

PARAMETRI KVALITETE GORIVA i njihovi učinci na ponašanje goriva u primjeni

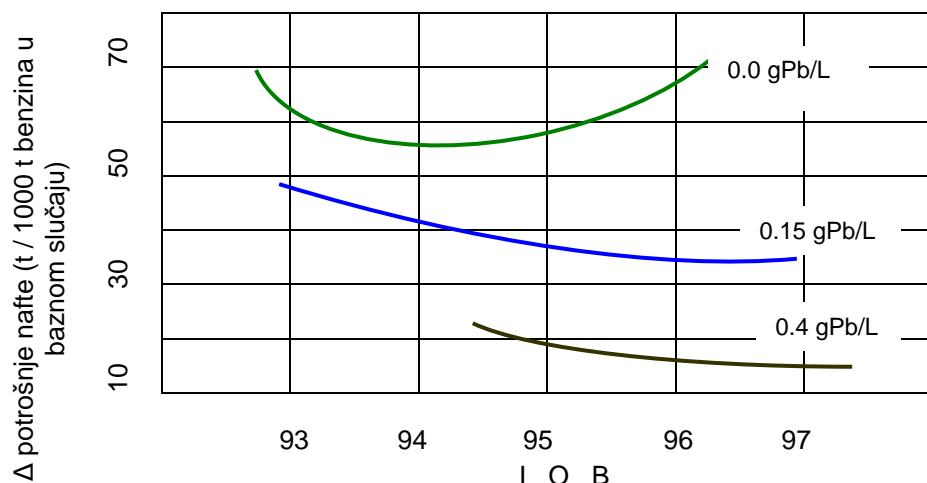
Veliki zamah industrijskog razvoja, istina nejednolikog po regijama i zemljama, nakon II. svjetskog rata imao je za posljedicu i veliku potrebu za energijom odnosno izvorima energenata. Veliki udio energije troši se danas u transportu. Svakako najznačajniji izvor energije predstavlja nafta čiji su proizvodi (goriva i maziva) najzastupljeniji baš u transportu. Međutim, sve veća uporaba fosilnih goriva imala je i sve štetnije posljedice na okoliš, posebno na nekontroliranu promjenu klime na Zemlji. Tome su u velikoj mjeri pridonijele emisije iz motornih vozila koja za pogon rabe goriva proizvedena iz nafte. Zbog toga je postupno rastao pritisak javnosti na proizvođače da proizvode vozila sa što manjom emisijom štetnih tvari u okoliš. Ovaj pritisak je rezultirao uvođenjem sve strožih zakonskih propisa za ograničenje emisija iz vozila koje mora poštovati automobiliška industrijia da bi ostala konkurentna. Da bi se ovi zahtjevi ispoštivali, u automobile su ugrađivani sve sofisticiraniji motori i ostala oprema u cilju postizanja strogih zahtjeva glede ograničenja emisija iz vozila.

Općenito se može reći da su ključni čimbenici razvoja motora uvjetovani njegovim radnim osobinama, ekonomičnošću i ekologijom. Međutim, zahtjevi za optimimalnim radnim osobinama, ekonomičnošću i ekologijom u velikoj su mjeri suprotstavljeni, ako se izdvojeno promatraju. Stoga se među njima uvijek mora postići određena ravnoteža da bi cijeli sustav bio optimalan. U načelu, danas ekološki zahtjevi u primjeni dominiraju i njima se mora prvenstveno udovoljiti pazeći pritom da se ostali parametri značajnije ne naruše. Uдовoljenje strogim ekološkim zahtjevima imalo je odmah neposredne posljedice na ekonomičnost prerade nafte u rafinerijama. Pored velikih investicija u tehnologije potrebne za proizvodnju čistih goriva, povećana je i potrošnja nafte za proizvodnju jedinične količine čistih goriva. Na slici 1 prikazan je primjer uklanjanja olovnog aditiva iz motornog benzina i posljedice toga na povećanje potrošnje nafte da bi se proizvela ista količina bezolovnog benzina.

Dakle, počelo je s uklanjanjem olovnog aditiva iz motornih benzina da bi se počeo specificirati i grupni sastav goriva kao i udio heteroatomnih spojeva u gorivu, posebno sumpornih; specifikacije za goriva postajale su sve strože i zahtjevnije. Pored toga, počela je sve veća primjena alternativnih goriva (alkoholi, biodizel) kao čistih goriva ili kao komponenata u fosilnim gorivima. Sve je to – primjena novih tehničkih rješenja u vozilima uz uporabu kvalitetnih goriva sa strogim specifikacijama, doprinijelo općem smanjenju emisija iz motornih vozila, posebice u razvijenim zemljama.

