

ALTERNATİF DİZEL MOTOR YAKITI OLARAK BİYODİZEL VE ETANOLÜN KARŞILAŞTIRILMASI

Nazim USTA*, Özer CAN**, Erkan ÖZTÜRK**

*Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, 20017/Çamlık/Denizli

**Pamukkale Üniversitesi, Teknik Eğitim Fakültesi, Makine Eğitimi Bölümü, Kınıklı/Denizli

Geliş Tarihi : 20.05.2004

ÖZET

Biyodizel ve etanol, dizel motorlar için yenilenebilir alternatif yakıtlardır ve farklı oranlarda No. 2 dizel yakıt karıştırılarak dizel motorlarda kullanılabilirler. Etanol tek bir kimyasal yapıya ve belli özelliklere sahip yakıt olmasına rağmen, biyodizellerin özellikleri elde edildikleri yağın cinsine ve esterleştirme metodlarına bağlı olarak değişmektedir. Bu çalışmada etanol ve iki farklı biyodizelinin özellikleri No. 2 dizel yakıt ile karşılaştırılmış, etanol ve biyodizellerin ön yanma odaklı turbo dizel bir motorun performans ve emisyonlarına etkileri incelenmiştir. Kullanılan alternatif yakıtlar CO, is ve SO₂ emisyonlarının azalmasını sağlarken, NO_x emisyonunda artışa sebep olmuştur. Etanol ilavesi güçte bir miktar düşmeye sebep olurken, biyodizel ilavesi dizel yakıtına göre çok az oranda güç artışı sağlamıştır.

Anahtar Kelimeler : Etanol, Biyodizel, Dizel motor, Performans, Egzoz emisyonları

COMPARISSON OF BIODIESEL AND ETHANOL AS AN ALTERNATIVE DIESEL ENGINE FUEL

ABSTRACT

Biodiesel and ethanol are alternative renewable diesel engine fuels and their mixtures with diesel fuel No. 2 at different proportions can be used in diesel engines. Although ethanol is unique chemical molecule and has certain specifications, specifications of biodiesel may vary depending on type of the oil used in the production and esterification technique. In this study, the specifications of ethanol and two different biodiesels were compared with those of diesel fuel No. 2. Effects of ethanol and the biodiesels on performance and emissions of a turbocharged indirect injection diesel engine were investigated. The alternative fuels used in the experiments caused increase in NO_x emission, while they reduced CO, soot and SO₂ emissions. Although ethanol addition caused some power reduction, the biodiesel addition resulted in slightly higher power with respect to the diesel fuel.

Key Words : Ethanol, Biodiesel, Diesel engine, Performance, Exhaust emissions

1. GİRİŞ

Fosil yakıtlara alternatif olarak, yenilenebilir yakıtlar üzerine uzun zamandan beri çalışmalar devam etmektedir. Dizel motorlar için de hem yenilenebilir hem de emisyonları iyileştirici özelliklere sahip

farklı alternatif yakıtlar araştırılmaktadır. Alternatif yakıtların motor konstrüksiyonunda ve motor ayarlarında fazla bir değişikliğe gerek duyulmadan kullanılabilir olması, önemli bir avantaj olarak değerlendirilir. Ayrıca yakıtların yenilenebilir olması, petrol bağımlılığının azalmasına sebep olacaktır. Alternatif yakıtların motorda yalnız başına

veya dizel yakıt ile karışım olarak kullanımını, kullanılan yakıtın yakıtsal özelliğine bağlıdır.

Dizel motorlarda, yakıt silindir içeresine püskürtildiği zaman sıcak hava ile karışıp parçalanarak daha küçük hidrokarbonlara ayrılarak hızla buharlaşırken difüzyon alev yapısı oluşmaya başlar. Parçalanmış yakıtın hava ile birleşmesi devam ederken ortama bırakıldığı ısı ile reaksiyon bölgesinin sıcaklığı 1800 K civarına yükselmekte ve yakıt enjeksiyon huzmesinin diğer kösesine taşıınırken radyasyon ve konveksiyon ısı transferi ile sıcaklığı artmaktadır. Ön karışım yanma ve difüzyon alevi çevresinde zengin bölge oluşmakta bu nedenle bu bölgelerde yakıtın tamamen yanabilmesi için yeterli derecede oksijen bulunmamaktadır (Curan et al., 2001; Kitamura et al., 2001a; Kitamura et al., 2001b; Bang-Quan et al., 2003). Bu bölgede tam yanma olamadığından dolayı CO ve is oluşumuna sebep olan öncü doymamış ve kararsız yapıdaki hidrokarbonlar (C_2H_2 , C_2H_4 ve C_3H_3) oluşmaktadır. Bu yüzden çok halkalı aromatik hidrokarbon bileşikleri (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons-PAH) oluşturarak daha kararlı bir hal alma eğilimine girmekte ve böylece partikül madde çekirdek yapısının oluşumu başlamaktadır. İlk zincir yapısı propilen (C_3H_3) veya asetilen (C_2H_2) radikallerinin yüksek sıcaklığın etkisiyle dehidrojenasyona uğrayarak PAH'ı oluşturması ve daha sonra içeresine diğer is oluşumlarının eklenmesi ile büyümektedir. Kontrolsüz yanma safhası sonunda geriye kalan yakıtlar difüzyon alevinde oksitlenerek kimyasal enerjilerinin tamamını çıkarır, bu durum bölge sıcaklığını yaklaşık olarak 2700 K civarına yükseltir. Yüksek sıcaklıklarda aromatik yapı kritik büyüğe ulaşarak, partikül madde yapısı içerisinde gelişir ve gaz fazındaki hidrokarbonları absorbe ederek partikülerin ağırlığında artışa neden olur. Oluşan ilk partiküler üst üste yıgilarak daha büyük olan ikinci yapıyı oluşturur. Absorbe olmuş olan hidrokarbon molekülleri kimyasal oluşumla karbonlu is yapısını meydana getirir. Partikül madde oluşumunda en fazla etki yanma odası içerisindeki karbonlu ise aittir. Bu yapıya daha sonraları dizel yakıtının içerisindeki kükürtün yanma sırasında oksitlenmesi ile ortaya çıkan SO_4 ve ona bağlı su buharı ile yağlama yağlı artıkları da katılmaktadır. PM emisyonları yakıtın içeriği aromatik ve sülfür miktarlarına bağlı olarak etkilenmektedir.

