

**EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**(YÜKSEK LİSANS TEZİ)**

**BİTKİSEL KAYNAKLI YAĞLARIN YAĞLAYICILIK  
ÖZELLİĞİ DAHA YÜKSEK TÜREVLERİNE  
DÖNÜŞTÜRÜLMESİ VE BU TÜREVLERİN FİZİKSEL  
VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN MİNERAL  
KAYNAKLI YAĞLAYICILARLA  
KARŞILAŞTIRILMASI**

**Hüseyin Tayfun Rüzgar**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Erdal BEDİR**

**Biyomühendislik Anabilim Dalı**

**Bilim Dalı Kodu: 612.01.00**

**Sunuş Tarihi: 25.08.2010**

**Bornova-İZMİR**

**2010**



Hüseyin Tayfun RÜZGAR tarafından YÜKSEK LİSANS tezi olarak sunulan “*Bitkisel Kaynaklı Yağların Yağlayıcılık Özelliği Daha Yüksek Türevlerine Dönüştürülmesi ve Bu Türevlerin Fiziksel ve Kimyasal Özelliklerinin Mineral Kaynaklı Yağlayıcılarla Karşılaştırılması*” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi'nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 25.08.2010 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

**Jüri Üyeleri:****İmza**

<b>Jüri Başkanı</b>	: Prof. Dr. Erdal Bedir	.....
<b>Raportör Üye</b>	: Yrd. Doç. Dr. Aylin Şendemir Ürkmez	.....
<b>Üye</b>	: Yrd. Doç. Dr. Tamer Karayıldırım	.....



**ÖZET****BİTKİSEL KAYNAKLI YAĞLARIN YAĞLAYICILIK ÖZELLİĞİ  
DAHA YÜKSEK TÜREVLERİNE DÖNÜŞTÜRÜLMESİ VE BU  
TÜREVLERİN FİZİKSEL VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN  
MİNERAL KAYNAKLI YAĞLAYICILARLA  
KARŞILAŞTIRILMASI**

RÜZGAR, Hüseyin Tayfun

Yüksek Lisans Tezi, Biyomühendislik A.B.D.

Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Erdal BEDİR

Ağustos 2010, 71 sayfa

Bu tezde, endüstriyel ekipmanların yağlayıcı ihtiyaçlarının karşılanmasında kanola yağının kullanılması için, bu yağın yüksek sıcaklıktaki oksidatif kararlılığının ve düşük sıcaklıktaki akıcılığının iyileştirilerek yağlayıcılık özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır.

Bu amaçla, dört farklı yağ asiti esterinin kanola yağının oksidatif kararlılık ve akma noktası özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Bunlar pentaerythritol tetraisostearate (PETS), trimethylolpropane trioleate (TMP-TO), 2-ethyl hexyl oleate (2-EHO) ve methyl oleate (MO)'tır.

Oksidatif kararlılık konusunda en iyi sonucun PETS + Kanola karışımlarına, düşük sıcaklıktaki akıcılık konusunda en iyi sonucun TMP-TO + Kanola karışımlarına ait olduğu belirlenmiştir. Her iki özellik açısından birlikte değerlendirme yapıldığında TMP-TO'lu kanola karışımlarının optimum iyileşmeyi sağladığı tespit edilmiştir.

**Anahtar sözcükler:** Bitkisel yağlar, kanola yağı, yağ asiti esterleri, oksidasyon, akma noktası



## ABSTRACT

### CONVERTION OF VEGETABLE OIL-BASED LUBRICANTS TO HIGHER FORMS TO INCREASE THEIR LUBRICATION FEATURES AND COMPARISON OF THEIR PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES WITH MINERAL OIL-BASED LUBRICANTS

RÜZGAR, Hüseyin Tayfun

Master of Science Thesis, Department of Bioengineering

Supervisor: Prof. Dr. Erdal BEDİR

August 2010, 71 pages

Aims of this thesis are to improve high temperature oxidative stability, and low temperature fluidity of canola oil to be used in industrial equipments as a lubricant.

Therefore, four different fatty acid esters have been investigated to find their effects on oxidative stability and fluidity characteristics of canola oil. These are pentaerythritol tetraisostearate (PETS), trimethylolpropane trioleate (TMP-TO), 2-ethyl hexyl oleate (2-EHO) and methyl oleate (MO).

Consequently, it was found that PETS + canola mixtures had the best oxidative stability, whereas TMP-TO + canola mixtures provided the best fluidity values. When both the oxidative stability and the fluidity results were evaluated together, TMP-TO + canola mixtures were found to give the optimum improvement.

**Key words:** vegetable oil-based lubricants, canola oil, fatty acid esters, oxidation, pour point



## TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca, beni hep olumlu şekilde yönlendiren ve destekleyen saygıdeğer hocam *Prof. Dr. Erdal BEDİR* 'e;

bu tezi yapmama imkân sağlayan Opet Petrolcülük A.Ş. Ürün ve Teknoloji Grup Müdürü *Doç. Dr. Osman Vedat AKGÜN* ve Arge Müdürü *Gülsüm PULCU* 'ya;

uzun çalışma gecelerinde her türlü fedakârlığı esirgemeyen sevgili eşim *Şerife Tozan RÜZGAR* 'a;

her zaman yanımda olduklarını varlıklarıyla hissettirdikleri için değerli *aileme*;

sonsuz teşekkürlerimi sunarım.



**İÇİNDEKİLER**

	<u>Sayfa</u>
ÖZET .....	v
ABSTRACT .....	.vii
TEŞEKKÜR .....	.ix
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	.xv
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	.xix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	.xxi
1. GİRİŞ .....	1
2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI .....	2
2.1 Yağlayıcılar .....	2
2.2 Bazı yağlar .....	4
2.3 Biyoyağlayıcılar .....	8
2.4 Bitkisel Yağlar .....	13
2.5 Bitkisel Yağların Oksidasyon Mekanizması .....	18
2.6 Ester Yağlayıcılar .....	23
3. DENEYSEL ÇALIŞMA .....	31
3.1 Materyal .....	31
3.2 Metot .....	33

**İÇİNDEKİLER (devam)**

	<u>Sayfa</u>
3.2.1 Viskozite testi.....	33
3.2.2 Viskozite indeks testi .....	35
3.2.3 Akma noktası testi.....	36
3.2.4 Bulutlanma noktası testi.....	36
3.2.5 Parlama noktası testi .....	36
3.2.6 Yoğunluk testi .....	37
3.2.7 Renk testi.....	37
3.2.8 Toplam asit numarası testi .....	38
3.2.9 Oksidasyon testi .....	38
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	40
4.1 Materyallerin Bireysel Sonuçlarının Karşılaştırılması.....	40
4.1.1 Viskozite .....	40
4.1.2 Viskozite indeks.....	42
4.1.3 Parlama noktası .....	44
4.1.4 Bulutlanma ve akma noktası .....	45
4.1.5 Oksidatif kararlılık .....	46
4.2 Karışımların Sonuçlarının Karşılaştırılması.....	51

**İÇİNDEKİLER (devam)**

	<u>Sayfa</u>
5. SONUÇLAR.....	53
6. ÖNERİLER.....	55
EK AÇIKLAMALAR .....	56
Ek Açıklamalar A: PETS & Kanola Yağı Karışımlarının Sonuçları.....	56
Ek Açıklamalar B: TMP-TO & Kanola Yağı Karışımlarının Sonuçları .....	58
Ek Açıklamalar C: 2-EHO & Kanola Yağı Karışımlarının Sonuçları.....	60
Ek Açıklamalar D: MO & Kanola Yağı Karışımlarının Sonuçları.....	62
Ek Açıklamalar E: Toplu Karşılaştırma Sonuçları .....	64
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	66
ÖZGEÇMİŞ.....	71



## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Yağlayıcı tasarım süreci .....	3
2.2 Mineral bazy yağların kimyasal yapıları .....	4
2.3 Ham petrolün çıkarıldığı bölgelere göre görünüşleri .....	5
2.4 Bazy yağların parafinik, naftanik ve aromatik oranları.....	6
2.5 Grup I bazy yağının solvent rafinasyon prosesi .....	7
2.6 PAO örneği, 1-hexene .....	7
2.7 Yıllara göre keşfedilen-üretilen ham petrol arasındaki farklar.....	9
2.8 Çevresel etiketler .....	9
2.9 Avrupa'daki yağlayıcı tüketiminin sektörel dağılımı.....	10
2.10 Türkiye'deki yağlayıcı pazarı, 2009.....	11
2.11. Avrupa bitkisel yağ üretimi, 2003 .....	12
2.12 Trigliseritlerin yapısı .....	13
2.13 Trigliserit molekülünün zayıf noktaları.....	15
2.14 Bitkisel yağların oksidasyon mekanizması .....	18
2.15 C-H bağ kuvvetlerine göre hidrojen atomunun koparılma kolaylığı.....	19
2.16. Çift bağın oksidasyon hızı üzerindeki etkisi .....	20
2.17 Genel esterifikasyon reaksiyonu.....	23

## ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.18 Farklı esterlerin yapıları.....	24
2.19 Bir esterdeki beta-hidrojenler .....	24
2.20 Esterlerin ısıl dekompozisyon mekanizması.....	27
2.20a beta-hidrojenli esterler (örn. diesterler) .....	27
2.20b beta-hidrojenli esterler (örn. polioller). .....	27
2.21 Ester yağlayıcıların elde edilmesinin yol izleri.....	29
3.1 PETS, TMP-TO, 2-EHO ve MO'nun kimyasal yapıları. ....	31
3.2 Ester oluşumunda rol oynayan alkoller. ....	32
3.3 Viskozite indeksi farklı yağlayıcılar.. ....	35
3.4 ASTM D 1500'e göre renk skalası. ....	37
4.1 Materyallerin oksidasyon öncesi viskoziteleri.....	42
4.2 Materyallerin viskozite indeksleri .....	43
4.3 Materyallerin parlama noktaları.....	44
4.4 Materyallerin akma ve bulutlanma noktaları .....	45
4.5 Oksidasyon önce ve sonra viskoziteler .....	47
4.6 Oksidasyondan sonra viskozite artış oranları .....	48
4.7 Kanola yağına göre oksidasyon hızları.....	49

**ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)**

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.8 Oksidasyondan önce ve sonra toplam asit numaraları .....	50
A.1 Değişik oranlarda PETS ile karıştırılmış kanola yağının oksidasyondan önce ve sonraki 40°C viskoziteleri .....	56
A.2 Değişik oranlarda PETS ile karıştırılmış kanola yağının oksidasyon sonrası viskozite artış oranları .....	56
A.3 Değişik oranlarda PETS ile karıştırılmış kanola yağının, saf kanola yağına göre oksidasyon hızı. ....	57
A.4 Değişik oranlarda TMP-TO ile karıştırılmış kanola yağının akma noktaları. ....	57
B.1 Değişik oranlarda TMP-TO ile karıştırılmış kanola yağının oksidasyondan önce ve sonraki 40°C viskoziteleri.....	58
B.2 Değişik oranlarda TMP-TO ile karıştırılmış kanola yağının oksidasyon sonrası viskozite artış oranları .....	58
B.3 Değişik oranlarda TMO-TO ile karıştırılmış kanola yağının, saf kanola yağına göre oksidasyon hızı.....	59
B.4 Değişik oranlarda TMP-TO ile karıştırılmış kanola yağının akma noktaları. ....	59
C.1 Değişik oranlarda 2-EHO ile karıştırılmış kanola yağının oksidasyondan önce ve sonraki 40°C viskoziteleri .....	60
C.2 Değişik oranlarda 2-EHO ile karıştırılmış kanola yağının oksidasyon sonrası viskozite artış oranları .....	60

**ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)**

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
C.3 Değişik oranlarda 2-EHO ile karıştırılmış kanola yağının, saf kanola yağına göre oksidasyon hızı.....	61
C.4 Değişik oranlarda 2-EHO ile karıştırılmış kanola yağının akma noktaları.....	61
D.1 Değişik oranlarda MO ile karıştırılmış kanola yağının oksidasyondan önce ve sonraki 40°C viskoziteleri.....	62
D.2 Değişik oranlarda MO ile karıştırılmış kanola yağının oksidasyon sonrası viskozite artış oranları.....	62
D.3 Değişik oranlarda MO ile karıştırılmış kanola yağının, saf kanola yağına göre oksidasyon hızı.....	63
D.4 Değişik oranlarda MO ile karıştırılmış kanola yağının akma noktaları... ..	63
E.1 Değişik oranlarda esterler ile karıştırılmış kanola yağının oksidasyon sonrası viskozite artış oranları.....	64
E.2 Değişik oranlarda esterler ile karıştırılmış kanola yağının, saf kanola yağına göre oksidasyon hızları.....	64
E.3 Değişik oranlarda esterler ile karıştırılmış kanola yağının akma noktaları.....	65

**ÇİZELGELER DİZİNİ**

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 API Bazyağ Sınıflandırması .....	5
2.2 Biyoyağlayıcılar pazarı.....	11
2.3 Avrupa Pazar büyüklükleri ve büyüme oranları.....	12
2.4 Doymuş yağ asitleri .....	14
2.5 Doymamış yağ asitleri .....	14
2.6 Çeşitli bitkisel yağların yağ asiti içerikleri .....	16
2.7 Çeşitli bitkisel yağların kullanım alanları.....	17
2.8 Oksidasyon ürünleri ve yağlayıcılık üzerindeki etkileri.....	21
2.9 Monoester ve polyolesterlerin tipik özelliklerinin karşılaştırılması .....	25
2.10 Çeşitli ester yağlayıcıların biyoparçalanabilirlikleri .....	30
3.1 PETS, TMP-TO, 2-EHO ve MO'nun tanımlamaları.....	31
3.2 Kanola yağının tipik yağ asiti kompozisyonu .....	33
3.3 Endüstriyel yağlayıcılar için ISO viskozite sınıfları (ASTM D 2422) ...	34
4.1 Materyallerin oksidasyon öncesi fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	41
4.2 Yağ asiti esterlerinin parlama noktasını belirleyen faktörler .....	45
4.3 Oksidasyondan sonra 40°C'deki viskozite artışları.....	46
4.4 Kanola yağının doymuşluk/doymamışlık oranları .....	47

## ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

Çizelge

Sayfa

4.5 Yağ asiti esterlerinin birim maliyetleri ..... 52

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
-----------------	-----------------

ppm	parts per million
-----	-------------------

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
--------------------	-----------------

2-EHO	2-ethyl hexyl oleate
-------	----------------------

API	American Petroleum Institute
-----	------------------------------

ASTM	American Society for Testing and Materials
------	--

CAS	Chemical Abstracts Service
-----	----------------------------

CEC	The Co-ordinating European Council
-----	------------------------------------

diPE	dipentaerythritol
------	-------------------

EC	The European Commission
----	-------------------------

GMO	Gliserol mono oleat
-----	---------------------

GTL	Gas to Liquid technology
-----	--------------------------

IENICA	Interactive European Network for Industrial Crops and their Applications
--------	--

IP	Institute of Petroleum
----	------------------------

ISO	International Organization for Standardization
-----	--

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
-------	---

MO	methyl oleate
----	---------------

NPG	neopentylglycol
-----	-----------------

OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
------	--

PAH	polycyclic aromatic hydrocarbon
-----	---------------------------------

PAO	poly-alpha-olefin
-----	-------------------

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)**

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
PE	pentaerythritol
PETDER	Petrol Sanayi Derneği
PETS	pentaerythritol tetraisostearate
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and restriction of Chemicals
SAE	Society of Automotive Engineers
TAN	total acid number
TANAO	toplam asit numarası artış oranı
TMP	trimethylolpropane
TMP-TO	trimethylolpropane trioleate
VAO	viskozite artış oranı
VG	viscosity grade
VI	viscosity index

## 1 GİRİŞ

Hareketin olduğu hemen her yerde yağlayıcılara (lubricants) ihtiyaç vardır. Yağlayıcıların, doğal olarak, kullanıldıkları ekipmanların tasarımından kaynaklı çevreye karışma riski bulunmaktadır. Aynı zamanda, yağ değişimleri sırasında büyük bir kısmının atık yağ olarak bertaraf edilme problemi de bulunmaktadır. Bu iki faktör birleştiğinde, çevreye karışan veya karışma riski bulunan yağlayıcı miktarı ciddi boyutlara ulaşmaktadır.

Çevrenin korunması ile ilgili bilinç düzeyi giderek artmaktadır. Bununla paralel olarak, bu konuda yayımlanan yasal mevzuat sayısında da büyük oranda artış vardır. Bu sebeple, hemen her alanda, kaynakların verimli tüketilmesi ve geri dönüştürülebilmesi amacıyla yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. Yağlayıcıların tasarımı da bu çalışmalar arasındadır.

Yağlayıcıların bileşiminin büyük bir kısmını bazyağlar oluşturmaktadır. Bir yağın biyoparçalanabilirliği, toksisitesi ve ekotoksisitesi büyük oranda bileşiminde kullanılan bazyağına bağlıdır. Bazyağlar, petrol kaynaklı olabileceği gibi bitkisel kaynaklı da olabilmektedir. Ancak, bitkisel kaynaklı yağların yağlayıcı formülasyonlarında kullanılmasında bazı kısıtlamalar vardır. Bu kısıtlamaların en önemlileri, bitkisel yağların oksidatif kararlılıklarının zayıf olması ve düşük sıcaklıktaki akışkanlık özelliklerinin kötü olmasıdır.

Bu çalışmada, endüstriyel ekipmanların yağlayıcı ihtiyaçlarının karşılanmasında bitkisel kaynaklı kanola yağının kullanılması için, bu yağın yüksek sıcaklıktaki oksidatif kararlılığının ve düşük sıcaklıktaki akış karakteristiğinin iyileştirilerek yağlayıcılık özelliklerinin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, dört farklı yağ asiti esteri, çeşitli oranlarda kanola yağına eklenmiş ve sonuçları mineral yağlarla karşılaştırılmıştır.

## 2 LİTERATÜR ÇALIŞMASI

### 2.1 Yağlayıcılar

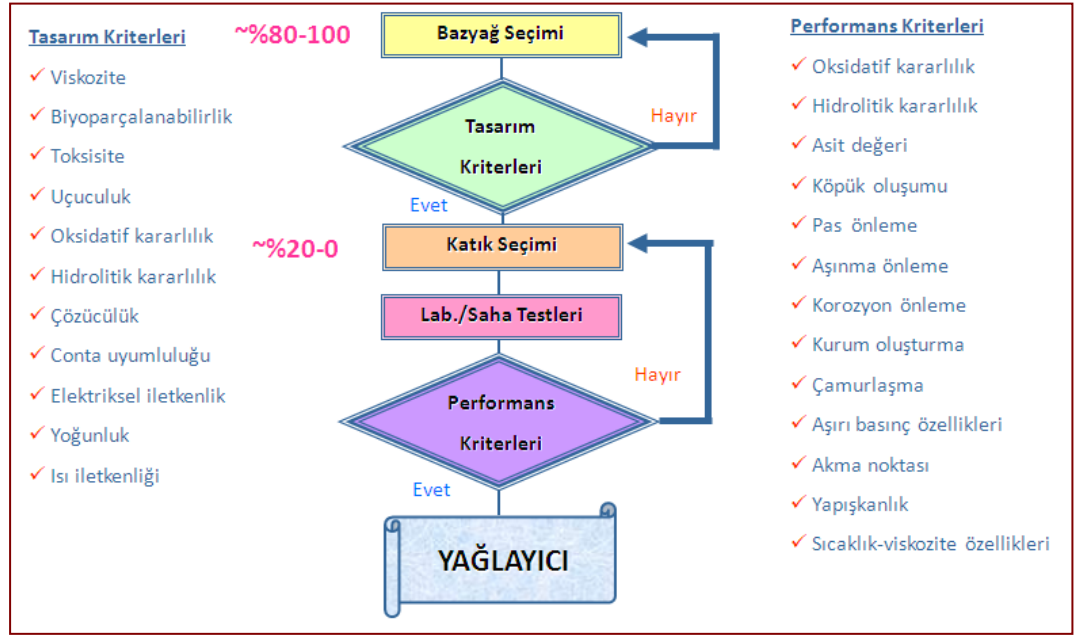
Yağlayıcılar, hareket eden iki yüzeyi birbirinden ayırarak hareketi kolaylaştıran genellikle sıvı (gresler yarı katıdır) maddelerdir. Bir yağlayıcının ana görevleri, enerjinin verimli ve ekipmanın uzun ömürlü kullanılmasını sağlamaktır. Bunu sürtünmeyi azaltarak ve aşınmaları önleyerek başarırlar. Bununla birlikte, yağlayıcıların, hareket eden yüzeylerdeki ısıyı bünyesine alarak soğumaya yardımcı olmak, korozyonu önlemek, güç iletimini sağlamak ve aşınma partiküllerinin birleşerek daha büyük partiküller oluşturmasını önlemek gibi yan görevleri de bulunmaktadır.

Yağlayıcılar, kullanım alanlarına göre isimlendirilmekte ve özelleşmektedir. Otomotiv yağları grubunda, benzinli ve dizel motor yağları, otomatik transmisyon yağları, dişli kutusu yağları, hidrolik fren yağları ve diğer hidrolik aksam yağları sayılabilir. Bunun dışında, yine geniş bir aileyi kapsayan endüstriyel yağlar grubu bulunmaktadır. Bu grupta da hidrolik yağlar, dişli yağları, türbin yağları, kalıp yağları, kesme yağları, kompresör yağları ve proses yağları sayılabilir.

İdeal bir yağlayıcıda bulunması gereken özellikler birkaç maddede toparlanabilir. İdeal bir yağlayıcı, çalışma koşullarına göre uygun viskozitede olmalı ve bu viskoziteyi korumalı, ısıl bozunmaya, oksidasyona, kayma gerilimlerine ve kimyasal reaksiyonlara karşı kararlı olmalı, çalışma ortamına fiziksel ve kimyasal olarak uyum sağlamalı, sürtünme ve aşınmaları korozyon ve köpük oluşumunu engellemelidir. Ayrıca, alevlenebilirlik ve toksisite riskinin düşük olması ve çevreyle uyumlu olması da günümüz yağlayıcılarında istenen özellikler olarak öne çıkmaktadır (Lubrizol Fluid Technology Semineri, 21-25 Nisan 2008).

Uygulamaya özel yağlayıcı tasarımı çok önemlidir. Şekil 2.1'de yağlayıcı tasarım süreci gösterilmiştir. Yağlayıcı tasarım süreci bazyag seçimi ile başlamaktadır. Kullanım yerine göre değişmekle birlikte bir yağlayıcının yaklaşık olarak %80'i bazyagından oluşmaktadır. Bu oran, sadece basit yağlamanın

istendiği ve ağır çalışma koşullarının (yüksek sıcaklık ve basınç gibi) olmadığı durumlarda %100'e kadar çıkabilmektedir. Bazıyağ, yağlayıcı tasarımının en önemli bileşenidir. Seçilecek olan bazıyağın çeşidine göre yağlayıcının viskozitesi, biyoparçalanabilirliği, toksisitesi, uçuculuğu, oksidatif kararlılığı, hidrolitik kararlılığı, çözünürlüğü, conta uyumluluğu, elektriksel iletkenlik, yoğunluk ve ısı iletkenlik gibi birçok özelliği büyük ölçüde belirlenmektedir (Rudnick, 2006).



Şekil 2.1: Yağlayıcı tasarım süreci

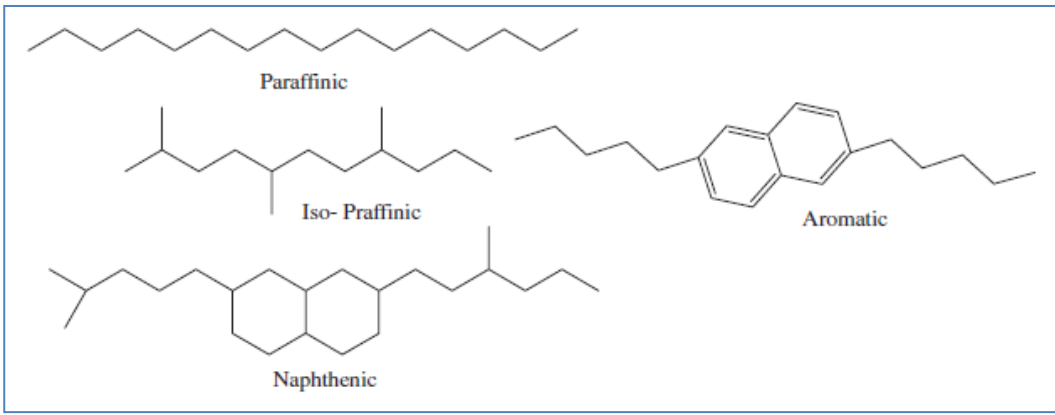
([http://www.bioeconomyconference.org/conf2005/presentations/sevim\\_erhan.pdf](http://www.bioeconomyconference.org/conf2005/presentations/sevim_erhan.pdf) , Erişim tarihi 03 Ağustos 2010).

Bazıyağ seçimi yapıldıktan sonra, yağlayıcının kullanım yerine göre istenen performans özelliklerinin sağlanabilmesi için uygun katık (additive) seçimleri yapılmaktadır. Yağlayıcılardaki katık oranları genellikle %20'dir. Kullanılan katık çeşitleri arasında sürtünme önleyiciler, korozyon önleyiciler, viskozite geliştiriciler, aşınma önleyiciler, deterjan ve dispersanlar, köpük önleyiciler, antioksidanlar sayılabilir (Rudnick, 2003).

Bazıyağ ve katıklarla uygun şekilde formülize edilmiş yağlayıcı adayları, laboratuvar testleri ve saha testlerine tabii tutulur ve istenen kriterleri sağlayanlar yağlayıcı olarak kullanılabilir.

## 2.2 Bazyağlar

Yağlayıcı tasarımının en önemli bileşeni olan bazyağlar mineral, organik veya kimyasal kaynaklı olabilir. Geniş kullanım alanı bulan bazyağlar mineral kaynaklı olan ham petrolden elde edilir. Bunun dışında organik kaynaklı bitkisel veya hayvansal bazyağlar olduğu gibi, kimyasal kaynaklı sentetik bazyağlar da vardır. Mineral kaynaklı bazyağların elde edildiği ham petrol parafinik, naftanik ve aromatik içeriğine göre sınıflandırılır (Şekil 2.2) (Mang ve Dresel, 2007).



