

Svojstva mješavina kapljevityh fosilnih goriva s biogorivima za pogon cestovnih vozila

Resanović, Bruno

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:639910>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-25**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Bruno Resanović

Zagreb, 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Davor Ljubas, dipl. ing.

Student:

Bruno Resanović

Zagreb, 2019.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći znanja stečena tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se mentoru prof. dr. sc. Davoru Ljubasu na uloženom trudu i pomoći prilikom pisanja ovog rada.

Bruno Resanović



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
procesno-energetski, konstrukcijski, brodogradnja i inženjersko modeliranje i računalne simulacije

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Bruno Resanović**

Mat. br.: 0035197794

Naslov rada na
hrvatskom jeziku:

**Svojstva mješavina kapljevutih fosilnih goriva s biogorivima za pogon
cestovnih vozila**

Naslov rada na
engleskom jeziku:

**The properties of the liquid fossil fuels mixtures with biofuels for road
vehicles**

Opis zadatka:

Konvencionalna kapljevita goriva za pogon cestovnih vozila uglavnom su fosilna goriva i svode se na motorni benzin i dizelsko gorivo. Već duži niz godina pokušavaju se proizvoditi i koristiti njihove mješavine s kapljevitim biogorivima, među koje uglavnom spadaju bioetanol i biodizel. U široj javnosti nema dovoljno podataka o svojstvima i mogućnostima međusobnog miješanja ovih kapljevutih goriva, stoga će u ovom završnom radu biti potrebno:

- navesti osnovna fizikalna i kemijska svojstva za svako od pojedinačnih navedenih goriva (motorni benzin, dizelsko gorivo, bioetanol i biodizel)
- prepoznati i objasniti osnovne razlike u zahtjevima motora cestovnih vozila prema svakom tipu navedenih goriva
- definirati i kritički raspraviti mogućnosti miješanja motornog benzina s bioetanolom i biodizelom, kao i dizelskog goriva s bioetanolom i biodizelom (posebno obratiti pažnju na moguće omjere miješanja)
- prikazati trenutno važeće strukovne smjernice/norme kojima se regulira sastav goriva i mješavina fosilnih goriva s biogorivima
- prepoznati i objasniti utjecaje na okoliš čistih goriva tijekom pogona motora kao i mješavina navedenih goriva tijekom pogona motora
- definirati utjecaje mješavina goriva na konstrukcijske materijale motora, na rad ispušnog sustava kao i utjecaje na katalitičke konvertere
- posebno obratiti pažnju na zahtjeve prema gorivima za slučajeve skladištenja i odlaganja, uz poseban osvrt na konstrukcijska ograničenja spremnika, materijale izrade te probleme koji se pojavljuju tijekom njihovog održavanja
- predvidjeti moguće utjecaje goriva na okoliš u slučajevima nepravilnog skladištenja ili nepravilne primjene.

U radu navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

29. studenog 2018.

Rok predaje rada:

1. rok: 22. veljače 2019.

2. rok (izvanredni): 28. lipnja 2019.

3. rok: 20. rujna 2019.

Predviđeni datumi obrane:

1. rok: 25.2. - 1.3. 2019.

2. rok (izvanredni): 2.7. 2019.

3. rok: 23.9. - 27.9. 2019.

Zadatak zadao:

Prof. dr. sc. Davor Ljubas

Predsjednik Povjerenstva:

Prof. dr. sc. Igor Balen

Sadržaj

POPIS SLIKA	III
POPIS TABLICA.....	V
SAŽETAK.....	VI
SUMMARY	VII
1. UVOD	1
2. OSNOVNA FIZIKALNA I KEMIJSKA SVOJSTVA SVAKOG GORIVA.....	2
2.1. Motorni benzin	2
2.2. Dizelsko gorivo	3
2.3. Bioetanol	4
2.4. Biodizel	5
3. ZAHTJEVI MOTORA CESTOVNIH VOZILA PREMA SVAKOM GORIVU	7
3.1. Ottovi motori i zahtjevi za benzin i bioetanol	7
3.2. Dieselovi motori i zahtjevi za dizel i biodizel.....	9
4. MIJEŠANJE FOSILNIH GORIVA S KAPLJEVITIM BIOGORIVIMA.....	12
4.1. Mješavine bioetanola i fosilnih goriva	12
4.2. Mješavine biodizela i fosilnih goriva	12
5. UTJECAJ GORIVA NA OKOLIŠ TIJEKOM POGONA MOTORA	14
5.1. Europske norme za emisije	14
5.2. Emisije dizelskih motora uslijed rada s mješavinama dizelskog goriva i biogoriva.....	18
5.2.1. Analizirana goriva i mješavine.....	19
5.2.2. Emisije ugljikovog monoksida (CO).....	19
5.2.3. Emisije ugljikovodika (HC)	20
5.2.4. Emisije dušikovih oksida (NO _x).....	20
5.2.5. Emisije krutih čestica (PM).....	21
5.2.6. Zaključci.....	25
5.3. Emisije benzinskih motora uslijed rada s mješavinama motornog benzina i biogoriva	25
5.3.1. Analizirana goriva i mješavine.....	26
5.3.2. Emisije ugljikovog monoksida (CO).....	26
5.3.3. Emisije ugljikovog dioksida (CO ₂)	27
5.3.4. Emisije ugljikovodika (HC)	27

5.3.5. Emisije dušikovih oksida (NO _x).....	28
5.3.6. Zaključci.....	29
6. UTJECAJI MJEŠAVINE E20 NA KONSTRUKCIJSKE MATERIJALE VOZILA	30
6.1. Utjecaj na metalne materijale	30
6.1.1. Razina korozije nakon uranjanja u E20.....	30
6.1.2. Elektrokemijska analiza	32
6.1.3. Zaključci.....	34
6.2. Utjecaj na polimerne materijale	35
6.2.1. Promjena mase	35
6.2.2. Tvrdća po Shore-u (D)	37
6.2.3. Termalne karakteristike.....	38
6.2.4. Zaključci.....	40
7. UTJECAJI MJEŠAVINE E85 I BIODIZELA NA BRTVENE MATERIJALE VOZILA .	42
7.1. Analizirani brtveni materijali	42
7.2. Promjena mase	42
7.3. Vlačna svojstva	44
7.4. Zaključci.....	45
8. UTJECAJ MJEŠAVINA GORIVA NA KATALITIČKE KONVERTERE	46
8.1. Ispitne mješavine goriva i vrsta katalizatora	46
8.2. Emisije acetaldehida i neizgorenog etanola	46
8.3. Emisije ugljikovog dioksida (CO ₂)	48
8.4. Zaključci.....	49
9. SKLADIŠTENJE I ODLAGANJE GORIVA.....	50
9.1. Postrojenja za skladištenje	50
9.2. Utjecaj na okoliš.....	50
10. ZAKLJUČAK	52
LITERATURA.....	VII
PRILOZI.....	VIII

POPIS SLIKA

Slika 1. Proizvodnja bioetanola u svijetu, 2012 [4]	4
Slika 2. Proizvodnja biodizela u svijetu, 2012 [4]	6
Slika 3. Maksimalne dopuštene količine (g/km) pojedinih štetnih tvari u ispuhu motora osobnih vozila [1]	15
Slika 4. Smanjenje emisije dizelovih motora osobnih vozila [1]	16
Slika 5. Smanjenje emisije Ottovih motora osobnih vozila [1]	16
Slika 6. Tijek razvoja norme EURO 6 od 6b do 6d. [1]	18
Slika 7. Emisije CO za svako gorivo, u odnosu na gorivo D100 [12]	19
Slika 8. Emisija ugljikovodika (HC) za svako gorivo, u odnosu na D100 [12]	20
Slika 9. Emisije NO _x za sva goriva, u odnosu na D100 gorivo [12]	21
Slika 10. Omjer broja čestica za sve raspone veličina čestica u smjesi biodizel-dizel u odnosu na D100, u ECE R49 ciklusu [12]	22
Slika 11. Omjer broja čestica za sve raspone veličina čestica u smjesi bioetanol-dizel u odnosu na D100, u ECE R49 ciklusu [12]	23
Slika 12. Omjer broja čestica za sve raspone veličina čestica u smjesama biogoriva i dizela u odnosu na gorivo D100, u ESC ispitnom ciklusu [12]	24
Slika 13. omjer mase čestica za sve raspone veličina čestica u smjesama biogoriva i dizela u odnosu na gorivo D100, u ESC ispitnom ciklusu [12]	25
Slika 14. Volumni udio CO u ukupnoj emisiji ispušnih plinova s obzirom na brzinu vrtnje motora [13]	26
Slika 15. Volumni udio CO ₂ u ukupnoj emisiji ispušnih plinova s obzirom na brzinu vrtnje motora [13]	27
Slika 16. Emisija ugljikovodika (HC) s obzirom na brzinu vrtnje motora [13]	28
Slika 17. Emisija NO _x s obzirom na brzinu vrtnje motora [13]	29
Slika 18. Površine ugljičnog čelika izloženog raznim gorivima nakon 90 dana pri temperaturi 45°C; (A) Benzin, (B) E20, (C) E20+Etanolamin i (D) E20+Dietanolamin [14]	31
Slika 19. Polarizacijski otpor materijala (Rp) s obzirom na vrijeme uranjanja	32
Slika 20. Otpor Rp ugljičnog čelika uronjenog u E20 sa i bez inhibitora	33
Slika 21. Promjena otpora Rp s brzinom brtnje electrode	34
Slika 22. Varijacije u povećanju mase polimernih materijala nakon uranjanja u čisti benzin i u E20 [14]	36
Slika 23. Tvrdća polimernih materijala prema Shore-u (D) [14]	37
Slika 24. TGA polimernih uzoraka prije i nakon uranjanja.	39
Slika 25. Degradacija temperature tijekom TGA za polimere nakon uranjanja u benzin i E20 [14]	40
Slika 26. Gubitak mase polimernih materijala tijekom TGA, nakon uranjanja u benzin i E20 [14]	40
Slika 27. Promjena mase nakon kontakta s E85 [15]	43
Slika 28. Promjena mase nakon kontakta s biodizelom [15]	43
Slika 29. Promjena vlačne čvrstoće pojedinog materijala nakon izlaganja u E85 [15]	44
Slika 30. Promjena vlačne čvrstoće pojedinog materijala nakon izlaganja u biogorivu [15] ..	45

Slika 31. Utjecaj temperature u katalizatoru na emisije acetaldehida u gorivima E0, E10 i E100; stopa zagrijavanja katalizatora iznosi 10 °C/min [16]	47
Slika 32. Utjecaj temperature u katalizatoru na emisije neizgorenog etanola u gorivima E0, E10 i E100; stopa zagrijavanja katalizatora iznosi 10 °C/min [16]	47
Slika 33. Utjecaj temperature unutar katalizatora na CO ₂ emisije nastale iz E0, E10 i E100 [16]	48
Slika 34. Sustav osiguranja za spremnik goriva [17]	51

POPIS TABLICA

Tablica 1. Osnovna svojstva motornih benzina [1].....	2
Tablica 2. Osnovna svojstva dizelskih goriva [1]	3
Tablica 3. Osnovna svojstva bioetanola [3]	4
Tablica 4. Osnovna svojstva biodizela [5], [6].....	5
Tablica 5. Emisije motornih vozila u SAD-u [11]	14
Tablica 6. – ključne promjene - NEDC i WLTP postupci, vezane uz normu EURO 6, [1]	17
Tablica 7. Specifikacije ispitnog CRDI motora [12].....	18

SAŽETAK

Biogoriva (biodizel i bioetanol) se smatraju najboljom zamjenom za konvencionalna fosilna goriva. U ovom radu proučava se na koji način mješavine biogoriva i konvencionalnih goriva utječu na motore u cestovnim vozilima. Goriva se mogu miješati u raznim omjerima, a najčešće mješavine su B5 i B20 kod biodizela, odnosno E10 i E20 kod upotrebe bioetanola. Mješavine imaju različit utjecaj na okoliš, primjerice dodavanje biogoriva u dizelsko gorivo dovodi do smanjenja emisija ugljikovodika i CO emisija, također smanjuje i emisiju krutih čestica, ali povećava emisije NOx. Slične rezultate pokazale su i mješavine bioetanola s benzinom. U pogledu utjecaja na konstrukcijske materijale, potrebno je istaknuti da bioetanol nepovoljno djeluje na ugljični čelik jer pospješuje koroziju na tom materijalu. Za slučaj polimernih materijala, biogoriva su najnepovoljnije utjecala na POM. Uočeno je da katalitički konverteri proizvode veće količine CO₂ pri dodavanju biogoriva.

Ključne riječi: biogoriva, biodizel, bioetanol, motori s unutarnjim izgaranjem, emisije ispušnih plinova, materijali u autoindustriji, katalitički konverter

SUMMARY

Biofuel (biodiesel and bioethanol) is considered one of the most promising alternative fuels to petrol fuels. In this study, we discuss how mixtures of biofuels and conventional fuels affect the engines of road vehicles. Fuels can be mixed in various proportions, with the most common blends being B5 and B20 for biodiesel, and E10 and E20 for using bioethanol. Mixtures have different environmental impacts, for example, the addition of biofuels to diesel fuels leads to a reduction in hydrocarbon emissions and CO emissions, it also reduces particulate matter emissions but increases NO_x emissions. Mixtures of bioethanol and gasoline showed similar results. In terms of the impact on structural materials, it should be noted that bioethanol has a negative effect on carbon steel because it promotes corrosion on that material. In the case of polymeric materials, POM were most adversely affected by biofuels. It has been observed that catalytic converters produce higher amounts of CO₂ when adding biofuels.

Key words: biofuels, biodiesel, bioethanol, internal combustion engines, exhaust emissions, automotive materials, catalytic converter

1. UVOD

Većina cestovnih vozila u svijetu koristi tradicionalna fosilna goriva za pogon svojih motora. Pritom se najčešće koriste motorni benzin i dizelsko gorivo. Zbog rasta cijene nafte i onečišćenja okoliša koje se stalno povećava, sve popularnijom se čini ideja uvođenja biogoriva u cestovni promet. Najkorištenija biogoriva u tu svrhu su bioetanol i biodizel. Zadnjih godina pokušavaju se proizvoditi i koristiti mješavine konvencionalnih goriva i biogoriva za pogon motornih vozila.

U ovom radu će se opisati osnovna fizikalna i kemijska svojstva glavnih konvencionalnih goriva i biogoriva. Bit će navedene i glavne smjese koje se koriste u motorima. Analizirat će se i utjecaj svih goriva na okoliš, utjecaj na konstrukcijske materijale u automobilima, kao i utjecaj mješavina na katalitičke konvertere. Na kraju će biti opisan i način skladištenja goriva.

2. OSNOVNA FIZIKALNA I KEMIJSKA SVOJSTVA SVAKOG GORIVA

U ovom poglavlju bit će navedena osnovna fizikalna i kemijska svojstva za 4 goriva: motorni benzin, dizelsko gorivo, bioetanol i biodizel. Motorni benzin i dizelsko gorivo svrstavamo u konvencionalna goriva, dok su bioetanol i biodizel nekonvencionalna goriva [1].

2.1. Motorni benzin

Motorni benzin je kapljevito gorivo dobiveno destilacijom nafte, a koristi se za pokretanje motora s unutarnjim izgaranjem kod kojih se smjesa pali pomoću svjeće. Ova goriva se sastoje od benzina (ugljikovodici s brojem ugljikovih atoma u molekuli C5-C11), kao osnove, i raznih aditiva.

Tablica 1 pokazuje osnovna fizikalna svojstva ovih goriva. S obzirom da se za pogon benzinskih motora koristi više vrsta motornih benzina, a svako ima različit oktanski broj, u Tablici 1 upisan je oktanski broj za gorivo koje se prodaje pod trgovačkim nazivom Eurosuper 95 (BMB EURO 95) [1].

Tablica 1. Osnovna svojstva motornih benzina [1]

Svojstvo	Vrijednost	Mjerna jedinica
Gustoća (pri 15°C)	700-760	kg/m ³
Ogrijevna vrijednost	42000-43000	kJ/kg
Vrelište	40-190	°C
MOB (Motorni oktanski broj)	85	-
IOB (Istraživački oktanski broj)	95	-

Oktanski broj mjera je otpornosti motornog benzina samozapaljenju. Samozapaljenje može uzrokovati detonacije u motoru. Razlikujemo istraživački oktanski broj (IOB) i motorni oktanski broj (MOB), mjere se na istoj vrsti motora, ali u drugačijim uvjetima. Po kemijskoj građi benzini su smjesa lančanih i cikličkih ugljikovodika. Motorni benzin (u nastavku „benzin“) sastoji se najvećim dijelom od atoma ugljika, vodika i kisika. U gorivu je moguće, između ostalog, pronaći olovo i sumpor. Dozvoljena količina olova je samo u tragovima, zbog njegovog njegove toksičnosti, a sumpor utječe na uređaje za pročišćavanje ispušnih plinova.

Veći sadržaj sumpora smanjuje učinkovitost i vijek trajanja ovih uređaja. Ukupna dozvoljena količina sumpora propisana je određenim normama [1],[2].

2.2. Dizelsko gorivo

Dizelskim gorivima nazivamo ona kapljevita goriva koja služe za pogon Diesellovih motora. Ova goriva su smjese ugljikovodika koje imaju veću gustoću i povišene temperature vrenja u odnosu na benzin. To možemo vidjeti u tablici 2. Uglavnom se proizvode iz zemnog ulja.

Cetanski broj predstavlja mjerilo sklonosti zapaljenju, a ispituje se na CFR motorima. Mjeri se vrijeme između kontakata koje označavaju početak ubrizgavanja i početak zapaljenja. Veći cetanski broj utječe na smanjenje potrošnje goriva i smanjenje buke tijekom rada motora.

Tablica 2. Osnovna svojstva dizelskih goriva [1]

Svojstvo	Vrijednost	Mjerna jedinica
Gustoća (pri 15°C)	800-900	kg/m ³
Kinematička viskoznost (pri 40°C)	2-4,5	mm ² /s
Ogrijevna vrijednost	41000-43000	kJ/kg
Vrelište	120-350	°C
CB (Cetanski broj)	>51	-

Najbolja dizelska goriva sastoje se pretežno od parafinskih ugljikovodika, dok su između ostalih, prisutni i olefini i aromati. Veći udio olefina i aromata ometa ispravan tijek izgaranja u motoru. Sadržaj aromata utječe na temperaturu plamena, odnosno na emisiju NO_x-a tijekom izgaranja. U dizelskom gorivu može se pronaći sumpor koji inače ometa rad uređaja kao što su filter krutih čestica i katalizator. Kinematička viskoznost mjera je otpora protoku goriva. Viskoznost mora biti dovoljno niska da osigura da osigura slobodan protok goriva na najnižim temperaturama, ali i dovoljno visoka da osigura podmazivanje pokretnih dijelova injektora [1],[2].

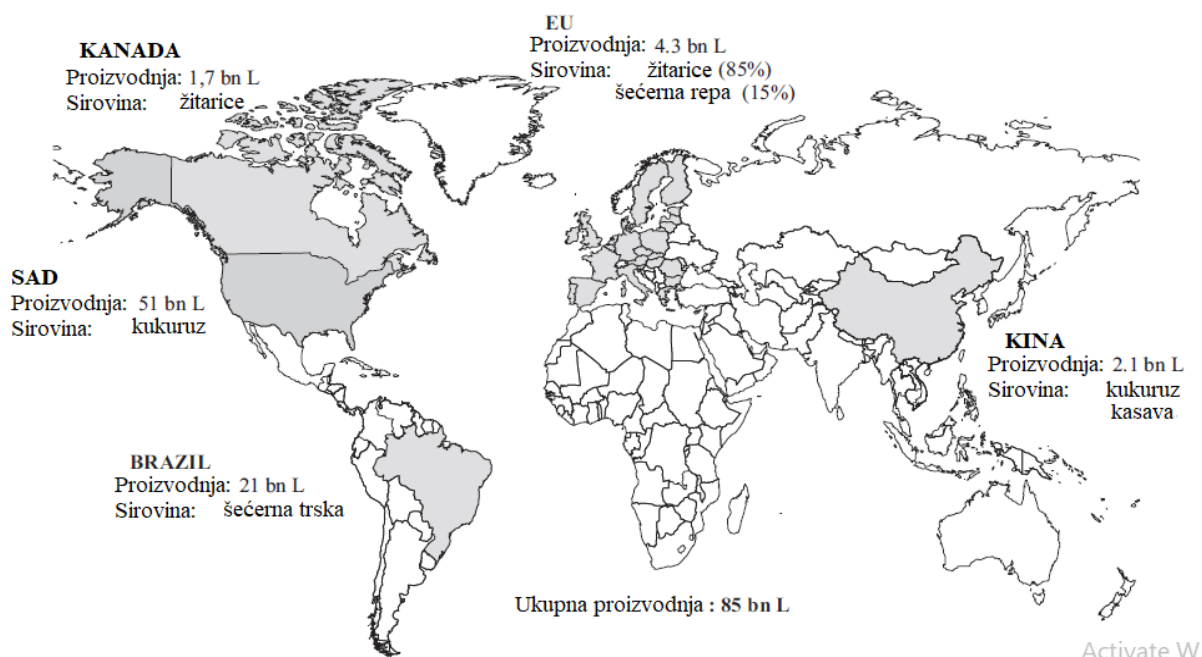
2.3. Bioetanol

Bioetanol je kapljevito alkoholno biogorivo (etilni alkohol) koje se kao obnovljivi izvor energije dobiva preradom biomase. Bioetanol, uz biodizel (o kojem će se više reći nešto kasnije), spada u prvu generaciju biogoriva. Proizvodi se procesom fermentacije od biljaka koje su bogate škrobom, šećerom ili celulozom. Fermentacijom se škrob ili šećeri uz pomoć djelovanja kvašćevih gljivica ili nekih bakterija pretvara u etanol i CO_2 . U tablici 3 prikazana su osnovna svojstva bioetanola. Etanol je bezbojna, isparljiva i zapaljiva tekućina karakterističnog mirisa. Gori svijetloplavim plamenom i bez čađe [3].

Tablica 3. Osnovna svojstva bioetanola [3]

Svojstvo	Vrijednost	Mjerna jedinica
Gustoća	789	kg/m^3
Ogrjevna vrijednost	29700	kJ/kg
Vrelište	78,5	$^{\circ}\text{C}$

Po kemijskoj strukturi etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) pripada grupi organskih spojeva koji se općim imenom zovu alkoholi. Tokom posljednjih 30 godina proizvodnja bioetanola u svijetu porasla je za oko 6 puta a razlog tome je u činjenici da se bioetanol sve više koristi kao zamjena dijela benzina za pogon motornih vozila [3].



