



POLİTEKNİK DERGİSİ

*JOURNAL of POLYTECHNIC*

ISSN: 1302-0900 (PRINT), ISSN: 2147-9429 (ONLINE)

URL: <http://dergipark.gov.tr/politeknik>



## Benzin için oksijenli yakıt katkıları

### *Oxygenated fuel additives to gasoline*

Yazar(lar) (Author(s)): Abdülvahap ÇAKMAK<sup>1</sup>, Hakan ÖZCAN<sup>2</sup>

ORCID<sup>1</sup>: 0000-0003-4416-1685

ORCID<sup>2</sup>: 0000-0002-7848-3650

**Bu makaleye Őu Şekilde atıfta bulunabilirsiniz (To cite to this article):** akmak A. ve zcan H., "Benzin için oksijenli yakıt katkıları", *Politeknik Dergisi*, 21(4): 831-840, (2018).

**EriŐim linki (To link to this article):** <http://dergipark.gov.tr/politeknik/archive>

**DOI:** 10.2339/politeknik.457956

# Benzin için Oksijenli Yakıt Katkıları

*Derleme Makalesi / Review Article*

**Abdülvahap ÇAKMAK<sup>1\*</sup>, Hakan ÖZCAN<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Kavak Meslek Yüksekokulu, Motorlu Araçlar ve Ulaştırma Teknolojileri Bölümü, Samsun Üniversitesi, Türkiye

<sup>2</sup>Mühendislik Fakültesi, Makine Müh. Bölümü, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Türkiye

(Geliş/Received : 23.02.2018 ; Kabul/Accepted : 12.07.2018)

## ÖZ

İçten yanmalı motorlardan salınan zararlı egzoz gazlarını azaltmak, yakıtın vuruntu direncini ve yenilenebilir yakıt kullanımını artırmak amacı ile benzine farklı oranlarda değişik oksijenli yakıt katkı maddeleri eklenmektedir. Sunulan bu çalışmada, geçmişte kullanılan yakıt katkıları ile günümüzde benzine eklenen oksijenli yakıt katkıları incelenmiştir. Ayrıca gelecek yıllarda kullanımı mümkün olan bazı oksijenli yakıt katkılarının üretim yöntemleri ve önemli kimyasal-fiziksel yakıt özellikleri değerlendirilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Oksijenli yakıt katkıları, benzin, oktan arttırıcı, ikinci nesil biyoyakıt, yenilenebilir yakıt.

# Oxygenated Fuel Additives to Gasoline

## ABSTRACT

In order to reduce harmful exhaust emissions emitted from the internal combustion engines, increase the knock resistance of the fuel and usage of renewable fuel, many different oxygenated additives are added to base gasoline. In this present study, fuel additives used in the past and oxygenated additives are used nowadays have been evaluated. Moreover, oxygenates that likely used in the future, their production processes and some important physical-chemical fuel properties have been assessed.

**Keywords:** Oxygenated fuel additives, gasoline, octane booster, second generation biofuel, renewable fuel.

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Buji ateşlemeli motorlar hafif olmaları ve bakım maliyetlerinin düşük olması nedeniyle özellikle otomobillerin tahrikinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Son yıllarda motor teknolojisinde meydana gelen gelişmeler buji ateşlemeli motorların daha verimli, daha ekonomik ve daha çevreci motorlar haline gelmesini sağlamıştır. Ancak yeni emisyon standartları ile belirlenen kirletici emisyon değerlerinin sağlanması için motor teknolojisindeki gelişmeler tek başına yetersiz kalmaktadır. Bu durum motor üreticilerinin karşılaştığı en önemli sorunlardan biri haline gelmiştir. Bu sorunun aşımı için buji ateşlemeli motorlarda kullanılan benzinin bileşimi değiştirilmektedir [1].

Benzinin fiziksel ve kimyasal özellikleri ile performansını bileşiminde bulunan hidrokarbonlar ve katkı maddeleri belirler. Benzinin bileşiminde karbon sayısı 4-12 arasında değişen çok farklı hidrokarbon türü farklı oranlarda bulunur. Bu hidrokarbon grupları farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir ve benzin içindeki miktarları benzinin yakıt özelliklerini, performansını ve emisyonlarını doğrudan etkilemektedir [1].

Benzinin bileşiminde bulunan hidrokarbonlar; parafinler (alkanlar): izo-parafinler, aromalar, naftenler, olefinler (alkenler): diolefinler ve alkinler şeklinde sınıflandırılmaktadır [2]. Bu hidrokarbon gruplarından izo-parafinler yakıtın vuruntu direncini arttırdığı için benzin içerisindeki izo-parafin oranının mümkün olduğu kadar yüksek olması istenir. Aromatik hidrokarbonlar ve olefinler de

yakıtın vuruntu direncini artırmasına rağmen, aromatik hidrokarbonların düzensiz emisyonları (formaldehit, asetaldehit, benzen, tolüen ve ksilen) arttırması, motorda karbon birikintisine neden olması, olefinlerin ise yakıtın uçuculuğunu arttırmasından dolayı benzindeki bu hidrokarbonların oranı sınırlandırılmıştır [1, 2].

Benzine, yakıtın oktan sayısını arttırıcı katkı maddeleri, oksijenli yakıt katkı maddeleri, buzlanma önleyici katkı maddeleri, deterjan bazlı katkı maddeleri, korozyon önleyici katkı maddeleri, köpük önleyici katkı maddeleri, metal deaktivatörleri, antioksidanlar, biyosidler ve boyar maddeler gibi katkıları katılır. Bu yakıt katkı maddelerinden en önemlileri, yakıtın oktan sayısını ve oksijen içeriğini arttırmak için kullanılan yakıt katkı maddeleridir. Oktan sayısı yakıtın vuruntuya karşı direncini karakterize eden bir sayıdır. Benzinin oktan sayısını arttırmaktaki amaç motorun vuruntulu çalışmasını önlemektir. Benzinli motorların sıkıştırma oranının düşük olması bu motorların dizel motorlarına göre daha verimsiz çalışmasına neden olmaktadır. Ancak benzinli motorlarda yüksek sıkıştırma oranları, vuruntulu yanmadan dolayı seçilememektedir. Fakat vuruntu direnci yüksek yakıt kullanarak (oktan sayısı yüksek) benzinli motorların verimi biraz arttırılabilir. Çok yüksek oktan sayılı benzinin üretimi zor ve ekonomik olmadığı için kullanım açısından bir fayda sağlamaz [3].

Motorlu taşıtların egzozundan yayılan gazlar ciddi boyutta hava kirliliğine neden olmaktadır. Bu nedenle zararlı egzoz gazlarının çevre ve insan sağlığı üzerindeki etkilerini azaltmak için taşıtlardan salınan emisyonlar çıkarılan emisyon standartları ve yasalarla sınırlandırılmaktadır. Günümüzde motorlu taşıtlardan kaynaklı

\*Sorumlu Yazar (Corresponding Author)  
e-posta: a.cakmak.tr@gmail.com.tr

emisyonlar yeni motor teknolojileri, motor optimizasyon teknikleri, katalitik konvertör, NOx indirgeyici ve partikül filtresi gibi sistemlerin yanında yakıtların bileşimi değiştirilerek (*reformulation*) azaltılmaktadır. Fakat, yalnızca yanma sonrası kontrol sistemleri ve motor tasarımı ile belirlenen emisyon değerlerinin karşılanmasında zorluklar yaşanmaktadır. Bu nedenle düşük emisyon ve daha iyi motor performansı için yakıtların vuruşu direnci yüksek farklı oksijenli yakıt katkılarıyla harmanlanarak kullanılması gibi alternatif yöntemler tercih edilmektedir. Oksijenli yakıt katkı maddesi kullanımı bu alanda araştırmaların odak noktası olmaktadır.