Şekil 2.2: Mineral bazyağların kimyasal yapıları (Pettersson, 2007)

Parafinik ham petrol, uzun düz (doğrusal) zincirli hidrokarbonlardan oluşur ve vakslı (wax) bir yapıdadır. Alkan olarak da isimlendirilen parafin, genel formülü  $C_nH_{2n+2}$  olan hidrokarbon grubunu temsil eder. Parafin vaks, alkanların  $20 \leq n \leq 40$  aralığını içine alan bir karışımdır. Oda sıcaklığında genellikle katı fazdadır,  $37^\circ C$  civarında sıvı faza geçer. Bu nedenle, parafinik bazyağlar, sıcaklık düştükçe, içeriğinde vakslar nedeniyle akıcılıklarını kaybederler. Akma noktaları  $-10^\circ C$  civarındadır (Mang ve Dresel, 2007).

Naftanik ham petrol, düşük vaks içeriğine sahiptir ve sikloparafinler içerir. Düşük vaks içeriğinden dolayı akma noktaları parafinik bazyağlara göre oldukça düşüktür. Bu nedenle, düşük sıcaklık gerektiren uygulamalarda bazyağ olarak tercih edilirler. Aromatik ham petrol ise çoklu doymamıştır ve halkalı bileşenler içerir (Mang ve Dresel, 2007).



Şekil 2.3: Ham petrolün çıkarıldığı bölgelere göre görünüşleri

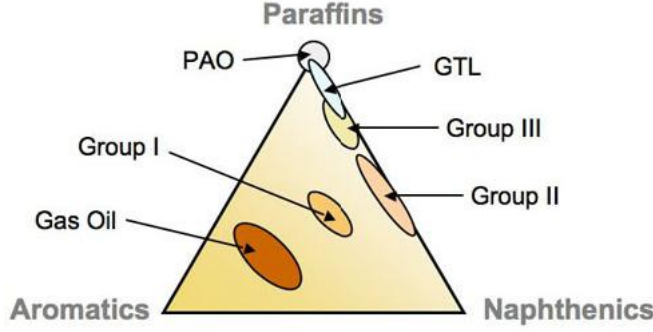
Ham petrol, çıkarıldığı bölgelere göre farklı görünüşte olabilmekte ve farklı özellikler taşıyabilmektedir (Şekil 2.3). Genel olarak, Güney Amerika petroleri naftanik ağırlıklı, Orta doğu petroleri ise parafinik ağırlıklı bir yapıya sahiptir (Pettersson, 2007). Bazı petroldeki aromatik yapılarla ilgili bazı sınırlamalar bulunmaktadır. Bir petrolün IP 346/80 metoduna göre (Institute of Petroleum, Test Standard IP 346/80, Polycyclic aromatics in petroleum fractions by dimethyl sulphoxide - refractive index method, London, 1993) polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) içeriği %3'ü geçtiğinde, bu petrol kanserojen olarak nitelendirilir ve kullanılması kısıtlanmıştır (REACH Tüzüğü, sayı 1907/2006).

Bazı petrol, American Petroleum Institute (API) sınıflandırmasına göre 5 gruba ayrılır (API 1509, Nisan 2007). Bunlar Grup I, Grup II, Grup III, Grup IV ve Grup V'tir (Rudnick, 2006). Çizelge 2.1'de API petrol sınıflandırılması verilmiştir.

Çizelge 2.1: API petrol sınıflandırması (API 1509)

Grup	Viskozite İndeks	Doymuşluk		Kükürt içeriği	Diğer
I	80-120	<90%	ve/veya	≥0,03%	-
II	80-120	≥90%	ve	<0,03%	-
III	>120	≥90%	ve	<0,03%	-
IV	-	-	-	-	PAO (Poli-alfa-olefin)
V	-	-	-	-	Diğerleri

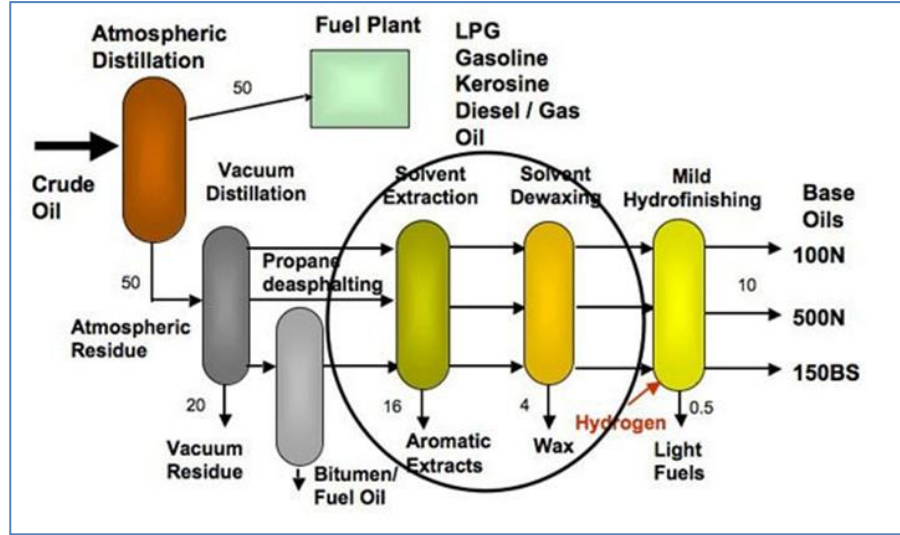
Grup I, Grup II ve Grup III bazy ağları petrolden elde edilen ve mineral kaynaklı olarak da isimlendirilen bazy ağlarıdır. Grup numarasının artması, bazy ağının rafinasyon düzeyinin arttığını, içeriğindeki aromatik ve naftanik oranının azaldığını göstermektedir (Rudnick, 2006). Şekil 2.4'te bazy ağların parafinik, naftanik ve aromatik temsili oranları gösterilmiştir.



**Şekil 2.4:** Bazy ağların parafinik, naftanik ve aromatik oranları (Lubrizol Fluid Technology Semineri, 21-25 Nisan 2008)

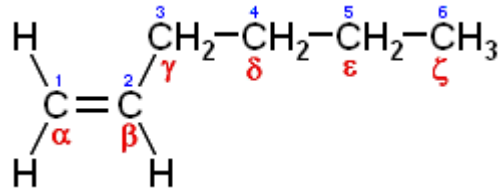
Ham petrolden en az rafinasyon iŐlemiyle elde edilen bazy ağlar Grup I, en fazla rafinasyon iŐleminden geçen bazy ağlar ise Grup III'lerdir. Rafinasyon yöntemlerindeki farklılıktan dolayı viskozite indeksi, doymuşluk ve kükürt içerikleri farklılaŐır. Bu özelliklerdeki farklılaŐma, bazy ağ sınıflandırmasındaki kriterleri belirlemiŐtir (Lubrizol Fluid Technology Semineri, 21-25 Nisan 2008).

Grup I bazy ağları solvent rafinasyon yöntemiyle üretilir (Şekil 2.5). Grup II bazy ağları, solvent rafinasyon yöntemine ilave olarak hidrojenleme ve hidro-kırma (hydrocracking) proseslerinden de geçer. Buna bağlı olarak, kükürt içeriği 300 ppm'in altına düŐer. Grup III bazy ağları ise, daha ileri hidro-kırma ve wax-izomerizasyon proseslerinden geçerek viskozite indeksi (VI) 120'nin üzerine çıkar (Mang ve Dresel, 2007).



Şekil 2.5: Grup I bazyasının solvent rafinasyon prosesi (Lubrizol Fluid Technology Semineri, 21-25 Nisan 2008)

Grup IV bazyaları, poli-alfa-olefinler (PAO) olarak da isimlendirilir, sentetik bazyalarıdır. Bunlar, petrol kaynaklı değil kimyasal sentez yoluyla üretilirler. Endüstriyel ölçekteki üretimi ve kullanımı ilk kez 1931 yılında gerçekleşmiştir (Pettersson, 2007). Şekil 2.6’da bir PAO örneği gösterilmiştir.



Şekil 2.6: PAO örneği, 1-hexene

Mineral bazyalar, fiziksel ayırma ve saflaştırma teknikleriyle ham petrolden üretildikleri için moleküler yapıları ve karbon sayıları tamamen ham petrol kaynağına ve kalitesine bağlıdır, değişkendir. Sentetik bazyalar ise, kimyasal reaksiyon ile elde edildikleri için moleküler yapıları mineral esaslı bazyalarına göre çok daha iyi kontrol edilebilir. Bu durum, moleküler yapının daha homojen olduğu sentetik bazyalarının kullanıldığı yüzeylerdeki

sürtünmelerin ve aşınmaların daha az olduğu sonucunu doğurmaktadır (Lubrizol Fluid Technology Semineri, 21-25 Nisan 2008).

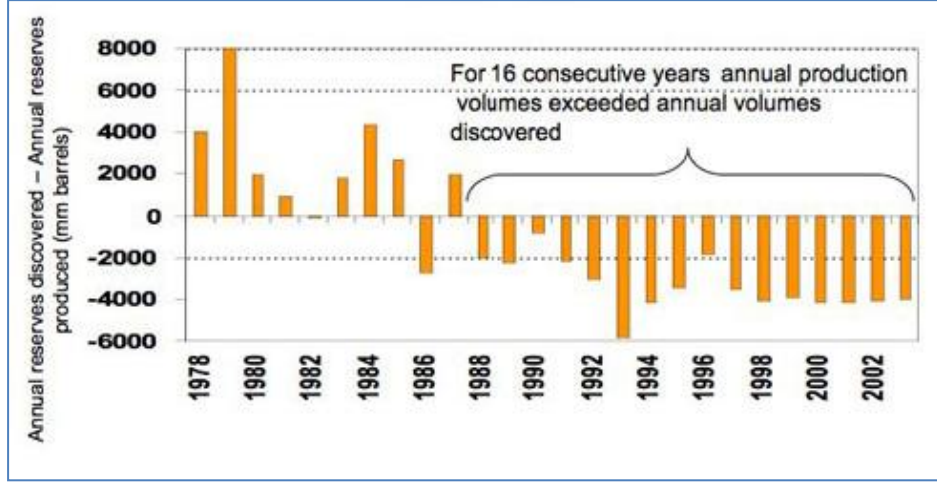
Grup V bazyağları ise, ilk dört gruba girmeyen bazyağlarıdır. Bu tezin konusu olan bitkisel yağlar ve esterler bu gruba örnek olarak verilebilir.

### **2.3 Biyoyağlayıcılar**

Son yıllarda yağlayıcılarla ilgili “çevreyle dost” veya “biyoparçalanabilir” anahtar kelimeleri oldukça sık kullanılmaktadır. Biyoparçalanabilirlik, bazyağ seçimindeki ve ürün formülasyonlarında en önemli tasarım kriterlerinden birisi haline gelmiştir. Biyoparçalanabilen yağlar, çevre üzerinde olumsuz etkisi olmayan daha düşük molekül ağırlıklı bileşenlere kolaylıkla dönüştükleri için çevrenin korunmasına katkı sağlarlar. Dönüşüm hızı, yağlayıcıyı oluşturan bileşenlerin kimyasal yapılarıyla ilişkilidir. Bu kimyasal yapılar, aynı zamanda toksisiteyi de etkiler. Toksik olan bir yağlayıcı, ortamdaki organizma popülasyonunu olumsuz yönde etkileyeceği için biyoparçalanma prosesini de direkt ve negatif yönde etkiler (Rudnick, 2006).

Biyoparçalanabilirliği yüksek, toksisite ve ekotoksitesi düşük olan yağlayıcılara genel olarak biyoyağlayıcılar denmektedir. Bitkisel yağlar 19. yüzyıldan bu yana biyoyağlayıcı olarak kullanılmaya başlamıştır (Pettersson, 2007). Bitkisel yağların bulunabilirliğinden kaynaklanan bu durum, günümüzde ihtiyaçtan kaynaklanan bir duruma dönüşmüş durumdadır. Bunun iki önemli göstergesi vardır.

Birincisi, mineral bazyağların da elde edildiği ham petrol kaynaklarının sınırlı olmasıdır. 5 Ekim 2004 tarihli PFC Energy raporuna göre 1987-2003 yıllarını kapsayan 16 yıl boyunca keşfedilen yıllık ham petrol rezerv miktarı üretilen yıllık ham petrol rezerv miktarından azdır. (Şekil 2.7). Bu durum, yeni enerji kaynaklarına yönelik araştırmaların artmasının nedenlerinden biridir.



Şekil 2.7: Yıllara göre keşfedilen-üretilen ham petrol arasındaki farklar (PFC Energy)

İkincisi ise, çevrenin korunmasıyla ilgili bilincin giderek gelişmekte ve bu konuda çıkarılan yasal düzenlemelerin sayısının giderek artmakta olmasıdır. Çevreyle uyumlu ürünlerin kriterlerinin belirlenmesine yönelik standartlar ve bu ürünlerin müşteriler tarafından satın alınmasının teşvik edilmesi amacıyla çeşitli etiket sistemleri geliştirilmektedir. Bu etiket sistemleri ülkeden ülkeye farklılık gösterebilmektedir. Örnek olarak, Avrupa Birliği'nde "Eco Label", Almanya'da "Blue Angel", İskandinav ülkeleri olan Danimarka, İzlanda, Finlandiya, Norveç ve İsveç'te "Nordic Swan", Amerika Birleşik Devletlerinde "Green Seal", Çek Cumhuriyeti'nde "Environmental Choice" ve Japonya'da "Eco Mark" çevre programları gösterilebilir (<http://www.globalecolabelling.net/>, Erişim tarihi: 2 Ağustos 2010). Bu konuyla ilgili Türkiye'de bir etiketleme sistemi bulunmamaktadır. Etiket örnekleri Şekil 2.8'de gösterilmiştir.

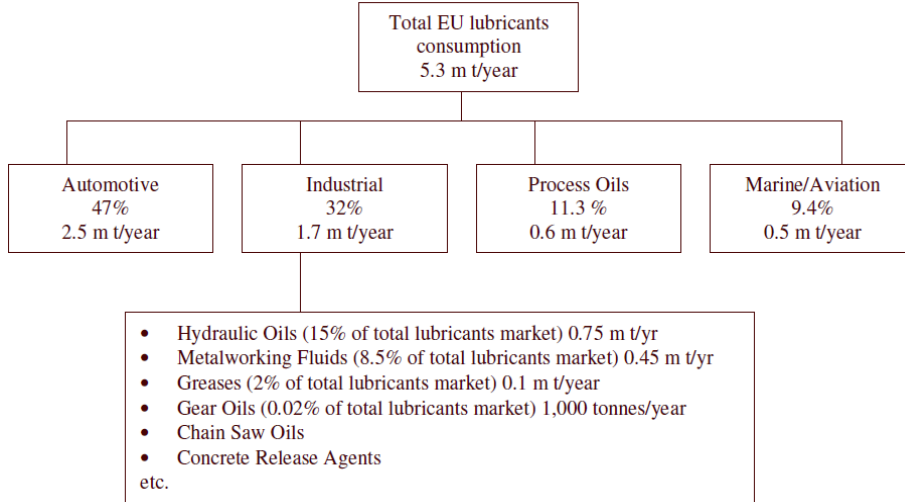


Şekil 2.8: Çevresel etiketler (Bartz, 2006)

Whitby'nin 2004 tarihli araştırmasına göre, 2002 yılında, Batı Avrupa'daki yağlayıcı pazarının toplam büyüklüğü yılda 5 milyon tondur. Bunun sadece yılda 50 bin tonu bitkisel yağ kaynaklıdır. Amerika pazarındaki durum ise, 8.3 milyon ton yağlayıcıya karşılık 25 bin ton bitkisel kaynaklı yağlayıcıdır. Dünya çapında satılan yağlayıcıların yarısından fazlasının ekipmanlardan sızıntı, dökülme, buharlaşma ve atık yoluyla çevreye karıştığı rapor edilmektedir (Rudnick 2006).

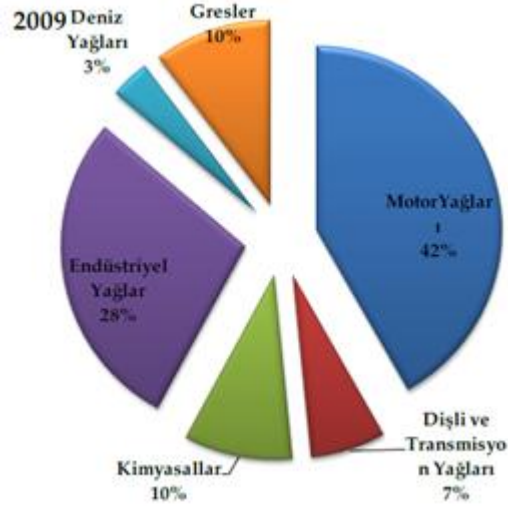
Battersby (2000)'nin araştırması, çevreye yayılan yağlayıcıların boyutu hakkında bir fikir vermektedir. Motor yağları, hidrolik yağları, dişli yağları gibi kategorilerde yapılan çalışmada toplamda Almanya'da 101 bin ton, Avustralya'da 80 bin ton, Kanada'da 19 bin ton, İsviçre'de 4 bin ton, Hırvatistan'da 2 bin ton civarında yağlayıcının sadece sızıntıyla çevreye karıştığı tahmin edilmektedir.

2000-2005 yıllarını kapsayan IENICA özet raporunda Avrupa'daki yağlayıcı tüketiminin yaklaşık olarak yıllık 5.3 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Bunun %47'si otomotiv sektöründe, %32'si endüstriyel sektörde, %11'i proses yağları olarak ve geriye kalan yaklaşık %9'luk kısım deniz ve havacılık yağları olarak tüketilmektedir (Şekil 2.9).



**Şekil 2.9:** Avrupa'daki yağlayıcı tüketiminin sektörel dağılımı (IENICA European Summary Report 2000-2005)

PETDER'in 2009 Sektör Raporu'na göre Türkiye'deki toplam yağlayıcı tüketimi yıllık 491 bin tondur. Bunun %42'sini motor yağları, %28'ini endüstriyel yağlar, %10'unu gresler, %7'sini dişli ve transmisyon yağları ve %3'ünü de deniz yağları oluşturmaktadır (Şekil 2.10).



Şekil 2.10: Türkiye'deki yağlayıcı pazarı 2009 (PETDER)

Avrupa ve Türkiye yağlayıcı pazarına bakıldığında yaklaşık olarak %30'luk kısmın endüstriyel yağlara ait olduğu görülmektedir. Biyoyağlayıcıların, yoğunlukla kullanıldığı alan da endüstriyel yağlayıcılardır. Bunun başlıca sebebi motor yağlarının 200-250°C'ye kadar ulaşan yüksek sıcaklıklara maruz kalmalarıdır. Bitkisel yağlar, bu sıcaklıkta hızlı şekilde okside olduklarından dolayı motor yağı olarak kullanımları oldukça sınırlıdır. Endüstriyel pazarda ise çok çeşitli uygulamalar mevcuttur ve genellikle yüksek sıcaklıklar söz konusu değildir. Bu nedenle, biyoyağlayıcılar, endüstriyel pazarda kullanım alanı bulmuştur (Çizelge 2.2).

Çizelge 2.2: Biyoyağlayıcılar pazarı (IENICA European Summary Report 2000-2005)

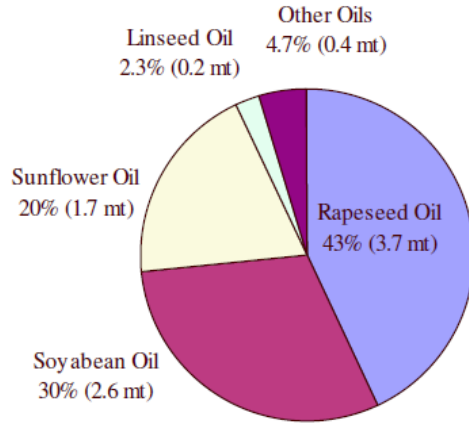
Biyoyağlayıcılar	Pazar Hacmi (ton) – 1999
Hidrolik yağlar	51.000
Testere yağları	29.000
Beton kalıp ayırma yağları	10.650
Metal işleme sıvıları	4.000
İki zamanlı motor yağları	2.000
Gresler	1.700
Dişli yağları	1.000

IENICA özet raporunda, yağlayıcı pazarının %1,4 oranında azalmakta olduğu, buna karşılık biyoyağlayıcı pazarının yıllık %10 gibi büyük bir oranda artmakta olduğu vurgulanmıştır (Çizelge 2.3). Biyoyağlayıcılar denildiği zaman genellikle bitkisel yağ kaynaklı yağlayıcılar akla gelmektedir. Ancak, bazı düşük viskoziteli mineral yağların ve sentetik grubunun da biyoparçalanabilirliği yüksektir (IENICA, 2004). Bu durum dikkate alındığında çevreyle uyumlu yağlayıcı pazarının %21 civarında büyümekte olduğu anlaşılmaktadır.

**Çizelge 2.3:** Avrupa pazar büyüklükleri ve büyüme oranları (IENICA European Summary Report 2000-2005)

Ürün Tipi	1999 Avrupa Pazar hacmi	Yıllık Büyüme %
Yağlayıcılar	5.000.000	-1.4
Biyoyağlayıcılar	102.000	10
Sentetikler	305.000	6
Sentetik Esterler	80.000	5
Katkılar	600.000	0

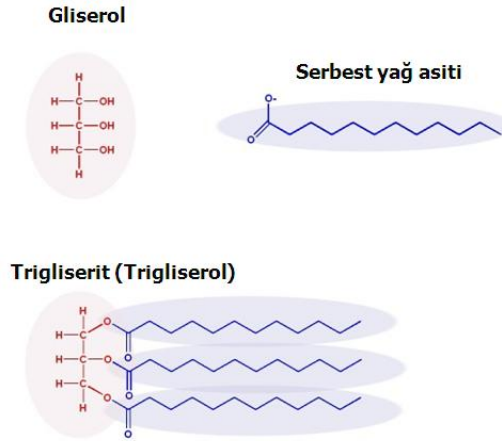
2003 yılında Avrupa'daki toplam bitkisel yağ üretimi 8.6 milyon ton olarak gerçekleşmiştir (Şekil 2.11). Bunun %43'lük 3.7 milyon tonu kanola yağına aittir. Ardından %30'luk oranla ve 2.6 milyon tonluk üretimle soya yağı gelmektedir. Ayçiçek yağı ise %20'lik 1.7 milyon tonluk üretimle üçüncü sıradadır. Kanola yağının yüksek tonajlı üretimi, gıda ve gıda dışı uygulamalarda kullanılmasına olanak sağlamaktadır.



**Şekil 2.11:** Avrupa bitkisel yağ üretimi, 2003 (IENICA European Summary Report 2000-2005).

## 2.4 Bitkisel Yağlar

Bitkisel yağların büyük çoğunluğunu triaçilgliseritler oluşturur (Şekil 2.12). Trigliseritler olarak da isimlendirilebilen triaçilgliseritler, gliserol moleküllerinin hidroksil gruplarına ester bağlarıyla bağlı üç uzun zincir yağ asitinden meydana gelen bir yapıdır (Wagner ve ark., 2001). Yağ asitleri genelde, uzun alifatik kuyruklu bir karboksilik asittir (Çizelge 2.4 ve 2.5). Bitkisel yağlarda bulunan yağ asitleri genellikle 14-22 karbon uzunluğundadır ve değişik doymamışlık seviyelerine sahiptirler. Trigliseriti oluşturan yağ asitlerinin üçü aynı, üçü farklı ya da ikisi aynı biri farklı olabilir. Doğal yağ asitlerinin çoğu çift sayıda karbon atomu içerir, çünkü bunların biyolojik sentezlerinde iki karbon atomlu asetat kullanılır.



**Şekil 2.12:** Trigliseritlerin yapısı

Bitkisel yağların trigliserit yapısı yağlayıcılık performansı için istenen özellikleri sağlar. Uzun ve apolar yapıdaki yağ asiti zincirleri, güçlü bir yağlayıcı filmi oluşturarak metalik yüzeylere tutunur. Bu sayede, sürtünme ve aşınmalar azalır. Molekül içi güçlü etkileşimler, sıcaklık değişimlerine karşı viskozitenin daha kararlı bir şekilde korunmasına katkı sağlar ve viskozite indeksi artırır. Bu özellikleri sayesinde yağ asitleri, yağlayıcı formülasyonlarında hammadde olarak kullanılabilir gibi bazı yağ olarak da yer alabilmektedir (Rudnick, 2006).

Çizelge 2.4: Doymuş yağ asitleri

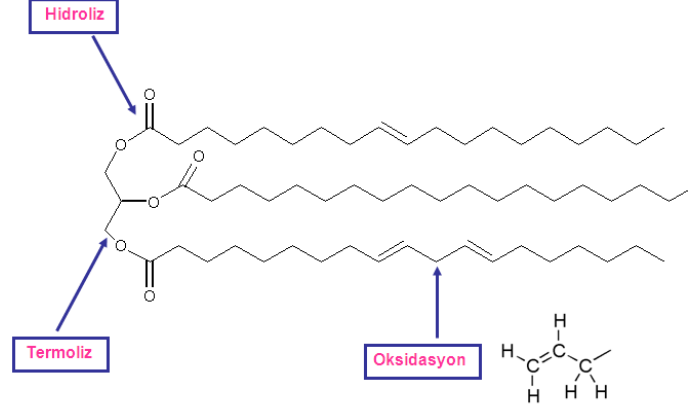
Yağın İsmi	IUPAC* İsmi	Kimyasal Yağışı	Simgesi	Donma Noktası (°C)
Butyric	Butanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	C4:0	-8
Caproic	Hexanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	C6:0	-3
Caprylic	Octanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	C8:0	16 – 17
Capric	Decanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	C10:0	31
Lauric	Dodecanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	C12:0	44 – 46
Myristic	Tetradecanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	C14:0	58.8
Palmitic	Hexadecanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	C16:0	63 – 64
Stearic	Octadecanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	C18:0	69.9
Arachidic	Eicosanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	C20:0	75.5
Behenic	Docosanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	C22:0	74 – 78
Lignoceric	Tetracosanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{22}\text{COOH}$	C24:0	84,2
Cerotic	Hexacosanoic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COOH}$	C26:0	88

Çizelge 2.5: Doymamış yağ asitleri

Yağın İsmi	Kimyasal Yağışı	Simgesi
Myristoleic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	C14:1
Palmitoleic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	C16:1
Oleic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	C18:1
Linoleic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	C18:2
$\alpha$ -Linolenic acid	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	C18:3
Arachidonic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	C20:4
Eicosapentaenoic acid	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	C20:5
Erucic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	C22:1
Docosahexaenoic acid	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	C22:6

Bitkisel yağların yağlayıcı olarak kullanılmasını kısıtlayan birkaç özellik (Şekil 2.13) vardır. Yağ asitlerindeki doymamış çift bağlar oksidasyon gibi birçok reaksiyon için aktif bölgeler meydana getirerek bitkisel yağların oksidasyon kararlılığını düşürür. Bitkisel yağların diğer bir olumsuz özelliği ise trigliserit esterinin hidrolize karşı hassasiyetidir. Bitkisel yağların, yapılarındaki benzerliklerden dolayı sadece sınırlı bir viskozite aralığında bulunması da onların yağlayıcı olarak kullanılmasının önündeki bir diğer engeldir. Son olarak, güçlü

molekül için etkileşimler kararlı bir yağ filmi oluşumunu sağlarken, aynı zamanda da düşük sıcaklık özelliklerini kötüleştirir (Erhan ve Asadauskas, 2000).



