

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Gloria Lopin

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, srpanj 2016.



Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije



Gloria Lopin

SVOJSTVA MJEŠAVINA KOMPONENTI ZA NAMJEŠAVANJE NAFTNIH MOTORNIH GORIVA S BIOBUTANOLOM

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Ante Jukić

Članovi povjerenstva: prof. dr. sc. Ante Jukić

izv. prof. dr. sc. Elvira Vidović

dr. sc. Vesna Ocelić Bulatović

SAŽETAK

Povećanjem broja vozila raste i potrošnja motornoga benzina, što dovodi do porasta onečišćenja okoliša i veće potrebe za naftom. Da bi se zadovoljili sve stroži zakonski propisi i da bi se dobilo gorivo dobre kvalitete, nameću se procesi obrade motornih goriva kojima se povećava kvaliteta goriva i smanjuje štetni utjecaj na okoliš. Zbog smanjenja emisija štetnih plinova koji nastaju prilikom izgaranja goriva u benzinskim i dizelovim motorima, javlja se veća potreba za biogorivima, odnosno traže se alternative za naftu i njene derivate. Najpopularnije biogorivo na tržištu je bioetanol, iako se danas sve više razmatra i biobutanol osobito zbog brojnih prednosti u primjeni u odnosu na etanol.

U ovome radu ispitana su svojstva smjesa najznačajnijih mineralnih sastavnica motornog benzina dobivenih rafinerijskom preradbom nafte s izo-butanolom, za kojeg je ustanovljeno da povećava oktanski broj benzina. Pripremljene su mješavine sastavnica motornog benzina: teškog reformat-benzina, FCC-benzina, izomerizat-benzina, alkilat-benzina i izo-butanola u volumnim omjerima: 100/0; 97,5/2,5; 95/5; 92,5/7,5; 90/10; 85/15; 75/25; 50/50; 0/100. Eksperimentalno su ispitana sljedeća svojstva, prema normiranim metodama: gustoća, tlak para, destilacijska krivulja pri atmosferskom tlaku. Za lake naftne frakcije gustoća smjesa se povećava s povećanjem udjela izo-butanola, dok se tlak para smanjuje. Hlapljivost samih smjesa, a time i tijek destilacijskih krivulja ovisi o sastavu i svojstvima mineralne sastavnice benzina, a također znatno i o udjelu butanola.

Ključne riječi: biogoriva, izo-butanol, motorni benzin, mješavine

SUMMARY

By increasing the number of vehicles, consumption of motor gasoline is growing, which leads to an increase in environmental pollution and the increasing need for oil. In order to meet the ever more stringent regulations and to obtain good quality fuel, there are processes for processing motor fuels to increase fuel quality and reduce environmental impact. Due to the reduction of emissions that occur during combustion in gasoline and diesel engines, there is a greater need for biofuels, and searching for alternatives to oil and its derivatives. Most popular biofuel on the market is bioethanol, although today more and more considered is biobutanol, especially because of the advantages in the application in relation to ethanol.

This paper has been researching the most important properties of a mixture of mineral constituents of gasoline derived from oil refinery with iso-butanol, who was established to increase the octane number of gasoline. Mixtures of component of gasoline have been prepared : heavy reformat-gasoline, FCC gasoline, isomerizate-gasoline, alkylate-gasoline and isobutanol in a volume ratio: 100/0; 97.5 / 2.5; 95/5; 92.5 / 7.5; 90/10; 85/15; 75/25; 50/50; 0/100. The following characteristics have been tested according to standard methods: density, vapor pressure, distillation curve at atmospheric pressure. For the light petroleum fraction, density of the mixture is increased by increasing the content of isobutanol, while the vapor pressure decreases. The volatiles of the mixture themselves, and thus the flow of the distillation curve is dependent on the composition and properties of the mineral components of gasoline, but also depends of a substantial portion of butanol.

Key words: biofuels, isobutanol, motor gasoline, blends

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Nafta	2
2.2. Biogoriva	3
2.3. Motorni benzin	5
2.3.1. Osnovni zahtjevi primjene motornih benzina	5
2.3.2. Fizikalno – kemijska svojstva motornih benzina	6
2.3.3. Oktanski broj	7
2.4. Konverzijski procesi preradbe nafte	10
2.4.1. Katalitičko krekiranje	10
2.4.2. Reformiranje benzina	12
2.4.3. Izomerizacija	14
2.4.4. Alkilacija	15
3. EKSPERIMENTALNI DIO	16
3.1. Materijali	16
3.2. Priprava dvokomponentnih mješavina	19
3.3. Metode karakterizacije	20
3.3.1. Gustoća	20
3.3.2. Tlak para	21
3.3.3. Atmosferska destilacija	22
4. REZULTATI I RASPRAVA	25
4.1. Gustoća	25
4.2. Tlak para	30
4.3. Atmosferska destilacija	32
5. ZAKLJUČAK	36
6. LITERATURA	37

1. UVOD

Sve veća potražnja za energijom i potreba za ekološki prihvatljivim gorivima koja bi zamijenila za okoliš štetna fosilna goriva glavni su pokretači istraživanja biogoriva. Oblici energije obuhvaćaju izvor i vrste energije. Danas se javlja potreba i sve veće zanimanje za obnovljivim izvorima energije. To su oblici koji se čuvaju u prirodi i prirodno su obnovljivi: sunčeva energija, energija vode, plime i oseke, toplina mora i slično. Do srednjeg vijeka ljudi su najveći dio energijskih potreba podmirivali biomasom, a danas je najviše korišteni energent nafta, kojom se podmiruje oko 80 % energijskih potreba u transportu. Prognozira se da će se u budućnosti smanjivati upotreba nafte, a rasti potrošnja biogoriva i drugih oblika obnovljivih izvora energije. Energija i njena upotreba može djelovati na okoliš uzrokujući zagađenja na globalnoj razini te probleme klimatskih promjena. Izgaranjem ugljena, nafte i naftnih derivata, prirodnog plina u industriji, kućanstvima i prometu nastaju plinovi kao što su sumporov dioksid (SO_2), dušikovi oksidi (NO_x) i ugljikov dioksid (CO_2) koji uzrokuju onečišćenja okoliša i klimatske promjene (kisele kiše, globalno zatopljenje). Zbog svega navedenog sve se više pažnje pridaje obnovljivim izvorima energije, u koje spada i energija biomase iako su njene količine ograničene raspoloživim dijelom biljnog svijeta na Zemlji. Biomasa se može primjeniti za dobivanje električne ili toplinske energije te za dobivanje mehaničkoga rada iz motora s unutarnjim izgaranjem. Stoga veća upotreba biogoriva jest dobro rješenje u smanjenju potrošnje nafte i naftnih derivata, zbog njihove obnovljivosti, sposobnosti biodegradacije i prihvatljivih emisija ispušnih plinova.

Osim bioetanola najviše korištenog i istraživanog biogoriva, zbog mogućih pozitivnih svojstava u današnje vrijeme sve se više istražuje izo-butanol, izomer butanola koji se može dobiti iz biomase. U ovom radu istražene su smjese izobutanola i najvažnijih sastavnica motornog benzina koji se dobivaju rafinerijskom preradom sirove nafte.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Nafta

Nafta, kapljevita do polučvrsta prirodna tvar, nalazi se u zemljinoj kori, sastavljena je od smjese brojnih ugljikovodika, pretežito alkana, cikloalkana i aromata, a uvijek sadrži i sumporove, dušikove i kisikove organske spojeve i u vrlo malim udjelima veći broj teških metala. Organska teorija smatra kako je nafta nastala od ostataka organskih tvari taloženih u zemljinim slojevima, biljnog i životinjskog podrijetla. Nafta ne sadržava alkene (olefine), ali oni nastaju sekundarnim procesima prerade. Ugljikovodici su u nafti zastupljeni s udjelom većim od 75 %, molekule ugljikovodika sadrže $C_1 - C_{60}$ atoma ili čak i više, a molekulaska masa ovih spojeva iznosi od 16 do 851. Najčešće je smeđe-zelene do smeđe-crne boje, posebna mirisa. Što je nafta svjetlija, ima veći udio ugljikovodika niskog vrelišta, a niža joj je i gustoća. Povećanjem količine naftnih smola i krutih ugljikovodika, sve je tamnija, povećavaju joj se gustoća, viskoznost i molarna masa. Nafta se pridobiva bušenjem zemljine kore do njena ležišta, posebnim postupcima i uređajima, do dubina od nekoliko tisuća metara, potiskuje do površine, sabire i prevozi cjevovodima, brodovima-tankerima, željezničkim ili autocisternama i prerađuje u rafinerijama, frakcijskom destilacijom i mnogim kemijskim postupcima. Najvažniji naftni proizvodi jesu motorni benzini, dieselska goriva, goriva za zrakoplove, mlazna goriva, ukapljeni naftni plin, loživa ulja, maziva ulja, bitumen i petrokemijske sirovine, posebice olefinski i aromatski ugljikovodici. Dvije su glavne teorije o postanku nafte, anorganska i organska teorija. U ovisnosti o podrijetlu i nalazištu, nafta se može razlikovati u sastavu, gustoći, vrelištu, viskoznosti i drugim fizičko-kemijskim svojstvima. U ovisnosti o vrsti ugljikovodika koji se nalaze u nafti, postoje nafte: parafinske, naftenske, aromatske i mješovite osnove. Prosječni je elementarni sastav nafte (maseni udjeli):

- Ugljik 84 - 87 %
- Vodik 11,0 - 14,0 %
- Sumpor 0,1 - 3,0 % (najviše 7 %)
- Dušik 0,1 - 0,6 % (najviše 3 %)
- Kisik 0,1 - 1,5 % (najviše 2 %)
- Teški metali: 0,01 - 0,03 %
(oko 40 elemenata, a najznačajniji su: V, Ni, Cr, Fe, Al, Si, Ca, Mg, K, ...)

Naftna industrija se suočava sa sve većim pritiskom i zakonodavne vlasti i javnosti, da unaprijedi i poboljša rafinerijske procese prerade i obrade naftnih frakcija. Temeljni cilj razvoja je smanjenje negativnih učinaka na okoliš uz ekonomsku održivost cijelog procesa. Ekološki aspekt se može podijeliti u dva glavna dijela: primarni koji uključuje smanjenje štetnih emisija s rafinerijskih postrojenja i sekundarni koji uključuje proizvodnju ekološki prihvatljivih ugljikovodičkih goriva čija se poboljšana svojstva očituju u smanjenim štetnim emisijama iz motora s unutarnjim izgaranjem.

2.2. Biogoriva

Biogoriva su tekuća, plinovita ili čvrsta goriva proizvedena iz biomase. Dije se na primarna i sekundarna biogoriva. Primarna biogoriva su ona koja se koriste u neprerađenom obliku, a to su ogrjevna drva, drvene sječe i paleti, itd., upotrebljavaju se za grijanje, kuhanje ili proizvodnju električne energije. Sekundarna biogoriva proizvedena su preradom biomase, a koriste se u transportu i visoko temperaturnim industrijskim procesima; to su etanol, biodizel, dimetil eter, itd.. Na temelju sirovina i tehnologija koje se koriste za proizvodnju sekundarnih biogoriva dijele se na prvu, drugu i treću generaciju. Prvu generaciju čine bioetanol, biobutanol, biodizel, a proizvedeni su od šećera, kukuruza, raži, krumpira, biljnih ulja, životinjske masti. Nedostatak prve generacije je u tome što su sirovine koje se koriste za proizvodnju biogoriva pogodne za ljudsku prehanu. Druga generacija se proizvodi iz biorazgradljivog dijela biljaka ili otpada, stabala namjenskih uzgojenih za proizvodnju energije, lignoceleuloznog dijela biomase koja potječe od ostataka proizvodnje žitarica. Dobivaju se biokemijskim i termokemijskim metodama, a nedostatak im je preveliko korištenje iskoristivog zemljišta. Trećom se generacijom biogoriva smatraju ona podrijetlom iz mikro- i makro-algi gdje se biokemijskom ili termokemijskom pretvorbom dobivaju biodizel, bioetanol i biovodik.

Bioetanol je etanol koji se proizvodi od biomase i/ili biorazgradivoga dijela otpada da bi se koristio kao biogorivo, i predstavlja alternativu benzinu. Može se proizvoditi iz šećera, škroba i celuloze. Osnovne faze u procesu proizvodnje su: priprema sirovine, fermentacija, destilacija etanola. Većina današnjih automobila može voziti na mješavine s 15 vol. % bioetanola i ostatkom benzina. Etanol ima manju gustoću energije od benzina što znači da je potrebna veća masa bioetanola da bi se proizveo isti rad. Vodeća zemlja proizvodnje kao i primjene etanola za vozila je Brazil, gdje se godišnje proizvede više od 15 milijardi litara.