Yukarıda bahsedilen nedenlerden dolayı ilk olarak ABD’de 1995 yılında benzindeki hidrokarbon bileşimi önemli ölçüde değiştirilmeye başlanmıştır [4]. Bu tür benzine yeniden formüle edilmiş benzin (*reformulated gasolines, RFG*) denilmektedir ve yeni bileşim ülkeden ülkeye değişiklik göstermektedir [5]. Ancak genelde, yakıtın vuruşu direncini arttırmak, karbonmonoksit (CO): hidrokarbon (HC) ve partikül madde (PM) emisyonlarını azalmak için benzine oktan sayısı yüksek oksijenli yakıt katkıları eklenmektedir. Ayrıca düzensiz emisyonları (*formaldehit, asetaldehit, benzen, tolüen ve ksilen*) ve yakıtın uçuculuğunu azaltmak (buhar basıncı düşürülmek) için yakıt bileşimindeki aromatik ve olefin miktarı sınırlandırılmaktadır [4,5].

Ticari anlamda ilk olarak benzinin oktan sayısını arttırmak için 1923 yılında benzine kurşun tetra etil eklenmeye başlanmıştır. O yıllarda aromatik hidrokarbon, benzen gibi hidrokarbonlar ve etanol gibi bazı alkollerin yakıtın oktan sayısını arttırdığı bilinmesine rağmen üretimi ucuz olması nedeniyle kurşun tetra etil kullanımı tercih edilmiştir [6]. Kurşun tetra etil (*Tetraethyl lead: Pb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>*) etililen klor, kurşun ve sodyumun reaksiyona sokulmasıyla üretilir. Yanma sırasında oluşan kurşun oksitler yanma hızını azaltarak vuruşu önler. Sıkıştırma strokunun sonuna doğru artan silindiri içi basınç ve sıcaklık etkisiyle ortaya çıkan OH ve HC gibi aldehit radikalleri ile O ve H gibi aktif öğeler yanma reaksiyonunun başlamasına ve kimyasal reaksiyonların zincir şeklinde devam etmesine yol açar ve bu reaksiyonlar çok hızlı gerçekleşirse vuruşu yanma meydana gelir. Kurşun tetra etil, aktif öğeleri azaltıcı yönde etki ederek zincir reaksiyonlarını yavaşlatır ve vuruşu önler [3]. Yakıtın oktan sayısını arttırmak için 1150 litre benzine 1 litre kurşun tetra etil eklenmesi yeterli olmaktadır [7]. 1970 yılların sonunda motorlu taşıtların egzozundan salınan kurşun emisyonları insan sağlığına zararlı olduğu fark edilmiştir. Yanma sonucu oluşan kurşun oksitler kansere ve zihinsel hasarlara neden olması, özellikle anne karnındaki bebeklerin zihinsel gelişimini olumsuz etkilemesi, katalitik konvertöre zarar vermesi ve buji tırnakları ile supapların yüzeyini kaplaması nedeniyle benzine katılan kurşun tetra etil miktarı kademeli olarak azaltılmış ve 1996 yılında Amerika’da kullanımı yasaklanmıştır [8]. Türkiye’de ise kurşunsuz benzin 2004 yılında kullanılmaya başlanmıştır. Kurşun tetra etil günümüzde bazı uçak yakıtlarında ve gelişmemiş bazı ülkelerde halen kullanılmaktadır [4]. Kurşun tetra etil kullanımının

yasaklanmasıyla birlikte *Ferrocene*; Fe(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> ve *Manganese tricarbonyl*; CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>-Mn(Co)<sub>3</sub> gibi bazı metal esaslı yakıt katkıları, yakıtın oktan sayısını arttırmak için kullanılmıştır. Ancak manganez oksit parçacıklarının kana karışarak sinir sistemine zarar vermesi nedeniyle bu katkıları bazı ülkelerde sadece uçak yakıtlarına ilave edilmesine izin verilmektedir [9]. Kurşun tetra etil kullanımının sınırlandırılmasıyla birlikte 1979 yılından itibaren benzine yapısında oksijen bulunan metil tersiyer bütül eter (MTBE) eklenmeye başlanmıştır. MTBE’in depolama tanklarından sızarak yer altı içme sularına karıştığı tespit edilmesi ve kanserojen olması nedeni ile 1995 yılından itibaren MTBE kullanımı sınırlandırılmış ve günümüzde Amerika’da benzine MTBE ilave edilmesi yasaklanmıştır [4]. Benzinin oktan sayısını arttırmak için kurşun tetra etil ve MTBE’ye ek olarak metanol, etanol, bütanol, tersiyer bütül alkol (TBA): tersiyer amil alkol (TAA) gibi alkoller ve etil tersiyer bütül eter (ETBE): tersiyer amil metil eter (TAME): tersiyer amil etil eter (TAEE) ve di-izopropil eter (DIPE) gibi farklı eterler kullanılmış ve bunlardan bazıları günümüzde halen kullanılmaktadır.

Günümüzde benzinin oktan sayısı, rafineri işlemi sırasında uygulanan izomerizasyon (*isomerization*): katalitik parçalama (*catalytic cracking*): yeniden oluşturma (*reforming: dehydrocyclization*) yöntemlerinin yanında vuruşu direnci yüksek oksijenli maddeler (oksijenat) eklenerek arttırılmaktadır [10]. İzomerizasyon işlemi düz zincirli parafinik hidrokarbonlar izomerlerine dönüştürülür. Katalitik parçalama işlemi yüksek basınç ve sıcaklık etkisi ile ayrıca katalizör kullanılarak büyük moleküllü hidrokarbonlar küçük moleküllü hidrokarbonlara dönüştürülür. Daha sonra bu küçük moleküllü hidrokarbonlardan dallanmış yapıda hidrokarbon molekülleri elde edilir. Yeniden oluşturma sürecinde ise düz zincirli parafinik hidrokarbonlar *siklo* parafinlere dönüştürülür. Bu şekilde dallanmış yapıda veya *siklik* yapıdaki hidrokarbon miktarı yüksek tutularak yakıtın vuruşu direnci artırılır. Ancak bu yöntemler benzinin üretim maliyetini oldukça artırır. Bu nedenle bu yöntemlere gerek kalmadıkça başvurulmaz. Benzinin oktan sayısı yine rafineri işlemi sonunda oktan sayıları yüksek olan alkol ve eter gibi oksijenli maddeler eklenerek arttırılır [10].

Aynı zamanda rafineri sürecinde, yakıt içindeki hafif hidrokarbon miktarı azaltılarak yakıtın buhar basıncı standartları karşılayacak şekilde ayarlanır. Yakıtın buhar basıncının çok yüksek olması uçucu hidrokarbon emisyonlarını (VOC: *volatile organic compounds*) artırır. Ayrıca buhar basıncı fazla olan yakıt, yakıt sisteminde buhar tıkaçına yol açar. Soğukta ilk hareketin kolay olması için de yakıt buhar basıncının çok düşük olması istenmez.

Günümüze Türkiye, Amerika ve Avrupa ülkelerinde benzinin oktan sayısını ve oksijen içeriğini arttırmak için benzine değişik oranlarda etanol, metanol gibi kısa zincirli alkoller ile farklı eterler eklenmektedir. Eklenen bu katkı maddelerinin türü ve oranı ülkeden ülkeye değişiklik göstermektedir.

Çizelge 1’de Türkiye’de TÜPRAŞ tesislerinde üretilen 95 oktan kurşunsuz benzin ile Amerika’da kullanılan bileşimi değiştirilmiş benzinin özellikleri EN 228 benzin standardı ile birlikte verilmiştir.