**Şekil 2.13:** Trigliserit molekülünün zayıf noktaları

Laboratuvar araştırmaları sonucunda bitkisel yağların yağlayıcılık özelliklerinin mineral yağlara göre üstün olduğu gösterilmiştir. Katık içermeyen bitkisel yağların, aşınma ve sürtünme (Asadauskas ve ark., 1996, 1997), yük taşıma kapasitesi (Kozma, 1997) ve dayanım özellikleri (Odi-Owei, 1988) bakımından mineral yağlara üstünlük sağladığı belirlenmiştir. Tamamen bitkisel yağlardan formülize edilmiş yağlar, mineral esaslı yağlara göre daha düşük sürtünme katsayısına, eşdeğer yük taşıma kapasitesine ve daha iyi dayanıma sahip olduğu, ancak, ısıl ve oksidatif kararlılık konusunda daha zayıf kaldığı tespit edilmiştir (Fox ve Stachowiak, 2007).

Bitkisel yağlar, yağlanan yüzeylerle güçlü etkileşimler kurabilmesine imkan sağlayan yüksek polariteye sahip yapısı ile sınır yağlayıcı (boundary lubricant) olarak kullanılabilirler. Sınır yağlama performansı, yüzeye tutunan ve yüzeyle etkileşime giren yağlayıcı molekülleri ile ilişkilidir. Biresaw ve arkadaşları (2002 ve 2003), yağlayıcı ve yüzey arasındaki ilişkilerin seviyesini inceledikleri çalışmalarında, uygun modeller kullanarak Gibbs tutunma (adsorpsiyon) serbest enerji seviyesini hesaplamışlardır. Trigliseritlerin tutunma serbest enerjilerinin, eşdeğer monoesterlerden daha iyi olduğu belirtilerek, doymamış yağ asiti seviyesinin yağlayıcılık performansı üzerinde çok küçük bir etkisinin olduğunu

göstermişlerdir. Ancak, çoklu doymamış yağ asitlerinin, yüksek sıcaklık ve yüklerde, daha az doymamış benzerlerine göre daha iyi yağlayıcılık özelliklerine sahip oldukları görülmüştür (Fox ve Stachowiak, 2007). Çizelge 2.6'da çeşitli bitkisel yağların yağ asiti içerikleri verilmiştir.

**Çizelge 2.6:** Çeşitli bitkisel yağların yağ asiti içerikleri.

g/100g toplam yağ asiti		Badem	Avokado	Hint	Hindistan cevizi	Mısır	Palmuk	Zeytin	Yerfıstığı	Pirinç	Yalancı Safran Otu	Susam	Soya	Ayçiçeği	Rafine Palmiye	Kanola
C8:0	Caprylic acid				5-9											
C10:0	Capric acid				4-10											
C12:0	Lauric acid		0,2 (Max)		44-52											
C14:0	Myristic acid	1,5 (Max)	0,1-2,1		13-21	1 (Max)	0,5-2,0	0,1-1,2	<0,2	<1	<1	<0,5	<0,5	<1,0	0,5-5,9	
C16:0	Palmitic acid	3,9	7,5-25	0,8-1,8	8-11	8-19	17-29	7-16	6-15,5	12-18	2-10	7-12	7-12	2-10	32-47	3-6
C16:1	Palmitoleic acid	2 (Max)	0-8,3			<0,5	<1,5		<1,0			<0,5	<0,5	<1,0		
C18:0	Stearic acid	3 (Max)	0,6-1,3	0,8-2,0	1-4	0,5-4,0	1-4	1-3	1,3-6,5	1-3	1-10	3,5-6	2,0-5,5	1-10	2-8	1-4
C18:1	Oleic acid	60-78	42-81	3-6	5-8	19-50	13-44	65-85	36-72	40-50	7-42	35-50	19-30	14-65	34-44	55-75
C18:2	Linoleic acid	10-30	6-18,5	3,5-6,8	2,5 (Max)	34-65	40-63	4-15	13-45	29-42	72-81	35-50	48-58	20-75	7-12	15-25
C18:3	Linolenic acid	2 (Max)	2 (Max)			<2,0	0,1-2,1	<1,5	<2,0	<2,0	<1,5	<1,0	5-9	<1,5		8-22
C18:1	Ricinoleic acid			82-95												
C20:0	Arachidic acid				0,4 (Max)	<1,0	0,5 (Max)		1-2,5	<2,5	<0,5	<1,0	<1,0	<1,0		
C20:1	Gadoleic acid					<0,5	0,5 (Max)		0,5-2,1		<0,5	<0,5	<1,0	<0,5		
C20:4	Arachidonic acid								1-2,5							
C22:0	Behenic acid						0,5 (Max)		1,5-4,8			<0,5		<1,0		
C22:1	Erucic acid															2 (Max)
C24:0	Lignoceric acid					<0,5		1,0-2,5						<0,5		

Bitkisel yağların yağ asiti içerikleri ve kimyasal yapıları yağlayıcılık özellikleri üzerinde olumlu ya da olumsuz etkilere sahiptir. Yağ asitlerindeki yüksek dallanma seviyesi, düşük sıcaklıktaki akışkanlık özelliklerini iyileştirir ve hidrolitik kararlılığı artırırken, viskozite indeksi düşürür. Düz (doğrusal) zincirler ise yüksek viskozite indeksi sağlar, fakat düşük sıcaklık performansını azaltır. Düşük doymuşluk seviyesi, düşük sıcaklıktaki akıcılığı geliştirirken, oksidasyon kararlılığını olumsuz yönde etkiler. Yüksek doymuşluk seviyesi, oksidasyon performansını artırırken, düşük sıcaklıktaki akışkanlık özelliğini kötüleştirir (Wagner ve ark., 2001).

Yağlayıcı formülasyonları, bitkisel yağların avantajları ve kısıtlamaları temelinde şekillendirilir. Bitkisel yağların kullanımının en yaygın olduğu alan

hidrolik yağlar ve transmisyon yağlarıdır (Çizelge 2.7). Tamamen bitkisel yağlardan formülize edilmiş hidrolik/transmisyon yağlarının saha denemeleri sonuçları olumlu bulunmuştur. Remmele ve Widmann (1999), kanola yağı kaynaklı hidrolik yağların performans, biyoparçalanabilirlik ve ekotoksisiteleri üzerinde 6 yıl süren saha denemeleri sonucunda, yağların kullandıkları tarımsal makinelerin 35.000 saat ve 21.000 km'den fazla çalıştıklarını, makinelerde herhangi bir hasar oluşmadığını ve mineral yağların neden olduğu sızıntılardan daha fazla bir sızıntının olmadığını tespit etmişlerdir (Fox ve Stachowiak, 2007).

**Çizelge 2.7:** Çeşitli bitkisel yağların kullanım alanları (Rudnick, 2006).

<b>Kanola Yağı</b>	<b>Hidrolik yağlar, traktör transmisyon yağları, metal işleme sıvıları, food-grade yağlar</b>
<b>Hint yağı</b>	Dişli yağları, gresler
<b>Soya yağı</b>	Yağlayıcı, biyodizel, mürekkepler, boyalar,
<b>Jojoba yağı</b>	Gresler, kozmetik
<b>Ayçiçeği yağı</b>	Gresler
<b>Zeytin yağı</b>	Otomotiv yağlayıcıları

Sonuç olarak, bitkisel yağların, sahip oldukları avantajlar nedeniyle birçok endüstriyel uygulamada kullanılabileceği görülmektedir. Ancak, bitkisel yağların en temel zayıf noktası düşük oksidasyon kararlılığıdır. Bitkisel yağların oksidasyon mekanizması ve oksidasyon ürünlerinin yağlayıcılık üzerindeki etkileri Bölüm 2.5'te anlatılmıştır.

## 2.5 Bitkisel Yağların Oksidasyon Mekanizması

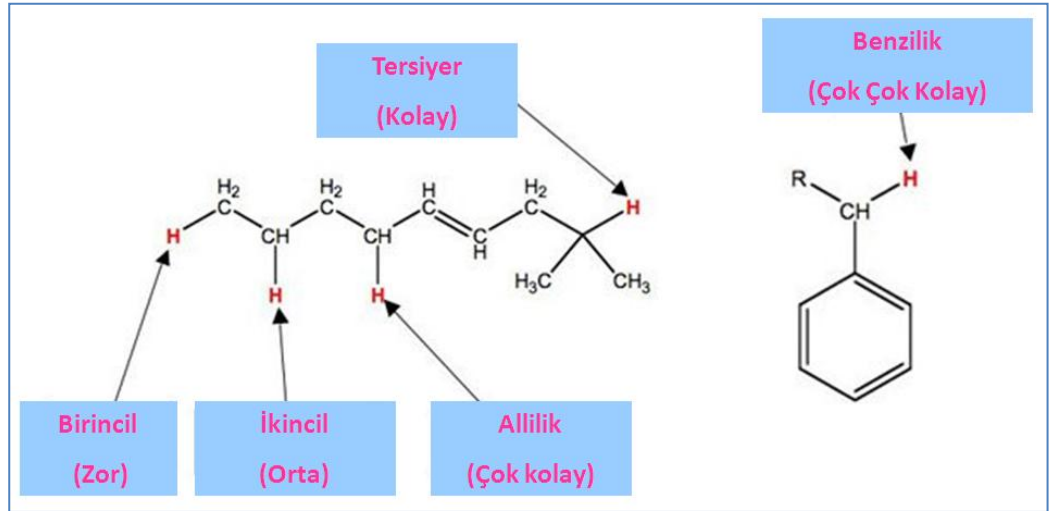
Bitkisel yağların oksidasyon kararlılığı, trigliserit yapıdaki yağ asitlerinin doymamış çift bağ sayısı ile yakından ilişkilidir. Doymamış karbon-karbon bağları (C=C), oksidasyonun da yer aldığı pek çok reaksiyon için aktif bölgeler meydana getirir (Adhvaryu ve ark., 2000). Bitkisel yağların çoğunda doymamış yağ asitleri bulunmaktadır. Bu nedenle bitkisel yağlar genel olarak oksidasyona karşı hassastır. Doymamışlık seviyesi arttıkça, diğer bir deyişle, çift bağ sayısı arttıkça, yağın oksidasyon direnci azalır (Sherwin, 1978; Fox ve Stachowiak, 2007). Şekil 2.14’de bitkisel yağların oksidasyon mekanizması açıklanmıştır.

Initiation	$RH \rightarrow R^{\bullet} + H^{\bullet}$
Propagation	$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet}$ $ROO^{\bullet} + RH \rightarrow ROOH + R^{\bullet}$
Branching	$ROOH \rightarrow RO^{\bullet} + ^{\bullet}OH$ $RO^{\bullet} + RH + O_2 \rightarrow ROH + ROO^{\bullet}$ $^{\bullet}OH + RH + O_2 \rightarrow H_2O + ROO^{\bullet}$
Termination	$ROO^{\bullet} + ROO^{\bullet} \rightarrow ROOH + O_2$ $ROO^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow ROOH$ $R^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow R-R$
Peroxide decomposition	$ROOH \rightarrow$ various lower molecular weight compounds
Polymerisation	$ROOH \rightarrow$ various higher molecular weight compounds

**Şekil 2.14:** Bitkisel yağların oksidasyon mekanizması

Bitkisel yağların oksidasyon mekanizması, serbest radikallerin oluşumu ile başlamaktadır (initiation, başlangıç aşaması). Serbest radikaller, çift bağın bitişiğindeki metilen grubundan (allilik metilen) bir hidrojen atomunun kopması ile çok kolay bir şekilde oluşabilir (Şekil 2.15). Oluşan serbest radikaller hızlı bir şekilde oksijen ile reaksiyona girerek peroksi radikalleri oluşturur. Peroksi radikaller, daha sonra, başka bir yağ molekülüne atak yaparak bir hidrojen atomu daha kopartır. Bunun sonucunda bir hidroperoksit ve diğer bir serbest radikal daha oluşur (propagation, gelişim aşaması). Böylece, oksidasyon prosesi kendini tetikleyerek devam eder (Fox ve Stachowiak, 2007).

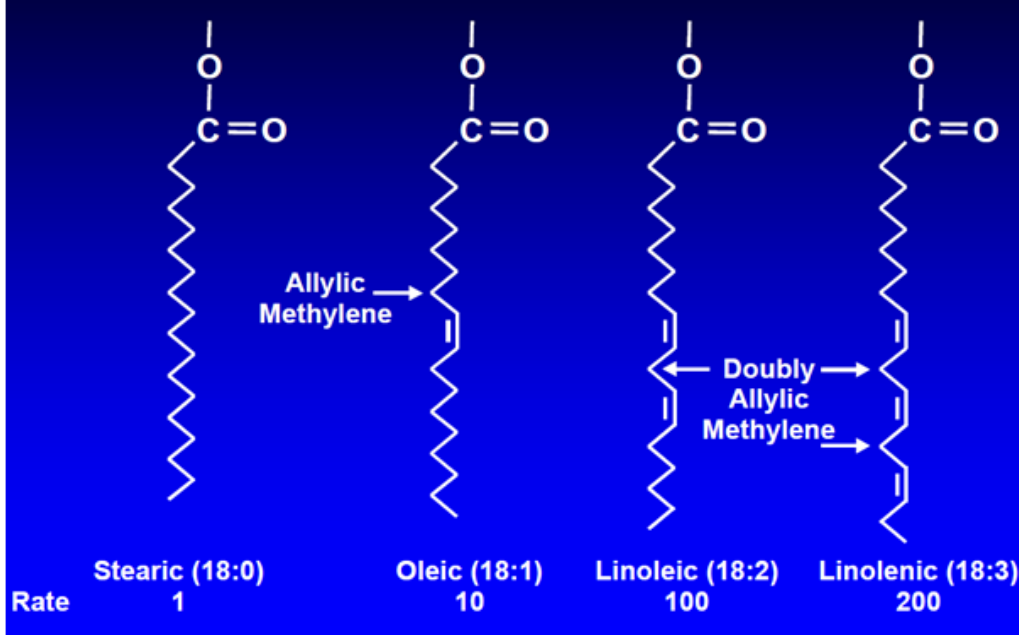
Bitkisel yağların oksidasyonunun hız sınırlayıcı basamağı, peroksi radikal tarafından bir hidrojen atomunun kopartılması sonucunda bir hidroperoksitin oluşumu aşamasıdır (Porter, 1995). Buradaki hız limitini belirleyen ana faktör koparılan karbon-hidrojen bağının kuvvetidir. Karbon-karbon çift bağının bitişiğindeki karbon-hidrojen bağının kuvveti zayıftır ve buradaki allilik hidrojen atomu kolaylıkla kopabilir (Solomons, 1996). Bu nedenle, çift bağ içeren bitkisel yağlar, çift bağ içermeyen bitkisel yağlara göre oksidasyona karşı daha hassastır. Çift bağ sayısı arttıkça, hidrojen atomunun kopması için daha fazla zayıf bölge meydana geldiği için oksidasyon prosesinin hızı artmaktadır. Bitkisel yağlar, genellikle yüksek oranda tekli doymamış yağ asitleri (örnek olarak oleik asit C18:1) içerdiklerinden dolayı sadece yüksek sıcaklıklarda okside olurlar. Buna karşın, çoklu-doymamış yağ asitleri içeren bitkisel yağlar, örnek olarak linoleik (C18:2) ve linolenik asit (C18:3), oda sıcaklıklarında bile okside olurlar (Şekil 2.16) (Fox ve Stachowiak, 2007).



Şekil 2.15: C-H bağ kuvvetlerine göre hidrojen atomunun koparılma kolaylığı.

Hidroperoksitler oluşuktan sonra kendi içinde parçalanarak daha fazla serbest radikal oluştururlar (branching, dallanma aşaması). Bu dallanan adımlar radikallerin hızlı bir şekilde çoğalmasına sebep olur. Serbest radikallerin tamamı oksidasyon prosesini hızlandırmayabilir. Bazıları birbirleriyle reaksiyona girerek kararlı bir yapıya dönüşüp reaksiyonlarını sonlandırabilirler (termination,

sonlanma aşaması). Hidroperoksitler, gelişim ve dallanma aşamaları ile birlikte yağ içinde oluşmaya devam ederler, ancak, uzun süre kararlı şekilde kalmazlar. Sonuç olarak sayısız uçucu ve uçucu olmayan ikincil oksidasyon bileşiklerine parçalanarak düşük molekül ağırlıklı bileşikler oluştururlar. Hidroperoksitler, ayrıca, polimerizasyon reaksiyonlarında da rol oynarlar ve yüksek molekül ağırlık bileşikler oluşturarak depozit oluşumuna neden olurlar (Fox ve Stachowiak, 2007).



**Şekil 2.16:** Çift bağı oksidasyon hızı üzerindeki etkisi

([http://www.bioeconomyconference.org/conf2005/presentations/sevim\\_erhan.pdf](http://www.bioeconomyconference.org/conf2005/presentations/sevim_erhan.pdf) , Erişim tarihi 03 Ağustos 2010).

Oksidasyon prosesi birçok parametreden etkilenir. Ultraviyole ışınlar, sıcaklık, basınç, oksijen gibi ortam şartları ile antioksidanlar, şelat yapıcı ajanlar ve metaller gibi bileşenler oksidasyon prosesini etkileyen ana unsurlardır. Örnek olarak, metaller, bitkisel yağların oksidasyonu için bir katalist görevi görerek serbest radikal oluşumunu ve parçalanma aşamalarını hızlandırır (Paz ve ark., 2000). Demir ve kalay, oksidasyon prosesini etkili bir şekilde katalizlerken, bakır ve kurşunun etkisi çok sınırlı kalmaktadır. Ultraviyole ışınlar da foto-oksidasyon

prosesinde hidroperoksitlerin parçalanmasını tetikler (Neff ve ark. 1993; Fox ve Stachowiak, 2007).

Bitkisel yağlar, yaşam süreleri boyunca, depolanma veya kullanım sürecinde, bozulmaya devam ederler. Oksidasyon sonucu meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişimler, yağlayıcılık performansı üzerinde değişen etkiler yaratır. Çizelge 2.8’de bitkisel yağların oksidasyonu sonucunda oluşan bileşikler ve bu bileşiklerin yağlayıcılık özelliği üzerindeki etkileri gösterilmiştir.

**Çizelge 2.8:** Oksidasyon ürünleri ve yağlayıcılık üzerindeki etkileri

Aşama	Bileşik	Yağlayıcılık etkisi
<b>Birincil</b>	Hidroperoksit	Aşınma
<b>İkincil</b>	Uçucu	İhmal edilebilir
	Uçucu olmayan	Epoksitler – yüksek viskozite, yüksek oksidasyon stabilitesi, benzer sınır yağlayıcılık
	Yüksek molekül ağırlık	Viskozite artışı Yağlayıcılığa etkisi belirsiz
	Serbest yağ asitleri	Sınır yağlayıcılık özelliğinde iyileşme Düşük oksidasyon kararlılığı

Triaçilgliserit bazlı bitkisel yağların birincil oksidasyon ürünleri triaçilgliserit hidroperoksitlerdir. Bitkisel yağların yağlayıcılık özellikleri üzerinde hidroperoksitlerin etkisini gösteren çalışma sayısı çok azdır. Yapılan az sayıdaki araştırmalarda okside olmuş bitkisel yağların aşınmayı arttırdığı tespit edilmiştir. Bu durum, trigliserit yağ asitlerinin parçalanmasına bağlanmıştır. Ancak, aşınmaların artışıdaki neden hidroperoksitlerin varlığı mı yoksa trigliseritlerin parçalanması mı konusu tam netlik kazanmamıştır (Fox ve Stachowiak, 2007).

Uçucu organik bileşikler bitkisel yağların oksidasyon prosesinin ikincil aşamasında oluşan bileşiklerden birisidir. Bunlar, trigliserit hidroperoksitlerinin parçalanması ile oluşmaktadır. Uçucu bileşikler, kısa zincirli hidrokarbonlar ve alkollerdir. Polariteleri ve zincir uzunlukları aşınma/sürtünme özellikleri için kritik faktörlerdir. Düşük polarite ve kısa zincir uzunluğuna sahip uçucu organik

bileşiklerin yağlayıcılık üzerinde etkileri ihmal edilecek derecede küçüktür. Uzun zincirli alkollerin de (12-18 karbon), bitkisel yağların aşınmayı önleyicilik ve yük taşıma kapasiteleri üzerinde gözle görülür bir etkisinin olmadığı bilinmekle birlikte kısa zincir yapılara göre etkileri daha iyidir (Fox ve Stachowiak, 2007).

Hidroperoksitlerin parçalanması sonucunda uçucu olmayan bileşikler de meydana gelmektedir. Bunlar üç ana grupta toplanmaktadır: 1) Bir zinciri oksijen, hidroksi, epoksi veya peroksi grupları taşıyan trigliseritler. 2) İki zinciri oksijen, hidroksi, epoksi veya peroksi grupları taşıyan trigliseritler. 3) İki bozulmamış zincir ve bir oksijen veya hidroksi gruplarıyla sonlanan kısaltılmış zincir taşıyan trigliseritler. Uçucu olmayan oksidasyon bileşiklerinin yağlayıcılık performansı üzerindeki etkisini belirlemek neredeyse imkansızdır. Çünkü ömürleri çok kısadır. Bunlar içinde göreceli olarak daha uzun ömürlü epoksitlerin yağlayıcılık özellikleri incelenebilmiştir (Wu ve ark., 2000; Adhvaryu ve Erhan, 2002). Epoksitlerde bitkisel yağlar daha yüksek viskoziteye ve oksidasyon kararlılığına, daha düşük depozit oluşturma eğilimine sahiptir. Bitkisel yağlarla karşılaştırıldığında yağlayıcılık özellikleri benzerdir (Fox ve Stachowiak, 2007).

Yüksek molekül ağırlıklı bileşikler, yüksek sıcaklık ve basınçta meydana gelen oksidasyon prosesinin son basamağı olan polimerizasyon reaksiyonları ve siklizasyon ürünleridir. Polimerizasyon yağlayıcılarda genellikle istenmeyen bir durumdur. Çünkü depozit oluşumu artar, yağlanan yüzeylerde cilalaşma oluşur ve viskozite artar (Fox ve Stachowiak, 2007).

Bitkisel yağların parçalanması sonucu serbest yağ asitleri oluşur. Bunlar genellikle,  $\beta$ -hidrojen eliminasyonu ve hidroliz yoluyla trigliserit kısmından ayrılarak serbest kalır.  $\beta$ -hidrojen eliminasyonu ve hidroliz, oksidasyon reaksiyonları olmamalarına karşın, bir parçalanma prosesi olarak oksidasyonla birlikte anılır (Fox ve Stachowiak, 2007).

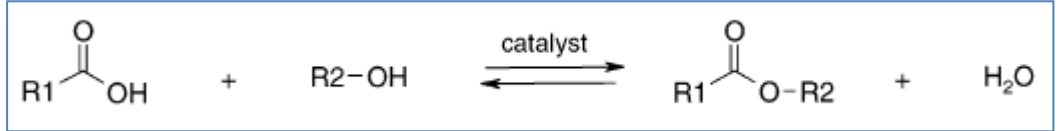
Trigliseritlerde, ikinci veya  $\beta$ -karbon üzerinde bir (beta) hidrojen bulunur. Bu  $\beta$ -hidrojen eliminasyona karşı hassastır. Eğer bu  $\beta$ -hidrojen kopacak olursa, ortadaki karbon-oksijen bağı zayıflar ve serbest yağ asiti oluşur. Hidroliz, ester ile suyun reaksiyonu sonucunda alkol ve asit üreten bir reaksiyondur. Bitkisel yağların su ile reaksiyonu sonucunda trigliseritten bir yağ asiti kopar ve bir alkol grubu ayrılır. Serbest yağ asitlerinin yağlayıcılık performansı üzerinde çok sayıda

çalışma yapılmıştır (Vizintin ve ark., 2000; Cao ve Yu, 2000; Minami ve ark., 1999; Fox ve ark., 2004). Bu çalışmaların hepsi, serbest yağ asitlerinin, bitkisel yağların sınır yağlayıcılık özelliğini geliştirdiğini göstermektedir (Fox ve Stachowiak, 2007).

## 2.6 Ester Yağlayıcılar

Mineral yağlar ham petrolden elde edilir ve kompleks yapıdaki hidrokarbonlardan oluşur. Esterler ise, düzgün moleküler yapıya sahip hammaddelerden üretilir. Düzgün moleküler yapı, özel uygulamalar için kontrol altına alınabilen özellikler sağladığı için esterleri avantajlı kılar.

Ester üretim reaksiyonu asit + alkol = ester + su dur (Şekil 2.17). Esterler, bir karboksilik asit ile bir alkolün dehidrasyonu sonucunda üretilirler. Karboksilat grubu (-O-C=O), esterin fonksiyonel grubudur. Esterifikasyona katılan asit ve alkol çeşidine göre monoester, diester, polioller ester gibi ester çeşitleri oluşabilmektedir (Şekil 2.18) (Wagner 2001).

