

**T.C.  
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MOTORİNE ALTERNATİF OLARAK KULLANILAN 10 NUMARA  
YAĞLARIN TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ/FOURIER DÖNÜŞÜMLÜ  
KIZILÖTESİ SPEKTROSKOPİ YÖNTEMİYLE KARAKTERİZASYONU**

**Burak AK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**2015**



**T.C.  
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MOTORİNE ALTERNATİF OLARAK KULLANILAN 10 NUMARA  
YAĞLARIN TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ/FOURIER DÖNÜŞÜMLÜ  
KIZILÖTESİ SPEKTROSKOPİ YÖNTEMİYLE KARAKTERİZASYONU**

**Burak AK**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**(Bu tez TÜBİTAK tarafından 114M072 nolu proje ile desteklenmiştir.)**

**2015**



T.C.  
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MOTORİNE ALTERNATİF OLARAK KULLANILAN 10 NUMARA  
YAĞLARIN TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ/FOURIER DÖNÜŞÜMLÜ  
KIZILÖTESİ SPEKTROSKOPİ YÖNTEMİYLE KARAKTERİZASYONU

Burak AK

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

Bu tez 10/07/2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Kadir GEDİK

Prof. Dr. Hasan MERDUN

Yrd. Doç. Dr. Yunus ÖNAL

  
.....  
.....  
.....



## ÖZET

### MOTORİNE ALTERNATİF OLARAK KULLANILAN 10 NUMARA YAĞLARIN TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ/FOURIER DÖNÜŞÜMLÜ KIZILÖTESİ SPEKTROSKOPİ YÖNTEMİYLE KARAKTERİZASYONU

Burak AK

**Yüksek Lisans Tezi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**  
**Danışman: Yrd. Doç. Dr. Kadir GEDİK**  
**Temmuz 2015, 80 sayfa**

Petrol, enerjide ana girdi olması ve yükselen fiyatıyla ülkelerin stratejik bir ürünü haline gelmiştir. Petrol ürünlerinin yoğun kullanım alanlarından olan taşımacılık/ulaşım sektöründe dizele ek veya ikame olarak kullanılan, ülkemize özgü olduğu düşünülen 10 Numara Yağ (10NY) esasen bir tür baz yağ karışımıdır. Ancak piyasada, atık motor yağı, yanık yağ, işlenmemiş ham yağ, kaçak mazot, bitkisel yağ, solvent, trafo yağı ve arıtılmış atık yağların baz yağ içerisine eklenerek 10NY etiketi altında ticarileştirildiği düşünülmektedir.

Bu çalışmada, taşımacılık sektöründe sıklıkla tercih edilen ürün haline gelen 10NY'ların, kısa ve elementel analiz ile temel bileşenleri incelenmiştir. Bu analizlere ek olarak termal analiz (TGA) sistemiyle eş zamanlı çalışabilen Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) kullanılarak 10NY'ların yanma davranışı ve yanma ürünlerindeki fonksiyonel gruplar tespit edilmiştir. Sonuçlar, bu jenerik yakıtın, yerine veya ek olarak kullanıldığı dizele göre farklı bileşik ve yanma davranışına sahip olduğu gözlenmiştir. Bu sebeple, dizel motorlarda tercih edilmesi yakıt sistemlerinde çeşitli sorunlara neden olacaktır. Bunun yanı sıra, ilgili ürünün kullanılmasıyla salınacak emisyonların halk sağlığını olumsuz etkilemesi kaçınılmazdır.

**ANAHTAR KELİMELEER:** Baz yağ, yanma, emisyon, termogravimetrik analiz (TGA), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR)

**JÜRİ:** Yrd. Doç. Dr. Kadir GEDİK (Danışman)  
Prof. Dr. Hasan MERDUN  
Yrd. Doç. Dr. Yunus ÖNAL

## ABSTRACT

### CHARACTERIZATION OF NUMBER 10 LUBES USED AS ALTERNATIVE DIESEL FUEL BY THERMAL ANALYSIS/FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY TECHNIQUE

**Burak AK**

**MSc Thesis in Environmental Engineering**

**Supervisor: Asst. Prof. Dr. Kadir GEDİK**

**July 2015, 80 pages**

Petroleum has become a crucial product in countries due to increasing market price and the need to use as a raw material for energy. Number 10 lube (NTL), thought to be unique to Turkey, is basically a type of base oil mixture which is mostly used in transportation sector. However, in the market, some oil products or wastes like waste motor oil, waste oil, unprocessed raw oil, illegal oil, vegetable oil, solvent, transformer oil and refined waste oil is thought to be mixed with base oil and labeled as NTL.

In this study, the problem that may arise from the widespread usage of NTL in transportation sector is evaluated of which elemental and proximate analysis are used to determine the basic components. In addition to these analyses, combustion behavior and functional groups in combustion products are determined using thermogravimetric analysis (TGA) with Fourier Transform Infrared Spectrometry (FTIR). Results showed that the generic fuel being used with or in lieu of diesel was found to have different component and combustion behavior than diesel. For this reason, it would cause various problems in fuel system when preferred in diesel engines. Moreover, the negative impact of emissions released from the use of such fuels on public health is unavoidable.

**KEYWORDS:** Base oil, combustion, emission, thermogravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)

**COMMITTEE:** Assist. Prof. Dr. Kadir GEDİK (Supervisor)  
Prof. Dr. Hasan MERDUN  
Assist. Prof. Dr. Yunus ÖNAL



## ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma TÜBİTAK 114M072 no.lu proje kapsamında, Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği öğretim üyelerinden Yrd. Doç. Dr. Kadir GEDİK yönetiminde, ODTÜ Merkezi Laboratuvarı, İnönü Üniversitesi Akaryakıt/Petrol Analizi Laboratuvarı ve Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi teknik desteğiyle, Akdeniz Çevre Mühendisliği Bölümü NANOKOK Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

Yüksek lisans eğitimim boyunca bana yol gösteren, bilimsel bakış açısı kazandıran Yrd. Doç. Dr. Kadir GEDİK, tez savunma sınavı jüri üyeleri Prof. Dr. Hasan MERDUN ve Yrd. Doç. Dr. Yunus Önal, ve eğitimim süresince manevi desteği ve bilgisini benimle paylaşan Arş. Gör. Emine CAN GÜVEN, Arş. Gör. Fatih GÜVEN, Dilek BOLAT, Merve ÖZKALELİ, Halil ÇELİK, Şeyma YURTOĞLU'na teşekkür ederim. Tezimin son halini alması için yaptığım çalışmalarda değerli fikirleri ile bana rehberlik eden Sayın Doç. Dr. Meltem ASİLTÜRK ve Dr. Murat VAROL'a teşekkürler ederim.

Bugünlere gelmemde bana her türlü desteklerini esirgemeyen anneme, babama ve ablama teşekkürlerimi sunarım.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
ÖNSÖZ .....	iii
İÇİNDEKİLER .....	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	x
1. GİRİŞ .....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER VE KAYNAK TARAMALARI .....	2
2.1. Petrol ve Rafinasyon Ürünleri .....	2
2.1.1. Baz yağlar .....	3
2.1.2. Baz yağ çeşitleri .....	4
2.2. 10 Numara Yağ .....	5
2.2.1. 10NY üretimi ve kullanımı .....	6
2.2.2. 10NY ile ilgili yasal mevzuatlar .....	6
2.2.3. 10NY kullanımı ile oluşabilecek sorunlar .....	7
2.3. Dizel Motorlar ve Yakıt .....	8
2.4. Termal Analiz Yöntemine Entegre Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi Analizi ve Kullanım Amaçları .....	10
2.4.1. Termogravimetrik analiz (TGA) .....	10
2.4.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi .....	11
2.4.3. TGA ile entegre FTIR sistemi .....	11
3. MATERYAL ve METOT .....	13
3.1. Materyal .....	13
3.2. Elementel ve Kısa Analiz .....	13
3.3. TGA ile Entegre FTIR Analizi .....	15
3.4. Analizlerde Kalite Güvencesi ve Kontrolü .....	17
4. BULGULAR ve TARTIŞMA .....	18
4.1. Elementel Analiz .....	18
4.2. Kısa Analiz .....	18
4.2.1. Sülfatlanmış kül .....	18
4.2.2. Kalorifik değer .....	21
4.3. Termogravimetrik Analiz (TGA) .....	23
4.4. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR) .....	26
5. SONUÇ .....	32
6. KAYNAKLAR .....	34
7. EKLER .....	39
Ek-1: Elementel Analiz Cihazına Ait Kalibrasyon Verileri .....	39
Ek-2: ExEn Ecomono 10 .....	40
Ek-3: Numunelere Ait TGA Eğrileri .....	41
Ek-4: Numunelere Ait FTIR Spektrumları .....	59
ÖZGEÇMİŞ .....	

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

### Simgeler

%	Yüzde
S	Kükürt
C	Karbon
N	Azot
H	Hidrojen
O	Oksijen
°C	Santigrat derece
°F	Fahrenhayt
\$	Amerikan Doları
cm <sup>3</sup>	Santimetre küp
m <sup>3</sup>	Metre küp
>	Büyüktür
cm	Santimetre
m	Metre
mg	Miligram
gr	Gram
cal	Kalori
L	Litre
m/m	Kütle/kütle

## **Kısaltmalar**

10NY	10 Numara yağ
ACEA	Avrupa Otomobil İmalatçıları Birliği (European Automobile Manufacturer's Association)
AÖN	Alt ölü nokta
API	Amerikan Petrol Enstitüsü
ATIEL	Avrupa Madeni Yağ Endüstrisi Teknik Birliği
EPDK	Enerji Piyasası Denetleme Kurulu
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GTİP	Gümrük Tarife Cetveli
IR	Kızılötesi
ISO	Uluslararası Standartlar Teşkilatı (International Organization for Standardization)
ÖTV	Özel Tüketim Vergisi
P <sub>1,2,3</sub>	Pik sıcaklıkları
PAO	Poli Alfa Olefinler
PETDER	Petrol Sanayi Derneği İktisadi İşletmesi
SN	Solvent Neutral
SRM	Standart Referans madde (Standard Reference Material)
SUS	Saybolt evrensel birimi (Saybolt Universal Seconds)
T.E.	Tespit edilemedi
T <sub>a</sub>	Yanma başlangıç sıcaklığı
T <sub>b</sub>	Son yanma sıcaklığını
TGA	Termogravimetrik Analiz
TSE	Türk Standartları Enstitüsü
ÜÖN	Üst ölü nokta
Y <sub>0</sub>	Maksimum yanma oranı

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Standart ham petrol distilasyon ürünleri (Jukic 2013).....	3
Şekil 2.2. Petrol rafinasyonu sonucunda elde edilen ürünlerin yüzdesel dağılımı (Nynas 2004) .....	4
Şekil 2.3. Türkiye'deki baz yağ, madeni yağ ve katkı ve müstahzar maddeleri arz-talep durumu, dizel yakıt tüketimi (PETDER 2013) ve ham petrol fiyat değişimi (OPEC web sitesi) .....	7
Şekil 2.4. Standart dört zamanlı bir dizel motorun çalışma aşamaları (MEB 2011) .....	9
Şekil 3.1. Türkiye genelinde 10NY numunelerinin toplandığı iller (Antalya, Zonguldak, Burdur (Bucak) ve İstanbul (Anadolu-Avrupa) illerinden farklı dönemlerde ikiye numune toplanmıştır.) .....	14
Şekil 3.2. IKA C200 marka kalorimetre cihazı.....	15
Şekil 3.3. Costech ECS 4010 marka elementel analiz cihazı.....	15
Şekil 3.4. TGA/FTIR çalışmasında kullanılan cihaz .....	16
Şekil 3.5. 10NY numunesine ait TGA eğrisi .....	17
Şekil 4.1. 10NY numunelerine ait sülfatlanmış kül değerleri .....	21
Şekil 4.2. 10NY numunelerine ait kalori değerleri (cal/gr) .....	22
Şekil 4.3. Bazı 10NY'lar ile baz yağ, dizel, bitkisel atık yağ, atık motor yağı ve madeni yağ a ait TGA eğrileri .....	25
Şekil 4.5. Fonksiyonel grupların özet gösterimi .....	31
Şekil 4.6. 10NY'lara ait yanma başlangıç sıcaklıkları ile ilk spektrum sıcaklıklarının kıyaslanması.....	31
Şekil 7.1. Adana ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi.....	41
Şekil 7.2. Antalya ilinden temin edilen birinci 10NY numunesine ait TGA eğrisi .....	41
Şekil 7.3. Van ilinden temin edilen 10NY numunesine TGA eğrisi.....	42
Şekil 7.4. Ağrı ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi .....	42
Şekil 7.5. Muş ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi .....	43
Şekil 7.6. Trabzon ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi.....	43
Şekil 7.7. Ankara ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi.....	44
Şekil 7.8. Isparta ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi .....	44
Şekil 7.9. Kocaeli ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi.....	45
Şekil 7.10. Erzurum ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi .....	45
Şekil 7.11. Zonguldak ilinden temin edilen ilk 10NY numunesine ait TGA eğrisi.....	46
Şekil 7.12. Zonguldak ilinden temin edilen ikinci 10NY numunesine ait TGA eğrisi...	46
Şekil 7.13. İzmir ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi.....	47
Şekil 7.14. Hatay/İskenderun ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi..	47
Şekil 7.15. Uşak ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi .....	48
Şekil 7.16. Konya ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi.....	48
Şekil 7.17. Samsun ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi.....	49
Şekil 7.18. Antalya ilinden temin edilen ikinci 10NY numunesine ait TGA eğrisi.....	49
Şekil 7.19. Batman ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi.....	50
Şekil 7.20. İstanbul'un Anadolu Yakası'ndan temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi .....	50
Şekil 7.21. Edirne ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi.....	51
Şekil 7.22. Hakkari ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi .....	51
Şekil 7.23. Şanlıurfa (Birecik) ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi	52

Şekil 7.24. Burdur (Bucak) ilinden temin edilen birinci 10NY numunesine ait TGA eğrisi.....	52
Şekil 7.25. Bursa ilinden temin edilen 10NY numunesine a ait TGA eğrisi .....	53
Şekil 7.26. Sivas ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi.....	53
Şekil 7.27. Burdur (Bucak) ilinden temin edilen ikinci 10NY numunesine ait TGA eğrisi.....	54
Şekil 7.28. İstanbul'un Avrupa Yakası'ndan temin edilen birinci 10NY numunesine ait TGA eğrisi.....	54
Şekil 7.29. İstanbul'un Avrupa Yakası'ndan temin edilen ikinci 10NY numunesine ait TGA eğrisi.....	55
Şekil 7.30. Elazığ ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi .....	55
Şekil 7.31. Madeni yağa ait TGA eğrisi (1) .....	56
Şekil 7.32. Madeni yağa ait TGA eğrisi (2) .....	56
Şekil 7.33. Baz yağa ait TGA eğrisi.....	57
Şekil 7.34. Dizele ait TGA eğrisi.....	57
Şekil 7.35. Bitkisel atık yağa ait TGA eğrisi .....	58
Şekil 7.36. Atık motor yağına ait TGA eğrisi .....	58
Şekil 7.37. Adana ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu .....	59
Şekil 7.38. Antalya ilinden temin edilen birinci 10NY numunesine ait FTIR spektrumu .....	60
Şekil 7.39. Van ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu .....	61
Şekil 7.40. Ağrı ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu .....	61
Şekil 7.41. Muş ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu.....	62
Şekil 7.42. Trabzon ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu .....	63
Şekil 7.43. Ankara ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu .....	64
Şekil 7.44. Isparta ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu.....	64
Şekil 7.45. Kocaeli ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu .....	65
Şekil 7.46. Erzurum ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu.....	65
Şekil 7.47. Zonguldak ilinden temin edilen birinci 10NY numunesine ait FTIR spektrumu.....	66
Şekil 7.48. Zonguldak ilinden temin edilen ikinci 10NY numunesine ait FTIR spektrumu .....	67
Şekil 7.49. İzmir ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu .....	67
Şekil 7.50. Hatay/İskenderun ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu .....	68
Şekil 7.51. Uşak ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu.....	68
Şekil 7.52. Konya ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu .....	69
Şekil 7.53. Samsun ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu .....	69
Şekil 7.54. Antalya ilinden temin edilen ikinci 10NY numunesine ait FTIR spektrumu.....	70
Şekil 7.55. Batman ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu .....	70
Şekil 7.56. İstanbul'un Anadolu Yakası'ndan temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu.....	71
Şekil 7.57. Edirne ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu .....	71
Şekil 7.58. Hakkari ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu.....	72
Şekil 7.59. Şanlıurfa (Birecik) ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu.....	72
Şekil 7.60. Burdur (Bucak) ilinden temin edilen birinci 10NY numunesine ait FTIR spektrumu.....	72

Şekil 7.61. Bursa ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu.....	73
Şekil 7.62. Sivas ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu .....	73
Şekil 7.63. Burdur (Bucak) ilinden temin edilen ikinci 10NY numunesine ait FTIR spektrumu.....	74
Şekil 7.64. İstanbul'un Avrupa Yakası'ndan temin edilen birinci 10NY numunesine ait FTIR spektrumu .....	74
Şekil 7.65. İstanbul'un Avrupa Yakası'ndan temin edilen ikinci 10NY numunesine ait FTIR spektrumu .....	75
Şekil 7.66. Elazığ ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu.....	75
Şekil 7.67. Madeni yağa ait FTIR spektrumu .....	76
Şekil 7.68. Madeni yağa ait FTIR spektrumu .....	76
Şekil 7.69. Baz yağ standardına ait FTIR spektrumu .....	77
Şekil 7.70. Dizele ait FTIR spektrumu .....	78
Şekil 7.71. Bitkisel atık yağa ait FTIR spektrumu .....	79
Şekil 7.72. Atık motor yağına ait FTIR spektrumu.....	80

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. 10NY kullanımına yönelik düzenlenen yasal mevzuatlar .....	8
Çizelge 4.1. Elementel analiz sonucunda, numunelerden elde edilen yüzdesel C, N, H oranları .....	19
Çizelge 4.2. Madeni yağ, baz yağ standardı, dizel, bitkisel atık yağ ve motor yağına ait C, N, H oranları .....	20
Çizelge 4.3. Bazı akaryakıt/yağ türlerine ait C, N ve H verileri .....	20
Çizelge 4.4. Bazı akaryakıt/yağ türlerine ait sülfatlanmış kül (%m/m) verileri .....	22
Çizelge 4.5. Bazı akaryakıt/yağ türlerine ait kalori (cal/gr) verileri .....	23
Çizelge 4.6. 10NY numunelerine ait yanma başlangıç sıcaklıkları ve yanma oranları ..	24
Çizelge 4.7. Madeni yağ, baz yağ standardı, dizel, bitkisel atık yağ TGA sonuçları .....	25
Çizelge 4.8. Numunelere ait FTIR spektrumlarının ( $\text{cm}^{-1}$ ) gözlendiği süre, sıcaklık ve fonksiyonel grup tablosu .....	27
Çizelge 7.1. Costech ECS 4010 marka elementel analiz cihazına ait kalibrasyon verileri .....	39
Çizelge 7.2. ExEn Ecomono 10 markalı madeni yağın fiziksel ve kimyasal özellikleri	40



## 1. GİRİŞ

Günümüzde petrol yalnızca bir ekonomik girdi olmaktan çıkmış aynı zamanda uluslararası politikalara yön verir hale gelmiştir. Fosil yakıt olarak nitelendirilen petrol, yapısı gereği yenilenemeyen enerji kaynakları sınıfında yer almaktadır. Yerküre içerisinde organik materyalin başkalaşımı ile oluşmuş ve gözenekli kayalar içerisinde depolanmış sıvı haldeki hidrokarbonlara ham petrol adı verilir. Rafine edilmiş petrolden ayırt etmek için ham petrol diye isimlendirilen sıvı petrol, ticari açıdan en önemli olanıdır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının mevcut enerji ihtiyacını karşılayabilecek seviyeye ulaşmamış olması ve diğer yenilenemeyen enerji kaynaklarının petrol kadar yoğun kullanım alanı bulamaması nedeniyle bu enerji çeşidi, ilgi çekmeye devam etmektedir.

Ülkeler, ulusal planları ve çıkarları bazında, alternatif enerji kaynaklarına dair çalışmalar sürdürmekteyken, ülkemiz gibi gelişmekte olan ve petrolün nispeten pahalı olduğu toplumlar kendi ekonomik çözümlerini aramaktadır. Bu girişimin sonuçlarından biri olan 10 numara yağlar (10NY) son on yılda hızla yaygınlaşmıştır. İçeriği ve kullanımı hakkında yeterli araştırmanın olmadığı bu ürünlerin, ülke ekonomisi, çevre ve halk sağlığı üzerine olası etkileri henüz tam olarak bilinmemektedir. 10NY'ların alternatif veya ikame yakıt olarak kullanılması problemi üzerine yasal düzenlemeler yapılmış olsa da, bu adımlar mevcut sorunun çözümü için yeterli olmamıştır. Ekonomik cazibeye sahip standart dışı bu ürünlerin oluşturmuş olduğu ekonomik ve çevresel problemler yaygınlaşarak artmaktadır.

10NY kullanımıyla oluşan sorunların boyutlarını irdelemeyi amaçlayan bu çalışmada; kısa ve elementel analiz ile ilgili ürünlerin temel bileşenleri, termogravimetrik analiz (TGA) sistemiyle eş zamanlı çalışabilen Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FTIR) yöntemi kullanılarak ise motorine alternatif olarak kullanılan 10NY'ların yanma davranışı ve yanma ürünlerindeki fonksiyonel grupların belirlenmesi amaçlanmıştır. Elde edilecek verilerle, mevcut 10NY kullanımının oluşturduğu çevresel etkilerin daha detaylı yorumlanabilmesi hedeflenmiştir.

## 2. KURAMSAL BİLGİLER VE KAYNAK TARAMALARI

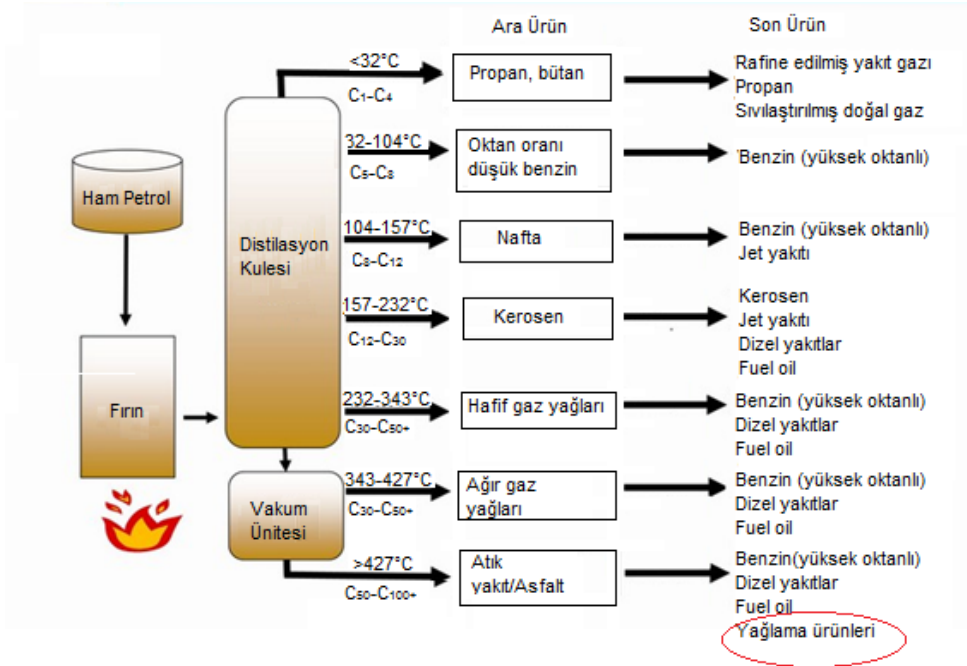
### 2.1. Petrol ve Rafinasyon Ürünleri

Petrol; benzin, motorin, fuel oil vb. gibi belirli bir yakıtı anlatmak için değil, doğal halde bulunan ve yeraltında çıkarılan ham petrolü ifade etmek için kullanılan bir sözcüktür. Ulaştırma, sanayi, enerji, konut ve tarım alanlarında yoğun olarak kullanılan petrol, yeraltında rezervuar denen kumtaşları veya kireçtaşları içerisinde bulunduğu için bu şekilde adlandırılmıştır (Tissot ve Welte 1984).

İlk petrol sondajı, 1859 yılında Amerika Birleşik Devletleri'nin Pensilvanya eyaletinde gerçekleştirilmiş, başarıya ulaşması sonucu dünyanın birçok yerinde sondaj yapılmıştır (MEGEP 2009). 19. yüzyıl sonlarında ve 20. yüzyıl başlarında özellikle aydınlanma amacıyla gaz yağı ve parafinli mum şeklinde kullanılan, motor sanayinin gelişmesi ve petrolün fiziksel ve kimyasal özelliklerinden kaynaklanan birçok ürüne hammadde olarak giren ve bütün dünyada gittikçe artan bir önem taşımaya başlamasıyla petrol, yüzyılımızın özellikle ikinci yarısından itibaren dünya enerji tüketimi içinde giderek artan bir öneme sahip olmuştur.

Dünya genelinde ham petrol üretimi düzenli olarak artış göstermektedir. Dünya üzerinde gerçekleştirilen ham petrol üretiminin büyük bir kısmı Ortadoğu ülkeleri tarafından gerçekleştirilmektedir. Bu ülkeleri, Avrupa ve Avrupa/Asya ülkeleri ve Kuzey Amerika ülkeleri takip etmektedir (Heinz 1999). Ülkemizde ise 1945 yılında Batman'ın Raman ilçesindeki petrol sahasının keşfinden bugüne kadar yapılan çalışmalar, Türkiye'de petrolün varlığını kanıtlamıştır. Bu çalışmalar sonucunda, Kilis'ten Siirt'e kadar uzanan ve Adıyaman-Diyarbakır-Batman'ı kapsayan Güneydoğu Anadolu Bölgesi'nde ve Trakya Bölgesi'nde yaklaşık 120 tane petrol sahası keşfedilmiştir. Ancak; istatistiksel olarak bilinen gerçek, Türkiye'de bulunan petrol sahalarının Orta Doğu ülkelerinde bulunan petrol sahaları kadar büyük olmadığı ve çoğunlukla çıkarılan petrolün yüksek yoğunluğa sahip olduğu yönündedir. Türkiye'de bugüne kadar yaklaşık 1 milyar ton petrol keşfi yapılmıştır. Ancak bunun 150-160 milyon tonu, üretilebilir olarak tahmin edilmektedir. 2000 yılı itibari ile petrolün 112 milyon tonu bugüne kadar üretilmiş olup, geriye kalan 40-50 milyon ton petrol, Türkiye'nin üretilebilir petrol rezervidir. Bu da, Türkiye'nin petrol rezervi açısından oldukça sınırlı olduğunu ortaya koymaktadır (Heinz 1999).

Ham petrolün gerek rengi gerek akışkanlığı gerekse bileşimi bölgeden bölgeye değişmekte olup rafinasyon işlemleri de bununla beraber değişim göstermektedir. Eğer çıkarılan petrol içerisinde önemli miktarda hidrojen (H), kükürt (S) veya diğer reaktif kükürt bileşikleri içeriyorsa 'sour' (acı), az kükürtlü bileşikler içeriyorsa "sweet" (tatlı) ham petrol denir (MUSİAD 2006). Petrolün yapısı incelenecek olursa, organik materyallerin başkalaşımı ile kara ve denizin derinliklerinde oluştuğu bilinmektedir. Doğal formunda karbon (C) ve H elementlerinin yanı sıra az miktarda S, oksijen (O) ve çeşitli mineralleri içermektedir (MEB 2012). Ham petrolün kullanılabilir hale gelebilmesi için çeşitli rafinasyon işlemlerinden geçirilmesi gerekmektedir. Şekil 2.1'de görüldüğü gibi distilasyon işleminde kaynama noktaları farkı yardımıyla elde edilen ham petrol ürünleri, kullanım amaçlarına göre piyasaya sürülmektedir. Ham petrol tek bir bileşikten oluşmayıp çeşitli boyutlardaki hidrokarbon moleküllerini içermektedir. Ortalama 25°C civarında kaynama başlayan ham petrol ısıtılmaya devam



Şekil 2.1. Standart ham petrol distilasyon ürünleri (Jukic 2013)

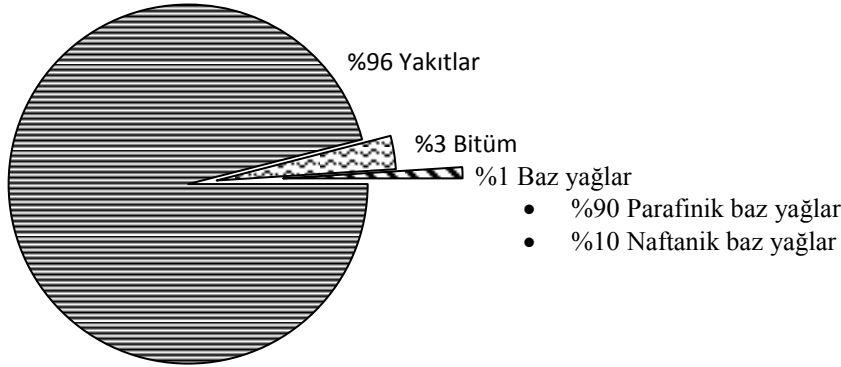
edildikçe kaynamaya devam eder. Kaynama devam ederken sıvı üzerindeki sıcaklık da yükselmeye devam eder. Bunun sebebi kaynama esnasında farklı sıcaklıklarda çeşitli hidrokarbon moleküllerinin buharlaşarak sıvıyı terk etmesidir. Ham petrol için bu kaynama sıcaklık aralığı oldukça geniştir. Yağlama ürünlerinin hammaddesi olan baz yağlar, çalışma kapsamında incelenen 10NY'ların da ham maddesidir.

Piyasada kullanılan, bütün endüstrilerde vazgeçilmez olan yağlama yağları, ticari amaçlarına göre baz yağların ve katkı maddelerinin bileşiminden oluşmaktadır. Üretimlerinde, parçalar arasında sürtünme ve ısınma kaynaklı aşınma ve kırılmaları önleme amaçlanmaktadır. Viskozitelerine göre sınıflanmış olan baz yağlardan, kullanım amacına göre tercih yapılmaktadır (Lichy 1967).

### 2.1.1. Baz yağlar

Ham petrolün rafine edilmesiyle elde edilen baz yağlar, rafinasyon ürünleri içinde Şekil 2.2'de görüldüğü üzere küçük bir paya sahiptir. Yağlayıcıların temelini oluşturan baz yağlar, baz karışımlardan oluşmaktadır. Motor yağlarının üretimde kullanılan baz yağlar, ham yağın çeşitli rafinasyon işlemlerinden geçirilmesiyle elde edilir. Baz yağ üretim sürecinde doymamış hidrokarbonlar yapıdan çıkarılır ya da daha karalı hale getirilir.

Baz yağlar, sentetik veya mineral esaslı olabilir. Mineral esaslı baz yağlar, ham petrolün özellikleriyle sınırlıdır. Dünyadaki petrol rezervinin azalması, endüstri kollarında kullanılacak yağların yüksek performans gerektirmesiyle sentetik yağlara duyulan ihtiyaç artmıştır. Bu sebeple, yeni teknolojiler geliştirilmekte, sentetik yağ talebi artmaktadır.



Şekil 2.2. Petrol rafinasyonu sonucunda elde edilen ürünlerin yüzdesel dağılımı (Nynas 2004)

### 2.1.2. Baz yağ çeşitleri

Yağlama yağlarının temelini oluşturan baz yağlar kimyasal özelliklerine ve viskozitelerine göre sınıflandırılmaktadır. Ticari işlemler yönünden viskozite tanımlanması esas kabul edilmektedir. Viskozite belirli bir sıcaklıkta yağın akmaya karşı direnci olarak tanımlanır. Bu sınıflandırma işleminde yağlar için viskozitelerine göre SN100, SN150, SN350, SN500 şeklinde ifadeleri kullanılır. Bu ifadelemelerde SN “Nötr Solvent” anlamına gelmekte olup 100, 150 gibi sayısal ifadeler ise 40°C’deki o yağın viskozitesini tanımlar (Cerit 2012).

Bir diğer baz yağ sınıflandırılmasında ise kriter baz yağların kimyasal yapısıdır. Kimyasal özelliklerine göre üç gruptan oluşan baz yağlar parafinik, naftanik ve aromatik olarak sınıflandırılabilir. Parafinik ve naftanik yapıdaki baz yağlar alkin ve alkan alisiklik bileşikler kapsar. Parafinik yapıdaki yağlar orta ve yüksek moleküler ağırlıktaki alkanların karışımıdır (Totten vd 2003). Yüksek akma noktası, yüksek alevlenme noktası, yüksek API (Amerikan Petrol Enstitüsü) derecesi ve viskozite indeksi geliştirme özelliklerine sahip olan parafinik esaslı baz yağlar oksidasyon stabilizesinin önemli olduğu makine yağlarının üretiminde ana hammadde olarak kullanılmaktadır. Parafinik yağlar, düz ve uzun karbon zincirinden oluşur.

Naftanik yapıda olanlarda ise CH grupları bir zincir yerine halka teşkil ederler. Parafinik ve aromatikler arası ortalama özelliklere sahip olup çok düşük akma noktası, düşük alevlenme noktası, düşük API derecesi ve parafinik esaslı baz yağlardan daha düşük viskozite indeksi geliştirme özelliklerine sahiptirler. Çok düşük sıcaklık koşullarında kullanılacak bazı özel yağların üretimlerinde kullanılırlar (Kemon vd 1993).

Bir diğer kimyasal grup ise aromatik yapıda olan baz yağ çeşididir. Yapısındaki değişken tek ve çift bağa sahip benzen halkalarının durumuna göre karakterize edilirler. Aromatik terimi bu grup bileşiklerin hoş kokulu olmaları nedeniyle kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar neticesinde bu gruptaki hidrokarbonlar benzen (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) ve türevleri

olarak tanımlanmıştır. Benzen halkasındaki C atomları sürekli titreşim yaparlar, ayrıca tek ve çift bağlar sürekli yer değiştirirler (Feugier 2006).

Baz yağlar elde edilme yöntemlerine göre iki başlıkta değerlendirilmektedir. Bunlardan ilki mineral (doğal) baz yağlar olup bunlar ham petrolün arıtılması ile elde edilen hidrokarbonlardır. Özellikleri, yağların kimyasal zincir uzunluğuna, yapısına ve rafine edilme derecesine bağlıdır. Mineral yağlar saf haldeyken yağlama ve korozyon dayanımları fazla, yüksek ve düşük sıcaklıklara dayanımları azdır. Tüm bu özellikler, üretiminde kullanılan petrolün çıkartıldığı yerden de etkilenmektedir (Sales vd 2001). Sentetik yağlar ise laboratuvar ortamında üretilir. Bu sayede kullanım amacına dönük özellikler bileşimine kazandırılabilir (Rajendiran vd 2014). Yüksek ve düşük sıcaklıklara karşı dayanımları ve korozyon önleyebilme özellikleri geliştirilebilmektedir. Bu amaçla sentetik ve yarı sentetik yağların içerisine amin, nitrit, fosfat, borat, sülfür, klorür gibi kimyasallar eklenmektedir. Mineral yağlara göre daha az kullanılmasına rağmen kullanım amacına göre kimyasal yapısının geliştirilebilmesi en büyük avantajıdır (Kuram 2009).

Baz yağların üretim amacı yağlayıcıların temel maddesi olmasıdır. Değişik viskozitedeki baz yağlar ve bu baz yağların içerisine katılan, aşınmayı, paslanmayı, köpürmeyi ve oksitlenmeyi önleyici, viskozite ayarlayıcı, dispersiyon ve basınca dayanıklılık gibi fiziksel ve kimyasal özellikler kazandırıcı çeşitli katkı maddeleri ile madeni yağlar elde edilir (Akkapili 2012). Dolayısıyla, madeni yağların yapısında %85-90 oranında baz yağ ve %10-15 oranında katkı maddeleri bulunmaktadır (Haus vd 2001). Ham petrolden elde edilen madeni yağlar esas olarak hidrokarbon bileşimidir. Her hidrokarbon molekülünde 20-70 veya daha fazla C atomu vardır. Genel olarak baz yağların üretim amacı olan yağlayıcıların temelde tercih edilme nedenleri, hareket eden yüzeyler arasına kolayca yayılabilmesi, akış olması koşuluyla yüzeyler arasında oluşan ısıyı dışarı taşınmaları, çeşitli metaller ve lastik gibi malzemelere karşı kimyasal bakımdan etkisiz olmaları, kolay taşınabilmeleri, diğer yağlayıcı maddelere göre nispeten ucuz olmalarıdır.

Ülkemizde petrol fiyatlarındaki vergi oranlarının yüksek olması, baz yağların yağlayıcı üretiminde kullanılmasının yanında farklı bir amaçla da kullanımlarına sebep olmuştur. Petrolün yoğun kullanıldığı ulaşım ve taşımacılık gibi sektör kullanıcılarının alternatif ürün arayışları, baz yağların motorine karıştırılması ya da tamamen motorin yerine kullanılması durumunu ortaya çıkarmıştır. Bu kullanımındaki temel neden baz yağların motorine oranla daha ucuz olmasıdır. Yoğun olarak taşımacılık ve ulaşımın yapıldığı yol kenarlarında, tenekeler içinde veya dökme olarak “10 numara yağ” adı altında satılan bu ürün baz yağ içine çeşitli katkı maddeleri ve incelticilerin karıştırılmasıyla elde edilen standart dışı bir jenerik yakıttır (PETDER 2008A).

## **2.2. 10 Numara Yağ**

Teoride Grup I tipi SN100 (%90-100 oranında) veya SN150 ve SN500 kodlu baz yağların değişik oranlarda karıştırılmasıyla elde edilir (Akkapili 2012). Pratikte ise 10NY’lar baz yağ, inceltici ve atık yağların karışımlarıdır. Piyasada standart bir üretim yöntemi olmamasından, katkı maddeleri ve oranları kesin olarak bilinmemektedir (PETDER 2008A). İlk başlarda madeni yağ amaçlı üretimi başlayan 10NY’lar daha sonraları, kullanım amaçlarına yönelik değişik bir içeriğe kavuşmuştur. Üretiminde

kullanılan yağların viskozitesi ve kullanım amacına uygunluğu yüzünden ismine “10 numara yağ” denilse de, aynı etiket altında farklı fizikokimyasal özelliklere sahip olduğu gözlenmiştir (Uzun 2014). Üretiminde farklı oranlarda atık motor yağı, yanık yağ, işlenmemiş ham yağ, kaçak mazot, bitkisel yağ, solvent, trafo yağı ve arıtılmış atık yağların baz yağ içerisine eklenmesiyle ticarileştirilmiştir (MAPESAD 2008, PETDER 2008B). Standart bir üretim yöntemi olmayan 10NY’ların farklı iklim koşullarına uygun üretimleri de yapılmaktadır. Örneğin, ağır kış aylarında kullanılacak ürünün daha akıcı olması ve donmaması amacıyla incelticilerin artırılması bu ürünün “5 numara yağ” olarak isimlendirmesine neden olmuştur (AKK 2013).