Tablica 1. Prikaz prednosti i nedostataka bioetanola

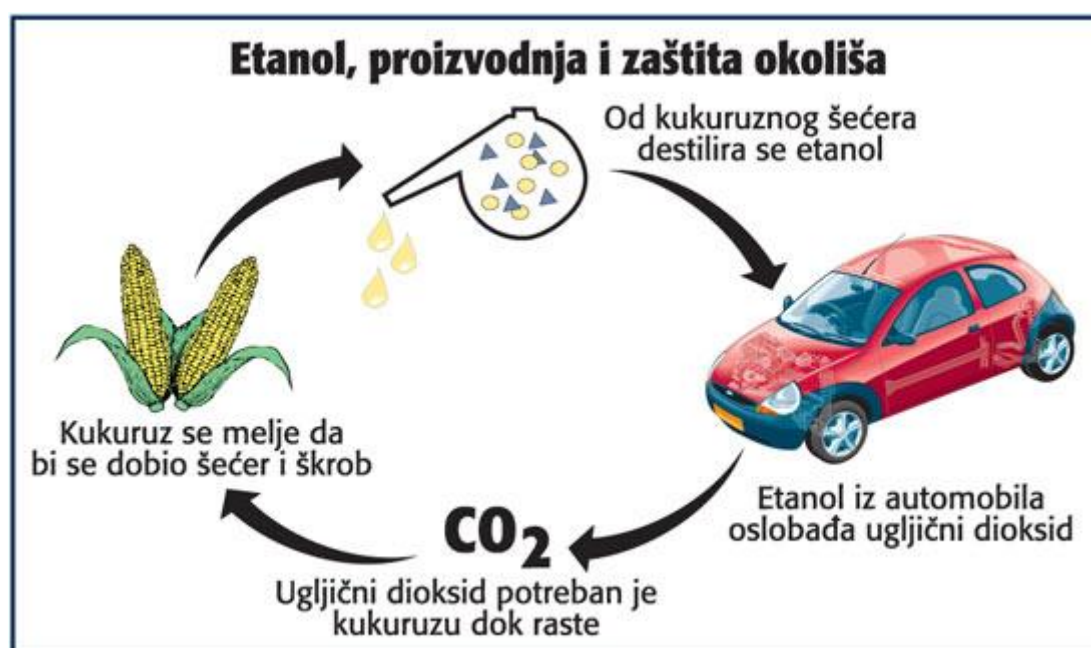
Prednosti	Nedostaci
<ul style="list-style-type: none">✓ Sagorijeva čistije od benzina✓ Bolje iskorištenje motora, veći OB✓ Relativno mali troškovi prilagođavanja etanolu✓ Manja opasnost od požara✓ Smanjuje količinu stakleničkih plinova✓ Obnovljivi izvor energije	<ul style="list-style-type: none">✓ Veća potrošnja goriva✓ Ograničena dostupnost✓ Skupa proizvodnja✓ Ograničenje na vozila koja su prilagođena

Biobutanol je butanol koji se proizvodi od biomase, da bi se koristio kao biogorivo. Butanol ($C_4H_{10}O$) sadrži više ugljika i vodika u odnosu na više korišteni etanol. Zbog toga ga je lakše miješati s benzinom i drugim ugljikovodičnim proizvodima, a sadrži i više toplinske energije što osigurava 25 % veću energijsku vrijednost.

Tablica 2. Osnovna fizikalno – kemijska svojstva alkohola i motornog benzina

Svojstva	Bioetanol	Biobutanol	Benzin 95
Vrelište, °C	78	118	30-215
Gustoća, g cm ⁻³	0,794	0,809	0,720-0,750
Kinematička viskoznost, mm s ⁻¹	1,5	3,6	0,4-0,8
Energetska vrijednost, MJ kg ⁻¹	28,9	33,1	44,4
Toplina isparavanja, MJ kg ⁻¹	0,92	0,71	0,32
IOB	106-130	94	95
MOB	89-103	80	85
Tlak para po Reidu, kPa	17	2,3	45-90
Stehiometrijski omjer zrak/gorivo	9	11,1	14,8

Energetske vrijednosti biobutanolu i motornog benzina su vrlo blizu, zbog toga je potreban manji kompromis s potrošačem u pogledu potrošnje goriva što je vrlo važno kada se povećava količina biogoriva u mješavini s benzinom. Biobutanol ima najmanju vrijednost tlaka para po Reidu, što mu omogućava isparavanje na mnogo većim temperaturama i emitiranje manje količine emisija organskih isparljivih tvari, te je sigurniji i za rukovanje. Biobutanol je bolji dodatak gorivu jer sadrži 22 % kisika, zbog čega bolje sagorijeva od etanola što pridonosi manjoj emisiji štetnih plinova. Ekološki je prihvatljivije biogorivo jer kad se koristi u motorima s unutarnjim izgaranjem doprinosi nastanku samo ugljičnoga dioksida. Prema normi HRN EN 228 motorni benzin može sadržavati do 10,0 % (V/V) etanola. U smjesi s benzinom manje je osjetljiv na razdvajanje faza u prisutnosti vode u odnosu na etanol te se na taj način postojeća industrijska distribucijska infrastruktura može koristiti bez izmjene postojećih jedinica za miješanje, spremnika ili benzinskih crpki.



Slika 1. Proizvodnja etanola i zaštita okoliša

2.3. Motorni benzin

Motorni benzin dobiva se destilacijom nafte, a služi kao pogonsko gorivo motora s unutarnjim izgaranjem (SUI) koji zapaljenje smjese (benzin i zrak) ostvaruje iskrom koju proizvodi svjećica, ti motori nazivaju se i Ottovi motori. Motorni benzini su kompleksne smjese hlapljivih, zapaljivih, tekućih ugljikovodika vrelišta između 70 °C i 200 °C i struktura u području sastava od C₅ do C₁₀. Svi ugljikovodici motornog benzina mogu se podijeliti u četiri osnovne grupe: parafini, nafteni, olefini i aromati. Udjeli tih skupina ugljikovodika znatno se mijenjaju u pojedinim vrstama benzina ovisno o načinu proizvodnje. Motorni benzin nastaje namješavanjem primarnog benzina i benzina dobivenih sekundarnim procesima: katalitičkim krekiranjem (FCC – katalitičko krekiranje u vrtložnom sloju), reformiranjem, alkilacijom, izomerizacijom, oligomerizacijom, što osigurava odgovarajuća i stalna svojstva (tablica), posebice oktanski broj, koja moraju zadovoljiti zakonski propisanu kvalitetu lokalnog tržišta.

Tablica 3. Prosječni sastav motornog benzina

Sastavnica	Volumni udjel, %	MOB (motorni oktanski broj)
Primarni benzin (benzin dobiven izravnom destilacijom)	3	55...75
FCC-benzin	36	84...89
Reformat-benzin	34	86...96
Alkilat-benzin	12	90...95
Izomerizat-benzin	5	85...88
Polimerizat-benzin	5	90...93
Hidrokreking-benzin	2	85...87
Koking-benzin	1	60...70
MTBE (metil-terc-butil-eter)	2...10	107

2.3.1. Osnovni zahtjevi primjene motornih benzina

Radi osiguranja normalnog rada motora i ekonomičnosti primjene motorni benzini moraju zadovoljiti sljedeće zahtjeve:

- ⇒ U motoru SUI benzin mora izgarati normalno, bez pojave čađenja i detonacije. Paljenje gorive smjese mora biti izravno isključivo električnom iskrom, a nastala plamena fronta mora se rasprostirati jednoliko, nedetonacijskom brzinom po cijeloj komori izgaranja.
- ⇒ Hlapljivost benzina mora biti takva da u različitim uvjetima rada motora SUI uvijek bude osigurano stvaranje gorive smjese pravilnog omjera goriva i zraka, čime se osigurava lagano pokretanje, brzo zagrijavanje te postizanje radne temperature i očekivano ubrzavanje motora.

- ⇒ U uvjetima dobrog rada motora benzin mora isparavati tijekom čitavog intervala vrenja bez pojave sekundarne kondenzacije u usisnom kolektoru, ali i bez pojave parnih čepova u uređaju za napajanje gorivom.
- ⇒ Ne smije sadržavati sastavnice koje tijekom izgaranja u cilindru motora ne bi potpuno isparile i izgorjele.
- ⇒ Kemijski mora biti stabilan. Tijekom skladištenja i uporabe ne smije doći do pojave izdvajanja taloga i smole u uređaju za napajanje gorivom.
- ⇒ Mora biti kemijski neutralan, tj. ne smije biti agresivan s korodirajućim djelovanjem na sve dijelove spremnika, cjevovoda, usisnog kolektora i ostale sastavnice u uređaju za napajanje gorivom.
- ⇒ Ni benzin ni produkti izgaranja ne smiju prekoračiti aktualnim normama (HRN EN 228:2013) dopuštene granice neželjenog djelovanja na ljude i okoliš.

2.3.2. Fizikalno – kemijska svojstva motornih benzin

Kvaliteta motornih benzina, kao i mnogih drugih tržišnih proizvoda, propisuje se i osigurava minimalnim zahtjevima iskazanim fizikalno – kemijskim i tehnološkim svojstvima kada su ona određena i zadana normama. Većina putničkih automobila u Europi, a i svijetu koristi benzin kao pogonsko gorivo, stoga postoji velika potreba proizvodnje motornog benzina. Kvaliteta motornog benzina definira se i nadzire sukladno odgovarajućim propisima, pravilnicima i normama, a od iznimne je važnosti za: potrošače goriva, proizvođače goriva i proizvođače motornih vozila. Glavna svrha uvođenja normizacije za motorne benzine jest osiguravanje nepromjenjive kvalitete benzina diljem tržišta kao i osiguranje neophodnih uvjeta radi postizanja dobrih voznih svojstava za sva vozila kojima su namijenjeni. Norme zemalja članica EU su indetične za benzin. HRN EN 228 utvrđuje zahtjeve i metode ispitivanja za bezolovni motorni benzin koji se prodaje i isporučuje na tržište. Ova norma utvrđuje dvije vrste bezolovnih motornih benzina: jednu s najviše 3,7 % (m/m) kisika i najviše 10,0 % (V/V) etanola, a drugu vrstu s najviše 2,7 % (m/m) kisika i 5,0 % (V/V) etanola.

Tablica 4. Granične vrijednosti sastavnica i značajki kakvoće benzina na domaćem tržištu namijenjenog uporabi u vozilima s motorima s unutarnjim sagorijevanjem u skladu sa HRN EN 228 : 2013

Svojstva	Jedinica	Granične vrijednosti	
		Najmanje	Najviše
Istraživački oktanski broj, IOB		95	-
Motorni oktanski broj, MOB		85	-
Tlak para, ljetno razdoblje	kPa	-	60,0
Destilacija:			
-% koji evaporira na 100 °C	% (V/V)	46,0	-
-% koji evaporira na 150 °C	% (V/V)	75,0	-

