

Bioetanol kao gorivo u prometu

Maršić, Monika

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:235:466602>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-11**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Prof. dr. sc. Davor Ljubas

Student:

Monika Maršić

Zagreb, 2022.

Izjavljujem da sam ovaj rad napravila samostalno koristeći znanje stečeno tijekom studija i navedenu literaturu.

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

Monika Maršić



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne i diplomske ispite studija strojarstva za smjerove.

Procesno-energetski, konstrukcijski, inženjersko modeliranje i računalne simulacije i brodstrojarski

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa: 602 – 04 / 22 – 6 / 1	
Ur.broj: 15 - 1703 - 22 -	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Monika Maršić**

JMBAG: **0035217462**

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Bioetanol kao gorivo u prometu**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Bioethanol as a fuel in transportation**

Opis zadatka:

Konvencionalna fosilna kapljevita goriva za pogon vozila uglavnom su motorni benzin, dizelsko gorivo i ukapljeni naftni plin. U pokušajima prelaska na održiviji model prometa pokušava se uz smanjenje udjela fosilnih goriva povećati udjele biogoriva, prvenstveno bioetanola i biodizela. U široj javnosti još uvijek nedostaju opširniji podaci o svojstvima i mogućnostima samostalnog korištenja bioetanola, kao i njegovog miješanja s fosilnim gorivima. Stoga će u ovom završnom radu biti potrebno:

- navesti i analizirati osnovna fizikalna i kemijska svojstva bioetanola, motornog benzina i dizelskog goriva te svojstva njihovih smjesa,
- proučiti i pojasniti načine proizvodnje bioetanola, uključujući i razvrstavanje biogoriva na tzv. generacije te mogućnosti proizvodnje bioetanola osim iz šećernih/škrobnih sirovina i iz lignocelulozne mase,
- prepoznati i objasniti razlike u zahtjevima motora vozila prema bioetanolu te njegovim smjesama s fosilnim gorivima u odnosu na zahtjeve motora prema fosilnim gorivima,
- prikazati trenutno važeće zakonske i strukovne smjernice/norme kojima se regulira sastav bioetanola kao i njegove mješavine s fosilnim gorivima,
- prepoznati i objasniti utjecaje na okoliš čistog bioetanola tijekom pogona motora kao i mješavina navedenih goriva tijekom pogona motora, ali i utjecaje na okoliš u cijelom životnom ciklusu bioetanola,
- posebno obratiti pažnju na zahtjeve prema gorivima za slučajevne skladištenja i nekontroliranog ispuštanja, uz poseban osvrt na konstrukcijska ograničenja spremnika, materijale izrade te probleme koji se pojavljuju tijekom njihovog održavanja,
- predvidjeti moguće utjecaje goriva na okoliš u slučajevima nepravilnog skladištenja ili nepravilne primjene.

U radu je potrebno navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:

30. 11. 2021.

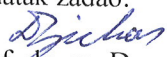
Datum predaje rada:

- 1. rok: 24. 2. 2022.
- 2. rok (izvanredni): 6. 7. 2022.
- 3. rok: 22. 9. 2022.

Predviđeni datumi obrane:

- 1. rok: 28. 2. – 4. 3. 2022.
- 2. rok (izvanredni): 8. 7. 2022.
- 3. rok: 26. 9. – 30. 9. 2022.

Zadatak zadao:


Prof. dr. sc. Davor Ljubas

Predsjednik Povjerenstva:


Prof. dr. sc. Vladimir Soldo

SADRŽAJ:

I. POPIS TABLICA	III
II. POPIS SLIKA	IV
1. UVOD	1
2. OPĆENITO O GORIVIMA	2
3. OPĆENITO O MOTORIMA S UNUTARNJIM IZGARANJEM	3
4. OSNOVNA KEMIJSKA I FIZIKALNA SVOJSTVA GORIVA	4
4.1. MOTORNI BENZINI	4
4.2. DIZELSKO GORIVO	6
4.3. BIOETANOL	8
5. ZAHTJEVI MOTORA PREMA POGONSKOM GORIVU	11
5.1. ZAHTJEVI OTTOVOG MOTORA PREMA MOTORNOM BENZINU	11
5.2. ZAHTJEVI DIESELOVOG MOTORA PREMA DIZELSKOM GORIVU	13
5.3. VOZILA S FLEKSIBILNIM GORIVOM (FFV)	14
5.4. ZAHTJEVI DIESELOVOG MOTORA PREMA SMJESI DIZELA I BIOETANOLA ..	18
6. ZAŠTO BIOETANOL?	20
7. PODJELA GENERACIJA BIOETANOLA	21
7.1. PRVA GENERACIJA PROCESNE TEHNOLOGIJE	21
7.2. DRUGA GENERACIJA PROCESNE TEHNOLOGIJE	21
7.3. TREĆA GENERACIJA PROCESNE TEHNOLOGIJE	22
7.4. ČETVRTA GENERACIJA PROCESNE TEHNOLOGIJE	23
8. PROIZVODNJA BIOETANOLA	24
8.1. PROIZVODNJA IZ ŠEĆERNIH SIROVINA	24
8.2. PROIZVODNJA IZ ŠKROBNIH SIROVINA	26
8.3. PROIZVODNJA IZ LIGNOCELULOZNIH SIROVINA	29

8.3.1. PODJELA PREDTRETMANA	32
8.3.1.1. BIOLOŠKI PREDTRETMANI	32
8.3.1.2. KEMIJSKI PREDTRETMANI	33
8.3.1.3. FIZIKALNI PREDTRETMANI	33
8.3.1.4. FIZIKALNO - KEMIJSKI PREDTRETMANI	33
9. UTJECAJ NA OKOLIŠ	34
9.1. PROPISI I NORME	34
9.1.1. STANDARDI U HRVATSKOJ	35
9.2. POSLJEDICE ZA OKOLIŠ IZ PROMETNOG SEKTORA	36
9.3. ISTRAŽIVANJA VEZANA UZ ISPUŠNE EMISIJE	37
9.3.1. MJEŠAVINE BIOETANOLA I BENZINA	37
9.3.1.1. ISTRAŽIVANJE UZ MANJE UDJELE ETANOLA	37
9.3.1.2. ISTRAŽIVANJE UZ VEĆE UDJELE ETANOLA	42
9.3.1.3. ZAKLJUČAK NA TEMELJU ISTRAŽIVANJA UTJECAJA ETANOLA SA MANJIM I VEĆIM UDJELOM ETANOLA U MJEŠAVINI BENZINA I ETANOLA	47
9.3.2. MJEŠAVINE BIOETANOLA I DIZELSKOG GORIVA	47
9.3.2.1. ISTRAŽIVANJE UZ UDJELE ETANOLA OD 5% I 10%	47
9.3.2.2. ISTRAŽIVANJE UZ UDJELE ETANOLA OD 15% I 30%	51
9.3.2.3. ZAKLJUČAK NA TEMELJU ISTRAŽIVANJA UTJECAJA RAZLIČITIH UDJELA ETANOLA U MJEŠAVINI ETANOLA I DIZELSKOG GORIVA.....	54
10.SKLADIŠTENJE	55
10.1. PROBLEMI BIOETANOLA	56
10.2. MATERIJALI SPREMNIKA U ODNOSU NA KOROZIJU	58
11.ŽIVOTNI CIKLUS BIOETANOLA	61
12.BUDUĆNOST BIOETANOLA.....	62
13.ZAKLJUČAK.....	63

I. POPIS TABLICA

Tablica 1: Značajke kakvoće bezolovnog niskosumpornog motornog benzina u RH od 2013. godine (EN228:2013) - [2].....	5
Tablica 2: Dodatna svojstva motornog benzina – [1].....	6
Tablica 3: Značajke kakvoće dizelskog goriva u RH od 2013. godine (EN 590, uredba o kvaliteti tekućih naftnih goriva NN 113/2013) - [2].....	7
Tablica 4: Dodatna svojstva dizelskog goriva – [1]	8
Tablica 5: Svojstva etanola - [4].....	9
Tablica 6: Proizvodnja bioetanola u litrama po regijama [5]	9
Tablica 7: Energetski sadržaj različitih goriva [6].....	10
Tablica 8: Generacije FFV motora [9]	15
Tablica 9: Sadržaj [%] celuloze, hemiceluloze i lignina u lignoceluloznoj biomasi [4]	22
Tablica 10: Maksimalne dopuštene količine (g/km) pojedinih štetnih tvari u ispuhu motora vozila [1]	34
Tablica 11: Razlike između NEDC i WLTP	35
Tablica 12: Karakteristike motora	38
Tablica 13: Svojstva goriva.....	38
Tablica 14: Karakteristike vozila.....	42
Tablica 15: Karakteristike motora.....	48
Tablica 16: Svojstva goriva.....	48
Tablica 17: Karakteristike motora.....	51
Tablica 18: Svojstva goriva koja se miješaju	51

II. POPIS SLIKA

Slika 1: Prikaz strukture molekule etanola.....	8
Slika 2: Shema prve generacije procese tehnologije	21
Slika 3: Životni ciklus bioetanola iz algi.....	22
Slika 4: Shema proizvodnje bioetanola iz šećerne trske [4].....	26
Slika 5: Proizvodnja bioetanola procesom suhog mljevenja kukuruza [4]	28
Slika 6: Posljedica predtremana s ciljem razgradnje strukture lignoceluloznog materijala [4].....	30
Slika 7: Shema proizvodnje bioetanola iz lignocelulozne biomase	32
Slika 8: Emisija CO kod goriva E0-E20 [17].....	39
Slika 9: Emisija CO ₂ kod goriva E0-E20 [17]	40
Slika 10: Emisija HC kod goriva E0-E20 [17].....	41
Slika 11: Emisija NO _x kod goriva E0-E20 [17]	42
Slika 12: Emisija CO ₂ pri 22°C i -7°C kod goriva E5 i E85/E75 [18]	43
Slika 13: Prosječna potrošnja goriva temperaturi od 22°C i -7°C kod goriva E5 i E85/E75 [18].....	44
Slika 14: Emisija CO, HC i NO _x pri 22°C kod goriva E5 i E85 [18].....	45
Slika 15: Emisija CO, HC i NO _x pri -7°C kod goriva E5 i E75 [18]	46
Slika 16: Emisija čađe za gorivo E0D100-E10D90 [19].....	49
Slika 17: Emisija NO _x za gorivo E0D100-E10D90 [19].....	49
Slika 18: Emisija CO za gorivo E0D100-E10D90 [19]	50
Slika 19: Emisija HC za gorivo E0D100-E10D90 [19]	50
Slika 20: Emisija CO kod goriva E0D100-E30D70 [20]	52
Slika 21: Emisija CO ₂ kod goriva E0D100-E30D70 [20].....	52
Slika 22: Emisija THC-a kod goriva E0D100-E30D70 [20].....	53
Slika 23: Emisija NO _x kod goriva E0D100-E30D70 [20]	53
Slika 24: Spremnik goriva i sustav osiguranja [21].....	55
Slika 25: Stopa korozije u odnosu na razne mješavine etanola i benzina [23].....	58
Slika 26: Utjecaj vlage na koroziju [23].....	59
Slika 27: Usporedba stope korozije kod spremnika sa inhibitorima i bez, za različite materijale [23].	60
Slika 28: Zatvoreni ciklus ugljikovog dioksida.....	61

1. UVOD

Porastom broja stanovništva dolazi do sve veće potrebe za fosilnim gorivima pošto ona predstavljaju bitan izvor energije u današnjem svijetu. Izgaranje fosilnih goriva ima svoje prednosti i nedostatke. Prednosti su što njihovim izgaranjem dobivamo energiju koju koristimo za grijanje, rasvjetu, proizvodnju raznih proizvoda, te za prijevoz. S druge strane imamo i nedostatke koji za posljedicu imaju štetan utjecaj na okoliš i živi svijet u njemu. Izgaranjem fosilnih goriva dolazi do oslobađanja štetnih i otrovnih plinova kao što su: dušikovi i sumporovi oksidi, hlapljivi organski spojevi i teški metali, ugljična, sumporna i dušična kiselina, koje u obliku kiselih kiša padaju na Zemlju i na taj način loše utječu i na prirodu i na građevine. Oslobodeni štetni plinovi također doprinose i globalnom zatopljenju koji danas predstavlja veliki problem kojeg se pokušava na razne načine riješiti. Usljed sve većih posljedica koje fosilna goriva imaju na okoliš, ljudi su primorani poduzeti neke korake s ciljem rješavanja problema (postavljanje maksimalnih dopuštenih granica za pojedine štetne emisije, dodavanjem raznih biogoriva s ciljem još većeg smanjenja štetnih emisija...). Također, zalihe ugljikovodika se sve više smanjuju što dovodi do rasta njihovih cijena, te će nakon nekog vremena, do sada ne-ekonomični izvori postati dovoljno ekonomičnima. Tekuća biogoriva sve više dolaze do izražaja jer predstavljaju vrlo poželjan izvor energije, odnosno obnovljiv izvor energije. U daljnjem radu će biti opisan bioetanol, jedno od najperspektivnijih biogoriva, i njegova moguća uloga kao gorivo u prometu.

2. OPĆENITO O GORIVIMA

Goriva su tvari koja u procesu izgaranja razvijaju toplinu koja se u praksi može iskoristiti. Također, pod gorivima smatramo i tvari koje daju toplinsku energiju svojom oksidacijom s kisikom. Ugljik (C) i vodik (H) predstavljaju najbitnije sastojke konvencionalnih fosilnih goriva. Neka goriva sadrže i sumpor (S) kao gorivu tvar, ali zbog produkta u koji izgara, njegovo je prisustvo u gorivu nepoželjno [1].

U idealnom slučaju gorivo bi, kod izgaranja, moralo moći razviti dovoljnu visoku temperaturu, kako bi nastala dovoljna temperaturna razlika u odnosu na temperaturu okoliša i njeno iskorištenje u praksi (toplinskim strojevima). Treba biti raspoloživo u dovoljnim količinama, odnosno, goriva bi trebala biti lako pristupačna i jeftina za ekonomičnu eksploataciju i točka njihovog zapaljenja ne bi trebala biti previsoka. Produkti izgaranja ne bi smjeli biti štetni za okoliš, a gorivo mora biti i dovoljno stabilno zbog skladištenja i transporta.

Konvencionalna fosilna kapljevita goriva za pogon vozila uglavnom su motorni benzin, dizelsko gorivo i ukapljeni naftni plin. U pokušajima prelaska na održiviji model prometa pokušava se, uz smanjenje udjela fosilnih goriva, povećati udjele biogoriva, prvenstveno bioetnola i biodizela u smjesama fosilno gorivo/biogorivo. Pod biogorivom se podrazumijeva gorivo koje se dobilo preradom biomase koja predstavlja razgradivi dio proizvoda, odnosno nekakve tvari koje su životinjskog ili biljnog podrijetla. Također, to mogu biti i tvari biološkog podrijetla iz poljoprivrede, šumarstva...

3. OPĆENITO O MOTORIMA S UNUTARNJIM IZGARANJEM

Motori s unutarnjim izgaranjem predstavljaju toplinski stroj u kojem gorivo izgara unutar radnog prostora. Toplinska energija koja se pritom oslobađa pretvara se u mehanički rad.

Svi klipni motori imaju radni proces koji se sastoji od četiri dijela koji slijede jedan iza drugoga:

1. USIS svježih radnih plinova
2. KOMPRESIJA radnih plinova
3. izgaranje i EKSPANZIJA
4. ISPUH, tj. izbacivanje istrošenih radnih plinova

Kod motora s unutarnjim izgaranjem postoje različite tehničko-tehnološke izvedbe na temelju kojih se motori s unutarnjim izgaranjem mogu podijeliti, a neke od njih su:

Podjela prema pripremi smjese i paljenju:

- Ottovi motori s vanjskom i unutarnjom pripremom smjese. Kod njih je paljenje smjese izvedeno vanjskim izvorom energije, odnosno svjećicom.
- Dieselovi motori s unutarnjom pripremom smjese, a pogonjeni su dizelskim gorivima.

Podjela prema broju taktova:

- Četverotaktni u kojem se ciklus odvija u četiri takta, odnosno dva okretaja koljenastog vratila.
- Dvotaktni u kojem se ciklus odvija u dva takta, odnosno jednom okretu koljenastog vratila.

Goriva za pogon motora s unutarnjim izgaranjem bi trebala izgarati bez pepela, odnosno neizgorivog krutog ostatka uslijed čega se, za njihov pogon, koriste plinovita i/ili kapljevita goriva. Radni medij se prije samog izgaranja komprimira kako bi se dobile više temperature izgaranja i samim time postigla što bolja iskoristivost. Nakon kompresije imamo dovoljno visoki tlak za dobivanje mehaničkog rada [2].

Neke od prednosti motora s unutarnjim izgaranjem su:

- Koriste tekuće gorivo koje ima veliki specifični kapacitet energije
- Velika specifična snaga
- Relativno mali volumen i masa
- Velika pouzdanost
- Trenutna spremnost za rad
- Prihvatljiva cijena

4. OSNOVNA KEMIJSKA I FIZIKALNA SVOJSTVA GORIVA

4.1. MOTORNI BENZINI

Motorni benzin je bezbojna smjesa kapljevitih ugljikovodika dobivena destilacijom nafte. Sastoji se od benzina (ugljikovodika između 5 i 11 ugljikovih atoma u molekuli) i brojnih dodataka/aditiva. Gorivo je lako hlapljivo s plamištem nižim od 21°C, što ih čini vrlo zapaljivim i svrstanim u skupinu A I (najviša skupina opasnosti). Po svojoj kemijskoj građi oni predstavljaju smjesu lančanih i cikličkih ugljikovodika. Koriste se kao pogonsko gorivo Ottovih motora, koji miješaju smjesu zraka i goriva van cilindra nakon čega se ta smjesa pali iskrom svjećice. Postoji opasnost da se smjesa zapali i prije pojave same iskre, što može dovesti do detonantnog izgaranja koje može oštetiti motor. Da bi se izbjegla takva situacija, goriva za Ottove motore bi trebala biti, što je više moguće, otporna detonantnom izgaranju. Njihova otpornost se iskazuje oktanskim brojem. Otpornost goriva detonantnom izgaranju je veća što je njegov oktanski broj veći.

Oktanski broj goriva se određuje ispitivanjem, odnosno uspoređivanjem tzv. referentnog goriva sa ispitnim, u posebnom ispitnom motoru (CFR motor). Razlikujemo dva oktanska broja: motorni oktanski broj (MOB) i istraživački oktanski broj (IOB). Oni se mjere na istoj vrsti motora, ali pri različitim ispitnim uvjetima. Oktanski broj ovisi o sastavu goriva, a može se povećati dodavanjem aditiva [2].

Benzin koji se dobije isključivo atmosferskom destilacijom nafte nije dovoljno kvalitetan, detonira. Ujedno, količina benzina je nedovoljna za potrebe tržišta pa je potrebno proizvesti nove količine goriva s visokim oktanskim brojem. Takvi benzini se proizvode u rafinerijama u procesima krekiranja, hidrokrekiranja, alkilacije, reformiranja, izomerizacije i polimerizacije. Povećanje sadržaja ugljikovodika s višim oktanskim brojem (izoparafini i aromati) je upravo svrha sekundarne prerade naftnih derivata. Kvaliteta goriva također ovisi i o raznim aditivima koji se dodaju gorivu (npr. antikorozivni dodaci sprečavaju stvaranje vodenog filma, odnosno štite sustav za gorivo od korozije, dodaci za zaštitu goriva od starenja koji se dodaju radi sprečavanja oksidacije s kisikom iz zraka, detergentski dodaci sprečavaju, u sustavu za ubrizgavanje goriva, stvaranje taloga...) [3].

U prošlosti su se na tržištu mogli pronaći tzv. olovni i bezolovni benzini, koji su prema oktanskom broju, bili podijeljeni na kategorije super i normalni benzin. Veći oktanski broj, a samim time i veću otpornost detonantnom izgaranju imali su tzv. super benzini, te su se oni koristili u motorima koji zahtijevaju veći kompresijski omjer, odnosno veće oktanske zahtjeve.

Olovni benzin:

Olovni tetraetil (C_2H_5)₄Pb počeo se koristiti kao aditiv za povećanje oktanskog broja 1929. godine. Kasnije, 1960. g. uveden je olovni tetrametil (CH_3)₄Pb koji je sadržavao više olova. Olovni benzin je u Europi zabranjen od 2000. godine zbog otrovnih para štetnih za zdravlje, a s druge strane, olovo u benzinu uništava katalizator (olovo se nataloži na njega i tako ga blokira) i lambda-sondu [2].

Bezolovni benzin:

Oktanski broj se bezolovnom benzinu povećava dodavanjem visokooktanskih frakcija u proizvodnom procesu i aditivima. Ugljikovodici koji imaju razgranate (izoparafini) i prstenaste strukture (aromati) pokazuju veću otpornost prema detonaciji od lančastih (n-parafini). Olovni benzini su kemijski stabilniji od bezolovnih. U zatvorenom spremniku, bezolovni benzini reagiraju sa zrakom i stvaraju ljepljivi talog koji, u sustavu za dovod goriva, doprinosi začepljenju sapnica. Najvažnija svojstva motornog bezolovnog benzina za Ottove motore opisuju se i utvrđuju standardnom DIN EN 228 [1][2].

