacık içeren nanoyakıt, dizel yakıtına göre ortalama özgül yakıt tüketimini %1,05 oranında azaltmış ve ortalama efektif verimi ise %1,83 oranında arttırmıştır.
- Dizel yakıtına eklenen kömür nanoparçacıkları silindir basıncını, net ısı yayılım oranını ve basınç artış oranını hafif bir şekilde yükseltmiştir. Kömür nanoparçacık kullanımında tutuşma gecikmesi süresi dizel yakıtına kıyasla 1°-2° KMA kadar uzamasına rağmen yüksek net ısı yayılım oranı nedeni ile toplam yanma süresi 2° KMA kadar kısalmıştır.
- Kömür nanoparçacıklarının kullanımında referans dizel yakıtına göre ortalama CO, HC ve NO emisyonunda sırası ile %15,62, %35,23 ve %20,29'a varan oranda düşüşler meydana gelmiştir. En iyi motor performansının elde edildiği 300 ppm kömür nanoparçacık konsantrasyonunda ise dizel yakıtına göre ortalama CO, HC ve NO emisyonu sırası ile %7,55, %35,23 ve %6,43 oranında azalmıştır. Ancak kömür nanoparçacıklarının yüksek karbon, kül ve kükürt içeriği nedeni ile is emisyonları yakıt içindeki nanoparçacık konsantrasyonuna bağlı olarak artmıştır. Kömür nanoparçacıklarının 100 ppm, 200 ppm ve 300 ppm konsantrasyonunda kullanılması halinde dizel yakıtına kıyasla ortalama is emisyonu sırası ile %7,60, %30,42 ve %32,43 oranında artmıştır. Bu durum, yanma odasında oluşan karbon birikintisinin ve motor parçalarındaki aşınmanın artmasına, motor yağlama yağının bozulmasına ve dizel partikül filtresinin rejenerasyon periyodunun kısalmasına neden olacağı ön görülmüştür.
- Motor performans ve emisyon karakteristiklerinde daha fazla iyileşme elde etmek için daha düşük kül ve kükürt içeriği sahip kömür nanoparçacıklarının daha yüksek konsantrasyonlarda kullanılması gerektiği değerlendirilmiştir.

- Elde edilen sonuçlar kömür nanoparçacıklarının dizel yakıtı için nanoyakıt katkısı olarak kullanılma potansiyelinin yüksek olduğunu ortaya koymuştur.

B20 yakıtına 100 ppm, 200 ppm ve 300 ppm oranında kömür nanoparçacıklarının eklenmesi ile oluşan nanoyakıtların belirlenen yakıt özellikleri ve gerçekleştirilen motor testlerinden elde edilen bulgular değerlendirildiğinde;

- Kömür nanoparçacıkları yakıtın kinematik viskozitesini, parlama noktası sıcaklığını, kükürt içeriğini ve ısı iletim katsayısını yükselttiği belirlenmiştir.
- Kömür nanoparçacıklarının B20 yakıtına ilave edilmesi durumunda motor performansı kötüleşmiştir. 100 ppm, 200 ppm ve 300 ppm konsantrasyonunda kullanılan kömür nanoparçacıkları ortalama özgül yakıt tüketimini sırası ile %4,00, %3,07 ve %0,84 oranında arttırmış; ortalama efektif verimi ise sırası ile %2,03, %1,98 ve %0,56 oranında düşürmüştür. Kömür nanoparçacıklarının geniş yüzey alanı ve yüksek ısı iletim katsayısına rağmen, yakıt viskozitesinin artması motor performansını kötüleştirmiştir. Fakat yakıt içindeki kömür nanoparçacık miktarı arttıkça motor performansındaki düşüşün azaldığı belirlenmiştir. Bunun artan yakıt viskozitesine rağmen gerçekleşmesi dikkat çekicidir. Dolayısı ile B20 yakıtı kullanımında, kömür nanoparçacıklarının motor performansı üzerindeki olumlu etkilerinin gözlemlenebilmesi için daha yüksek konsantrasyonlarda kullanılması ve viskozitedeki artışı sınırlandırmak için karışıma alkol gibi düşük viskoziteye sahip yakıtların eklenmesi gerektiği anlaşılmıştır. Ancak kömür nanoparçacıklarının kükürt içeriği nedeni ile yakıtta eklenebilecek kömür nanoparçacık miktarı sınırlıdır. Ayrıca yakıt özelliklerinde meydana gelen değişimlere rağmen motor testlerinin standart ayarlarda yapılması performanstaki düşüşün nedenlerinden biri olduğu değerlendirilmiştir.
- Kömür nanoparçacıkları B20 yakıtının yanama karakteristiklerini kötüleştirmiştir. Kömür nanoparçacık konsantrasyonu arttıkça maksimum silindir basıncı, maksimum net ısı yayılım oranı ve basınç artış oranının azaldığı belirlenmiştir. Tutuşma gecikmesi süresi ve toplam yanma süresi kömür nanoparçacık kullanımında sırası ile 4° KMA ve 22° KMA kadar uzamıştır. Yüksek viskozite karşısında, kömür nanoparçacık konsantrasyonunun yakıtın

buharlaşma karakteristiğini iyileştirmek için yetersiz kalması, karışım oluşumu ve dolayısı ile yanmanın kötüleşmesine neden olduğu değerlendirilmiştir.

- B20 yakıtına kömür nanoparçacıklarının ilave edilmesi ile ortalama CO emisyonu %21,49'a varan oranda artmış ancak ortalama HC ve NO emisyonu sırası ile %36,78 ve %24,62'ye varan oranda azalmıştır.
- Biyodizelin oksijen içeriğine rağmen yüksek viskozitesi ve bileşiminde yüksek kaynama noktası sıcaklığına sahip yağ asidi metil esterlerinin varlığı, B20 yakıtının ortalama is emisyonunu dizel yakıtına göre %79,31 oranında artırmıştır. Bununla birlikte B20 yakıtına kömür nanoparçacıklarının ilave edilmesi halinde yakıtın karbon, kül ve kükürt içeriği ile viskozitesinin artması, is emisyonun daha da arttırmasına yol açmıştır. Kömür nanoparçacıkları B20 yakıtının ortalama is emisyonunu %65,08-%70,57 oranında yükselttiği belirlenmiştir

B20 yakıtına 50 ppm, 100 ppm ve 200 ppm oranında bor oksit nanoparçacıklarının eklenmesi ile oluşan nanoyakıtların belirlenen yakıt özellikleri ve yapılan motor testlerinden elde edilen bulgular göre;

- Bor oksit nanoparçacıklarının, nanoyakıtların belirlenen yakıt özellikleri üzerindeki en belirgin etkisi kinematik viskozite ve soğukta filtre tıkanma noktası sıcaklığında belirlenmiştir. Bor oksit nanoparçacıkları yakıtın kinematik viskozitesini %21,15 oranına kadar artırmış ve soğukta filtre tıkanma noktası sıcaklığını ise 3 C düşürmüştür.
- Bor oksit nanoparçacıklarının motor performansı üzerindeki olumlu etkisi 100 ppm konsantrasyonunda belirgin olarak gözlemlenmiştir. Bor oksit nanoparçacıklarının bu konsantrasyonda kullanılması ile B20 yakıtına göre ortalama özgül yakıt tüketimi %1,66 oranında azalmış ve efektif verim %0,96 oranında artmıştır.
- Bor oksit nanoparçacıkları maksimum silindir basıncını hafif bir şekilde yükseltmiştir. Ancak maksimum net ısı yayılımı oranı ile maksimum basıncı artış oranını azaltmış ve yanma süresini uzatmıştır.
- Bor oksit nanoparçacıklarının 50 ppm ve 200 ppm konsantrasyonunda kullanıldığında CO emisyonu sırası ile %6,44 ve %22,38 oranında artmış ancak 100 ppm konsantrasyonunda hafif bir düşme (%1,29) meydana gelmiştir. Bor

oksit nanoparçacıklarının katalitik etkileri sonucu ortalama HC emisyonu %44,41'e varan oranda azalmıştır. Fakat ortalama NO emisyonu ise %25,08'e varan oranda artmıştır.

- Bor oksit nanoparçacık içerikli nanoyakıtlar, ortalama is emisyonunu B20 yakıtına göre %26,65-%49,72 oranında arttırmıştır. Yakıttaki bor oksit nanoparçacık konsantrasyonu arttırıldıkça is emisyonun da artmıştır. Yüksek erime ve kaynama noktası sıcaklığına sahip bor oksit nanoparçacıkları yanma ortamında katı fazda kalarak partikül madde oluşumunda çekirdek görevi görmeleri is emisyonundaki artışın ana nedenlerinden biri olduğu değerlendirilmiştir.
- 1 litre B20 yakıtına 50 mg, 100 mg ve 200 mg bor oksit nanoparçacıkları eklenmesi halinde nanoyakıtın litre fiyatı sırası ile %59, %119 ve %300 oranında artmıştır. Bor oksit nanoparçacıklarının 100 ppm konsantrasyonunda kullanılması durumunda ortalama özgül yakıt tüketimi %1,66 oranında düşmesine rağmen bor oksit nanoparçacıklarının yüksek fiyatı nedeni saatlik birim efektif güç maliyetindeki artış %113-%123 oranında gerçekleşmiştir. Bu açıdan değerlendirildiğinde bor oksit nanoparçacıklarının yakıt katkısı olarak kullanımının ekonomik olmayacağı belirlenmiştir.

Tez kapsamının sınırlı olması nedeni ile araştırılma fırsatı bulunamamış ve bu nedenle ileriye dönük yürütülecek çalışmalarda araştırılması gereken bazı önemli hususlar aşağıda verilmiştir.

- Gliserin tert-bütül eterleri karışımı her biri farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip beş adet eterden oluşmaktadır. Bu nedenle gliserin eterleri karışımının bileşimi yakıt özellikleri, motor performansı ve egzoz emisyonları açısından optimize edilebilir.
- Gliserin eterlerinin setan sayısı, bakır şerit korozyonu, oksidasyon kararlılığı ve yağlayıcılık özelliği gibi, bu çalışmada belirlenemeyen yakıt özelliklerine etkileri araştırılabilir.
- Gliserin eterlerinin optimum motor performans ve egzoz emisyonunun elde edildiği motor ayarlarının belirlenmesi için motor testleri, seçilen daha fazla sıkıştırma oranı ve püskürtme avansı/basıncında tam matris şeklinde testlerin

yapılması ve optimizasyon için modelleme çalışmalarının yapılması önerilmektedir.

- Dizel duman koyuluğu ölçümü ile egzoz gazlarındaki PM emisyonları dolaylı olarak ölçülmektedir. Daha hassas ölçüm için PM ölçüm cihazları kullanılarak doğrudan parçacık sayısı, parçacık çapı dağılımı ve kütleli PM miktarının belirlenmesi önerilmektedir.
- Kömür nanoparçacıkların kurum birikintisi, motor yağlama yağı ve yakıt filtresinin kullanım ömrüne etkisi ve yakıt sisteminin diğer elemanları (pompa, enjektör) üzerindeki etkilerinin tespiti için yüksek konsantrasyonda kömür nanoparçacıkları içeren test yakıtları ile uzun süreli motor testlerinin yapılması gerekmektedir. Bu test yakıtlarının ayrıca dizel partikül filtresinin rejenerasyon periyoduna etkisi de belirlenmesi gerekmektedir. Kömür nanoparçacıklarının pratik kullanımını için bu araştırmaların gerçekleştirilmesi önemlidir.
- Kömür nanoparçacıklarının motor performansına yönelik yapılacak çalışmalarda püskürtme basıncı, püskürtme avansı ve sıkıştırma oranı gibi parametrelerin etkisi incelenebilir.
- Nanoyakıtların uzun süreli kararlık davranışları araştırılabilir. Yakıt tankları/depolarında kullanmak için nanoparçacıkların yakıt içinde süspanse halde kalmasını sağlayacak mekanik/ultrasonik karıştırıcı sistemler geliştirilebilir.
- Kömür numunelerinin kül ve kükürt içeriği cevher hazırlama teknikleri ile (yaş yıkama, kuru ayırma yöntemleri, kimyasal işlemler vb.) azaltılması halinde yakıtlara eklenebilecek nano kömür miktarı arttırılabilir. Özellikle dizel-biyodizel yakıtları için daha yüksek konsantrasyonlarda kömür nanoparçacıklarının kullanılması gerektiği dikkate alındığında çalışmalar bu yönde ilerleyebilir.
- Farklı motor işletme şartlarında (motor yükü ve devri, püskürtme basıncı ve püskürtme zamanı) deneyler yapılarak daha düşük konsantrasyonlarda bor oksit içeren nanoyakıtların performans ve emisyon testlerinin yapılması önerilmektedir. Bu testlerden çıkacak sonuçlara göre performans/emisyon-

maliyet dengesi açısından en düşük bor oksit nanoparacak konsantrasyonu belirlenebilir.



KAYNAKLAR

- Abbasi, S., Jansson, A., Sellgren, U., & Olofsson, U. (2013). Particle emissions from rail traffic: A literature review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 43(23), 2511–2544.
- Aghbashlo, M., Tabatabaei, M., Khalife, E., Najafi, B., Mirsalim, S. M., Gharehghani, A., ... Khounani, Z. (2017). A novel emulsion fuel containing aqueous nano cerium oxide additive in diesel–biodiesel blends to improve diesel engines performance and reduce exhaust emissions: Part II – Exergetic analysis. *Fuel*, 205, 262–271. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.05.003>
- Ahmed, A., Shah, A. N., Azam, A., Uddin, G. M., Ali, M. S., Hassan, S., ... Aslam, T. (2020). Environment-friendly novel fuel additives: Investigation of the effects of graphite nanoparticles on performance and regulated gaseous emissions of CI engine. *Energy Conversion and Management*, 211, 112748. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.112748>
- Akbarian, E., & Najafi, B. (2019). A novel fuel containing glycerol triacetate additive, biodiesel and diesel blends to improve dual-fuelled diesel engines performance and exhaust emissions. *Fuel*, 236, 666–676. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.142>
- Alizadeh, M., Sharifianjazi, F., Haghshenasjazi, E., Aghakhani, M., & Rajabi, L. (2015). Production of Nanosized Boron Oxide Powder by High-Energy Ball Milling. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 45(1), 11–14. <https://doi.org/10.1080/15533174.2013.797438>
- Alodalı, M. F. B., Kocaoğlu, M., & Usta, S. (2020). Türkiye’de Enerji Politikaları ve Bölgesel İşbirliğinin Önemi. *Paradoks Ekonomi Sosyoloji ve Politika Dergisi*, 16(2), 189–202.
- Alpgiray, B., & Gürhan, R. (2007). Kanola Yağının Diesel Motorunun Performansına ve Emisyon Karakteristiklerine Etkilerinin Belirlenmesi. *Journal of Agricultural Sciences*, Vol. 13, pp. 231–239. Ankara University.
- Altun, Ş. (2014). Effect of the degree of unsaturation of biodiesel fuels on the exhaust emissions of a diesel power generator. *Fuel*, 117(PART A), 450–457. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.028>
- Altun, Ş., Bulut, H., & Öner, C. (2008). The comparison of engine performance and exhaust emission characteristics of sesame oil-diesel fuel mixture with diesel fuel in a direct injection diesel engine. *Renewable Energy*, 33(8), 1791–1795. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2007.11.008>
- Amaral, B. S., Ventura, L. M. B., Amaral, A. S., Neto, F. R. A., & Gioda, A. (2017). Concentration profiles of regulated and unregulated pollutants emitted from the combustion of soybean biodiesel and diesel/biodiesel blend originating of a diesel cycle engine. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 28(4), 659–668. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20160216>
- American Elements. (2019). *Boron Oxide Particles, Product Datasheet*. Erişim Tarihi: 02.02.2020, <https://www.americanelements.com/boron-oxide-particles-1303-86-2>
- Anbarasu, A., Karthikeyan, A., & Balaji, M. (2016). Performance and Emission Characteristics of Diesel Engine Using Alumina Nanoparticle Blended Biodiesel Emulsion Fuel. *Journal of Energy Resources Technology, Transactions of the ASME*, 138(2). <https://doi.org/10.1115/1.4031834>