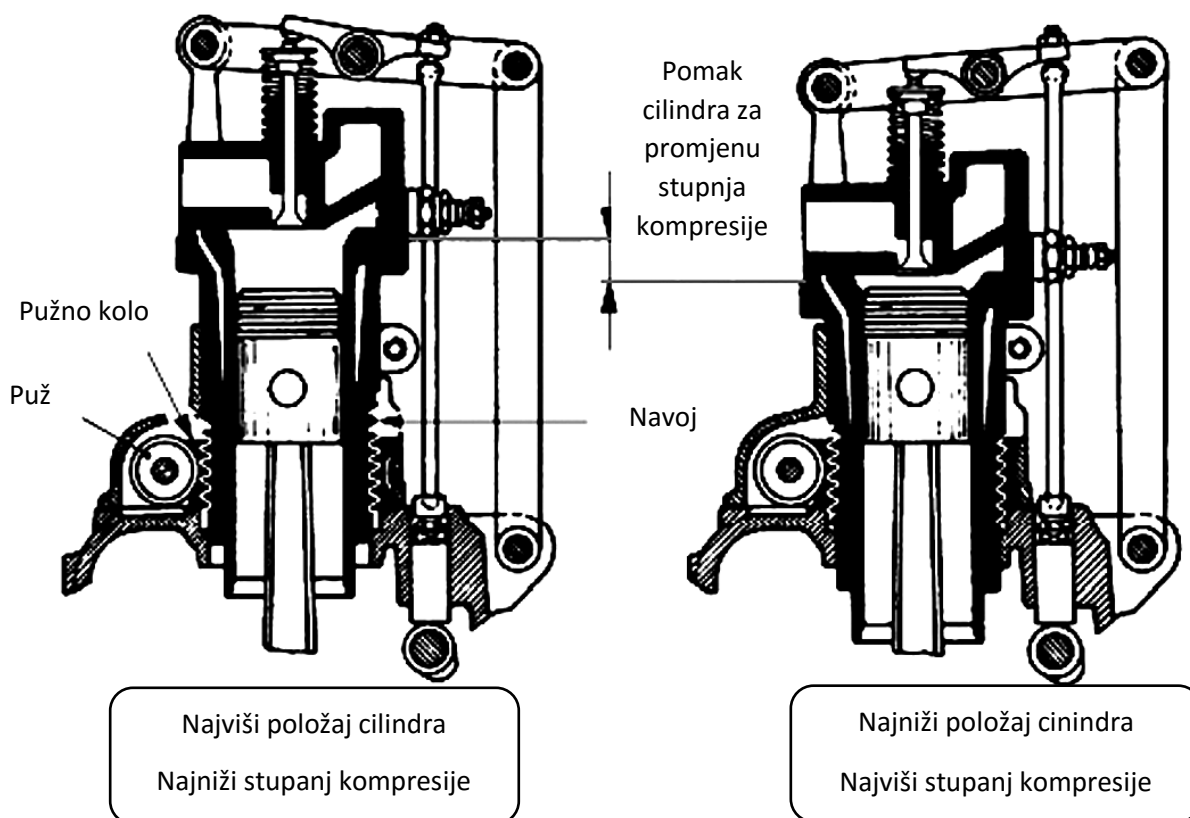
Analiza ugljikovodika:			
- olefini	% (V/V)	-	18,0
- aromati	% (V/V)	-	35,0
- benzen	% (V/V)	-	1,0
Sadržaj kisika	% (m/m)		3,7
Oksigenati:			
- metanol	% (V/V)		3,0
- etanol (mogu biti potrebni stabilizatori)	% (V/V)	-	10,0
- izopropilni alkohol	% (V/V)	-	12,0
- tercbutilni alkohol	% (V/V)	-	15,0
- izobutilni alkohol	% (V/V)	-	15,0
- eteri (s 5 ili više C atoma)	% (V/V)	-	22,0
- ostali oksigenati	% (V/V)	-	15,0
Sadržaj sumpora	mg/kg	-	10,0
Sadržaj olova	g/l	-	0,005

2.3.3. Oktanski broj

Oktanski broj (OB) je brojčani pokazatelj kakvoće motornog benzina s obzirom na jednolikost izgaranja (antidetonska vrijednost), mjera je otpornosti benzina samozapaljenju.

Detonacija je pojava do koje dolazi kada smjesa benzina i zraka ne izgara ravnomjerno, praćena je lupanjem u cilindru motora. Pri tome udarna snaga radi protiv klipa i djeluje kao kočnica, povećava temperaturu motora i skraćuje mu vijek trajanja. Neujednačeno izgaranje nastaje zbog razlika u brzini oksidacije nazočnih ugljikovodika. Dobar rad motora razumijeva postupno i jednoliko izgaranje stlačene smjese goriva i zraka. Oktanski broj se određuje ispitivanjem pri čemu se gorivo kojemu se treba odrediti oktanski broj uspoređuje s referentnim gorivom, u posebnom ispitnom motoru. Referentno gorivo je smjesa sporogorivog n-heptana (OB = 0) i brzo gorivog izooktana (OB = 100).

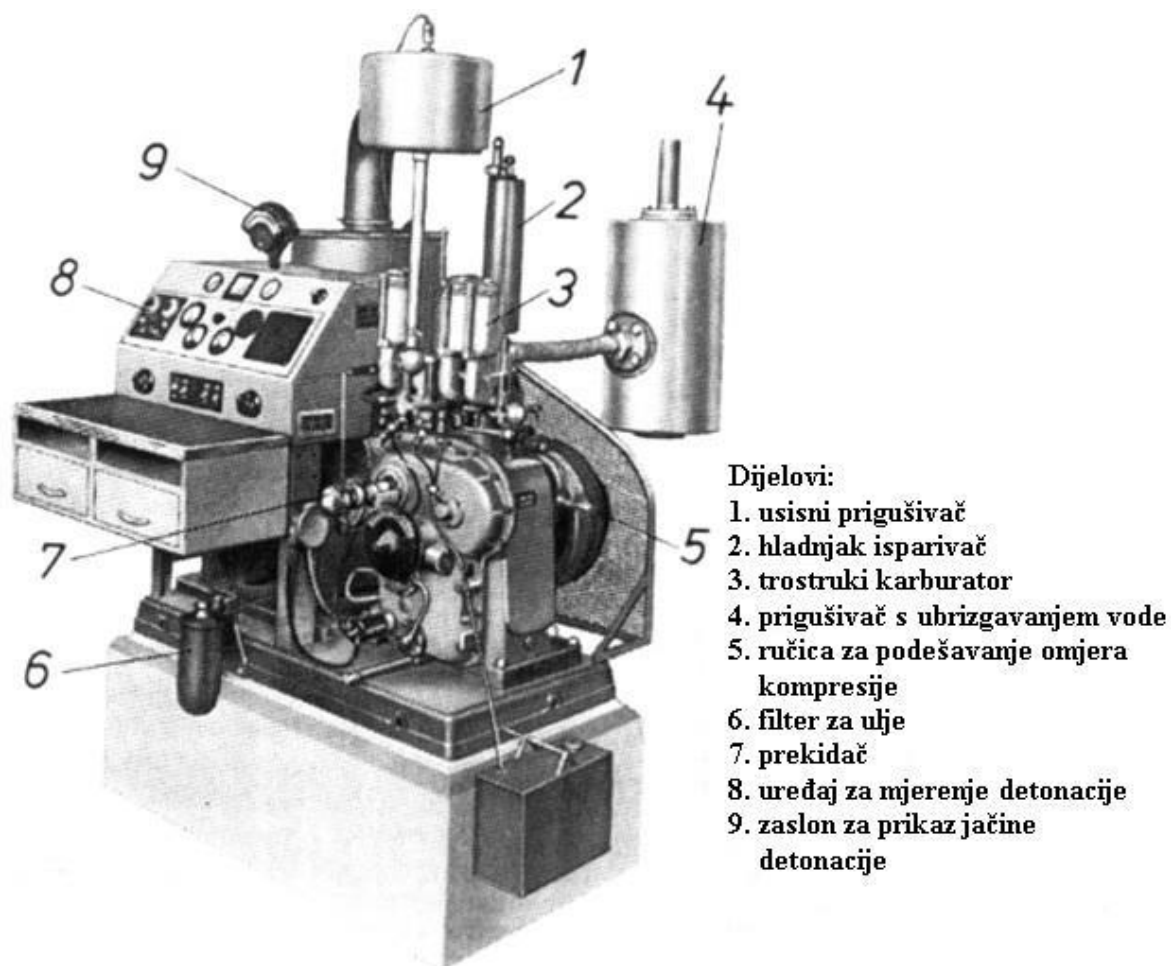
Skлонost nejednolikom izgaranju povećava se i s povećanjem tlaka gorive smjese, a benzin s većim OB jednoliko izgara i pri višim tlakovima. Određivanje vrijednosti OB provodi se u jednocilindričnim standardiziranim motorima, hlade se posredno (vodom) i posebne su konstrukcije tako da imaju mogućnost promjene stupnja kompresije između 4 i 11 promjenom položaja cilindra u odnosu na fiksni položaj klipne skupine, klipnjače i koljenastog vratila, kako se vidi na slici 2. Povećanjem tlaka u cilindru (volumni omjer cilindra i stlačne gorive smjese), dolazi do početnoga, prigušenog lupajućeg izgaranja, pa se usporedbom ispitivanog s referentnim gorivom određuje njegov oktanski broj.



Slika 2. Motor za ispitivanje oktanskog broja

Tijekom ispitivanja može se, osim položaja cilindra i stupnja kompresije, mijenjati i temperatura usisavanog zraka ili smjese goriva i zraka uz pomoć posebnih električnih grijača te kut prepaljenja. Tijekom rada motora također se može jednostavno mijenjati i pogonsko gorivo (ispitivano ili referentno). Intezitet detonacije mjeri se posebnim uređajem priključenim na cilindar motora. To su referentni CFR motori (*Cooperative Fuel Research Committee*) nastali u SAD-u (prikazan na slici 3). Ispitivano gorivo izgara u jednocilindarskom CFR motoru i povećava se kompresijski omjer sa različitim smjesama izooktana i n-heptana, tražeći smjesu koja će se najsličnije ponašati. U ovisnosti o brzini vrtnje motora razlikuje se tzv. istraživački oktanski broj (IOB), dobiven mjerenjem pri maloj brzini vrtnje motora (600 min^{-1}), a vrijednost dobivena pri velikoj brzini vrtnje motora (900 min^{-1}), naziva se motorni oktanski broj (MOB). U načelu je $\text{IOB} > \text{MOB}$, pa se u najvećem broju slučajeva pod nazivom oktanski broj iskazuje njihova prosječna vrijednost, posebice u SAD-u gdje je to i zakonski određeno. U Hrvatskoj se oktanska vrijednost najčešće iskazuje kao IOB. Njihova razlika ($\text{IOB} - \text{MOB}$) ne smije biti veća od nekoliko jedinica i označuje osjetljivost goriva, što razumijeva smanjenu učinkovitost pri otežanim uvjetima rada motora. Vrijednost OB može se povećati upotrebom aditiva, preporučuje se dodavanje prikladnih aditiva u odgovarajućoj količini kako bi se spriječilo pogoršanje vozivosti i osigurala postojanost ograničenja emisije. Zato se danas kao aditivi najviše upotrebljavaju neškodljivi kisikovi spojevi, tzv. oksigenati (metil-terc-butil eter, etanol).

Oktanski broj benzina može se odrediti i plinsko-kromatografskom analizom, kojom se određuje udjel najvažnijih sastavnica. Aromatski ugljikovodici imaju visoke vrijednosti oktanskoga broja, međutim zbog težeg izgaranja i stoga štetnoga, otrovnoga djelovanja plinova izgaranja njihov je udjel u benzinu ograničen. Sumporovi spojevi nepoželjni su u motornim benzinima jer izgaranjem stvaraju sumporove okside, a također značajno smanjuju djelotvornost katalitičkog konvertora.



Slika 3. CFR motor za ispitivanje oktanskog broja

2.4. Konverzijski procesi preradbe nafte

Konverzijski procesi u naftnim rafinerijama kemijski su procesi pretvorbe, kojima se u ukupnoj preradi nafte prije svega povećava udjel pojedinih, ekonomičnijih proizvoda, te se njima poboljšava kvaliteta proizvoda, najčešće promjenom kemijskoga sastava. Glavna namjena konverzijskih procesa je pretvorba proizvoda višeg u proizvode nižeg vrelišta, kemijskim reakcijama kojima se smanjuje molekularna masa viših ugljikovodika u manje molekule nižeg vrelišta. Tipični konverzijski procesi su: krekiranje (toplinsko i katalitičko), alkilacija, izomerizacija, oligomerizacija, te proces reformiranja.