Tablica 1: Značajke kakvoće bezolovnog niskosumpornog motornog benzina u RH od 2013. godine (EN228:2013) - [2]

SVOJSTVA	MJERNA JEDINICA	GRANIČNA VRIJEDNOST	
		NAJMANJE	NAJVIŠE
Istraživački oktanski broj (IOB)	-	95	-
Motorni oktanski broj (MOB)	-	85	-
Tlak para, ljetno razdoblje	kPa	-	60,0
Tijek destilacije:			
• Količina predestiliranoga do 100°C	% v/v	46,0	-
• Količina predestiliranoga do 150°C	% v/v	75,0	-
Količina ugljikovodika:			
• Olefini	% v/v	-	18,0
• Aromati	% v/v	-	35,0
• Benzen	% v/v	-	1,0
Količina kisika	% m/m	-	3,7
Količina oksigenata:			
• Metanol (obavezan stabilizator)	% v/v	-	3

• Etanol (može se dodati stabilizator)	% v/v	-	10
• Izo-propilni alkohol	% v/v	-	12
• Terc-butilni alkohol	% v/v	-	15
• Izo-butilni alkohol	% v/v	-	15
• Eteri s pet ili više atoma ugljika po molekuli	% v/v	-	22
• Ostali oksigenati	% v/v	-	15
Količina sumpora	mg/kg	-	10
Količina olova	g/l	-	0,005
Napomena: % v/v predstavlja obujamski postotak, a % m/m maseni postotak			

Tablica 2: Dodatna svojstva motornog benzina – [1]

SVOJSTVA	VRIJEDNOST	MJERNA JEDINICA
Donja ogrjevna vrijednost	41000 - 43000	kJ/kg
Vrelište	40 – 190	°C
Gustoća (pri 15°C)	700 - 750	kg/m ³

4.2. DIZELSKO GORIVO

Dizelska goriva predstavljaju smjesu ugljikovodika (ugljikovodici između 12 i 20 ugljikovih atoma u molekuli), uglavnom olefina i parafina (lančastih zasićenih ugljikovodika). Karakteristika im je veća gustoća i povišene temperature vrenja u odnosu na benzine. Teško su hlapljiva te spadaju u skupinu A III (plamišta viša od 55°C). Koristi se kao pogonsko gorivo Diesellovih motora kod kojih se gorivo ubrizgava u vrući zrak u cilindar gdje dolazi do samozapaljenja smjese uslijed visokih tlakova i temperatura. Dizelska goriva moraju biti sklona samozapaljenju, te sa što manjim zakašnjenjem zapaljenja, a cetanski broj predstavlja njihovu sklonost samozapaljenju. Veći cetanski broj ujedno znači i veću sklonost samozapaljenju.

Normiranim metodama (EN ISO 5165, EN 15195, DIN 51773, ASTM D-613), cetanski broj dobiva se ispitivanjem na laboratorijskom motoru [2].

Dizelska goriva se uglavnom proizvode iz zemnog ulja (nafte). Najbolja dizelska goriva sastoje se većinom od parafinskih ugljikovodika. Dizelsko gorivo, kao i benzini, sastoji se od mješavine olefina, parafina, naftena i aromata. Parafini bogatiji vodikom se lakše raspadaju (cijepaju) i reagiraju lakše od prstenastih aromata siromašnih vodikom. Najmanje zakašnjenje zapaljenja je kod parafina, kod olefina i naftena je nešto veće, dok je najveće zakašnjenje zapaljenja kod aromata [1].

Ispravan tijek izgaranja u motoru ometa veći udio olefina i aromata. Kod dizelskih goriva, kao i kod motornih benzina, se u smjesu dodavaju razni aditivi. U slučaju dizelskog goriva, to su dodaci koji sprečavaju nastanak i uklanjaju naslage na motoru, razbijaju i čiste štetne naslage na sustavu za ubrizgavanje goriva, smanjuju potrošnju goriva uslijed manjeg pjenjenja...

Što se tiče same viskoznosti, ona bi trebala biti u što užim granicama. Preniska viskoznost uzrokuje smanjenje snage uslijed propuštanja u pumpi za ubrizgavanje, dok s druge strane, previsoka viskoznost pogoršava izgaranje uslijed pogoršanog raspršivanja goriva [2].

Kvaliteta sirove nafte i rafinerijski postupak utječu na sadržaj sumpora. Naime, sumpor povećava emisiju HC, CO i NO_x, te emisiju čestica u ispušnim plinovima motora, te ujedno uzrokuje brže zapunjenje katalizatora. Međutim, smanjenjem količine sumpora dolazi do smanjenja mazivosti što može dovesti do ozbiljnijih problema u pumpama za ubrizgavanje. Aditiv za poboljšanje mazivosti dodaje se u slučajevima kada količina sumpora u gorivu padne ispod 500 mg/kg [2].

Najvažnija svojstva dizelskog goriva utvrđena su standardom DIN EN 590.

Tablica 3: Značajke kakvoće dizelskog goriva u RH od 2013. godine (EN 590, uredba o kvaliteti tekućih naftnih goriva NN 113/2013) - [2]

SVOJSTVA	MJERNA JEDINICA	GRANIČA VRIJEDNOST	
		NAJMANJE	NAJVEĆE
Cetanski broj	-	51,0	-
Gustoća pri 15°C	kg/ m ³	-	845
Destilacija:			
- 95% (v/v) predestiliranoga do	°C	-	360
Količina policikličkih aromatskih ugljikovodika	% m/m	-	8
Količina sumpora	mg/kg	-	10
Količina metil ester masnih kiselina FAME – HRN EN 14078	% v/v	-	7,0
Točka filtrabilnosti za razdoblje:			

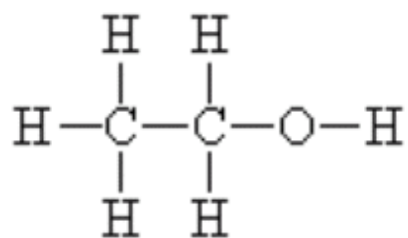
- Od 16.4. do 30.9.	°C	-	0
- Od 1.10. do 15.11.	°C	-	-10
- Od 1.3. do 15.4.	°C	-	-10
- Od 16.11 do 29.2.	°C	-	-15
Mazivost (wsd 1,4) na 60°C	μm	-	460

Tablica 4: Dodatna svojstva dizelskog goriva – [1]

SVOJSTVA	VRIJEDNOST	MJERNA JEDINICA
Donja ogrjevna vrijednost	42000 - 43000	kJ/kg
Vrelište	120 - 350	°C
Gustoća (pri 15°C)	800 - 900	kg/m ³

4.3. BIOETANOL

Bioetanol je etanol dobiven preradom biomase i to sirovina bogatih šećerom, škrobom ili biorazgradivoga dijela otpada, te se koristi kao biogorivo. U motorima s unutarnjim izgaranjem, bioetanol se primjenjuje kao potpuna zamjena benzinu ili kao njegov dodatak. Motor koji se pogoni na motorni benzin ne zahtjeva nikakve preinake, odnosno zahvate za goriva koja sadrže do 10% etanola u benzinu. Međutim, uslijed dodavanja većeg udjela bioetanola ili kod pogona samo na bioetanol potrebne se određene preinake na motoru, što naravno dovodi do poskupljenja takvih vozila. Etanol je hlapljiva, zapaljiva, bezbojna tekućina karakterističnog mirisa. Njegova kemijska formula glasi C₂H₆O, a također se može pisati i kao C₂H₅OH ili CH₃CH₂OH. Ima jednu metilnu, jednu metilensku i jednu hidroksilnu skupinu. Etanol spada u grupu organskih spojeva koji se općim imenom nazivaju alkoholi. Gori svjetloplavim plamenom i bez čađe te njegovim izgaranjem nastaju ugljikov dioksid i voda [4].



Slika 1: Prikaz strukture molekule etanola

Osnovni materijali, tj. sirovine za proizvodnju biogoriva moraju imati određena svojstva, uključujući visoke koncentracije ugljika i vodika te niske koncentracije kisika, dušika i drugih organskih komponenti.

Tablica 5: Svojstva etanola - [4]

SVOJSTVO	VRIJEDNOST	MJERNA JEDINICA
Gustoća (pri 20°C)	789	kg/m ³
Gornja ogrjevna vrijednost	29800	kJ/kg
Vrelište	78,5	°C
Plamište	12,8	°C
Viskoznost (pri 20°C)	1200	mPas

Tablica 6: Proizvodnja bioetanola u litrama po regijama [5]

DRŽAVA	PROIZVODNJA ETANOLA (U LITRAMA)	GLAVNA SIROVINA
Sjedinjene države	40 milijardi	Kukuruz/pšenica
Brazil	25 milijardi	Šećerna trska
Kina	3 milijarde	Kukuruz/manioka/riža
Kanada	2 milijarde	Kukuruz/pšenica
India	1 milijarda	Šećerna trska/melasa
Francuska	1 milijarda	Pšenica/šećerna trska/šećerna repa
Njemačka	750 miliona	Pšenica/šećerna trska/šećerna repa
Australija	500 miliona	Šećerna trska

U Brazilu više od 20% automobila je u stanju koristiti E100 (100% etanol) gorivo, koji uključuju motore pogonjene samo na bioetanol i vozila s fleksibilnim gorivom koja mogu biti pogonjena na čisti bioetanol, čisti benzin, ili mješavinu oba [6].

Primješavanjem bioetanola u benzin dobivaju se sljedeća svojstva mješavine: etanol poboljšava izgaranje goriva, čime se smanjuje emisija CO i neizgorenih ugljikovodika koji tvore smog iz ispušne cijevi. Kao tzv. čisto gorivo, etanol ima povoljna svojstva koja mogu smanjiti emisije tvari koje uzrokuju smog. Ispravno podešeni motori mogu postići veću učinkovitost na pogon čistim etanolom nego na benzin, što u velikoj mjeri kompenzira njegov, dosta niži, energetska sadržaj.

Budući da etanol ima viši oktanski broj od benzina, on također povećava oktanski broj mješavine, smanjujući potrebu za dodavanjem toksičnih aditiva kao što je benzen. Etanol osigurava jednim dijelom i kisik gorivu te ima mnogo niži tlak pare od benzina.

Visoka toplina isparavanja, niska temperatura plamena, visoka specifična energija, visoki oktanski broj i druge karakteristike etanola omogućuju postizanje oko 15% veće učinkovitosti, nego za benzin u pravilno optimiziranim motorima sa svjećicom. Ovo poboljšanje može uvelike kompenzirati činjenicu da etanol ima oko dvije trećine zapreminskog energetskog sadržaja benzina, a vozilo bi trebalo moći prijeći oko 75% do 80% udaljenosti na danom volumenu etanola u odnosu na isti volumen benzina [6].

Korozivno djelovanje koje uzrokuje bioetanol na motor i spremnik goriva te manji tlak para i hidroskopsnost predstavljaju glavne nedostatke tog goriva. Energetska vrijednost bioetanola manja je u odnosu na benzin (1 L benzina ekvivalentna je 1,2-1,5 L bioetanola) [6].

Tablica 7: Energetski sadržaj različitih goriva [6]

GORIVO	ENERGETSKI SADRŽAJ [MJ/L]
E100	23,5
E85	25,2
E10	33,7
BENZIN	34,8
DIZEL	38,6

Topljivost etanola u dizelskom gorivu uglavnom ovisi o sadržaju vode, temperaturi, sastavu ugljikovodika dizelskog goriva i aditivima. Prisutnost etanola uzrokuje značajne fizikalno-kemijske promjene u dizelskom gorivu. Može značajno smanjiti cetanski broj, viskoznost, plamište... Cetanski broj mješavine dizelskog goriva i etanola značajno se smanjuje, jer je cetanski broj etanola iznimno nizak. Svaki 5%v/v etanola dodanog dizelskom gorivu smanjuje cetanski broj za cca. 4-6 jedinica u mješavini dizelsko gorivo/etanol. Stoga je poželjno dodati sredstvo za poboljšanje paljenja kako bi se povećao cetanski broj mješavine dizelskog goriva i etanola. S organskim nitratima (alkilnitrati, trietilen glikol dinitrat itd.) kao poželjnim pojačivačima paljenja, cetanski broj može se povećati do razine normalnog dizelskog goriva. Sastav ugljikovodika u dizelskom gorivu, posebno aromatski sadržaj uvelike utječe na topljivost etanola. Smanjenje aromatskog sadržaja dizelskog goriva utječe na mogućnost miješanja etanola u dizelskom gorivu i utječe na količinu aditiva koja je potrebna za postizanje stabilne mješavine. Korištenjem emulgatora izbjegava se razdvajanje faza čak i u slučaju veće koncentracije etanola ($\geq 15\text{v/v\%}$) [7].

5. ZAHTJEVI MOTORA PREMA POGONSKOM GORIVU

Svako gorivo ima svoj vlastiti skup svojstava koja igraju važnu ulogu u određivanju performansi motora. Većinom su motori konstruirani tako da iskoriste prednosti određenog goriva pa ako se u motoru koristi gorivo koje nije projektirano, performanse će vjerojatno biti niže od optimalnih. Dobar primjer ovisnosti performansi motora o kvaliteti goriva je odnos između kompresijskog omjera i oktanskog broja, ako je riječ o Ottovu motoru. Za dani kompresijski omjer, goriva s odgovarajućim oktanskim brojem dobro će se ponašati, ali će performanse pasti za goriva s oktanskim brojem nižim od projektog. Ostala kemijska i fizikalna svojstva kao što su toplina isparavanja, molekularni omjer reaktanata prema produktima izgaranja, specifična energija, granice zapaljivosti, brzina i temperatura plamena te sadržaj vodika i ugljika, izravno utječu na performanse motora.

Preinake se mogu napraviti određenim konstrukcijskim rješenjima i optimiziranjem elektronskih regulacijskih sustava motora, gdje su u prvom planu dobava goriva i sam proces izgaranja koji za posljedicu imaju povoljnije karakteristike ispušnih plinova. Kao neki od primjera mogu se navesti: direktno ubrizgavanje goriva kod Ottovih motora, Common-Rail sustav za visokotlačno direktno ubrizgavanje goriva kod Dieselovih motora, varijabilno upravljanje ventilima, recirkulacija ispušnih plinova... Također, katalitički konverteri, odnosno katalizatori predstavljaju bitne sustave za naknadni tretman ispušnih plinova. Primjenom katalizatora postiže se dodatno smanjenje emisije zagađivala [8].

5.1. ZAHTJEVI OTTOVOG MOTORA PREMA MOTORNOM BENZINU

Ottov motor je toplinski stroj s unutarnjim izgaranjem koji pretvara toplinsku energiju oslobođenu izgaranjem u mehanički rad. Odnosno, goriva smjesa se usisava u cilindar nakon čega se komprimira. Zatim dolazi do paljenja gorive smjese svjećicom. Tijekom kompresije može doći do zapaljenja smjese prije pojave iskre, uslijed rasta temperature i tlaka u cilindru. To se treba izbjeći jer takvo nekontrolirano zapaljenje može rezultirati detonantnim izgaranjem koje oštećuje motor.

Što se tiče konstrukcije Ottovog motora, on se sastoji od četiri osnovna dijela i dodatnih sustava

- kućište motora koje se sastoji od kartera, bloka i glave motora te poklopca glave,
- klipni mehanizam koji se sastoji od klipova, klipnjače i radilica,
- razvodni mehanizam koji se sastoji od ventila, opruga, klackalice, bregastog vratila, dizača ventila

- sustav za pripremu i dovod smjese koji se sastoji od spremnika goriva, pumpe, filtra goriva, usisne cijevi i sustava ubrizgavanja
- sustav za paljenje koji se sastoji od indukcijskog svitka, visokonaponskih vodova i svjećice
- pomoćni sustavi koji se sastoje od sustava za hlađenje, podmazivanje, ispušni sustav, sustav nabijanja

Ottovi motori imaju puno veće zahtjeve prema razvodnom mehanizmu u odnosu na Dieslove motore jer Ottovi motori postižu znatno veće brzine vrtnje. Konstrukcija razvodnog mehanizma, odnosno smještaj i broj ventila je usko povezan s oblikom prostora za izgaranje. Svojim oblikom, prostor izgaranja i usisni kanal trebaju stvoriti snažno vrtložno strujanje svježeg punjenja u cilindru, kako bismo dobili dobro miješanje goriva i zraka i kako bi izgaranje teklo brže i potpunije [2].

Kontrola sastava gorive smjese se ostvaruje pomoću stijenki prostora izgaranja, strujanja u cilindru ili mlazom ubrizganog goriva [2].

Što se tiče zahtjeva goriva, kako je prije navedeno, ono treba imati što veći oktanski broj kako bi se smanjila mogućnost pojave detonacije. Također, moraju moći lako i potpuno ispariti jer samo plinovito gorivo može izgorjeti.

Za dobro ponašanje motora u različitim pogonskim uvjetima važni su udjeli destiliranih frakcija u tri temperaturna područja. Veliki ispareni volumen do 70°C olakšava hladni start motora, ali i povećava opasnost od pojave parnih mjehura u cijevima za dovod benzina do brizgaljki kod vrućeg zaustavljenog motora s ubrizgavanjem. Frakcije s vrelištem kod 100 °C poboljšavaju zagrijavanje motora, sposobnost kretanja vozila iz stanja mirovanja i ubrzavanje toplog motora. Udio isparen kod 150°C ne smije biti premalen da bi se izbjeglo razrjeđivanje motornog ulja, posebno kod hladnog motora [2].

Dodavanjem aditiva kao što su dodaci za zaštitu goriva od starenja koji sprečavaju oksidaciju s kisikom iz zraka, detergentski dodaci koji trebaju spriječiti stvaranje taloga u sustavu za ubrizgavanje goriva i održati ga čistim, antikorozivni dodaci koji sprečavaju stvaranje vodenog filma i time djelotvorno štite sustav za gorivo od korozije, pridonose kvaliteti goriva.

Manje sirovih štetnih tvari u ispušnim plinovima nastaje pri boljem i potpunijem izgaranju, te manjoj specifičnoj potrošnji goriva. Mjere kojima se mogu smanjiti štetne emisije su:

- povoljna konstrukcija motora: optimiranje prostora izgaranja i omjera kompresije, varijabilne usisne cijevi, varijabilno upravljanje ventilima, isključivanje prigušne zaklopke iz procesa usisa
- vrsta i kvaliteta pripremljene smjese: vanjska i unutarnja priprema, homogena smjesa, slojevito punjenje
- povrat ispušnih plinova: unutarnji povrat prekrivanjem ventila, vanjski povrat EGR sustavom
- punjač s hlađenjem motora: povišenje specifične snage motora uz istodobno sniženje najviših temperatura izgaranja (dovodi do smanjenja NO_x)

Također, štetne emisije mogu smanjiti primjenom odgovarajućih goriva i naknadnom obradom ispušnih plinova (katalizator, SLS, EGR).

5.2. ZAHTJEVI DIESELOVOG MOTORA PREMA DIZELSKOM GORIVU

Poput Ottovog motora i Dieselov motor predstavlja stroj s unutarnjim izgaranjem koji pretvara toplinu u mehanički rad. Naime, Dieselov motor usisava zrak te ga komprimira. Dolazi do porasta tlaka i temperature i malo prije gornje mrtve točke se u vrući zrak ubrizgava gorivo. Gorivo se odmah pali uslijed zraka visoke temperature.

Konstrukcija Dieselovog motora je u principu jednaka konstrukciji Ottovog motora, i čine ga četiri temeljne konstrukcijske cjeline i dodatni pomoćni sustavi:

- Kućište motora
- Klipni mehanizam
- Razvodni mehanizam
- Sustav dovoda i ubrizgavanja goriva – dobavna pumpa i filter goriva, VT sustav ubrizgavanja
- Pomoćni sustavi koji se sastoje od sustava hlađenja i podmazivanja motora, sustava ispuha, uređaja za hladan start, sustav nabijanja motora

Što se tiče zahtjeva goriva, dizelska goriva moraju biti lako zapaljiva. Kako je količina sumpora u dizelskom gorivu ograničena na 10 mg, samim time je smanjena sposobnost podmazivanja. Potrebni su aditivi koji će nadoknaditi smanjenu sposobnost podmazivanja.

Dizelska goriva na niskim temperaturama izlučuju parafine u obliku kristalića koji, dostizanjem određene veličine, ne mogu proći kroz pore filtra goriva. Filtar se začepljuje i motor prestaje raditi. Zbog toga se u goriva dodaju dodaci za poboljšanje tečenja koji ograničavaju rast tih kristalića.

Da bi se dostigle granične vrijednosti emisije štetnih tvari Euro 6 propisa, trebale bi se sve mjere za sniženje emisija štetnih tvari međusobno optimirati. Mjere koje se mogu na motoru napraviti u tu svrhu su:

- Optimiranje prostora izgaranja
- Viši tlakovi ubrizgavanja
- Upravljanje usisnim kanalima
- Regulacija tlaka nabijanja
- EGR

Naknadnom obradom ispušnih plinova (oksidacijski katalizator, SCR katalizator, filter krutih čestica, NO_x adsorpcijski katalizator), također dolazi do smanjenja štetnih emisija.

5.3. VOZILA S FLEKSIBILNIM GORIVOM (FFV)

Ključna karakteristika motora s fleksibilnim gorivom je mogućnost rada vozila s mješavinom benzina i etanola u bilo kojem omjeru.

Vozila s fleksibilnim gorivom (FFV – Flex Fuel Vehicle) postigla su svoj komercijalni uspjeh od lansiranja 2003. godine.

Volkswagen Brazil je lansirao uzastopne verzije motora s fleksibilnim gorivom koji sve više koriste prednosti etanola, pružajući bolje performanse motora u smislu snage, okretnog momenta i ekonomičnosti.

Sljedeća tablica prikazuje poboljšanja različitih generacija ovih motora.

Tablica 8: Generacije FFV motora [9]

Generacija	Za prodaju od	Kompresijski omjer	Snaga motora	Moment motora	Energetska učinkovitost goriva	Sustav ubrizgavanja goriva za hladan start
1.	2003. g.	10,1~10,8	2,1% veća s etanolom	2,1% veći s etanolom	25%~35% manja s etanolom	Da
2.	2006. g.	10,8~13,0	4,4% veća s etanolom	3,2% veći s etanolom	25%~35% manja s etanolom	Da
3.	2008. g.	11,0~13,0	5,6% veća s etanolom	9,3% veći s etanolom	25%~35% manja s etanolom	Da
4.	2009. g.	11,0~13,0	5,6% veća s etanolom	9,3% veći s etanolom	25%~35% manja s etanolom	Nema E-Flex sustav

Kao što se iz tablice 8. vidi, prva generacija motora s fleksibilnim gorivom (FFV) zadržala je gotovo netaknut motor koji je izvorno razvijen za etanol i prilagodila njegov kompresijski omjer za korištenje benzina (10,1:1). Povećanje snage i okretnog momenta motora bila je za oko 2%.

