# Modeliranje svojstava mješavina komponenti za namješavanje naftnih motornih goriva s biobutanolom

**Sigurnjak, Marija**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2015**

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:599354

*Rights / Prava:* In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-03-29**

*Repository / Repozitorij:*

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Marija Sigurnjak

# DIPLOMSKI RAD

Zagreb, srpanj 2015.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Marija Sigurnjak

# MODELIRANJE SVOJSTAVA MJEŠAVINA KOMPONENTI ZA NAMJEŠAVANJE NAFTNIH MOTORNIH GORIVA S BIOBUTANOLOM

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: izv. prof.dr.sc.Elvira Vidović
Članovi ispitnog povjerenstva:
izv. prof. dr. sc. Elvira Vidović
prof. dr. sc.Ante Jukić
dr. sc. Maja Fabulić Ruszkowski, znanstveni suradnik

Zagreb, srpanj 2015.

*Ovaj rad izrađen je u suradnji kompanije INA d.d.-Industrija nafte i Zavoda za tehnologiju nafte i petrokemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu. Zahvaljujem voditeljici rada dr. sc. Elviri Vidović na kritičkim komentarima i sugestijama te asistentu dr.sc. Fabiju Faraguni na pomoći u provedbi eksperimenata i razumijevanju rezultata.*

*Zahvaljujem dr. sc. Maji Fabulić Ruszkowski koja je vodila ovu suradnju, dr. sc. Ani Erceg i djelatnicima Laboratorija za kontrolu kvalitete naftnih proizvoda koji su mi omogućili prikupljanje sve potrebne dokumentacije, a posebna zahvala Nataliji Vraneša koja mi je nesebično pomogla svojim vrijednim radom u provedbi eksperimenata. Zahvaljujem Ivani Čović Knezović, dipl. ing. na ideji za suradnju te pomoći oko prikupljanja literature.*

*Zahvaljujem dr.sc. Katici Sertić-Bionda koja mi je uvelike pomogla u ostvarivanju mojih ambicija.*

*I na kraju, želim se zahvaliti svojoj obitelji koja mi je pružila bezuvjetnu podršku tijekom studiranja.*

*Marija Sigurnjak*

**SAŽETAK**

Primjena biogoriva sve se intenzivnije istražuje i širi zahvaljujući europskoj i međunarodnoj politici zaštite okoliša. Biogoriva mogu pridonijeti cilju smanjenja emisija $CO_2$ koje su postavljene Kyotskim protokolom. Biobutanol je interesantna opcija kao gorivo za dizelske motore zbog dobre mješljivosti s dizelskim gorivom te smanjenja emisija stakleničkih plinova što se postiže namješavanjem u dizelsko gorivo.

U ovom radu ispitana su niskotemperaturna svojstva mješavina *n*-butanola i dizelskog goriva u udjelima od 0 do 15 % vol. te utjecaj komercijalnih aditiva za dizelsko gorivo, poboljšivača tečenja poli(etilen-vinil acetata) (EVA) i aditiva koji spriječava taloženje parafina (WASA), na niskotemperaturna svojstva mješavina. Diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (DSC) su ispitani fenomeni kristalizacije.

Rezultati ispitivanja pokazuju da dodatak *n*-butanola nema utjecaja na gustoću, točku zamućenja, točku filtrabilnosti i točku tečenja neaditiviranog dizelskog goriva. *n*-Butanol u koncentraciji od 2,5 % i 5 % vol. uz dodatak EVA i WASA aditiva ima pozitivan učinak na točku filtrabilnosti. Porastom udjela *n*-butanola aditiviranih mješavina ne dolazi do promjene točke zamućenja i točke tečenja. Kratki sedimentacijski test (Aral test) pokazuje da dodatak *n*-butanola u dizelskom gorivu uz aditive znatno pogoršava operabilnost dizelskog goriva.

DSC krivulje pokazuju da mješavine s nižim udjelima *n*-butanola (2,5 % i 5 % vol.) imaju izražene interakcije s *n*-parafinima viših molekulskih masa, dok su pri višim udjelima *n*-butanola izraženije interakcije *n*-butanola s parafinima nižih molekulskih masa. *n*-Butanol djeluje na povišenje temperature početka kristalizacije *n*-parafina. Dodatak EVA i WASA aditiva djeluje na interakcije molekula parafina i *n*-butanola čime utječe na promjenu tijeka kristalizacije parafina.

Ključne riječi: biogorivo, *n*-butanol, dizelsko gorivo, niskotemperaturna svojstva

**ABSTRACT**

The use of biofuels has been intensively investigated thanks to European and international environmental policy. Biofuels can help reduce $CO_2$ emissions set up under the Kyoto Protocol. Biobutanol is an interesting option as a fuel for diesel engines due to its good miscibility with diesel fuel and reduced emissions of greenhouse gases when blended in diesel.

In this paper, the low temperature properties of blends of *n*-butanol and diesel fuel in ratios from 0 to 15 % vol., and the impact of commercial additives for diesel, flow improver poly (ethylene-vinyl acetate) (EVA) and dispersant additves, on the low temperature properties of the mixtures was investigated. In order to examine crystallization of paraffins differential scanning calorimetry was used. The results show that the addition of *n*-butanol has no effect on density, cloud point, cold filter plugging point and pour point of diesel fuel. *n*-Butanol/diesel ratios blend with 2.5% and 5% butanol with the addition of EVA and WASA additives have a positive effect on the cold filter plugging point. Increase of the concentrations of *n*-butanol in blends with additives has no impact on the cloud point and pour point. Aral test shows that the addition of *n*-butanol in diesel fuel significantly deteriorates operability of diesel fuel.

DSC curves show that lower concentrations of *n*-butanol (2,5% and 5%), act in interaction with the higher molecular weight paraffins while higher concentrations of *n*-butanol result in higher interactions with the low-molecular-weight paraffins. Addition of *n*-butanol increases the start temperature of the paraffin crystallization. Addition of EVA and WASA additive effects the interaction of paraffin and butanol molecules resulting in changing the course of paraffin crystallization.

Keywords: biofuels, *n*-butanol, diesel fuel, low temperature properties

**SADRŽAJ**

1. UVOD ..... 1
2. OPĆI DIO ..... 2
2.1. Nafta i naftni proizvodi ..... 2
2.2. Dizelsko gorivo ..... 3
2.2.1. Destilacijske karakteristike ..... 3
2.2.2. Primjenska svojstva dizelskog goriva ..... 4
2.2.3. Niskotemperaturna svojstva dizelskog goriva ..... 7
2.2.4. Ostala primjenska svojstva dizelskog goriva ..... 8
2.2.4. Zahtjevi kvalitete dizelskih goriva ..... 8
2.2.5. Aditivi za dizelsko gorivo ..... 9
2.2.6. Karakterizacija dizelskog goriva diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom ..... 12
2.3. Biogoriva ..... 14
2.3.1. Biodizel ..... 15
2.3.2. Bioalkoholi ..... 15
2.3.3.Biobutanol ..... 16
2.3.4. Izomeri butanola ..... 19
2.4. ABE fermentacija ..... 20
3. EKSPERIMENTALNI DIO ..... 23
3.1. Kemikalije ..... 23
Metode i postupci rada ..... 26
3.2.1. Testna metoda za određivanje gustoće ..... 26
3.2.2. Standardna testna metoda za određivanje točke filtrabilnosti ..... 27
3.3.3. Standardna testna metoda za određivanje točke tečenja ..... 29
3.3.4. Standardna testna metoda za određivanje točke zamućenja ..... 30
3.3.5. Testna metoda za određivanje operabilnosti dizelskog goriva ..... 31

3.3.6. Diferencijalna pretražna kalorimetrija ..... 33
4. REZULTATI I RASPRAVA ..... 35
4.1. Svojstva dvokomponentnih mješavina dizelskog goriva i *n*-butanola ..... 35
4.2. Ispitivanje utjecaja aditva na niskotemperaturna svojstva mješavina dizelskog goriva i *n*-butanola ..... 36
4.3. Kratki sedimentacijski test (Aral test) ..... 40
4.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija ..... 44
5. ZAKLJUČAK ..... 62
6. POPIS SIMBOLA ..... 64
7. LITERATURA ..... 66
8. PRILOZI ..... 68
9. ŽIVOTOPIS ..... 71

# 1. UVOD

Svjetske potrebe za energentima ubrzano rastu zbog kontinuiranog porasta potreba visokorazvijenih zapadnih zemalja te zemalja u razvoju. Europska je unija u ožujku 2007. godine odlučila postaviti svoj energetski sustav na održive temelje, prihvaćanjem obveza prema formuli 20-20-20: 20 % uštede energije poboljšanjem energetske učinkovitosti, 20 % udjela energije iz obnovljivih izvora i smanjenje emisija stakleničkih plinova za 20 % (s obzirom na razine iz 1990.) do 2020.-te godine.

Sve veća potražnja za energijom i potreba za ekološki prihvatljivijim gorivima koja bi zamijenila za okoliš štetna fosilna goriva glavni su pokretači brojnih istraživanja alternativnih goriva. Biogoriva su najpopularnija alternativna goriva na tržištu, a uključuju sva plinovita ili kapljevita goriva koja su dobivena iz biomase. Smjernica 2003/30/EC Europskog parlamenta i Vijeća od 8. svibnja 2003. godine o promicanju uporabe biogoriva i drugih obnovljivih goriva za potrebe transporta zahtijeva da države članice Europske unije odrede nacionalni plan kojim se osigurava minimalan udio biogoriva u ukupnom gorivu koje se stavlja na tržište, a iznosi 5,75 % do 2010. te 10 % do 2020., izračunat na temelju energetskog sadržaja ukupnog benzina i dizela na tržištu za potrebe transporta. Šire korištenje biogoriva u transportu čini dio paketa mjera potrebnih za ispunjenje obveza smanjenja emisije stakleničkih plinova koje su propisane Kyotskim protokolom uz Okvirnu konvenciju Ujedinjenih naroda o promjeni klime.[1]

Biogoriva privlače sve više pažnje zahvaljujući faktorima kao što su nesigurnost opskrbe energije, oscilacije u cijeni nafte, potreba diverzifikacije sirovina, kao i problem povezan s emisijama stakleničkih plinova. Bioalkoholi se sve intenzivnije istražuju kao obećavajuće biogorivo za motore s unutrašnjim izgaranjem. Etanol je obnovljivo gorivo bazirano na biomasi, dok se metanol dobiva uglavnom iz ugljena ili petrokemijskih sirovina, stoga je etanol značajniji sa stajališta obnovljivosti i šire korišten kao aditiv ili alternativno gorivo u brojnim zemljama (Brazil, SAD, Kina). Međutim, postoji nekoliko kritičnih problema vezanih uz primjenu etanola, kao što su visoka korozivnost, niska temperatura vrelišta te problem s netopljivošću u dizelskom gorivu.

Butanol je obnovljivo gorivo bazirano na biomasi koje se može proizvesti alkoholnom fermentacijom biomase. Butanol se dobro miješa s benzinom i dizelom, nije korozivan te ima veći sadržaj energije u usporedbi s drugim bioalkoholima čime butanol ima potencijal da riješi nedostatke nižih alkohola i biodizela. [1,2]

## 2. OPĆI DIO

Trenutna uporaba fosilnih goriva mora se smanjiti zbog globalnog zatopljenja koje uzrokuju emisije produkata izgaranja i smanjenja ovisnosti o nafti kao glavnom izvoru energije. Dugoročno gledano, od biogoriva proizvedenih iz biomase i primarno namijenjenih transportnom sektoru očekuje se značajno smanjenje ovisnosti o fosilnim gorivima. Međutim, još uvijek nije jasno koja biogoriva će predstavljati najbolji mogući izbor za motore s unutrašnjim izgaranjem.[3]

### 2.1. Nafta i naftni proizvodi

Nafta, kapljevita do polučvrsta prirodna tvar, nalazi se u zemljinoj kori, sastavljena je pretežno od smjese brojnih ugljikovodika, a uvijek sadrži i sumporove, dušikove i ugljikove organske spojeve i u vrlo malim udjelima veći broj teških metala. Najčešće je smeđe-zelene do smeđe-crne boje, a u reflektiranom svjetlu svi naftni proizvodi opalesciraju zelenim, odnosno plavo-zelenim svjetlom. Nafta se dobiva bušenjem zemljine kore do njena ležišta posebnim postupcima i uređajima do dubina od nekoliko tisuća metara, prevozi cjevovodima, brodovima-tankerima ili autocisternama i prerađuje u rafinerijama frakcijskom destilacijom i drugim tehnološkim postupcima. [4]

U ovisnosti od podrijetlu i nalazištu, nafta se može značajnije razlikovati u sastavu i zato je točnije govoriti o naftama. Razlikuju se u prosječnoj molekularnoj masi, gustoći, vrelištu, viskoznosti i drugim fizikalno-kemijskim svojstvima. Elementarnim sastavom kao i strukturom nazočnih ugljikovodika većina sirovih nafta bitno se ne razlikuje. Međutim, i te male razlike u elementarnom sastavu značajno utječu na njihova svojstva, a tako i na procesne čimbenike, te sastav i kakvoću proizvoda.[4]

Najzastupljeniji spojevi u nafti su *n*-alkani i izoalkani (parafini), cikloalkani (nafteni), aromatski ugljikovodci, sumporovi spojevi, dušikovi spojevi, kisikovi spojevi, anorganske nečistoće. Olefinski spojevi se uobičajeno ne nalaze u sirovoj nafti, kao ni acetilenski ugljikovodici. Udjel parafina u sirovoj nafti ovisi o vrsti nafte, međutim, općenito će se udjel parafinskih ugljikovodika smanjivati porastom molekulske mase.[4]

Budući da sadrži veće udjele ugljikovodika, nafta ima visoke vrijednosti topline izgaranja, $Q = 42 \cdot 10^3$ kJ kg$^{-1}$, ali se zbog velikih razlika u sastavu i tlaku para ne može izravno upotrebljavati kao ekonomično gorivo. Zato se nafta prethodno razdvaja, rafinira u

rafinerijama u zasebne frakcije užeg područja vrenja i dorađuje u proizvode pogodne uporabne vrijednosti. Uporabna vrijednost nafte najviše ovisi o ukupnom udjelu ugljikovodika, a zatim njihovoj zastupljenosti po vrstama.[4]

Preradbom nafte dobiva se više od 600 proizvoda u koje se ubrajaju i proizvodi s manjim razlikama uporabnih svojstava. Međutim, samo je manji broj temeljnih naftnih proizvoda, od kojih su najznačajnija goriva (motorni benzin, dizelska, turbinska i mlazna goriva), loživa ulja (lako i teško), mineralna maziva ulja, otapala, petrolejski koks, bitumen, parafinski vosak, ukapljeni naftni plin i, posebice, sirovine petrokemijske proizvodnje, aromatski (benzen, toluen, ksileni) i niži olefinski ugljikovodici.[4]

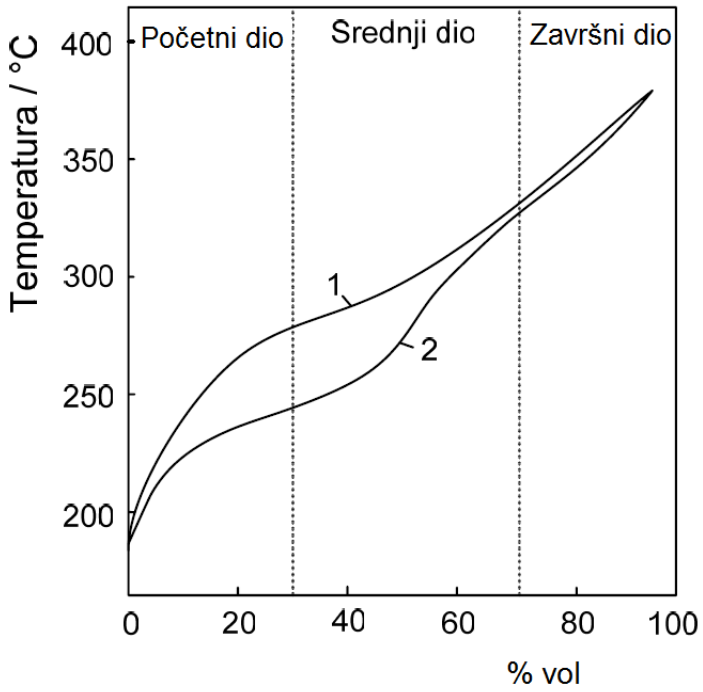
## 2.2. Dizelsko gorivo

Dizelsko gorivo upotrebljava se za pogon dizelskog motora s unutarnjim izgaranjem, kada do paljenja dolazi samozapaljenjem stlačene smjese goriva i zraka. Dizelsko gorivo je smjesa petrolejske frakcije i frakcije lakoga plinskog ulja vrelišta $t_v$ = 160 – 360 °C, a sadrži pretežno ugljikovodike $C_{15}$-$C_{28}$. Nekoliko je vrsta dizelskog goriva, a dijele se prema uporabi za pogon automobila, teških vozila (kamiona), traktora, brodskih i željezničkih motora, vojnih vozila i dr.[4]

Primjenska svojstva dizelskog goriva uključuju: gustoću, destilacijsku krivulju, cetanski broj (cetanski indeks), točku filtrabilnosti, točku tečenja, točku zamućenja, operabilnost, plamište, korozivnost i sadržaj sumpora. Dizelska goriva su vrlo ekonomična i specifična im je potrošnja 30-40 % manja od potrošnje benzinskih motora iste snage. Nedostatci su im veća masa motora po jedinici snage, složenija (skuplja) konstrukcija i otežano paljenje pri niskim temperaturama.[4]

### 2.2.1. Destilacijske karakteristike

Destilacijska krivulja određuje frakcijski sastav goriva pa njezin oblik ukazuje na sadržaj lakih, srednjih i teških frakcija (Slika 1). Granica vrenja utvrđena je temperaturama početka i kraja destilacije,položaj početnog dijela ukazuje na sadržaj lakih destilata (isparljivost goriva), a položaj srednjeg i krajnjeg dijela krivulje ukazuje na udjel srednjih i teških frakcija.[5]




Slika 1.[5] Destilacijska krivulja standardizirane destilacije dizelskog goriva (ASTM):

1 – uzorak siromašan lakim frakcijama

2 – uzorak bogat lakim frakcijama

### 2.2.2. Primjenska svojstva dizelskog goriva

Pokazatelj kakvoće, posebice sklonosti zapaljenja određen je cetanskim brojem (*CB*). Određuje se u normiranim motorima uspoređujući izgaranje s referentnom smjesom ugljikovodika, volumnih udjela lako zapaljivog cetana (*CB* = 100) i teško zapaljivog *α*-metil naftalena (*CB* = 0). Cetanski broj dizelskih goriva obično je u rasponu 35-55, s tim da goriva velikih vrijednosti *CB* pokazuju poželjno brzo paljenje, a malih *CB*, zakašnjelo paljenje i štetno lupajuće izgaranje. *CB* se može približno odrediti izračunom putem empirijskih izraza iz fizikalno-kemijskih svojstava goriva, jer ovisi o kemijskom sastavu, odnosno vrsti nazočnih ugljikovodika. Razmjeran je udjelu *n*-alkana ili *n*-alkilnih skupina u naftenima i aromatima, i raste u nizu:

*n-alkani ( + alkilirani nafteni i aromati ) > granati alkani > nafteni >aromati,*

pa je ponašanje *CB* približno suprotno od ponašanja oktanskog broja (OB). Vrijednosti *CB* za neke ugljikovodike prikazuje tablica 1.[4]

Tablica 1.[4] Vrijednosti cetanskog broja ugljikovodika

| Ugljikovodik | CB | Ugljikovodik | CB |
|---|---|---|---|
| **Benzen** | -18 | *n*-Nonil-benzen | 50 |
| **Toluen** | 5 | 3-Etil-dekan | 53 |
| ***n*-Heksil-benzen** | 26 | Cetan | 100 |
| **4,5-Dietil-oktan** | 26 | | |

Cetanski indeks (*CI)* je vrijednost koja se račun preko gustoće i temperatura vrelišta smjese, a koristi se kao alternativa cetanskom broju za određivanje kvalitete dizelskog goriva. Određuje se prema standardu (Metoda izračunavanja jednadžbom s četiri nepoznanice):

$$CI = 45{,}2 + 0{,}0892 \cdot T_{10N} + (0{,}131 + 0{,}901 \cdot B) \cdot T_{50N} + (0{,}0523 - 0{,}42 \cdot B) \cdot T_{90N} + \\ + 0{,}00049 \cdot (T^2_{10N} - T^2_{90N}) + 107 \cdot B + 60 \cdot B^2$$

gdje su temperature dobivene destilacijom:

$T_{10N} = T_{10} - 215$ °C

$T_{50N} = T_{50} - 260$ °C

$T_{90N} = T_{90} - 310$ °C

$T_{10}$temperatura za 10 % predestiliranog, °C

$T_{50}$ temperatura za 50 % predestiliranog, °C

$T_{90}$ temperatura za 90 % predestiliranog, °C

$B = [\exp(-0{,}0035\ D_N)] - 1$

$D_N = D - 850$

D = gustoća kod 15 °C, kg $m^{-3}$

Jednostavnija metoda određivanja kvalitete dizelskog goriva je empirijskim izrazom za tzv. dizelski indeks (*DI*), iz podataka vrijednosti anilinske točke (*A*) izražene u Fahrenheitovim stupnjevima i gustoće (°*API*):

$$DI = \frac{A(°F)°API}{100}$$

°*API* su definirani kao funkcija relativne gustoće izrazom:

$$°API = \frac{141{,}5}{d(60/60°F)} - 131{,}5$$

pri čemu je referentna temperatura uzorka i standarda 60 °F odnosno 15,6 °C, a *d*,relativna gustoća, omjer gustoće ispitivane tvari na nekoj temperaturi i gustoće standardne tvari (voda) na standardnoj temperaturi.