Procesi kojima se mijenjaju veličina i/ili struktura naftnih ugljikovodičnih molekula prema vrsti kemijske pretvorbe dijele se:



2.4.1. Katalitičko krekiranje

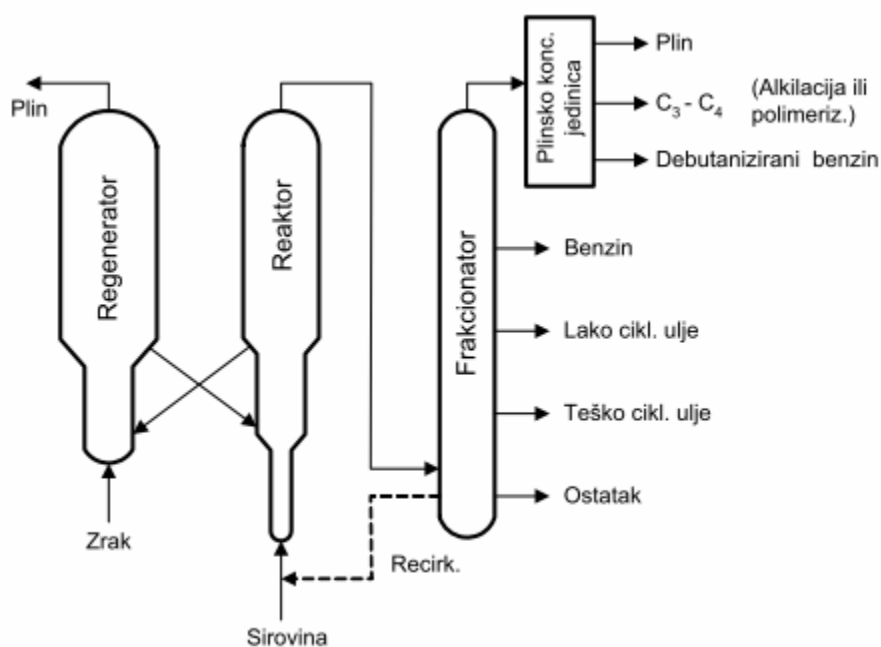
Krekiranje je najvažniji i najzastupljeniji rafinerijski proces. Procesom krekiranja cijepaju se velike molekule ugljikovodika pod utjecajem visoke temperature i pogodnih katalizatora na manje molekule ugljikovodika, najčešće na dva jednaka dijela s nižim vrelištem. Kao katalizator najviše se upotrebljava sintetički zeolit, kojim se povećava brzina reakcije, smanjuje udjel sporednih reakcija, te reakciju usmjerava prema nastajanju proizvoda odgovarajućih primjenskih svojstava. Najzastupljeniji proces katalitičkog krekiranja je proces u fluidiziranom (vrtložnom) stanju (FCC – proces i FCC – benzini). Najvažnija sirovina FCC procesa naftne su frakcije vrelišta 200 – 500 °C, i to: plinsko ulje, vakuumski destilat. Pretvorbom najviše nastaje motorni benzin, vrelišta nižeg od 250 °C, visokog oktanskog broja, a nedostatak FCC benzina je povećan udjel sumporovih spojeva. Temeljni čimbenici procesa katalitičkoga krekiranja jesu temperatura i vrijeme zadržavanja, kao i prostorna brzina. Prostorna brzina je omjer brzine dotoka sirovine i volumena katalizatora u reakcijskoj zoni.

Prednosti katalitičkog kreiranja :

- Rad pri nižim temperaturama i tlakovima
- Veća brzina procesa
- Veći iscrpak C₃ i C₄ ugljikovodika u plinskoj frakciji na račun C₁ i C₂ ugljikovodika
- Veći sadržaj izo-butana u butanskoj frakciji
- Veći sadržaj naftena i aromata u kapljevitim proizvodima
- Veći oktanski broj benzina koji su ujedno postojaniji prema oksidaciji jer sadrže manje alkadiena.

FCC PROCES

FCC jest kontinuirani proces kojega čine tri faze rada: kreiranje, ispuhivanje, tj. priprema katalizatora za regeneraciju, te regeneracija. Ukupan toplinski efekt triju faza rada je blago egzoterman.



Slika 4. Shema FCC procesa

Opis sheme FCC procesa:

- Sirovina, uz povratni tok, prethodno se zagrijava na temperaturu od oko 400 °C i dozira u cijevni dio reaktora.
- U reaktoru se odvija miješanje s vrućim regeneriranim katalizatorom i zagrijava na reakcijsku temperaturu (480 – 540 °C) pri kojoj se odvijaju reakcije kreiranja, te brzo

razdvajanje katalizatora od ugljikovodičnih para radi sprječavanja sekundarnih reakcija.

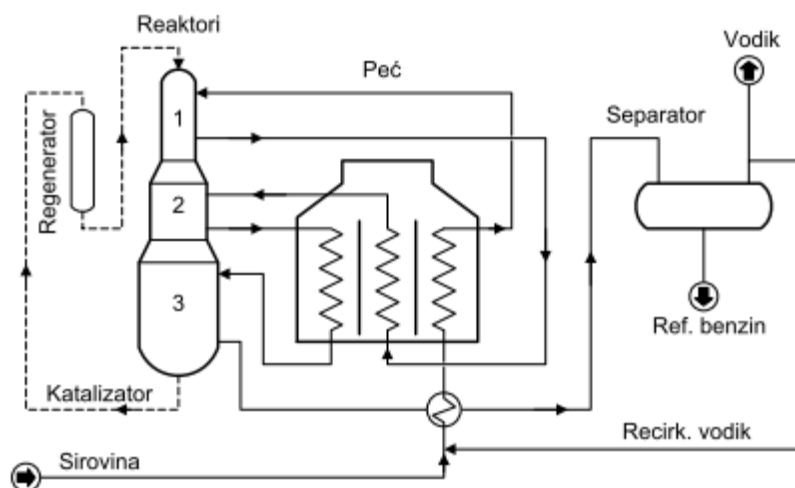
- Deaktivirani katalizator skuplja se na dnu reaktora (zona stripiranja) i odvodi prema regeneratoru.
- U regeneratoru dolazi do miješanja katalizatora s vrućim zrakom u fluidiziranom sloju, koks se spaljuje, nakon čega dolazi do povrata regeneriranog vrućeg katalizatora u reaktor.
- Produkti odlaze preko ciklona iz reaktora na odvajanje u frakcionator (gubitak 2-3 % katalizatora). Zbog gubitaka mora se dodati ista količina svježeg katalizatora.

Glavni proizvodi katalitičkog krekiranja su:

- ✓ benzinska frakcija (vrelišta do 250 °C), visokog oktanskog broja
- ✓ plinovi bogati na propenu, butenima i izo-butanu (dobre sirovine za alkilaciju)
- ✓ katalitičko (cikličko) ulje koje se upotrebljava kao komponenta za namješavanje u proizvodnji dieselskih i gorivih ulja

2.4.2. Reformiranje benzina

Katalitičko reformiranje je proces u sekundarnoj preradi nafte tijekom kojega se odvija konverzija niskooktanskih benzina (npr. primarnog benzina iz atmosferske destilacije, benzina termičkoga krekiranja) u visooktanske benzine. Tijekom procesa dolazi do promjene kemijskog sastava ugljikovodika iz sirovine na način da se spojevi manjeg oktanskog broja prevode u spojeve većeg broja. Reformat-benzin komponenta je motornog benzina s udjelom većim od 30 %, sadrži više od 50 % aromata (uglavnom benzena, tolena, ksilena i etil-benzena), i izvor je preko 80 % aromatskih ugljikovodika koji se upotrebljavaju za proizvodnju petrokemijskih proizvoda. Reformiranje je slično postupku katalitičkoga krekiranja, međutim, ciljevi su različiti: krekiranjem se povećava udjel benzinske frakcije pretvorbom težih u lakše frakcije, a reformiranjem se značajno povećava oktanski broj i tako uporabna vrijednost motornih benzina. Katalizatori procesa reformiranja benzina jesu veći broj metala i metalnih oksida, ali su najdjelotvorniji platina (Pt) i renij (Re) raspršeni na katalitičkim nosačima - aluminijevu oksidu ili zeolitima. Tijekom procesa katalizator se inaktivira: koksom, spojevima arsena, sumpora ili dušika, pa se njih prije reformiranja treba ukloniti iz sirovine koja će se reformirati. Varijable koje utječu na reformiranje su: tlak, temperatura, prostorna brzina, vrsta katalizatora i omjer vodika i sirovine.



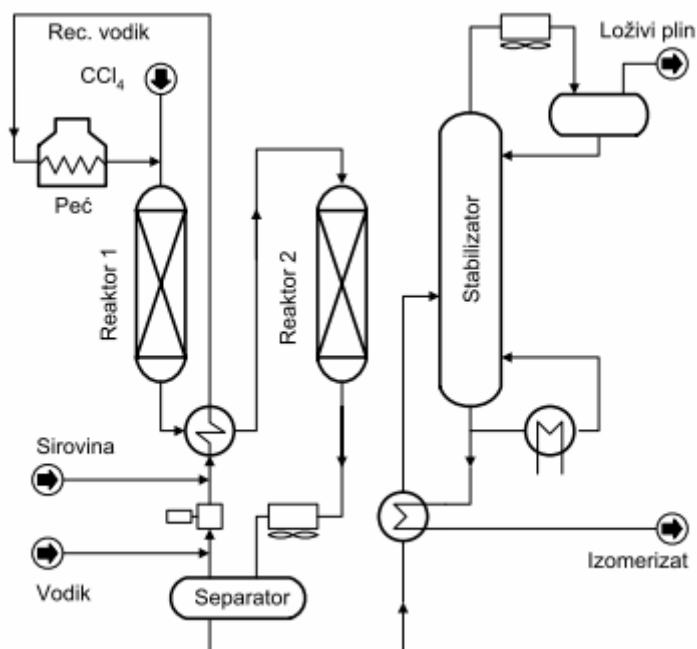
Slika 5. Shema procesa reformiranja benzina sa stalnim obnavljanjem katalizatora

Opis sheme procesa:

- reaktorski prostor sastoji se od tri kaskadno postavljena reaktora i posebnog reaktora za obnavljanje katalizatora
- iz benzinske se sirovine najprije uklanjaju sumporovi spojevi i teški metali (reaktor za hidrodesulfurizaciju), a zatim se zagrijava preko izmjenjivača topline s izlaznim proizvodom, nakon toga u cijevnoj peći i tada se dozira u prvi vršni reaktor
- katalizator i reakcijska smjesa postupno prelaze iz prvog u drugi, a zatim u treći dio reaktora. Reakcijska smjesa se odvaja, a katalizator obnavlja spaljivanjem istaloženog koksa
- volumen reaktora i sadržaj katalizatora u približnom su omjeru 1:2:4, pa je i vrijeme zadržavanja sirovine u istom omjeru. Taj omjer je određen prema brzinama reakcija:
 - ✓ u prvom, najmanjem reaktoru s najvećom prostornom brzinom, odvijaju se najbrže reakcije dehidrogenacije cikloalkana i izomerizacije
 - ✓ u drugom reaktoru zbivaju se sporije reakcije izomerizacije C₅ alkilnih naftena u derivate cikloheksana i reakcije dehidrogenacije
 - ✓ u trećem reaktoru (reaktor najvećeg volumena i najmanje prostorne brzine) odvijaju se najsporije reakcije dehidrociklizacije i hidrokreiranje n-alkana.
- nakon trećeg reaktora proizvod se odvodi na destilaciju, odvajaju se reformat-benzin i plinska frakcija od eventualnih težih ostataka

2.4.3. Izomerizacija

Izomerizacija je poseban proces iz skupine procesa reformiranja benzina, u kojem se n-alkani prevode u visokooktanske izoalkane. Dobiva se izomerizat-benzin koji služi kao sastavnica motornoga benzina, značajno povećavajući vrijednost njegovog oktanskog broja, koji iznosi oko 85. Sirovina je benzinska frakcija vrelišta do 70 °C i pretežito je smjesa n-pentana i n-heksana iz procesa primarne destilacije, hidrokrekiranja i blagoga hidrokrekiranja. Prethodno se iz sirovina moraju ukloniti sumporovi spojevi, dušikovi spojevi i voda. Tijekom procesa izomerizacije odvijaju se reakcije izomerizacije i reakcije cijepanja (krekiranja) molekula ugljikovodika. Kao katalizatori upotrebljavaju se: katalizatori na bazi aluminijske klorida, difunkcionalni katalizatori Pt/Al₂O₃, nova generacija difunkcijskih katalizatora na temelju platine i cirkonija Pt/SO₄-ZrO₂. Procesne varijable izomerizacije su: temperatura u reaktoru, prostorna brzina, omjer vodika i ugljikovodika.