U drugoj generaciji, kompresijski omjer je bio takav da se nalazio između vrijednosti kompresijskog omjera motora optimiziranih za etanol i motora za benzin (od 10,8:1 do 13:1). Kod njih je povećanje snage i okretnog momenta motora bilo veće za oko 4%, odnosno 3%.

U trećoj generaciji, usvojene vrijednosti za kompresijske omjere (12,1:1 do 13:1) usko su odgovarale maksimalnoj dopuštenoj granici za upotrebu etanola, posljedica toga je bila povećanje snage motora za oko 5% i okretnog momenta za oko 9%.

U četvrtoj generaciji razvijen je poboljšani motor s fleksibilnim gorivom kako bi se eliminirala potreba za malenim sekundarnim spremnikom benzina koji se koristio za hladan start motora. To se riješilo uvođenjem podsustava odgovornog za zagrijavanje goriva (etanola) tijekom pokretanja, te omogućavanje vozilima sa fleksibilnim gorivom normalan start pri niskim temperaturama [9].

U ožujku 2009. VWB je lansirao *Polo E-Flex*, prvi model sa fleksibilnim gorivom s ovim podsustavom (koji je razvio Bosch) koji eliminira potrebu za pomoćnim spremnikom benzina za hladno pokretanje.

Danas u upotrebi postoje različite mješavine benzina i etanola. Njihov odnos se može pročitati iz oznake goriva. Broj iza slova "E" predstavlja postotni volumni udio etanola u benzinu. Odnosno, E5 predstavlja mješavinu goriva koje sadrži 5% etanola i 95% benzina, E85 predstavlja mješavinu goriva sa 85% etanola i 15% benzina...

Goriva koja označavamo sa E5-E22 predstavljaju smjese sa niskim udjelom bioetanola. U kombinaciji s benzinom, etanol povećava oktanski broj mješavine i istovremeno pridonosi potpunijem izgaranju goriva. Potpunije izgaranje ujedno smanjuje štetne emisije ispušnih plinova kao što su ugljikov monoksid (CO) i neizgoreni ugljikovodici (HC). Iako mješavina goriva benzin/etanol sa 10% etanola smanjuje emisije CO i CO₂ za oko 2%, u odnosu na obični benzin, isto tako može uzrokovati povećanje emisija isparavanja i nekih drugih zagađivala ovisno o čimbenicima kao što su vremenski uvjeti i starost vozila.

Mješavine goriva koje predstavljaju smjese s visokim udjelom bioetanola su smjese do 85% etanola, odnosno E85. Modifikacija za pravilan i siguran rad motora kod ovakvih smjesa je potrebna. Kod konstrukcije sustava za dovod goriva treba pripaziti na materijale koji će se koristiti budući da je etanol može razgraditi određene komponente. Potrebno je izbjegavati materijale kao što su olovo, mesing (legura bakra i cinka), aluminijski, cink, kositar koje bioetanol razgrađuje. U slučaju da se ne naprave nikakve modifikacije vozila prije primjene bioetanola, može doći do havarije bitnih elemenata motora, odnosno pumpnog sustava. Identična priča je i kod nekih nemetalnih dijelova kao što su prirodna guma, polivinil-klorid, poliamid i drugi sintetički materijali koje bioetanol također razgrađuje.

Etanolsko gorivo ima potencijal poboljšati performanse motora u odnosu na one koje se mogu postići s benzinom, prvenstveno zbog svoje veće otpornosti na detonantno izgaranje, odnosno većim oktanskim brojem. Prednost povećanog oktanskog broja etanola, kao kod upotrebe hidratiziranog etanola (E100) ili u mješavinama kod vozila s fleksibilnim gorivom, omogućilo je proizvođačima automobila da konstruiraju motore s većim kompresijskim omjerom - optimiziranjem geometrija komore za izgaranje, rekonstrukcijom klipova i glavi cilindra... čime se potiče veća toplinska učinkovitost. U tom slučaju, kut prepaljenja se mora rekalibrirati i optimizirati za rad na etanol [9].

Što se tiče održavanja, ono je jednako kao i kod benzinskih motora, uz prednost manjih naslaga ugljika u motoru (komori za izgaranje, ventilima i mlaznicama) zbog sklonosti etanola čišćenju. Također, uslijed manje ogrjevne vrijednosti etanola, potreban je sustav opskrbe goriva većeg protoka, koji zahtjeva brizgaljke sa većim promjerom rupa i pumpu za gorivo sa većom brzinom protoka.

S obzirom na niži tlak pare etanola (u odnosu na benzin), pri hladnom startu vozila na temperaturama ispod 15 °C, motor može zahtijevati pomoćni sustav hladnog pokretanja uz pomoć benzina (za E85 ili više) s vlastitim temperaturnim senzorom, spremnikom benzina, dodatnim mlaznicama goriva i pumpom za gorivo te bateriju većeg kapaciteta.

Padom tlaka pare ispod 45 kPa u mješavini benzina i etanola dolazi do nemogućnosti osiguranja paljenja goriva u hladnim zimskim danima. To ograničava maksimalni postotak mješavine etanola i benzina na E75 tijekom zimskih mjeseci. U Sjedinjenim Državama i Škotskoj se koriste mješavine E70 i E75 tijekom zime, odnosno hladnog vremena kod vozila s fleksibilnim gorivom E85. Međutim, takve "zimske" mješavine i dalje se prodaju na postajama pod nazivom E85, iako su u stvarnosti E70 ili E75.

Sezonsko smanjenje sadržaja etanola kod zimskih mješavina je obavezno kako bi se izbjegli problemi s hladnim pokretanjem pri niskim temperaturama.

Također je potrebna modifikacija EMS (Engine Management System) sustava zbog promjena u svim ostalim podsustavima. EMS igra važnu ulogu kao integratorski podsustav, odnosno upravljački element sustava. Putem elektroničkih senzora EMS prepoznaje gorivo i automatski prilagođava parametre motora. Kontrolira razdoblje u kojem mlaznice ostaju otvorene kako bi se osigurala stehiometrijska smjesa goriva i zraka. Na temelju brzine vrtnje motora i senzora temperature i tlaka usisnog razvodnika, EMS izračunava protok zraka kao i protok goriva u ovisnosti s vremenom dok su mlaznice otvorene. Uspoređujući izračunati omjer zrak/gorivo s teoretskim vrijednostima za etanol i benzin koji su sačuvani u računalnoj memoriji, EMS prepoznaje sastav goriva. Zatim se u skladu s tim kontroliraju svi relevantni parametri motora (vrijeme iskrenja, ubrizgavanje...) [9].

Etanolsko gorivo E100 koje se koristi u Brazilu destilira se blizu azeotropne smjese od 95,63% etanola i 4,37% vode, što je otprilike 3,5% vode po volumenu. Najveća koncentracija etanola koja se može postići destilacijom predstavlja azeotropna smjesa. Prema ANP (Agência Nacional do Petróleo) specifikaciji, maksimalna koncentracija vode iznosi 4,9 vol%. U Brazilu, *E* nomenklatura nije prihvaćena, ali se hidratizirani etanol može označiti kao E100, što znači da gorivo ne sadrži benzin, a sadržaj vode ne predstavlja aditiv, već ostatak iz procesa destilacije [4].

Ford Model T je bio prvo komercijalno vozilo koje je bilo sposobno za pogon na čisti etanol, proizveden od 1908. do 1927. godine. Bio je opremljen rasplinjačem s podesivim mlazom, što je dopuštalo korištenje benzina ili etanola, ili kombinacije oba goriva [4].

Saab BioPower 100 Concept, predstavljen je na sajmu automobila u Genevi, te predstavlja motor optimiziran na pogon s čistim bioetanolom, odnosno E100. Modifikacijom EMS-a i unutarnjih komponenti omogućilo se motoru da iskoristi prednosti visokog oktanskog broja, E100 goriva. Pogonjen E100 gorivom, modificirani 2,0-litreni motor (standardni, nemodificirani 2,0-litreni motor koji je bio osnova za BioPower 100 imao je snagu od 150KS, odnosno 110kW) postiže maksimalnu snagu od 300KS (221kW) i moment od 400Nm između 3000 i 5100 o/min. Ubrzanje od 0-100 km/h mu iznosi 6,6 sekundi. Iza poboljšanih performansi stoji sposobnost motora da se odupre detonantnom izgaranju, što je posljedica visokog oktanskog broja, dajući mu veću snagu i veću učinkovitost izgaranja bez pojave detonacije. Motor BioPower 100 Concept radi s kompresijskim omjerom od 11:1, u odnosu na 8,8:1 kod standardnog benzinskog motora. Povećanje kompresijskog omjera se postiglo promjenom oblika čela klipa kako bi se smanjio volumen komore za izgaranje. Visoki kompresijski omjer omogućuje motoru da generira veći okretni moment, osobito pri niskim brzinama vožnje. Ugrađeni se izdržljiviji ventili i

njihova sjedišta zajedno s materijalima kompatibilnim s bioetanolom u cijelom sustavu goriva. Ugrađen je i sustav za zagrijavanje goriva koji je potreban za ostvarivanje dobrih performansi prilikom hladnog pokretanja, i koji je također jedan od razloga zašto se u današnjem svijetu bioetanol još uvijek pretežno koristi u mješavinama s benzinom i prodaje kao takvo gorivo.

5.4. ZAHTJEVI DIESELOVOG MOTORA PREMA SMJESI DIZELA I BIOETANOLA

Mješavine dizelskog goriva i bioetanolu su još u fazama razvoja kod osobnih cestovnih vozila, dok kod težih/gospodarskih cestovnih vozila (kao što su kamioni i autobusi) primjena postoji.

Tržište bioetanolu za koje se smatra da je u fazi razvoja je tržište miješanja bioetanolu u dizelskom gorivu. Ove mješavine se kreću, za osobna vozila, od 7,7 do 15% etanolu i 1 do 5% specijalnih aditiva koji sprječavaju odvajanje bioetanolu i dizelskog goriva na vrlo niskim temperaturama ili u slučaju da dođe do onečišćenja vodom [4].

Mješavine koje sadrže do 15%v/v etanolu, pomiješane sa dizelskim gorivom i prikladnim aditivima, nazivaju se E-dizelskim gorivom. Trenutni rezultati pokazuju da E-dizelske mješavine smanjuju određene emisije ispušnih plinova, posebno čestica, u određenim dizelskim primjenama i radnim ciklusima, ali su također potrebna dodatna ispitivanja. Većina E-dizelskih mješavina imaju svojstva slična standardnom dizelskom gorivu ili se mogu modificirati da budu slična korištenjem aditiva. Jedna od bitnijih razlika je niža točka paljenja E-dizelskih mješavina [4].

Bioetanol kao gorivo u Dieselovim motorima se može koristiti na tri načina:

- Izgradnjom dvostrukog sustava goriva. Osim tradicionalnog sustava ubrizgavanja dizelskog goriva, dodaje se i dodatni sustav za ubrizgavanja bioetanolu koji se može nalaziti u usisnom razvodniku ili u cilindru, ali neovisno o brizgaljki dizelskog goriva. Ova konfiguracija podrazumijeva dodatne troškove, ali omogućuje rad s većim omjerom mješavine bioetanolu i dizela.
- Bioetanol se raspršuje korištenjem rasplinjača u usisnom razvodniku i uvodi zajedno sa zrakom u cilindar. Međutim, koncentracija alkohola je ograničena kako bi se izbjeglo "udaranje" pri visokom opterećenju motora i neuspjeh paljenja pri niskom opterećenju motora.
- Kod mješavina bioetanolu i dizelskog goriva nisu potrebne modifikacije motora za mješavine do 30% koncentracije alkohola, što čini mješavine bioetanolu i dizelskog goriva (nazvane E-dizel) najčešćim načinom korištenja ovog alkohola kao goriva u motorima s kompresijskim

paljenjem. Glavni nedostaci vezani uz ove mješavine su ograničena mješljivost bioetanola u dizelskom gorivu i njihova loša svojstva podmazivanja [10].

Što se tiče težih/gospodarskih cestovnih vozila, prema proizvođaču motora, švedskoj Scania-i, nema značajnih razlika između konvencionalnog Dieselog motora i Dieselog motora koji koristi mješavinu dizelskog goriva i bioetanola. Kod korištenja 95%v/v bioetanola i 5%v/v aditiva za poboljšanje samozapaljenja, među razlikama može se spomenuti veći omjer kompresije koji iznosi 28:1, u odnosu na 17:1 koji je kod konvencionalnih Dieselovih motora, različite mlaznice za ubrizgavanje kako bi se kompenzirao niži energetska sadržaj bioetanola u odnosu na dizelsko gorivo, materijali otporni na utjecaj bioetanola, kako bi se izbjegla korozija dijelova kao što su brtve, zavojnice i ventili i na kraju druga pumpa za gorivo s većom mogućnošću protoka. Ostali dijelovi vozila, kao što su kočnice, mjenjač, karoserija i šasija su potpuno isti kao i u konvencionalnim Dieselovim vozilima. Razlike koje se nalaze u motoru su posljedica činjenice da bioetanol nema svojstvo samozapaljenja, što je princip rada Dieselovih motora. Stoga je Dieselovom motoru, koji je pogonjen bioetanolom, neophodan visoki omjer kompresije 28:1, kao i zahtjev da gorivo mora imati 5% volumnog udjela aditiva, s dodatkom koji bi potaknuo samozapaljenje goriva. Zbog nižeg energetska sadržaja bioetanola u usporedbi s dizelskim gorivom, autobus na bioetanol ima veću potrošnju goriva od ekvivalentnog vozila s dizelskim pogonom. Kako je energija sadržana u jednoj litri dizelskog goriva jednaka onoj sadržanoj u 1,7 litara bioetanola, autobus na bioetanol zahtijeva 70% veći volumen goriva da prijeđe istu udaljenost uz potrebu da vozilo ima veći kapacitet spremnika goriva (400 litara), dok konvencionalno vozilo ima kapacitet spremnika od 300 litara dizelskog goriva. Glavna prednost korištenja bioetanola kao goriva u gradskom javnom prijevozu je smanjenje štetnih emisija [11].

Scania-in Dieselov motor pogonjen E95 gorivom, kao što je već spomenuto, ima kompresijski omjer od 28:1, 5 cilindara, maksimalna snaga mu iznosi 270KS (198kW) pri 1900 o/min i maksimalni moment je 1200Nm pri brzini vrtnje od 1100-1400 o/min [11].

6. ZAŠTO BIOETANOL?

Kapljevita biogoriva su obnovljivi izvori energije prikladni za pogon prijevoznih sredstava koje društvo danas očekuje, dobivaju se iz biomase. Biomasa je organska tvar biljnog ili životinjskog podrijetla (npr. poljoprivredni ostaci, drvo, komunalni otpad i slično). Biomasa, koja pohranjuje sunčevu energiju putem fotosinteze, dostupna je diljem svijeta za daljnju preradu u hranu, stočnu hranu, goriva, kemikalije i druge korisne materijale.

S 90% doprinosa u 2005. godini, bioetanol predstavlja jedno od danas najvažnijih biogorivo u svijetu. Proizvodnju etanola biološkom pretvorbom čovječanstvo je primjenjivalo od ranog doba povijesti. Međutim, primjena etanola kao kapljevito g goriva datira tek od devetnaestog do početka dvadesetog stoljeća. U ranim fazama automobilske industrije, etanol je bio jedno od opcija goriva za motore s unutarnjim izgaranjem. Međutim, etanol se zanemarivao nekoliko desetljeća sve do velike depresije 1930-ih. S porastom cijena nafte, etanol se ponovno vratio na pozornicu sve dok se cijene goriva nisu vratile na nisku i stabilnu razinu. Ipak, trenutni interes u cijelom svijetu za bioetanol nije samo zbog ekonomskih razloga [6].

Povećanjem emisije stakleničkih plinova, energetske ovisnosti i nestabilnosti isporuke energenata posljedica su ubrzane potrošnje fosilnih goriva, čemu je uzrok ubrzani rast svjetske populacije i industrijalizacije. Bioetanol je postao atraktivno zamjensko biogorivo jer se proizvodi iz obnovljivih sirovina i ekološki je prihvatljiviji. Najvažniji proizvođači bioetanola su Brazil i Sjedinjene Američke Države, od kojih svaki čini 45% ukupne svjetske proizvodnje bioetanola. Šećerna trska i kukuruz glavne su sirovine u Brazilu, odnosno u SAD-u. Upotrebljava se kao pogonsko gorivo i može se proizvesti u dva oblika: kao hidrirani (96% etanola) ili bezvodni (100% etanola). Općenito se biogoriva dobivaju preradom obnovljivih izvora energije, biomase.

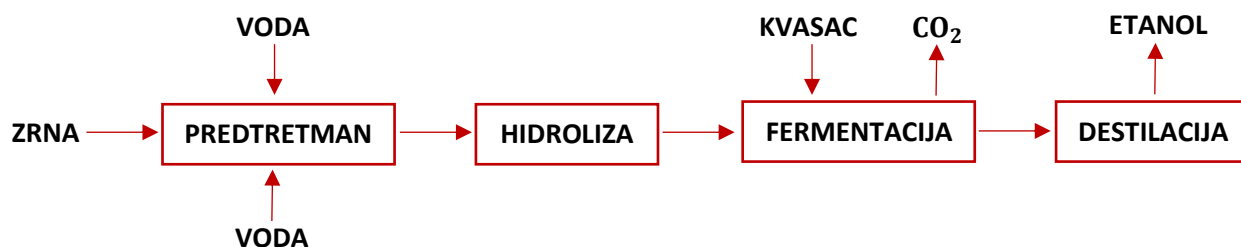
7. PODJELA GENERACIJA BIOETANOLA

Procesi proizvodnje bioetanol značajno se razlikuju ovisno o korištenoj sirovini. Međutim, neki od glavnih koraka u procesu ostaju isti, iako se odvijaju u različitim uvjetima temperature i tlaka, a ponekad uključuju i različite mikroorganizme. Ove faze uključuju hidrolizu, fermentaciju i destilaciju. Danas postoje četiri vrste procesne tehnologije proizvodnje bioetanol koje se nazivaju tehnologija prve, druge, treće i četvrte generacije.

U nastavku je dan kraći pregled generacija procesnih tehnologija, a nakon toga detaljno su opisani procesi proizvodnje bioetanol iz šećernih, škrobnih sirovina i lignoceluloznih masa.

7.1. PRVA GENERACIJA PROCESNE TEHNOLOGIJE

Procesnom tehnologijom prve generacije proizvodi se bioetanol iz šećera (dimera monosaharida glukoze i fruktoze) i usjeva bogatih škrobom (polisaharidi glukoze) poput žitarica i kukuruza. Šećeri se mogu izravno pretvoriti u etanol, ali škrob se prvo mora putem hidrolize pretvoriti u fermentabilne šećere. Tehnologija je dobro poznata, ali visoke cijene sirovina i etika o korištenju prehrambenih proizvoda kao goriva dva su velika problema.



Slika 2: Shema prve generacije procesne tehnologije

7.2. DRUGA GENERACIJA PROCESNE TEHNOLOGIJE

Sirovine u drugoj generaciji su lignocelulozne tvari. To je najrasprostranjenija biomasa na svijetu i nalazi se u obliku lišća, kore, grana... gotovo svih postojećih biljaka. Stoga je proizvodnja lignoceluloznog bioetanol svakako strategija opskrbe energijom i pogonskim gorivom, posebno prikladna za zemlje s poljoprivrednim i šumarskim otpadom koji se koristi kao ulazni materijal. Ove vrste materijala su jeftine, ali procesna tehnologija je naprednija, a time i zahtjevnija, od tehnologije

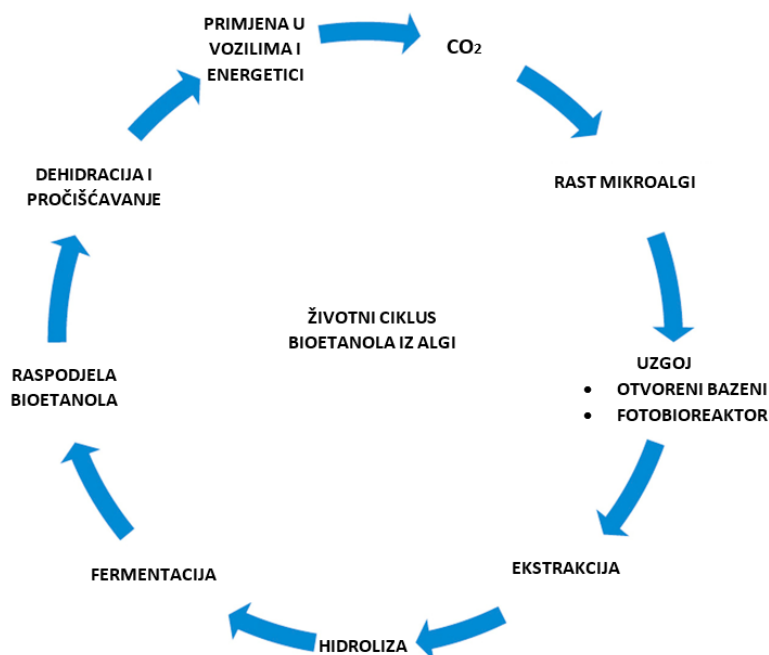
pretvorbe šećera i škroba. U osnovi, lignocelulozna biomasa se sastoji od lignina, celuloze i hemiceluloze.