Etanol ve biyodizel gibi içerisinde oksijen bulunan yakıtların, dizel yakıtına ilavesi ile dizel motorlarda partikül ve is emisyonlarının azalmasının sebepleri üç ana başlıkta toplanabilir:

- Yanmanın ön karışım aşamasında yakıtın zengin olduğu bölgelerde yakıt içerisindeki ekstra oksijen ile bölgesel yakıt/hava

oranının düşmesi (Curran et al., 2001; Kitamura et al., 2001a; Kitamura et al., 2001b; Choi and Reitz 1999; Bang-Quan et al., 2003),

- Oksijenli bileşiklerin yapısındaki C-O arasındaki bağlar sayesinde karbonların is oluşturmamasına engel olunması (Kocis et al., 2000; Curran et al., 2001; Flynn et al., 1999; Kitamura et al., 2001a),
- Radikal ortam geliştirilerek is oluşum reaksiyonları engellenmekte ve oluşan OH radikalleri ile is oluşumuna sebep olabilecek moleküllerin oksidasyonunun sağlanması (Fischer et al., 2000; Ni et al., 1994; Beatrice et al., 1998; Kitamura et al., 2001a).

Yanmanın karışım kontrollü safhasında oluşan difüzyon alevi NO_x emisyonlarının meydana gelmesi için ideal koşulları içermektedir. Emme havası içerisindeki azotun yüksek yanma sıcaklığında oksijen ile birlikte isl reaksiyonları gerçekleştiğinde NO_x emisyonlarında artış olmaktadır.

Yüksek yanma sıcaklıkları NO_x emisyonlarını artırırken, is oksidasyonunu geliştirerek is konsantrasyonunu azaltabilmektedir. Böylece, düşük yanma sıcaklıkları düşük NO_x emisyonlarını sağlarken genellikle buna zıt bir şekilde is emisyonları artış göstermektedir (Choi and Reitz, 1999; Bang-Quan et al., 2003).

Yenilenebilir yakıtlardan etanol ve biyodizel yakıtların dizel motorlarda kullanımı üzerine çalışmalar devam etmektedir. Bu yakıtların yenilenebilir ve emisyonları iyileştirici özellikleri olması önemli bir avantaj olmasına rağmen kullanımda dikkat edilmesi gereken önemli hususlar bulunmaktadır. Bu çalışmada, etanol ve iki farklı biyodizelin motor performans ve emisyonlarına etkileri ön yanma odaklı turboşarjlı bir dizel motorda test edilmiştir.

2. ETANOL

Etanol oktan sayısının yüksek oluşu nedeniyle, yüksek oktanlı yakıtların (benzin) yerine geçmeye en uygun alternatif yenilenebilir yakıtlardandır. Bununla birlikte, dizel yakıtta göre daha küçük moleküller yapıya sahip olması ve yapısında oksijen bulundurması, dizel yakıtında bulunan kükürt, kanserojen maddeler ve ağır metaller içermemesinden dolayı egzoz emisyonlarında olumlu etki yapmaktadır.

1970'lerden beri alkollerin (metanol ve etanol) dizel motorlarda kullanımı üzerine çalışmalar devam etmektedir. İlk çalışmalar is ve partikül madde azaltımı üzerine odaklanmıştır. Alkollerin dizel yakıt eklenmesi ile dizel yakıtın özelliklerinde hem kimyasal hem de fiziksel bazı değişiklikler olmaktadır. Özellikle setan sayısı, viskozite ve ısıl değer düşmektedir (Henham et al. 1991). Değişen özellikler nedeniyle alkollerin dizel motorlarda kullanımında bazı zorluklar oluşmaktadır (Abu-Qudais et al., 2000). Bu zorlukları yenmek için farklı teknikler geliştirilerek alkol içeren dizel yakıtların dizel motor teknolojisine uyumları sağlanmaya çalışılmaktadır. Bu teknikler genel olarak dört ana başlıkta toplanabilir:

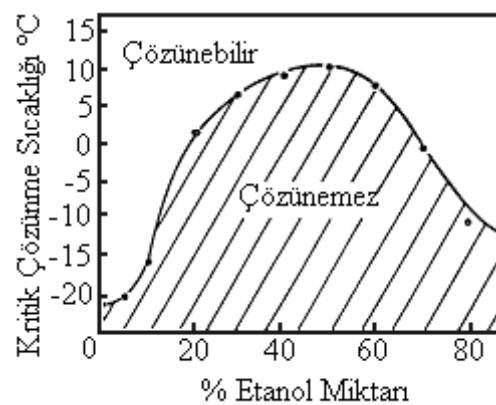
- Püskürtmeden önce alkol-dizel karışımı (Reddy et al., 1999; Xiao et al. 2000; Abu-Qudais et al. 2000; Ajav et al. 1999; Bilgin et al. 2002),
- Fumigasyon (hava emme hattına alkol püskürtülmesi) (Abu-Qudais et al., 2000; Ajav et al., 1999; Goering et al., 1992),
- Alkol-dizel emülsiyonu (ayrışmayı önlemek için karışma bir katkı maddesi ilave edilmekte) (Xiao et al., 2000; Satge de Caro et al., 2001; Asfar and Hamed 1998),
- Çift püskürtme sistemi (herbir yakıt için ayrı enjeksiyon sistemi) (Noguchi et al., 1996; Rafiqul Islam et al., 1997).

Karışım ve emülsiyon tekniklerinin en önemli avantajları kolay uygulanabilir olmaları ve motorda herhangi bir değişikliğe ihtiyaç duyulmamasıdır.

Etanol, dizel yakıtına göre oldukça polar bir yapıya sahiptir ve dizel yakıtı ile homojen olarak karışmayı reddetmektedir (Hansen et al., 2001; Bang-Quan et al., 2003). Etanolün dizel yakıt içerisindeki çözünürlüğü oldukça kısıtlı oranlarda gerçekleşmektedir. Etanol-dizel yakıt karışımının kararlılığı genel olarak dizel yakıtının hidrokarbon kompozisyonuna, özellikle karışımın sıcaklığına ve etanolün su konsantrasyonuna bağlıdır (Eugene et al., 1984; Abu-Qudais et al., 2000; McCormick and Parish, 2001; Hansen et al., 2001; Satgé De Caro and Moloungui, 2001; Bang-Quan et al., 2003). Şekil 1'de etanolün, dizel yakıt içerisinde sıcaklığa göre çözünme yeteneği gösterilmektedir. Ortam sıcaklığı yüksek olduğunda 200 derece (proof) etanol dizel yakıt içerisinde kolayca çözünebilmektedir, fakat 10 °C'nin altında iken faz farkı oluşturmaktadır (Eugene et al., 1984, Hansen et al., 2001).

Etanolün karışım şeklinde dizel motorlarda kullanımı az oranlarda (% 5 civarı) etanol ile daha

iyi sonuçlar vermektedir (Bilgin et al., 2002). Ancak, karışma farklı polarizede olan ağır alkoller (C_9-C_{11} , propanol, bütanol v.b.) eklenerek karışımın termodynamik olarak daha kararlı bir karışım olması sağlanabilmektedir (Eugene et al., 1984; Satge de Caro and Moloungui, 2001; Asfar and Hamed, 1998). Bu da emülsiyon tekniği olarak adlandırılmaktadır.