Slika 6. Shema BP (British Petroleum Co.) procesa C₅–C₆ izomerizacije

Opis sheme procesa:

- proces se provodi pri uvjetima:
 - ✓ $T = 140-170$ °C
 - ✓ $p = 20$ bara
 - ✓ prostorna brzina = 2 h^{-1}
 - ✓ omjer H₂/ugljikovodici = 4

- u prvom reaktoru kod viših temperatura zbivaju se reakcije:
 - ✓ hidrogenacije benzena
 - ✓ deciklizacije nastalih naftena
 - ✓ znatan dio izomerizacije
- u drugom reaktoru u uvjetima nižih temperatura reakcije izomerizacije do ravnotežnih sastava

2.4.4. Alkilacija

Alkilacija je reakcija uvođenja alkilne skupine u organske spojeve i važan je proces pri obradi nafte. Adicijom niskomolekulnih, plinovitih alkena i alkana nastaju viši, granati alkani, veoma visokih vrijednosti oktanskoga broja (95-100). Proizvod alkilat-benzin služi kao sastavnica za poboljšavanje kvalitete motornih benzina. Karakteristike alkilat-benzina su: visok oktanski broj (92-96), mala osjetljivost, ne sadrži arome i olefine, niski tlak para. Najčešće upotrebljavan alkan je izobutan, a alkeni su etilen, propilen, n-buten, izobuten, penten ili njihove smjese. Katalizatori za alkilaciju su HF, H₂SO₄. Alkilacija je egzotermna reakcija uz smanjenje volumena i u skladu s Le Chatelierovim pravilom, ravnoteža reakcije se pomiče prema proizvodu, smanjenjem temperature i povećanjem tlaka. Sirovina je najčešće smjesa C₃ / C₄ ugljikovodika, plinska frakcija katalitičkoga krekiranja promjenjivog sustava.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

Ispitivanja su izvršena sa sljedećim dvokomponentnim mješavinama: komponenta 1 (rafinerijska/G): alkilat-/ izomerizat-/ FCC-/ teški reformat - benzin, komponenta 2 (bio/B): izobutanol. Značajke ispitivanih komponenata nalaze se u tablicama

Tablica 5. Značajke ispitivanoga *izo*-butanola
(<http://www.lach-ner.com/iso-butanol-pa-1000-ml/d-71053/>)

IZO-BUTANOL	
Kemijska formula	C ₄ H ₁₀ O
Gustoća (g cm ⁻³)	0,8
Molekulska masa (g mol ⁻¹)	74,12
ADR/RID*	3
Upotreba	Otapalo za plinsku kromatografiju, pročišćavanje fosforne kiseline, esterifikacija organskih kiselina i aminokiselina
Sinonim	2-metilpropan-1-ol
Čistoća	min. 99,5 %
Neisparljive tvari	max. 0,0005 %
Slobodne lužine (poput NH ₃)	max. 0,005 %
H ₂ O	max. 0,05 %
Slobodne kiseline (poput C ₃ H ₇ COOH)	max. 0,005 %

*ADR – Europski sporazum o međunarodnom prijevozu opasnih tvari cestom

*RID – Uredba o međunarodnom prijevozu opasnih tvari željeznicom

U tablicama su navedene značajke teškog reformat-benzina, FCC-benzina, izomerizat-benzina i alkilat-benzina, koji su se koristili u ovome radu i koji su proizvod rafinerijske prerade sirove nafte u INA Industrija nafte d.d. U tablicama su navedene i granične vrijednosti svojstava motornih benzina prema HRN EN 228 (podatci u prvoj koloni).

Tablica 6. Značajke ispitivanog teškog reformat-benzina

Gustoća (kg m ⁻³)	720,0 - 775,0	845,2
IOB, HRN EN ISO 516	≥ 95,0 (95,2)	103,0
MOB, HRN EN ISO 516	≥ 85,0	92,8
Sumpor	≤ 10,0	-
Olefini, % v/v	≤ 18,0	0,5
Aromati, % v/v	≤ 35,0	83,1
Benzen, % v/v	≤ 1,0	1,1
Destilacija		
IBP		102,2
10 %		116,2
50 %		134,1
90 %		167,7
95 %		178,7
FBP		222,5
Ostatak, % v/v		1,0
E 70	20-48*/22-50**	0,0
E 100	46-71	0,0
E 150	min 75	72,0
RVP, kPa	45-60*/60-90**	7,0
RVI	167-277	11,4

Tablica 7. Značajke ispitivanog FCC-benzina

Gustoća (kg/m ³)	720,0 – 775,0	725,0
IOB, HRN EN ISO 516	≥ 95,0 (95,2)	91,0
MOB, HRN EN ISO 516	≥ 85,0	81,1
Sumpor	≤ 10,0	12,4
Olefini, % v/v	≤ 18,0	14,1
Aromati, % v/v	≤ 35,0	25,5
Benzen, % v/v	≤ 1,0	0,8
Destilacija		
IBP		38,2
10 %		50,6
50 %		83,1
90 %		165,0
95 %		179,1
FBP		188,3
Ostatak, % v/v		1,0
E 70	20-48*/22-50**	40,6
E 100	46-71	59,2
E 150	min 75	82,0
RVP, kPa	45-60*/60-90**	66,0
RVI	167 - 277	188,1

Tablica 8. Značajke ispitivnog izomerizat-benzina

Gustoća (kg m ⁻³)	720,0 - 775,0	845,2
IOB, HRN EN ISO 516	≥ 95,0 (95,2)	103,0
MOB, HRN EN ISO 516	≥ 85,0	92,8
Sumpor	≤ 10,0	
Olefini, % v/v	≤ 18,0	0,5
Aromati, % v/v	≤ 35,0	83,1
Benzen, % v/v	≤ 1,0	1,1
Destilacija		
IBP		102,2
10 %		116,2
50 %		134,1
90 %		167,7
95 %		178,7
FBP		222,5
Ostatak, % v/v		1,0
E 70	20-48*/22-50**	0,0
E 100	46-71	0,0
E 150	min 75	72,0
RVP, kPa	45-60*/60-90**	7,0
RVI	167-277	11,4

Tablica 9. Značajke ispitivanog alkilat-benzina

Gustoća (kg m ⁻³)	720,0 - 775,0	719,3
IOB, HRN EN ISO 516	≥ 95,0 (95,2)	95,1
MOB, HRN EN ISO 516	≥ 85,0	93,0
Sumpor	≤ 10,0	24,2
Olefini, % v/v	≤ 18,0	0,3
Aromati, % v/v	≤ 35,0	1,2
Benzen, % v/v	≤ 1,0	0
Destilacija		
IBP		41,6
10 %		84,1
50 %		106,6
90 %		128,6
95 %		166,6
FBP		194,3
Ostatak, % v/v		1
E 70	20-48*/22-50**	2,6
E 100	46-71	30,2
E 150	min 75	96,7
RVP, kPa	45-60*/60-90**	36
RVI	167-277	88,2

3.2. Priprava dvokomponentnih mješavina

Mješavine su pripravljene u volumnim omjerima prema tablici 10. odnosno 100/0; 97,5/2,5; 95/5; 92,5/7,5; 90/10; 85/15; 75/25; 50/50; 0/100 udjela mineralna (rafinerijska) benzinska sastavnica / *izo*-butanol.

Tablica 10. Priprema dvokomponentnih mješavina

Vol. %	Komponenta 1/ml	Komponenta 2/ml
97,5	487,5	12,5
95	475	25
92,5	462,5	37,5
90	450	50
85	425	75
75	150	50
50	100	100

Komponenta 1: alkilat-, izomerizat-, FCC-, teški reformat-benzin.

Komponenta 2: *izo*-butanol.

Količina: 0,5 litra.

U sedam staklenih boca od 1 l namješani su zadani volumeni *izo*-butanola i komponente 1 (alkilat-, izomerizat-, FCC-, teški reformat -benzin) te analizirani u akreditiranom (ISO 17025) laboratoriju tvtk INA Industrija nafte d.d., gdje su provedena određivanja gustoće, tlaka pare i destilacijskih krivulja pri atmosferskom tlaku.

3.3. METODE KARAKTERIZACIJE

3.3.1. Gustoća

Gustoća je masa tvari u jedinici volumena kod određene temperature, $\rho = m/V$ a izražava se u g/cm^3 ili kg/m^3 .

Relativna gustoća – označava se sa d i definira se kao omjer mase tvari i mase istog volumena vode, pa je bezdimenzijska veličina i ovisi o temperaturi. Relativna gustoća nafte uobičajno se određuje pri 15,56 °C (60 °F). Gustoća nafte i naftnih proizvoda često se izražava u stupnjevima °API, koji su funkcija relativne gustoće, definirani jednadžbom:

$$^{\circ}\text{API} = (141,5 / d_{15,56/15,56}) - 131,5$$

Gustoća se kod većine tekućina smanjuje s porastom temperature, što također ovisi i o kemijskom sastavu nafte. Gustoća i relativna gustoća su temeljne fizikalno-kemijske značajke sirove nafte, koje se vrlo široko primjenjuju u industiji u svrhu preliminarne ocjene nafte, kao i naftnih frakcija općenito.

U ovom radu provedeno je mjerenje gustoće pomoću normirane HRN D 1298 metode.



Slika 7. Korištena aparatura za mjerenje gustoće

3.3.2. Određivanje tlaka para

Tlak para je vrlo važno fizikalno svojstvo tekućih naftnih proizvoda, koje ukazuje na isparljivost benzina i njegov utjecaj na početno paljenje motora. U ovome radu tlak para određuje se standardnom metodom ASTM D 5191. Uz tlak para ugljikovodika zasićenih zrakom, izračunat je i odgovarajući DVPE prema sljedećoj formuli: $DVPE = (0,965 \times p) - 3,78$ (kPa). Metoda je prikladna za tekuće uzorke s vrelištem iznad 0 °C, a količina uzorka za mjerenje iznosi između 1 i 10 mL.



Slika 8. Uređaj za određivanje ukupnog tlaka para tekućih naftnih uzoraka

Ohlađeni uzorak zrakom se uvodi u termostriranu komoru za ispitivanje s pokretnim klipom. Nakon ulaska u komoru uzorak se zagrijava na 37,8 °C, zbog čega tlak počinje rasti i mjeri se mjernim osjetilom. Primjer jednog takvog uređaja prikazan je na slici 8. Ovom metodom može se odrediti samo ukupni tlak para koji je zbroj ukupnih parcijalnih tlakova uzorka i zraka.

3.3.3. Atmosferska destilacija

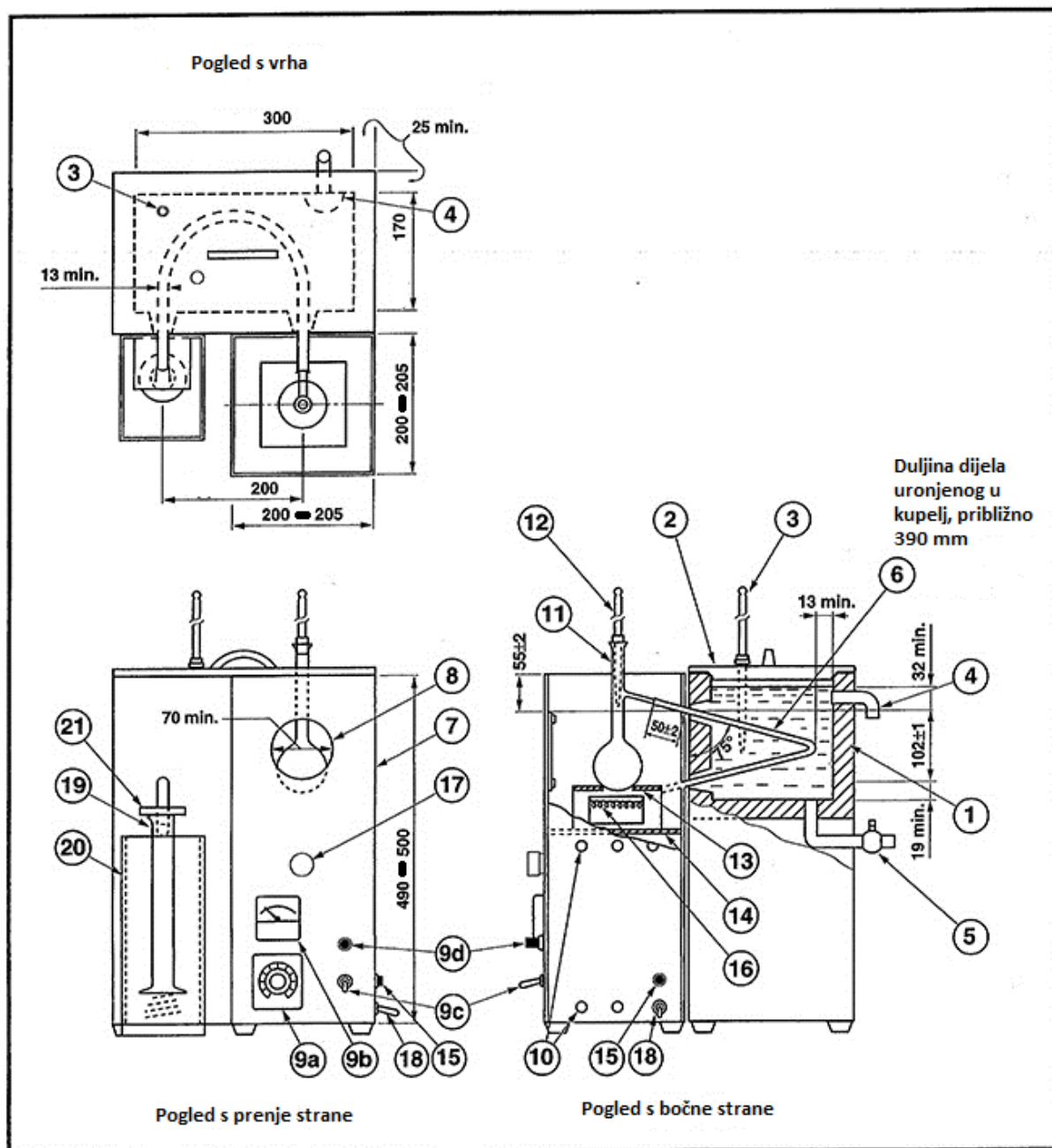
Nafta i njene frakcije su složene smjese ugljikovodika; temeljno svojstvo isparljivosti im je područje vrenja koje se određuje destilacijom. Najjednostavnija i normirana laboratorijska destilacijska metoda je ASTM-destilacija, kojom se u normiranoj aparaturi destilacijske pare stalno odvođe i kondenziraju pri atmosferskom tlaku bez pretoka i bez frakcijskog odvajanja. ASTM-destilacija daje podatke o području vrenje neke frakcije. Bolje odvajanje frakcije postiže se kada se destilacija provodi uz dovoljno djelotvorne kolone, to je TBP-destilacija. TBP-destilacija omogućuje određivanje sastava ugljikovodičnih smjesa. Najvažniji podaci o pokazateljima prerade i frakcijskom sastavu nafte dobivaju se laboratorijskim destilacijskim postupcima, a dobiveni podaci omogućuju procjenu prinosa i kvalitete produkata koji se dobivaju preradom nafte.