- Annamalai, M., Dhinesh, B., Nanthagopal, K., SivaramaKrishnan, P., Isaac JoshuaRamesh Lalvani, J., Parthasarathy, M., & Annamalai, K. (2016). An assessment on performance, combustion and emission behavior of a diesel engine powered by ceria nanoparticle blended emulsified biofuel. *Energy Conversion and Management*, 123, 372–380. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2016.06.062>
- Annand, W. J. D. (1963). Heat transfer in the cylinder of reciprocating internal combustion engines *Inst. ofMech. Proc. Inst. Mech. Eng.*, 177, 973-996.
- Anonim. (2020). Zeta-Potansiyel ve Mobilite Ölçüm Cihazı | Merkezi Laboratuvar. Retrieved June 7, 2020, from <https://merlab.metu.edu.tr/tr/zeta-potansiyel-ve-mobilite-olcum-cihazı>
- Anonim, 2021. (2021). Etimaden - TÜRKİYE'DE BOR. Retrieved January 30, 2021, from <https://www.etimaden.gov.tr/turkiyede-bor>
- Anonymous. (2006). Side view of spray from a diesel engine fuel injector. Image shot 2006. Exact date unknown. – GAP Diesel Solutions | National Injector re-manufacture specialist. Retrieved April 2, 2020, from <https://gapdieselsolutions.co.uk/side-view-of-spray-from-a-diesel-engine-fuel-injector-image-shot-2006-exact-date-unknown-3/>
- Anonymous. (2015). History of Air Pollution Control. Retrieved April 14, 2020, from <https://www.aqmd.gov/home/research/publications/history-of-air-pollution-control>
- Anonymous. (2016). Diesel particulate filters | what you need to know | RAC Drive. Retrieved April 12, 2020, from <https://www.rac.co.uk/drive/advice/emissions/diesel-particulate-filters/>
- Anonymous. (2017a). BNEF: electric vehicles will compose more than 50% of new car sales by 2040. Retrieved August 16, 2020, from <https://www.utilitydive.com/news/bnef-electric-vehicles-will-compose-more-than-50-of-new-car-sales-by-2040/446784/>
- Anonymous. (2017b). Scanning Mobility Particle Sizer Spectrometer 3938. Retrieved April 12, 2020, from <https://www.tsi.com/products/particle-sizers/particle-size-spectrometers/scanning-mobility-particle-sizer-spectrometer-3938/>
- Anonymous. (2018). The CFD Development of Non-premixed Dual Fuel Combustion Diesel Engine injected by High-pressure Gas in the Cylinder Chamber – ARCHIE-WeSt. Retrieved April 2, 2020, from <https://www.archie-west.ac.uk/projects/computational-fluid-dynamics/the-cfd-development-of-non-premixed-dual-fuel-combustion-diesel-engine-injected-by-high-pressure-gas-in-the-cylinder-chamber/>
- Anonymous. (2019a). Amberlyst® 15 hydrogen form dry - multiple sizes available Sigma-Aldrich. Retrieved January 4, 2020, from <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/216380?lang=en®ion=TR>
- Anonymous. (2019b). Effects of vehicle pollution on human health. Retrieved April 5, 2020, from <https://x-engineer.org/automotive-engineering/internal-combustion-engines/performance/effects-of-vehicle-pollution-on-human-health/>
- Anonymous. (2019c). Emission Standards: Europe: Heavy-Duty Truck and Bus Engines. Retrieved April 6, 2020, from <https://dieselnet.com/standards/eu/hd.php>
- Anonymous. (2019d). The Society of Motor Manufacturers and Traders (SMMT)-Emissions. Retrieved April 6, 2020, from <https://www.smmt.co.uk/industry-topics/emissions/>
- Anonymous. (2020a). Diesel Engine | Bill Tyson's Auto Centers. Retrieved April 1, 2020, from <https://www.billtysonautocenters.com/diesel-engine.htm>
- Anonymous. (2020b). *Euro 1 to Euro 6 – find out your vehicle's emissions standard* | RAC Drive.

Retrieved from <https://www.rac.co.uk/drive/advice/emissions/euro-emissions-standards/>

- Argachoy, C., & Pimenta, A. P. (2005). Phenomenological model of particulate matter emission from direct injection diesel engines. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, Vol. 27, pp. 266–273. <https://doi.org/10.1590/S1678-58782005000300008>
- Arul Mozhi Selvan, V., Anand, R. B., & Udayakumar, M. (2014). Effect of cerium oxide nanoparticles and carbon nanotubes as fuel-borne additives in diesterol blends on the performance, combustion and emission characteristics of a variable compression ratio engine. *Fuel*, 130, 160–167. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.034>
- Asad, U., & Zheng, M. (2014). Exhaust gas recirculation for advanced diesel combustion cycles. *Applied Energy*, 123, 242–252. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.02.073>
- Atmanli, A., & Yilmaz, N. (2020). An experimental assessment on semi-low temperature combustion using waste oil biodiesel/C3-C5 alcohol blends in a diesel engine. *Fuel*, 260, 116357. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116357>
- Auckenthaler, T. S. (2005). *Modelling and control of three-way catalytic converters*. ETH Zurich.
- Ayoub, M., Khayoon, M. S., & Abdullah, A. Z. (2012). Synthesis of oxygenated fuel additives via the solventless etherification of glycerol. *Bioresource Technology*, 112, 308–312. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.02.103>
- Balamurugan, S., & Sajith, V. (2017). Experimental investigation on the stability and abrasive action of cerium oxide nanoparticles dispersed diesel. *Energy*, 131, 113–124. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.05.032>
- Banerjee, T., & Christian, R. A. (2019). Effect of operating conditions and speed on nanoparticle emission from diesel and gasoline driven light duty vehicles. *Atmospheric Pollution Research*, 10(6), 1852–1865. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2019.07.017>
- Barbour, R. H., Rickeard, D. J., & Elliott, N. G. (2000). Understanding diesel lubricity. *SAE Transactions*, 1556–1566.
- Barut, H., Aykanat, S., Aşıklı, S., & Eker, S. (2018). Bitkisel Üretimde Bor. *International Journal of Eastern Mediterranean Agricultural Research*, 1(1), 33–46.
- Basha, J. S., & Anand, R. B. (2012). Effects of nanoparticle additive in the water--diesel emulsion fuel on the performance, emission and combustion characteristics of a diesel engine. *International Journal of Vehicle Design*, 59(2), 164.
- Basha, J. S., & Anand, R. B. (2013). The influence of nano additive blended biodiesel fuels on the working characteristics of a diesel engine. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 35(3), 257–264. <https://doi.org/10.1007/s40430-013-0023-0>
- Bati, Z. A., & Altun, S. (2020). Investigation of the effect of barium-based additive on smoke and NO_x emissions of a diesel engine fueled with conventional and biodiesel fuels. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 22(6), 1285–1295.
- Beatrice, C., Di Blasio, G., Guido, C., Cannilla, C., Bonura, G., & Frusteri, F. (2014). Mixture of glycerol ethers as diesel bio-derivable oxy-fuel: Impact on combustion and emissions of an automotive engine combustion system. *Applied Energy*, 132, 236–247. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2014.07.006>
- Beatrice, C., Di Blasio, G., Lazzaro, M., Cannilla, C., Bonura, G., Frusteri, F., ... Bartocci, P. (2013). Technologies for energetic exploitation of biodiesel chain derived glycerol: Oxy-fuels production by catalytic conversion. *Applied Energy*, 102, 63–71.

<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.08.006>

- Beatrice, C., Di Blasio, G., Lazzaro, M., Mancaruso, E., Marialto, R., Sequino, L., & Vaglieco, B. M. (2015). Investigation of the combustion in both metal and optical diesel engines using high-glycerol ethers/diesel blends. *International Journal of Engine Research*, 16(1), 38–51. <https://doi.org/10.1177/1468087414561482>
- Behçet, R., & Çakmak, A. (2011). The Effects on Engine Performance And Emissions of Fish Oil Methyl Ester Blends Used As Fuel in A Diesel Engine. *6 Th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11), 16-18 May 2011, Elazığ, Turkey*, 161–165.
- Behçet, R., Oktay, H., Çakmak, A., & Aydın, H. (2015). Comparison of exhaust emissions of biodiesel-diesel fuel blends produced from animal fats. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 46, pp. 157–165. Elsevier Ltd.
- Behr, A., Eilting, J., Irawadi, K., Leschinski, J., & Lindner, F. (2008). Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. *Green Chemistry*, 10(1), 13–30. <https://doi.org/10.1039/b710561d>
- Bello, Y. H., Ookawara, S. A., Ahmed, M. A., El-Khouly, M. A., Elmehasseb, I. M., El-Shafai, N. M., & Elwardany, A. E. (2020). Investigating the engine performance, emissions and soot characteristics of CI engine fueled with diesel fuel loaded with graphene oxide-titanium dioxide nanocomposites. *Fuel*, 269, 117436. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117436>
- Benjumea, P., Agudelo, J. R., & Agudelo, A. F. (2011). Effect of the degree of unsaturation of biodiesel fuels on engine performance, combustion characteristics, and emissions. *Energy & Fuels*, 25(1), 77–85.
- Bento, D. S., Thomson, K. A., & Gülder, Ö. L. (2006). Soot formation and temperature field structure in laminar propane–air diffusion flames at elevated pressures. *Combustion and Flame*, 145(4), 765–778. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2006.01.010>
- Bilgin, A., Gülüm, M., Koyuncuoglu, I., Nac, E., & Çakmak, A. (2015). Determination of transesterification reaction parameters giving the lowest viscosity waste cooking oil biodiesel. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, 195(pp. 2492-2500).
- Bilgin, Atilla, Gülüm, M., Koyuncuoglu, İ., Nac, E., Cakmak, A., & Çakmak, A. (2015). Determination of Transesterification Reaction Parameters Giving the Lowest Viscosity Waste Cooking Oil Biodiesel. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 195(pp. 2492-2500), 2492–2500. <https://doi.org/10.1016/J.SBSPRO.2015.06.318>
- Biyodizel Sanayi Derneği. (2019). *Biyodizel Endüstri Raporu*. Retrieved from www.biyodizel.org.tr
- Bohon, M. D., Metzger, B. A., Linak, W. P., King, C. J., & Roberts, W. L. (2011). Glycerol combustion and emissions. *Proceedings of the Combustion Institute*, 33(2), 2717–2724. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2010.06.154>
- Bond, T. C., Doherty, S. J., Fahey, D. W., Forster, P. M., Berntsen, T., Deangelo, B. J., ... Zender, C. S. (2013). Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 118(11), 5380–5552. <https://doi.org/10.1002/jgrd.50171>
- Bowman, C. T. (1975). Kinetics of pollutant formation and destruction in combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1(1), 33–45. [https://doi.org/10.1016/0360-1285\(75\)90005-2](https://doi.org/10.1016/0360-1285(75)90005-2)

- Bozkurt, Ö. D., Bağlar, N., Çelebi, S., & Uzun, A. (2019a). Assessment of acid strength in sodium-exchanged resin catalysts: Consequences on glycerol etherification with isobutene in batch and flow reactors. *Molecular Catalysis*, 466, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.12.027>
- Bozkurt, Ö. D., Bağlar, N., Çelebi, S., & Uzun, A. (2019b). Screening of solid acid catalysts for etherification of glycerol with isobutene under identical conditions. *Catalysis Today*. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.07.025>
- Bozkurt, Ö. D., Yılmaz, F., Bağlar, N., Çelebi, S., & Uzun, A. (2019). Compatibility of di- and tri-tert-butyl glycerol ethers with gasoline. *Fuel*, 255, 115767. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2019.115767>
- BP. (2018). Statistical Review of World Energy. Retrieved May 10, 2020, from <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>
- Brijesh, P., & Sreedhara, S. (2013). Exhaust emissions and its control methods in compression ignition engines: a review. *International Journal of Automotive Technology*, 14(2), 195–206. <https://doi.org/10.1007/s12239-013-0022-2>
- Buzea, C., & Pacheco, I. (2019). Toxicity of nanoparticles. In *Nanotechnology in Eco-efficient Construction* (pp. 705–754). <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102641-0.00028-1>
- Çakmak, A., & H Ozcan. (2018). Oxygenated Fuel Additives to Gasoline. *JOURNAL OF POLYTECHNIC-POLITEKNIK DERGISI*, 4(21), 831–840. <https://doi.org/10.2339/politeknik.457956>
- Çakmak, A., & Özcan, H. (2018). Benzin İçin Oksijenli Yakıt Katkıları. *Politeknik Dergisi*, 21(4), 831–840. <https://doi.org/10.2339/politeknik.457956>
- Caliskan, H., & Mori, K. (2017). Environmental, enviroeconomic and enhanced thermodynamic analyses of a diesel engine with diesel oxidation catalyst (DOC) and diesel particulate filter (DPF) after treatment systems. *Energy*, 128, 128–144. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.04.014>
- Canakci, M. (2009). NOx emissions of biodiesel as an alternative diesel fuel. *International Journal of Vehicle Design*, 50(1–4), 213–228. <https://doi.org/10.1504/ijvd.2009.024975>
- Cannilla, C, Giacoppo, G., Frusteri, L., Todaro, S., Bonura, G., & Frusteri, F. (2021). Techno-economic feasibility of industrial production of biofuels by glycerol etherification reaction with isobutene or tert-butyl alcohol assisted by vapor-permeation membrane. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.03.023>
- Cannilla, Catia, Bonura, G., Frusteri, L., & Frusteri, F. (2014). Catalytic production of oxygenated additives by glycerol etherification. *Central European Journal of Chemistry*, 12(12), 1248–1254. <https://doi.org/10.2478/s11532-014-0546-y>
- Cannilla, Catia, Bonura, G., Frusteri, L., & Frusteri, F. (2015). Batch reactor coupled with water permselective membrane: Study of glycerol etherification reaction with butanol. *Chemical Engineering Journal*, 282, 187–193. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.013>
- Caton, J. A. (2011). Comparisons of global heat transfer correlations for conventional and high efficiency reciprocating engines. *American Society of Mechanical Engineers, Internal Combustion Engine Division (Publication) ICE*, 327–337. <https://doi.org/10.1115/ICEF2011-60017>

- Chang, J.-S., & Chen, D.-H. (2011). Optimization on the etherification of glycerol with tert-butyl alcohol. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42(5), 760–767. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2011.02.011>
- Chavanne, C. G. (1938). *Procédé de transformation d'huiles végétales en vue de leur utilisation comme carburants*. Belgique.
- Chelli, R., Gervasio, F. L., Gellini, C., Procacci, P., Cardini, G., & Schettino, V. (2000). Density Functional Calculation of Structural and Vibrational Properties of Glycerol. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(22), 5351–5357. <https://doi.org/10.1021/jp0000883>
- Chen, A. F., Akmal Adzmi, M., Adam, A., Othman, M. F., Kamaruzzaman, M. K., & Mrwan, A. G. (2018). Combustion characteristics, engine performances and emissions of a diesel engine using nanoparticle-diesel fuel blends with aluminium oxide, carbon nanotubes and silicon oxide. *Energy Conversion and Management*, 171, 461–477. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2018.06.004>
- Chen, G. Q., Wu, X. D., Guo, J., Meng, J., & Li, C. (2019). Global overview for energy use of the world economy: Household-consumption-based accounting based on the world input-output database (WIOD). *Energy Economics*, 81, 835–847.
- Chen, Yisong, Ma, J., Han, B., Zhang, P., Hua, H., Chen, H., ... Lee, C. F. F. (2018). Emissions of automobiles fueled with alternative fuels based on engine technology: A review. *Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)*, 64(4), 569–581. <https://doi.org/10.1016/j.jtte.2018.05.001>
- Chen, Yuhua, Jallo, L., Quintanilla, M. A. S., & Dave, R. (2010). Characterization of particle and bulk level cohesion reduction of surface modified fine aluminum powders. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 361(1), 66–80. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.03.015>
- Cheung, C. S., Zhu, L., & Huang, Z. (2009). Regulated and unregulated emissions from a diesel engine fueled with biodiesel and biodiesel blended with methanol. *Atmospheric Environment*, 43(32), 4865–4872. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.07.021>
- Cheung, K. L., Ntziachristos, L., Tzamkiozis, T., Schauer, J. J., Samaras, Z., Moore, K. F., & Sioutas, C. (2010). Emissions of particulate trace elements, metals and organic species from gasoline, diesel, and biodiesel passenger vehicles and their relation to oxidative potential. *Aerosol Science and Technology*, 44(7), 500–513. <https://doi.org/10.1080/02786821003758294>
- Chin-Hsiang, L., Whei-May, L. E. E., & Jiun-Jian, L. (2009). Morphological and semi-quantitative characteristics of diesel soot agglomerates emitted from commercial vehicles and a dynamometer. *Journal of Environmental Sciences*, 21(4), 452–457.
- Cooper, C. D., & Alley, F. C. (2010). *Air pollution control: A design approach*. Waveland press.
- Corlu, C. G., de la Torre, R., Serrano-Hernandez, A., Juan, A. A., & Faulin, J. (2020). Optimizing Energy Consumption in Transportation: Literature Review, Insights, and Research Opportunities. *Energies*, 13(5). <https://doi.org/10.3390/en13051115>
- Cornejo, A., Barrio, I., Campoy, M., Lázaro, J., & Navarrete, B. (2017). Oxygenated fuel additives from glycerol valorization. Main production pathways and effects on fuel properties and engine performance: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 1400–1413. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.005>
- Da, C. R., Junior, S., Lemos, B. R. L., Pinto, J. P., Amador, I. R., & Solci, M. C. (2019). Black Carbon Associated to PM 1.0 and PM 2.5: Mass Variation due to Combustion of