Şekil 1. Etanolün dizel yakıt içerisinde sıcaklığa göre çözünme yeteneği (Eugene et al., 1984)

3. BIYODİZEL

Bitkisel yağların, dizel yakıtına göre viskozite ve yoğunluğu yüksek, uçuculuk ve ısıl değerleri ise düşüktür. Bundan dolayı, dizel motorlarda tamamen veya kısmen dizel yakıtının yerine kullanımına akış problemleri, kötü atomizasyon, enjektör tikanması, yağlama yağının kalınlaşması, eksik yanma ve güç düşüşü gibi sorunlar sınırlama getirmektedir (Karaosmanoğlu et al., 2000; Altın et al. 2001; Agarwal and Das, 2001; Monyem and Van Gerpen, 2001; Al-Widyan and Al-Shyoukh, 2002; Hofman and Solseng, 2002; Pramanik, 2003).

Bu sorunları gidermek için farklı teknikler geliştirilmektedir. Bunlar arasında ön ısıtma, diğer yakıtlar ile karıştırma ve çözme, esterleştirme ve ısıl parçalanma/proliz bulunmaktadır (Williamson and Badr, 1998; Ma and Hanna, 1999; Agarwal and Das, 2001; Demirbaş 2002). Esterleştirme bu teknikler arasında en önemli ve en yaygın tercih edilenidir (Kalligeros et al., 2003; Agarwal and Das, 2001; Demirbaş, 2002).

Esterleştirme işlemi için geliştirilen farklı metodlar bulunmaktadır (Agarwal and Das, 2001; Ma and Hanna, 1999; Knothe, 2001; Antolin et al., 2002; Demirbaş, 2002; Selim et al., 2003). Genel olarak işlem bir katalizörün bulunduğu ortamda metanol veya etanolün bitkisel yağ ile karıştırılmasıdır.

Katalizör olarak baz ve/veya asit kullanılmaktadır. Bu işlem kısaca bir trigliserit molekül veya kompleks yağ asitlerinin alınması, serbest yağ asitlerinin nötürleştirilmesi, gliserinin uzaklaştırılması ile alkol esterinin oluşturulmasıdır. Bitkisel yağların alkol esterleri dizel yakıtına yakın özellikler göstermekte ve biyodizel olarak adlandırılmaktadır. Esterleştirimi etkileyen ana faktörler; gliseritlerin alkole molar oranı, katalizör cinsi, reaksiyon sıcaklığı ve basıncı, reaksiyon zamanı ve bitkisel yağ içerisindeki serbest yağ asitleri ve su miktarıdır. Yan ürün olarak ortaya çıkan gliserin, sabun sanayinde kullanılabilmektedir (Al-Widyan and Al-Shyoukh, 2002; Canakci and Van Gerpen, 2001; Tomasevic and Siler-Marinkovic, 2003).

Etanolün aksine biyodizeller dizel yakıt ile oldukça iyi bir şekilde homojen olarak karışabilmekte ve karışım kararlı halde kalabilmektedir. Bu yüzden biyodizeller motorda hiçbir değişiklik yapmadan dizel yakıt ile karışım halinde kolaylıkla kullanılabilmektedir.

Etanolün ısıl değeri % 35-40 mertebelerinde dizel yakıttan daha düşük olmasına rağmen, biyodizellerin ısıl değerleri yaklaşık olarak % 10-12 oranında dizel yakıttan daha düşüktür. Düşük ısıl değer motor momenti ve gücünde düşümlere sebep olan önemli bir etkendir (Altın et al., 2001; Nwafor et al., 2000; Bari et al., 2002; Antolín et al., 2002). Bununla birlikte, belirli oranlarda biyodizelin dizel yakıt ile karışımı ile güçte beklenen olası düşüş daha iyi yanma, bir miktar yüksek yoğunluk ve viskozite ile kısmen karşılanabilmektedir. Biyodizellerde belirli bir değerden daha yüksek viskozite, atomizasyonda kötüleşmeye sebep olacağından arzu edilmeyen bir özelliktir.

Diğer bir önemli özellik ise biyodizelin hem dizele hem de etanole göre yağlama özelliğinin daha iyi olmasıdır. Etanolün setan sayısı 5-15 arasında olmasına rağmen biyodizellerin setan sayısı dizele oldukça yakın, bazen yağın cinsine ve esterleştirme tekniğine bağlı olarak daha yüksek olabilmektedir. Yanma verimliliği için setan sayısı oldukça önemlidir.

Etanolün önemli bir avantajı düşük sıcaklıklarda karışımın akma ve bulutlanma sıcaklıklarını biyodizelin tersine düşürmesidir. Bununla birlikte sıcaklığın düşmesi ile etanol ile dizel yakıt arasında faz farkı oluşursa yanmada problemler oluşabilir. Her ne kadar katkı maddesi kullanılsa da düşük sıcaklıklarda etkili olmayabilir.

Yakıtın depolanması ile alaklı olarak etanolün parlama sıcaklığı dizele göre düşüktür ve karışım

îçerisinde karışımın parlama sıcaklığını düşürür, bu yüzden karışımının daha dikkatli depo edilmesi gereklidir. Biyodizel parlama sıcaklığı daha yüksek olduğundan depolamada etanole göre daha emniyetlidir.

Biyodizel üretiminde soya, ayçiçeği, pamuk, kolza gibi farklı saf bitkisel yağlar kullanılabilen gibi (Karaosmanoğlu et al., 2000; Al-Widyan and Al-Shyoukh, 2002; Hofman and Solseng, 2002), atık bitkisel yağlarda hammadde olarak kullanılmaktadır (Tomasevic and Siler-Marinkovic, 2003; Yu et al., 2002; Dorado et al., 2002; Zhang et al., 2003).

Gıda sektöründe kullanılabilen bitkisel yağların fiyatı dizel yakıttan fazla olmasından dolayı, atık bitkisel yağlar (Gonzalez Gomez et al., 2000; Dorado et al., 2003; Ozaktaş, 2000; Alcantara et al., 2000; Al-Widyan and Al-Shyoukh, 2002; Tomasevic and Siler-Marinkovic, 2003) ve yenilmeyen ham yağlar (Agarwal and Das, 2001; Crabbe et al., 2001; Pramanik, 2003) biyodizel üretiminde ön plana çıkmaktadır. Gıda sektöründe ve evlerde büyük ölçüde kullanılmış bitkisel yağın ortaya çıkması ve bu artıkların büyük bir kısmının değerlendirilmeden atılması ülke ekonomisine ve çevreye büyük zararlar vermektedir. Atık bitkisel yağların biyodizel yakıtına dönüştürülerek değerlendirilmesi hem ekonomiye hem de çevreye yarar sağlayacaktır.