Destilacija je standardna metoda u kojoj se podaci izračunavaju i prikazuju u skladu sa sljedećim nazivljem:

- **Početak destilacije** – očitavanje na termometru, zabilježeno u trenutku kada prva kap kondenzata padne iz donjeg kraja cijevi za kondenzaciju
- **Završetak destilacije** – maksimalno očitavanje na termometru za vrijeme isparavanja, uglavnom nakon isparavanja sve tekućine sa dna tikvice
- **Postotak predestiliranog** – volumen u mL kondenzata dobiven u menzuri i povezan s paralelnim očitanjem na termometru
- **Postotak ukupno predestiliranog** – zbroj postotka predestiliranog i ostatka
- **Postotak gubitka** – 100 minus postotak ukupno predestiliranog
- **Postotak ostatka** – postotak ukupno predestiliranog umanjen za postotak predestiliranog, ili volumen ostatka u mL izravno izmjeren
- **Postotak isparenog** – zbroj postotka predestiliranog i ostatka

U ovom radu provedena je destilacija pomoću normirane ASTM D-86 / HRN EN ISO 3405 metode i određene su destilacijske karakteristike za pripređene dvokomponentne mješavine. Osim za mješavine, destilacija se provodila i za čiste komponente. Volumen svake pojedine mješavine i čiste komponente iznosio je 100 mL. Na termometru se očitava početna temperatura pri kojoj padne prva kap u menzuru, time je očitana početna točka destilacije. Potrebno je bilježiti temperaturu svakih 5 mL predestiliranog. Nakon završetka destilacije zabilježi se konačna temperatura, ukupni predestilirani volumen i volumen ostatka.

Sve očitane temperature, ukupni predestilirani volumen, i volumen ostatka potrebno je korigirati na barometarski tlak prema Sydney – Youngovoj jednadžbi.



Shema :

- | | |
|--------------------------------|---|
| 1- Kondenzacijska kupelj | 11-Tikvica za destilaciju |
| 2- Poklopac kupelji | 12-Temperaturni senzor |
| 3- Temperaturni senzor kupelji | 13-Držać za tikvicu |
| 4- Preljev kupelji | 14-Postolje za tikvicu |
| 5- Odljev kupelji | 15-Uzemljenje |
| 6-Kondenzacijska cijev | 16-Električni grijač |
| 7-Štitnik | 17-Gumb za podešavanje položaja tikvice |
| 8-Vidno polje | 18-Izvor energije za napajanje |
| 9a-Regulator napona | 19-Cilindar prijmnika |
| 9b-Voltmetar ili ampermetar | 20-Kupelj za hlađenje prijmnika |
| 9c-Prekidač napajanja | 21-Poklopac prijmnika |
| 9d-Indikator napajanja-lampica | |
| 10-Ventilacija | |

Slika 9. Shema aparature za destilaciju



Slika 10. Korištena aparatura za destilaciju

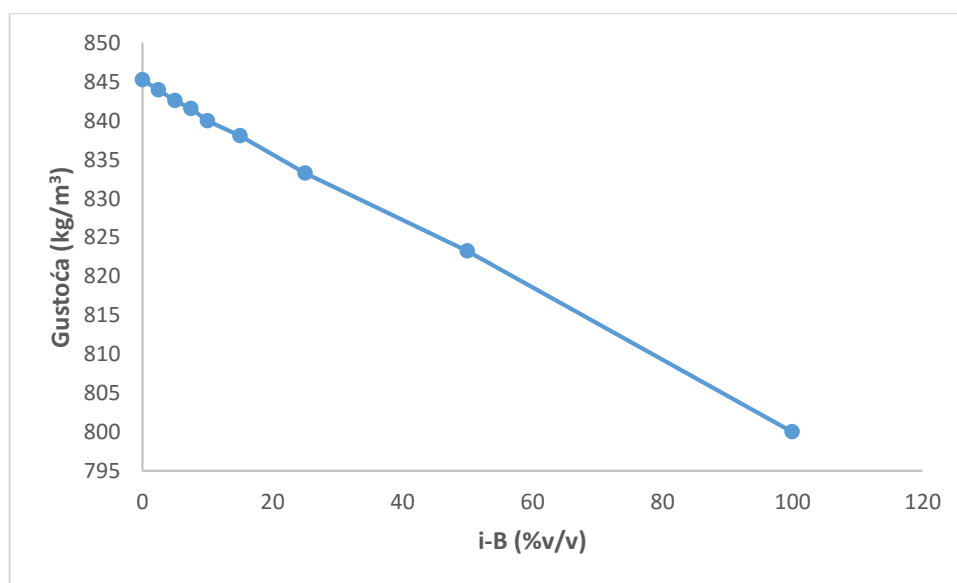
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Gustoća

Ekperimentalno određene vrijednosti gustoće priređenih dvokomponentnih mješavina dane su u tablicama.

Tablica 11. Ovisnost gustoće teškog reformat-benzina o volumnom udjelu *izo*-butanola

izo-butanol (% v/v)	Gustoća (kg/m ³)	HRN EN 228 Gustoća (kg/m ³)
0	845,2	720,0 – 775,0
2,5	843,9	
5,0	842,5	
7,5	841,5	
10	839,9	
15	838,0	
25	833,2	
50	823,2	
100	800,	

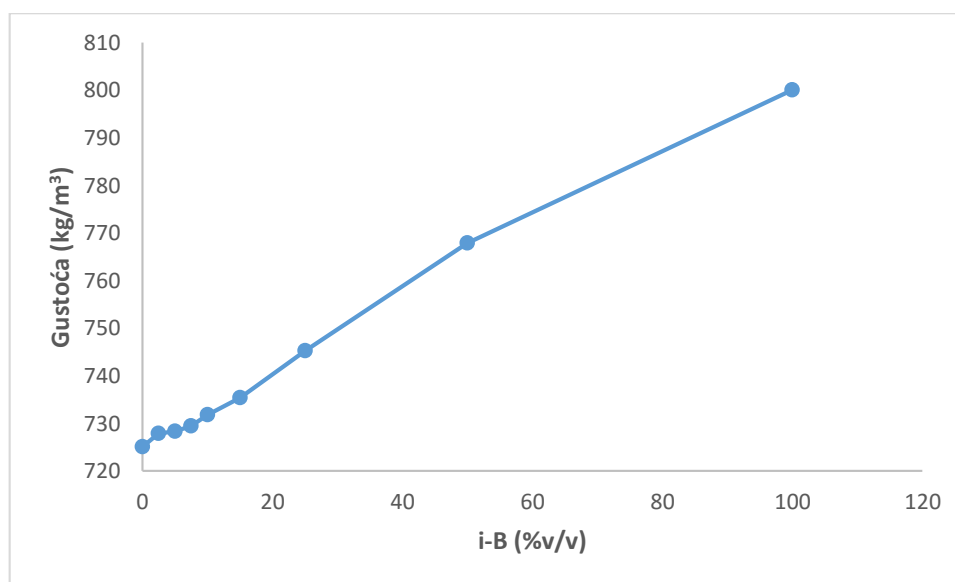


Slika 11. Grafički prikaz ovisnosti gustoće teškog reformat-benzin o volumnom udjelu *izo*-butanola

Na slici 11. vidi se kako se povećanjem volumnog udjela izo-butanola smanjuje gustoća teškog reformat-benzina, dok se iz tablice 11. vidi veliko odstupanje gustoće teškog reformat-benzina od dopuštenih vrijednosti prema normi HRN EN 228 - gustoća je znatno veća od dozvoljene.

Tablica 12. Ovisnost gustoće FCC-benzina o volumnom udjelu *izo-butanola*

izo-butanol (%v/v)	Gustoća (kg/m ³)	HRN EN 228 Gustoća (kg/m ³)
0	725,0	720,0 – 775,0
2,5	727,8	
5,0	728,3	
7,5	729,4	
10	731,7	
15	735,3	
25	745,2	
50	767,9	
100	800,0	

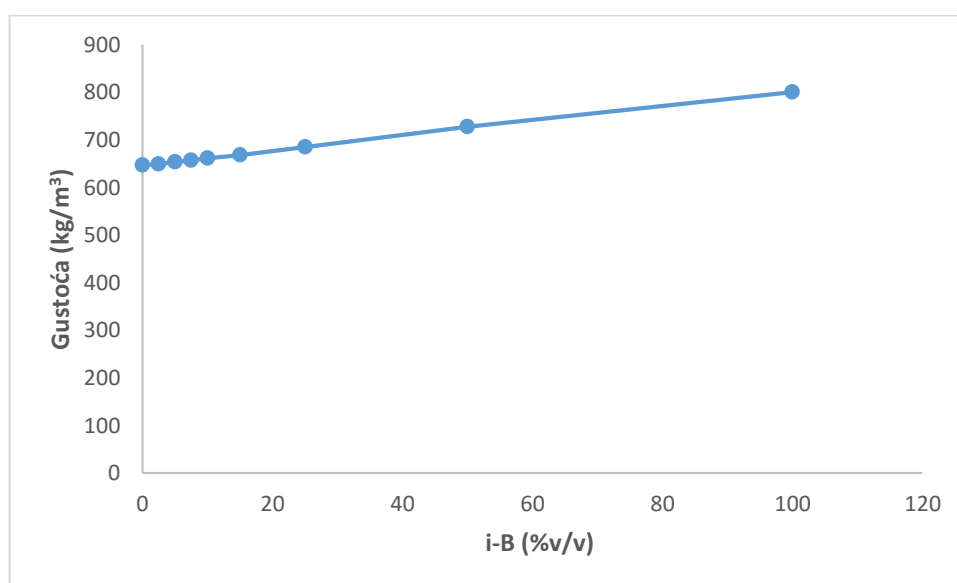


Slika 12. Grafički prikaz ovisnosti gustoće FCC-benzina o volumnom udjelu *izo-butanola*

Na grafičkom prikazu (slika 12.) vidi se da se povećanjem volumnog udjela izo-butanola povećava i gustoća FCC-benzina, a iz tablice 12. vidi se da su vrijednosti gustoće FCC-benzina unutar graničnih vrijednosti prema HRN EN 228.