Tablica 9: Sadržaj [%] celuloze, hemiceluloze i lignina u lignoceluloznoj biomasi [4]

	CELULOZA	HEMICELULOZA	LIGNIN
Tvrdo drvo	40-55	24-40	18-25
Meko drvo	45-50	25-35	25-35
Pšenična slama	30	50	15
Klip kukuruza	45	35	15
Trave	25-40	35-50	10-30
Divlje proso	45	31,4	12

7.3. TREĆA GENERACIJA PROCESNE TEHNOLOGIJE

Posljednjih godina bioetanol treće generacije iz mikroalgi i makroalgi također izaziva značajan interes. Alge se opsežno proučavaju kao alternativni supstrat biogoriva zbog njihove veće fotosinteze i bržeg rasta u usporedbi s kopnenim biljkama. Alge su visokoenergetska i potpuno obnovljiva sirovina. Cijena im je niska. Predviđa se da će alge proizvoditi više energije po hektaru u usporedbi s konvencionalnim usjevima. Alge mogu rasti koristeći zemlju i vodu neprikladnu za proizvodnju hrane, čime se smanjuje pritisak na već iscrpljene izvore vode. Još jedna prednost biogoriva na bazi algi je da se može proizvesti nekoliko vrsta goriva poput dizela, benzina i mlaznog goriva.



Slika 3: Životni ciklus bioetanola iz algi

7.4. ČETVRTA GENERACIJA PROCESNE TEHNOLOGIJE

Biogoriva četvrte generacije mogu se proizvoditi iz posebnih genetski modificiranih biljaka ili biomasa koje imaju veći prinos energije ili niže prepreke razgradnji celuloze ili se mogu uzgajati na nepoljoprivrednom zemljištu. Ova su biogoriva zamišljena kao održiva goriva; postizanje veće energetske učinkovitosti i ekološkog učinka. Za njih nije potrebno uništavanje biomase da bi se pretvorila u gorivo. Fotobiološka solarna goriva i elektrogoriva su najnaprednija biogoriva koja se trenutno istražuju. Tehnologija proizvodnje takvih solarnih biogoriva je područje u nastajanju i temelji se na izravnoj pretvorbi Sunčeve energije u gorivo korištenjem sirovina koje su neiscrpne, jeftine i široko dostupne. Očekuje se da će se to dogoditi putem revolucionarnog razvoja sintetičke biologije kao tehnologije koja omogućuje takvu promjenu. Područje sintetičke biologije tek je na početku, i do sada je objavljeno samo nekoliko istinski sintetičkih primjera [4].

8. PROIZVODNJA BIOETANOLA

Osnovne sirovine za proizvodnju bioetanola zasad predstavljaju uobičajeni usjevi, kao što su šećerna repa, kukuruz i šećerna trska. Međutim, globalne potrebe za bioetanolom se ne mogu zadovoljiti proizvodnjom bioetanola iz ovih sirovina, uslijed njihove primarne uloge u prehrani životinja i ljudi. Zbog svoje široke rasprostranjenosti, obnovljivosti i ne upotrebljivosti u prehrani, lignoceluloza predstavlja pogodnu sirovinu za proizvodnju bioetanola. Proizvodnja bioetanola iz lignoceluloznih sirovina je složen proces, koji se u mnogim aspektima razlikuje od proizvodnje iz šećernih ili škrobnih sirovina.

Sirovine za proizvodnju etanola prema kemijskom sastavu podijeljene su u tri osnovne skupine:

1. šećerne sirovine (sirutka, šećerna trska i repa, melasa, sirak...)
2. škrobne sirovine (sirak, kukuruz, riža, pšenica, ječam, krumpir ...)
3. lignocelulozne sirovine (komunalni otpad, ostaci prerade drva, drvo, poljoprivredni ostaci...)

Postupak proizvodnje etanola ovisi o vrsti sirovine, ali se prethodno materijal mora na neki način obraditi kako bi se smanjila njegova veličina i olakšalo naknadno rukovanje [12].

8.1. PROIZVODNJA IZ ŠEĆERNIH SIROVINA

Najvažnije biljke za proizvodnju šećera na svijetu su šećerna trska i šećerna repa. Dvije trećine proizvodnje šećera u svijetu potiče od šećerne trske, a oko jedne trećine od šećerne repe. Ta se sirovina može lako hidrolizirati enzimom invertaze (invertaza je enzim koji razlaže disaharidni šećer saharozu na fruktozu i glukozu), koji proizvode mnoge vrste *Saccharomyces cerevisiae*. Upravo je to razlog zbog čega nije potrebna prethodna obrada za proizvodnju bioetanola iz sirovina bogatih šećerom, što ovaj proces čini jednostavnijim u usporedbi sa sirovinama koje sadrže škrob. Usjevi koji sadržavaju šećer zahtijevaju samo proces mljevenja za ekstrakciju šećera, a u ovom slučaju etanol se može proizvesti izravno iz soka ili melase.

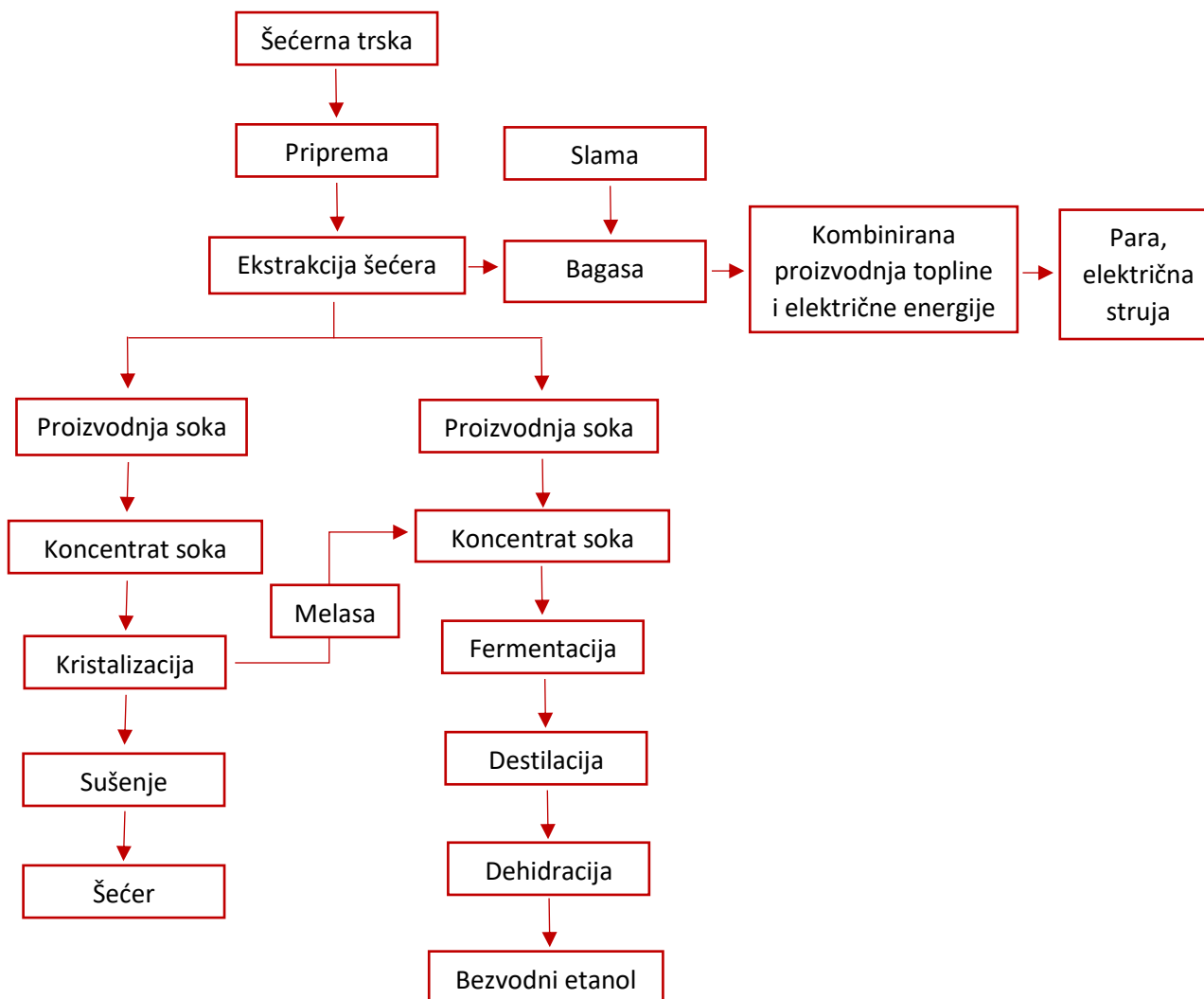
Šećerna trska sadrži ~15% saharoze. Sok se cijedi iz trske i fermentira kvascem. Sok se može preraditi ili u kristalni šećer ili izravno fermentirati u bioetanol. Za proizvodnju šećera, sok se bistri s vapnom i ispari kako bi se formirali kristali koji se centrifugiraju, ostavljajući sirupasti smeđi tekući nusproizvod

poznat kao melasa. Melasa predstavlja gotovo potpuni fermentacijski medij jer sadrži šećere (saharozu, glukozu, fruktozu), minerale, vitamine, masne kiseline, organske kiseline itd. Obično se dodaje dodatni dušik u obliku di-amonijskog fosfata. Što se više saharoze iz stabljika šećerne trske ukloni za proizvodnju kristalnog šećera, to je melasa lošija, a neke melase sadrže višak soli i inhibitora koji nastaju tijekom toplinske obrade. Za fermentaciju bioetanola, melasa se razrijedi do 20-25% ukupnog šećera tretiranog sumpornom kiselinom i zagrijava na 90 °C radi uklanjanja nečistoća prije hlađenja, centrifugiranja, podešavanja pH i dodavanja kvasca. Sok šećerne trske može se izravno fermentirati, izbistriti nakon toplinske obrade (105 °C) ili pomiješati s melasom u različitim omjerima [4].

Korištenje šećerne trske kao sirovine za proizvodnju bioetanola daje određene prednosti. Šećerna trska je jeftinija od ostalih sirovina koje se koriste za proizvodnju bioetanola jer se mogu lako prerađivati i daju veću produktivnost. Međutim, ipak se teži poboljšanju procesa proizvodnje koji bi uključivao razvoj novih sorti šećerne trske s većim udjelom šećera i otpornošću na bolesti, većim prinosom po hektaru i boljom trajnošću.

Za proizvodnju šećera u europskim zemljama koristi se šećerna repa. Šećerne repa se uzgaja prvenstveno za proizvodnju šećera, međutim u novije vrijeme sve više i za proizvodnju bioetanola. Šećerna repa je dvogodišnja biljka, a njen korijen predstavlja industrijski najvažniji dio šećerne repe jer sadrži najviše saharoze. Nusproizvodi proizvodnje šećera iz šećerne repe su repini rezanci i melasa, te kao međuprodukt proizvodnje je i rijetki i gusti sok. Sirovi, rijetki i gusti sok, kao međuprodukt koji nastaje tijekom prerade šećerne repe, kao i kristalni šećer veće čistoće, mogao bi se pretvoriti u bioetanol i/ili proizvode na "bio" bazi. Rijetki sok šećerne repe (14 - 18 % šećera) se dobiva procesom vodene ekstrakcije svježih reznaca šećerne repe, a gusti sok (60 - 80 % šećera) procesom ugušćivanja rijetkog soka šećerne repe [4][13].

Melasa je važan nusproizvod industrije šećera. Koristi se kao sirovina za proizvodnju kvasca, bioetanola i kemikalija. Također se smatra prikladnim za proizvodnju hrane za životinje. Ukupni šećeri u melasi su u rasponu od 50-60% (m/V), od čega je ~60% saharoza, što ovu sirovinu čini pogodnom za proizvodnju bioetanola u velikim razmjerima. Melase šećerne trske i repe nusproizvodi su koji nastaju tijekom proizvodnje ili rafiniranja saharoze iz šećerne trske i repe. U melasi šećerne trske prisutno je oko 46% ukupnih šećera, dok je u melasi šećerne repe prisutno oko 48% ukupnih šećera [4].



Slika 4: Shema proizvodnje bioetanola iz šećerne trske [4]

Sirutka, nusproizvod proizvodnje sira, može se koristiti za proizvodnju bioetanola. Sadrži oko 4,9% (m/V) laktoze. Proučavana je proizvodnja etanola iz sirutke za pretvaranje otpadnog proizvoda u važan izvor energije. Laktoza prisutna u sirutki dostupnoj za proizvodnju etanola iznosi više od 4 milijuna tona godišnje, što daje oko 2,3 milijuna m³ etanola [4].

8.2. PROIZVODNJA IZ ŠKROBNIH SIROVINA

Žitarice kao što su pšenica, kukuruz, ječam i korjenasti/cjevasti usjevi poput krumpira, batata, jeruzalemske artičoke, manioke... imaju značajnu količinu škroba. Prirodni škrob izoliran iz različitih

izvora može se upotrijebiti za daljnju pretvorbu u bioetanol i druge proizvode. Većina kukuruznog škroba proizvodi se u Sjedinjenim Državama i predstavlja preko 80% svjetskog tržišta. U Sjedinjenim Državama, kukuruz se koristi kao sirovina za proizvodnju više od 95% bioetanola, a ostatak se proizvodi od pšenice, ječma i sirutke. U Europi su to ječam, krumpir, pšenica i raž. Zrno raži, ječma i pšenice prosječno sadrži 60-70% škroba, 15% vode, a ostatak čine masti, proteini, minerali i celuloza. Svježi krumpir sadrži 75% vode, 17% škroba, a ostatak čine šećeri i proteini. Škrob predstavlja polimer D-glukoze, koji se sastoji od oko približno 70% razgranatih molekula amilopektina i oko 30% dugih ravnolančanih molekula amiloze. Primjenom škrobnih, u odnosu na šećerne sirovine, je nešto kompliciranije jer zahtjeva prethodnu obradu, odnosno enzimsku hidrolizu škroba do jednostavnih šećera. Enzimska hidroliza podrazumijeva ošećerenje, likvefakciju (smanjenje viskoznosti) i klajsterizaciju (želatinacija) na određenim temperaturama uz primjenu enzima. Za proizvodnju bioetanola iz škrobnih sirovina važno je provesti hidrolizu škroba uglavnom s α -amilazama i glukoamilazama u glukozni sirup, koji se može pretvoriti u etanol s kvascem *Saccharomyces cerevisiae*. Ovaj korak je dodatni trošak u usporedbi s proizvodnjom etanola iz sirovina koje sadrže šećer [4][13].

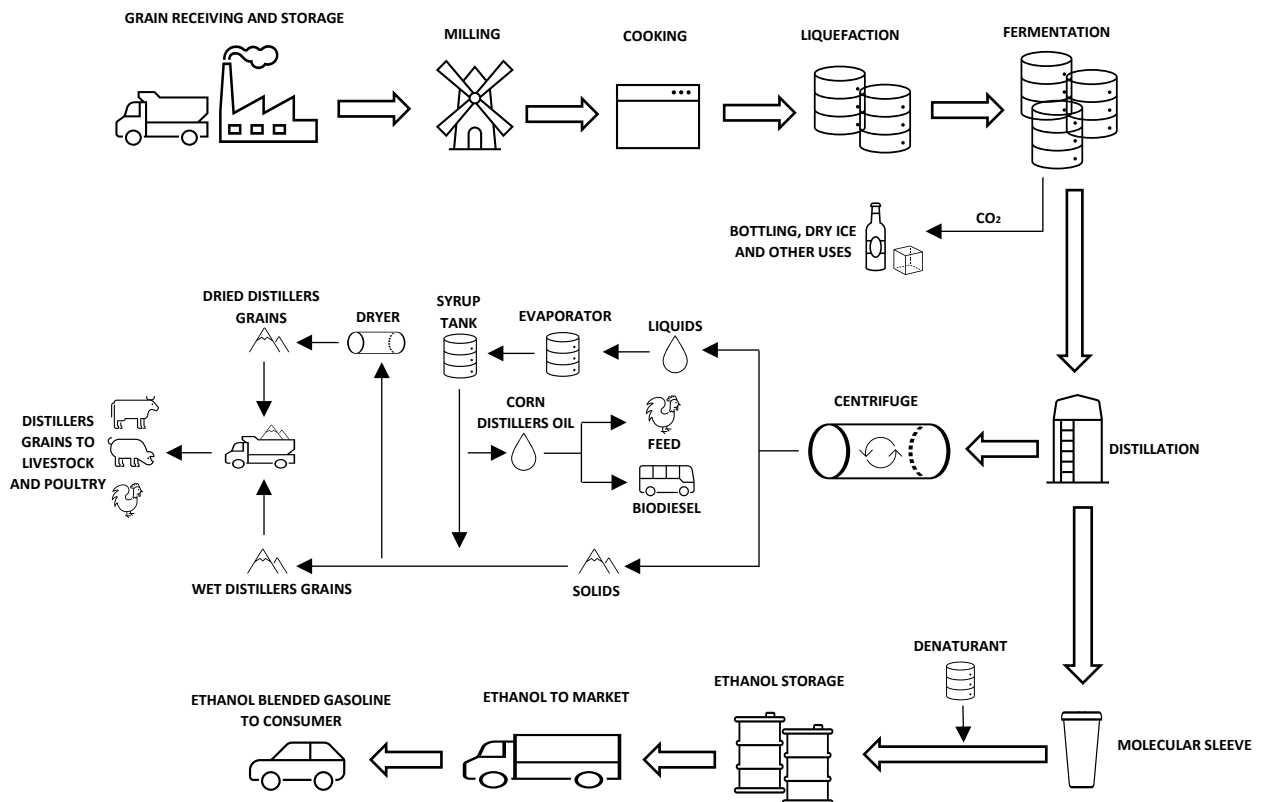
U proizvodnji bioetanola iz kukuruza najčešće se primjenjuju dva tipa procesa: mokro mljevenje i suho mljevenje. Glavna razlika između njih je u početnoj obradi zrna. Postrojenja za suho mljevenje imaju manji trošak izgradnje i proizvodnju većih prinosa bioetanola, ali je vrijednost koproizvoda manja. Vrijednost kukuruza, kao sirovine za proizvodnju bioetanola, posljedica je velike količine ugljikohidrata, posebno škroba, prisutnih u kukuruza. U procese se suho zrno kukuruza melje u grubo kukuruzno brašno ili kukuruznu krupicu. Kod mokrog mljevenja, zrna kukuruza se namaču u vodi (ili razrijeđenoj otopini sumporne kiseline) kako bi se pojedini sastojci odvojili na škrob, gluten, proteine, ulje i vlakna prije pretvaranja škroba u bioetanol. Operacija mokrog mljevenja je složenija jer se zrno mora razdvojiti na komponente. Kukuruz se nakon mljevenja zagrijava u otopini vode i sumporovog dioksida 24-48 h kako bi se otpustile klice i vlakno ljuske. Iz klice se ekstrahira kukuruzno ulje. Preostalo brašno od klica dodaje se ljusci i vlaknima kako bi se dobila hrana za kukuruzni gluten. Visoko proteinski dio jezgre zvan gluten se odvaja i postaje kukuruzno glutensko brašno koje se koristi za stočnu hranu. Kod mokrog mljevenja fermentira se samo škrob, za razliku od suhog mljevenja, kada se cijela kaša fermentira. U suhom mljevenju, od kojeg se proizvodi većina bioetanola u SAD-u, zrna kukuruza se fino melju i prerađuju bez frakcioniranja u sastavne dijelove [4].

Glavne faze procesa proizvodnje bioetanola u suhom mlinu su:

1. Mljevenje (zrna kukuruza mljevena u fini prah ili krupicu)

2. Ukomljavanje (u kukuruznu krupicu se dodaje voda i α -amilaza, kaši se povećava temperatura iznad 100 °C, zrnca škroba primaju vodu, brzo bubre i pucaju)
3. Saharifikacija (enzimska hidroliza škroba oslobađa jednostavne šećere, uglavnom glukozu)
4. Fermentacija (škrobni hidrolizat fermentira pomoću kvasca u etanol, ugljični dioksid i sekundarne metabolite)
5. Destilacija (fermentirana tekućina, ili pivo, na oko 10% v/v etanola se destilira do ~96% v/v etanola s krutim ostacima prerađenim u stočnu hranu)
6. Dehidracija (voda koja je ostala u etanolnom destilatu uklanja se molekularnim sitomaterijalom s porama, odnosno vrlo malim rupama, ujednačene veličine koji se koristi kao sredstvo za sušenje, kako bi se dobio bezvodni bioetanol)

Postrojenja bioetanola primaju velike količine kukuruza, koje su im potrebne, kamionima, željeznicom ili teglenicama. Kukuruz se čisti, melje i upuhuje u velike spremnike gdje se miješa u kašu kukuruznog brašna i vode. Enzimi se dodaju i održavaju točne razine kiselosti i temperature, uzrokujući razgradnju škroba u kukuruzu – prvo u složene šećere, a zatim u jednostavne šećere.



Slika 5: Proizvodnja bioetanola procesom suhog mljevenja kukuruza [4]

U modernoj proizvodnji etanola, za svaki 0,04 m³ kukuruza koji se preradi, jedna trećina se vraća na tržište stočne hrane. To je zato što je za proizvodnju etanola potreban samo škrobni dio zrna kukuruza. Preostali proteini, masti, vlakna i druge hranjive tvari vraćaju se na globalno tržište stočne hrane i hrane za perad. Dakle, svakih 25,4kg kukuruza prerađenih u tvornici etanola, proizvodi 11 litara etanola i približno 8 kg stočne hrane. Ova visokokvalitetna hrana za goveda, perad i svinje nije nusproizvod proizvodnje etanola već je koproizvod [4][12].

8.3. PROIZVODNJA IZ LIGNOCELULOZNIH SIROVINA

Proizvodnja bioetanola iz lignoceluloza je atraktivna i održiva jer su obnovljive i nekonkurentne prehrambenim kulturama. Štoviše, upotreba bioetanola proizvedenog od lignoceluloznog materijala povezana je sa potencijalno značajnim smanjenjem emisije stakleničkih plinova. Lignocelulozne sirovine su gotovo jednoliko raspoređene na Zemlji, za razliku od fosilnih resursa. Ovi se materijali mogu dobiti iz različitih ostataka ili izravno sakupiti iz šuma i jeftiniji su u usporedbi sa sirovinama koje sadrže šećer ili škrob, što zahtijeva potpunu strategiju uzgoja u poljoprivredi.

