

	MÜHENDİSLİKTE YAKITLAR, YANGIN VE YANMA DERGİSİ <i>FUELS, FIRE AND COMBUSTION IN ENGINEERING JOURNAL</i>		
	e-ISSN: 2564-6435		
	Dergi sayfası: http://dergipark.gov.tr/fce		
	Geliş/Received 20.11.2020		
	Kabul/Accepted 31.12.2020		Doi

DİZEL-BİYODİZEL-İZOBÜTANOL ÜÇLÜ KARIŞIMLARI KULLANILAN BİR DİZEL MOTORDA YANMA, PERFORMANS VE EMİSYON KARAKTERİSTİKLERİNİN DENEYSEL OLARAK İNCELENMESİ

Yunus Emre ÖZTÜRK¹, Mustafa Deniz ALTINKURT*², Ali TÜRKCAN³

ÖZ

Biyodizel ve alkol gibi alternatif yakıtlar emisyon salınımını düşürmesi ve birçok farklı kaynaktan üretilebildiğinden içten yanmalı motorlarda kullanımı yaygınlaşmıştır. Bu çalışmada dizel-biyodizel karışımlarına farklı oranlarda izobütanol eklenmesinin yanma, performans ve emisyon karakteristiklerine etkileri araştırılmıştır. Motor testleri common rail enjeksiyonlu, dört silindri bir dizel motorda 1800 d/dk motor hızında ve dört farklı motor yükünde (40, 80, 120 ve 160 Nm) gerçekleştirilmiştir. Saf dizel dâhil altı farklı yakıt karışımı kütleli olarak hazırlanmıştır. İlk olarak biyodizel ve izobütanolün, dizel ile sırasıyla %20 ve %15 karışımları (B20 ve I15) test edilmiş, daha sonra artan izobütanol oranlarıyla oluşturulmuş üçlü karışımlar (I15B20, I25B20 ve I35B20) test edilmiş ve dizel yakıt ile karşılaştırılmıştır. Biyodizel ve izobütanol ilavesinin özgül yakıt tüketimini dizele kıyasla düşük-orta yük bölgesinde artırdığı ve aradaki farkın yüksek yüklerde azaldığı görülmüştür. I15B20 ve I15 yakıtları ile 160 Nm yükte dizele en yakın değerlerde özgül yakıt tüketimi elde edilmiştir. Yüksek yüklerde üçlü karışımlar genel olarak fren termik verimi ve P_{maks} değerini artırmıştır. B20 yakıtı NO_x emisyonlarını genel olarak artırmış olup, tüm yakıt karışımlarında genel olarak dizele göre NO_x emisyonları artmıştır. Artan izobütanol oranı düşük ve tam yüklerde NO_x emisyonlarını azaltmıştır. I15B20 ve B20 yakıtları ile yüksek yüklerde en iyi özgül yakıt tüketimi sonuçları elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: İzobütanol, biyodizel, dizel, emisyon, performans

EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF COMBUSTION, PERFORMANCE AND EMISSION CHARACTERISTICS ON A DIESEL ENGINE USING DIESEL-BIODIESEL-ISOBUTANOL TERNARY BLENDS

ABSTRACT

Alternative fuels such as biodiesel and alcohols have become widespread due to their environmental benefits and availability. In this study, we aimed to expose the combustion, performance and emission characteristics of isobutanol addition into diesel-biodiesel blends. Engine tests were performed on a CRDI engine at constant engine speed of 1800 rpm and four engine loads (40, 80, 120 and 160 Nm). Six blends including pure diesel were prepared by mass basis. Mixtures of biodiesel and isobutanol with diesel fuel (B20 and I15) were tested firstly and then three ternary fuels having increasing amounts of isobutanol (I15B20, I25B20 and I35B20) were tested and compared with diesel. The results show that adding biodiesel and isobutanol into diesel increased brake specific fuel consumption (bsfc) from low to mid load, but the gap decreased at high loads. I15B20 and I15 fuels had the closest bsfc to diesel at 160 Nm. Ternary blends generally increased brake thermal efficiency and P_{max} value at high loads. While B20 fuel resulted higher NO_x emissions, all of the fuel blends increased NO_x emissions compared to diesel. Increasing isobutanol proportion in the blends decreased NO_x emissions especially at low and full loads. I15B20 and B20 give optimum bsfc at high loads among the blends.

Keywords: Isobutanol, biodiesel, diesel, emission, performance

* Sorumlu Yazar / Corresponding Author

¹ Teknoloji Fakültesi, Otomotiv Mühendisliği Bölümü, Kocaeli Üniversitesi, email: yunusemreeozturk@gmail.com

² Teknoloji Fakültesi, Otomotiv Mühendisliği Bölümü, Kocaeli Üniversitesi, email: deniz.altinkurt@kocaeli.edu.tr

³ Teknoloji Fakültesi, Otomotiv Mühendisliği Bölümü, Kocaeli Üniversitesi, email: aturkcan@kocaeli.edu.tr

1. GİRİŞ

Küresel ısınmanın dünyamız üzerinde etkilerini Sanayi Devrimi'nden itibaren giderek artan şekilde gördüğümüz günümüzde, karayolu taşıtlarının artmasıyla birlikte artan sera gazları bu etkiyi daha belirgin hale getirmiştir. Bu etkiyi azaltabilmek adına üretilen taşıtlara sınırlayıcı emisyon limitleri (EURO V, VI vb.) uygulanmaya başlanmıştır [1]. Alkol, biyodizel gibi yakıtlar temiz yanma özellikleri ile emisyon seviyelerinde azalma ve farklı kaynaklardan üretilebilmesi ile tükenmekte olan fosil yakıtlara alternatif olma potansiyeline sahiptir. Biyodizel yakıtı, birçok çeşit hayvansal ve bitkisel yağlardan üretilebildiğinden ham madde arayışı ve atık yağ geri dönüşümü probleminin çözülmesine katkıda bulunur. Ayrıca yapısındaki oksijen içeriği, yağlayıcılık özelliği ve iyi bir çözücü olması, kirletici emisyonların azaltılmasına ve alkol yakıtlarla iyi karışarak yakıt hatlarının korunmasına yardımcı olur [2]. Bir başka alternatif yakıt olan alkoller ise tarımsal atık (mısır, şeker kamışı, pirinç samanı) ve orman biyokütlesini (odun hamuru, kağıt fabrikası atıkları vb.) içeren lignoselülozik biyokütlelerden oksijensiz fermantasyonla üretilebilir olup besin ürünlerine çok bağımlı değildir [3].

Düşük karbonlu alkoller olan etanol ve metanol yüksek oksijen içeriği ve düşük karbon oranı nedeniyle dizel motorlarda emisyon azaltma potansiyeline sahiptir [4]. Fakat düşük setan sayısı, düşük ısı değer, kötü yağlayıcılık ve dizel yakıtla homojen karışma zorlukları, dizel motorla kullanımında problemlere neden olmaktadır [5]. Bu yüzden düşük karbonlu alkollerle karşılaştırıldığında yüksek karbonlu alkoller (dört ve daha fazla karbona sahip) yüksek karışım stabilitesi, düşük su tutma özelliği, daha yüksek enerji yoğunluğu ve setan sayısı ile dizel motorlarda kullanımda son yıllarda tercih edilmektedir. Yüksek karbonlu alkoller, ilk zamanlarda yüksek üretim maliyeti ve sınırlı üretim potansiyeli ile tercih edilmezken, son yıllarda farklı biyoteknoloji firmaları ve araştırma grupları verimi yüksek teknikler (modern fermentasyon ve biyosentez vb.) geliştirerek üretim potansiyelini artırmış ve izobütanol gibi yüksek karbonlu alkollerin tercih edilme oranı artmıştır [6, 7]. Bütanol izomerlerinin dizel ve biyodizel ile ayrı ayrı karışımlarının kendi kendine tutuşma reaktivitesine etkilerinin incelendiği bir

çalışmada, izobütanol ve 2-bütanolün daha yüksek tutuşma gecikmesi değerlerine sahip olduğu görülmüştür [8]. Bu iki yakıtın motorlarda ön karışımli yanma fazını daha fazla iyileştirme potansiyeli olduğu belirtilmiştir. Kumar vd. [9] izobütanol ve n-bütanolün dizele %30 oranına kadar ilavesini incelemişler, alkol oranının artması ile fren termik veriminde artış, CO ve NO_x emisyonlarında ise dizele kıyasla azalma gözlemlemişlerdir.