Anilinska točka je najniža temperatura mješljivosti, odnosno bistrenja smjese jednakih volumena uzoraka i anilina. Proizvod s višim udjelom aromatskih ugljikovodika, ima nižu vrijednost anilinske točke.[5]

Prema izrazu za *DI*, njegove veće vrijednosti, što znači i veću zapaljivost goriva, dobivaju se pri većim *A* vrijednostima i manje gustoće, što izravno ovisi o sastavu goriva. Postoji zadovoljavajuća podudarnost između *CB* i *DI* u području primjene dizelskih goriva. Vrijednost cetanskog broja može se povećati aditivima za povećanje cetanskog broja kojima se ubrzava zapaljivost kao što su nitrati i peroksidi. Najpoznatiji su: izopropil-nitrat, amil nitrat, cikloheksil-nitrat, dikumil-peroksid i sl. Tako amil-nitrat ($C_5H_{11}ONO$) u udjelu 0,13-0,18% vol. dodan dizelskom gorivu povećava njegov cetanski broj za oko 5 jedinica.[5]

Gustoća se definira kao masa uzorka u jedinici volumena pri određenoj temperaturi, a izražava se u g $cm^{-3}$ ili kg $m^{-3}$, dok se relativna gustoća definira kao omjer mase određenog volumena uzorka i mase istog volumena vode pa je prema tome bezdimenzijska veličina. Gustoća i relativna gustoća ugljikovodičnih naftnih frakcija dva su svojstva koja imaju široku primjenu za njihovu preliminarnu karakterizaciju. Gustoća se još izražava i u stupnjevima°*API* (American Petroleum Institute).[5]

Gustoća dizelskog goriva uobičajeno ima vrijednosti od 820 do 845 kg $m^{-3}$. Gustoća (relativna gustoća) i °*API* mogu se izmjeriti pomoću areometra, piknometra ili denzitometra. Zavisnost gustoće o temperaturi, odnosno koeficijent širenja vrlo je važno tehnološko svojstvo jer se većina naftnih proizvoda prodaje s obzirom na volumen te se relativna gustoća najčešće određuje pri temperaturi (21 °C), a ne na standardnoj temperaturi(15,56 °C).[5]

### 2.2.3. Niskotemperaturna svojstva dizelskog goriva

Niskotemperaturna svojstva mogu problematična u gorivima srednjih destilata u zimskom periodu, kao što je dizelsko gorivo budući da sadrže ravnolančane i razgranate ugljikovodike (parafinski voskovi) koji postaju krutine na zimskim temperaturama. Vosak može začepiti filter goriva ili potpuno zgusnuti gorivo onemogućujući time sustavu goriva dopremu goriva do motora. U niskotemperaturna svojstva ubrajaju se:

- Točka tečenja
- Točka filtrabilnosti
- Točka zamućenja
- Operabilnost goriva.

Točka tečenja (engl. *Pour point, PP*)je najniža temperatura pri kojoj dizelsko gorivo nastavlja teći kad sehlađenje provodi pod određenim uvjetima. Točka tečenja razmjerna je sadržaju parafina - viša točka tečenja upućuje na viši sadržaj parafina.[5]

Točka filtrabilnosti (engl. *Cold Filter Plugging Point, CFPP*) definira se kao temperatura pri kojoj dolazi do začepljenja filtera goriva uslijed kristalizacije pretežito viših ravnolančanih parafinskih ugljikovodika. Ispitivanje se provodi pri normiranim uvjetima, a vrijednosti se propisuju posebice za određeno vremensko razdoblje. Točka filtrabilnosti je najniža temperatura pri kojoj će gorivo imati neometan protok u motoru.[6]

Točka zamućenja (engl. *Cloud point, CP*) je temperatura pri kojoj počinje kristalizacija ili izdvajanje parafina iz dizelskog goriva hlađenjem. Duže molekule parafina talože se iz goriva kao vosak kada temperatura padne ispod točke zamućenja. Vosak začepi hladne vodove goriva i filtere. Što je udio parafina u gorivu veći, viša je točka zamućenja.[6]

Operabilnost (engl. *Operability, OP*) dizelskog goriva je najniža vrijednost atmosferske temperature pri kojoj je zajamčen neometani rad dizelskog motora s testiranim gorivom.

Postoje brojni načini da se poboljšaju niskotemperaturna svojstva dizelskih goriva, a neka od njih su:

- Korištenje nafte s manjim sadržajem *n*-parafina
- Sužavanje destilacijskog reza
- Razrjeđenje s frakcijom manjeg sadržaja *n*- parafina
- Dodavanje aditiva za poboljšanje niskotemperaturnih svojstava.

Najčešće se za gorivo za zimsko razdoblje sužava destilacijski rez čime se smanjuje sadržaj dugolančanih parafina u dizelskom gorivu te se dodaju aditivi koji dispergiraju parafine i spriječavaju rast parafinskih kristala.

### 2.2.4. Ostala primjenska svojstva dizelskog goriva

Ostala primjenska svojstva dizelskog goriva važna su za sigurno rukovanje dizelskim gorivom, kao i karakterizaciju dizelskog goriva. Ova svojstva uključuju: točku paljenja, točku gorenja, mazivost, viskoznost, a prikazana su u tablici 7.

Točka paljenja (plamište) je temperatura na koju se u točno definiranim uvjetima treba zagrijati uzorak dizelskog goriva kako bi se razvijene pare u smjesi sa zrakom prinošenjem propisanog plamena trenutno zapalile. Točka paljenja je vrlo važan podatak za provođenje sigurnog rukovanja, transporta i skladištenja goriva.[5]

Točka gorenja je temperatura na koju se u točno definiranim uvjetima treba zagrijati uzorak kako bi mogao kontinuirano gorjeti zapaljen propisanim plamenom.[5]

### 2.2.4. Zahtjevi kvalitete dizelskih goriva

Kvaliteta dizelskog goriva propisana je u zemljama Europske unije pa tako i u Republici Hrvatskoj normom EN 590 i Uredbom o kakvoći tekućih naftnih goriva. Dizelsko gorivo mora zadovoljiti slijedeće zahtjeve: cetanski broj viši od 51, volumni udjel destilata do 360°C veći od 95%, gustoća manja od 845 kg $m^{-3}$, maseni udjel policikličkih i aromatskih ugljikovodika manji od 8 % mas. te količina sumpora do 10 mg $kg^{-1}$. Točka filtrabilnosti

propisana je prema godišnjem dobu te za zimsko razdoblje mora biti ispod -15 °C, za prijelazno razdoblje -10 °C te tijekom ljetnih mjeseci 0 °C(Tablica 2).[7]

Tablica 2.[7] Zahtjevi kvalitete dizelskog goriva u Republici Hrvatskoj

| Sastavnica i značajka kvalitete | Jedinica | Granične vrijednosti | |
|---|---|---|---|
| | | najmanje | najviše |
| **cetanski broj** | | 51,0 | – |
| **gustoća kod 15 °C** | kg $m^{-3}$ | – | 845,0 |
| **destilacija:** | | | |
| **– 95% vol. predestiliranoga do:** | °C | – | 360,0 |
| **policiklički aromatski ugljikovodici** | % mas. | – | 8,0 |
| **količina sumpora** | mg $kg^{-1}$ | – | 10,0 |
| **količina metil ester masnih kiselina FAME – HRN EN 14078** | % vol. | – | 7,0 |
| **točka filtrabilnosti za razdoblje:** | °C | | |
| **– od 16. 4. do 30. 9.** | | | 0 |
| **– od 1. 10. do 15. 11.** | | | – 10 |
| **– od 1. 3. do 15. 4.** | | | – 10 |
| **– od 16. 11. do 29. 2.** | | | – 15 |

### 2.2.5. Aditivi za dizelsko gorivo

Pri proizvodnji i distribuciji dizelskih goriva, obično se koriste slijedeći aditivi, kojima se poboljšavanju njihova normirana i primjenska svojstva:

- antioksidansi,
- inhibitori korozije,
- deemulgatori,
- poboljšivači cetanskog broja,
- poboljšivači niskotemperaturnih svojstava,
- detergenti,
- aditivi za poboljšanje mazivosti,

- aditivi protiv pjenjenja,
- antistatici.

Antioksidansi suzbijaju kemijske reakcije nezasićenih ugljikovodika u dizelskome gorivu s kisikom iz zraka, što bi moglo dovesti do nastajanja raznih kondenziranih visokomolekularnih tvari i smola. Posljedica njihova djelovanja je dugotrajno održavanje radnih svojstava goriva osobito tijekom skladištenja. Kao antioksidansi obično se primjenjuju alkilfenoli, aromatski amini te alkilno-supstituirani aromatski amini. U slučaju kada dizelsko gorivo sadrži metil estere masnih kiselina (FAME), u skladu s normom EN 590, do 5 % vol. ili kada dizelsko gorivo sadrži FAME do 35 % vol. te većinom kod korištenja čistog biodizela (100% FAME), navedene vrste antioksidansa nisu dovoljno učinkovite pa ih je potrebno zamijeniti drugim prikladnijim vrstama. [8]

Inhibitori korozije polarnim dijelovima svojih molekula prekrivaju metalnu površinu i tako spriječavaju njezin doticaj s tvarima (voda, zrak) koje bi mogle izazvati koroziju. Izvori vlage u dizelskome gorivu su neki tehnološki postupci. Kao inhibitori korozije mogu se koristiti organske kiseline i njihovi aminski derivati.[8]

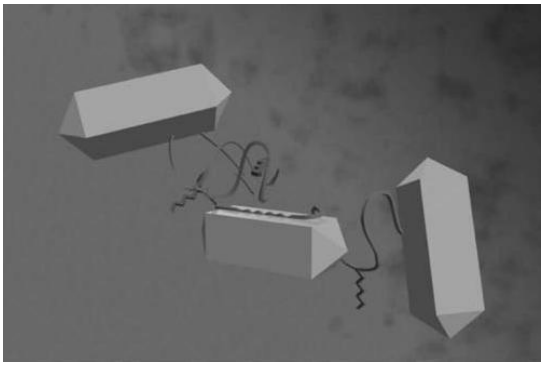
Deemulgatori poboljšavaju (ubrzavaju) odjeljivanje vode iz dizelskoga goriva, osobito u slučaju kada je ovo prirodno svojstvo ugljikovodičnih goriva umanjeno doziranjem površinski aktivnih aditiva (inhibitora korozije, detergentnih aditiva). Učinak primjene deemulgatora osobito je važan kod dizelskoga goriva zimske kvalitete, jer kod pada temperature okoliša otopljena voda stvara mikro kristale leda koji djeluju kao kristalne jezgre parafinske kristalizacije, rezultirajući time pogoršanjem svojstava hladnoga tečenja do te mjere da se smanjuje učinak poboljšivača tečenja (engl. *Middle destillate low improver*, MDFI) i disperzanta parafina (engl. *Wax anti-settling additive*, WASA).

Poboljšivači cetanskoga broja(CB), osim povećanja cetanskoga broja ujedno i unapređuju brzinu, cjelovitost izgaranja, sastav ispušnih plinova te smanjuju buku motora. Poboljšivači cetanskoga broja mogu povoljno utjecati i na pokretanje motora pri niskim temperaturama. Kao poboljšivači cetanskoga broja koriste se gotovo uvijek alkilni nitrati.[8]

Za poboljšanje niskotemperaturnih svojstava, obično se koriste dvije vrste aditiva. Aditivi depresanti ili poboljšivači tečenja srednjih destilata (MDFI) snižavaju točku tečenja i točku filtrabilnosti (*CFPP*) dizelskih goriva. Djelovanje tih aditiva zasniva se na ograničavanju rasta parafinskih kristala. Naime, bočni lanci MDFI aditiva kristaliziraju s kristalima parafina. Ova kokristalizacija steričkim smetnjama spriječava formiranje koherentne mreže parafinskih

kristala održavajući time vosak u obliku distribucije sitnih kristala i osiguravajući tecljivost (slika 2.).

Kao MDFI, obično se koriste kopolimeri alkena (većinom etilenski kopolimer) s alkilnim esterima nižih organskih kiselina, primjerice octene ili propionske. Za učinkovitost ovih aditiva važna su globalna struktura i molekulna gustoća kopolimera. Odabir pravilnih aditiva ovisi, nadalje, o svojstvima i tehnologiji proizvodnje temeljnoga dizelskoga goriva (frakcijski i tipski sastav, točka zamućenja).[8]



Slika 2.[9] Prikaz djelovanja MDFI aditiva

Aditiv za spriječavanje taloženja parafina (WASA) raspršuje stvorene parafinske kristale i tako onemogućava njihovo taloženje u obliku krute faze na dnu spremnika s gorivom – aditiv kristale drži raspršenima u dizelskome gorivu. Istodobno je rast kristala spriječen pri smanjenju temperature dizelskih goriva. U nekim slučajevima ovaj disperzantni aditiv ujedno blago smanjuje točku zamućenja dizelskoga goriva. Uporabom ovog aditiva moguće je povećati učinak depresantskoga aditiva te ih se stoga u pravilu koristi zajedno.[8]

Detergenti čiste sapnice za ubrizgavanje i održavaju ih čistima. U slučaju da u dizelskome gorivu nema detergenta, sapnice za ubrizgavanje, koje su u komori izgaranja izložene visokim temperaturama i tlakovima, onečišćuju se smolastim talogom koji se za razmjerno kratko vrijeme pretvara u ugljik. Ugljični se talozi stvaraju u uskim kanalima sapnica (približno desetine milimetra), kao proizvod krekiranja dizelskoga goriva. Onečišćene sapnice ne raspršuju gorivo ispravno što dovodi do pogoršanja sastava ispušnih plinova, porasta potrošnje goriva te problema s hladnim pokretanjem motora. Neki detergenti poboljšavaju također i proces izgaranja djelujući na sastav ispušnih plinova.[8]

Aditiv za poboljšanje mazivosti djeluje na maziva svojstva dizelskoga goriva. Budući da crpku ubrizgavanja i brizgaljke podmazuje samo dizelsko gorivo, neophodna je primjena aditiva za mazivost. Čak i kod dizelskoga goriva sa sadržajem sumpora od 500 mg $kg^{-1}$, bez

aditiva za mazivost trošenje dijelova crpke za ubrizgavanje je znatno, uslijed čega brže dolazi do njihovog kvara. Uvođenjem dizelskih goriva sa sadržajem sumpora od 50 mg $kg^{-1}$ ili čak dizelskih goriva bez sumpora (maks. 10 mg $kg^{-1}$), važnost aditiva za mazivost i smanjenje trošenja znatno raste. U slučaju da dizelsko gorivo sadrži do 5 % vol. metil estera masnih kiselina (FAME), primjena aditiva mazivosti nije potrebna zahvaljujući izvrsnim mazivim svojstavima FAME-a.[8]

Aditiv protiv pjenjenja smanjuje pjenjenje dizelskoga goriva, osobito kod točenja goriva crpkama velikog protoka. Stvaranje pjene produljuje vrijeme uzimanja goriva te ugrožava okoliš, prijeteći čak i mogućnošću izazivanja požara.

Primjenom antistatika, poboljšavaju se svojstva vozivosti dizelskoga goriva te se dodatno smanjuje opasnost stvaranja statičkoga elektriciteta, a time i mogućnost eksplozije pri crpljenju dizelskoga goriva iz cisterni u spremnike benzinskih postaja kao i kod točenja goriva u automobil.[8]

### 2.2.6. Karakterizacija dizelskog goriva diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je toplinska metoda koja se koristi za određivanje temperatura i toplinskih tokova u vezi s faznim i ostalim prijelazima u materijalima, u ovisnosti o vremenu i temperaturi.[10]

Prilikom DSC analize ispitivani i referentni uzorak se zagrijavaju odnosno hlade definiranom brzinom. Pri tome dolazi do toplinskih prijelaza (taljenje, stakljenje, kristalizacija) što rezultira egzotermnom ili endotermnom reakcijom. Količina topline koja je potrebna da bi se održala temperatura uzorka jednaka temperaturi referentnog uzorka tijekom prijelaza registrira se kao pik na DSC krivulji.[10]

DSC mjerenja omogućuju brzu i pouzdanu karakterizaciju različitih vrsta naftnih frakcija. Krivulje grijanja mogu pružiti informacije o kvaliteti naftnih frakcija. Nadalje, može se odrediti porijeklo uzorka nepoznate naftne frakcije iz razloga što su izmjerene krivulje karakteristične za pojedine naftne proizvode, tj. one su „otisci prsta“. S druge strane, eksperimenti hlađenja daju praktične informacije o kristalizaciji naftnih derivata.[10]

Za srednje teška plinska ulja najbolje je mjeriti kristalizaciju u rasponu od 25 °C do -30 °C s brzinom hlađenja od 0,5 K $min^{-1}$. U takvim eksperimentima postoji više ili manje izražen egzotermni pik koji pokazuje tijek kristalizacije.

Za procjenu odgovarajuće DSC krivulje važno je razlikovati slijedeće karakteristične temperature:

- Točka zamućenja (*CP*) – odgovara temperaturi na kojoj započinje kristalizacija
- Točka filtrabilnosti (*CFPP*) – odgovara temperaturi ispod koje je sav materijal koji može kristalizirati kristalizirao
- Točka tečenja (PP) – temperatura na kojoj je viskoznost uzorka toliko visoka da uzorak više ne može teći

Da bi se analizirao kristalizacijski pik, moraju se označiti horizontalna ili tangencijalna bazna linija s lijeve strane krivulje.[10]
Na slici 3. prikazan je primjer DSC krivulje dizelskog goriva. Za točku zamućenja (*CP*) se uzima početna temperatura pika kristalizacije ($T_{onset}$). Točka zamućenja mjerena na ovaj način može biti ponovljivo izmjerena s točnošću od ±0,5 K. Vrijednosti dobivene ovom metodom su nešto niže nego one dobivene ASTM standardnom metodom. Mjerenje 50 različitih lakih destilata dovelo je do slijedeće korelacije:

$$CP = T_{ONSET} = 0{,}98 \cdot T_{ASTM} - 3{,}6$$

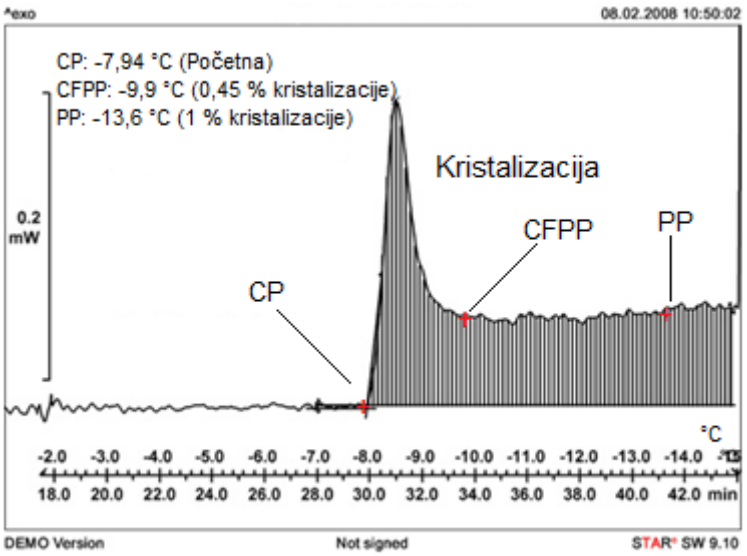
Za određivanje točke filtrabilnosti analizom 40 lakih naftnih produkata dobivena je slijedeća korelacija između temperature na je kojoj 0,45% kristalizirajućeg materijala kristaliziralo ($T_c$(0,45%)) i točke filtrabilnosti određene prema normi *EN 116* ($T_{CFPP}$):

$$T_c(0{,}45\%) = 1{,}01 \cdot T_{CFPP} - 0{,}85$$

Za određivanje točke tečenja optimalna korelacija je:

$$T_c(1\%) = 1{,}02 \cdot T_{PP} - 0{,}28$$

gdje je $T_c$(1%) temperatura na kojoj je iskristaliziralo 1 % kristalizirajućeg materijala.