Drvena biomasa sastoji se od glavnih komponenti: celuloze, hemiceluloze (koju se može hidrolizirati u fermentabilne šećere) i lignina (kojeg se ne može pretvoriti u fermentabilne šećere). Celuloza je opisana kao beta-polisaharid glukoze, a hemiceluloza kao složeni (visoko razgranati) polimer koji se sastoji od ksiloze te arabinoze (šećeri pentoze) i glukoze, manoze i galaktoze (šećeri heksoze). Lignin predstavlja sekundarni materijal stanične stijenke biljke. Za preradu materijala na bazi lignoceluloze za proizvodnju bioetanola potrebna je složenija i zahtjevnija tehnologija zbog žilave i neposlušne prirode materijala u usporedbi s biomasom na bazi šećera i škroba. Kristaliničnost celuloze i njezina oblaganja hemicelulozom, zajedno s ligninskim "brtvilom" doprinose otpornosti lignoceluloznog materijala [4].

Sirovine koje sadrže lignocelulozu za proizvodnju bioetanola čine šest glavnih skupina:

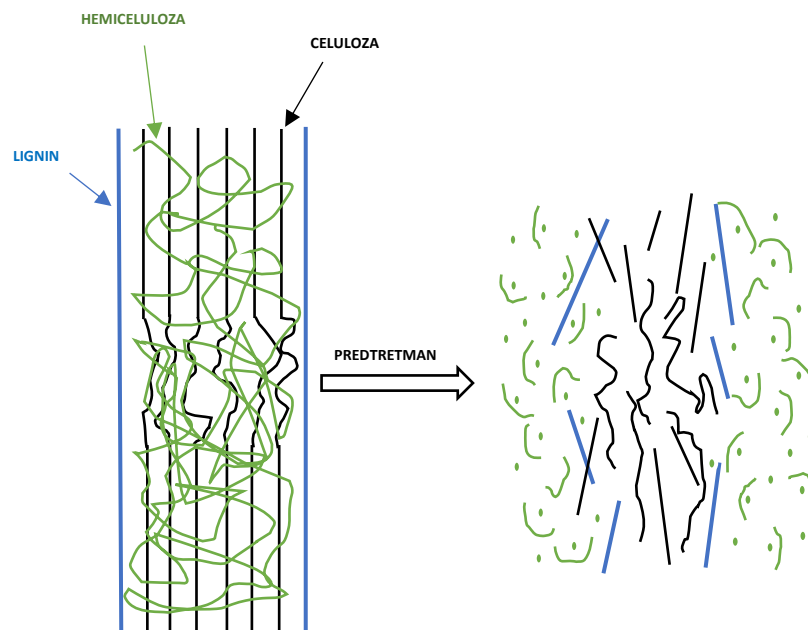
- žetveni ostaci (trska i bagase, različite vrste slame, ljuske riže, koštice i pulpa masline)
- tvrdo drvo (jasika, topola)
- meko drvo (bor, smreka)
- celulozni otpad (npr. otpadni papir i mulj od recikliranog papira)
- zeljasta biomasa (lucerna, sijena, razne vrste trava)

Glavne faze u procesima sa lignocelulozom su:

1. Prethodna mehanička obrada uklanjanja prljavštine, krhotina i usitnjavanje u manje čestice
2. Predtretmani
3. Odvajanje čvrstog i tekućeg (šećeri hemiceluloze se odvajaju od čvrstog vlaknastog materijala koji sadrži celulozu i lignin)
4. Hidroliza celuloze (napad celulaze na kristalnu celulozu radi oslobađanja glukoze)
5. Fermentacija (idealno svih C5 pentoza i C6 heksoza u etanol)
6. Destilacija (fermentirano pranje, ili pivo, destilira se do ~96% v/v etanola s krutim ostacima koji sadrže lignin i 'mrtvi' kvasac koji se spaljuje za dobivanje energije ili se pretvara u ko-proizvode za stočnu hranu ili agronomsku upotrebu)
7. Dehidracija (voda koja je ostala u etanolnom destilatu uklanja se molekularnim sitom s ciljem dobivanja bezvodnog etanol) [14].

Posebno je važno optimizirati metode predtretmana lignoceluloze jer su oni jedan od najskupljih koraka u ukupnoj pretvorbi u bioetanol.

U procesu hidrolize, većinu ugljikohidrata je moguće razgraditi do jednostavnih šećera, koji se nakon tog procesa, fermentiraju u etanol. Međutim, kada su u materijalu prisutne celuloza i hemiceluloza, tada se proizvodnja bioetanol uslijed kompleksnosti kemijske strukture materijala razlikuje od konvencionalne tehnologije "od škroba do bioetanol". Cilj predtretmana predstavlja modifikaciju lignoceluloznog materijala koji za posljedicu ima razgradnju strukture.



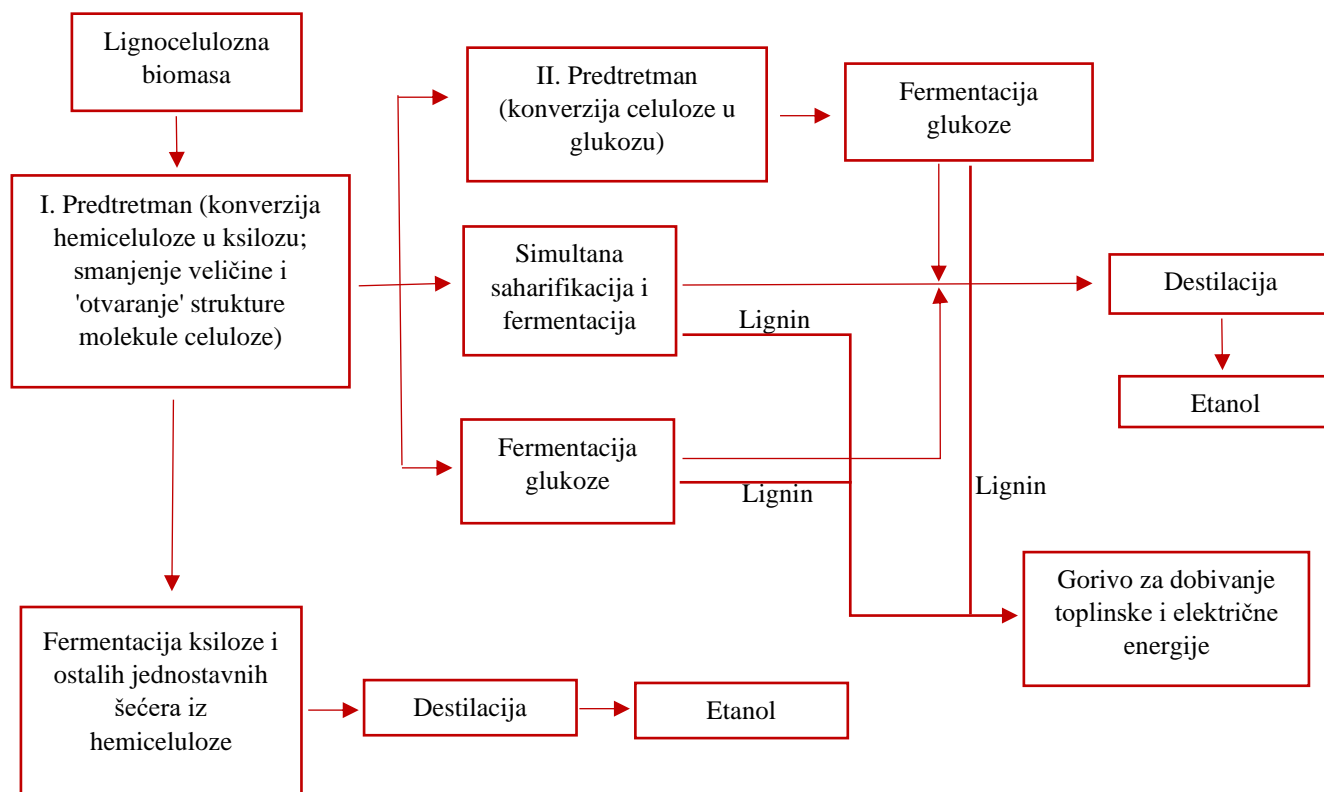
Slika 6: Posljedica predtremana s ciljem razgradnje strukture lignoceluloznog materijala [4]

Obavijenost hemiceluloze i celuloze ligninom i strukturalne karakteristike, čine lignocelulozni materijal težim za hidrolizu, u odnosu na škrobne sirovine. Komponenta koja tvori zaštitni sloj oko lanaca hemiceluloze i celuloze u staničnoj stijenci je lignin. Na taj način štiti polisaharide od enzimske razgradnje. Proizvodnja bioetnola iz lignocelulozne biomase uključuje nekoliko osnovnih koraka i predtretman lignocelulozne biomase, hidrolizu hemiceluloze i celuloze te fermentaciju jednostavnih šećera. Kao što je već naglašeno, uslijed kompleksne strukture lignocelulozne sirovine, primjena predtretmana poboljšava razgradnju sirovine, uvjetuje uklanjanje lignina, dovodi do djelomične ili potpune hidrolize hemiceluloze te smanjenja količine kristalinične frakcije celuloze.

Enzimska hidroliza pomoću celulaza ne stvara inhibitore i enzimi su vrlo specifični za celulozu. Brzina i opseg enzimske hidrolize lignocelulozne biomase ovise o opterećenju enzima, razdobljima hidrolize i strukturnim značajkama koje su rezultat predtretmana. Dakle, učinkovitost predtretmana može smanjiti kristalnost celuloze i ukloniti lignin u maksimalnoj mjeri što dovodi do smanjenja vremena hidrolize kao i opterećenja celulazom. Drugi pristup poboljšanju enzimske hidrolize prethodno obrađene biomase je korištenje ultrazvučne energije. Kavitacijski učinak ultrazvuka dovodi do bubrenja i fragmentacije biomase, povećavajući dostupnost celulaza celuloznom supstratu [4].

Fermentacija hidrolizirane biomase može se provesti u nizu različitih konfiguracija procesa:

- Odvojena hidroliza i fermentacija (SHF)
- Istovremena saharifikacija i fermentacija (SSF)
- Istodobna saharifikacija i ko-fermentacija (SSCF)
- DMC (izravna mikrobna konverzija) gdje fermentirajući mikrob također proizvodi celulozu



Slika 7: Shema proizvodnje bioetanola iz lignocelulozne biomase

8.3.1. PODJELA PREDTRETMANA

Predtretmani mogu biti biološki, kemijski, fizikalni, fizikalno-kemijski. Predtretman, kod proizvodnje etanola iz lignoceluloznih sirovina, bi trebao moći poboljšati samu efikasnost hidrolize, izbjeći tvorbu nusproizvoda koji inhibiraju daljnje procese hidrolize i fermentacije, izbjeći moguću razgradnju ili gubitak ugljikohidrata, i na kraju treba biti ekonomičan.

8.3.1.1. BIOLOŠKI PREDTRETMANI

U biološkom predtretmanu, za razgradnju celuloze, lignina i hemiceluloze koriste se različite vrste gljivica. Ovakav predtretman se koristi za one biomase koje sadrže visoke udjele vode, a mogu se kombinirati i s djelovanjem povišene temperature [15].

8.3.1.2. KEMIJSKI PREDTRETMANI

Ozonoliza – Koristiti se kao predtretman kojemu je svrha razgradnja hemiceluloze i lignina u lignoceluloznoj biomasi. Nedostatak ovakve metode predstavlja činjenica da ozon u znatnoj mjeri djeluje na lignin, slabije na hemicelulozu, a gotovo nikako na celulozu. Ima dosta prednosti, međutim, postupak nije ekonomičan zbog velike količine potrebnog ozona.

Kiselinska hidroliza - Hidroliza koncentriranim kiselinama, poput kloridne i sumporne kiseline sa svrhom uklanjanja lignina iz materijala. Međutim, kiselinska hidroliza ima nekoliko nedostataka koji imaju za posljedicu visoke troškove procesa te je neutralizacija supstrata potrebna za zadovoljavajuće provođenje daljnje enzimatske hidrolize i fermentacije.

Alkalna hidroliza - Hidroliza nekim lužinama koja se koristi sa svrhom uklanjanja lignina iz materijala. O udjelu lignina u materijalu ovisi sam učinak predtretmana [15].

8.3.1.3. FIZIKALNI PREDTRETMANI

Mehaničko usitnjavanje - Biomasa se usitnjuje kombinacijom mljevenja i sjeckanja, koji ima za cilj smanjiti kristaliničnosti celuloze. Veličina čestica materijala dobivena sjeckanjem je 10-30 mm, dok je ona mljevenjem 0,2-2,0 mm.

Piroliza – Postupak u kojem dolazi do razgradnje neke organske tvari uslijed djelovanja topline bez prisustva kisika ili nekoga reagensa, osim vodene pare. Celuloza se naglo razgrađuje na temperaturi iznad 300°C, te dolazi do tvorbe plinova i ostatka. Pri nižim temperaturama imamo sporiju razgradnju [15].

8.3.1.4. FIZIKALNO - KEMIJSKI PREDTRETMANI

Autohidroliza - Eksplozija vodenom parom, predstavlja predtretman koji je najčešće korišten kod lignoceluloznih biomasa. Usitnjeni materijal se podvrgava zasićenoj pari pri visokome tlaku, zatim dolazi do naglog smanjenja tlaka, što dovodi do eksplozivne dekompresije materijala [15].

9. UTJECAJ NA OKOLIŠ

9.1. PROPISI I NORME

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

Homologacijski propisi u Europi su *ECE*-pravilnici, dok na području Europske unije važe nešto strože *EEC*-smjernice. *ECE*-pravilnici donose se na temelju *Sporazuma u Geneve* iz 1958. godine. Pravilnikom *ECE R-83* propisane su razine dozvoljene štetne emisije vozila kategorije M1 (putnički automobili s 1+8 sjedala) i kategorije N1 (teretna vozila ukupne dozvoljene mase do 3.5 t) pogonjenih motorima sa stranim izvorom zapaljenja (Ottovi) i motora s kompresijskim paljenjem (Dieselovi). Pravilnik *ECE R-24* odnosi se na dimljenje Dieselovog motora [2].

Ispušni plinovi na motornim vozilima ispituju se od strane ovlaštenih ispitnih laboratorija neposredno prije nego se vozilo želi pustiti na tržište EU. Pri tome svako motorno vozilo mora zadovoljavati norme koje vrijede za emisiju ispušnih plinova prema određenim kategorijama vozila.

Tablica 10: Maksimalne dopuštene količine (g/km) pojedinih štetnih tvari u ispuhu motora vozila [1]

	Stupanje na snagu	CO	HC	HC+NOx	NOx	PM
Dieselovi motori, g/km						
EURO 1	1992./srpanj	3,16	-	1,13	-	0,18
EURO 2, IDI	1996./siječanj	1,00	-	0,70	-	0,08
EURO 2, DI	1996./siječanj	1,00	-	0,90	-	0,10
EURO 3	2000./siječanj	0,64	-	0,56	0,50	0,05
EURO 4	2005./siječanj	0,50	-	0,30	0,25	0,025

EURO 5	2009./rujan	0,50	-	0,23	0,18	0,005
EURO 6	2014./rujan	0,50	-	0,17	0,08	0,0045
Ottovi motori, g/km						
EURO 1	1992./srpanj	3,16	-	1,13	-	-
EURO 2	1996./siječanj	2,20	-	0,50	-	-
EURO 3	2000./siječanj	2,30	0,20	-	0,15	-
EURO 4	2005./siječanj	1,00	0,10	-	0,08	-
EURO 5	2009./rujan	1,00	0,10	-	0,06	0,005
EURO 6	2014./rujan	1,00	0,10	-	0,06	0,0045

Novi standardi postrožili su proceduru testiranja vozila i donijeli okvir unutar kojeg se očekuju realnije tvornički navedene vrijednosti potrošnje goriva i štetnih emisija. Od 1. rujna 2018. na snagu je, umjesto standarda **NEDC** (New European Driving Cycle) iz 1992. godine, stupio postupak ispitivanja **WLTP** (Worldwide Harmonized Light Vehicle Test Procedure) [1].

Tablica 11: Razlike između NEDC i WLTP

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

9.1.1. STANDARDI U HRVATSKOJ

Sva biogoriva na tržištu moraju zadovoljiti karakteristike međunarodno priznatim standardima i hrvatskim normama. Bioetanol na hrvatskom tržištu se može koristiti umiješan u motorni benzin i mora

biti sukladan normi HRN EN 15376. Također, bezolovni benzin može sadržavati do 10,0% volumnog udjela etanola sukladno "Uredbi o kvaliteti tekućih naftnih goriva" i HRN EN 228. [16]

U RH ispitivanje ispušnih plinova od strane ovlaštenih ispitnih laboratorija za provjeru emisijskih vrijednosti prema zahtjevima normi EURO 1-6 nije moguće jer ne postoji niti jedan ispitni laboratorij u tu svrhu. Homologacijske vrijednosti se prihvaćaju direktno prema tvrdnjama proizvođača iskazanim u tehničkim dokumentima uz vozilo.

9.2. POSLJEDICE ZA OKOLIŠ IZ PROMETNOG SEKTORA

Prometni sektor ima značajan utjecaj na kvalitetu okoliša. Onečišćenje zraka, globalne klimatske promjene, izlivanje nafte i stvaranje otrovnog otpada su sve rezultati korištenja i proizvodnje goriva za prijevoz na bazi nafte. Zagađenje zraka u gradovima je vjerojatno najznačajniji utjecaj transportnih goriva na okoliš.

EPA (The Environmental Protection Agency) – Agencija za zaštitu okoliša iz SAD-a procjenjuje da 67% CO, 41% dušikovih oksida (NO_x), 51% reaktivnih organskih plinova, 23% čestica (PM) i 5% sumporovog dioksida (SO₂) u Sjedinjenim Državama proizlaze iz izravne upotrebe goriva za transport na bazi nafte, prvenstveno iz automobila i kamiona [6].

Ove emisije nastaju tijekom prijenosa goriva, skladištenja i krajnje upotrebe, odnosno izgaranja.

Korištenje goriva dobivenih iz biomase moglo bi imati ogroman utjecaj na ukupne emisije stakleničkih plinova. Povijesno gledano, prometni sektor je također uzrokovao značajne štetne utjecaje na kopnene i vodene resurse uslijed izlivanja nafte. Zagađenje gorivom za prijevoz na bazi nafte ima ogromne negativne ekonomske, društvene i ekološke učinke na ljudsko zdravlje, poljoprivrednu produktivnost, građevine, vidljivost i staništa divljih životinja.

Na primjer, korištenje benzina i dizelskog goriva može uzrokovati i do 30 000 prijevremenih smrti u Sjedinjenim Američkim Državama godišnje [6].

U koncentracijama većim od 9 ppm, CO₂ predstavlja zdravstveni rizik za ljude. Reagira s hemoglobinom u krvi, uzrokujući smanjenje kapaciteta za nošenje kisika [6].

Ugljikov monoksid blokira prijenos kisika u krvi zbog većeg afiniteta prema kisiku nego što ga imaju crvena krvna zrnca. Male koncentracije uzrokuju glavobolju, umor, pad koncentracije, pospanost i slabljenje osjeta. Smrtonosno je duže udisanje koncentracija većih od 0.3%.

Neizgoreni ugljikovodici, HC-spojevi, nadražuju sluznicu, uzrok su i neugodnog mirisa plinova izgaranja, a dijelom su i kancerogeni. U spoju s NO_x, kisikom i sunčevom insolacijom suodgovorni su za fotokemijske reakcije u kojima, između ostalog, nastaje ozon O₃, pa tako izazivaju štetno djelovanje tzv. fotokemijskog smoga.

Dušikovi oksidi iritiraju dišne puteve i u velikim koncentracijama dovode do razaranja plućnog tkiva.

EPA (The US Environmental Protection Agency) je navela da, u odnosu na benzin, korištenje bioetanola, dobivenog iz kukuruza, smanjuje emisije stakleničkih plinova za najmanje 20%, a bioetanola dobivenog iz šećerne trske u prosjeku za 61%. U 2006. godini, izgaranjem 18.6 milijardi litara bioetanola "ušteđeno" je 8 milijuna tona CO₂, što je jednako uklanjanju 1,2 milijuna automobila [14].

Iako je etanol manje toksičan kada izgara u usporedbi s benzinom ili dizelom (stvora manje emisija NO_x i CO) i biorazgradljiviji je u okolišu, treba spomenuti da su pridjevi bioetanola 'čisti i zeleni' dovedeni u pitanje. [14]

Produkti izgaranja bioetanola uključuju formaldehid i acetaldehid (poznati karcinogeni), koji mogu dovesti do povećanja razine atmosferskog peroksiacetonitrata (PAN). Osim toga, emisije acetaldehida mogu štetno utjecati na kvalitetu zraka [14].

9.3. ISTRAŽIVANJA VEZANA UZ ISPUŠNE EMISIJE

9.3.1. MJEŠAVINE BIOETANOLA I BENZINA

9.3.1.1. ISTRAŽIVANJE UZ MANJE UDJELE ETANOLA

Svrha istraživanja je bila eksperimentalno analiziranje emisija štetnih tvari četverotaktnog SI motora koji radi sa mješavinama etanola i benzina od 0%, 5%, 10%, 15% i 20%. Postotci označavaju udio bioetanola u benzinu. Svojstva bioetanola mjerena su na temelju standarda Američkog društva za ispitivanje i materijale (ASTM). Pokusi su izvedeni na KIA 1.3 SOHC, četverocilindričnom, četverotaktnom (SI) benzinskom motoru. Karakteristike motora su dane u tablici ispod [17].