### 2.2.1. 10NY üretimi ve kullanımı

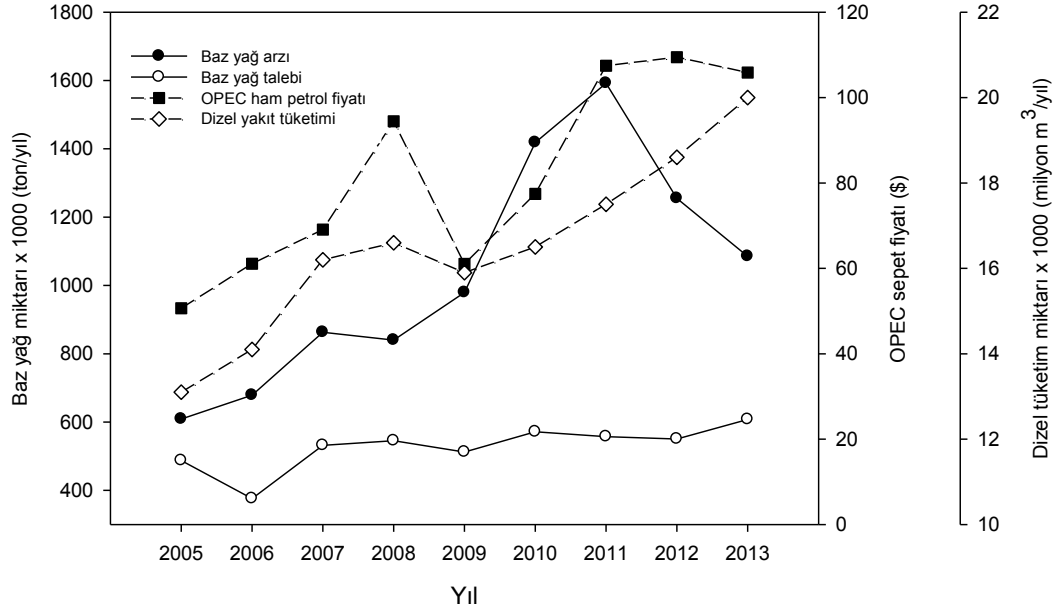
10 numara yağlar, merdiven altı koşullarda belirli bir üretim standardı olmadan üretilmektedir. Fakat 10NY’lar, akaryakıt alternatif bir ürün olarak bilinçli bir şekilde tüketilmektedir. Üretim koşulları belirli bir bölgede ya da yöntemle yapılmadığından üretim ve tüketim miktarlarının belirlenmesi oldukça zordur. Bu konuda değerlendirme, 10NY’ların ham maddesi olan baz yağın piyasadaki hareketi gözlenerek yapılabilir. Şekil 2.3’te olduğu gibi baz yağ arzı yıllara göre sürekli artış gösterse de, 2012 yapılan Özel Tüketim Vergisi iadesine ait yasal düzenleme ile tüketimdeki artışta azalma gözlenmiştir (PETDER 2012A). Ancak, petrol fiyatlarının artış göstermesi, 10NY kullanım ağını gün geçtikçe artırmaktadır. Yapısı itibariyle motorinle karışmaya müsait, hatta bazı araçlarda motorine alternatif olarak kullanılabilmesi, bu ürünü cazip kılmaktadır. Şehir içi ve şehirlerarası toplu taşımacılığında otobüs ve yük taşımacılığı yapan kamyon veya ağır vasıtalarda yaygın kullanılması ticari olarak talebe neden olmaktadır (Gedik ve Yurdakul 2014).

10NY’ların gerçek talebi baz yağ pazarıdır. Fakat ülkemiz için gerekli olan 10-15 bin tonluk baz yağ pazarının dışına çıkmıştır (PETDER 2008B). Akaryakıt piyasasına etki edebilecek boyuta gelen 10NY kullanımı, içeriği ve çevresel etkileri üzerine yeterli araştırmanın yapılmamasından dolayı, bu konuda yapılacak çalışmalara her gün daha fazla önem katmaktadır.

### 2.2.2. 10NY ile ilgili yasal mevzuatlar

Yasa dışı yollarla, evsel veya endüstriyel kaynaklı atık yağların, baz yağlar ile karıştırılmasıyla üretilen 10NY’lar, petrol piyasası kanunu ile oluşan hukuki alanın dışında kalmaktadır. Mevzuattaki boşluklarla sorumluluğun tüketicilere yüklendiği bir sistem oluşturulmuştur (PETDER 2008B). Akaryakıt piyasasına bu şekilde doğrudan Özel Tüketim Vergisi ödemeksizin yapılan satışlar nedeni ile yıllık ortalama 1 milyar Türk Lirası vergi kaybı oluşmaktadır (PETDER 2013). Satış işlemleri el altından piyasaya sürülüp yapıldığı gibi aynı zamanda fatura ile lisanslı firmalarda madeni yağ tenekelerinde, petrol istasyonları dışında yapılıyor olması petrol piyasası mevzuatının dışında yer almasına neden olmaktadır. 10NY tüketicilerinin bilinçli olarak motorine ikame ya da tamamıyla motorinin yerine yakıt olarak tercih etmesi mevzuatların uygulanmasını zorlaştırmaktadır.

10NY kullanımının ulusal boyutta bir sorun oluşturması Türk Büyük Millet Meclisi’nde (TBMM) de gündeme gelmiş ve bu sorunun çözümüne yönelik birçok yasal mevzuat düzenlenmiştir. Özellikle 2012 yılında 10NY’ların yoğun olarak alternatif



Şekil 2.3. Türkiye'deki baz yağ, madeni yağ ve katkı ve müstahzar maddeleri arz-talep durumu, dizel yakıt tüketimi (PETDER 2013) ve ham petrol fiyat değişimi (OPEC web sitesi)

yakıt olarak kullanımına yönelik yasal düzenlemeler Çizelge 2.1'de görüldüğü gibidir. Fakat petrol fiyatlarının sürekli artış göstermesi, ucuz bir alternatif ürün olmasından dolayı 10NY'ların kullanımı ve yaygınlığının azaltılmasına çözüm olamamıştır.

### 2.2.3. 10NY kullanımı ile oluşabilecek sorunlar

10NY'ların kullanımında ilk göze çarpan sorun yakıt alternatifi ya da ikame ürün olarak kullanımı ve bu kullanıma yönelik vergilendirmenin yapılamıyor olmasıdır. Vergi kaybı kaynaklı kayıp gün geçtikçe artmaktadır. Vergi kaybının önlenmesi amaçlı yasal önlemlerle kullanım azaltılmaya çalışılsa da, durdurulamamıştır. Vergi kaybının yanı sıra, kullanıcıların, kısa süreçte maddi olarak yakıttan ucuz bir ürünün kullanımı ile maddi kazanç sağlasa da, uzun vadede araç motorunda oluşturabileceği problemler bilinmemektedir.

10NY'ların kullanımıyla oluşan diğer bir sorunda çevresel etkilerdir. Benzin ve motorin gibi yakıtların kullanımı ile oluşan çevresel problemlerin oldukça çok dile getirildiği günümüzde, içeriği tam olarak bilinmeyen 10NY'ların kullanımı ile çevreye ne gibi emisyonların salındığı bilinmemektedir. 10NY'ların bazı fiziksel (yoğunluk, parlama noktası, viskozite, renk, su miktarı) ve kimyasal (kükürt, asit sayısı, baz sayısı, korozyon testi, uçucu olmayan madde içeriği, FTIR) özellikleri üzerine Uzun (2014) tarafından yapılan çalışma, 10NY'ların birbirinden farklı bileşenlerden oluştuğunu göstermiştir. Bu sebeple, mevcut kullanımları oldukça yaygın olan 10NY'ların çevresel etkileri üzerine daha detaylı çalışmalar yapılması gerekliliği ortadadır.

## Çizelge 2.1. 10NY kullanımına yönelik düzenlenen yasal mevzuatlar

---

<b>5 Ocak 2012</b>	Maliye Bakanlığı Gelir İdaresi Başkanlığı'na yayınlanan 5 Ocak 2012 tarihli 16 numaralı ÖTV Sirküleri ile piyasaya arz edilecek ürünlerin etiket, sevk irsaliyesi ve faturaları üzerinde bulundurulması zorunlu kılınan GTİP numarasının Gümrük ve Ticaret Bakanlığı'nın ilgili birimlerinden (Gümrük Laboratuvarları) tevsik edilmesi zorunlu kılınmıştır.
<b>25 Şubat 2012</b>	Madeni yağ ve müstahzarlar arasındaki vergi farklılıklarının 25 Şubat 2012 tarihli Bakanlar Kurulu Kararı ile 27. ve 34. fasıllarda yer alan madeni yağ, baz yağ ve müstahzarların ÖTV tutarları eşitlenmiş
<b>12 Haziran 2012</b>	Gümrük Ticaret Bakanlığı tarafından 12 Haziran 2012 tarihinde yapılan düzenleme ile antrepolardaki solvent ve baz yağın serbest dolaşıma sokulmak üzere satışı yasaklanmıştır
<b>17 Ağustos 2012</b>	Maliye Bakanlığı tarafından 17 Ağustos 2012 tarihinde yayınlanan ÖTV Genel Tebliği ile ithalatta akaryakıt harici ürünlerden alınan teminat tutarları %5'ten %25'e çıkartılmıştır.
<b>27 Ağustos 2012</b>	27 Ağustos 2012 tarihinde Akaryakıt Kaçakçılığı İle Mücadeleye İlişkin Başbakanlık Genelgesi yayımlanmıştır
<b>9 Ekim 2012</b>	Petrol Piyasası Kanunu'nda değişiklik çalışmaları başlatılarak, akaryakıt harici ürünlerin ithalatı EPDK tarafından taslak bir mevzuatla yayınlanmış ve 9 Ekim 2012 tarihinde Bakanlar Kurulu Kararı olarak, 11 Ekim 2012 tarihinde ise Maliye Bakanlığı tarafından yayınlanan ÖTV Tebliği ile tecil terkin uygulamasına son verilerek Özel Tüketim Vergisi'nde iade sistemine geçilmiştir

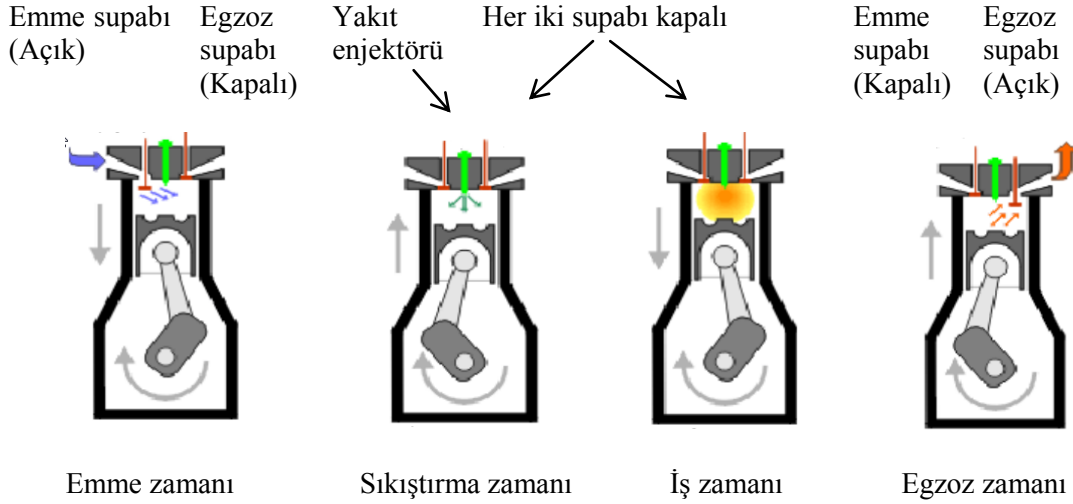
---

### 2.3. Dizel Motorlar ve Yakıt

1824 yılında Nicolas Léonard Sadi Carnot, yüksek oranlardaki havanın sıkıştırılmasıyla ısının artacağını ve bu ısının yakıtı yakabilecek sıcaklığa erişebileceği tezini öne sürmüştür. Bu prensiple 1892 yılında Rudolf Deisel kömür tozu veya ağır yağlarla çalışan dizel motoru bulmuştur. O günden bugüne dizel motorlar üzerinde birçok değişiklikler yapılmasına rağmen çalışma prensiplerinin değişmemesi, isimlerinin aynı yani mucidinin ismi olan dizel olarak kalmasına neden olmuştur (Heinz 1999).

Dizel motorlarda Şekil 2.4'te görüldüğü gibi pistonlar üst ölü noktadan (ÜÖN), alt ölü noktaya (AÖN) doğru hareket ederken emme supabı açılır. Emme zamanında silindire sadece hava alınır. Pistonda, emme zamanının sonunda basınç 0,7-0,9 bar, sıcaklık 80-120°C aralığındadır. Pistonlar emme hareketinin bitmesinden sonra, AÖN'den ÜÖN'ye doğru harekete başlar, bu esnada emme supabı kapanır ve piston havayı sıkıştırmaya başlar. Sıkıştırma sonunda silindir içindeki hava basıncı 30-45 bar, iş zamanında sıcaklık ise 600-900°C'ye yükselir. Enjektörlerden yüksek basınçla yakıt püskürtülür ve yakıt yanmaya başlar. Dizel motorlardaki yanma olayı, yanma odasına yakıtın püskürtülmeye başlandığı andan itibaren yanma ürünlerinin dışarıya atıldığı, egzoz zamanı başlangıcına kadar geçen süre içerisindeki karmaşık fiziksel ve kimyasal olayları kapsamaktadır (Lichty 1967).





Şekil 2.4. Standart dört zamanlı bir dizel motorun çalışma aşamaları (MEB 2011)

Dizel motorların, endüstride en küçük araçtan, büyük iş makinelerine ve taşımacılık sektörüne kadar kullanım ağı çok geniştir. Yaygın kullanım ağının ana sebepleri; piston basıncı çok yüksek olmasından dolayı daha fazla güç ve tork üretimi ile dizel motorların daha ekonomik olmasıdır. Dizel motorlarda yakıt olarak mazot veya fuel oil gibi ağır yakıtlar kullanılmaktadır ve benzinli motorlara göre yaklaşık %30 daha az yakıt harcamaktadır. Ekonomik avantajlarının yanı sıra dizel motorlar, benzinli motorlara nazaran daha çevrecidir (Lichty 1967).

Günümüzde halen araçlarda kullanılan benzin ve dizel yakıtların önümüzdeki yıllarda da akaryakıt piyasasında baskın olacağı ön görülmektedir. Benzin ve dizel yakıtlar 2013 yılında toplam araçların %97'sinde kullanılırken, 2040 yılında bu rakamın %92'de kalacağı düşünülmektedir (Ahlbrandt 2002). Alternatif enerji kaynaklarının kullanımının artacağı düşünülse de benzin ve dizelin kullanımı birincil enerji kaynaklarıdır. Bu kullanım ağı içerisinde önemli bir paya sahip olan dizel yakıtların en yoğun kullanıldığı alan taşımacılık sektörüdür. Dünyada taşımacılık sektöründe kullanılan petrol ürünlerinin %60'ını oluşturan dizel yakıtlar, bu sektörde önemli bir ekonomik paya sahiptir (WOO 2014). Kaynakların azalması sonucu yükselen petrol fiyatları, bu sektörde de alternatif yakıt ürünlerinin kullanılmasına itmektedir. Ülkemizde taşımacılık ve ulaşım sektöründe dizel kullanıcıları tarafından muadil yakıt olarak görülen ve en çok tercih edilen ürün 10NY'lardır. Standardı olmayan bu ürünün araç motoru ve yakıt sisteminde olumsuz sonuçlara neden olduğu, oluşturdukları emisyonlar ile halk sağlığını tehdit ettiği düşünülmektedir. 10NY'lerin içerisine inceltme amacıyla eklenen solvent, toluen, ksilen, white sprinte gibi katkı maddeleri bu ürünün parlama noktasını düşürmekte ve bu ürünlerin kullanımda kolay alev alıp yangına sebep olabilmektedir. 10NY numuneleri üzerine yapılan bir çalışmada, bu ürünlerin parlama noktalarının oldukça değişkenlik gösterdiği (67-234°C) ve TS 13369 numaralı baz yağ standardına göre bazı numunelerin baz yağların parlama noktasından (>180°C) düşük olduğu ortaya konmuştur (Uzun 2014). Üretim yönteminde standardı olmayan 10NY türü bu yakıtların kullanımı esnasında alev alması, ulusal medyada sıkça duyduğumuz "10NY yağ kullanan araç alev aldı" haberlerini destekler niteliktedir. Bu kapsamda dizel motorlarda yaygın olarak tercih edilen 10NY'lerin motor aksamına

etkilerini inceleyen Uyaroglu vd (2010), standart dizel yakittan oldukça yüksek tutuşma sıcaklığına sahip olduğunu ortaya koymuştur. Bunun da motor pistonunun baş kısmında yanmalara, erimelere ve kopmalara sebep olduğu gözlenmiştir. Yüksek tutuşma sıcaklığı, bir daha ki tutuşturma işlemi için geçmesi gereken süreyi uzatmaktadır. Dizel motordaki vuruntuyu artıran bu durum, pistonlar üzerinde deformasyona sebep olmaktadır. Bu çalışmada ortaya konulan bir başka sorun ise standart dışı bu ürünlerin eksik yanarak motorda oluşturdukları korozif etkileri ve yanma odasında kalan yakıt kalıntılarının NO<sub>x</sub> emisyonunu artırdığı yönündedir. Bununla birlikte, Eryılmaz vd (2010) tarafından tek silindri ve dört zamanlı motorun egzoz çıkışına koyulan emisyon cihazıyla, 10NY'ın dizele nazaran daha yüksek karbonmonoksit, karbondioksit ve kükürt dioksit salınımına neden olduğu ve yüksek hidrokarbon seviyesinin kanserojen etkileriyle insan sağlığına olumsuz etkiler yaratabileceği ortaya koyulmuştur. Bunun yanı sıra aynı çalışmada bitkisel atık yağ ve 10NY'ın motor gücünü ve momentini sırasıyla %9,1 ve %2,8 oranlarında azalttığı gözlenmiştir.

## **2.4. Termal Analiz Yöntemine Entegre Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi Analizi ve Kullanım Amaçları**

### **2.4.1. Termogravimetrik analiz (TGA)**

Termogravimetrik analiz, sıcaklığı ve ısıtma oranı ayarlanabilir bir fırın içerisine yerleştirilen belirli miktarda yakıtın farklı atmosferler altında zamana bağlı kütle değişiminin incelenebildiği bir yöntemdir. Bu sayede, bir örneğin saflığı, bozunma davranışı ve kimyasal kinetiği hakkında daha detaylı bilgi sağlanmaktadır. İncelenen maddenin yapısına bağlı olarak oda sıcaklığı ile 950°C'ye kadar ulaşan sıcaklıklar uygulanabilmektedir. Isıtma hızı ve uygulanacak sıcaklık analiz edilen maddeye göre değişkenlik gösterebilmektedir (Freeman ve Carroll 1958). Örneklerin önceden ayarlanmış sıcaklıklara çıkarılırken, örneğe ait ağırlık, iletkenlik, sıcaklık değişimiyle bir malzemenin kütle, reaksiyon hızı veya hacim gibi bazı özellikleri arasındaki ilişkinin sürekli olarak ölçüldüğü yöntemlere termal analiz denir. Termal analiz yöntemlerinden biri olan termogravimetrik analiz yönteminde, kontrol edilen atmosferdeki bir numunenin kütlesi, sıcaklık veya zamanın fonksiyonu olarak artan sıcaklığa (zamanla doğrusal olarak) karşı kaydedilir. Kütle ve kütle yüzdesinin zamana karşı grafiği termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır. Kontrollü sıcaklık değişimi ile örnekteki atomlar kazandıkları enerjiyle hareketlenmeye başlar. Bu hareketlilik atomlar arasındaki bağlarda değişime neden olur. Değişimler sonucunda kimyasal reaksiyonlar ve kütleli değişimler meydana gelir.

TGA eğrilerindeki değişim üç bölgede değerlendirilebilir. Birinci bölgede numune içerisinde bulunan düşük kaynama noktasına sahip bileşenlerin buharlaştığı bölgedir. İkinci kısımda ise asıl kütleli kaybın gerçekleştiği bölümdür. Burada numune içerisinden uçucu maddeler ve oksidasyon sebepli kütleli kayıp gerçekleşir. Üçüncü yani son bölgede ise oksidasyon sonrası kalan uçucu maddeler numunedan uzaklaşır (Yorulmaz ve Atımtay 2009).

10NY'ların temel ham maddesi olan baz yağların veya katkı olarak eklendiği bilinen atık yağların yanma ve piroliz davranışlarının araştırıldığı bazı TGA araştırmalar mevcuttur. Bu çalışmalarda, baz yağ veya atık madeni yağların farklı sıcaklık ve ısıtma oranlarındaki bozunma kinetikleri ve oksidatif etkileri incelenmiştir. Genel olarak

çalışmaların amacı, makinelerde kullanılan yağlama yağlarının kullanım süreçlerinde sıcaklığa karşı göstermiş olduğu davranışlar incelenmesidir. Motor sıcaklığının artışı ile yağın kullanımına yönelik performansı değerlendirilmiştir (Gamlin vd 2002, Gomez-Rico vd 2003, Shishkin 2006, Santos vd 2007A, Santos vd 2007B). Örneğin, Gamlin vd (2002) baz yağlar üzerine yapmış oldukları çalışmada viskozite ile sıcaklık arasındaki ilişkiyi incelenmiş ve yüksek viskoziteye sahip baz yağların yüksek sıcaklıkta bozunduğu görülmüştür. Santos vd (2007B) yapmış olduğu çalışmada ise baz yağların sıcaklık artışıdaki termal davranışları incelenmiştir. Bu çalışmada, baz yağların ısıtma hızları artırıldığında bozunma sıcaklıklarının ertelendiği tespit edilmiştir.

#### 2.4.2. Fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi

Moleküllerin yapı taşı olan atomlar sürekli hareket halindedir. Bu hareketleriyle; dönme, bir kimyasal bağın periyodik olarak kısalıp-azalmasına veya moleküldeki açıların periyodik olarak değişmesine neden olan titreşim hareketleri doğururlar. Titreşim hareketleri, kızılötesi (IR) ışınlarını uyarır ve uyarım frekansı ölçülerek fonksiyonel grup hakkında bilgi alınır. Titreşim frekansı sayısal olarak ölçeklendirmeye uygun olmadığı için dalga sayısı kullanımı tercih edilir. Dalga sayısı ile frekans doğru orantılı olduğundan IR spektroskopisinde dalga sayısı ölçeği kullanılmaktadır (Audibert 2006a).

Kızılötesi soğurma bantları olarak görülen titreşmeler, moleküldeki bağların ve atom gruplarının dipol momentlerinde değişme yapabilen titreşmelerdir. Bu titreşme hareketleri, gerilme ve eğilme titreşmesi olarak iki türden oluşur ve dalga boyu şeklinde sistemde kaydedilir. Kızıl ötesi ışınması elektromagnetik spektrumda görünür bölge ve mikro dalgalar arasında bulunur ve dalga boyu  $12500-20\text{ cm}^{-1}$  olan ışınlardır.  $12500-4000\text{ cm}^{-1}$  bölgesine yakın kızıl ötesi,  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  bölgesine kızılötesi ve  $400-20\text{ cm}^{-1}$  bölgesine uzak kızılötesi denir. Organik bileşiklerde, fonksiyonlu gruplar için belli gerilme ve eğilme titreşmeleri vardır. Kızılötesi spektrumunda, fonksiyonlu gruplar için belirgin soğurma bantlarının görüldüğü  $4000-1500\text{ cm}^{-1}$  bölgesine fonksiyonlu grup bölgesi denir. IR spektrumu, organik maddenin yapısı ile ilgili direkt bilgiler sağlar. Ancak bir maddenin saf olup olmadığı hakkında ise bilgilendirmez (Skoog vd 2006).

Kızılötesi spektrumları iki türlü bilgi verir. Bunlardan ilki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonlu gruplar bulunur. Diğeri ise iki organik bileşiğin aynı olup olmadığı anlaşılır. Birinci durum için bilinmeyen maddenin kızılötesi spektrumlarını değerlendirmek ve güvenilirliği fazla olan soğurma bantlarından yapısındaki fonksiyonlu grupların varlığına ya da yokluğuna karar verilir. İkinci durumda bilinmeyen maddenin bilinen bir maddenin aynı olmadığını anlamak için spektrumlarının birbirleri üzerine çakışıp çakışmadığı değerlendirilir.

#### 2.4.3. TGA ile entegre FTIR sistemi

Kızılötesi spektroskopisi çeşitli organik, inorganik ve biyolojik örneklerin yapılarının anlaşılmasında çok yönlü bir tekniktir (Nakamoto 1997, Gremlich ve Yan 2001). Zaman ve sıcaklığa bağlı kütle değişimi gibi temel yanma parametrelerinin TGA yöntemiyle tespiti, bu esnada açığa çıkan gaz ürünlerinin eş zamanlı FTIR sisteminde analizi ile birleştiğinde emisyonlardaki nitelik hakkında detaylı bilgi sağlanabilmektedir. Bir tür titreşim spektroskopisi olan kızılötesi (IR) absorpsiyonu,

moleküllerin titreşim hareketlerinden farklı dalga boylarının geçirilmesi esasına dayanmaktadır. Her madde farklı atomik kombinasyona sahip olduğundan iki farklı madde aynı kızılötesi spektrum üretmemektedir. Bu nedenle, incelenecek örneğin atomları arasındaki bağların titreşim hareketlerine dayalı olarak uygulanan kızıl ötesi spektrumlar, zamana dayalı oluşan soğurma pikleri ile kendi parmak izlerini oluşturmaktadır. Tespit edilen pikler, yanma işlemi sonucunda oluşan ürünlerin karakterize edilmesinin yanı sıra, piklerin büyüklüğü ile ürünün sistemdeki miktarı hakkında bilgi vermektedir. Analiz edilen maddedeki moleküllerin bağ yapıları belirlenerek; katı, sıvı, gaz veya çözelti halindeki organik bileşiklerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, iki bileşiğin aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumu, bağlanma yerleri ve yapının aromatik ya da alifatik olup olmadığı belirlenebilmektedir (Materazzi 1997). Özellikle fosil yakıtların karakterizasyonunda kullanılan bu yöntem ile hidrokarbonların kompozisyonu, yapısı ve kinetiği hakkında güvenilir veriler sağlanmaktadır (Carangelo vd 1987). Macian (2012) yapmış olduğu çalışmada farklı dalga boyları kullanarak makine yağlarındaki oksidasyon ürünlerini tespit etmiştir. Bunun yanı sıra birçok alanda etkili olan TGA ile entegre FTIR analizi tıbbi atıklar (Yan vd 2009), arıtma çamurları (Ischia vd 2007), tarım atıkları (Giuntoli vd 2009) gibi birçok ürünün piroliz ve oksidasyonları esnasındaki yanma karakteristikleri ve emisyonları üzerine yapılan çalışmalarda uygulanmıştır. TGA ve FTIR metodlarının ayrı ayrı veya kombine olarak uygulandığı çalışmalar ve 10NY özelinde veriler bilgileri dikkate alındığında, bu tip bir yakıtın yakılması sonucu oluşabilecek kirlenici emisyonlarının irdelendiği bir çalışmaya rastlanılmamıştır.

### 3. MATERYAL ve METOT

#### 3.1. Materyal

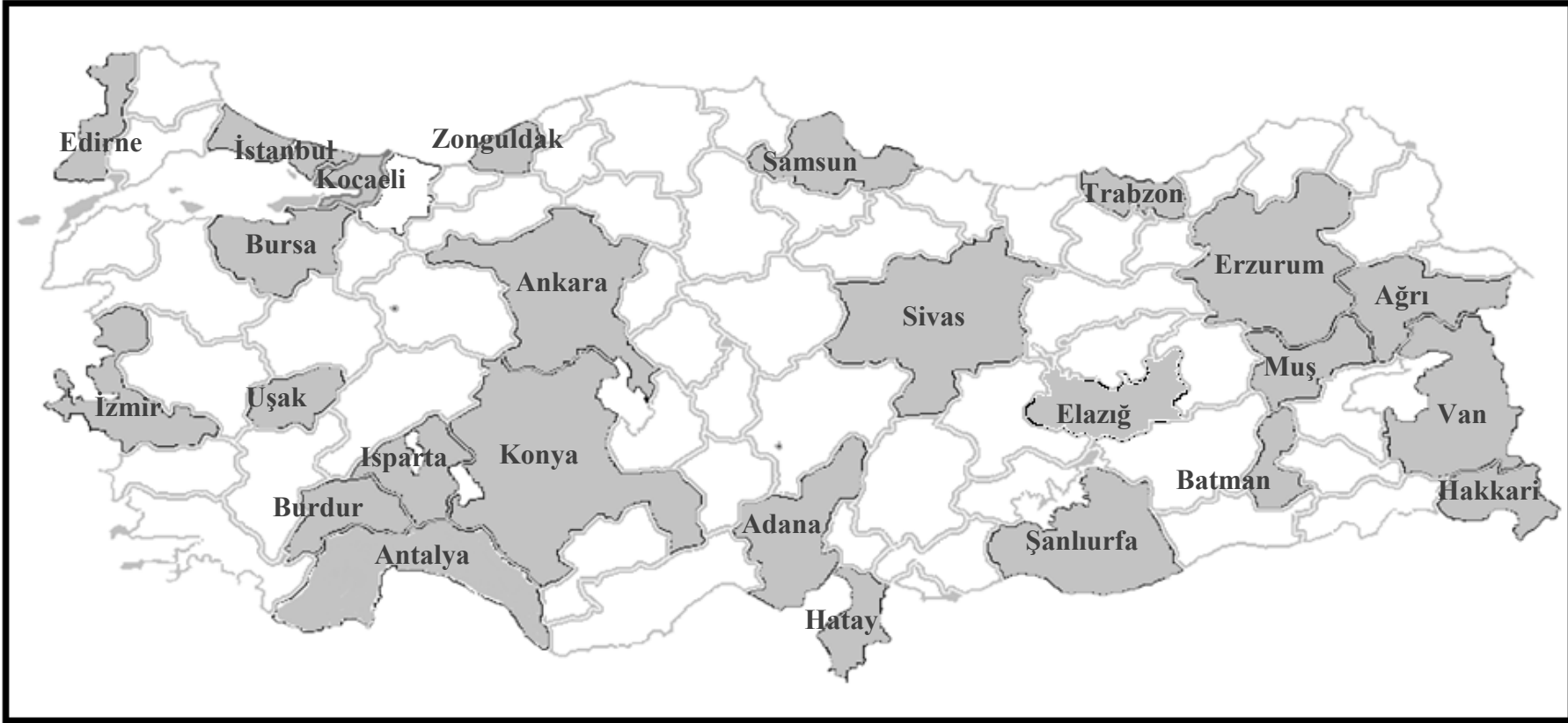
Bu çalışma, 10NY'lar üzerine halen devam etmekte olan geniş ölçekli bir araştırmanın bir parçasını oluşturmaktadır. Daha önce Gedik ve Yurdakul (2014) ve Uzun (2014) tarafından yapılan çalışmalarda kullanılan numuneler farklı açıdan irdelenmek üzere ele alınmıştır. Bu kapsamda, Şekil 3.1'de gösterildiği gibi ülkemizin genelindeki 10NY kullanımını temsil etmesi amacıyla, 25 farklı ilden (İstanbul, Kocaeli, Bursa, Edirne, İzmir, Uşak, Burdur, Isparta, Antalya, Konya, Ankara, Zonguldak, Samsun, Sivas, Trabzon, Elazığ, Batman, Şanlıurfa, Hatay, Adana, Muş, Ağrı, Erzurum, Van, Hakkari ) 30 adet numune toplanmıştır. Kullanım ağının yaygın ve çeşitliliğinin fazla olduğu düşünülen Antalya, Zonguldak, Burdur (Bucak), İstanbul illerinden farklı dönemlerde de numuneler alınmıştır. Örneklerin tamamı 1-2 L hacimli plastik şişelerde, laboratuvar koşullarında +4°C' de muhafaza edilmiştir

#### 3.2. Elementel ve Kısa Analiz

Çalışma kapsamında, 10NY numunelerinin bileşenlerinin/içeriğinin belirlenmesi için kısa (proximate) ve elementel (ultimate) analiz yapılmıştır. Laboratuvar alt yapısının kısa ve elementel analiz yöntemlerini gerçekleştirmek için uygun olmaması sebebiyle kısa analizler, hizmet alımı yoluyla İnönü Üniversitesi Akaryakıt/Petrol Analiz Laboratuvarı, elementel analiz ise Giresun Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi tarafından yapılmıştır.

Kısa analiz ile numunelerin yakıt olarak kullanıma uygunluğu araştırılmıştır. TS ISO 3987 metodu (Petrol ürünleri - Yağlama yağları ve katkı maddelerinde sülfatlanmış kül tayini) ile Şekil 3.2'de gösterilen IKA C200 marka kalorimetre cihazında sülfatlanmış kül ölçümü yapılmıştır. Kısa analiz yöntemi kapsamında yapılan bir diğer analiz ise TS 1740 metodu (Sıvı hidrokarbon yakıtlar - Yanma ısısının tayini - Kalorimetre bombası metodu) ile gerçekleştirilen kalorifik değer ölçümüdür. 10NY'ların yakıt olarak kullanılmasının uygunluğu, yerine veya ikame olarak kullanıldığı motorin standartları ve benzer özellikteki yakıt muadilleri ile kıyaslanmıştır.

Çalışma kapsamında kullanılan elementel analiz cihazıyla katı, sıvı veya gaz örneklerde bulunan inorganik ve organik maddelerin yapısında bulunan C, H, N ve S tayinleri aynı anda gerçekleştirilmektedir. ASTM D5291 metodu (Petrol ürünleri ve yağlayıcıların enstrümantal analiz ile C, H, N oranlarının hesaplanmasına dair metot) esas alınarak analiz edilmek istenilen numuneler, cihazdaki fırında bulunan kuvarz kap içine koyulur. Numunelerin kaba koyulmasından sonra mikrogram hassasiyetindeki terazilerden elde edilen ağırlıklar bilgisayara otomatik olarak aktarılmaktadır. Oto örnekleyiciye yerleştirilen kalay kapsül içindeki örnekler, oksidatif ortamı sağlamak için belli bir miktarda oksijen gazı cihaz tarafından içeriye dozlandıktan hemen sonra yakma reaktörlerinin içine yollanır. Yüksek sıcaklık, katalizör, kalay kapsül ve oksijenli ortam sayesinde ani ve tam yanma gerçekleştirilir. Numunede tespit edilmek istenen C, H, N, S elementleri sırasıyla CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ve SO<sub>2</sub> gazlarına dönüşür. Bu gazlar bir kromatografi kolonu ile ayrılır ve sırasıyla ısı iletkenlik detektöründe ölçümleri gerçekleşir. Burada oksijen (O<sub>2</sub>) ile yakılarak oluşan ve ayrılan karışım gazları bir termokondüktif detektöre yönlendirilerek ayrılan her bir



Şekil 3.1. Türkiye genelinde 10NY numunelerinin toplandığı iller (Antalya, Zonguldak, Burdur (Bucak) ve İstanbul (Anadolu-Avrupa) illerinden farklı dönemlerde ikişer numune toplanmıştır.)

gazın miktarı ile orantılı bir elektrik sinyali elde edilir. Bu gazların bir detektöre ulaşması taşıyıcı gaz helyum ile sağlanmaktadır. Elde edilen elektrik sinyalleri daha sonra spektrumda elde edilen eğri alanlarıyla orantılı olarak örneğin elementel bileşim yüzdelelerini vermiş olur. Çalışma kapsamında, Şekil 3.3'te gösterilen Costech ECS 4010 marka elementel analiz cihazı ile 10NY numunelerinin içerisindeki C, N, H, S oranları incelenmiştir.



Şekil 3.2. IKA C200 marka kalorimetre cihazı



Şekil 3.3. Costech ECS 4010 marka elementel analiz cihazı

### 3.3. TGA ile Entegre FTIR Analizi

Termal analiz alanındaki tecrübesi sebebiyle, söz konusu TGA ve FTIR analizleri, hizmet alımı yoluyla Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarı tarafından ASTM D6375 metodu (Yağlama yağlarındaki buharlaşma kaybının termogravimetrik analizör Noack yöntemi ile tayini) esas alınarak, Şekil 3.4'te gösterilen Perkin Elmer Pyris STA 600 Termogravimetrik Analiz & Spectrum 1 FT-IR Spectrometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Cihazın TGA kısmı fırın, terazi, sıcaklık kontrolörü (örneğin ısıtma/soğutma profili ve hızı ayarlanabilen), veri toplama ünitesi (örnekte zamana bağlı ağırlık kaybı gerçek zamanlı kaydedilir) gibi çeşitli bölümlerden oluşur. Testlerde 5 mg'lık numuneler kullanılmıştır. Numuneler doğal haliyle (filtrelenmeden) analiz edilmiştir. Seçilen numune kabının numuneyle kimyasal reaksiyona girmemesi önemli-



Şekil 3.4. TGA/FTIR çalışmasında kullanılan cihaz

dir. Bu sebeple oksit malzemelerde platin ve alaşımları kaplar, metaller ve alaşımları için alumina, zirkonya, silika kaplar tercih edilir. Bu örnek kabı TGA'daki hassas teraziye koyulur. Terazinin örnek koyulan bölümü haricindeki kısımlar, fırından izole edilmiştir. 10NY'ların dizel motorlarda hava ortamında yanması gerçekleştiğinden, ortam gazı hava olarak seçilmiştir.