Slika 3.[10] Primjer DSC krivulje dizelskog goriva

## 2.3. Biogoriva

Obnovljivi izvori energije dolaze od sunca, vjetra i biomase te imaju veliki potencijal za razvoj kako bi zadovoljili naše potrebe za energijom u budućnosti. Biogoriva su goriva koja se dobivaju preradom biomase, a mogu se proizvesti neposredno iz biljaka ili posredno iz industrijskog, komercijalnog, domaćeg i poljoprivrednog otpada. Postoji nekoliko osnovnih metoda proizvodnje biogoriva. Prva se temelji na spaljivanju suhog organskog otpada (kućanskog otpada, industrijskog i poljoprivrednog otpada, slame, drva i treseta). Fermentacijom mokrog otpada (gnojiva životinjskog podrijetla) bez prisutnosti kisika proizvodi se biogorivo sa čak 60% metana, a fermentacijom šećerne trske ili kukuruza proizvode se alkoholi i esteri. Alkoholi i esteri teoretski mogu zamijeniti fosilna goriva, ali budući da je potrebno prilagođavanje motora, najčešće se koriste u mješavini s fosilnim gorivima. Biogoriva imaju potencijal usmjeren smanjivanju emisija ugljičnog dioksida $CO_2$. To se prvenstveno temelji na činjenici da biljke, iz kojih se proizvode biogoriva, apsorbiraju $CO_2$ prilikom svog rasta, koji se pak oslobađa prilikom sagorijevanja biogoriva. [11]

Postoji velik potencijal za biogoriva u transportu i drugim područjima opskrbe energijom. Za uporabu u transportnim vozilima istraživana su i primjenjivana različita biogoriva, kao što su biodizel, biodimetil eter, biometanol, bioetanol, biobutanol itd. Navedena biogoriva mogu se dobiti iz obnovljive sirovine za razliku od fosilne sirovine u slučaju dizela i benzina.[2]

### 2.3.1. Biodizel

Jedano od često korištenih biogoriva je biodizel koji se sastoji od mono alkilnih estera dugolančanih masnih kiselina dobivenih iz obnovljivih sirovina kao što su biljno ulje (uljana repica, suncokret, soja, palma, ricinus itd.) ili životinjske masti s metanolom u prisutnosti katalizatora. U Europi se za proizvodnju biodizela najviše koristi ulje uljane repice (82,8 %) i ulje suncokreta (12,5 %), dok se u Americi najviše koristi ulje soje, a u azijskim zemljama se koristi i palmino ulje. Biodizelska goriva ne sadrže sumpor ni teške metale, koji su glavni onečišćivači zraka prilikom uporabe dizela dobivenog iz nafte. Transport biodizela gotovo je potpuno bezopasan za okoliš, jer se dospjevši u tlo razgradi nakon 28 dana.[2,12]
Biodizel sadrži masne kiseline metil/etil estera dobivenih iz triglicerida transesterifikacijom s metanolom/etanolom. Biodizel ima brojna slična svojstva kao dizelsko gorivo, stoga se može namješavati u bilo kojim udjelima. Glavna mu je prednost vrlo dobra mazivost što elimira potrebu za aditivom za poboljšanje mazivosti te viši cetanski broj. Korištenjem biodizela smanjuju se emisije ugljikovog dioksida te ugljikovih oksida. Nedostatci u korištenju biodizela uključuju problem visoke viskoznosti, niska energetska vrijednost, smanjena oksidacijska stabilnost, pojava mikrobiološkog onečišćenja uslijed pojave vode te visoka cijena biodizela u usporedbi s dizelom dobivenim iz nafte.[2,12]

### 2.3.2. Bioalkoholi

Druga često proučavana vrsta biogoriva su bioalkoholi. Alkoholi, uglavnom etanol i u manjoj mjeri metanol smatraju se alternativnim gorivima za motore s unutrašnjim izgaranjem. Etanol je obnovljivo gorivo dobiveno iz biomase koje se može proizvesti alkoholnom fermentacijom šećera iz različitih vrsta biljaka kao što su kukuruz, šećerna repa, šećerna trska, ječam, kineska šećerna trska i poljoprivredni ostatci, dok se metanol uglavnom proizvodi iz ugljena ili gorivima baziranim na nafti čime gubi na obnovljivosti. Dakle, etanol se smatra boljim izborom od metanola zahvaljujući obnovljivosti i širokoj uporabi kao aditiv ili alternativno gorivo u brojnim zemljama. Međutim, postoji nekoliko kritičnih problema koji se moraju riješiti kako bi se etanol mogao koristiti kao motorno gorivo. Etanol je korozivan za postojeće cjevovode, a još je korozivniji za injektorski sustav motora. Etanol ima znatno nižu temperaturu vrelišta u usporedbi s dizelskim gorivom te viši potencijal stvaranja pare u zatvorenim prostorima što zahtijeva dodatni oprez pri rukovanju. Nadalje, potrebno je koristiti

dodatne površinski aktivne tvari i otapala kako bi se osigurala mješljivost etanola i dizelskog goriva.[2]

### 2.3.3.Biobutanol

Vrlo obećavajuće biogorivo za pogon motora je biobutanol. Poput etanola, *n*-butanol je obnovljivo gorivo bazirano na biomasi koje se može proizvesti alkoholnom fermentacijom biomase. *n*-Butanol ima četiri ugljikova atoma u strukturi i znatno je kompleksniji alkohol u usporedbi s metanolom i etanolom koji imaju jedan odnosno dva ugljikova atoma. *n*-butanol je bezbojana, zapaljiva, lagano hidrofobna kapljevina s izraženim mirisom po aromi banane. Izravan kontakt može uzrokovati iritaciju očiju i kože, a njegove pare imaju iritirajući efekt na sluznicu. Potpuno je mješljiv s većinom organskih otapala te je umjereno topljiv u vodi. *n*-Butanol se, poput etanola može dobro namiješati u benzin i u dizel. *n*-Butanol sadrži više kisika u usporedbi s biodizelom što dovodi do smanjenja emisije čestica pri izgaranju. Emisije $NO_x$ spojeva se također mogu smanjiti zahvaljujući višoj toplini isparavanja, što rezultira nižom temperaturom izgaranja. Dakle, *n*-butanol ima veću prednost u usporedbi s široko korištenim etanolom i biodizelom. Glavni nedostatak *n*-butanola je njegova niska proizvodnja. Prinos etanola fermentacijom kvasca je 10-30 puta viši od prinosa *n*-butanola aceton-butanol-etanol (ABE) fermentacijom . Ovo je razlog zbog kojeg je etanol izabran kao alternativno gorivo u vrijeme naftne krize 1970-ih i 1980-ih. Međutim, razvojem procesa fermentacije *n*-butanola, povećana je proizvodnost što je utjecalo na porast istraživanja posljednjih godina.[2]

U tablici $3^2$ prikazana je usporedba svojstava metanola, etanola i *n*-butanola. Može se uočiti da je *n*-butanol manje higroskopan od metanola i etanola, *n*-butanol ima višu temperaturu vrelišta stoga je sigurniji za uporabu od metanola i etanola, *n*-butanol proizvodi za oko 25 % više energije (kalorijska vrijednost) od metanola i etanola te time postiže veću kilometražu u usporedbi s nižim alkoholima.

Isparljivost (tlak zasićenja) alkohola se smanjuje porastom broja ugljikovih atoma. Ovo znači da će *n*-butanol imati manju tendenciju prema kavitaciji što eliminira uporabu posebnih mješavina tijekom zimskih i ljetnih mjeseci kao za benzin. Budući da je toplina isparavanja *n*-butanola manja za polovicu od etanola, bit će olakšano paljenje motora kojeg pokreće *n*-butanol tijekom hladnog vremena nego onaj koji pokreće metanol i etanol. Nadalje,

temperatura samozapaljenja *n*-butanola niža je nego etanola i metanola što olakšava paljenje pri hladnom startu i uvjetima niskog opterećenja.

Tablica 3.[2] Usporedba različitih fizikalno-kemijskih svojstava metanola, etanola i *n*-butanola

| Svojstvo | Metanol | Etanol | *n*-Butanol |
|---|---|---|---|
| **Molekulska formula** | $CH_3OH$ | $C_2H_5OH$ | $C_4H_9OH$ |
| **Cetanski broj** | 3 | 8 | 25 |
| **Sadržaj kisika (%mas)** | 50 | 34,8 | 21,6 |
| **Gustoća (g $mL^{-1}$) na 20°C** | 0,736 | 0,790 | 0,808 |
| **Temperatura samozapaljenja (°C)** | 470 | 434 | 385 |
| **Temperatura vrelišta (°C) u zatvorenoj posudi** | 12 | 8 | 35 |
| **Temperatura ledišta (°C)** | -97 | -114 | -89,3 |
| **Niža kalorijska vrijednost (MJ $kg^{-1}$)** | 19,9 | 26,8 | 33,1 |
| **Viša kalorijska vrijednost (MJ $kg^{-1}$)** | 22,7 | 29,7 | 36,6 |
| **Gustoća energije (MJ $L^{-1}$)** | 16 | 19,6 | 27-29 |
| **Toplina isparavanja (MJ $kg^{-1}$)** | 1,2 | 0,92 | 0,43 |
| **Latentna toplina (kJ $kg^{-1}$) na 25°C** | 1109 | 904 | 582 |
| **Granica zapaljivosti (%vol)** | 6,0-36,5 | 4,3-19 | 1,4-11,2 |
| **Tlak zasićenja (kPa) na 38°C** | 31,69 | 13,8 | 2,27 |
| **Viskoznost ($mm^2s^{-1}$) na 40°C** | 0,59 | 1,08 | 2,63 |

Molekule alkohola sadrže alkilnu i hidroksilnu skupinu te povećanje broja ugljikovih atoma u molekuli alkohola poboljšava mješljivost s dizelskim gorivom bez dodatnih aditiva za topljivost. *n*-Butanol bolje tolerira kontaminaciju vodom i manje je korozivan od etanola, stoga je prikladniji za distribuciju kroz postojeće cjevovode, dok se etanol mora transportirati vlakom, teretnim brodom ili cisternom. U mješavinama s dizelom ili benzinom, *n*-butanol se neće lako separirati od baznog goriva za razliku od etanola, ako je gorivo kontaminirano vodom. Ova svojstva čine *n*-butanol znatno sigurnijim gorivom od metanola i etanola, koje može biti distribuirano putem postojećih distribucijskih i skladišnih infrastruktura za gorivo (cjevovodi, spremnici i benzinske stanice), dok se metanol i etanol mogu namješavati samo neposredno prije uporabe.

Tablica 4.[2] Usporedba fizikalno-kemijskih svojstava *n*-butanola s dizelskim gorivom

| Svojstvo | Dizel | *n*-Butanol |
|---|---|---|
| **Molekulska formula** | $C_{12}$-$C_{25}$ | $C_4H_9OH$ |
| **Cetanski broj** | 40-55 | 25 |
| **Sadržaj kisika (%mas.)** | - | 21,6 |
| **Gustoća (g $mL^{-1}$) na 20°C** | 0,82-0,86 | 0,808 |
| **Temperatura samozapaljenja (°C)** | 210 | 385 |
| **Temperatura vrelišta (°C) u zatvorenoj posudi** | 65-88 | 35 |
| **Temperatura ledišta (°C)** | od -40 do -34 | -89,3 |
| **Niža kalorijska vrijednost (MJ $kg^{-1}$)** | 42,8 | 33,1 |
| **Viša kalorijska vrijednost (MJ $kg^{-1}$)** | 44,8 | 36,6 |
| **Gustoća energije (MJ $L^{-1}$)** | 46 | 27-29 |
| **Toplina isparavanja (MJ $kg^{-1}$)** | 0,23-0,60 | 0,43 |
| **Latentna toplina (kJ $kg^{-1}$) na 25°C** | 270 | 582 |
| **Granica zapaljivosti (%vol)** | 1,5-7,6 | 1,4-11,2 |
| **Tlak zasićenja (kPa) na 38°C** | 1,86 | 2,27 |
| **Viskoznost ($mm^2s^{-1}$) na 40°C** | 1,9-4,1 | 2,63 |

Također, viskoznost alkohola raste porastom duljine ugljikovodičnog lanca pa je kinematička viskoznost *n*-butanola dvostruko veća od viskoznosti etanola i otprilike jednaka dizelskom gorivu, stoga neće predstavljati potencijalne probleme habanja u osjetljivim pumpama za gorivo u dizelskim motorima zbog nedovoljne mazivosti.[2]

Postoje, s druge stane, problemi vezani s primjenom *n*-butanola koji se moraju riješiti. Prvo, toplinska vrijednost *n*-butanola je niža od toplinske vrijednosti dizelskog goriva kao i cetanski broj *n*-butanola koji je gotovo upola niži od *CB* dizelskog goriva (tablica 4.). Goriva na bazi alkohola nisu kompatibilna s nekim komponentama u sastavu goriva kao što su aditivi.[2]

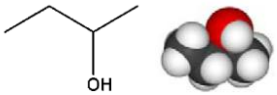
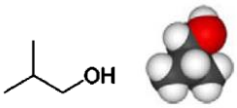
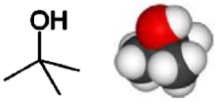
### 2.3.4. Izomeri butanola

Alkohole definira prisutnost hidroksilne skupine (–OH) koja je vezana na jednom od ugljikovih atoma. Butanol ima strukturu s četiri ugljikova atoma te ugljikovi atomi mogu tvoriti ravnolančanu ili razgranatu strukturu, što dovodi do različitih svojstva. Različite strukture izomera butanola imaju različit utjecaj na fizikalna svojstva, koja su prikazana u tablici 5. Iako su svojstva izomera butanola različita u oktanskom broju, temperaturi vrenja, viskoznosti itd. glavna primjena je slična u nekim aspektima, kao što su uporaba kao otapala, sredstva za čišćenje u industriji ili aditiv za benzin. Molekularna struktura i glavne primjene izomera butanola prikazan su u Tablici 6[2]. Svi se ovi izomeri butanola mogu proizvesti iz fosilnih goriva različitim metodama. Međutim, butanol proizveden iz biomase obično podrazumijeva ravnolančanu molekulsku strukturu, *n*-butanol.[2]

Tablica 5.[2] Usporedba izomera butanola

| | 1-Butanol | 2-Butanol | Terc-butanol | Izo-butanol |
|---|---|---|---|---|
| **Gustoća (kg $m^{-3}$)** | 809,8 | 806,3 | 788,7 | 801,8 |
| **Istraživački Oktanski broj** | 96 | 101 | 105 | 113 |
| **Motorni oktanski broj** | 78 | 32 | 59 | 94 |
| **Temperatura vrenja, (°C)** | 117,7 | 99,5 | 82,4 | 108 |
| **Entalpija isparavanja (kJ $kg^{-1}$)** | 585 | 551 | 527 | 566 |
| **Temperatura samozapaljenja, (°C)** | 343 | 406,1 | 477,8 | 415,6 |
| **Granica zapaljivosti (vol.%)** | 1,4-11,2 | 1,7-9,8 | 2,4-8 | 1,2-10,9 |
| **Viskoznost (mPa s) na 25°C** | 2,544 | 3,096 | - | 4,312 |

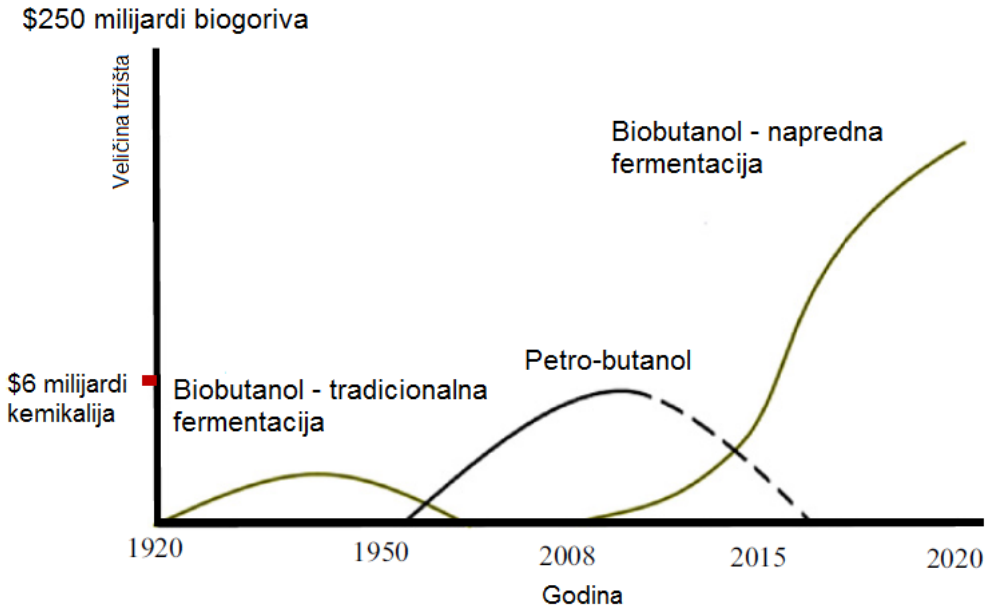
Tablica 6.[2] Molekularna struktura i glavna primjena izomera butanola

| Izomeri butanola | Molekularna struktura | Glavna primjena |
|---|---|---|
| **1-Butanol** |  | Otapala - za boje, smole, lakove<br>Plastifikatori<br>Kemijski intermedijer – za butil ester<br>Kozmetika - šminka za oči, ruževe itd.<br>Aditiv za benzin |
| **2-Butanol** |  | Otapalo<br>Kemijski intermedijer – za butanon<br>Industrijsko sredstvo za čišćenje - uklanjanje boja<br>Parfemi |
| **Izo-butanol** |  | Otapalo i aditiv za boju<br>Aditiv za benzin<br>Industrijsko sredstvo za čišćenje - uklanjanje boja<br>Sastojak tinte |
| **Terc-butanol** |  | Otapalo<br>Denaturant za etanol<br>Industrijsko sredstvo za čišćenje - uklanjanje boja<br>Aditiv za benzin za povećanje oktanskog broja i oksigenat<br>Intermedijer za MTBE, ETBE, TBHP, itd. |

## 2.4. ABE fermentacija

ABE fermentacija je industrijski proces dobivanja butanola i acetona, potpomognut bakterijom roda *Clostridium*, osobito *Acetobutylicum* koja izlučuje brojne enzime koji pospješuju razaranje polimernih ugljikovodika na monomere. Ovo je, zapravo, jedan od najstarijih poznatih anaerobnih industrijskih fermentacijskih procesa. Rangiran je kao drugi, iza fermentacije kvasca *Saccharomyces cerevisiae* za proizvodnju etanola u razmjerima proizvodnje i jedan je od najvećih biotehnoloških procesa ikad. Ova fermentacijska tehnika je bila jedina biotehnološka metoda korištena u industrijskim razmjerima do prve polovice dvadesetog stoljeća, s proizvodnjom od 66% globalno korištenog butanola. Međutim,

početkom Drugog svjetskog rata i rastom petrokemijske industrije njegova proizvodnja je naglo opala .[2,13]




Slika 4.[13] Shematski prikaz tržišta butanola

Do 1960-ih ovaj fermentacijski proces je potpuno zamijenjen naftnim procesima prerade zbog porasta cijene biomase i niskog sadržaja šećerne melase. Naftna kriza, rast cijene nafte na početku 1970-ih, nesigurnost naftnih zaliha u vremenu porasta potrebe za energijom te porast svijesti o zaštiti okoliša, dovode do povećanog interesa za oživljavanje ove bio-industrije. Od tad je znatan broj istraživanja i razvoj usmjeren prema različitim aspektima ABE procesa. Biotehnološki i molekularni biolozi su napravili brojne inovacije i unaprjeđenja odabirom i modifikacijom sojeva što drastično poboljšava mikrobiološku toleranciju na otrovnost butanola, a to dovodi do velikog porasta u prinosu u ABE proizvodnji.[11]

1996. godišnja svjetska proizvodnja butanola iznosila je $2{,}49 \cdot 10^9$ kg. Svjetsko tržište butanola je oko tri milijuna tona butanola godišnje i procjenjuje se da će rasti za 3,2 % godišnje do 2025-e godine. Trenutna globalna vrijednost svih biogoriva na tržištu iznosi oko $50 milijardi i raste 7,5 % godišnje. Očekuje se da će ovo tržište rasti do $250 milijardi te da će butanol postati vodeće biogorivo (slika 4.).[13]

Proizvodnja biogoriva će ostati korisna samo ako se biogoriva uzgajaju na održiv način, u smislu biodiverzifikacije i isplativoti korištenja biomase za gorivo umjesto hrane. Kontinuirano korištenje žitarica za hranu u proizvodnji biogoriva moglo bi dovesti do

nedostatka hrane. Stoga uporaba nejestive biomase (celuloza) kao što su stabljika, grane i lišće može biti izvediva opcija. Postojeće metode za proizvodnju biogoriva iz celuloznih materijala nisu ekonomične, ali rješenja za održivu energiju se mogu prepoznati u primjeni naprednog uzgoja biljaka i biotehnološkim postupcima ciljanog uzgoja biljaka za dobivanje energije. Alternativna nejestiva biomasa i biomasa od algi koje sadrže veliku količinu ugljikovodika i malo lignina su prepoznati kao jedan od supstrata za proizvodnju butanola. Nadalje, uzgoj autotrofnih algi koje koriste okolišni $CO_2$ mogu pridonijeti smanjenju globalnog zatopljenja. Izazovi u poboljšanju rasta i predobrada algi su u središtu sadašnjih istraživanja sa širokim mogućnostima za daljnja poboljšanja. Razvoj i uporaba biogoriva kao alternativnih goriva za fosilna goriva još uvijek zahtijevaju naprednije tehnologije da bi se poboljšala energetska ravnoteža, smanjile emisije i proizvodni troškovi.[13]

# 3. EKSPERIMENTALNI DIO

## 3.1. Kemikalije

Kemikalije koje su korištene pri provođenju eksperimenata uključuju:

- Dizelsko gorivo za prijelazno razdoblje
- 1-Butanol
- Poli (etilen-vinil acetat) (EVA)- komercijalni aditiv za poboljšanje tečenja
- WASA- komercijalni aditiv disperzant parafina

Kao bazno gorivo korišten je dizel prijelazne kvalitete proizveden 26.2.2015. procesom hidrokrekiranja plinskog ulja (HCU). Njegova svojstva navedena su u Tablici 7. Sva ispitivana svojstava u skladu su s europskom normom o fizikalnim svojstvima automobilskog dizelskog goriva EN 590 osim mazivosti, koja je više vrijednosti od dozvoljene. Mazivost se naknadno regulira aditivima. Grafički prikaz raspodjele *n*-parafina nalazi se u prilogu. (8.1.)

Tablica 7. Svojstva dizelskog goriva dobivenog hidrokrekiranjem

| Svojstvo | EN 590 | DG |
|---|---|---|
| **Cetanski broj** | >51,0 | 51,2 |
| **Cetanski indeks** | ≥46,0 | 51,4 |
| **Gustoća, kg $m^{-3}$** | 820,0-845,0 | 832,9 |
| **Sadržaj poliaromatskih ugljikovodika, % mas.** | ≤ 8,0 | 1,5 |
| **Količina sumpora, % mas.** | ≤ 10,0 | 3,9 |
| **Količina mangana, mg $L^{-1}$** | <2 | - |
| **Točka paljenja, °C** | >55 | |
| **Količina koksog ostatka (od 10 %-tnog ostatka destilata), % mas.** | ≤ 0,3 | - |
| **Količina pepela** | ≤ 0,010 | - |
| **Količina vode, mg $kg^{-1}$** | ≤ 200 | 27,0 |
| **Količina ukupnih onečišćenja, mg $kg^{-1}$** | ≤ 24 | - |

| | | |
|---|---|---|
| **Količina metilnih estera masnih kiselina ( FAME), % vol.** | <7 | - |
| **Mazivost** | ≤ 460 | 594 |
| **Viskoznost na 40°C, $mm^2 s^{-1}$** | 2,00 – 4,50 | 2,646 |
| **Destilacija** | | |
| **Početna temperatura vrelišta, °C** | | 171,6 |
| **Konačna temperatura vrelišta, °C** | | 362,5 |
| **10 % vol. predestiliranog** | | 198,3 |
| **50 % vol. predestiliranog** | | 261,8 |
| **90 % vol. predestiliranog** | | 338,2 |
| **Količina predestiliranog do 250°C, % vol.** | <65,0 | 42,4 |
| **Količina predestiliranog do 350°C, % vol.** | ≥ 85,0 | 94,4 |
| **95 % vol. na °C** | ≤ 360,0 | 352,0 |

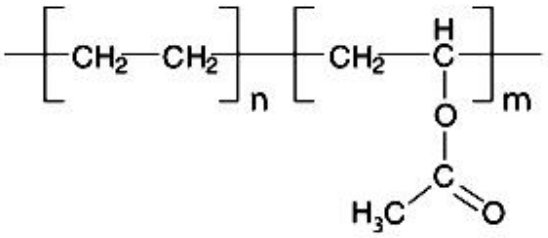
U analizama je korišten 1-butanol proizvođača Merck Chemicals (1-butanol GR za analizu EMSURE® ASC, ISO, Reag. Ph Eur), bezbojna tekućina etanolnog mirisa kemijske formule $CH_3(CH)_2OH$. U tablici 8. dana su fizikalno-kemijska svojstva *n*-butanola.