Tablica 12: Karakteristike motora

Vrsta motora	8 Valves – 4 cylinder – inline - SOHC
Promjer cilindra	71
Hod cilindra	83,6
Kompresijski omjer	9,7
Volumen motora [cc]	1323
Maksimalni moment [$\text{Nm}/\text{min}^{-1}$]	103/2750
Maksimalna snaga [$\text{kW}/\text{min}^{-1}$]	47/5200
Maksimalna brzina [min^{-1}]	6200

Performanse i emisija iz motora pogonjenog na etanol (proizvedenog iz otpada krumpira) i pomiješan s benzinom (E5, E10, E15 i E20) procijenjeni su i uspoređeni s benzinom. Svojstva etanolnog goriva data su u tablici 13. Mješavine goriva pripremljene su neposredno prije početka eksperimenta kako bi se osigurala homogena smjesa goriva i izbjegla reakcija etanola s vodom [17].

Tablica 13: Svojstva goriva

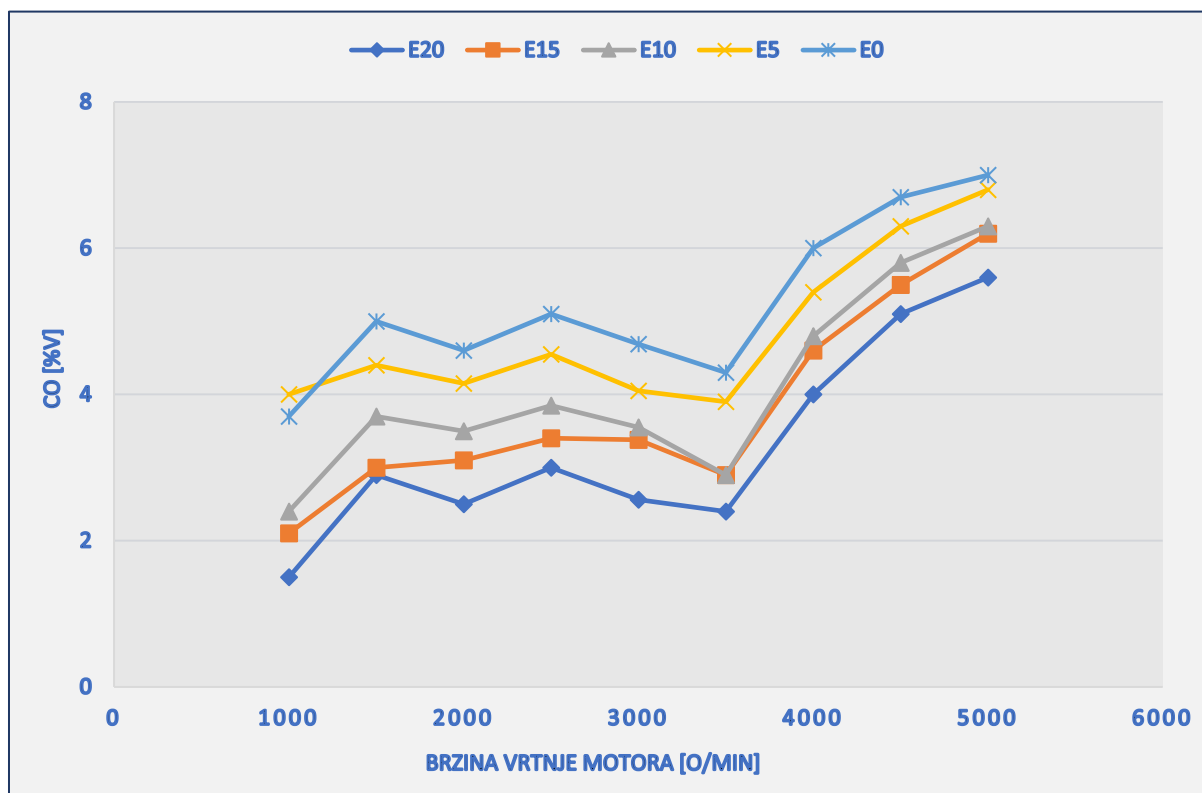
SVOJSTVA	METODA	BIOETANOL (E100)
Gustoća [kg/m^3]	ASTM D 4052	785
Viskoznost [mPaS]	ASTM D 88	1,1
Ogrjevna vrijednost [kJ/kg]	ASTM D 240	27000
Istraživački oktanski broj	ASTM D 2699	108,6
Točka stinjanja [$^{\circ}\text{C}$]	ASTM D 97	<<-50
Plamište [$^{\circ}\text{C}$]	ASTM D 93	14

REZULTATI:

EMISIJA CO

Slika 8. prikazuje koncentracije emisije CO za različite brzine vrtnje motora. Iz ove slike se može vidjeti da, kako se postotak etanola povećava, koncentracija CO se smanjuje. Koncentracija CO u emisiji ispušnih plinova pri 3000 o/min za benzin bila je 4,69 (% V), dok je koncentracija CO za E5, E10, E15

i E20 pri 3000 o/min bila redom: 4,05, 3,55, 3,38 i 2,56 (%V). Koncentracije CO pri 3000 o/min s E5, E10, E15 i E20 smanjene su se za 13,7%, 24,31%, 27,93% i 45,42% u odnosu na benzin [17].

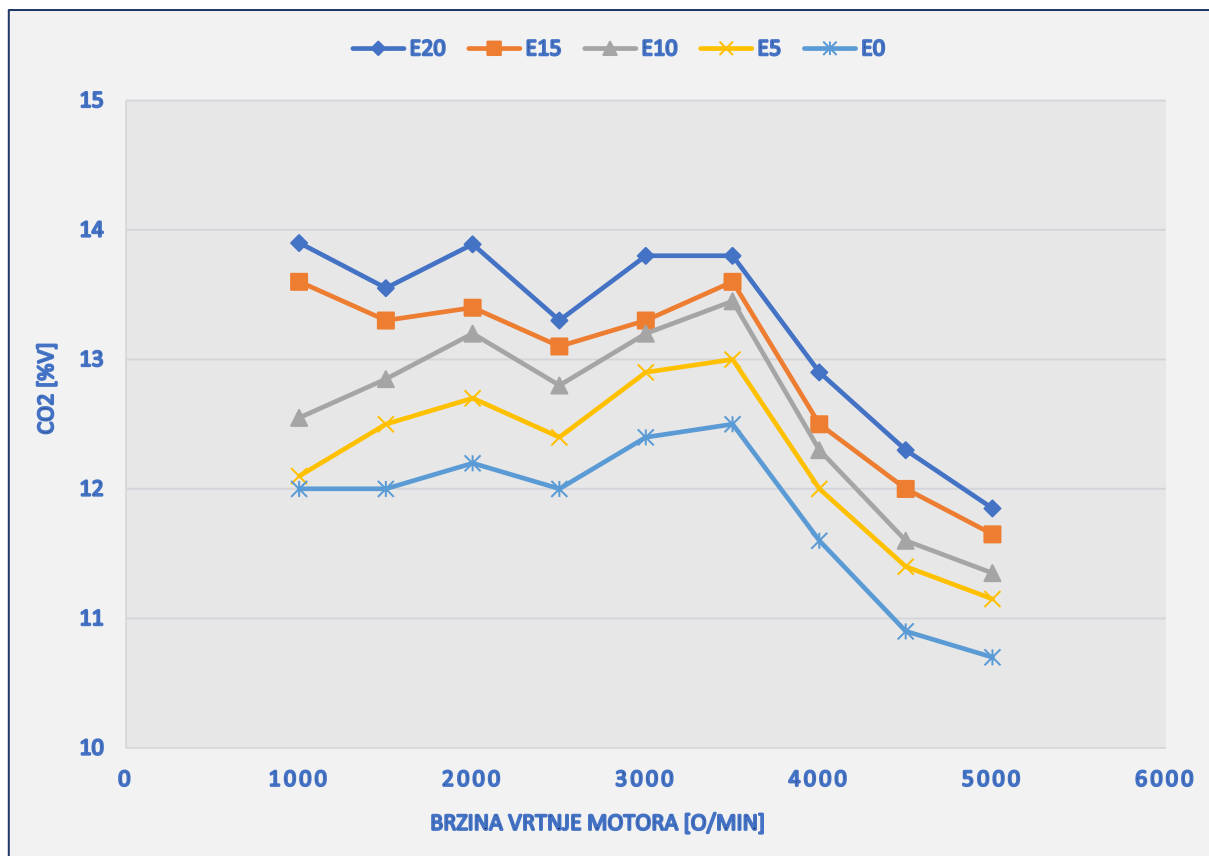


Slika 8: Emisija CO kod goriva E0-E20 [17]

Smanjenje koncentracije CO korištenjem miješanih goriva posljedica je činjenice da etanol (C_2H_5OH) ima manje ugljika od benzina (C_8H_{18}). Drugi značajan razlog ovog smanjenja je taj što sadržaj kisika (zbog etanola) u mješavinama goriva povećava omjer kisika i goriva u regijama s bogatom smjesom. Najznačajniji parametar koji utječe na koncentraciju CO je faktor pretička zraka. Faktor pretička zraka (omjer goriva i zraka) približava se 1 kako se sadržaj etanola u miješanom gorivu povećava, a posljedično izgaranje postaje potpuno.

EMISIJA CO₂

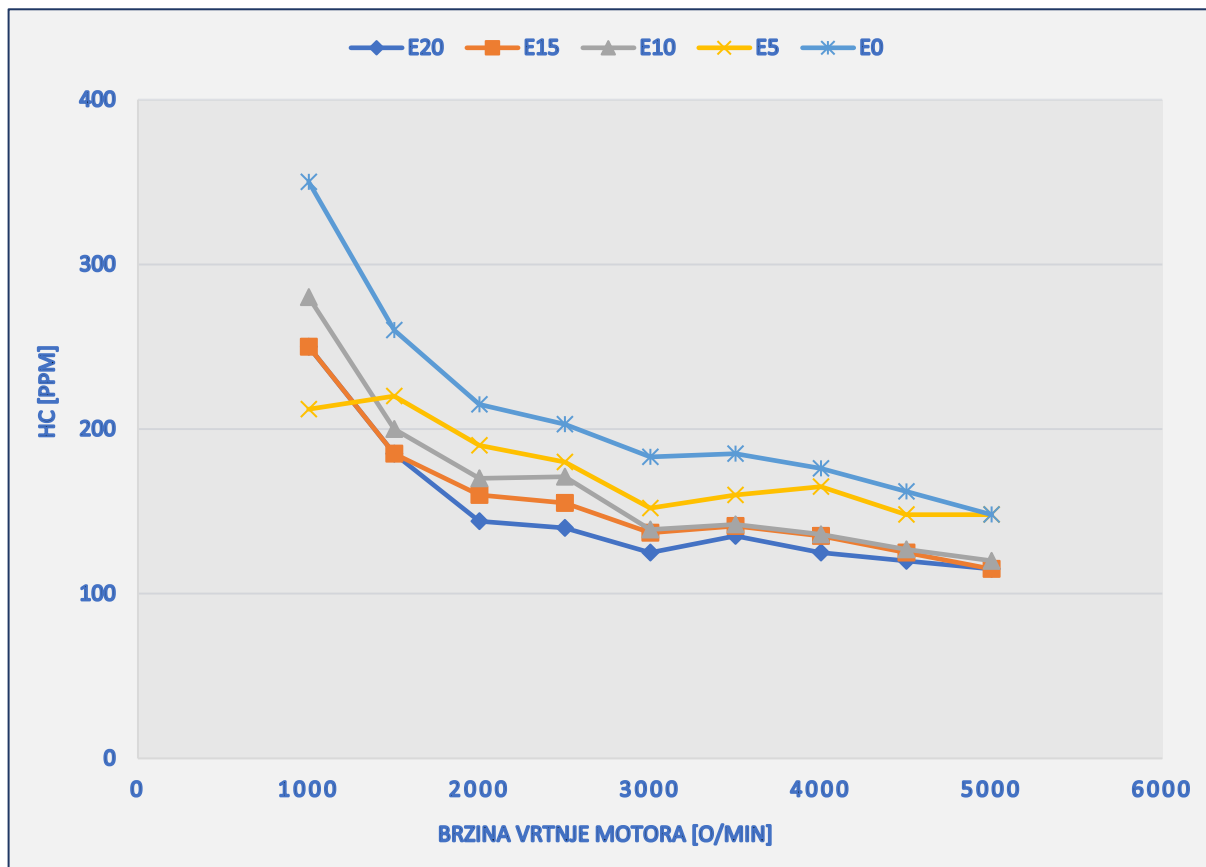
Slika 9. prikazuje koncentracije emisije CO₂ za različite brzine vrtnje motora. Koncentracija CO₂ raste kako se povećava postotak etanola. Emisija CO₂ se povećala zbog poboljšanog izgaranja.

Slika 9: Emisija CO_2 kod goriva E0-E20 [17]

Emisija CO_2 ovisi o faktoru zraka i koncentraciji emisije CO. Koncentracija CO_2 u emisiji ispušnih plinova pri 3000 o/min za benzin bila je 12,4 (% V), dok je koncentracija CO_2 za E5, E10, E15 i E20 pri 3000 o/min bila redom: 12,9, 13,2, 13,3 i 13,8 (% V). Koncentracije CO_2 pri 3000 o/min kod E5, E10, E15 i E20 povećane su za 3,87%, 6,06%, 6,76% i 10,14% u odnosu na benzin [17].

EMISIJA HC

Emisije HC-a za različite brzine vrtnje motora prikazane su na slici 10. Koncentracija HC-a u emisiji ispušnih plinova pri 3000 o/min za benzin iznosila je 183 ppm, dok je koncentracija HC-a za E5, E10, E15 i E20 pri 3000 o/min iznosila redom: 152, 139, 137 i 125 ppm. Koncentracija HC-a pri 3000 o/min kod E5, E10, E15 i E20 smanjena je za 16,94%, 24,04%, 25,14% i 31,69% pri 3000 o/min u odnosu na benzin [17].



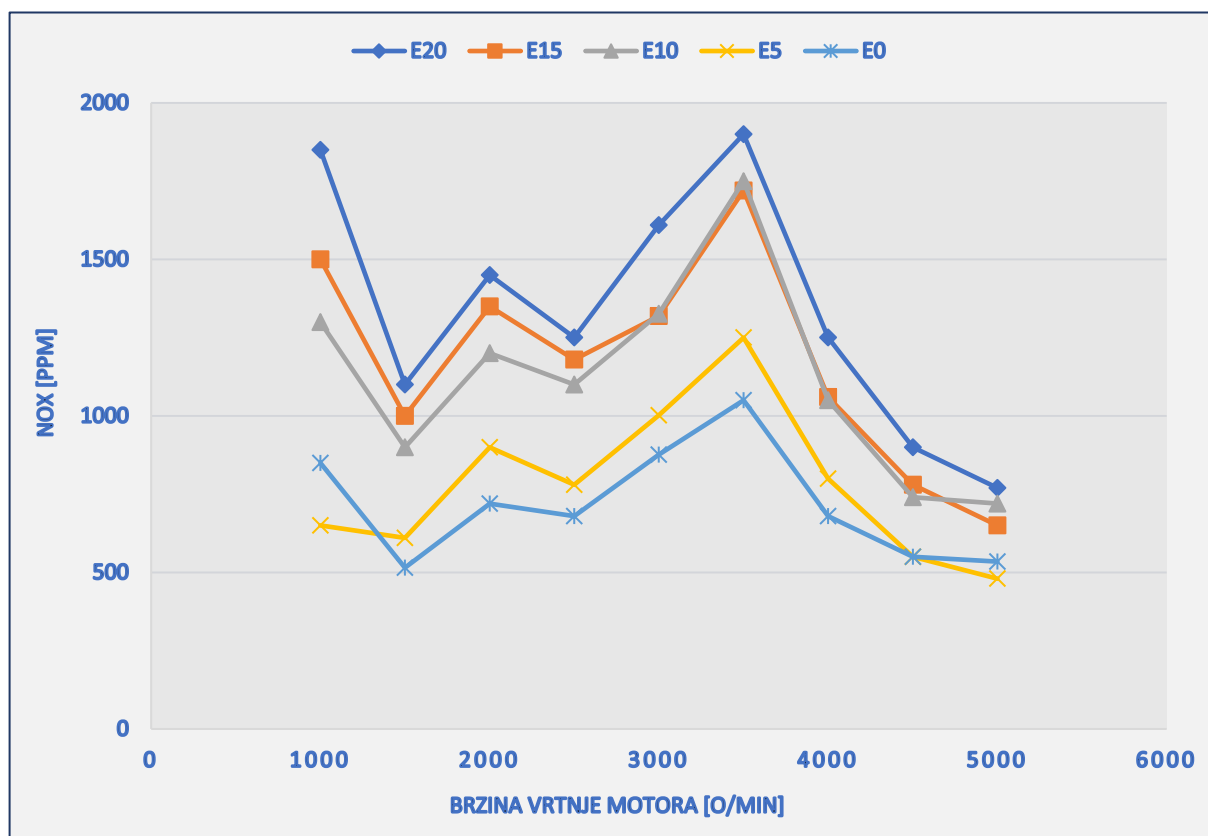
Slika 10: Emisija HC kod goriva E0-E20 [17]

Ovaj rezultat pokazuje da etanol može značajno smanjiti emisije HC. Emisije HC-a opada s povećanjem faktora zraka, razlog smanjenja koncentracije HC-a isti je gore opisanoj emisiji CO.

EMISIJA NO_x

Uzimajući u obzir emisiju NO_x u odnosu na brzinu vrtnje motora, slika 11. pokazuje da je emisija NO_x viša kako se povećava postotak etanola.

Koncentracija NO_x u emisiji ispušnih plinova pri 3000 o/min za benzin bila je 876 ppm, dok je koncentracija NO_x za E5, E10, E15 i E20 pri 3000 o/min bila redom: 1002, 1326, 1319 i 1609 ppm. Koncentracije NO_x pri 3000 o/min kod E5, E10, E15 i E20 povećane su za 12,57%, 33,94%, 33,6% i 45,55% u odnosu na benzin [17].

Slika 11: Emisija NO_x kod goriva E0-E20 [17]

9.3.1.2. ISTRAŽIVANJE UZ VEĆE UDJELE ETANOLA

Ovo istraživanje analizira performanse dva benzinska FFV-a testirana na testu *tipa VI* za vozila s fleksibilnim gorivom na etanol. Prvo vozilo (V1) je bilo vozilo sa izravnim ubrizgavanjem benzina (GDI) i turbopunjačem u skladu s Euro 5 normom, dok je drugo vozilo (V2) bilo PFI (Port Fuel Injection) u skladu s Euro 4 normom. Oba vozila bila su opremljena "three way" katalizatorom (TWC) za kontrolu emisija štetnih tvari: CO, HC i dušikovih oksida (NO_x) [18].

Tablica 14: Karakteristike vozila

VOZILO	NORMA	SUSTAV UBRIZGAVANJA	RADNI OBUJAM MOTORA/NAZIVNA SNAGA
V1	Euro 5	GDI	1984cc/132kW
V2	Euro 4	PFI	1798cc/92kW

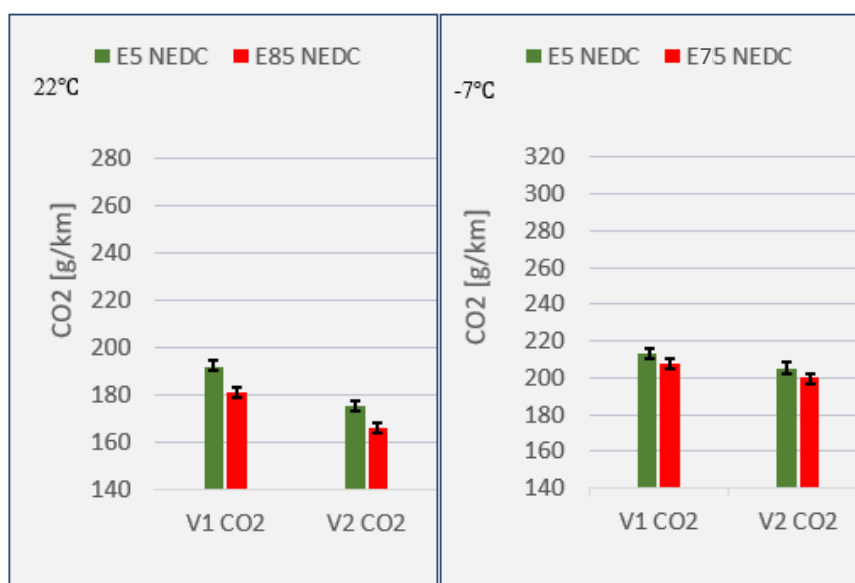
U istraživanju korištena su tri goriva koja se razlikuju po sadržaju etanola. Referentno gorivo (od sada E5) bilo je mješavina benzina i 5% v/v etanola, drugo gorivo (od sada E75) imalo je sadržaj etanola od 75% v/v, a treće gorivo (E85) sadržaj etanola od 85% v/v. E5 i E85 su korišteni tijekom testova provedenih na 22 °C, dok su u uvjetima niske temperature okoline (-7 °C) korišteni E5 i E75 [18].

U Europi se tijekom zime E85 gorivo za FFV vozila zamjenjuje mješavinom s nižim sadržajem etanola (E75) kako bi se izbjegli problemi povezani s pokretanjem motora.

NEDC – *New European Driving Cycle* – *Novi Europski ciklus vožnje*

UDC – *Urban Driving Cycle* – gradski ciklus vožnje predstavlja gradsku vožnju, odnosno male brzine vožnje i nisko opterećenje motora.

Slika 12. prikazuje emisiju CO₂ na temperaturi od 22°C i -7°C.