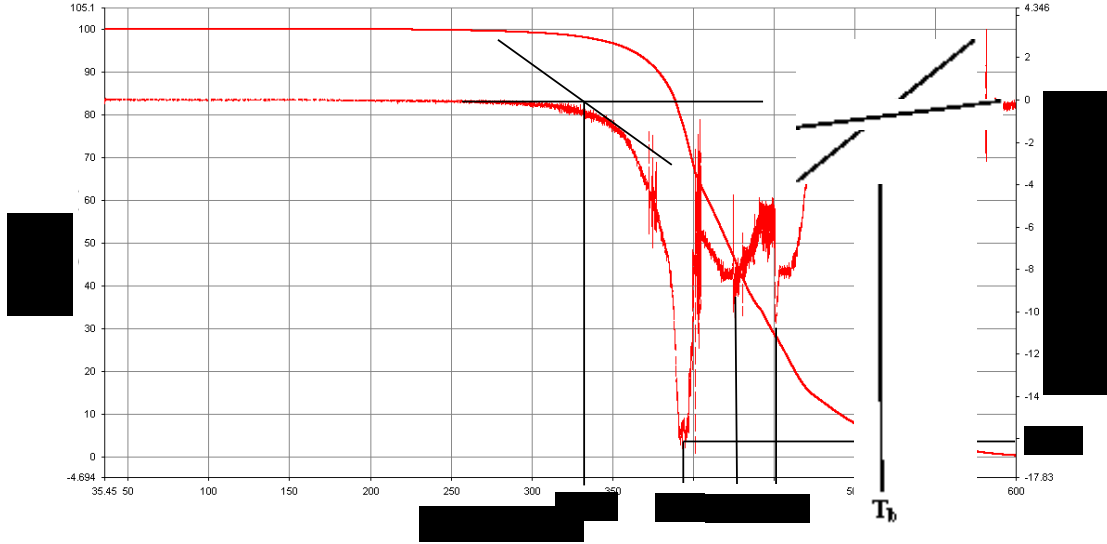
Ham petrol veya baz yağ ürünlerinin yanma veya piroliz davranışlarının incelendiği literatürdeki TGA çalışmaları oda sıcaklığı ile 190-800°C üst limiti aralığında tutulmuştur (Kok vd 2004). Baz yağ veya ham petrol ürünlerine yönelik önceki çalışmalar dikkate alınarak sıcaklık hızı 10°C/dakika olarak tercih edilmiştir. Entegre olarak çalışan TGA/FTIR sisteminde FTIR cihazı, TGA cihazının ölçüm süresiyle aynı süreye ayarlanır. TGA cihazından elde edilen eğri ile 2 saniyede bir grafiğe veri sağlayan FTIR cihazı, sabit sıcaklık altında numunelerin yanma davranışı değerlendirilip emisyon ürünleri hakkında fikir sağlamaktadır. Ayrıca, TGA/FTIR sistemi numune konulmadan çalıştırılarak geri plan etkisi belirlenerek sonuca etki edebilecek veriler, numunelerden elde edilen değerlerden çıkarılmıştır.

Çalışma kapsamında; 10NY numunelerinin termal davranışlarının daha iyi anlaşılabilmesi için numunelere ait yanma başlangıç sıcaklığı, kütleli kaybın yüksek olduğu pik sıcaklıkları, maksimum yanmanın gerçekleştiği süre ve yakma işlemi sonucunda ortamdaki uzaklaştırılan kütle oranının tespit edilmesi gerekliliği düşünülmüştür. Bu sebeple, analizlerden elde edilen bir 10NY numunesi üzerinden aşağıda anlatılan yöntem uygulanmıştır (Varol vd 2010).

TGA eğrilerinde sıcaklık zamanla artarken, kütleli kayıp oranı yanma bitene kadar farklılık gösterir. Bu amaçla, kütleli kaybın belirli bir sıcaklıktaki oranını belirlemek için TGA eğrisine denk gelen kütleli kaybın türev (DTG) eğrisi çizilir. Bir örnek üzerinde anlatılması gerekirse, Şekil 3.5'te Zonguldak (1) ilinden temin edilen 10NY numunesinin TGA eğrisi görülmektedir. Kütleli kaybın görülmeye başladığı ilk an olan, DTG eğrisindeki ilk kırılma bölgesine paraleller çizilerek sıcaklığın bulunduğu x eksenine dik çizilir. Çizilen dikliğin x ekseninde denk geldiği nokta numunenin  $T_a$  yani yanma başlangıç sıcaklığını gösterir. Çizilen dikliğin x ekseninde denk geldiği nokta numunenin  $T_a$  yani yanma başlangıç sıcaklığını gösterir. Yanma devam ederken kütleli kayıp oranında artışlar ve düşüşler gözlenir. Bu oranların DTG eğrisinde keskin bir şekilde gözlemlendiği noktalardan x eksenine indirilen diklikler numunenin pik



sıcaklıklarını ( $P_{1,2,3}$ ) oluşturmaktadır. Pik sıcaklıkları arasında maksimum kütleli kaybın gözlemlendiği nokta ise maksimum yanma oranını ( $Y_0$ ) vermektedir (Varol vd 2010). Zamana göre kütlenin türevinin alındığı bu eğride, pik sıcaklığı veya sıcaklıklarının sonunda kütleli kaybın oranının, sıfıra yakın değerde durağan hale geçtiği noktaya çizilen paralel doğrularının kesişim noktasından x eksenine indirilen diklik, bize son yanma sıcaklığını ( $T_b$ ) vermektedir. Elde edilen bu verilerle numunelerin termal dayanımları gözlemlenmiş, 10NY numuneleri birbirleri içerisinde ve dizel, motor yağı, baz yağ ve bitkisel atık yağ ile benzerlikleri irdelenebilmiştir.



Şekil 3.5. 10NY numunesine ait TGA eğrisi

### 3.4. Analizlerde Kalite Güvencesi ve Kontrolü

10NY etiketi altında satılan bu jenerik yakıtların standart bir üretim yöntemleri yoktur. Bu nedenle, piyasada işlem gören ürünlere eşdeğer olabilecek ve bu kapsamda, şahit olarak değerlendirilebilecek bir ürün bulunamamıştır. Bunun yerine, 10NY numunelerinin içeriklerinin kıyaslanabilmesi amacıyla NIST marka 1083 kodlu baz yağ standardı, madeni yağ (ExEn Ecomono 10), ticari dizel, Antalya Orman İşletme Müdürlüğü bünyesindeki arazözden temin edilen atık motor yağı, ve Antalya Kaleiçi'ndeki restoranlardan temin edilen bitkisel atık yağ kullanılmıştır. Madeni yağa ait fiziksel ve kimyasal özellikler Ek-2'de verilmiştir.

## 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 4.1. Elementel Analiz

Türkiye'nin farklı illerinden toplanan 10NY numunelerine ait C (%), N (%) ve H (%) sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Yanma karakteristiğinin belirlenmesinde önemli rol oynayan C, H, N, S tayini, kullanılan yakıtın gazlaştırma için uygun olup olmadığını açığa çıkarmasa da gaz bileşenlerinin tayininde ve gazlaştırma işleminin enerji ve kütle dengesinde sıcaklık limitleri hakkında bilgi vermektedir (Audibert 2006b).

10NY numunelerinden elde edilen N oranı maksimum %3,38, ortalaması %1,38±3,14 ve medyanı %0,935'tir. C oranları maksimum %89,5, minimum %74,0, ortalama %86,4±3,01 ve medyan değeri %86,9'dur. H oranları ise maksimum %13,6, minimum %10,5, ortalama %12,6±0,565 olup medyan değeri %12,6'dır. Bunlara ek olarak, yapılan analizlerde kükürt içerikleri gözlenmemiştir. İstanbul'un Avrupa yakasından (2) alınan 10NY numunesinde oldukça düşük C değeri elde edilmiştir. Samsun ilinden alınan numune ise araçlarda kullanım amacına göre dizele nazaran oldukça yüksek C değerine sahiptir. En yüksek N değeri İzmir ilinden alından numune gözlenmiştir. Hidrojenin en düşük tespit edildiği il Zonguldak iken en yüksek İzmir'de tespit edilmiştir. Dizele oranla yüksek C içeren 10NY numunelerinin kullanımıyla, araçlarda yakıt kullanımında sınırlayıcı parametre olan C emisyonunun yüksek olacağı düşünülmektedir. 10NY içeriğinde bulunduğu bilinen baz yağın, bitkisel atık yağın, dizel ve motor yağının C, H ve N içeriklerinin biliniyor olması numunelerdeki karışımlar hakkında fikir vermektedir. C içeriğinin fazla olduğu numunelerde baz yağ kullanım oranının fazla olduğu, düşük olan numunelerde ise çalışma kapsamında da ölçümü yapılan bitkisel atık yağ ile benzer C içeriğine sahip olduğu gözlenmiştir. Bu sebeple C içeriği düşük olan numuneler (eksiklik O ile tamamlanacağından) içerisinde bitkisel atık yağ bulunduğu düşünülmektedir. Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'te literatürde ham petrol ve benzin numuneleri üzerine yapılan elementel analiz sonuçları ile bu çalışmada elde edilen dizel ve baz yağ numuneleri, 10NY numunelerinden elde edilen elementel analiz sonuçları kıyaslanmıştır.

### 4.2. Kısa Analiz

#### 4.2.1. Sülfatlanmış kül

Türkiye'nin farklı illerinden toplanan 10NY, dizel ve baz yağ numunelerinden elde edilen sülfatlanmış kül analizi verileri Şekil 4.1'de sunulmuştur. 10NY numunelerinin sülfatlanmış kül değerleri %0,0001-1,5 (m/m) aralığında olup, ortalama değeri %0,136±0,316(m/m), medyan değeri %0,020 (m/m) ve varyasyon katsayısı %231 düzeyindedir. Varyasyon katsayısının yüksekliği değerler arasında büyük farklılıklar olduğunu göstermektedir.

Sülfatlanmış külün kaynağı, yağların içerisindeki çeşitli metalik bileşiklerdir. Kullanılmamış yağlardaki metal bileşikleri yağlama yağının kullanımına uygun olarak eklenen katkı maddeleriyle, kullanılmış yağlarda ise kullanımları sebepli makine yüzeyi ve inorganik kirleticilerde bulunan metal partikülleri kaynaklıdır (Totten 2006).

Çizelge 4.1. Elementel analiz sonucunda, numunelerden elde edilen yüzdesel C, N, H oranları

Şehir	N (%)	C (%)	H (%)	Toplam	% Sapma
Adana	2,40	87,2	12,7	102,3	2,3
Antalya-1	T.E.	86,2	12,5	98,7	-1,3
Van	0,11	89	13,3	102,4	2,4
Ağrı	0,35	89,3	12,9	102,5	2,5
Muş	T.E.	87,6	12,8	100,4	0,4
Trabzon	0,66	87,2	12,6	100,4	0,4
Ankara	T.E.	86,4	12	98,4	-1,6
Isparta	0,79	87,8	13,2	101,8	1,8
Kocaeli	0,41	87,7	12,8	100,9	0,9
Erzurum	2,53	86,2	12,3	101	1
Zonguldak-1	0,51	79,4	10,5	90,4	-9,6
Zonguldak-2	T.E.	89,1	12,8	102	2
İzmir	3,38	86,7	13,6	103,7	3,7
Hatay/İskenderun	T.E.	85,9	12,6	98,5	-1,5
Uşak	T.E.	85,2	12,8	98	-2
Konya	T.E.	86,2	12,3	98,4	-1,6
Samsun	0,01	89,5	12,7	102,3	2,3
Antalya-2	T.E.	87,2	12,8	100	0
Batman	2,41	84,7	12,3	99,4	-0,6
İstanbul (Anadolu Yakası)	1,08	86,4	12,1	99,5	-0,5
Edirne	T.E.	87,4	12,5	99,9	-0,1
Hakkari	T.E.	85,7	11,9	97,6	-2,4
Şanlıurfa (Birecik)	2,43	86,6	12,3	101,3	1,3
Burdur (Bucak)-1	T.E.	85,8	12,5	98,3	-1,7
Bursa	T.E.	89,1	12,8	101,8	1,8
Sivas	0,4	88,6	12,8	101,8	1,8
Burdur (Bucak)-2	T.E.	87,7	12,7	100,3	0,3
İstanbul (Avrupa Yakası)-1	T.E.	87,2	12,2	99,4	-0,6
İstanbul (Avrupa Yakası)-2	2,98	74	11,6	88,6	-11,4
Elazığ	1,74	86,5	12,2	98,6	-1,4
Minimum	0,01	73,9	10,5	88,6	-11,4
Maksimum	3,38	89,5	13,6	103,7	3,70
Ortalama± standart sapma	1,32±1,14	86,4±3,01	12,5±0,565	99,6±3,19	-0,38±3,20
Ortanca	0,79	86,9	12,6	100	0,15
Varyasyon katsayısı, %CV	86,6	3,48	4,52	3,21	841

\*T.E. = Tespit edilemedi

Çizelge 4.2. Madeni yağ, baz yağ standardı, dizel, bitkisel atık yağ ve motor yağına ait C, N, H oranları

Örnek	N (%)	C (%)	H (%)	Toplam	% Sapma
Madeni yağ	T.E.*	87,3	13	100,3	0,3
Madeni yağ	T.E.	87,9	12,7	100,6	0,6
Baz yağ standardı	2,0	88,0	12,6	102,7	2,7
Dizel	T.E.	80,5	11,6	92,1	-7,9
Bitkisel atık yağ	T.E.	77,6	11,9	89,5	-10,6
Atık motor yağı	T.E.	83,7	13,4	97,1	-3

\*T.E. = Tespit edilemedi

Çizelge 4.3. Bazı akaryakıt/yağ türlerine ait C, N ve H verileri

Yakıt/Yağ tipi	Değer/Aralık			Kaynak
	C	N	H	
10NY numuneleri	74-89,5	0,01-3,38	10,5-13,6	<i>Bu çalışma</i>
Yağlama yağı	77-85	0,1-1,59	12-14	Amerika Yakıt Standardı (ASTM D5291)
Ham petrol	83,9-87,5	1,5-3,8	11,5-12,3	(Audibert 2006c)
Benzin	84	0,09	12,6	(Audibert 2006a)

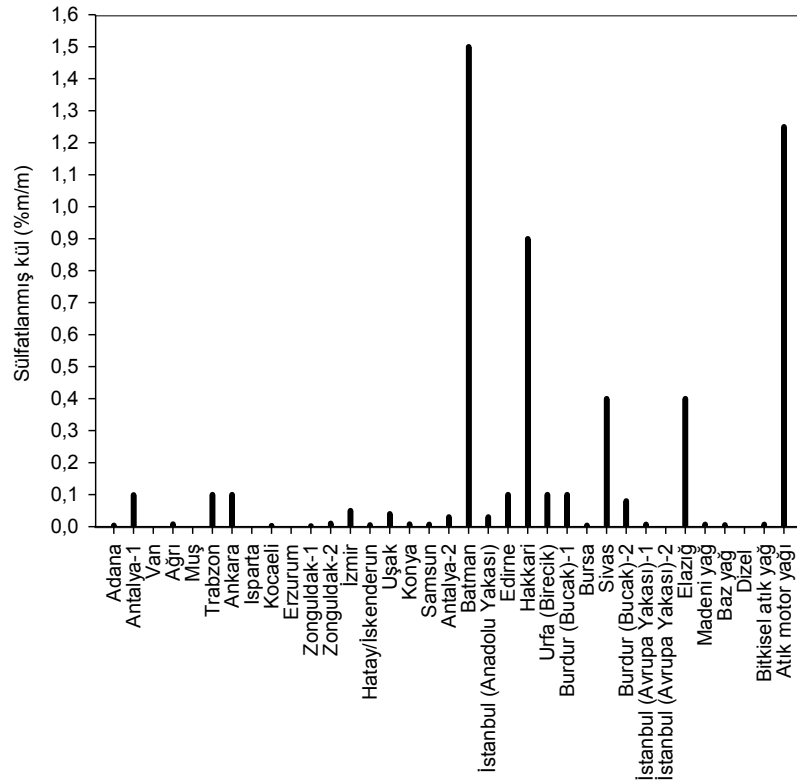
\*T.E. = Tespit edilemedi

Yağ içerisine eklenen deterjan, yüzey koruyucuları ve seyreltici gibi katkı ürünleri kül içerisindeki metalik elementlerin ana kaynaklarıdır. Katkı ürünleri kaynaklı metalik elementlerin başında kalsiyum, magnezyum ve çinko gelmektedir. Örneğin yağların kullanımlarında temizlik ve ortamın asit konsantrasyonunu kontrol altına almak amacıyla eklenen deterjanlarda, iki alkil grubuna bağlı sülfonat, fenat ya da silikat anyonlarında iki değerlikli metaller bulunmaktadır (Totten vd 2003).

Gedik ve Yurdakul (2014) tarafından aynı numunelerin ağır metal ve halojen içeriği üzerine yapılan çalışmada, çalışmaya paralel olarak ülkemizin doğusundan temin edilen numunelerde batısındaki numunelere nazaran daha yüksek metal seviyeleri gözlenmiştir. Bu çalışmada tespit edilen en yüksek metal içeriği (189 µg/g), tez çalışması kapsamında da en yüksek sülfatlanmış değerinin tespit edildiği Batman ilinden alınan örnekte (%1,5 (m/m)) ölçülmüştür. Bununla beraber, metal seviyelerinde olduğu gibi Hakkari, Şanlıurfa, Elazığ ve Sivas illerinden alınan numunelerdeki sülfatlanmış kül içeriklerinin, diğer illere oranla daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Numunelerin sülfatlanmış kül seviyelerinin farklılık göstermesi, 10NY üretiminde farklı oranlar ve içeriklerde malzemeler kullanıldığını göstermektedir.

10NY'lar, kullanım amaçları doğrultusunda bazı yakıt standartlarına sahip olması gerekmektedir. Ancak, 10NY üretimlerindeki farklılıklar yakıt standartlarına göre değerlendirilmesini güçleştirmektedir. Ülkemizde ve Avrupa'da dizel motorlarda kullanılacak biyodizellerin sahip olması gereken standartta, sülfatlanmış kül değerinin 0,02 (%m/m)'den küçük olması gerekmektedir (Türkiye ve Avrupa Yakıt Standardı TSE ISO 3987). Aynı şekilde Amerika'da biyodizelin sülfatlanmış kül seviyesi 0,005 (%m/m)'den küçük olması gerekmektedir. Bu çalışma kapsamında elde

edilen 10NY'larda ki sülfatlanmış kül seviyelerinin %50'sinin 0,02 (%m/m)'den daha yüksek seviyelerde olduğu tespit edilmiştir (Çizelge 4.4). Motorine alternatif veya ek olarak kullanılan 10NY'ların yakıt standartlarına uygunluğunun anlaşılabilmesi açısından, Çizelge 4.4'te bu çalışmada elde edilen baz yağ ve dizel numunesinin yanın sıra çeşitli yakıt türleri, baz yağ ve atık yağa ait değerler ile bu çalışmada elde edilen sülfatlanmış kül değerleri kıyaslanmıştır. Yüksek seviyede elde edilen sülfatlanmış kül değerleri 10NY üretiminde çeşitli tipteki atık motor yağı, yağlama yağı ve incelticilerin baz yağ ile karıştırılmasıyla üretildiği fikrini güçlendirmektedir.



Şekil 4.1. 10NY numunelerine ait sülfatlanmış kül değerleri

Çalışma kapsamında 10NY'ların kıyaslanması amacıyla ölçümleri yapılan kullanılmış motor yağında da sülfatlanmış kül içeriğinin fazla çıkması, motorda aşınma sonucu oluşan artıkların yağ içerisinde var olduğunu göstermiştir. Araçlarda kullanılan yakıtların ve kullanılmış yağların eklenmesiyle oluşan sülfatlanmış kül seviyesi araçların motor verimliliği ve motor gücüne doğrudan etki yaratabilmektedir (Audibert 2006a). Araçların yakıt sisteminde oluşabilecek sorunların yanı sıra, taşıtlardan atmosfere salınan partiküllerin metalce doygun olması, halk sağlığını olumsuz yönde etkilemesi kaçınılmazdır.

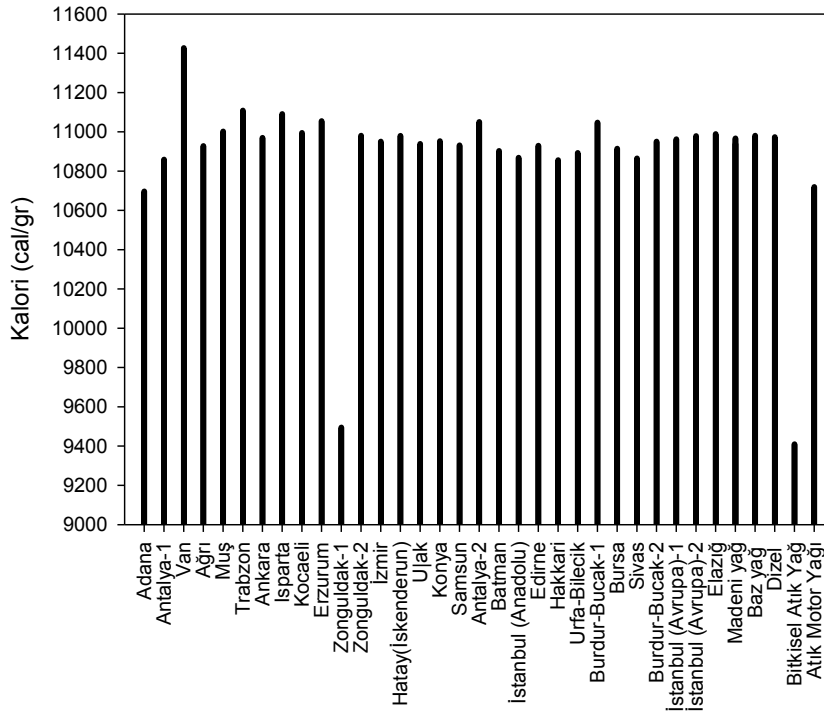
#### 4.2.2. Kalorifik değer

Türkiye'nin farklı illerinden toplanan 10NY, dizel ve baz yağ numunelerinden elde edilen kalorifik değer sonuçları Şekil 4.2'de sunulmuştur. Toplam 30 adet 10NY

numunesine ait kalori değerleri 9495-11427 cal/gr aralığında değişmekte olup, ortalama değeri 10921±284,41 cal/gr, medyan değeri 10952 cal/gr ve varyasyon katsayısı %2,6 olarak tespit edilmiştir. En düşük kalorifik değer Zonguldak numunesinde olup, bir diğer Zonguldak'tan alınan 10NY numunesiyle farklı kalorifik değerlere sahip olması, 10NY'ların üretimlerinde bölgesel farklılıklarının yanı sıra aynı yerel değişiklik olabileceğinin kanıtıdır. Numuneler içinde en yüksek kalori değeri ülkemizin Doğu Anadolu bölgesindeki Van ilinden alınan numunede tespit edilmiştir.

Çizelge 4.4. Bazı akaryakıt/yağ türlerine ait sülfatlanmış kül (%m/m) verileri

Yakıt/Yağ Tipi	Değer/Aralık	Kaynak
10NY numuneleri	0,0001-1,5	<i>Bu çalışma</i>
Baz yağ	0,005	<i>Bu çalışma</i>
Dizel	0,0001	<i>Bu çalışma</i>
Bitkisel atık yağ	0,0071	<i>Bu çalışma</i>
Atık motor yağı	1,25	<i>Bu çalışma</i>
Madeni yağ	0,0001-0,007	<i>Bu çalışma</i>
Biyodizel	<0,02	Türkiye ve Avrupa Yakıt Standardı (TSE ISO 3987)
Biyodizel	<0,005	Amerika Yakıt Standardı (ASTM D874)
Motor yağları	0,05-0,09	Avrupa Otomobil İmalatçıları Birliği Standartlarında (ACEA)
Biyodizel	<0,02	Amerika Yakıt Standardı (ASTM D6751)
Atık yağlama yağı	0,9	(Audibert 2006a)



Şekil 4.2. 10NY numunelerine ait kalori değerleri (cal/gr)

Bir baz yağ karışımı olan 10NY numunelerinin içerisine eklenen katkı ürünleriyle kalorifik değerleri de değişim göstermektedir. Çizelge 4.5'de görüldüğü üzere 10NY'ların kullanım amaçlarına yönelik kalorifik değerler dizele nazaran yüksek

ve düşük değerlere ulaşmıştır. Bu farklılıklar araç yakıt sisteminde hasara neden olabileceği gibi eksik yanma sonucu çeşitli emisyonlara sebep olacaktır.

Çizelge 4.5. Bazı akaryakıt/yağ türlerine ait kalori (cal/gr) verileri

Yakıt/Yağ Tipi	Değer/Aralık	Kaynak
10NY numuneleri	9495-11427	<i>Bu çalışma</i>
Baz yağ	10981	<i>Bu çalışma</i>
Dizel	10974	<i>Bu çalışma</i>
Bitkisel atık yağ	9410	<i>Bu çalışma</i>
Atık motor yağı	10720	<i>Bu çalışma</i>
Madeni yağ	10939-10967	<i>Bu çalışma</i>
Dizel	10354	(Altın vd 2001)
Motorin	10800	Thermax India Ltd.
Benzin	11256	(Augustus vd 2002)
Motor yağı	10500	Thermax India Ltd.

### 4.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Numunelerin termal davranışlarının incelenmesinde kolay ve hızlı bir yöntem olan termogravimetrik analiz yöntemi ile elde edilen eğriler Ek-3'te verilmiştir. TGA eğrilerinden, numunelerin yanma başlangıç sıcaklıkları, ağırlık değişim hızlarından pik sıcaklıkları ve değişim hızının maksimum olduğu noktalar belirlenmiş, ve Çizelge 4.6 ve Çizelge 4.7'de verilmiştir.

10NY üretiminde kullanılan dizel, baz yağ, atık motor yağı, bitkisel atık yağ, inceltici veya madeni yağların yakıt olarak değerlendirilmesini kolaylaştırmak amacıyla, Şekil 4.3'te baz yağ, atık motor yağı, bitkisel atık yağ, dizel ve madeni yağa ait TGA eğriler ile en düşük ve en yüksek yanma başlangıç sıcaklığına sahip 10NY numunelerine ait TGA eğrileri kıyaslanmıştır. Bu sayede, numunelerin termal davranışlarıyla karışımları hakkında fikir yürütülmüştür. Bu bağlamda, ölkemizin çeşitli Őehirlerinden toplanan 10NY numuneleri ortalama olarak  $235\pm 42,2^{\circ}\text{C}$ 'de yanmaya başlamaktadır. En yüksek  $T_a$  değerine bitkisel yağ sahiptir. Dizel muadili olarak görölen bu ürünler İstanbul (Avrupa Yakası)-2 numunesi haricinde, dizelin  $T_a$  değerinden ( $68^{\circ}\text{C}$ ) oldukça yüksek sıcaklıklarda yanmaya başladığı görölmektedir. Bu durumda, 10NY'ların kullanıldığı motorun tamamen ateşlenememesi ve eksik yanmaya neden olması muhtemeldir. İstanbul (Avrupa Yakası)-2 numunesinin termal eğrisinin dizel ile büyük oranda benzerlik göstermesi, bu ürün içerisindeki dizel varlığının yüksek olduğuna veya içerisinde kaçak mazot olması ihtimalini güçlendirmektedir. Baz yağ ve motor yağına nazaran Zonguldak (1) ilinden alınan 10NY numunesinin bitkisel atık yağa benzer Şekilde yüksek  $T_a$  değeri ve benzer kalorifik değere sahip olması, ilgili numunenin içerisindeki bitkisel esaslı yağ varlığını güçlendirmektedir. Numunelere ait yanma başlangıç sıcaklıkları, numunelerdeki uçucu madde içeriğiyle ters orantılı olup reaktif olmasıyla doğru orantılıdır (Varol vd 2010). Bu sebeple en yüksek  $T_a$  değerine sahip olan Zonguldak (1) ( $331^{\circ}\text{C}$ ) numunesi en az uçucu madde ve en az reaktif olan üründür. 10NY numuneleri,  $T_a$  değeri  $68^{\circ}\text{C}$  olan dizele kıyasla oldukça yüksek başlangıç sıcaklıklarında yanmaya başlamıştır. Bu durum muadili olarak kullanıldııkları dizelden daha az reaktif olduklarını göstermektedir.

Çizelge 4.6. 10NY numunelerine ait yanma başlangıç sıcaklıkları ve yanma oranları

Numune	Yanma başlangıç sıcaklığı (°C), T <sub>a</sub>	Yanma bitiş sıcaklığı (°C), T <sub>b</sub>	1. Pik noktası (°C), P <sub>1</sub>	Maksimum yanma oranı (%/dakika), Y <sub>o</sub>	Yanma sonucu uzaklaşan kütle (%)
Adana	228	366	319	19	99,0
Antalya-1	266	359	328	16,9	99,0
Van	267	359	331	20	99,0
Ağrı	250	359	333	20	98,0
Muş	233	383	356	13,8	99,6
Trabzon	190	375	294	19	99,3
Ankara	191	341	300	13,8	99,4
Isparta	243	353	331	21,4	99,6
Kocaeli	244	406	381	11,2	99,8
Erzurum	227	353	327	19,5	99,6
Zonguldak-1	331	523	391	16	99,6
Zonguldak-2	272	363	328	18,8	99,0
İzmir	273	391	363	14,8	97,0
Hatay/İskenderun	222	356	316	17,5	97,0
Uşak	282	347	319	17,5	98,1
Konya	228	366	334	16	99,1
Samsun	250	344	325	23,1	100,0
Antalya-2	250	356	326	20	98,9
Batman	234	369	341	16	96,6
İstanbul (Anadolu Yakası)	231	350	330	18	96,9
Edirne	247	356	325	20,9	97,3
Hakkâri	219	356	319	14	97,8
Şanlıurfa (Birecik)	241	383	350	14	94,7
Burdur (Bucak)-1	209	341	309	12	96,6
Bursa	244	334	313	27,6	97,5
Sivas	250	375	350	18,8	98,8
Burdur (Bucak)-2	253	344	325	21,3	98,4
İstanbul (Avrupa Yakası)-1	209	353	316	13,4	96,8
İstanbul (Avrupa Yakası)-2	69	259	203	8,88	99,5
Elazığ	219	343	325	18	99,0
<b>Minimum</b>	<b>69</b>	<b>259</b>	<b>203</b>	<b>8,88</b>	<b>94,7</b>
<b>Maksimum</b>	<b>331</b>	<b>523</b>	<b>391</b>	<b>27,6</b>	<b>100</b>
<b>Ortalama±Standart Sapma</b>	<b>236±42,2</b>	<b>362±39,0</b>	<b>327±31,5</b>	<b>17,4±3,87</b>	<b>98,4±1,29</b>
<b>Ortanca</b>	<b>244</b>	<b>356</b>	<b>327</b>	<b>17,8</b>	<b>98,8</b>
<b>Varyasyon katsayısı, %CV</b>	<b>17,9</b>	<b>10,8</b>	<b>9,62</b>	<b>22,3</b>	<b>1,31</b>

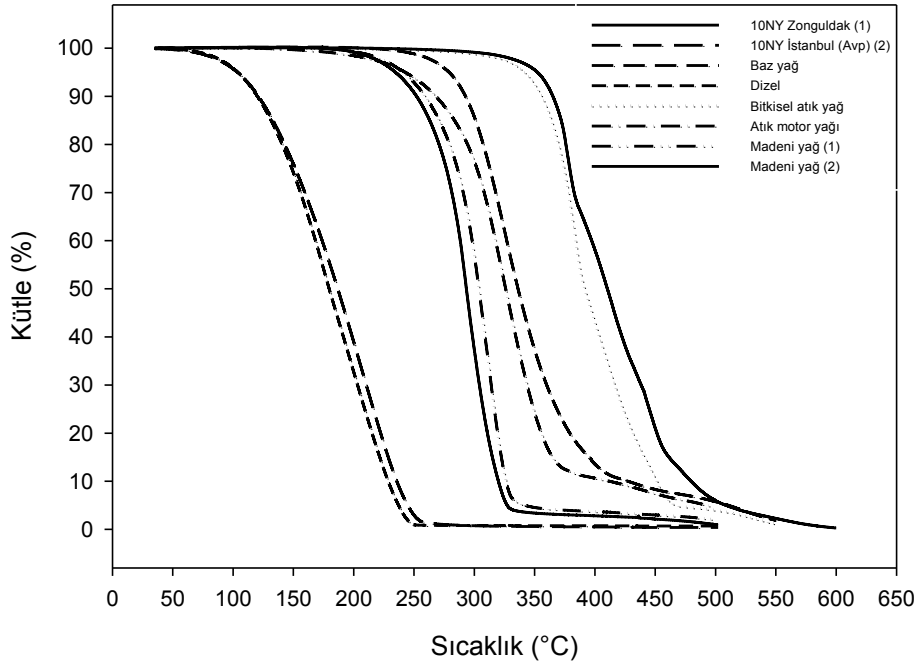
Numunelerin T<sub>b</sub> sıcaklıklarına bakıldığında ise 259-523°C aralığında olduğu gözlenmiştir. T<sub>a</sub> ile T<sub>b</sub> sıcaklıkları arasındaki fark, hem numunenin yanma süresindeki sıcaklık değişimini hem de yanma süresinin uzunluğu hakkında fikir vermektedir. Bu farkın en az gözlemlendiği numune madeni yağ numunesidir. Yanma başlangıç ve bitiş



Çizelge 4.7. Madeni yağ, baz yağ standardı, dizel, bitkisel atık yağ TGA sonuçları

Örnek	Yanma başlangıç sıcaklığı, $T_a$ (°C)	1. Pik sıcaklığı, $P_1$ (°C)	Maksimum yanma oranı, $Y_o$ (%/dakika)	Yanma sonucu uzaklaşan kütle (%)
Madeni yağ	250	330	21,8	97,9
Madeni yağ	253	309	20	98,9
Baz yağ standardı	255	343	11,6	97,9
Dizel	68	175	9,1	99,3
Bitkisel atık yağ	336	368	19	98,5
Atık motor yağı	256	325	13	95,2

sıcaklıkları farkı ortalama 91°C olan madeni yağ, Antalya (1) (93°C), Van (92°C), Zonguldak (2) (91°C), Samsun (94°C), Bursa (90°C) ve Burdur (Bucak-2) (91°C) illerinden alınan 10NY numuneleri de benzerlik göstermiştir. Dizele (188°C) benzer şekilde, Trabzon, Zonguldak (1) ve İstanbul'un Avrupa (2) yakasından temin edilen numunelerin, 192-185°C sıcaklık farkında yanmaları gerçekleşmiştir. Tüm numuneler içerisinde en düşük farka Uşak'tan alınan 10NY numunesi sahiptir. Benzer durum başka bir numunede gözlenmemiştir. Bu farkın sebebi, söz konusu numunenin içerisindeki safsızlıkların düşük olduğu ihtimali olarak yorumlanmaktadır.



Şekil 4.3. Bazı 10NY'lar ile baz yağ, dizel, bitkisel atık yağ, atık motor yağı ve madeni yağ a ait TGA eğrileri

$T_a$  verilerini takiben 10NY'ların kütle kaybının maksimum olduğu sıcaklıkların ortalaması  $327\pm 31^\circ\text{C}$ 'dir.  $T_a$ 'ya benzer şekilde İstanbul (Avrupa Yakası)-2 numunesi haricindeki 10NY numuneleri dizel numunesinin oldukça üzerindeki sıcaklıklarda maksimum kütle kaybı meydana gelmiştir. Dizel numunesine

nazaran daha yüksek sıcaklıklarda yanmaya başlayan 10NY numuneleri, dizel numunesine göre daha yüksek yanma oranlarına sahiptir. Yüksek  $T_a$ , dizel yakıtı göre tasarlanan motorlarda, tutuşma süresinin gecikmesine neden olacaktır. Bu durum, motor pistonlarında deformasyonlar oluşturmaktadır (Uyaroğlu vd 2010).

Numunelere ait yanma oranları incelendiğinde,  $T_a$  değeri dizel numunesi ile benzerlik gösteren İstanbul'un Avrupa Yakası'ndan (2) temin edilen 10NY numunesinin, maksimum yanma oranı da yakın değerlerde (dizel numunesi %9,14, söz konusu ilden temin edilen 10NY numunesi %8,88) gözlenmiştir. Ortalama olarak 10NY numunelerinde %27,64 olarak gözlenen maksimum yanma oranı, genel olarak numuneler içerisinde maksimum yanma oranı yüksek olan madeni yağ (%21,82-20) ve atık motor yağının (%19) varlığına işaret etmektedir.

Yanma oranlarının keskin bir şekilde arttığı andaki sıcaklıkları gösteren pik sıcaklıkları, Zonguldak (1) ilinden temin edilen 10NY numunesi hariç diğer numunelerde tek seferde gözlenmiştir. Bu numunede gözlenen üç farklı pik sıcaklıkları sırasıyla 391°C, 438°C, 450°C'lerdir. İlk pik sıcaklığı bakımından da diğer numunelerden yüksek olan bu numuneye ait FTIR grafiklerine bakıldığında pik sıcaklıklarına yakın sıcaklıklarda (373°C, 434°C, 450°C ve 508°C ) spektrumları verdiği gözlenmiştir. Pik sıcaklığı bakımından bitkisel atık yağ (368°C) benzer özellik taşıyan bu numune, FTIR spektrumlarının alındığı sıcaklıklar (340°C, 374°C, 451°C, 495°C) bakımından da benzerlik taşımaktadır. En düşük pik sıcaklığına, dizel numunesi ile benzerlik gösteren İstanbul'un Avrupa Yakası (2) numunesinde tespit edilmiştir.

#### **4.4. Fourier Dönüştürümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FTIR)**

Çalışmada tercih edilen FTIR cihazı, TGA cihazı ile eş zamanlı olarak çalışmaktadır. İki saniyede bir gönderilen kızılötesi ışınlar ile spektrum grafikleri oluşturulmuştur. Kızılötesi ışınlar numunelerden geçerken farklı bir sinyal verdiğinde cihaz o an için spektrum grafiği vermiştir. Numunelerin içeriklerinin farklı olması nedeniyle spektrum grafikleri farklı zamanlarda ve farklı sayıda elde edilmiştir. Her bir numune için elde edilen FTIR spektrumları Ek-4'te sunulmuştur. FTIR spektrumlarında absorbans piklerinin yukarı yönlü olması beklenmiştir. Literatürde de yukarı yönlü gözlenen absorbans pikleri bazı numuneler de negatif yönlü olmuş ve bu sorunun cihaz kaynaklı arka plan spektrumları oldukları düşünülmektedir. Ayrıca, numunelere ait FTIR spektrumlarının gözlemlendiği süre, sıcaklık ve fonksiyonel grup veya bağlara ait frekans aralıkları Çizelge 4.8'de verilmiştir.

