

Maja Fabulić Ruszkowski, Sanda Telen, Vesna Kučan Polak,
Ivana Čović Knezović, Ana Erceg, Tatjana Tomić, Vinko Rukavina

ISSN 0350-350X

GOMABN 53, 4, 315-328

Izvorni znanstveni rad / Original scientific paper

ISPITIVANJE HIDROOBRADENOG BILJNOG ULJA KAO BOKOMPONENTE U DIZELSKOM GORIVU

Sažetak

INA kao distributer motornih goriva ima obavezu staviti na hrvatsko tržište određeni udio energije iz biogoriva u skladu sa Zakonom o tržištu biogoriva u cestovnom transportu i prijevozu. Ina je kao biokomponentu 2011. godine počela koristiti metilne estere masnih kiselina (eng. fatty acid methyl esters, FAME). Značajan porast udjela energije iz biogoriva, tj. udjela biokomponente u sljedećim godinama zahtijeva uvođenje novih tipova biokomponenti pogodnih za korištenje u Ininim rafinerijama.

Hidroobrađeno biljno ulje (eng. hydrotreated vegetable oil, HVO), jedno je od bioobnovljivih sintetičkih goriva, zvanih eng. drop-in fuel. Hidrogenirano biljno ulje koristi se kao visokokvalitetna komponenta za namješavanje dizelskog goriva ili kao standardno dizelsko gorivo. Vrlo je slično sintetičkom dizelskom gorivu dobivenom tehnologijama „plin u kapljevinu“ (eng. gas to liquid, GTL) i „biomasa u kapljevinu“ (eng. biomass to liquid, BTL). Korištenjem hidrogeniranog biljnog ulja dobivaju se bolje performanse vozila i manje emisije u odnosu na konvencionalno dizelsko gorivo. Hidroobrađeno biljno ulje praktički je gorivo bez sumpora i bez aromatskih ugljikovodika s visokim cetanskim brojem. Zbog tih karakteristika po kvaliteti superioran je u odnosu na konvencionalno dizelsko gorivo i FAME. Jedno od interesantnih svojstava je i njegova niska gustoća u odnosu na dizelsko gorivo. Ovo svojstvo izuzetno je zanimljivo za Inu radi povremene prerade nafta iz zapadno-afričkih zemalja koje karakterizira visoka gustoća plinskih ulja. Korištenje FAME kao biokomponente u dizelskom gorivu dodatno povećava gustoću dizelskog goriva.

U radu je ispitana mogućnost namješavanja HVO kao biokomponente u dizelsko gorivo i mješavinu dizelskog goriva i FAME radi zadovoljenja HRN EN 590 norme za dizelsko gorivo. Također je ispitan utjecaj dodatka hidroobrađenog biljnog ulja na značajna svojstva dizelskog goriva. Maksimalna količina hidroobrađenog biljnog ulja namiješana u dizelsko gorivo ovisi o gustoći goriva. U ispitano dizelsko gorivo dodano je 18 % v/v što je maksimalna količina hidroobrađenog biljnog ulja da se zadovolji EN 590 norma u odnosu na propisanu gustoću.

U mješavinama dizelskog goriva s dodatkom hidrogeniranog biljnog ulja zabilježeno je smanjenje gustoće i značajan porast cetanskog broja. U mješavini hidroobrađenog biljnog ulja s dizelskim gorivom i FAME zabilježena je ista gustoća koju ima početno dizelsko gorivo te porast cetanskog broja, kao i u mješavini hidroobrađenog biljnog ulja s dizelskom gorivom. Nije zabilježena značajna promjena destilacijskog reza kod oba tipa mješavina. Dodatak hidrogeniranog biljnog ulja nije značajno utjecao na poboljšanje niskotemperaturnih svojstava, točku zamućenja (eng. cloud point, CP) i točku filtrabilnosti (eng. cold filter plugging point, CFPP) svih ispitanih mješavina. Nešto bolji odziv na dodatak aditiva za poboljšanje točke zamućenja te bolja operabilnost zabilježeni su u mješavini hidroobrađenog biljnog ulja s dizelskim gorivom i FAME.

Iz dobivenih rezultata zaključeno je da je dodatak hidroobrađenog biljnog ulja u mješavinu dizelskog goriva i FAME prihvatljivija opcija zbog postizanja višeg cetanskog broja i bolje operabilnosti. Izmjereni rezultati dviju analiziranih mješavina uspoređeni su s rezultatima dobivenim pomoću komercijalnog softvera koji se koristi za procjenu svojstava motornih goriva. Dobiveno je razmjerno dobro slaganje za glavna procijenjena svojstva, osim za cetanski broj. Stoga je zaključeno da se korišteni softverski program može uspješno koristiti za predviđanje svojstava mješavina hidroobrađenog biljnog ulja s dizelskim gorivom te dizelskim gorivom i FAME, osim cetanskog broja. Također, može poslužiti za dobivanje brzih rezultata, mogućnost odabira ciljanih receptura za namješavanje te analizu u laboratoriju. Namješavanje hidroobrađenog biljnog ulja u dizelsko gorivo nastavit će se radi ispitivanja optimiranja receptura te utjecaja na niskotemperaturna svojstva.