Atık bitkisel yağların özellikleri saf bitkisel yağların özelliklerinden farklıdır. Atık bitkisel yağların kullanım esnasında ısiya maruz kalışı ve içerisinde su karışımı, trigliseritlerin hidroliz hızını, serbest yağ asitleri oranını ve viskoziteyi önemli derecede artırmaktadır (Tomasevic and Siler-Marinkovic, 2003). Atık bitkisel yağların esterleştirilme işlemi üzerine hala çalışmalar devam etmekte ve optimum reaksiyon parametreleri araştırılmaktadır.

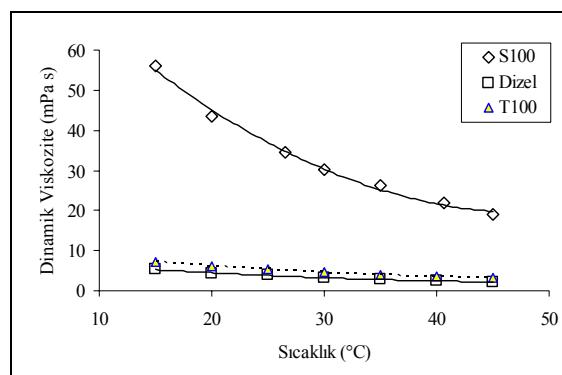
Biyodizel üretimine yeni, ucuz diğer bir kaynak ise yemeklik bitkisel yağ üretimi sonunda oluşan sabun stoklarının (soap stock) kullanılmasıdır. Bunların, biyodizel yakıt olarak kullanımı üzerine literatürde sadece Haas ve arkadaşlarının (Haas et al., 2000; Haas et al., 2001; Haas et al., 2003; Graboski et al., 2003) çalışmaları görülmektedir. Sabun stokları yüksek oranda (% 45-50) serbest yağ asitleri içerir. Yüksek serbest yağ asidi içeren yağlar sadece baz katalizörler ile biyodizelle dönüştürülemezler, asit ve baz katalizörlerin sırayla kullanılması gerekmektedir (Ma and Hanna, 1999; Canakci and Van Gerpen, 2001).

Bu çalışmada kullanılan biyodizeller iki farklı hammaddeden üretilmiştir. Bir tanesi tütün tohumu

yağının esterleştirilmesi ile elde edilen biyodizel, diğeri ise atık ayçiçek yağı ile fındık yağı sabun stoğunun yaklaşık eşit oranlarda karışımından elde edilen biyodizel. Bu biyodizellerin üretim teknikleri ve detaylı bilgileri yazarların başka çalışmalarında inceleme aşamasındadır.

Makale içinde daha kolay anlatım için etanol 'E', tütün tohumu yağı esteri 'T', atık ayçiçek yağı ile fındık yağı sabun stoğuundan yapılan biyodizel 'S' ile gösterilmektedir. Bu rakamların yanlarındaki sayılar karışımındaki alternatif yakıtın yüzde oranını göstermektedir.

Dizel yakıtlarda önemli bir özellik olan viskozite genel olarak standartlarda 40°C sıcaklıkla karşılaştırılmaktadır. Bununla birlikte farklı kaynaklardan farklı teknikler ile üretilen biyodizeller arasında sıcaklıkla viskozite değişimi çok farklı olabilmektedir. Buna bir örnek olarak bu çalışmada kullanılan iki biyodizelin ve dizel No. 2 yakıtın viskozitesinin sıcaklıkla değişimi verilebilir (Şekil 2). Tütün tohum yağından elde edilen biyodizel (T100) düşük sıcaklıklarda da dizel yakita oldukça yakın viskoziteye sahip olmakla birlikte, diğer biyodizelin (S100) viskozitesi sıcaklık düştükçe hızla artmaktadır. Bu yüzden biyodizellerin sadece 40°C 'de değil düşük sıcaklıklarda da viskozitelerinin ölçülerek soğuk havalarda kullanılabilecek karışım oranlarının tespit edilmesi gereklidir.



Şekil 2. Biyodizellerin sıcaklıkla viskozitesinin değişimi

4. TEST DÜZENEĞİ VE YÖNTEMİ

Deneysel çalışmalarında kullanılan motor test düzeneğinde dört silindirli ön yanma odaklı turbo dizel motor ve bir dinamometre bulunmaktadır. Tablo 1'de deney motorunun teknik özellikleri görülmektedir. Yapılan emisyon ölçümlerinde kimyasal hücre tipi egzoz emisyon cihazı

użylnmıştır. Bu çalışmada emisyon değerleri konsantrasyon cinsinden ölçülmüş ve değerlendirilmeye alınmıştır.

Tablo 1. Deney Motoru Teknik Özellikleri

Motor tipi	4 zamanlı, sıra tipi, Dizel, IDI, Turboşarj
Silindir sayısı	4
Silindir hacmi	1.8L
Strok	82 mm
Silindir çapı	82.5 mm
Motor gücü	4800 d/dak'da 44kW
Motor momenti	2500 d/dak'da 110 Nm
Yakıt sistemi pompası	Lucas DPC distribütör
Enjektör tipi	Tek Nokta
Yağlama sistemi	Tam Basınçlı
Sogutma sistemi	Su Sogutmalı

Deney sisteminde dizel yakıt tankının bağlı bulunduğu genel yakıt hattına, alternatif yakıt için ikinci bir yakıt tankı eklenerek vanalar aracılığı ile yakıt sistemine entegre edilmiştir. Böylece istenildiğinde alternatif yakıt çalışmasına gecebilme için deney düzeneğinin yakıt tankı kullanılmayarak sistemde alternatif yakıt tankı aktif hale getirilebilmektedir.

Deneysel çalışmalarında, motor soğutma suyu çıkış sıcaklığı yaklaşık 80°C oluncaya kadar motor çalıştırılarak ısınması sağlanmış ve daha sonra deneysel çalışmalar yapılmıştır. Biyodizel karışımıları çalışmalarında da öncelikle motor dizel yakıt ile çalıştırılarak ısınma periyodu sağlanmıştır. Deneylerde motor tam yükte, dönme sayısı 3000 d/dak'ya çıkartılmıştır ve sırasıyla 2500, 2000, 1500 d/dak'lara düşürülerek deney ölçümleri alınmıştır. Deney sonunda dönme sayısı 1500 d/dak'dan tekrar 3000 d/dak'ya çıkartılarak alınan ölçümler kontrol edilmiştir.