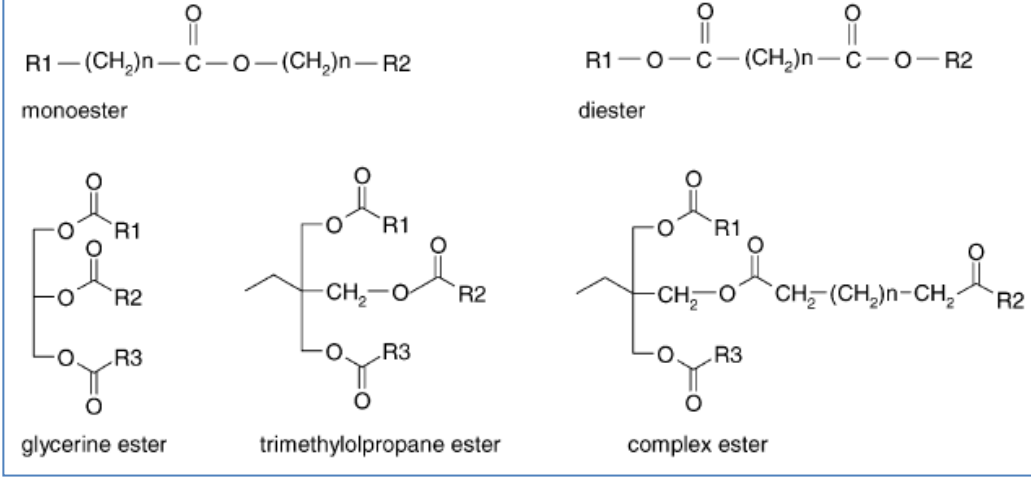


Şekil 2.17: Genel esterifikasyon reaksiyonu (Wagner 2001)

Monoesterler, monofonksiyonel bir asit (örn. oleik, isostearik) ile monofonksiyonel bir alkolün (genellikle karbon zincir uzunluğu C1 – C22 arasında) reaksiyonu sonucu elde edilir. Monoesterler, düşük viskoziteye ve yüksek viskozite indekse sahiptirler. Yağlayıcılık özelliklerinden dolayı çoğunlukla metal işleme uygulamalarında kullanılırlar. Gliserol mono oleatlar (GMO), sürtünme önleyici olarak kullanılan monoesterlerdir (Rudnick, 2006).

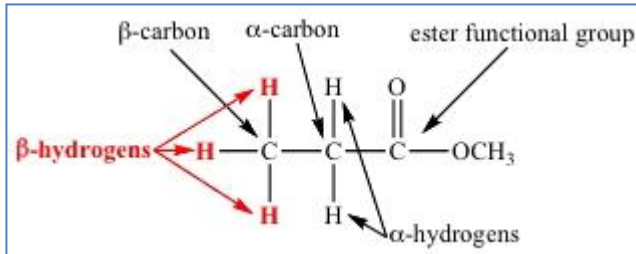
Diesterler, doğrusal bir diasit ile doğrusal veya genellikle dallanmış bir monofonksiyonel alkolün reaksiyonu sonucu oluşurlar. Diesterler, viskozite

indeks ve akma noktası özellikleri bakımından iyi sonuçlar verirken, düşük molekül ağırlıkları nedeniyle viskozite aralıkları sınırlıdır (ISO 7-46). Küçük boyutları ve yüksek polariteleri diesterleri iyi birer çözücü yapar (Rudnick, 2006).



Şekil 2.18: Farklı esterlerin yapıları (Wagner 2001).

Poliol esterler ise, multifonksiyonel bir alkol ile multifonksiyonel bir asitin reaksiyonu sonucu elde edilirler. Polioliol esterler, diesterlerin aksine, geniş bir viskozite aralığına sahiptirler (ISO 5-320). Polioller, beta-hidrojenlere (Şekil 2.19) sahip olmadıkları için “engellenmiş (hindered) esterler” olarak da isimlendirilmektedirler (Rudnick, 2006). Pentaerythritol (PE), dipentaerythritol (diPE) neopentylglycol (NPG), veya trimethylolpropane (TMP) polioliol ester üretiminde kullanılan polihidrik alkol örnekleridir (Rudnick, 2006).



Şekil 2.19: Bir esterdeki beta-hidrojenler

Poliollerin, diesterlere göre bazı avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır (Çizelge 2.9). Polioller, diesterlere göre hidrolitik ve ısıl olarak daha karardır. Kural olarak, eşdeğer viskozitedeki polioller esterler diesterlere göre ısıl olarak 30-50°C daha karardır. Bu performanslarından dolayı diesterlere göre avantajlı olan polioller esterler, fiyat konusunda ise dezavantajlı konumdadırlar. Polioller esterler özellikle yangına karşı dayanıklı ve biyoparçalanabilir hidrolik yağ, zincir yağı, metal işleme sıvısı, hava kompresör yağları ve gres uygulamalarında kullanılmaktadır (Rudnick, 2006).

**Çizelge 2.9:** Monoester, diester ve polioller esterlerin tipik özellikleri (Rudnick, 2006).

	Monoester	Diesterler	Polioller esterler
<b>Viskozite 40°C, mm<sup>2</sup>/s</b>	4...30	6...46	7...230
<b>Viskozite 100°C, mm<sup>2</sup>/s</b>	1...6	2...8	2...30
<b>Viskozite İndeks</b>	150...230	0...90	40...170
<b>Akma Noktası, °C</b>	-35...+25	-70...-40	-60...+7
<b>Parlama Noktası, °C</b>	180...220	200...260	250...320
<b>Oksidatif Kararlılık</b>	Zayıf	Orta	İyi
<b>Biyoparçalanabilirlik (OECD 301B, 28 gün)</b>	%30...95	%10...80	%5...99

Ester moleküllerinin polaritesi, onları bir başka estere veya polar bir yüzeye tutunmasında ana etkidir. Güçlü dipol momentler esterleri birbirine bağlar. Bu nedenle, buhar basınçları düşüktür ve düşük uçuculuğa sahiptirler. Bu durum da ester moleküllerinin yüksek parlama noktasına sahip olmasını sağlar. Yüksek polarite esterleri mükemmel çözücüler yapar. Aynı zamanda higroskopik özelliktedirler. Böylece su moleküllerini polar ester bağları ile tutabilirler. Esterlerin yüksek polaritesi, onların metal oksit yüzeylere tutunmasını sağladığı için yağlayıcılık özellikleri mükemmeldir ve sürtünmeyi çok iyi azaltırlar. Ester bağlarından dolayı ısıl kararlılıkları çok yüksektir (Rudnick, 2006). Esterler bu özellikleri sayesinde, bitkisel yağların oksidasyon kararlılıklarının ve düşük sıcaklıktaki akış özelliklerinin iyileştirilmesinde kullanılabilirler.

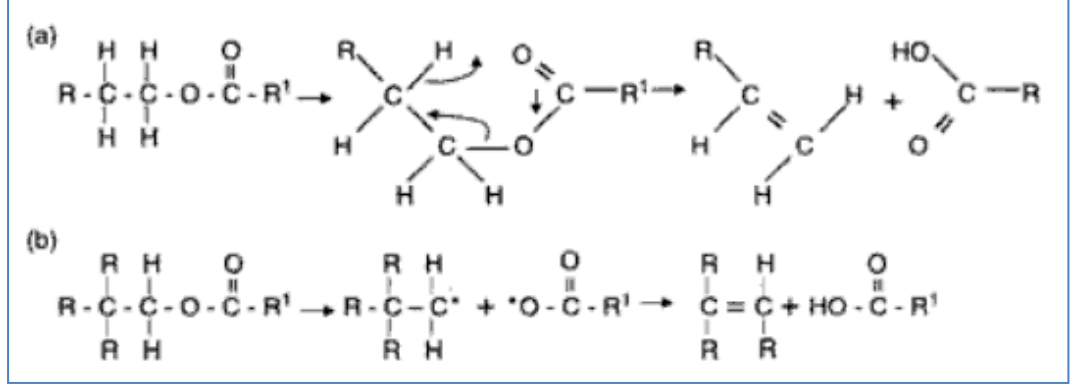
Trimethylolpropane trioleate (TMP-TO), 2-ethyl hexyl oleate (2-EHO) ve methyl oleate (MO)'ın kanola yağında katık olarak kullanıldığı ve dört-top testi ile aşınma çizik çaplarının incelendiği çalışmada, en iyi sonucun TMP-TO ile elde edildiği belirlenmiştir. TMP-TO'nun sürtünmeleri azalttığı ve aşınma çizik çapını düşürdüğü görülmüştür (Süer, 2009).

Ester bağı, C-C bağından ısı olarak daha kararlı olan bir bağıdır. Oksidasyon testleri, saf esterlerin, mineral yağlara göre oksidatif kararlılıklarının benzer veya çok az farkla daha kötü olduğunu göstermektedir. Bunun sebebi, mineral yağların içeriğindeki safsızlıkların antioksidanlar gibi görev yapabilmeleridir. Ester yağlayıcıların oksidatif ve ısı kararlılıkları temel olarak şu özelliklere bağlıdır (Rudnick, 2006):

- Beta-karbonlar üzerindeki hidrojenlerin varlığı (poliol esterler kullanılarak elimine edilir)
- Var olan hidrojenlerin sayısı ve tipi
  - Kararlılık sıralaması:  $-CH_3 > -CH_2 > -CH-$ 
    - Doğrusal asit esterler, dallanmış olanlara göre daha kararlı
    - Kısa zincirli asit esterler, daha uzun zincirli olanlara göre daha kararlı
- Poliol esterler için kullanılan alkolün kararlılığı
  - Kararlılık sıralaması: PE > DiPE > TMP > NPG
- Aromatiklik derecesi
- Doymuşluk/Doymamışlık derecesi
- Katıkların tipi ve dozaj hızı

Poliol esterlerin diesterlere göre ısı kararlılık konusunda daha üstün oldukları gösterilmiştir (Sommers ve Crowell, 1953; Barnes ve Fainman, 1957; Critchley ve Miles, 1965; Lockwood ve Klaus, 1980; Lansdown, 1994). Esterin alkol kısmının beta-karbon atomu üzerindeki hidrojen atomlarının yokluğu ısı kararlılığı iyileştirmektedir. Diğer bir deyişle, bu hidrojen atomlarının varlığı durumunda, asitleri ve alkenleri üreten altı üyeli halkalı bir ara-ürün yoluyla

kontrol edilen daha elverişli bir dekompozisyon mekanizması işlemektedir (Şekil 2.20[a]). Beta-hidrojen atomları, alkil grupları ile yer değiştğinde, bu mekanizma işleyememekte ve daha az elverişli olan serbest radikal yoluyla dekompozisyon gerçekleşmektedir. Bu tip bir dekompozisyon daha çok enerjiye ihtiyaç duyar ve sadece yüksek sıcaklıklarda gerçekleşebilir (Şekil 2.20[b]) (Rudnick, 2006).



**Şekil 2.20:** Esterlerin ısı dekompozisyon mekanizması. (a) beta-hidrojenli esterler (örn. diesterler); (b) beta-hidrojenli esterler (örn. polioller).

Isı dekompozisyonun tipik başlangıç sıcaklığı diesterler için 275°C, polioller için 315°C'dir. Metallerin varlığında ise kararlılık azalır ve başlangıç sıcaklığı 50°C'ye kadar inebilir. Bir polioller olan PE, ısı kararlılık konusunda, yine bir polioller olan TMP'ye göre daha kararlıdır. TMP ise, NPG'ye göre daha kararlıdır (Rudnick, 2006).

Hidrojen bağının sayısı ve tipi de, esterlerin oksidatif kararlılıkları üzerinde etkilidir. Genel bir kural olarak, karbon-hidrojen bağlarının oksidasyon kararlılığı: birincil (-CH<sub>3</sub>) > ikincil (-CH<sub>2</sub>-) > üçüncül (-CH-) şeklindedir. Birincil yapı en kararlıdır. Yapılan çalışmalar göstermiştir ki ikincil hidrojenler birincil olanlara göre 15 kez daha az kararlıdır (Sniegowski, 1976). Üçüncül hidrojenler, alkil zincirleri üzerindeki dallanma noktalarında oluşur. Bu nedenle, genel bir kural olarak, doğrusal alkil esterler, dallanmış olanlara göre ısı olarak daha kararlıdır (Rudnick, 2006).

Poliolatlarnın oleat zincirindeki olefinik (C=C) bağ, özellikle yüksek sıcaklıklarda, molekülü oksidasyon karşı daha az kararlı bir hale getirir. Buna karşın, düşük sıcaklık akışkanlığı için bir miktar doymamışlık gereklidir. Bu noktada, doymamışlık derecesi önem kazanmaktadır (Rudnick, 2006).

Aromatik moleküller, oksidasyona karşı daha kararlıdır. Bu kararlılık, atomik düzenlenmelerinden ve parçalanarak serbest radikal reaksiyonlarına katılmalarını yavaşlatan eşsiz bağ yapılarından kaynaklanır. Atomik moleküller parçalandıklarında kayganlık veren yumuşak karbonlu depozitler oluşturur (Rudnick, 2006).

Doğrusal asit zincirlerinden oluşan esterler, dallanmış veya doğrusal-dallanmış zincirlerin karışımı olan esterlerden genellikle daha yüksek parlama noktasına sahiptir. Moleküler ağırlığın artması da parlama noktasını yükseltir (Rudnick, 2006).

Esterlerin uçuculuğunu etkileyen birkaç faktör bulunmaktadır. Artan moleküler ağırlığı ve polarite uçuculuğu azaltırken, dallanma derecesindeki artış uçuculuğu arttırır. Düşük oksidatif kararlılığa sahip esterler parçalandıklarında düşük moleküler ağırlıklı bileşikler oluştururlar ve uçuculukları artar (Rudnick, 2006).

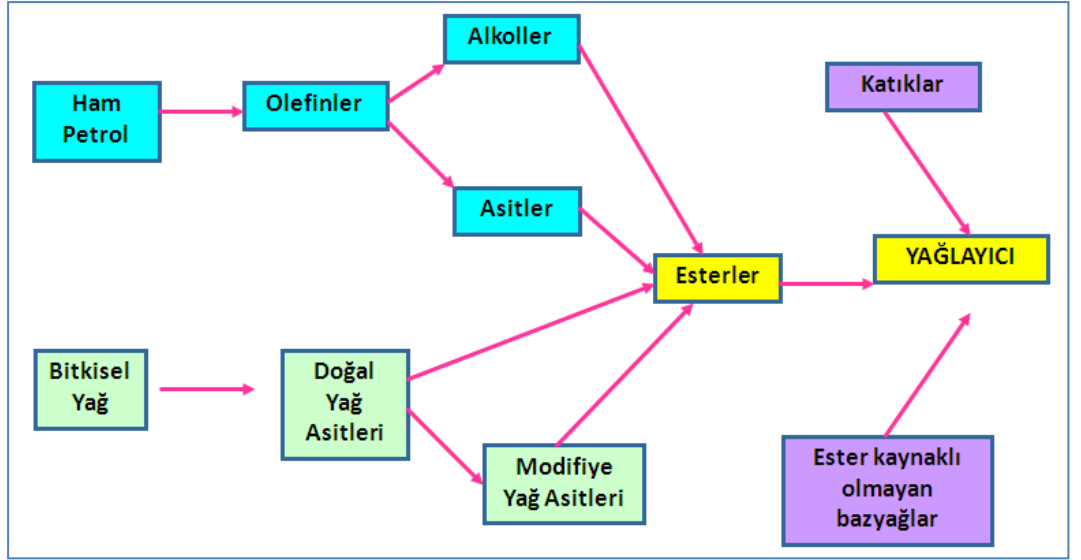
Ester yağlayıcılar asitlerin ve alkollerin reaksiyonu sonucunda üretilirler ve bu sırada su meydana gelir. Bu reaksiyon tersinir bir reaksiyondur ve ester ürünleri hidrolize uğrayarak tekrar başlangıç materyallerini oluşturabilirler. Saf ester ve su arasında reaksiyon çok yavaştır. Ortam sıcaklığında birkaç yıl depolanan ester yağlayıcıların bünyesinde 500 ppm'den daha az su oluşur. Hidrolizin hızını arttıran birkaç faktör vardır: Sıcaklığın artması (özellikle 60°C'nin üstü), katalistlerin varlığı (metal veya asitler) ve su varlığıdır (> 1000 ppm) (Rudnick, 2006).

Hidrolizin ilk basamağı ester bağındaki ayrılmadır. Ester bağındaki ayrılma engellenirse, hidroliz çok daha yavaş gerçekteşir. Ayrılmanın engellenmesi için en belirgin yol dallanmış bir asit kullanmaktır (örn. 2-ethyl hexyl). Dallanma, hidrolizin hızı üzerinde bir etkiye sahip olsa da, hidrolizin hızını belirleyen en

güçlü faktör ortamdaki su varlığıdır. Poliollerin hidrolitik kararlılığı genellikle diesterlerden daha üstündür. Aromatik diesterler, yüksek sterik engel sebebiyle alkil esterlerden daha karardır (Rudnick, 2006).

Hidrolizi önlemek için en iyi yol sistemdeki su varlığını kontrol etmek ve düşük seviyede tutmak, yüksek sıcaklıklardan kaçınmak ve katalist görevi gören metallerle (örn. kurşun) teması kesmektir (Rudnick, 2006).

Ester yağlayıcılar, mineral kaynaklı olabileceği gibi bitkisel kaynaklı da olabilir (Şekil 2.21). Mineral kaynaklı esterlerin üretimi ham petrolden elde edilen olefinler sayesinde olmaktadır. Olefinlerden türetilen alkoller ve asitlerle çok çeşitli esterler oluşturulabilir. Gerektiği durumlarda katkı maddeleri de ilave edilebilir. Yenilenebilir kaynaklardan ester üretiminde ise bitkisel yağlardan elde edilen yağ asitleri kullanılmaktadır. Yağ asitleri doğal halleriyle kullanılabilceği gibi olumsuz özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla modifiye edilerek de kullanılabilir (Rudnick, 2006).



Şekil 2.21: Ester yağlayıcıların elde edilmesinin yol izleri.

Esterlerin biyoparçalanabilirliği için mikrobiyal aktivitelerin biyokimyası incelendiğinde, dallanmanın derecesi ve pozisyonu, molekülün doymuşluk derecesi, aromatik grupların varlığı ve moleküler ağırlığın biyoparçalanabilirlik üzerinde etkisi olduğu görülmektedir (Çizelge 2.10). Genel olarak, yüksek biyoparçalanabilirlik istendiğinde doğrusal polioller esterlerin kullanımı gerekmektedir. Esterlerin toksisitesi ve ekotoksitesinin çok düşük olduğu bilinmektedir (Rudnick, 2006).

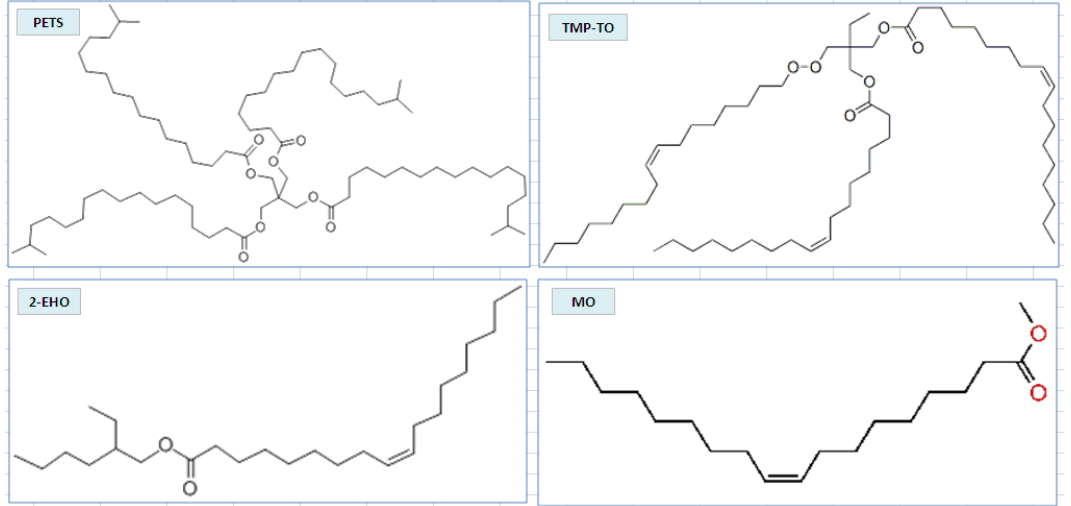
**Çizelge 2.10:** Çeşitli ester yağlayıcıların biyoparçalanabilirlikleri (Rudnick, 2006).

Ester Tipi	% Biyoparçalanabilirlik CEC-L-33-A-95 (21 gün)	% Biyoparçalanabilirlik OECD 301B (28 gün)
<b>Monoesterler</b>	70-100	30-95
<b>Diesterler</b>	70-100	10-80
<b>Fitalatlar</b>	40-100	5-70
<b>Dimeratlar</b>	20-80	10-50
<b>Trimellitalar</b>	20-80	0-40
<b>Doğrusal polioller</b>	80-100	50-99
<b>Dallanmış polioller</b>	20-50	5-40
<b>Kompleks polioller</b>	0-90	10-90

### 3 DENEYSEL ÇALIŞMA

#### 3.1 Materyal

Bitkisel yağların oksidasyon ve düşük sıcaklıktaki akıcılık özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmak amacıyla iki monoester ve iki poliol ester olmak üzere dört adet yağ asiti esteri incelenmiştir. Bunlar *Pentaerythritol tetraisostearate* (PETS), *Trimethylolpropane trioleate* (TMP-TO), *2-ethyl hexyl oleate* (2-EHO) ve *methyl oleate* (MO)'tur. Bu yağ asitlerinin seçiminde doymamsılık dereceleri ve ester tipleri göz önünde bulundurulmuştur. Şekil 3.1'de çalışmada kullanılan yağ asiti esterlerinin kimyasal yapıları, Çizelge 3.1'de de bu esterlerin bazı tanımlamaları verilmiştir.

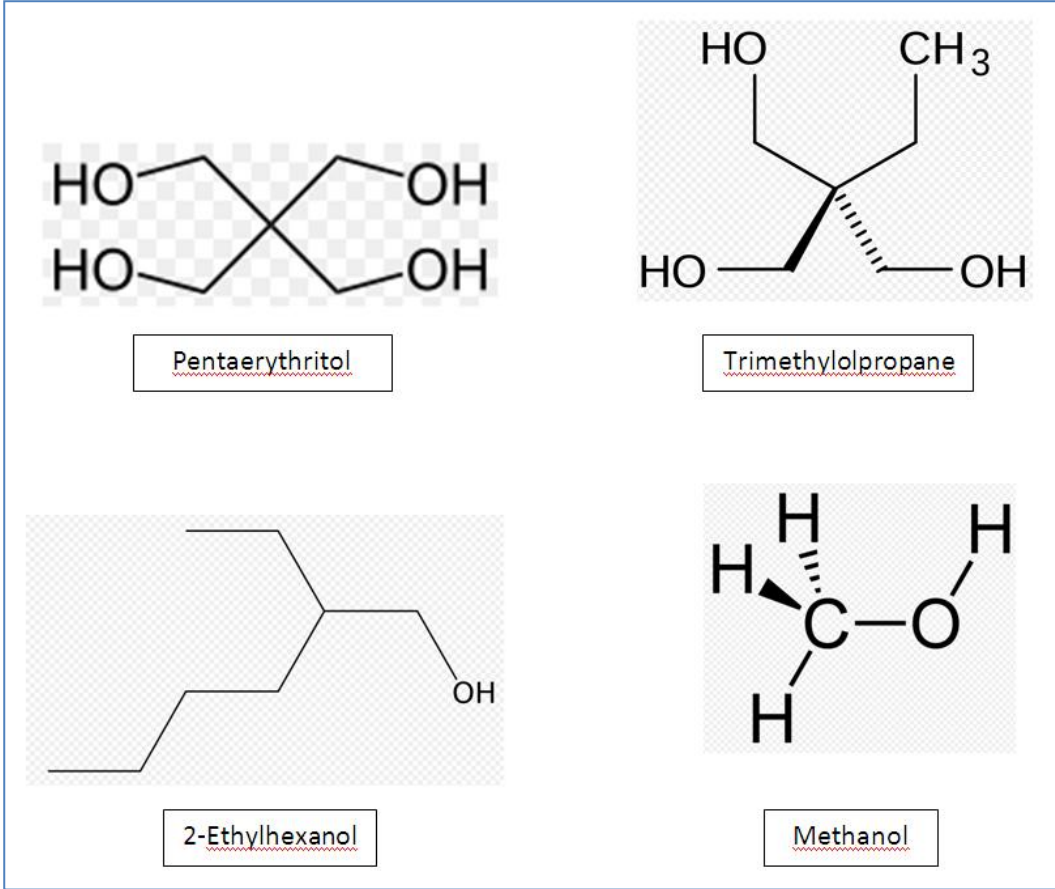


Şekil 3.1: PETS, TMP-TO, 2-EHO ve MO'nun kimyasal yapıları.

Çizelge 3.1: PETS, TMP-TO, 2-EHO ve MO'nun tanımlamaları

Kimyasal Adı	EC No	CAS No	Moleküler Formül	Moleküler Ağırlık	Tedarikçi Firma
<b>PETS</b>	204-110-1	115-83-3	$C_{77}H_{148}O_8$	1200 g/mol	Croda Europe Ltd.
<b>TMP-TO</b>	260-895-0	57675-44-2	$C_{60}H_{110}O_6$	926 g/mol	Croda Europe Ltd.
<b>2-EHO</b>	247-655-0	26399-02-0	$C_{26}H_{50}O_2$	394 g/mol	Croda Europe Ltd.
<b>MO</b>	203-992-5	112-62-9	$C_{19}H_{36}O_2$	296 g/mol	Croda Europe Ltd.

PETS, dört adet hidroksil grubu bulunan *pentaerythritol* alkolü ile 18 karbonlu tamamen doymuş bir yapıda olan *stearik asit* (C18:0)'in esterleşmesi sonucu meydana gelen bir poliol esterdir. TMP-TO, yine bir poliol esterdir. Üç adet hidroksil grubu bulunan *trimethylolpropane* alkolü ile *oleik asit* (C18:1)'in esterleşmesi sonucu oluşmuştur. 2-EHO ve MO farklı alkollerden elde edilmiş birer *monoester*dir. Sentezlerinde kullanılan alkoller sırasıyla *2-ethylhexanol* ve *methanol*, yağ asitleri ise her ikisinde de *oleik asit* 'tir (Şekil 3.2).



**Şekil 3.2:** Ester oluşumunda rol oynayan alkoller.

Yağlayıcılık özellikleri incelenen bitkisel yağ, hidrolik ve transmisyon yağlarında kullanım alanı bulan *kanola yağı* 'dır. Küçükbay Yağ Sanayi A.Ş.'den (İzmir) tedarik edilen kanola yağının yağ asiti kompozisyonu Çizelge 3.2'da verilmiştir.

Karşılaştırmalarda kullanılan mineral yağ, API Grup I sınıfı *Light Neutral*'dir ve TÜPRAŞ (Aliğa-İzmir) rafinerisinden temin edilmiştir.