Çizelge 1 incelendiğinde TÜPRAŞ benzini EN 228 standardını karşıladığı görülmektedir. TÜPRAŞ tarafından piyasaya sürülen benzinde maksimum aromatik hidrokarbon, olefin ve benzen miktarı hacimsel olarak sırasıyla %35, %18 ve %1 oranında sınırlandırılmıştır. Reformüle edilmiş benzinde ise bu oranlar neredeyse yarı yarıyadır. Yine 95 oktan TÜPRAŞ benzininin kütlece oksijen içeriği %2,7 iken reformüle edilmiş benzinde bu oran %3,7’dir. Bu oksijen içeriğinin karşılanmasında TÜPRAŞ benzininde hacimsel olarak maksimum %3 metanol, %5 etanol, izopropil alkol, izobütil alkol, tersiyer bütil alkol ile beş veya daha fazla karbon atomlu eterler harmanlanarak elde edilir. Reformüle edilmiş benzinde kütlece %3,68 oksijen oranı ise hacimsel olarak %9,7 etanol ve % 0,01’den daha az MTBE ve TAME benzinle harmanlanarak elde edilir. EN 228 benzin standardında belirtilen kütlece %2,7 oksijen içeriği, benzine maksimum %5 oranında etanol ilave edilerek sağlanır ve eski tip araçlarda kullanılmak üzere üretilen benzindir. Bu standarda göre bir diğer benzin türü ise kütlece oksijen içeriği %3,7 olan ve maksimum etanol oranı %10 olan kurşunsuz benzindir.

alkoller (metanol, etanol) ve eterler ticari olarak kullanılan oksijenatlarıdır [14].

Benzinin oktan sayısını artırmak, buhar basıncını düşürmek ve benzine oksijen içeriği kazandırmak için alkoller ve eterler uzun yıldan beri kullanılmaktadır. Alkollerden metanol, etanol, izopropil alkol, tersiyer bütil alkol (TBA); tersiyer amil alkol (TAA) ağır moleküllü alkoller; propanol, bütanol, pentanol gibi alkoller, eterlerden metil tersiyer bütil eter (MTBE); etil tersiyer bütil eter (ETBE); tersiyer amil metil eter (TAME); tersiyer amil etil eter (TAAE); di-izopropil eter (DIPE) ve di-terciyer amil eter (di-TAE) yakıt katkıları olarak kullanılabilir. Uygulamada metanol, etanol, bütanol gibi alkoller ile MTBE ve ETBE en çok tercih edilen oksijenli yakıt katkılarıdır. Her bir alkol ve eterin fiziksel ve kimyasal özellikleri farklı olduğundan kullanılan katkı maddesinin türü ve miktarı benzinin fiziksel ve kimyasal özelliklerini doğrudan etkilemektedir. Etanol, metanol gibi bazı alkoller hem saf yakıt olarak hem de yakıt katkısı olarak kullanılabilir [15]. Alkol ve eterlerin yakıt katkısı olarak kullanılması durumunda bazı avantaj ve dezavantajları vardır [16]. Alkollerin en büyük avantajı oktan sayılarının yüksek olmasıdır. Bu nedenle yüksek sıkıştırma oranları seçilerek vuruşta meydana gelmeden motorun verimi artırılabilir [17]. Bunun yanında yapılarında bulunan

**Çizelge 1.** TÜPRAŞ benzininin ve bileşimi değiştirilmiş (reformüle edilmiş) benzinin yakıt özellikleri ile EN 228 benzin standardı (Specification of TÜPRAŞ gasoline and reformulated gasoline with EN 228 gasoline standard) [11-13]

Özellik	TÜPRAŞ Benzini	Reformüle Edilmiş Benzin	EN 228 Benzin Standardı
Araştırma Oktan Sayısı (RON)	min. 95	-	min. 95
Motor Oktan Sayısı (MON)	min. 85	-	min. 85
Yoğunluk (kg/m <sup>3</sup> )@15 °C	720-775		720-775
Buhar Basıncı (kPa)	yaz:45-60/kış:60-90	yaz:50/kış:90	kış:50-80
Kurşun İçeriği (mg/L)	maks. 5	-	-
Kükürt İçeriği (mg/kg)	maks. 10	(sülfür) 22,5 ppm	maks. 10
Mangan İçeriği (mg/L)	maks. 2	-	-
Olefin miktarı (hacimce %)	maks. 18	maks. 9,55	maks. 18
Aromatik miktarı (hacimce %)	maks. 35	maks. 16,4	maks. 35
Benzen miktarı (hacimce %)	maks. 1	maks. 0,53	maks. 1
Oksijen İçeriği (kütlece %)	maks. 2,7	maks. 3,68	maks. 2,7

## 2. OKSİJENLİ YAKIT KATKILARI: ALKOL ve ETERLER (OXYGENATED FUEL ADDITIVES: ALCOHOLS and ETHERS)

Oksijenli yakıt katkıları (oksijenatlar) molekül yapılarında bir veya daha fazla oksijen atomu içeren organik maddelerdir. Oksijenatlar, değişik alkoller, eterler, esterler ve karbonatlardan oluşur ancak primer

oksijen yanma verimini artırarak CO, HC ve PM emisyonlarını azaltır. Gizli buharlaşma ısıları yüksek olması nedeniyle silindire alınan karışımın veya havanın yoğunluğunu, dolayısıyla motorun hacimsel veriminin artırır [18]. Alkollerin kendi kendine tutuşma sıcaklığı (*auto-ignition*) ile parlama noktaları (*flash point*) benzine göre daha yüksek olması sayesinde taşıma ve depolama açısından daha güvenli yakıtlardır [19]. Isıl

değerleri düşük, gizli buharlaşma ısıları yüksek olduğu için çevrimin tüm noktalarında sıcaklıkları düşürürler böylece sıkıştırma işini azaltarak efektif verimin artmasını sağlarlar. Alkollerin NO<sub>x</sub> ve CO<sub>2</sub> emisyonlarına etkisi için literatürle farklı sonuçlar mevcuttur [20]. Fakat alkoller biyokütleden üretilmeleri durumunda, alkollerin yanması sonucu oluşan karbondioksit (CO<sub>2</sub>) tekrardan bitkiler tarafından fotosentez işleminde kullanılacağından toplam karbondioksit salınımını arttırmazlar. Ancak alkollerin üretim maliyeti benzine göre daha yüksektir. Isıl değerlerinin benzine göre düşük olması motor gücünün düşmesine ve yakıt tüketiminin artmasına neden olmaktadır. Suda çözünme oranları yüksektir ve havadaki nemi çekmeye oldukça yatkındırlar [21]. Bu yüzden benzin-alkol karışımında faz ayırımı meydana gelir ve yakıtın korozyon etkisi artar [22]. Formaldehit, asetaldehit, benzen, ksilen, tolüen ve aseton gibi düzensiz emisyonları arttırdıkları [23]. Metal ve plastik yakıt sistemi elemanlarına zarar verirler [19]. Yüksek gizli buharlaşma ısıları nedeniyle soğuk iklimlerde motorun ilk hareketinde sorunlara neden olabilirler [24]. Buhar basınçları (Reid buhar basıncı) benzine göre düşük olmasına rağmen benzinle karıştırıldıklarında oluşan alkol-benzin azeotropik karışımları yakıtın Reid buhar basıncını artırır [21, 22, 25].

Alkollerin yakıt olarak kullanımı yeni bir durum olmayıp 100 yıl öncesine kadar dayanmaktadır. Fakat o yıllarda petrolün bol ve ucuz olması nedeni ile alkoller yerine benzin tercih edilmiştir [15]. Ancak günümüzde zararlı egzoz gazlarını ve fosil yakıt kullanımını azaltmak için yenilenebilir kaynaklardan üretilen alkol ve eterlerin kullanımı önem kazanmıştır. Etanol, metanol ve bütanol gibi alkoller biyokütlenin fermantasyonu ile üretilebilir ancak bu yöntemle sadece etanolün üretimi ekonomik olmaktadır. Metanol ile propanol, bütanol ve pentanol gibi büyük moleküllü alkoller doğal gazdan veya diğer karbon kaynaklarından (kömür vb.) üretilmektedir [16].