Tablo 2. Etanol ve Biyodizellerin Bazı Önemli Özelliklerinin Dizel No. 2 ile Karşılaştırılması

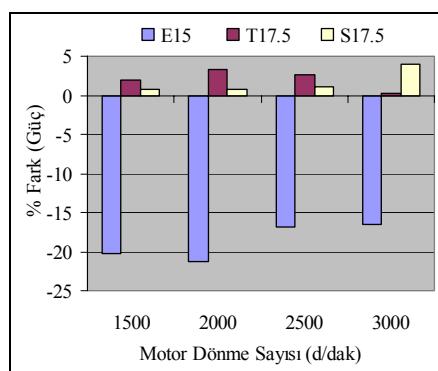
Özellik	Dizel No.2	Etanol	T100	S100
Yoğunluk (15°C) kg/m ³	841.5	788	886.8	915.3
Viskozite (40°C) cSt	2.9	0.67	3.5	26.1
Kükürt Mik. (% kütlesel)	0.68	0	<0.001	<0.001
Isıl Değer (kJ/kg)	44631	26749	39811	39493

Deneyselde 200 derece (proof) etanol farklı oranlarda dizel yakıta katılmıştır. Etanol ile dizel yakıtın kararlı bir şekilde karışımını sağlamak için % 1 oranında izopropanol ilave edilmiştir. Bu çalışmada sadece % 15 etanol ilavesinin (E15) sonuçları biyodizel ile karşılaştırılmaktadır. Biyodizeller de farklı oranlarda dizel yakıta ilave edilerek test edilmelerine rağmen, bu makalede ise sadece % 17.5 oranında biyodizel (T17.5 ve S17.5)

iceren karışımının sonuçları sunulmuştur. Etanol ile biyodizellerin bazı önemli özellikleri Tablo 2'de karşılaştırılmaktadır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

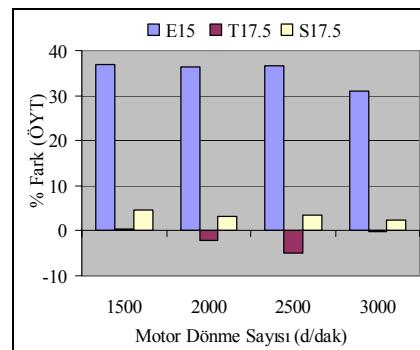
Şekil 3'te iki farklı biyodizel ve etanol ilavesinin motor dönme sayısına bağlı olarak motor gücüne etkisi görülmektedir. E15 yakıt ile motor gücünde yaklaşık % 15-20 oranlarında azalma olmaktadır. Bu oranda güç düşümünün sebepleri arasında etanolün ıslık değerinin düşük olması yanında, etanolün viskozitesinin, yoğunluğunun ve setan sayısının düşük olması bulunmaktadır. Düşük viskozite kaçaklara ve düşük yoğunluk ise kütlesel olarak daha az yakıtın silindire püskürtülmeye sebep olmaktadır. Bu yüzden etanol-dizel uygulamalarında sadece karışımın kararlılığını sağlayan % 1 oranında izopropanol ilavesi yanında, bilhassa setan sayısını yükseltici katkı maddelerinin de kullanılması gerekli görülmektedir (Satgé De Caro and Moloungui, 2001). Normalde biyodizelin ıslık değerinin yaklaşık % 10 daha düşük olmasına rağmen güçteki az oranda (% 1-5) bir artış, biyodizelin yoğunluğunun ve viskozitesinin fazla olması ve bunlara bağlı olarak motora daha fazla yakıt gönderilmesi, biyodizel içerisindeki oksijenin tam yanmanın gerçekleşmesine yardım etmesi ile açıklanabilir. Motor momentindeki değişim güçteki değişim ile aynı oranlarda olduğu için ayrı bir şekil olarak verilmemiştir.



Şekil 3. Alternatif yakıtların motor gücüne etkisi

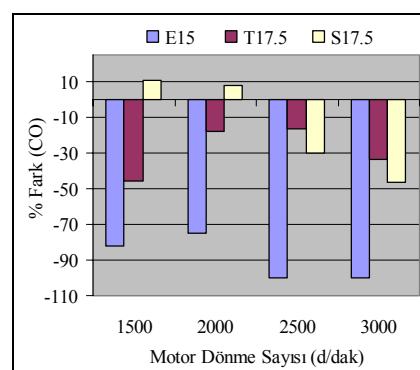
E15, S17.5 ve T17.5 yakıtların motor dönme sayısına bağlı olarak özgül yakıt tüketimlerinin karşılaştırılması Şekil 4'te verilmiştir. Bir dizel motorun özgül yakıt tüketimi hacimsel yakıt enjeksiyon sistemine, yakıtın yoğunluğuna, viskozitesine ve ıslık değerine bağlıdır. Genel olarak ıslık değeri düşük alternatif yakıtlar özgül yakıt tüketimini artırmaktadır. E15 dikkate değer özgül

yakıt tüketiminde artış sebep olmakla birlikte, S17.5 yakıt % 5'ten daha az artış sebep olmaktadır. T17.5 ise dizele çok yakın hatta bazı motor dönme sayılarında az bir oranda daha düşük özgül yakıt tüketimi vermektedir.



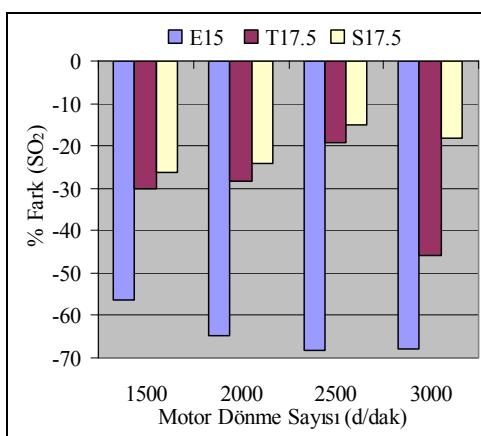
Şekil 4. Alternatif yakıtların özgül yakıt tüketimine (ÖYT) etkisi

Şekil 5'te CO gazının motor dönme sayısına bağlı olarak değişimi görülmektedir. Bütün motor dönme sayılarında etanol ilavesi CO emisyonunu düşürmektedir. T17.5'te etanole benzer özellik göstermekle birlikte, S17.5 biyodizel karışımı düşük devirde biyodizel karışımı dizele göre daha yüksek CO emisyonu vermektedir. Düşük devirlerde S17.5 karışımının bir miktar fazla viskozitesinden ve türbülansın azlığından dolayı yakıtın atomizasyonu ve buharlaşması zor olmakta, bu da zengin yanma ve yanmanın kötüleşmesiyle birlikte yüksek CO emisyonuna sebep olmaktadır. Devir arttıkça biyodizelin CO emisyonları dizelin altına düşmektedir. CO emisyonlarındaki iyileşmenin temel sebebi; alternatif yakıtların dizel yakıtına göre daha az karbon ihtiiva etmesi ve yapısında oksijen bulundurmasıdır. Yakıt yapısındaki oksijen tam yük durumunda yakıtın zengin olduğu bölgelerde, oksijen/yakit oranını artırarak yanmanın iyileşmesini sağlamaktadır. Böylece CO emisyonunu azaltıcı bir etkisi bulunmaktadır (Eugene et al., 1984; Ajav et al., 1999; Choi and Reitz, 1999).