Hem hayvansal hem bitkisel atık yağlardan üretilebilen biyodizel yakıtının, dizel yakıtı ile karışım halinde kullanımı giderek artmaktadır. Singh ve Sandhu [10] çalışmalarında argemon bitkisinden üretilmiş biyodizeli %10-50 oranlarında dizel ile karıştırarak sabit devirde ve farklı yüklerde dizel motorda test etmişlerdir. %20 biyodizel oranında, yüksek yükte fren termik verim ve özgül yakıt tüketiminin iyileştiğini görmüşlerdir. Kısmi ve yüksek yüklerde %30'a kadar karışımlarda NO_x haricinde emisyonlarda önemli iyileşmeler gözlemlemişlerdir. İzobütanol ve diğer bütanol izomerlerinin incelendiği bir çalışmada ise bütanol türevlerinin partikül emisyonlarını ve NO_x emisyonlarını azaltma potansiyeli görülmüştür [11].

Hoseini vd. [12] çalışmaları sonucu yakıt olarak izobütanol, etanol gibi alkollerin dizel-biyodizelle oluşturduğu üçlü karışımların emisyonlar açısından en iyi kombinasyonlar olduğunu belirtmişlerdir. Bu yüzden, üçlü karışımlar son yıllarda daha fazla araştırılmaya başlanmıştır. Sastry vd. [13] izobütanol ve etanolün dizel-biyodizel karışımları ile üçlü karışımlarını incelemişlerdir. Çalışmaları sonucunda yüksek püskürtme basınçlarında karışımlarla daha yüksek termik verim elde edebilmişler ve izobütanol katkısıyla CO ve is emisyonlarının azaldığını gözlemlemişlerdir. Ahmed vd. [14] %40 biyodizel katkılı dizele %5 ve %10 izobütanol katkısının motor performansına etkisini incelemişler, %5 izobütanol ilavesinin dizele yakın motor gücü sağladığını tespit etmişlerdir. Ayrıca izobütanol katkısı ile daha yüksek fren termik verim değerleri elde etmişlerdir. Turkan [15] yüksek oranda biyoetanolün dizel-biyodizel karışımlarına katkısının yanma, performans ve emisyonlara etkilerini incelemiştir. Yüksek ve orta yüklerde %35 biyoetanol oranının yüksek termik verim ve düşük maksimum basınç artış oranı sağladığını gözlemlemiştir. Yüksek yüklerde, NO_x ve is emisyonlarının yüksek biyoetanol oranı ile azaltılabileceğini tespit etmiştir. Shamun vd. [16]

ise dizel-biyodizel-etanol üçlü karışımlarını geniş yük aralığında incelemiştir. Yüksek yüklerde artan etanol oranının net indike verimi artırdığını, düşük yüklerde ise HC ve CO emisyonlarını artırdığını gözlemlemiştir. Emiroglu ve Sen [17] %20 biyodizel ve %10 oranında farklı alkollerin (bütanol, etanol ve metanol) dizel ile üçlü karışımlarını test etmişlerdir. Sadece biyodizel kullanılan ikili karışıma kıyasla, üçlü karışımlar ile daha yüksek maksimum silindir gaz basıncı (P_{maks}) ve maksimum ısı dağılım oranı elde etmişlerdir. Yang vd. [18] dizel-biyodizel-izobütanol karışımlarında farklı biyodizel oranlarının emisyonlara etkilerini incelemiştir. Dizele yalnızca izobütanol ilavesi durumunda CO emisyonlarının üçlü karışımlardan yüksek olduğunu görmüşlerdir.

Yukarıdaki literatür özetinden görülebileceği üzere yüksek oranlarda izobütanol katkısının dizel ve biyodizel ile üçlü karışım olarak kullanıldığı çalışmalar etanol gibi düşük karbonlu alkollere kıyasla henüz sınırlı sayıda. Bunun yanında üçlü karışımlarda daha çok etanol, bütanol gibi yakıtlar kullanılmıştır. İzobütanolün kullanıldığı sınırlı sayıdaki üçlü karışım çalışmalarında sadece düşük oranlarda (%10'a kadar) karışımlarla ve sınırlı çalışma şartında incelenmiştir [14, 18]. Daha yüksek oranlar sadece dizel ve biyodizel ile olan ikili karışımlarda incelenmiştir [8]. Bu yüzden izobütanolün üçlü karışımlarda ve farklı motor çalışma şartlarında kullanımının yanma, performans ve emisyon parametrelerine etkileri daha çok çalışma ile açığa çıkarılmalıdır. Bu nedenlerden ötürü bu çalışmada dizel-biyodizel üçlü karışımlarındaki %35'e kadar olan izobütanol oranının motor yanma, performans ve emisyon karakteristiklerine etkileri maksimum torkunun elde edildiği devirde ve geniş yük aralığında incelenmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada dört silindirli, turboşarjlı ve common rail enjeksiyon sistemine sahip Fiat 1.9 JTD model dizel motor kullanılmıştır. Motor özellikleri Tablo 1'de verilmiştir. Test motoru birincisi pilot, ikincisi ana enjeksiyon olmak üzere iki kademeli enjeksiyon (two stage injection-TSI) sistemine sahiptir. Test motorunun yüklemesi hidrolik dinamometre ile yapılmış, emme havası, yakıt ve yağ sıcaklıkları K tipi termokupllar ile ölçülmüştür. Motor test sisteminin şeması Şekil 1'de verilmiştir. Yakıt sıcaklıkları testler sırasında

30 °C civarında tutulmuştur ve yakıt karışımları test aralarında karışım homojenliğini en iyi şekilde korumak adına karıştırılmıştır. İzobütanol ve/veya biyodizel içeren tüm karışımlarda örnekler alınıp oda sıcaklığında bekletildiğinde herhangi bir çökelme veya heterojenlik gözlenmemiştir.