Međutim, uvođenjem goriva strogih specifikacija kao i alternativnih goriva, pojavili su se neki novi problemi s kojima šira javnost nije dovoljno upoznata. Naime, mnogi nekritički napisi u medijima, kao i istupi nekih „zelenih“ udruga doprinose tome da se jednostranim inzistiranjem na jednom rješenju otvaraju novih problemi. Dakle, samo izbalansiran pristup, gdje će se uzeti u obzir i pozitivne i negativne strane nekog

rješenja, može doprinijeti općem boljtku. Ovaj pristup se može primijeniti i na zahtjeve za pooštrenje specifikacija za goriva, kao i na uporabu alternativnih goriva. Pored nesumnjivo pozitivnih rezultata primjene fosilnih goriva strogih specifikacija i alternativnih goriva u smanjenju emisija, javljaju se i određene negativne posljedice u njihovoј primjeni. Naime, da sve stroži zahtjevi za smanjenje emisije iz vozila imaju i svoje naličje, pokazuje primjer uklanjanja olova iz motornog benzina kao i različit utjecaj određenih parametara kvalitete na emisije i rad motora te sklopove vozila.



Slika 1: Optimalna razina oktanskog broja / korištenje energije*

Uklanjanje olova iz motornih benzina imalo je za posljedicu povećanje potrošnje nafte, kao i povećanje potrošnje energije u rafinerijama. Dakako, uz to je išlo i povećanje investicija u nove tehnologije kako bi se namaknuli oktani u oktanskom poolu u rafinerijama. Nitko ne spori da se uvođenjem strogih specifikacija za goriva, kao npr. drastično smanjenje količine sumpora, postiglo opće smanjenje štetnih sastojaka u okolišu, ali su se u isto vrijeme pogoršala neka primjenska svojstva goriva koja utječu na siguran i ekonomičan rad motora. Smanjenje količine sumpora u gorivu utječe na povećanje efikasnosti sustava za pročišćavanje ispušnih plinova, kao i na direktno smanjenje nekih štetnih tvari (krute čestice u ispuhu dizelovog vozila, npr.). Dakle, uklanjanjem sumpora iz goriva, posebice dizelskog, dolazi do narušavanja nekih primjenskih svojstava goriva, kao što su mazivost i stabilnost goriva. Također se primijetilo da se pogoršava vodljivost goriva zbog akumuliranja statičkog elektriciteta prilikom punjenja ili pražnjenja tankova. Zbog pomanjkanja mazivosti dolazi do oštećenja visokotlačne pumpe i brizgaljki na dizelovom vozilu, a zbog pomanjkanja biološke stabilnosti dolazi do stvaranja polimernih tvari (taloga) prilikom skladištenja goriva. Zbog pomanjkanja vodljivosti i posljedično tome stvaranja i akumuliranja statičkog elektriciteta prilikom punjenja ili pražnjenja

tankova, javlja se velika opasnost zapaljenja goriva. Dakako da su svi navedeni nedostaci rješivi dodavanjem određenih aditiva, ali se o tome mora voditi računa. Također, utjecaj pojedinih parametara kvalitete ne djeluje podjednako, a niti apsolutno pozitivno, na parametre emisije iz vozila (tablica 1 i 2).

Tablica 1: Utjecaj promjena u kvaliteti benzina na emisije*

Promjene spec.	Emisije	Regulirane			Neregulirane		
		CO	HC	NO _x	Benzen	Butadien	Aldehidi
Smanjenje:							
• benzena	0	0	0	++	0	0	
• aromata	++	++	-	+++	---	---	
• olefina	0	0	0	0	++	0	
• sumpora	+	+	+	0	0	0	
Podešavanje hlapljivosti	+	+++	-	++	?	?	
Dodavanja oksigenata	++	+	0	0	0	--	

Tablica 2: Utjecaj promjena u kvaliteti dizelskog goriva na emisije*

Promjene spec.	Emisije	Vozilo LDV (lako) / HDV (teško)			
		CO	HC	NO _x	Čestice (PM)
Smanjenje:					
• sumpora	0	0	? / 0	+ / ++	
• gustoće	++ / -	++ / --	0 / +	++ / 0	
• poliaromata	- / 0	- / +	+ / 0	+	
• destilacije (T195)	0 / -	- / --	- / 0	+ / 0	
Povećanje CB	+++ / ++	+++ / +	0	- / 0	