Şekil 5. Alternatif yakıtların CO'ye etkisi

Motor dönme sayısına bağlı olarak SO_2 emisyonundaki değişim Şekil 6'da verilmektedir. Etanol içerisinde kükürt olmaması, biyodizel içerisinde de oldukça az oranda kükürt olması nedeniyle SO_2 emisyonunda dikkate değer bir azalma olmaktadır. Bununla birlikte SO_2 'deki azalma oranı karışımındaki alternatif yakıt oranından daha fazla oranda gerçekleşmiştir. SO_2 'deki bu büyük azalma dizel yakıt içerisindeki alternatif yakıtın yapısında bulunan oksijen ile motorun tam yükle partikül madde içerisindeki sülük (SO_4^{2-}) oluşumunu hızlandırdığı öngörlerek SO_2 emisyonlarında daha fazla azalmaya sebep olduğu tahmin edilmektedir. Etanol içerisinde hiç kükürt bulunmadığından dolayı etanol ilavesi ile SO_2 emisyonunda daha fazla oranda azalma olmuştur.

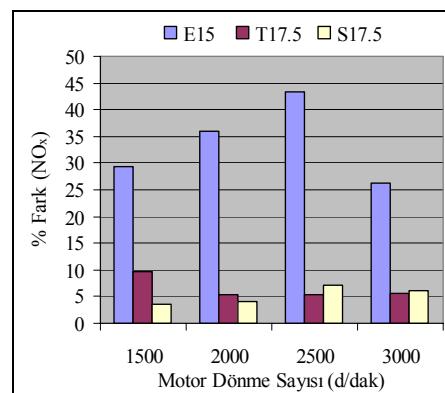


Şekil 6. Alternatif yakıtların SO_2 'ye etkisi

Şekil 7'de motor dönme sayısına bağlı olarak alternatif yakıt karışımlarının NO_x değişimi gösterilmiştir. Genel olarak alternatif yakıtlar NO_x emisyonunu artırmaktadır. En fazla artış etanol ilavesi ile gerçekleşmiştir (% 25-40). Biyodizel ilavesi ile NO_x 'daki artış %10'un altında sağlanmaktadır. NO_x 'taki artış yakıt içerisindeki oksijenin bulunması ve yüksek sıcaklıkla açıklanabilir. IDI motorlarda NO_x emisyonları daha çok ön yanma odasında oluşmaktadır ve daha sonra ana yanma odasına taşınırken NO_x oluşum reaksiyonları azalmaktadır (Hotta et al., 1997). Etanol-dizel emülsiyonunun biyodizel-dizel karışımına göre daha fazla NO_x oluşturmamasının bir sebebi düşük setan sayısıdır. Bununla birlikte yapılan incelemelerde NO_x emisyonları etanol miktarına, motorun çalışma koşullarına (yük), motor tipine ve dizel motorunun teknolojisine göre değişim göstermektedir (Chao et al., 2001; Hansen et al., 2001; Lin and Huang, 2003).

Burada gösterilmemekle birlikte etanol-dizel emülsiyonu için is ölçümü de yapılmış olup etanolün bilhassa 3000 d/dak altında dikkate değer

oranda is emisyonunda azalmaya sebep olduğu tespit edilmiştir. Biyodizel-dizel karışımı için is ölçümü tamamlanmadığından karşılaştırma burada verilmemiştir.



Şekil 7. Alternatif yakıtların NO_x 'e etkisi.

6. SONUÇLAR

Dizel motorlarda kullanılabilen alternatif yakıtlarda aranılan en önemli özelliklerden birisi fiyatlarının dizel yakıttan daha ucuz olması ile birlikte, motorda değişiklik yapılmadan doğrudan tek başına veya karışım halinde kullanılabilmesidir. Bu çalışmada etanol-dizel ve biyodizel-dizel yakıtları karışımının dizel bir motorda hiçbir değişiklik yapılmaksızın, tam yükle motor gücü ve egzoz emisyonlarına etkileri deneyel olarak incelenmiştir.

Genel olarak kullanılacak yakıtın özelliklerinin katkı maddeleri ile dizel yakıtın değerlere getirilerek motorda hiçbir değişiklik yapılmadan rahatlıkla kullanılabilmesinin önemli olduğu bilinmektedir. Yani motoru yakıtla göre ayarlamak yerine katkı maddeleri ile yakıt motora göre ayarlamak daha pratik ve uygulanabilirdir. Çalışmada kullanılan etanol-dizel ve biyodizel-dizel karışımı herhangi bir katkı maddesi ilave edilmeden motorda test edilmiştir. Bu yüzden çalışmada sunulan ve aşağıda özetlenen sonuçlara bu yakıtların kullanılabilirlikleri konusunda mutlak sonuçlar olarak bakılmalıdır.

Dizel yakıtına oksijenli bileşikler olan etanolün ve biyodizelin eklenmesi CO_2 is ve SO_2 emisyonlarını azaltırken, NO_x emisyonlarını bir miktar artırır. Bu çalışmada, emisyon değerleri konsantrasyon cinsinden karşılaştırılmalarına rağmen, konsantrasyon cinsi yerine özgül emisyonlar (g/kW-saat) cinsinden karşılaştırımlarının daha uygun olacağı bilinmelidir.

Etanol ilavesi ile güçte azalma ve özgül yakıt tüketiminde artış görülürken, biyodizel karışımı ile dizel yakıtına oldukça yakın güç ve özgül yakıt tüketim değerleri elde edilmiştir.

Etanol karışımı ile % 1 oranında izopropanol ilave edilerek karışımın stabilizesi sağlanmış olmasına rağmen güçteki dikkate değer düşüş ve özgül yakıt tüketimindeki artış iyileştirilmesi için etanol-dizel karışımı setan sayısının iyileştirici katkı maddelerinin ilavesinin gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

Hali hazırda Türkiye'de yaygın olarak biyodizel üretimi ve tüketimi olmadığından belli bir standartlaşmaya gidilememiştir. Çok farklı kaynaklardan farklı teknikler ile üretilen biyodizellerin özellikleri de farklı olabileceğiinden biyodizel kullanımının sağlıklı olabilmesi için üretilen biyodizellerin ASTM 6751 veya EN 14214 standartlarına uygun olması önemli bir hususdur.

Etanol-dizel ve biyodizel-dizel karışımı gereklilik katı maddeleri ilavesinden sonra, güç, özgül yakıt tüketimi ve emisyonlardaki değişimler birlikte incelendiğinde daha sağlıklı karşılaşmalar yapılabilecektir. Ayrıca, motorun kısa süreli çalışmalar yanında, alternatif yakıtlar ile uzun süreli çalışmaların yapılması motor dayanımı, aşınma, enjektör tıkanması, yağlama yağına etkisi gibi hususlarda bilgi edinilmesi için gereklidir. Bu konularda yazarların çalışmaları devam etmektedir.