Slika 12: Emisija CO₂ pri 22°C i -7°C kod goriva E5 i E85/E75 [18]

Temperatura od 22°C:

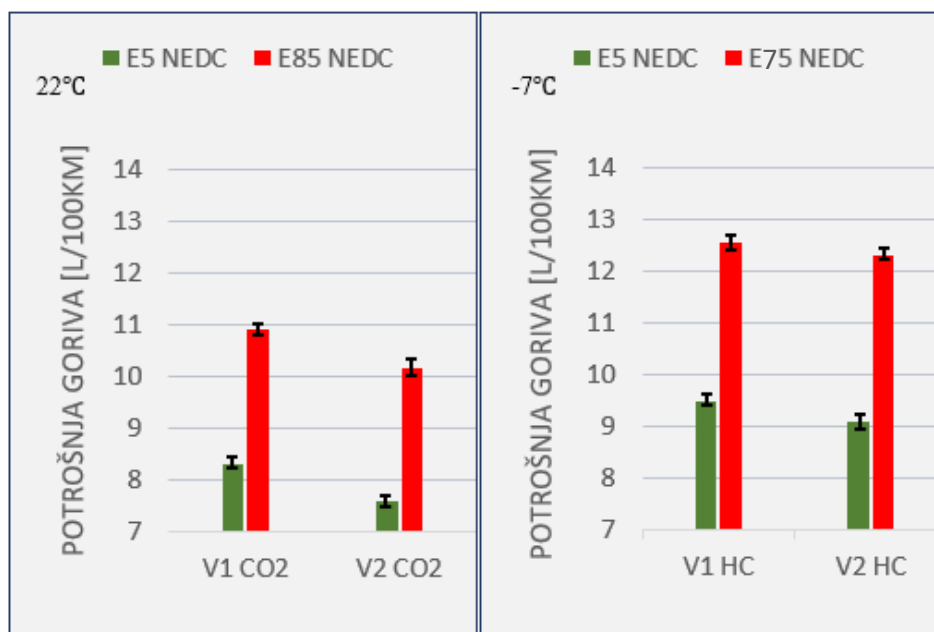
Korištenjem E85 dovelo je do smanjenja emisije CO₂ za 5,7% odnosno 4,3% za V1 i V2. Svaka litra E85 sadrži približno 39% manje CO₂ u usporedbi s E5 (na bazi mase, to je jednako 2,11 kg CO₂/kg goriva E85 umjesto 3,11 kg CO₂/kg goriva E5) [18].

Temperatura od -7°C:

Smanjenje emisije CO₂ uz korištenje E75 u odnosu na E5 za V1 i V2 rezultiralo je sa 2,7% za oba vozila.

Manji potencijal redukcije CO₂ u uvjetima niskih temperatura može se pripisati uglavnom dvama razlozima: Na testovima od -7 °C korišten je E75, umjesto E85 (22 °C), što označava različita svojstva goriva. To je očito u dijelu EUDC, gdje je smanjenje V1 CO₂ bilo 5,3% pri 22 °C (E85 naspram E5) odnosno 4,2% pri -7 °C (E75 naspram E5). Drugi razlog je potreba za većim obogaćivanjem goriva kod E75 nego kod E5, na -7 °C tijekom dijela UDC ciklusa hladnog pokretanja. U ovom slučaju, smanjenje V1 CO₂ iznosilo je 6,3% pri 22 °C (E85 naspram E5) i samo 1,1% pri -7 °C (E75 naspram E5) [18].

Slika 13. prikazuje prosječnu potrošnju goriva na temperaturi od 22°C i -7°C.



Slika 13: Prosječna potrošnja goriva temperaturi od 22°C i -7°C kod goriva E5 i E85/E75 [18]

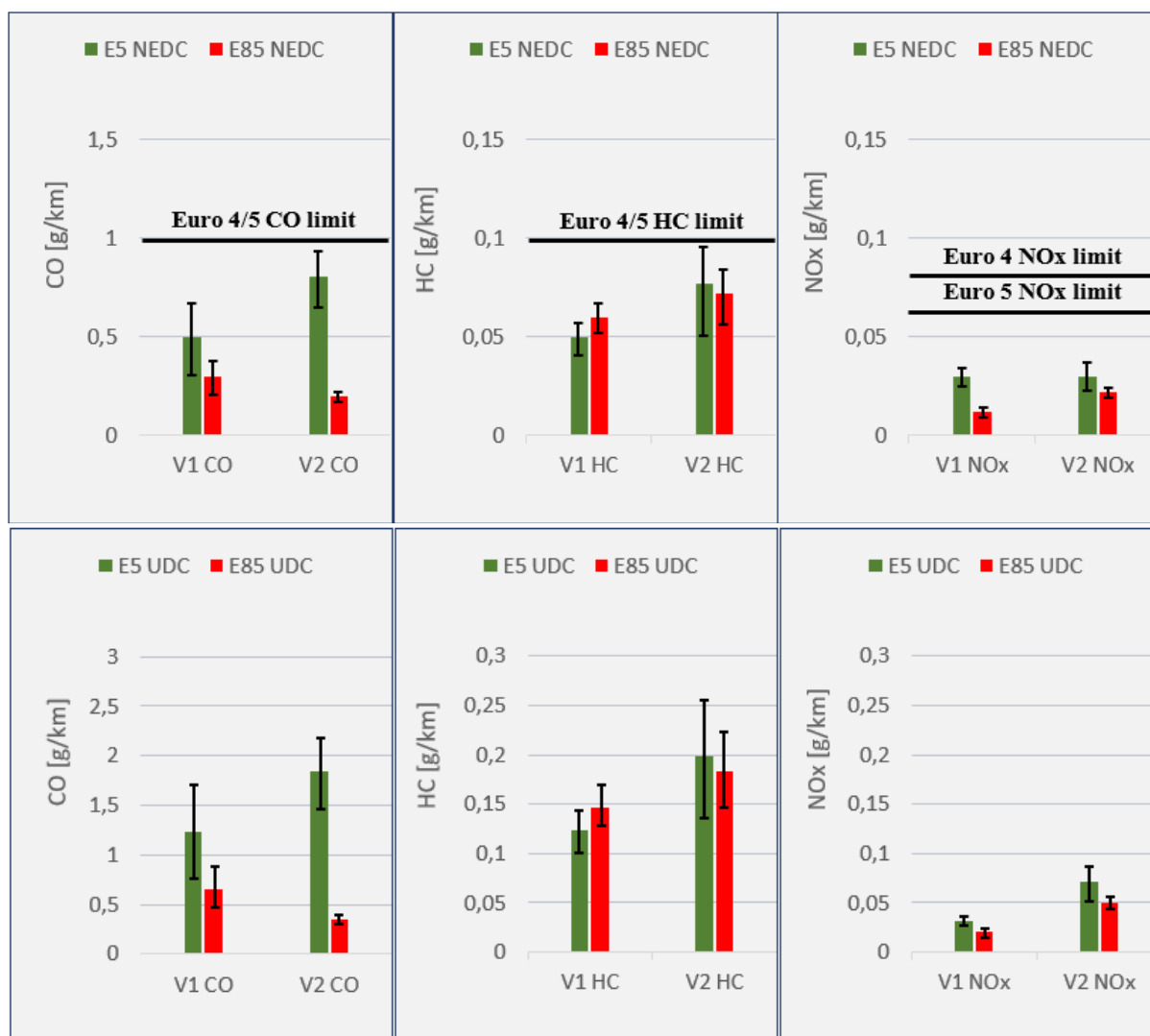
Temperatura od 22°C:

Volumenska potrošnja goriva izračunata iz ravnoteže ugljika za V1 i V2 koji rade na E85 bila je 31.6% odnosno 33% veća u usporedbi s E5 (1,35l E85 potrebno je za dobivanje iste količine energije kao jedna litra E5). Stoga se mora ubrizgati više goriva kako bi se pokrila ista potražnja za energijom tijekom ciklusa vožnje.

Temperatura od -7°C:

Potrošnja goriva je i kod E75 veća nego kod E5, odnosno potrebno je više goriva da se prijeđe ista udaljenost sa gorivom E75, u odnosu na E5. Također se iz slike može vidjeti kako je kod temperature -7°C potrošnja goriva veća nego kod temperature 22°C.

Slika 14. prikazuje prosječne emisije CO, HC i NO_x u odnosu na NEDC i UDC pri 22°C .

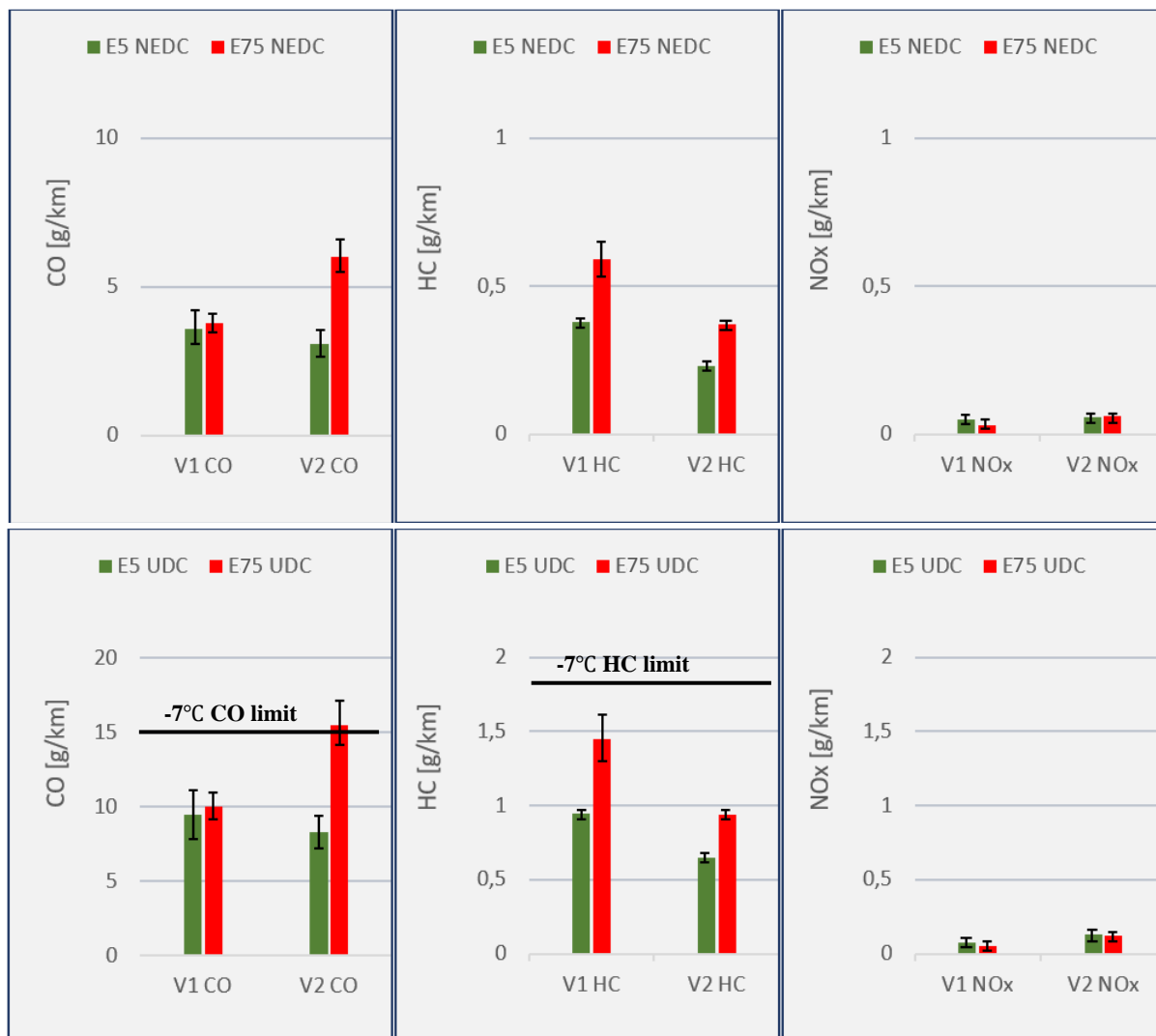


Slika 14: Emisija CO, HC i NO_x pri 22°C kod goriva E5 i E85 [18]

Oba vozila pokazala su smanjenu emisiju CO i NO_x kada su testirana s gorivom E85, u odnosu na E5. Povećanjem udjela etanola u gorivu raste sadržaj kisika. Kisik sadržan u gorivu poboljšava proces izgaranja, te smanjuje emisiju CO. Emisija HC-a sa E85 gorivom je kod prvog vozila bila veća od E5 goriva, a kod drugog vozila je stvar bila obrnuta.

Općenito, na emisije NO_x iz motora utječu radne karakteristike motora kao što su omjer zrak/gorivo, vrijeme paljenja... Ako se temperatura izgaranja povećava uz promjenu gore navedenih radnih karakteristika, povećava se i stvaranje NO_x u cilindru [18].

Slika 15. prikazuje prosječne emisije CO, HC i NO_x u odnosu na NEDC i UDC pri -7°C .



Slika 15: Emisija CO, HC i NO_x pri -7°C kod goriva E5 i E75 [18]

V2 bio je u skladu s ograničenjima emisije *tipa VI* za obje regulirane emisije (CO i ukupni HC), kada radi na E5. Međutim, prosječna razina CO kod E75 iznosila je 15,6 g/km, što je iznad sadašnjeg zakonskog ograničenja za Euro 5 vozila, dok je ukupna emisija HC-a ostala ispod trenutne granice od 1,8 g/km (rezultat: 0,95 g/km). Emisije CO i HC za V2 povećane su za 91% odnosno 45% u odnosu na UDC kada vozilo radi na E75, u usporedbi s E5 [18].

V1 pokazao je slične karakteristike u pogledu emisije CO s oba testna goriva (E5, E75) u testu *Type VI* (-7 °C, UDC). Međutim, ukupna razina emisije HC-a porasla je za 54% s E75 (rezultat: 1,47 g/km), ali je ostala ispod trenutne granice (1,8 g/km) [18].

Takav različit trend emisija CO i HC-a u uvjetima niskih temperatura zabilježen je i u drugim studijama. Ovi rezultati jasno ovise o tehnologiji motora/kalibraciji i TWC performansama kada se radi sa mješavinama s visokim sadržajem etanola. Rezultati se razlikuju od studije do studije, u nekim slučajevima emisija CO se smanjila korištenjem E85, dok je u drugim studijama ishod išao u suprotnom smjeru.

9.3.1.3. ZAKLJUČAK NA TEMELJU ISTRAŽIVANJA UTJECAJA ETANOLA SA MANJIM I VEĆIM UDJELOM ETANOLA U MJEŠAVINI BENZINA I ETANOLA

Kod istraživanja sa manjim udjelom etanola u mješavini goriva benzina i etanola (E0-E20), sa povećanjem udjela etanola došlo je do smanjenja emisije CO i HC, ali i do rasta emisija CO₂ i NO_x.

Kod istraživanja sa većim udjelom etanola u mješavini goriva (E85 i E75) došlo je do smanjenja emisije CO₂, CO i NO_x kod mješavine E85, u odnosu na E5. Emisija HC, za gorivo E85 je varirala, odnosno izazvalo je kod jednog vozila smanjenje emisije HC, dok je kod drugog vozila došlo do povećanja emisije HC, u odnosu na E5. Kod goriva E75 uočeno je smanjenje emisije CO₂ i relativno malo smanjenje emisije NO_x, u odnosu na E5. Međutim, uočeno je i povećanje emisija CO i HC kod iste mješavine, tj. E75, u odnosu na E5.

9.3.2. MJEŠAVINE BIOETANOLA I DIZELSKOG GORIVA

9.3.2.1. ISTRAŽIVANJE UZ UDJELE ETANOLA OD 5% I 10%

Serijski ispitivanja se provela korištenjem dizelskog goriva i mješavina dizelskog goriva i etanola od 5% i 10%, pri čemu je motor radio pri brzinama od 1200 i 1500 o/min, te pri tri opterećenja od 20, 40 i 60% punog opterećenja, što odgovara srednjim efektivnim tlakovima od 3.56, 7.04 odnosno 10.52 bara [19].

U sljedećim tablicama su dani podaci o motoru na kojem se odvijalo istraživanje i svojstva goriva.

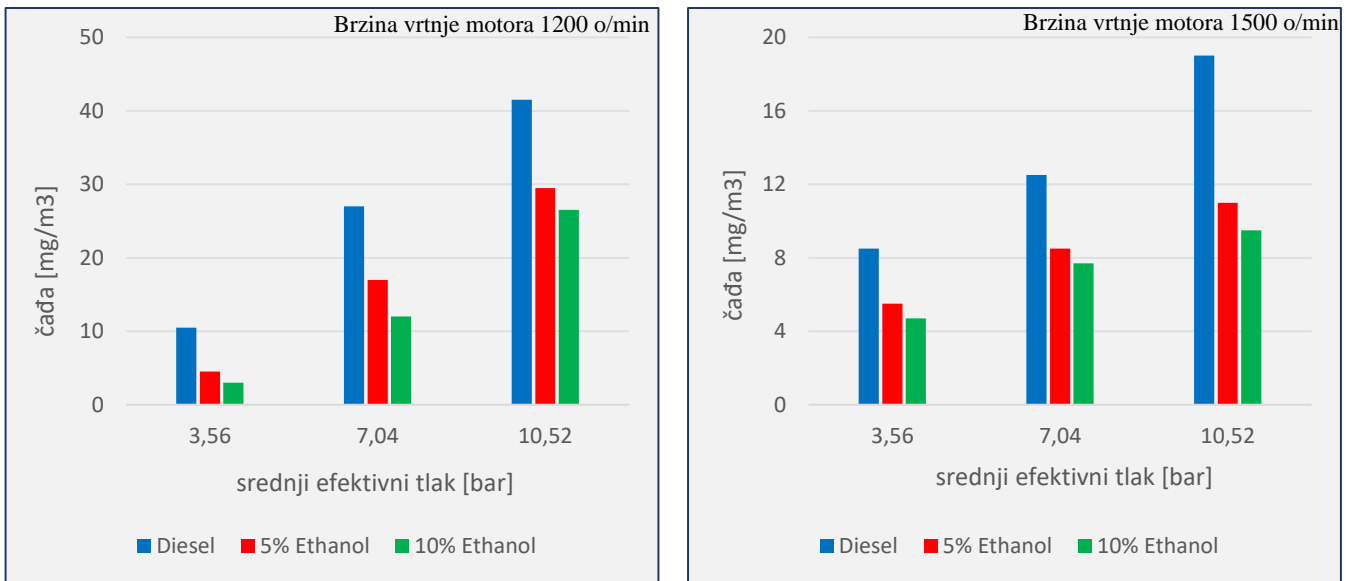
Tablica 15: Karakteristike motora

Vrsta motora	Mercedes Benz, OM 366 LA, šesterocilindrični, inline, četverotaktni, kompresijsko paljenje, izravno ubrizgavanje, vodom hlađen, s turbopunjačem
Obujam motora [cm^3]	5958
Kompresijski omjer	18:1
Promjer cilindra [mm]	97,5
Hod klipa [mm]	133
Raspon brzina [min ⁻¹]	800-2600
Max snaga [kW] pri 2600 min ⁻¹	177
Max moment [Nm] pri 1250-1500 min ⁻¹	840

Tablica 16: Svojstva goriva

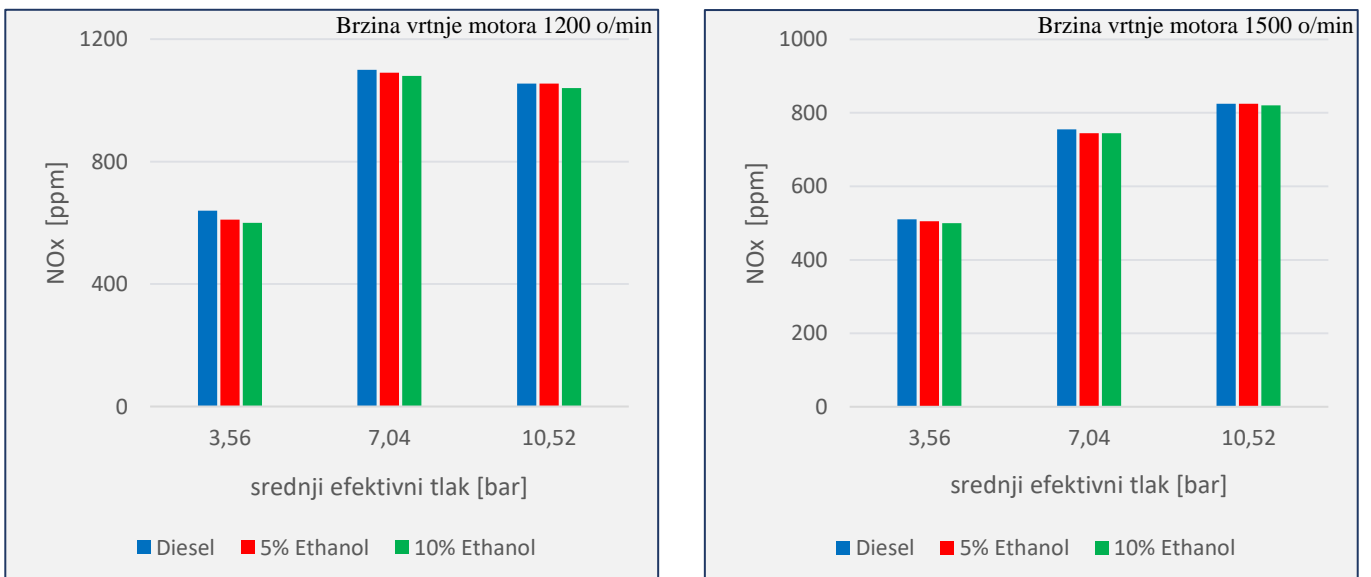
SVOJSTVA GORIVA	DIZEL	ETANOL
Gustoća pri 20°C [kg/m^3]	837	788
Cetanski broj	50	5-8
Donja ogrjevna vrijednost [MJ/kg]	43	26,8
Specifična toplina [J/kg°C]	1850	2100
Vrelište [°C]	180-360	78
omjer zrak/gorivo	15	9
Toplina isparavanja [kJ/kg]	250	840
Kisik [% masa]	0	34,8

Slijedeće slike prikazuju ispušne emisije za dizelsko gorivo i mješavine dizelskog goriva i etanola od 5% i 10% etanola u mješavini, pri tri opterećenja (20, 40 i 60%), za brzine vrtnje motora od 1200 (lijevi dijagram) i 1500 o/min (desni dijagram).