Slika 1. Proizvodnja bioetanola u svijetu, 2012 [4]

2.4. Biodizel

Biodizel je gorivo koje se dobiva iz biljnih i životinjskih ulja i masti, odnosno iz biomase. Kemijski proces kojim se proizvodi naziva se transesterifikacija. Tim procesom se iz ulja, odnosno masti, uz prisutnost katalizatora dobiva metilni ester (kemijsko ime za biodizel) i glicerol s nusproizvodima. Biodizel se najviše proizvodi iz repičinog, sojinog, suncokretovog, palminog, i ulja od kikirikija. Među njima su za ovu primjenu najpogodnija ulja repice i soje s time da je uljana repica najznačajnija među sirovinama za dobivanje biodizela [3].

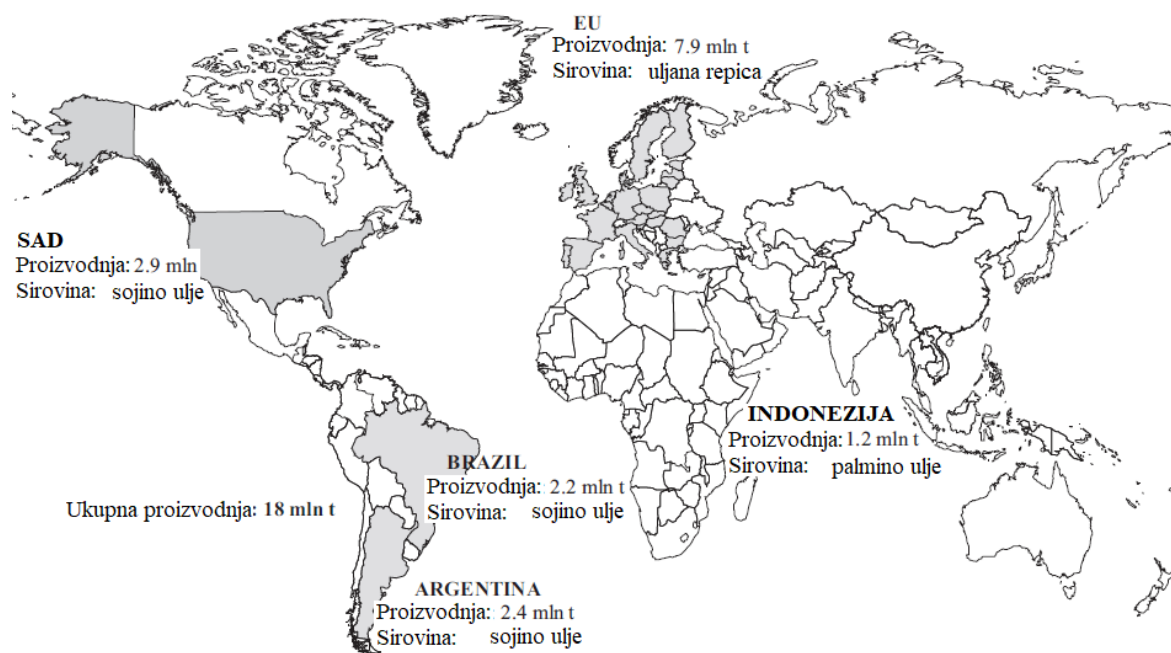
Biodizel se može koristiti u potpunosti kao zamjena za mineralni dizel, ili u smjesi s njim. Osnovna prednost biodizela je u tome što se njegovom proizvodnjom i izgaranjem u motoru u okolišu uspostavlja zatvoren krug u kome se ne mijenja količina ugljika u atmosferi, za razliku od fosilnih. Kad bi se fosilna goriva u potpunosti zamijenila biodizelom, količina stakleničkog plina CO₂ u atmosferi bi se zadržala na konstantnoj razini [5].

Tablica 4. Osnovna svojstva biodizela [5], [6]

Svojstvo	Vrijednost	Mjerna jedinica
Gustoća (pri 15°C)	880	kg/m ³
Kinematska viskoznost (pri 40°C)	6	mm ² /s
Ogrjevnost	40600	kJ/kg
Sumpor	<15	ppm
Vrelište	340-375	°C
CB (Cetanski broj)	51	-

U tablici 4 vidljiva su svojstva biodizela.. Biodizel ima veću viskoznost u odnosu na dizelsko gorivo. Veća viskoznost otežava ubrizgavanje goriva i njegovo raspršivanje, a to za posljedicu ima i lošije miješanje sa zrakom, odnosno nepotpuno izgaranje. Relativno visoko vrelište pridonosi također stvaranju taloga na brizgaljkama te razgradnji i razrjeđivanju ulja za podmazivanje [3].

Biodizel je neotrovan i biorazgradiv nadomjestak za mineralno gorivo [5].

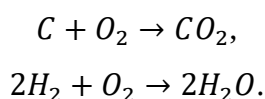


Slika 2. Proizvodnja biodizela u svijetu, 2012 [4]

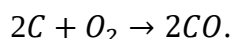
3. ZAHTJEVI MOTORA CESTOVNIH VOZILA PREMA SVAKOM GORIVU

Kod cestovnih vozila morati s unutarnjim izgaranjem (Ottovi i Dieselovi) pretvaraju kemijsku energiju koja je pohranjena u gorivu u mehaničku energiju koja se koristi za pokretanje vozila, uz određene gubitke. Pritom se kemijska energija oslobađa u obliku toplinske energije. Većim dijelom ova energija odlazi ispušnim plinovima i gubi se preko hlađenja.

Izgaranje u motoru može biti potpuno i nepotpuno. Kod potpunog izgaranja ugljik (C) oksidira u ugljični dioksid (CO_2), a vodik (H) u vodu (H_2O):



Kod nepotpunog izgaranja dolazi zbog nedostatka zraka pa dio ugljika izgara u ugljični monoksid (CO) prema jednanžbi:



Nepotpunim izgaranjem oslobađa se manje energije iz goriva, a ono može nastupiti i kod dovoljnih količina zraka, ali u slučaju nepotpunog miješanja gorive smjese (goriva i zraka) ili zbog loše raspodjele smjese na pojedinim mjestima u motoru. Bitno je napomenuti da je ugljični monoksid (CO) otrovan [1].

Da bi gorivo moglo pokretati neki motor s unutarnjim izgaranjem, ono mora ispuniti određene zahtjeve tog motora. Zahtjevi motora za pojedina goriva (benzin, dizel, bioetanol i biodizel) bit će opisani u nastavku.

3.1. Ottovi motori i zahtjevi za benzin i bioetanol

U cilindar Ottovog motora usisava se goriva smjesa, komprimira se i malo prije gornje mrtve točke pali električnom iskrom koja preskače na elektrodama svjećice. Slika 2 prikazuje izgaranje smjese u cilindru Ottovog motora. Za vrijeme kompresije u cilindru raste tlak ali i temperatura te postoji opasnost da do upaljivanja dođe i prije pojave iskre. Takvo nekontrolirano upaljivanje može završiti detonantnim izgaranjem koje je vrlo opasno jer može u kratkom vremenu oštetiti motor. Zbog toga goriva za Ottove motore moraju biti otporna prema detonantnom izgaranju. Ta se otpornost iskazuje oktanskim brojem goriva, koji se određuje prema normiranoj metodi.

Benzin se može podijeliti u dvije glavne skupine, na olovni i na bezolovni benzin. I jedan i drugi su nadalje podijeljeni prema oktanskom broju na normalni i super benzin. Super benzin ima veći oktanski broj i veću otpornost prema detonantnom izgaranju te se koristi u motorima s većim kompresijskim omjerom, odnosno s većim oktanskim zahtjevima. Olovni benzin kao dodatak za povećanje oktanskog broja sadrži olovni tetraetil. Zbog štetnosti olova u Europi je zabranjena prodaja olovnog benzina pa se prodaje bezolovni benzin. Već su niz godina granice dopuštene štetne emisije toliko niske da ih Ottovi motori mogu zadovoljiti samo pročišćavanjem ispušnih plinova u katalizatoru. Za dobro funkcioniranje katalizatora motor treba raditi s precizno određenim omjerom goriva i zraka a benzin smije sadržavati olovo samo u tragovima. Olovo u benzinu uništava katalizator i lambda-sondu. Bezolovnom se benzinu oktanski broj povećava dodavanjem visokooktanskih frakcija u procesu proizvodnje. Dodavanjem komponenata koje sadrže kisik (metanol, etanol, metiltercijarbutileter) oktanski se broj povećava ali nastupaju drugi problemi. Npr. alkohol je higroskopian pa povećava sadržaj vlage u gorivu i agresivan je prema nekim uobičajenim materijalima u sustavu dovoda goriva. Minimalni zahtjevi na kvalitetu bezolovnog benzina propisani su normom EN 228 [5].

Za dobro ponašanje motora u različitim pogonskim uvjetima važni su udjeli destiliranih frakcija u tri temperaturna područja. Veliki ispareni volumen do 70 °C olakšava hladni start motora. Frakcije s vrelištem kod 100 °C poboljšavaju zagrijavanje motora, sposobnost kretanja vozila smjesta i ubrzavanje toplog motora. Udio isparen kod 150°C ne smije biti premalen da bi se izbjeglo razrjeđivanje motornog ulja, posebno kod hladnog motora. Motori s izravnim ubrizgavanjem benzina (GDI) moraju zbog drugačijeg načina pročišćavanja ispušnih plinova (pomoću upijajućih katalizatora) imati benzin s malim sadržajem sumpora. Očekuje se da će zbog toga buduća goriva praktički biti bez sumpora ($S < 10$ ppm mase). Aditivi (dodaci) se većinom dodaju u obliku unaprijed smiješanih kombinacija. Dodaci za zaštitu goriva od starenja sprečavaju oksidaciju s kisikom iz zraka. Detergentni dodaci trebaju spriječiti stvaranje taloga u sustavu za ubrizgavanje goriva i održavati ga čistim. Antikorozivni dodaci sprečavaju stvaranje vodenog filma i time djelotvorno štite sustav za gorivo od korozije.

Bioetanol se može upotrebljavati u motorima s unutarnjim izgaranjem kao dodatak motornom benzinu u određenim omjerima. Može se upotrebljavati i kao konverzija do ETBE (etil-tercijarni butil eter) i kao takav dodavati benzinu ili pak dizel gorivu u koncentraciji do

15%. ETBE je oksigenat koji služi za povećanje oktanskog broja i smanjivanje zagađenosti ispušnih plinova ostvarujući bolje izgaranje u motoru. U upotrebi su različite mješavine etanola i benzina. Kakav je odnos miješanja s benzinom eksplicitno se vidi iz oznake goriva. E je oznaka za etanol, a brojni podatak označava postotni volumni udio etanola u benzinu. Smjese sa niskim udjelom bioetanola su smjese od 5 do 22 % i takvo gorivo se označava sa E5 – E22. Ove smjese se mogu koristiti u konvencionalnim motorima bez modifikacija i generalno se može vršiti njihova opskrba korištenjem postojeće infrastrukture. Pored toga moguće je mješati 10 do 15 % bioetanola (uz dodatak specijalnih aditiva) u dizelsko gorivo. Smjese sa visokim udjelom bioetanola su smjese u kojima se sadržaj etanola kreće do 85 % (E85). Prilikom korištenja ove mješavine potrebne su određene modifikacije na motoru [8].

3.2. Diesellovi motori i zahtjevi za dizel i biodizel

U cilindar Diesellovog motora usisava se zrak, komprimira se, raste mu tlak i temperatura, i malo prije GMT u taj se vrući zraka ubrizgava gorivo i odmah se pali uslijed visoke temperature zraka. Odatle proizlazi i osnovni zahtjev na goriva za Diesellove motore: ona se moraju upaliti lako i sa što manjim zakašnjenjem, odnosno moraju biti sklona samoupaljivanju. Ta se sklonost iskazuje cetanskim brojem koji se određuje ispitivanjem u laboratorijskom motoru prema normiranoj metodi. Što je gorivo sklonije samoupaljivanju, to mu je cetanski broj veći. Minimalni cetanski broj (CB) za dizel je 51. Drugi pokazatelj sklonosti samoupaljivanju je cetanski indeks. On se izračunava na temelju gustoće goriva i točaka na krivulji destilacije. U usporedbi s izmjerenim cetanskim brojem, na cetanski indeks ne utječu dodaci za poboljšanje upaljivanja.

Kod niskih temperatura u dizelskom gorivu dolazi do izlučivanja kristala parafina, uslijed čega se začepi cijevi za dovod goriva i filtri. Zbog toga se u dizelska goriva za zimske uvjete u rafineriji dodaju dodaci koji poboljšavaju tečenje. Oni doduše ne sprečavaju u potpunosti nastanak kristala parafina, ali jako ograničavaju njihov rast. Drugi dodaci djeluju tako da kristaliće jednoliko raspršuju u gorivu da se ne nagomilavaju na jednom mjestu.

Plamište je temperatura kod koje goriva tekućina ispušta u okolni zrak upravo toliko para da iznad tekućine nastaje goriva smjesa koja se može upaliti stranim izvorom zapaljenja. Da bi se osigurala dovoljna sigurnost kod transporta i skladištenje, dizelsko gorivo mora odgovarati zahtjevima opasnosti razreda A III (plamište iznad 55°C). Dodatkom benzina od niti 3 % plamište se smanjuje toliko da pada na razinu sobne temperature.

Premala viskoznost dovodi do propuštanja u pumpi za ubrizgavanje i zbog toga do smanjenja snage. Prevelika viskoznost pak pogoršava raspršivanje goriva i time pogoršava izgaranje. Zbog toga viskoznost treba biti u što je moguće užim granicama.

Hidrodinamička mazivost dizelskog goriva je manje značajna od mazivosti u prijelaznom području mješovitog trenja. Smanjivanje sadržaja sumpora u gorivu, radi smanjivanja čađe u ispušnim plinovima, dovodi do smanjivanja mazivosti i time do ozbiljnih problema u pumpama za ubrizgavanje. Ako sadržaj sumpora padne ispod 500 ppm (mg/kg), gorivu se dodaje aditiv za poboljšanje mazivosti.

Sadržaj sumpora u dizelskom gorivu ovisi o kvaliteti sirove nafte i o kvaliteti rafinerijskog postupka. Za buduće uređaje za pročišćavanje ispušnih plinova (Euro 5) sadržaj sumpora u gorivu će morati biti manji od 10 ppm (mg/kg) [5].

Dodaci za poboljšanje točno određenih svojstava su vrlo važni kod dizelskih goriva. Obično se radi o unaprijed smiješanim kombinacijama čime se postiže višestruko djelovanje. Koncentracija aditiva u pravilu je manja od 0,1 %, tako da ne utječu na fizikalna svojstva goriva kao što su gustoća, viskoznost i tok destilacije. Ti dodaci poboljšavaju tečenje goriva, upaljivanje (*cetane improver*), osiguravaju čišćenje i smanjuju taloženje koksa na sapnicama za gorivo, sprečavaju koroziju u sustavu za ubrizgavanje, smanjuju stvaranje pjene u gorivu te na taj način olakšavaju punjenje spremnika gorivom [5].

Današnji Diesellovi motori uz određene preinake mogu raditi s većinom ulja i naftnih derivata. Goriva, odnosno ulja na osnovi biljnih ili životinjskih masti također se mogu koristiti za pogon Diesellovih motora. Velika prednost biodizelskog goriva je njegova nizak sadržaj sumpora. Time se ovo gorivo upravo idealno odgovara zahtjevima stalnog smanjivanja sumpora u gorivu. Naime, sumpor u gorivu povećava emisiju čestica, HC, NO_x i CO. Osim toga, sumpor oštećuje filtre za hvatanje i izgaranje čestica iz Diesellovog motora. S druge strane, sumpor daje gorivu mazivost potrebnu za podmazivanje visokotlačnih pumpi za ubrizgavanje. Zbog toga u mineralno dizelsko gorivo treba dodavati aditiv za poboljšanje mazivosti ako sadržaj sumpora opadne ispod 500 ppm. Biodizel je i tu u prednosti jer izvrsno podmazuje. Već samo 0,4 % biodizela u mineralnom dizelskom gorivu osigurava minimalnu propisanu mazivost. Stoga mješavina i s malim postotkom biodizela može u potpunosti nadomjestiti manjak mazivosti nesumpornih goriva. Biodizel je agresivan prema elastomerima pa proizvođači motora moraju primjenjivati kvalitetnije materijale (uglavnom

fluorirani kaučuk) za elemente sustava za napajanje motora gorivom. Ukoliko se vozila pogonjena biodizelom ne koriste duže vrijeme, u spremnicima goriva može doći do stvaranja gljivica i taloga ili nakupljanja vlage zbog higroskopnosti ovoga goriva [5].

4. MIJEŠANJE FOSILNIH GORIVA S KAPLJEVITIM BIOGORIVIMA

4.1. Mješavine bioetanola i fosilnih goriva

Mješavine bioetanola s fosilnim gorivima mogu se podijeliti na mješavine s niskim udjelom biogoriva i na one s visokim udjelom biogoriva. Za one s malim udjelom biogoriva nije potrebno raditi promjene na motoru, dok mješavine s visokim udjelom bioetanola zahtijevaju prilagodbu motora. Mješavine bioetanola i benzina označavaju se slovom E iza kojeg stoji broj koji se odnosi na udio bioetanola u benzinu. E10 tako označava mješavinu koja se sastoji od 10% bioetanola i 90 posto benzina. Bioetanol se može u skladu s europskim standardom EN 228 upotrebljavati kao 5%-na mješavina s benzinom. Takvoj mješavini promjene motora nisu potrebne. Važne su i upute proizvođača, koje vozači vozila s mješavinom bioetanola trebaju uzeti u obzir. Neki proizvođači određuju da može najveći udio bioetanola u mješavinama iznositi 5%, a drugi dozvoljavaju 10%-ni udio bioetanola u benzinu [8]. Uz E5 i E10 koji se normalno mogu koristiti u vozilima s Ottovim motorom, E25 se također normalno koristi u Brazilu [9]. Prema studiji [9] moguće je i miješanje bioetanola s dizelom, mješavina se označava s ED10, a upotrebljena je za pogon gradskih autobusa s Diesellovim motorom. Vozila s prilagodljivim tipom goriva (flexible fuel vehicles) mogu koristiti kao gorivo benzin i etanol. Za vozila s prilagodljivim tipom goriva odnosno posebna vozila, koja pokreće etanol, prikladne su mješavine, koje sadrže više od 25% etanola. Imaju zajednički rezervoar za gorivo te ih je moguće voziti ako se upotrijebi mješavina benzina i etanola sve do 85%-og udjela etanola (E85) u gorivu. Mješavinu goriva prepoznaje senzor i proces izgaranja prilagodi s obzirom na mješavinu [8]. E100 upotrebljavan je u modificiranim benzinskim autobusima u Nanyangu i u benzinskim automobilima u Brazilu [9].

4.2. Mješavine biodizela i fosilnih goriva

U slučaju dizelskih motora na kompresijsko paljenje biodizelsko se gorivo može primiješati do postotka 20-30%. Uporaba mješavina značajna je za brojne države, a najčešća je 5%-na mješavina (5% biodizela i 95% običnog dizelskog goriva). EN 590, europski standard za obično dizelsko gorivo, dozvoljava do 5% biodizela u dizelskom gorivu [8].

Većinu modernih Diesellovih motora bi zapravo mogle pokretati mješavine s do 30% biodizela, ali je pritom potrebno biti pažljiv, jer uporaba mješavina koje sadrže više od 5% biodizela poništi garanciju brojnih proizvođača. 5%-ne mješavine ponašaju se kao čisto

dizelsko gorivo te imaju čak i neke prednosti - kao npr. čišćenje gorivnog sustava i poboljšanje izgaranja zbog sadržavanja kisika. Proizvođači motora obično garanciju za motor ne ponište, ako se upotrijebi 5%-na mješavina. Većina proizvođača ne podržava uporabu mješavina s većim udjelom biodizela [8]. B20 mješavina je uobičajena u SAD-u . Popularan je jer pokazuje dobre rezultate u pogledu troškova, štetnih emisija, rada za vrijeme hladnih uvjeta i kompatibilnosti materijala. B20 mora zadovoljiti propisane standarde kvalitete koji su propisani normom ASTM D7467. Modifikacije na motoru nisu potrebne za korištenje ove mješavine [10]. Francuski proizvođač Renault te jedan je od malobrojnih proizvođača čiji modeli mogu upotrijebiti smjesu B30 (30 % biodizela). Za pogon nekih automobila može se upotrijebiti B100 (100% biodizel), ali u tom slučaju se može javljati problem s visokotlačnim pumpama za ubrizgavanje dizelskog goriva pa se B100 ne upotrebljava previše [8].

5. UTJECAJ GORIVA NA OKOLIŠ TIJEKOM POGONA MOTORA

Gotovo je nemoguće analizirati goriva motornih vozila bez spominjanja njegovog utjecaja na okoliš. Globalno gledao, mnoštvo gradskih i prigradskih područja ne zadovoljava jedan ili više lokalnih normi o kvaliteti zraka. U nekim od tih područja vozila su zaslužna velikim dijelom za emisije štetnih plinova. Kvaliteta gradskog zraka stalno se poboljšavala u posljednjih trideset godina. Tablica 5 prikazuje trendove za koncentracije emisije ispušnih plinova u SAD-u [11].

Tablica 5. Emisije motornih vozila u SAD-u [11]

Emisije motornih vozila	Milijuni tona na godinu							
	1970	1975	1980	1985	1990	1995	2000	2005
Ugljikov monoksid (CO)	197,3	184,0	177,8	169,6	143,3	120,0	102,9	89
Dušikovi oksidi (NO _x)	26,9	26,4	27,1	25,8	25,2	24,7	22,3	19
Krute čestice (PM)	12,2	7,0	6,2	3,6	3,2	3,1	2,3	2
Štetne organske komponente (VOC)	33,7	30,2	30,1	26,9	23,1	21,6	19,6	16

5.1. Europske norme za emisije

EU je jedan od lidera na području zaštite okoliša i prednjači u strogoći propisa vezanih za emisiju štetnih tvari iz motora s unutarnjim izgaranjem. Propisima su određene dopuštene granice emisija štetnih tvari i propisane metode ispitivanja sljedećih štetnih sastojaka: ugljikovog monoksida (CO), ugljikovodika (HC) i dušikovih oksida (NO_x). Kod motora s kompresijskim paljenjem (Dieselovi motori) dodatno je još ograničena i količina čestica PM (najveći dio čini čađa) i nemetanski ugljikovodici (NMHC). Također je i ograničena količina hlapljivih organskih spojeva (VOC) koje vozilo ispušta u okoliš iz spremnika i sustava za gorivo [1].