Ključne riječi: biokomponente, hidroobrađeno biljno ulje, bioobnovljivo sintetičko gorivo

1. Uvod

Ina je započela namješavati FAME kao biokomponentu u dizelsko gorivo. Udio energije iz biogoriva i biokomponenti definiran je Nacionalnim akcijskim planom i svake se godine povećava. U 2016. planira se uvesti i biokomponenta u motorni benzin da bi se zadovoljila planirana količina biokomponente kao energije iz obnovljivih izvora. Ina traži nove biokomponente za korištenje kako bi zadovoljila zahtjeve za smanjenjem emisije stakleničkih plinova prema Direktivi o kvaliteti goriva 98/70/EC i Direktivi 2009/28/EC (RED). Sektor razvoja rafinerije i marketinga proizvoda ispituje hidroobrađeno biljno ulje kao potencijalnu biokomponentu za namješavanje dizelskog goriva zbog dobrih fizikalno-kemijskih svojstava. Hidroobrađeno biljno ulje visoko je kvalitetno parafinsko dizelsko gorivo proizvedeno iz biljnog ulja i/ili biljnih masnoća pomoću procesa hidrobrade i izomerizacije. Tvrtke Axens, Honeywell, Neste Oil, Syntroleum i UOP imaju razvijene vlastite tehnologije proizvodnje hidroobrađenog biljnog ulja^{1,2}. Hidroobrađeno biljno ulje i druga sintetička goriva (GTL, CTL ili BTL dizel) poznata su i kao eng. *drop-in fuel* zbog toga što se mogu koristiti kao komponente za namješavanje dizelskog goriva ili kao samostalno dizelsko gorivo.

Kod korištenja hidroobrađenog biljnog ulja kao samostalnog dizelskog goriva zabilježeno je smanjenje NO_x emisije i emisije čestica. Hidroobrađeno biljno ulje radi toga je pogodno za korištenje kao dizelsko gorivo u gradskom prometu poput goriva za gradske autobuse.

Hidroobrađeno biljno ulje prihvaćeno je u Direktivi o kvaliteti goriva, Aneks II za dizelska goriva i zahvaljujući svojim prednostima u nekim zemljama Europske unije u uobičajenoj je upotrebi. Hidroobrađeno biljno ulje također zadovoljava konvencionalne norme za dizelska goriva (EN 590, ASTM D975 ili D396, Worldwide Fuel Charter Category 4), izuzev niske vrijednosti gustoće prema nekim standardima³. Gustoća hidroobrađenog biljnog ulja niža je u odnosu na dizelsko gorivo zbog parafinske prirode i niske završne točke vrenja. Gustoća dizelskog goriva tradicionalno je važno svojstvo koje ima pozitivan utjecaj na izlaznu snagu motora i volumni sastav goriva. Ako se gustoća goriva smanji, toplina grijanja po volumenu također se smanji kao funkcija gustoće. Hidroobrađeno biljno ulje ponaša se različito i ima višu energiju po masi, što kompenzira dio efekta niže gustoće. Udjel hidroobrađenog biljnog ulja u dizelskom gorivu nije limitiran u odnosu na maksimalni udio FAME od 7 % v/v iz Direktive o kvaliteti goriva i EN 590 norme. Jedino potencijalno ograničenje kod namješavanja hidroobrađenog biljnog ulja niska je gustoća u odnosu na potrebnu gustoću namiješanog dizelskog goriva. Uobičajeno se dodaje oko 20 do 30 % v/v hidroobrađenog biljnog ulja, ovisno o gustoći dizelskog goriva. ASTM D 975⁴ metoda nema ograničenja gustoće i hidroobrađeno biljno ulje može se namješavati u svim omjerima bez limita u namješavanju (eng. *blended wall*) ili označavanja na pumpnim postajama.

Hidroobrađeno biljno ulje ne sadrži arome i sumpor te tako ima i niske ispušne emisije. Viskoznost svih *drop-in fuels* goriva ne razlikuje se od viskoznosti dizelskog goriva, za razliku od FAME koji ima gotovo dvostruko višu viskoznost.

Niskotemperaturna svojstva HVO značajno variraju od -5 do -30 °C. Vrlo visok cetanski broj čini ga poželjnom komponentom za namješavanje premium dizelskog goriva.

Hidroobrađeno biljno ulje ima visok maseni energetska sadržaj u odnosu na fosilna goriva jer je njegov sadržaj vodika oko 15,2 % m/m, u odnosu na 13,5 % m/m mineralnog dizelskog goriva. Hidrogenirano biljno ulje ima toplinsku vrijednost 44,1 MJ/kg, dok FAME ima 37,3 MJ/kg (razlika s dizelskim gorivom: hidroobrađeno biljno ulje -5 %, FAME -9 %).