- Biodiesel/Diesel Blends (B5, B6, B7 and B8). *Article J. Braz. Chem. Soc.*, 30(4), 786–792. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20180209>
- Da Silva, M. J., Julio, A. A., Ferreira, S. O., Da Silva, R. C., & Chaves, D. M. (2019). Tin(II) phosphotungstate heteropoly salt: An efficient solid catalyst to synthesize bioadditives ethers from glycerol. *Fuel*, 254. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.06.015>
- Dale, J. G., Cox, S. S., Vance, M. E., Marr, L. C., & Hochella, M. F. (2017). Transformation of Cerium Oxide Nanoparticles from a Diesel Fuel Additive during Combustion in a Diesel Engine. *Environmental Science and Technology*, 51(4), 1973–1980. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b03173>
- Datta, A., & Mandal, B. K. (2017). Engine performance, combustion and emission characteristics of a compression ignition engine operating on different biodiesel-alcohol blends. *Energy*, 125, 470–483. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.02.110>
- Dec, J. E. (1997). A conceptual model of DL diesel combustion based on laser-sheet imaging. *SAE Transactions*, 1319–1348.
- Dec, J. E. (2009). Advanced compression-ignition engines - Understanding the in-cylinder processes. *Proceedings of the Combustion Institute*, 32 II(2), 2727–2742. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2008.08.008>
- Demirbaş, A. (2005). Hydrogen and Boron as Recent Alternative Motor Fuels. *Energy Sources*, 27(8), 741–748. <https://doi.org/10.1080/00908310490450836>
- Devan, P. K., & Mahalakshmi, N. V. (2009). Study of the performance, emission and combustion characteristics of a diesel engine using poon oil-based fuels. *Fuel Processing Technology*, 90(4), 513–519. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.01.009>
- Dhahad, H. A., & Chaichan, M. T. (2020). The impact of adding nano-Al₂O₃ and nano-ZnO to Iraqi diesel fuel in terms of compression ignition engines' performance and emitted pollutants. *Thermal Science and Engineering Progress*, 18, 100535. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tsep.2020.100535>
- Dhal, G. C., Dey, S., Mohan, D., & Prasad, R. (2018). Simultaneous abatement of diesel soot and NO_x emissions by effective catalysts at low temperature: an overview. *Catalysis Reviews*, 60(3), 437–496.
- Dhal, G. C., Mohan, D., & Prasad, R. (2017, May 9). Preparation and application of effective different catalysts for simultaneous control of diesel soot and NO_x emissions: An overview. *Catalysis Science and Technology*, Vol. 7, pp. 1803–1825. <https://doi.org/10.1039/c6cy02612e>
- Dhamodaran, G., Krishnan, R., Pochareddy, Y. K., Pyarelal, H. M., Sivasubramanian, H., & Ganeshram, A. K. (2017). A comparative study of combustion, emission, and performance characteristics of rice-bran-, neem-, and cottonseed-oil biodiesels with varying degree of unsaturation. *Fuel*, 187, 296–305. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.09.062>
- Di Serio, M., Tesser, R., Pengmei, L., & Santacesaria, E. (2008). Heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Energy and Fuels*, 22(1), 207–217. <https://doi.org/10.1021/ef700250g>
- Diesel, R. (1892). *Arbeitsverfahren und Ausführungsart für Verbrennungskraftmaschinen*. Retrieved from https://scholar.google.com.tr/scholar?hl=tr&as_sdt=0%2C5&q=rudolf+diesel+1892&btnG=
- Dominguez, C. M., Romero, A., Santos, A., Dominguez, C. M., Romero, A., & Santos, A. (2019).

- Improved Etherification of Glycerol with Tert-Butyl Alcohol by the Addition of Dibutyl Ether as Solvent. *Catalysts*, 9(4), 378. <https://doi.org/10.3390/catal9040378>
- Dong, L., Shu, G., & Liang, X. (2013). Effect of lubricating oil on the particle size distribution and total number concentration in a diesel engine. *Fuel Processing Technology*, 109, 78–83. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.09.040>
- Dong, W., & Zhu, C. (2003). Optical properties of surface-modified CdO nanoparticles. *Optical Materials*, 22(3), 227–233. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(02\)00269-0](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(02)00269-0)
- Durgun, O. (2018). *İçten Yanmalı Motorlar Temel İlkeler*. Trabzon: TMMOB Gemi Mühendisleri Odası.
- Ealias, A. M., & Saravanakumar, M. P. (2017). A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng*, 263, 32019.
- Eastwood, P. (2008). *Particulate emissions from vehicles* (Vol. 20). John Wiley & Sons.
- EEA. (2018). Nitrogen oxides (NO_x) emissions — European Environment Agency. Retrieved April 8, 2020, from <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/eea-32-nitrogen-oxides-nox-emissions-1>
- El-Seesy, A. I., Abdel-Rahman, A. K., Bady, M., & Ookawara, S. (2017). Performance, combustion, and emission characteristics of a diesel engine fueled by biodiesel-diesel mixtures with multi-walled carbon nanotubes additives. *Energy Conversion and Management*, 135, 373–393. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2016.12.090>
- El-Seesy, A. I., Attia, A. M. A., & El-Batsh, H. M. (2018). The effect of Aluminum oxide nanoparticles addition with Jojoba methyl ester-diesel fuel blend on a diesel engine performance, combustion and emission characteristics. *Fuel*, 224, 147–166.
- EL-Seesy, A. I., & Hassan, H. (2019). Investigation of the effect of adding graphene oxide, graphene nanoplatelet, and multiwalled carbon nanotube additives with n-butanol-Jatropha methyl ester on a diesel engine performance. *Renewable Energy*, 132, 558–574. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.08.026>
- El-Seesy, A. I., Hassan, H., & Ookawara, S. (2018). Effects of graphene nanoplatelet addition to jatropha Biodiesel–Diesel mixture on the performance and emission characteristics of a diesel engine. *Energy*, 147, 1129–1152. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2018.01.108>
- EL-Seesy, A. I., Hassan, H., & Ookawara, S. (2018). Performance, combustion, and emission characteristics of a diesel engine fueled with Jatropha methyl ester and graphene oxide additives. *Energy Conversion and Management*, 166, 674–686. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2018.04.049>
- El-Seesy, A. I., Nour, M., Attia, A. M. A., He, Z., & Hassan, H. (2020). Investigation the effect of adding graphene oxide into diesel/higher alcohols blends on a diesel engine performance. *International Journal of Green Energy*, 17(3), 233–253. <https://doi.org/10.1080/15435075.2020.1722132>
- Elwardany, A. E., Marei, M. N., Eldrainy, Y., Ali, R. M., Ismail, M., & El-kassaby, M. M. (2020). Improving performance and emissions characteristics of compression ignition engine: Effect of ferrocene nanoparticles to diesel-biodiesel blend. *Fuel*, 270, 117574. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117574>
- Elżbieta, D., Małgorzata, S., Pośniak, M., Andrzej, S., Bartosz, P., & Woodburn, J. (2020). Exhaust emissions from diesel engines fuelled by different blends with the addition of nanomodifiers and HVO. *Environmental Pollution*, 259.

- Enomoto, Y., Aoki, Y., Emi, M., & Kimura, S. (2014). Heat transfer coefficient on the combustion chamber wall surfaces in a naturally aspirated direct-injection diesel engine. *International Journal of Engine Research*, 15(5), 606–625. <https://doi.org/10.1177/1468087413500060>
- EPA. (2016). Basic Information about NO₂ | Nitrogen Dioxide (NO₂) Pollution US EPA. Retrieved April 8, 2020, from <https://www.epa.gov/no2-pollution/basic-information-about-no2#Effects>
- EPA. (2017). Overview of Air Pollution from Transportation Transportation, Air Pollution, and Climate Change US EPA. Retrieved April 5, 2020, from <https://www.epa.gov/transportation-air-pollution-and-climate-change/learn-about-air-pollution-transportation>
- EPA. (2018). Health and Environmental Effects of Particulate Matter (PM) | Particulate Matter (PM) Pollution | US EPA. Retrieved April 12, 2020, from <https://www.epa.gov/pm-pollution/health-and-environmental-effects-particulate-matter-pm>
- Erbach, G., Zoffoli, D. S., John Procter, I., Eck GUE, S., Evi EFDD, E., & Joëlle Mélin ENF, I. (2018). BRIEFING EU Legislation in Progress Proposal for a Regulation of the European Parliament and of the Council setting CO₂ emission performance standards for new heavy-duty vehicles Ordinary legislative procedure (COD) (Parliament and Council on equal footing. In *COM*.
- Erdiwansyah, Mamat, R., Sani, M. S. M., Sudhakar, K., Kadarohman, A., & Sardjono, R. E. (2019). An overview of Higher alcohol and biodiesel as alternative fuels in engines. *Energy Reports*, 5, 467–479. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2019.04.009>
- Erdogan, S., Balki, M. K., & Sayın, C. (2019). Combustion Analysis of Biodiesel Derived from Bone Marrow in a Diesel Generator at Low Loads. *International Journal of Automotive Engineering and Technologies*, 8(2), 76–82.
- Estevez, R., López, M. I., Jiménez-Sanchidrián, C., Luna, D., Romero-Salguero, F. J., & Bautista, F. M. (2016). Etherification of glycerol with tert-butyl alcohol over sulfonated hybrid silicas. *Applied Catalysis A: General*, 526, 155–163. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.08.019>
- Eti Maden. (2019). *Bor oksit ürün tekbik bilgi formu*. Retrieved from https://www.etimaden.gov.tr/storage/uploads/2018/01/12-2017-Boron_Oxide_Glassy.pdf
- Ettefaghi, E., Ghobadian, B., Rashidi, A., Najafi, G., Khoshtaghaza, M. H., Rashtchi, M., & Sadeghian, S. (2018). A novel bio-nano emulsion fuel based on biodegradable nanoparticles to improve diesel engines performance and reduce exhaust emissions. *Renewable Energy*, 125, 64–72. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.01.086>
- Ettefaghi, E., Rashidi, A., Ghobadian, B., Najafi, G., Ghasemy, E., Khoshtaghaza, M. H., ... Mazlan, M. (2021). Bio-nano emulsion fuel based on graphene quantum dot nanoparticles for reducing energy consumption and pollutants emission. *Energy*, 218, 119551. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119551>
- EU Biofuels Annual. (2019). *EU Biofuels Annual*.
- European Environment Agency. (2019). Emissions of air pollutants from transport — European Environment Agency. Retrieved April 5, 2020, from <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/transport-emissions-of-air-pollutants-8/transport-emissions-of-air-pollutants-8>
- Fangsuwannarak, K., & Triratanasirichai, K. (2013). Improvements of palm biodiesel properties by using nano-TiO₂ additive, exhaust emission and engine performance. *Rom. Rev. Precis.*

Mech. Opt. Mechatron, 43, 111–118.

- Feddern, V., Cunha Junior, A., De Prá, M. C., Busi da Silva, M. L., Nicoloso, R. da S., Higarashi, M. M., ... de Abreu, P. G. (2017). Effects of biodiesel made from swine and chicken fat residues on carbon monoxide, carbon dioxide, and nitrogen oxide emissions. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 67(7), 754–762. <https://doi.org/10.1080/10962247.2017.1279695>
- Fenimore, C. P. (1975). The ratio NO₂/NO in fuel-lean flames. *Combustion and Flame*, 25(C), 85–90. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(75\)90071-1](https://doi.org/10.1016/0010-2180(75)90071-1)
- Ferguson, C. R., & Kirkpatrick, A. T. (2015). *Internal combustion engines: applied thermosciences*. John Wiley & Sons.
- Fiebig, M., Wiartalla, A., Holderbaum, B., & Kiesow, S. (2014). Particulate emissions from diesel engines: Correlation between engine technology and emissions. *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, 9(1), 1–18. <https://doi.org/10.1186/1745-6673-9-6>
- Flynn, P. F., Durrett, R. P., Hunter, G. L., zur Loye, A. O., Akinyemi, O. C., Dec, J. E., & Westbrook, C. K. (1999). Diesel combustion: an integrated view combining laser diagnostics, chemical kinetics, and empirical validation. *SAE Transactions*, 587–600.
- Frusteri, F., Frusteri, L., Cannilla, C., Bonura, G. (2012). Catalytic etherification of glycerol to produce biofuels over novel spherical silica supported Hyflon® catalysts. *Bioresource Technology*, 118, 350–358. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.04.103>
- Frusteri, F., Arena, F., Bonura, G., Cannilla, C., Spadaro, L., & Di Blasi, O. (2009). Catalytic etherification of glycerol by tert-butyl alcohol to produce oxygenated additives for diesel fuel. *Applied Catalysis A: General*, 367(1–2), 77–83. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2009.07.037>
- Frusteri, F., Cannilla, C., Bonura, G., Spadaro, L., Mezzapica, A., Beatrice, C., ... Guido, C. (2013). Glycerol ethers production and engine performance with diesel/ethers blend. *Topics in Catalysis*, 56(1–8), 378–383. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-9983-7>
- Frusteri, L., Cannilla, C., Bonura, G., Chuvilin, A. L., Perathoner, S., Centi, G., & Frusteri, F. (2016). Carbon microspheres preparation, graphitization and surface functionalization for glycerol etherification. *Catalysis Today*, 277, 68–77. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.02.044>
- Gail, S., Thomson, M. J., Sarathy, S. M., Syed, S. A., Dagaut, P., Diévert, P., ... Dryer, F. L. (2007). A wide-ranging kinetic modeling study of methyl butanoate combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*, 31 I(1), 305–311. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.08.051>
- Gan, Y., Lim, Y. S., & Qiao, L. (2012). Combustion of nanofluid fuels with the addition of boron and iron particles at dilute and dense concentrations. *Combustion and Flame*, 159(4), 1732–1740. <https://doi.org/10.1016/J.COMBUSTFLAME.2011.12.008>
- Geng, P., Cao, E., Tan, Q., & Wei, L. (2017). Effects of alternative fuels on the combustion characteristics and emission products from diesel engines: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71, 523–534. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.080>
- Ghadimi, A., Saidur, R., & Metselaar, H. S. C. (2011). A review of nanofluid stability properties and characterization in stationary conditions. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 54(17–18), 4051–4068. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.04.014>
- Gharehghani, A., Asiaei, S., Khalife, E., Najafi, B., & Tabatabaei, M. (2019). *Simultaneous*