Tablica 13. Ovisnost gustoće izomerizat-benzina o volumnom udjelu *izo*-butanola

izo-butanol (%v/v)	Gustoća (kg/m ³)	HRN EN 228 Gustoća (kg/m ³)
0	646	720,0 – 775,0
2,5	649,2	
5,0	652,9	
7,5	656,9	
10	660,6	
15	668,1	
25	684,4	
50	726,7	
100	800	

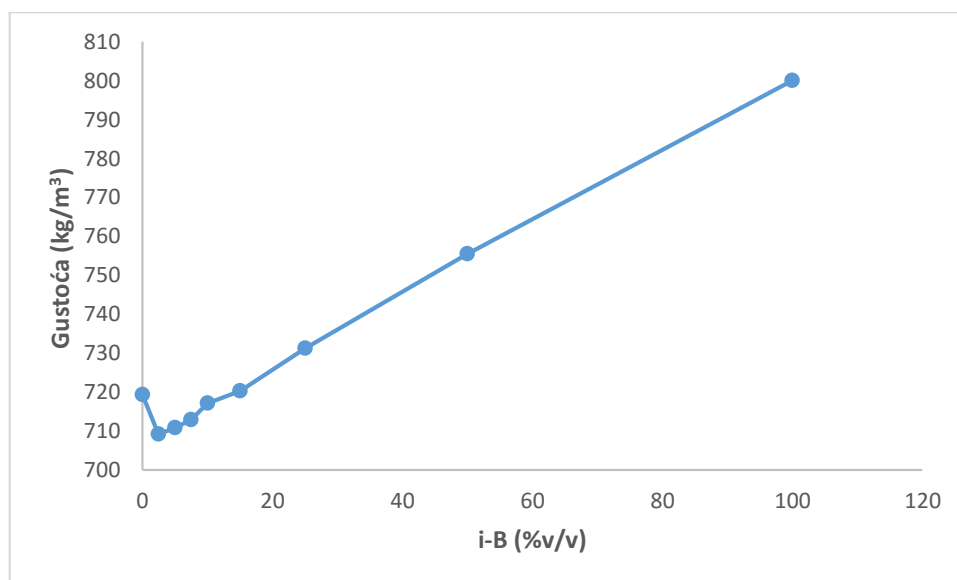


Slika 13. Grafički prikaz ovisnosti gustoće izomerizat-benzina o volumnom udjelu *izo*-butanola

Na grafičkom prikazu (slika 13.) vidi se da se povećanjem volumnog udjela *izo*-butanola povećava i gustoća izomerizat-benzina, dok se iz tablice 13. vidi da je jedino vrijednost gustoće izomerizat-benzina pri volumnom udjelu *izo*-butanola 50, unutar vrijednosti gustoće prema HRN EN 228, dok su ostale vrijednosti manje.

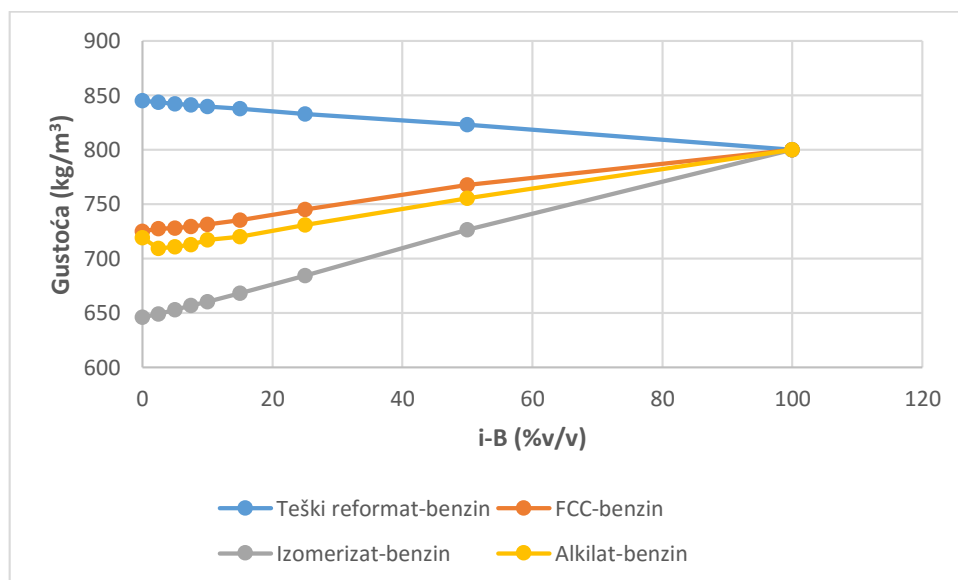
Tablica 14. Ovisnost gustoće alkilat-benzina o volumnom udjelu *izo*-butanola

izo-butanol (%v/v)	Gustoća (kg/m ³)	HRN EN 228 Gustoća (kg/m ³)
0	719,3	720,0 – 775,0
2,5	709,2	
5,0	710,8	
7,5	712,9	
10	717,1	
15	720,2	
25	731,2	
50	755,4	
100	800	



Slika 14. Grafički prikaz ovisnosti gustoće alkilat-benzina o volumnom udjelu *izo*-butanola

Na grafičkome prikazu (slika 14.) vidi se da se povećanjem volumnog udjela *izo*-butanola povećava i gustoća alkilat-benzina, dok se iz tablice 14. vidi da su jedino pri volumnim udjelima *izo*-butanola od 15, 25 i 50 vrijednosti gustoće unutar zadanih vrijednosti prema HRN EN 228, dok su za ostale sastave te vrijednosti manje.



Slika 15. Grafički prikaz ovisnosti gustoće teškog reformat-/ FCC-/ izomerizat-/ alkilat-benzina o volumnom udjelu izo-butanola

Iz objedinjenog grafičkoga prikaza (slika 15.) se vidi da povećanjem volumnog udjela izo-butanola raste i gustoća FCC-/ izomerizat-/ alkilat-benzina, dok jedino teškog reformat-benzina otpada. Ovisnost je gotovo linearna što ukazuje na idealna aditivna svojstva sastavnica, što olakšava modeliranje njihova namješavanja zadano potrebnim svojstvima mješavina. Kod namješavanja teškog reformata i izo-butanola, da bi zadovoljili normu HRN EN 228 treba povećavati volumni udio izo-butanola, a teškog reformata smanjivati do određenih vrijednosti.

4.2. Tlak para

U tablicama se nalaze vrijednosti ukupnoga tlaka para i preračunatog tlaka suhe pare (DVPE). Ukupni tlak para je zbroj parcijalnih tlakova uzorka i zraka, dobiven je standardnim eksperimentalnim postupkom (ASTM 5191).

Na slici 16. grafički je prikazana ovisnost preračunatog tlaka para (DVPE - dry vapor pressure equivalent) o volumnom udjelu izo-butanola.

Tablica 15. Tlak para za smjese izobutanola s teškim reformat-benzinom

<i>Izo-butanol (%v/v)</i>	p_{uk} / kPa	DVPE* / kPa
2,5	5,3	1,3
5,0	5,1	1,1
7,5	5,4	1,4
10	4,9	0,9
15	5,5	1,5
25	5,5	1,5
50	5	1,0

$$DVPE^* = (0,965 \times p_{uk}) - 3,78 \text{ (kPa)}$$

Tablica 16. Tlak para za smjese izobutanola s FCC-benzinom

<i>Izo-butanol (%v/v)</i>	p_{uk} / kPa	DVPE* / kPa
2,5	59,7	53,8
5,0	59,0	53,1
7,5	58,2	52,4
10	57,7	51,9
15	56,6	50,8
25	53,2	47,5
50	44	38,7

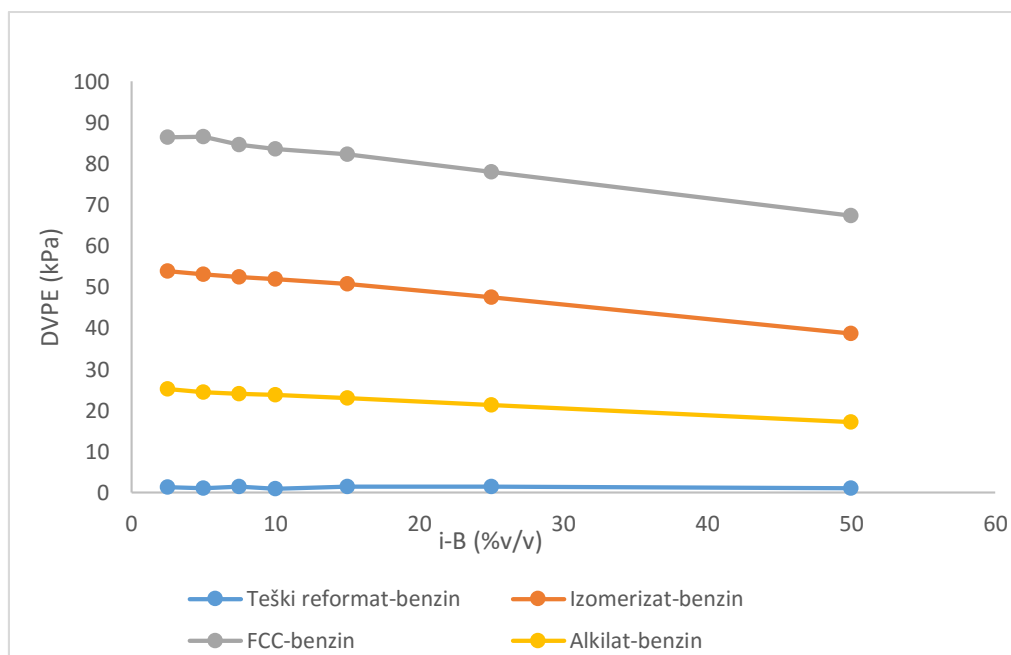
Tablica 17. Tlak para za smjese izobutanola s izomerizat-benzinom

<i>Izo-butanol (%v/v)</i>	p_{uk} / kPa	DVPE* / kPa
2,5	93,5	86,4
5,0	93,7	86,6
7,5	91,6	84,6
10	90,6	83,6
15	89,2	82,3
25	84,8	78,0
50	73,7	67,3

Tablica 18. Tlak para za smjese izobutanola s alkilat-benzinom

<i>Izo-butanol (%v/v)</i>	ρ_{uk} / kPa	DVPE* / kPa
2,5	30,0	25,2
5,0	29,2	24,4
7,5	28,8	24,0
10	28,5	23,7
15	27,8	23,0
25	26	21,3
50	21,6	17,1

Slika 16. Grafički prikaz ovisnosti preračunatog tlaka para DVPE o volumnom udjelu izo-butanola



Iz tabličnih i grafičkog prikaza rezultata vidi se da se povećanjem volumnog udjela izo-butanola smanjuju vrijednosti ukupnog tlaka para (ρ_{uk}) kao i preračunatog DVPE. Smanjenjem vrijednosti DVPE smanjuje se i isparljivost goriva, čime je omogućeno lakše skladištenje goriva. Tlak para ovisi o temperaturi. Zimi tlak para mora imati visoke vrijednosti, jer premala hlapljivost može stvarati probleme pri paljenju motora, dok ljeti niže vrijednosti tlaka para pogoduju radu motora. Prema normi HRN EN 228 dopuštena vrijednost tlaka para zimi je u rasponu od 60-90 kPa, a ljeti 45-60 kPa.

4.3. Atmosferka destilacija

U tablicama se nalaze rezultati dobiveni za destilacije dvokomponentnih mješavina prema normiranoj ASTM D-86 metodi.

Tablica 19. Teški reformat-benzin / izo-butanol

Teški reformat-benzin (% v/v)	97,5	95,0	92,5	90	85	75	50
izo-butanol (% v/v)	2,5	5,0	7,5	10	15	25	50
Destilacija							
IBP	96,9	95,2	96,4	93,9	95,8	94,3	96,5
10 %	112,9	109,7	108,8	105,9	104,2	101,6	101,6
50 %	133,3	132,1	131,5	129,9	125,8	112,1	106,7
90 %	167,4	167,5	167,3	167,4	166,4	164,1	155,4
95 %	178,8	177,8	178,3	179,3	176,8	175,4	167,9
FBP	221,6	219,6	224,2	220,2	221,9	215,4	202,5
Ostatak (% v/v)	0,8	0,8	0,8	1	0,8	1	0,8
E 70 (% v/v)	0,0	0,0	0,0	0	0	0	0
E 100 (% v/v)	5,0	2,0	1,0	3	2	5	5
E 150 (% v/v)	72,0	75,0	72,0	74	78	80	88