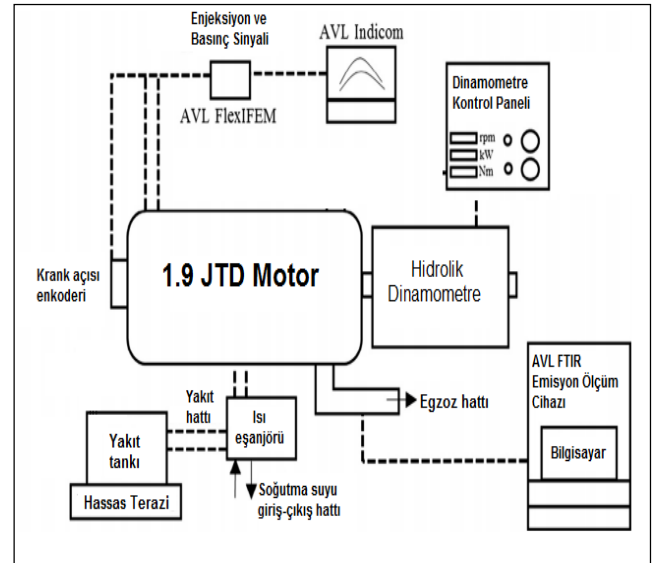
Silindir gaz basıncı, ısıtma bujisi yerine monte edilen basınç sensörü ile 0.2 °KA ölçüm aralığı ve 50 çevrimin ortalaması alınarak ölçülmüştür. AVL FlexIFEM IndiCom platformu silindir içi yanma analizi için kullanılmıştır. Isı dağılım oranı silindir gaz basıncı verileri, aşağıdaki termodinamiğin birinci yasası analizinden türetilmiş ısı dağılımı formülü ile hesaplanmıştır.

$$\dot{Q} = \frac{\lambda}{\lambda-1} P \frac{dV}{d\theta} + \frac{1}{\lambda-1} V \frac{dP}{d\theta} \quad (1)$$

Bu formülde, λ özgül ısılar oranı, P ölçülen silindir gaz basıncı, V ise ilgili krank açısındaki silindir hacmidir.

Tablo 1. Test motoru özellikleri

Motor	Fiat 1.9 JTD
Tip	CRDI, turbodizel, 4 stroke, water cooled
Silindir sayısı	4
Silindir çapı - Kurs boyu	82 mm-90.4 mm
Sıkıştırma oranı	18.45:1
Enjeksiyon sistemi	Common Rail DI
Maksimum güç	77 kW @4000 d/dk
Maksimum tork	205 Nm @1750 d/dk
Ana enjeksiyon zamanı	0-4 °KA (değişken)



Şekil 1. Motor test sistemi şeması

AVL FlexIFEM IndiCom platformu silindir içi yanma analizinde kullanılmıştır. Alev iyonizasyon dedektörü (Flame ionization detector) ve FTIR spektroskopisi analiz cihazı içeren AVL SESAM

FTIR emisyon ölçüm cihazı, NO_x, HC ve CO emisyonu ölçümü için kullanılmış ve özellikleri Tablo 2’de verilmiştir. Özgül yakıt tüketimi (ÖYT), fren termik verim ve alt ısıl değerler (AID) aşağıdaki formüllerle hesaplanmıştır.

$$\text{Özgül yakıt tük.} = \frac{\text{Saatlik yak. tük (g/sa)}}{\text{Etkif motor gücü (kW)}} \quad (2)$$

$$\text{Termik ver.(\%)} = \frac{3,6 \times 10^8}{\text{ÖYT (g/kWh)} \times \text{AID(kJ/kg)}} \quad (3)$$

$$\text{AID}_{\text{kar}} = (\text{Kütle oran}_{1,\text{ykt}} \times \text{AID}_{1,\text{yakıt}}) + (\text{Kütle oran}_{2,\text{ykt}} \times \text{AID}_{2,\text{yakıt}}) + \dots \quad (4)$$

Tablo 2. FTIR emisyon cihazı ve diğer ölçüm sistemlerinin teknik özellikleri

Parametre	Birim	Hassasiyet
HC	ppm	Ölçülen değerin < ± 2 (ölçüm aralığının %10-100 arası) veya tüm aralığın ≤ ± %1, hangisi küçükse
CO	ppm	Ölçülen değerin ± %2’sinden daha iyi
CO ₂	%	Ölçülen değerin ± %2’sinden daha iyi
NO _x	ppm	Ölçülen değerin ± %2’sinden daha iyi
Diğer Ölçümler		
Yük ölçümü	Nm	± %2
Hız ölçümü	d/dk	± 1
Yakıt tüketimi	g	± 1
Sıcaklık	°C	± 1

Kullanılan yakıtlardan dizel ticari bir akaryakıt istasyonundan alınmış, biyodizel yakıtı ise bitkisel atık yağ bazlı olup Tarımsal Biyodizel Enerji (TBE)’den tedarik edilmiştir. İzobütanol yakıtı Dicle Kimya Ticaret ve Sanayi A.Ş.’den tedarik edilmiştir. Yakıt karışımları izobütanol ve biyodizel kütleli yüzdesini belirtecek şekilde isimlendirilmiş olup kalan yakıt yüzdesini ise dizel yakıtı oluşturmaktadır. Örneğin B20 yakıtı %20 biyodizel-%80 biyodizel içermekte, I15B20 yakıtı %15 izobütanol, %20 biyodizel ve %65 dizel içermektedir. Test yakıtlarının özellikleri Tablo 3’te verilmiştir.

Tablo 3. Test yakıtlarının özellikleri

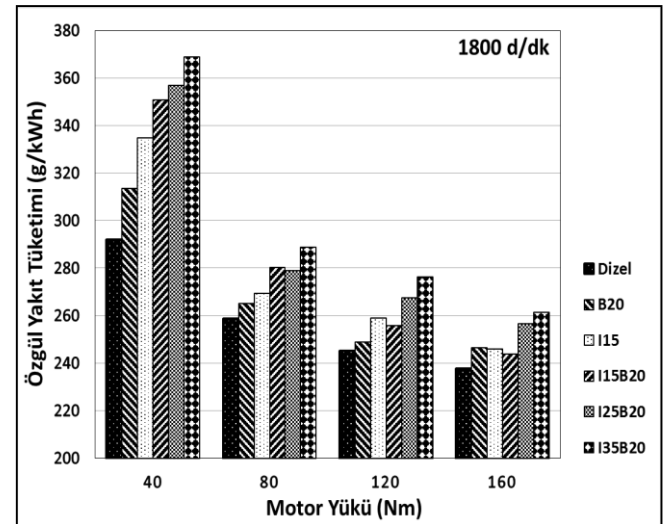
Özellik	Dizel	Biyodizel	İzobütanol
Kimyasal formül	-	-	C ₄ H ₉ OH
Setan Sayısı	56.8	57.8	24.6
Alt ısıl değer (MJ)	43.2	37.5	32.6
Parlama noktası (°C)	63	176	35
Yoğunluk (kg/m ³ @15°C)	829	881.5	808
Viskozite (mm ² /s @40 °C)	3.0	4.181	2.26
Parlama noktası (°C)	63	176	27.8

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde dizel-biyodizel-izobütanol üçlü karışımlarının motor performans ve emisyon karakteristiklerine etkileri iki kademeli enjeksiyon stratejisine sahip common rail dizel bir motorda incelenmiştir. Bu çalışmada, motor testleri sabit devir-değişken yük koşullarında gerçekleştirilmiştir. Motor yükleri sırasıyla 40, 80, 120 ve 160 Nm olarak seçilmiş (tam yükün yaklaşık yüzde 20, 40, 60 ve 80’i) ve tüm şartlarda motor devri 1800 d/dk’da sabit tutulmuştur.

3.1. Performans Karakteristikleri

Bu çalışmada tüm şartlarda motor orijinal kalibrasyon haritası kullanılmış olup motor iki kademeli enjeksiyon stratejisi (pilot enjeksiyon ve daha uzun süren ana enjeksiyon) kullanılmaktadır. Dizel motorda enjeksiyon miktarı temel tork kontrol parametresi olan gaz pedal pozisyonu ile belirlenmektedir. Fakat bu çalışmada test yakıtlarının farklı ısıl değer, yoğunluk vb. özelliklerinden dolayı sabit pedal pozisyonu kullanılmamış, bunun yerine bir miktar değiştirilerek sabit tork ve devir şartları altında testler yapılmıştır. Bu bölümde performans karakteristiklerinden özgül yakıt tüketimi ve fren termik verim incelenecektir.