- reduction of CO and NO_x emissions as well as fuel consumption by using water and nano particles in Diesel–Biodiesel blend. *Journal of Cleaner Production*, 210, 1164–1170. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.338>
- Goncalves, M., Castro, C. S., Oliveira, L. C. A., Carvalho, W. A., Estevez, R., Lopez-Pedrajas, S., ... Bautista, F. M. (2017). Green acid catalyst obtained from industrial wastes for glycerol etherification. *Fuel Processing Technology*, 138, 42–52. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.07.010>
- Gowtham, M., & Prakash, R. (2020). Control of regulated and unregulated emissions from a CI engine using reformulated nano fuel emulsions. *Fuel*, 271, 117596. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117596>
- Guan, B., Zhan, R., Lin, H., & Huang, Z. (2014, May 1). Review of state of the art technologies of selective catalytic reduction of NO_x from diesel engine exhaust. *Applied Thermal Engineering*, Vol. 66, pp. 395–414. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2014.02.021>
- Gülen, J., Toprak, S., & Pişkin, S. (2012). Batı Türkiye Kömürlerine ait Bazı Karakteristik Özellikler. *Karaelmas Fen ve Mühendislik Dergisi*, 2(1), 27–33.
- Gülüm, M., Bilgin, A., & Çakmak, A. (2015). Comparison of optimum reaction parameters of corn oil biodiesels produced by using sodium hydroxide (NaOH) and potassium hydroxide (KOH) | Sodyum hidroksit (NaOH) ve potasyum hidroksit (KOH) kullanılarak üretilen mısır yağı biyodizellerinin optimum reaksi. *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 30(3).
- Gumus, S., Ozcan, H., Ozbey, M., & Topaloglu, B. (2016). Aluminum oxide and copper oxide nanodiesel fuel properties and usage in a compression ignition engine. *Fuel*, 163, 80–87. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2015.09.048>
- Gupta, D., & Gaur, S. K. (2019). Carbon and biofuel footprinting of global production of biofuels. *Biomass, Biopolymer-Based Materials, and Bioenergy*, 449–481. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102426-3.00019-9>
- Gürmen, S., & Ebin, B. (2008). Nanopartiküller ve üretim yöntemleri-1. *Metalurji Dergisi*, 150, 31–38.
- Harwood, H. J. (1984). Oleochemicals as a fuel: Mechanical and economic feasibility. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61(2), 315–324. <https://doi.org/10.1007/BF02678788>
- Hasan, M. M., & Rahman, M. M. (2017). Performance and emission characteristics of biodiesel–diesel blend and environmental and economic impacts of biodiesel production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 74, 938–948. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2017.03.045>
- Hasannuddin, A. K., Yahya, W. J., Sarah, S., Ithnin, A. M., Syahrullail, S., Sidik, N. A. C., ... Ramlan, N. A. (2018). Nano-additives incorporated water in diesel emulsion fuel: Fuel properties, performance and emission characteristics assessment. *Energy Conversion and Management*, 169, 291–314. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.070>
- Hata, H., Yamada, H., Yanai, K., Kugata, M., Noumura, G., & Tonokura, K. (2019). Modeling evaporative emissions from parked gasoline cars based on vehicle carbon canister experiments. *Science of the Total Environment*, 675, 679–685. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.112>
- Hatunoğlu, E. E. (2010). *Biyoyakıt Politikalarının Tarım Sektörüne Etkileri*. Ankara.
- Heidari-Maleni, A., Gundoshmian, T. M., Karimi, B., Jahanbakhshi, A., & Ghobadian, B. (2020).

A novel fuel based on biocompatible nanoparticles and ethanol-biodiesel blends to improve diesel engines performance and reduce exhaust emissions. *Fuel*, 276, 118079. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118079>

- Heywood, J. B. (1988). *Internal combustion engine fundamentals*. New York: McGraw-Hill.
- Hoekman, S. K., & Robbins, C. (2012). Review of the effects of biodiesel on NO_x emissions. *Fuel Processing Technology*, 96, 237–249. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.12.036>
- Hohenberg, G. F. (1979). Advanced approaches for heat transfer calculations. *SAE Transactions*, 2788–2806.
- Holman, J. P. (2001). Experimental methods for engineers. In *McGraw-Hill series in mechanical engineering* (7th ed.). Boston.
- Hoseini, S. S., Najafi, G., Ghobadian, B., Ebadi, M. T., Mamat, R., & Yusaf, T. (2020). Performance and emission characteristics of a CI engine using graphene oxide (GO) nanoparticles additives in biodiesel-diesel blends. *Renewable Energy*, 145, 458–465. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.06.006>
- Hosseinzadeh-Bandbafha, H., Khalife, E., Tabatabaei, M., Aghbashlo, M., Khanali, M., Mohammadi, P., ... Soltanian, S. (2019). Effects of aqueous carbon nanoparticles as a novel nanoadditive in water-emulsified diesel/biodiesel blends on performance and emissions parameters of a diesel engine. *Energy Conversion and Management*, 196, 1153–1166. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.06.077>
- Hountalas, D. T., Mavropoulos, G. C., Zannis, T. C., & Mamalis, S. D. (2006). Use of water emulsion and intake water injection as NO_x reduction techniques for heavy duty diesel engines. *SAE Technical Paper, No. 2006-0*.
- Huang, Z., Wu, Q., Li, X., Shang, S., Dai, X., & Yin, Y. (2010). Synthesis and characterization of nano-sized boron powder prepared by plasma torch. *Plasma Science and Technology*, 12(5), 577–580. <https://doi.org/10.1088/1009-0630/12/5/14>
- Ibrahim, K. S. (2013). Carbon nanotubes-properties and applications: a review. *Carbon Letters*, 14(3), 131–144. <https://doi.org/10.5714/cl.2013.14.3.131>
- Icten, O., & Zumreoglu-Karan, B. (2021). Energetic aspects of elemental boron: a mini-review. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 0(0), 1–13. <https://doi.org/10.1080/15567036.2021.1882619>
- İkizer, B. (2014). *Etherification of Biodiesel by-Product of Glycerol to Produce Fuel Oxygenates*. Master Thesis, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Middle East Technical University, 1-69, Ankara.
- Ileri, E., & Koçar, G. (2014). Experimental investigation of the effect of antioxidant additives on NO_x emissions of a diesel engine using biodiesel. *Fuel*, 125, 44–49. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.02.007>
- International Energy Agency. (2019). Statistics. Retrieved June 20, 2020, from <https://www.iea.org/statistics/>
- Irimescu, A. (2013). Convective heat transfer equation for turbulent flow in tubes applied to internal combustion engines operated under motored conditions. *Applied Thermal Engineering*, 50(1), 536–545. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2012.06.051>
- Issariyakul, T., & Dalai, A. K. (2014). Biodiesel from vegetable oils. *Renewable and Sustainable*

Energy Reviews, 31, 446–471. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.11.001>

- Issariyakul, T., Kulkarni, M. G., Meher, L. C., Dalai, A. K., & Bakhshi, N. N. (2008). Biodiesel production from mixtures of canola oil and used cooking oil. *Chemical Engineering Journal*, 140(1–3), 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.09.008>
- Ithnin, A. M., Ahmad, M. A., Bakar, M. A. A., Rajoo, S., & Yahya, W. J. (2015). Combustion performance and emission analysis of diesel engine fuelled with water-in-diesel emulsion fuel made from low-grade diesel fuel. *Energy Conversion and Management*, 90, 375–382. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.11.025>
- Izquierdo, J. F., Iniesta, E., Outón, P. R., & Izquierdo, M. (2017). Experimental study of glycerol etherification with C5 olefins to produce biodiesel additives. *Fuel Processing Technology*, 160, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.02.011>
- Jaecker-Voirol, A., Durand, I., Hillion, G., Delfort, B., & Montagne, X. (2008). Glycerin for New Biodiesel Formulation. *Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP*, 63(4), 395–404. <https://doi.org/10.2516/ogst:2008033>
- Jamróz, M. E., Jarosz, M., Witowska-Jarosz, J., Bednarek, E., Tęcza, W., Jamróz, M. H., ... Kijeński, J. (2007). Mono-, di-, and tri-tert-butyl ethers of glycerol: A molecular spectroscopic study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 67(3–4), 980–988. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2006.09.017>
- Jamuwa, D. K., Sharma, D., & Soni, S. L. (2016). Experimental investigation of performance, exhaust emission and combustion parameters of stationary compression ignition engine using ethanol fumigation in dual fuel mode. *Energy Conversion and Management*, 115, 221–231. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.055>
- Jeyaraj, M., Gurunathan, S., Qasim, M., Kang, M. H., & Kim, J. H. (2019). A comprehensive review on the synthesis, characterization, and biomedical application of platinum nanoparticles. *Nanomaterials*, 9(12), 1719. <https://doi.org/10.3390/nano9121719>
- Jiaqiang, E., Zhang, Z., Chen, J., Pham, M. H., Zhao, X., Peng, Q., ... Yin, Z. (2018). Performance and emission evaluation of a marine diesel engine fueled by water biodiesel-diesel emulsion blends with a fuel additive of a cerium oxide nanoparticle. *Energy Conversion and Management*, 169, 194–205. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.05.073>
- Jiménez, R. X., Young, A. F., & Fernandes, H. L. S. (2020). Propylene glycol from glycerol: Process evaluation and break-even price determination. *Renewable Energy*, 158, 181–191. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.05.126>
- Jr, G. W. C. (1999). *Gas-phase combustion chemistry*. Springer Science & Business Media.
- Juan, J. C., Kartika, D. A., Wu, T. Y., & Hin, T. Y. Y. (2011, January). Biodiesel production from jatropha oil by catalytic and non-catalytic approaches: An overview. *Bioresource Technology*, Vol. 102, pp. 452–460. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.09.093>
- Jung, S., Lim, J., Kwon, S., Jeon, S., Kim, J., Lee, J., & Kim, S. (2017). Characterization of particulate matter from diesel passenger cars tested on chassis dynamometers. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 54, 21–32. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.01.035>
- Jung, S., Mun, S., Chung, T., Kim, S., Seo, S., Kim, I., ... others. (2019). Emission characteristics of regulated and unregulated air pollutants from heavy duty diesel trucks and buses. *Aerosol and Air Quality Research*, 19(2), 431–442.

- Kadota, T., & Yamasaki, H. (2002). Recent advances in the combustion of water fuel emulsion. *Progress in Energy and Combustion Science*, 28(5), 385–404. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(02\)00005-9](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(02)00005-9)
- Kamalgharibi, M., Hormozi, F., Zamzamian, S. A. H., & Sarafranz, M. M. (2016). Experimental studies on the stability of CuO nanoparticles dispersed in different base fluids: influence of stirring, sonication and surface active agents. *Heat and Mass Transfer*, 52(1), 55–62.
- Kang, H., Song, H., Ha, J., & Na, B.-K. (2016). Effects of oxidized biodiesel on formation of particulate matter and NO_x from diesel engine. *Korean J. Chem. Eng.*, 33(7), 2084–2089. <https://doi.org/10.1007/s11814-016-0049-y>
- Kannan, G. R., & Anand, R. (2012). Effect of injection pressure and injection timing on DI diesel engine fuelled with biodiesel from waste cooking oil. *Biomass and Bioenergy*, 46, 343–352. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.08.006>
- Kannan, G. R., Karvembu, R., & Anand, R. (2011). Effect of metal based additive on performance emission and combustion characteristics of diesel engine fuelled with biodiesel. *Applied Energy*, 88(11), 3694–3703. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.04.043>
- Karabektas, M., & Hosoz, M. (2009). Performance and emission characteristics of a diesel engine using isobutanol-diesel fuel blends. *Renewable Energy*, 34(6), 1554–1559. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2008.11.003>
- Karavalakis, G., Stournas, S., & Bakeas, E. (2009). Light vehicle regulated and unregulated emissions from different biodiesels. *Science of the Total Environment*, 407(10), 3338–3346. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.12.063>
- Kargbo, H., Harris, J. S., & Phan, A. N. (2021). “Drop-in” fuel production from biomass: Critical review on techno-economic feasibility and sustainability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 135, 110168. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110168>
- Karinen, R. S., & Krause, A. O. I. (2006). New biocomponents from glycerol. *Applied Catalysis A: General*, 306, 128–133. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.03.047>
- Kenkel, P. L., & Holcomb, R. B. (2008). *Feasibility of on-farm or small scale oilseed processing and biodiesel production*. 49–54. Retrieved from file:///C:/Users/ABDÜLVAHAP ÇAKMAK/Downloads/Feasibility of On-Farm or Small Scale.pdf
- Keskin, A., Gürü, M., & Altıparmak, D. (2011). Influence of metallic based fuel additives on performance and exhaust emissions of diesel engine. *Energy Conversion and Management*, 52(1), 60–65. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.06.039>
- Keskin, A., Gürü, M., Altıparmak, D., Altıparmak, D., & Altıparmak, D. (2007). Biodiesel production from tall oil with synthesized Mn and Ni based additives: Effects of the additives on fuel consumption and emissions. *Fuel*, 86(7–8), 1139–1143. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2006.10.021>
- Kesling, H. S., Karas, L. J., & Liotta, F. J. (1994). *US Patent 5,308,365 (1994); to ARCO Chemical Technology*. LP.
- Khan, H., Soudagar, M. E. M., Kumar, R. H., Safaei, M. R., Farooq, M., Khidmatgar, A., ... others. (2020). Effect of Nano-Graphene Oxide and n-Butanol Fuel Additives Blended with Diesel—Nigella sativa Biodiesel Fuel Emulsion on Diesel Engine Characteristics. *Symmetry*, 12(6), 961.

- Khatri, D., & Goyal, R. (2020). Effects of silicon dioxide nanoparticles on the performance and emission features at different injection timings using water diesel emulsified fuel. *Energy Conversion and Management*, 205, 112379. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112379>
- Khobragade, R., Singh, S. K., Shukla, P. C., Gupta, T., Al-Fatesh, A. S., Agarwal, A. K., & Labhassetwar, N. K. (2019). Chemical composition of diesel particulate matter and its control. *Catalysis Reviews*, 61(4), 447–515. <https://doi.org/10.1080/01614940.2019.1617607>
- Khond, V. W., & Kriplani, V. M. (2016). Effect of nanofluid additives on performances and emissions of emulsified diesel and biodiesel fueled stationary CI engine: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 59, 1338–1348. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.051>
- Kiatkittipong, W., Intarachoen, P., Laosiripojana, N., Chaisuk, C., Praserttham, P., & Assabumrungrat, S. (2011). Glycerol ethers synthesis from glycerol etherification with tert-butyl alcohol in reactive distillation. *Computers & Chemical Engineering*, 35(10), 2034–2043. <https://doi.org/10.1016/J.COMPCHEMENG.2011.01.016>
- Kittelson, D. B., Watts, W. F., Johnson, J. P., Thorne, C., Higham, C., Payne, M., ... Boddy, R. (2008). Effect of fuel and lube oil sulfur on the performance of a diesel exhaust gas continuously regenerating trap. *Environmental Science and Technology*, 42(24), 9276–9282. <https://doi.org/10.1021/es703270j>
- Kittelson, D., & Kraft, M. (2014). Particle formation and models in internal combustion engines. *Cambridge Centre for Computational Chemical Engineering*, 142, 1473–4273.
- Kittelson, David B. (1998). Engines and nanoparticles: A review. *Journal of Aerosol Science*, 29(5–6), 575–588. [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(97\)10037-4](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(97)10037-4)
- Kittelson, David B, Arnold, M., & Watts, W. F. (1999). Review of diesel particulate matter sampling methods: Final Report. In *University of Minnesota, Minneapolis, MN* (Vol. 63).
- Klepáčová, K., Mravec, D., & Bajus, M. (2006). Etherification of glycerol with tert-butyl alcohol catalysed by ion-exchange resins. *Chemical Papers*, 60(3), 224–230. <https://doi.org/10.2478/s11696-006-0040-x>
- Klepáčová, Katarína, Mravec, D., & Bajus, M. (2005). tert-Butylation of glycerol catalysed by ion-exchange resins. *Applied Catalysis A: General*, 294(2), 141–147. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2005.06.027>
- Klepáčová, Katarína, Mravec, D., Kaszonyi, A., & Bajus, M. (2007). Etherification of glycerol and ethylene glycol by isobutylene. *Applied Catalysis A: General*, 328(1), 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.03.031>
- Klepáčová, K., Mravec, D., Hajekova, E., & Bajus, M. (2003). Etherification of glycerol. *Petroleum and Coal*, 45, 1-2.
- Koko, P., Karin, P., Saenkhumvong, E., Charoenphonphanich, C., Phairote, W., Chollacoop, N., & Hanamura, K. (2019). Influence of Metal Oxide Ashes on Soot Oxidation Kinetics and Nanostructure using Electron Microscopy and Thermogravimetric Analysis. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 501(1), 12016.
- Königsson, F., Kuyper, J., Stalhammar, P., & Angstrom, H.-E. (2013). The influence of crevices on hydrocarbon emissions from a diesel-methane dual fuel engine. *SAE International Journal of Engines*, 6(2), 751–765.