**Çizelge 3.2:** Kanola yağının tipik yağ asiti kompozisyonu

Karbon sayısı ve Doymamışlık Durumu	Yağ Asitinin Adı	Yüzdesi %
<b>C16:0</b>	Palmitik asit	5.75
<b>C16:1</b>	Palmitoleik asit	0.15
<b>C18:0</b>	Stearik asit	2.66
<b>C18:1</b>	Oleik asit	60.11
<b>C18:2</b>	Linoleik asit	21.59
<b>C18:3</b>	Linolenik asit	7.21
<b>C20:0</b>	Arakhidik asit	0.67
<b>C20:1</b>	Gadoleik asit	1.18
<b>C22:0</b>	Behenik asit	0.33
<b>C22:1</b>	Erusik asit	0.15
<b>C24:0</b>	Lignoserik asit	0.12
<b>C24:1</b>	Nervonik asit	0.07
<b>TOPLAM</b>		<b>99.99</b>

## 3.2 Metot

### 3.2.1 Viskozite testi

Viskozite, akışkanın akışa karşı gösterdiği direncin ifadesidir. Birimi  $\text{mm}^2/\text{s}$ 'dir. Yağlayıcıların viskozitesi ASTM D 445 (*Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids*) metoduna göre ölçülmüştür. Bu test metodu, şeffaf ve opak sıvıların kinematik viskozitelerinin belirlenmesini kapsar. Buna göre, kalibreli kapiler cam tüpler kullanılarak yer çekimi altındaki bir sıvının belirli bir hacminin akışı için geçen süre ölçülerek sıvının kinematik viskozitesi hesaplanır. Viskozite ölçümleri Herzog HVM 472 model viskozimetre cihazında 40°C ve 100°C'de yapılmıştır.

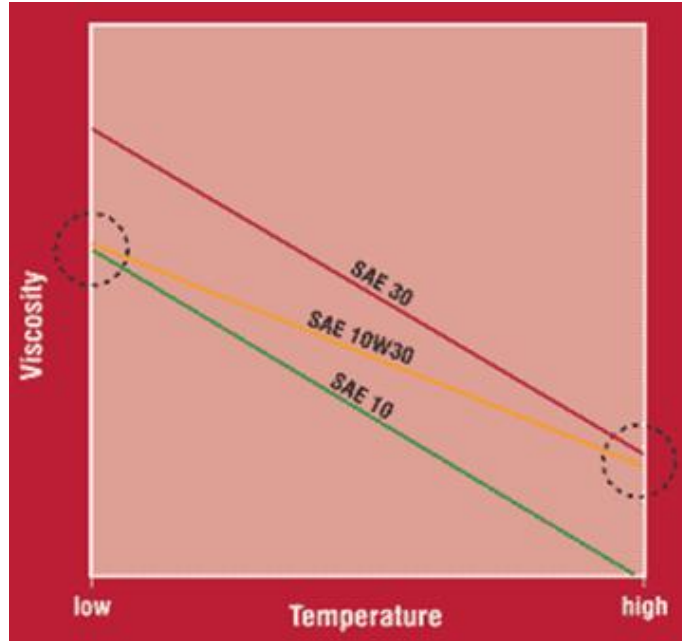
Viskozite, bir yağlayıcının en önemli özelliğidir. Yağlayıcının uygulama yerine göre uygun viskozitede olması gerekir. Gereğinden yüksek viskoziteli yağlayıcılar, sistemdeki hareketin gerçekleşmesine engel olarak sıcaklığın artmasına neden olurlar. Sistemdeki sıcaklığın artması, kullanılan yağın daha çabuk okside olmasına ve bozulmasına yol açar. Gereğinden düşük viskoziteli yağlayıcılar ise, yeterli yağlamayı sağlayamaz, sürtünme ve aşınmaları artırır, ekipman ömrünü azaltır. Özellikle endüstriyel yağlayıcılar söz konusu olduğunda çok çeşitli viskozite sınıflarıyla karşılaşılmaktadır. Çizelge 3.3'te endüstriyel yağlayıcılar için ISO viskozite sınıflamaları görülmektedir.

**Çizelge 3.3:** Endüstriyel yağlayıcılar için ISO viskozite sınıfları (ASTM D 2422).

Viskozite Sınıflaması	Orta Nokta Viskozite, 40°C'de (mm <sup>2</sup> /s)	Kinematik Viskozite Limitleri, 40°C'de, mm <sup>2</sup> /s	
		En az	En fazla
<b>ISO VG 2</b>	2.2	1.98	2.4
<b>ISO VG 3</b>	3.2	2.88	3.52
<b>ISO VG 5</b>	4.6	4.14	5.06
<b>ISO VG 7</b>	6.8	6.12	7.48
<b>ISO VG 10</b>	10	9.00	11.0
<b>ISO VG 15</b>	15	13.5	16.5
<b>ISO VG 22</b>	22	19.8	24.2
<b>ISO VG 32</b>	32	28.8	35.2
<b>ISO VG 46</b>	46	41.4	50.6
<b>ISO VG 68</b>	68	61.2	74.8
<b>ISO VG 100</b>	100	90.0	110
<b>ISO VG 150</b>	150	135	165
<b>ISO VG 220</b>	220	198	242
<b>ISO VG 320</b>	320	288	352
<b>ISO VG 460</b>	460	414	506
<b>ISO VG 680</b>	680	612	748
<b>ISO VG 1000</b>	1000	900	1100
<b>ISO VG 1500</b>	1500	1350	1650
<b>ISO VG 2200</b>	2200	1980	2420
<b>ISO VG 3200</b>	3200	2880	3520

### 3.2.2 Viskozite indeks testi

Viskozite indeksi, akışkanın sıcaklık değişimine göre viskozitesindeki değişimin bir göstergesidir. Yağlayıcıların viskozite indeksi ASTM D 2270 (*Standard Practice for Calculating Viscosity Index from Kinematic Viscosity at 40 and 100°C*) metoduna göre hesaplanmıştır. Hesaplama, bir yağlayıcının 40°C ve 100°C'deki viskozite ölçüm sonuçlarına göre yapılmaktadır. Viskozite indeksin yüksek olması, yağlayıcının viskozitesinin sıcaklık değişimleri karşısında daha küçük değişimler gösterdiğini, düşük olması ise daha büyük değişimler gösterdiğini ifade eder. Şekil 3.3'te üç farklı yağlayıcının sıcaklık-viskozite grafiği verilmiştir. SAE 10W30 yağının viskozite indeksi SAE 10 ve SAE 30'a göre daha yüksektir. Çünkü, SAE 10W30'un sıcaklık değişimi karşı viskozite değişimi, SAE 10 ve SAE 30'a göre daha azdır.



Şekil 3.3: Viskozite indeksi farklı yağlayıcılar.

### 3.2.3 Akma noktası testi

Akma noktası, akışkanın akabildiği en düşük sıcaklıktır. Yağlayıcıların akma noktası ASTM D 97 (*Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products*) metoduna göre ölçülmüştür. Ön ısıtma işleminin ardından, yağlayıcı belirli bir hızda soğutulur ve 3°C aralıklarla akıcılığı gözle kontrol edilir. Yağlayıcının hareket etmediği (katılaştığı) sıcaklığın üzerine +3°C ilave edilerek yağlayıcının akma noktası bulunur.

### 3.2.4 Bulutlanma noktası testi

Bulutlanma noktası, akışkanın içeriğinde bulunan çözünmüş katı maddelerin presipite olarak ikinci bir faz oluşturmaya başladığı ilk sıcaklıktır. Bulutlanma noktasındaki sıvının görünümü pusludur. Bulutlanma noktası, soğuk koşullar altında, yağın, filtreleri veya sistemdeki küçük delikleri tıkama eğilimini göstermesi açısından önemlidir. Yağlayıcıların bulutlanma noktası ASTM D 2500 (*Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products*) metoduna göre ölçülmüştür.

### 3.2.5 Parlama noktası testi

Parlama noktası, akışkanın alev almaya başlayabileceği en düşük sıcaklıktır. Yağlayıcıların parlama noktası, ASTM D 92 (*Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester*) metoduna göre ölçülmüştür. Belirli bir hızda ısıtılan yağlayıcının üzerinden 3°C'de bir kez olmak üzere alev geçirilir. Yağlayıcının parladığı ilk sıcaklık not edilir.

### 3.2.6 Yoğunluk testi

Yoğunluk, akışkanın birim hacminin ağırlığıdır. Yağlayıcılarda yoğunluk, ASTM D 4052 (*Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter*) metoduna göre ölçülmektedir. Yağlayıcının küçük bir hacmi (yaklaşık olarak 0.7 mL) osilasyon (salınım) test tüpüne enjekte edilir. Yağlayıcının yoğunluğu, tüp ağırlığındaki değişimin neden olduğu salınım frekansı değişikliğinin kalibrasyon verisi ile karşılaştırılması sonucu belirlenir.

### 3.2.7 Renk testi

Renk, yağlayıcının renginin bir skala cinsinden ifade edilmesidir. Yağlayıcılarda renk ASTM D 1500 (*Standard Test Method for ASTM Color of Petroleum Products (ASTM Color Scale)*) metoduna göre belirlenmektedir. Skala örneği Şekil 3.4’de verilmiştir. Skala renklerinin arasında çıkan durumlar için en yakın üst rengin önüne L harfi getirilerek raporlanır. Örnek olarak, 0.5 ile 1.0 arasında bir renge sahip yağlayıcının rengi L1.0 olarak raporlanır.



Şekil 3.4: ASTM D 1500’e göre renk skalası.

### 3.2.8 Toplam asit numarası (TAN) testi

Toplam asit numarası (TAN), yağlayıcının asidik içeriğinin bir göstergesidir. TAN testi, ASTM D 664 (*Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration*) metoduna göre yapılır. Bu test metodu, tolüen ve izopropil alkol içerisinde çözünebilen petrol ürünleri ve yağlayıcılarda asidik bileşenlerin tayinini kapsar. Buna göre, numune hassas bir biçimde tartılır. Belirli miktarda tolüen ve izopropil alkol karışımında çözülür. Potasyum hidroksit ile titrasyona tabi tutulur. Titrasyon sonucu çıkan grafik yardımıyla TAN değeri hesaplanır.

### 3.2.9 Oksidasyon testi

Oksidatif kararlılık, yağlayıcının hızlandırılmış oksidasyon koşullarına (yüksek sıcaklık ve oksijen varlığı) tabi tutulduktan sonra bazı parametrelerindeki değişikliklerin bir göstergesidir. Yağlayıcıların oksidatif kararlılığı testi IP 48 (*Methods of test for Petroleum and its products Part 48. Determination of oxidation characteristics of lubricating oil*) metoduna göre yapılmıştır. Buna göre,  $40.0 \pm 0.2$  gram yağlayıcı tartılarak, önceden darası not edilen oksidasyon tüpüne konulur. Oksidasyon tüpleri,  $200^{\circ}\text{C} \pm 0.5$  sıcaklığındaki oksidasyon banyosuna yerleştirilir. Tüplerin içinden 6 saat boyunca  $15.00$  litre/saat  $\pm 0.25$  debide kuru hava geçirilir. 6 saat sonunda hava kesilir ve tüpler oksidasyon banyosundan çıkarılarak oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Bitkisel yağların oksidatif kararlılıkları zayıf olduğu ve katılma riskinin bulunduğundan dolayı metotta bahsedilen ikinci 6 saatlik periyot uygulanmamıştır. Oda sıcaklığına ulaşmış tüpler tartılarak buharlaşma yüzdeleri hesaplanır. Tüpler 30 dakika boyunca ultrasonik banyoda tutularak homojenleşme sağlanır. Homojenleşen numunelerin  $40^{\circ}\text{C}$ 'deki viskoziteleri ve TAN'ları ölçülerek viskozite artış oranları (VAO) ve TAN artış oranları (TANAÖ) hesaplanır.

$$VAO = \frac{V2}{V1}$$

Buradaki V2, okside olmuş yağın viskozitesi; V1, okside olmamış yağın viskozitesidir.

$$TANAO = TAN2 - TAN1$$

Buradaki TAN2, okside olmuş yağın toplam asit numarası; TAN1, okside olmamış yağın toplam asit numarasıdır.

## 4 BULGULAR VE TARTIŞMA

Endüstriyel ekipmanların (özellikle transmisyon ve hidrolik) yağlayıcı ihtiyaçlarının karşılanmasında bitkisel kaynaklı yağların kullanılması için bu yağların yüksek ısıl-oksidatif kararlılıklarının ve düşük sıcaklık akış karakteristiklerinin iyileştirilmesi amaçlanan bu çalışma iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada, bitkisel yağ olarak seçilen kanola yağının, bahsedilen özelliklerinin iyileştirilmesinde kullanılan dört adet yağ asiti esterinin (PETS, TMP-TO, 2-EHO, MO) ve karşılaştırma amacıyla kullanılan Grup I mineral bazyanın oksidasyon öncesi ve sonraki fiziksel ve kimyasal özellikleri karşılaştırılmıştır. Oksidasyon işlemi, numunelerin 200°C sıcaklıkta 6 saat boyunca bekletilmesi ve içlerinden 15.00 litre/saat debide kuru hava geçirilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında ise, kanola yağının içine değişik oranlarla eklenen yağ asiti esterlerinin oksidatif kararlılık ve düşük sıcaklık akışkanlığı üzerindeki etkileri incelenmiştir.

### 4.1 Materyallerin Bireysel Sonuçlarının Karşılaştırılması

#### 4.1.1 Viskozite

Çalışmada kullanılan materyallerin bireysel olarak fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 4.1’te verilmiştir. Kanola yağının 40°C’deki viskozitesi 34.56 mm<sup>2</sup>/s olarak bulunmuştur. Çizelge 3.3’e göre kanola yağı viskozite açısından ISO VG 32 sınıfında bir yağlayıcıdır. Her viskozite sınıfında bir bitkisel yağ bulmak yapılarındaki benzerlikler nedeniyle zordur. Bu durumun aksine, mineral bazyalar (Grup I-II-III) rafinasyon yöntemine göre yapılarındaki karbon sayıları ayarlanarak, sentetik bazyalar (Grup IV) ise kontrollü kimyasal reaksiyonlar sayesinde çok çeşitli viskozitelerde elde edilebilmektedir. Çeşitli viskozite sınıflarında bazyaların bulunması, üründen istenen viskozitenin ayarlanmasında

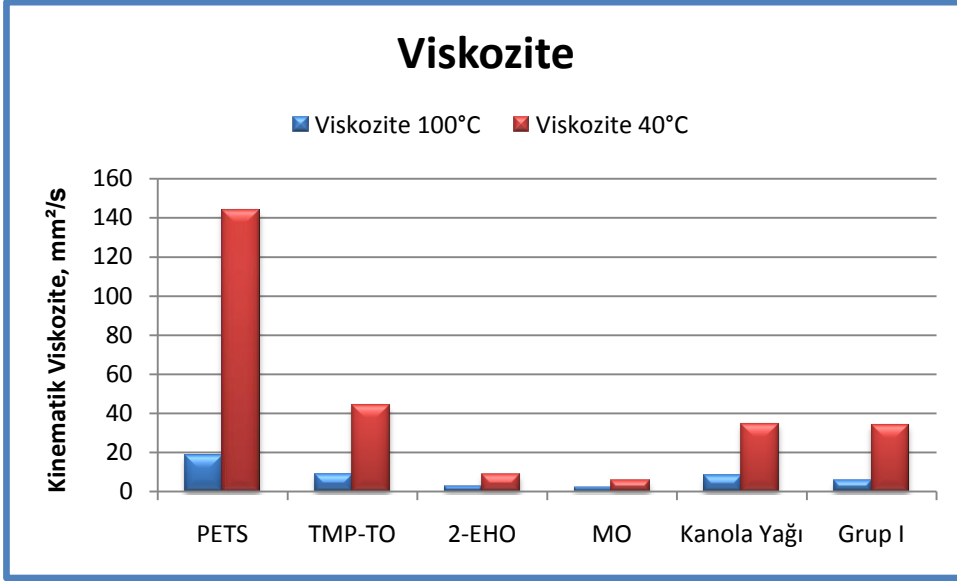
büyük bir avantajdır. Bu bakımdan, bitkisel yağların sınırlı viskozite çeşitliliği mineral ve sentetik yağlara göre olumsuz bir özelliktir.

**Çizelge 4.1:** Materyallerin oksidasyon öncesi fiziksel ve kimyasal özellikleri

Test	Test Metodu	PETS	TMP-TO	2-EHO	MO	Kanola Yağı	Grup I
<b>Görünüş</b>	Gözle kontrol	Berrak, Temiz	Berrak, Temiz	Berrak, Temiz	Berrak, Temiz	Berrak, Temiz	Berrak, Temiz
<b>Renk</b>	ASTM D 1500	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	L0.5	0.5
<b>Viskozite 100°C</b>	ASTM D 445	18.39	8.873	2.695	2.002	8.079	5.591
<b>Viskozite 40°C</b>	ASTM D 445	143.6	43.83	8.502	5.298	34.56	34.12
<b>Viskozite İndeks</b>	ASTM D 2270	143	188	175	221	219	100
<b>Parlama Noktası</b>	ASTM D 92	342	318	220	185	327	220
<b>Bulutlanma Noktası</b>	ASTM D 2500	-21	-25	-24	-9	-5	-10
<b>Akma Noktası</b>	ASTM D 97	-33	-54	-27	-21	-9	-12
<b>Yoğunluk, 15°C'de</b>	ASTM D 4052	0.92	0.92	0.87	0.87	0.93	0.87
<b>Toplam Asit Numarası</b>	ASTM D 664	0.10	0.10	0.20	0.20	0.50	0.05

Ester yağlayıcıların viskozitesi moleküler ağırlığın artmasıyla artar. Moleküler ağırlık asitin zincir uzunluğu, alkolün zincir uzunluğu, polimerizasyon derecesi veya esterin fonksiyonelliği arttıkça artar. Ester yağlayıcıların viskozitesini arttıran diğer özellikler boyutun ve dallanma derecesinin artması, moleküler yapıda halkalı grupların bulunması, dipolar etkileşimlerin artması ve molekülün esnekliğinin azalması şeklinde sıralanabilir. Buna göre, poliollerin (PETS ve TMP-TO) viskoziteleri monoesterlere (2-EHO ve MO) göre daha fazladır. Çalışmada kullanılan esterlerin viskoziteleri, Çizelge 3.1'de verilen

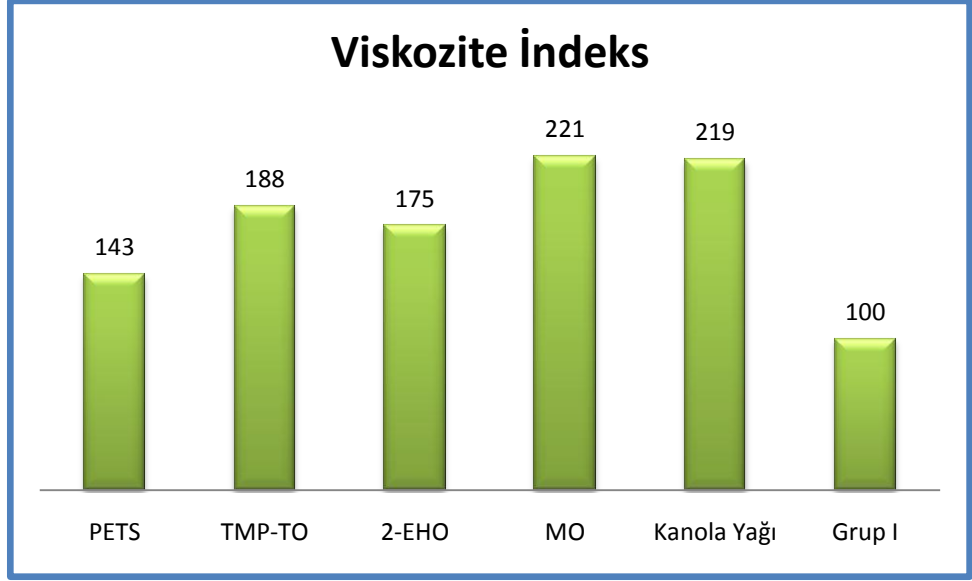
moleküler ağırlıkları ile uyumlu bir şekilde PETS > TMP-TO > 2-EHO > MO olarak bulunmuştur (Şekil 4.1).



Şekil 4.1: Materyallerin oksidasyon öncesi viskoziteleri

#### 4.1.2 Viskozite indeksi

Kanola yağı, aynı viskozite sınıfındaki (ISO VG 32) mineral bir bazyacı (Grup I) ile karşılaştırıldığında viskozite indeksi parametresi dikkati çekmektedir. Kanola yağının viskozite indeksi 219 bulunurken, Grup I sınıfı mineral bazyacının viskozite indeksi 100'dür (Şekil 4.2). Bu durum, kanola yağı ile Grup I sınıfı mineral bazyacının, 40°C'deki viskozitelerinin hemen hemen aynı olmasına rağmen, sıcaklık yükselip 100°C'ye ulaştığında, viskozitelerini bariz şekilde farklılaştırmıştır. Viskozite indeksi yüksek olan kanola yağının viskozitesi 100°C'de 8.079'a kadar düşerken, viskozite indeksi düşük olan Grup I bazyacının viskozitesi daha fazla düşerek 5.591'e kadar inmiştir.



**Şekil 4.2:** Materyallerin viskozite indeksleri

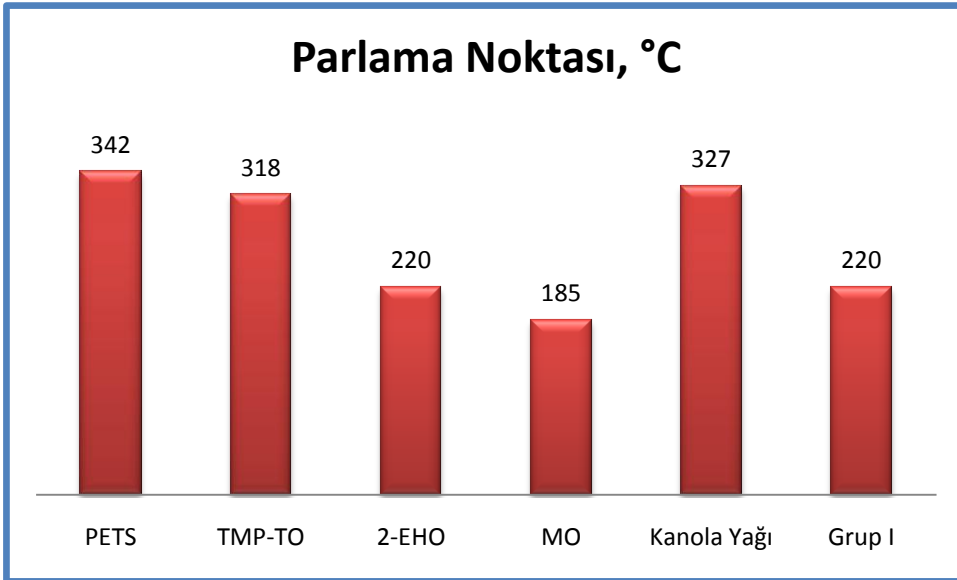
Kanola yağının viskozite indeksinin yüksek olması, molekül içi etkileşimlerinin güçlü olmasından kaynaklanmaktadır. Yüksek viskozite indeks sonucunda, bitkisel yağların viskoziteleri, sıcaklık değişimlerinden, mineral ve sentetik yağlara göre daha az etkilenir. Bu durum, bitkisel yağlardan formülize edilen yağlayıcıların, uygulama alanlarında viskozitelerini en iyi şekilde koruyarak istenen yağlamayı gerçekleştireceği anlamına gelmektedir.

Benzer bir durum yağ asiti esterleri için de geçerlidir. Ester yağlayıcıların viskozite indeksleri asit veya alkol karbon zincir uzunluğu arttıkça artar. Ayrıca, molekülün doğrusallığı arttıkça viskozite indeks de artar. Çünkü dallanmalar, ester bağı etrafındaki rotasyonel hareketi kısıtlar ve çaprazlanan bölgelerin (cross-section) oranını artırır. Bu iki faktör viskozite indeksi azaltıcı yönde etki yapar. Moleküler konfigürasyonun da viskozite indeks üzerinde etkisi vardır. Poliol molekülünün daha kompakt konfigürasyonu nedeniyle poliol esterlerin viskozite indeksleri, diesterlere göre genellikle daha düşüktür. Çalışmada kullanılan esterlerin tamamı mineral bazyağına göre daha üstün (yüksek) viskozite indekse sahiptir ve aralarındaki sıralama  $MO > TMP-TO > 2-EHO > PETS$  şeklindedir. Görüldüğü gibi doğrusal zincirli ve kompakt yapıda olmayan MO, multifonksiyonel alkol sebebiyle daha kompakt yapıda olan PETS'den daha yüksek viskozite indeksine sahiptir.

### 4.1.3 Parlama noktası

Parlama noktaları açısından değerlendirme yapıldığında kanola yağının parlama noktasının Grup I mineral yağına göre yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 4.3). Kanola yağının parlama noktası 327°C bulunurken, Grup I mineral bazyasının parlama noktası 220°C olarak ölçülmüştür. Bu durum, bitkisel yağların molekül içi etkileşimlerinin güçlü olmasından dolayı buhar basınçlarının ve uçuculuklarının düşük olmasından kaynaklanmaktadır.

Yağ asiti esterleri arasında ise en yüksek parlama noktası PETS'e aittir ve 342°C'dir. Daha sonra sırasıyla TMP-TO, 2-EHO ve MO gelmektedir. Yağ asiti esterlerinin parlama noktası, elde edildikleri alkollerin parlama noktalarına göre değişmektedir. Ayrıca, alkol veya asitin doğrusallığı ve moleküler ağırlığın artması da parlama noktasını yükseltir. (Çizelge 4.2). Yüksek parlama noktasına sahip yağlayıcılar, sıcaklığın yüksek olduğu uygulamalarda güvenli şekilde kullanılabilirler için önemlidir. Bu açıdan kanola yağı, TMP-TO ve PETS, mineral eşdeğerlerine göre daha üstün konumdayken, 2-EHO benzer bir konumda, MO ise daha düşük noktadadır.