Alkollerin kullanımı sırasında meydana gelen faz ayırımı ve yakıt buhar basıncının artması gibi önemli teknik sorunlar nedeni ile alternatif oksijenli yakıt katkıları olarak eterler kullanılmaya başlanmıştır.

Çizelge 2'de benzin ve bazı alkol ile eterlerin önemli fiziksel-kimyasal yakıt özellikleri verilmiştir. Çizelge 2'de görüldüğü gibi eterlerin yakıt özellikleri, benzin ile alkollerin yakıt özellikleri arasında yer alır. Örneğin, eterlerin ısı değeri benzinin ısı değerinden düşüktür fakat alkollerin ısı değerinden daha yüksektir. Oktan sayıları, benzinin oktan sayısından yüksek ancak alkollerin oktan sayısından daha düşüktür. Yine oksijen içerikleri alkollere göre daha azdır. Ancak eterlerin alkollere göre bazı önemli üstünlükleri vardır. Eterlerin Reid buhar basıncı düşüktür ve bu nedenle uçucu hidrokarbon emisyonlarını arttırmazlar [26]. Benzinle her oranda karışırlar ve faz ayırımı meydana gelmez. Oksijen içerikleri sayesinde CO, HC ve PM emisyonlarını azaltırlar. Ancak üretim maliyetleri yüksektir ve depolama tanklarından sızarak yer altı içme sularını kirletebilirler[27].

Eterler, alkollerin ve petrol esaslı hidrokarbonların asidik bir katalizör eşliğinde gerçekleşen reaksiyonu ile elde edilir. MTBE, metanolun ve petrol esaslı bir hidrokarbon olan isobütenin asidik bir katalizörle yüksek basınç ve sıcaklıkta reaksiyona sokulmasıyla elde edilir [28]. Aynı yöntemle metanol yerine etanol kullanıldığında etil tersiyer bütül eter (ETBE) elde edilir. ETBE üretiminde biyokütleden elde edilen etanol kullanıldığı için kısmen yenilenebilir bir yakıt katkısıdır. Reaksiyon sonunda ETBE ve etanol azeotropik karışımı oluşur. ETBE'in bu karışımdan basit distilasyon yöntemiyle ayırmak mümkün değildir. Ayırma işlemi için öncelikle reaksiyon ortamına su ekleyerek oluşan azeotropik moleküllerin parçalanması ve ardından isobüten, etanol ve suyun ortamdaki uzaklaştırılarak ETBE'in saflaştırılması gerekmektedir [29]. Bu saflaştırma süreci ise ETBE'in üretim maliyetini arttırmaktadır [26, 29]. Tersiyer amil metil eter (TAME) metanolun bir hidrokarbon olan izoamilen ile (C<sub>5</sub> olefinler) asidik bir katalizör eşliğinde reaksiyona sokularak elde edilir. Bu reaksiyonda metanol yerine etanol kullanılması durumunda tersiyer amil etil eter (TAEE) elde edilir. TAEE üretiminde biyokütlenin fermantasyonu ile elde edilen etanol kullanıldığı için kısmen yenilenebilir oksijenli yakıt katkı maddesidir. Fakat TAEE'in günümüzde ticari olarak üretimi yapılmamaktadır [25]. Di-izopropil eterin (DIPE) üretimi ise diğer eterlerin üretiminden farklıdır. DIPE üretiminde alkol kullanılmaz. Önce propilen su ile reaksiyona sokularak izopropil alkol elde edilir. Daha sonra izopropil alkol propilen ile reaksiyona sokularak di-izopropil alkol elde edilir. DIPE'nin en büyük dezavantajı benzinle karıştırıldığında kolay patlayabilen peroksitlerin oluşması ve bu nedenle taşıma, depolama ve dağıtım aşamalarında yangın açısından diğer eterlere göre daha fazla risk oluşturmasıdır [28]. Di-tersiyer amil eter (di-TAE) izoamilenin, izoamil alkol ile reaksiyona sokulması ile elde edilir [25]. İzamil alkol etanol üretiminde yan ürün olarak ortaya çıkan fuzel yağının yaklaşık olarak %60'ını oluşturur [30]. Di-TAE ucuz hammadden üretilmesi ve kısmen yenilenebilir olması nedeni ile oksijenli yakıt olarak kullanılma potansiyeline sahiptir. Ancak günümüzde bu eterin ticari olarak üretimi yapılmamaktadır [31].

Şekil 1'de bazı eterlerin üretim akış şeması verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi ETBE, TAEE üretimlerinde etanol kullanıldığı için bu eterler kısmen yenilenebilir oksijenli yakıt katkı maddeleridir. Diğer yakıt katkılarının üretiminde tamamen petrol esaslı maddeler kullanıldığı için yenilenebilir yakıt katkıları değildir. Etil eterlerin (ETBE ve TAEE) oktan sayısı MTBE'ye göre yüksek ve MTBE'ye göre Reid buhar basınçları daha düşüktür [28]. ETBE'in %47'si ve etanolün %100'ü yenilenebilirdir [32].

Fosil yakıt kullanımının ve CO<sub>2</sub> salınımının azaltılması açısından oldukça önemli olan tamamen yenilenebilir ETBE'in üretimi Almanya'da kurulu bir biyorafineride gerçekleştirilmiştir [33].



sürdüğü ve gelecekte kullanılma potansiyeline sahip yeni oksijenli yakıt katkı maddelerinden en önemlileri; Gliserin tert-bütül Bütül Eter (GBTE): terpinol, di-metil karbonat, feniletanol, ETBE/etanol azeotropik karışımları, bütanol, etil asetat, metil asetat ve 2,5 dimetilfuran (DMF) olduğu söylenebilir.