Dizelin ilk spektrum verdiği süre ve sıcaklık olan 528. sn ve 118°C'ye benzer olarak, Sivas (612. sn ve 132°C), Burdur (Bucak) (751. sn, 155°C), Batman (812. sn, 165°C), Ankara (961. sn, 190°C) illerinden toplanan numunelerle benzerlik göstermiştir. Madeni yağ (1481. sn, 277°C-1414. sn, 266°C) ve atık motor yağına (1492. sn, 274°C) ait ilk spektrumlarına bakıldığında ise Elazığ (1481. sn, 271°C), İstanbul (Avrupa Yakası) (1517. sn, 283°C-1403. sn, 264°C ), Burdur (Bucak (2)) (1481. sn, 277°C), Sivas (1450. sn, 272°C), Bursa (1450. sn, 272°C), Şanlıurfa (Birecik) (1520. sn, 283°C), İstanbul (Anadolu Yakası) (1483. sn, 277°C), Batman (1572. sn, 292°C), Antalya (1525. sn, 284°C-1545. sn, 288°C), Samsun (1576. sn, 293°C), Uşak (1579. sn, 293°C), Hatay (1589. sn, 295°C), Zonguldak (2) (1520. sn, 283°C), Ankara

Çizelge 4.8. Numunelere ait FTIR spektrumlarının ( $\text{cm}^{-1}$ ) gözleendiği süre, sıcaklık ve fonksiyonel grup tablosu

Numunelerin Toplandığı İller	Süre (Saniye)	Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )	Fonksiyonel Grup /Bağlar ( $\text{cm}^{-1}$ )						
			O-H	C-H	$\text{CO}_2$	Su Buharı	C-C	C-O	$\text{CO}_2$
Adana	1630	302		2967	2350, 2175, 2111	1744		1370	669
	2230	402		2965, 2934, 2868		1730	1462	1158	
	2760	490		2933	2303				
	3170	558		2933					
Antalya-1	1525	284		2967	2349	1726	1585	1076	
	1764	324		2934	2349	1727		1301, 1379	
	1853	339		2934	2349	1726	1600	1379	
	2061	374		2933	2365	1725	1600	1380	
Van	1453	272	3789	2933	2349		1661, 1585, 1549	1078	
	2072	375	3790	2933	2348	1726	1661, 1589, 1550	1077	
	2547	455	3789	2933	2348		1661, 1585, 1550	1078	
	3052	539	3790	2933	2349		1661, 1585, 1550	1078	
Ağrı	1791	329		2934	2349	1726	1599	1075	
	2050	372		2933		1726	1586, 1550	1078	
	3071	542		2933	2365		1585, 1550	1078	
Muş	1717	316		2933	2349	1726	1589, 1550	1075	
	1864	341		2934	2349	1726	1587, 1549	1379	
	2194	396	3790	2933	2349	1726	1586, 1550	1078	
	2461	440	3790, 3662	2933	2349	1726	1661, 1585, 1550	1076	
Trabzon	1397	263		2928	2369			1076	
	1577	293		2933	2364	1745		1077	
	2119	383		2932				1078	
	2797	496		2933	2355			1078	
Ankara	961	190			2361				
	1552	289		2933	2367	1744			
	1755	323		2933			1465		
	2103	381		2933			1465		
Isparta	1683	311		2969	2310	1744, 1376		1058	665
	3057	540		2942	2361				750
Kocaeli	2109	382		2968	2349	1726			
	2400	430		2938	2360			1075	

Çizelge 4.8. devam

Numunelerin Toplandığı İller	Süre (Saniye)	Sıcaklık (°C)	Fonksiyonel Grup /Bağlar (cm <sup>-1</sup> )						
			O-H	C-H	CO <sub>2</sub>	Su Buharı	C-C	C-O	CO <sub>2</sub>
Erzurum	1655	306		2968	2363	1726	1587		
	1691	312		2968	2367	1726	1586		
Zonguldak-1	2055	373		2937	2349	1729			669
	2422	434		2935	2305	1778		1136	
	2517	450		2934	2309	1779		1132	669
	2869	508		2934	2349	1779		1131	669
Zonguldak-2	1520	283		2962	2360	1744			
	1684	311		2967	2362	1745		1369	
	2106	381		2943	2362				
İzmir	1867	341		2960	2303	1725		1076	
	2111	382		2934	2367				
	2630	468		2934	2365			1251	
Hatay/İskenderun	1589	295		2967	2349	1726	1585		
Uşak	1579	293		2937	2349	1726	1586	1064	
	1851	339	3662	2933	2349		1586	1077	
	2101	380	3789	2933	2349		1586	1252	
Konya	1673	309		2934	2349, 2307	1726	1600	1378	
	1737	320		2934	2349, 2307	1727	1600	1380	
	1856	339		2934	2349	1726	1599	1380	
	2183	394		2933		1725	1587	1381	
Samsun	1576	293		2964	2301	1726			
	1701	314		2961	2310	1741			673
	1857	340		2959	2359				
Antalya-2	1545	288		2968	2356	1746			669
	1648	305		2958	2346	1745			669
Batman	812	165			2358				
	1572	292		2968		1726	1586		
	1736	319		2968	2349,2307	1726	1586		
	1944	354		2933	2366	1726	1586		
	2300	413	3789	2933	2364		1586		
İstanbul (Anadolu Yakası)	1483	277			2367			1251	
	1686	311		2972	2306	1726			
	1800	330		2954	2351		1587	1249	
Edime	1656	306	3789	2968	2308	1726	1586		
	2072	375	3790, 3662	2933			1586		
	2619	467	3790, 3662	2933	2304		1586		
	3141	554	3790, 3662	2934			1585		
Hakkâri	1936	353		2946	2360		1589		
Şanlıurfa (Birecik)	1520	283	3790, 3662	2960	2353		1585, 1482	1078	
	1836	336	3790, 3662	2968	2349	1726	1586		

Çizelge 4.8. devam

Numunelerin Toplandığı İller	Süre (Saniye)	Sıcaklık (°C)	Fonksiyonel Grup /Bağlar (cm <sup>-1</sup> )						
			O-H	C-H	CO <sub>2</sub>	Su Buharı	C-C	C-O	CO <sub>2</sub>
	2155	389	3789, 3662	2936	2360	1725	1586, 1482	1251	
Burdur (Bucak)-1	751	155	3790, 3639	2932	2368	1725	1586, 1482	1078	
	1590	295	3789, 3639	2968	2349	1725	1586, 1482	1078	
Bursa	1450	272		2968	2349	1744			
	1575	293	3740	2968	2349	1744		1374	669
	1914	349		2973	2303	1744			
Sivas	612	132	3742		2361		1520		
	1450	272	3746		2356		1539		
	1736	319	3736	2968	2347	1745	1508		669
	2236	403	3746	2944	2356		1541		
Burdur (Bucak)-2	1481	277			2358				
	1642	304		2969	2299	1744			
	1795	329		2962	2351				
İstanbul (Avrupa Yakası)-1	1517	283		2964	2359		1586		
	1623	301		2968	2362	1726	1586		
İstanbul (Avrupa Yakası)-2	603	131		2933	2349			1078	
	1214	232		2932	2349			1077	
	1403	264		2933	2349		1466		
	1914	349		2941	2349			1078	
Elazığ	1445	271			2364				
	1709	315		2948	2367	1726			
Madeni yağ	1481	277	3663		2349		1586	1280	
	1684	311	3663, 3537	2967	2349		1586	1353	
	1851	339	3790		2349		1661, 1586	1252	
Madeni yağ	1414	266			2357			1077	
	1647	305		2968	2349	1726		1078	
	1747	321		2935	2349	1726		1077	
	1850	338		2934	2361			1078	
Baz yağ standardı	1764	324		2968	2349	1726		1078	
	1908	348		2967	2349	1726	1586	1078	
	2325	418		2937	2349		1586		751
Dizel numunesi	528	118		2933			1456		
	1675	309		2933			1462		
	2194	396		2932			1464		
	3274	576		2931	2353			1249	
	3923	684		2938	2364				
Bitkisel atık yağ	1859	340		2956	2359	1720			
	2064	374		2938	2361	1728			
	2528	451		2935	2366				751
	2788	495		2941	2360				751

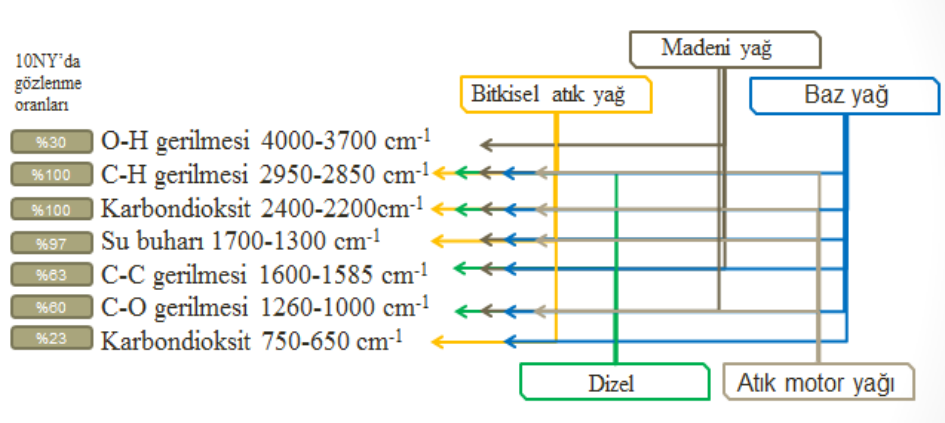
Çizelge 4.8. devam

Numunelerin Toplandığı İller	Süre (Saniye)	Sıcaklık (°C)	Fonksiyonel Grup /Bağlar (cm <sup>-1</sup> )						
			O-H	C-H	CO <sub>2</sub>	Su Buharı	C-C	C-O	CO <sub>2</sub>
Atık motor yağı	1462	274			2349			1078	
	1703	314		2959	2349	1745			
	1837	336		2936	2349	1745			
	2783	494			2349				

(1522. sn, 289°C), Trabzon (1397. sn, 263°C-1577. sn, 293°C) ve Van (1453. sn, 272°C) illerinden toplanan 10NY'lar ile benzerlikler göstermiştir. Son spektrum verdikleri süre ve sıcaklıklara baktığımızda ise dizel (3923. sn, 684°C), bitkisel atık yağ (2788. sn, 495°C) ve atık motor yağının (2783. sn, 494°C), Adana (3170. sn, 558°C), Van (3052. sn, 539°C), Ağrı (3071. sn, 542°C), Isparta (3057. sn, 540°C), Zonguldak (1) (2869. sn, 508°C) ve Edirne (3141. sn, 554°C) illerinden toplanan numuneler ile benzerlik göstermiştir. Bu benzerlikler, belirtilen illerden toplanan 10NY'ların karışımlarında var oldukları fikrini güçlendirmektedir.

FTIR spektrumlarında 2850-2950 cm<sup>-1</sup> aralığında görülen C-H gerilmesine (Zanier 1999), tüm numunelerde yanma süresi boyunca rastlanılmıştır. Her numune de oluşan karbondioksit (2200-2400 cm<sup>-1</sup> (Li vd 2014)) açıkça 131-684°C sıcaklık aralığında gözlenmiştir. Bitkisel atık yağ (451-495°C) ve baz yağ standardında (418°C) gözlenen 750-650 cm<sup>-1</sup> frekans aralığındaki karbondioksit (Zanier 1999) Sivas, Bursa, Antalya (2), Samsun, Zonguldak ve Adana illerinde 288-540°C aralığında gözlenmiştir. Dizel, bitkisel atık yağ, atık motor yağında tespit edilemeyen O-H gerilmesi (4000-3700 cm<sup>-1</sup> (Zanier 1999)) madeni yağda tespit edilmiştir. Madeni yağdakine benzer şekilde, O-H gerilmesinin dalga boyu aralığı olan 10 adet 10NY numunesinde (Van, Muş, Uşak, Batman, Edirne, Şanlıurfa, Burdur (Bucak)-1 Bursa, Sivas) tespit edilmiştir. Dizelde gözlenmeyen 1700-1300 cm<sup>-1</sup> frekans aralığındaki (Zanier 1999) su buharı, bütün numunelerde 118-554°C sıcaklık aralığında tespit edilmiştir. Bunun yanında 1600-1585 cm<sup>-1</sup> frekans aralığında gözlenen C-C gerilmesi, madeni yağ, baz yağ ve dizelde gözlendiği gibi 16 ilden temin edilen 10NY numunesinde gözlenmiştir. Van, Ağrı, Uşak, Batman, Edirne ve Şanlıurfa'dan toplanan numunelerin farklı zamanlarda gözlenen 1876-2000 cm<sup>-1</sup> aralığındaki dalga boylarına dair literatürde bilgiye ulaşamamıştır. Bu gerilmelerin CO<sub>2</sub>'e ait olduğu düşünülmektedir. Çalışma kapsamında, FTIR spektrumlarında tespit edilen fonksiyonel grupların numunelerdeki varlığı özet olarak Şekil 4.4'te verilmiştir.

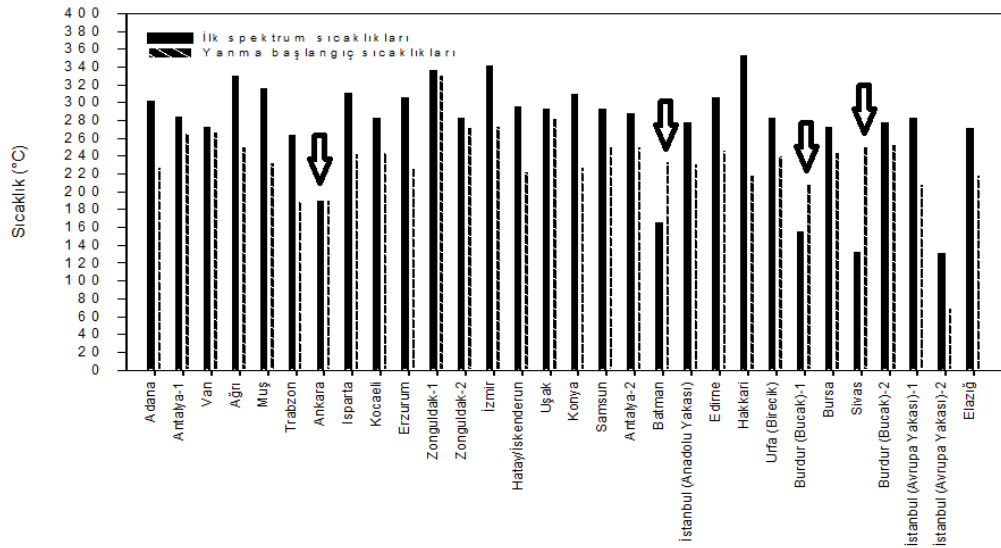
Ülkemize has olduğu düşünülen 10NY'lar üzerine ulusal ve uluslararası literatürde benzer çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmada yakıt literatürü incelenerek atık motor yağı, madeni yağ, baz yağlara ait termal analiz sonuçları ve FTIR sonuçları kullanılmıştır. Numunelerde elde edilen FTIR sonuçları benzer olarak Li vd (2014) H-C, karbondioksit, su buharı, O-H gerilmeleri tespit edilmiştir. Zanier (2009) tarafından kalorifer yakıtı üzerine yapılan çalışmada da C-H, karbondioksit, C-O gerilmelerine gözlenmiştir. Santos vd (2007B) yapmış olduğu baz yağlama yağlarının termal ve spektroskopik analizinde, X-ışını spektroskopisi ile O-H, O-H ve C=O gruplarına rastlanılmıştır. Ulusal literatürümüzde 10NY üzerine yapılan çalışmalar oldukça kısıtlıdır. Eryılmaz vd (2010) tarafından, 10NY ve bitkisel atık yağın dizel motorlarda kullanımları sonucunda motor performansında oluşan değişim ve oluşan emisyonlar incelenmiştir. Ancak çalışma kapsamında tek bir 10NY numunesinin kullanılmış olması



Şekil 4.4. Fonksiyonel grupların özet gösterimi

üretiminde bir standardı olmayan bu ürüne dair daha kapsamlı sonuçlar elde edilmesi açısından yetersizdir. Bu durum, daha fazla numune üzerinde analiz yapılması gerekliliğini ortaya koymaktadır. Bu sebeple çalışma kapsamında genel karışımında olduğu düşünülen atık motor yağı, madeni yağ, bitkisel yağ, baz yağ ve dizelin 10NY'ler ile benzer termal davranışları ve bileşenleri incelenmiştir. Aynı zamanda kullanımına uygunluğunu anlayabilmemiz için, analizler atık motor yağı, madeni yağ, bitkisel yağ, baz yağ ve dizel içinde yapılmıştır.

FTIR analiziyle, fonksiyonel grupların tespiti haricinde, numunelere ait ilk FTIR spektrum sıcaklıkları ile yanma başlangıç sıcaklıkları arasında kıyaslama yapılmıştır. Şekil 4.5'te gösterilen bu kıyaslamada, Burdur (Bucak) ilinden temin edilen ilk 10NY'dan ve Ankara, Batman ve Sivas illerinden temin edilen 10NY'lardan elde edilen ilk spektrumlar, yanma başlangıç sıcaklığıyla aynı veya daha düşük sıcaklıklarda gözlenmiştir. 10NY'ların saf bir malzeme olmaması ve içeriği hakkında net bir bilgiye sahip olmamız gözlenen bu farklılığın yorumlanmasına engel olmuştur.



Şekil 4.5. 10NY'lara ait yanma başlangıç sıcaklıkları ile ilk spektrum sıcaklıklarının kıyaslanması

## 5. SONUÇ

Bu çalışmada, enerji ihtiyacının artış gösterdiği günümüzde, ekonomik kazanç sağladığı düşüncesiyle dizele alternatif olarak kullanılan ve ülkemize has olduğu düşünülen “10 Numara Yağ” isimli ürünün C, N, H içerikleri, sülfatlanmış kül ve kalorifik değerleri ile termal davranışı ve yanma ürünlerinde fonksiyonel gruplar tespit edilmiştir. Taşımacılık sektörünün yoğun kullanıldığı kamyon/otobüs garajları, oto sanayi siteleri veya yol kenarlarında bulunan işletmelerden tedarik edilen numuneler, 25 farklı ilden toplanmıştır. Çalışma kapsamında yapılan analizlerde 10NY üretiminde bir standart olmadığını açıkça ortaya koymuştur. Tüm analizlerde 10NY numuneleri karışımında olduğu düşünülen baz yağ, madeni yağ, atık motor yağı, bitkisel atık yağ ile ek ya da yerine kullanıldığı dizel ile kıyaslanmıştır. Kıyaslamalarda, çalışma kapsamında elde edilen verilerin yanı sıra literatürde yer alan analiz sonuçları ve yakıt standartları da kullanılmıştır. Yapılan analizlerde;

- numunelerdeki C, N, H oranlarının farklılık göstermiştir. Düşük karbon değerlerine sahip 10NY numunelerinin içerisinde bitkisel atık yağ ve yağlama yağının varlığına işaret etmektedir.
- sülfatlanmış kül içeriğinin belirlendiği analizde, tüm analizlerimizin içerisindeki en fazla değişkenliğe sahip sonuçlar elde edilmiştir. Türkiye ve Avrupa Yakıt Standardı'na göre biyodizelin dizel motorlarda kullanılmasına izin verilmesinde azami seviye olan %0,02 (m/m)'den, 10NY numunelerinin sülfatlanmış kül ortalamasının daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple 10NY'lerin yakıt standardına uymadığı görülmüş ve üretiminde atık motor yağının kullanıldığı fikrini güçlendirmiştir.
- termal davranışlarının incelendiği TGA analizlerinde değişkenlik görülmüş yerine veya ikame olarak kullanıldığı dizele kıyasla yüksek yanma başlangıç sıcaklığına sahip oldukları gözlenmiştir. Bunun sebebinin karışımında yoğun miktarda ve farklı oranlardaki bitkisel atık yağ ve atık motor yağı olması kuvvetle muhtemeldir. Karışımları sebebiyle yüksek yanma başlangıç sıcaklıklarına sahip bu ürünler, motorda eksik yanmaya, motor problemlerine ve çeşitli emisyonlara sebep olacaktır.
- TGA sonrası çıkan gazın içerisindeki fonksiyonel grupların belirlendiği FTIR analizlerinde analizde ise C-H, C-C, O-H gerilmelerine, su buharı ve karbondioksit rastlanılmıştır. Bu grupların gözlenildiği süre ve sıcaklıkların dizel, bitkisel atık yağ, madeni yağ, atık motor yağı ve baz yağ elde edilen veriler ile benzerlik göstermiştir. Bu da diğer analizler gibi numunelerin belirli bir standarda uyulmadan, farklı oranlardaki dizel, bitkisel atık yağ, madeni yağ, atık motor yağı ve baz yağ karışımıyla üretildiği fikrini güçlendirmektedir.

Sonuçlar, gün geçtikçe büyüdüğü gözlenen “10 Numara Yağ” sektörünün çevre ve halk sağlığı üzerine etkisine dikkat çekmektedir. 10NY kullanımını engellemek amacıyla çeşitli yasal düzenlemeler ve önlemler alınmış olsa da, alternatif bir yakıt olarak görülen bu ürünün kullanımı yaygınlaşmaya devam etmektedir. Bu sebeple, kullanımının ülke ekonomisine de büyük zarar verdiği açık olan 10NY'lara dair, daha sıkı yasal düzenlemelerin ve önlemlerin alınması gerekliliğinin yanı sıra, çevre ve halk sağlığı açısından daha detaylı ve kapsamlı çalışmaların yapılmasının gerekliliği ortadadır. Yapılan çalışmalara ek olarak 10NY'lerin dizel motorlarda kullanımlarını baz



olarak, bir dizel motorda yakılması ve eş zamanlı olarak emisyon ölçümlerinin yapılması gerekmektedir. Bu sayede bu ürünlerin kullanımlarıyla oluşan emisyon kaynakları hakkında daha net bilgilere sahip olabilmemiz mümkün olacaktır.

## 6. KAYNAKLAR

- AHLBRANDT, T.S. 2002. Future Petroleum Energy Resources of the World. *International Geology Review*, 44 (12), 1092-1104.
- AKK. 2013. 2013 Yılı Çalışma Raporu. Antalya Kent Konseyi.
- AKKAPILI, Y. 2012. *The Encyclopedia of Mineral Oils*. Solvay Chemistry Publications.
- ALTIN, R., ÇETINKAYA, S. and YÜCESU, H.S. 2001. The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines. *Energy Conversion and Management*, 42 (5), 529-538.
- AUDIBERT, F. 2006a. Chapter 5 - Combustion of waste engine oil with or without other fuels. Elsevier, 199-245, Amsterdam.
- AUDIBERT, F. 2006b. Waste Engine Oils Chapter 1 - The manufacture of finished lubricant oil. Elsevier, Amsterdam.
- AUDIBERT, F. 2006c. Waste Engine Oils Chapter 3 - Oil composition and the required treatment steps. Elsevier, Amsterdam.
- AUDIBERT, F. 2006d. Waste Engine Oils Introduction. Elsevier, Amsterdam.
- AUGUSTUS, G.D.P.S., JAYABALAN, M. and SEILER, G.J. 2002. Evaluation and bioinduction of energy components of *Jatropha curcas*. *Biomass and Bioenergy*, 23 (3), 161-164.
- CARANGELO, R.M., SOLOMON, P.R. and GERSON, D.J. 1987. Application of TG FT-IR to Study Hydrocarbon Structure and Kinetics. *Fuel*, 66 (7), 960-967.
- CERİT, Ç. 2012. 10 Numara Problem ve Çözüm Önerileri. *Vergi Sorunları Dergisi*, sayı: 289, s.16.
- ERYILMAZ, T., ÖĞÜT, H., OĞUZ, H. and BACAĞ, S. 2010. Investigation of the performance and emission values of non-standards fuel at diesel engine. *Tarım Makinaları Bilim Dergisi*, 45-53.
- FEUGIER, A. 2006. Waste Engine Oils Preface. Published. Elsevier, Amsterdam.
- FREEMAN, E.S. and CARROLL, B. 1958. The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics. *Journal of Physical Chemistry*, 62 (4), 394-397.
- GAMLIN, C.D., DUTTA, N.K., CHOUDHURY, N.R., KEHOE, D. and MATISONS, J. 2002. Evaluation of kinetic parameters of thermal and oxidative decomposition of base oils by conventional, isothermal and modulated TGA, and pressure DSC. *Thermochimica Acta*, 392 357-369.

- GEDIK, K. and YURDAKUL, M. 2014. Assessment of chemical content of base oil blends used as alternative diesel fuel for environmental safety. *Transportation Research Part D: Transport and Environment*, 30 (0), 86-94.
- GIUNTOLI, J., ARVELAKIS, S., SPLIETHOFF, H., DE JONG, W. and VERKOOIJEN, A.H.M. 2009. Quantitative and kinetic thermogravimetric fourier transform infrared (TG-FTIR) study of pyrolysis of agricultural residues: Influence of different pretreatments. *Energy and Fuels*, 23 (11), 5695-5706.
- GOMEZ-RICO, M.F., MARTIN-GULLON, I., FULLANA, A., CONESA, J.A. and FONT, R. 2003. Pyrolysis and combustion kinetics and emissions of waste lube oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 68-9 527-546.
- GREMLICH, H.U. and YAN, B. 2001. *Infrared and Raman Spectroscopy of Biological Materials*. Marcel Dekker, New York.
- HAUS, F., GERMAN, J. and JUNTER, G.A. 2001. Primary biodegradability of mineral base oils in relation to their chemical and physical characteristics. *Chemosphere*, 45 (6-7), 983-990.
- HEINZ, G. 1999. Oto ve dizel motorları: iki ve dört zamanlı termik motorların çalışma prensipleri, konstrüksiyon ve hesaplamaları. *Bilgi Teknik Yayınevi*, IX 273s, İstanbul.
- ISCHIA, M., PERAZZOLLI, C., DAL MASCHIO, R. and CAMPOSTRINI, R. 2007. Pyrolysis study of sewage sludge by TG-MS and TG-GC-MS coupled analyses. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87 (2), 567-574.
- JUKIC, A. 2013. *Petroleum Refining: Introduction, Products, Refinery's Configurations, Hydrogen Technologies*. Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb, s18.
- KEMON, S., YAN, Z. and ZHU, Z. 1993. Analysis of Calcium Petroleum Sulphanates Used as Detergant – Dispersant Additive for Lubrcating Oil. *Journal of East China University of Science and Technology*, Vol: 19 (6), pp:753-759.
- KOK, M. V., POKOL, G., KESKIN, C., MADARASZ, J. and BAGCI, S. 2004. Light crude oil combustion in the presence of limestone matrix. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 75 (3), 781-786.
- KURAM, E. 2009. Bitkisel Esaslı Kesme Sıvılarının Delmedeki Performanslarının Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü.

- LI, Y.B., PU, W.F., SUN, L., JIN, F.Y., ZHAO, J.Y., ZHAO, J.Z. and HUANG, T. 2014. Effect of formation factors on light crude oil oxidation via TG-FTIR. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 118 (3), 1685-1695.
- LICHTY, L.C. 1967. *Combustion Engine Process*. Yale University, 220-237.
- MACIAN, V., TORMOS, B., GOMEZ, Y.A. and SALAVERT, J.M. 2012. Proposal of an FTIR methodology to monitor oxidation level in used engine oils: effects of thermal degradation and fuel dilution. *Tribology Transactions*, 55 (6), 872-882.
- MAPESAD. 2008. Madeni Yağ ve Petrol Ürünleri Sanayicileri Derneği. Türkiye'de madeni yağ sektöründe 10 numara yağ sorunu ile ilgili rapor.
- MATERAZZI, S. 1997. Thermogravimetry infrared spectroscopy (TG-FTIR) coupled analysis. *Applied Spectroscopy Reviews*, 32 (4), 385-404.
- MEB. 2011. Raylı Sistem Teknolojisi Dizel motorları. T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, s.7.
- MEB. 2012. Ham Petrolün Destilasyonu. T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, Kimya Teknolojisi, Ankara
- MEGEP. 2009. Kimya Teknolojisi/Kimyasal Maddeleri Depolama. Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi, ANKARA.
- MUSİAD. 2006. Türkiye'nin Enerji Ekonomisi ve Petrolün Geleceği. Araştırma Raporları: 49, Tavashlı Matbaacılık, İstanbul.
- NAKAMOTO, K. 1997. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Fifth Edition*. A Wiley-Interscience Publication, New York.
- NYNAS. 2004. *Base Oil Handbook*. NYNAS, 42.
- PETDER. 2008A. 10 Numara Yağ Sorunu ve Petrol Piyasasına Etkileri - Haksız rekabet ve vergi kaybı sonucu doğuran faaliyetler. Petrol Sanayi Derneği.
- PETDER. 2008B. Akaryakıt piyasasında 10 numara yağ sorunu ve çözüm önerileri. Petrol Sanayi Derneği.
- PETDER. 2012A. Sektör Raporu 2012. Petrol Sanayi Derneği.
- PETDER. 2013. Sektör Raporu 2013. Petrol Sanayi Derneği.
- PETDER. 2013. 10 Numara Yağ Sorunu Ve Petrol Piyasasına Etkileri. Petrol Sanayi Derneği.
- RAJENDIRAN, A., KRISHNASAMY, K., KABILAN, S. and VASUDEV, G. 2014. Thermal, spectral, oxidation stability and antioxidant behavior on Group II base oils. *Fuel*, 137 (0), 122-134.

- SALES, W.F., DINIZ, A.E. and MACHADO, A.R. 2001. Application of cutting fluids in machining processes. *Journal of Brazilian Society of mechanical Sciences*, 23.
- SANTOS, J.C.O., OLIVEIRA, A.D., SILVA, C.C., SILVA, J.D.S., SOUZA, A.G. and LIMA, L. N. 2007. Kinetic and activation thermodynamic parameters on thermal decomposition of synthetic lubricant oils. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87 (3), 823-829.
- SANTOS, J.C.O., LIMA, L.N., SANTOS, I. M.G. and SOUZA, A.G. 2007B. Thermal, spectroscopic and rheological study of mineral base lubricating oils. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 87 (3), 639-643.
- SHISHKIN, Y.L. 2006. Scanning calorimetry and thermogravimetry in analysis of petroleum systems. Determination of the component composition. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 42 (4), 300-307.
- SKOOG, D.A., HOLLER, F.J. and CROUCH, S.R. 2006. *Principles of Instrumental Analysis*. Brooks/Cole Cengage Publication.
- TISSOT, B.P. and WELTE, D.H. 1984. Other Information: From review by Edward A. Beaumont, in *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin. Petroleum Formation and Occurrence*, Vol. 71.
- TOTTEN, G.E., WESTBROOK, S.R. and RAJESH, J. 2003. *Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance, and Testing*. ASTM International, U.S.A., 115-249.
- TOTTEN, G.E. 2006. Volume I Application and Maintenance. *Handbook of Lubrication and Tribology*, Taylor & Francis Group.
- UYAROĞLU, A., YÜCESU, H.S. ve ÇITAK, R. 2010. Piston arızalarının analizi. *Selçuk Teknik Online Dergisi*, 9 (2), 110-130.
- UZUN, Y. 2014. Çevresel etki potansiyeli açısından 10 Numara Yağların bazı fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Akdeniz Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya.
- VAROL, M., ATIMTAY, A.T., BAY, B. and OLGUN, H. 2010. Investigation of co-combustion characteristics of low quality lignite coals and biomass with thermogravimetric analysis. *Thermochimica Acta*, 510 (1-2), 195-201.
- WOO, 2014. 2014 World Oil Outlook. Organization of the Petroleum Exporting Countries.
- YAN, J.H., ZHU, H.M., JIANG, X.G., CHI, Y. and CEN, K.F. 2009. Analysis of volatile species kinetics during typical medical waste materials pyrolysis using a

distributed activation energy model. *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2–3), 646-651.

YORULMAZ, S.Y. and ATIMTAY, A.T. 2009. Investigation of combustion kinetics of treated and untreated waste wood samples with thermogravimetric analysis. *Fuel Processing Technology*, 90 (7–8), 939-946.

ZANIER, A. 1999. Thermogravimetric Fourier transform infrared spectroscopy of hydrocarbon fuel residues. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 56 (3), 1389-1396.

## 7. EKLER

### Ek-1: Elementel Analiz Cihazına Ait Kalibrasyon Verileri

Çizelge 7.1. Costech ECS 4010 marka elementel analiz cihazına ait kalibrasyon verileri

Element	R <sup>2</sup>	Denklem	Residuum
Azot	0,9999654	$Y = 2489,58598 * X + 27,31234$	14,34887 [mV.s]
Karbon	0,9999958	$Y = -778,07929 * X^2 + 6996,98644 * X - 5,70872$	6,04541 [mV.s]
Hidrojen	0,9996039	$Y = 23611,35508 * X + 49,61606$	28,12895 [mV.s]
Kükürt	0,9999853	$Y = 2852,8768 * X - 8,49469$	2,65358 [mV.s]

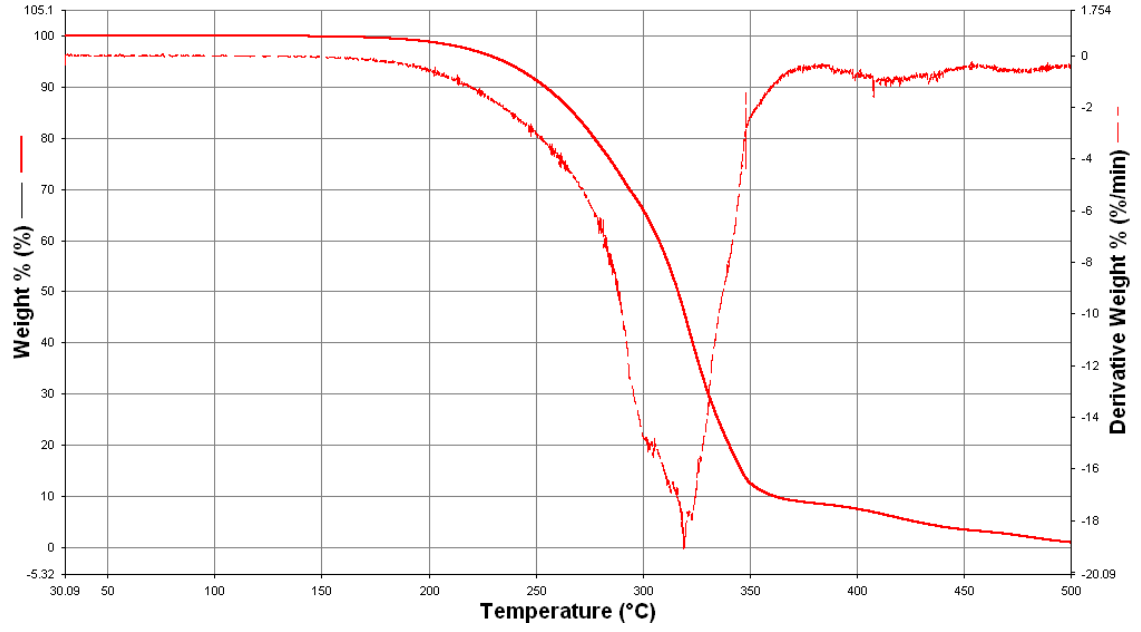
## Ek-2: ExEn Ecomono 10

Çizelge 7.2. ExEn Ecomono 10 markalı madeni yağın fiziksel ve kimyasal özellikleri

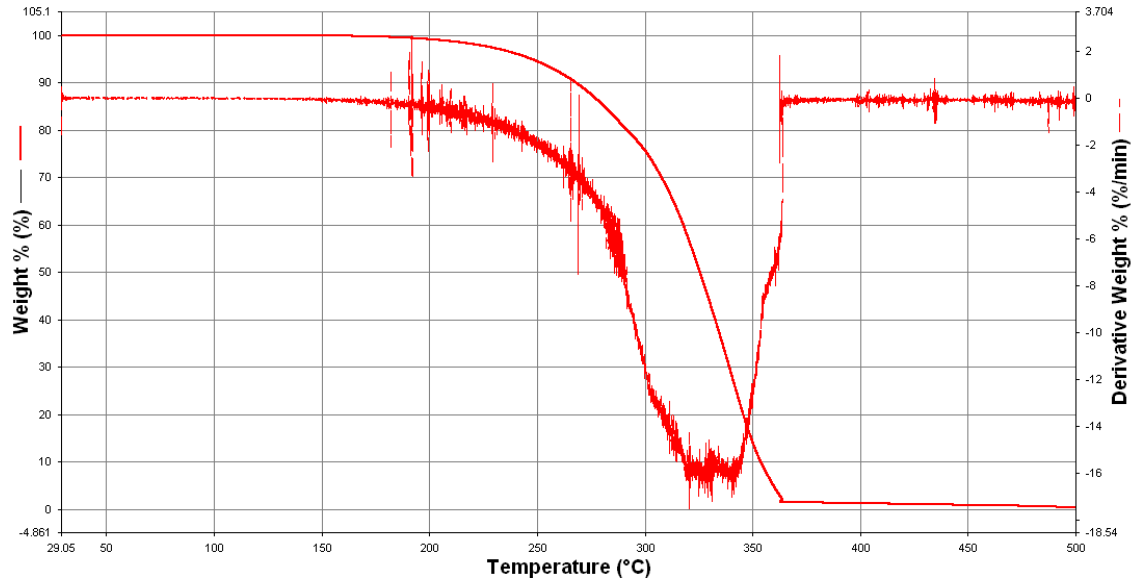
	Tipik Değer	Birim	Test Metodu
Yogunluk, 15°C	0,8728	g/cm <sup>3</sup>	ASTM D 4052
Viskozite, 40°C	32,14	cSt	ASTM D 445
Viskozite, 100°C	5,43	cSt	ASTM D 445
Viskozite İndeksi	103		ASTM D 2270
Akma Noktası	-12	°C	ASTM D 97
Parlama Noktası	220	°C	ASTM D 92