Tablica 8.[14] Fizikalno-kemijska svojstva *n*-butanola

| **Svojstvo** | |
|---|---|
| **Molarna masa, g $mol^{-1}$** | 74,12 |
| **Područje vrenja pri 1,013 hPa, °C** | 116-118 |
| **Plamište, °C** | 34 |
| **Tlak pare pri 20°C, hPa** | 6,7 |
| **Relativna gustoća pri 20°C, g $cm^{-3}$** | 2,6 |
| **Topljivost u vodi pri 20°C, g $l^{-1}$** | 77 |
| **Dinamička viskoznost pri 20°C, mPas** | 2,95 |
| **Temperatura paljenja, °C** | 340 |

Komercijalni aditiv poli (etilen-vinil aceatat) poboljšivač je tečenja za srednje destilate. Po kemijskom sastavu je disperzija nisko molekularih olefina u organskim otapalima. Fizikalna svojstva su prikazana u Tablici 9., a kemijska struktura na slici 5.

EVA znatno poboljšava svojstva tečenja srednjih destilata pri niskim temperaturama. Djeluje kao modifikator kristalizacije viših *n*-parafina. Spriječava formiranje koherentne mreže kristala parafinskog voska, što za posljedicu ima znatno smanjenje točke filtrabilnosti (CFPP) i točke tečenja (PP) srednjih destilata. EVA dodaje se srednjim destilatima u količini od 50 - 1000 ppm. Stvarna količina ovisi o ugljikovodičnom sastavu srednjih destilata koji određuje destilacijske karakteristike te ukupnoj količini *n*-parafina i njihovoj raspodjeli.




Slika 5. Kemijska struktura poli (etilen vinil acetata)

Tablica 9. Fizikalna svojstva poli (etilen-vinil acetata)

| Svojstvo | |
|---|---|
| **Gustoća na 50°C, g cm$^{-3}$** | 0,899 |
| **Viskoznost na 50°C, mm$^2$ s$^{-1}$** | 140 |
| **Točka tečenja, °C** | 30 |
| **Temperatura vrelišta, °C** | > 50 |

Korišteni komercijalni aditiv WASA je disperzant parafina za srednje destilate. Po kemijskom sastavu je vrlo složena smjesa komponenata na bazi amida i slobodnih (zasićenih i nezasićenih) karboksilnih kiselina, a otapalo je smjesa supstituiranih aromata (pretežno monoaromata) sa značajnom količinom naftalena. Svojstva su prikazana u Tablici 10.

Tablica 10. Fizikalna svojstva WASA aditiva

| Svojstvo | |
|---|---|
| **Gustoća na 20°C, g cm$^{-3}$** | 0,900 |
| **Viskoznost na 50°C, mm$^2$ s$^{-1}$** | 13,5 |
| **Točka tečenja, °C** | <0 |
| **Temperatura vrelišta, °C** | > 57 |

Kada se srednji destilati skladište ispod temperature točke zamućenja (CP), *n*-parafini će se iskristalizirati. Zahvaljujući višoj gustoći kristala voska u usporedbi s gustoćom tekuće faze, kruti *n*-parafini će precipitirati. Rezultat je povišenje točke zamućenja i točke filtrabilnosti u fazi bogatoj parafinima. WASA djeluje kao disperzant parafina smanjujući veličinu kristala voska pomoću elektrostatskih efekata. WASA se dodaje srednjim destilatima u količini 100 – 500 ppm. Stvarna količina ovisi o sastavu srednjeg destilata.

## 3.2. Metode i postupci rada

### 3.2.1. Testna metoda za određivanje gustoće

Gustoća se mjeri denzitometrom - prenosivim uređajem s oscilirajućom U-cijevi za automatsko mjerenje gustoće tekućih uzoraka. Metoda se primjenjuje za određivanje gustoće naftnih i srodnih proizvoda u rasponu od 600 do 1100 kg m$^{-3}$.
Mala količina uzorka (oko 2 mL) uvede se u ćeliju za uzorak te se mjeri frekvencija oscilacije. Gustoća uzorka računa se pomoću prethodno određenih konstanti ćelije koje su dobivene mjerenjem frekvencija oscilacije kalibracijskih tekućina poznate gustoće. Vrlo isparljive uzorke je potrebno ohladiti u originalnoj ambalaži na temperaturu najmanje 10°C ispod okolišne. Uzorak je prije mjerenja potrebno promućkati u zatvorenoj posudi kako bi se izbjegao mogući gubitak lako isparljivih komponenti. Mala količina uzorka se uvede u čistu i suhu ćeliju za uzorak pazeći pritom da u ćeliji nisu prisutni mjehurići zraka. Nakon što instrument postigne stabilno očitanje s 4 značajne znamenke (postignuta je temperaturna ravnoteža), zapisuje se rezultat mjerenja gustoće. Prema HRN EN ISO 12185 rezultati ispitivanja prikazuju se na najbližih 0,1kg m$^{-3}$, na referentnoj temperaturi.[15]

Za automatsko mjerenje gustoće koristi se denzitometar Anton Paar DMA 35 Ex Petrol prikazan na slici 6. Mjerno područje uređaja je gustoća od 0 do 3,0 g $cm^{-3}$, temperatura od 0 do 40°C te viskoznost od 0 do 1000 mPa s.[15]

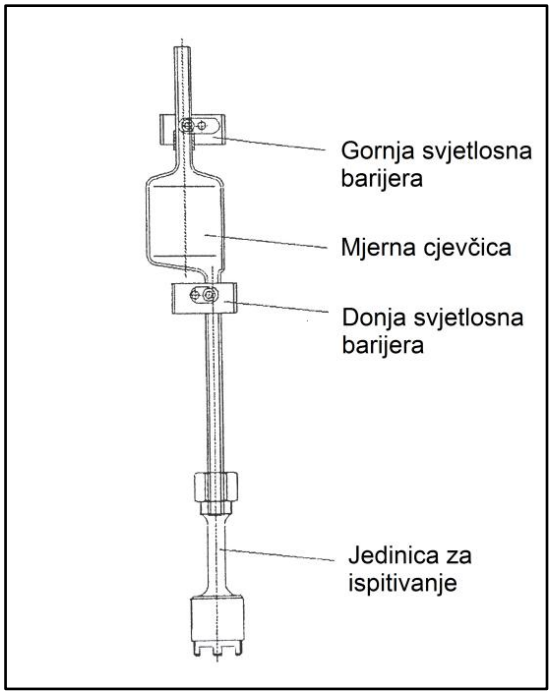



Slika 6. DenzitometarAnton Paar DMA 35 Ex Petrol

### 3.2.2. Standardna testna metoda za određivanje točke filtrabilnosti

Točka filtrabilnosti je najniža temperatura na kojoj je za prolaz određene količine dizelskog goriva kroz standardni filter (45μm) potrebno više od 60 sekundi, odnosno na kojoj gorivo više ne prolazi kroz filter ili se ne može u potpunosti vratiti u epruvetu pri propisanim uvjetima hlađenja i usisavanja.

Standardna metoda za određivanje točke filtrabilnosti je ASTM D6371. Postavljase epruveta s uzorkom u analizator za točku filtrabilnosti. Uzorak, koji se hladi pod točno definiranim uvjetima u intervalima od 1°C uvlači se u pipetu pri kontroliranom vakuumu kroz standardizirani žičani mrežasti filter. Postupak se ponavlja, kako se uzorak hladi za 1°C ispod prethodne temperature. Ispitivanje se nastavlja sve dok količina izdvojenog voska iz otopine ne postane dostatna da zaustavi ili uspori protok tako da vrijeme potrebno da uzorak ispuni pipetu prijeđe 60 s ili se gorivo ne uspije potpuno vratiti u testnu posudu prije nego što je ohlađeno za još 1°C. Izmjerena temperatura na kojoj je provedena posljednja filtracija je točka filtrabilnosti (*CFPP*).[16]




Slika 5.[16] Građa pipete i filtera analizatora točke filtrabilnosti



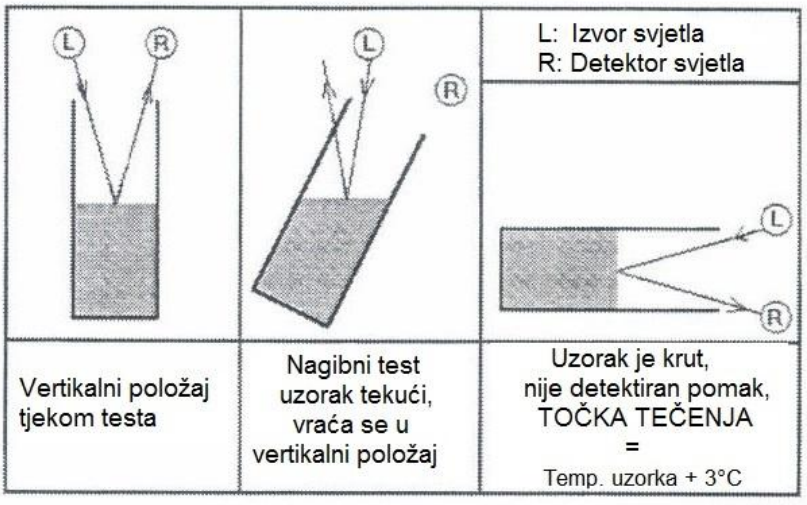

Slika 7.Automatski analizator za određivanje točke filtrabilnosti (Herzog HCP 842)

Automatski uređaj za određivanje točke filtrabilnosti sastoji se od mikroprocesorskog kontrolera koji nadzire ispitnu ćeliju prema specificiranom profilu hlađenja, prati temperaturu uzorka i detektira točku filtrabilnosti i vakuum pumpe (slika 7.).

### 3.3.3. Standardna testna metoda za određivanje točke tečenja

Točka tečenja je najniža temperatura na kojoj je zamijećeno kretanje uzorka goriva. Standardna metoda za određivanje točke tečenja je ASTM D5950. Nakon preliminarnog zagrijavanja uzorak se ulije u kivetu i postavi u automatski analizator točke tečenja. Pokretanjem programa započinje hlađenje uzorka prema točno definiranom profilu hlađenja te se ispituje u intervalima od po 3°C. Kiveta se tijekom mjerenja iz okomite pozicije pomiče u vodoravnu kako bi indicirala kretanje uzorka (slika 8.) Kada je kiveta nagnuta i zadržana u vodoravnoj poziciji 5 sekundi  bez detekcije pomaka uzorka bilježi se točka tečenja i test je završen.[17]

Na slici 9. prikazan je optički automatski uređaj za određivanje točke tečenja i točke zamućenja Herzog HCP 852koji se sastoji od mikroprocesorskog kontrolera koji nadzire ispitnu ćeliju prema specificiranom profilu hlađenja, prati tempreraturu uzorka i detektira pomicanje uzorka tijekom naginjanja kivete.[17]




Slika 8.[17] Sistem optičke detekcije



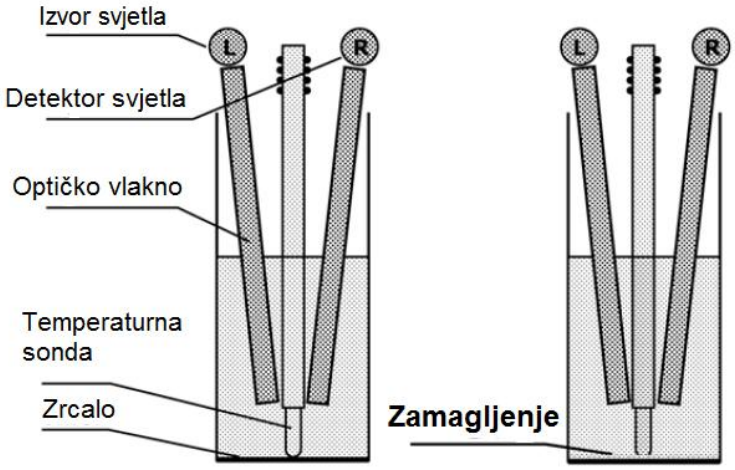

Slika 9. Automatski analizator za određivanje točke tečenja i točke zamućenja (Herzog HCP 852)

### 3.3.4. Standardna testna metoda za određivanje točke zamućenja

Standardna metoda za određivanje točke zamućenja je ASTM D5771. Metoda opisuje postupak ispitivanja točke zamućenja goriva koja su prozirna u sloju debljine 40 mm i imaju točku zamućenja ispod 49°C.

Nakon što se posuda koja sadrži uzorak postavi u aparaturu i inicira program, uzorak se postupno hladi prema određenom profilu hlađenja. Uzorak kontinuirano provjerava reflektirajući optički sustav (slika 10.) koji prati nastanak kristalne strukture. Kada optički sustav registrira pojavu kristalne strukture, temperatura se zabilježi sa rezolucijom od 0,1°C. Nakon što se odredi točka zamućenja uzorak se zagrijava kako bi se olakšalo čišćenje.[18]

Optički automatski uređaj za određivanje točke zamućenja sastoji se od mikroprocesorskog kontrolera koji nadzire ispitnu ćeliju prema specificiranom profilu hlađenja, prati temperaturu uzorka i detektira pojavu točke zamućenja na dnu kivete bez pomicanja iz kupelji uz prikaz rezultata na 0,1°C.[18]




Slika 10.[18] Ispitna posuda i sistem detekcije točke zamućenja

### 3.3.5. Testna metoda za određivanje operabilnosti dizelskog goriva

Operabilnost dizelskog goriva procjenjujemo pomoću kratkog sedimentacijskog testa ili Aral testa u kojem se ispituje učinak WASA aditiva koji spriječava taloženje parafina. Operabilnost dizelskog goriva nije definirana normom, ali se određuje kao važno primjensko svojstvo za gorivo zimske kvalitete. Dizelsko gorivo na kojem se vrše ispitivanja treba biti aditivirano u koncentraciji potrebnoj za postizanje ciljane vrijednosti temperature zamućenja (CP) i točke filtrabilnosti (*CFPP*). Potrebno je odrediti točku filtrabilnosti($CFPP_{BT}$) i točku zamućenja ($CP_{BT}$) prije samog Aral testa. Ispitivanje Aral testom oponaša ponašanje dizelskog goriva u rezervoaru vozila nakon gašenja motora za vrijeme zimskog razdoblja na niskim temperaturama. Za vrijeme ispitivanja, uzorak goriva hladi se s temperature od 27°C na -13°C, uz primjenu gradijenta od -1°C/10 minuta te se na toj temperaturi ostavlja 16 sati. Nakon završetka ispitivanja, transparentnost ispitnoga uzorka ocjenjuje se vizualno i određuje količina istaloženih parafina. Nakon što je 80% količine iz gornjeg dijela uzorka goriva odvojeno, ostatak uzorka (20% količine) koristi se za utvrđivanje točke filtrabilnosti ($CFPP_{AT}$) i točke zamućenja ($CP_{AT}$). Na temelju vrijednosti *CFPP* prije ($CFPP_{BT}$) i *CP* nakon ispitivanja Aral ($CP_{AT}$), može se izračunati vrijednost niskotemperaturne operabilnosti (*OP*) uzorka ispitivanog goriva.[19]

Radni uvjeti Aral testa

Brzina hlađenja: -1°C/10 min

Područje hlađenja : od 27°C do -13°C

Vrijeme hlađenja : na -13°C/16 sati

Trajanje testa : 22 sata i 50 min

Oprema i pribor za ispitivanje operabilnosti uključuju:

- Komoru za programirano hlađenje HERAEUS-VOTSCH 07/35 (slika 11.)
- Staklenu graduiranu menzuru od 250 mL sa staklenim brušenim čepom
- Trbušastu pipetu
- Automatsku propipetu

Na temelju vrijednosti točke filtrabilnosti prije Aral testa ($CFPP_{BT}$) i točke zamućenja nakon Aral testa ($CP_{AT}$) izračuna se vrijednost niskotemperaturne operabilnosti ($OP$) uzorka testiranog goriva prema slijedećoj jednadžbi:

$$OP = 0{,}4 \cdot CFPP_{BT} + 0{,}98 \cdot CP_{AT} - 1{,}2$$

Iako da operabilnost dizelskog goriva nije definirana normom EN 590 , važno je primjensko svojstvo dizelskog goriva i preporučena vrijednost za naše klimatsko područje je -12,1 °C.




Slika 11. Komora za programirano hlađenje Heraeus-Vötsch 07/35

### 3.3.6. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC) je toplinska metoda koja se koristi za određivanje temperatura i toplinskih tokova u vezi s faznim i ostalim prijelazima u materijalima, u ovisnosti o vremenu i temperaturi. Mjerenja daju kvalitativnu i kvantitativnu informaciju o fizikalnim i kemijskim procesima koji uključuju endotermne ili egzotermne efekte, ili pak promjene toplinskog kapaciteta.[20]

Ispitivanja su provedena na uređaju za diferencijalnu pretražnu kalorimetriju zasnovan na Boersminom načelu (načelu toplinskog toka) Mettler Toledo DSC823$^{e}$ (Slika 12.). U osnovnoj primjeni, ispitivani i referentni uzorak zagrijavaju se po unaprijed zadanom programu, a mjeri se razlika temperatura dvaju uzoraka tijekom zagrijavanja, koja je posljedica razlika u njihovim toplinskim svojstvima.[20]

Tehničke značajke uređaja

Temperaturni podatci:
Raspon mjernih temperatura s unutrašnjm hladnjakom od - 90 do 450°C,
Temperaturna točnost od ±0,2 K,
Temperaturna preciznost od ±0,02 K,
Brzina zagrijavanja od 0,01 do 300 K $min^{-1}$,
Brzina hlađenja od 0,01 do 50 K $min^{-1}$,

Kalorimetrijski podatci:
Tip senzora – keramički,
Broj termoparova – 56,
Rezolucija – 0,04 mW,
Brzina mjerenja – maksimalno 50 očitanja u sekundi

Tip i priprava uzorka: anorganski/organski, prirodni/sintetski; masa uzorka oko 10 mg.



Slika 12. Diferencijalni pretražni kalorimetar Mettler Toledo DSC823[e]

Prije početka mjerenja u aluminijskoj posudici se izvažu uzorci mase 13 mg (±10 %), poklope se poklopcem i zatvore u preši. Uzorak se stavlja u lijevi dio mjernog osjetila (S, engl. *Sample*) prikazan na slici 13., a u desni dio referentni uzorak.




Slika 13. Mjerno osjetilo FRS 5

Uzorak se zagrijava do 60 °C brzinom od 10 °C $min^{-1}$, zatim se hladi do -80 °C i na kraju zagrijava od -80 °C do 60 °C.

# 4. REZULTATI I RASPRAVA

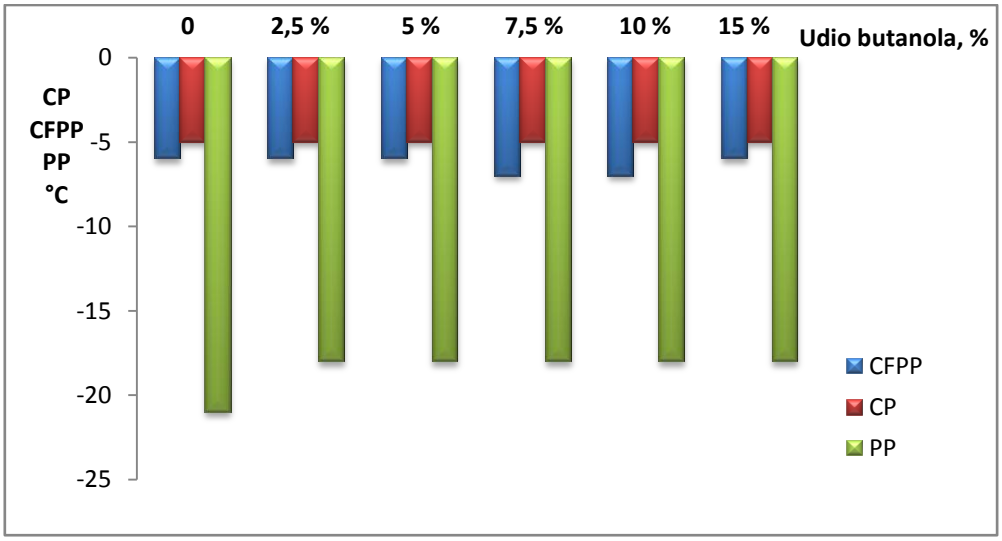
## 4.1. Svojstva dvokomponentnih mješavina dizelskog goriva i *n*-butanola

Svojstva mješavina dizelskog goriva s različitim udjelima *n*-butanola prikazana su u tablici 11. i na slici 14. Može se uočiti kako dodatak *n*-butanola nema značajan utjecaj na promjenu gustoće mješavina.

Točka zamućenja se također ne mijenja porastom udjela *n*-butanola (CP = -5 °C) dok je u mješavinama sa 7,5 % vol. i 10 % vol. *n*-butanola došlo do sniženja točke filtrabilnosti za 1 °C što nije pouzdan rezultat, jer metoda određivanja točke filtrabilnosti ima pogrešku 1 °C. Isto vrijedi za točku tečenja čija metoda ima pogrešku od 3 °C. Točka tečenja za čisto dizelsko gorivo iznosi -21 °C te se dodatkom *n*-butanola smanjuje na vrijednost od -18 °C i ostaje konstantna za mješavine *n*-butanola i dizela svih udjela. Može se zaključiti dodatak *n*-butanola ne utječe na niskotemperaturna svojstva neaditiviranog dizelskog goriva.

Tablica 11. Gustoća i niskotemperaturna svojstva dvokomponentnih mješavina dizelskog goriva i *n*-butanola

| **Udio butanola, % vol.** | **0** | **2,5** | **5** | **7,5** | **10** | **15** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Gustoća, kg m$^{-3}$** | 833,2 | 833,1 | 833 | 833 | 832,9 | 832,8 |
| **Točka zamućenja, °C** | -5 | -5 | -5 | -5 | -5 | -5 |
| **Točka filtrabilnosti, °C** | -6 | -6 | -6 | -7 | -7 | -6 |
| **Točka tečenja, °C** | -21 | -18 | -18 | -18 | -18 | -18 |




Slika 14. Grafički prikaz niskotemperaturnih svojstva dvokomponentnih mješavina dizelskog goriva i butanola

## 4.2. Ispitivanje utjecaja aditva na niskotemperaturna svojstva mješavina dizelskog goriva i *n*-butanola

Ispitala su se niskotemperaturna svojstva mješavina s različitim udjelima *n*-butanola uz dodatak različitih koncentracija (100, 200, 300 ppm) aditiva za poboljšanje tečenja (EVA) te disperzanta parafina (WASA) u koncentraciji od 150 ppm. Pregledna tablica ukupnih rezultata dana je u prilogu.(8.2.)