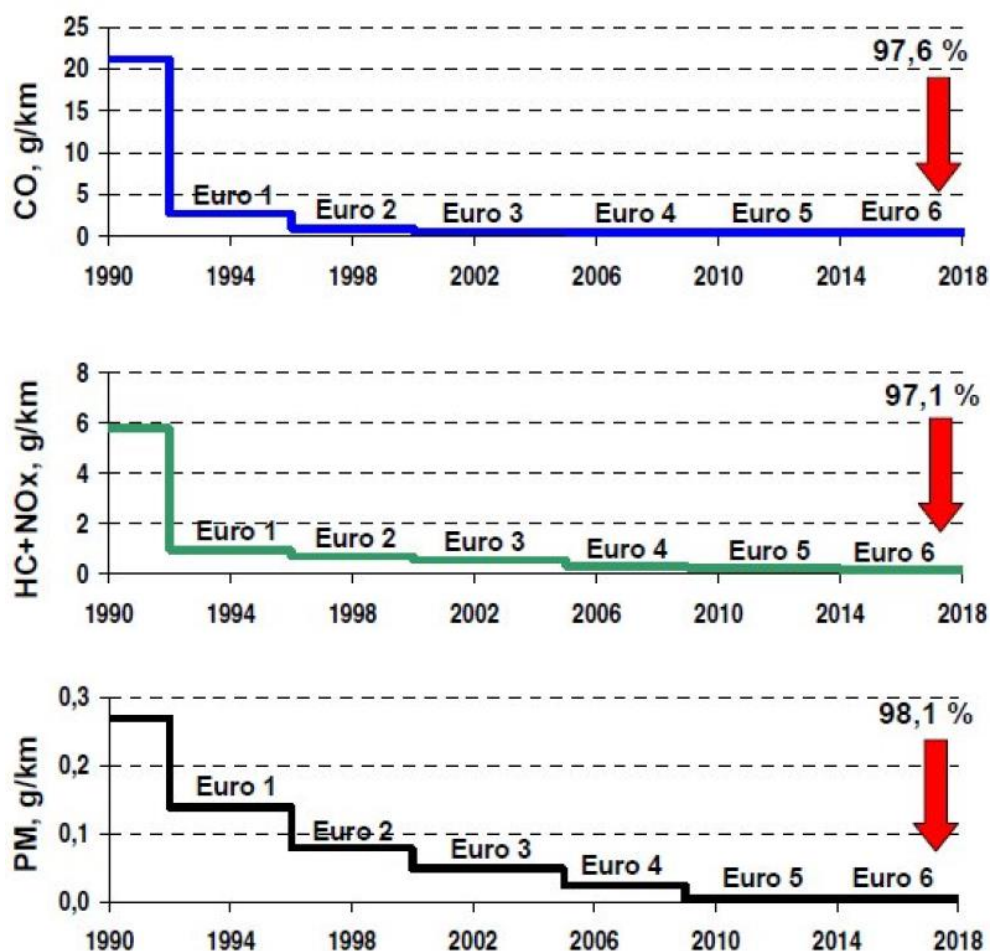
Ispočetka je u Europi u ispušnim plinovima automobilskih motora bila ograničena samo emisija CO, od 1970. godine ograničena je i emisija HC. Od 1977. ograničena je emisija NO_x (najprije samo za Otto motore), a od 1988. je ograničena i količina čestica (PM) kod

Dieselovih motora. Od 1992.godine pojedine razine dopuštenih emisija štetnih tvari nose naziv EURO. Slika [1].

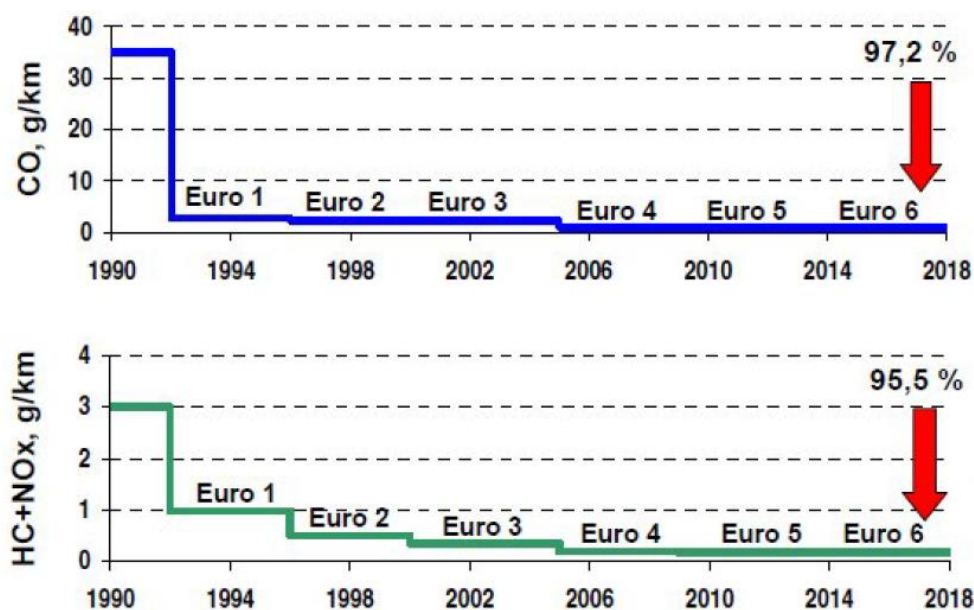
	Stupanje na snagu	CO	HC	HC+NO _x	NO _x	PM
Dieselovi motori, g/km						
EURO 1	1992./srpanj	3,16	-	1,13	-	0,18
EURO 2, IDI	1996./siječanj	1,00	-	0,70	-	0,08
EURO 2, DI	1996./siječanj	1,00	-	0,90	-	0,10
EURO 3	2000./siječanj	0,64	-	0,56	0,50	0,05
EURO 4	2005./siječanj	0,50	-	0,30	0,25	0,025
EURO 5	2009./rujan	0,50	-	0,23	0,18	0,005
EURO 6	2014./rujan	0,50	-	0,17	0,08	0,005
Ottovi motori, g/km						
EURO 1	1992./srpanj	3,16	-	1,13	-	-
EURO 2	1996./siječanj	2,20	-	0,50	-	-
EURO 3	2000./siječanj	2,30	0,20	-	0,15	-
EURO 4	2005./siječanj	1,00	0,10	-	0,08	-
EURO 5	2009./rujan	1,00	0,10	-	0,06	0,005
EURO 6	2014./rujan	1,00	0,10	-	0,06	0,005

Slika 3. Maksimalne dopuštene količine (g/km) pojedinih štetnih tvari u ispuhu motora osobnih vozila [1]

Slike 4 i 5 pokazuju u kojoj mjeri su EURO norme utjecale na smanjenje emisija u dizelovim, odnosno u Ottovim motorima. Ispušni plinovi na motornim vozilima ispituju se od strane ovlaštenih ispitnih laboratorija neposredno prije nego se vozilo želi pustiti na tržište EU. Pri tome svako motorno vozilo mora zadovoljavati norme koje vrijede za emisiju ispušnih plinova prema određenim kategorijama vozila. [1].



Slika 4. Smanjenje emisije dizelovih motora osobnih vozila [1]



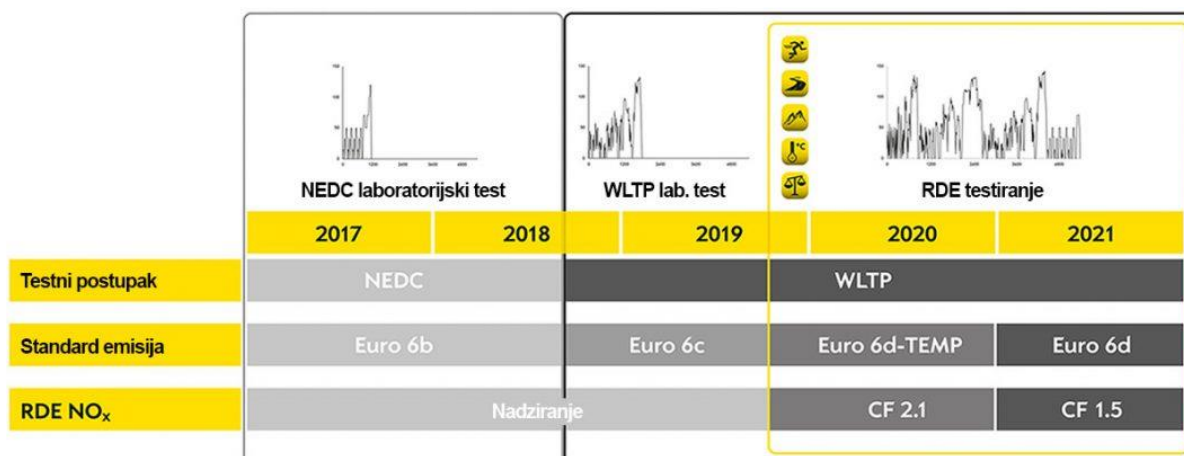
Slika 5. Smanjenje emisije Ottovih motora osobnih vozila [1]

Novi standardi postrožili su proceduru testiranja vozila i donijeli okvir unutar kojeg se očekuju realnije tvornički navedene vrijednosti potrošnje goriva i štetnih emisija.

Od **1. rujna 2018.** na snagu je, umjesto standarda NEDC (New European Driving Cycle) iz 1992. godine, stupio postupak ispitivanja **WLTP** (*Worldwide Harmonized Light Vehicle Test Procedure*), a preko **RDE** postupka (*Real Driving Emissions*) koji će postati obavezan godinu dana kasnije doći će se do emisijskog standarda **Euro 6d** (do 2021. pod oznakom TEMP).

Tablica 6. – ključne promjene - NEDC i WLTP postupci, vezane uz normu EURO 6, [1]

	NEDC	WLTP
Trajanje ispitnog ciklusa	20 min	30 min
Prijeđena udaljenost ispitnog ciklusa	11 km	23,25 km
Broj različitih faza vožnje	2	4
Prosječna brzina	34 km/h	46,5 km/h
Najveća brzina	120 km/h	131 km/h
Dodatna oprema	Nije uzimana u obzir	Uzimana je u obzir
Trenutak promjene stupnja prijenosa	Stalan	Različit za svako vozilo



Slika 6. Tijek razvoja norme EURO 6 od 6b do 6d. [1]

5.2. Emisije dizelskih motora uslijed rada s mješavinama dizelskog goriva i biogoriva

U ovom dijelu analizirat će se emisije ispušnih plinova koje se javljaju kad je dizelski motor s common rail direktnim ubrizgavanjem (CRDI; Common rail direct injection) pokretan mješavinom dizela s biogorivima. Ispitivanja su rađena u dvije vrste ciklusa, u ESC (European stationary cycle) ciklusu i u ECE (Economic Commission Europe) R49 test ciklusu. Za ispitivanje u ECE R49 ciklusu je upotrebljavan zagrijani katalizator (WCC), a u ECS ciklusu filter krutih čestica (CPF), u skladu s EURO 4 propisima o emisiji dizelskih goriva. Katalizatori su instalirani na kraju ispušnog cjevovoda. Raspodjela veličine čestica i emisijske karakteristike izmjerene su na ulazu i izlazu sustava; za skeniranje je upotrijebljen aparat za ispitivanje pokretljivosti čestica (SMPS) (Model 3080, TSI. Inc). Tablica 7 prikazuje specifikacije ispitnog CRDI motora [12].

Tablica 7. Specifikacije ispitnog CRDI motora [12]

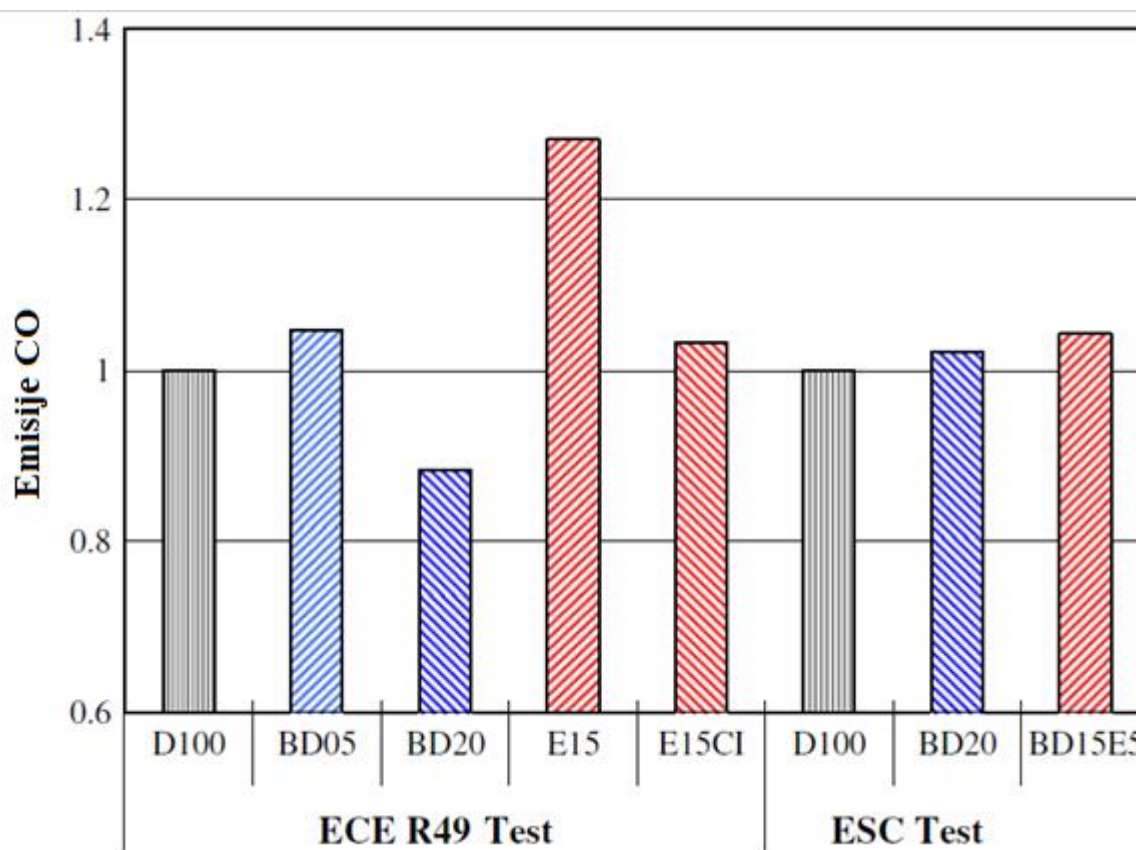
CRDI 4-cilindarski motor	
Promjer cilindra	91 mm
Hod klipa	96 mm
Volumen motora	2497 cm ³
Kompresijski omjer	17,1
Maksimalna snaga	107 kW (na 3800 min ⁻¹)
Maksimalni moment	324 Nm (na 2000 min ⁻¹)

5.2.1. Analizirana goriva i mješavine

Ispitivana goriva bila su: ultra nisko sumporno dizelsko gorivo (D100), mješavina dizelskog goriva s 15% bioetanola (E15); mješavina dizelskog goriva s 15% bioetanola i cetanskim unaprijeđivačem (EHN, 7500 ppm) (E15CI), mješavina dizelskog goriva s 20% biodizela (BD20), mješavina dizelskog goriva s 5% biodizela (BD05) i mješavina 15% biodizela i 5% bioetanola s dizelskim gorivom (BD15E5) [12].

5.2.2. Emisije ugljikovog monoksida (CO)

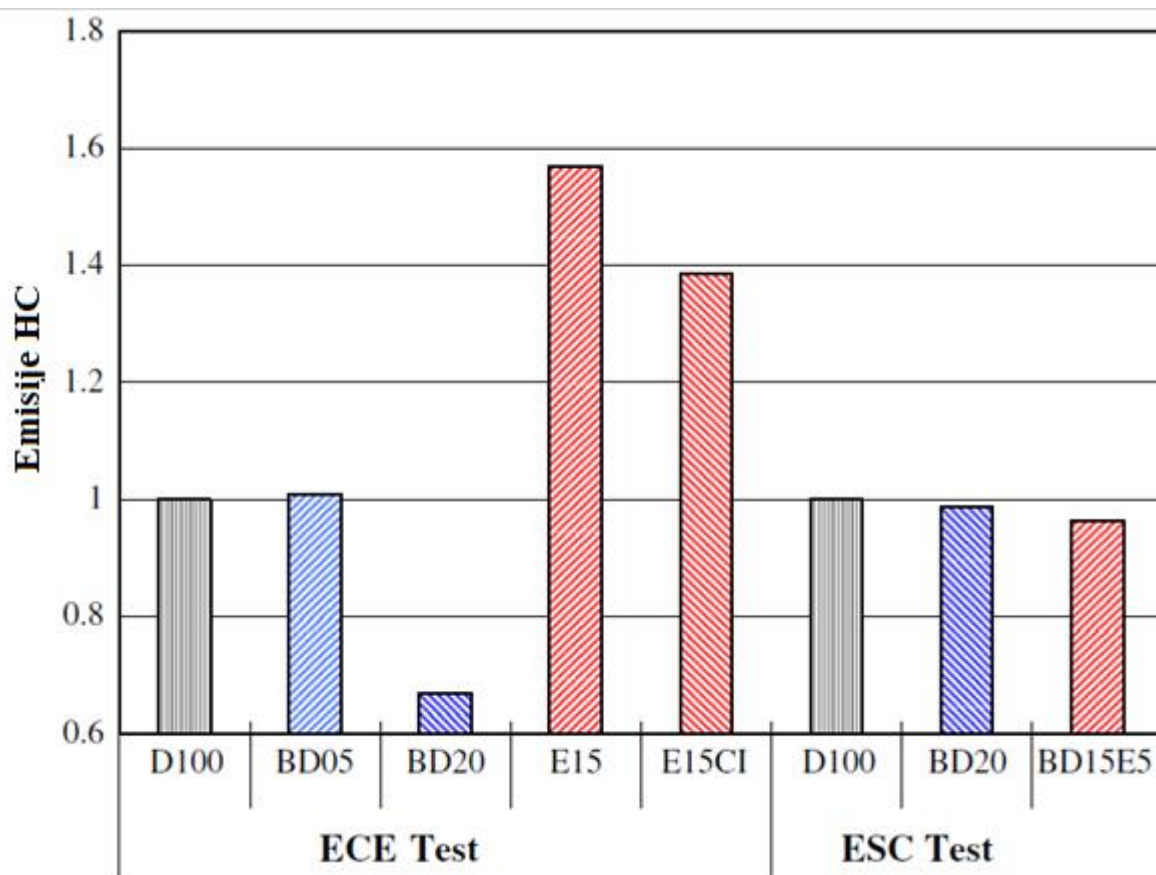
Slika 7 prikazuje ukupne emisije CO za svako gorivo, podijeljeno s ukupnim emisijama CO nastalim upotrebom goriva D100. Na slici je vidljivo da su mješavine s biodizelom utjecale na smanjenje CO emisija, dok su mješavine dizela s bioetanolom povećale emisije ugljikovog monoksida. Uočeno je da povećanjem udjela biodizela u mješavini dolazi do smanjenja CO emisija. U slučaju mješavine dizela s bioetanolom poboljšanog cetanskog broja (E15CI), emisije su bile manje u odnosu na E15 [12].



Slika 7. Emisije CO za svako gorivo, u odnosu na gorivo D100 [12]

5.2.3. Emisije ugljikovodika (HC)

Na slici 8 prikazana je emisija ugljikovodika (THC, total hydrocarbon) za svako gorivo, u odnosu na emisiju ugljikovodika dizelskog goriva (D100). Rezultati ovih emisija su slični rezultatima emisija CO. Uočeno je da se povećanjem postotka biodizela u mješavini, emisija ugljikovodika drastično smanjuje. U ECS testu, kad je motor bio opremljen CPF filterom, mješavine biogoriva emitirale su manje ugljikovodika, a mješavina BD15E5 imala je najmanje emisije [12].

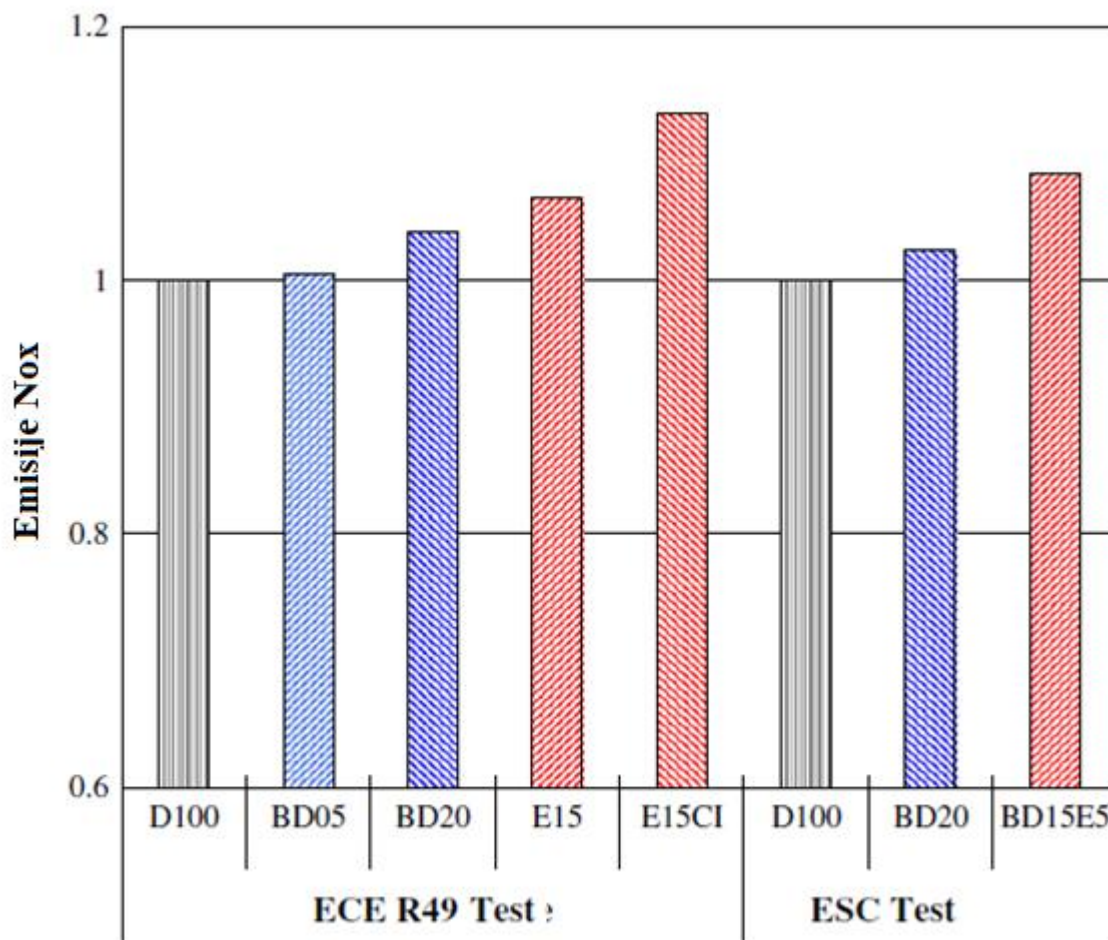


Slika 8. Emisija ugljikovodika (HC) za svako gorivo, u odnosu na D100 [12]

5.2.4. Emisije dušikovih oksida (NO_x)

Emisije NO_x za sva ispitivana goriva, u odnosu na D100, prikazuje slika 9. Važna karakteristika biogoriva su velike emisije NO_x koje su posljedica kisika koji se nalazi u gorivu. Dodatak za poboljšanje cetanskog broja (E15Cl) radi smanjenja zakašnjenja paljenja rezultira povećanjem temperature izgaranja i u većim emisijama NO_x koje proizlaze iz sadržaja kisika

u gorivu. CO i ugljikovodici koji se emitiraju iz motora mogu se dovoljno oksidirati sustavima naknadne obrade, ali NO_x nije lako reducirati katalizatorom zbog visokog sadržaja kisika u ispušnim plinovima. Na slici 9 je vidljivo da je emisija NO_x mješavina dizela s biodizelom bila veća od one uzrokovane dizelskim gorivom (D100). Slični rezultati primjećeni su i za ESC testiranje. Općenito, rad motora sa svim mješavinama pokazao je povećanu emisiju NO_x, u odnosu na rad s čistim dizelskim gorivom [12].