- Kumar, A., & Dhawan, A. (2013). Genotoxic and carcinogenic potential of engineered nanoparticles: An update. *Archives of Toxicology*, 87(11), 1883–1900. <https://doi.org/10.1007/s00204-013-1128-z>
- Kumar, S., Dinesha, P., & Rosen, M. A. (2019). Effect of injection pressure on the combustion, performance and emission characteristics of a biodiesel engine with cerium oxide nanoparticle additive. *Energy*, 185, 1163–1173. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.07.124>
- Kuo, K. K., Risha, G. A., Evans, B. J., & Boyer, E. (2003). Potential usage of energetic nano-sized powders for combustion and rocket propulsion. *Materials Research Society Symposium - Proceedings*, 800(1), 3–14. <https://doi.org/10.1557/proc-800-aa1.1>
- Labeckas, G., Slavinskas, S., & Kanapkienė, I. (2017). The individual effects of cetane number, oxygen content or fuel properties on the ignition delay, combustion characteristics, and cyclic variation of a turbocharged CRDI diesel engine – Part 1. *Energy Conversion and Management*, 148, 1003–1027. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.06.050>
- Lanjekar, R. D., & Deshmukh, D. (2016, February 1). A review of the effect of the composition of biodiesel on NOx emission, oxidative stability and cold flow properties. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 54, pp. 1401–1411. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.034>
- Lapuerta, M., Ramos, Á., Rubio, S., & Estévez, C. (2019). Optimization of a diesel engine calibration for operating with a residual glycerol-derived biofuel. *International Journal of Engine Research*, 146808741989153. <https://doi.org/10.1177/1468087419891535>
- Lapuerta, M., Rodríguez-Fernández, J., Fernández-Rodríguez, D., & Patiño-Camino, R. (2017). Modeling viscosity of butanol and ethanol blends with diesel and biodiesel fuels. *Fuel*, 199, 332–338. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.02.101>
- Leach, F., Kalghatgi, G., Stone, R., & Miles, P. (2020). The scope for improving the efficiency and environmental impact of internal combustion engines. *Transportation Engineering*, 1, 100005. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.treng.2020.100005>
- Lee, J. H., Park, S. K., Ryu, J.-B., Lee, H., & Lee, J. S. (2018). Solventless Catalytic Etherification of Glycerol Using Acetate Salts as Efficient Catalysts. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 39(6), 722–725. <https://doi.org/10.1002/bkcs.11460>
- Lee, S. B., Han, K. H., Lee, J. D., & Hong, I. K. (2010). Optimum process and energy density analysis of canola oil biodiesel synthesis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16(6), 1006–1010. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.09.015>
- Lee, T., Park, J., Kwon, S., Lee, J., & Kim, J. (2013). Variability in operation-based NOx emission factors with different test routes, and its effects on the real-driving emissions of light diesel vehicles. *Science of the Total Environment*, 461, 377–385.
- Lee, W.-M., An, Y.-J., Yoon, H., & Kweon, H.-S. (2008). Toxicity and bioavailability of copper nanoparticles to the terrestrial plants mung bean (*Phaseolus radiatus*) and wheat (*Triticum aestivum*): plant agar test for water-insoluble nanoparticles. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(9), 1915–1921. <https://doi.org/10.1897/07-481.1>
- Lemos, C. O. T., Rade, L. L., Barrozo, M. A. d. S., Cardozo-Filho, L., & Hori, C. E. (2018). Study of glycerol etherification with ethanol in fixed bed reactor under high pressure. *Fuel Processing Technology*, 178, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.05.015>

- Leo, G. M. L., Sekar, S., & Arivazhagan, S. (2020). Experimental investigation and ANN modelling of the effects of diesel/gasoline premixing in a waste cooking oil-fuelled HCCI-DI engine. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, (0123456789). <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09418-z>
- Lešnik, L., Kegl, B., Torres-Jiménez, E., & Cruz-Peragón, F. (2020). Why we should invest further in the development of internal combustion engines for road applications. *Oil & Gas Science and Technology--Revue d'IFP Energies Nouvelles*, 75, 56.
- Li, H., Yang, W., Zhou, D., & Yu, W. (2018). Numerical study of the effects of biodiesel unsaturation on combustion and emission characteristics in diesel engine. *Applied Thermal Engineering*, 137, 310–318. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.03.066>
- Li, R., Wang, Z., Ni, P., Zhao, Y., Li, M., & Li, L. (2014). Effects of cetane number improvers on the performance of diesel engine fuelled with methanol/biodiesel blend. *Fuel*, 128, 180–187. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.03.011>
- Li, W., Liu, Z., Wang, Z., & Xu, Y. (2014). Experimental investigation of the thermal and diluent effects of EGR components on combustion and NO_x emissions of a turbocharged natural gas SI engine. *Energy Conversion and Management*, 88, 1041–1050. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.09.051>
- Liati, A., Dimopoulos Eggenschwiler, P., Müller Gubler, E., Schreiber, D., & Aguirre, M. (2012). Investigation of diesel ash particulate matter: A scanning electron microscope and transmission electron microscope study. *Atmospheric Environment*, 49, 391–402. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.10.035>
- Lin, L., Cunshan, Z., Vittayapadung, S., Xiangqian, S., & Mingdong, D. (2011). Opportunities and challenges for biodiesel fuel. *Applied Energy*, Vol. 88, pp. 1020–1031. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2010.09.029>
- Liu, Haifeng, Bi, X., Huo, M., Lee, C. F. F., & Yao, M. (2012). Soot Emissions of Various Oxygenated Biofuels in Conventional Diesel Combustion and Low-Temperature Combustion Conditions. *Energy and Fuels*, 26(3), 1900–1911. <https://doi.org/10.1021/ef201720d>
- Liu, Haoye, Wang, Z., Wang, J., & He, X. (2016). Improvement of emission characteristics and thermal efficiency in diesel engines by fueling gasoline/diesel/PODEn blends. *Energy*, 97, 105–112. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.12.110>
- Liu, J., Yang, J., Sun, P., Ji, Q., Meng, J., & Wang, P. (2018). Experimental investigation of in-cylinder soot distribution and exhaust particle oxidation characteristics of a diesel engine with nano-CeO₂ catalytic fuel. *Energy*, 161, 17–27. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.07.108>
- Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S., & Piao, X. (2008). Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel*, 87(2), 216–221. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.04.013>
- Liveri, V. T. (2006). *Controlled synthesis of nanoparticles in microheterogeneous systems*. Springer Science & Business Media.
- Lombaert, K., Morel, S., Le Moyne, L., Adam, P., De Maleissye, J. T., & Amouroux, J. (2004). Nondestructive analysis of metallic elements in diesel soot collected on filter: Benefits of laser induced breakdown spectroscopy. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 24(1),

41–56. <https://doi.org/10.1023/B:PCPP.0000004881.17458.0d>

- López-Serrano, A., Olivas, R. M., Landaluze, J. S., & Cámara, C. (2014). Nanoparticles: a global vision. Characterization, separation, and quantification methods. Potential environmental and health impact. *Anal. Methods*, *6*(1), 38–56. <https://doi.org/10.1039/C3AY40517F>
- Lu, T., Cheung, C. S., & Huang, Z. (2012). Effects of engine operating conditions on the size and nanostructure of diesel particles. *Journal of Aerosol Science*, *47*, 27–38. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2011.12.004>
- Ma, F., & Hanna, M. A. (1999). Biodiesel production: A review. *Bioresource Technology*, *70*(1), 1–15. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00025-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00025-5)
- Magaye, R., & Zhao, J. (2012). Recent progress in studies of metallic nickel and nickel-based nanoparticles' genotoxicity and carcinogenicity. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, *34*(3), 644–650. <https://doi.org/10.1016/J.ETAP.2012.08.012>
- Mahajan, P. G., Kolekar, G. B., & Patil, S. R. (2017). Recognition of D-Penicillamine Using Schiff Base Centered Fluorescent Organic Nanoparticles and Application to Medicine Analysis. *Journal of Fluorescence*, *27*(3), 829–839. <https://doi.org/10.1007/s10895-016-2019-5>
- Mahla, S. K., Das, L. M., & Babu, M. K. G. (2010). Effect of EGR on performance and emission characteristics of natural gas fueled diesel engine. *Jordan Journal of Mechanical and Industrial Engineering*, *4*(4), 523–530.
- Mahlia, T. M. I., Syazmi, Z. A. H. S., Mofijur, M., Abas, A. E. P., Bilad, M. R., Ong, H. C., & Silitonga, A. S. (2020). Patent landscape review on biodiesel production: Technology updates. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *118*, 109526. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109526>
- Majewski, W. A., & Khair, M. K. (2006). Diesel Emissions and Their Control. *SAE International: Warrendale*, ISBN: 978-0-7680-0674-2. Retrieved from <https://www.sae.org/publications/technical-papers/content/R-303/>
- Mandal, B., Bhattacharjee, H., Mittal, N., Sah, H., Balabathula, P., Thoma, L. A., & Wood, G. C. (2013). Core-shell-type lipid-polymer hybrid nanoparticles as a drug delivery platform. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine*, *9*(4), 474–491. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2012.11.010>
- Mandal, S., & Kanagaraj, S. (2012). Reduction of emission in a diesel engine using nanofuel--ceria nanoparticle dispersed diesel. *In: Nanofluids*, 79–91. <https://doi.org/https://doi.org/10.1520/STP156720120005>
- Marambio-Jones, C., & Hoek, E. M. V. (2010). A review of the antibacterial effects of silver nanomaterials and potential implications for human health and the environment. *Journal of Nanoparticle Research*, *12*(5), 1531–1551. <https://doi.org/10.1007/s11051-010-9900-y>
- Maricq, M. . (2007). Chemical characterization of particulate emissions from diesel engines: A review. *Journal of Aerosol Science*, *38*(11), 1079–1118. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2007.08.001>
- Masoumi, S., Houshfar, E., & Ashjaee, M. (2019). Experimental investigation of the effects of passivated aluminum nanoparticles on butane flame structure. *Experimental Thermal and Fluid Science*, *100*, 33–48. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2018.08.025>

- Masum, B. M., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Rizwanul Fattah, I. M., M Palash, S., & Abedin, M. J. (2013, August 1). Effect of ethanol-gasoline blend on NO_x emission in SI engine. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 24, pp. 209–222. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.03.046>
- Mattavi, J. N., & Amann, C. A. (1980). *Combustion modeling in reciprocating engines*. New York-London: Plenum Publishing Corporation.
- Maurya, R. K., Maurya, & Luby. (2019). *Reciprocating Engine Combustion Diagnostics*. Springer.
- Mehta, R. N., Chakraborty, M., & Parikh, P. A. (2014a). Impact of hydrogen generated by splitting water with nano-silicon and nano-aluminum on diesel engine performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(15), 8098–8105. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.03.149>
- Mehta, R. N., Chakraborty, M., & Parikh, P. A. (2014b). Nanofuels: Combustion, engine performance and emissions. *Fuel*, 120, 91–97. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.12.008>
- Mei, D., Li, X., Wu, Q., & Sun, P. (2016). Role of Cerium Oxide Nanoparticles as Diesel Additives in Combustion Efficiency Improvements and Emission Reduction. *Journal of Energy Engineering*, 142(4), 04015050. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EY.1943-7897.0000329](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EY.1943-7897.0000329)
- Mei, D., Zuo, L., Adu-Mensah, D., Li, X., & Yuan, Y. (2019). Combustion characteristics and emissions of a common rail diesel engine using nanoparticle-diesel blends with carbon nanotube and molybdenum trioxide. *Applied Thermal Engineering*, 162, 114238. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2019.114238>
- Melero, J. A., Vicente, G., Morales, G., Paniagua, M., & Bustamante, J. (2010). Oxygenated compounds derived from glycerol for biodiesel formulation: Influence on en 14214 quality parameters. *Fuel*, 89(8), 2011–2018. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.03.042>
- Menon, M., Decourcelle, S., Ramousse, S., & Larsen, P. H. (2006). Stabilization of Ethanol-Based Alumina Suspensions. *Journal of the American Ceramic Society*, 89(2), 457–464. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00744.x>
- Merker G. P, Schwarz, C., & Teichmann, R. (2011). *Combustion engines development: mixture formation, combustion, emissions and simulation*. Springer Science & Business Media.
- Miranda, C., Urresta, J., Cruchade, H., Tran, A., Benghalem, M., Astafan, A., ... Pinard, L. (2018). Exploring the impact of zeolite porous voids in liquid phase reactions: The case of glycerol etherification by tert-butyl alcohol. *Journal of Catalysis*, 365, 249–260. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.07.009>
- Mitchell, M. R., Link, R. E., Kao, M.-J., Ting, C.-C., Lin, B.-F., & Tsung, T.-T. (2008). Aqueous Aluminum Nanofluid Combustion in Diesel Fuel. *Journal of Testing and Evaluation*, 36(2), 100579. <https://doi.org/10.1520/jte100579>
- Mitrović, I., Grahovac, J., Hrutić, J., Jokić, A., Dodić, J., Mihajlović, M., & Grahovac, M. (2021). Utilization of Waste Glycerol for Production of Biocontrol Agents Nigericin and Niphimycin by *Streptomyces hygroscopicus*: Bioprocess Development. *Environmental Technology*, 0, 1–18. <https://doi.org/10.1080/09593330.2021.1913241>
- Mofijur, M., Rasul, M. G., Hyde, J., Azad, A. K., Mamat, R., & Bhuiya, M. M. K. (2016). Role of biofuel and their binary (diesel–biodiesel) and ternary (ethanol–biodiesel–diesel) blends on internal combustion engines emission reduction. *Renewable and Sustainable Energy*

Reviews, 53, 265–278. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2015.08.046>

- Monteiro, M. R., Kugelmeier, C. L., Pinheiro, R. S., Batalha, M. O., & da Silva César, A. (2018). Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 88, 109–122. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2018.02.019>
- Mousavi, S. M., Saray, R. K., Bahlouli, K., Poorghasemi, K., Maghbouli, A., & Sadeghlu, A. (2019). Effects of pilot diesel injection strategies on combustion and emission characteristics of dual-fuel engines at part load conditions. *Fuel*, 258, 116153.
- Mueller, C. J., Boehman, A. L., & Martin, G. C. (2009). An Experimental Investigation of the Origin of Increased NO_x Emissions When Fueling a Heavy-Duty Compression-Ignition Engine with Soy Biodiesel. *Journal of Fuels and Lubricants*, 2(1), 789–816. <https://doi.org/10.2307/26273427>
- Mukherjee, S., & Paria, S. (2013). Preparation and Stability of Nanofluids-A Review Electronic Cooling With Nanofluids View project Preparation and Stability of Nanofluids-A Review. *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering (IOSR-JMCE)*, 9(2), 63–69. <https://doi.org/10.9790/1684-0926369>
- Murcak, A., Hascsimoglu, C., Çevik, I. I., Karabektas, M., & Ergen, G. (2013). Effects of ethanol-diesel blends to performance of a DI diesel engine for different injection timings. *Fuel*, 109, 582–587.
- Musculus, M. P. B. (2005). Measurements of the influence of soot radiation on in-cylinder temperatures and exhaust NO_x in a heavy-duty DI diesel engine. *SAE Transactions*, 845–866.
- Najjar, Y. S. H. (2011). Gaseous pollutants formation and their harmful effects on health and environment. *Innovative Energy Policies*, 1, 1–9.
- Nanda, M. R., Yuan, Z., Qin, W., Ghaziaskar, H. S., Poirier, M. A., & Xu, C. C. (2014). Thermodynamic and kinetic studies of a catalytic process to convert glycerol into solketal as an oxygenated fuel additive. *Fuel*, 117(PART A), 470–477. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.066>
- Nandiwale, K. Y., Patil, S. E., & Bokade, V. V. (2014). Glycerol Etherification using *n*-Butanol to Produce Oxygenated Additives for Biodiesel Fuel over H-Beta Zeolite Catalysts. *Energy Technology*, 2(5), 446–452. <https://doi.org/10.1002/ente.201300169>
- Nanthagopal, K., Ashok, B., Saravanan, B., Patel, D., Sudarshan, B., & Aaditya Ramasamy, R. (2018). An assessment on the effects of 1-pentanol and 1-butanol as additives with Calophyllum Inophyllum biodiesel. *Energy Conversion and Management*, 158, 70–80. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.12.048>
- Nanthagopal, K., Kishna, R. S., Atabani, A. E., Al-Muhtaseb, A. H., Kumar, G., & Ashok, B. (2020). A compressive review on the effects of alcohols and nanoparticles as an oxygenated enhancer in compression ignition engine. *Energy Conversion and Management*, 203, 112244. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112244>
- Normann, F., Andersson, K., Leckner, B., & Johnsson, F. (2009, October 1). Emission control of nitrogen oxides in the oxy-fuel process. *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 35, pp. 385–397. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.04.002>
- Noureddini, Hossein; Dailey, W R.; and Hunt, B. A. (1998). Production of ethers of glycerol from crude glycerol - The by-product of biodiesel production. *Papers in Biomaterials.*, 18, 1–14.