Destilacijsko područje hidroobrađenog biljnog ulja nalazi se unutar destilacijskog područja dizelskoga goriva i ispod područja vrenja FAME koji ima više destilacijske granice. Hidroobrađeno biljno ulje nema negativan utjecaj na završnu točku vrenja dizelskog goriva kao FAME. Hidroobrađeno biljno ulje vrlo je stabilno. Metoda za određivanje stabilnosti FAME ili dizelskog goriva s 2 do 7 % v/v FAME (EN 15751 tzv. *rancimat* metoda) nije pogodna za hidroobrađeno biljno ulje zbog njegovog specifičnog sastava. Hidroobrađeno biljno ulje parafinskog je karaktera i nema dobru topljivost u uobičajenom dizelskom gorivu koje sadrži između 15 i 30 % ukupnih aromata. Postojeće nečistoće iz dizelskog goriva ili FAME mogu precipitirati kada se

FAME miješa s niskoaromatskim gorivom ili gorivom bez aromata i s komponentama niske gustoće. Radi toga se preporuča započeti namješavanje dizelskog goriva s hidroobrađenim biljnim uljem, a zatim se može dodati FAME u mješavinu. Problemi vezani uz stabilnost pri skladištenju smanjeni su zbog smanjene mogućnosti separacije vode koja se događa pri namješavanju s FAME, a koja uzrokuje mikrobiološku kontaminaciju. Hidroobrađeno biljno ulje također ne razrjeđuje i ne razgrađuje motorno ulje.

Proizvođači automobila preferiraju hidroobrađeno biljno ulje u donosu na FAME. Hidroobrađeno biljno ulje reducira NO_x emisije, emisije čestica, CO, poliaromatske ugljikovodike (PAH) i emisiju stakleničkih plinova. Ako se hidroobrađeno biljno ulje koristi kao komponenta za namješavanje dizelskog goriva, emisije NO_x i čestica linearno se smanjuju kao funkcija omjera namješavanja.

Mogući problem vezan je uz određivanje sadržaja hidroobrađenog biljnog ulja kao biokomponente u gorivu. Ono se može odrediti metodama temeljenim na ¹⁴C ugljiku: tekućim scintilacijskim brojačem (eng. *Liquid Scintillation Counting, LSC*) i akceleriranom masenom spektrometrijom (eng. *Accelerated Mass Spectrometry, AMS*). Metode su raspoložive u nekim komercijalnim laboratorijima po potrebi, ali zbog ograničenog vremena za analizu i drugih nedostataka ne mogu se koristiti za svakodnevnu upotrebu.

2. Eksperimentalni dio, rezultati i rasprava

Ispitana je mogućnost namješavanja hidroobrađenog biljnog ulja u dizelsko gorivo i mješavinu FAME i dizelskog goriva, te glavna fizikalno-kemijska svojstva i značajke priređenih mješavina.

2.1 Uzorci

Analizirani su sljedeći uzorci: dizelsko gorivo iz postrojenja za hidrokrekiranje, zimski rez iz niskosumporne nafte, FAME hrvatskoga porijekla i hidroobrađeno biljno ulje komercijalnog proizvođača. Određene su fizikalno-kemijske karakteristike, sadržaj ugljikovodika, sadržaj i raspodjela n-parafina za komponente i mješavine. Svojstva mješavina procijenjena su komercijalnim softverom, a cetanski broj određen je pomoću metode HRN EN ISO 5165.

2.2 Svojstva komponenti za namješavanje

Rezultati analiza fizikalno-kemijskih svojstava komponenti za namješavanje dani su u tablicama 1 i 2. Dizelsko gorivo u skladu je s normom HRN EN 590⁵. Analizirana su svojstva hidroobrađenog biljnog ulja koja imaju utjecaj na kvalitetu dizelskog goriva. Hidroobrađeno biljno ulje ima nižu vrijednost gustoće od minimalno tražene gustoće dizelskog goriva. Sukladno tome određen je maksimalni udjel hidroobrađenog biljnog ulja u dizelskom gorivu.

Tablica 1: Usporedba fizikalno-kemijskih svojstava dizelskog goriva i hidrobrađenog biljnog ulja prema normi HRN EN 590

Svojstva	EN 590	Komponente	
		HCU DF	HVO
Cetanski broj	≥ 51,0	51,5	80,0*
Cetanski indeks	≥ 46,0	53,4	93,4*
Gustoća, kg/m ³	820,0-845,0	831,0	779,3
Sumpor, mg/kg	< 10,0	4	
Policiklički aromatski ugljikovodici, % m/m	≤ 8,0	0,5	
Točka paljenja, °C	> 55,0	66,0	80,5
Koksnost, % m/m	≤ 0,30	0,0	<0,01
Količina pepela, % m/m	0,01	0,001	<0,001
Količina vode, ppm	≤ 200	45	14**
Količina sedimenata, ppm	≤ 24	8	0,8
Oksidacijska stabilnost, h	≥ 20		
Mazivost (wsd 1,4) pri 60 °C	≤ 460	229	568
Kinematička viskoznost pri 40 °C	2,00-4,50	2,798	3,035
Destilacija			
Početna točka vrenja, °C	-	175,0	191,0
10 % v/v predestilirano		204,5	249,7
50 % v/v predestilirano		268,5	280,3
90 % v/v predestilirano		334,5	292,3
% v/v predestilirano do 250 °C	< 65,0	41,1	10,1
% v/v predestilirano do 350 °C	≥ 85,0	96	98,0
95 % v/v predestilirano do °C	≤ 360,0	347,0	295,1
Završna točka vrenja, °C		354,0	299,9
Točka zamućenja, °C	Report	-6	-21
Točka filtrabilnosti, °C		-7	-20