Şekil 2. Özgül yakıt tüketimi – Motor yükü grafiği

Şekil 2’de 1800 d/dk’da tüm yakıtlar için özgül yakıt tüketimi (ÖYT) artan motor yüküne bağlı olarak verilmiştir. Grafiğe bakıldığında genel olarak karışımlarda izobütanol oranı arttıkça özgül yakıt tüketiminin arttığı açıkça görülmektedir. Tüm yüklerde ise en düşük değerler dizel yakıtında ölçülmüştür. Bu eğilimin başlıca nedeni yakıtların ısıl değerleridir. Isıl değerleri az olan

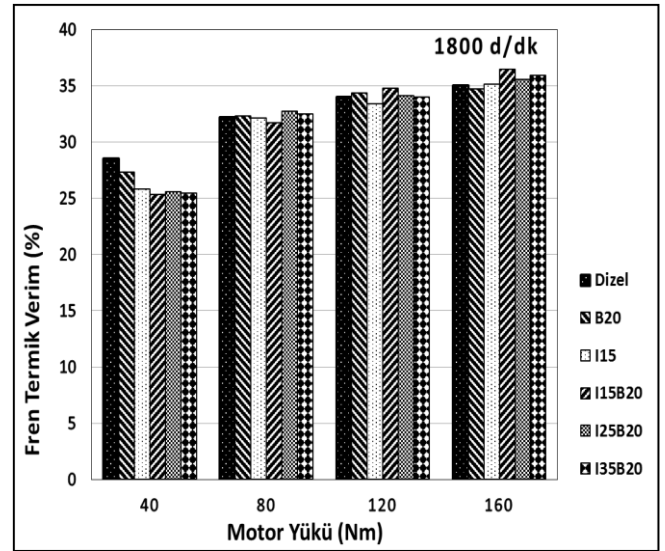
yakıtların karışımlardaki oranının artmasıyla aynı motor torkunu sağlayabilmek için birim zamanda tüketilen yakıt miktarı (gr/saat) artmıştır. Buna bağlı olarak da ÖYT değerleri dizel yakıtıya kıyasla artış göstermiştir [19].

Şekil 2'ye bakıldığında motor yükü arttıkça tüm yakıtlarda ÖYT değerleri azalmıştır. Bu eğilim, motor yükü arttıkça motorun ısıl veriminin ve yakıtın yanma veriminin artması sonucu yakıtın enerjisinin daha fazla oranda faydalı işe çevrilmesi ile açıklanabilir. Yakıtlar arasındaki ÖYT farkları motor yükü ile azalmaktadır. Bu durum, motorun çalışma bölgesinin ısıl verim açısından en iyi bölgeye yaklaşması sonucu (Şekil 3) izobütanol ve biyodizel yakıtının düşük AID değerlerine karşılık, yüksek yüklerdeki artan silindir içi sıcaklıkları ile birlikte, yakıtın buharlaşma ve yanmasını olumlu yönde etkilemesi yanma verimine olumlu katkı sağlamıştır. Bunun yanında izobütanol ve biyodizelin yüksek oksijen içeriği tam yanmaya katkıda bulunmuştur [4]. B20 yakıtının dizel ile yakın olan ÖYT değerleri başka bir çalışmada da (birbirine yakın ve bazen daha az değerlerde) görülmüştür [20]. 160 Nm yükte dizele yakın seviyelerde elde edilen ÖYT değerleri, bir diğer çalışmada %10-30 arası izobütanol oranlarıyla test edilen izobütanol-biyodizel karışımlarına benzer şekilde bulunmuştur [21].

B20 ve I15B20'nin daha düşük ısıl değerlerine rağmen, yüksek yüklerde diğer karışımlardan daha fazla setan sayısı ve kısmen uzun yanma süresine sahip olması (bkz Tablo 4) ve oksijen içeriği ÖYT'nin azalmasına katkıda bulunmuştur. Bu yakıtlarda biyodizel en yüksek oranda olduğundan viskozitesi ve setan sayısı daha fazladır. Yüksek yüklerde daha sıcak ve yüksek basınçta ortama püskürtülen yakıtların atomizasyonu olumlu yönde etkilenmiştir [22]. Kısmen daha uzun yanma süresi ile beraber püskürtülen yakıtın yanması ile elde edilen enerji artmış, ÖYT dizele yakın seviyelere gelmiştir. Isıl değer düşük, gizli buharlaşma ısısının çok daha fazla olduğu yüksek izobütanol oranına sahip yakıtlarda ise ÖYT değerlerinin arttığı görülmüştür.

Şekil 3'te fren termik verim değerlerinin motor yükü ile değişimi görülmektedir. Tüm yakıtlarda motor yükü arttıkça fren termik verim değerlerinin arttığı görülmektedir. 40 Nm yükte dizel yakıtta en yüksek termik verim görülürken yakıtlar arası farklar da fazladır. Orta ve yüksek yüklerle çıkıldıkça, yakıtlar arası farklar ve fren termik veriminin artış miktarı azalmaktadır.

Yüksek motor yüklerinde, silindir içi ve etrafındaki yüzey sıcaklıklarının artması ile yakıtın buharlaşması iyileşmiş ve silindir içindeki ısı kayıpları azalmıştır. Bunun sonucu olarak termik verim yüksek yüklerde artmıştır. Orta yüklerde B20 yakıtında, yüksek yüklerde ise izobütanol-dizel-biyodizel üçlü karışımlarında fren termik verimi dizel yakıtından bir miktar fazla gözlemlenmiştir. Fren termik verim üçlü karışımlarda 160 Nm'de ortalama %8.27-11.68 aralığında artmıştır. Bu sonuç %30 izobütanol oranı ve izobütanol-biyodizel karışımları kullanılan bir çalışmada yüksek yükte elde edilen yaklaşık %14.2'lik artışa paralellik göstermektedir [21]. Orta yüklerde biyodizelin yüksek setan sayısı tutuşma gecikmesini azaltmış ve diğer yakıtlara kıyasla toplam yanma süresini artırmıştır. Bunun sonucu olarak, literatürde de belirtildiği gibi [23] artan reaksiyon kalış süresi (residence time) ve oksijen içeriği ile birlikte tam yanmaya yaklaşılmıştır. Bunun bir göstergesi olarak daha düşük HC emisyonları Şekil 7'de görülebilir. Yanma veriminin artmasına karşılık yanma süresinin uzaması, silindir içi ısı kayıplarını artırmış ve B20 için fren termik veriminin dizele oldukça yakın seviyede elde edilmesini sağlamıştır.