Retrieved from
https://digitalcommons.unl.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1019&context=chemeng_biomaterials

- Noureddini, H., Dailey, W., Biomaterials, B. H.-P. in, & 1998, undefined. (n.d.). Production of ethers of glycerol from crude glycerol-the by-product of biodiesel production. *Digitalcommons.Unl.Edu*. Retrieved from https://digitalcommons.unl.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1019&context=chemeng_biomaterials
- Noureddini, H., & Zhu, D. (1997). Kinetics of transesterification of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 74(11), 1457–1463. <https://doi.org/10.1007/s11746-997-0254-2>
- OECD-FAO. (2019). *OECD-FAO Agricultural Outlook 2019-2028*, OECD Publishing, Paris/Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome. https://doi.org/https://doi.org/10.1787/agr_outlook-2019-en
- OECD. (2019). *OECD-FAO AGRICULTURAL OUTLOOK 2019-2028*. OECD.
- OECD/FAO. (2018a). *OECD-FAO AGRICULTURAL OUTLOOK 2018-2027*. <https://doi.org/10.1787/agr-outl-data-en>
- OECD/FAO. (2018b). *OECD Agriculture statistics (database)*. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1787/agr-outl-data-en>.
- Official Journal of the European Union. (2009). *DIRECTIVE 2009/28/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC*. Retrieved from <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:140:0016:0062:en:PDF>
- Official Journal of the European Union. (2018). *DIRECTIVES 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) (Text with EEA relevance)*.
- Ojha, P. K., & Karmakar, S. (2018). Boron for liquid fuel Engines-A review on synthesis, dispersion stability in liquid fuel, and combustion aspects. *Progress in Aerospace Sciences*, 100, 18–45. <https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2018.05.003>
- Ooi, J. B., Ismail, H. M., Swamy, V., Wang, X., Swain, A. K., & Rajanren, J. R. (2016). Graphite Oxide Nanoparticle as a Diesel Fuel Additive for Cleaner Emissions and Lower Fuel Consumption. *Energy and Fuels*, 30(2), 1341–1353. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02162>
- Ooi, J. B., Rajanren, J. R., Ismail, H. M., Swamy, V., & Wang, X. (2017). Improving combustion characteristics of diesel and biodiesel droplets by graphite oxide addition for diesel engine applications. *International Journal of Energy Research*, 41(14), 2258–2267. <https://doi.org/10.1002/er.3787>
- Örs, I., Sarıkoç, S., Atabani, A. E., Ünal, S., & Akansu, S. O. (2018). The effects on performance, combustion and emission characteristics of DIC engine fuelled with TiO₂ nanoparticles addition in diesel/biodiesel/n-butanol blends. *Fuel*, 234, 177–188. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.07.024>
- Özbay, N. (2008). *Biyodizel Yan Ürünü Gliserin Esterifikasyonu ile Yüksek Kalitede Yeni Yakıt*

- Formülasyonu.*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 83, Ankara.
- Özbay, N. (2013). *Gliserin Eterlerinin Sentezi ve Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi.*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 54, Ankara.
- Ozbay, N., Oktar, N., Dogu, G., & Dogu, T. (2010). Conversion of Biodiesel By-Product Glycerol to Fuel Ethers over Different Solid Acid Catalysts. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 8(1). <https://doi.org/10.2202/1542-6580.2149>
- Ozbay, N., Oktar, N., Dogu, G., & Dogu, T. (2011). Effects of sorption enhancement and isobutene formation on etherification of glycerol with tert-butyl alcohol in a flow reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(26), 8788–8795. <https://doi.org/10.1021/ie201720q>
- Ozbay, N., Oktar, N., Dogu, G., & Dogu, T. (2013). Activity Comparison of Different Solid Acid Catalysts in Etherification of Glycerol with tert-Butyl Alcohol in Flow and Batch Reactors. *Topics in Catalysis*, 56(18–20), 1790–1803. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0116-0>
- Ozsezen, A. N., & Canakci, M. (2011). Determination of performance and combustion characteristics of a diesel engine fueled with canola and waste palm oil methyl esters. *Energy Conversion and Management*, 52(1), 108–116. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.06.049>
- Ozsezen, A. N., Canakci, M., Turkcan, A., & Sayin, C. (2009). Performance and combustion characteristics of a DI diesel engine fueled with waste palm oil and canola oil methyl esters. *Fuel*, 88(4), 629–636. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.09.023>
- Palash, S. M., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Masum, B. M., Sanjid, A., & Abedin, M. J. (2013). State of the art of NOx mitigation technologies and their effect on the performance and emission characteristics of biodiesel-fueled Compression Ignition engines. *Energy Conversion and Management*, 76, 400–420. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.07.059>
- Parente, E. (2007). Lipofuels: biodiesel and biokerosene. *National Institute of Standards and Technology*.
- Park, C., Kim, C., Kim, K., Lee, D., Song, Y., & Moriyoshi, Y. (2010). The influence of hydrogen-enriched gas on the performance of lean NOx trap catalyst for a light-duty diesel engine. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(4), 1789–1796. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.12.110>
- Paula M. Veiga, Cláudia O. Veloso, Ayres G. Dias, C. A. H. (2018). Identification of Ethyl and t-Butyl Glyceryl Ethers Using Gas Chromatography Coupled with Mass Spectrometry. *Journal of Brazilian Chemistry Society*, 29(6), 1328–1335. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.21577/0103-5053.20170231>
- Pečar, D., & Goršek, A. (2019). Synthesis and characterization of sulfonic acid functionalized mesoporous SBA-15: application in esterification reaction. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 128(2), 991–1003. <https://doi.org/10.1007/s11144-019-01674-x>
- Pico, M. P., Rosas, J. M., Rodríguez, S., Santos, A., Romero, A. (2013). Glycerol etherification over acid ion exchange resins: effect of catalyst concentration and reusability. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 88(11), 2027–2038. <https://doi.org/10.1002/jctb.4063>
- Pico, M. Pilar, Romero, A., Rodríguez, S., & Santos, A. (2012). Etherification of Glycerol by tert-Butyl Alcohol: Kinetic Model. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(28), 9500–

9509. <https://doi.org/10.1021/ie300481d>

- Pico, María Pilar, Rodríguez, S., Santos, A., & Romero, A. (2013). Etherification of Glycerol with Benzyl Alcohol. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(41), 14545–14555. <https://doi.org/10.1021/ie402026t>
- Pinto, B. P., de Lyra, J. T., Nascimento, J. A. C., & Mota, C. J. A. (2016). Ethers of glycerol and ethanol as bioadditives for biodiesel. *Fuel*, 168, 76–80. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2015.11.052>
- Pramanik, T., & Tripathi, S. (2005). Biodiesel: clean fuel of the future. *Hydrocarbon Processing*, 84(2), 49.
- Pulkrabek, W. W. (1997). *Engineering Fundamentals of the Internal Combustion Engine*. New Jersey: Prentice Hall, Inc.
- Qi, D. H., Chen, H., Geng, L. M., Bian, Y. Z., & Ren, X. C. (2010). Performance and combustion characteristics of biodiesel-diesel-methanol blend fuelled engine. *Applied Energy*, 87(5), 1679–1686. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.10.016>
- Queirós, P., Costa, M., & Carvalho, R. H. (2013). Co-combustion of crude glycerin with natural gas and hydrogen. *Proceedings of the Combustion Institute*, 34(2), 2759–2767. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2012.07.058>
- Ra, Y., Reitz, R. D., Mcfarlane, J., & Daw, C. S. (2009). Effects of Fuel Physical Properties on Diesel Engine Combustion using Diesel and Bio-diesel Fuels. *International Journal of Fuels and Lubricants*, 1(1), 703–718. <https://doi.org/10.2307/26272042>
- Rahmat, N., Abdullah, A. Z., & Mohamed, A. R. (2010). Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(3), 987–1000. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.11.010>
- Rajendran, S. (2020). Effect of antioxidant additives on oxides of nitrogen (NOx) emission reduction from Annona biodiesel operated diesel engine. *Renewable Energy*, 148, 1321–1326. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.104>
- Rajesh kumar, B., & Saravanan, S. (2015). Effect of exhaust gas recirculation (EGR) on performance and emissions of a constant speed DI diesel engine fueled with pentanol/diesel blends. *Fuel*, 160, 217–226. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.07.089>
- Rakopoulos, C. D., Rakopoulos, D. C., Giakoumis, E. G., & Dimaratos, A. M. (2010). Investigation of the combustion of neat cottonseed oil or its neat bio-diesel in a HSDI diesel engine by experimental heat release and statistical analyses. *Fuel*, 89(12), 3814–3826. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.012>
- Rakopoulos, C. D., Rakopoulos, D. C., Kosmadakis, G. M., & Papagiannakis, R. G. (2019). Experimental comparative assessment of butanol or ethanol diesel-fuel extenders impact on combustion features, cyclic irregularity, and regulated emissions balance in heavy-duty diesel engine. *Energy*, 174, 1145–1157. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.03.063>
- Ramadhas, A. S., Jayaraj, S., & Muraleedharan, C. (2005). Biodiesel production from high FFA rubber seed oil. *Fuel*, 84(4), 335–340. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.09.016>
- Ranjan, A., Dawn, S. S., Jayaprabakar, J., Nirmala, N., Saikiran, K., & Sai Sriram, S. (2018). Experimental investigation on effect of MgO nanoparticles on cold flow properties,

- performance, emission and combustion characteristics of waste cooking oil biodiesel. *Fuel*, 220, 780–791. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.057>
- Rastogi, P. M., Sharma, A., & Kumar, N. (2021). Effect of CuO nanoparticles concentration on the performance and emission characteristics of the diesel engine running on jojoba (*Simmondsia Chinensis*) biodiesel. *Fuel*, 286, 119358. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119358>
- Reitz, R. D., Ogawa, H., Payri, R., Fansler, T., Kokjohn, S., Moriyoshi, Y., ... Zhao, H. (2020). IJER editorial: The future of the internal combustion engine. *International Journal of Engine Research*, 21(1), 3–10. <https://doi.org/10.1177/1468087419877990>
- Reşitoğlu, İ. A., Altinişik, K., & Keskin, A. (2015). The pollutant emissions from diesel-engine vehicles and exhaust aftertreatment systems. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 17(1), 15–27. <https://doi.org/10.1007/s10098-014-0793-9>
- Resmi Gazete. (2017). Motorin Türlerine Biyodizel Harmanlanması Hakkında Tebliğ. Retrieved August 3, 2019, from <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2017/06/20170616-8.htm>
- Ribeiro, N., Pinto, A. C., Quintella, C. M., da Rocha, G. O., Teixeira, L. S. G., Guarieiro, L. L. N., ... de Andrade, J. B. (2007). The role of additives for diesel and diesel blended (ethanol or biodiesel) fuels: A review. *Energy and Fuels*, 21(4), 2433–2445. <https://doi.org/10.1021/ef070060r>
- Roller, M. (2009). Carcinogenicity of inhaled nanoparticles. *Inhalation Toxicology*, 21(sup1), 144–157. <https://doi.org/10.1080/08958370902942541>
- Sabet Sarvestany, N., Farzad, A., Ebrahimnia-Bajestan, E., & Mir, M. (2014). Effects of magnetic nanofluid fuel combustion on the performance and emission characteristics. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 35(12), 1745–1750.
- Sadhik Basha, J., & Anand, R. B. (2014). Performance, emission and combustion characteristics of a diesel engine using Carbon Nanotubes blended *Jatropha Methyl Ester Emulsions*. *Alexandria Engineering Journal*, 53(2), 259–273. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2014.04.001>
- Safgönül, B., Ergeneman, M., Arslan, H. E., and Soruşbay, C. (2013). *İçten Yanmalı Motorlar*. İstanbul: Birsen Yayınevi.
- Safieddin Ardebili, S. M., Taghipoor, A., Solmaz, H., & Mostafaei, M. (2020). The effect of nano-biochar on the performance and emissions of a diesel engine fueled with fusel oil-diesel fuel. *Fuel*, 268, 117356. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117356>
- Sahin, F., Kapusuz, M., Namli, L., & Ozcan, H. (2020). Determination of the Optimum Stability Conditions in Al₂O₃ Nanofluids with Artificial Neural Networks. *International Journal of Thermophysics*, 41(5), 1–20. <https://doi.org/10.1007/s10765-020-02625-8>
- Şahin, F., & Namli, L. (2018). Nanoakışkanlarda Kararlılığın Isı Transferini İyileştirme Açısından Önemi. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7(2), 880–898.
- Saito, M., Hoshino, H., Furuhashi, T., & Arai, M. (2010). Continuous regeneration of an electrically heated diesel particulate trap: Mechanism of particulate matter trapping and improvement of trapping efficiency. *International Journal of Engine Research*, 11(2), 127–136. <https://doi.org/10.1243/14680874JER05809>
- Saiyasitpanich, P., Lu, M., Keener, T. C., Liang, F., & Khang, S.-J. (2005). The Effect of Diesel Fuel Sulfur Content on Particulate Matter Emissions for a Nonroad Diesel Generator.