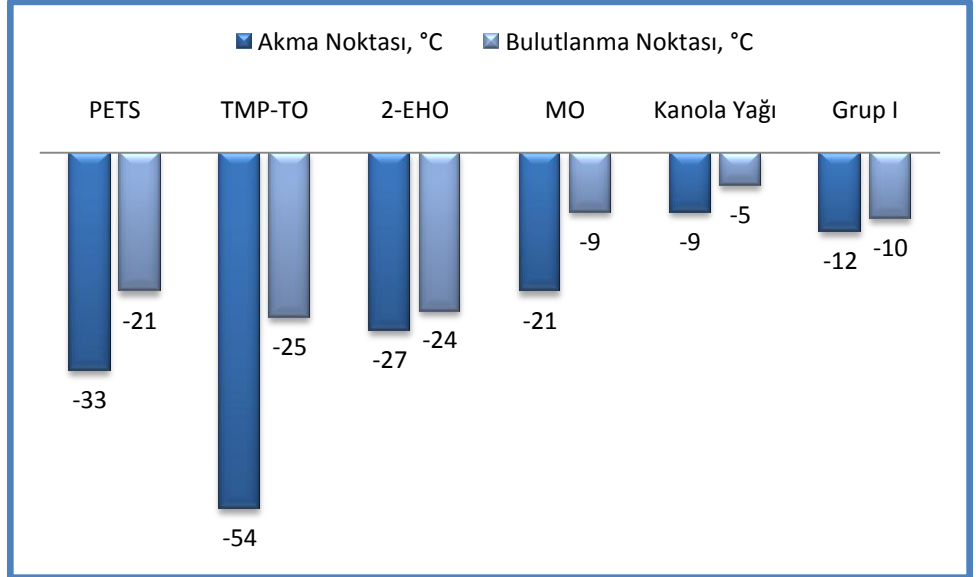
Şekil 4.3: Materyallerin parlama noktaları

Çizelge 4.2: Yağ asiti esterlerinin parlama noktasını belirleyen faktörler

Yağ asiti esterleri	Yapısında Alkol	Alkolün Parlama Noktası, °C	Moleküler Ağırlık g/mol	Yağ asiti esterinin Parlama Noktası, °C
PETS	Pentaerythritol	240	1200	342
TMP-TO	Trimethylolpropane	172	926	318
2-EHO	2-ethylhexanol	73	394	220
MO	Methanol	12	296	185

#### 4.1.4 Bulutlanma ve akma noktası

Bulutlanma ve akma noktası özellikleri karşılaştırıldığında, kanola yağının en kötü sonucu verdiği görülmektedir (Şekil 4.4). Kanola yağının düşük sıcaklık performansının kötü olması yüksek molekül ağırlıklı bir yapıya sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Yağ asiti esterleri ise Grup I mineral yağa göre daha üstün bir performans göstermiştir.



Şekil 4.4. Materyallerin akma ve bulutlanma noktaları

Esterlerin akma noktası performansları doymamışlık derecesi ve dallanma miktarı arttıkça artar. Dallanmanın pozisyonu da önemlidir. Molekülün merkezinde olan bir dallanma uçlarda olanlara göre daha iyi bir akma noktası performansı sağlar. Asit veya alkolün karbon zincir uzunluğunun azalması ve molekülün içsel simetrisi azaldıkça da akma noktası performansı artar. Çalışılan esterler arasında en iyi sonucu polioliol ester TMP-TO vermiştir. Diğer polioliol ester olan PETS ise TMP-TO'ya göre daha kötü bir performans göstermiştir. Bunun asıl sebebi PETS'in doymuş (C18:0) bir polioliol ester, TMP-TO'nun ise doymamış (C18:1) bir polioliol ester olmasıdır.

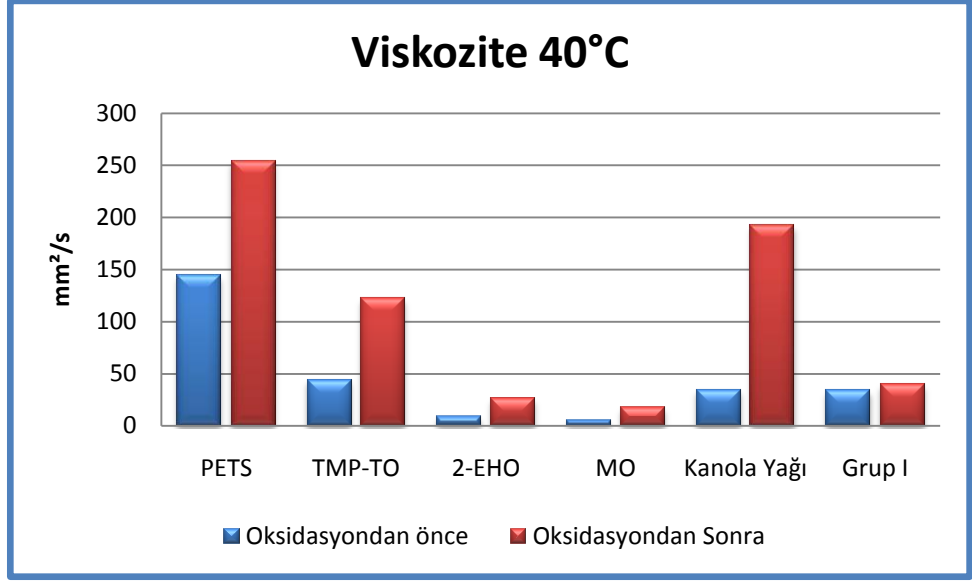
#### 4.1.5 Oksidatif kararlılık

Bölüm 2.5'te anlatılan oksidasyon aşamaları sonucunda yüksek molekül ağırlıklı oksidasyon ürünleri oluşur. Yağlayıcının oksidasyona karşı hassas olması oksidasyon hızını artırır. Oksidasyon hızı ne kadar yüksek olursa, oluşan yüksek molekül ağırlıklı oksidasyon ürünleri o kadar fazla olur. Bunun sonucunda yağlayıcının viskozitesinde artış görülür.

Yağlayıcıların oksidatif kararlılığı, esas olarak, viskozite artış oranından (VAO) belirlenmektedir. VAO, oksidasyondan sonraki viskozitenin (40°C), önceki viskoziteye (40°C) oranıdır. Kanola yağı, yağ asiti esterleri ve Grup I mineral yağının IP 48 metoduna göre oksidasyonları sonucunda viskozite artış oranları hesaplanmıştır (Çizelge 4.3).

**Çizelge 4.3:** Oksidasyondan sonra 40°C'deki viskozite artışları. (1) oksidasyondan önce, (2) oksidasyondan sonra

Test	Test Metodu	PETS	TMP-TO	2-EHO	MO	Kanola Yağı	Grup I
<b>Viskozite 40°C, (1)</b>	ASTM D 445	143.6	43.830	8.502	5.298	34.56	34.12
<b>Viskozite 40°C, (2)</b>	ASTM D 445	253.6	121.68	26.12	17.45	191.6	39.5
<b>VAO</b>		1.77	2.78	3.07	3.29	5.54	1.16
<b>Kanola yağına göre oksidasyon hızı</b>		31.85	50.08	55.42	59.41	100.00	20.88



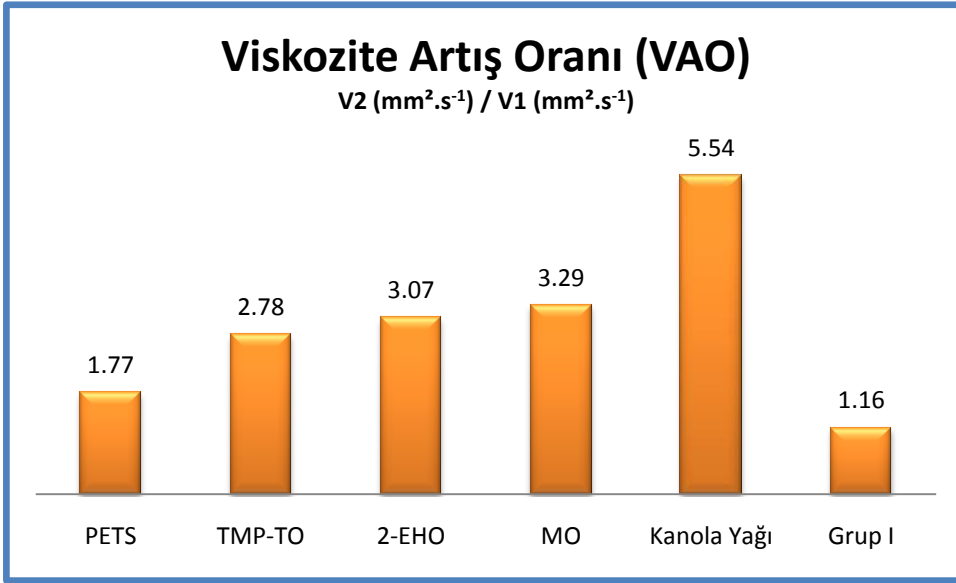
**Şekil 4.5:** Oksidasyon önce ve sonra viskoziteler

Şekil 4.5'te görülen viskozite artış oranlarına bakıldığında, kanola yağının viskozitesinin 5.5 katına çıkararak incelenen yağlar içinde en yüksek artışı yaptığı görülmüştür. Bu durum, Çizelge 3.2'de verilmiş olan kanola yağının yağ asiti kompozisyonuyla açıklanabilir. Çoklu doymamış yağ asitlerindeki çift bağların oksidasyona karşı hassas bölgeler oluşturduğu Bölüm 2.5'te anlatılmıştır. Kanola yağının %28.8'ini çoklu doymamış yağ asitleri oluşturmaktadır (Çizelge 4.4). Ayrıca, tekli ve çoklu doymamış yağ asiti oranları toplanarak doymamışlık yüzdesine bakıldığında %90.5'lik oran dikkati çekmektedir. Oksidasyon reaksiyonları için serbest radikal oluşumunda önemli rol oynayan çift bağların kanola yağındaki yüksek oranı, kanola yağının oksidasyon hassasiyetini ve hızını arttırmaktadır. Sonuç olarak, oksidasyon reaksiyonları sonucunda oluşan, yüksek molekül ağırlıklı bileşikler yağın viskozitesini büyük bir oranda arttırmıştır.

**Çizelge 4.4:** Kanola yağının doymuşluk/doymamışlık oranları

Kanola Yağının Yağ Asiti İçeriği	Yüzde, %
<b>Doymuş</b>	9.5
<b>Tekli doymamış</b>	61.7
<b>Çoklu doymamış</b>	28.8
<b>Toplam</b>	100.0

VAO bakımından en iyi sonuç (karşılaştırma için yapılan Grup I dışında) doymuş poliol ester PETS'e aittir (Şekil 4.6). PETS'in yağ asiti zincirleri tamamen doymuş olan 18 karbonlu stearik asittir (C18:0). Stearik asit zincirleri üzerinde çift bağ bulunmadığı için oksidasyon reaksiyonlarını başlatacak olan serbest radikal oluşumu kanola yağına göre çok daha yavaş gerçekleşmiştir. Aynı zamanda, PETS'in bir poliol ester olmasından dolayı, esterin alkol kısmının beta-karbon atomu üzerinde hidrojen olmaması oksidatif kararlılığı arttırmıştır. PETS elde etmek için kullanılan alkolün (*pentaerythritol*) kararlılığının da yüksek olması oksidasyon hızını azaltmıştır. Bu faktörler sonucunda, PETS'in oksidasyonu kanola yağına göre 3 kat daha yavaş gerçekleşmiştir.



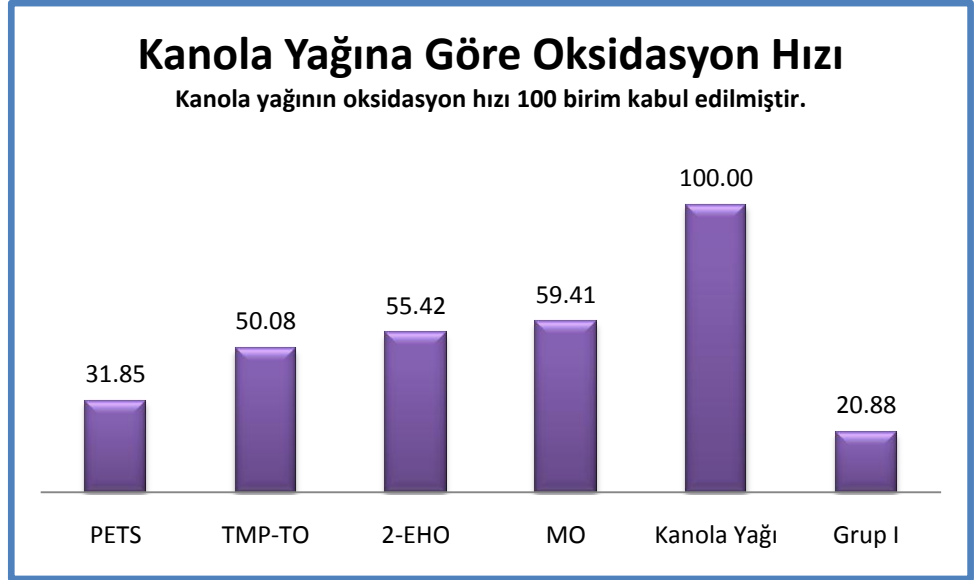
Şekil 4.6: Oksidasyondan sonra viskozite artış oranları.

TMP-TO, 2-EHO ve MO'nun viskozite artış oranları birbirine yakın olmakla birlikte MO > 2-EHO > TMP-TO'dur. Viskozite artış oranlarındaki benzerlik, yapılarındaki benzerlikle açıklanabilir. Her üçü de oleik asit (C18:1) esteridir. Oleik asit zinciri üzerinde bir tane çift bağ bulunur. Bu nokta, oksidasyon için zayıf bir bölge oluşturduğu için oleik asit esterlerinin (TMP-TO,

2-EHO, MO) oksidatif kararlılığı stearik asit esterlerinin (PETS) oksidatif kararlılığından daha düşük çıkmıştır.

Oleik asit esterlerinin kendi aralarındaki oksidatif kararlılık sıralamasında ise TMP-TO'nun üstün geldiği görülmektedir. Çünkü TMP-TO bir poliöl esterdir. Poliöl esterler, beta-karbon atomu üzerinde hidrojen bulundurmadıkları için oksidasyon prosesi yavaş ilerler. Monoesterler oksidatif kararlılıkları ise poliölesterlere göre zayıftır. 2-EHO ve MO arasındaki sıralamayı moleköl ağırlıkları belirlemektedir. MO'nun moleköl ağırlığı daha düşük olduğu için daha uçucudur. Dolayısıyla, oksidasyon kararlılığı 2-EHO'ya göre daha düşüktür.

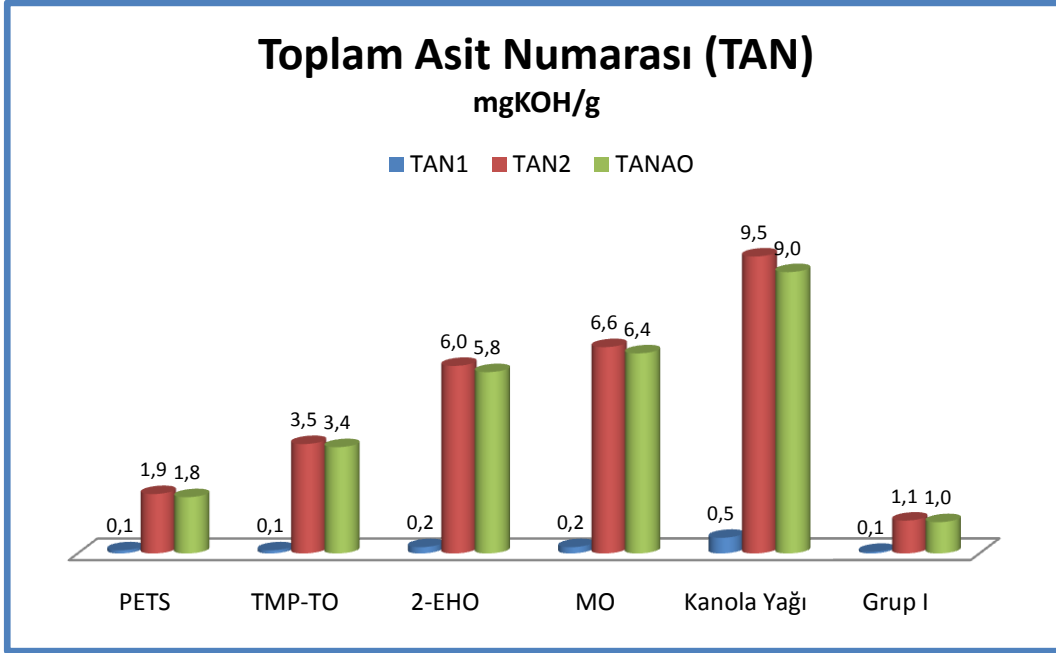
Karşılaştırma amacıyla yapılan Grup I mineral bazyasının oksidasyon hızı, tüm yağ asitlerinden ve kanola yağından daha yavaş olmuştur. Grup I mineral bazyasının oksidasyonu kanola yağından 5 kat daha yavaştır. Grup I'in oksidasyon hızına en çok yaklaşan, doymuş stearik asit zinciri taşıyan poliöl ester PETS olmuştur (Şekil 4.7).



Şekil 4.7: Kanola yağına göre oksidasyon hızları

Oksidasyondan sonra toplam asit numaralarındaki artış oranları (TANAO), viskozite artış oranları ile uyum göstermektedir. Şekil 4.8'deki TANAO'lar incelendiğinde en çok artışın, viskozitesi de en çok artan kanola yağına ait olduğu görülmektedir. Oksidasyon sonucu moleküler yapıda parçalanmalar olacağı ve serbest yağ asitlerinin meydana geleceği ve oluşan serbest yağ asitlerinin yağın asit içeriğini arttırdığı Bölüm 2.5'te anlatılmıştı. Bu durum, TAN artışı olarak gözlenmektedir. Serbest yağ asitlerinin düşük oksidasyon kararlılığına sebep olacağı hatırlanırsa, yüksek TANAO değeri, oksidasyon kararlılığının düşük olduğunun bir göstergesidir.

TANAO'ların sıralaması Kanola yağı > MO > 2-EHO > TMP-TO > PETS > Grup I şeklinde gerçekleşmiştir. Bu sıralama, VAO sıralaması ile paralellik göstermektedir.



**Şekil 4.8:** Oksidasyondan önce ve sonra toplam asit numaraları. Oksidasyondan önceki değer TAN1, oksidasyondan sonraki değer TAN2, artış oranı TANAO.

## 4.2 Karışımların Sonuçlarının Karşılaştırılması

Kanola yağının yüksek ısıl-oksidatif kararlılığının ve düşük sıcaklıktaki akıcılığının iyileştirilmesi amacıyla yapılan çalışmanın ikinci aşamasında, dört adet yağ asiti esteri %2, %5, %10, %20 ve %30 oranlarında kanola yağına karıştırılarak oksidasyona tabi tutulmuş, ardından viskozite ve akma noktası testleri yapılmıştır. VAO ile TNAO sonuçları arasında paralellik olduğundan karışımlara TAN testi uygulanmamış, TNAO sıralamasının VAO sıralaması gibi olduğu kabul edilmiştir. Toplu sonuçlar, EK AÇIKLAMALAR bölümünde grafikler halinde verilmiştir.

Kanola yağına artan oranlarda PETS, TMP-TO, 2-EHO ve MO eklenmesine paralel olarak, kanola yağının oksidasyon kararlılığının ve düşük sıcaklıktaki akıcılığının giderek iyileştiği görülmüştür. Genel olarak, %2'lik ve %5'lik karışımlarda iyileşme oranları düşük kalmıştır. Ancak %20 ve %30'luk karışımlarda iyileşmeler ayırt edilebilmektedir.

Oksidatif kararlılık konusunda en iyi sonucu %30'luk PETS karışımı sağlamıştır. %30 PETS karıştırılan kanola yağının oksidasyon hızı %19.49 azalmıştır. Diğer yandan, bu karışımın, düşük sıcaklıktaki akıcılığını gösteren akma noktasında 3°C'lik küçük bir iyileşme (-12°C) yaşanmıştır.

Düşük sıcaklıktaki akıcılık konusunda en iyi sonucu %30'luk TMP-TO karışımı sağlamıştır. %30 TMP-TO karıştırılan kanola yağının akma noktasında 12°C'lik bir iyileşme yaşanıp -21°C bulunmuştur. Bu karışımın, oksidasyon hızını %14.81 oranında azalttığı tespit edilmiştir.

Optimum kullanım oranının belirlenmesinde yağ asiti esterlerinin fiyatları da önemlidir. Bu nedenle, yağ asiti esterlerinin birim maliyetleri Çizelge 4.5'te verilmiştir.

**Çizelge 4.5:** Yağ asiti esterlerinin birim maliyetleri

<b>PETS</b>	7 birim maliyet
<b>TMP-TO</b>	5 birim maliyet
<b>2-EHO</b>	3 birim maliyet
<b>MO</b>	2 birim maliyet

## 5 SONUÇLAR

Fosil kaynakların giderek tükenmesi ve çevreyle ilgili yasal zorunluluklar, biyoyağlayıcıların kullanımının araştırılması yolunda itici bir güç oluşturmaktadır. Özellikle endüstriyel ekipmanların yağlayıcı ihtiyaçlarının karşılanmasında bitkisel kaynaklı yağların kullanılması için bu yağların,

1. yüksek ısıl-oksidatif kararlılıklarının ve
2. düşük sıcaklık akış karakteristiklerinin

iyileştirilmesi gerekmektedir. Bu çalışmada, bitkisel yağ olarak seçilen kanola yağının bu özellikleri incelenmiş ve iyileştirilmiştir.

İyileştirme çalışmaları için dört farklı ester kullanılmıştır. Esterler, yağlayıcılık özellikleri, biyoparçalanabilirlikleri, toksisiteleri ve ekotoksisiteleri açısından ön plana çıktığı için tercih edilmiştir. İncelenen esterlerden ikisi monoester (2-EHO ve MO), ikisi ise poliöl ester (PETS ve TMP-TO) olarak seçilmiştir.

Sonuçlar birkaç maddede toparlanabilir:

1. İncelenen esterlerin hepsinin kanola yağının oksidasyon hızını yavaşlattığı ve akma noktasını düşürdüğü tespit edilmiştir. Sonuçlar mineral yağ ile karşılaştırıldığında, tüm karışımların oksidasyon hızı mineral yağa göre kötü, akma noktası ise sadece TMP-TO ve 2-EHO karışımlarında mineral yağa göre üstündür.
2. Oksidasyon hızı açısından değerlendirme yapıldığında, %2 ve %5'lik yağ asiti-kanola karışımlarının yarattığı iyileşmeler %3'ün altında kalırken, %20 ve %30'luk yağ asiti-kanola karışımlarının yarattığı iyileşmeler %12-20 arasındadır. Oksidasyon kararlılığı açısından en iyi sonuç, kanola yağına göre oksidasyon hızı %80.51 olarak gerçekleşen %30'luk PETS karışımına aittir. Bu konudaki sıralama Mineral yağ > PETS > TMP-TO > 2-EHO > MO şeklinde

olmuştur. PETS ilavesi ile oksidatif kararlılığı iyileştirilmiş kanola yağı endüstriyel dişli yağlarında, hidrolik sistem yağlarında, greslerde ve iki zamanlı motosiklet yağlarında kullanım alanı bulabilir.

3. Düşük sıcaklıktaki akıcılık açısından değerlendirme yapıldığında, en iyi sonucu, kanola yağına göre  $-12^{\circ}\text{C}$ 'lik iyileşmenin sağlandığı %30'luk TMP-TO karışımı elde etmiştir. Bu karıştırma oranındaki karışımların akma noktası performansı açısından sıralaması TMP-TO > 2-EHO > PETS = MO = Mineral yağ şeklinde gerçekleşmiştir. TMP-TO ilavesi ile akıcılık özelliği iyileştirilen kanola yağı düşük sıcaklıktaki endüstriyel uygulamalarda (gresler, hidrolik yağlar) kullanılabilir.
4. Her iki özellik açısından birlikte değerlendirme yapıldığında %30'luk TMP-TO karışımı, %85,19'luk oksidasyon hızı ve  $-21^{\circ}\text{C}$ 'lik akma noktası ile optimum iyileşmenin görüldüğü karışım oranı olarak belirlenmiştir. Aynı zamanda, bu karışım maliyet açısından da PETS'e göre daha avantajlıdır.
5. 2-EHO ve MO'nun düşük viskozitelere sahip olmaları nedeniyle kullanımları oldukça sınırlıdır.

## 6 ÖNERİLER

Bu bölümde, tez çalışması boyunca karşılaşılan darboğazlar ve ileriki çalışmalarla ilgili öneriler hakkında bilgilendirme yapılmıştır.

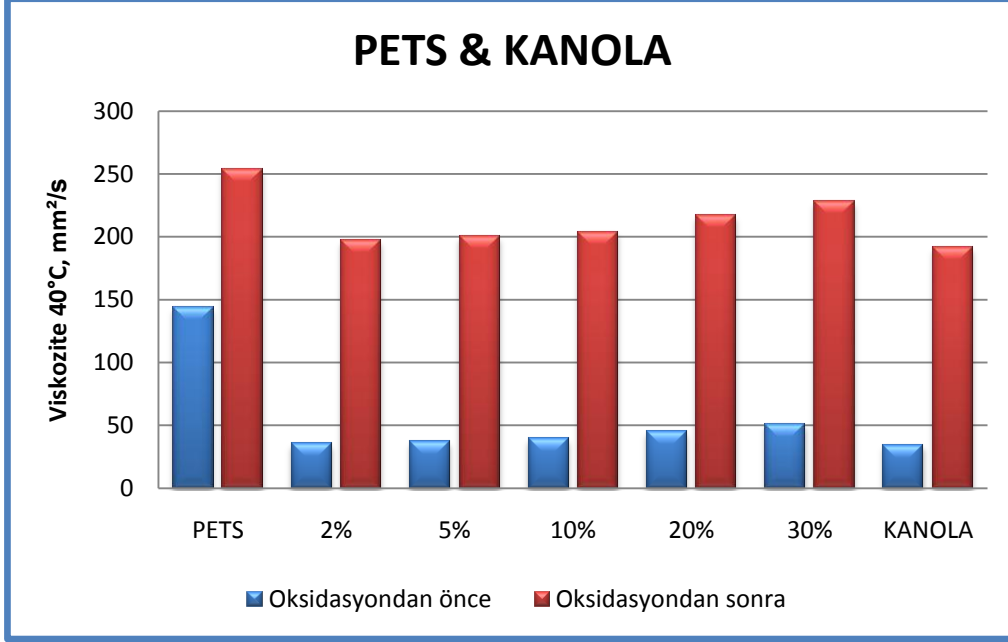
Tez çalışması boyunca karşılaşılan en büyük darboğaz, test maliyetlerinin yüksek oluşudur. Bu nedenle, bireysel materyallere uygulanan testler, karışımlara uygulanamamıştır. Bireysel materyallere uygulanan testlerin her birinin karışımlara da uygulanabilmesi halinde sonuçlar daha objektif verilere dayanılarak yapılabilir. Diğer yandan, bazı testler bireysel materyallere de uygulanamamıştır. Bu testlerin başında dört-top testi (four ball test) gelmektedir. Dört-top testi, yağlayıcıların sınır yağlama performansını gösteren aşınma çizik çapı özelliğinin ve yağ filminin koptuğu maksimum yükün belirlendiği aşırı basınç özelliğinin belirlenmesi açısından önemli bir testtir. Bu testin her yapılışında hiç kullanılmamış 4 adet yeni çelik top kullanıldığı için test maliyeti yüksektir. Çalışmanın bu aşamasındaki eksiklik literatür çalışmalarındaki verilerle kapatılmaya çalışılmıştır (Asadauskas ve ark., 1996, 1997; Kozma, 1997; Odi-Owei, 1988; Süer, 2009).