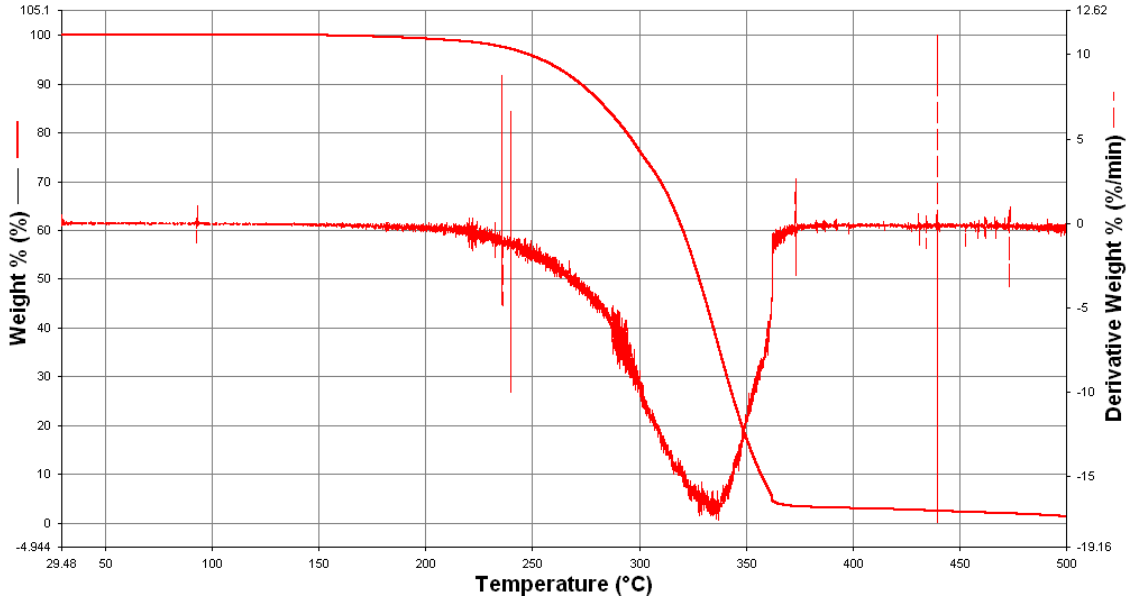
### Ek-3: Numunelere Ait TGA Eğrileri



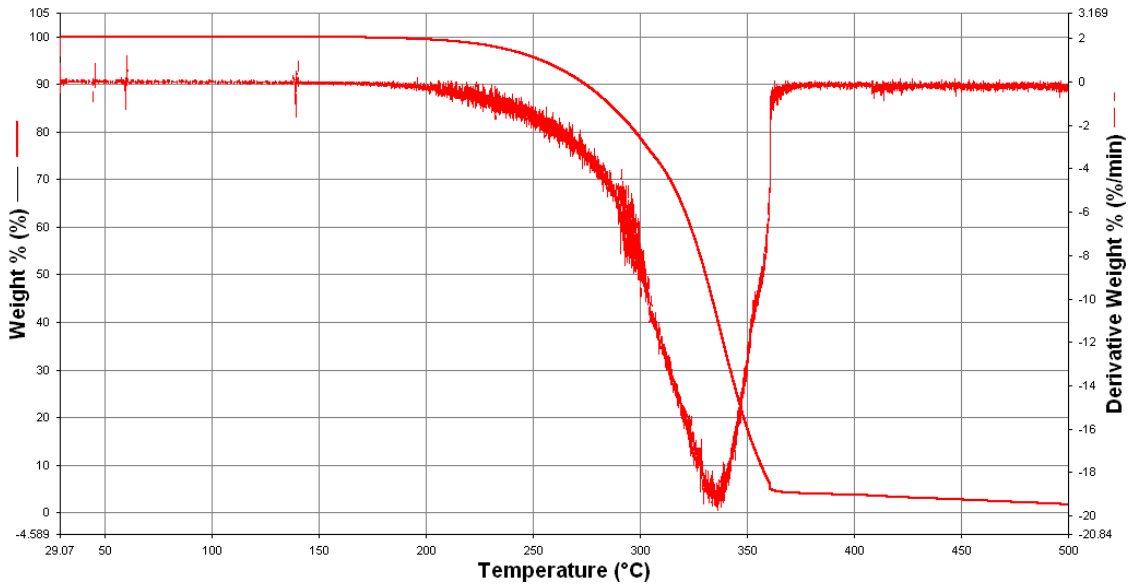
Şekil 7.1. Adana ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi



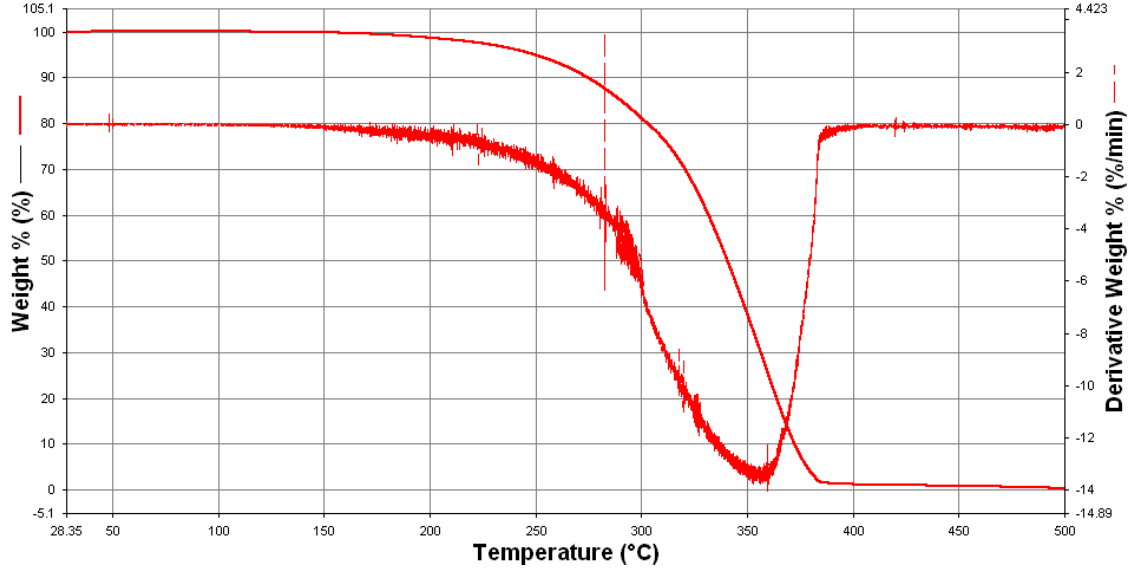
Şekil 7.2. Antalya ilinden temin edilen birinci 10NY numunesine ait TGA eğrisi



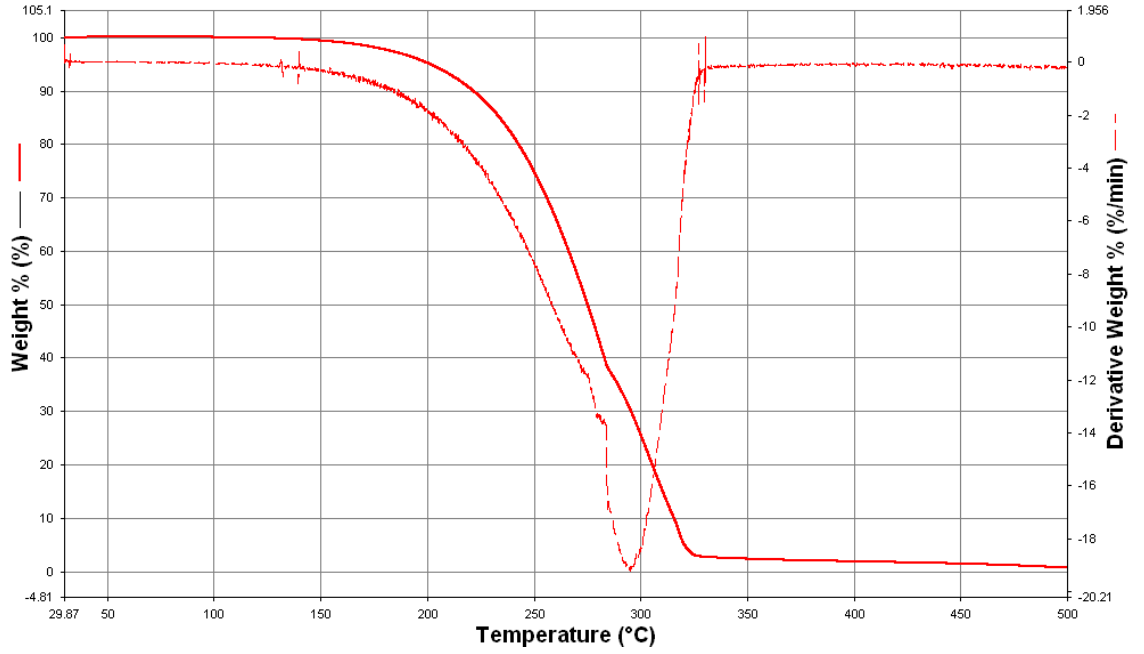
Şekil 7.3. Van ilinden temin edilen 10NY numunesine TGA eğrisi



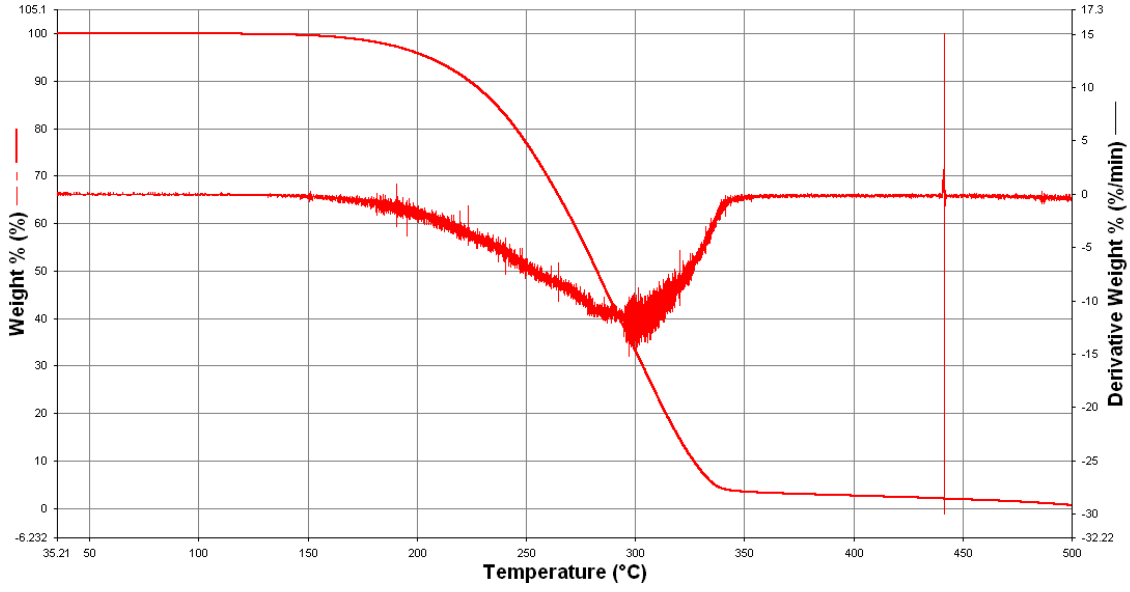
Şekil 7.4. Ağrı ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi



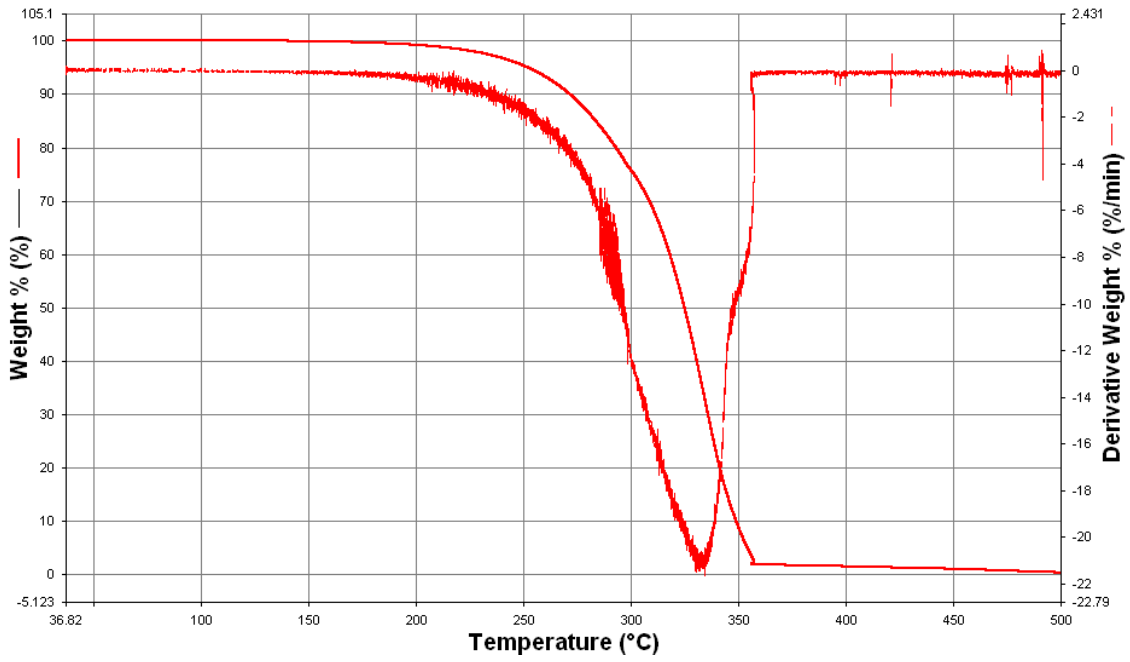
Şekil 7.5. Muş ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi



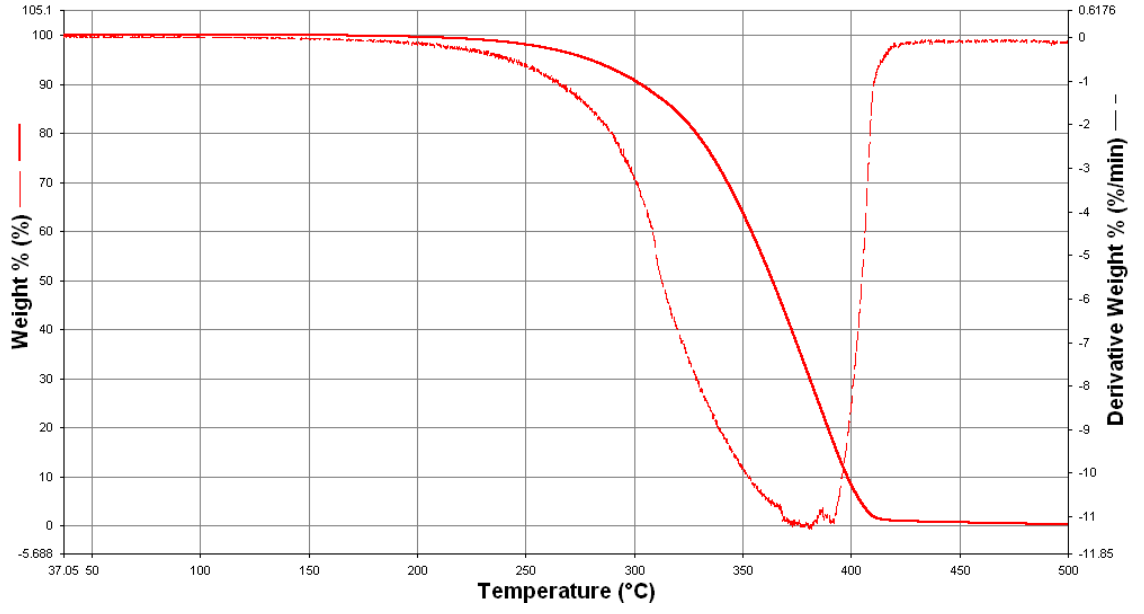
Şekil 7.6. Trabzon ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi



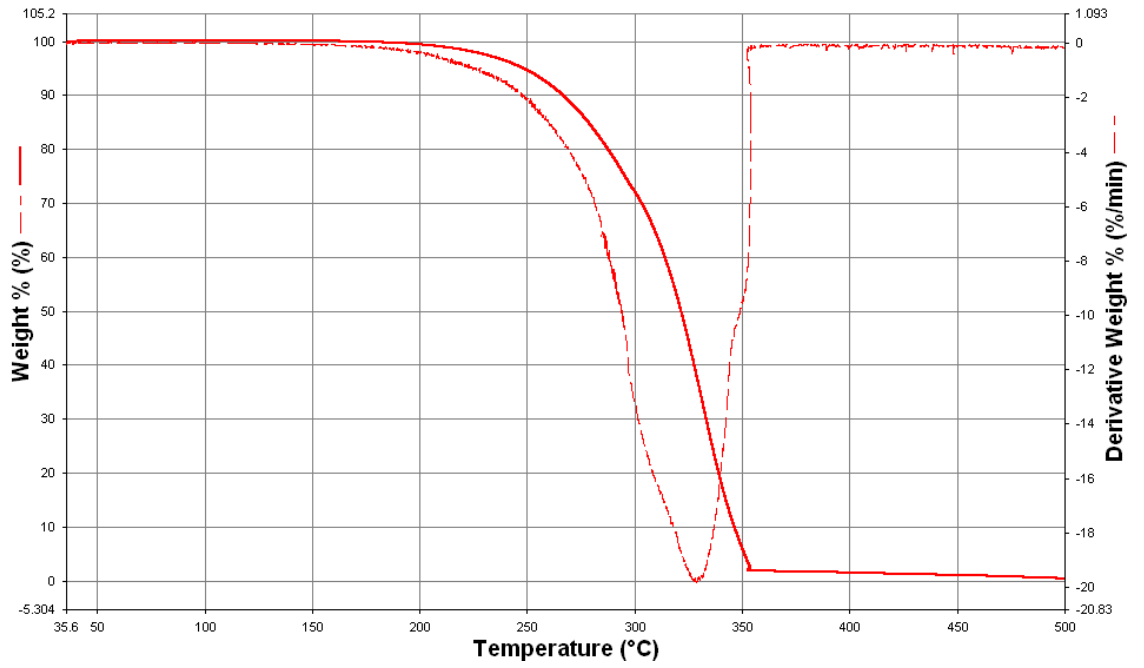
Şekil 7.7. Ankara ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi



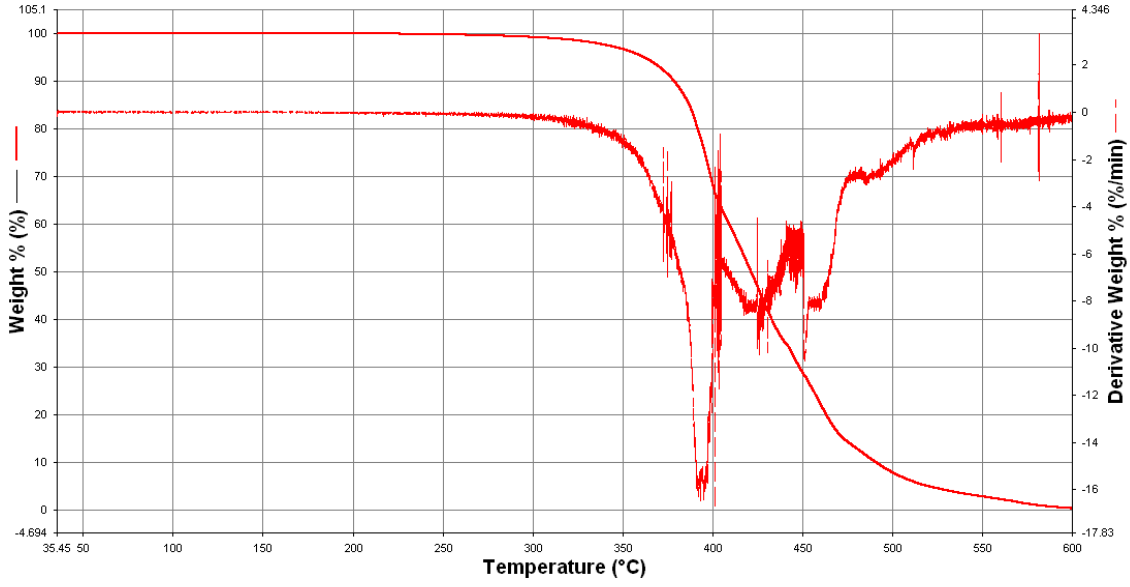
Şekil 7.8. Isparta ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi



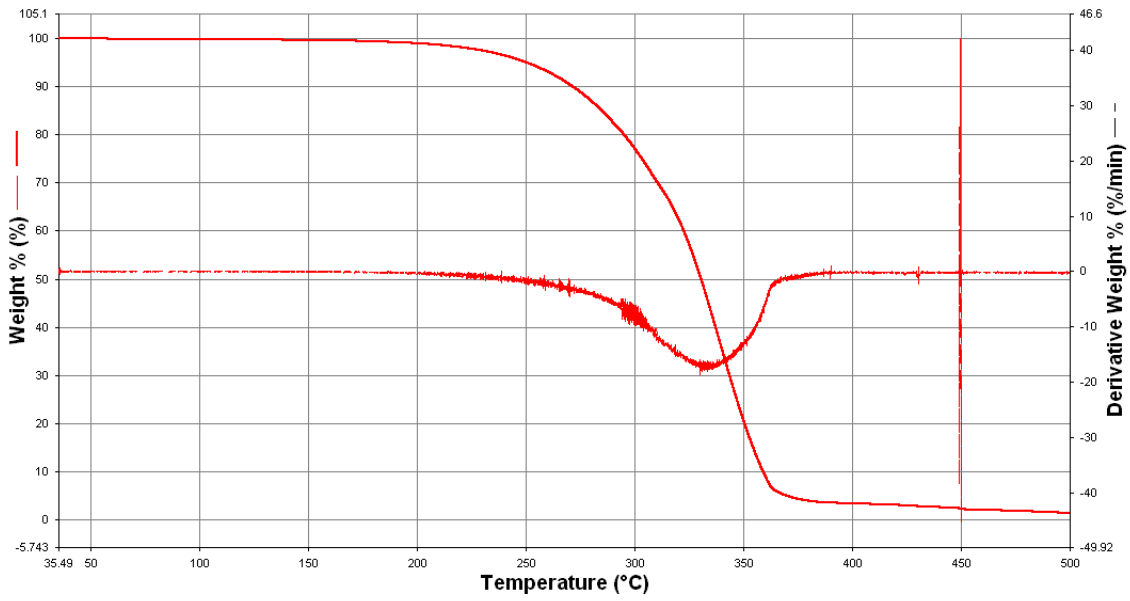
Şekil 7.9. Kocaeli ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi



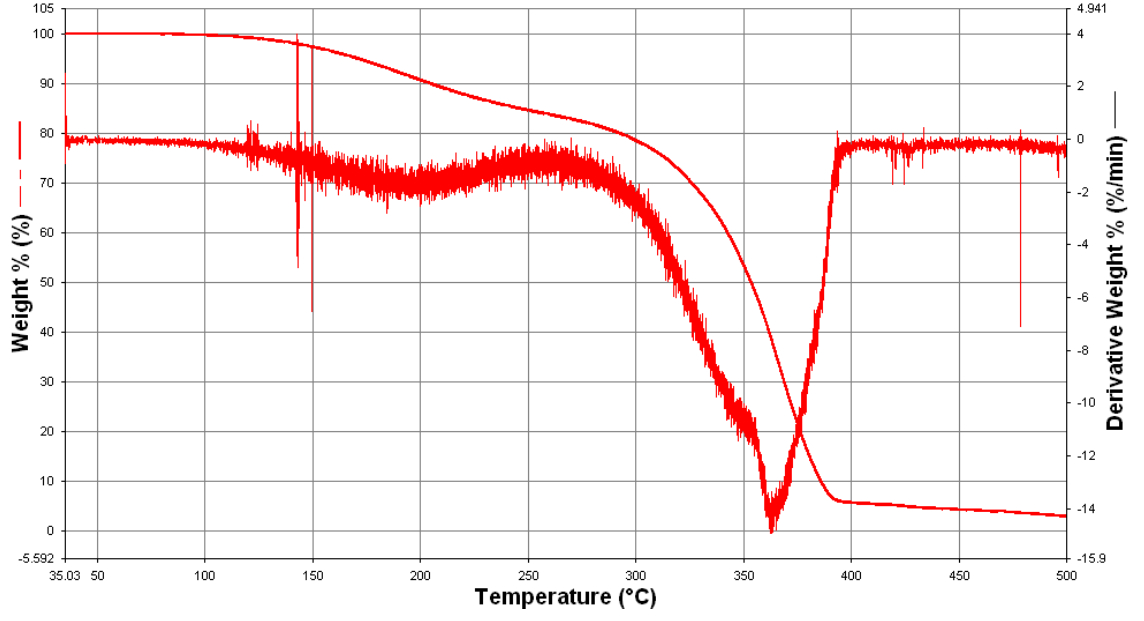
Şekil 7.10. Erzurum ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi



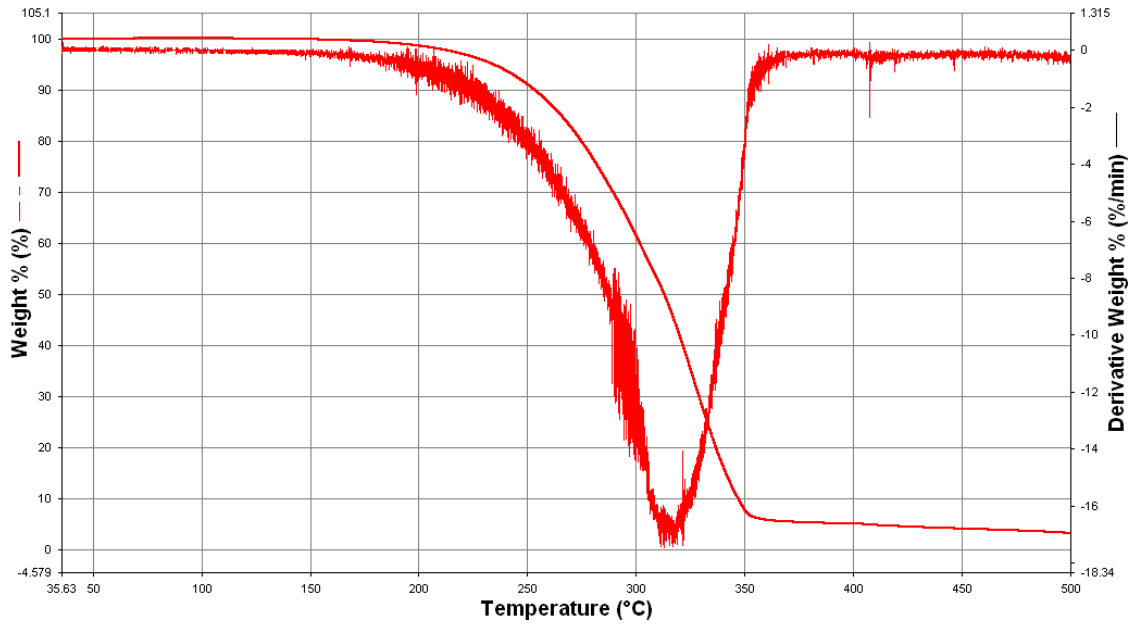
Şekil 7.11. Zonguldak ilinden temin edilen ilk 10NY numunesine ait TGA eğrisi



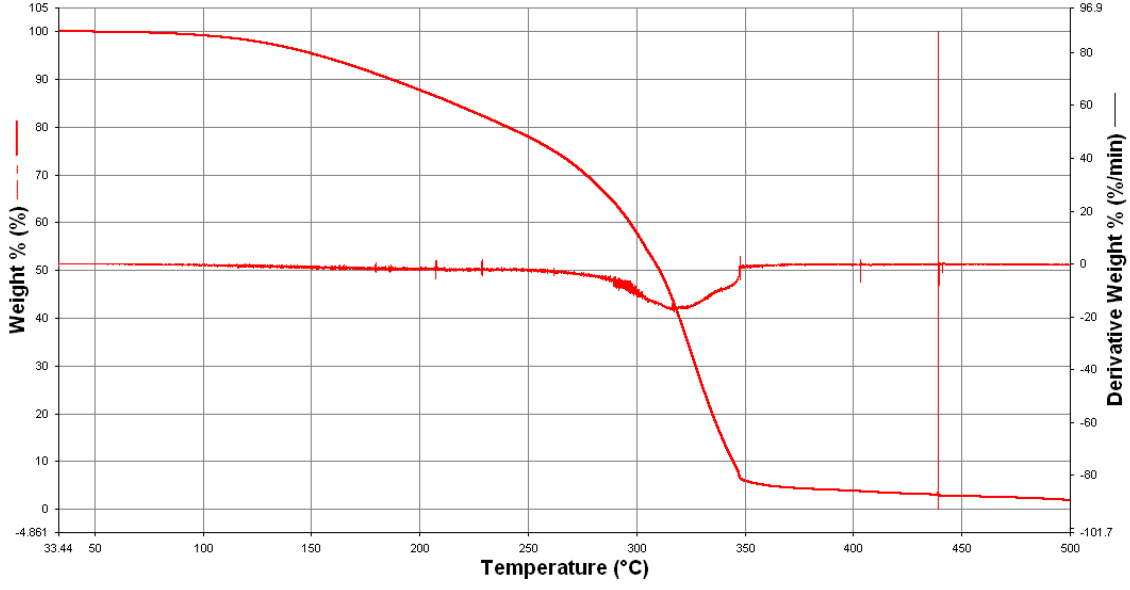
Şekil 7.12. Zonguldak ilinden temin edilen ikinci 10NY numunesine ait TGA eğrisi



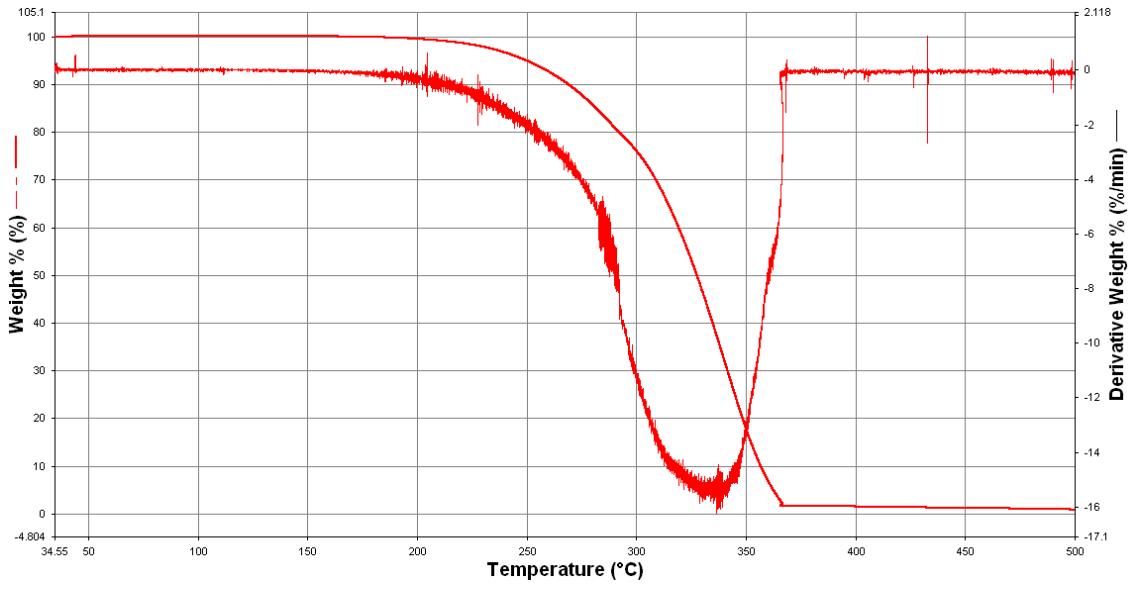
Şekil 7.13. İzmir ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi



Şekil 7.14. Hatay/İskenderun ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi

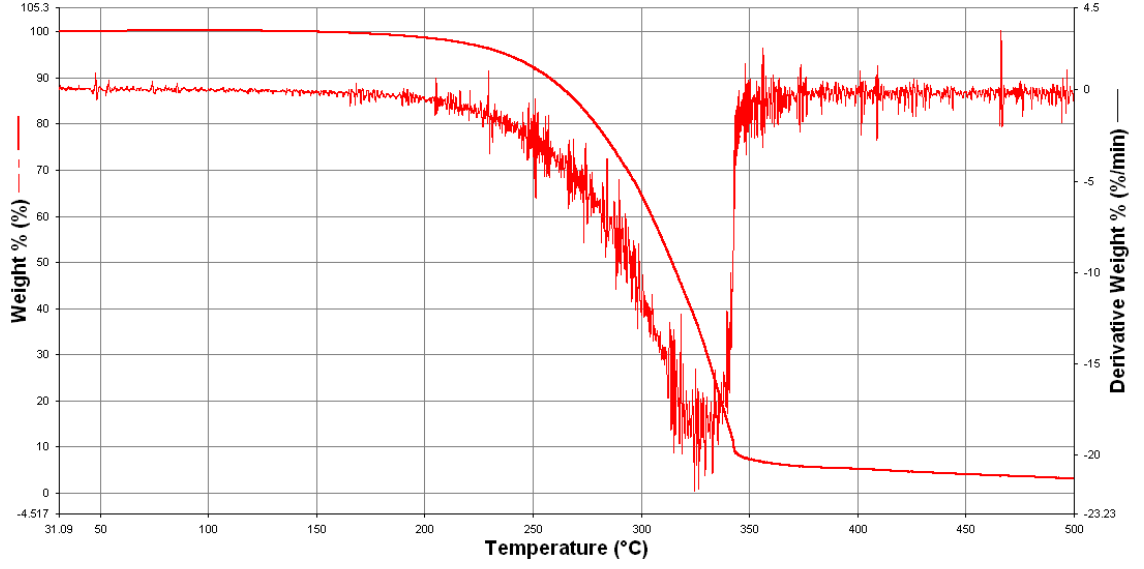


Şekil 7.15. Uşak ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi

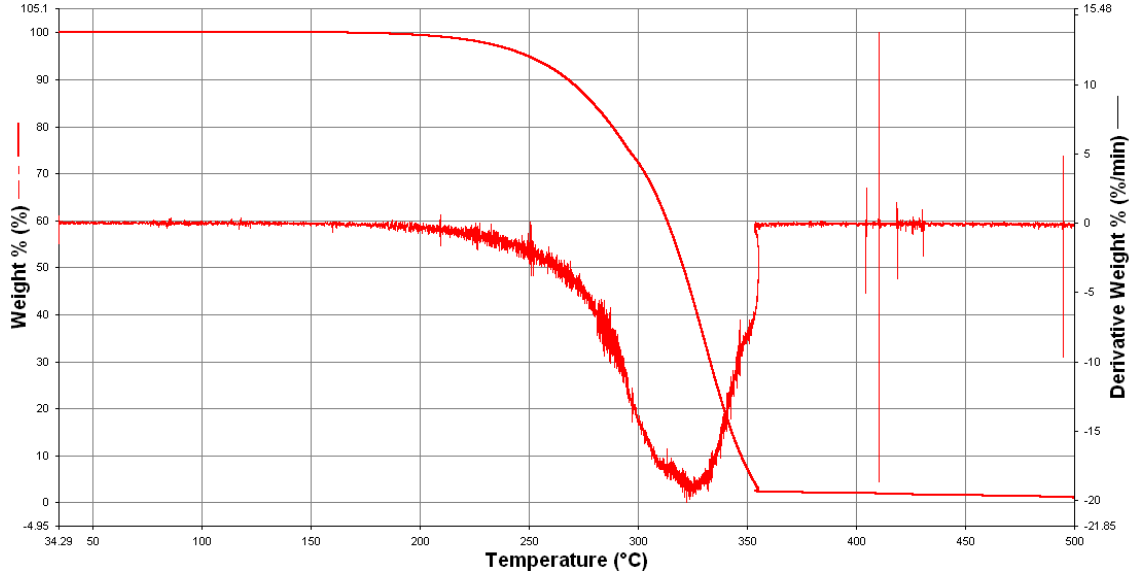


Şekil 7.16. Konya ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi

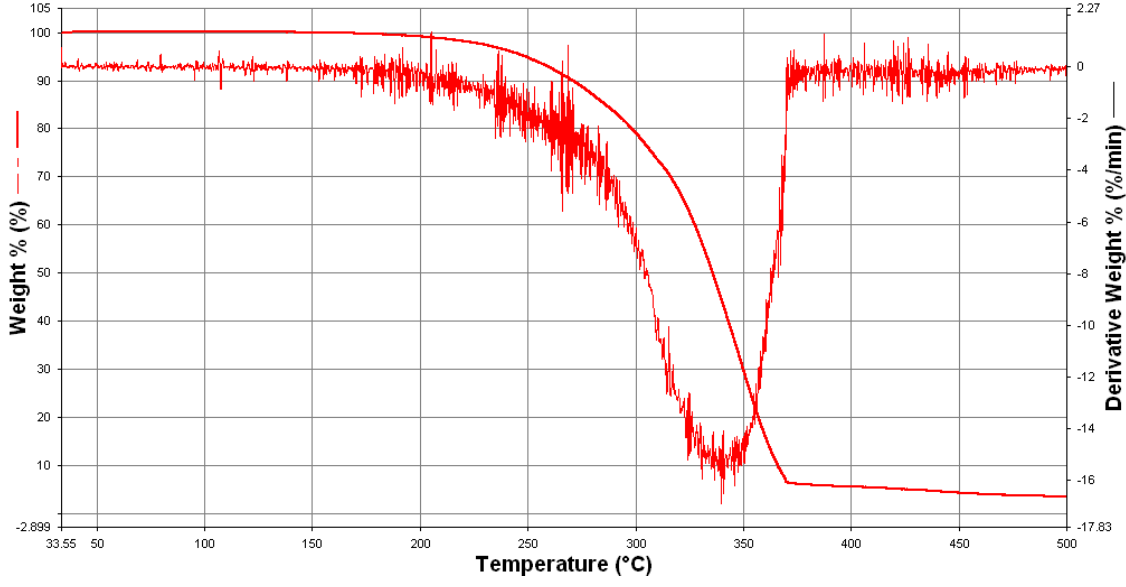




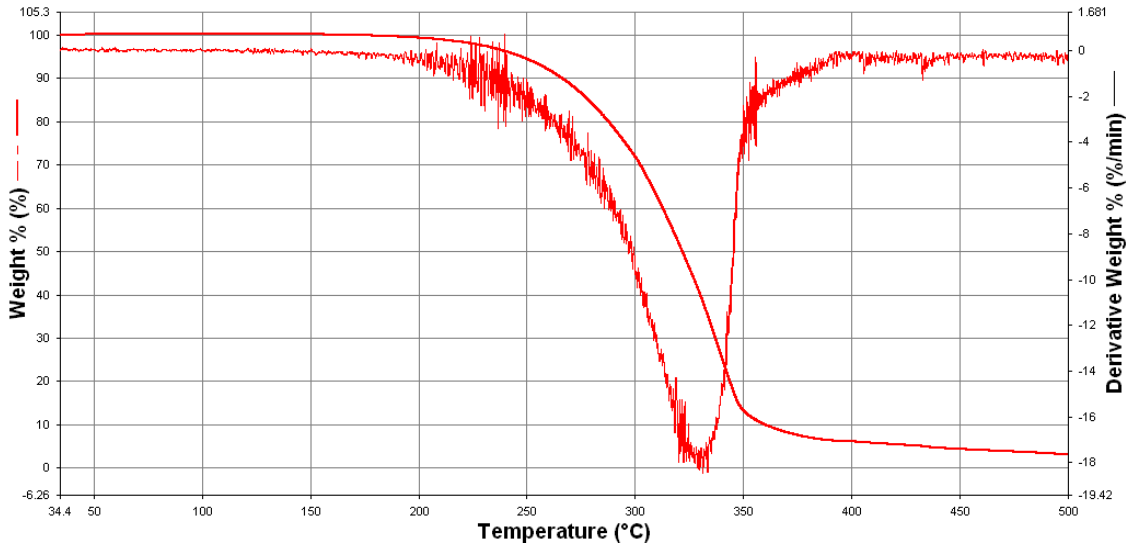
Şekil 7.17. Samsun ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi



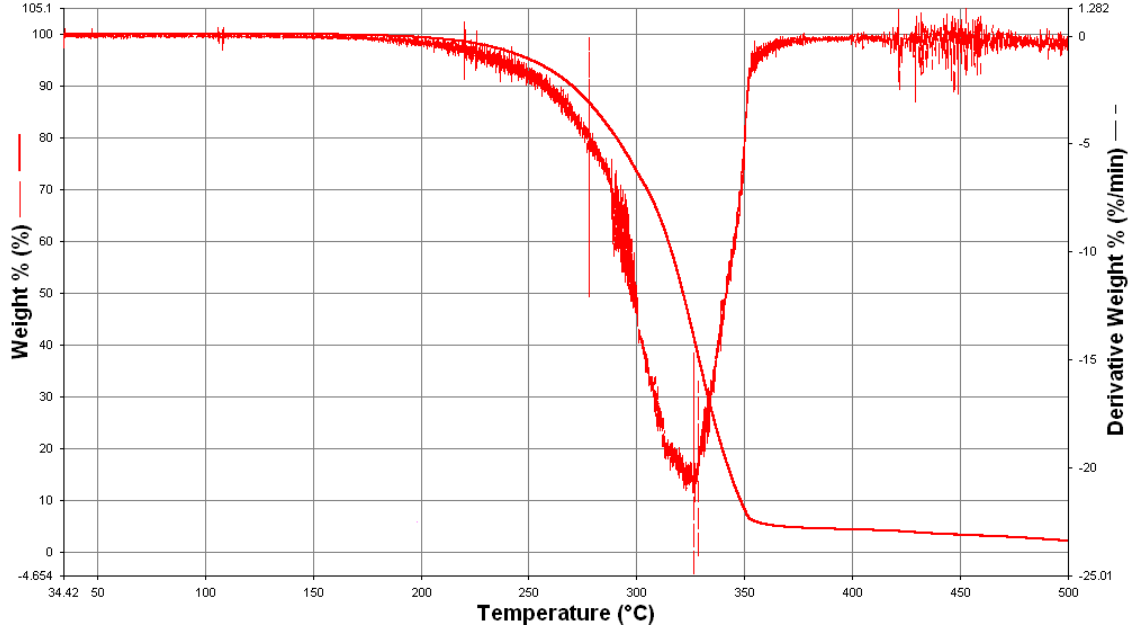
Şekil 7.18. Antalya ilinden temin edilen ikinci 10NY numunesine ait TGA eğrisi



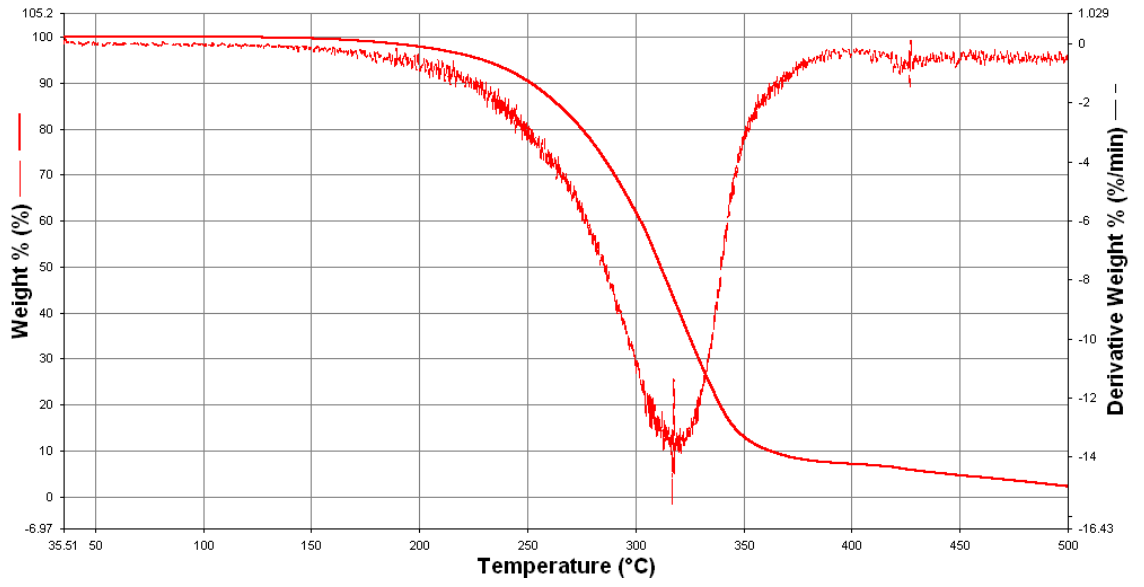
Şekil 7.19. Batman ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi



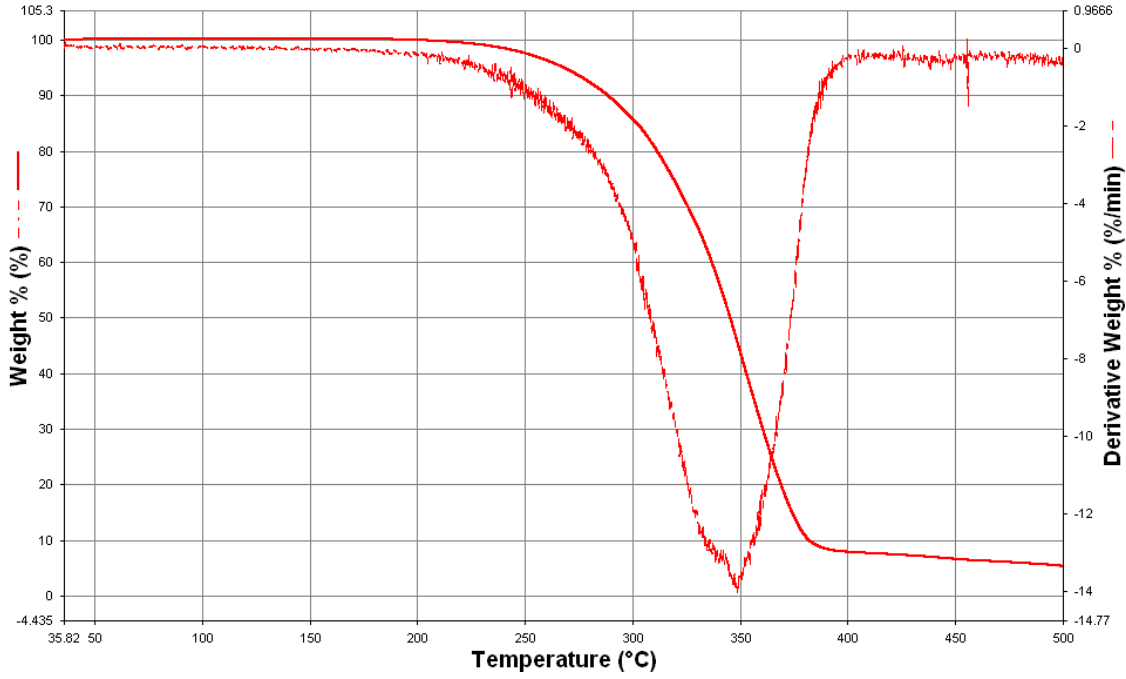
Şekil 7.20. İstanbul'un Anadolu Yakası'ndan temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi



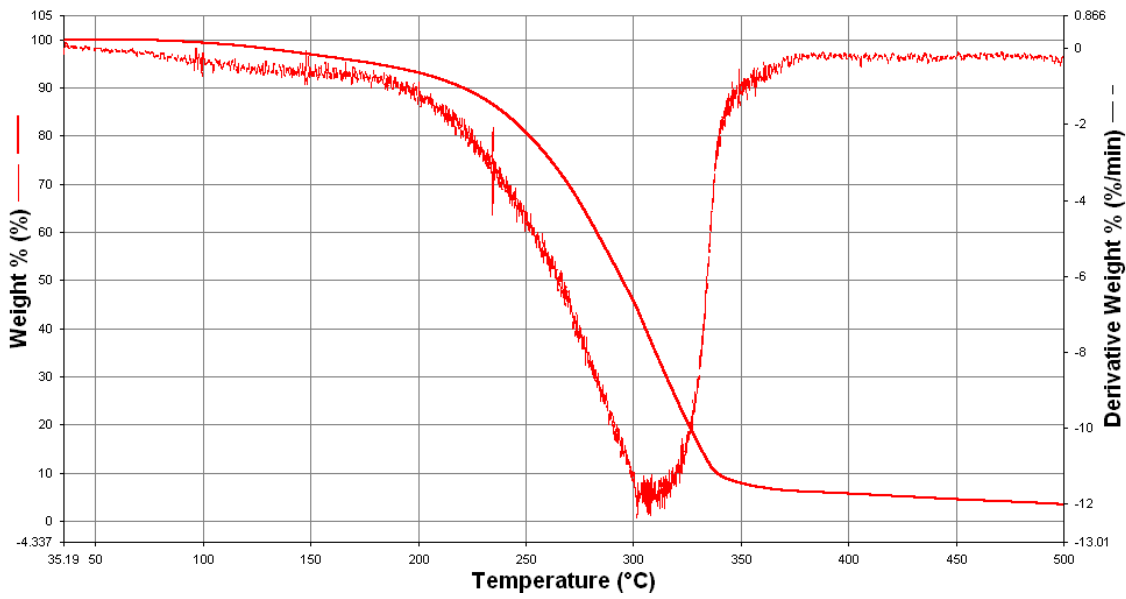
Şekil 7.21. Edirne ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi



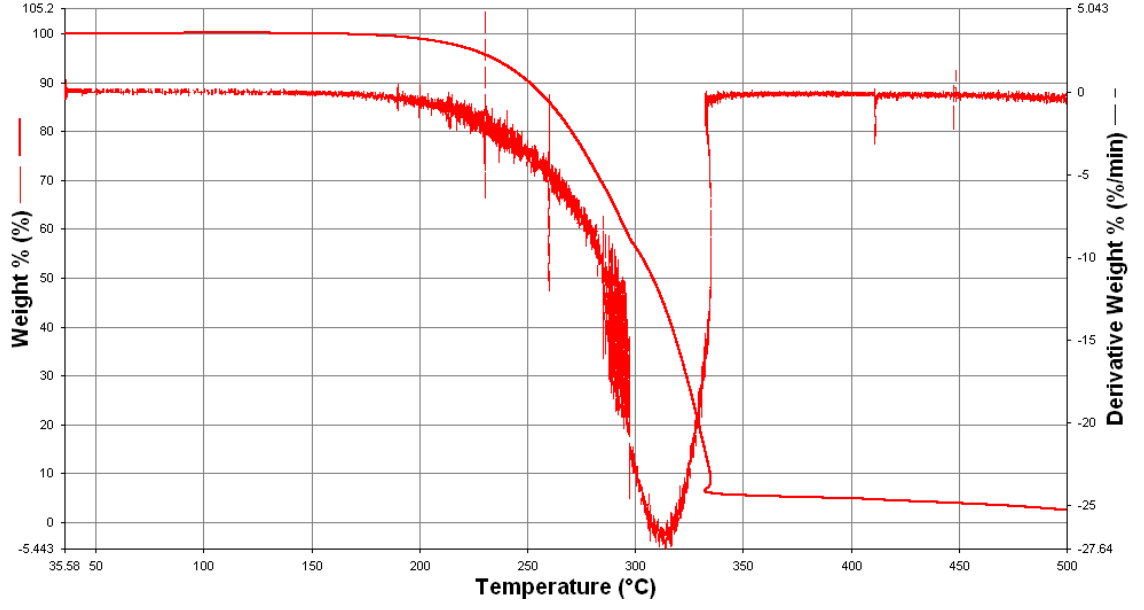
Şekil 7.22. Hakkari ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi



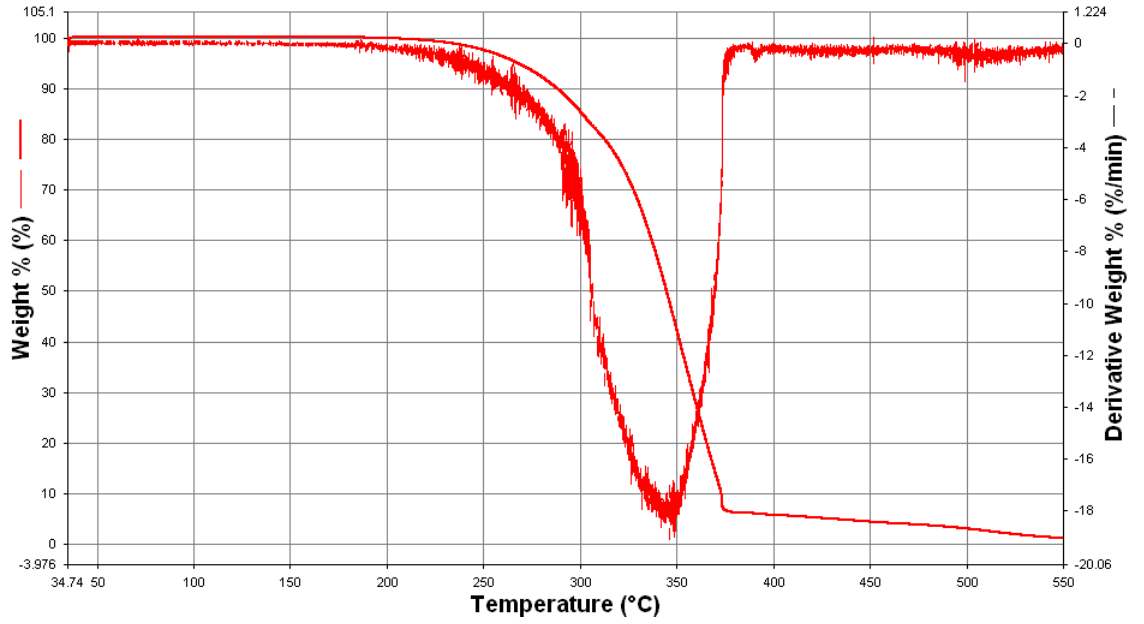
Şekil 7.23. Şanlıurfa (Birecik) ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi



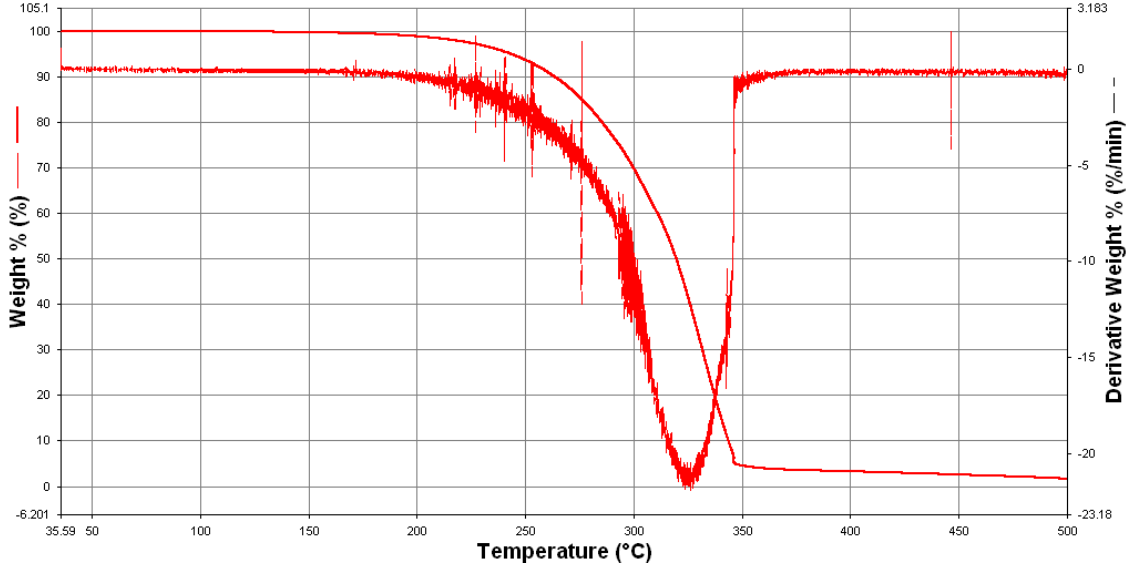
Şekil 7.24. Burdur (Bucak) ilinden temin edilen birinci 10NY numunesine ait TGA eğrisi



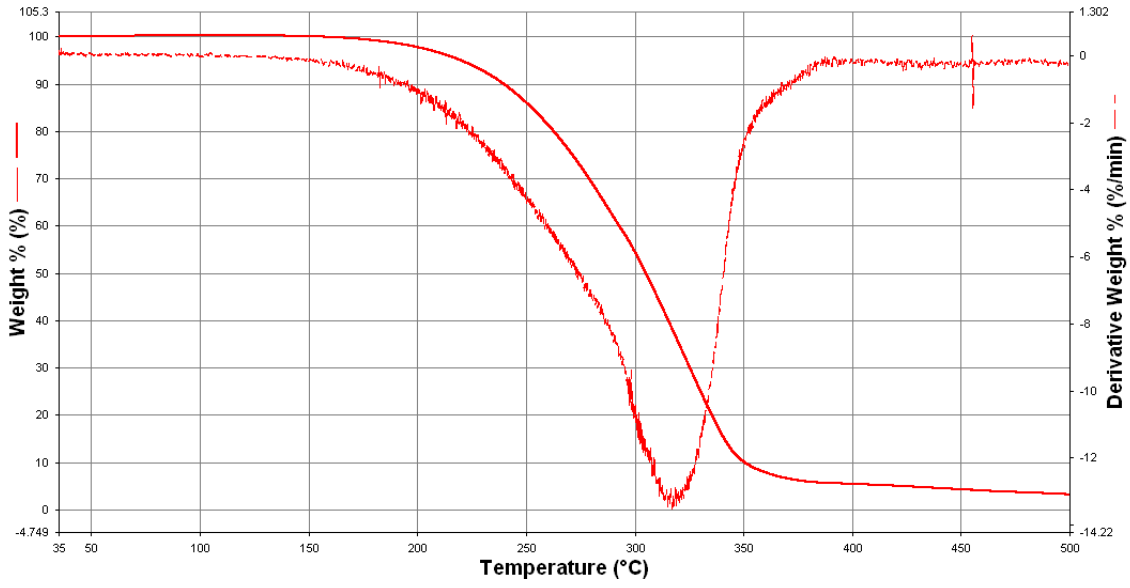
Şekil 7.25. Bursa ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi



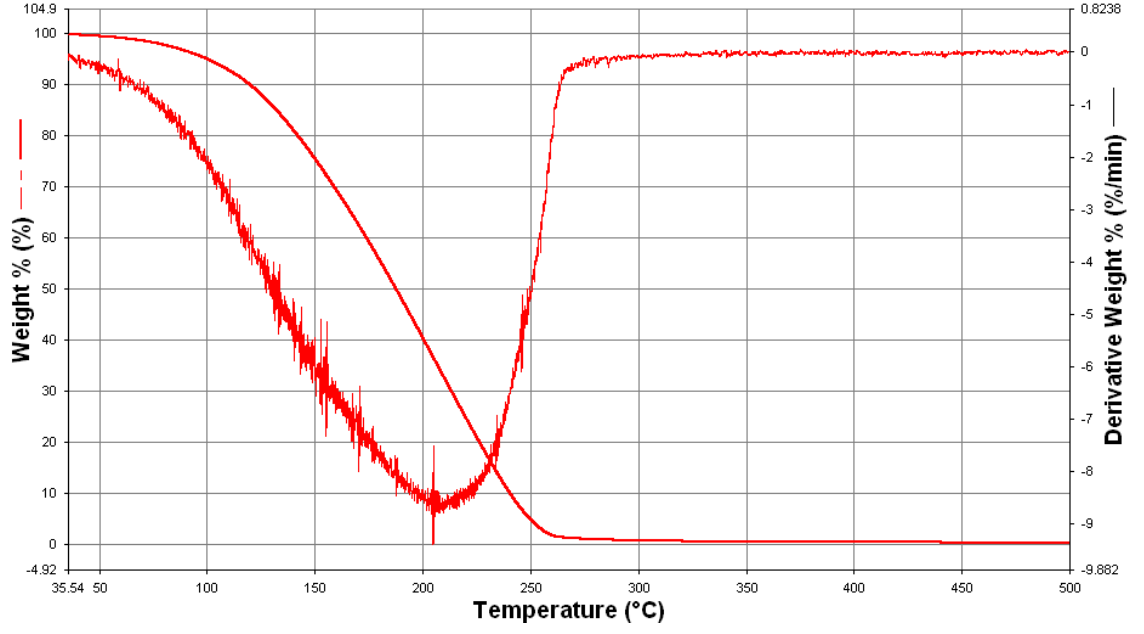
Şekil 7.26. Sivas ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi



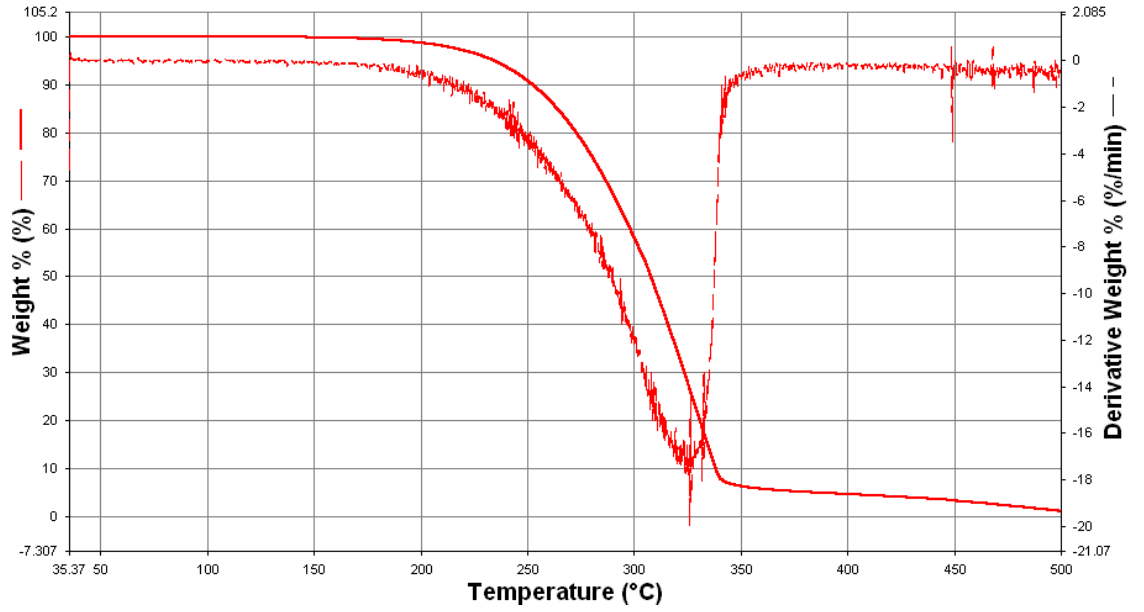
Şekil 7.27. Burdur (Bucak) ilinden temin edilen ikinci 10NY numunesine ait TGA eğrisi



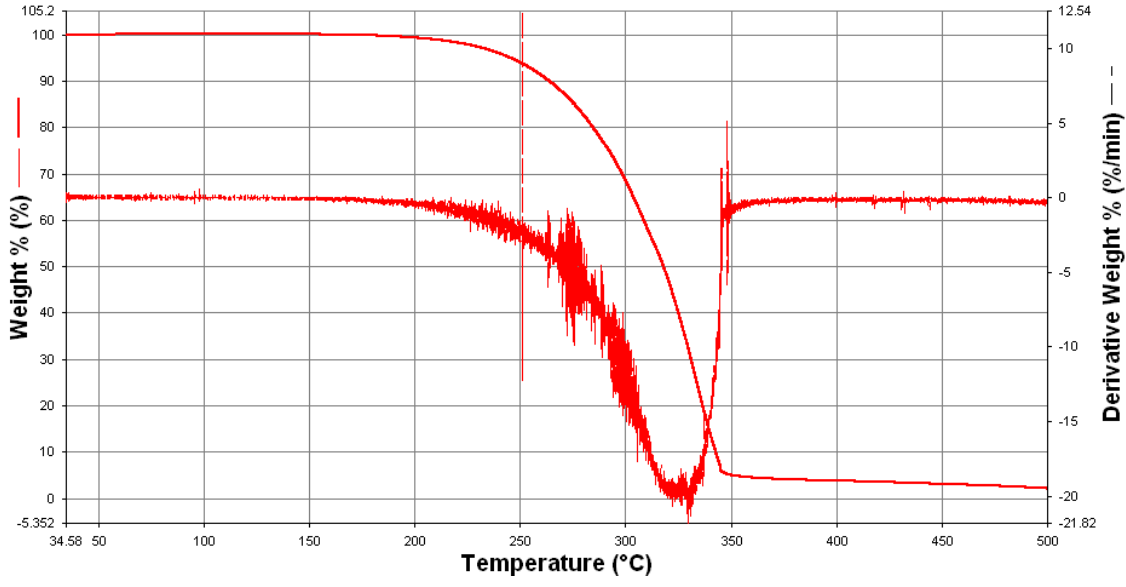
Şekil 7.28. İstanbul'un Avrupa Yakası'ndan temin edilen birinci 10NY numunesine ait TGA eğrisi



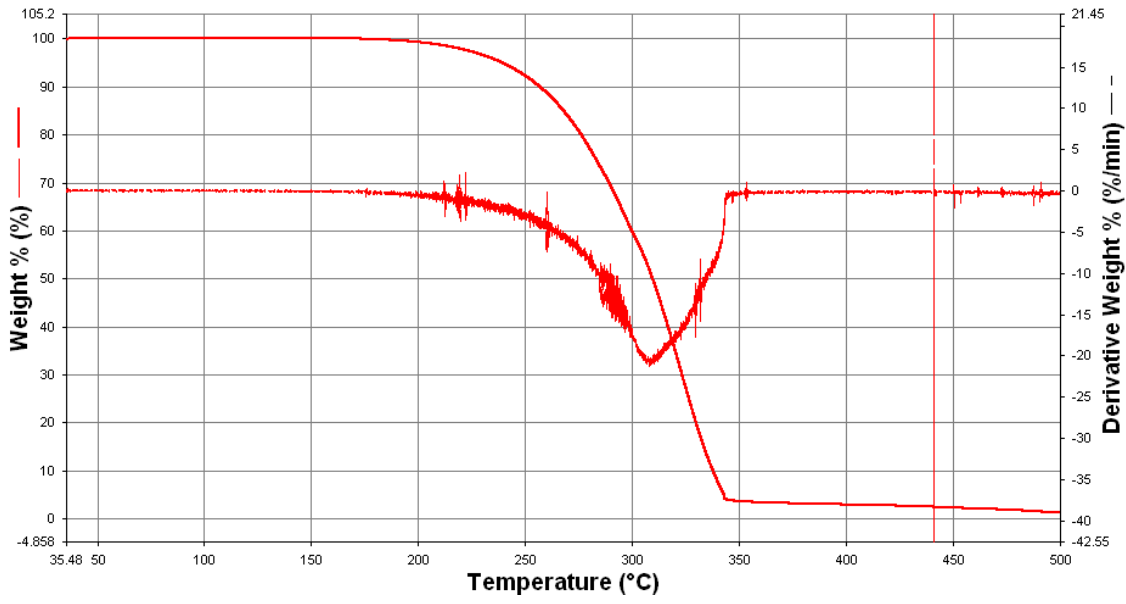
Şekil 7.29. İstanbul'un Avrupa Yakası'ndan temin edilen ikinci 10NY numunesine ait TGA eğrisi



Şekil 7.30. Elazığ ilinden temin edilen 10NY numunesine ait TGA eğrisi

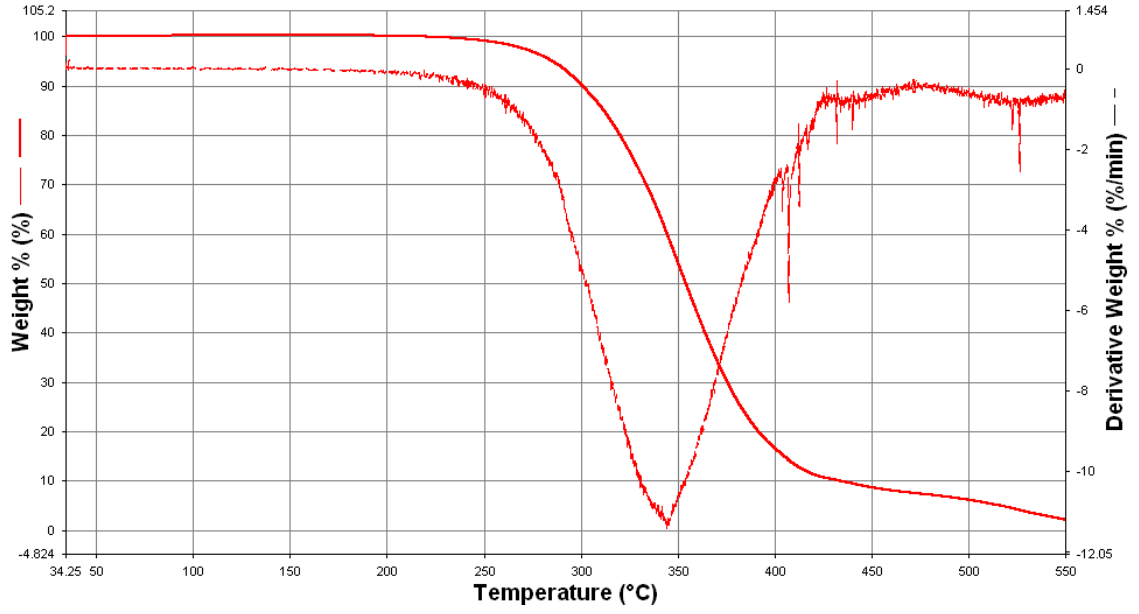


Şekil 7.31. Madeni yağa ait TGA eğrisi (1)

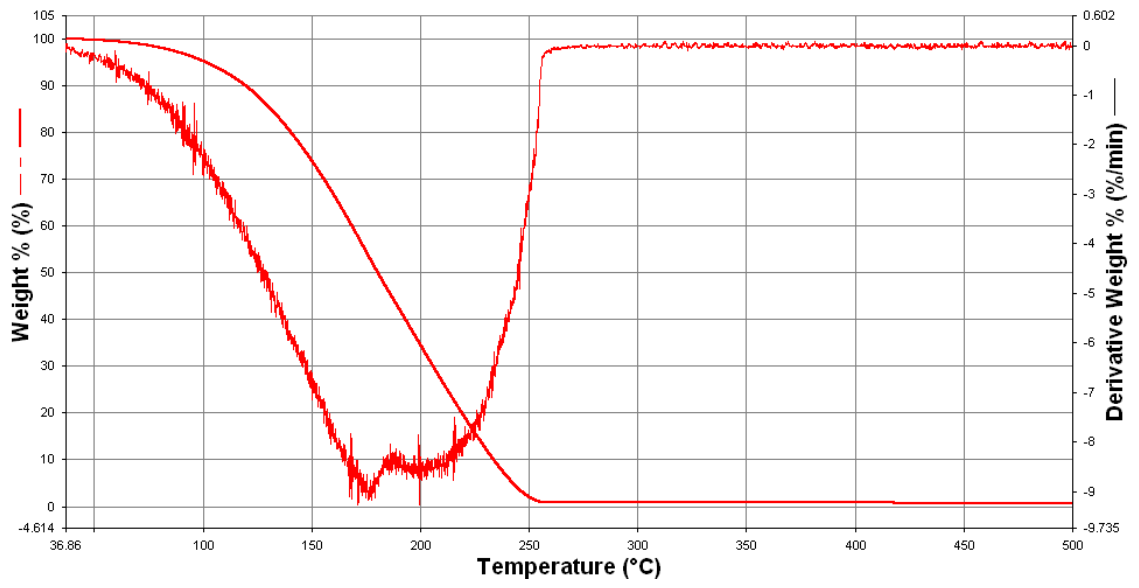


Şekil 7.32. Madeni yağa ait TGA eğrisi (2)