- Journal of the Air & Waste Management Association*, 55(7), 993–998. <https://doi.org/10.1080/10473289.2005.10464685>
- Sajith, V., Sobhan, C. B., & Peterson, G. P. (2010). Experimental Investigations on the Effects of Cerium Oxide Nanoparticle Fuel Additives on Biodiesel. *Advances in Mechanical Engineering*, 2, 581407. <https://doi.org/10.1155/2010/581407>
- Santana, H. S., Tortola, D. S., Reis, É. M., Silva, J. L., & Taranto, O. P. (2016). Transesterification reaction of sunflower oil and ethanol for biodiesel synthesis in microchannel reactor: Experimental and simulation studies. *Chemical Engineering Journal*, 302, 752–762. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.122>
- Sarıdemir, S., Etem Gürel, A., Ağbulut, Ü., & Bakan, F. (2020). Investigating the role of fuel injection pressure change on performance characteristics of a DI-CI engine fuelled with methyl ester. *Fuel*, 271, 117634. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117634>
- Saxena, V., Kumar, N., Saxena, V. K. (2017). A comprehensive review on combustion and stability aspects of metal nanoparticles and its additive effect on diesel and biodiesel fuelled CI engine. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 563–588.
- Saxena, V., Kumar, N., & Saxena, V. K. (2017). A comprehensive review on combustion and stability aspects of metal nanoparticles and its additive effect on diesel and biodiesel fuelled C.I. engine. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70, 563–588. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.067>
- Sayin, C., İlhan, M., Canakci, M., & Gumus, M. (2009). Effect of injection timing on the exhaust emissions of a diesel engine using diesel-methanol blends. *Renewable Energy*, 34(5), 1261–1269. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2008.10.010>
- Seifi, M. R., Hassan-Beygi, S. R., Ghobadian, B., Desideri, U., & Antonelli, M. (2016). Experimental investigation of a diesel engine power, torque and noise emission using water-diesel emulsions. *Fuel*, 166, 392–399. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.122>
- Selvan, V. A. M., Anand, R. B., & Udayakumar, M. (2009). Effects of cerium oxide nanoparticle addition in diesel and diesel-biodiesel-ethanol blends on the performance and emission characteristics of a CI engine. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 4(7), 1–6.
- Sengul, A. B., & Asmatulu, E. (2020). Toxicity of metal and metal oxide nanoparticles: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18(5), 1659–1683. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01033-6>
- Sezer, I. (2018). Nano materyal içerikli katkıların yakıt özelliklerine ve egzoz emisyonlarına etkileri. *Selçuk Üniversitesi Mühendislik, Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 6(4), 572–591.
- Sezer, İ. (2018). Nano materyal içerikli katkıların yakıt özelliklerine ve motor performansına etkileri. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 569–590. <https://doi.org/10.25092/baunfbed.462380>
- Sezer, N., & Koç, M. (2019). Oxidative acid treatment of carbon nanotubes. *Surfaces and Interfaces*, 14, 1–8. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.surfin.2018.11.001>
- Shaafi, T., Sairam, K., Gopinath, A., Kumaresan, G., & Velraj, R. (2015). Effect of dispersion of various nanoadditives on the performance and emission characteristics of a CI engine fuelled with diesel, biodiesel and blends—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 49, 563–573. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2015.04.086>

- Shaafi, T., & Velraj, R. (2015). Influence of alumina nanoparticles, ethanol and isopropanol blend as additive with diesel-soybean biodiesel blend fuel: Combustion, engine performance and emissions. *Renewable Energy*, *80*, 655–663. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.02.042>
- Shah, S. D., Cocker, D. R., Johnson, K. C., Lee, J. M., Soriano, B. L., & Miller, J. W. (2007). Reduction of particulate matter emissions from diesel backup generators equipped with four different exhaust aftertreatment devices. *Environmental Science and Technology*, *41*(14), 5070–5076. <https://doi.org/10.1021/es0614161>
- Shahabuddin, M., Liaquat, A. M., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., & Mofijur, M. (2013). Ignition delay, combustion and emission characteristics of diesel engine fueled with biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *21*, 623–632. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.01.019>
- Shameer, P. M., & Ramesh, K. (2017). Experimental evaluation on performance, combustion behavior and influence of in-cylinder temperature on NO_x emission in a D.I diesel engine using thermal imager for various alternate fuel blends. *Energy*, *118*, 1334–1344. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.11.017>
- Shehata, M. S. (2013). Emissions, performance and cylinder pressure of diesel engine fuelled by biodiesel fuel. *Fuel*, *112*, 513–522. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.02.056>
- Sher, F., Yaqoob, A., Saeed, F., Zhang, S., Jahan, Z., & Klemeš, J. J. (2020). Torrefied biomass fuels as a renewable alternative to coal in co-firing for power generation. *Energy*, 118444. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118444>
- Sheriff, S. A., Kumar, I. K., Mandhatha, P. S., Jambal, S. S., Sellappan, R., Ashok, B., & Nanthagopal, K. (2020). Emission reduction in CI engine using biofuel reformulation strategies through nano additives for atmospheric air quality improvement. *Renewable Energy*, *147*, 2295–2308. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.041>
- Shukla, P. C., Gupta, T., Labhsetwar, N. K., & Agarwal, A. K. (2017). Trace metals and ions in particulates emitted by biodiesel fuelled engine. *Fuel*, *188*, 603–609. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.059>
- Singh, G., Lopes, E., Hentges, N., Becker, D., & Ratner, A. (2019). Experimental Investigation of the Settling Characteristics of Carbon and Metal Oxide Nanofuels. *Journal of Nanofluids*, *8*(8), 1654–1660. <https://doi.org/10.1166/jon.2019.1715>
- Singhabhandhu, A., & Tezuka, T. (2010). A perspective on incorporation of glycerin purification process in biodiesel plants using waste cooking oil as feedstock. *Energy*, *35*(6), 2493–2504. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.02.047>
- Sinha, S., & Agarwal, A. K. (2007). Experimental investigation of the combustion characteristics of a biodiesel (rice-bran oil methyl ester)-fuelled direct-injection transportation diesel engine. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, *221*(8), 921–932. <https://doi.org/10.1243/09544070JAUTO220>
- Sivakumar, M., Shanmuga Sundaram, N., Ramesh kumar, R., & Syed Thasthagir, M. H. (2018). Effect of aluminium oxide nanoparticles blended pongamia methyl ester on performance, combustion and emission characteristics of diesel engine. *Renewable Energy*, *116*, 518–526. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2017.10.002>
- Sivalakshmi, S., Balusamy, T., Datta, A., & Mandal, B. K. (2012). Influence of Ethanol Addition on a Diesel Engine Fuelled with Neem Oil Methyl Ester. *International Journal of Green*

- Energy*, 9(3), 470–483. <https://doi.org/10.1080/15435075.2011.621477>
- Sönmez, Ö., & Giray, E. S. (2007). Bazı Türk Kömürlerinin Çeşitli Çözücülerdeki Şişme Davranışlarının İncelenmesi. *Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Dergisi*, 2(30), 109–115.
- Soto, F., Alves, M., Valdés, J. C., Armas, O., Crnkovic, P., Rodrigues, G., ... Melo, L. (2018). The determination of the activation energy of diesel and biodiesel fuels and the analysis of engine performance and soot emissions. *Fuel Processing Technology*, 174, 69–77. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.02.008>
- Soudagar, M. E. M., Mujtaba, M. A., Safaei, M. R., Afzal, A., V, D. R., Ahmed, W., ... Taqui, S. N. (2021). Effect of Sr@ZnO nanoparticles and Ricinus communis biodiesel-diesel fuel blends on modified CRDI diesel engine characteristics. *Energy*, 215, 119094. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119094>
- Soudagar, M. E. M., Nik-Ghazali, N.-N. N., Abul Kalam, M., Badruddin, I. A. A., Banapurmath, N. R. R., & Akram, N. (2018). The effect of nano-additives in diesel-biodiesel fuel blends: A comprehensive review on stability, engine performance and emission characteristics. *Energy Conversion and Management*, 178, 146–177. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2018.10.019>
- Spooner-Wyman, J. K., Appleby, D. B., & Yost, D. M. (2003). Evaluation of Di-Butoxy Glycerol (DBG) for Use As a Diesel Fuel Blend Component. *SAE Technical Paper, No. 2003-0*. <https://doi.org/10.4271/2003-01-2281>
- Stone, R. (1999). *Introduction to internal combustion engines* (Vol. 3). Springer.
- Su, O. (2004). Kömürün Öğütülebilirliği İle Dayanım ve İndeks Özellikleri Arasındaki İlişkiler. *Türkiye 14. Kömür Kongresi Bildiriler Kitabı*, 2–4. Zonguldak, Türkiye.
- Swaminathan, C., & Sarangan, J. (2012). Performance and exhaust emission characteristics of a CI engine fueled with biodiesel (fish oil) with DEE as additive. *Biomass and Bioenergy*, 39, 168–174. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2012.01.001>
- Tan, P. Q., Hu, Z. Y., & Lou, D. M. (2009). Regulated and unregulated emissions from a light-duty diesel engine with different sulfur content fuels. *Fuel*, 88(6), 1086–1091. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.11.031>
- Tan, P. Q., Ruan, S. S., Hu, Z. Y., Lou, D. M., & Li, H. (2014). Particle number emissions from a light-duty diesel engine with biodiesel fuels under transient-state operating conditions. *Applied Energy*, 113, 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.07.009>
- Tan, P. Q., & Wang, D. Y. (2018). Effects of Sulfur Content and Ash Content in Lubricating Oil on the Aggregate Morphology and Nanostructure of Diesel Particulate Matter. *Energy and Fuels*, 32(1), 713–724. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03017>
- Thangaraja, J., & Kannan, C. (2016, October 15). Effect of exhaust gas recirculation on advanced diesel combustion and alternate fuels - A review. *Applied Energy*, Vol. 180, pp. 169–184. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.07.096>
- The Peanut Company of Australia. (2019). Peanut-Powered Tractors? | The Peanut Company of Australia. Retrieved December 16, 2019, from <https://pca.com.au/pca-profile/history-of-the-peanut-industry/peanut-powered-tractors/>
- Topgül, T. (2015). The effects of MTBE blends on engine performance and exhaust emissions in a spark ignition engine. *Fuel Processing Technology*, 138, 483–489.

<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.06.024>

- Trindade, W. R. da S., & Santos, R. G. dos. (2017). Review on the characteristics of butanol, its production and use as fuel in internal combustion engines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 69, 642–651. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.213>
- Tunalıoğlu, R., & Afacan, T. (2007). Türkiye’de Biyodizel Politikaları ve Mevcut Kurumsal Yapının Değerlendirilmesi. *Biyoyakıtlar ve Biyoyakıt Teknolojileri Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, 11–19.
- TÜPRAŞ. (2018). Hizmete Özel / Confidential Ürün Spesifikasyonu: Motorin Ürünü. Retrieved August 3, 2019, from https://tprstaticfilessa.blob.core.windows.net/assets/uploads/urunler/TPR.ÜPM.ÜSP.0403_DE_17_ÜRÜN_SPESİFİKASYONU_MOTORİN.pdf
- Türkiye Taşkömürü Kurumu. (2019). *Kömür Analiz Değerleri*. Retrieved from http://www.taskomuru.gov.tr/file/KOMURFIYAT/Analiz_degerleri.pdf
- Turns, S. R. (1996). *Introduction to combustion* (Vol. 287). McGraw-Hill Companies.
- Twigg, M. V., & Phillips, P. R. (2009). Cleaning the air we breathe - controlling diesel particulate emissions from passenger cars. *Platinum Metals Review*, 53(1), 27–34. <https://doi.org/10.1595/147106709X390977>
- UFOP Global MarketSupply. (2017). *UFOP Report on Global Market Supply European and world demand for biomass for the purpose of biofuel production in relation to supply in the food and feedstuff markets*. Retrieved from www.ami-informiert.de
- Ulusoy, Y., & Alibaş, K. (2002). Diesel Motorlarda Biodizel Kullanımının Teknik ve Ekonomik Olarak İncelenmesi. *Ulud. Üniv. Zir. Fak. Derg.*, 16, 37–50.
- Ushakov, S., & Lefebvre, N. (2019). Assessment of Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) Applicability as an Alternative Marine Fuel Based on Its Performance and Emissions Characteristics. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, 12(2), 109–121.
- Uyumaz, A. (2020). Experimental evaluation of linseed oil biodiesel/diesel fuel blends on combustion, performance and emission characteristics in a DI diesel engine. *Fuel*, 267, 117150. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117150>
- Uyumaz, A., Aksoy, F., Akay, F., Baydır, S., Sükrü Ayhan, Solmaz, H., Yılmaz, E., ... Calam, A. (2019). An Experimental Investigation on The Effects of Waste Olive Oil Biodiesel on Combustion, Engine Performance and Exhaust Emissions. *International Journal of Automotive Engineering and Technologies*, 8(3), 103–116.
- Vaaraslahti, K., Ristimäki, J., Virtanen, A., Keskinen, J., Giechaskiel, B., & Solla, A. (2006). Effect of oxidation catalysts on diesel soot particles. *Environmental Science and Technology*, 40(15), 4776–4781. <https://doi.org/10.1021/es060615h>
- Van Devener, B., Perez, J. P. L., Jankovich, J., & Anderson, S. L. (2009). Oxide-free, catalyst-coated, fuel-soluble, air-stable boron nanopowder as combined combustion catalyst and high energy density fuel. *Energy and Fuels*, 23(12), 6111–6120. <https://doi.org/10.1021/ef900765h>
- Van Krevelen, D. W. (1993). *Coal: typology-physics-chemistry-constitution*. Netherlands: Elsevier Science Publishers, Amsterdam (Netherlands).

- Van Nguyen, T. H., Nguyen, T. T., Ji, X., & Guo, M. (2018). Predicting color change in wood during heat treatment using an artificial neural network model. *BioResources*, *13*(3), 6250–6264.
- Varatharajan, K., Cheralathan, M., & Velraj, R. (2011). Mitigation of NO_x emissions from a jatropha biodiesel fuelled diesel engine using antioxidant additives. *Fuel*, *90*(8), 2721–2725. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.03.047>
- Veiga, P. M., Gomes, A. C. L., Veloso, C. O., & Henriques, C. A. (2017). Acid zeolites for glycerol etherification with ethyl alcohol: Catalytic activity and catalyst properties. *Applied Catalysis A: General*, *548*, 2–15. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.06.042>
- Vellaiyan, S. (2020). Enhancement in combustion, performance, and emission characteristics of a biodiesel-fueled diesel engine by using water emulsion and nanoadditive. *Renewable Energy*, *145*, 2108–2120. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.140>
- Vellaiyan, S., & Amirthagadeswaran, K. S. (2016a). The role of water-in-diesel emulsion and its additives on diesel engine performance and emission levels: A retrospective review. *Alexandria Engineering Journal*, *55*(3), 2463–2472. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2016.07.021>
- Vellaiyan, S., & Amirthagadeswaran, K. S. (2016b). Zinc oxide incorporated water-in-diesel emulsion fuel: Formulation, particle size measurement, and emission characteristics assessment. *Petroleum Science and Technology*, *34*(2), 114–122. <https://doi.org/10.1080/10916466.2015.1122621>
- Vellaiyan, S., Amirthagadeswaran, K. S., & Vijayakumar, S. (2017). Combustion of stable water-in-diesel emulsion fuel and performance assessment. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, *39*(5), 505–513. <https://doi.org/10.1080/15567036.2016.1233304>
- Vellaiyan, S., & Partheeban, C. M. A. (2020). Combined effect of water emulsion and ZnO nanoparticle on emissions pattern of soybean biodiesel fuelled diesel engine. *Renewable Energy*, *149*, 1157–1166. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.101>
- Vellaiyan, S., Subbiah, A., & Chockalingam, P. (2018). Combustion, performance, and emission analysis of diesel engine fueled with water-biodiesel emulsion fuel and nanoadditive. *Environmental Science and Pollution Research*, *25*(33), 33478–33489. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3216-3>
- Venu, H., & Madhavan, V. (2017). Effect of diethyl ether and Al₂O₃ nano additives in diesel-biodiesel-ethanol blends: Performance, combustion and emission characteristics. *Journal of Mechanical Science and Technology*, *31*(1), 409–420. <https://doi.org/10.1007/s12206-016-1243-x>
- Vinod Babu, V. B. M., Madhu Murthy, M. M. K., & Amba Prasad Rao, G. (2017). Butanol and pentanol: The promising biofuels for CI engines – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *78*, 1068–1088. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.038>
- Vinukumar, K., Azhagurajan, A., Vettivel, S. C., Vedaraman, N., & Haiter Lenin, A. (2018). Biodiesel with nano additives from coconut shell for decreasing emissions in diesel engines. *Fuel*, *222*, 180–184. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.129>
- Viswanadham, N., & Saxena, S. K. (2013). Etherification of glycerol for improved production of oxygenates. *Fuel*, *103*, 980–986. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2012.06.057>