İkinci darboğaz, oksidasyon testinin sonrasında testler için yeterli miktarda numunenin olmayışıdır. Oksidasyon testi 40 g numune ile yapılmakta ve bu numune sadece viskozite ve TAN testine yetebilmektedir. Oksidasyon öncesi ve bireysel materyallere uygulanan testlerin, oksidasyon sonrası bireysel ve karışım materyallerine uygulanabilmesi için minimum 500 g numuneye ihtiyaç olmaktadır. Bu durum, oksidasyon testinin pek çok kez tekrarlanmasını gerektirmekte ve test maliyetlerini arttırmaktadır.

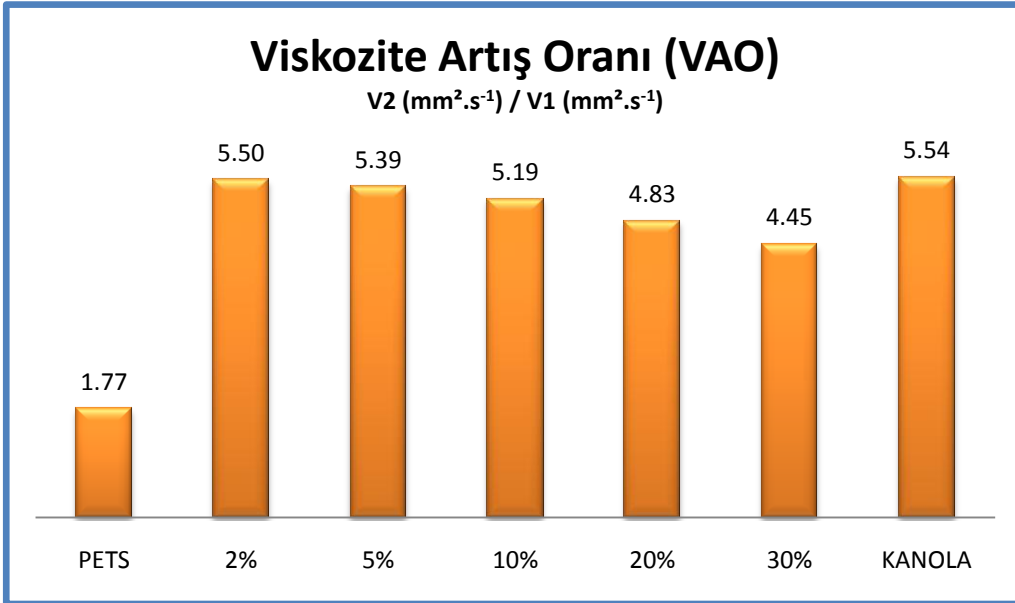
Materyal olarak, kanola yağının dışında modifiye kanola yağının kullanılması karşılaştırılabilir önemli sonuçlar sağlayabilir. Özellikle, hidrojenizasyon ile doyurulmuş kanola yağının oksidasyon özellikleri incelenebilir.

## EK AÇIKLAMALAR

### A. PETS & KANOLA YAĞI KARIŞIMLARININ SONUÇLARI

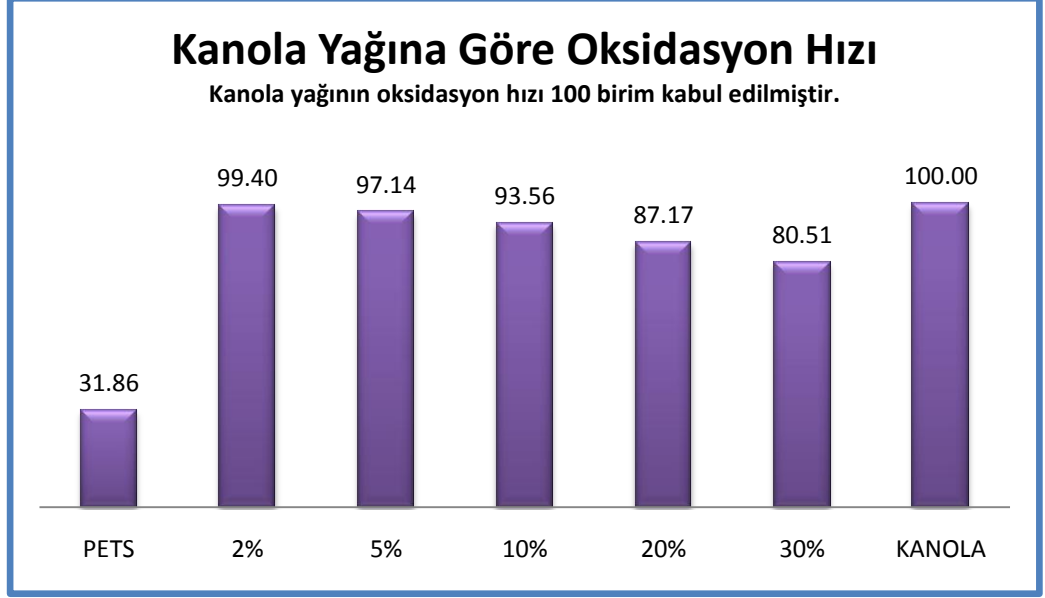


Şekil A.1: Değişik oranlarda PETS ile karıştırılmış kanola yağının oksidasyondan önce ve sonraki 40°C viskoziteleri

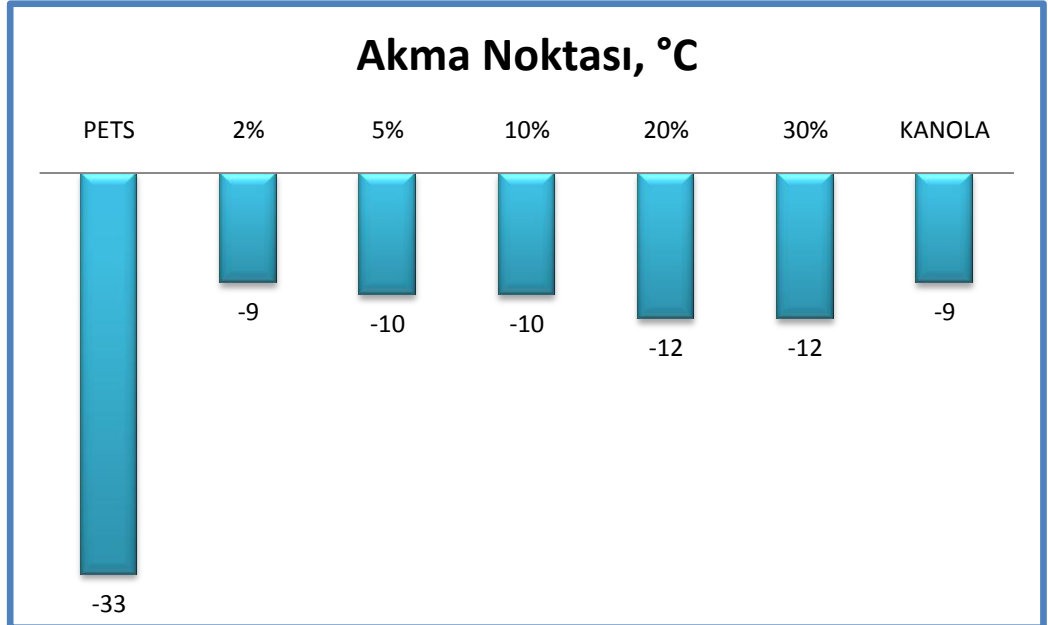


Şekil A.2: Değişik oranlarda PETS ile karıştırılmış kanola yağının oksidasyon sonrası viskozite artış oranları

**A. PETS & KANOLA YAĞI KARIŞIMLARININ SONUÇLARI**  
(devam)

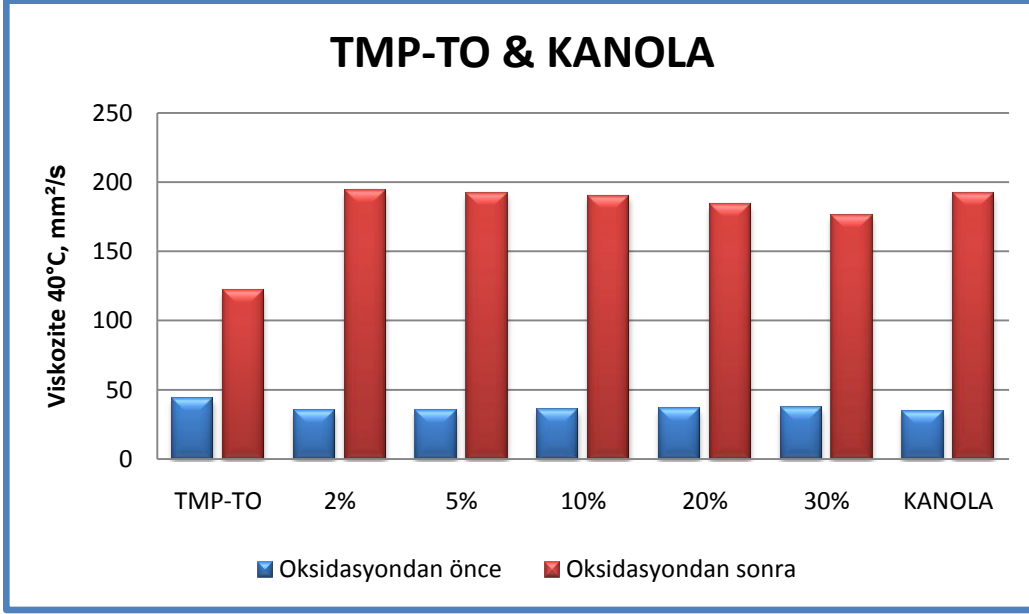


**Şekil A.3:** Değişik oranlarda PETS ile karıştırılmış kanola yağının, saf kanola yağına göre oksidasyon hızı

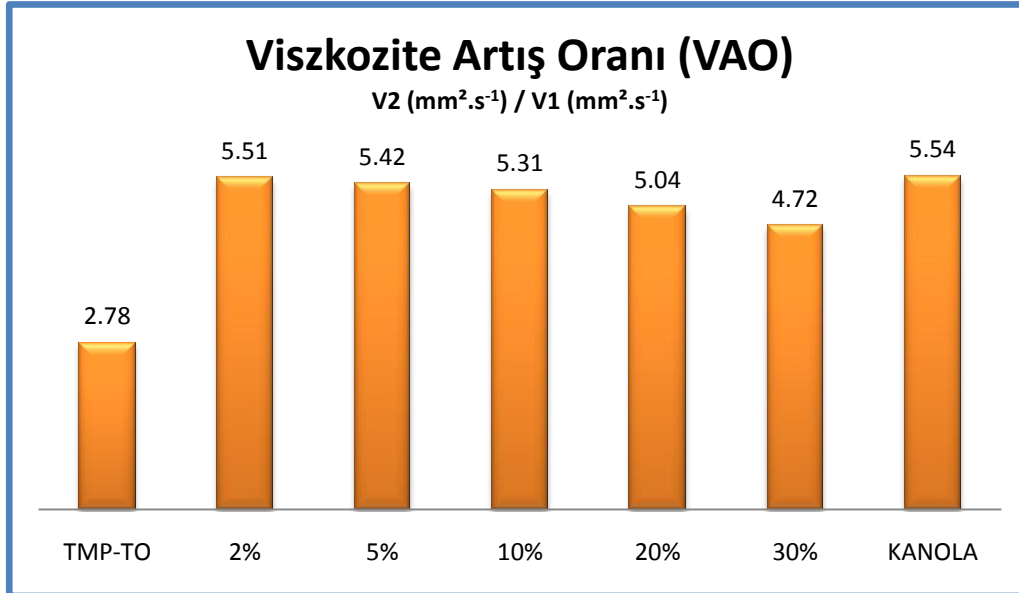


**Şekil A.4:** Değişik oranlarda PETS ile karıştırılmış kanola yağının akma noktaları

## B. TMP-TO & KANOLA YAĞI KARIŞIMLARININ SONUÇLARI

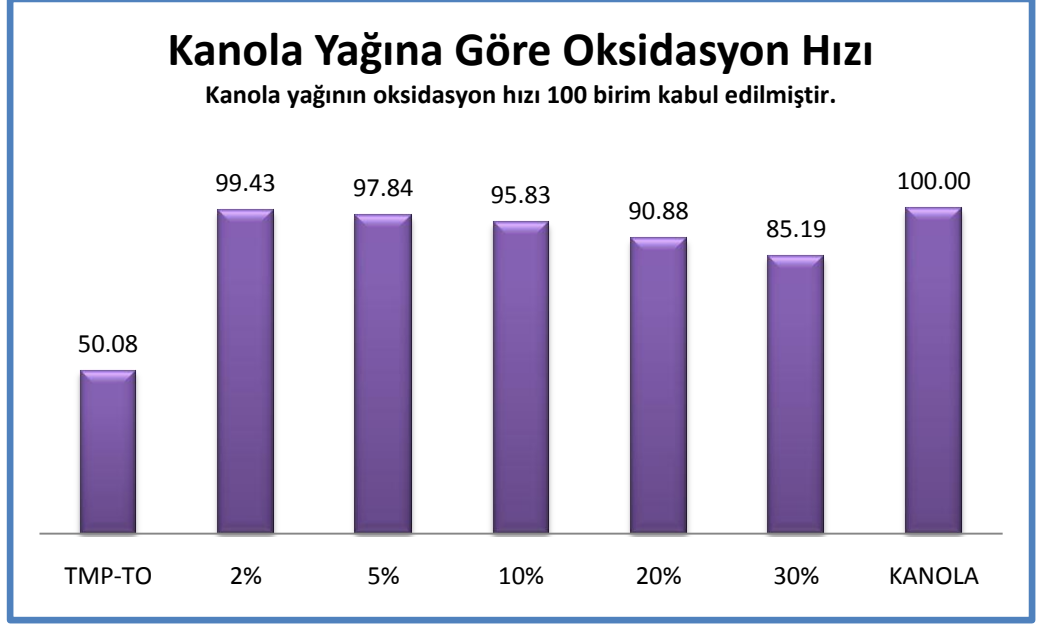


Şekil B.1: Değişik oranlarda TMP-TO ile karıştırılmış kanola yağının oksidasyondan önce ve sonraki 40°C viskoziteleri

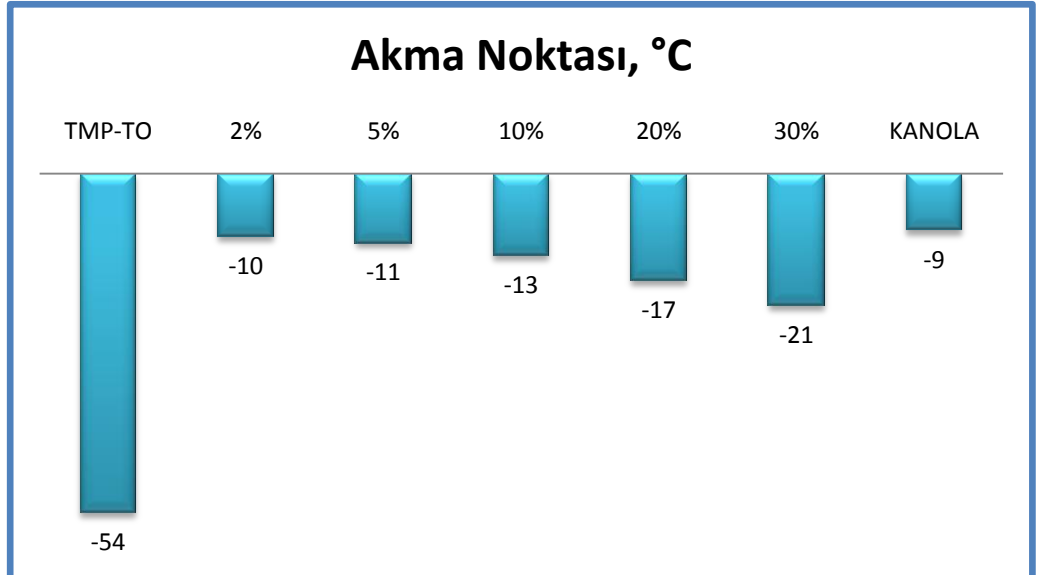


Şekil B.2: Değişik oranlarda TMP-TO ile karıştırılmış kanola yağının oksidasyon sonrası viskozite artış oranları

**B. TMP-TO & KANOLA YAĞI KARIŞIMLARININ SONUÇLARI**  
(devam)

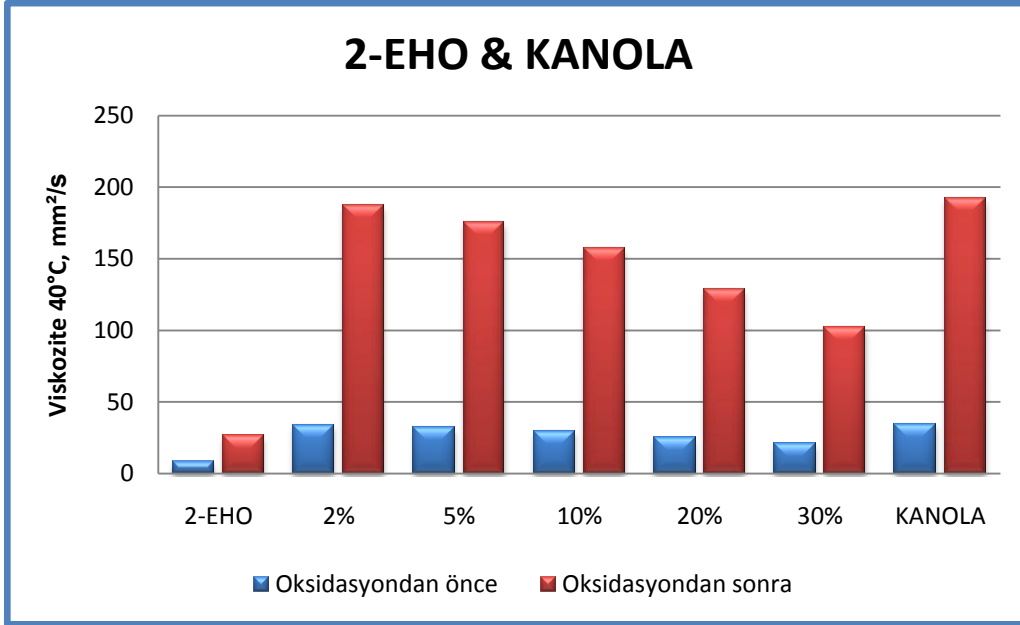


**Şekil B.3:** Değişik oranlarda TMP-TO ile karıştırılmış kanola yağının, saf kanola yağına göre oksidasyon hızı

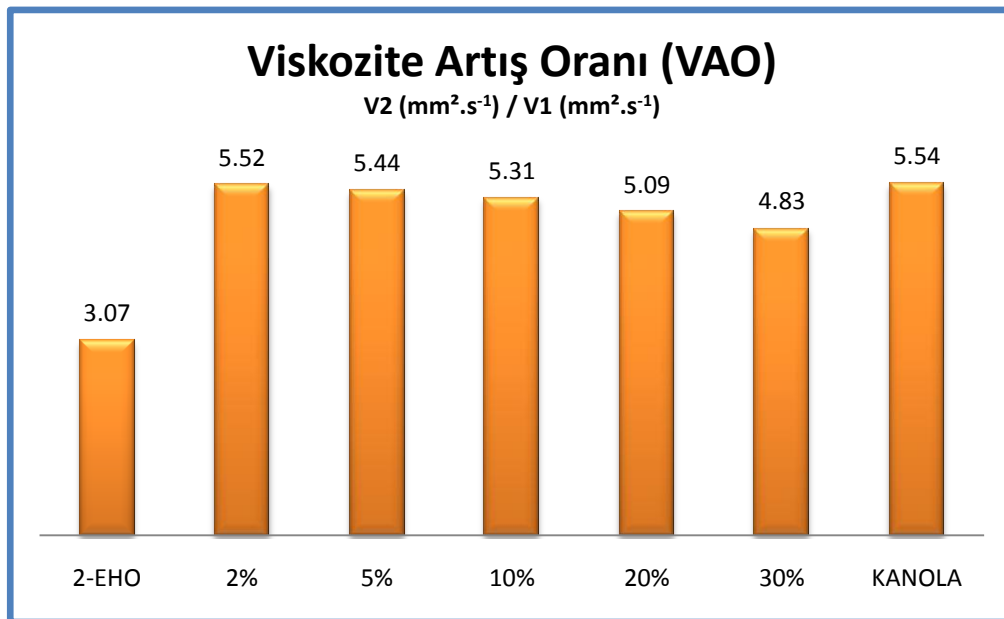


**Şekil B.4:** Değişik oranlarda TMP-TO ile karıştırılmış kanola yağının akma noktaları

### C. 2-EHO & KANOLA YAĞI KARIŞIMLARININ SONUÇLARI

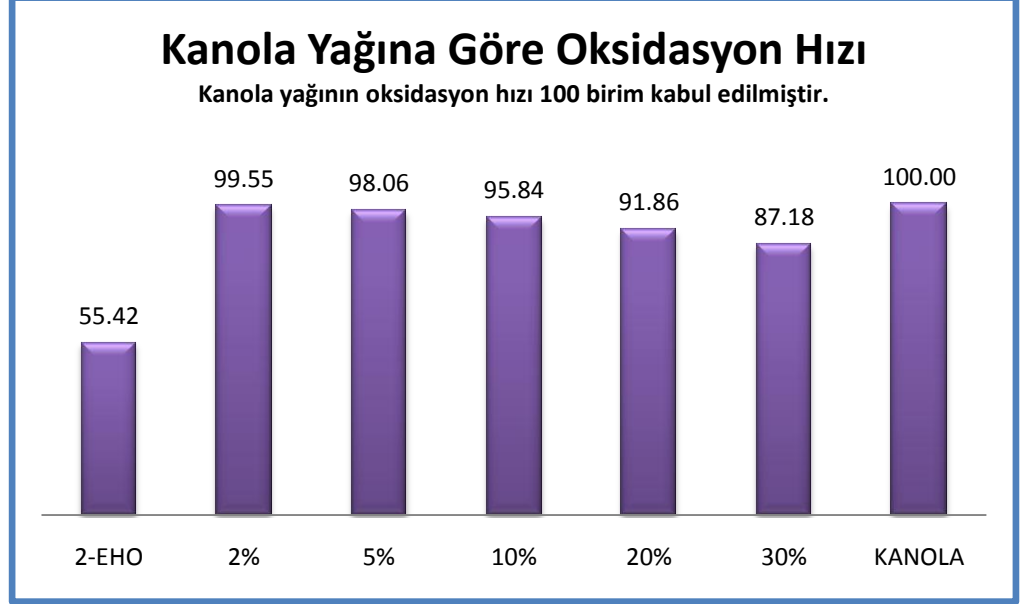


Şekil C.1: Değişik oranlarda 2-EHO ile karıştırılmış kanola yağının oksidasyondan önce ve sonraki 40°C viskoziteleri

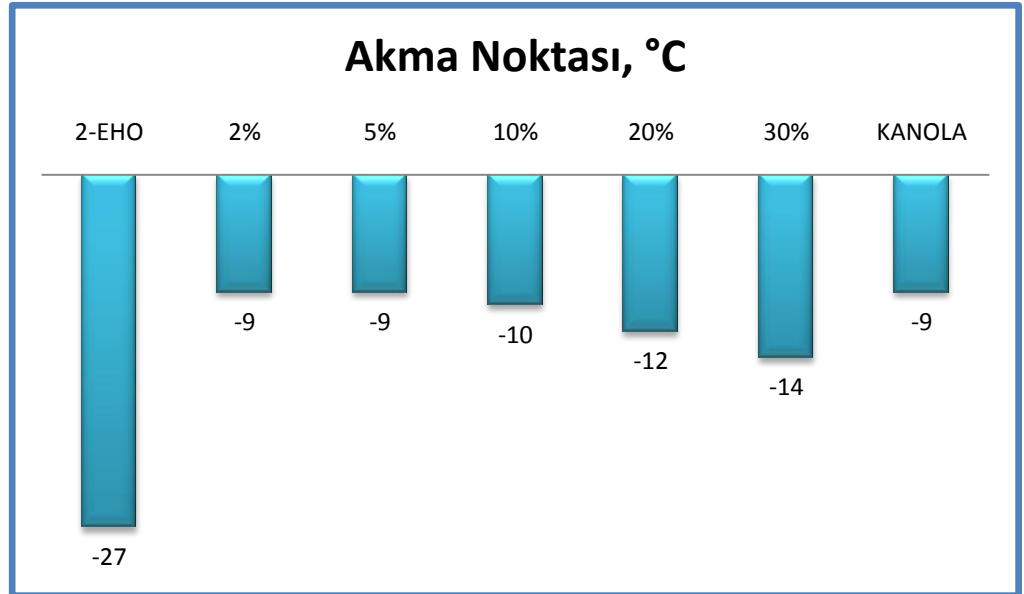


Şekil C.2: Değişik oranlarda 2-EHO ile karıştırılmış kanola yağının oksidasyon sonrası viskozite artış oranları