U Tablici 12. prikazana su niskotemperaturna svojstva čistog dizelskog goriva nakon dodatka dva aditiva. Dodatak EVA i WASA aditiva nema utjecaja na točku zamućenja. Vrijednosti točke filtrabilnosti smanjile su se porastom koncentracije EVA. Točka tečenja se dodatkom aditiva snizila za najmanje 12 °C u sva tri slučaja.

Tablica 12. Niskotemperaturna svojstva dizelskog goriva (baza) bez aditiva i uz dodatak EVA i WASA aditiva

| | Bez aditiva | 100 ppm EVA 150 ppm WASA | 200 ppm EVA 150 ppm WASA | 300 ppm EVA 150ppm WASA |
|---|---|---|---|---|
| **Točka zamućenja, °C** | -5 | -4 | -4 | -4 |
| **Točka filtrabilnosti, °C** | -6 | -15 | -16 | -19 |
| **Točka tečenja, °C** | -21 | -33 | <-33 | <-33 |

U tablici 13. prikazana su niskotemperaturna svojstva mješavine s udjelom *n*-butanola od 2,5 % vol. Uspoređujući svojstva čistog dizelskog goriva (tablica 12.) i svojstva mješavine s 2,5 % vol. *n*-butanola vidljivo je sniženje točke filtrabilosti, još izraženije pri višim koncentracijama EVA aditiva (200 i 300 ppm). Dodatak aditiva uzrokuje sniženje točke tečenja za minimalno 12 °C. Točka zamućenja nije značajno promijenila vrijednost. Dodatak *n*-butanola nema utjecaja na promjenu točke zamućenja i točke tečenja u usporedbi s čistim dizelskim gorivom.

Tablica 13. Niskotemperaturna svojstva mješavine 97,5 % vol. dizelskog goriva i 2,5 % vol. butanola bez aditiva i uz dodatak EVA i WASA aditiva

| | Bez aditiva | 100 ppm EVA 150 ppm WASA | 200 ppm EVA 150 ppm WASA | 300 ppm EVA 150ppm WASA |
|---|---|---|---|---|
| **Točka zamućenja, °C** | -5 | -4 | -4 | -4 |
| **Točka filtrabilnosti, °C** | -6 | -17 | -22 | -26 |
| **Točka tečenja, °C** | -18 | -30 | <-33 | <-33 |

Dodatkom aditiva u mješavinu s 5 % vol. *n*-butanola dolazi do sniženja točke filtrabilnosti (tablica 14.). Točka zamućenja se ne mijenja, dok se točka tečenja snizila za minimalno 12 °C. Dodatak 5 % vol. *n*-butanola ne utječe na daljnje smanjenje točke filtrabilnosti u odnosu na dizelsko gorivo (baza) i smjesu s 2,5 % vol. *n*-butanola. Točka zamućenja i točka tečenja ni u ovom slučaju nisu se promijenile u odnosu na dizelsko gorivo.

Tablica 14. Niskotemperaturna svojstva mješavine 95 % vol. dizelskog goriva i 5 % vol. *n*-butanola bez aditiva i uz dodatak EVA i WASA aditiva

| | Bez aditiva | 100 ppm EVA 150 ppm WASA | 200 ppm EVA 150 ppm WASA | 300 ppm EVA 150ppm WASA |
|---|---|---|---|---|
| **Točka zamućenja, °C** | -5 | -4 | -4 | -4 |
| **Točka filtrabilnosti, °C** | -6 | -20 | -23 | -25 |
| **Točka tečenja, °C** | -18 | -33 | <-33 | <-33 |

Vrijednosti točke zamućenja dodatkom aditiva u 7,5 %-tnu mješavinu *n*-butanola nisu se promijenile (tablica 15.). Dodatak aditiva je uzrokovao smanjenje vrijednosti točke filtrabilnosti i točke tečenja. Mješavina sa 7,5 % vol. *n*-butanola u usporedbi s 2,5 %-tnim i 5

%-tnim mješavinama *n*-butanola pokazuje više vrijednosti točke filtrabilnosti za sve koncentracije EVA aditiva.

Tablica 15. Niskotemperaturna svojstva mješavine 92,5 % vol. dizelskog goriva i 7,5 % vol. *n*-butanola bez aditiva i uz dodatak EVA i WASA aditiva

| | Bez aditiva | 100 ppm EVA 150 ppm WASA | 200 ppm EVA 150 ppm WASA | 300 ppm EVA 150ppm WASA |
|---|---|---|---|---|
| **Točka zamućenja, °C** | -5 | -4 | -4 | -4 |
| **Točka filtrabilnosti, °C** | -7 | -14 | -18 | -20 |
| **Točka tečenja, °C** | -18 | <-33 | <-33 | <-33 |

Aditivirane mješavine s 10 % vol. *n*-butanola imaju vrlo slična niskotemperaturna svojstva kao i mješavine sa 7,5 % vol. *n*-butanola (tablica 16.). Dodatak aditiva u mješavinu s 10 % vol. *n*-butanola djeluje na sniženje točke filtrabilnosti i točke tečenja. U aditiviranim mješavinama sa 10 % vol. *n*-butanola dolazi do porasta vrijednosti točke filtrabilnosti u usporedbi s mješavinama koje sadrže 2,5 % vol. i 5 % vol. *n*-butanola.

Tablica 16. Niskotemperaturna svojstva mješavine 90 % vol. dizelskog goriva i 10 % vol. *n*-butanola bez aditiva i uz dodatak EVA i WASA aditiva

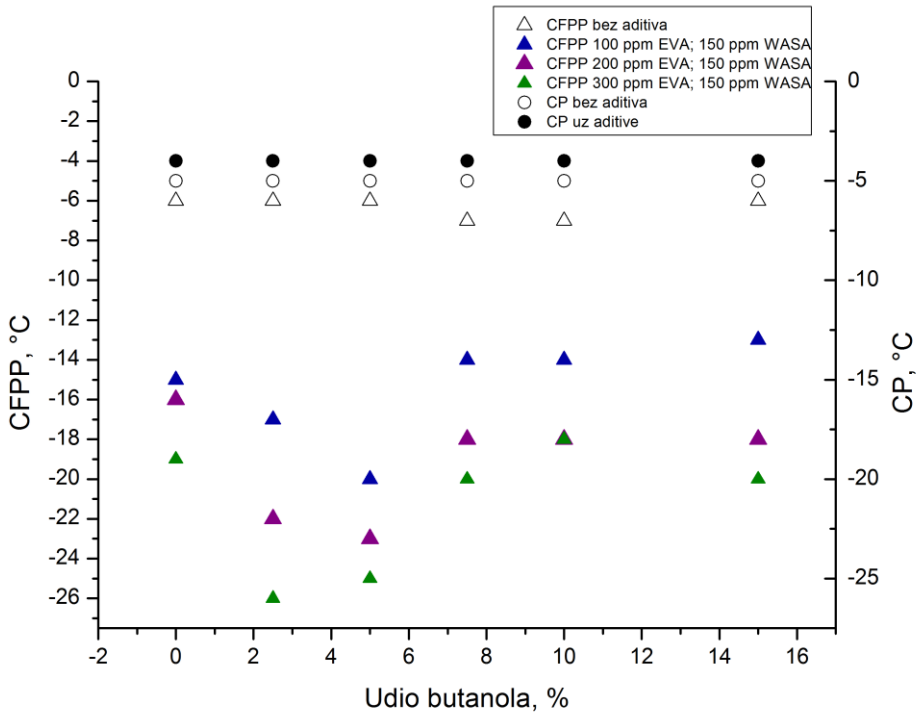
| | Bez aditiva | 100 ppm EVA 150 ppm WASA | 200 ppm EVA 150 ppm WASA | 300 ppm EVA 150ppm WASA |
|---|---|---|---|---|
| **Točka zamućenja, °C** | -5 | -4 | -4 | -4 |
| **Točka filtrabilnosti, °C** | -7 | -14 | -18 | -18 |
| **Točka tečenja, °C** | -18 | <-33 | <-33 | <-33 |

Mješavina s najvećom koncentracijom *n*-butanola (15 % vol.) također pokazuje slična niskotemperaturna svojstva kao i mješavine sa 7,5 % vol. i 10 % vol. *n*-butanola (tablica 17.). Dodatak aditiva uzrokuje sniženje točke filtrabilnosti i točke tečenja 15 %-tne mješavine *n*-butanola. Točka zamućenja nije značajno promijenila vrijednost.

Tablica 17. Niskotemperaturna svojstva mješavine 85 % vol. dizelskog goriva i 15 % vol. *n*-butanola bez aditiva i uz dodatak EVA i WASA aditiva

| | Bez aditiva | 100 ppm EVA 150 ppm WASA | 200 ppm EVA 150 ppm WASA | 300 ppm EVA 150ppm WASA |
|---|---|---|---|---|
| **Točka zamućenja, °C** | -5 | -4 | -4 | -4 |
| **Točka filtrabilnosti, °C** | -6 | -13 | -18 | -20 |
| **Točka tečenja, °C** | -18 | <-33 | <-33 | <-33 |

Na slici 15. grafički je prikazana promjena točke filtrabilnosti (*CFPP*) i točke zamućenja (*CP*) promjenom udjela *n*-butanola bez i uz dodatak aditiva. Dodatak aditiva ne utječe na promjenu vrijednosti točke zamućenja. Vrijednosti točke filtrabilnosti su se smanjile u svim mješavinama dodatkom EVA i WASA aditiva te se porastom koncentracije EVA aditiva dalje smanjuju.




Slika 15. Grafički prikaz promjene točke filtrabilnosti (*CFPP*) i točke zamućenja (*CP*) promjenom koncentracije *n*-butanola uz dodatak aditiva

### 4.3. Kratki sedimentacijski test (Aral test)

Nakon ispitivanja niskotemperaturnih svojstava (*CP, CFPP* i *PP*) četverokomponentnih mješavina (dizelsko gorivo, *n*-butanol, EVA i WASA) odabrane su mješavine za provođenje Aral testa kod kojih je vrijednost točke filtrabilnosti jednaka ili niža od -20 °C. Kako bi se ispitale mješavine svih udjela *n*-butanola i čistog dizelskog goriva, Aral test proveden je i na mješavinama koje nemaju traženu vrijednost točke filrabilnosti.

Aral test proveden je na mješavinama:

- Dizelsko gorivo + 300 ppm EVA + 150 ppm WASA,
- Dizelsko gorivo/*n*-butanol : 97,5 % vol. / 2,5 % vol. + 200 ppm EVA + 150 ppm WASA,
- Dizelsko gorivo/*n*-butanol : 95 % vol./5 % vol. + 200 ppm EVA+ 150 ppm WASA,
- Dizelsko gorivo/*n*-butanol : 92,5 % vol./7,5 % vol. + 300 ppm EVA+ 150 ppm WASA,
- Dizelsko gorivo/*n*-butanol : 90 % vol./10 % vol. + 300 ppm EVA+ 150 ppm WASA,
- Dizelsko gorivo/*n*-butanol : 85 % vol./15 %vol. + 300 ppm EVA+ 150 ppm WASA.

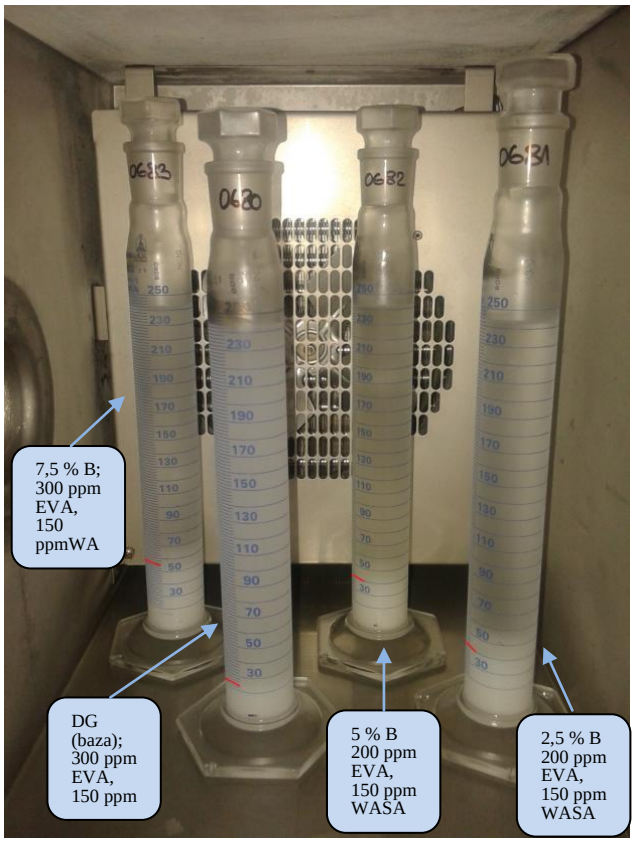
Na slici 15. prikazani su uzorci čistog dizelskog goriva i mješavine s 2,5 % vol, 5 % vol. i 7,5 % vol. *n*-butanola uz dodatak EVA i WASA aditiva nakon Aral testa. Na svakoj je menzuri označena količina istaloženih parafina ($V_p$) pomoću koje se uz volumen uzorka ($V_{uk}$) izračunava udio istaloženih parafina ($\varphi$,% vol.):

$$\varphi = \frac{V_p}{V_{uk}} \cdot 100$$

Operabilnost se računa prema formuli:

$$OP = 0{,}4 \cdot CFPP_{BT} + 0{,}98 \cdot CP_{AT} - 1{,}2$$

gdje su $CFPP_{BT}$ točka filtrabilnosti prije Aral testa, a $CP_{AT}$ vrijednost točke zamućenja nakon Aral testa.




Slika 16. Fotografija uzoraka mješavina nakon Aral testa

U tablici 18. prikazani su rezultati Aral testa za dizelsko gorivo uz dodatak EVA 300 ppm i 150 ppm WASA. Iz rezultata je vidljivo da dodatkak aditiva uzrokuje smanjenje vrijednosti točke filtrabilnosti na -22 °C, ali nakon Aral testa dolazi do povišenja točke filtrabilnosti na -19 °C. Količina istaloženih parafina je 22 mL. Operabilnost testiranog aditiviranog dizelskog goriva iznosi -9 °C. S obzirom da operabilnost dizelskog goriva nije definirana normom EN 590 u ovom radu uspoređuju se vrijednosti operabilnosti mješavina *n*-butanola i dizelskog goriva s operabilnosti čistog dizelskog goriva, odnosno utecaj *n*-butanola na operabilnost testiranog dizelskog goriva.

Tablica 18. Rezultati Aral testa dizelskog goriva uz dodatak 300 ppm EVA i 150 ppm WASA aditiva

| | Bez aditiva | Prije ARAL testa | Poslije ARAL testa |
|---|---|---|---|
| **Točka zamućenja, °C** | -5 | -5 | 1 |
| **Točka filtrabilnosti, °C** | -6 | -22 | -19 |
| **Količina istaloženih parafina, mL** | - | - | 22 (8,8 % vol.) |
| **Operabilnost, °C** | - | - | -9 |

Prije Aral testa mješavina s 2,5% vol. *n*-butanola uz dodatak 200 ppm EVA i 150 ppm WASA ima vrijednost točke zamućenja -4 °C i točke filtrabilnosti -21 °C, dok nakon Aral testa dolazi do porasta vrijenosti točke zamućenja na 8 °C te točke filtrabilnosti na 2 °C (tablica 19.). Povišenje vrijednosti točke zamućenja nakon Aral testa rezultira visokom vrijednosti operabilnosti od -1,76 °C. U usporedni s čistim dizelskim gorivom, došlo je do značnajnog pogoršanja operabilnosti, jer je došlo do porasta točke zamućenja nakon Aral testa. Iskustveno pravilo nalaže da razlika točke zamućenja prije i nakon Aral testa ne smije biti veća od 2 °C, dok za navedenu mješavinu ona iznosi čak 12 °C.

Tablica 19. Rezultati Aral testa mješavine s 2,5 % vol. *n*-butonola uz dodatak 200 ppm EVA i 150 ppm WASA aditiva

| | Bez aditiva | Prije ARAL testa | Poslije ARAL testa |
|---|---|---|---|
| **Točka zamućenja, °C** | -5 | -4 | 8 |
| **Točka filtrabilnosti, °C** | -6 | -21 | 2 |
| **Količina istaloženih parafina, mL** | - | - | 40 (16 % vol) |
| **Operabilnost, °C** | - | - | -1,76 |

Nakon Aral testa znatno su se povisile vrijednosti točke zamućenja i točke filtrabilnosti mješavine s 5 % vol. *n*-butanola uz dodatak 300 ppm EVA i 150 ppm WASA (tablica 20.). Mješavina s 5 % vol. *n*-butanola ima slične rezultate Aral testa kao i mješavina s 2,5 % vol. *n*-butanola, osim što točka filtrabilnosti prije Aral testa ima vrijednost višu za 1 °C što rezultira malo višom vrijednosti operabilnosti koja iznosi -1,36 °C.

Tablica 20.Rezultati Aral testa mješavine s 5 % vol. *n*-butonola uz dodatak 200 ppm EVA i 150 ppm WASA aditiva

| | Bez aditiva | Prije ARAL testa | Poslije ARAL testa |
|---|---|---|---|
| **Točka zamućenja, °C** | -5 | -4 | 8 |
| **Točka filtrabilnosti, °C** | -6 | -20 | -1 |
| **Količina istaloženih parafina, mL** | - | - | 40 (16 % vol.) |
| **Operabilnost, °C** | - | - | -1,36 |

Nakon Aral testa vrijednost točke zamućenja mješavine s 7,5 % vol. *n*-butanola uz aditive povisila se za 12 °C, dok je vrijednost točke filtrabilnosti porasla za čak 20 °C (tablica 21.). Operabilnost ima visoku vrijednost od -1,76 °C. Količina istaloženih parfina se povisila u odnosu na pretkodne mješavine ( baza, 2,5 % vol., 5 % vol.).

Tablica 21. Rezultati Aral testa mješavine s 7,5 % vol. *n*-butonola uz dodatak 300 ppm EVA i 150 ppm WASA aditiva

| | Bez aditiva | Prije ARAL testa | Poslije ARAL testa |
|---|---|---|---|
| **Točka zamućenja, °C** | -5 | -4 | 8 |
| **Točka filtrabilnosti, °C** | -7 | -21 | -1 |
| **Količina istaloženih parafina, mL** | - | - | 55 (22 % vol.) |
| **Operabilnost, °C** | - | - | -1,76 |

Prije Aral testa mješavina s udjelom od 10 % vol. *n*-butanola uz 300 ppm EVA i 150 ppm WASA ima vrijednost točke zamućenja -4 °C te vrijednsot točke filtrabilnosti -22 °C (tablica 22.). Nakon Aral testa dolazi do porasta vrijednosti točke zamućenja za 12 °C te točke filtrabilnosti za 20 °C. Postignuta je malo niža operabilnost, budući da su točka filtrabilnosti i točka zamućenja prije Aral testa niže u usporedbi s mješavinama od 2,5 % vol., 5 % vol. i 7,5 % vol. *n*-butanola.

Tablica 22. Rezultati Aral testa mješavine s 10 % vol. *n*-butonola uz dodatak 300 ppm EVA i 150 ppm WASA aditiva

| | Bez aditiva | Prije ARAL testa | Poslije ARAL testa |
|---|---|---|---|
| **Točka zamućenja, °C** | -5 | -4 | 7 |
| **Točka filtrabilnosti, °C** | -7 | -22 | -1 |
| **Količina istaloženih parafina, mL** | - | - | 54 (21,6 % vol.) |
| **Operabilnost, °C** | - | - | -3,1 |

Mješavina s najvišom koncentracijom *n*-butanola (15 % vol.) također nije pokazala poboljšanje niskotemperaturnih svojstava. (tablica 23.). Vrijednost točke zamućenja je porasla s -4 °C na 8 °C, a vrijednost točke filtrabilnosti s -23 °C na -1 °C. Operabilnost ima vrijednost -2,6 °C.

Tablica 23. Rezultati Aral testa mješavine s 15 % vol. butonola uz dodatak 300 ppm EVA i 150 ppm WASA aditiva

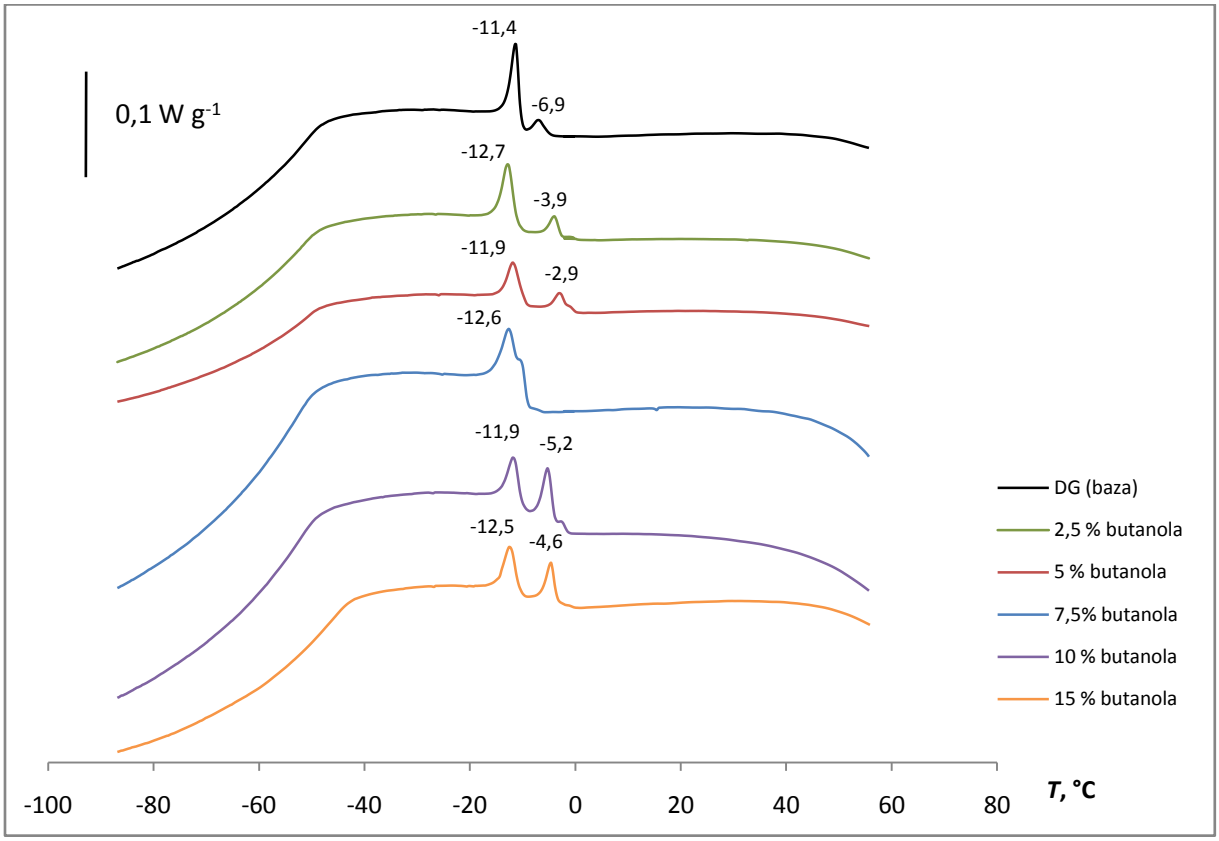
| | Bez aditiva | Prije ARAL testa | Poslije ARAL testa |
|---|---|---|---|
| **Točka zamućenja, °C** | -5 | -4 | 8 |
| **Točka filtrabilnosti, °C** | -6 | -23 | -1 |
| **Količina istaloženih parafina, mL** | - | - | 54 (21,6 % vol) |
| **Operabilnost, °C** | - | - | -2,6 |

### 4.4. Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Literaturni podaci o istraživanju toplinskih svojstava mješavina konvencionalnih i goriva bioosnove relativno su oskudna [21].