* Derivirani cetanski broj, ASTM D 6778

** Rezultati su ispod granice detekcije (26 mg / kg)

Cetanski broj hidroobrađenog biljnog ulja vrlo je visok i kreće se od 75 do 95 zbog prirode n- i izo-parafina od kojeg se sastoji hidroobrađeno plinsko ulje. U slučaju korištenja hidroobrađenog plinskog ulja kao komponente za namješavanje, cetanski broj raste linearno s njegovim udjelom. Ako se hidroobrađeno plinsko ulje koristi izravno (kao jedina komponenta u dizelskom gorivu), takvo gorivo može se proglasiti dizelskim gorivom premium kvalitete. Cetanski broj čistog hidroobrađenog plinskog ulja određen je pomoću standardne metode za određivanje deriviranog cetanskog broja dizelskog goriva (ASTM D 6778-14a).

Tipičan raspon temperatura pri destilaciji hidroobrađenog plinskog ulja unutar je raspona dizelskog goriva, za razliku od FAME koji sadrži značajno teže komponente i ima viši raspon temperatura destilacije, što uzrokuje značajni porast završne točke vrenja mješavina. Čisto hidroobrađeno plinsko ulje ima izvrsna niskotemperaturna svojstva zahvaljujući mogućnosti promjene oštine izomerizacijskog procesa^{6,7}. No njegov uski destilacijski rez i uska raspodjela lančanih parafinskih ugljika (C₁₅-C₁₈) veliki su izazov za djelovanje aditiva za poboljšanje niskotemperaturnih svojstava.

Analizirane su ključne karakteristike za praćenje kvalitete FAME: gustoća, sadržaj vode i sedimenata, oksidacijska stabilnost, viskoznost i CFPP. Sva ispitana svojstva u skladu su s HRN EN 14214 normom⁸ (tablica 2).

Tablica 2: Ključna fizikalno-kemijska svojstva FAME prema normi HRN EN 14214

	EN 14214	FAME
Cetanski broj	≥ 51,0	51,0*
Gustoća, kg/m ³	860,0-900,0	882,8
Količina vode, ppm	≤ 500	276
Količina sedimenata, ppm	≤ 24	7
Oksidacijska stabilnost, h	≥ 8,0	8,6
Kinematička viskoznost pri 40 °C	3,50-5,50	4,719
Točka filtrabilnosti, °C		-17

* literaturni podatak

2.3 Ugljikovodični sastav hidroobrađenog plinskog ulja

Strukturni ugljikovodični sastav hidroobrađenog biljnog ulja određen je složenom dvodimenzijском plinskom kromatografijom, GCxGC. Korištena je *in-house* metoda. Metoda je potvrdila da se hidroobrađeno ulje sastoji uglavnom od parafinskih ugljikovodika s većinskim udjelom izo-parafina. Rezultati pokazuju prisutnost 82,15 % m/m izo-parafina, 17,80 % m/m n-parafina i zanemarivu količinu ciklo-parafina, 0,05 % m/m.

Specifična kemijska struktura hidroobrađenog plinskog ulja određuje i njegovo ponašanje u mješavinama s dizelskim gorivom i mješavinama s FAME i dizelskim gorivom. Testirano dizelsko gorivo sastoji se od 21,89 % m/m izo-parafina, 15,70 % m/m n-parafina, 46,76 % m/m ciklo-parafina te 15,65 % m/m aromata (tablica 3).

Tablica 3: Ugljikovodični sastav dizelskog goriva i hidroobrađenog plinskog ulja

% m/m	HCU DF	HVO
mono-aromati	15,36	-
di-aromati	0,29	-
tri-aromati	<0,01	-
poli-aromati	0,29	-
Ukupni aromati	15,65	-
n-parafini	15,70	17,80
izo-parafini	21,89	82,15
parafini (n-, izo-parafini)	37,59	99,95
Ciklo-parafini (nafteni)	46,76	0,05
Ukupni parafini	84,35	100,00

2.4 Svojstva mješavina

Fizikalno-kemijska svojstva sljedećih mješavina određena su laboratorijski prema EN 590 standardu i prikazana su u tablici 4.:

- mješavina 1: 10 % v/v hidroobrađenog plinskog ulja + 90 % v/v dizelskog goriva
- mješavina 2: 18 % v/v hidroobrađenog plinskog ulja + 82 % v/v dizelskog goriva
- mješavina 3: 3 % v/v hidroobrađenog plinskog ulja + 7 % v/v FAME + 90 % v/v dizelskog goriva