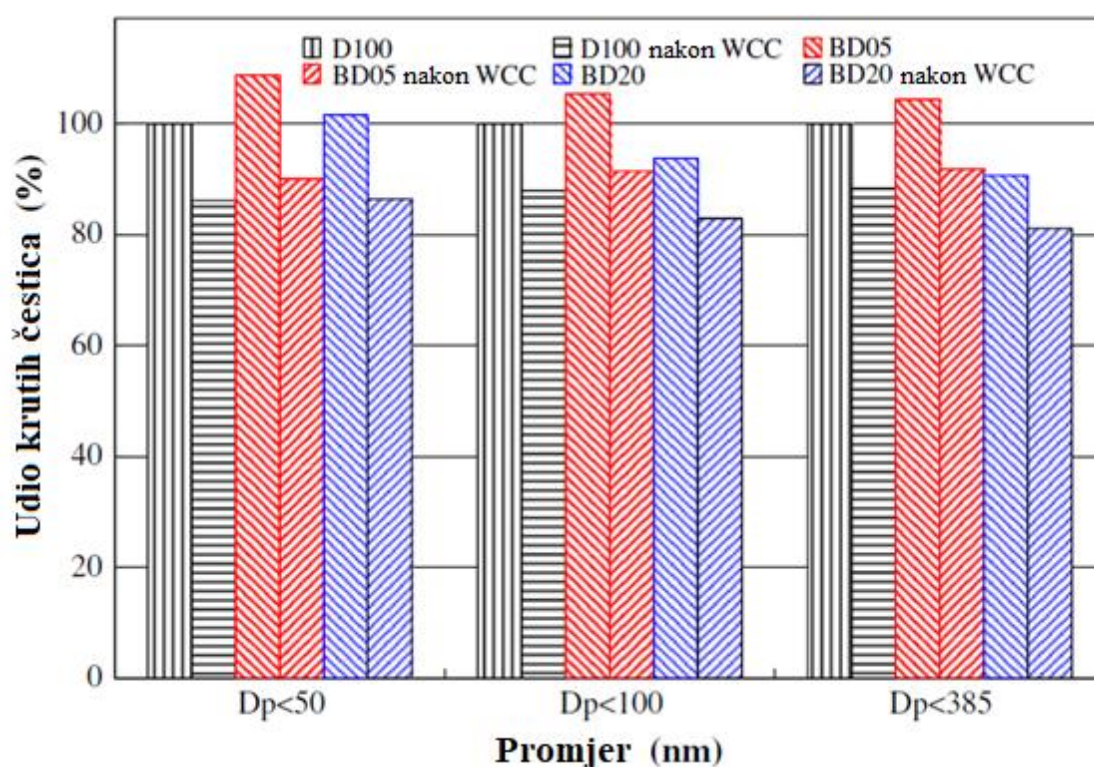


Slika 9. Emisije NO_x za sva goriva, u odnosu na D100 gorivo [12]

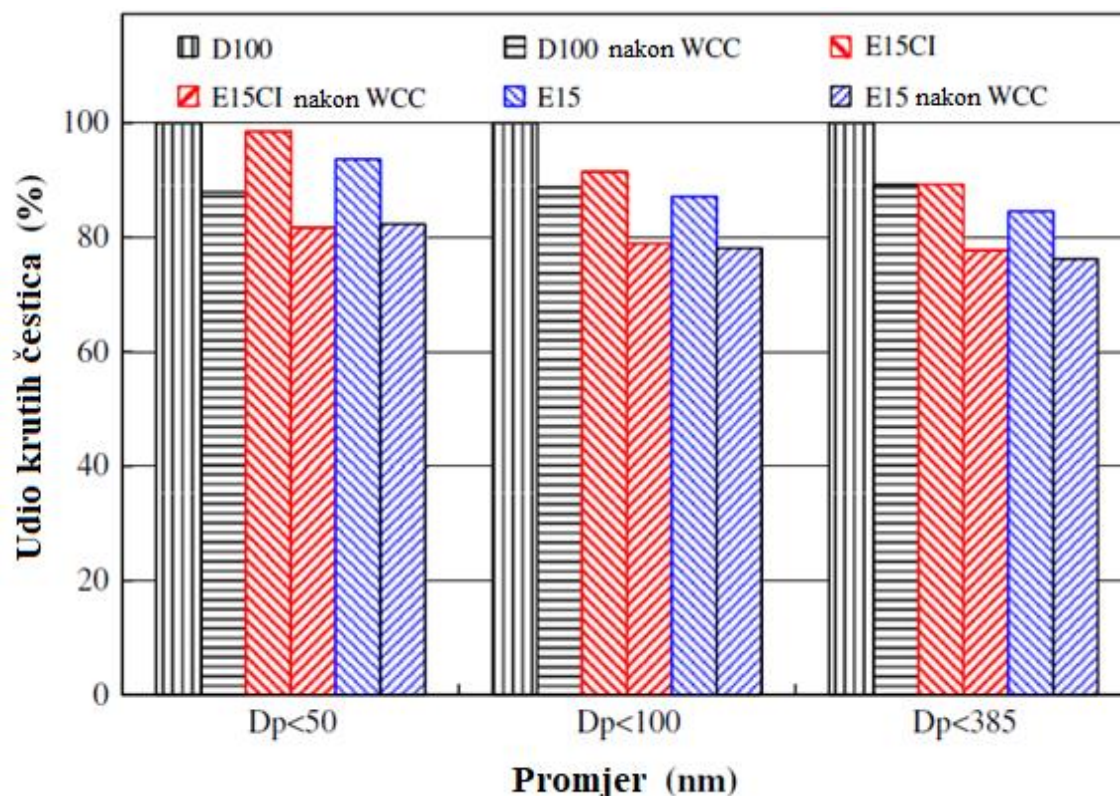
5.2.5. Emisije krutih čestica (PM)

Slike 10 i 11 prikazuju omjer broja čestica za sve raspone veličina čestica u smjesi biodizel-dizel i u smjesi bioetanol–dizel u odnosu na gorivo D100, u ECE R49 ispitnom ciklusu. Čestice koje se izlaze iz motora se općenito klasificiraju kao nanočestice ($D_p < 50$ nm), ultrafine čestice ($D_p < 100$ nm) i sitne čestice ($D_p < 2,5$ μm). Broj čestica manjih od 50

nm bio je veći za smjesu biodizel-dizel u odnosu na D100. U slučaju čestica manjih od 100 nm, BD05 je ponovno pokazao povećanje broja čestica dok je BD20 imao manji broj čestica od čistog dizela. Za broj čestica manjih od 385 nm rezultati su bili slični, BD05 je imao više, a BD20 manje čestica od D100 goriva. Upotreba smjesa bioetanola i dizela pokazala je manji broj čestica za sve raspone veličina, u odnosu na D100 gorivo. Smjese bioetanol-dizel pokazuju bolje rezultate nego smjese biodizel-dizel jer proizvode manji broj čestica koje su manje od 100 nm, a upravo te čestice su štetne za ljudsko tijelo. Nakon prolaska kroz WCC konverter broj čestica kod svih goriva se smanjio [12].

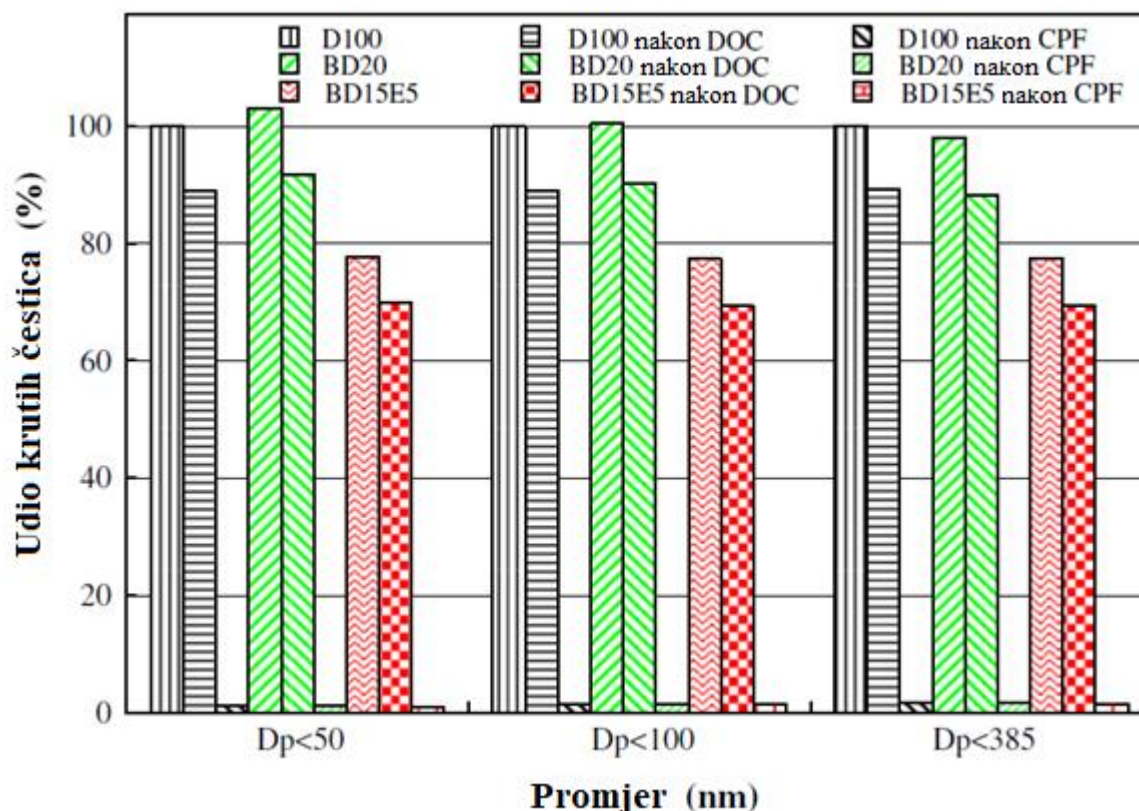


Slika 10. Omjer broja čestica za sve raspone veličina čestica u smjesi biodizel-dizel u odnosu na D100, u ECE R49 ciklusu [12]



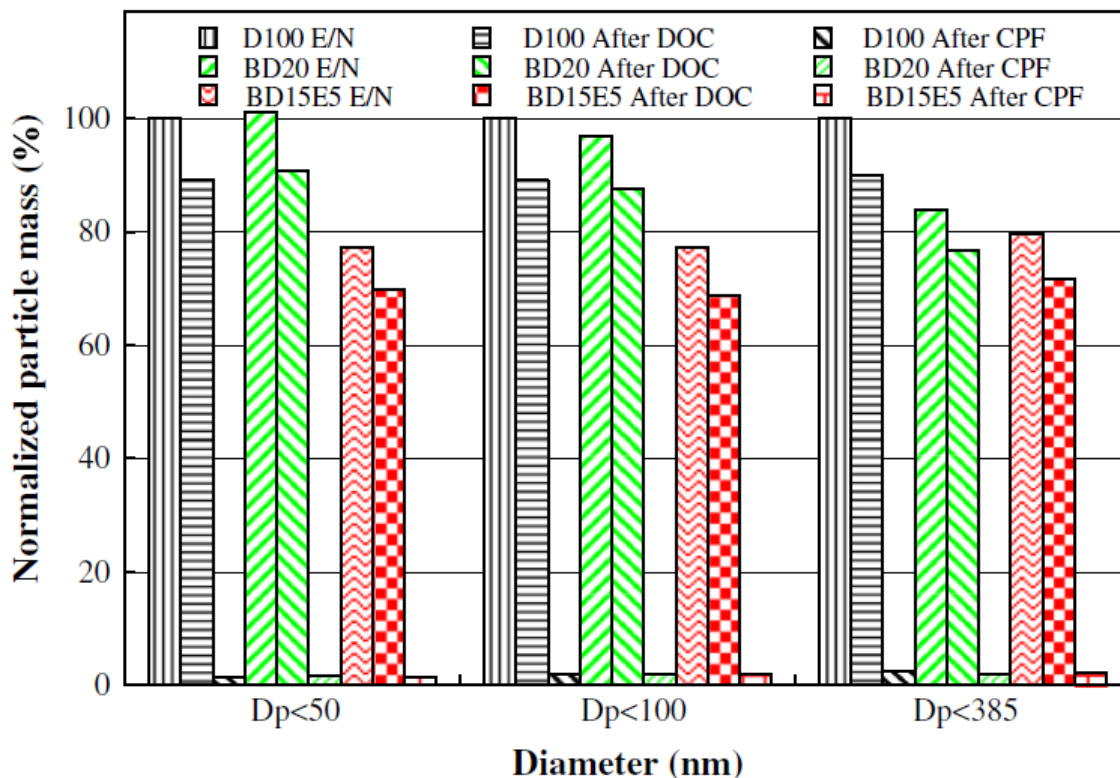
Slika 11. Omjer broja čestica za sve raspone veličina čestica u smjesi bioetanol-dizel u odnosu na D100, u ECE R49 ciklusu [12]

Slika 12 prikazuje omjer broja čestica za sve raspone veličina čestica u smjesama biogoriva i dizela u odnosu na gorivo D100, u ESC ispitnom ciklusu. Rezultati za broj čestica promjera manjeg od 50 nm kod BD20 pokazali su se sličnima kao i u ECE R49 testu, broj čestica bio je veći u odnosu na D100. Međutim, BD15E5 smjesa imala je manji broj čestica u odnosu na D100. Nakon prolaska kroz DOC (Diesel Oxidation Catalyst) katalizator, broj čestica se smanjio kod svih goriva za sve raspone promjera čestica. Najbolji rezultati dobiveni su nakon prolaska kroz CDF katalizator jer se broj čestica smanjio za 98% u svim slučajevima.



Slika 12. Omjer broja čestica za sve raspone veličina čestica u smjesama biogoriva i dizela u odnosu na gorivo D100, u ESC ispitnom ciklusu [12]

Slika 13 prikazuje omjer mase čestica za sve raspone veličina čestica u smjesama biogoriva i dizela u odnosu na gorivo D100, u ESC ispitnom ciklusu. BD20 emitirao je 1% više mase čestica manjih od 50 nm, u usporedbi s D100. S druge strane, BD15E5 je utjecao na stvaranje 22,8% manje mase čestica. U pogledu čestica manjih od 100 nm, obje smjese su pokazale manju vrijednost mase čestica od goriva D100, slični rezultati su očitani i za čestice manje od 385 nm. Prolaskom kroz DOC konverter masa čestica manjih od 385 nm se smanjila za 10%, dok je prolaskom kroz CPF filter masa čestica umanjena za 97%.



Slika 13. omjer mase čestica za sve raspone veličina čestica u smjesama biogoriva i dizela u odnosu na gorivo D100, u ESC ispitnom ciklusu [12]

5.2.6. Zaključci

Upotreba mješavina biodizel - dizel smanjila je emisije ugljikovodika i CO emisije, ali je povećala emisije NO_x, kao i sadržaj kisika u gorivu. Emisija dimnih plinova smanjena je za 50% primjenom smjesa bioetanol i dizel. Učinkovitost smanjenja emisija ugljikovodika i CO u WCC katalizatoru i CPF filteru, u slučaju smjesa biogoriva i dizela, bila je vrlo slična onoj kod čistog dizela. Upotreba smjesa biogoriva i dizela smanjila je ukupan broj čestica koje se emitiraju iz motora. Međutim, u usporedbi s D100, te smjese su izazvale veću emisiju čestica manjih od 50 nm koje su štetne za ljudski organizam. Upotreba smjese biodizela i bioetanol s dizelom (BD15E5) bila je mnogo učinkovitija za smanjenje broja čestica i mase čestica u usporedbi s BD20 gorivom [12].

5.3. Emisije benzinskih motora uslijed rada s miješavinama motornog benzina i biogoriva

Analiza emisija ispušnih plinova napravljena je kompjuterski pomoću umjetne neuronske mreže (ANN; Artificial Neural Network). Svojstva bioetanol mjerena su pomoću ASTM normi. Uočeno je da ANN model može predvidjeti rad motora i emisije ispušnih

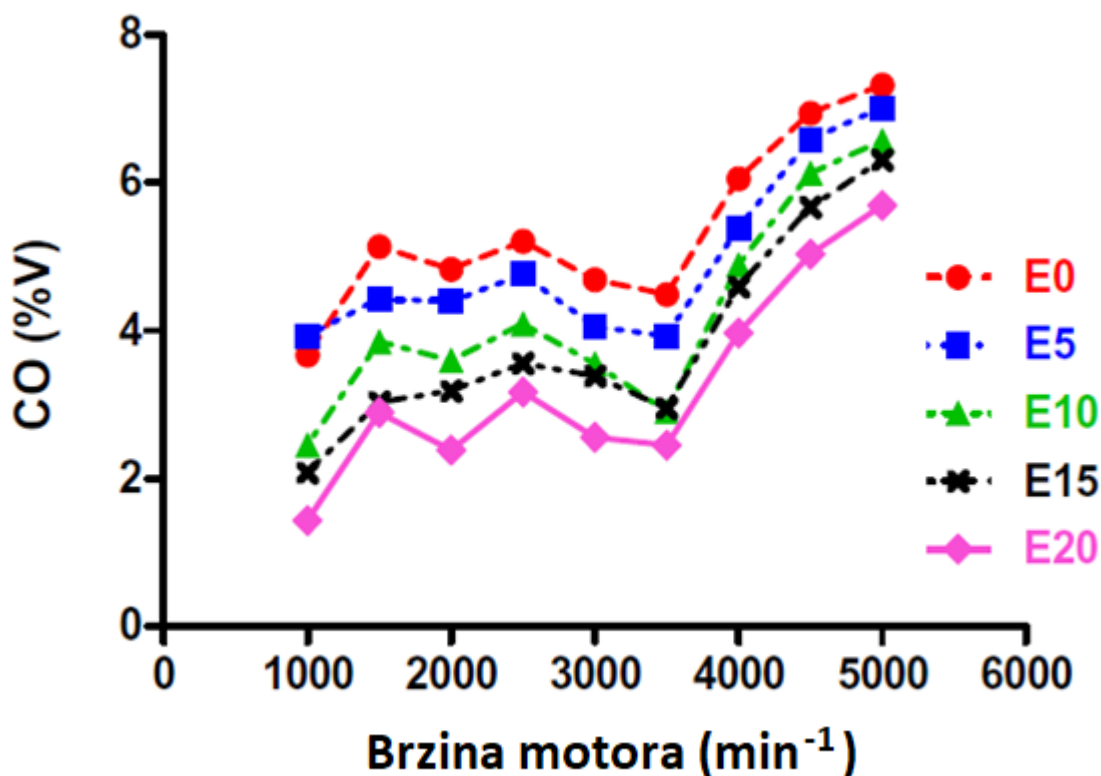
plinova s koeficijentom korelacije u rasponu od 0,97–1. To znači da su srednje vrijednosti relativnih pogrešaka bile u rasponu od 0,46–5,57% [13].

5.3.1. Analizirana goriva i mješavine

Goriva koja će se promatrati su mješavine benzina i bioetanola: E0 (čisti benzin), E5 (mješavina benzina s 5% bioetanola), E10 (mješavina benzina s 10% bioetanola), E15 (mješavina benzina s 15% bioetanola) i E20 (mješavina benzina s 20% bioetanola).