Gliserin tert-bütül eter (GTBE): Gliserinin isobüten ile heterojen asidik bir katalizör varlığında reaksiyona (eterleşme reaksiyonu) sokularak elde edilir [40,41]. Transesterifikasyon yöntemi ile biyodizel üretiminde reaktanların kütlece %10'u kadar gliserin yan ürün olarak ortaya çıkar [42]. Gliserin yüksek viskozite ve düşük oktan sayısına sahip olması ve benzin/dizel ile karışmaması nedeni ile motorlarda doğrudan yakıt olarak kullanılmamaktadır [43]. Bunu yerine gliserinin isobüten ile eterifikasyonu gerçekleştirilerek elde edilen gliserin ter-bütül eterin, bugün kullanılan MTBE ve ETBE'e alternatif bir oksijenli yakıt katkı maddesi olacağı düşünülmektedir [44]. Gliserinin, isobüten ile eterifikasyon reaksiyonu sonunda tert-mono bütül eter (MTBG): di-tert-bütül eter (DTBG): ve tri-tert-bütül eter (TTBG) ile yan ürün olarak isobütenin dimerleri oluşur. Bu eterlerden mono-eterler benzin için iyi bir katkı maddesi olduğu, di-eterler ve tri-eterler ise iyi karışma karakteristikleri, ayrıca yakıtın soğukta akış özelliklerini iyileştirdikleri için dizel ve biyodizel için uygun katkı maddeleri olduğu belirtilmektedir [40, 45, 46]. Gliserin tert-bütül eter tek bir molekül olmayıp dallanmış yapıdaki farklı eterlerin karışımıdır ve bu eter karışımının oktan sayısı (RON:112-128, MON: 91-92) yüksek [47] setan sayısı ise düşüktür [48]. Bu nedenle bu eterlerin dizel/biyodizel yakıtı ile karıştırılması durumunda standartlarla belirlenen minimum setan sayısının elde edilmesi için setan artırıcı bazı katkıların kullanılması gerekir [48]. Gliserin eter üretiminde saflık derecesi yüksek olan gliserin ve isobütenin kullanılması gerekmektedir [49]. Bu durum gliserin eterlerin üretim maliyetini arttırmaktadır [50]. Yanı sıra literatürde pilot ölçekte gliserin eter üretimi gerçekleştirilmemiştir. Bu nedenle tam anlamıyla üretim maliyeti belirlenememiştir [40]. Gliserin eterlerin yakıt katkısı olarak kullanımı ekonomik olmasına bağlıdır [48]. Gliserin eter üretiminin ekonomik olması ise doğrudan gliserin ve isobütenin miktarına bağlıdır. 2020 yılında biyodizel üretiminin 36 milyon tona ulaşacağı ve bu üretimden 3 milyon ton gliserin elde edileceği tahmin edilmektedir [51]. Bu miktardaki gliserinin tamamı gıda, boya ve kozmetik gibi sektörlerde değerlendirilmesi mümkün olmamakla birlikte çevresel sorunlara yol açma potansiyeline sahiptir [43, 52, 53]. Dolayısıyla gliserinin oksijenli yakıt katkısı üretiminde kullanılması ile hem gliserinin neden olacağı çevre sorunlarının önüne geçilecek hem de biyodizelin üretim maliyetini düşürecektir [40]. Gliserinden değişik kimyasal yöntemlerle üretilen gliserin eter, karbonatlar, ketal ve solketallar oksijenli yakıt katkısı olarak kullanılma potansiyeline sahiptir [40, 48, 53]. Ancak üretim maliyeti, yakıt özellikleri ve dönüşüm verimi dikkate alındığında GTBE'nin diğer gliserin esaslı katkı maddelerine göre daha avantajlıdır

[48, 54]. Bu nedenle oksijenli yakıt katkısı üretiminde gliserinin eterifikasyonu dikkatleri çeken önemli bir yöntemdir [49, 55].

İsobüten (C<sub>4</sub>) rafineride ham petrolün katalitik parçalanması ile elde edilir. Ayrıca şekerin fermantasyonu ile de üretilebilir [56]. Ancak isobütenin maliyeti gliserinin maliyetinden daha fazladır [57]. İsobütenin yenilenebilir kaynaklardan üretilmesi gliserin eterin tamamen yenilenebilir yakıt katkısı olmasını sağlayacaktır. GTBE üretiminde isobütenin yerine propilen oksit üretiminde yan ürün olarak ortaya çıkan Tersiyer bütül alkol (TBA) de kullanılabilir [58, 59, 60]. Gliserinin aseton ile reaksiyonunda (heterojen asidik katalizör varlığında) oksijenli bir ürün "ketal (solketal)" elde edilir. Solketal MTBE'in yerine kullanılacak potansiyele sahip bir oksijenli bileşiktir. Aseton petrol esaslı bir madde olduğu için solketal tamamen yenilenebilir değildir. Ancak aseton biyokütleden de üretilebilir. Bu durumda solketal tamamen yenilenebilir bir oksijenli yakıt katkısı olacaktır. Solketalın hacimsel olarak %5 oranında benzine katılması durumunda karışımın oktan sayısı 2,5 artar [53].

Gliserinin isobütenin yerine rafineri işlemi sırasında elde edilen benzin (*FCC gasoline: Fluid Catalytic Cracking gasoline*) ile doğrudan yüksek basınç altında katalizörle reaksiyona sokularak gliserin eterlerin oluşması sağlanmaktadır. Bu yöntemle elde edilen yakıtın oktan sayısı benzinden daha yüksek, buhar basıncı (RVP) ise daha düşüktür. Distilasyon karakteristiği ise benzinin distilasyon karakteristiğine benzerdir. Bu yöntemle elde edilecek yakıt miktarı da artmaktadır [61]. Gliserin yerine benzinin etanol ile eterifikasyonu da yapılabilir [62]. Ürünlerde etanol bulunacağı için yakıtın oktan sayısı gliserin ile eterleşme reaksiyonuyla elde edilen yakıttan daha yüksektir [61]. Etanol ile eterleştirilen benzinin Reid buhar basıncı benzin-etanol karışımından daha düşüktür [63]. Bu eterleşme reaksiyonunda yakıt içindeki olefinik hidrokarbonlar reaksiyona girerek azaltılır. Yakıtın uçuculuğunu arttıran olefinik hidrokarbonların rafineri işlemi sırasında ek bir maliyetle benzin içindeki miktarı sınırlandırılır. Benzinin etanol ile eterleşme reaksiyonu sayesinde benzin içindeki olefinik hidrokarbon miktarı azaltılarak yüksek oktan sayılı ve buhar basıncı daha düşük oksijenli yakıt elde edilebilir [63].

Terpinol: Benzinin oktan sayısını arttırmak için kullanılacak yenilenebilir oksijenli yakıt katkılarında biridir. Terpinol çam ağacından elde edilen reçineye orto fosforik asit eklenmesiyle üretilir [64]. Ayrıca limonenden de kimyasal yöntemlerle üretilebilir [65]. Isıl değeri etanolden yüksektir. Oktan sayısı 104 olan terpinolun vuruntu direnci hacimce %5 oranında etanol içeren benzine göre daha yüksektir [66]. Terpinol, benzinin vuruntu direncini arttırmak için yeni bir oksijenli yakıt katkı maddesi olarak kullanılabilir.

Bütanol: Son yıllarda benzine katkı maddesi olarak kullanılacak büyük molekülü alkollerden biri olan bütanol araştırmacıların dikkatini çekmiştir [67].

Bütanolün enerji içeriği ve buhar basıncı dikkate alındığında küçük moleküllü alkollere göre ve MTBE'e göre oldukça avantajlı olduğu görülmektedir. 105 gibi yüksek oktan sayısına sahip olan izobütanol özellikle benzin için belirlenen buhar basıncı limit değerlerinin, yakıt içindeki hafif HC bileşenleri uzaklaştırılmadan karşılanmasını kolaylaştırmaktadır [68].

Di-metil karbonat (DMC): Sanayide solvent olarak kullanılan önemli bir kimyasaldır. Oktan sayısı yüksek olduğu için benzin katkı maddesi olarak da kullanılabilir. DMC karbondioksitin metanol ile katalizör olarak ZnO kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyondan elde edilir [69]. İnsan ve çevre sağlığı için toksik etkiye sahip değildir [70]. Kütlece %53,3 oksijen içermektedir. Kapalı formülü  $C_3H_6O_3$  şeklindedir. Oktan sayısı yüksektir (101-116). Ancak ısı değeri (15700kJ/kg) benzinin ve etanolün ısı değerinden daha düşüktür [71]. Bu özellikleri ile DMC benzinin oktan sayısını arttıracak oksijenli yakıt katkılarında biridir [72].

Feniletanol (2-phenylethanol): Kâğıt üretiminde yan ürün olarak ortaya çıkan bir alkol türüdür. Lignoselulozik hammaddelerden de elde edilebilir [73]. Aromatik oksijenat olduğu için vuruuntu direnci yüksektir [74] ve bu nedenle benzin için uygun bir yakıt katkısıdır [75]. Kapalı formülü  $C_8H_{10}O$  şeklindedir. Alt ısı değeri 36700 kJ/kg ve araştırma oktan sayısı 110'dur. Bu özellikleri ile uygun bir oksijenli yakıt katkı maddesidir.