U mješavinama s ispitanim dizelskim gorivom moguće je dodati maksimalno 18 % v/v hidroobrađenog plinskog ulja da gustoća mješavina ostane unutar granica EN 590 standarda. Izračun je proveden pomoću komercijalnog softvera. Dobivene gustoće u mješavinama u skladu su s očekivanim vrijednostima (gustoća mješavine 3 > gustoća dizelskog goriva > gustoća mješavine 1 > gustoća mješavine 2). Hidroobrađeno plinsko ulje ima visok cetanski broj (80,0). Tako 10 % v/v hidroobrađenog plinskog ulja u mješavini 1 značajno podiže cetanski broj i on iznosi 59,9. Cetanski broj u mješavini 2 nije mjereno jer je limit metode mjerenja cetanskog broja po HRN EN ISO 5165 metodi 60. Cetanski broj mješavine 3 također je visok, 58,1. Zbog visoke dodane vrijednosti (eng. *give a way*) cetanskog broja u mješavinama s konvencionalnim dizelskim gorivom, ne preporuča se dodavati veliku količinu hidroobrađenog ulja u dizelsko gorivo, osim u dizel premium kvalitete gdje je visok cetanski broj poželjno svojstvo. Analize mješavina 1 i 3 pokazuju da su vrijednosti za točku paljenja, sadržaj vode i ukupne sedimente te kinematičku viskoznost unutar granica EN 590 norme.

Sadržaj sumpora nije određen u mješavinama jer nije kritično svojstvo, u dizelskom gorivu iznosi svega 4 mg/kg (tablica 1).

Što se tiče destilacijskog područja, hidroobrađeno biljno ulje u mješavinama s dizelskim gorivom ne utječe značajno na njegovu promjenu. Početna točka vrenja neznatno je snižena u odnosu na čisto dizelsko gorivo, dok se T95 i završna točka vrenja također neznatno mijenjanju. FAME u mješavini 3 neznatno povećava završnu točku destilacije.

Dodatak hidroobrađenog biljnog ulja negativno utječe na niskotemperaturna svojstva zbog svog specifičnog ugljikovodičnog sastava, nedostatka i specifične raspodjele n-parafina. U mješavine 1 i 3 dodan je paket dizelskih aditiva (aditiv za poboljšanje tečenja, eklektičnu vodljivost te aditiv za poboljšanje performansi dizelskog goriva) u uobičajenoj dozi. Početne vrijednosti za CP i CFPP svih mješavina bile su slične i kretale su se od -6 do -8 °C. Dodatak hidroobrađenog biljnog ulja nije imao utjecaj na poboljšanje niskotemperaturnih svojstava radi njegovog specifičnog ugljikovodičnog sastava, nedostatka n-parafina i njihove specifične raspodjele.

Analizirana su niskotemperaturna svojstva mješavina 1 i 3 nakon dodatka aditiva i zaključeno je da dodatak aditiva za poboljšanje točke zamućenja nema utjecaja na CP vrijednost dizelskog goriva, što je u skladu s literaturnim podacima⁷. CFPP vrijednost smanjena je najviše kod mješavine 3.

Kratki sedimentacijski test (eng. *short sedimentation test*, SST or Aral test) koji simulira zimske uvjete proveden je na mješavinama 1 i 3. Iz vrijednosti CFPP prije Aral testa i CP vrijednosti nakon Aral testa izračunata je operabilnost. Ona za mješavinu 1 iznosi nezadovoljavajućih -5,1 °C, što je lošija vrijednost od postignute operabilnosti dizelskog goriva, dok za mješavinu 3 ona iznosi boljih -11,6 °C u donosu na operabilnost baznoga dizelskoga goriva.

Postignuta operabilnost mješavine 3 blizu je granične vrijednosti od -12,1 °C, prema ciljanoj vrijednosti za CP i CFPP. Može se zaključiti da je dodatak hidroobrađenog biljnog ulja u mješavini 3 pokazao bolju efikasnost nego u mješavini 1.

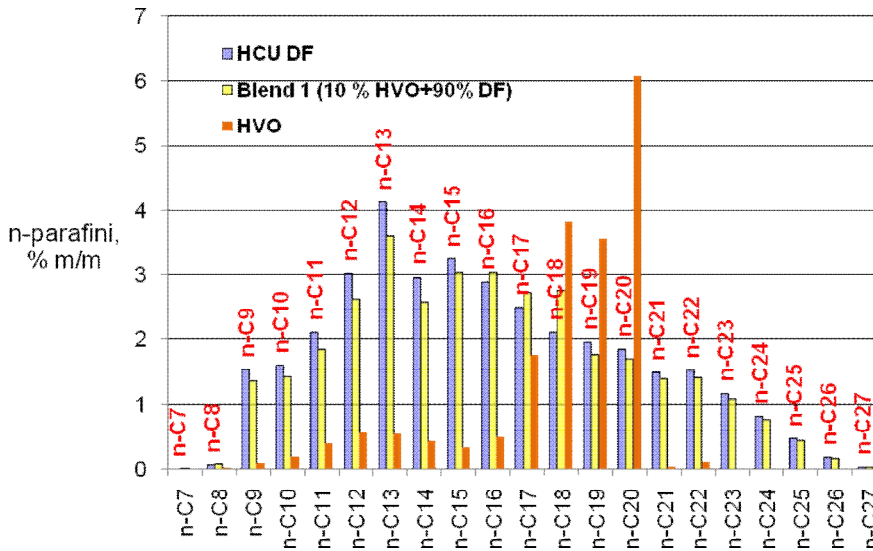
2.5 Sadržaj i raspodjela n-parafina u komponentama i mješavinama