**C. 2-EHO & KANOLA YAĞI KARIŞIMLARININ SONUÇLARI**  
(devam)

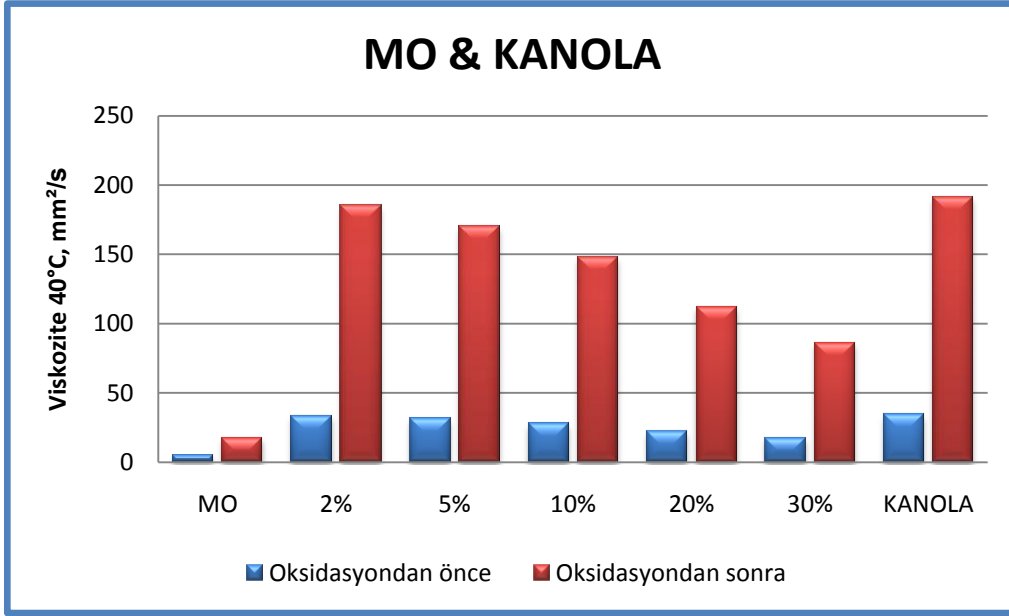


**Şekil C.3:** Değişik oranlarda 2-EHO ile karıştırılmış kanola yağının, saf kanola yağına göre oksidasyon hızı

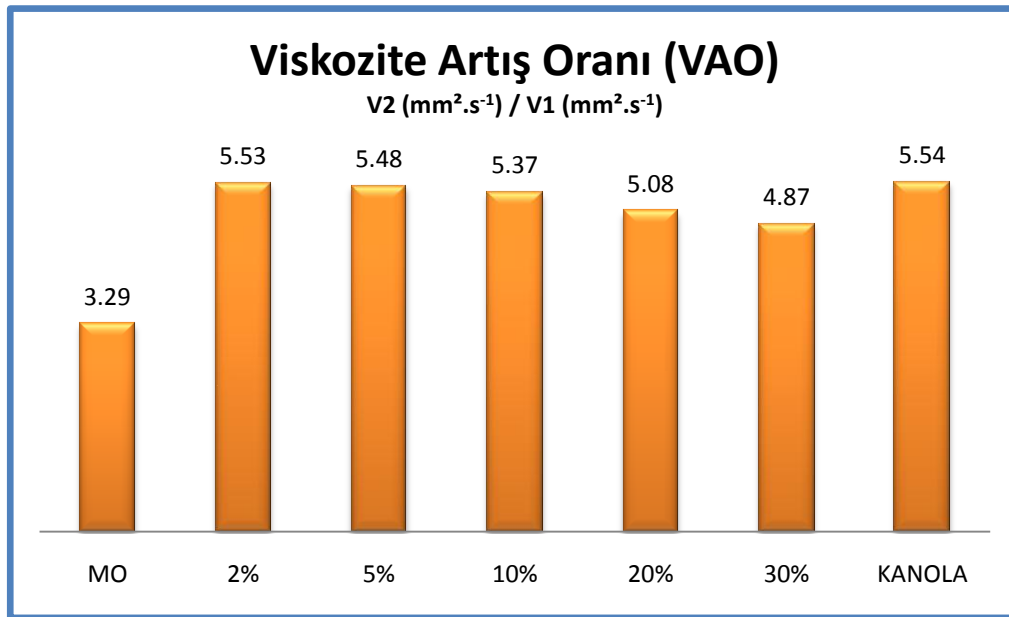


**Şekil C.4:** Değişik oranlarda 2-EHO ile karıştırılmış kanola yağının akma noktaları

#### D. MO & KANOLA YAĞI KARIŞIMLARININ SONUÇLARI

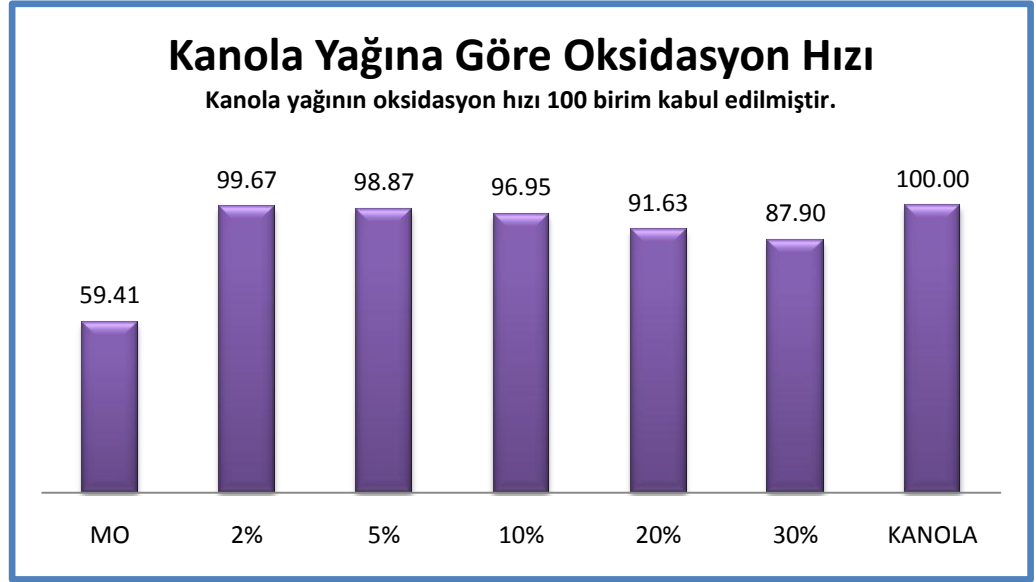


Şekil D.1: Değişik oranlarda MO ile karıştırılmış kanola yağının oksidasyondan önce ve sonraki 40°C viskoziteleri

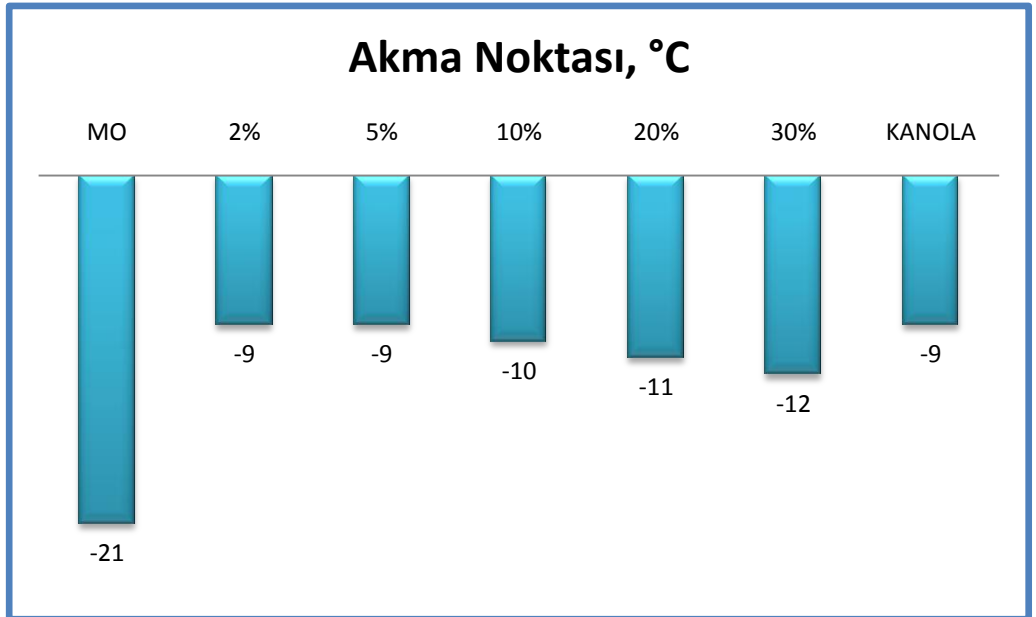


Şekil D.2: Değişik oranlarda MO ile karıştırılmış kanola yağının oksidasyon sonrası viskozite artış oranları

#### D. MO & KANOLA YAĞI KARIŞIMLARININ SONUÇLARI (devam)

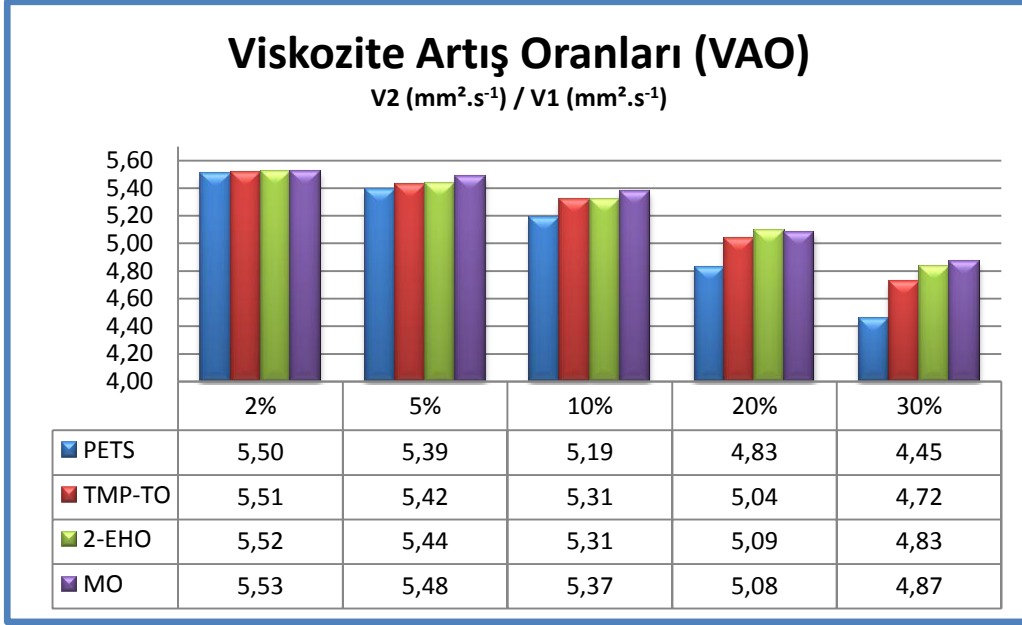


Şekil D.3: Değişik oranlarda MO ile karıştırılmış kanola yağının, saf kanola yağına göre oksidasyon hızı

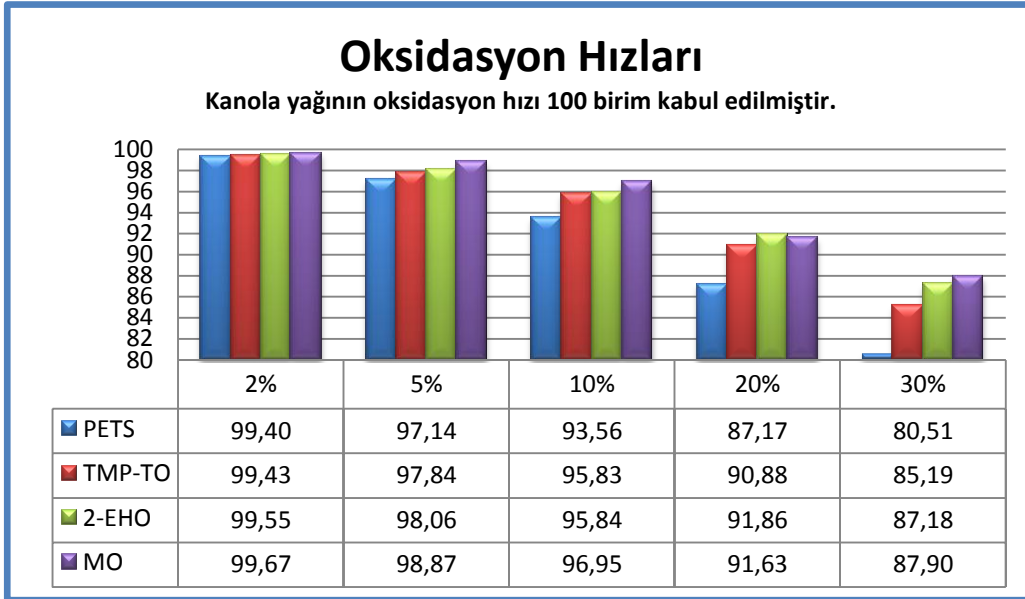


Şekil D.4: Değişik oranlarda MO ile karıştırılmış kanola yağının akma noktaları

## E. TOPLU KARŞILAŞTIRMA SONUÇLARI

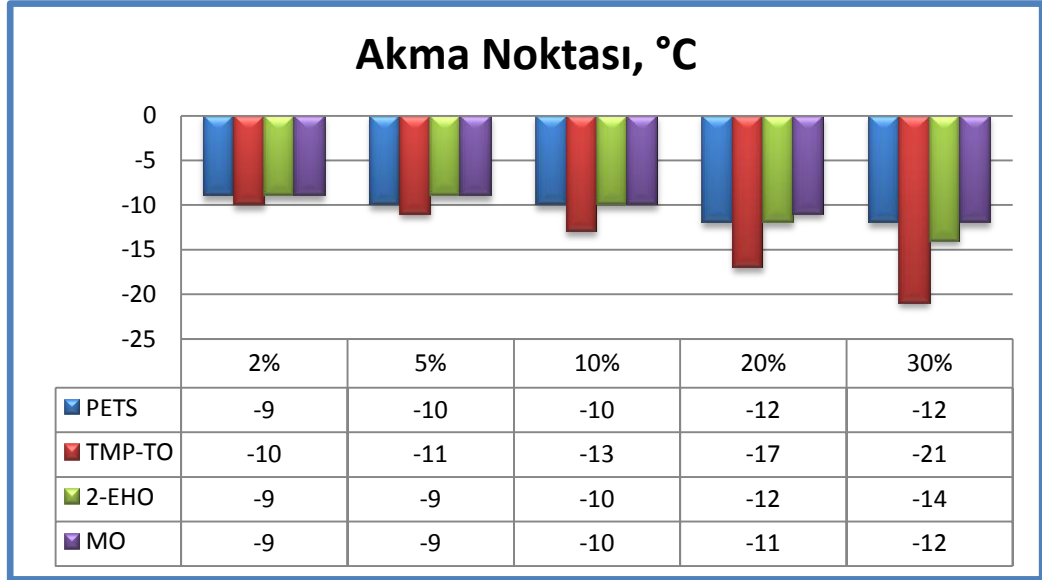


Şekil E.1: Değişik oranlarda esterler ile karıştırılmış kanola yağının oksidasyon sonrası viskozite artış oranları



Şekil E.2: Değişik oranlarda esterler ile karıştırılmış kanola yağının, saf kanola yağına göre oksidasyon hızları

### E. TOPLU KARŞILAŞTIRMA SONUÇLARI (devam)



Şekil E.3: Değişik oranlarda esterler ile karıştırılmış kanola yağının akma noktaları

## KAYNAKLAR DİZİNİ

**Adhvaryu A., Erhan S.Z., Liu Z.S., Perez J.M.,** 2000, Oxidation kinetic studies of oils derived from unmodified and genetically modified vegetables using pressurized differential scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Thermochim Acta* 364, sayfa 87-97.

**Adhvaryu, A., Erhan, S.Z.,** 2002, Epoxidized soybean oil as a potential source of high-temperature lubricants, *Ind. Crops Prod* 15, sayfa 247–254.

**API 1509,** Nisan 2007, Engine Oil Licensing and Certification System

**Asadauskas S., Perez J.M., Duda J.L.,** 1996, Oxidative Stability and Antiwear Properties of High Oleic Vegetable Oils, *Lubrication Engineering* 52, sayfa 877-882.

**Asadauskas S., Perez J.M., Duda J.L.,** 1997, Lubrication Properties of Castor Oil - Potential Base Stock for Biodegradable Lubricants, *Lubrication Engineering* 53, sayfa 35-40.

**ASTM D92,** 2002, Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester

**ASTM D97,** 2004, Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products

**ASTM D445,** 2004, Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the Calculation of Dynamic Viscosity)

**ASTM D664,** 2004, Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration

**ASTM D1500,** 2004, Standard Test Method for ASTM Color of Petroleum Products (ASTM Color Scale).

**ASTM D2270,** 2004, Standard Practice for Calculating Viscosity Index from Kinematic Viscosity at 40 and 100°C.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- ASTM D2422**, 1997, Standard Classification of Industrial Fluid Lubricants by Viscosity System
- ASTM D2500**, 2002, Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products.
- ASTM D4052**, 2009, Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter.
- Barnes, R.S, Fainman, M.Z.**, 1957, Synthetic ester lubricants, Lubrication Engineering 13, sayfa 454-458.
- Bartz, W.J.**, 2006, Ecotribology: Environmentally acceptable tribological practices, Tribology International 39, sayfa 728-733.
- Battersby, N.S.**, 2000, The biodegradability and microbial toxicity testing of lubricants - some recommendations, Chemosphere 41, sayfa 1011-1027.
- Biresaw, G., Adharyu, A., Erhan S.Z.**, 2003, Friction properties of vegetable oils, J. Am. Oil Chem. Soc. 80, sayfa 697-704.
- Biresaw, G., Adharyu, A., Erhan S.Z., Carriere, C.J.**, 2002, Friction and adsorption properties of normal and high oleic soybean oils, J. Am. Oil. Chem. Soc. 79, sayfa 53-58.
- Cao, Y. and Yu, L.**, 2000, Effect of Alcohols and Fatty Acids as Additives on the Antiwear and Extreme Pressure Properties of Rape Seed Oil, Moxue Xuebao Trib. 20, sayfa 288-291.
- Critchley, S., Miles, P.**, 1965, Synthetic Lubricants – selection of ester types for different temperature environments, Royal Horticultural Society's New Hall Westminster, London, England.
- Erhan, S.Z**, 2005, The Use of Vegetable Oils in Biobased Products, [http://www.bioeconomyconference.org/conf2005/presentations/sevim\\_erhan.pdf](http://www.bioeconomyconference.org/conf2005/presentations/sevim_erhan.pdf) , Erişim tarihi 03 Ağustos 2010).

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Erhan, S.Z., Asadauskas S.**, 2000, Lubricant basestocks from vegetable oils, Industrial Crops and Products 11, sayfa 277–282.
- Fox NJ, Tyrer B, Stachowiak GW.**, 2004, Boundary Lubrication Performance of Free Fatty Acids in Sunflower Oil, Trib. Lett. 16, sayfa 275-281.
- Fox, N.J., Stachowiak, G.W.**, 2007, Vegetable oil-based lubricants—A review of oxidation, Tribology International 40, sayfa 1035–1046.
- Interactive European Network for Industrial Crops (IENICA)**, 2004, Biolubricant Market Report
- Interactive European Network for Industrial Crops (IENICA)**, Summary Report for the European Union 2000-2005
- Institute of Petroleum, Test Standard IP 48**, 1997, Methods of test for Petroleum and its products Part 48. Determination of oxidation characteristics of lubricating oil.
- Institute of Petroleum, Test Standard IP 346/80**, 1993, Polycyclic aromatics in petroleum fractions by dimethyl sulphoxide - refractive index method, London.
- Kozma, M.**, 1997, Investigation into the scuffing load capacity of environmentally friendly lubricating oils, J. Synth Lubric. 14, sayfa 249-253.
- Lansdown, A.R.**, 1994, High temperature lubrication, Mechanical Engineering Publications Limited, London, UK.
- Lockwood, F.E., Klaus, E.E.**, 1980, Ester oxidation under simulated boundary lubrication conditions, In proceedings of the 35th ASLE meeting, preprint No. 80-AM-2E-1.
- Lubrizol Fluid Technology Semineri**, 21-25 Nisan 2008.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Mang, T., Dresel, W.,** 2007, Lubricants and Lubrications, Fuchs, Wiley-VCH Press.
- Minami, I., Hong, H.-S., Mathur, N. C.,** 1999, Lubrication Performance of Model Organic Compounds in High Oleic Sunflower Oil, J. Synth. Lubr. 16, sayfa 3-12.
- Neff, W.E., Mounts, T.L., Rinsch, W.M., Konishi. H.,** 1993, Photooxidation of soybean oils as affected by triacylglycerol composition and structure, J. Am. Oil Chem. Soc. 70, sayfa 163-168.
- Odi-Owei, S.,** 1988, Tribological properties of some vegetable oils and fats, Lubricating Engineering 45, sayfa 685-690.
- Paz I., Molero M.,** 2000, Catalytic Effect of Solid Metals on Thermal Stability of Olive Oils, J. Am. Oil Chem. Soc. 77, sayfa 127-130.
- Petrol Sanayi Derneği (PETDER),** 2009, Sektör Raporu
- Pettersson, A.,** 2007, High-performance base fluids for environmentally adapted lubricants, Tribology International 40, sayfa 638-645.
- Porter, N.A., Caldwell, S.E., Mills. K.A,** 1995, Mechanisms of free radical oxidation of unsaturated lipids, Lipids 30, sayfa 277.
- Remmele E., Widmann, B.,** 1999, Suitability and environmental compatibility of rapeseed oil based hydraulic fluids for agricultural machinery, J. Synth. Lubric. 16, sayfa 129-145.
- Rudnick, Leslie R.,** 2003, Lubricant Additives: Chemistry and Applications, CRC Press, New York.
- Rudnick, Leslie R.,** 2006, Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants: Chemistry and Technology, New York.
- Sherwin, E.R.,** 1978, Oxidation and antioxidants in fat and oil processing, J. Am. Oil Chem. Soc. 55, sayfa 809.

**KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- Sniegoski, P.J.**, 1976, Selectivity of the oxidative attack on a model ester lubricant, ASLE Transactions 20, sayfa 282-286.
- Solomons, T.G.W.**, 1996, Organic Chemistry, Sixth Edition, John Wiley & Sons, Inc., sayfa 496-533.
- Sommers, E.A., Crowell, T.L.**, 1953, High temperature anti-oxidants for synthetic base oils, Part 3. The thermal decomposition of Di (2-ethyl hexyl) sebacate, W.A.D.C Technical Report, sayfa 53-293.
- Süer, A.**, 2009, Investigation of wear protection properties of different fatty acid esters used as additives in lubricants and evaluation of the lubricity performance of the lubricant, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi.
- The Global Ecolabelling Network (GEN)**, <http://www.globalecolabelling.net/>, Erişim tarihi: 2 Ağustos 2010.
- Vizintin, J., Arnsek, A., Ploj, T.**, 2000, Lubricating properties of rapeseed oils compared to mineral oils under a high load oscillating movement, Synthetic Lubrication 17, sayfa 201-217.
- Wagner, H., Luther, R., Mang, T.**, 2001, Lubricant base fluids based on renewable raw materials: Their catalytic manufacture and modification, Applied Catalysis A: General 221, sayfa 429-442.
- Whitby, D.**, 2004, Market share of bio-lubricants in Europe and the USA, Lipid Technology 16, sayfa 125-129.
- Wu, X., Zhang, X., Shengrong, Y., Chen, H., Wang, D.**, 2000, The study of epoxidized rapeseed oil used as a potential biodegradable lubricant, J. Am. Oil Chem. Soc. 77, sayfa 561-563.

## ÖZGEÇMİŞ

Hüseyin Tayfun Rüzgar



**Doğum Tarihi ve Yeri** : 22.03.1982 – Bornova/İzmir  
**Cep Telefonu** : +90 (544) 331 76 36  
**Elektronik Posta** : [tayfun.ruzgar@opet.com.tr](mailto:tayfun.ruzgar@opet.com.tr); [tayfunruzgar@gmail.com](mailto:tayfunruzgar@gmail.com)  
**Medeni Durumu** : Evli  
**KMO Sicil No** : 19109

### Eğitim Bilgileri

1996-1999 : İzmir Karataş Lisesi  
 2000-2005 : E.Ü Müh. Fak. Biyomüh. Bölümü (Birincilik derecesi)

### İş Tecrübesi

2007 - ... : Opet Petrolcülük A.Ş. / Madeni Yağ Arge Mühendisi

### Mesleğe Yönelik Faaliyetler

2008-2010 : TMMOB Kimya Mühendisleri Odası (KMO) Ege Bölge Şubesi  
 24. Dönem Yönetim Kurulu Üyesi  
 2010-... : TMMOB Kimya Mühendisleri Odası (KMO) Ege Bölge Şubesi  
 25. Dönem Yönetim Kurulu Sekreter Üyesi

### Projeler

01.2007-01.2008 : Endüstriyel Yüksek Kalite Kesme Yağının Üretiminin  
 Yerelleştirilmesi (TEYDEB-3060466)  
 01.2007-07.2008 : Bitkisel Yağ Bazlı Biyoyağlayıcılar (TEYDEB- 3050474)

### Mesleki Deneyim

26-28.07.2010 : ISO/TS 16949 İç Denetçi Eğitimi ve Sertifikası, BV  
 12-13.07.2010 : MSA (Ölçüm Sistemleri Analizi) Eğitimi, BV  
 06-07.07.2010 : SPC (İstatistiksel Proses Kontrol) Eğitimi, BV  
 22-23.06.2010 : APQP (Ürün Geliştirme) & PPAP (Onay Dosyası) Eğitimi, BV  
 15-16.06.2010 : FMEA (Hata Modu ve Etkileri Analizi) Eğitimi, BV  
 26-29.04.2010 : Güvenlik Bilgi Formu Hazırlayıcısı Eğitimi, TKSD-TSE  
 09-10.03.2010 : Bireylerarası İlişkilerin Yönetimi  
 22-23.10.2009 : Problem Çözme ve G8D Eğitimi (Ford Company)  
 09-11.10.2009 : TMMOB KMO Bilirkişi Eğitimi  
 10.08.2009 : CLP (Classification, Labelling, Packaging) Semineri  
 06-07.04.2009 : T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı Kimyasalların Yönetimi  
 15-18.10.2008 : IV. Ulusal Biyomühendislik Kongresi  
 24.09.2008 : Üretim Süreçlerinde İnovasyon (EBSO Kobi Okulu)  
 10.09.2008 : Kurumsal İnovasyon (EBSO Kobi Okulu)  
 11-12.06.2008 : OHSAS 18001:2007 İş Sağlığı ve İş Güvenliği Yönetim Sistemi  
 04.06.2008 : Uygulamalı REACH Semineri  
 20.03.2008 : I. Tehlikeli Madde ve Taşımacılığı Zirvesi  
 17.03.2008 : Reach Bilgilendirme Semineri  
 25-27.02.2008 : ISO/TS 16949 İç Denetçi Eğitimi ve Sertifikası, BV  
 01-02.02.2008 : Etkili İletişim Eğitimi  
 03-04.12.2007 : FMEA (Hata Modu ve Etkileri Analizi) Eğitimi, BV  
 29-30.11.2007 : ISO 14001:2004 Çevre Yönetim Sistemleri  
 20-23.03.2007 : Güvenlik Bilgi Formu Hazırlayıcısı Eğitimi, TKSD-TSE  
 24-26.11.2004 : Hücre Kültürü Teknoloj.de Temel Prensipler ve Yapay Organlar  
 08-09.05.2004 : TSE EN ISO:9001-2000 Kalite Yönetim Sistemi Temel Eğitimi