Djelotvornost (poboljšanje ili pogoršanje):

+	-	2 – 10 %
++	--	10 – 20 %
+++	---	> 20 %
0		+ / - 2 %

Nedvojbeno je da je uklanjanje sumpora iz goriva najefikasniji čimbenik koji doprinosi kvaliteti, ali isto tako i čimbenik koji najviše utječe na visinu kapitalnih investicija u rafinerijama, posebice u proizvodnji dizelskih goriva. To su prije svega tehnologije hidroobrade (HDS, HC) koje zahtijevaju velike količine vodika (HU), ali i ugradnju tehnologija za uklanjanje izdvojenih spojeva iz otpadnih plinova u rafinerijama (Claus). Pored toga, proizvodnja čistih goriva isto tako povećava i emisiju ugljičnog dioksida iz rafinerije; proizvodnjom goriva s 50 mg/kg sumpora povećava se emisija CO₂ za cca 6 % a daljnje smanjenje na 10 mg/kg za još cca 4,5 %.

Medutim, pored nedvojbene nužnosti tehnologija hidroobrade goriva, one imaju i neke nepoželjne posljedice na primjenska svojstva goriva (tablica 3).

Tablica 3: Efekti hidrodesulfurizacije (HDS) na svojstva dizelskog goriva

Svojstvo	Posljedica hidrodesulfurizacije
Destilacija	<ul style="list-style-type: none">▪ Niži kraj destilacije.▪ Manja količina težih n-parafina potrebnih za dobar odziv na aditive za poboljšanje niskotemperaturnih svojstava.
Gustoća	<ul style="list-style-type: none">▪ Manja gustoća.▪ Više parafina i veći sadržaj voska.
T 95	<ul style="list-style-type: none">▪ Niža točka destilacije T95.▪ Pomaže u smanjenju dima.▪ Smanjuje depozit u stublini motora i smanjuje krute čestice (PM).
Aromati	<ul style="list-style-type: none">▪ Manji sadržaj aromata.▪ Topljivost goriva je smanjena pa može doći do poteškoća kod aditiviranja.
Cetani	<ul style="list-style-type: none">▪ Veći cetanski broj koji poboljšava izgaranje goriva.▪ Smanjuje buku motora i smanjuje emisiju iz vozila.
Stabilnost	<ul style="list-style-type: none">▪ Gubitak prirodne (bio)stabilnosti
Vodljivost	<ul style="list-style-type: none">▪ Gubitak prirodne vodljivosti goriva.▪ Potrebno je dodavati antistatičke aditive da se smanji opasnost od eksplozije za vrijeme punjenja.
Mazivost	<ul style="list-style-type: none">▪ Gubitak prirodne mazivosti goriva.▪ Potrebno je dodavati aditive za poboljšanje mazivosti da se sprječi potencijalno oštećenje visokotlačne pumpe za ubrizgavanje.
Niskotemperaturna svojstva	<ul style="list-style-type: none">▪ Potrebni su mnogo djelotvorniji MDFI aditivi.▪ Povećava se točka zamaglenja, a kod aditiviranih goriva mora se paziti da ne dođe do razlike između točke zamaglenja i filtrabilnosti više od 10°C jer tada dolazi do izdvajanja i taloženja parafina.

Kao što se vidi iz tablice 3, uporabom tehnologija za dobivanje čistih goriva mogu se narušiti neka svojstva goriva koja u krajnjoj liniji mogu utjecati i negativno na ponašanje goriva u primjeni, što zahtijeva povećanu primjenu aditiva radi uklanjanja

ili ublažavanja negativnih posljedica pri kasnjem rukovanju gorivom i njegovoj primjeni.

Primjena alternativnih goriva – etanola i biodizela (FAME) ima također svoje brojne ekološke prednosti koje su opće poznate i naglašavane, pa ih nije potrebno posebno nabrajati, ali i određene nedostatke – posebice u primjeni preko kojih se često olako prelazi. Dodatkom etanola ili njegovom uporabom kao čistog goriva povećava se isparivost goriva, a zbog higroskopnosti navlači vodu. Zbog toga se mora posvetiti velika pažnja čistoći spremnika kako ne bi došlo do izdvajanja vode i s tim povezanim problemima (zatajenje motora, korozija, nestabilnost goriva zbog stvaranja mikroorganizama, itd.).