ETBE/etanol azeotropik karışımları: Etanolün isobüten ile reaksiyonunda ETBE elde edilir. Ancak bu reaksiyonda dönüşüm verimi arttıkça ürünlerdeki ETBE/etanol azeotropik karışım miktarı da artmaktadır [29]. Ürünler içerisinde ETBE, reaksiyona girmeyen etil alkol, isobüten ve reaksiyon sonunda oluşan su vardır. Ürünlerde ETBE ve etanol azeotropik karışım halinde bulunur ve bu karışımı basit distilasyon ile ayırmak mümkün değildir. ETBE saflaştırmak için bu azeotropların kırılması ya da saflaştırma işlemi için özel membranlar kullanılması gerekir [29]. Bu durum ETBE'in üretim maliyetini arttırmaktadır [26, 29]. Yüksek maliyetinden dolayı ETBE/etanol karışımlarını doğrudan yakıt katkısı olarak kullanmak daha avantajlıdır. ETBE/etanol azeotropik karışımının özellikleri ETBE ile etanolün özellikleri arasındadır. Bu karışımın ısı değeri ETBE'in ısı değerinden az, ancak etanolün ısı değerinden daha yüksektir. Uçuculuğu ve sudaki çözünürlüğü etanole göre daha azdır. ETBE göre daha yüksek oktan sayısına sahiptir [26]. Üretiminde biyoetanol kullanılan, saflaştırma işlemi gerektirmediği için ekonomik olan ve yenilenebilirlik oranı yüksek olması nedeniyle ETBE/etanol karışımı benzinin bileşiminin değiştirilmesinde kullanılabilir önemli bir katkı maddesidir.

Etil asetat: Etanolün asetik asit ile reaksiyona girmesi sonucu elde edilen esterdir. Sanayide solvent olarak kullanılan etil asetat benzine göre daha az uçucudur. Hoş bir kokuya sahiptir ve toksik etkisi yoktur. Endüstriyel üretimi çok olduğu için maliyeti ETBE ve MTBE'e göre

düşüktür. Benzin ile karıştırıldığında karışımın oktan sayısını artırır [5].

Metil asetat: Metanolün asetik asit ile reaksiyonu sonucunda elde edilir. Oksijen içeriği etil asetata göre fazla fakat ısı değeri etil asetatın ısı değerinden düşüktür. En önemli avantajı benzinin Reid buhar basıncını arttırmadan karışımın oktan sayısını yükseltmesidir. Bu yüzden benzin için oksijenli yakıt katkı maddesi olarak kullanılabilir [5].

2,5-dimethylfuran (DMF) : Son yıllarda biyoyakıt üretim teknolojisinde meydana gelen gelişmelerin bir ürünü olan 2,5-dimethylfuran (DMF) biyokütle esaslı früktozun katalitik dönüşümü ile elde edilir. Elde edilen bu oksijenli yakıt katkısı benzine daha yakın, etanolden daha iyi fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir [76]. Hacimsel ısı değeri, etanolün ısı değerinden yüksektir. Araştırma oktan sayısı (RON) 119 olarak tahmin edilmektedir [77]. Vuruuntu direnci yüksek olduğu için yüksek sıkıştırma oranları seçilerek motorun efektif verimini arttıracak beklenmektedir. Suda çözünmez ve depolama açısından herhangi bir sorun teşkil etmez. Günümüzde ticari olarak üretimi yapılmayan DMF benzin için oksijenli yakıt katkı maddesi olarak kullanılma potansiyeline sahiptir [78, 79]. Benzer yöntemlerle mısır esaslı glikozdan pilot ölçekte tamamen yenilenebilir izooktan üretimi gerçekleştirilmiştir [33]. Çizelge 3'te bazı oksijenli yakıt katkılarının önemli fiziksel-kimyasal özellikleri verilmiştir.

#### 4. SONUÇ (CONCLUSION)

Buji ateşlemeli motorlardan salınan zararlı egzoz emisyonlarını standartlarla belirlenen limitlerde tutmak, yakıtın vuruuntu direncini yükseltmek ve yenilenebilir biyoyakıt kullanımını arttırmak için gelecek yıllarda benzine eklenecek yenilenebilir oksijenli yakıt katkı miktarının daha fazla olacağı açıktır. Bu yenilenebilir oksijenli yakıt katkısının karşılanmasında farklı alternatifler mevcuttur. Ancak kullanılacak yakıt katkısının ikinci nesil biyoyakıt grubunda yer alması, üretiminin ekonomik olması, insan ve çevre sağlığı açısından bir tehdit oluşturmaması önemlidir. Bu noktada gliserin eterlerin ve ETBE/etanol azeotropik karışımlarının sahip olduğu avantajlar nedeniyle oksijenli yakıt katkısı olarak kullanılma potansiyeline daha çok sahiptirler. Yeni oksijenli yakıt katkılarının üretim tekniklerinin geliştirilmesi ve bu katkıların motor performans ve egzoz emisyonlarına etkilerinin kapsamlı olarak araştırılması gerekmektedir.

#### KAYNAKLAR (REFERENCES)

- [1] Yitao, S. H. E. N., SHUAI, S., Jianxin, W. A. N. G., and Jianhua, X. I. A. O., "Optimization of gasoline hydrocarbon compositions for reducing exhaust emissions", *Journal of Environmental Sciences*, 21(9): 1208-1213, (2009).
- [2] Beşergil, B., "Yakıtlar ve Yağlar", Ege Üniversitesi Basımevi, İzmir, (2009).