Sadržaj n-parafina i njihova raspodjela imaju velik utjecaj na niskotemperaturna svojstva srednjih destilata. Sadržaj n-parafina utječe na djelovanje aditiva za poboljšanje tečenja srednjih destilata (eng. *middle distillate low improver*, MDFI). Suma C₁₈-C₂₅ n-parafina važna je za operabilnost. Mala količina tih n-parafina negativno utječe na operabilnost. Sadržaj i raspodjela n-parafina u komponentama i mješavinama određena je pomoću tehnike plinske kromatografije pomoću vlastite metode (tablica 4, slike 1 i 2).

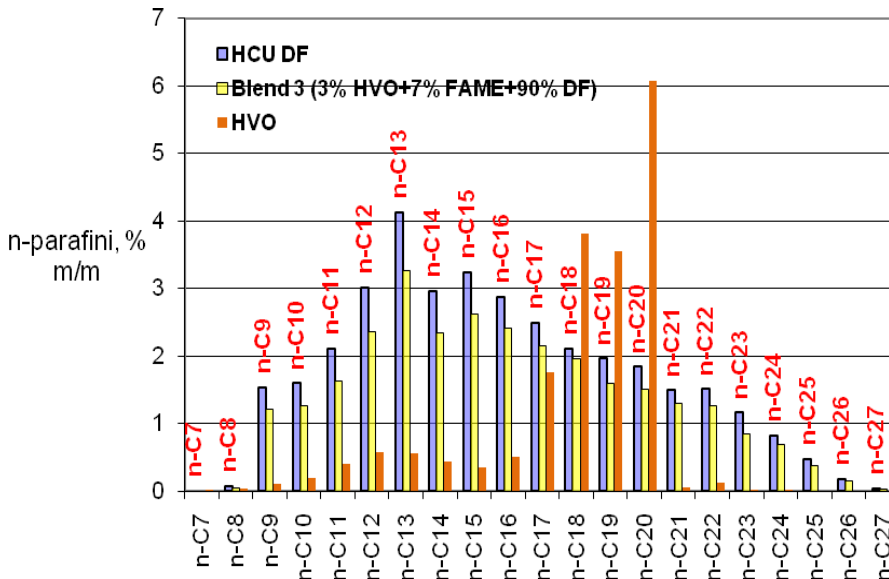
Tablica 4: Fizikalno-kemijska svojstva ispitanih mješavina

Svojstvo	EN 590	Laboratorijska analiza			
		HCU DF	90 % HCU DF + 10 % HVO	82 % HCU DF + 18 % HVO	90 % HCU DF + 7 % FAME + 3 % HVO
		Bazno DG	Mješavina 1	Mješavina 2	Mješavina 3
Cetanski broj	≥ 51,0	51,5	59,9		58,1
Cetanski indeks	≥ 46,0	53,4	54,7		52,6
Gustoća, kg/m ³	820,0-845,0	831,0	824,7	820,7	831,7
Sumpor, mg/kg	≤ 8,0	0,5			
Poliaromati, % m/m	> 55,0	66,0	65,5		65,5
Koksni ostatak, % m/m	≤ 0,30	0,0			
Količina pepela, % m/m	0,01	0,001			
Količina vode, ppm	≤ 200	45	<26		43
Količina sedimenata, ppm	≤ 24	8	1,8		2,2
Oksidacijska stabilnost, h	≥ 20				
Mazivost (wsd 1,4) pri 60°C	≤ 460		432		188
Kinematička viskoznost pri 40°C, mm ² /s	2,00-4,50	2,798	2,649		2,722
Destilacija					
Početna točka vrenja, °C		204,5	196,1	198,9	197,1
10% v/v predestilirano		268,5	267,4	270,4	273,6
50 % v/v predestilirano		334,5	331,8	328,9	338,3
90 % v/v predestilirano	< 65,0	41,1	38,5		36,5
% v/v predestilirano do 250°C	≥ 85,0	96	95,8		94,8
% v/v predestilirano do 350°C	≤ 360,0	347,0	347,0	345,5	350,5
95 % v/v predestilirano do °C		175,0	166,3	169,1	167,9
Završna točka vrenja; °C		354,0	357,9	356,5	359,9
Točka zamućenja, °C	reported	-6	-7	-7	-6
Točka filtrabilnosti, °C		-7	-7	-8	-6
Točka zamućenja, °C prije ARAL testa*		-6	-6		-5
Točka filtrabilnosti, °C prije ARAL testa*		-21	-22		-26
Točka zamućenja, °C poslije ARAL testa*		3	5		0
Točka filtrabilnosti, °C poslije ARAL testa*		-5	-4		-25
Operabilnost, °C		-6,7	-5,1		-11,6

* Uzorci su aditivirani s aditivom za niske temperature svojstva, za električnu provodnost i poboljšanje performansi



Slika 1: Sadržaj i raspodjela n-parafina u komponentama i mješavini 1



Slika 2: Sadržaj i raspodjela n-parafina u komponentama i mješavini 3

Hidroobrađeno biljno ulje sadrži dvostruko manju količinu n-parafina od dizelskog goriva. Tipičan raspon ugljikovih atoma u hidroobrađenom biljnom ulju kreće se od C₅-C₁₈, dok glavčinu čine ugljikovi atomi od C₁₅-C₁₈, za razliku od dizelskog goriva koji ima širu raspodjelu od C₈ do C₂₇ ugljikovih atoma.