Uporaba biodizela (FAME) ima brojne ekološke prednosti, kao i neke primjenske – poboljšava mazivost niskosumpornog goriva pa se ne moraju dodavati aditivi. Međutim, postoje i određeni primjenski, ali i ekološki nedostaci. Zbog svoje higroskopnosti biodizel također navlači vodu te se s tim u vezi javljuju svi spomenuti problemi: izdvajanje vode u spremnicima, korozija, nestabilnost povezana sa stvaranjem mikroorganizama, pogoršanje niskotemperaturelnih svojstava. Kao ekološki nedostatak može se navesti veća emisija dušikovih oksida prilikom izgaranja dizelskog goriva u motoru.

Svi navedeni nedostaci primjene biogoriva moraju se uzeti u obzir, kako se ne bi otislo u drugu krajnost – njihovu nekritičku primjenu. Svi su navedeni problemi rješivi uporabom određenih aditiva kao i redovitom kontrolom i brigom o gorivu, osobito prilikom manipulacije i skladištenja ovih goriva. Osim toga, s mogućim problemima moraju biti upoznati i potrošači, kako bi znali prepoznati problem te ga mogli prevenirati ili riješiti.

Iz prikazanog se može zaključiti slijedeće:

1. Proizvodnja čistih goriva je nužnost zbog strogih ograničenja emisije iz vozila uvjetovanih strogim zakonskim odredbama o emisijama onečišćujućih tvari u okoliš. Goriva moraju udovoljavati strogim specifikacijama kako bi sustavi za pročišćavanje vozila bili što efikasniji i kako bi utrošak goriva u motoru bio optimalan i bez štetnih posljedica na rad motora.
2. Čista goriva imaju i određene nedostatke, prvenstveno pogoršanje određenih primjenskih svojstava koja se najčešće rješavaju dodatkom odgovarajućih aditiva; isto vrijedi i za alternativna goriva, prvenstveno biljnog porijekla.
3. Samo kritička primjena čistih i alternativnih goriva uzimajući u obzir *pro et contra* agrumente dovodi do optimalnih uvjeta njihove primjene koji će omogućiti postizanje strogih ograničenja emisije iz vozila i siguran rad motora uz ekonomičnu potrošnju goriva.

Vaš gost urednik,
Miroslav Jednačak

*Izvor podataka: CONCAWE

PARAMETERS OF FUEL QUALITY and their impacts on fuel behaviour in the use

Although the spread of industry after the World War II was uneven, it resulted in the huge need of energy sources. A great part of that energy is used in the transport sector. Of course, the most significant energy source is crude oil and its products (fuels and lubricants) which are mostly used in transport. Nevertheless, this increasing use of fossil fuels had harmfully affected the environment, especially the uncontrolled climate change on our planet. Emissions from motor vehicles with petroleum based fuels attributed to this situation to a large extent. Therefore, growing public pressure has been forcing manufacturers to produce vehicles with emissions being as less environmentally harmful as possible. This pressure resulted in introducing increasingly stringent legal regulations for restrictions on emissions which must be followed by the automobile industry to remain competitive. More sophisticated engines and other parts of equipment have been installed in vehicles to meet these emissions requirements.

Generally, we can say that the key factors of engine development are determined by the working properties, its economy and ecology. Still, the requirements for the optimal working properties, economy and ecology mostly oppose each other when they are regarded separately. Therefore, in order to gain the optimal system, a certain balance needs to be achieved. Basically, today the ecological requirements are the dominant ones and they primarily need to be met but without significant violation of other parameters. Meeting those stringent ecological requirements bore immediate direct consequences for economy of oil processing in refineries. Apart from major investments in technologies needed for the production of "clean" fuels, the consumption of oil for the production of unit quantity of "clean" fuels has been increased as well. The Figure 1 shows an example of the removal of lead additives from motor petrol and its effects on the increase of oil consumption in order to produce the same quantity of unleaded petrol.

The process started with the removal of lead additives from motor petrol to begin with the specifications of hydrocarbons group and of portion of fuel heteroatom compounds, especially sulphur compounds; fuel specifications are becoming more and more stringent and demanding. In addition, the use of alternative fuels (alcohol, biodiesel), whether as pure fuels or components in conventional fossil fuels, is increasing. The use of new technology solutions in vehicles with more quality fuels conforming stringent specifications contributed to the global decrease of motor vehicle emissions, especially in the more developed countries. Nevertheless, the introduction of fuels with stringent specifications and alternative fuels caused some new problems which are not so familiar to the general public. A lot of uncritical media coverage as well as some green activists' statements with their unilateral insistence on a single solution create new issues. General improvement can be achieved only by a well balanced approach which would take all the positive and negative sides

into consideration. That approach can also be applied to the requirements for more stringent fuel specifications and to the use of alternative fuels.