5.3.2. Emisije ugljikovog monoksida (CO)

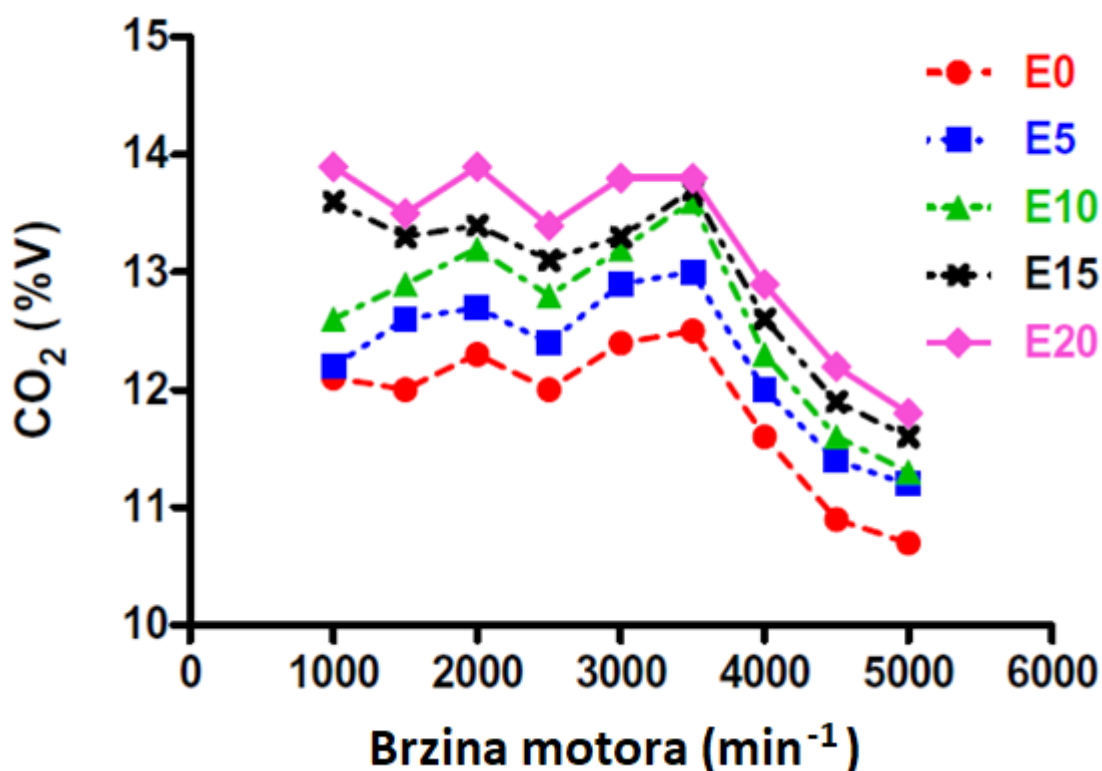
Slika 14 prikazuje volumni udio emisije CO za različit broj okretaja motora. Sa slike je vidljivo da porastom udjela etanola u gorivu dolazi do smanjivanja emisije CO, odnosno dolazi do potpunijeg izgaranja. Na 3000 min^{-1} , u usporedbi s benzinom, smjese goriva E5, E10, E15 i E20 imale su redom manje emitiranje CO za 13,7%, 24,31%, 27,93% i 45,42%. Razlog smanjenju emisije CO je činjenica da etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) sadrži manje ugljika od benzina (C_8H_{18}).



Slika 14. Volumni udio CO u ukupnoj emisiji ispušnih plinova s obzirom na brzinu vrtnje motora [13]

5.3.3. Emisije ugljikovog dioksida (CO₂)

Na slici 15 vidimo vezu između volumnog udjela CO₂ i brzine vrtnje motora. Uočava se povećanje emisija CO₂ s povećanjem udjela bioetanola u smjesi goriva. CO₂ emisije ovise o omjeru goriva i zraka, kao i o udjelu CO emisija. Udio CO₂ na 3000 min⁻¹ povećao se uslijed korištenja E5, E10, E15 i E20 za 3,87%, 6,06%, 6,67% odnosno 10,14% u odnosu na motorni benzin.

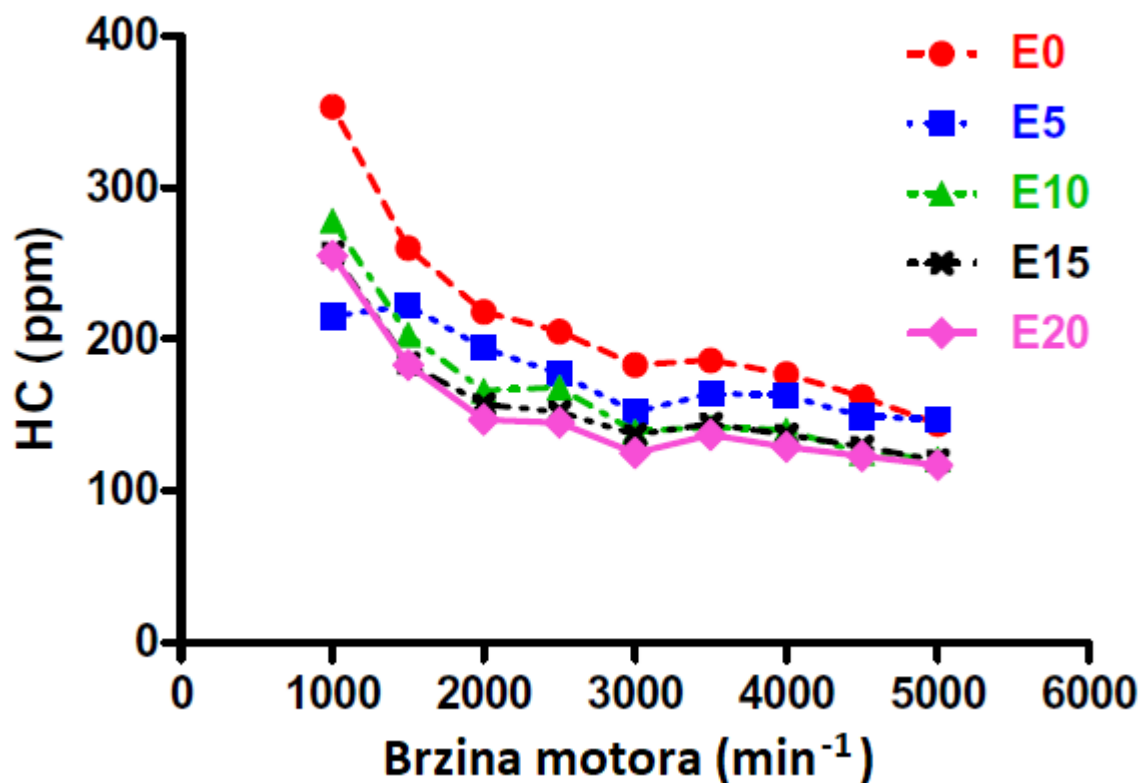


Slika 15. Volumni udio CO₂ u ukupnoj emisiji ispušnih plinova s obzirom na brzinu vrtnje motora [13]

5.3.4. Emisije ugljikovodika (HC)

Emisije ugljikovodika za različite brzine vrtnje prikazane su na slici 16. Uočava se da se s većim udjelom bioetanola u gorivu emisija HC smanjuje. Na 3000 min⁻¹ emisija HC se smanjila 16,94% za E5, 24,04% za E10, 25,14% za E15 i 31,69% za E20, u odnosu na E0.

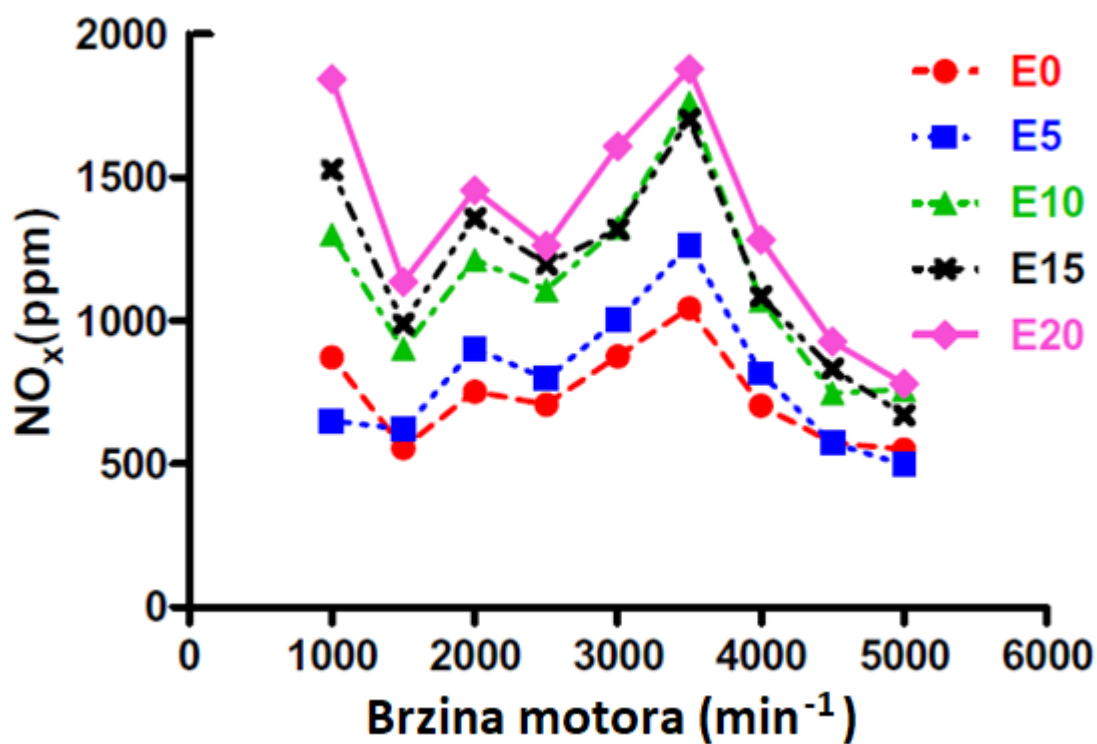
Ovi rezultati pokazuju da bioetanol može uvelike smanjiti HC emisije. Ove emisije su se smanjile iz istog razloga kao i prije opisane emisije CO.



Slika 16. Emisija ugljikovodika (HC) s obzirom na brzinu vrtnje motora [13]

5.3.5. Emisije dušikovih oksida (NO_x)

Promatrajući emisije NO_x, slika 16 pokazuje da se one povećavaju s povećanjem udjela bioetanola u smjesi. Emisije NO_x povećale su se 12,57% za E5, 33,94% za E10, 33,6% za E15 i 45,55% za E20, u odnosu na E0 pri brzini vrtnje od 3000 min⁻¹. Kad se proces izgaranja približava stehiometrijskom, temperatura izgaranja se povećava, a samim time povećava se i emisija NO_x.

Slika 17. Emisija NO_x s obzirom na brzinu vrtnje motora [13]

5.3.6. Zaključci

Rezultati pokazuju da povećanje udjela bioetanola u smjesi smanjuje emisije ugljikovog monoksida (CO) i emisije ugljikovodika (HC). CO₂ emisije za povećanje udjela bioetanola su pokazale suprotnu karakteristiku, došlo je do povećanja istih, jednako tako su se i emisije NO_x povećale nakon dodavanja bioetanola.

6. UTJECAJI MJEŠAVINE E20 NA KONSTRUKCIJSKE MATERIJALE VOZILA

E20 je naziv za mješavinu koja se sastoji od 20% bioetanola i 80% benzina. Mješavina je u kontaktu s određenim dijelovima cestovnih vozila, što je važno znati na koji način mješavina utječe na materijale s kojima je u dodiru. Analizirat će se metalni i polimerni materijali.

6.1. Utjecaj na metalne materijale

Metalni materijali u automobilskoj industriji koji su u kontaktu s gorivom su aluminij-silicijska legura, kromirani čelik, ugljični čelik, nehrđajući čelik, aluminij, bakar i kositar. Korozija metalnih dijelova sustava za gorivo u vozilima javlja se prvenstveno zbog prisutnosti vode i nekih organskih kiselina, aldehida, peroksida, ketona i estera, koji mogu biti prisutni u gorivima. Na metale koji su u kontaktu s etanol-benzinskom smjesom djeluje opća korozija i točkasta korozija (pitting), a pojavljuje se kao niz rupa na metalnoj površini. Iako se mogu pojaviti obje vrste korozije, pitting je opasniji.

6.1.1. Razina korozije nakon uranjanja u E20

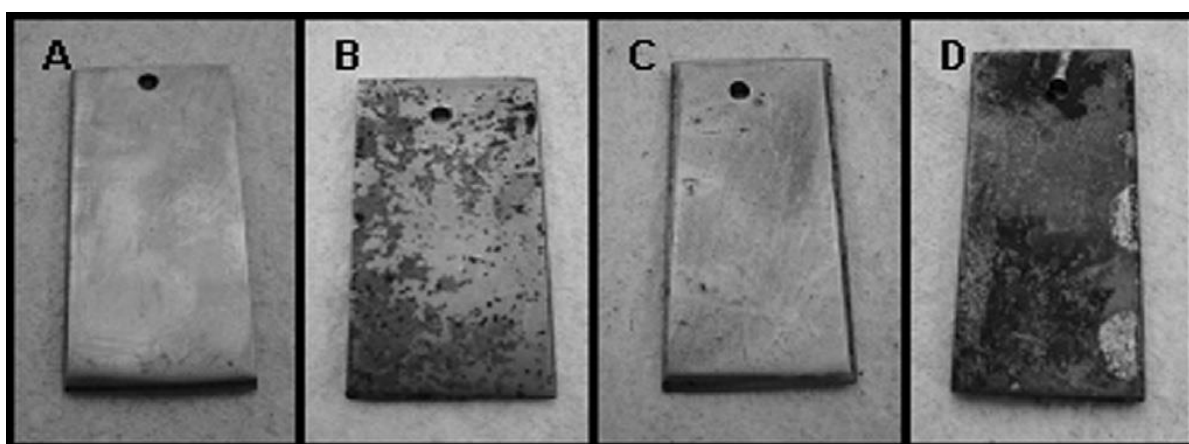
U određenim uvjetima, pitting može stvoriti rupe koje prolaze kroz komad metala. Opća korozija nastaje na većem području i ujednačeno, dok je pitting lokalizirana korozija. Do korozije na metalnim materijalima dolazi zbog prisutnosti vode u gorivu. Djelovanje različitih mješavina goriva na materijale može s vremenom rezultirati gubitkom mase tih materijala. Znajući to, moguće je predvidjeti vremenski period u kojem će određena komponenta raditi ispravno, prije nego što izgubi svoja svojstva [14].

Kod ispitivanja nehrđajućeg čelika i legure aluminija sa silicijem, nije primijećen ozbiljniji gubitak mase tijekom potapanja u gorivu, što znači da ni razina korozije nije izračunata. To nam govori da su ti materijali kompatibilni s mješavinom E20. Iako kromirani čelik nije pokazao gubitak mase nakon što je bio izložen benzinu, odnosno nije uočena nikakva razina korozije, nakon uranjanja u E20 očitana je razina korozije od 0,0002 mm/godini poslije 30 do 60 dana. Daljnje povećanje razine korozije nije uočen. Iako se razina korozije pojavila na kromiranom čeliku unutar prvih 60 dana, ta razina je jako malena i taj materijal bi mogao normalno funkcionirati u dodiru s mješavinom E20 [14].

Aluminij izložen benzinu pokazao je razinu korozije od 0,0014 mm/godini nakon 30 dana uranjanja, a kasnije se to smanjilo na 0,0006 mm/godini nakon 90 dana. Kod uranjanja u E20, nakon 30 dana, očitana je razina korozije od 0,0013, a nakon 90 dana vrijednost je pala na 0,008 mm/godini. Rezultati su slični i za kontakt s benzinom i za kontakt s E20 i smanjuju se s vremenom. Ugljični čelik uronjen u benzin dao je slijedeće rezultate, 0,0017, 0,0010 i 0,0005 mm/godini nakon 30, 60 i 90 dana izlaganja. Može se zaključiti da i kod ovog materijala razina korozije opada s vremenom. S druge strane uranjanje ugljičnog čelika u E20 rezultiralo je značajnijim gubitkom mase tog materijala u odnosu na kontakt s benzinom. Razina korozije bila je konstantna, a kretala se oko 0,0020 mm/godini. Iako je razina korozije na ugljičnom čeliku manja kada je u kontaktu s E20 nego kada je u kontaktu s običnom vodom (0,06 mm/godini), ona se nije smanjivala s vremenom. Zbog toga i zbog mogućnosti stvaranja rupa na tom materijalu uslijed pittinga, ovaj materijal nije kompatibilan sa smjesom E20 [14].

Korozija je imala velikog utjecaja samo na ugljičnom čeliku. Nakon što je taj materijal uronjen u smjesu E20 s dodatkom etanolamina, razina korozije se smanjila za 30, 40 i 70% nakon 30, 60 i 90 dana. Suprotno tome, dodatak dietanolamina u smjesu E20 uzrokuje povećanje razine korozije na ugljičnom čeliku. Može se zaključiti da je etanolamid dobar korozivni inhibitor dok dietanolamid nije [14].

Slika 18 prikazuje površine ugljičnog čelika nakon uranjanja u različita goriva, i tu najbolje vidimo opisano djelovanje korozije [14].



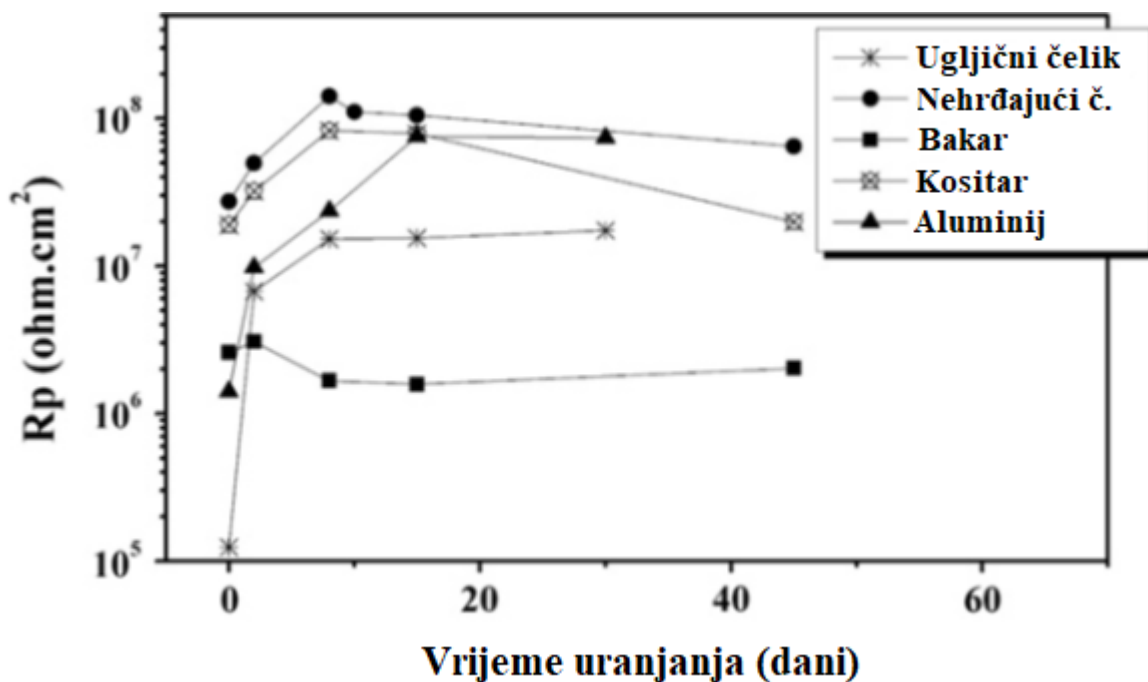
Slika 18. Površine ugljičnog čelika izloženog raznim gorivima nakon 90 dana pri temperaturi 45°C; (A) Benzin, (B) E20, (C) E20+Etanolamin i (D) E20+Dietanolamin [14]

6.1.2. Elektrokemijska analiza

EIS (Elektrokemijska impedancijska spektroskopija) je proveden i u statičkim i u hidrodinamičkim uvjetima. EIS krivulje dobivene su pomoću ćelija s dvije elektrode. Sva mjerenja dobivena su s razmakom od 1 mm između elektroda.

6.1.2.1. Otpor materijala

Slika 19 prikazuje varijacije polarizacijskog otpora (R_p) u EIS mjerenjima kao funkcije vremena uranjanja za sve ispitivane metale u smjesi E20. Na slici vidimo da se svi ispitani metali mogu poredati prema osjetljivosti na koroziju, od onog s najvećom do onog s najmanjom osjetljivosti, a taj redoslijed glasi: bakar > ugljični čelik > kositar > aluminij > nehrđajući čelik.

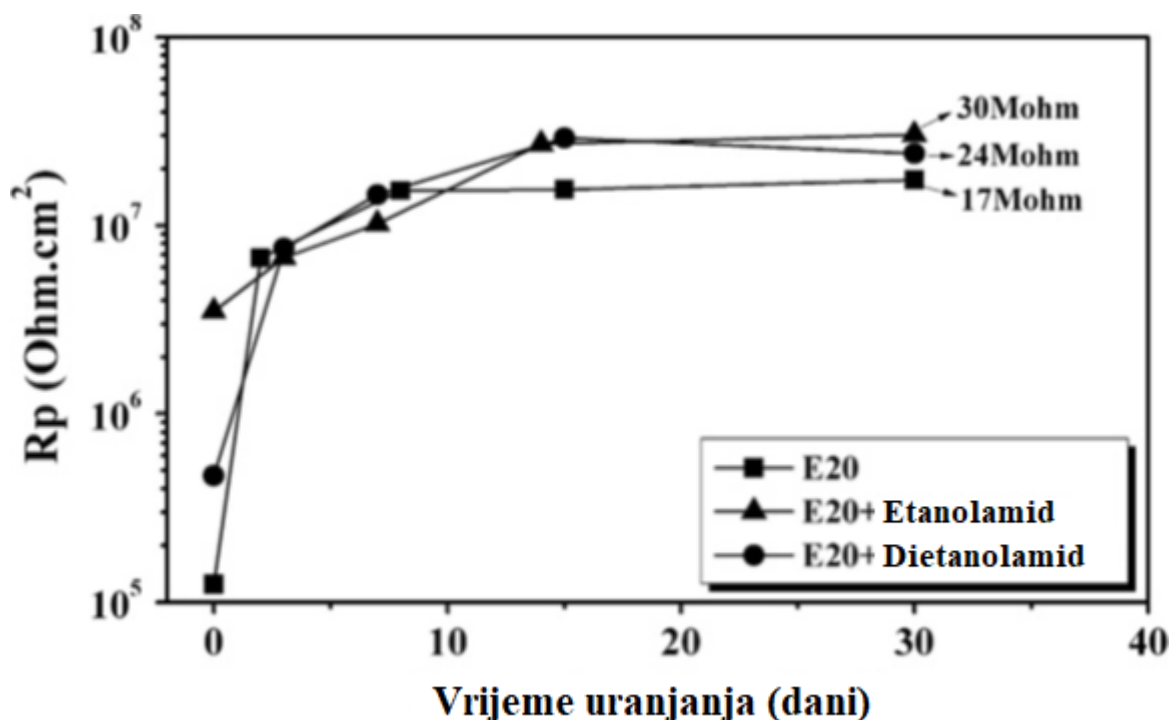


Slika 19. Polarizacijski otpor materijala (R_p) s obzirom na vrijeme uranjanja

6.1.2.2. Mjerenje otpora uz inhibitore korozije

Sl. 20 prikazuje varijaciju otpora R_p ugljičnog čelika uronjenog u E20 sa i bez inhibitora pri različitom vremenu uranjanja. Vidljivo je da je do 8. dana otpor bio jednak za sve slučajeve uranjanja, a nakon toga se otpor čelika u običnoj E20 smjesi nije mijenjao, dok se za slučaj uranjanja u E20 smjesi s inhibitorima lagano povećavao do 15. dana. Nakon toga

se ustalio. Do kraja ispitivanja je utvrđeno da je otpor ugljičnog čelika najveći ako je uranjan u smjesu E20+etanolamid (30 oma), nešto manji za smjesu E20+dietanolamid (24 oma), a najmanji za E20 bez inhibitora. Ovi rezultati pokazuju da je najveći utjecaj na otpornost korozije kod ugljičnog čelika u smjesi E20 imao etanolamin inhibitor, a što se vidjelo i ranije u testu gubitka mase.