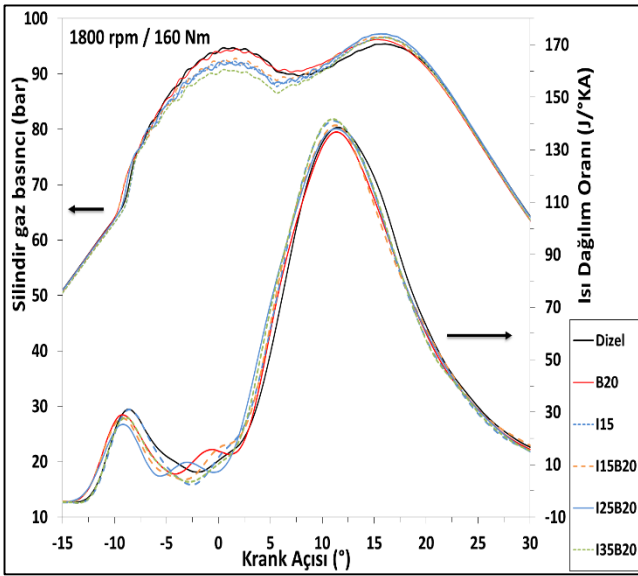
Şekil 3. Fren termik verim – Motor yükü

120 ve 160 Nm yükte özellikle düşük orandaki izobütanol karışımı olan I15B20 için termik verim daha yüksek ölçülmüştür. Burada yüksek yüklerdeki silindir içi sıcaklıklarının izobütanol karışımlarının buharlaşma ve hava ile karışmasını olumlu etkilemesi yanmanın tamamlanmasına katkıda bulunmuştur. Ayrıca izobütanolün yüksek setan sayısı ve buharlaşma gizli ısısı, tutuşma gecikmesini ve hava ile karışma süresini artırarak yanma başlamadan önce daha fazla yakıtın

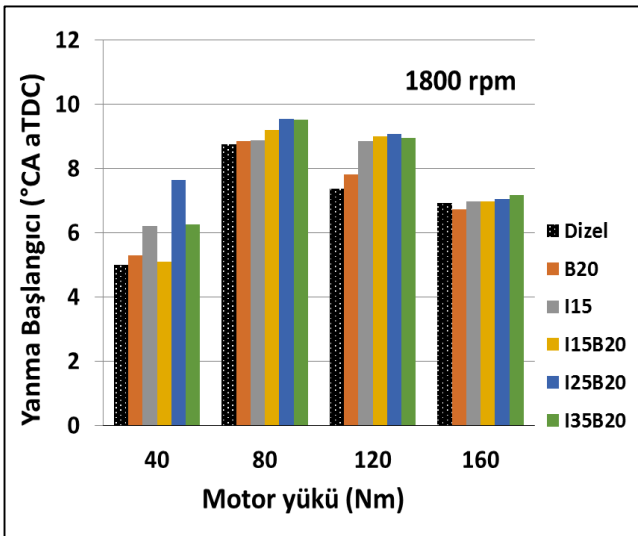
oksijenle buluşmasını sağlamış ve yakıtın oksijen içeriği ile birlikte tam yanmayı artırarak fren termik verimi artırmış olduğu düşünülmektedir [5]. I15B20 için geciken yanma fazı ısı dağılım eğrisinde (Şekil 4) görülebilir.

3.2. Yanma Karakteristikleri

Bu bölümde silindir içi gaz basıncı ölçümlerinden elde edilen yanma karakteristikleri değerlendirilmiştir. Silindir içi basınç sensöründen alınan basınç verileri ve ısı dağılım oranı formülünden hesaplanan ısı dağılım oranı 160 Nm motor yükü için krank açısına bağlı olarak Şekil 4'te verilmiştir.



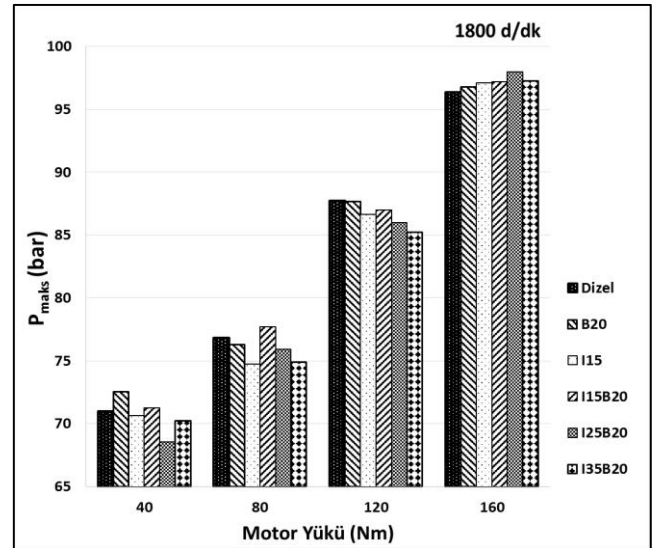
Şekil 4. Silindir gaz basıncı & ısı dağılım oranı (160 Nm)



Şekil 5. Yanma başlangıcı - Motor yükü grafiği

Şekil 4'e bakıldığında tüm karışımlarda iki adet enjeksiyondan dolayı ikili basınç ve ısı dağılımı artış eğilimi görülmektedir. Ana enjeksiyondaki yakıt miktarı fazla olduğundan genel olarak ikinci pik basınç yakıtlarda daha yüksektir. Literatürde

yanma başlangıcı, yanmış yakıt kesrinin %10'a ulaştığı krank açısı (CA10) olarak tanımlanmıştır [24, 25, 26]. Yanma analiz yazılımı ile yanma başlangıcı (CA10) değerleri hesaplanmış ve Şekil 5'te verilmiştir. Isı dağılımı eğrilerine ve yanma başlangıcı değerlerine bakıldığında, düşük yükte en erken tutuşmanın yüksek setan sayısına sahip biyodizel içeren B20'de ve düşük izobütanol oranına sahip I15B20 yakıtlarında olduğu görülmektedir. Setan sayısı dizel motorlarda yakıtın püskürtülmesinden kendi kendine tutuşmasına kadar geçen sürenin bir göstergesidir. Sonuç olarak Şekil 5'e bakıldığında da setan sayısı yüksek olan B20 yakıtının tutuşma gecikmesini azaltarak, yanma başlangıcını öne almakta genel olarak etkili olduğunu görebiliriz. Yüksek izobütanol içeren I25B20, I35B20 ve I15 yakıtlarında ise izobütanolün düşük setan sayısı ve gizli buharlaşma ısısına sahip olması, yanma reaksiyonlarının daha geç başlamasına ve ısı dağılım fazlarının daha geç oluşmasına neden olmuştur. Ayrıca, dizel ve B20 yakıtlarının erken tepkimeye girmesinden dolayı ön karışimli yanma fazı daha kısa sürmüştür, Tablo 4'te görüldüğü gibi toplam yanma süresi de daha uzun olduğundan maksimum ısı dağılım oranı ve P_{maks} bu yakıtlarda en düşük seviyelerde görülmüştür (bkz. Şekil 6). Yanmanın geç başladığı I15 ve I35B20 yakıtlarında ısı dağılım grafiğine bakıldığında, önkarişimli yanma safhası daha baskın olduğu için maksimum ısı dağılım oranı değerleri en yüksek seviyede elde edilmiştir [27, 28].



Şekil 6. P_{maks} - Motor yükü grafiği

Tablo 4. Toplam yanma süresi değerleri (120 ve 160 Nm)