- [3] Safgönül, B., Ergeneman, M., Arslan, H. E. ve Soruşbay, C., “İçten Yanmalı Motorlar”, Birsen Yayınevi., (2013).
- [4] Nadim, F., Zack, P., Hoag, G. E., and Liu, S., “United States experience with gasoline additives”, *Energy Policy*, 29(1): 1-5, (2001).
- [5] Dabbagh, H. A., Ghobadi, F., Ehsani, M. R., and Moradmam, M., “The influence of ester additives on the properties of gasoline”, *Fuel*, 104: 216-223, (2013).
- [6] <http://www.eesi.org/papers/view/fact-sheet-a-brief-history-of-octane>
- [7] Lincoln, K. J., “The secret history of lead: special report”, *The Nation March*, 20: 11-45, (2000).
- [8] Thomas, V. M., “The elimination of lead in gasoline”, *Annual Review of Energy and the Environment*, 20(1): 301-324, (1995).
- [9] Gidney, J. T., Twigg, M. V., & Kittelson, D. B., “Effect of organometallic fuel additives on nanoparticle emissions from a gasoline passenger car”, *Environmental science & technology*, 44(7): 2562-2569, (2010).
- [10] Demirbas, A., Balubaid, M. A., Basahel, A. M., Ahmad, W., and Sheikh, M. H., “Octane rating of gasoline and octane booster additives”, *Petroleum Science and Technology*, 33(11): 1190-1197, (2015).
- [11] [https://www.tupras.com.tr/uploads/Urunler2/KURSUNS\\_UZ\\_BENZIN\\_95\\_OKTAN\\_243.pdf](https://www.tupras.com.tr/uploads/Urunler2/KURSUNS_UZ_BENZIN_95_OKTAN_243.pdf)
- [12] <https://www.epa.gov/gasoline-standards/reformulated-gasoline>
- [13] Rodriguez-Anton, L. M., Hernandez-Campos, M., and Sanz-Pérez, F., “Experimental determination of some physical properties of gasoline, ethanol and ETBE blends”, *Fuel*, 112: 178-184, (2013).
- [14] Arteconi, A., Mazzarini, A., and Di Nicola, G., “Emissions from ethers and organic carbonate fuel additives: a review”, *Water, Air, and Soil Pollution*, 221(1-4): 405, (2011).
- [15] Awad, O. I., Mamat, R., Ali, O. M., Sidik, N. A. C., Yusaf, T., Kadirgama, K., and Kettner, M., “Alcohol and ether as alternative fuels in spark ignition engine: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, (2017).
- [16] Sharudin, H., Abdullah, N. R., Najafi, G., Mamat, R., and Masjuki, H. H., “Investigation of the effects of iso-butanol additives on spark ignition engine fuelled with methanol-gasoline blends”, *Applied Thermal Engineering*, 114: 593-600, (2017).
- [17] Sezer, I., and Bilgin, A., “Effects of methyl tert-butyl ether addition to base gasoline on the performance and CO emissions of a spark ignition engine”, *Energy and Fuels*, 22(2): 1341-1348, (2008).
- [18] Balki, M. K., Sayin, C., and Canakci, M., “The effect of different alcohol fuels on the performance, emission and combustion characteristics of a gasoline engine”, *Fuel*, 115: 901-906, (2014).
- [19] Hsieh, W. D., Chen, R. H., Wu, T. L., and Lin, T. H., “Engine performance and pollutant emission of an SI engine using ethanol-gasoline blended fuels”, *Atmospheric Environment*, 36(3): 403-410, (2002).
- [20] Canakci, M., Ozsezen, A. N., Alptekin, E., and Eyidogan, M., “Impact of alcohol-gasoline fuel blends on the exhaust emission of an SI engine”, *Renewable Energy*, 52: 111-117, (2013).
- [21] Mužíková, Z., Pospíšil, M., and Šebor, G., “Volatility and phase stability of petrol blends with ethanol”, *Fuel*, 88(8): 1351-1356, (2009).
- [22] Surisetty, V. R., Dalai, A. K., and Kozinski, J., “Alcohols as alternative fuels: An overview”, *Applied Catalysis A: General*, 404(1): 1-11, (2011).
- [23] Manzetti, S., and Andersen, O., “A review of emission products from bioethanol and its blends with gasoline. Background for new guidelines for emission control”, *Fuel*, 140: 293-301, (2015).
- [24] Silva, N. R., and Sodré, J. R., “Cold start and drivability characteristics of ethanol-methyl-t-butyl ether blend fuelled vehicle”, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*, 215(5): 645-649, (2001).
- [25] Da Silva, R., Cataluna, R., de Menezes, E. W., Samios, D., and Piatnicki, C. M. S., “Effect of additives on the antiknock properties and Reid vapor pressure of gasoline”, *Fuel*, 84(7): 951-959, (2005).
- [26] De Menezes, E. W., Cataluña, R., Samios, D., and Da Silva, R., “Addition of an azeotropic ETBE/ethanol mixture in eurosuper-type gasolines”, *Fuel*, 85(17): 2567-2577, (2005).
- [27] Lince, D. P., Wilson, L. R., and Carlson, G. A., “Methyl tert-butyl ether (MTBE) contamination in private wells near gasoline stations in upstate New York”, *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 61(4): 484-488, (1998).
- [28] Ancillotti, F., and Fattore, V., “Oxygenate fuels: market expansion and catalytic aspect of synthesis”, *Fuel Processing Technology*, 57(3): 163-194, (1998).
- [29] De Menezes, E. W., and Cataluña, R., “Optimization of the ETBE (ethyl tert-butyl ether) production process”, *Fuel Processing Technology*, 89(11): 1148-1152, (2008).
- [30] Vauclair, C., Tarjus, H., and Schaezel, P., “Permeative properties of PVA-PAA blended membrane used for dehydration of fusel oil by pervaporation”, *Journal of Membrane Science*, 125(2): 293-301, (1997).
- [31] Cataluña, R., da Silva, R., de Menezes, E. W., and Ivanov, R. B., “Specific consumption of liquid biofuels in gasoline fuelled engines”, *Fuel*, 87(15): 3362-3368, (2008).
- [32] Union, E. “Directive 2009/28/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009 on the promotion of the use of energy from renewable sources and amending and subsequently repealing Directives 2001/77/EC and 2003/30/EC”, *Official Journal of the European Union*, 5, (2009).
- [33] [www. Global-bioenergies.com](http://www.global-bioenergies.com), “Fully Renewable ETBE”, (2017).
- [34] Shayan, S. B., Seyedpour, S. M., and Ommi, F., “Effect of oxygenates blending with gasoline to improve fuel properties”, *Chinese journal of mechanical engineering*, 25(4): 792-797, (2012).
- [35] Wu, X., Daniel, R., Tian, G., Xu, H., Huang, Z., and Richardson, D., “Dual-injection: The flexible, bi-fuel concept for spark-ignition engines fuelled with various