Apart from unquestionably good results in using fossil fuels with stringent specifications and alternative fuels in the process of emissions reduction, they also have certain negative effects. The examples of this two sided story are the removal of lead from motor gasoline and different impact of certain quality parameters on emissions, engine operation and vehicle components.

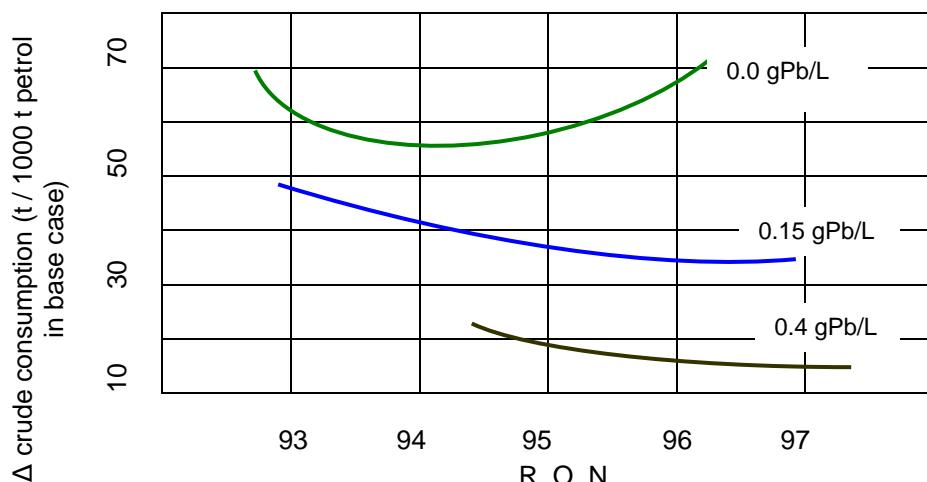


Figure 1: Optimal level of octane number/energy consumption*

The removal of lead from motor gasoline increases petroleum consumption and energy consumption in refineries. Of course, it also increases the investments in new technologies to "collect" octanes in refineries' octane pool. It is undisputed that the implementation of stringent specifications for fuels, such as a drastic reduction of sulphur content, generally reduced harmful substances in the environment, but at the same time some fuel application properties affecting a safe and economic engine operation got worse. The reduction of sulphur content in a fuel increases the efficiency of exhaust gas cleaning system and it directly reduces the content of some harmful substances (solid particles in a diesel exhaust gas system, for instance). Still, the removal of sulphur from the fuel, especially diesel, deteriorates some fuel application properties such as lubricity and fuel stability. It has also been noticed that conductivity of the fuel is worsened due to the accumulation of static electricity during filling or discharging tanks. Insufficient lubricity causes damages on high pressure pumps and injectors within a diesel engine, and when biological stability is decreased polymer substances (sediments) are formed during fuel storage. Reduced conductivity and consequent accumulation of static electricity during filling or discharging tanks increases the risk of fuel inflammation. Of course,

all these disadvantages can be corrected by adding certain additives which is the fact that has to be taken into consideration. Furthermore, certain quality parameters do not have equal effect or absolute positive effect on emission parameters (Tab. 1, 2).

Table 1: Effect of petrol quality changes on emissions*

Change specifications	Emissions			Regulated			Unregulated		
	CO	HC	NO _x	Benzene	Butadiene	Aldehydes			
Reduction of:									
• benzene	0	0	0	++	0	0			
• aromates	++	++	-	+++	---	---			
• olefins	0	0	0	0	++	0			
• sulphur	+	+	+	0	0	0			
Volatility adjustment	+	+++	-	++	?	?			
Oxygen addition	++	+	0	0	0	--			

Table 2: Effect of diesel fuel quality changes on emissions*

Change specifications	Emissions				
	CO	Vehicle LDV (light) / HDV (heavy)	HC	NO _x	Particles (PM)
Reduction of:					
• sulphur	0		0	? / 0	+ / ++
• density	++ / -		++ / --	0 / +	++ / 0
• PAH	- / 0		- / +	+ / 0	+
• distillation (T195)	0 / -		- / --	- / 0	+ / 0
CB increase	+++ / ++		+++ / +	0	- / 0