Slika 20. Otpor R_p ugljičnog čelika uronjenog u E20 sa i bez inhibitora

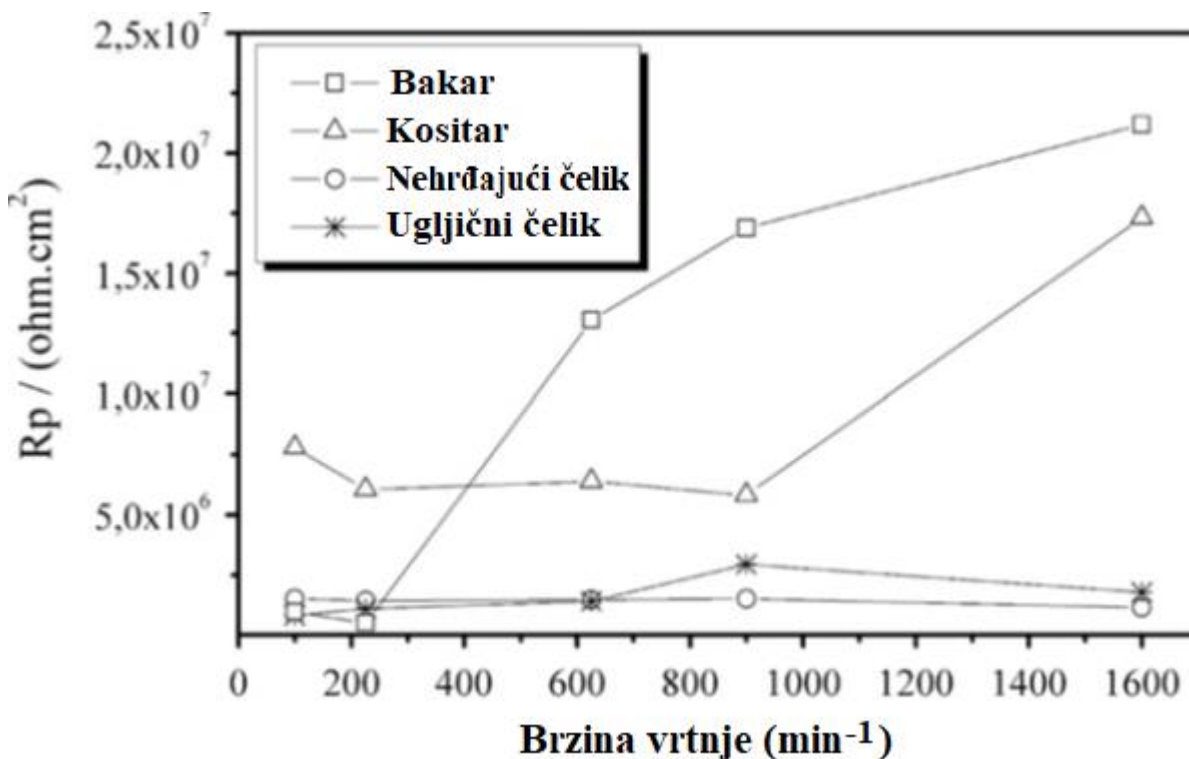
6.1.2.3. Otpor u hidrodinamičkim uvjetima

Mjerenja otpora metalnih uzoraka izloženih E20 pod hidrodinamičkim uvjetima izvedeni su pri različitim brzinama rotacije elektrode i pri temperaturi od 45 °C.

Sl. 21 prikazuje promjenu otpora R_p s brzinom vrtnje elektrode. S jačim hidrodinamičkim uvjetima (jače strujanje fluida), R_p vrijednost ugljičnog čelika i nehrđajućeg čelika ostala je nepromijenjena, dok su otpori bakra i kositra znatno porasli.

Ovaj pokus sugerira da jači hidrodinamički uvjeti imaju malo utjecaja na osjetljivost nehrđajućeg čelika i ugljičnog čelika na koroziju. Za ove metale vrijednosti otpora su slične onima koje su očitane u statičkim testovima uranjanja. Suprotno tome, vrijednosti otpora bakra i kositra povećale su se pri jačem strujanju smjese E20, a to znači da se i otpornost na koroziju

povećala u takvim uvjetima. Stoga, veće gibanje fluida pomaže u nastajanju jačeg pasivnog sloja oksida na tim metalima.



Slika 21. Promjena otpora R_p s brzinom brtnje electrode

6.1.3. Zaključci

S izuzetkom ugljičnog čelika, svi ostali metalni materijali (aluminij, nehrđajući čelik i kromirani čelik) pokazali su niske razine korozije ili ih uopće nije bilo, prema procjenama masenih gubitaka. To ukazuje da su ove vrste materijala kompatibilne s E20 smjesom. Ugljični čelik ima veću razinu korozije u E20 od one u čistom benzinu. Takva razina korozije nije zanemariva s obzirom na uvjete u kojima ti materijali obavljaju svoju funkciju. Nadalje, kao i kod drugih metalnih materijala, mjerenja EIS-a pokazala su da je razina korozije ovog metala konstantna i da se ne smanjuje se s vremenom. Stoga se može zaključiti da ugljični čelik nije kompatibilan sa smjesom E20.

Prema elektrokemijskoj otpornosti, osjetljivost metala na koroziju u E20 može se klasificirati od najviše prema najnižoj i to kako slijedi: bakar > ugljični čelik > aluminij > nehrđajući čelik > kositar. Bakar i ugljični čelik su metali s najvećom tendencijom korozije u

E20 što znači da oni nisu preporučljivi za upotrebu u dijelovima koji su u kontaktu s E20. Slučaj bakra može biti manje kritičan od čelika jer se bakar koristi u električne svrhe, a ne kao konstrukcijski metal. Međutim, utjecaj E20 na baka ipak može rezultirati kvarom pumpe za gorivo. Nepovoljniji hidrodinamički uvjeti (intenzivnije strujanje smjese E20) imali su malo učinka na promjenu korozivne osjetljivosti nehrđajućeg i ugljičnog čelika, dok su za bakar i kositar nepovoljniji uvjeti stvorili veću korozijsku otpornost. To je najvjerojatnije zbog jačanja pasivnih slojeva korozije nastalih ranije.

Otkriveno je da etanolamin predstavlja učinkovito rješenje za smanjivanje razine korozije čelika u E20, a pokazalo se da to rješenje može biti učinkovito do 30 dana.

6.2. Utjecaj na polimerne materijale

Neke komponente automobila koje su inače kompatibilne s benzinom mogu gubiti svoja svojstva zbog prisutnosti bioetanola u gorivu. Stoga je potrebno poznavati kako biogoriva utječu na polimerne materijale. U nastavku će biti ispitani polimerni materijali koji se obično koriste u automobilskoj industriji i koji su izloženi mješavini benzina i etanola. Za ocjenu otpornosti na degradaciju uzoraka polimera, kontinuirani test uranjanja izveden je prema SAE 1748. Analizirani su slijedeći polimerni materijali: POM, HDPE, PA6 / 6 i PA6.

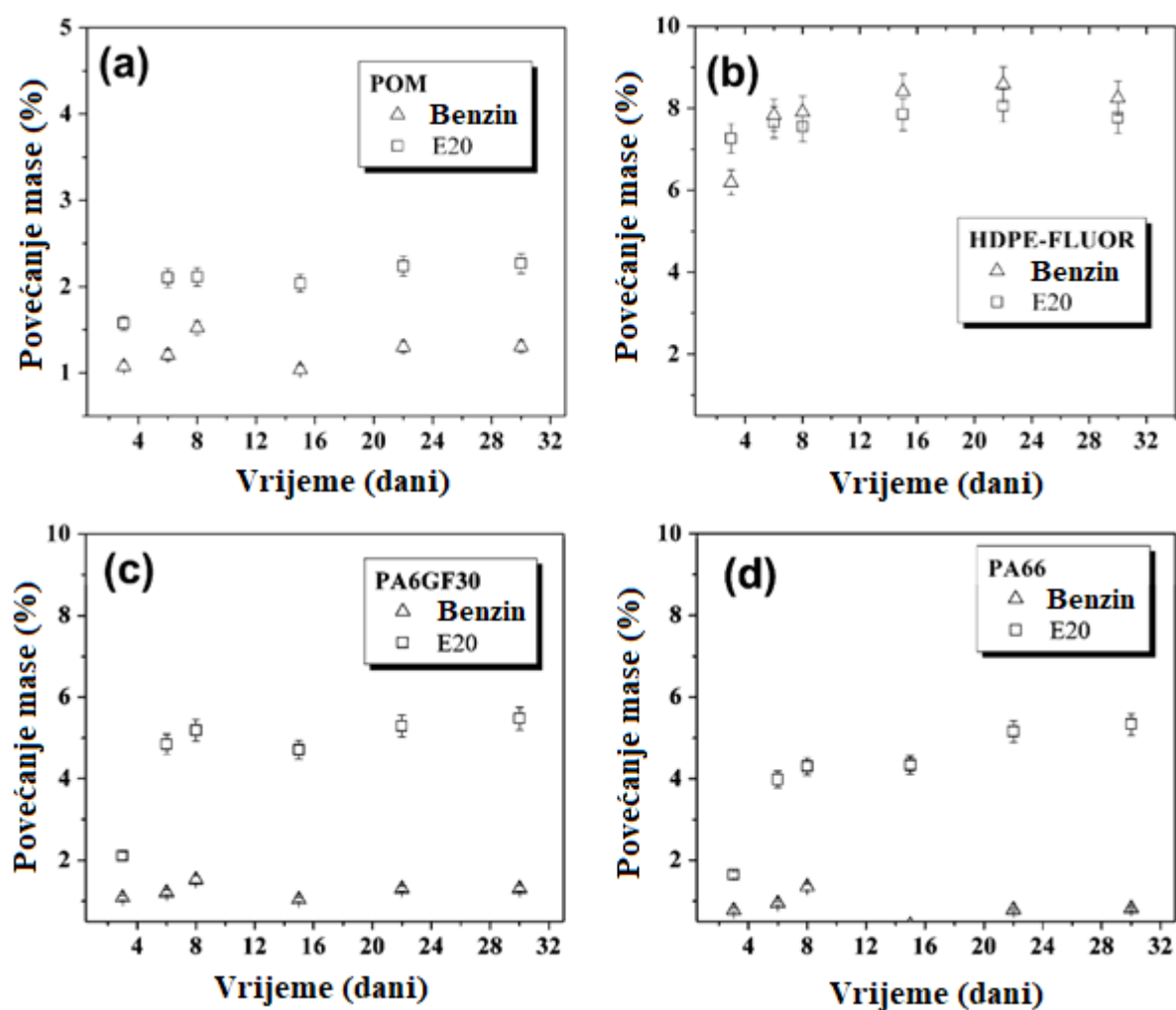
6.2.1. Promjena mase

Na ovaj način želi se saznati hoće li se masa polimera povećati ili smanjiti nakon uranjanja u E20. Sl. 22 pokazuje promjene prividne težine polimernih materijala tijekom vremena. Kao što se vidi na slici 22 (a), razlike masene promjene POM-a nisu bile značajne u benzinu, pokazujući mali porast od oko 1,5% nakon 3 dana uranjanja i održavanje stalne težine do kraja ispitivanja.

Uzorci izloženi smjesi E20 pokazali su porast mase od oko 2,2% nakon 6 dana izlaganja, a masa je zatim ostala konstantna. Stoga se može reći da je tijekom prve 6 dana izlaganja polimer dostiže zasićenost, što znači da se daljnje povećanje težine ne očekuje, što je slično onome tijekom izlaganja benzinu. Kao što se vidi na slici 22 (b), HDPE je pokazao vrlo slična povećanja mase u benzinu i u E20, što ukazuje da etanol nema učinka na težini ovog materijala. S obzirom na afinitet HDPE-a za benzin (nepolarne prirode), ovaj je materijal pokazao jedan od najveće vrijednosti dobitaka mase. Dobit je u početku iznosila oko 8% u oba goriva, a zatim je ostala konstantna težina nakon 6 dana izlaganja u benzinu i 3 dana u E20.

Međutim, ovo povećanje možda nije značajno za HDPE, jer je povećanje težine slično kao ono što se dogodilo u benzinu. Kroz povijest problemi uzrokovani povećanjem mase PEHD-a kada je izložen benzinu nisu poznati.

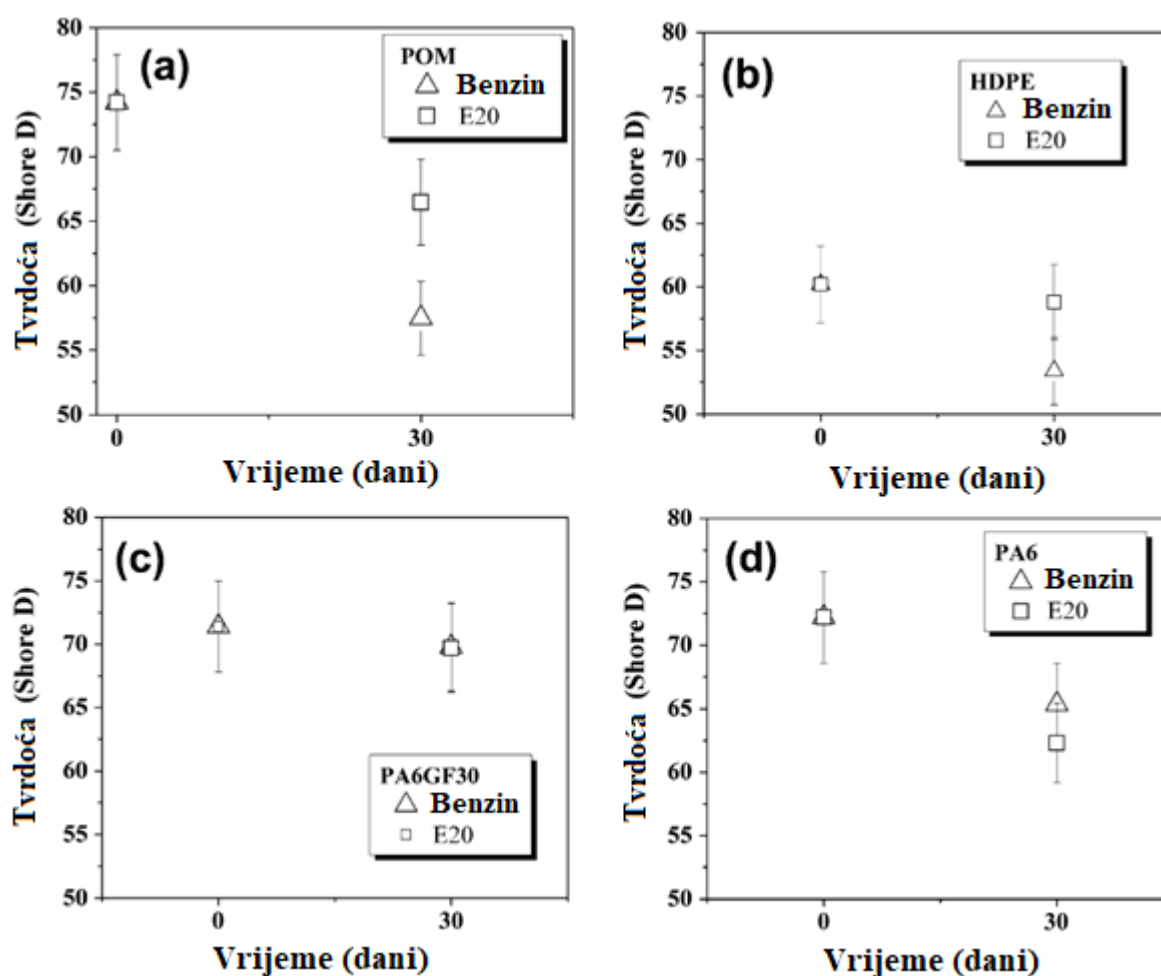
U PA6GF30 primijećene su manje promjene mase kod izloženost benzinu. Blago povećanje mase, oko 2%, uočeno je nakon 3 dana uranjanja, a zatim prividna konstantna težina zadržava se do završetka ispitivanja (slika 22(c)). Uzorci izloženi u smjesi E20 pokazali su povećanja mase od oko 6% nakon 6 dana izlaganja, zatim je masa ostala konstantna. Čini se da je materijal je zasićen šesti dan izlaganja, i nakon toga nije bilo upijanja etanola. PA6 / 6 uronjen u benzin pokazao je malen porast mase od oko 1,5% u usporedbi s izvornim uzorcima (slika 22 (d)). Suprotno tome, PA6 / 6 uzoraka izloženi smjesi E20 pokazao je porast mase otprilike 6%. Oba su povećanja trajala do 8 dana prije uranjanje, a nakon toga je uočena stalna težina.



Slika 22. Varijacije u povećanju mase polimernih materijala nakon uranjanja u čisti benzin i u E20 [14]

6.2.2. Tvrdća po Shore-u (D)

Slika 23 prikazuje vrijednosti tvrdoće polimera prije i nakon izlaganja benzinu i E20. Kao što je prikazano, tvrdoća uzorka POM uronjenih u benzin smanjila se za otprilike 20% u odnosu na vrijednosti prije uronjenja. Nadalje, POM uzorcima uronjenima u E20 smanjila se tvrdoća za 10%, slika 23 (a). Suprotno tome, u E20 mješavini je tvrdoća samo lagano umanjena. Gledajući sa slike 23 (b), HDPE je pokazao isto ponašanje kao POM. Tvrdoća HDPE uzoraka izloženih u benzinu smanjena za oko 10% u odnosu na njihove početne vrijednosti. Suprotno tomu, isti uzorci uronjeni u smjesu E20 nisu pokazali značajne varijacije tvrdoće u odnosu na njihove početne vrijednosti.



Slika 23. Tvrdća polimernih materijala prema Shore-u (D) [14]

. Razlike u tvrdoći uzoraka PA6GF30 nisu bile su značajne niti kad su bili izloženi u benzinu, niti u E20. Stoga, može se reći da apsorpcija etanola uočena kod drugih materijala nema utjecaja na tvrdoću kod ovog materijala, slika 23 (c). Uzorci PA6 / 6 izloženi benzinu i

E20 pokazali su isto ponašanje u odnosu na tvrdoću. Za oba goriva je tvrdoća smanjena je sa 72 na 65 po Shoreu (D), iako je uzorak uronjen u E20 pokazao je više varijacija u težini, što ukazuje na to prisutnost etanola ne dovodi izravno do promjene u tvrdoći materijala, slika 23 (d).

6.2.3. Termalne karakteristike

Svojstva polimera prikazana su prije i poslije ispitivanja tehnikom termogravimetrijske analize (TGA). Termogravimetrijske krivulje za uzorke polimera prije i nakon uranjanja prikazani su na slici 24. POM uzorci u benzinu pokazivali su nižu toplinsku stabilnost od one prije uranjanja, s polovičnom degradacijom temperature od 374,5 C, slika 24 (a). Za razliku od uzoraka uronjenih u benzin, uzorci su uronjeni u E20 imaju mali gubitak težine od oko 2,1% pri 172 C. Dolazi do potpunog raspada uzoraka uronjenih u E20 pri prosječnoj temperaturi razgradnje od 408 C. To ukazuje na to da se toplinska stabilnost POM-a blago povećala nakon izlaganja u E20, zbog veće temperature na kojoj se raspada.

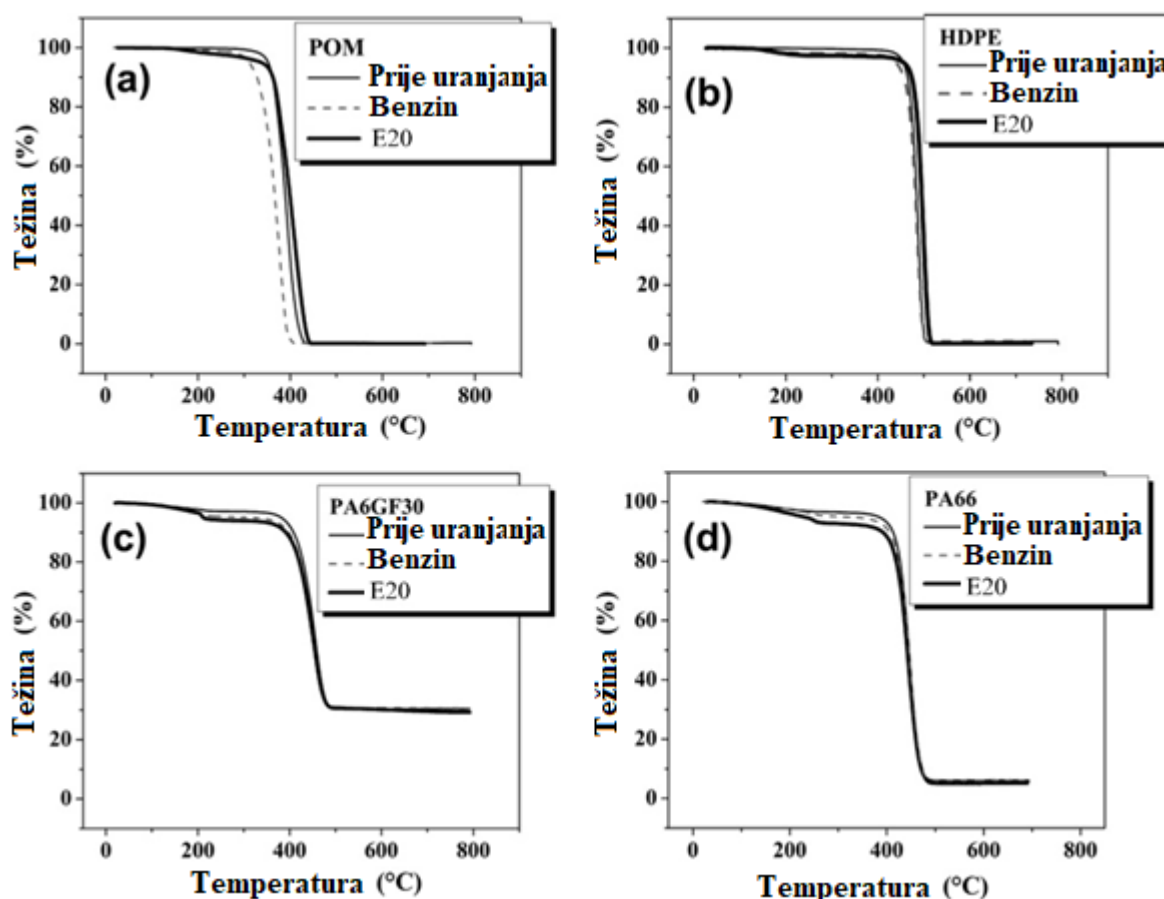
U TGA za HDPE uzorke uronjene u benzin na slici 24 (b), vidimo mali gubitak težine od 1,7% na početku termograma. Uzorci uronjeni u benzin imaju nešto nižu toplinsku stabilnost od one prije uranjanja, pokazujući pola degradacije temperature od 485 C. Općenito, degradacija uzoraka HDPE uronjenih u smjesu E20 dogodila se na temperaturi iznad one koja se dogodila kod uzoraka uronjenih u benzin i onih prije uranjanja u benzin. Taj se proces degradacije događa na prosječnoj temperaturi degradacije od 497 C, što ukazuje na to da je zbog njegove više temperature raspadanja, toplinska stabilnost HDPE blago povećana s apsorpcijom E20.