- gasoline and biofuel blends”, *Applied Energy*, 88(7): 2305-2314, (2011).
- [36] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
- [37] Fogassy, G., Thegarid, N., Schuurman, Y., and Mirodatos, C., “From biomass to bio-gasoline by FCC co-processing: effect of feed composition and catalyst structure on product quality”, *Energy and Environmental Science*, 4(12): 5068-5076, (2011).
- [38] Timilsina, G. R., “Biofuels in the long-run global energy supply mix for transportation”, *Phil. Trans. R. Soc. A*, 372(2006): 20120323, (2014).
- [39] IEA, “**Technology Roadmap: Biofuels for Transport**”, International Energy Agency, (2011).
- [40] Bozkurt, Ö. D., Tunc, F. M., Bağlar, N., Celebi, S., Günbaş, İ. D., and Uzun, A., “Alternative fuel additives from glycerol by etherification with isobutene: Structure–performance relationships in solid catalysts”, *Fuel Processing Technology*, 138: 780-804, (2015).
- [41] Karinen, R. S., and Krause, A. O. I., “New biocomponents from glycerol”, *Applied Catalysis A: General*, 306: 128-133, (2006).
- [42] Beatrice, C., Di Blasio, G., Guido, C., Cannilla, C., Bonura, G., and Frusteri, F., “Mixture of glycerol ethers as diesel bio-derivable oxy-fuel: Impact on combustion and emissions of an automotive engine combustion system”, *Applied Energy*, 132: 236-247, (2014).
- [43] Fernando, S., Adhikari, S., Kota, K., and Bandi, R., “Glycerol based automotive fuels from future biorefineries”, *Fuel*, 86(17): 2806-2809, (2007).
- [44] Caetano, N. S., Loureiro, J. M., and Rodrigues, A. E., “MTBE synthesis catalysed by acid ion exchange resins: Kinetic studies and modeling of multiphase batch reactors”, *Chemical engineering science*, 49(24): 4589-4604, (1994).
- [45] Nouredini, H., Dailey, W. R., and Hunt, B. A., “Production of ethers of glycerol from crude glycerol-the by-product of biodiesel production”, *Advances in Environmental Research*, 2(2): 232 – 243, (1998).
- [46] Melero, J. A., Vicente, G., Morales, G., Paniagua, M., and Bustamante, J., “Oxygenated compounds derived from glycerol for biodiesel formulation: Influence on EN 14214 quality parameters”, *Fuel*, 89(8): 2011-2018, (2010).
- [47] Wessendorf, R., “Glycerol derivatives as fuel components”, *Erdol and Kohle Erdgas Petrochemie*, 48(3): 138-143, (1995).
- [48] Jaeger-Voirol, A., Durand, I., Hillion, G., Delfort, B., and Montagne, X., “Glycerin for new biodiesel formulation”, *Oil and Gas Science and Technology- Revue de l'IFP*, 63(4): 395-404, (2008).
- [49] Zhou, C. H. C., Beltramini, J. N., Fan, Y. X., and Lu, G. M., “Chemosselective catalytic conversion of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals”, *Chemical Society Reviews*, 37(3): 527-549, (2008).
- [50] Wan Isahak, W. N. R., Che Ramli, Z. A., Ismail, M., Mohd Jahim, J., and Yarmo, M. A., “Recovery and purification of crude glycerol from vegetable oil transesterification”, *Separation and Purification Reviews*, 44(3): 250-267, (2015).
- [51] OECD/FAO, OECD-FAO, “Agricultural Outlook 2011”, *OECD Publishing*, 78, (2011).
- [52] Calero, J., Luna, D., Sancho, E. D., Luna, C., Bautista, F. M., Romero, A. A., and Verdugo-Escamilla, C., “An overview on glycerol-free processes for the production of renewable liquid biofuels, applicable in diesel engines”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42: 1437-1452, (2015).
- [53] Mota, C. J., da Silva, C. X., Rosenbach Jr, N., Costa, J., and da Silva, F., “Glycerin derivatives as fuel additives: the addition of glycerol/acetone ketal (solketal) in gasolines”, *Energy and Fuels*, 24(4): 2733-2736, (2010).
- [54] Jaeger-Voirol, A., Delfort, B., Montagne, X., Durand, I., and Hillion, G., “Glycerol derivatives for diesel fuel reformulation”, (No. 2005-01-2203): *SAE Technical Paper*, (2005).
- [55] Bradin, D., Grune, G.L., Trivette, M. ‘US 20090013591 A1’, Alternative fuel composition for use in gasoline, diesel, marine biodiesel, jet and flexible fuel engines, comprises fuel/alcohol blend and glycerol ether mixture of glycerol ethers, (2009).
- [56] Fukuda, H., Fujii, T., and Ogawa, T., “Microbial production of C3-and C4-hydrocarbons under aerobic conditions”, *Agricultural and biological chemistry*, 48(6): 1679-1682, (1984).
- [57] Di Serio, M., Casale, L., Tesser, R., & Santacesaria, E., “New process for the production of glycerol tert-butyl ethers”, *Energy & Fuels*, 24(9): 4668-4672, (2010).
- [58] Kiatkittipong, W., Intarachoen, P., Laosiripojana, N., Chaisuk, C., Praserttham, P., and Assabumrungrat, S., “Glycerol ethers synthesis from glycerol etherification with tert-butyl alcohol in reactive distillation”, *Computers and Chemical Engineering*, 35(10): 2034-2043, (2011).
- [59] Klepáčová, K., Mravec, D., and Bajus, M., “Etherification of glycerol with tert-butyl alcohol catalysed by ion-exchange resins”, *Chemical Papers*, 60(3): 224-230, (2006).
- [60] Chang, J. S., Zhang, Y. C., Chen, C. C., Ling, T. R., Chiou, Y. J., Wang, G. B., ... and Chou, T. C., “One-step synthesis of gasoline octane booster and diesel fuel from glycerol and tert-butyl alcohol”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(13): 5398-5405, (2014).
- [61] Kiatkittipong, W., Suwanmanee, S., Laosiripojana, N., Praserttham, P., and Assabumrungrat, S., “Cleaner gasoline production by using glycerol as fuel extender”, *Fuel Processing Technology*, 91(5): 456-460, (2010).
- [62] Kiatkittipong, W., Thipsunet, P., Goto, S., Chaisuk, C., Praserttham, P., and Assabumrungrat, S., “Simultaneous enhancement of ethanol supplement in gasoline and its quality improvement”, *Fuel Processing Technology*, 89(12): 1365-1370, (2008).
- [63] Kiatkittipong, W., Yoothongkham, K., Chaisuk, C., Praserttham, P., Goto, S., and Assabumrungrat, S., “Self-etherification process for cleaner fuel production”, *Catalysis letters*, 128(1-2): 154, (2009).
- [64] Vallinayagam, R., Vedharaj, S., Yang, W. M., Roberts, W. L., and Dibble, R. W., “Feasibility of using less viscous and lower cetane (LVLC) fuels in a diesel engine: a review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51: 1166-1190, (2015).

- [65] Tan, Q., and Day, D. F., "Bioconversion of limonene to  $\alpha$ -terpineol by immobilized *Penicillium digitatum*", *Applied microbiology and biotechnology*, 49(1): 96-101, (1998).
- [66] Vallinayagam, R., Vedharaj, S., Naser, N., Roberts, W. L., Dibble, R. W., & Sarathy, S. M., "Terpineol as a novel octane booster for extending the knock limit of gasoline", *Fuel*, 187: 9-15, (2017).
- [67] Lee, S. K., Chou, H., Ham, T. S., Lee, T. S., and Keasling, J. D., "Metabolic engineering of microorganisms for biofuels production: from bugs to synthetic biology to fuels", *Current opinion in biotechnology*, 19(6): 556-563, (2008).
- [68] Rankovic, N., Bourhis, G., Loos, M., & Dauphin, R., "Understanding octane number evolution for enabling alternative low RON refinery streams and octane boosters as transportation fuels", *Fuel*, 150: 41-47, (2015).
- [69] Kim, D. W., Kim, C. W., Koh, J. C., and Park, D. W., "Synthesis of dimethyl carbonate from ethylene carbonate and methanol using immobilized ionic liquid on amorphous silica", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16(3): 474-478, (2010).
- [70] Tundo, P., and Selva, M., "The chemistry of dimethyl carbonate", *Accounts of Chemical Research*, 35(9): 706-716, (2002).
- [71] Wen, L. B., Xin, C. Y., and Yang, S. C., "The effect of adding dimethyl carbonate (DMC) and ethanol to unleaded gasoline on exhaust emission", *Applied Energy*, 87(1): 115-121, (2010).
- [72] Bhanage, B. M., Fujita, S. I., Ikushima, Y., and Arai, M., "Transesterification of urea and ethylene glycol to ethylene carbonate as an important step for urea based dimethyl carbonate synthesis", *Green Chemistry*, 5(4): 429-432, (2003).
- [73] McCormick, R. L., Ratcliff, M. A., Christensen, E., Fouts, L., Luecke, J., Chupka, G. M., and Boot, M., "Properties of oxygenates found in upgraded biomass pyrolysis oil as components of spark and compression ignition engine fuels", *Energy and Fuels*, 29(4): 2453-2461, (2015).
- [74] Shankar, V. S. B., Al-Abbad, M., El-Rachidi, M., Mohamed, S. Y., Singh, E., Wang, Z., and Sarathy, S. M., "Antiknock quality and ignition kinetics of 2-phenylethanol, a novel lignocellulosic octane booster", *Proceedings of the Combustion Institute*, 36(3): 3515-3522, (2017).
- [75] Tian, M., Van Haaren, R., Reijnders, J., and Boot, M., "Lignin derivatives as potential octane boosters", *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, 8(2015-01-0963): 415-422, (2015).
- [76] Zhong, S., Daniel, R., Xu, H., Zhang, J., Turner, D., Wyszynski, M. L., and Richards, P., "Combustion and emissions of 2, 5-dimethylfuran in a direct-injection spark-ignition engine", *Energy and Fuels*, 24(5): 2891-2899, (2010).
- [77] Román-Leshkov, Y., Barrett, C. J., Liu, Z. Y., and Dumesic, J. A., "Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates", *Nature*, 447(7147): 982-985, (2007).
- [78] Christensen, E., Yanowitz, J., Ratcliff, M., and McCormick, R. L., "Renewable oxygenate blending effects on gasoline properties", *Energy and Fuels*, 25(10): 4723-4733, (2011).
- [79] Daniel, R., Tian, G., Xu, H., Wyszynski, M. L., Wu, X., and Huang, Z., "Effect of spark timing and load on a DISI engine fuelled with 2, 5-dimethylfuran", *Fuel*, 90(2): 449-458, (2011).
- [80] <https://cameochemicals.noaa.gov/chris/MTT.pdf>
- [81] Badawy, T., Williamson, J., and Xu, H., "Laminar burning characteristics of ethyl propionate, ethyl butyrate, ethyl acetate, gasoline and ethanol fuels", *Fuel*, 183: 627-640, (2016).