Efficiency (improvement or deterioration):

+	-	{ }	2 – 10 %
++	--		10 – 20 %
+++	---		> 20 %

0 +/- 2 %

The removal of sulphur from fuel is certainly the most efficient factor which improves quality, but it also increases capital investments in refineries, especially in the

production of diesel fuel. First of all there are hydrotreatment technologies (HDS, HC) which require large amounts of hydrogen (HU) and the implementation of technologies for the extraction of separated compounds from tail gases in refineries (Claus). In addition, the production of clean fuels also increases the carbon dioxide emission from refineries; the production of the fuel with 50 mg/kg of sulphur increases the emission of CO₂ by cca 6 % and further reduction to 10 mg/kg by another 4,5 %.

Despite the necessity of fuel hydrotreatment technologies, they also have some undesirable consequences on fuel application properties (Table 3).

Table 3: Effects of hydrodesulphurization (HDS) on properties of diesel fuel

Property	Effects of hydrodesulphurization
Distillation	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Lower end point. ▪ Reduced quantity of heavier n-paraffins needed for good response to MDFI additives.
Density	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Less density. ▪ More paraffin and increased wax content.
T 95	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Lower distillation point T95. ▪ Reduced smoke. ▪ Reduced deposit in engine cylinder and reduced particulate matter (PM).
Aromatics	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Reduced aromatic content. ▪ Fuel solubility is reduced which can cause problems with additive treatment.
Cetanes	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Higher cetane number which improves the combustion. ▪ Reduced engine noise and reduced emissions.
Stability	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Loss of natural (bio)stability
Conductivity	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Loss of natural fuel conductivity. ▪ Antistatic additives need to be added to reduce the risk of explosion during filling.
Lubricity	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Loss of natural fuel lubricity. ▪ Additives need to be added for the improvement of lubricity to prevent potential damaging of high pressure injection pump.
Low temperature properties	<ul style="list-style-type: none"> ▪ More efficient MDFI additives are needed. ▪ Cloud point is increased; with additized fuels the difference between cloud point and filterability shouldn't be more than 10 °C to prevent paraffin separation and deposit formation.

As it is shown in the Table 3, the use of technologies for producing clean fuels can deteriorate some properties of these fuels which eventually can have negative effect on the fuel when used. This requires an increased need for additives which eliminate or moderate negative consequences in fuel handling and use.

The use of alternative fuels-ethanol and biodiesel (FAME) also has a lot of ecological advantages which are well known and emphasized, so we do not need to list them here, but it also has certain disadvantages, especially in the use which is often easily neglected. By adding ethanol or its use in the form of pure fuel, volatility is being increased and due to hygroscopicity it attracts water. For this reason the tanks need to be cleaned with great attention to avoid water collection and other related problems (engine failure, corrosion, fuel instability caused by microorganisms).

The use of biodiesel (FAME) has a lot of ecological advantages as well as the advantages in the application - it improves lubricity of low sulphur fuel so there is no need for antiwear additives. Nevertheless, there are also some disadvantages relating ecology and use. Being hygroscopic, biodiesel attracts water which leads to a number of problems: water extraction in tanks, corrosion, instability caused by microorganisms, degradation of low temperature properties. Another ecological disadvantage is increased emission of nitric oxides during diesel fuel combustion.

All the mentioned disadvantages in the use of biofuels have to be considered to prevent their uncritical application. All these problems can be solved by using specific additives and regular fuel controlling, especially in the phase of manipulation and storing of the fuels. Furthermore, consumers have to be familiar with these potential problems in order to recognize, prevent or solve them.

With all the things taken into consideration, we can conclude:

1. The production of clean fuels is a necessity because of the stringent emission restrictions for vehicles which are prescribed by the stringent legal regulations on emissions of environmentally harmful substances. The fuels have to comply with stringent specifications in order to make vehicle exhaust gas cleaning systems as efficient as possible and to optimize fuel consumption without harmful effects on engine operation.
2. Clean fuels also have certain disadvantages, primarily relating the application which is most frequently modified by adding corresponding additives; this also applies to alternative fuels, especially fuels of plant origin.
3. Only critical application of clean and alternative fuels, by taking *pro et contra* arguments into consideration, can lead to optimal conditions of their use which will provide complying with stringent emission restrictions and safe engine operation with fuel economy.

Your guest editor,
Miroslav Jednačák

*Information source: CONCAWE