Slika 24 (c) prikazuje termogram PA6GF30 koji odgovara TGA uzorku prije uranjanja, u ovom uzorku je uočen mali gubitak od oko 2,8% na 200 C. Na 456 C raspad polimera odvija se uz značajan gubitak mase od 66%. Dakle, ovo je prosječna temperatura degradacije na kojoj materijal pokazuje potpuni gubitak mehaničkih i kemijska svojstava. Značajan je gubitak materijala od 64,7% pri prosječnoj temperaturi razgradnje od 453,3 C. U uzorku uronjenom u smjesu E20 zabilježen je mali gubitak od 5,6% pri 207,4 C. Uočen je značajan gubitak materijala od 63,6% pri prosječnoj temperaturi razgradnje od 452,5 C.

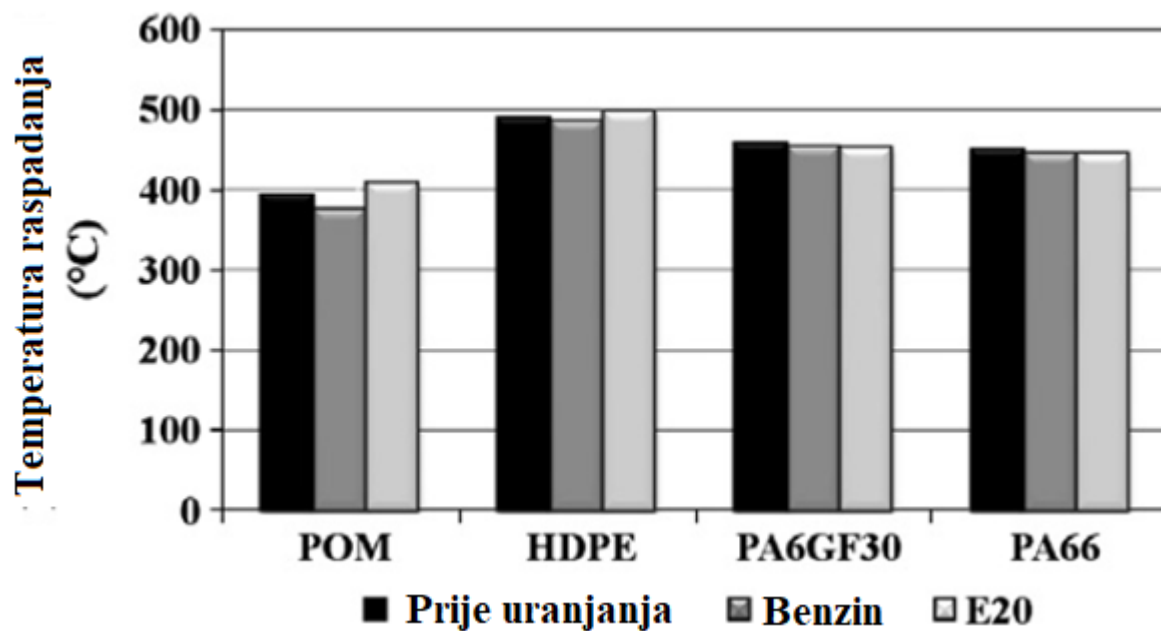
Slika 24 (d) pokazuje da su TGA PA 66 uzorci uronjeni u benzin imali mali gubitak težine od 4,7% na oko 260 C, malo veći od gubitka težine uzoraka prije uranjanja. Zatim slijedi

raspad polimera, koji se pojavljuje na temperaturi manjoj od polovice izvorne temperature degradacije (445 C). To ukazuje da se toplinska stabilnost PA6 / 6 lagano smanjuje nakon izlaganja benzinu. U TGA uzorcima uronjenima u smjesu E20 pokazalo se da je početni gubitak materijala, od 7,2% na 207,4 C, veći od onog koji je uočen u originalnim uzorcima uronjenima u benzin. Ukupna razgradnja polimera događa se pri temperaturi degradacije slično kao u uzorcima u benzinu (444,1 C). Konačno, uočen je gubitak materijala od 87% i gubitak preostale težine od 5,7%.

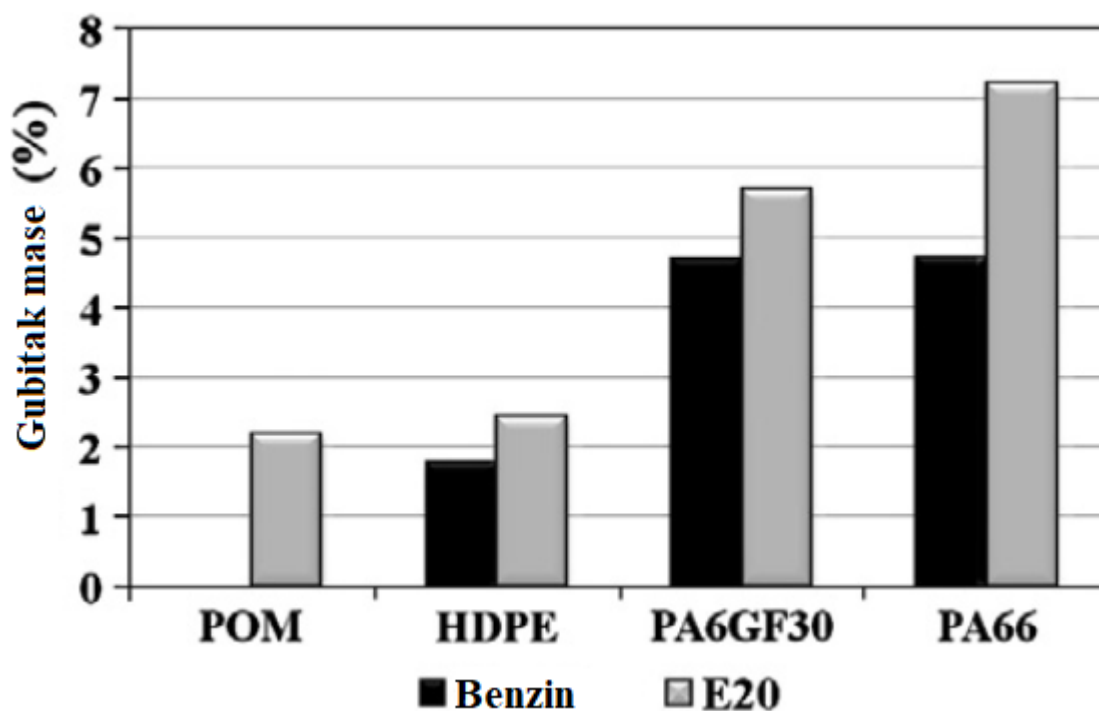
Slike 25 i 26 prikazuju promjene temperature razgradnje i početni gubitak mase tijekom termogravimetrijske analize za polimere u ispitivanim gorivima. Općenito, uspoređujući termograme izvornih uzoraka i onih uronjenih u benzinu i E20, vidjelo se da nema značajnih promjene ni u razgradnim temperaturama ni u gubitku mase uzoraka. Stoga se može reći da goriva nisu značajno utjecala na ispitivane polimere.



Slika 24. TGA polimernih uzoraka prije i nakon uranjanja.



Slika 25. Degradacija temperature tijekom TGA za polimere nakon uranjanja u benzin i E20 [14]



Slika 26. Gubitak mase polimernih materijala tijekom TGA, nakon uranjanja u benzin i E20 [14]

6.2.4. Zaključci

POM, HDPE, PA6GF30 i PA6 / 6 izloženi u E20 smjesu, pokazali su porast mase manji od 10%. Ispitivanja tvrdoće za uzorke POM i HDPE pokazuju veće smanjenje tvrdoće

uzoraka uronjenih u benzin nego onih uronjenih u E20 smjesu. Uzorci PA6 uronjeni u E20 nisu pokazali promjenu tvrdoće u odnosu na izvorne uzorke.

TGA za POM i HDPE pokazao je neznatan porast u temperaturi degradacije. To ukazuje da toplinska stabilnost POM-a lagano raste s apsorpcijom etanola, zbog njegove više temperature degradacije. U slučajevima PA6 i PA66 GF30 za TGA, utvrđeno je da nijedno od testiranih goriva ne utječe na te materijale jer nije bilo značajnih promjena u prosječnoj temperaturi razgradnje, kao ni u gubitku mase.

7. UTJECAJI MJEŠAVINE E85 I BIODIZELA NA BRTVENE MATERIJALE VOZILA

Brtveni dijelovi u vozilima imaju važnu ulogu jer moraju osigurati nepropusnost iz jednog prostora u drugi. Promjenom sastava goriva u vozilu dolazi i do drugačijeg utjecaja tog goriva na materijale tog vozila. Stoga je važno utvrditi kompatibilnost materijala kad god se promijeni sastav goriva u sustavu goriva.

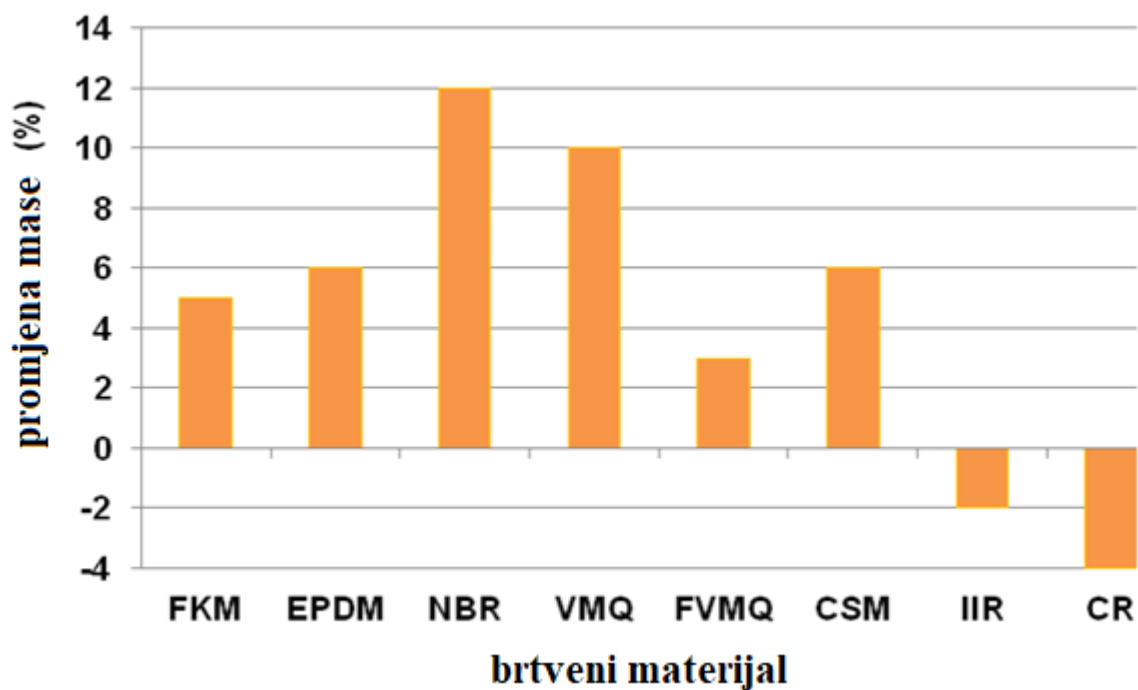
7.1. Analizirani brtveni materijali

U ovom poglavlju promatrat će se utjecaj smjese E85 i biodizela na materijale od kojih se proizvode brtve. Materijali koji će se analizirati su FKM (fluorkarbonska guma), EPDM (Etilen propilen dienska guma), CR (kloroprenska guma), CSM (klorsulfonirani polietilen), NBR (Akrilonitril – Butadiene), IIR (Butilna guma), VMQ (Metil vinil silikonska guma) i FVMQ (Fluor-silikonska guma). Eksperimenti su provedeni u skladu s ISO 1817 kako bi se ispitala promjene u masa i vlačna svojstva ovih brtvenih materijala [15].

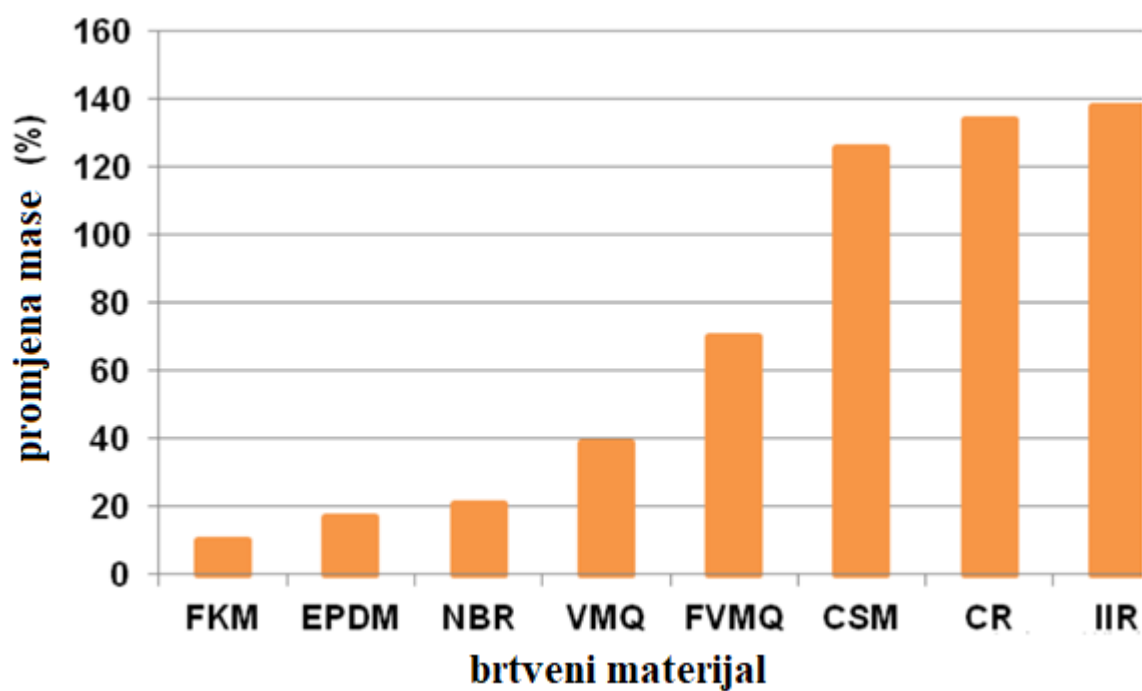
7.2. Promjena mase

U kontaktu s E85, pri temperaturi od 70°C, materijali su pokazali slijedeće rezultate prema slici 27. Najveće povećanje mase pokazali su NBR (12%) i VMQ (10%), dok ih slijede CSM i EPDM s povećanjem od 6%, te FKM i FVMQ s nešto nižim vrijednostima povećanja mase. Gubitak mase uočen je kod IIR (2%) i CR (4%) [15].

Slika 28 prikazuje promjenu mase zbog djelovanja biodizela na brtvene materijale pri 70°C. Na slici je vidljivo da su svi materijali nakon ispitivanja imali veću masu. Razlog oticanju materijala je apsorpcija velike količine elastomera u usporedbi s njihovim otapanjem u gorivu. Povećanje mase elastomera u biodizelu variralo je između 10% (FKM) i 138% (IIR) [15].



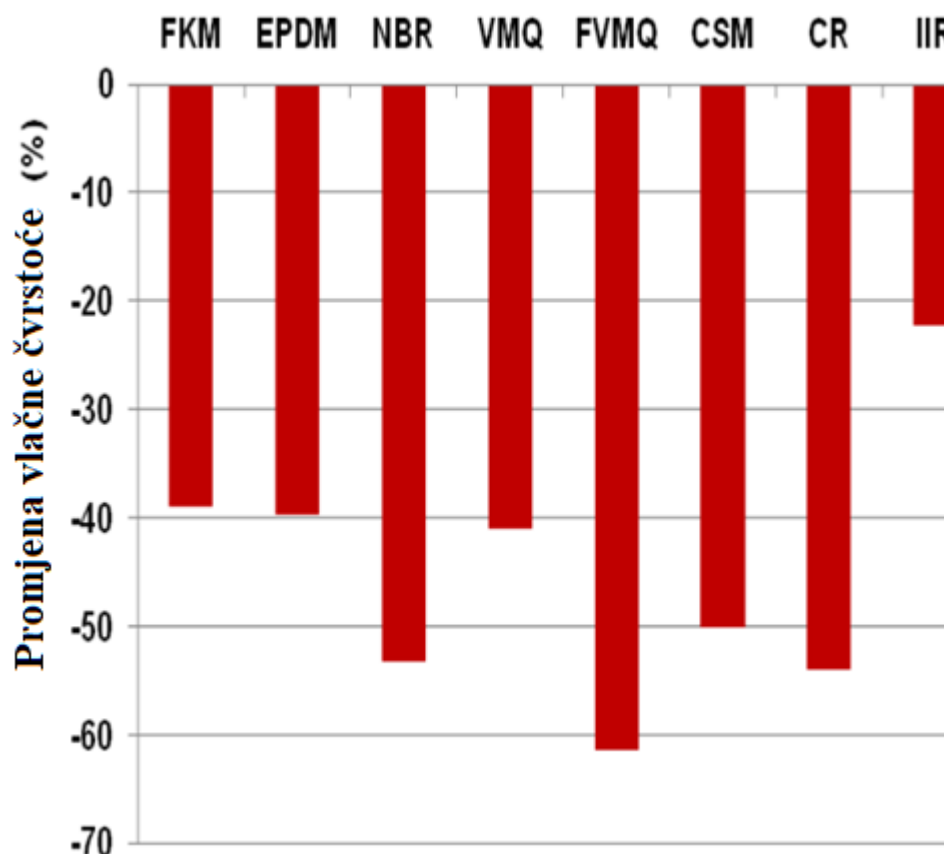
Slika 27. Promjena mase nakon kontakta s E85 [15]



Slika 28. Promjena mase nakon kontakta s biodizelom [15]

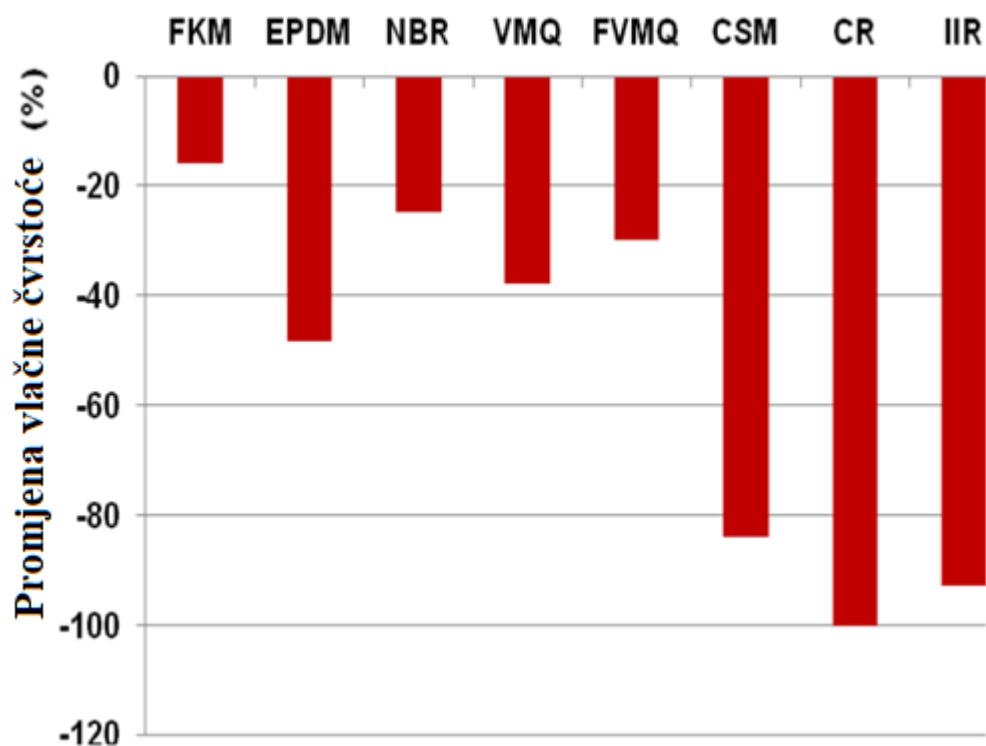
7.3. Vlačna svojstva

Osim sklonosti elastomera da otiču, kontakt s E85 utjecao je na vlačna svojstva. Vlačna čvrstoća smanjena je za 22% do 61%. Prema slici 29 najniže smanjenje utvrđeno je za FKM, EPDM i IIR, a najviše za FVMQ, NBR, CSM i CR [15].



Slika 29. Promjena vlačne čvrstoće pojedinog materijala nakon izlaganja u E85 [15]

U kontaktu s biodizelom, vlačna čvrstoća materijala opada, kao što to prikazuje slika 30. CSM, CR i IIR pokazuju drastičan pad vlačne čvrstoće koji se kreće u vrijednostima od 80 do 100%. Najmanji gubitak vlačne čvrstoće ima FKM kod kojeg je zabilježeno smanjenje od 16% [15].