U ovom radu provedena su mjerenja diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom kako bi se ispitala kristalizacija parafina u aditiviranim i neaditiviranim mješavinama dizelskog goriva i *n*-butanola. Na slici 17. prikazane su DSC krivulje čistog dizelskog goriva te mješavina dizelskog goriva i *n*-butanola različitih koncentracija (od 2,5 do 15 % vol.). Na krivulji dizelskog goriva (baza) mogu se uočiti dva vrha. Vrh manje površine (-6,9 °C) odgovara

kristalizaciji parafina viših molekulskih masa. Vrh veće površine (-11,4 °C) odgovara kristalizaciji parafina nižih molekulskih masa. Krivulja mješavine s udjelom *n*-butanola od 2,5 % vol. ima dva vrha, vrh manje površine (-3,9 °C) odgovara kristalizaciji parafinima viših molekulskih masa, dok vrh na -12,7 °C odgovara kristalizaciji parafina nižih molekulskih masa. Dolazi do pomaka manjeg vrha u odnosu na krivulju čistog dizelskog goriva kao posljedica interakcija molekula butanola s molekulama parafina viših molekulskih masa. Usporedimo li površine manjeg vrha za 2,5 %-tnu mješavinu *n*-butanola s površinom manjeg vrha krivulje čistog dizelskog goriva vidi se porast malog vrha s 0,27 J $g^{-1}$ na 0,40 J $g^{-1}$ (tablica 24.). Slično se može uočiti za 5 %-tnu mješavinu *n*-butanola koja ima manji vrh na -2,9 °C te veći vrh na -11,9 °C.




Slika 17. DSC krivulje dizelskog goriva uz dodatak butanola (hlađenje)

Dodatkom *n*-butanola u koncentraciji od 2,5 % vol. i 5 % vol. dolazi do pomaka manjeg vrha prema višim temperaturama. Naime, butanol u nižim koncentracijama ostvaruje interakcije s parafinima viših molekulskih masa, djelujući time na povišenje temperature početka kristalizacije.

Krivulja mješavine s udjelom *n*-butanola od 7,5 % vol. ima jedan vrh s ramenom na -12,6 °C. Dodatkom 7,5 % vol. *n*-butanola u dizelskom gorivu ne javlja se manji vrh te kristalizacija započinje kasnije odnosno pri nižoj temperaturi što se događa kao posljedica interakcija molekula *n*-butanola s molekulama parafina. Može se zaključiti da *n*-butanol prisutan u ovoj koncentraciji miješa s parafinima nižih molekulskih masa, otežava njihovu kristalizaciju, pa time djeluje tako da se kristalizacija i izdvajanje parafina odvija kontinuirano, o čemu svjedoči zabilježen samo jedan vrh. Pri koncentraciji od 10 % vol. *n*-butanola izdvajaju se dva vrha. Prvi vrh na -5,2 °C odgovara kristalizaciji viših i srednjih parafina. *n*-Butanol se u ovoj koncentraciji lošije miješa s parafinima nižih molekulskih masa što pokazuje povećanje površine i intenziteta manjeg vrha (-5,2 °C) u odnosu na krivulje niže koncentracije *n*-butanola. Parafini nižih molekulskih masa kristaliziraju pri nižoj temperaturi. Krivulja mješavine 15 % vol. *n*-butanola ima dva vrha, na -12,5 °C i -4,6 °C, što pokazuje slično ponašanje kao pri koncentraciji od 10 % vol. *n*-butanola. *n*-Butanol uz aditive djeluje na pomak kristalizacije nižih parafina prema nižoj temperaturi (vrh na -12,5 °C).

Tablica 24. Podaci iz DSC krivulje mješavine dizelskog goriva i *n*-butanola različitih udjela

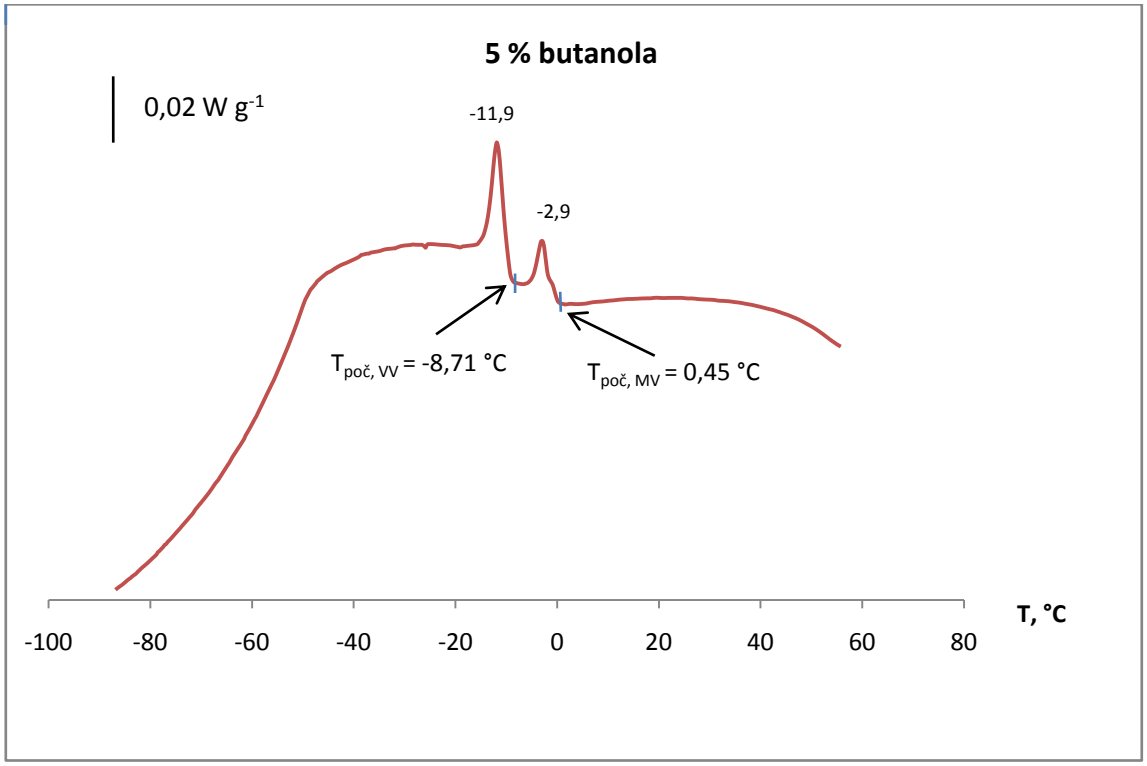
| | $T_{poč,MV}$, °C | $T_{maks,\ MV}$, °C | $\Delta H_{T,\ MV}$, J $g^{-1}$ | $T_{poč,VV}$, °C | $T_{maks,VV}$, °C | $\Delta H_{T,\ uk}$, J $g^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Mali vrh | | | Veliki vrh | | |
| **Dizel (baza)** | -4,7 | -6,91 | 0,27 | -9,2 | -11,40 | 6,15 |
| **2,5 % vol. butanola** | -0,57 | -3,90 | 0,40 | -9,23 | -12,73 | 5,30 |
| **5 % vol. butanola** | 0,45 | -2,87 | 0,40 | -8,71 | -11,87 | 4,30 |
| **7,5 % vol. butanola** | - | - | - | -6,08 | -12,58 | 9,13 |
| **10 % vol. butanola** | -2,58 | -5,25 | 1,2 | -7,30 | -11,91 | 10,10 |
| **15 % vol. butanola** | -1,73 | -4,57 | 0,74 | -6,65 | -12,56 | 4,91 |

U tablici 24. Prikazane su početne temperature kristalizacije uz pomoć kojih se računa toka zamućenja ($CP_{EMP}$) prema empirijskom izrazu:

$$CP_{EMP} = \frac{T_{poč} + 3{,}6}{0{,}98}$$

Na slici 18. prikazan je primjer određivanja temperatura početka kristalizacije na krivulji 5 %-tne mješavine *n*-butanola koje se koriste pri izračunu točke zamućenja.

Uspoređujući vrijednosti dobivene izračunom ($CP_{EMP}$) i vrijednosti dobivene eksperimentalno ($CP_{ASTM}$) uočava se dobro slaganje za mješavine do koncentracije *n*-butanola od 5 % vol., a odstupanja su unutar 1 °C. Ovdje vrijedi napomenuti da su odstupanja velika ukoliko se u izračunu koristi temperatura početka kristalizacije (mali vrh) što dovodi do zaključka da iako kristali nastaju pri višoj temperaturi, analizator točke zamućenja ih ne detektira jer su premali.




Slika 18. DSC krivulja mješavine s 5 % vol. *n*-butanola kao primjer određivanja temperature početka kristalizacije

Korištenjem podataka kristalizacije izračunate su točke zamućenja pomoću empirijske jednadžbe koje pokazuju vrlo dobro slaganje s vrijednostima dobivenim ASTM metodom za

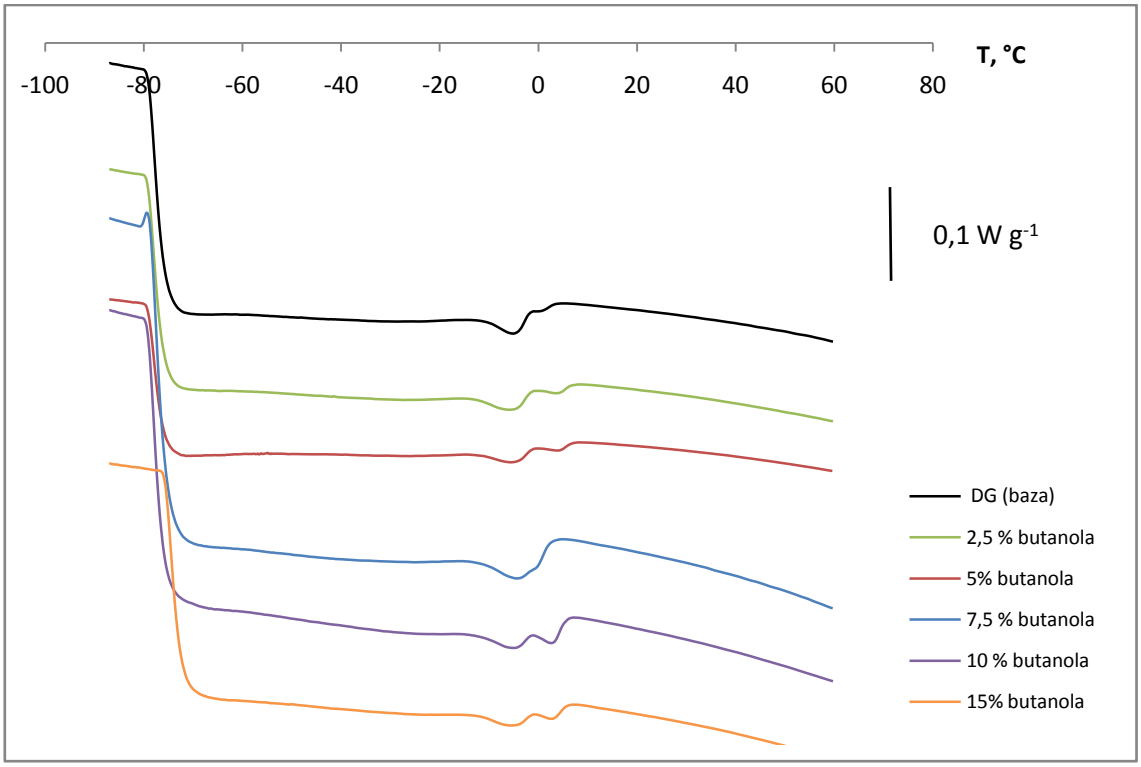
aditivirane uzorke. (tablica 25). Mogu se uočiti dobra slaganja vrijednosti točke zamućenja određene eksperimentalno i izračunom ukoliko se za početak kristalizacije uzima veći vrh.

Tablica 25. Izračunate i izmjerene vrijednosti točke zamućenja za mješavine dizelskog goriva i *n*-butanola

| | $CP_{EMP}$*, °C | $CP_{EMP,}$** °C | $CP_{ASTM}$, °C |
|---|---|---|---|
| **Dizel (baza)** | -1,1 | -5,7 | -5 |
| **2,5 % vol butanola** | 3,1 | -5,7 | -5 |
| **5 % vol. butanola** | 3,2 | 5,2 | -5 |
| **7,5 % vol. butanola** | - | -2,5 | -5 |
| **10 % vol. butanola** | 1 | -3,8 | -5 |
| **15 % vol. butanola** | 1,9 | -3,1 | -5 |

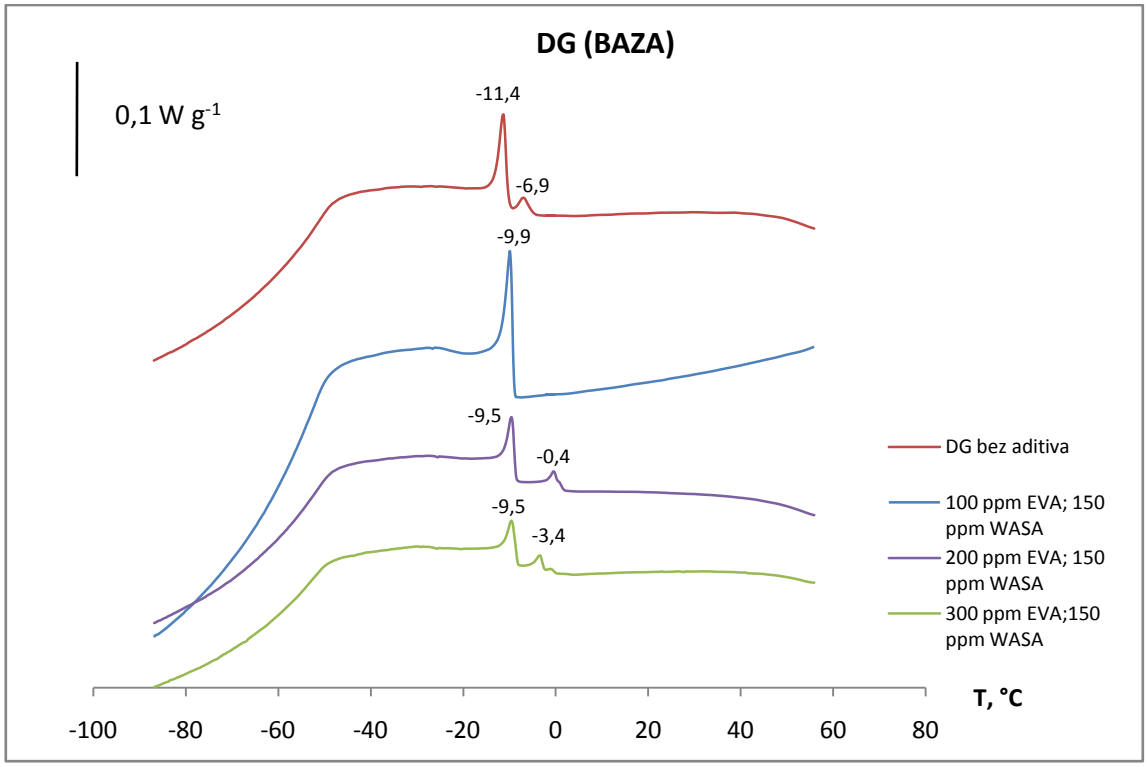
*u izračunu se koristi temperatura početka kristalizacije (mali vrh)
** u izračunu se koristi početak velikog vrha

Na slici 19. prikazane su krivulje zagrijavanja za mješavine dizelskog goriva i *n*-butanola različitih udjela (od 0 do 15 % vol.). Mogu se uočiti slične pojave kao na krivuljama hlađenja. Budući da se iz krivulja zagrijavanja u ovom slučaju ne može dobiti puno informacija, one nisu analizirane.




Slika 19. DSC krivulje dizelskog goriva uz dodatak *n*-butanola (zagrijavanje)

Na slici 20. prikazane su krivulje dizelskog goriva bez aditiva i uz dodatak aditiva. Krivulja dizelskog goriva bez aditiva ima dva vrha, manji na -6,9 °C, a veći na -11,4 °C. Manji vrh potječe od kristalizacije parafina viših molekulskih masa, dok viši vrh potječe od parafina nižih molekulskih masa koji kristaliziraju kasnije (slika 20.). Dodatkom 100 ppm EVA i 150 ppm WASA pojavljuje se samo jedan vrh na -9,9 °C koji je u odnosu na čisto dizelsko gorivo pomaknut prema višoj temperaturi. Aditivi u ovoj koncentraciji djeluju tako da dolazi do pomaka kristalizacije viših parafina prema nižoj temperaturi, a nižih parafina prema višoj temperaturi. Dodatkom 200 ppm EVA i 150 ppm WASA pojavljuju se dva vrha, vrh manje površine na -0,4 °C i vrh veće površine na -9,5 °C. Kristalizacija u ovom slučaju započinje ranije. U usporedbi s neaditivitanim dizelskim gorivom povećava se udaljenost između vrhova. Dio nižih parafina kristalizira ranije. Daljnjim dodatkom EVA aditiva (300 ppm) manji vrh se pomiče prema nižoj temperaturi (-3,4 °C). Mali vrh ukazuje na kristalizaciju parafina viših molekulskih masa uz dio parafina nižih molekulskih masa, a viši vrh na kristalizaciju parafina nižih molekulskih masa. Porast koncentracije aditiva djeluje tako da se smanjuje površina vrhova što znači da porastom koncentracije aditiva nastaje manje kristala. Drugim riječima, dodatak aditiva djeluje na smanjenje veličine i količine kristala.




Slika 20. DSC krivulje dizelskog goriva uz dodatak aditiva

Tablica 26. Podaci iz DSC krivulje dizelskog goriva bez aditiva i s različitim koncentracijama aditiva

| | $T_{poč, MV}$, °C | $T_{maks,MV}$, °C | $\Delta H_{T,MV}$, J $g^{-1}$ | $T_{poč,VV}$, °C | $T_{maks, VV}$, °C | $\Delta H_{T,uk}$, J $g^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Mali vrh | | | Veliki vrh | | |
| **Bez aditiva** | -4,07 | -6,91 | 0,27 | -9,2 | -11,40 | 6,15 |
| **100 ppm EVA; 150 ppm WASA** | - | - | - | -8,50 | -9,91 | 10,03 |
| **200 ppm EVA; 150 ppm WASA** | 2,10 | -0,39 | 0,52 | -7,89 | -9,56 | 7,44 |
| **300 ppm EVA; 150 ppm WASA** | -2,21 | -3,38 | 0,31 | -7,87 | -9,54 | 5,56 |

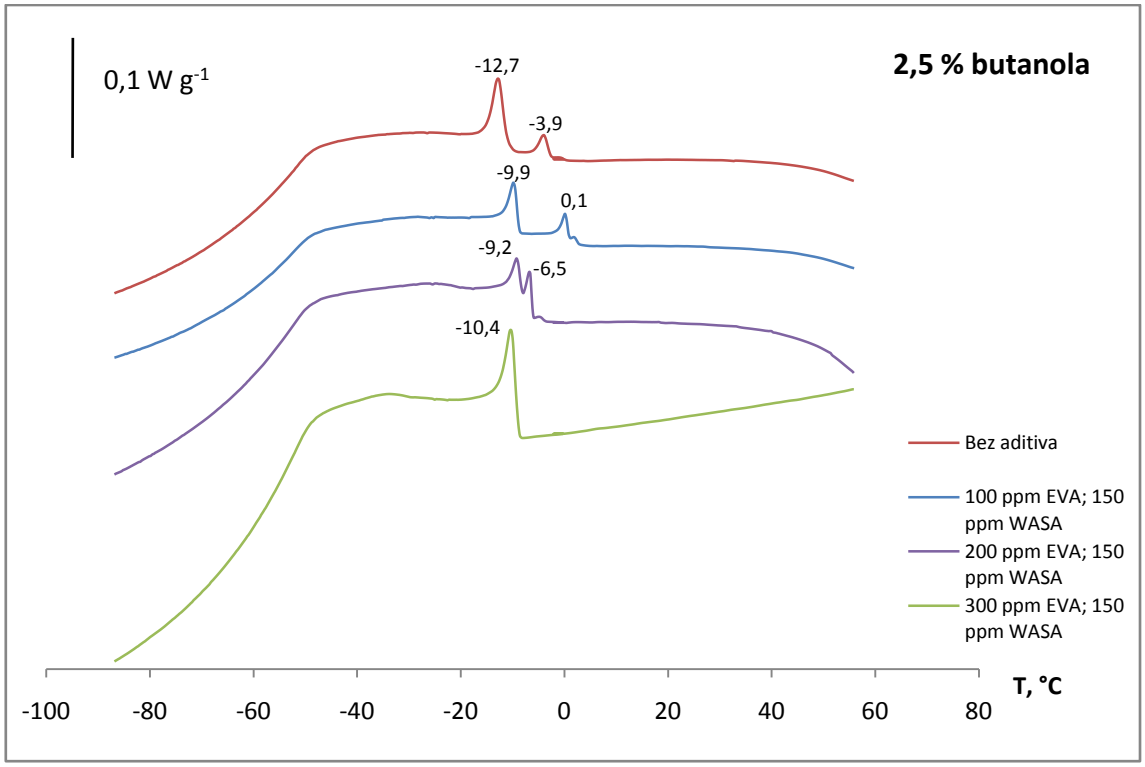
Uspoređujući točku zamućenja izračunatu empirijski i dobivenu ASTM metodom može se uočiti dobro slaganje za sve koncentracije EVA aditiva uz odstupanje unutar 1 °C (tablica 27.).