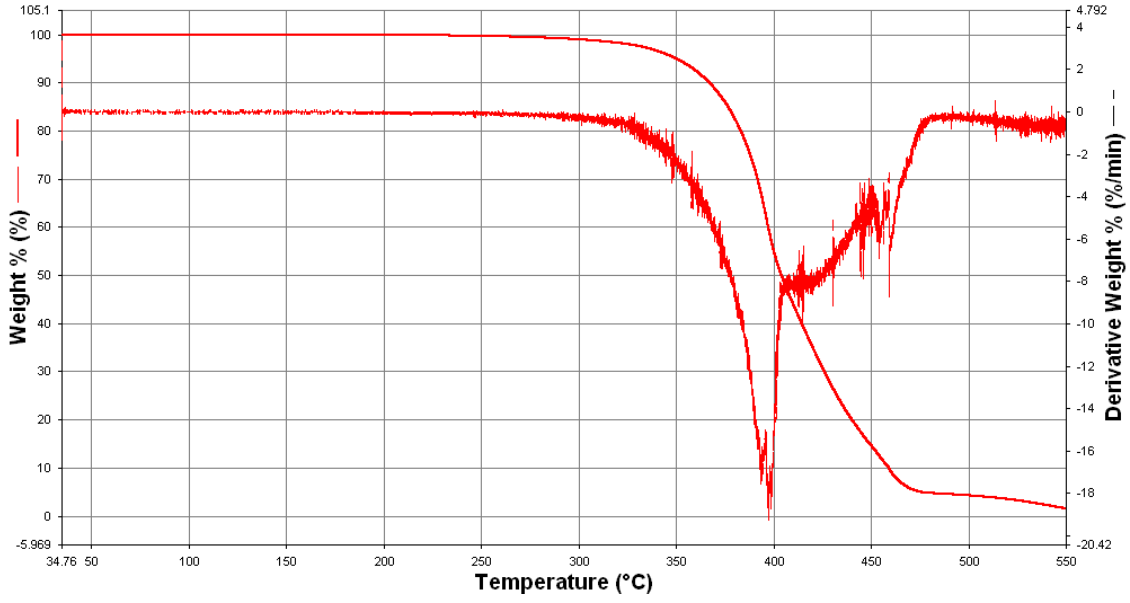




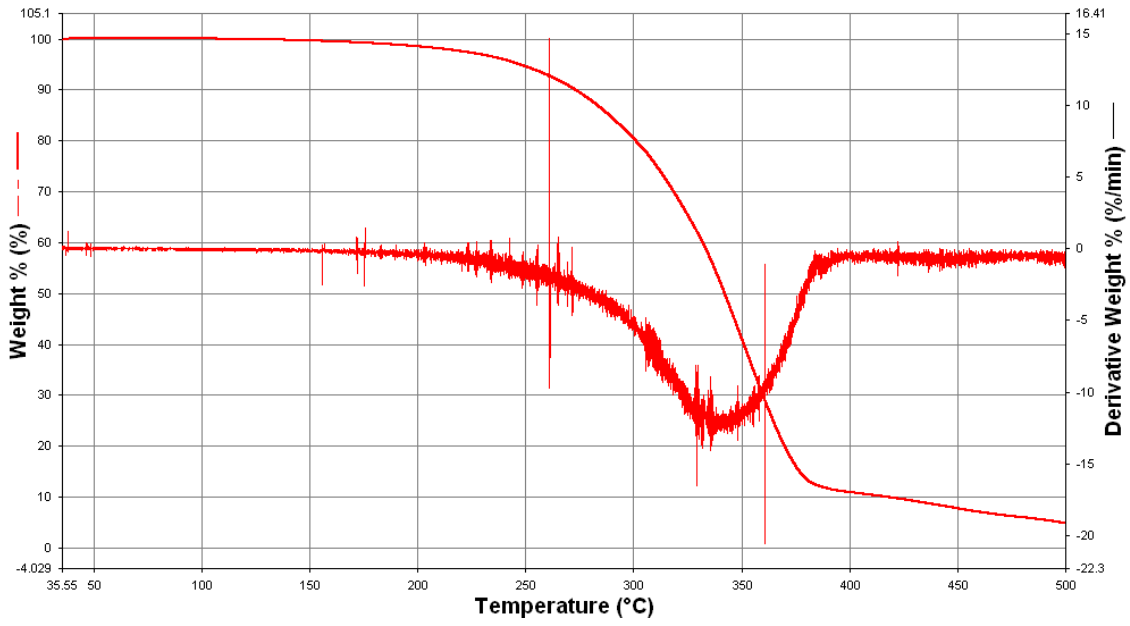
Şekil 7.33. Baz yağı ait TGA eğrisi



Şekil 7.34. Dizele ait TGA eğrisi

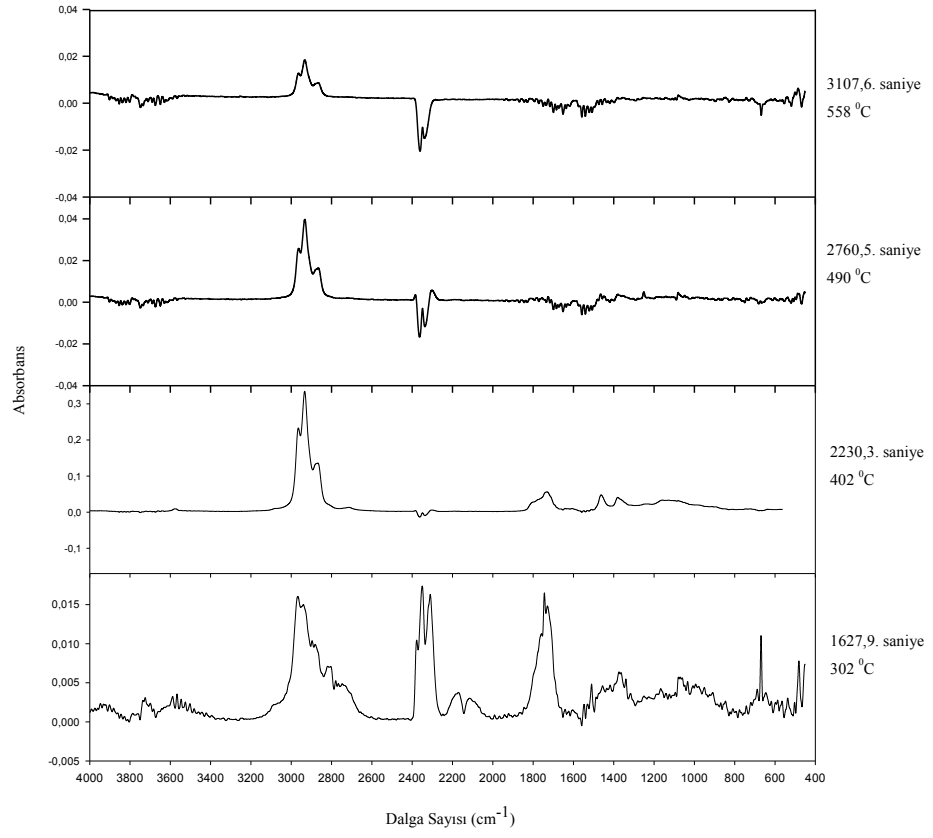


Şekil 7.35. Bitkisel atık yağa ait TGA eğrisi

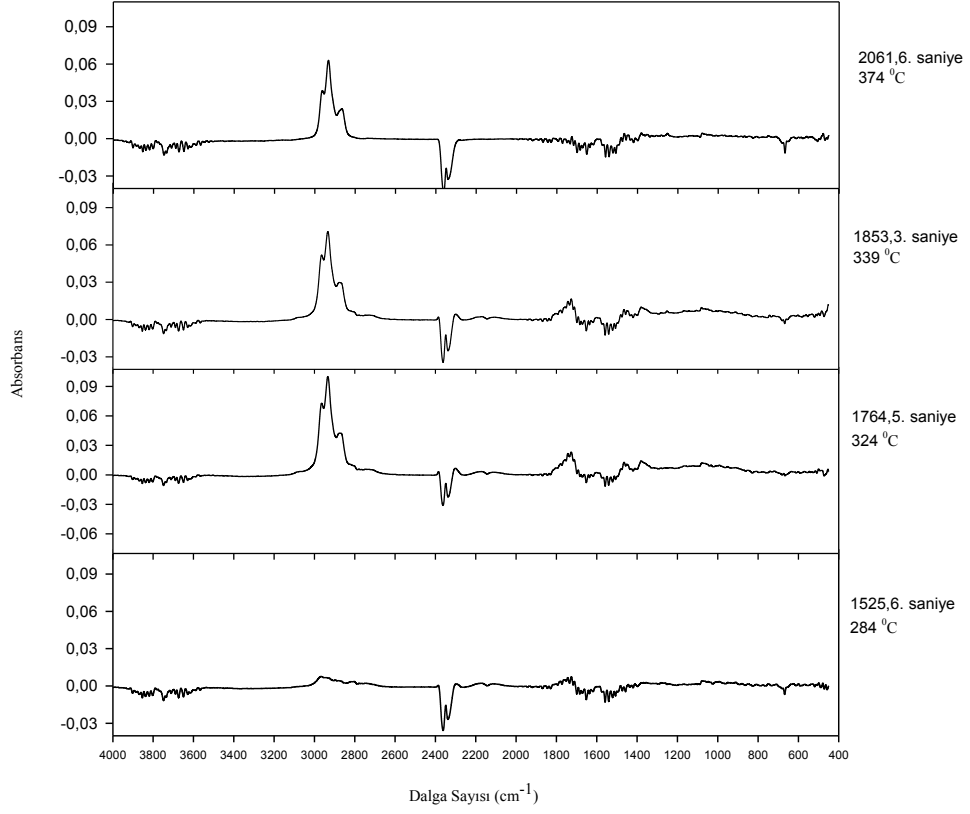


Şekil 7.36. Atık motor yağına ait TGA eğrisi

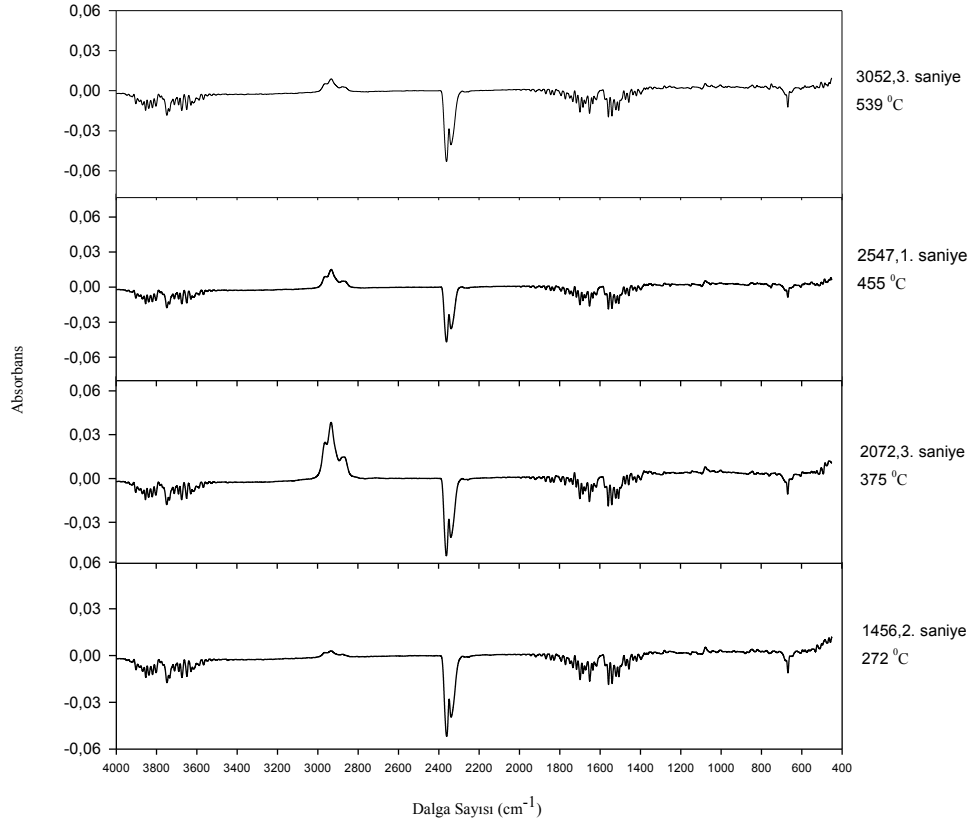
#### Ek-4: Numunelere Ait FTIR Spektrumları



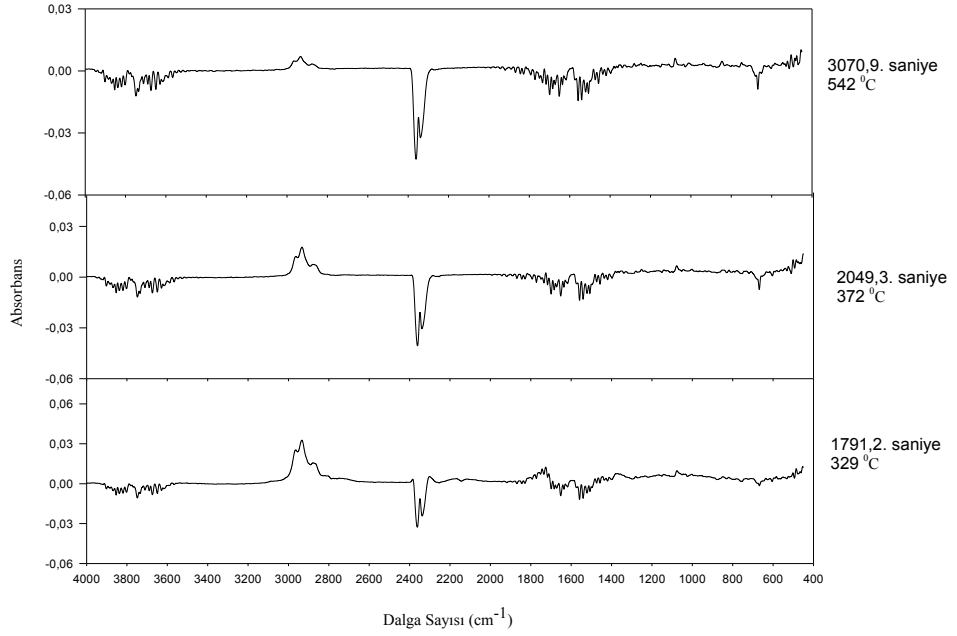
Şekil 7.37. Adana ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu



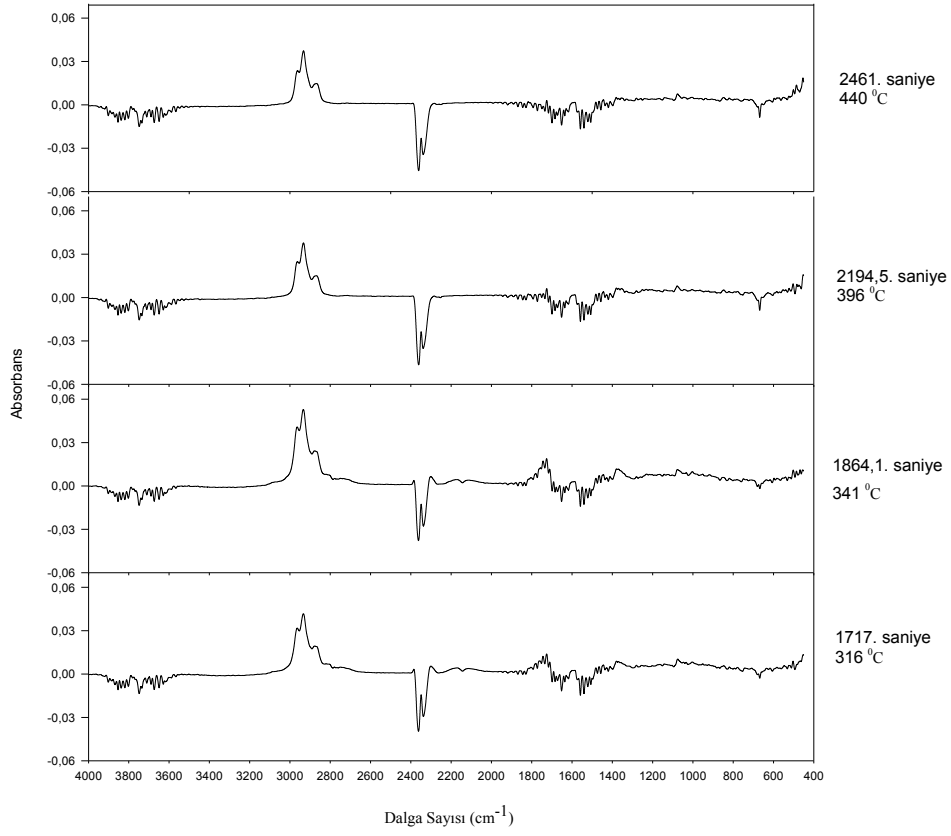
Şekil 7.38. Antalya ilinden temin edilen birinci 10NY numunesine ait FTIR spektrumu



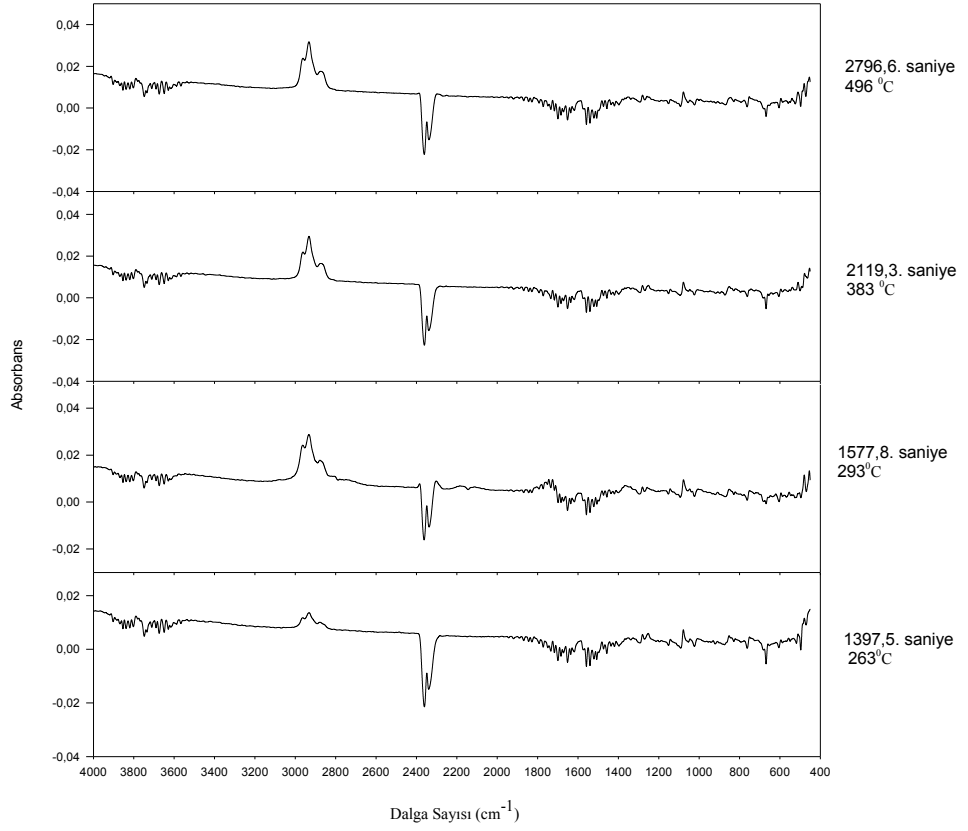
Şekil 7.39. Van ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu



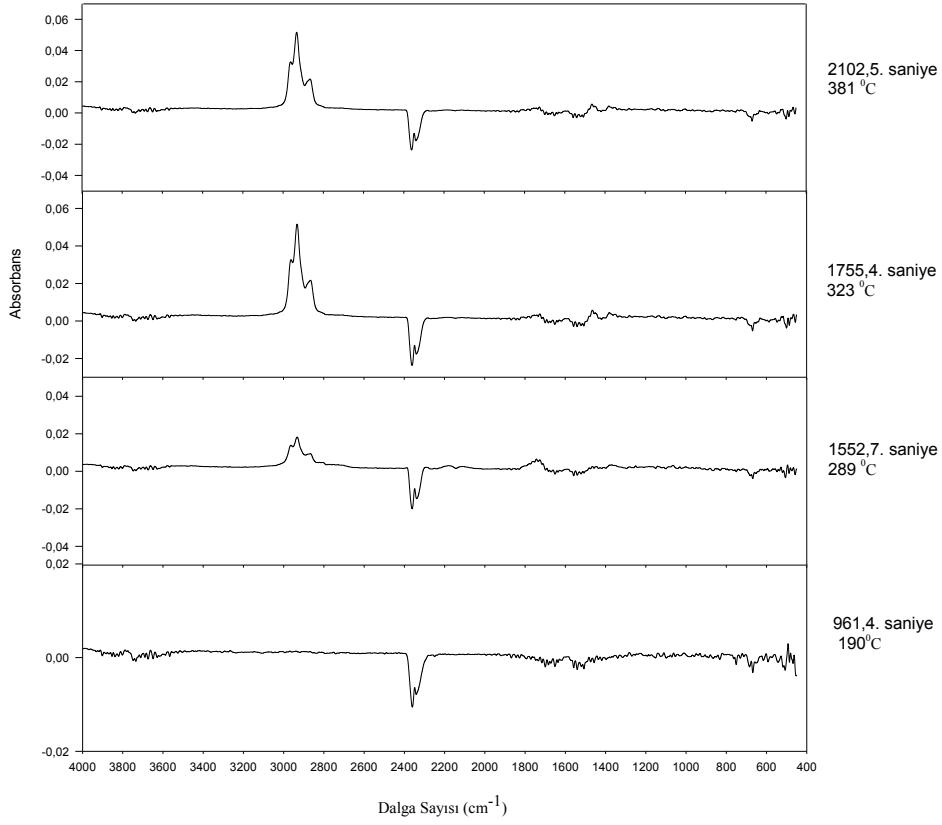
Şekil 7.40. Ağrı ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu



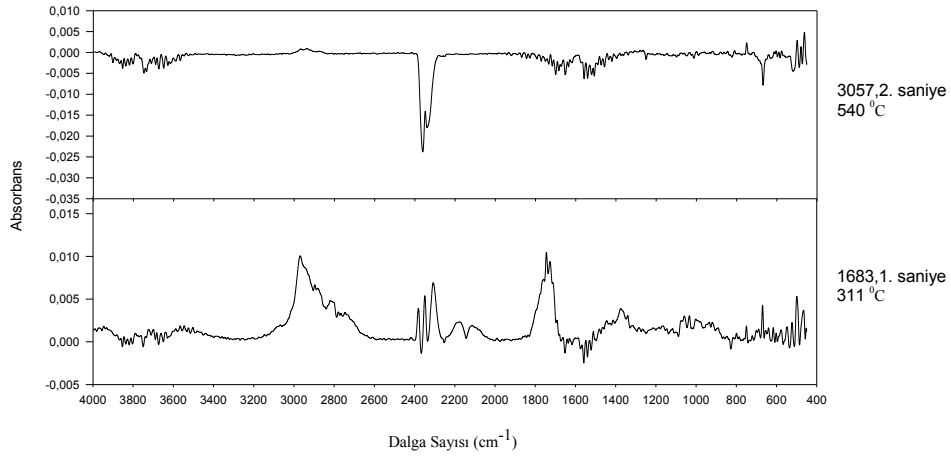
Şekil 7.41. Muş ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu



Şekil 7.42. Trabzon ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu

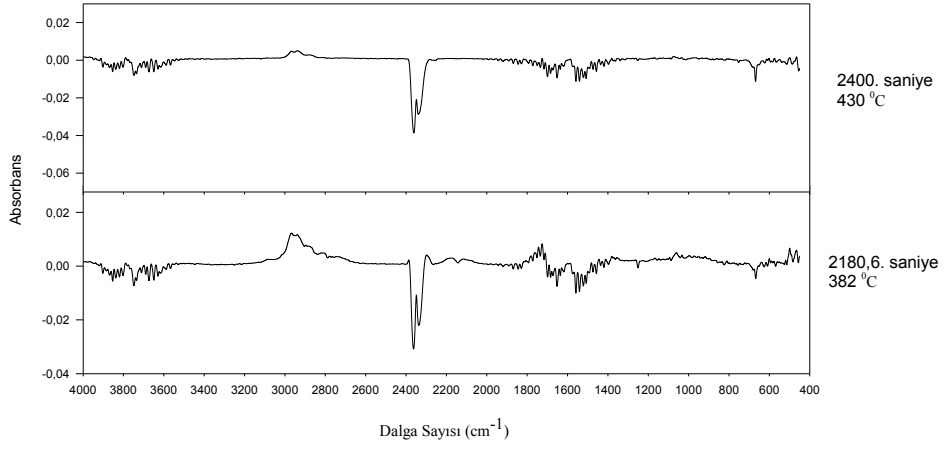


Şekil 7.43. Ankara ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu

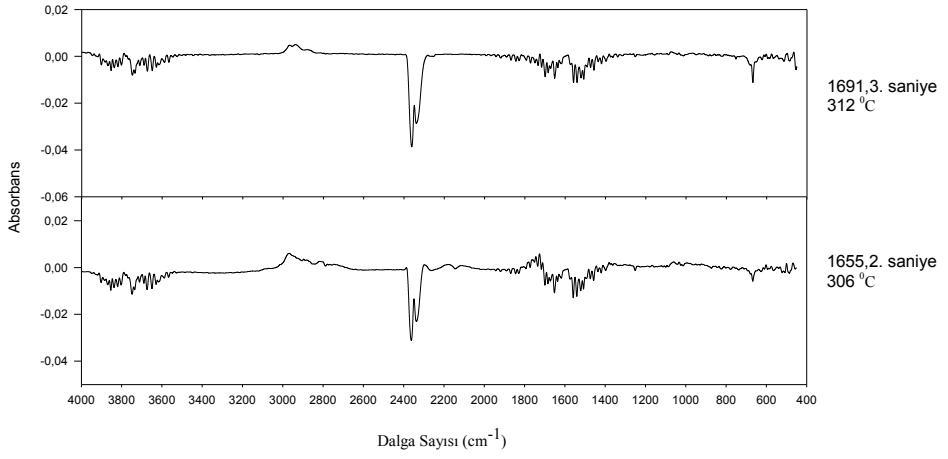


Şekil 7.44. Isparta ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu

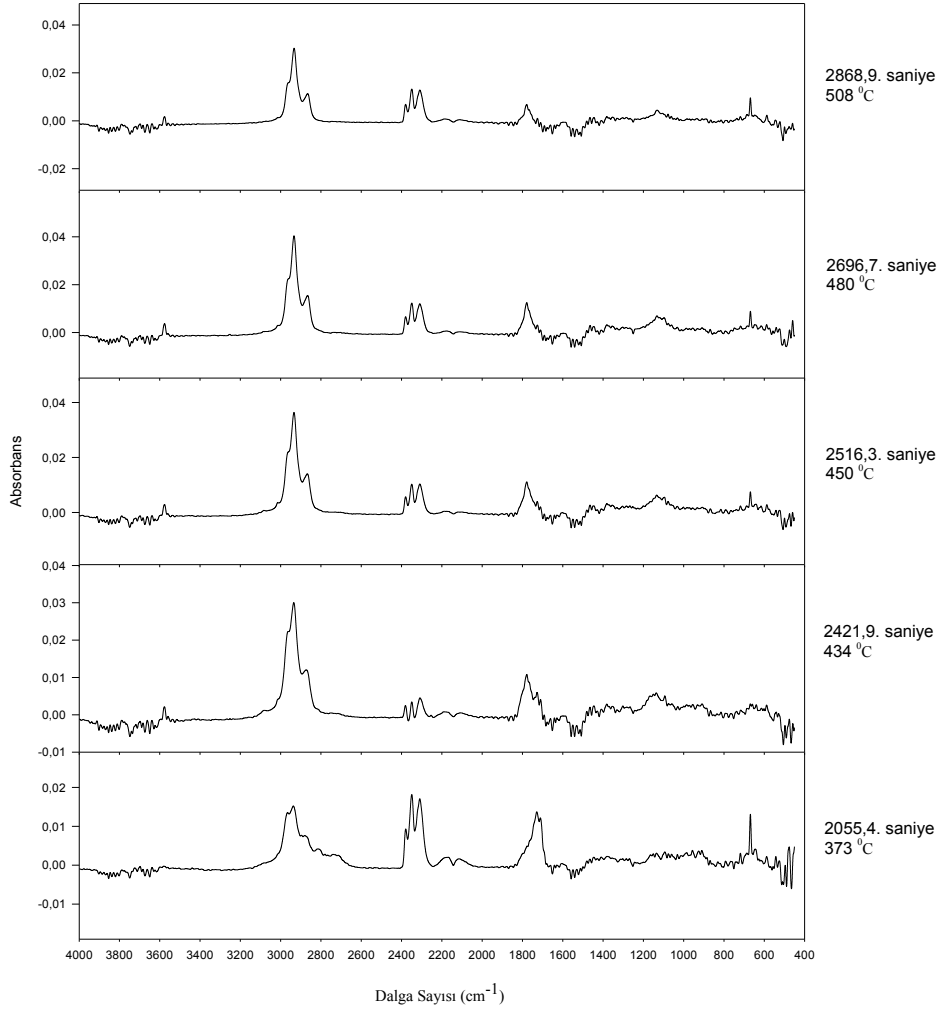




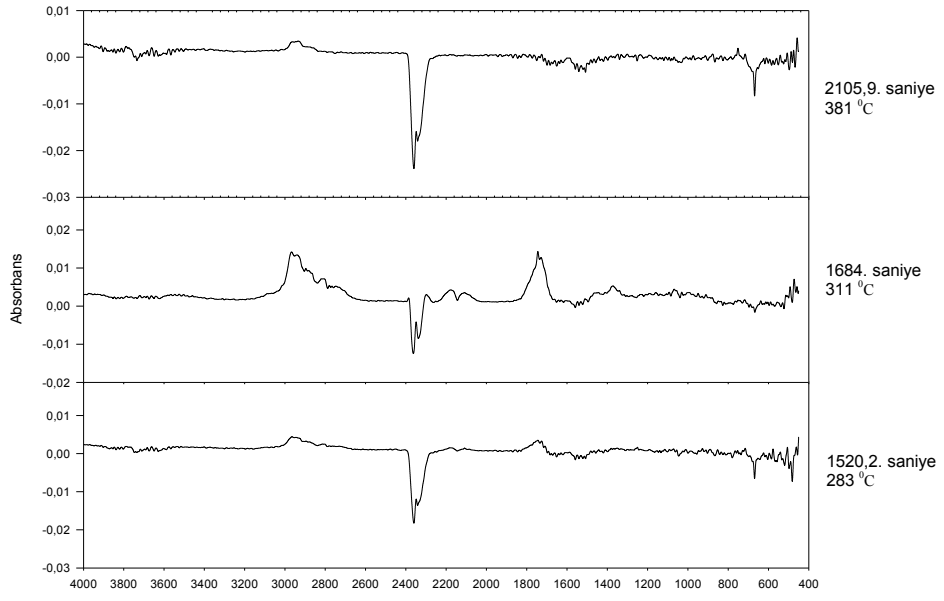
Şekil 7.45. Kocaeli ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu



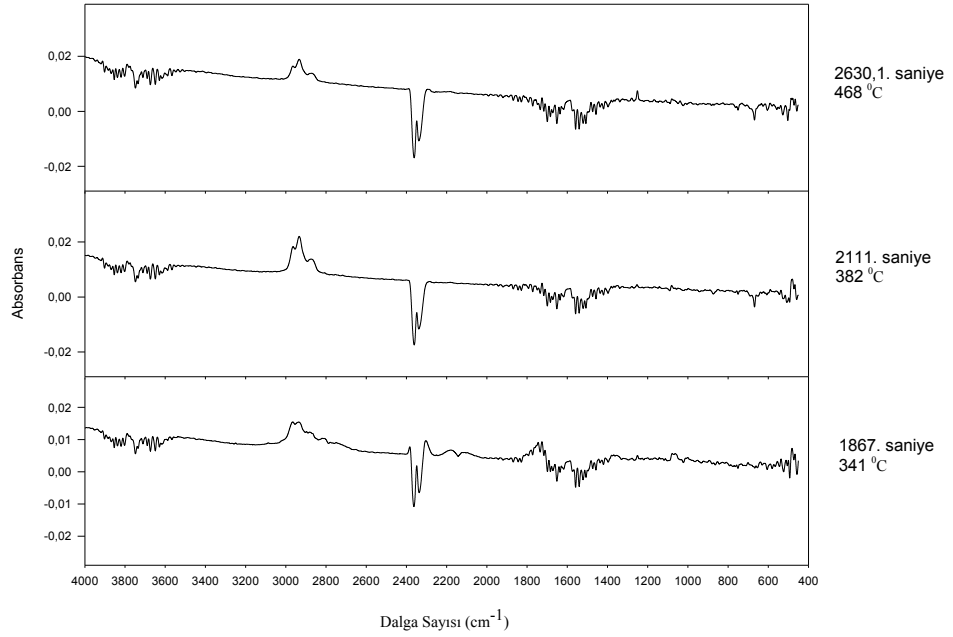
Şekil 7.46. Erzurum ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu



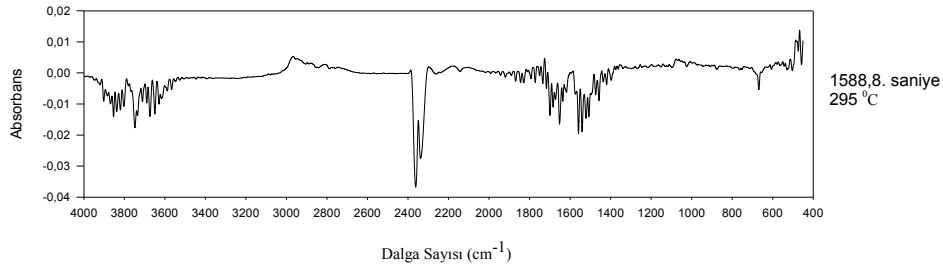
Şekil 7.47. Zonguldak ilinden temin edilen birinci 10NY numunesine ait FTIR spektrumu



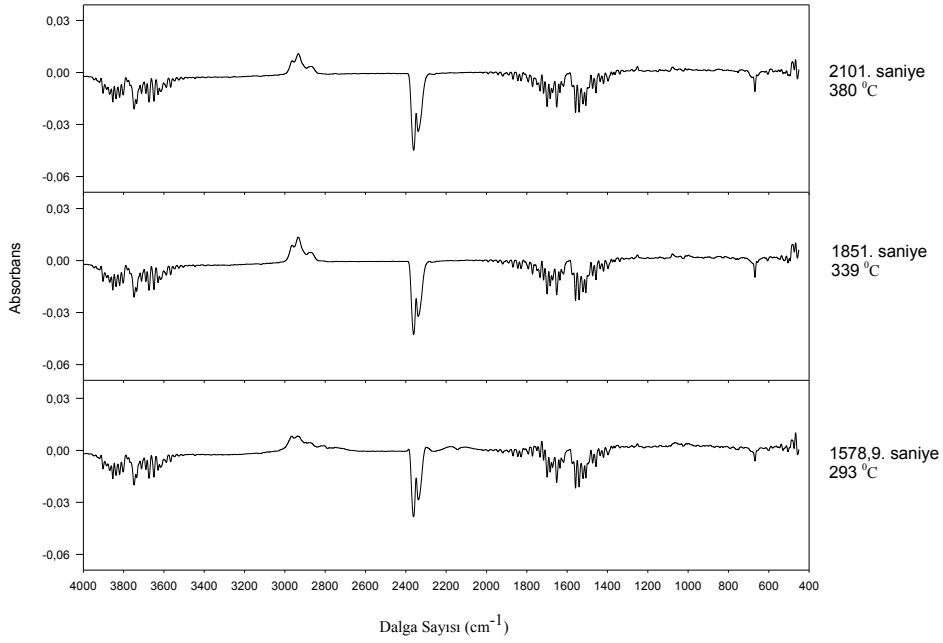
Şekil 7.48. Zonguldak ilinden temin edilen ikinci 10NY numunesine ait FTIR spektrumu



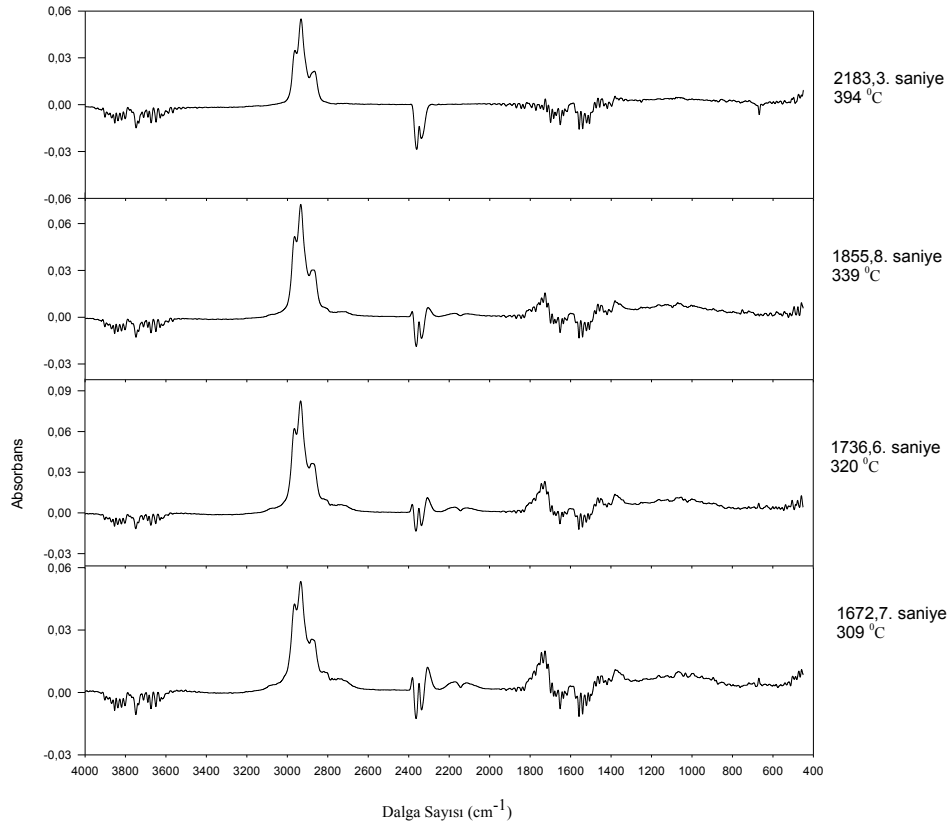
Şekil 7.49. İzmir ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu



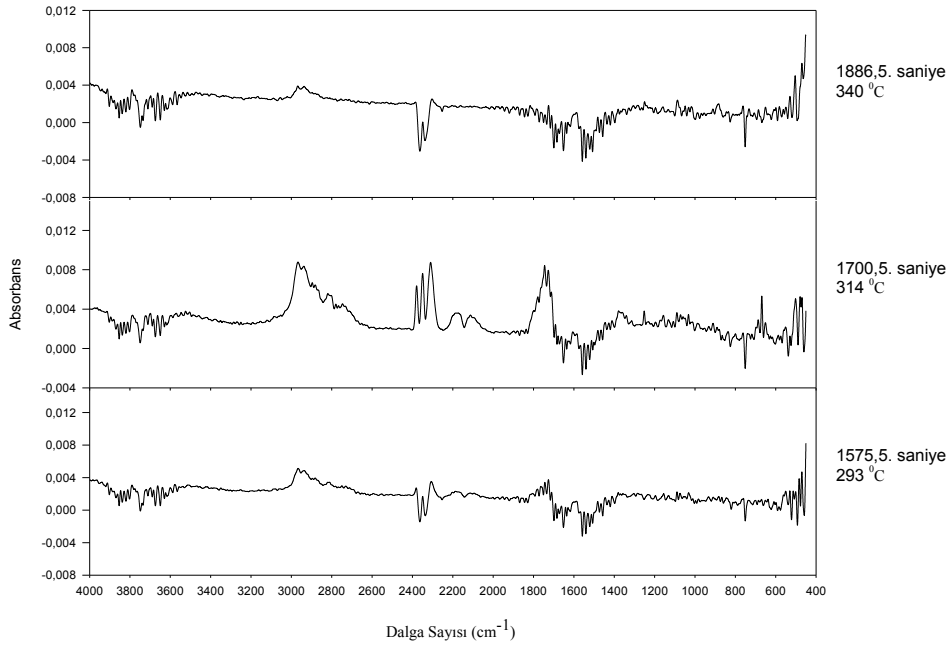
Şekil 7.50. Hatay/İskenderun ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu



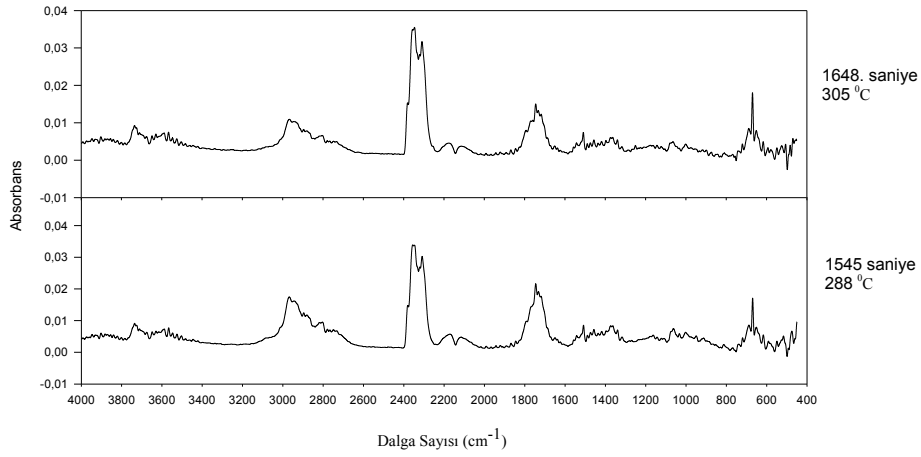
Şekil 7.51. Uşak ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu



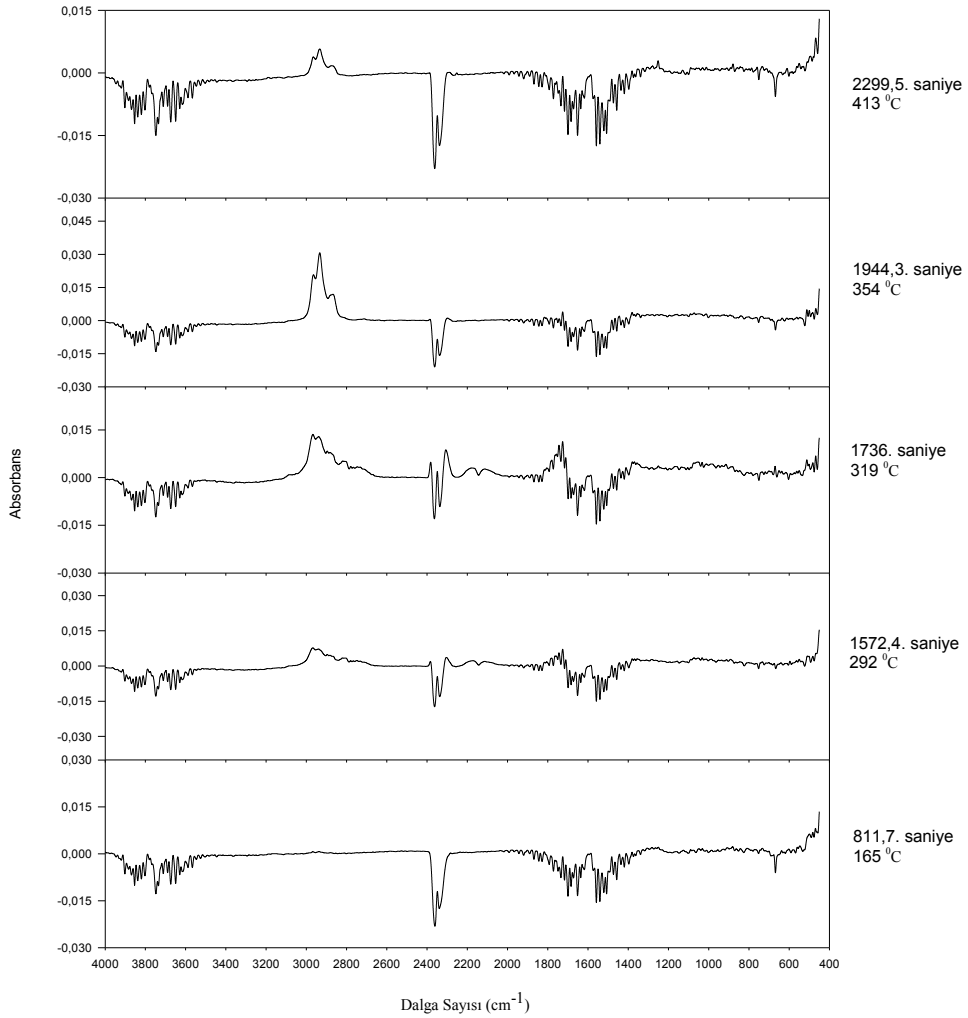
Şekil 7.52. Konya ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu



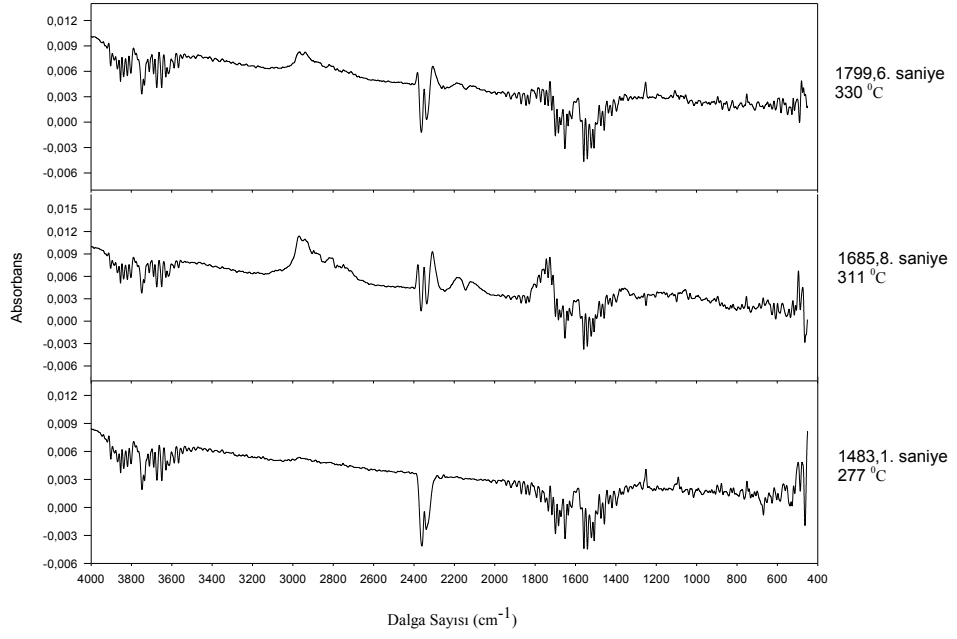
Şekil 7.53. Samsun ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu



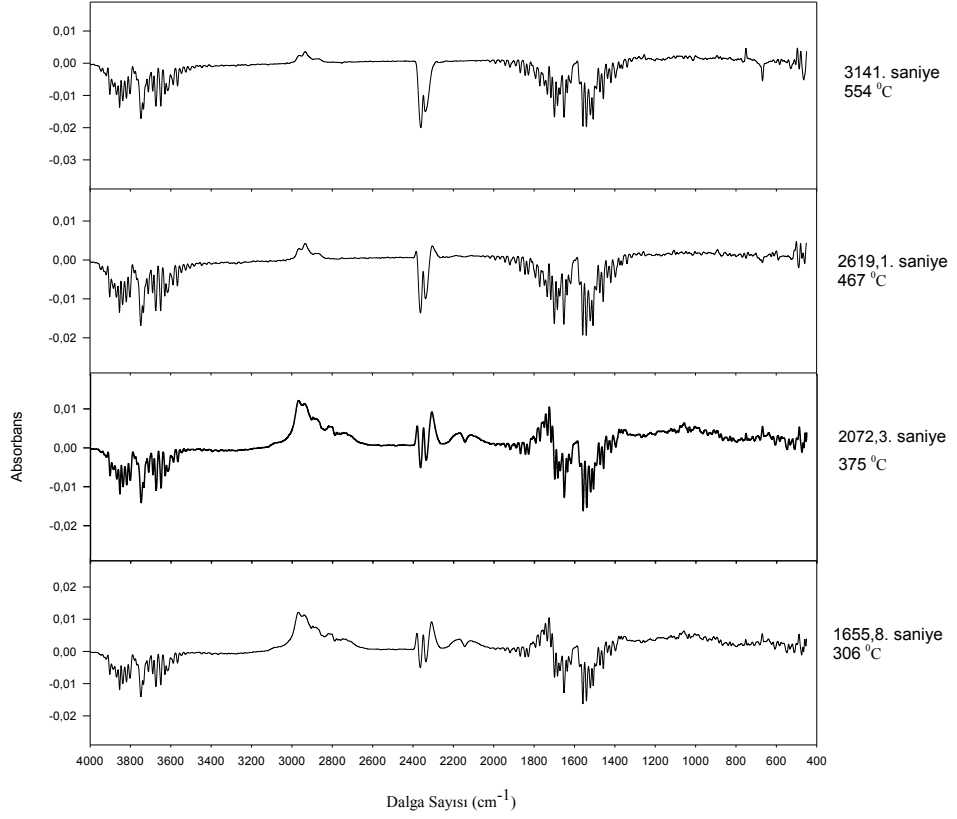
Şekil 7.54. Antalya ilinden temin edilen ikinci 10NY numunesine ait FTIR spektrumu



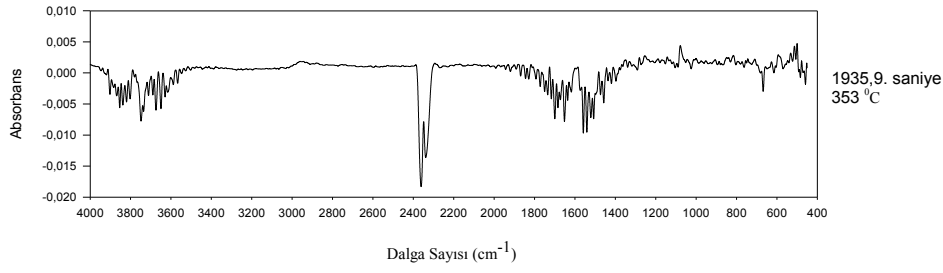
Şekil 7.55. Batman ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu



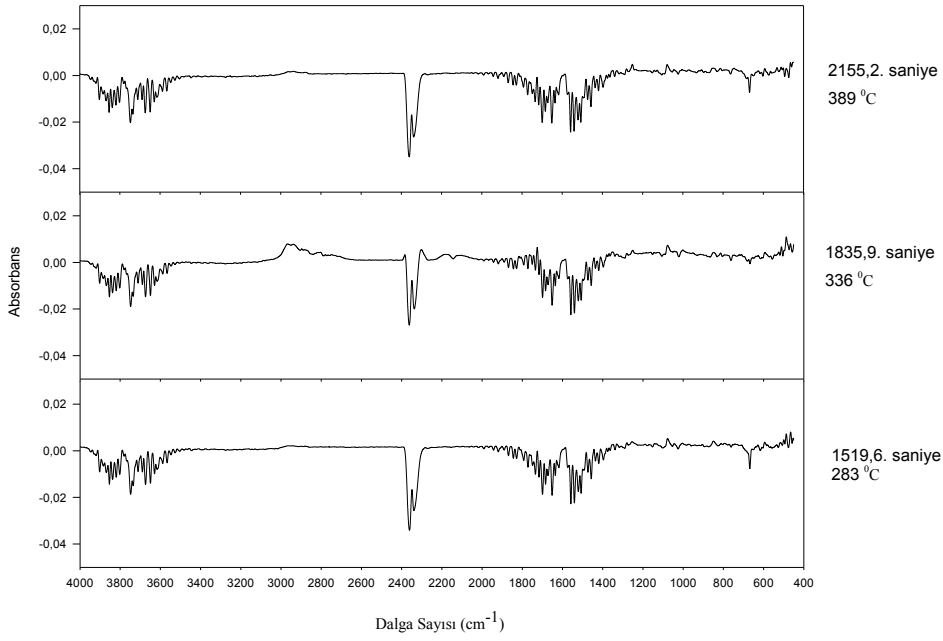
Şekil 7.56. İstanbul'un Anadolu Yakası'ndan temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu



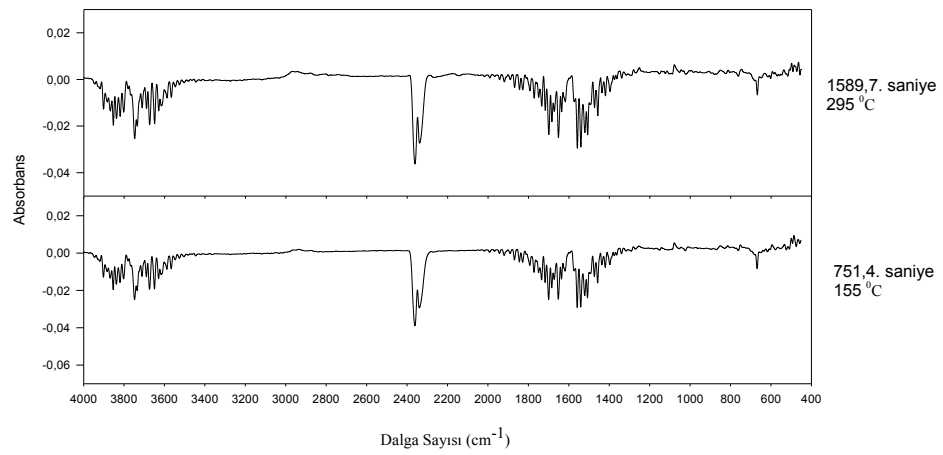
Şekil 7.57. Edirne ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu



Şekil 7.58. Hakkari ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu

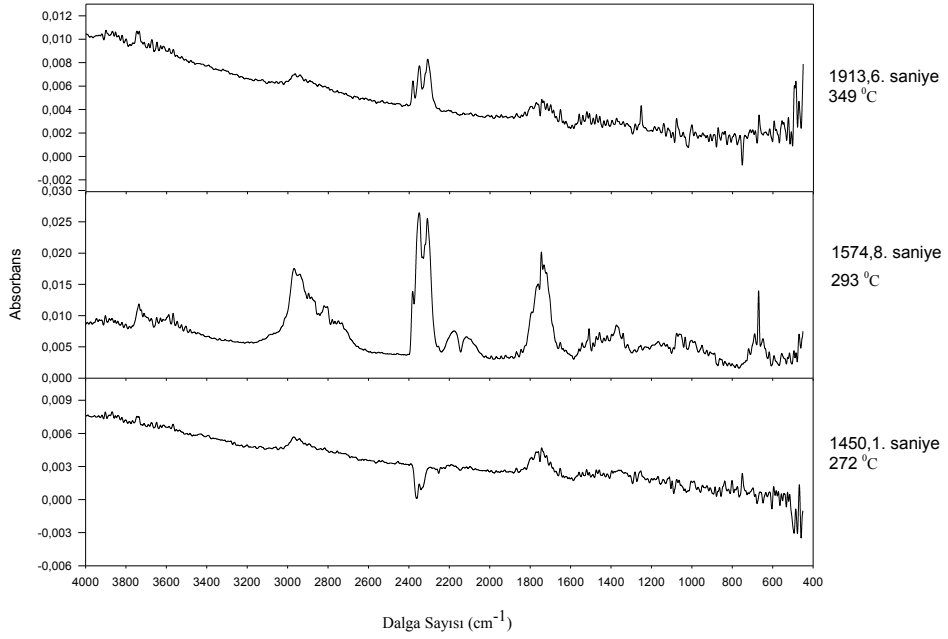


Şekil 7.59. Şanlıurfa (Birecik) ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu

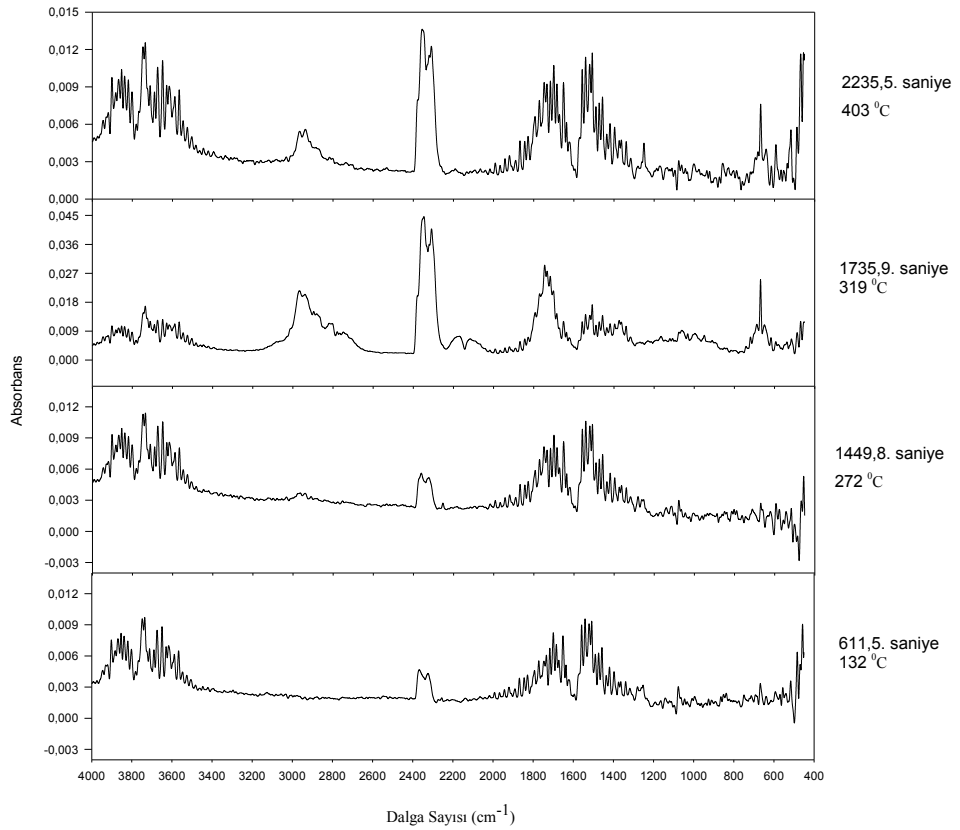


Şekil 7.60. Burdur (Bucak) ilinden temin edilen birinci 10NY numunesine ait FTIR spektrumu

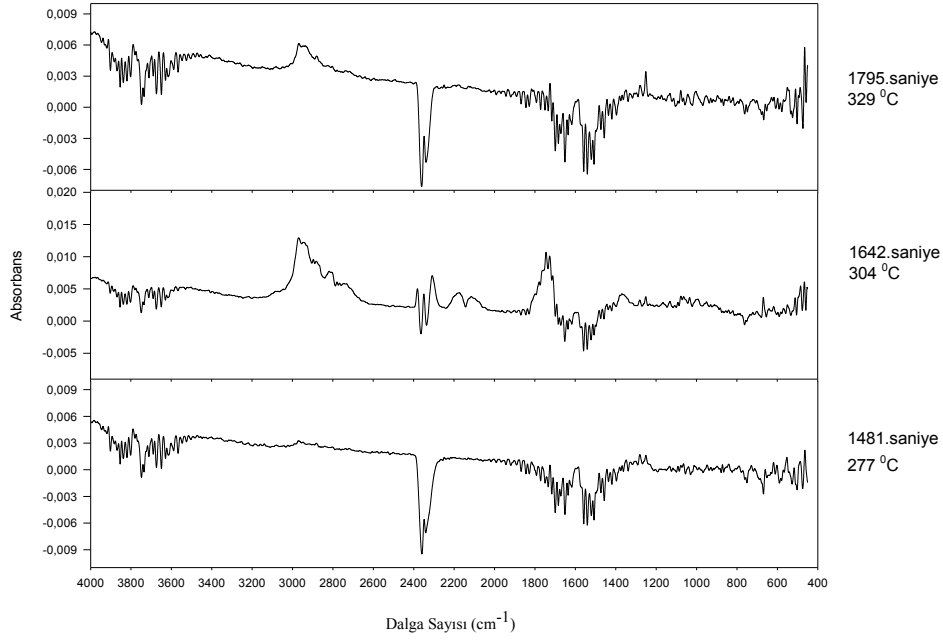




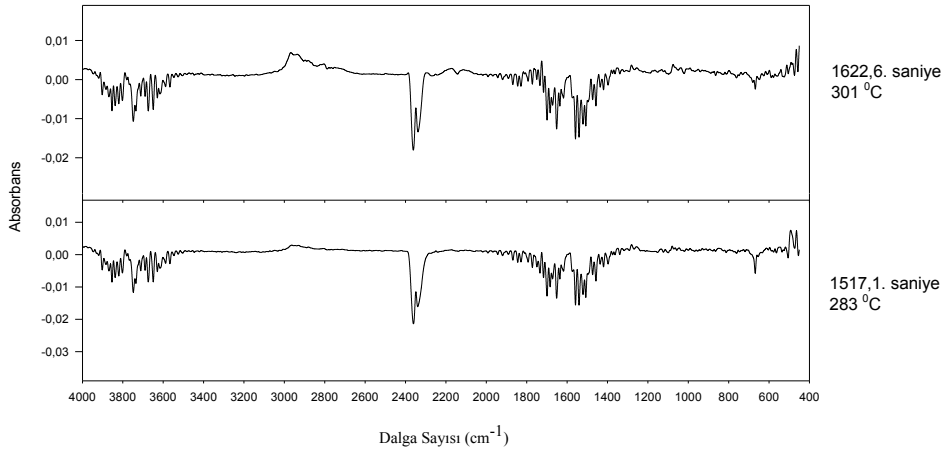
Şekil 7.61. Bursa ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu



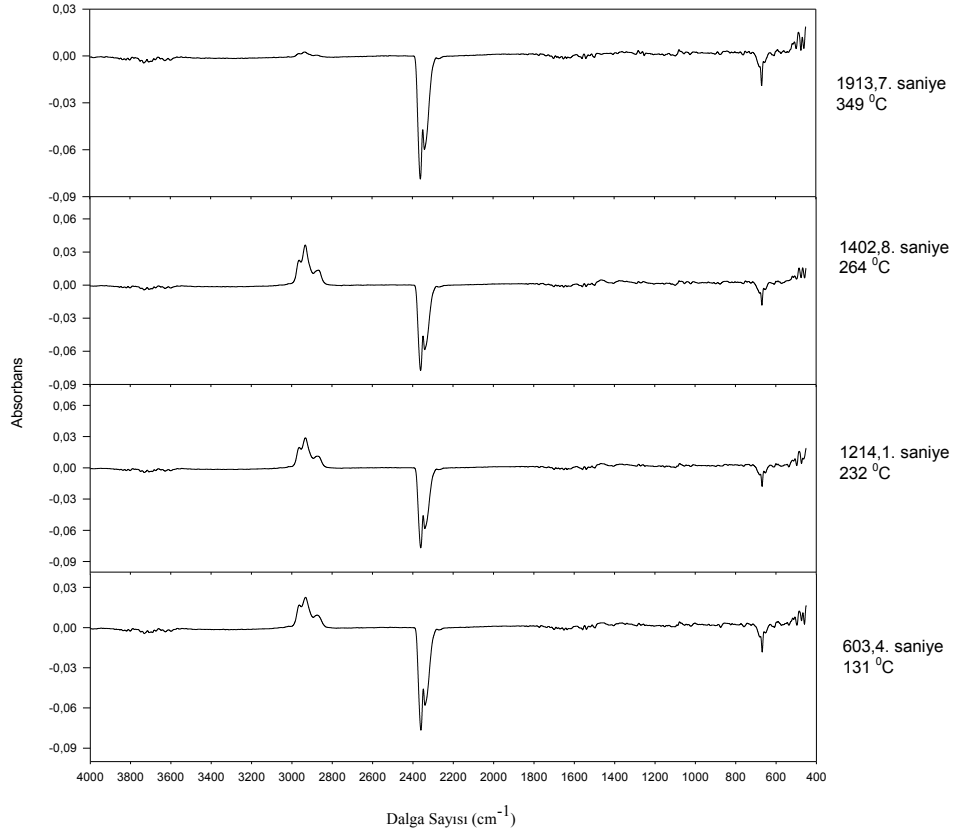
Şekil 7.62. Sivas ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu



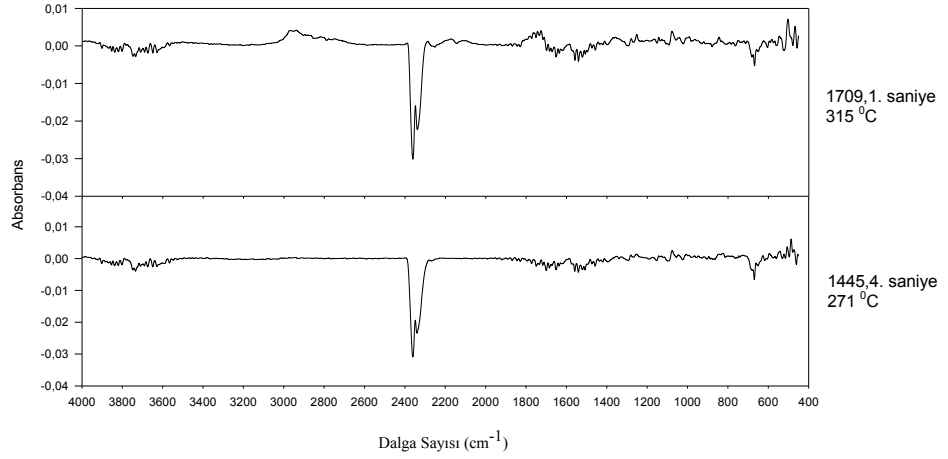
Şekil 7.63. Burdur (Bucak) ilinden temin edilen ikinci 10NY numunesine ait FTIR spektrumu



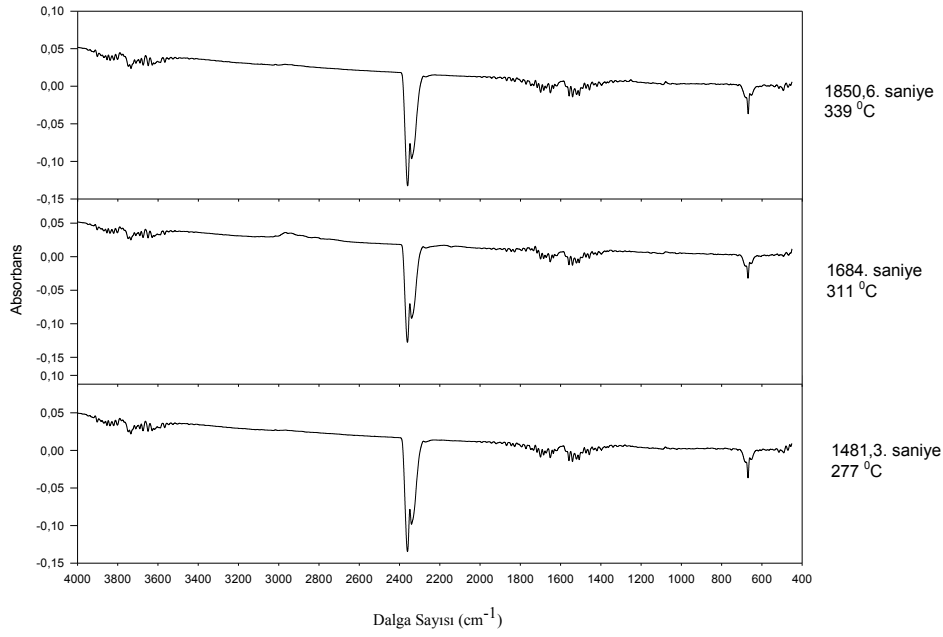
Şekil 7.64. İstanbul'un Avrupa Yakası'ndan temin edilen birinci 10NY numunesine ait FTIR spektrumu



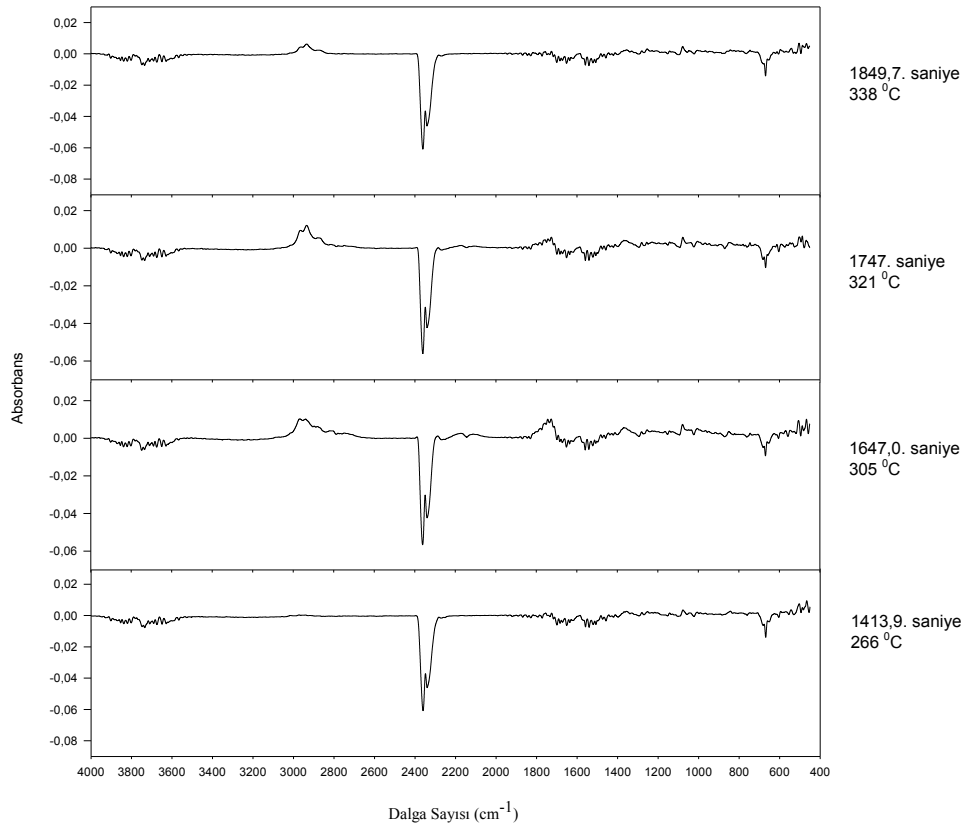
Şekil 7.65. İstanbul'un Avrupa Yakası'ndan temin edilen ikinci 10NY numunesine ait FTIR spektrumu



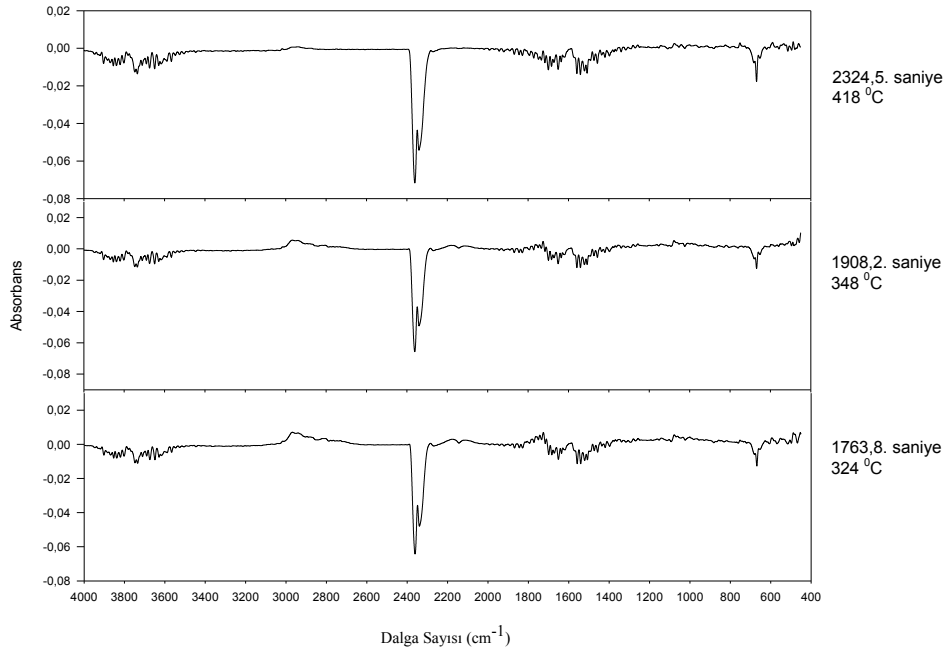
Şekil 7.66. Elazığ ilinden temin edilen 10NY numunesine ait FTIR spektrumu



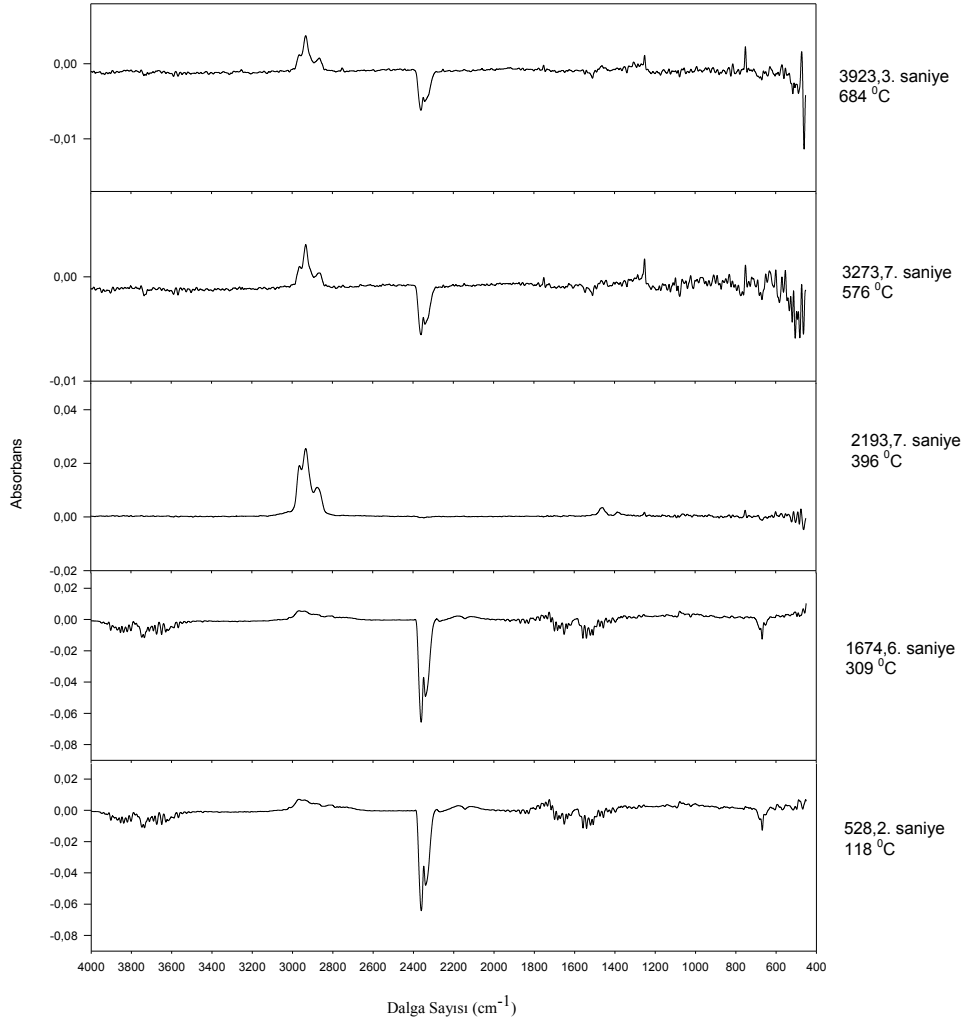
Şekil 7.67. Madeni yağa ait FTIR spektrumu



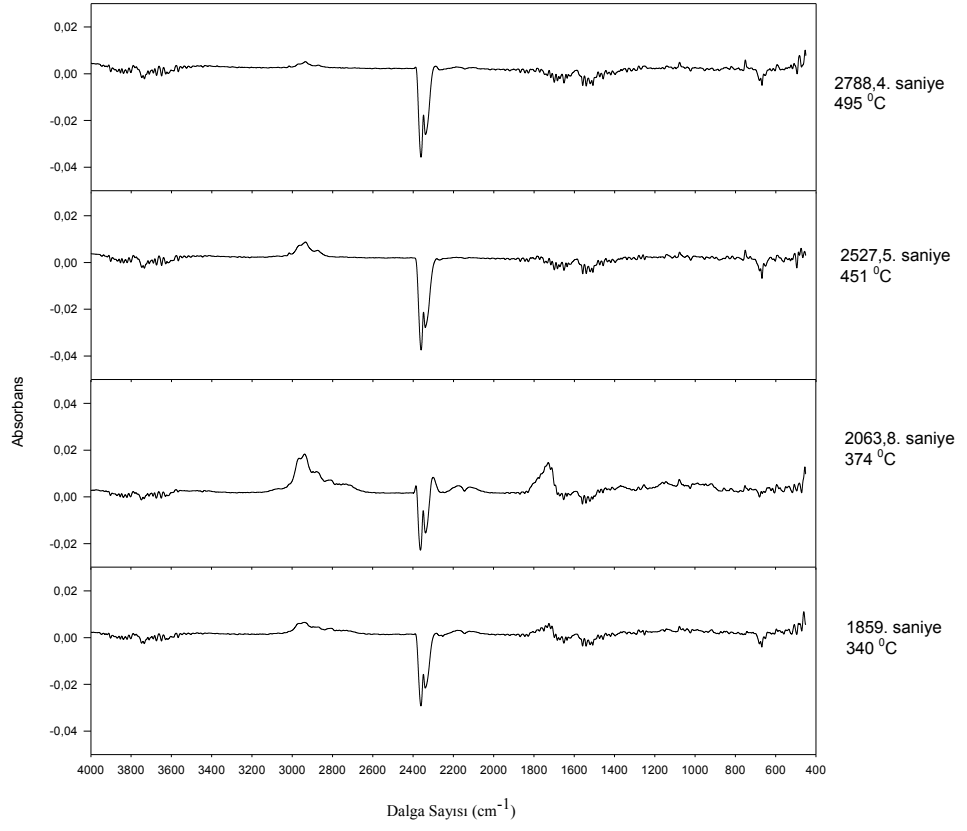
Şekil 7.68. Madeni yağa ait FTIR spektrumu



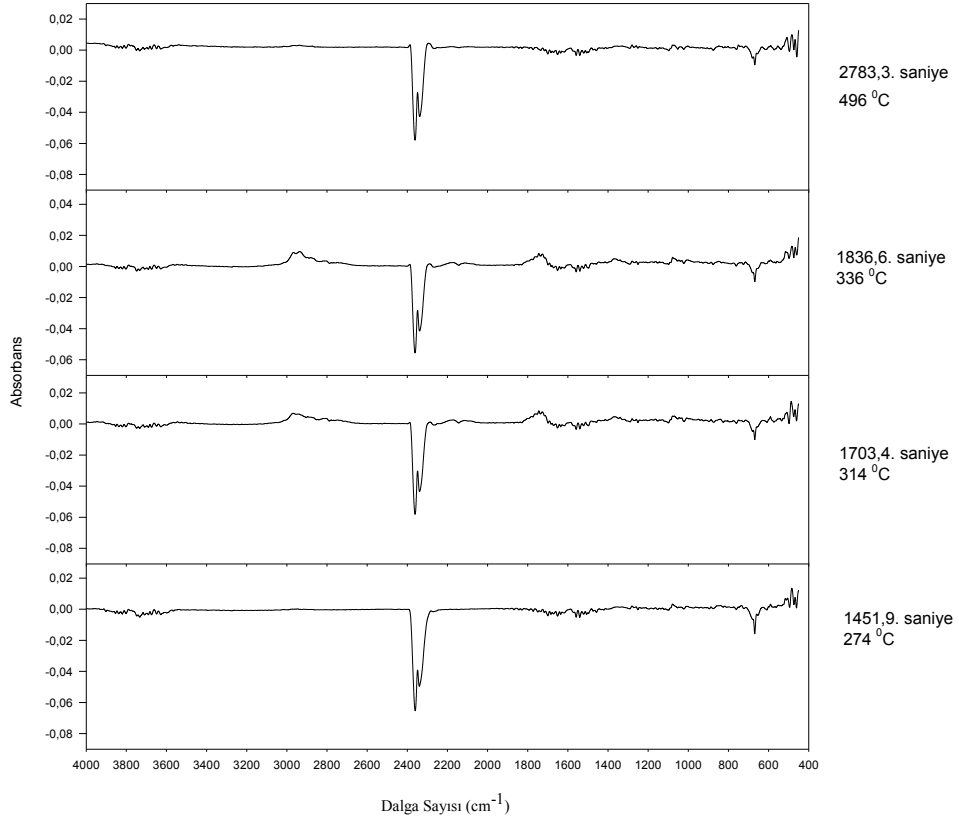
Şekil 7.69. Baz yağ standardına ait FTIR spektrumu



Şekil 7.70. Dizele ait FTIR spektrumu



Şekil 7.71. Bitkisel atık yağa ait FTIR spektrumu



Şekil 7.72. Atık motor yağına ait FTIR spektrumu



## ÖZGEÇMİŞ



Burak AK 1988 yılında Ardahan'da doğdu. İlk öğrenimini Erzincan ve İstanbul, orta öğrenimini İstanbul ve Muğla, lise öğrenimini Muğla ve İzmir'de tamamladı. 2007 yılında girdiği Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden 2012 yılından mezun oldu. 2013 yılında Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. 2012 yılından beri çeşitli çevre danışmanlık firmalarında Çevre Mühendisi olarak çalışmaktadır.