Slika 30. Promjena vlačne čvrstoće pojedinog materijala nakon izlaganja u biogorivu [15]

7.4. Zaključci

Materijali za brtvljenje FKM, VMQ i IIR ocijenjeni su kao otporni na E85 do temperatura 70 ° C. Jedino je FKM, od svih elastomera, pokazao visoku kompatibilnost s biodizelom, odnosno FKM je pokazao najveću otpornost na djelovanje oba goriva.

8. UTJECAJ MJEŠAVINA GORIVA NA KATALITIČKE KONVERTERE

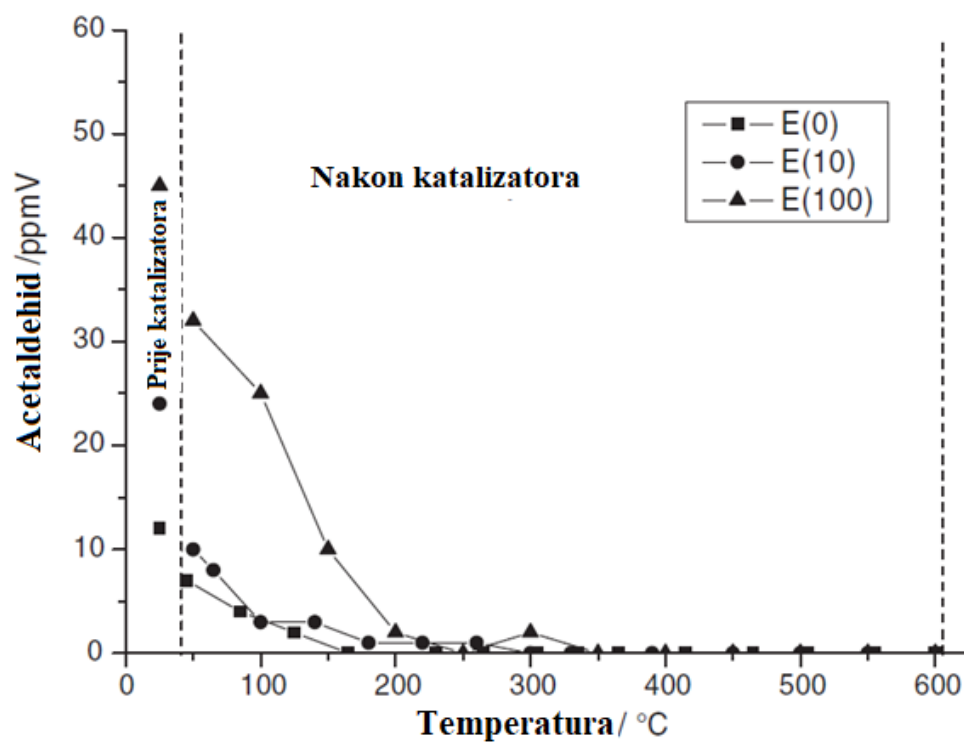
Katalitički konverter (katalizator) ima ulogu pretvorbe štetnih sastojaka iz ispušnih plinova u neškodljive, a da se pri tome ne troši. Katalizator je samo dio uređaja za pročišćavanje koji se sastoji od nosača (nosivi, osnovni dio) i aktivnog katalitičkog sloja. Kao osnovni materijal koriste se keramički monoliti i metalni monoliti. Keramički monoliti najčešće se rade od kristaličnog magnezijaluminijevog silikata. Metalni monoliti rade se rolanjem i učvršćivanjem valjanih limova od čelika. Nanosi se oksidni međusloj koji se uglavnom sastoji od γ -aluminijeva oksida. Katalitički slojevi od platine (Pt) i paladija (Pd) koriste se za procese oksidacije - CO napušta konvertor kao neotrovan CO₂, neizgoreni ugljikovodici (HC) prelaze u ugljični dioksid (CO₂) i vodenu paru (H₂O). Katalitički sloj na bazi rodija (Rh) katalizira razgradnju dušičnih oksida (NO_x) na kisik O i dušik N, pa tako postaju neškodljivi za okolinu. Katalizator dakle, ne filtrira, ne dolazi do njegovog ispunjenja i ne treba ga zamjenjivati [1].

8.1. Ispitne mješavine goriva i vrsta katalizatora

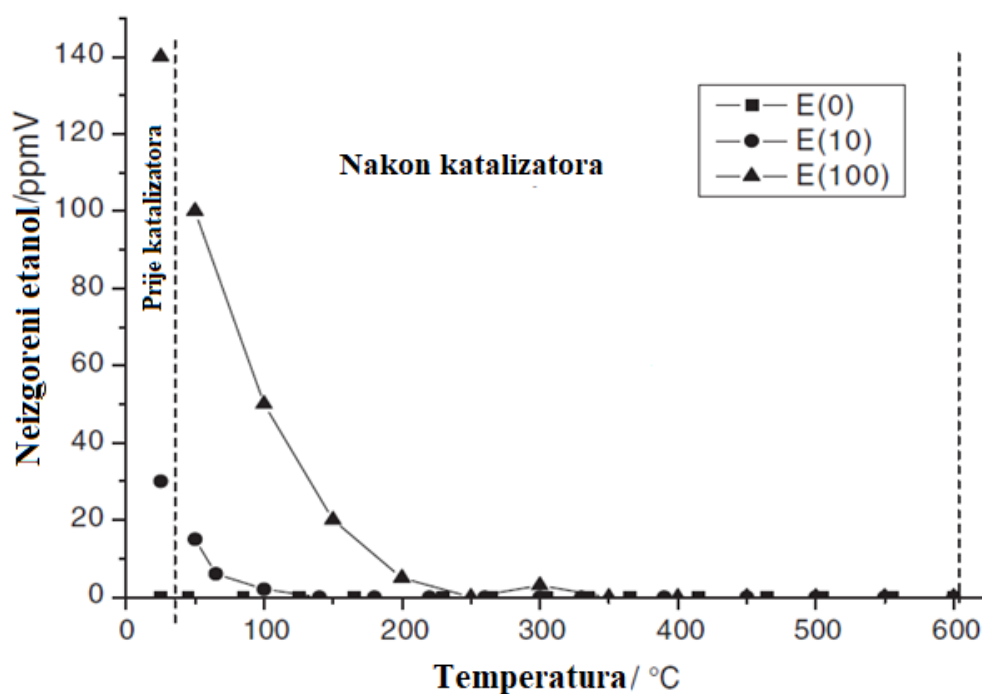
Kao katalizator korišten je pedsulfirani 1%Pt–2%Sn/ γ -Al₂O₃ katalizator. Na navedeni katalizator ispitan je utjecaj ispušnih plinova triju goriva: čisto dizelsko gorivo (E0), čisti bioetanol (E100) i mješavina od 10% bioetanola i 90 % dizela.

8.2. Emisije acetaldehida i neizgorenog etanola

Slike 31 i 32 pokazuju emisije acetaldehida i emisije neizgorenog etanola koje su nastale tijekom izgaranja različitih goriva. Te emisije su mjerene na izlazu motora, ali prije ulaska u katalizator. Na slikama se također vidi i pretvorba i smanjenje tih emisija nakon prolaska kroz katalizator, a je izražena s obzirom na temperaturu katalizatora. Može se zaključiti da je katalizator učinkovit s pretvorbom čak i pri nižim temperaturama. Nadalje, dodavanje bioetanola dizelskom gorivu rezultiralo je povećanjem emisija acetaldehida i neizgorenog etanola.



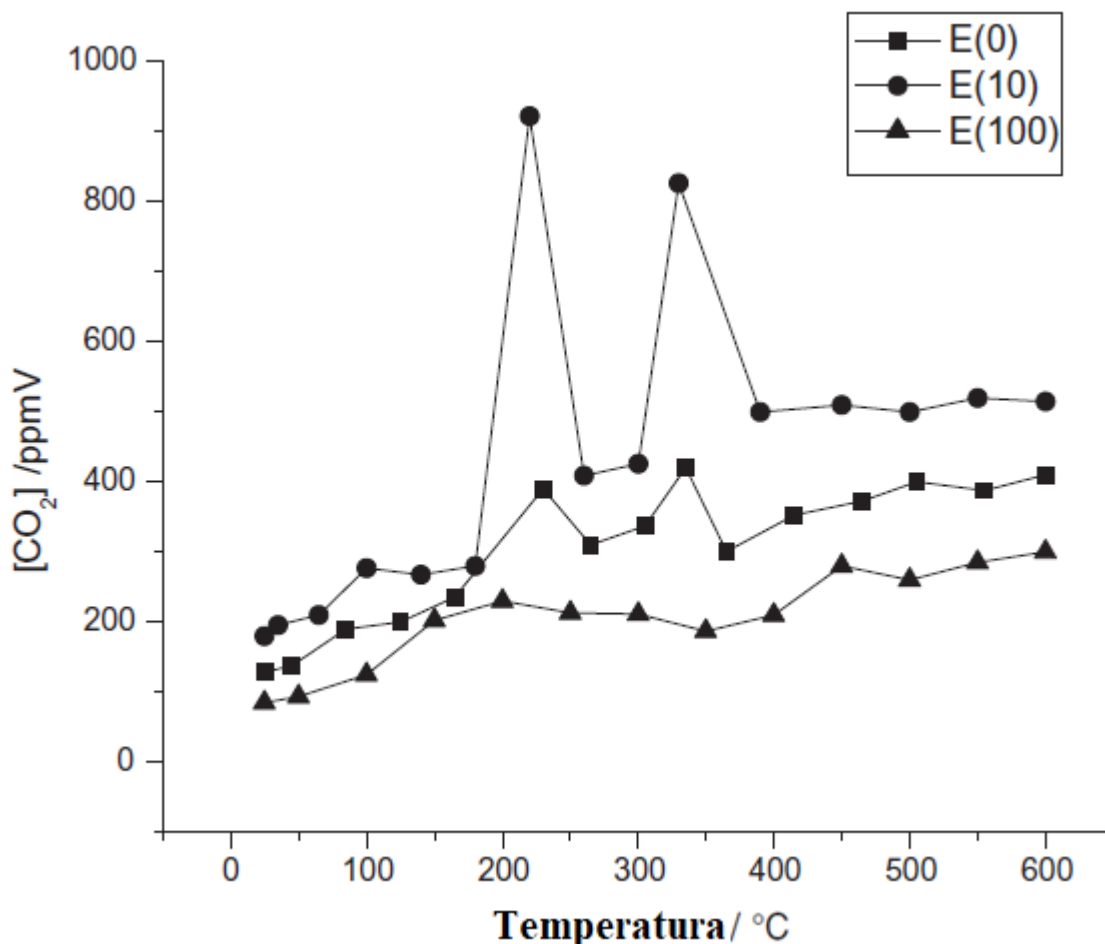
Slika 31. Utjecaj temperature u katalizatoru na emisije acetaldehida u gorivima E0, E10 i E100; stopa zagrijavanja katalizatora iznosi 10 °C/min [16]



Slika 32. Utjecaj temperature u katalizatoru na emisije neizgorenog etanola u gorivima E0, E10 i E100; stopa zagrijavanja katalizatora iznosi 10 °C/min [16]

8.3. Emisije ugljikovog dioksida (CO₂)

Na slici 33 vidi se razvoj koncentracije CO₂ tijekom njegove oksidacije u katalizatoru, a koji je prikazan s obzirom na temperaturu katalizatora. Koncentracije CO₂ lagano se povećavaju s povećanjem temperature u katalizatoru. Ističu se dvije vršne vrijednosti za E0 (čisti dizel), jedna na približno 230 °C i druga na oko 350 °C. Na temperaturama većim od 400 °C nastavljen je rast količine CO₂. Promatrajući količine CO₂ nastale od E10 smjese dolazi se do zaključka da je blagi rast koncentracije CO₂ sličan onome za E0 gorivo. Međutim, vršne vrijednosti koje se ističu na temperaturama oko 230 °C i 350 °C imaju ,više utjecaja na E10 nego na E0. Za E100 primjećen je također blagi porast koncentracije CO₂ s porastom temperature katalizatora, a većih odstupanja unutar krivulje nije bilo.



Slika 33. Utjecaj temperature unutar katalizatora na CO₂ emisije nastale iz E0, E10 i E100 [16]

8.4. Zaključci

Općenito, katalizator je aktivno oksidirao emisije nastale izgaranjem goriva E0, E10 i E100. Dodavanje bioetanola dizelskom gorivu stvara emisije ispušnih plinova koje proizvode veće količine CO₂ tijekom prolaska kroz katalizator visokih temperatura. Razlog tome može se naći u slijedećoj činjenici. Slike 31 i 32 pokazuju da se tijekom izgaranja bioetanola generiraju emisije acetaldehida i neizgorenog etanola. Te molekule sadrže kisik koji može reagirati s krutim česticama u Dieselovom motoru i s površinom katalizatora koja je od platine, a to pak može utjecati na povećani kontakt između katalizatora i krutih čestica. Kao rezultat svega toga dolazi do povećanja oksidacije krutih čestica unutar katalizatora, što za posljedicu ima nastanak CO₂.

9. SKLADIŠTENJE I ODLAGANJE GORIVA

Tekućine i plinovi povoljno se transportiraju cjevovodima od mjesta isporuke ili proizvodnje do konačnog odredišta. Ovo može biti relativno kratka udaljenost ili pak dosta velika. Ako su udaljenosti velike, potrebno je imati pumpne međustanice koje će osigurati održavanje potrebnog tlaka u sustavu.

9.1. Postrojenja za skladištenje

Ovisno o kontinuitetu proizvodnje ili učestalosti isporuke i pouzdanosti prijevoza, potrebno je imati mjesto gdje se gorivo može skladištiti. Kod skladištenja tekućih goriva postoji opasnost od požara. Postrojenja za skladištenje su stoga smještena na posebnom području s odgovarajućim razmakom između skladišnih spremnika. Svaki spremnik za tekuće gorivo mora imati oko sebe zidane zidove da bi sadržaj goriva ostao unutar njega, u slučaju oštećenja spremnika. Naravno, potrebni su i odgovarajući vatrogasni objekti [17].

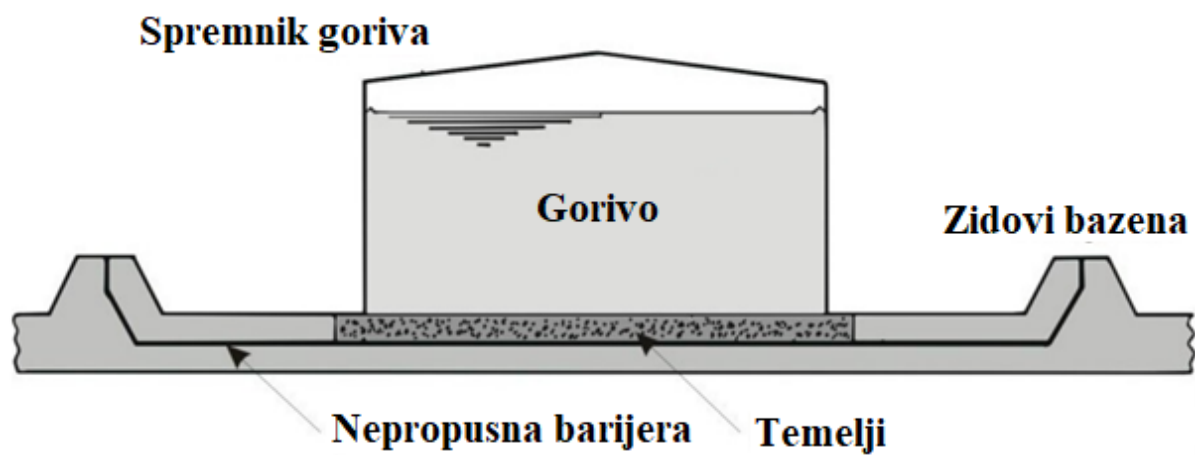
Tekuće gorivo se cijevima dovodi do potrošača. Za osiguranje protoka nekih goriva veće viskoznosti (teška loživa ulja) potrebno je najprije gorivo zagrijati na određenu temperaturu da bi mu se smanjila viskoznost i olakšao protok. Tekuća goriva za pogon cestovnih vozila s tim nemaju problema [17].

9.2. Utjecaj na okoliš

Transport tekućih goriva cjevovodom ne predstavlja znatan rizik za okoliš. Iako bi curenje nafte moglo biti štetno okoliš, cjevovodi spadaju u visoko pouzdane metode transporta. Također su dobro zaštićeni od vanjske korozije i oštećenja od udara. Učinkovite metode interne inspekcije cjevovoda na pukotine i oštećenja osiguravaju to da se bilo kakva manja oštećenja identificiraju prije nego što se uopće stvore uvjeti za stvaranje rupa. Ukoliko bi i došlo stvaranja rupe i curenja goriva iz cjevovoda, brzi pad tlaka bio bi osjetan i opskrba protokom u cjevovodu zaustavila bi se uz minimalne količine prolijevanja [17].

Za razliku od cjevovoda, u postrojenjima za skladištenje velika količina goriva nalazi se na malom prostoru i posljedice prosipanja, posebno tekućeg goriva, puno su opasnije. Kao zaštita od širenja vatre, svaki spremnik goriva nalazi se unutar uzidanog bazena. Bazen ima i funkciju zadržavanja goriva unutar svog volumena (oko spremnika), u slučaju da dođe do prolijevanja ili curenja iz spremnika. Na taj način su stvoreni uvjeti u kojima se gorivo ne može širiti po podu. Da bi se spriječilo potencijalno prodiranje goriva ispod površine te

onečišćenje tla i podzemnih voda, potrebno je ugraditi nepropusne barijere ispod spremnika i bunara. Skicu jednog takvog sustava pokazuje slika 34 [17].



Slika 34. Sustav osiguranja za spremnik goriva [17]

10. ZAKLJUČAK

Utjecaj mješavina na okoliš je različit. Upotreba mješavine biodizel - dizel smanjila je emisije ugljikovodika i CO emisije, ali je povećala emisije NO_x, kao i sadržaj kisika u gorivu. Emisija dimnih plinova smanjena je za 50% primjenom smjesa bioetanol i dizel. Upotreba smjesa biogoriva i dizela smanjila je ukupan broj čestica koje se emitiraju iz motora.. Upotreba smjese biodizela i bioetanola s dizelom (BD15E5) bila je mnogo učinkovitija za smanjenje broja čestica i mase čestica u usporedbi s BD20 gorivom.

Povećanje udjela bioetanola u smjesi smanjuje emisije ugljikovog monoksida (CO) i emisije ugljikovodika (HC). CO₂ emisije za povećanje udjela bioetanola su pokazale suprotnu karakteristiku, došlo je do povećanja istih, jednako tako su se i emisije NO_x povećale nakon dodavanja bioetanola.

Osim ugljičnog čelika, svi ostali metalni materijali (aluminij, nehrđajući čelik i kromirani čelik), u kontaktu s E20, pokazali su niske razine korozije ili ih uopće nije bilo, prema procjenama masenih gubitaka. To ukazuje da su ove vrste materijala kompatibilne s E20 smjesom. Otkriveno je da etanolamin predstavlja učinkovito rješenje za smanjivanje razine korozije čelika u E20.

POM, HDPE, PA6GF30 i PA6 / 6 izloženi u E20 smjesu, pokazali su porast mase manji od 10%. Ispitivanja tvrdoće za uzorke POM i HDPE pokazuju veće smanjenje tvrdoće uzoraka uronjenih u benzin nego onih uronjenih u E20 smjesu. Uzorci PA6 uronjeni u E20 nisu pokazali promjenu tvrdoće u odnosu na izvorne uzorke. U slučajevima PA6 i PA66 GF30 za TGA, utvrđeno je da nijedno od testiranih goriva ne utječe na te materijale jer nije bilo značajnih promjena u prosječnoj temperaturi razgradnje, kao ni u gubitku mase.

Materijali za brtvljenje FKM, VMQ i IIR pokazali su se kao otporni na E85. Jedino je FKM, od svih elastomera, pokazao visoku kopatibilnost s biodizelom, odnosno FKM je pokazao najveću otpornost na djelovanje oba goriva.

Katalizator je aktivno oksidirao emisije nastale izgaranjem goriva E0, E10 i E100. Dodavanje bioetanola dizelskom gorivu stvara emisije ispušnih plinova koje proizvode veće količine CO₂ tijekom prolaska kroz katalizator visokih temperatura.

Općenito se može zaključiti da biogoriva imaju svojih prednosti, ali i nedostataka. Čini se da su biogoriva na dobrom putu da jednog dana u potpunosti zamjene konvencionalna fosilna goriva iz upotrebe, no potrebna su dodatna istraživanja i razvoj da bi se takvo što na kraju i ostvarilo.

LITERATURA

- [1] D. Ljubas i H. Juretić, Podloge za predavanja iz kolegija Gorivo i mazivo, 2015./16.
- [2] I. Belošević, Optimiranje smjesa u proizvodnji dizelskih i benzinskih goriva, Sveučilište u Zagrebu, 2010.
- [3] N. Rudela, Biogoriva, Veleučilište u Šibeniku, 2015.
- [4] J. Popp et al., The effect of bioenergy expansion: Food, energy, and environment, 2014
- [5] I. Mahalec, D. Kozarac i Z. Lulić, Motori s unutarnjim izgaranjem, 2013.
- [6] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953401000745>,
izvučeno 27.08.2019.
- [7] <https://www.e-education.psu.edu/egee439/node/686>, izvučeno 28.08.2019.
- [8] I. Vlah, Biogoriva za pogon cestovnih motornih vozila, 2013.
- [9] P. Fenton i H. Carlsson, Bioethanol for Sustainable Transport, Results and recommendations from the European BEST project izvučeno, 2010.
- [10] https://afdc.energy.gov/fuels/biodiesel_blends.html, izvučeno 28.08.2019.
- [11] Chevron Corporation, Diesel Fuels Technical Review, 2007.
- [12] H. Kim i B. Choi, The effect of biodiesel and bioethanol blended diesel fuel on nanoparticles and exhaust emissions from CRDI diesel engine, 2009.
- [13] G. Najafi et al., Performance and exhaust emissions of a gasoline engine with ethanol blended gasoline fuels using artificial neural network, 2008.
- [14] L. M. Baena, M. Gomez i J. A. Calderon, Aggressiveness of a 20% bioethanol–80% gasoline mixture on autoparts: I behavior of metallic materials and evaluation of their electrochemical properties, 2011.
- [15] M. Weltschev et al., Compatibility of sealing materials with biodiesel, bioethanolgasoline and biodiesel-heating oil blends, 2011.
- [16] G. Corro et al., An investigation of the catalytic abatement of emissions from the combustion of diesel/bioethanol blends, 2010.
- [17] R.A. Chaplin, Fossil fuel handling, 2010.

PRILOZI

I. CD-R disc