Tablica 27. Izračunate i izmjerene vrijednosti točke zamućenja za aditivirano dizelsko gorivo

| | $CP_{EMP}$*, °C | $CP_{EMP,}$** °C | $CP_{ASTM}$, °C |
|---|---|---|---|
| **Bez aditiva** | -0,5 | -5,7 | -5 |
| **100 ppm EVA; 150 ppm WASA** | - | -5 | -4 |
| **200 ppm EVA; 150 ppm WASA** | 1,53 | -4,4 | -4 |
| **300 ppm EVA; 150 ppm WASA** | 1,4 | -4,3 | -4 |

*u izračunu se koristi temperatura početka kristalizacije (mali vrh)
** u izračunu se koristi početak velikog vrha

Krivulja mješavine 2,5 % vol. *n*-butanola bez aditiva ima dva vrha: vrh manje površine na -3,9 °C koji odgovara kristalizaciji parafina viših molekulskih masa i vrh veće površine na -12,7 °C koji odgovara kristalizaciji parafina nižih molekulskih masa (slika 21.). Dodatkom 100 ppm EVA i 150 ppm WASA aditiva uočava se pomak oba vrha prema višim temperaturama (0,1 i -9,9 °C) što govori da kristalizacija započinje ranije. Vrh s maksimumom na 0,1 °C predstavlja kristalizaciju viših parafina, a vrh na -9,9 °C kristalizaciju nižih parafina. *n*-Butanol u ovoj koncentraciji aditiva uslijed interakcija s molekulama parafina viših molekulskih masa djeluje na ubrzanje kristalizacije viših parafina. Količina od 200 ppm EVA djeluje na snižavanje temperature početka kristalizacije. Ova krivulja ima jedan vrh s ramenom na -9,2 °C. U ovom slučaju aditivi uz *n*-butanol djeluju interakcijama s višim i nižim parafinima, na taj način da pomiču početak kristalizacije prema višim temperaturama. Krivulja mješavine s 300 ppm EVA aditiva ima samo jedan vrh na -10,4 °C što govori da je *n*-butanol zajedno s aditivima djelovao na kristalizaciju viših i nižih parafina tako da svi kristaliziraju istovremeno, odnosno dobivena je homogena smjesa.




Slika 21. DSC krivulje mješavine 2,5 % vol. *n*-butanola i 97,5 % vol. dizela uz dodatak aditiva

Tablica 28. Podaci iz DSC krivulje mješavine 2,5 % vol. *n*-butanola i 97,5 % vol. dizela uz dodatak aditiva

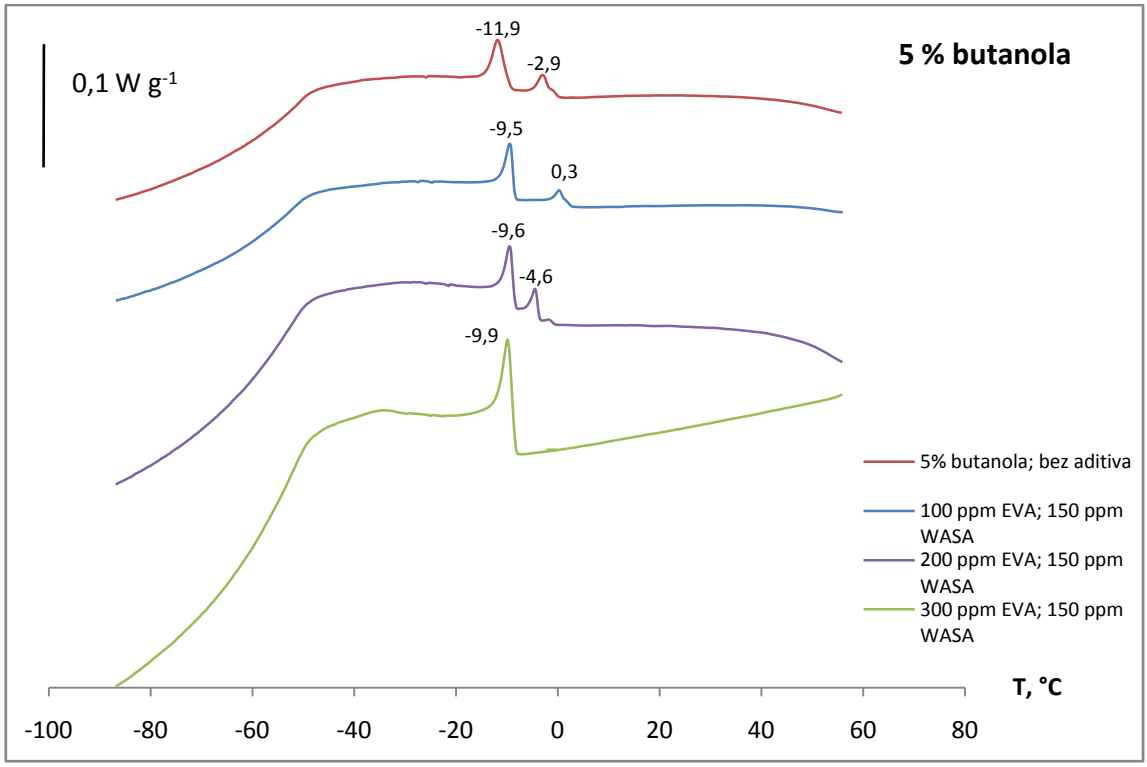
| | $T_{poč, MV}$, °C | $T_{maks,MV}$, °C | $\Delta H_{T,MV2}$, J $g^{-1}$ | $T_{poč,VV}$, °C | $T_{maks, VV}$, °C | $\Delta H_{T,uk}$, J $g^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *Mali vrh* | | | *Veliki vrh* | | |
| **Bez aditiva** | -0,57 | -3,90 | 0,40 | -9,23 | -12,73 | 5,30 |
| **100 ppm EVA; 150 ppm WASA** | 3,11 | 0,12 | 0,75 | -8,37 | -9,88 | 6,28 |
| **200 ppm EVA; 150 ppm WASA** | -3,5 | -6,57 | 0,41 | -7,88 | -9,24 | 7,57 |
| **300 ppm EVA; 150 ppm WASA** | - | - | - | -8,07 | -10,41 | 8,89 |

Tablica 29. Izračunate i izmjerene vrijenosti točke zamućenja za mješavine s 2,5 % vol. *n*-butanola uz dodatak aditiva

| | $CP_{EMP}$*, °C | $CP_{EMP,}$ ** °C | $CP_{ASTM}$, °C |
|---|---|---|---|
| **Bez aditiva** | 3,09 | -5,7 | -5 |
| **100 ppm EVA; 150 ppm WASA** | - | -4,8 | -4 |
| **200 ppm EVA; 150 ppm WASA** | 0,1 | 4,4 | -4 |
| **300 ppm EVA; 150 ppm WASA** | - | 4,6 | -4 |

*u izračunu se koristi temperatura početka kristalizacije (mali vrh)
** u izračunu se koristi početak velikog vrha

Krivulja mješavine s 5 % vol. *n*-butanola ima dva vrha, vrh manjeg površine na -2,9 °C i vrh veće površine na -11,9 °C (slika 22.). Dodatkom 100 ppm EVA i 150 ppm WASA aditiva dolazi do pomaka početka kristalizacije prema višoj temperaturi te udaljavanja vrhova u odnosu na neaditivirani uzorak. Vrh manje površine (0,3 °C) predstavlja kristalizaciju parafina viših molekulskih masa, dok vrh veće površine (-9,5 °C) predstavlja kristalizaciju parafina nižih molekulskih masa. Dodatak od 200 ppm EVA i 150 ppm WASA aditiva dovodi do sniženja temperature početka kristalizacije. Manji vrh, na -4,6 °C ima veću površinu u odnosu na krivulju koncentracije EVA aditiva od 100 ppm što znači da dio parafina nižih molekulskih masa kristalizira ranije. Smanjila se udaljenost između vrhova teova koncentracija aditiva djeluje na interakcije između molekula parafina tako što kristalizacija započinje pri nižoj temperaturi. Krivulja 5 %-tne mješavine *n*-butanola s 300 ppm EVA i 150 ppm WASA aditiva ima samo jedan vrh na -9,9 °C. U ovom slučaju *n*-butanol u interakcijama s aditivima dovodi kristalizacije viših i nižih parafina istovremeno.




Slika 22. DSC krivulje mješavine 5 % vol. *n*-butanola i 95 % vol. dizela uz dodatak aditiva

Tablica 30. Podaci iz DSC krivulje mješavine 5 % vol. *n*-butanola i 95 % vol. dizela uz dodatak aditiva

| | $T_{poč, MV}$, °C | $T_{maks,MV}$, °C | $\Delta H_{T,MV}$, J $g^{-1}$ | $T_{poč,VV}$, °C | $T_{maks, VV}$, °C | $\Delta H_{T,uk}$, J $g^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bez aditiva** | -1,20 | -2,87 | 0,40 | -8,71 | -11,87 | 4,30 |
| **100 ppm EVA; 150 ppm WASA** | 2,79 | 0,29 | 0,43 | -8,20 | -9,54 | 5,46 |
| **200 ppm EVA; 150 ppm WASA** | -1 | -4,57 | 4,76 | -7,91 | -9,57 | 8,56 |
| **300 ppm EVA; 150 ppm WASA** | - | - | - | -7,73 | -9,90 | 5,41 |

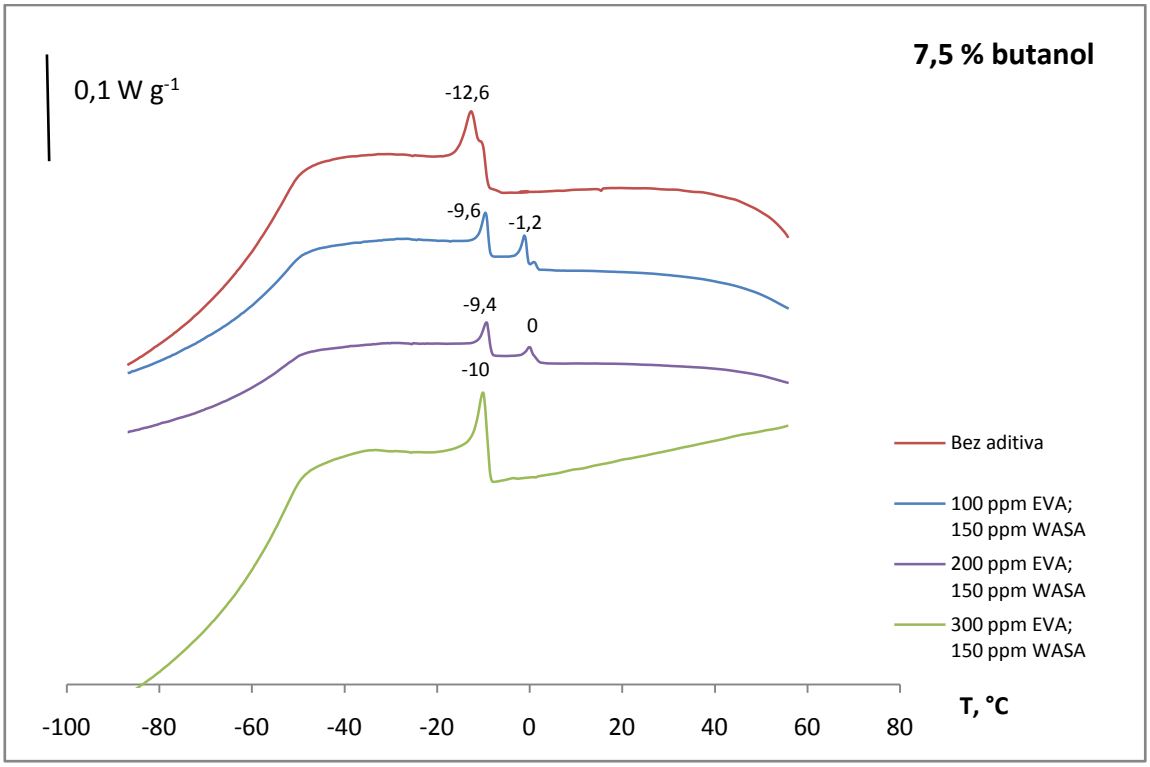
Iz tablice 31. Može se uočiti vrlo dobro slaganje izračunatih vrijednosti točke zamućenja ($CP_{EMP}$) s vrijednostima dobivenih eksperimentom ukoliko se koristi za početak kristalizacije veći vrh. S druge strane, korištenje temperature malog vrha dovodi do znatno veće pogreške.

Tablica 31. Izračunate i izmjerene vrijednosti točke zamućenja za mješavinu s 5 % vol. *n*-butanola uz dodatak aditiva

| | $CP_{EMP}$,* °C | $CP_{EMP}$, ** °C | $CP_{ASTM}$, °C |
|---|---|---|---|
| **Bez aditiva** | 2,5 | -5,2 | -5 |
| **100 ppm EVA; 150 ppm WASA** | - | -4,7 | -4 |
| **200 ppm EVA; 150 ppm WASA** | 0,4 | -4,4 | -4 |
| **300 ppm EVA; 150 ppm WASA** | - | -4,2 | -4 |

*u izračunu se koristi temperatura početka kristalizacije (mali vrh)
** u izračunu se koristi početak velikog vrha

Krivulja mješavine sa 7,5 % vol. *n*-butanola bez dodatka aditiva ima samo jedan široki vrh s maksimumom na -12,6 °C (slika 23.). 100 ppm EVA i 150 ppm WASA aditiva djeluje na način da viši parafini uslijed interakcija s molekulama *n*-butanola i aditiva kristaliziraju pri višoj temperaturi što se uočava kao pojava manjeg vrha na -1,2 °C. Veći vrh je također pomaknut prema višoj temperaturi (-9,6 °C). Dodatkom 200 ppm EVA manji vrh (0 °C) se pomiče prema višoj temperaturi, odnosno viša koncentracija aditiva djeluje na povišenje temperature kristalizacije viših parafina. Veći vrh ima maksimum na -9,4 °C i manje je površine u odnosu na veći vrh krivulje od 100 ppm što znači da pri ovoj koncentraciji nastaje manje kristala. Krivulja 300 ppm EVA, ima samo jedan vrh na -10 °C. *n*-Butanol u interakcijama dovodi do istovremene kristalizacije viših i nižih parafina.




Slika 23. DSC krivulje mješavine 7,5 % vol. *n*-butanola i 82,5 % vol. dizela uz dodatak aditiva

Tablica 32. Podaci iz DSC krivulje mješavine 7,5 % vol. *n*-butanola i 82,5 % vol. dizela uz dodatak aditiva

| | $T_{poč, MV}$, °C | $T_{maks,MV}$, °C | $\Delta H_{T,MV}$, J $g^{-1}$ | $T_{poč,VV}$, °C | $T_{maks, VV}$, °C | $\Delta H_{T,uk}$, J $g^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bez aditiva** | - | - | - | -6,08 | -12,58 | 9,13 |
| **100 ppm EVA; 150 ppm WASA** | 2,10 | -1,22 | 0,82 | -7,89 | -9,55 | 7,68 |
| **200 ppm EVA; 150 ppm WASA** | 2,46 | 0 | 0,43 | -7,58 | -9,37 | 4,62 |
| **300 ppm EVA; 150 ppm WASA** | - | - | - | -7,91 | -10,08 | 7,14 |

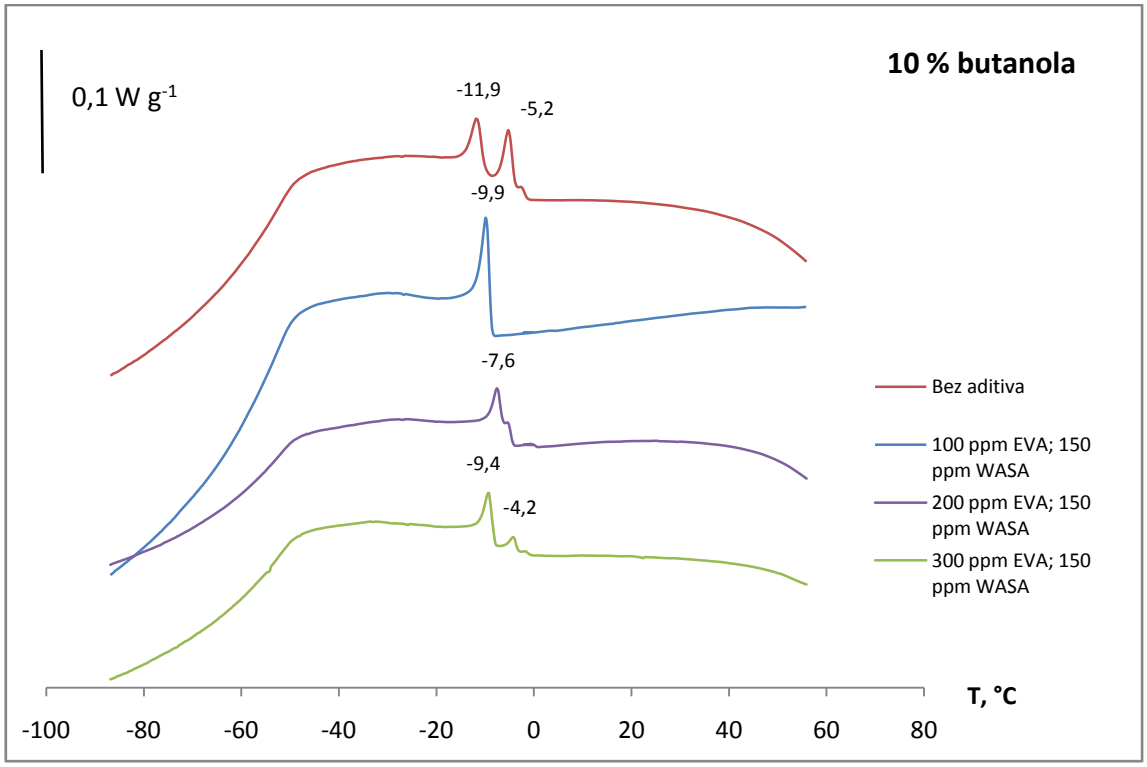
U tablici 33. Prikazane su vrijednosti točke zamućenja određene empirijski i eksperimentalno. Uočava se vrlo dobro slaganje vrijednosti aditiviranih mješavina, dok neaditivirana mješavina pokazuje veliko odstupanje.

Tablica 33.Izračunate i izmjerene vrijednosti točke zamućenja za mješavinu s 7,5 % vol. *n*-butanola uz dodatak aditiva

| | $CP_{EMP}$,* °C | $CP_{EMP}$, ** °C | $CP_{ASTM}$, °C |
|---|---|---|---|
| **Bez aditiva** | - | -2,5 | -5 |
| **100 ppm EVA; 150 ppm WASA** | 1,53 | -4,4 | -4 |
| **200 ppm EVA; 150 ppm WASA** | 1,16 | -4,1 | -4 |
| **300 ppm EVA; 150 ppm WASA** | - | -4,4 | -4 |

*u izračunu se koristi temperatura početka kristalizacije (mali vrh)
** u izračunu se koristi početak velikog vrha

Krivulja *n*-butanola koncentacije 10 % vol. bez dodatka aditiva ima dva vrha gotovo istih intenziteta, jedan vrh na -5,2 °C koji je znak kristalizacije parafina viših molekulskih masa i dijela parafina nižih molekulskih masa te drugi vrh na -11,9 °C koji je potječe od parafina nižih molekulskih masa (slika 24.). Dodatkom 100 ppm EVA i 150 ppm WASA aditiva pojavljuje se samo jedan vrh na -9,9 °C. *n*-Butanol i aditivi u interakcijama s niskomolekularnim parafinima dovode do pomaka početka kristalizacije parafina prema nižoj temperaturi uz izostanak manjeg vrha. Drugim riječima, svi parafini kristaliziraju istovremeno. Krivulja 200 ppm EVA aditiva ima jedan vrh srednjeg intenziteta s ramenom na -7,6 °C. Površina vrha je manja u odnosu na površinu vrha neaditiviranog uzoraka i uzorak s 100 ppm EVA što govori da nastaje manje kristala. Koncentracija od 300 ppm EVA i 150 ppm WASA utječe na izdvajanje dva vrha. Vrh manjeg intenziteta ima maksimum na -4,2 °C i označava kristalizaciju parafina viših molekulskih masa, a vrh većeg intenziteta na -9,4 °C kristalizaciju parafina nižih molekulskih masa.




Slika 24. DSC krivulje mješavine 10 % vol. *n*-butanola i 90 % vol. dizela uz dodatak aditiva

Tablica 34. Podaci iz DSC krivulje mješavine 10 % vol. *n*-butanola i 90 % vol. dizela uz dodatak aditiva

| | $T_{poč, MV}$, °C | $T_{maks,MV}$, °C | $\Delta H_{T,MV}$, J $g^{-1}$ | $T_{poč,VV}$, °C | $T_{maks, VV}$, °C | $\Delta H_{T,uk}$, J $g^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bez aditiva** | -2,58 | -5,25 | 1,2 | -7,30 | -11,91 | 10,10 |
| **100 ppm EVA; 150 ppm WASA** | - | - | - | -7,92 | -9,92 | 8,76 |
| **200 ppm EVA; 150 ppm WASA** | - | - | - | -5,89 | -7,56 | 5,70 |
| **300 ppm EVA; 150 ppm WASA** | -0,56 | -4,23 | 0,32 | -6,05 | -9,39 | 7,04 |

U tablici 35. Može se uočiti vrlo loše slaganje izmjerenih i izračunatih vrijednosti točke zamućenja za mješavine s 5 % vol. *n*-butanola bez aditiva i uz dodatak 200 i 300 ppm EVA aditiva. Slaganje je dobro samo za mješavinu s 200 ppm EVA aditiva.