		Toplam Yanma Süresi (°KA)					
120 Nm		22.16	22.12	20.13	20.34	19.73	19.51

160 Nm	22.415	22.27	21.68	22.62	21.75	21.31
	Dizel	B20	I15	I15B20	I25B20	I35B20

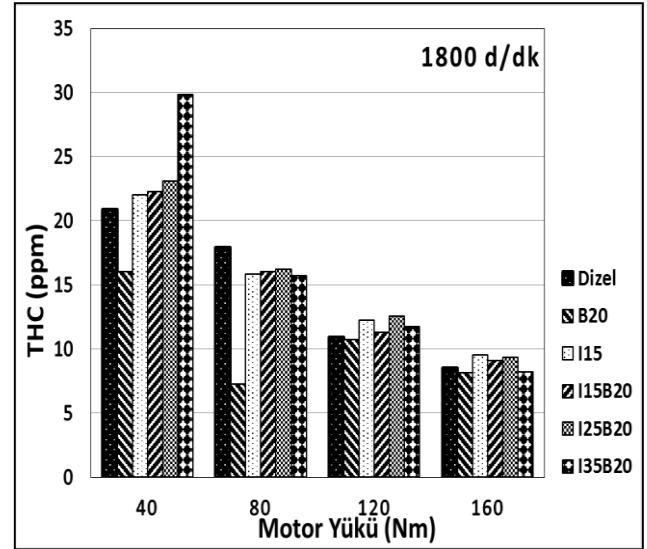
Şekil 6'da tüm motor yüklerinde elde edilen P_{maks} verileri karşılaştırılmıştır. 40 Nm motor yükünde biyodizel ilavesi ile artan oksijen içeriği, stokiyometrik hava/yakıt oranını azaltmış ve aynı yükü sağlamak için püskürtülen yakıt miktarının da artmasıyla P_{maks} değeri artmıştır. Düşük-orta yük bölgesinde izobütanol oranının artması genel olarak P_{maks} değerini azaltmıştır. Bu bölgede karışımların ısı değeri azalması ve izobütanolün silindir içi soğutma etkisi, basıncın artışını kısıtlamış ve daha düşük P_{maks} değerine neden olmuştur. 160 Nm yükte izobütanol içeren karışımlarda, izobütanolün düşük reaktivitesi sonucu daha fazla yakıt yanmaya başlamadan önce hava ile karışmış, silindir içi sıcaklıklarının ve yakıt eşdeğerlik oranının yüksek olması ise P_{maks} değerini artırmıştır.

3.3. Emisyon Karakteristikleri

Bu bölümde emisyon karakteristiklerinden toplam HC (THC), CO ve NO_x emisyonları incelenmiştir. Şekil 7'de THC emisyonlarının motor yüküne bağlı değişimi verilmiştir. Motor yükünün artışıyla birlikte THC emisyonları, silindir içi sıcaklıkların ve dolayısı ile yanma veriminin artması ile azalmıştır. Tüm yüklerde (özellikle 40 ve 80 Nm yüklerde) B20 yakıtında en düşük THC emisyonları ölçülmüştür. Burada biyodizelin içeriğindeki oksijen ve dizele göre kısmen daha düşük karbon içeriği, dolayısı ile daha düşük stokiyometrik hava/yakıt oranına sahip olması bu sonuca neden olmuştur. Düşük yüklerde düşük silindir içi sıcaklığı ve yakıt-hava karışımının fakir olması, üçlü karışımlarda yakıtın buharlaşmasını olumsuz etkilemiştir. Özellikle düşük-orta yük (40-120 Nm) bölgesinde, izobütanol içeren karışımların yoğunluk ve viskozite değerlerinin düşük olması damlacık yarıçapının düşmesine ve silindir duvarlarına ulaşarak daha fakir karışımla birlikte alev sönmeye etkisinin fazla olmasına yol açtığı literatürde açıklanmıştır [5, 21, 29]. Bunun yanında daha düşük setan sayısına sahip yakıtların THC emisyonu oluşumuna katkı sağladığı literatürde belirtilmiştir [30, 31]. Ayrıca üçlü izobütanolün ısı değeri düşük olmasından dolayı püskürtülen yakıt miktarının artması ve buharlaşma gizli ısısının yüksek olması düşük yüklerde düşük silindir içi sıcaklıklardan dolayı THC emisyonlarını artırmıştır. Elde edilen bu sonuçlar silindir içi sıcaklığının ve basıncının

izobütanolün oksijen içeriğinden emisyonlar üzerinde daha fazla etkili olduğunu düşük yüklerde göstermiştir.

Yüksek yüklerde gelindiğinde yakıtlar arasındaki farklar azalmış olup en düşük değerler B20 ve yüksek izobütanol içeren I35B20 yakıtında görülmüştür. Bu bölgede silindir gaz basıncı ve sıcaklığının artması, yanmayı olumlu yönde etkileyerek yakıtlar arasındaki farkları azaltmıştır.



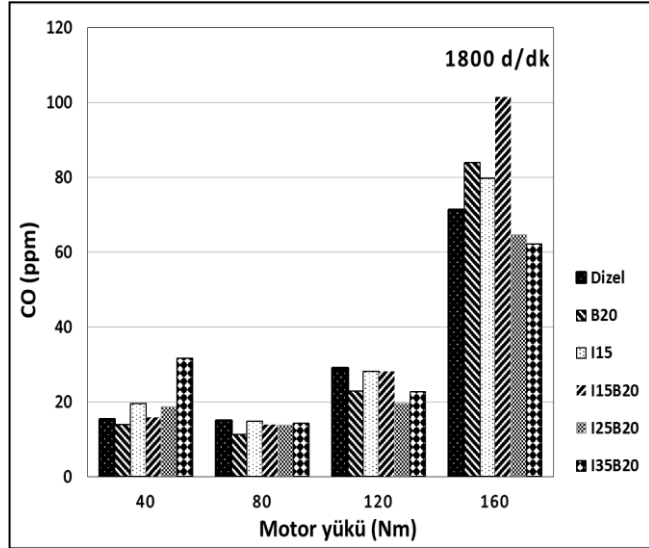
Şekil 7. THC emisyonları - Motor yükü

Şekil 8'de CO emisyonlarının motor yüküne bağlı değişimi görülmektedir. CO emisyonları yakıtça zengin bölgeye gidildikçe CO_2 'ye indirgenmek için yeterince oksijenle buluşmadığından ve ayrıca çok fakir karışımlarda yanma sıcaklığının belirli bir değerin altına düşmesinden dolayı artacaktır [32, 33]. 80 Nm yükte en düşük emisyonlar görülmüş olup 120 Nm'de artmaya başlamış 160 Nm'de ise önemli ölçüde artmıştır. Test sonuçlarına bakıldığında 40 Nm yükte artan izobütanol içeren karışımlarda, izobütanolün soğutma etkisi ve yanma veriminin düşmesi CO emisyonlarının artmasına neden olmuştur. Bu etki I15 ve I35B20 karışımlarında belirgin şekilde görülmüştür. 160 Nm'de püskürtülen yakıt miktarının artması ile karışımda bölgesel eşdeğerlik oranının yüksek olması yakıtın bu bölgelerde daha az oksijenle buluşmasına neden olduğundan CO emisyonları önemli ölçüde artmıştır.

İzobütanol karışımları açısından bakıldığında 160 Nm'de üçlü karışımlarda izobütanol oranı arttıkça artan oksijen içeriği ve yakıtın daha iyi buharlaşma ve karışma fazı, tam yanmayı artırarak CO emisyonlarının azalmasını sağlamıştır. Literatürde B20 ve B20'nin birden fazla alkolle karışımlarını içeren benzer bir çalışmada, yüksek motor

yüklerine çıkıldıkça alkol katkısının CO emisyonlarını azalttığı belirgin bir şekilde görülmüştür [15].