Usporedbom sadržaja i raspodjele n-parafina u mješavinama 1 i 3 može se zaključiti za viša količina hidroobrađenog biljnog ulja utječe na višu količinu n-parafina i sumu C₁₅-C₂₅ n-parafina, što rezultira smanjenjem utjecaja MDFI aditiva i negativnim efektom na operabilnost. Zbog toga mješavina 3 bilježi bolju efikasnost MDFI aditiva i bolju operabilnost.

Tablica 5: Sadržaj i raspodjela n-parafina u komponentama i mješavinama

n-parafini	HCU DF, % m/m	HVO, % m/m	Blend 1 10 % HVO + 90 % HCU DF, % m/m	Blend 3 3 % HVO + 7 % FAME + 90 % HCU DF, % m/m
n-C5	0	0,02		
n-C6	0	0,04		
n-C7	0	0,1	0,02	0
n-C8	0,07	0,2	0,08	0,06
n-C9	1,53	0,4	1,35	1,21
n-C10	1,6	0,57	1,42	1,26
n-C11	2,11	0,55	1,85	1,64
n-C12	3,02	0,44	2,62	2,37
n-C13	4,13	0,34	3,6	3,27
n-C14	2,96	0,51	2,58	2,35
n-C15	3,24	1,75	3,03	2,62
n-C16	2,88	3,82	3,03	2,41
n-C17	2,49	3,56	2,73	2,15
n-C18	2,11	6,07	2,75	1,96
n-C19	1,96	0,05	1,77	1,6
n-C20	1,84	0,12	1,7	1,51
n-C21	1,49	0,02	1,38	1,31
n-C22	1,51	0,02	1,4	1,26
n-C23	1,16	0	1,08	0,85
n-C24	0,82	0	0,77	0,69
n-C25	0,47	0	0,44	0,39
n-C26	0,18	0	0,17	0,16
n-C27	0,04	0	0,04	0,03
Ukupni n-parafini	35,61	18,58	33,81	29,1
Zbroj C ₁₈ -C ₂₅	11,36	6,28	11,29	9,57

2.6 Usporedba svojstava mješavina dobivenih laboratorijskim analizama i procjenom pomoću komercijalnog softvera

Laboratorijski rezultati analiza mješavina 1 i 3 uspoređeni su sa svojstvima dobivenim pomoću softvera koji se koristi za izradu receptura za namješavanje, optimiziranje receptura i procjenu svojstava mješavina. Procijenjene vrijednosti za gustoću, viskoznost, raspon destilacije, točku paljenja i niskotemperaturna svojstva dobivena pomoću softvera vrlo se dobro slažu s laboratorijskim rezultatima (tablica 6). Procijenjeni cetanski broj mješavina značajno je niži od laboratorijski dobivenih vrijednosti za cetanski broj. Cetanski broj stoga je bolje odrediti nekom drugom metodom.

Tablica 6: Usporedba laboratorijski izmjerenih i računalnom programskom podrškom procijenjenih svojstava mješavina

Svojstvo	EN 590	Laboratorijski rezultati		Komercijalni softver	
		Mješavina 1	Mješavina 3	Mješavina 1	Mješavina 3
Cetanski broj	≥ 51,0	59,9	58,1	54,4	52,3
Cetanski indeks	≥ 46,0	54,7	52,6	57,5	54,5
Gustoća, kg/m ³	820,0-845,0	824,7	831,7	825,8	833,1
Točka paljenja, °C	> 55,0	65,5	65,5	67,5	68,9
Količina vode, ppm	≤ 200	13*	43	42	60
Količina sedimenata, ppm	≤ 24	1,8	2,2	7	8
Mazivost (wsd 1,4) pri 60 °C	≤ 460	432	188	407	367
Kinematička viskoznost pri 40 °C	2,00-4,50	2,649	2,722	2,677	2,814
Destilacija					
% v/v predestilirano do 250 °C	< 65,0	38,5	36,5	36,5	35,8
% v/v predestilirano do 350 °C	≥ 85,0	95,8	94,8	96,0	95,5
95 % v/v predestilirano do °C	≤ 360,0	347,0	350,5	341,5	346,1
Početna točka vrenja, °C		166,3	169,1	176,6	186,3
Završna točka vrenja, °C		357,9	356,5	348,6	355,6
Točka zamućenja, °C	Report	-7	-6	-7,5	-6,0
Točka filtrabilnosti, °C		-7	-6	-8,3	-8,1