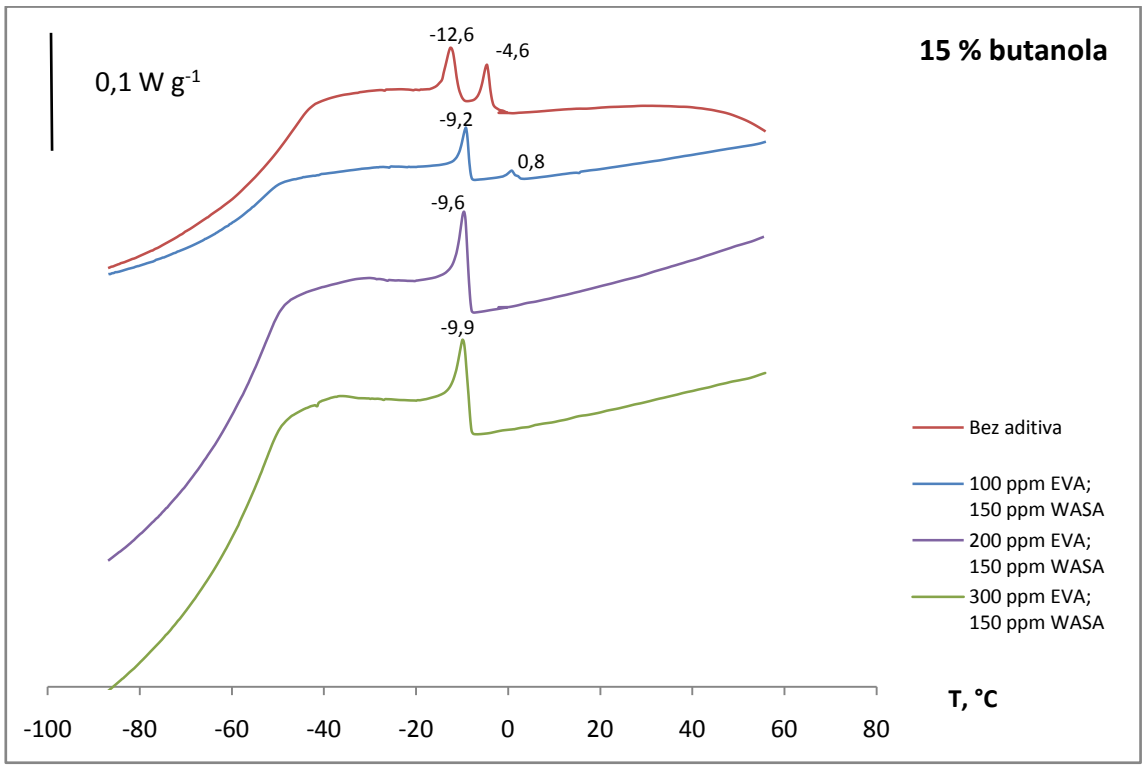
Tablica 35. Izračunate i izmjerene vrijednosti točke zamućenja za mješavinu s10 % vol. *n*-butanola uz dodatak aditiva

| | $CP_{EMP,}$* °C | $CP_{EMP,}$ ** °C | $CP_{ASTM,}$ °C |
|---|---|---|---|
| **Bez aditiva** | 1,04 | -3,7 | -5 |
| **100 ppm EVA; 150 ppm WASA** | - | -4,4 | -4 |
| **200 ppm EVA; 150 ppm WASA** | - | -2,3 | -4 |
| **300 ppm EVA; 150 ppm WASA** | 3,1 | -2,5 | -4 |

*u izračunu se koristi temperatura početka kristalizacije (mali vrh)

** u izračunu se koristi početak velikog vrha

Mješavina od 15 % vol. *n*-butanola ima dva vrha sličnih intenziteta, jedan na -4,6 °C i drugi na -12,6 °C. Vrh na -4,6 °C odgovora kristalizaciji viših parafina i dijela nižih parafina, dok vrh na -12,6 °C odgovara kristalizaciji nižih parafina (slika 25.)




Slika 25. DSC krivulje mješavine 15 % vol. butanola i 85 % dizela uz dodatak aditiva

Dodatkom 100 ppm EVA i 150 ppm WASA dolazi do udaljavanja dva vrha. Kristalizacija započinje pri višoj temperaturi, manji je vrh na 0,8 °C, a veći na -9,2 °C. Površina vrhova je znatno manja u usporedbi s krivuljom neaditiviranog uzorka što znači da se smanjila količina nastalih kristala. Daljnjim porastom koncentracije EVA aditiva na 200 ppm na krivulji se pojavljuje samo jedan vrh, koji je rezultat interakcija između parafina, aditiva i *n*-butanola što je pomaklo početak kristalizacije prema nižoj temperaturi (-9,6 °C). Krivulja 300 ppm EVA i 150 ppm WASA aditiva pokazuje slično ponašanje. Ova krivulja ima jedan vrh na -9,9 °C koji je također posljedica interakcija aditiva, butanola i parafina.

Tablica 36. Podaci iz DSC krivulje mješavine 15 % vol. *n*-butanola i 85 % vol. dizela uz dodatak aditiva

| | $T_{poč,MV}$, °C | $T_{maks,MV}$, °C | $\Delta H_{T,MV}$, J $g^{-1}$ | $T_{poč,VV}$, °C | $T_{maks,VV}$, °C | $\Delta H_{T,uk}$, J $g^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bez aditiva** | -1,73 | -4,57 | 0,74 | -6,65 | -12,56 | 4,91 |
| **100 ppm EVA; 150 ppm WASA** | 2,80 | 0,80 | 0,15 | -7,53 | -9,19 | 2,43 |
| **200 ppm EVA; 150 ppm WASA** | - | - | - | -7,5 | -9,58 | 7,30 |
| **300 ppm EVA; 150 ppm WASA** | - | - | - | -7,42 | -9,92 | 7,64 |

U tablici 37. Prikazane su točke zamućenja dobivene pomoću empirijske jednadžbe i eksperimentalno. Može se primijeti izvrsno slaganje vrijednosti za aditivirane uzorke, dok je slaganje za neaditivirani uzorak loše.

Tablica 37. Izračunate i izmjerene vrijednosti točka zamućenja za mješavine s 15 % vol. *n*-butanola uz dodatak aditiva

| | $CP_{EMP}$,* °C | $CP_{EMP}$, ** °C | $CP_{ASTM}$, °C |
|---|---|---|---|
| **Bez aditiva** | 1,9 | -3,1 | -5 |
| **100 ppm EVA; 150 ppm WASA** | 6,5 | -4,0 | -4 |
| **200 ppm EVA; 150 ppm WASA** | - | -4,0 | -4 |
| **300 ppm EVA; 150 ppm WASA** | - | -3,9 | -4 |

*u izračunu se koristi temperatura početka kristalizacije (mali vrh)
** u izračunu se koristi početak velikog vrha

# 5. ZAKLJUČAK

Usporedbom vrijednosti točke zamućenja (*CP*), točke filtrabilnosti (*CFPP*) i točke tečenja (PP) u dizelskom gorivu i njegovim mješavinama s različitim udjelima *n*-butanola (2,5 – 15 % vol.) ustanovljeno je da dodani alkohol ne utječe na istraživana svojstva.

Dodatak kombinacije EVA i WASA aditiva dizelskom gorivu, prema očekivanju, uzrokuje značajno smanjenje *CFPP* i *PP* vrijednosti. Dodani aditivi nemaju utjecaja na *CP* vrijednost.

Kad su u mješavine dizelskog goriva i *n*-butanola (2,5 – 15 % vol.) dodavane analogne količine EVA i WASA aditiva zabilježeni su različiti utjecaji. Dodani aditivi nemaju utjecaja na *CP* vrijednosti ispitivanih uzorka.

Uz iznimku jednog, svi uzorci pokazuju značajno smanjenje, odnosno vrijednosti PP $\leq$ -33 °C.

U uzorcima s najmanjim sadržajem *n*-butanola (2,5 i 5 % vol.) zabilježeno je značajno smanjenje *CFPP* (ca. 10 - 20 °C). S daljnjim povećanjem sadržaja *n*-butanola (7,5, 10 i 15 % vol.) smanjenje *CFPP* vrijednosti je manje izraženo (ca. 7 - 13 °C).

Nakon provedbe Aral testa može se zaključiti da dodatak *n*-butanola značajno pogoršava operabilnost mješavina; vrijednosti su se smanjile s -9 °C, koliko je iznosila za čisto dizelsko gorivo nakon testa, na minimalnih -1,36 °C za mješavinu s 5 % vol. butanola, odnosno na maksimalnih -3,1 °C za mješavinu s 10 % vol. butanola.

Provedena su ispitivanja mješavina dizelskog goriva i *n*-butanola diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom iz kojih se mogu izvesti slijedeći zaključci:

- U mješavinama djelovanja između molekula *n*-butanola i molekula parafina viših molekulskih masa uzrokuju povišenje temperature početka kristalizacije, osim uzorka sa 7,5 % vol.;
- U mješavini s udjelom *n*-butanola 7,5 % vol. postignuta je veća homogenost koja se očituje u zabilježenom samo 1 vrhu;
- Mješavine s manjim udjelima *n*-butanola (2,5, 5 i 7,5 % vol.) uz dodatak 300 ppm EVA aditiva su homogene;
- Mješavine s većim udjelima *n*-butanola homogene su već uz dodatak 100 ppm EVA aditiva (10 % vol.), odnosno uz dodatak 200 i 300 ppm (15 % vol.)

Dodatak *n*-butanola u dizelsko gorivo značajno pogoršava operabilnost nastalih mješavina, kad se primjenjuju konvencionalni aditiva za niskotemperaturna svojstva. Iz Aral testova

vidljiva je izražena nekompatibilnost sustava dizelskog goriva, *n*-butanola i aditiva. *n*-Butanol je polarna molekula, dok su aditivi uglavnom dugolančane nepolarne molekule koje su mješljive s dizelskim gorivom.

Promjene koje se događaju u mješavinama dizelskog goriva s promjenom sadržaja *n*-butanola, kao i aditiva praćene su i pomoću DSC mjerenja. Uz pomoć DSC krivulja mogu se pratiti interakcije molekula butanola, aditiva i *n*-parafina u dizelskom gorivu tijekom kristalicije.

Na temelju mjerenja provedenih u okviru ovog rada nije moguće donijeti detaljnije zaključke. Kao smjer daljnjeg istraživanja čini se da bi za ovu vrstu mješavina trebalo koristiti drugačiji tip aditiva kako bi se postigla zadovoljavajuća operabilnost.

## 6. POPIS SIMBOLA

A – Anilinska točka

ABE (engl. *Acetone–butanol–ethanol*) – aceton-butanol-etanol fermentacija

ACS (engl. *American Chemical Society*) – američko kemijsko društvo

API (engl. *American Petroleum Institute*) – standard američkog naftnog instituta

ASTM – (engl. American Society for Testing and Materials)

*CB* – Cetanski broj

*CFPP* (engl. *Cold Filter Plugging Point*, CFPP)– Točka filtrabilnosti

$CFPP_{AT}$ – Točka filtrabilnosti nakon Aral testa

$CFPP_{BT}$ – Točka filtrabilnosti prije Aral testa

*CI* – Cetanski indeks

*CP* (engl. *Cloud Point*)– Točka zamućenja

$CP_{ASTM}$ – Točka zamućenja određena eksperimentalno prema ASTM standardu

$CP_{AT}$ – Točka zamućenja nakon Aral testa

$CP_{BT}$ – Točka zamućenja prije Aral testa

$CP_{EMP}$ – Točka zamućenja određena pomoću empirijske jednadžbe

*DI* – Dizelski indeks

DG – dizelsko gorivo

DSC – Diferencijalna pretražna kalorimetrija

FAME (engl. *Fatty acid methyl esters*) – metilni esteri masnih kiselina

EC – Europska komisija

EN – Europska norma

EVA – Poli etilen-vinil alkohol

HCU – jedinica za hidrokrekiranje

HRN – Hrvatska norma

MDFI (engl.*Middle destillate low improver*) – poboljšivač tečenja

OB – Oktanski broj

*OP* – Operabilnost goriva

*PP* (engl. *Pour Point*) – Točka tečenja

ppm (engl. *parts per million*) – koncentracija, dijelova na milijun

WASA (engl. *Wax anti-settling additive*) – disperzant parafina

% vol. – volumni udio

% mas. – maseni udio

$\Delta H_T$ – entalpija taljenja

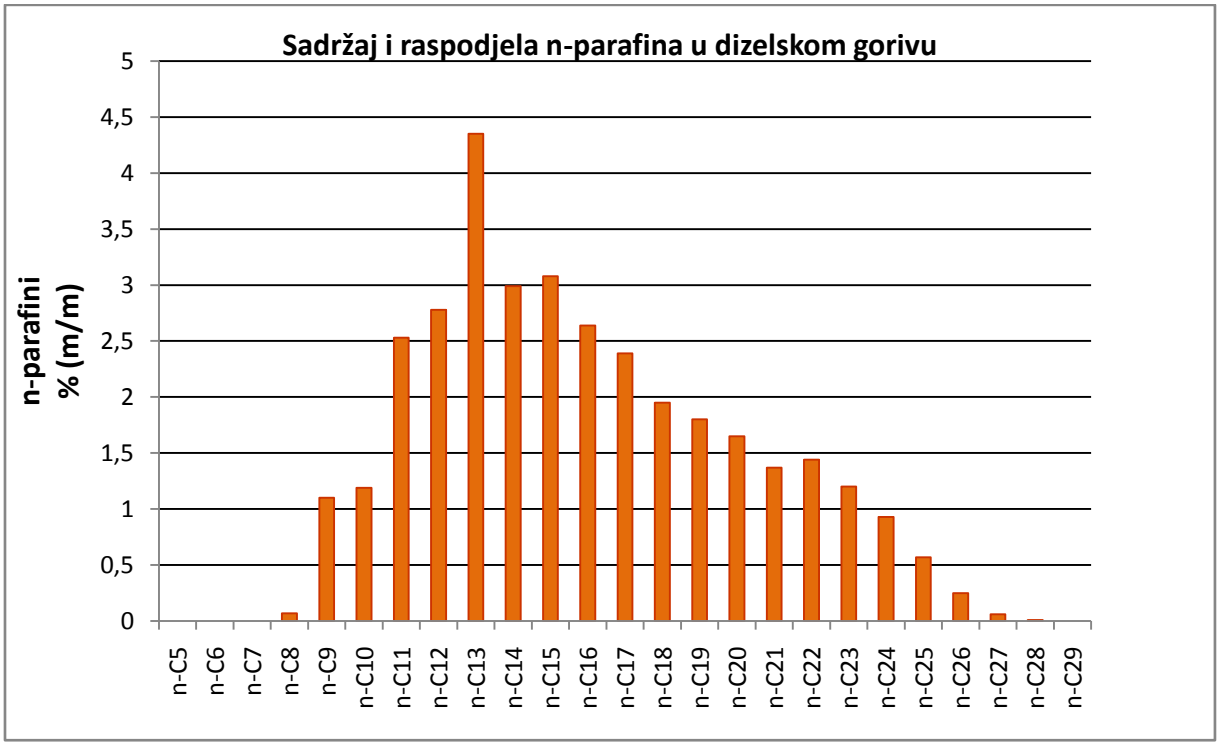
## 7. LITERATURA


1. M. Runjić-Sokele, *Jesu li biogoriva dobra ili loša za okoliš?,*Polimeri 32(2011)
2. C. Jin, M. Yaoc, H. Liuc, C. F. Leed, J. Ji, *Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel,* Renewable and Sustainable Energy Reviews 15 (2011) 4080–4106
3. G. Black, H.J. Curran, S. Pichon, J.M. Simmie, V. Zhukov, *Bio-butanol: Combustion properties and detailed chemical kinetic model*, Combustion and Flame 157 (2010) 363–373
4. Z. Janović, *Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi*, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Zagreb, 2011.
5. K. Sertić Bionda, *Procesi prerade nafte*, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2007.
6. M. Perić, *Englesko-hrvatski enciklopedijski rječnik istraživanja i proizvodnje nafte i plina,* Zagreb 2007.
7. Narodne novine, broj 178/2004 i 60/2008, *Uredba o kakvoći tekućih naftnih goriva*, članak 9, Zagreb, 2006.
8. D. Bratsky, D. Stacho,*Uloga aditiva u poboljšanju svojstava dizelskih goriva***,** Goriva i maziva, 46, 1 : 57-78, 2007.
9. Leslie R. Rudnick,Lubricant Additives Chemistry and Applications Second Edition, Chemical industries, 978-1-4200-5964-9
10. http://us.mt.com/us/en/home/supportive_content/application_editorials/Lab_MatChar_TA_PetroChem.html
11. http://www.eko.zagreb.hr/default.aspx?id=92
12. T. M. Letcher, *Future energy: Improved, Sustainable and clean options For our planet,* Elsevier Ltd., Amsterdam, 2008.
13. S. Kumar, J. H. Cho, J. Park, Il Moon, *Advances in dizel–alcohol blends and their effects on the performance and emissions of dizel engines,*Renewable and Sustainable Energy Reviews 22 (2013) 46–72
14. Sigurnosno- tehnički list, butanol, Merck Chemicals, Njemačka
15. *Metoda za određivanje gustoće* (metoda oscilirajuće U-cijevi), interna metoda, Centralni ispitni laboratorij INA d.d. Industrija nafte, 50340079-055-11

16. Standard Test Method for Cold Filter Plugging Point of Dizel and Heating Fuels, ASTM International, D6371-05, United states (Metoda za određivanje točke filtrabilnosti, INA, interna metoda)
17. Standard Test Method for Pour point of Petroleum products, ASTM International, D5950, United states (Metoda za određivanje točke tečenja,INA interna metoda)
18. Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products (Optical Detection Stepper Cooling Method), ASTM International, D 5771 (Metoda za određivanje točke zamućenja)
19. *Metoda za ispitivanje operabilnosti dizelskog goriva*, 50340079-058-14, Centralni ispitni laboratorij, INA- industrija nafte d.o.o., interna metoda
20. Katalog opreme, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007., ISBN 978-953-6470-35-8
21. https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/395137474539/Cold%20Flow%20Improver%20additive%20for%20Biodiesel%20%28Pedro%20Moura%20Lopes%29.pd

# 8. PRILOZI

8.1. Grafički prikaz raspodjele *n*-parafina u dizelskom gorivu



8.2. Niskotemperaturna svojstva mješavina dizelskog goriva i *n*-butanola bez i uz dodtak EVA i WASA aditiva

| UZORAK | Svojstvo | Bez aditiva | 100 ppm EVA 150 ppm WASA | 200 ppm EVA 150 ppm WASA | 300 ppm EVA 150 ppm WASA |
|---|---|---|---|---|---|
| **DG (baza)** | CP, °C | -5 | -4 | -4 | -4 |
| | CFPP, °C | -6 | -15 | -16 | -19 |
| | PP, °C | -21 | -33 | <-33 | <-33 |
| **97,5 % DG 2,5 % Bu** | CP, °C | -5 | -4 | -4 | -4 |
| | CFPP, °C | -6 | -17 | -22 | -26 |
| | PP, °C | -18 | -30 | <-33 | <-33 |
| **95 % DG 5 % Bu** | CP, °C | -5 | -4 | -4 | -4 |
| | CFPP, °C | -6 | -20 | -23 | -25 |
| | PP, °C | -18 | -33 | <-33 | <-33 |
| **92,5% DG 7,5 % Bu** | CP, °C | -5 | -4 | -4 | -4 |
| | CFPP, °C | -7 | -14 | -18 | -20 |
| | PP, °C | -18 | <-33 | <-33 | <-33 |
| **90 % DG 10 % Bu** | CP, °C | -5 | -4 | -4 | -4 |
| | CFPP, °C | -7 | -14 | -18 | -18 |
| | PP, °C | -18 | <-33 | <-33 | <-33 |
| **85 % DG 15 % Bu** | CP, °C | -5 | -4 | -4 | -4 |
| | CFPP, °C | -6 | -13 | -18 | -20 |
| | PP, °C | -18 | <-33 | <-33 | <-33 |

8.3. Niskotemperaturna svojstva mješavina dizelskog goriva i *n*-butanola uz dodtak EVA i WASA aditiva prije Aral testa (***BT***) i nakon Aral testa (***AT***)

| **Uzorak** | **Točka zamućenja ,°C** | | **Točka filtrabilnosti, °C** | | **Količina istaloženih parafina, mL** | **Operabilnost, °C** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ***BT*** | ***AT*** | ***BT*** | ***AT*** | | |
| **DG + 300 ppm EVA + 150 ppm WASA** | -5 | 1 | -22 | -19 | 22 (8,8 %) | -9 |
| **2,5 % B + 200 ppm EVA + 150 ppm WASA** | -4 | 8 | -21 | 2 | 40 (16 %) | -1,4 |
| **5 % B + 200 ppm EVA + 150 ppm WASA** | -4 | 8 | -20 | -1 | 40 (16 %) | -1,8 |
| **7,5 % B + 300 ppm EVA + 150 ppm WASA** | -4 | 8 | -21 | -1 | 55 (22 %) | -1,4 |
| **10 % B + 300 ppm EVA + 150 ppm WASA** | -4 | 7 | -22 | -1 | 54 (21,6%) | -3,1 |
| **15 % B + 300 ppm EVA+ 150 ppm WASA** | -4 | 8 | -23 | -1 | 54 (21,6%) | -2,6 |

# 9. ŽIVOTOPIS

Marija Sigurnjak rođena je u Slavonskom Brodu 10. srpnja 1991. U Slavonskom Brodu završava osnovnu školu "Ivana Brlić Mažuranić" i 2006. upisuje Gimnaziju „Marija Mesić", jezični smjer u Slavonskom Brodu. 2010. upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, smjer kemijsko inženjerstvo. Na drugoj godini studija praksu odrađuje u Zavodu za javno zdravstvo Brodsko-posavske županije. Preddiplomski studij na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije završava 2013. te iste godine upisuje diplomski studij modul kemijsko-procesno inženjerstvo na istoimenom fakultetu. Na četvrtoj godini studija radi kao demonstrator na Zavodu za opću i anorgansku kemiju te odrađuje praksu u INA-i d.d. Industrija nafte u SD Rafinerije i marketing, Služba za razvoj proizvoda. Na petoj godini studija radi kao demonstrator na Zavodu za mjerenje i automatsko vođenje procesa. 2014. godine osvaja stipendiju za prvo mjesto na natječaju za *Najstudentski projekt* u organizaciji INA-e d.d. i Jutarnjeg lista te iste godine osvaja drugo mjesto na znanstveno-sportskom natjecanju Tehnologijada u Crikvenici u znanstvenom dijelu natjecanja.