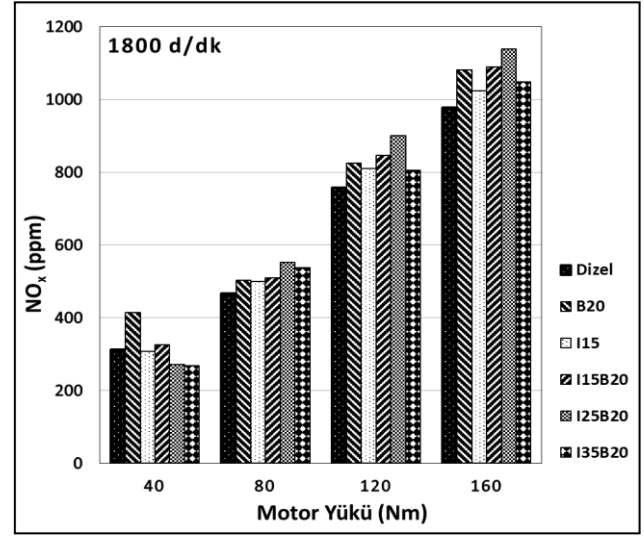
Biyodizel ve düşük oranda izobütanol içeren karışımlara (B20, I1520) bakıldığında, 40-80 Nm yük aralığında CO emisyonları dizele kıyasla bir miktar düştüğü görülmüştür. Biyodizelin yüksek viskozite ve yoğunluğu, birim hacimde daha fazla yakıtın püskürtülmesine ve düşük-orta yüklerde yakıtça fakir bölgelerin azaltılmasına katkı sağlamıştır. Ayrıca oksijen içeriği ile birlikte CO emisyonlarının azalmasını sağlamıştır. 160 Nm yükte yakıt miktarının artması, viskozitesi yüksek olan I15B20 ve B20 yakıtlarının atomizasyonunun azalmasına ve zengin karışım bölgelerini artırarak CO emisyonlarının artmasına neden olmuş olabilir. Literatürdeki B20 ve dizel yakıtı ile yapılan en son çalışmalarda, benzer CO emisyonu eğilimleri elde edilmiştir [[20, 34].



Şekil 8. CO emisyonları - Motor yükü

Şekil 9’da NO_x emisyonlarının motor yüküne bağlı değişimleri verilmiştir. NO_x emisyonları yanma sıcaklıklarının arttığı yüksek yük bölgelerinde, özellikle 1800 K ve üzeri sıcaklıklarda termal NO oluşum reaksiyonlarının hızlanması ile artış göstermektedir [35]. Test sonuçlarına bakıldığında yük arttıkça NO_x emisyonlarının arttığı görülebilir. Düşük yükte yanma veriminin izobütanol karışımlarında düşük olmasından dolayı NO_x emisyonları düşük değerlerde elde edilmiştir. B20 yakıtı kullanımı ile en yüksek termik verim elde edilirken, CO ve HC emisyonlarının en düşük olduğu görülmektedir. B20 yakıtındaki oksijen içeriğinden dolayı ise düşük yükte en yüksek NO_x emisyonu değerleri elde edilmiştir. 120 ve 160 Nm yüklerde en düşük değerler dizel yakıtında görülmüş olup, karışımlar arasında en düşük

değerler I15 ve I35B20 yakıtlarında görülmüştür. Bu da izobütanolün soğutma etkisini artırması ve yanma sıcaklığını düşürmesi ile açıklanabilir.



Şekil 9. NO_x emisyonları - Motor yükü

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada dizel yakıtının izobütanol ve biyodizel ile ikili karışımları ve dizel-biyodizel-izobütanol üçlü karışımlarında artan izobütanol oranının yanma, performans ve emisyon parametrelerine etkisi incelenmiştir. Motor testleri 4 silindirli common rail dizel bir motorda sabit devir ve değişken yük koşullarında gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonucunda;

- Motor yükü arttıkça özgül yakıt tüketimi değerleri azalmış olup yakıtlar arasındaki farklar da azalmıştır. Biyodizel ve izobütanol içeren yakıt karışımlarının özgül yakıt tüketimi değerleri dizel yakıtından daha fazladır.
- 120 ve 160 Nm yüklerde sırasıyla B20 ve I15B20 yakıtları ile dizele en yakın özgül yakıt tüketimi değerleri elde edilmiştir.
- Fren termik verim değerleri düşük motor yüklerinde dizel yakıtı ile en yüksek değerde olup üçlü karışımlarda azalmıştır. 80 ve 120 Nm yüklerde fren termik verim değerleri birbirine yakın seviyelerdedir. 120 ve 160 Nm’de en yüksek değer I15B20 yakıtı ile elde edilmiş olup, 160 Nm’de üçlü karışımlarla dizel yakıtı kıyasla ortalama %8.27-11.68 aralığında artmıştır.
- Düşük motor yüklerinde biyodizel içeriği P_{maks} değerlerini artırırken, düşük-orta yük bölgesinde artan izobütanol oranı P_{maks}

değerlerini azaltmıştır. 160 Nm yükte ise üçlü karışımlardaki artan izobütanol oranı yanma başlangıcını bir miktar geciktirmiş ve daha yüksek P_{maks} değerleri elde edilmiştir.

- THC emisyonları düşük yüklerde en fazla değerdedir ve tüm yakıtlar için motor yükü arttıkça azalmıştır. Tüm şartlarda en düşük değer B20 yakıtı ile elde edilmiştir. Düşük yüklerde karışımlardaki izobütanol oranı arttıkça THC emisyonları artmıştır. 120 ve 160 Nm’de THC seviyeleri tüm yakıtlarda yakın seviyelerde olup izobütanol karışımlarında kısmen artmıştır.
- CO emisyonları 40 ve 80 Nm yükte en düşük B20 yakıtında ölçülmüştür. İzobütanol içeren karışımlarda 40 Nm yükte kısmen artmıştır. 160 Nm’de CO emisyonları üçlü karışımlarda izobütanol oranının %15’ten %35’e yükselmesiyle %38,6 azalmıştır. Saf dizel ile karşılaştırıldığında I35B20 yakıtı %12.67 daha az CO emisyonu açığa çıkarmıştır.
- NO_x emisyonları 40 Nm’de en yüksek B20 yakıtında ölçülmüş olup izobütanol içeren karışımlarda dizele kıyasla kısmen azalmıştır.
- Orta ve yüksek yüklerde tüm karışımlarda NO_x emisyonları dizelden fazla ölçülmüş olup I15 ve I35B20 yakıtlarında dizele kıyasla yakın seviyelerde ölçülmüştür.

Fren termik verimi ve emisyon parametreleri birlikte değerlendirildiğinde düşük motor yüklerinde B20 yakıtı, yüksek yüklerde I35B20 yakıtı ile en iyi sonuçlar elde edilmiştir.

TEŞEKKÜRLER

Yazarlar biyodizel ve izobütanol yakıtlarını sağladığı için Tarımsal Biyodizel Enerji ve Dicle Kimya’ya teşekkür eder. Ayrıca emisyon ölçüm sisteminin laboratuvarımıza kurulmasını sağladığı için AVL Türkiye’ye teşekkür eder.

KAYNAKLAR

- [1] M. Williams and R. Minjares, “A technical summary of Euro 6/VI vehicle emission standards,” *The International Council on Clean Transportation, Technical Briefing*, June 2016.
- [2] O. Ogunkunle and N.A. Ahmed, “A review of global current scenario of biodiesel

adoption and combustion in vehicular diesel engines,” *Energy Reports*, vol. 5, pp. 1560-1579, 2019.