7. TEŞEKKÜR

Pamukkale Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Proje Birimine, bu çalışmanın kısmi olarak tamamlanmasına proje desteği (Proje No: 2003MHF003) ile katkı sağlanmasıından dolayı teşekkür ederiz.

8. KAYNAKLAR

Abu-Qudais M., Haddad, O., Qudaisat M. 2000. The Effect of Alcohol fumigation on Diesel Engine Performance and Emissions. *Energy Conversion and Management*; 41 (4): 389–99.

Agarwal, A. K., Das, L. M. 2001. Biodiesel Development and Characterization For use as Fuel in Compression Ignition Engines, *Transactions of the ASME*, 123, 440-447.

Ajav, E. A., Singh, B., Bhattacharya, T. K. 1999. Experimental Study of Some Performance

Parameters of Constant Speed Stationary Diesel Engine Using Ethanol-Diesel Blends as Fuel, *Biomass and Bioenergy*, 17: 357-365.

Alcantara, R., Amores J., Canoira L., Fidalgo, E., Franco, M. J., Navarro, A. 2000. Catalytic Production of Biodiesel From Soybean oil, Used Frying oil and Tallow. *Biomass Bioenergy*, 18 (6): 515–27.

Altin, R., Çetinkaya, S., Yücesu H. S. 2001. The Potential of Using Vegetable oil Fuels as Fuel for Diesel Engines, *Energy Conversion and Management*, 42, 529-538.

Al-Widyan, M. I., Al-Shyoukh, A.O. 2002. Experimental Evaluation of the Transesterification of Waste Palm oil into Biodiesel, *Bioresource Technology*, 85, 253 –256.

Antolin, G., Tinaut, F.V., Briceno, Y., Castano, V., Perez, C., Ramirez, A. I. 2002. Optimisation of Biodiesel Production by Sunflower oil Transesterification, *Bioresource Technology*, 83, 111-114.

Asfar, K. R., Hamed, H. 1998. Combustion of Fuel Blends. *Energy Convers Manage*, (10): 1081-93.

Bang-Quan, H., Shi-Jin, S., Jian-Xin, W., Hong, H. 2003. The Effect of Ethanol Blended Diesel Fuels on Emissions From A Diesel Engine, *Atmospheric Environment*, 37: 4965-4971.

Bari, S., Lim T. H., Yu, C. W. 2002. Effects of Preheating of Crude Palm oil (CPO) on Injection System, Performance and Emission of a Diesel Engine. *Renewable Energy*, 27: 339–351.

Beatrice, C., Bertoli, C., Giacomo, N. D. 1998. New Findings on Combustion Behavior of Oxygenated Synthetic Diesel Fuels, *Combustion Science and Technology*, 137: 31-50.

Bilgin, A., Durgun, O., Şahin, Z. 2002. The Effects of Diesel-Ethanol Blends on Diesel Engine Performance, *Energy Sources*, 24: 431-440.

Canakci, M., Van Gerpen, J. 2001. Biodiesel Production From oils and Fats With High Free Fatty Acids, *Transactions of the ASAE*, 44, 6, 1429-1436.

Chao, M. R., Lin, T. C., Chao, H. R., Chang, F. H., Chen, C. B. 2001. Effects of Methanol-Containing Additive on Emission Characteristics From a Heavy-Duty Diesel Engine, *The Science of the Total Environment*, 279: 167-179.

- Choi, C. Y., Reitz, R. D. 1999. An Experimental Study on The Effects of Oxygenated Fuel Blends and Multiple Injection Strategies on DI Diesel Engine Emissions, *Fuel*, 78: 1303-1317.
- Crabbe, E., Nolasco-Hipolito, C., Kobayashi, G., Sonomoto, KIA. 2001. Biodiesel Production From Crude Palm oil and Evaluation of Butanol Extraction and fuel Properties. *Process Biochem*, 37 (1):65-71.
- Curran, H. J., Fisher, E. M., Glaude, P. A., Marinov, N. M., Pitz, W. J., Westbrook, C. K., Layton, D. W., Flynn, P. F., Durrett, R. P., zur Loyer, A. O., Akinyemi, O. C., Dryer, F. L. 2001. Detailed Chemical Kinetic Modelling of Diesel Combustion With Oxygenated Fuels, SAE, Paper No: 2001-01-0653.
- Demirbaş, A. 2002. Biodiesel From Vegetable Oils via Transesterification in Supercritical Methanol, *Energy Conversion and Management*, 43, 2349-2356.
- Dorado, M.P., Arnal, J. M., Gomez, J., Gil, A. and Lopez, F. J. 2002. The Effect of a Waste Vegetable oil Blend With Diesel Fuel on Engine Performance, *Transactions of the ASAE*, 45 (3), 519-523.
- Dorado, M. P., Ballesteros E., Arnal, J. M., Gomez J., Lopez F. J. 2003. Exhaust Emissions From a Diesel Engine Fuelled With Transesterified Waste Olive oil. *Fuel*, 82 (11) : 1311-5.
- Eugene, E. E., Bechtold, R. L., Timbaro, T. J., McCallum, P. W. 1984. State of Art Report on the Use of Alcohols in Diesel Engines, SAE, Paper No: 840118.
- Fischer, S. L., Dryer, F. L., and Curran, H. J. 2000. The Reaction Kinetics of Dimethyl Ether: High-Temperature Pyrolysis and Oxidation in Flow Reactors, *International Journal of Chemical Kinetics*, (32-12): 713-740.
- Flynn, P. F., Durrett, R. P., Hunter, G. L., Zu Loyer, A. O., Akinyemi, O. C., Dec, J. E., Westbrook, C. K. 1999. Diesel Combustion: an Integrated View Combining Laser Diagnostics, Chemical Kinetics and Empirical Validation. Society of Automotive Engineers Paper No. 1999-01-05 09, SAE, Warrendale, PA.
- Goering, C.E., Crowell, T. J., Griffith, D. R., Jarrett M. W., Savage, L. D. 1992. Compression-ignition, Flexible-fuel Engine. *Trans ASAE*, 35 (2): 423-8.
- Gonzalez, Gomez M. E., Howard-Hildige R., Leahy J. J., O'Reilly, T., Supple, B., Malone, M. 2000. Emission and Performance Characteristics of a 2 Litre Toyota Diesel van Operating on Esterified Waste Cooking oil and Mineral Diesel Fuel. *Environ Monitor Assessment*, 65: 13-20.
- Graboski, M.S., McCormick R.L., Alleman T. L., Herring, A. M. 2003. The Effect of Biodiesel Composition on Engine Emissions from a DDC Series 60 Diesel Engine, Final Report February 2003, NREL/SR-510-31461, National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, USA.
- Haas, M. J., Bloomer, S., Scott, K. 2000. Simple, High-efficiency Synthesis of Fatty Acid Methyl Esters From Soapstock, *JAOCS*, 77 (4), 373-379.
- Haas, M. J., Scott, K. M., Alleman, T. L., McCormick, R. L. 2001. Engine Performance of Biodiesel Fuel Prepared From Soybean Soapstock: A High Quality Renewable Fuel Produced From a Waste Feedstock, *Energy and Fuels*, 15 (5), 1207-1212.
- Haas, M. J., Michalski, P. J., Runyon, S., Nunez, A., Scott, K.M. 2003. Production of FAME From Acid oil, a by-product of Vegetable oil Refining, *JAOCS*, 80 (1), 97-102.
- Hansen, A.C., Lyne, W.L., Zhang Q. 2001. Ethanol-Diesel Blends: A Step Towards A Bio-Based Fuel for Diesel Engines, ASAE, Paper No: 01-6048.
- Henham, A.W.E., Johns, R.A., Newnham, S. 1991. Development of a fuel-tolerant Diesel for Alternative Fuels. *Int J Vehicle Des*, 2(3):296-303.
- Hofman V., Solseng E., Biodiesel fuel use in an Unmodified Diesel Engine. 2002. An ASAE/CSAE Meeting Presentation, Paper No: MBSK 02-109.
- Hotta, Y., Nakakika, K., Inayoshi, M., Ogawa, T., Sato, T., Yamada, M. 1997. Combustion Improvement for Reducing Exhaust Emissions in IDI Diesel Engine, *JSME Review*, 18: 19-31.
- Kalligeratos, S., Zannikos, F., Stournas, S., Lois E., Anastopoulos, G., Teas C. H. and Sakellaropoulos F. 2003. An Investigation of Using Biodiesel/marine Diesel Blends on the Performance of a Stationary Diesel Engine. *Biomass and Bioenergy*, 24 (2): 141-149.
- Karaosmanoğlu, F., Kurt G., Özaktas, T. 2000. Long Term CI Engine test of Sunflower oil, *Renewable Energy*, (19), 219-221.
- Kitamura, T., Ito, T., Senda, J., Fujimoto, H. 2001a. Extraction of the Suppression Effects of Oxygenated