Tablica 20. FCC-benzin / izo-butanol

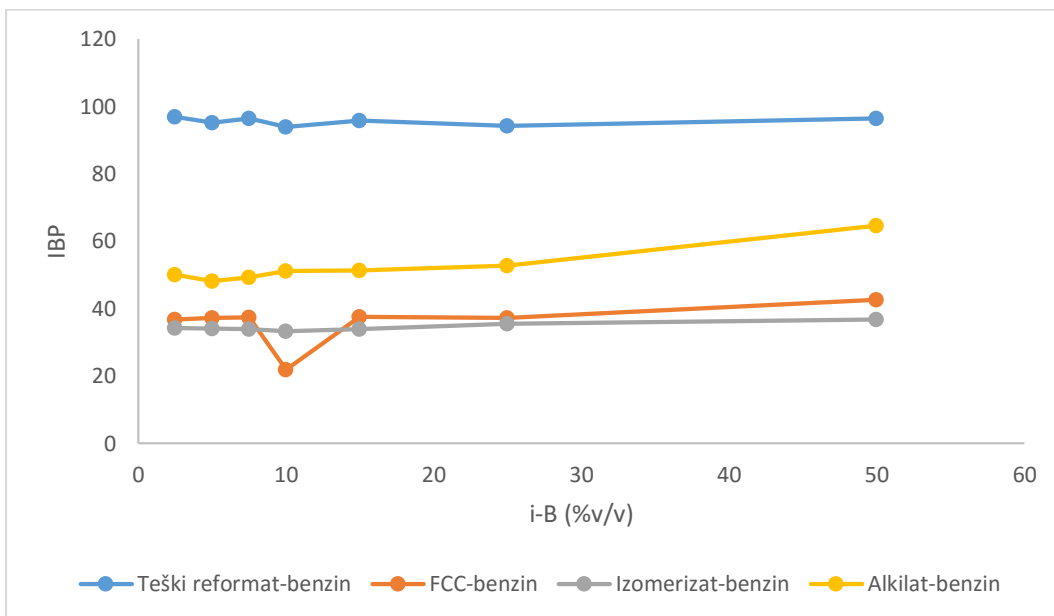
FCC-benzin (% v/v)	97,5	95,0	92,5	90	85	75	50
izo-butanol (% v/v)	2,5	5,0	7,5	10	15	25	50
Destilacija							
IBP	36,8	37,2	37,4	21,9	37,6	37,3	42,7
10 %	50,1	50,4	51,1	51,6	52,5	54,7	65,2
50 %	78,8	78,7	80,2	81,9	85,7	94,2	104,6
90 %	160,9	160,4	159,6	157,7	158,2	154,5	110,3
95 %	174,3	173,2	171,6	170,7	171,3	170,7	153,3
FBP	187,2	186,6	187,4	186,5	186,7	186,2	181,3
Ostatak (% v/v)	0,8	0,8	0,5	0,2	0,8	1,2	0,8
E 70 (% v/v)	43,1	42,3	40,7	39,1	36,2	29,6	13,9
E 100 (% v/v)	62,2	64,2	65,9	67,5	65,7	58,2	37,4
E 150 (% v/v)	84,6	85,3	85,5	86,2	87	88,5	94,9

Tablica 21. Izomerizat-benzin / izo-butanol

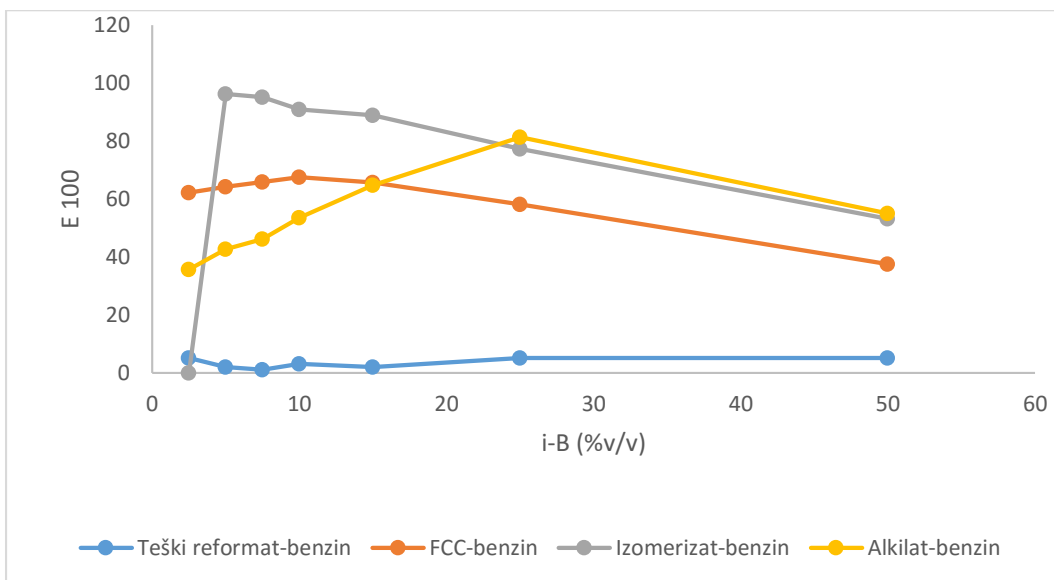
Izomerizat-benzin (% v/v)	97,5	95,0	92,5	90	85	75	50
izo-butanol (% v/v)	2,5	5,0	7,5	10	15	25	50
Destilacija							
IBP	34,2	34,1	33,9	33,3	34	35,5	36,7
10 %	39,7	39,9	40,0	40,2	40,5	41,8	44,8
50 %	45,0	45,5	45,9	46,5	47,4	50,8	90,4
90 %	57,9	57,9	63,0	86,5	105,9	106,5	106,4
95 %	61,4	61,4	99,2	105,9	106,3	106,5	106,4
FBP	74,1	74,1	106,2	116,8	117,3	114,4	129,1
Ostatak (% v/v)	1,0	1,0	1,0	1	1	1	1
E 70 (% v/v)	97,9	94,5	92,6	88,1	84,4	71,1	43,1
E 100 (% v/v)	0,0	96,2	95,1	90,8	88,8	77,2	53,2
E 150 (% v/v)	0,0	0,0	0,0	0	0	0	0

Tablica 22. Alkilat-benzin / izo-butanol

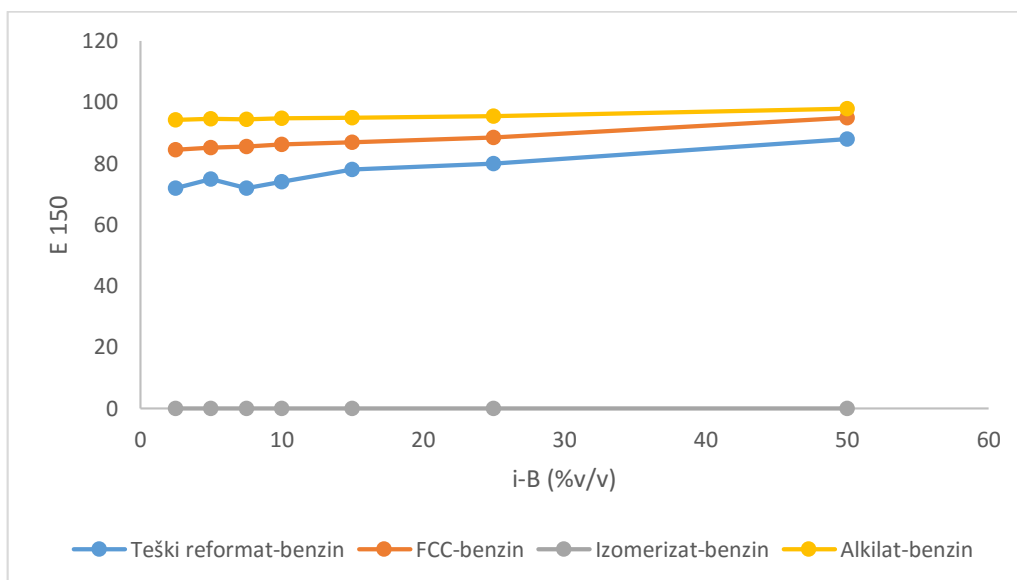
Alkilat-benzin (% v/v)	97,5	95,0	92,5	90	85	75	50
izo-butanol (% v/v)	2,5	5,0	7,5	10	15	25	50
Destilacija							
IBP	50,1	48,1	49,3	51,2	51,3	52,7	64,7
10 %	80,5	79,8	80,6	80,8	81,5	83,8	89,6
50 %	105,7	103,2	102,0	98,2	95,7	95,7	99,3
90 %	126,0	124,4	125,2	124,2	122,8	114,6	107,1
95 %	158,1	154,1	156,3	152,6	151	144	109,3
FBP	194,5	191,7	194,0	193,8	192,9	190,4	187,4
Ostatak (% v/v)	1,0	1,0	1,0	1	1	1	1
E 70 (% v/v)	3,6	3,9	3,2	2,8	2,9	1,6	1,9
E 100 (% v/v)	35,6	42,6	46,2	53,6	64,7	81,3	55
E 150 (% v/v)	94,3	94,6	94,4	94,8	94,9	95,5	97,9



Slika 17. Grafički prikaz ovisnosti IBP (početna točka destilacije) o volumnom udjelu izo-butanola



Slika 18. Grafički prikaz ovisnosti E 100 o volumnom udjelu izo-butanola



Slika 19. Grafički prikaz ovisnosti E 150 o volumnom udjelu izo-butanola

Početa hlapljivost (IBP) smjesa s lakim mineralnim sastavnicama motornog benzina smanjuje se s povećanjem udjela izo-butanola. Utjecaj izo-butanola na smanjene hlapljivosti motornog benzina najviše se primjeti pri volumnom udjelu od 50 %. To svojstvo ima pozitivan utjecaj u ljetnim mjesecima, pri visokim temperaturama jer je hlapljenje goriva slabije, a samim time smanjuju se i štetne emisije plinova u atmosferu. Međutim, ima negativan utjecaj u zimskim mjesecima, što povlači za sobom poteškoće u početku rada Otto motora s unutarnjim izgaranjem, zbog čega dolazi do veće potrošnje goriva. Jedno od mogućih rješenja je upotreba sprejeva koji sadrže lako hlapljive spojeve benzina čiji se sadržaj nanese u ulazni dio pročistača zraka, neposredno prije paljenja motora. Drugi način je unošenje lako hlapljive komponente npr. etanola u volumnom udjelu od 5 – 10 %.

Hlapljivost samih smjesa, a time i tijekom destilacijskih krivulja ovisi o sastavu i svojstvima mineralne sastavnice benzina, a također znatno i o udjelu butanola.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitana su svojstva mješavina najznačajnijih sastavnica motornog benzina (teški reformat-benzin, FCC-benzin, izomerizat-benzin, alkilat-benzin) sa izo-butanolom.

Da bi se dobio motorni benzin koji zadovoljava uvjete zadane normama vrši se miješanje pojedinih rafinerijskih i drugih komponenti, te dodataka. Na temelju eksperimentalnih rezultata može se utvrditi da dodavanje izo-butanola znatno utječe na svojstva sastavnica motornog benzina, ovisno o udjelu. Povećanjem volumnog udjela izo-butanola dolazi do smanjenja isparljivosti lakih mineralnih sastavnica motornog benzina, što omogućava lakše skladištenje i transport goriva i smanjenje emisija štetnih plinova. Povećanjem volumnog udjela izo-butnola linearno se povećava i gustoća sastavnica motornog benzina, osim teškog reformat-benzina kod kojega dolazi do smanjenje gustoće.

Može se zaključiti da dodavanjem izo-butanola motornom benzinu dolazi do poboljšanja određenih svojstava teškog reformat-benzina, FCC-benzina, izomerizat-benzina, alkilat-benzina. Iako izo-butanol kao biogorivo ima složeniju tehnologiju proizvodnje od etanola, ima bolja svojstva (više vrelište, mala korozivnost, viša energetska vrijednost, nije higroskopian, ne dolazi do razdvajanja faza u prisustvu vode) od nižih alkohola, što ga čini primamljivim za daljnja istraživanja i korištenje kao alternativnog goriva, odnosno biogoriva.

7. LITERATURA

1. Z. Janović, Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi, 2011, Zagreb.
2. K. Sertić Bionda, Procesi prerade nafte - vježbe, 2006, Zagreb.
3. Đ. Šilić, V. Stojaković, D. Mikulić, Goriva i maziva, Veleučilište Velika Gorica, 2012, Velika Gorica.
4. I. Klarić, Tehnološki procesi organske industrije I. dio, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2008, Split.
5. M. Mužić, K. Sertić-Bionda, T. Adžamić, Mogućnosti rafinerijske proizvodnje ekoloških prihvatljivih ugljikovodičnih goriva – hidrokrekiranje, alikilacija i izomerizacija, Goriva i maziva, 49,4 (2010) 298-333.
6. M. Pospišil, Z. Mužiková, G. Šebor, Svojstva smjesa etanola i motornog benzina vezana uz isparivost i destilaciju, Goriva i maziva, 46,4 (2007) 335-353.
7. D. Sinčić, Kemijsko-inženjerski aspekti proizvodnje biodizela. I, Kem. Ind. 63 (1-2) 19-31 (2014).
8. M. Rujnić-Sokele, Jesu li biogoriva dobra ili loša za okoliš?, Zaštita okoliša i zdravlja (2011).
9. E. Cerić, Nafta, procesi i proizvodi, 2006, Sarajevo.