- [3] B.R. Kumar and S. Saravanan, “Use of higher alcohol biofuels in diesel engines: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 60, pp. 84-115, 2016.
- [4] A. N. Ozsezen, A. Turkcan, C. Sayin and M. Canakci, “Comparison of performance and combustion parameters in a heavy-duty diesel engine fueled with iso-butanol/diesel fuel blends,” *Energy Exploration & Exploitation*, vol. 29, pp. 525-541, 2011.
- [5] M. Karabektas and M. Hosoz, “Performance and emission characteristics of a diesel engine using isobutanol–diesel fuel blends,” *Renewable Energy*, vol. 34, pp. 1554-1559, 2009.
- [6] W. Higashide, Y. Li and Y. Yang, “Metabolic engineering of *Clostridium cellulolyticum* for production of isobutanol from cellulose,” *Appl Environ Microbiol*, vol. 77, pp. 2727-2733, 2011.
- [7] C. Formighieri, “Cyanobacteria as a platform for direct photosynthesis-to-fuel conversion,” *SpringerBriefs Environ Sci*, pp. 31-38, 2015.
- [8] J. J. Hernández, M. Lapuerta, A. Cova-Bonillo, “Autoignition reactivity of blends of diesel and biodiesel fuels with butanol isomers,” *Journal of the Energy Institute*, vol. 92(4), pp: 1223-1231, 2019.
- [9] V. Kumar, D. Gupta, M. Naseer Siddiquee, Nagpal A, Kumar N, “Performance and Emission Characteristics of n-Butanol and Iso-Butanol Diesel Blend Comparison,” *SAE Technical Paper*, 2015-01-2819, 2015.
- [10] M. Singh and S. S. Sandhu, “Performance, emission and combustion characteristics of multi-cylinder CRDI engine fueled with argemone biodiesel/diesel blends,” *Fuel*, vol. 265, 117024, 2020.
- [11] Z. He, G. Liu, Z. Li, C. Jiang, Y. Qian and X. Lu, “Comparison of four butanol isomers blended with diesel on particulate matter emissions in a common rail diesel engine,” *Journal of Aerosol Science*, vol. 137, 105434, 2019.
- [12] S. S. Hoseini, G. Najafi, B. Ghobadian, R. Mamat, N. A. C. Sidik and W.H. Azmi, “The

- effect of combustion management on diesel engine emissions fueled with biodiesel-diesel blends,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 73, pp. 307-331, 2017.
- [13] G. R. K. Sastry, M. Deb and J. K. Panda, “Effect of Fuel Injection Pressure, Isobutanol and Ethanol Addition on Performance of Diesel-Biodiesel Fuelled D.I. Diesel Engine,” *Energy Procedia*, vol. 66, pp. 81-84, 2015.
- [14] H. A. Ahmed, M. A. Obed, E. M. Awad, W. D. Raid and K. I. Thamir, “Enhancement of engine performance with high blended dieselbiodiesel fuel using iso-butanol additive,” *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, vol. 518, 032013, 2019.
- [15] A. Turkcan, “Effects of high bioethanol proportion in the biodiesel-diesel blends in a CRDI engine,” *Fuel*, vol. 223, pp. 53-62, 2018.
- [16] S. Shamun, G. Belgiorno, G. D. Blasio, C. Beatrice, M. Tunér, P. Tunestål, “Performance and emissions of diesel-biodiesel-ethanol blends in a light duty compression ignition engine,” *Applied Thermal Engineering*, vol. 145, pp: 444-452, 2018.
- [17] A. O. Emiroğlu, M. Şen. Combustion, performance and exhaust emission characterizations of a diesel engine operating with a ternary blend (alcohol-biodiesel-diesel fuel). *Applied Thermal Engineering*; vol. 133, pp:371-380, 2018.
- [18] P. M. Yang, K. C. Lin, Y. C. Lin, S. R. Jhang, S. C. Chen, “Emission evaluation of a diesel engine generator operating with a proportion of isobutanol as a fuel additive in biodiesel blends,” *Applied Thermal Engineering*, vol. 100, pp: 628-635, 2016.
- [19] N. Yilmaz, F. M. Vigil, K. Benalil, S. M. Davis and A. Calva, “Effect of biodiesel-butanol fuel blends on emissions and performance characteristics of a diesel engine,” *Fuel*, vol. 135, pp. 46-50, 2014.
- [20] M. K. Yesilyurt, M. Aydin, Z. Yilbasi, M. Arslan, “Investigation on the structural effects of the addition of alcohols having various chain lengths into the vegetable oil-biodiesel-diesel fuel blends: An attempt for improving the performance, combustion, and exhaust emission characteristics of a compression ignition engine,” *Fuel*, vol. 269, 117455, 2020.
- [21] H. Xiao, F. Guo, R. Wang, X. Yang, S. Li, J. Ruan, “Combustion performance and emission characteristics of diesel engine fueled with iso-butanol/biodiesel blends,” *Fuel* vol. 268, 117387, 2020.
- [22] G. Tüccar, E. Tosun, E. Uludamar, “Investigations of Effects of Density and Viscosity of Diesel and Biodiesel Fuels on NOx and other Emission Formations,” *Academic Platform Journal of Engineering and Science*, vol. 6(2), pp: 81-85, 2018.
- [23] O. C. Chukwuezie, N.R. Nwakuba, S.N. Asoegwu, K.N. Nwaigwe, “Cetane Number Effect on Engine Performance and Gas Emission: A Review,” *American Journal of Engineering Research (AJER)*, vol. 6(1), pp:56-67, 2017.
- [24] E. Alptekin, “Evaluation of ethanol and isopropanol as additives with diesel fuel in a CRDI diesel engine,” *Fuel*, vol. 205, pp: 161-172, 2017.
- [25] Y. H. Teoh, K. H. Yu, H. G. How, H. T. Nguyen, “Experimental Investigation of Performance, Emission and Combustion Characteristics of a Common-Rail Diesel Engine Fuelled with Bioethanol as a Fuel Additive in Coconut Oil Biodiesel Blends,” *Energies*, vol. 12(10):1954, 2019.
- [26] Y. Putrasari, O. Lim, “A Review of Gasoline Compression Ignition: A Promising Technology Potentially Fueled with Mixtures of Gasoline and Biodiesel to Meet Future Engine Efficiency and Emission Targets,” *Energies*, vol. 12(2):238, 2019.
- [27] X. Gu, G. Li, X. Jiang, Z. Huang and C. Lee, “Experimental study on the performance of and emissions from a low-speed light-duty diesel engine fueled with n-butanol-diesel and isobutanol-diesel blends,” *Proc IMechE Part D: J Automobile Engineering*, vol. 227, pp. 261-271, 2013.
- [28] Z. Zheng, C. Li, H. Liu, Y. Zhang, X. Zhong, and M. Yao, “Experimental study on diesel conventional and low temperature combustion by fueling four isomers of butanol,” *Fuel*, vol. 141, pp. 109-119, 2015.

- [29] V. Mathan Raj, L.R. Ganapathy Subramanian, G. Manikandaraja, “Experimental study of effect of isobutanol in performance, combustion and emission characteristics of CI engine fuelled with cotton seed oil blended diesel,” *Alexandria Engineering Journal*, vol. 57(3), pp:1369-1378, 2018.
- [30] L. Zhu, C. S Cheung, W. G. Zhang, Z. Huang, “Combustion, performance and emission characteristics of a DI diesel engine fueled with ethanol-biodiesel blends,” *Fuel*, vol. 90, pp:1743-50, 2011.
- [31] S. Fernando, A. C. Hall, S. Jha, “NO_x reduction from biodiesel fuels,” *Energy Fuels*, vol. 20, pp:376-82, 2006.
- [32] J. B. Heywood, *Internal combustion engine fundamentals*. USA: McGraw-Hill, Inc., 1988.
- [33] E. Alptekin, “Emission, injection and combustion characteristics of biodiesel and oxygenated fuel blends in a common rail diesel engine,” *Energy*, vol. 119, pp. 44-52, 2017.
- [34] M. K. Yesilyurt, “A detailed investigation on the performance, combustion, and exhaust emission characteristics of a diesel engine running on the blend of diesel fuel, biodiesel and 1-heptanol (C7 alcohol) as a next-generation higher alcohol,” *Fuel*, vol. 275, 117893, 2020.
- [35] Y. B. Zeldovich, P. Y. Sadovnikov and D. A. Frank-Kamenetski, “Oxidation of Nitrogen in Combustion,” *Academy of Sciences of USSR, Institute of Chemical Physics, Moscow-Leningrad*, 1947.