*Rezultat je ispod granica detekcije (26 mg/kg)

3. Zaključak

Na osnovi rezultata laboratorijskih analiza čistog hidroobrađenog biljnog ulja, mješavina hidroobrađenog biljnog ulja i dizelskog goriva te hidroobrađenog biljnog ulja, FAME i dizelskog goriva može se zaključiti:

1. Hidroobrađeno biljno ulje jedno je od potencijalnih sintetičkih goriva za buduće korištenje u dizelskom gorivu kao biokomponenta.
2. Hidroobrađeno biljno ulje, tzv. *drop-in fuel* parafinskog je karaktera sa sljedećim karakteristikama: visok cetanski broj, niska gustoća, visok energijski sadržaj, ne sadrži sumpor i aromatske ugljikovodike, umjerenog područja destilacije unutar dizelskog goriva. Pri korištenju hidroobrađenog biljnog ulja ne dolazi do problema vezanih uz stabilnost goriva pri skladištenju, kao ni do separacije vode i mikrobiološkog rasta.
3. Moguće je namiješati maksimalno 18 % v/v hidroobrađenog biljnog ulja u ispitano dizelskom gorivu s obzirom na ograničenje gustoće iz EN 590 standarda zbog niske gustoće hidroobrađenog plinskoga ulja.
4. Rezultati ispitanih mješavina u skladu su s EN 590 standardom.
5. Niska gustoća kao jedna od karakteristika hidroobrađenog biljnog ulja veoma je interesantna radi mogućnosti smanjenja visoke gustoće plinskih ulja dobivenih iz naftenskih nafta koje se prerađuju u Ini.
6. Ugljikovodični sastav hidroobrađenog biljnog ulja pokazuje specifičnu raspodjelu ugljikovodika. Hidroobrađeno biljno ulje sastoji se od izo-parafina s malom količinom n-parafina, tragovima ciklo-parafina, bez aromata.
7. Mala količina hidroobrađenog biljnog ulja (HVO) značajno povećava cetanski broj u oba tipa mješavina. S malom količinom HVO moguće je namiješati premium dizelsko gorivo.
8. Može se zaključiti da dodatak hidroobrađenog biljnog ulja ne pridonosi poboljšanju niskotemperaturnih svojstava ispitanih mješavina. Dodatak aditiva za poboljšanje tečenja prokazuje bolju efikasnosti u mješavinama s FAME.
9. Na osnovi rezultata može se preporučiti korištenje male količine hidroobrađenog biljnog ulja (3 % v/v) u mješavini s dizelskim gorivom i FAME zbog prihvatljivijih primjenskih svojstava mješavina, kao što je prorast cetanskog broja i postizanje bolje operabilnosti.
10. Komercijalni softver može se uspješno koristiti za namješavanje hidroobrađenog biljnog ulja u recepturama s dizelskim gorivom i s dizelskim gorivom i FAME. Korištenjem softvera dobiju se brze informacije o glavnim svojstvima i ponašanju mješavina. Na ovaj način moguće je birati ciljane recepture koje se mogu namiješati i analizirati u laboratoriju.

Literatura

1. IFQC Special Report: Global: Despite Quality and Performance, Drop-in Fuel Face Obstacles to Wider Use, Feb. 28, 2014
2. Mikkonen S., Hartikka T., Kuronen M. i Saikkonen P.: *HVO, Hydrotreated Vegetable Oil – A Premium Renewable Biofuel for Diesel Engines*, Neste Oil Proprietary publication, December 2012
3. Worldwide Fuel Charter, September 2013, 5th edition, ACEA, Alliance, EMA, JAMA
4. ASTM D 975 Standardna specifikacija za dizelsko gorivo
5. HRN EN 590:2014 Goriva za motorna vozila – Dizelsko gorivo – Zahtjevi i metode ispitivanja
6. Reimann W. A., Siggelkow B. A.: Cold Flow Treatment: FAME, HVO & Diesel Blends, *Biodiesel Magazin*, Oct 28, 2013
7. Srivastava S. P., Hancsok J., Fuels and fuel-additives, J. Wiley, 2014
8. HRN EN 14214:2014 Metilni esteri masnih kiselina (FAME) za dizelove motore i grijanje – Zahtjevi i metode ispitivanja

Autori

Maja Fabulić Ruszkowski¹, Sanda Telen¹, Vesna Kučan Polak²,
Ivana Čović Knezović¹, Ana Erceg¹, Tatjana Tomić¹, Vinko Rukavina¹
¹ INA, Sektor razvoja rafinerija i marketinga, Služba za razvoj proizvoda, Zagreb
² INA, Sektor razvoja rafinerija i marketinga, Služba za obnovljiva goriva, Zagreb
Prvi autor: dr. sc. Maja Fabulić Ruszkowski, dipl. ing., rukovoditelj PJ za razvoj proizvoda; e-mail: maja.fabulic-ruszkowski@ina.hr

Primljeno

19.9.2014.

Prihvaćeno

18.11.2014.