- Fuels on Soot Formation Using a Detailed Chemical Kinetic Model, JSAE Review, 22 (2): 139-145.
- Kitamura, T., Ito, T., Senda, J. Fujimoto, H. 2001b. Detailed Chemical Kinetic Modeling of Diesel Spray Combustion with Oxygenated Fuels, SAE, Paper No: 2001-01-1262.
- Knothe, G. 2001. Analytical Methods Used in the Production and fuel Quality Assessment of Biodiesel, Transactions of the ASAE, 44 (2), 193-200.
- Kocis, D., Song, K., Lee, H. S., and Litzinger, T. 2000. Effects of Dimethoxymethane and Dimethylcarbonate on Soot Production in an Optically-accessible DI Diesel Engine, SAE, Paper No: 2000-01-2795
- Lin, C.Y., Huang, J. C. 2003. An Oxygenating Additive for Improving the Performance and Emission Characteristics of Marine Diesel Engines, Ocean Engineering, 30: 1699-1715.
- Ma, F., Hana, M. A. 1999. Biodiesel Production: a Review. Bioresour Technol, 70 : 1-15.
- McCormick, R. L., Parish, R. 2001. Miles Report: Technical Barriers to the Use of Ethanol in Diesel Fuel, National Renewable Energy Laboratory, NREL/MP-540-32674.
- Monyem, A, Van Gerpen, J. H. 2001. The Effect of Biodiesel Oxidation On Engine Performance and Emissions. Biomass and Bioenergy, 20: 317-325.
- Ni, T., Pinson, J. A., Gupta, S., Santoro, R. J. 1994. "Suppression of Soot Formation in Ethene Laminar Flames by Chemical Additives", Proceedings of the 25th International Symposium on Combustion, The Combustion Institute, 585-592.
- Noguchi, N., Terao, H., Sakata, C. 1996. Performance Improvement by Control of Flow Rates and Diesel Injection Timing on Dual-fuel Engine With Ethanol. Bioresour Technol, 56 (1): 35-9.
- Nwafor, O. M. I., Rice, G, Ogbonna, A. I. 2000. Effect of Advanced Injection Timing on the Performance of Rapeseed oil in Diesel Engines. Renewable Energy, 21 : 433-444.
- Ozaktas, T. 2000. Compression Ignition Engine Fuel Properties of a Used Sunflower Oil-Diesel Fuel Blend. Energy Source, 22 (4) : 377-82.
- Pramanik, K. 2003. Properties and use of Jatropha Curcas oil and Diesel Fuel Blends in Compression Ignition Engine, Renewable Energy, 28, 239-248.
- Rafiqul Islam, M.D., Subrahmanyam, J. P., Gajendra Babu, M.G. 1997. Computer Simulation Studies of an Alcohol-fueled, Low-heat-rejection, Direct-Injection Diesel Engine. SAE International Fall Fuels and Lubricants Meeting and Exposition, SAE Paper No. 972976.
- Reddy, C. V. R., Krishna, M. V. S. M., Prasad C. M. V. 1999. Studies on Exhaust Emissions in Semi-Adiabatic Compression Ignition Engine With Alternate Fuels. Indian J Eng Mater Sci, 6 (5): 249-55.
- Satgé De Caro, P., Moloungui, Z. 2001. Interest of Combining an Additive with Diesel-Ethanol Blends for Use in Diesel Engines, Fuel, 80: 565-574.
- Selim, M. Y. E., Radwan, M.S., Elfeky, S. M. S. 2003. Combustion of Jojoba Methyl Ester in an Indirect Injection Diesel Engine, Renewable Energy, 28, 1401-1420.
- Tomasevic, A. V., Siler-Marinkovic S. S. 2003. Methanolysis of Used Frying Oil, Fuel Processing Technology, 81 (1), 1-6.
- Williamson, A.M., Badr O. 1998. Assessing the Viability of Using Rape Methyl Ester (RME) as an Alternative to Mineral Diesel Fuel for Powering Road Vehicles in the UK. Applied Energy, 59 (2-3): 187-214.
- Xiao, Z, Ladommatos, N, Zhao, H. 2000. The Effect of Aromatic Hydrocarbons and Oxygenates on Diesel Engine Emissions. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part D: J Automob Eng, 214 (D3) : 307-32.
- Yu, C. W., Bari, S. and Ameen, A. 2002. A Comparison of Combustion Characteristics of Waste Cooking oil With diesel as fuel in a Direct Inection Diesel Engine, Proc. Instn. Mech. Engrs. Part D: J Automobile Engineering, (216), 237-243.
- Zhang, Y., Dube, M. A., McLean, D. D., Kates, M. 2003. Biodiesel Production From Waste Cooking oil: 1. Process Design and Technological Assessment, Bioresource Technology, 89 (1), 1-16.