- Vlad, E., & Bildea, C. S. (2012). Reactive distillation-A viable solution for etherification of glycerol with tert-butyl alcohol. *Chemical Engineering Transactions*, 29.
- Vlad, E., Bildea, C. S., & Bozga, G. (2012). Design and Control of Glycerol-tert-Butyl Alcohol Etherification Process. *The Scientific World Journal*, 2012. <https://doi.org/10.1100/2012/180617>
- Wang, Jie, He, Y., Yang, Y., Xie, W., & Ling, X. (2017). Research on quantifying the hydrophilicity of leached coals by FTIR spectroscopy. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 53.
- Wang, Jigang, Qiao, X., Ju, D., Wang, L., & Sun, C. (2019). Experimental study on the evaporation and micro-explosion characteristics of nanofuel droplet at dilute concentrations. *Energy*, 183, 149–159. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.06.136>
- Wang, X., Wang, Y., Bai, Y., Wang, P., & Zhao, Y. (2019). An overview of physical and chemical features of diesel exhaust particles. *Journal of the Energy Institute*, 92(6), 1864–1888.
- Wang, Y., Liu, H., & Lee, C. F. F. (2016). Particulate matter emission characteristics of diesel engines with biodiesel or biodiesel blending: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 64, 569–581. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.06.062>
- Wang, Z., Li, L., Wang, J., & Reitz, R. D. (2016). Effect of biodiesel saturation on soot formation in diesel engines. *Fuel*, 175, 240–248. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.02.048>
- Warabi, Y., Kusdiana, D., & Saka, S. (2004). Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. *Bioresource Technology*, 91(3), 283–287. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00202-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00202-5)
- Wei, J., Yin, Z., Wang, C., Lv, G., Zhuang, Y., Li, X., & Wu, H. (2020). Impact of aluminium oxide nanoparticles as an additive in diesel-methanol blends on a modern DI diesel engine. *Applied Thermal Engineering*, 116372.
- WHO. (2013). Health effects of particulate matter. Retrieved April 12, 2020, from <http://www.euro.who.int/pubrequest>
- Willems, F., & Cloudt, R. (2011). Experimental demonstration of a new model-based SCR control strategy for cleaner heavy-duty diesel engines. *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, 19(5), 1305–1313. <https://doi.org/10.1109/TCST.2010.2057510>
- Woschni, G. (1967). *A universally applicable equation for the instantaneous heat transfer coefficient in the internal combustion engine*. No. 670931.
- Wu, Q., Xie, X., Wang, Y., & Roskilly, T. (2018). Effect of carbon coated aluminum nanoparticles as additive to biodiesel-diesel blends on performance and emission characteristics of diesel engine. *Applied Energy*, 221, 597–604. <https://doi.org/10.1016/J.APENERGY.2018.03.157>
- Wu, Y., Wang, P., Muhammad Farhan, S., Yi, J., & Lei, L. (2019). Effect of post-injection on combustion and exhaust emissions in DI diesel engine. *Fuel*, 258, 116131. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116131>
- Xu, G., Zhao, Y., Li, M., Lin, L., & Hu, Y. (2020). Effects of the lubricating oil and diesel mixture combustion on the oxidation and microphysical properties of particulate matter. *Energy Reports*, 6, 308–314. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2020.01.004>
- Yadav, A. K., Khan, O., & Khan, M. E. (2018). Utilization of high FFA landfill waste (leachates)

- as a feedstock for sustainable biodiesel production: its characterization and engine performance evaluation. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(32), 32312–32320. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3199-0>
- Yan, F., Winijkul, E., Jung, S., Bond, T. C., & Streets, D. G. (2011). Global emission projections of particulate matter (PM): I. Exhaust emissions from on-road vehicles. *Atmospheric Environment*, 45(28), 4830–4844. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.06.018>
- Yang, F., Hanna, M. A., & Sun, R. (2012). Value-added uses for crude glycerol--a byproduct of biodiesel production. *Biotechnology for Biofuels*, 5(1), 13. <https://doi.org/10.1186/1754-6834-5-13>
- Yang, H., Li, X., Wang, Y., Mu, M., Li, X., & Kou, G. (2016). Experimental investigation into the oxidation reactivity and nanostructure of particulate matter from diesel engine fuelled with diesel/polyoxymethylene dimethyl ethers blends. *Scientific Reports*, 6(1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep37611>
- Yang, W., & Blasiak, W. (2005). Mathematical modelling of NO emissions from high-temperature air combustion with nitrous oxide mechanism. *Fuel Processing Technology*, 86(9), 943–957. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.10.005>
- Yang, W. M., An, H., Chou, S. K., Chua, K. J., Mohan, B., Sivasankaralingam, V., ... Li, J. (2013). Impact of emulsion fuel with nano-organic additives on the performance of diesel engine. *Applied Energy*, 112, 1206–1212. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.02.027>
- Yenmez, N. (2009). Stratejik Bir Maden Olarak Bor Minerallerinin Türkiye İçin Önemi. *Coğrafya Dergisi*, 0(19), 59–94.
- Yesilyurt, M. K. (2019). The effects of the fuel injection pressure on the performance and emission characteristics of a diesel engine fuelled with waste cooking oil biodiesel-diesel blends. *Renewable Energy*, 132, 649–666. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.08.024>
- Yilmaz, N., Vigil, F. M., Benalil, K., Davis, S. M., & Calva, A. (2014). Effect of biodiesel-butanol fuel blends on emissions and performance characteristics of a diesel engine. *Fuel*, 135, 46–50. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.06.022>
- Yılmaz, A., Yılmaz, H., Arslan, Y., Çiftçi, V., & Baloch, F. (2021). Ülkemizde Alternatif Yağ Bitkilerinin Durumu. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, pp. 93–100. <https://doi.org/10.31590/ejosat.843220>
- Yontar, A. A. (2020). Injection parameters and lambda effects on diesel jet engine characteristics for JP-8, FAME and naphtha fuels. *Fuel*, 271, 117647. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117647>
- Yue, T., Yue, X., Chai, F., Hu, J., Lai, Y., He, L., & Zhu, R. (2017). Characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from the evaporative emissions of modern passenger cars. *Atmospheric Environment*, 151, 62–69. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.12.008>
- Zabeti, M., Wan Daud, W. M. A., & Aroua, M. K. (2009). Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Fuel Processing Technology*, 90(6), 770–777. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.03.010>
- Zaccheria, F., Scotti, N., & Ravasio, N. (2019). Solid Acids for the Reaction of Bioderived Alcohols into Ethers for Fuel Applications. *Catalysts*, 9(2), 172. <https://doi.org/10.3390/catal9020172>

- Zhang, C., Zhou, A., Shen, Y., Li, Y., & Shi, Q. (2017). Effects of combustion duration characteristic on the brake thermal efficiency and NO_x emission of a turbocharged diesel engine fueled with diesel-LNG dual-fuel. *Applied Thermal Engineering*, *127*, 312–318. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2017.08.034>
- Zhang, J., Guo, W., Li, Q., Wang, Z., & Liu, S. (2018). The effects and the potential mechanism of environmental transformation of metal nanoparticles on their toxicity in organisms. *Environmental Science: Nano*, *5*(11), 2482–2499.
- Zhang, Y., Dubé, M. A., McLean, D. D., & Kates, M. (2003). Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*, Vol. 89, pp. 1–16. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(03\)00040-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(03)00040-3)
- Zhang, Z.-H., & Balasubramanian, R. (2017). Effects of cerium oxide and ferrocene nanoparticles addition as fuel-borne catalysts on diesel engine particulate emissions: Environmental and health implications. *Environmental Science & Technology*, *51*(8), 4248–4258.
- Zhang, Z., Lu, Y., Wang, Y., Yu, X., Smallbone, A., Dong, C., & Roskilly, A. P. (2019). Comparative study of using multi-wall carbon nanotube and two different sizes of cerium oxide nanopowders as fuel additives under various diesel engine conditions. *Fuel*, *256*, 115904. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115904>
- Zhao, H., Ge, Y., Wang, X., Tan, J., Wang, A., & You, K. (2010). Effects of fuel sulfur content and diesel oxidation catalyst on PM emitted from light-duty diesel engine. *Energy and Fuels*, *24*(2), 985–991. <https://doi.org/10.1021/ef900982c>
- Zheng, Z., Wang, X. F., Zhong, X., Hu, B., Liu, H., & Yao, M. (2016). Experimental study on the combustion and emissions fueling biodiesel/n-butanol, biodiesel/ethanol and biodiesel/2,5-dimethylfuran on a diesel engine. *Energy*, *115*, 539–549. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.09.054>
- Zhou, J., Wang, Y., Guo, X., Mao, J., & Zhang, S. (2014). Etherification of glycerol with isobutene on sulfonated graphene: Reaction and separation. *Green Chemistry*, *16*(11), 4669–4679. <https://doi.org/10.1039/c4gc01044b>
- Zhu, H., Bohac, S. V., Nakashima, K., Hagen, L. M., Huang, Z., & Assanis, D. N. (2013). Effect of biodiesel and ethanol on load limits of high-efficiency premixed low-temperature combustion in a diesel engine. *Fuel*, *106*, 773–778. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.10.073>
- Zhu, L., Cheung, C. S., Zhang, W. G., Fang, J. H., & Huang, Z. (2013). Effects of ethanol-biodiesel blends and diesel oxidation catalyst (DOC) on particulate and unregulated emissions. *Fuel*, *113*, 690–696. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.06.028>
- Zhu, L., Cheung, C. S., Zhang, W. G., & Huang, Z. (2011). Combustion, performance and emission characteristics of a diesel engine fueled with ethanol-biodiesel blends. *Fuel*, *90*(5), 1743–1750. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.01.024>

7. Özcan, H., & Çakmak, A. (2018). Comparative exergy analysis of fuel additives containing oxygen and HC based in a Spark-Ignition (SI) engine. *International Journal of Automotive Engineering and Technologies*, 7(3), 124-133.
8. Çakmak, A., & Bilgin, A. (2017). Exergy and energy analysis with economic aspects of a diesel engine running on biodiesel-diesel fuel blends. *International Journal of Exergy*, 24(2-4), 151-172.
9. Çakmak, A., & Bilgin, A. (2017). Bir Dizel Motorda Mısır Yağı Biyodizeli Kullanımının Termodinamik Analizi. *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi Part C: Tasarım ve Teknoloji*, 5(2), 87-97.
10. Gülüm, M., Bilgin, A., & Çakmak, A. (2017). Production of the lowest viscosity waste cooking oil biodiesel by using ethanol and potassium hydroxide. *Journal of Clean Energy Technologies*, 5(4), 289-93.
11. Gülüm, Mert., Bilgin, Atilla., & Cakmak, A. (2015). Comparison of optimum reaction parameters of corn oil biodiesels produced by using sodium hydroxide (NaOH) and potassium hydroxide (KOH)", *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, cilt.30, ss.503-511.
12. Bilgin, A., Gülüm, M., Koyuncuoglu, İ., Nac, E., & Cakmak, A. (2015). Determination of transesterification reaction parameters giving the lowest viscosity waste cooking oil biodiesel. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, 195, 2492-2500.
13. Behçet, R., Oktay, H., Çakmak, A., & Aydın, H. (2015). Comparison of exhaust emissions of biodiesel–diesel fuel blends produced from animal fats. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46, 157-165.
14. Behçet, R., Aydın, S., & Çakmak, A. (2012). Bitkisel ve hayvansal atık yağlardan üretilen biyodizellerin tek silindirli bir dizel motorda yakıt olarak kullanılması. *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2(4), 55-62.

B. Bildiriler

1. Çakmak, A., & Özcan, H., "Combustion and Emissions Characteristics of DI Diesel Engine Fueled with Diesel-Biodiesel-Glycerol Ethers. Part I: Effect of Compression Ratio", *15th International Combustion Symposium (INCOS2020)*, 17-19 September 2020, Kayseri, Turkey.
2. Çakmak, A., & Özcan, H., "Combustion and Emissions Characteristics of DI Diesel Engine Fueled with Diesel-Biodiesel-Glycerol Ethers. Part II: Effect of Injection Timing", *15th International Combustion Symposium (INCOS2020)*, 17-19 September 2020, Kayseri, Turkey.
3. Yeşilyurt M. K., & Çakmak, A "An Assessment of the Combustion Characteristics of a Compression-ignition Engine Powered by 1-heptanol/Diesel Fuel Blends", *15th International Combustion Symposium (INCOS2020)*, 17-19 September 2020, Kayseri, Turkey.
4. Yeşilyurt M. K., Çakmak, A., & Kapusuz M., "The influences of spark timing and engine speed variation on the performance and exhaust emissions of a spark-ignition engine fueled with gasoline and methanol/gasoline blend", *Anadolu Kongresi 4. Uluslararası Uygulamalı Bilimler Kongresi*, 25-26 Temmuz 2020, Diyarbakır.
5. Çakmak, A., Kapusuz, M., & Özcan, H., "Utilization of Glycerol Ethers in a Diesel Engine", *4th International Energy Engineering Congress*, 24-25 October 2019, Gaziantep, Turkey.

6. Çakmak, A., & Özcan, H., “Micron-Sized Coal Particles as a Novel Fuel Additive for Diesel Engine Application”, *4th International Energy Engineering Congress*, 24-25 October 2019, Gaziantep, Turkey.
7. Gülüm, M., Cakmak, A., & Bilgin, A., “Temperature Dependent Dynamic Viscosity of Vegetable Oil-Biodiesel Blends”, *4th International Energy Engineering Congress*, 24-25 October 2019, Gaziantep, Turkey.
8. Gülüm, M., Cakmak, A., & Bilgin, A., “Investigation the Effect of Temperature on Densities of Corn Oil (CO)-Diesel Fuel (DF) Blends”, *4th International Energy Engineering Congress*, 24-25 October 2019, Gaziantep, Turkey.
9. Cakmak, A., Kapsuz, M., & Ozcan, H.,”Effects of Advancing Spark Timing on Performance and Emissions of M20 Fueled SI Engine”, *International Symposium on Automotive Science and Technology*, 5-6 September 2019, Ankara.
10. Cakmak, A., Kapsuz, M., Ganiyev, O., & Ozcan, H., “Oksijenli Yakıt Katkısı Olarak Etil Asetat Kullanımının İncelenmesi”, *9.Uluslararası Otomotiv Teknolojileri Kongresi (OTEKON 2018)*, 7-8 Mayıs 2018, Bursa.
11. Cakmak, A., Kapsuz, M., & Ozcan, H., “Experimental Research on Emissions of an SI Engine Under Oxygen-Enriched Intake Air”, *1st International Technological Sciences and Design Symposium*, 17-29 June 2018, Giresun, Turkey.
12. Cakmak, A., & Bilgin, A., “Second law analysis of a CI engine fuelled with biodiesel diesel blends”, *8th International Exergy, Energy and Environment Symposium*, 1-4 May 2016, Antalya, Turkey.
13. Behçet R., Çakmak A., “Farklı Hammaddelerden Üretilen Biyodizel Yakıtlarının Motor Performans ve Emisyonlarının Karşılaştırılması”, *18. Ulusal Isı Bilimi ve Tekniği Kongresi*, 7-10 Eylül 2011, Zonguldak.
14. Behçet R., Çakmak A., “Bir Dizel Motorda Yakıt Olarak Kullanılan Balık Yağı Metil Esteri Karışımlarının Motor Performans Ve Emisyonlarına Etkisi”, *6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11)*, 16-18 May 2011, Elazig, Turkey.

Projeler

1. “En Düşük Viskoziteli Atık Kızartma Yağı Biyodizelinin Üretimi, Sprey Özelliklerinin İyileştirilmesi, Motor Performansı ve Egzoz Emisyonlarına Etkisinin İncelenmesi”, TÜBİTAK 1002, No: 217M088, 2019, Bursiyer, Tamamlandı.
2. “Çeşitli üretim parametrelerinin bazı bölgesel bitkisel yağlardan üretilen biyodizelin önemli yakıt özelliklerine etkisinin deneysel incelenmesi”, Yükseköğretim Kurumları Destekli Proje (KTÜ), 2014. Araştırmacı, Tamamlandı.
3. “Farklı Yakıt Katkı Maddeleri ve Teknikler Kullanarak Bir Dizel Motorunun Performans, Emisyon ve Yanma Karakteristiklerinin İyileştirilmesinin Deneysel İncelenmesi”, Yükseköğretim Kurumları Destekli Proje (OMÜ), PYO.MUH.1904.19.016. Proje Yürütücüsü: Prof. Dr. Hakan Özcan, Araştırmacı: Abdülvahap Çakmak, Tamamlandı.
4. “Kömür Nanoparçacık Elde Edilmesi ve Dizel Yakıt Katkı Maddesi Olarak Kullanım Olanaklarının Araştırılması”, Yükseköğretim Kurumları Destekli Proje (OMÜ), PYO.MUH.1901.20.002, Proje Yürütücüsü: Prof. Dr. Hakan Özcan, Araştırmacı: Abdülvahap Çakmak, Devam ediyor.

Kazanılan Ödüller, Teşvikler ve Burslar

A. Ödüller

1. Fakülte Birincilik Ödülü (2010)

B. Teşvikler

1. TÜBİTAK Yayın Teşvik Ödülü (2017, 2020)

C. Burslar

1. Dicle Üniversitesi Rektörlük Bursu (2006-2010)
2. Tunalar Otomotiv Başarı Bursu (2008-2010)
3. TÜBİTAK Öncelikli Alanlar Doktora Bursu (2018-2021)