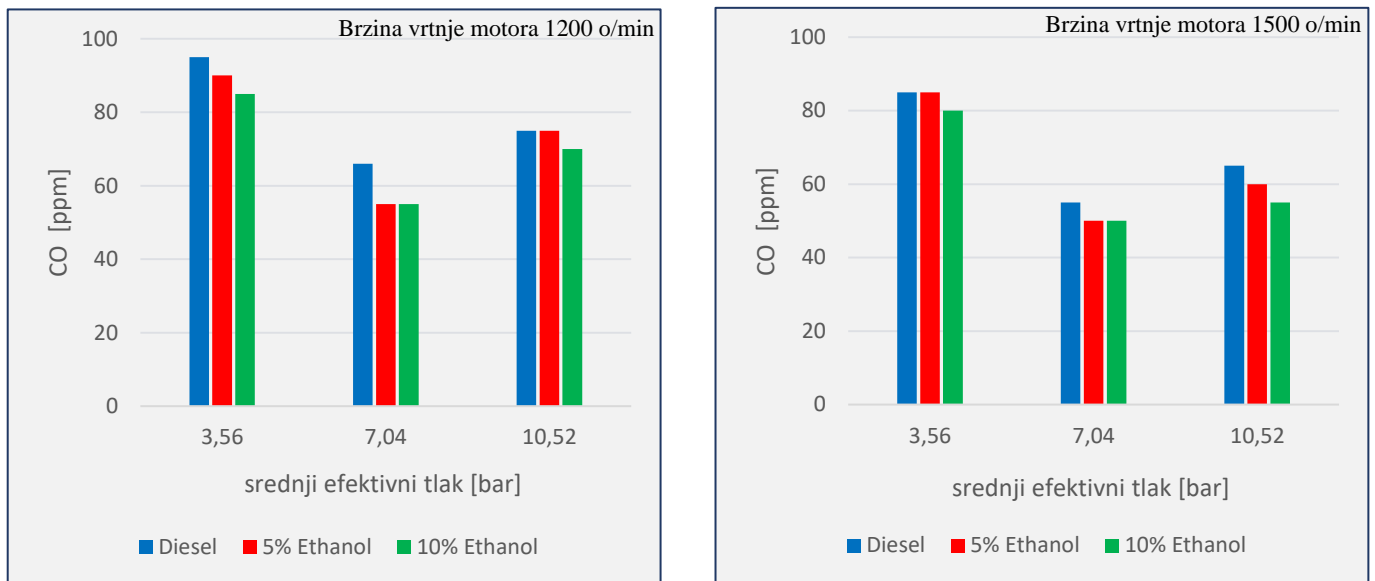


Slika 16: Emisija čađe za gorivo E0D100-E10D90 [19]

Slika 16. prikazuje emisiju čađe. Može se primijetiti da je čađa koju emitiraju mješavine etanola i dizelskog goriva znatno niža od samog dizelskog goriva. Odnosno povećanjem udjela etanola u mješavini dizelsko gorivo/etanol dolazi do sve većeg smanjenja čađe. To se može pripisati tome da motor radi sa siromašnijom smjesom, pri čemu je izgaranje potpomognuto prisutnošću kisika vezanog za gorivo etanola čak i u lokalno bogatim zonama, što ima dominantan utjecaj na smanjenje čađe.

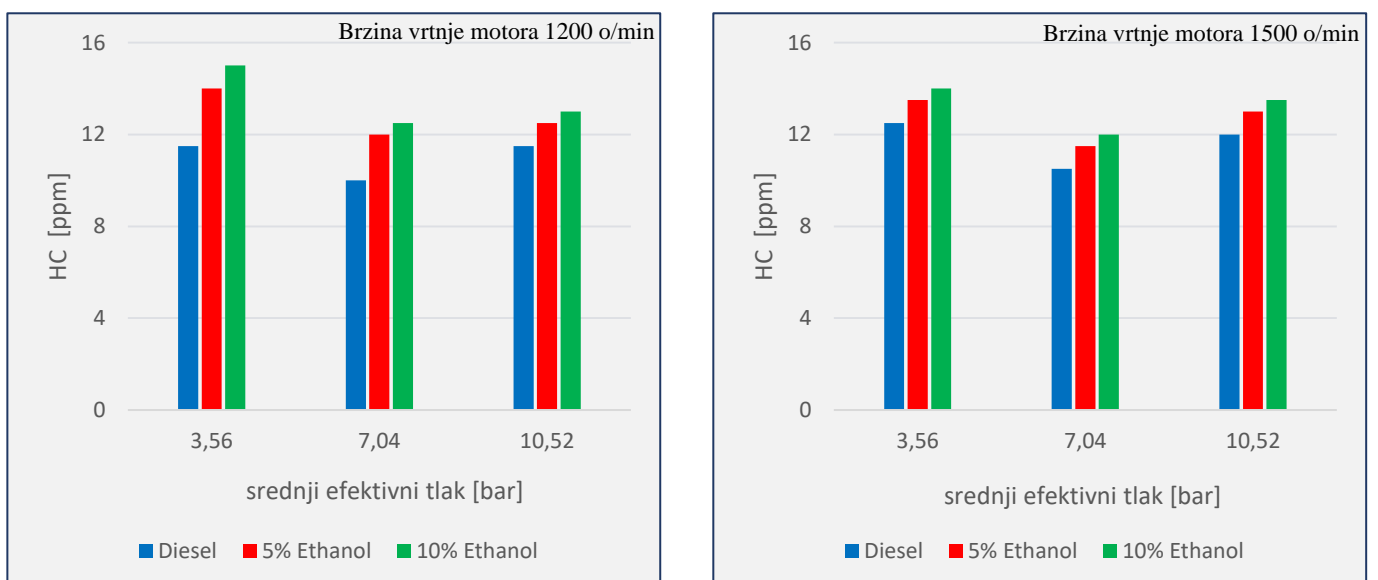
Slika 17: Emisija NO_x za gorivo E0D100-E10D90 [19]

Slika 17. prikazuje emisiju dušikovih oksida (NO_x). Primjećuje se da su, kod mješavina dizelsko gorivo/etanol, emisije dušikovih oksida u biti iste ili vrlo malo niže u odnosu na dizelsko gorivo.



Slika 18: Emisija CO za gorivo E0D100-E10D90 [19]

Slika 18. prikazuje emisiju ugljikovog monoksida (CO). Iz slike se vidi da je emisija CO kod mješavina etanola i dizelskog goriva u dva slučaja jednaka, a svi ostali su niži od samog dizelskog goriva, pri čemu je smanjenje veće što je veći postotak etanola u mješavini.



Slika 19: Emisija HC za gorivo E0D100-E10D90 [19]

Slika 19. prikazuje ukupnu emisiju neizgorenih ugljikovodika (HC). Može se primijetiti da je emisija HC kod mješavine etanola i dizelskog goriva veća od samog dizelskog goriva, pri čemu je povećanje veće što je veći postotak etanola u mješavini.

Takvo su ponašanje izvijestili gotovo svi istraživači na različitim tipovima motora i uvjetima [19].

9.3.2.2. ISTRAŽIVANJE UZ UDJELE ETANOLA OD 15% I 30%

Eksperimentalno istraživanje je provedeno u dvije faze. Prvo su se mješavine etanola i dizelskog goriva ispitivale u smislu topljivosti, a zatim su korištene za rad Diesellovog motora kako bi se istražile emisije. Ispitni motor je četverotaktni, vodom hlađeni, jednocilindrični Diesel motor [20].

Kod ispitivanja topljivosti mješavina, u prvih 5 minuta na svim mješavinama (E15D85 i E30D70) nije bilo nikakvih promjena. Nakon 30h na E15D85 (15% etanola) je došlo do odvajanja faza, a kod E30D70 (30% etanola) je došlo do odvajanja faza 5 minuta nakon njihovog miješanja. Što se tiče ispitivanja štetnih emisija, navedene mješavine su se koristile u prvih 5 minuta od njihovog miješanja [20].

Tablica 17: Karakteristike motora

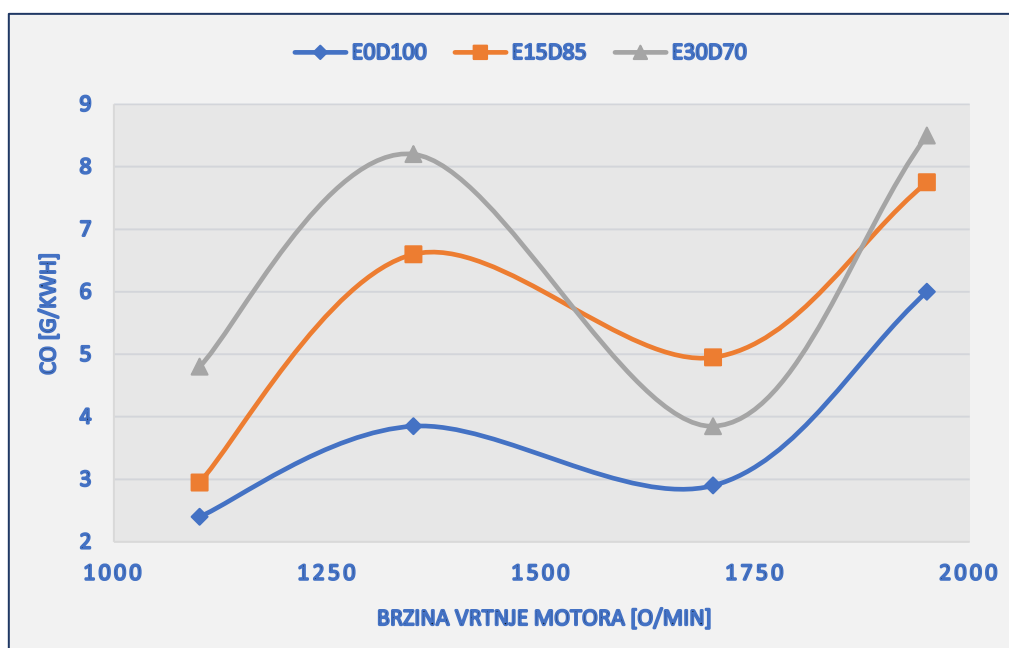
Vrsta motora	CFR, TD2, jednocilindrični
Promjer cilindra [mm]	90
Hod klipa [mm]	120
Kompresijski omjer	19

Tablica 18: Svojstva goriva koja se miješaju

	DIZELSKO GORIVO	ETANOL
Molekularna masa [g/mol]	190-200	46,07
Gustoća na 20°C [g/cm^3]	0,84	0,789
Sadržaj kisika [wt%]	0	34,8
Sadržaj ugljika [wt%]	86	52,2
Cetanski broj	40-50	8-9
Donja ogrjevna vrijednost [MJ/kg]	42,5	26,4

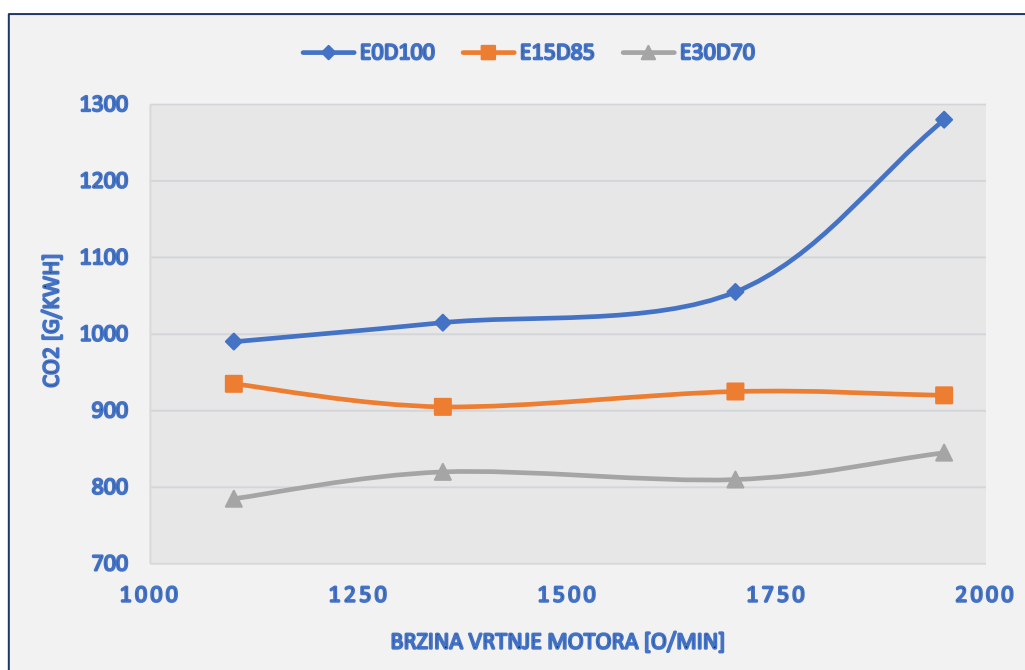
REZULTATI:

Slika 20. pokazuje emisiju CO u odnosu na brzinu vrtnje motora. Iz slike vidi, da povećanjem udjela etanola dolazi do povećanja i emisija CO. Najveća vrijednost emisije CO dobivena je korištenjem goriva E30D70.



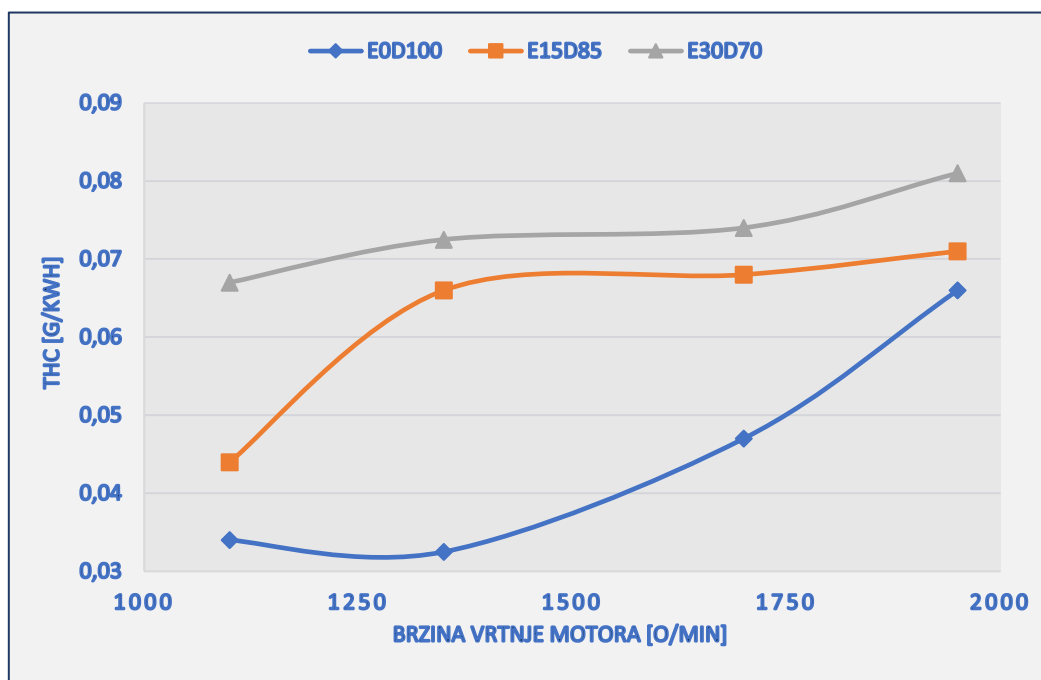
Slika 20: Emisija CO kod goriva E0D100-E30D70 [20]

Slika 21. pokazuje emisiju CO₂ u odnosu na brzinu vrtnje motora. Korištenjem goriva E15D85 i E30D70 smanjuje se emisija CO₂ čak i do 27,9% i 33,9% pri 1950 o/min. Odnosno emisija CO₂ se smanjuje porastom udjela etanola u mješavini etanola i dizelskog goriva.



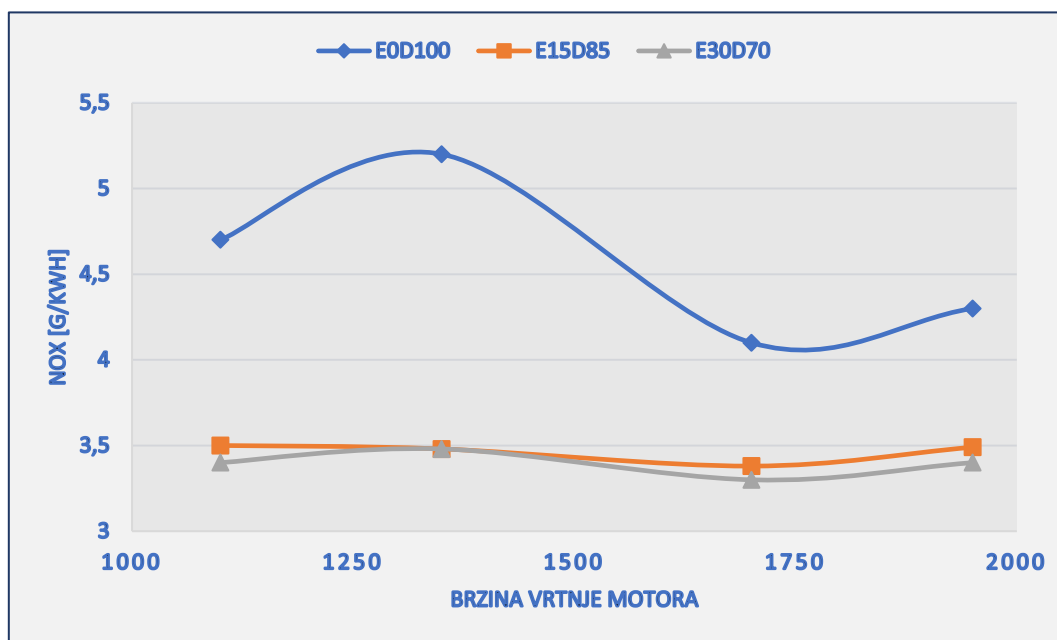
Slika 21: Emisija CO₂ kod goriva E0D100-E30D70 [20]

Slika 22. pokazuje emisiju THC-a u odnosu na brzinu vrtnje motora. Najniža vrijednost emisije THC-a zabilježena je dok je motor radio s E0D100, a najveća vrijednost izmjerena je s E30D70. Miješanjem etanola s dizelskim gorivom povećava ukupne emisije ugljikovodika u cijelom radnom rasponu, ali se jasno može vidjeti da su rezultati emisije THC-a na prilično niskoj razini kod svih vrsta goriva.



Slika 22: Emisija THC-a kod goriva E0D100-E30D70 [20]

Slika 23. predstavlja emisiju NO_x u ovisnosti o brzini vrtnje motora. Iz slike se vidi da se emisije dušikovog oksida smanjuju povećanjem udjela etanola u mješavini goriva.



Slika 23: Emisija NO_x kod goriva E0D100-E30D70 [20]

9.3.2.3. ZAKLJUČAK NA TEMELJU ISTRAŽIVANJA UTJECAJA RAZLIČITIH UDJELA ETANOLA U MJEŠAVINI ETANOLA I DIZELSKOG GORIVA

Kod prvog istraživanja od 5% i 10% etanola u mješavini dizelskog goriva i etanola, uočeno je smanjenje emisija NO_x , CO i čađe sa povećanjem udjela etanola, dok je emisija HC rasla s povećanjem udjela etanola u dizelskom gorivu.

Kod drugog istraživanja od 15% i 30% etanola u mješavini dizelovog goriva i etanola, uočeno je povećanje emisija CO i THC-a s povećanjem udjela etanola, i smanjenje emisija CO_2 i NO_x sa povećanjem udjela etanola u mješavini goriva.

10. SKLADIŠTENJE

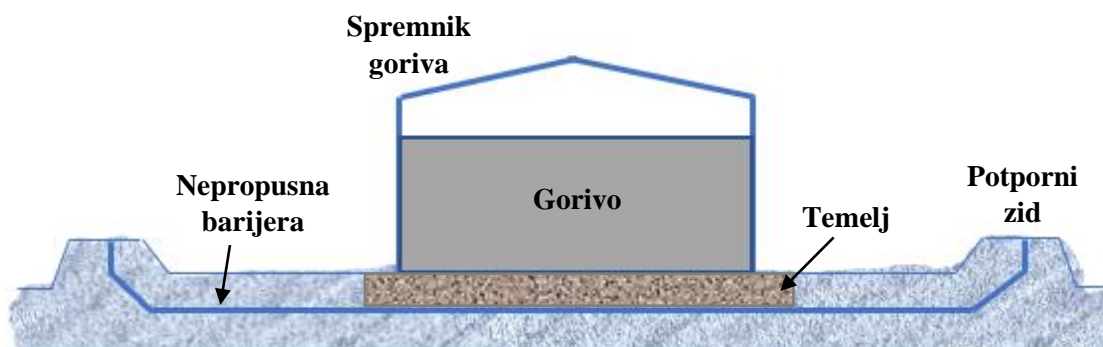
Kapljevita konvencionalna goriva povoljno se transportiraju cjevovodima od mjesta isporuke ili proizvodnje do krajnjeg odredišta. Udaljenost može biti relativno mala ili poprilično velika. Ako su udaljenosti velike, potrebne su međucrpne stanice za održavanje pogonskog tlaka u sustavu.

Svaki spremnik za tekuće gorivo mora imati potporni zid oko spremnika/skladišta gdje se rukuje, obrađuje ili skladišti potencijalno zagađujuće tvari, u svrhu zadržavanja bilo kakvog nenamjernog istjecanja goriva ili puknuća spremnika [21].

Transport tekućih goriva cjevovodima ne predstavlja značajne rizike za okoliš. Iako bi istjecanje nafte bilo štetno za okoliš, cjevovodi su sigurni načini transporta s visokom pouzdanošću. Također su dobro zaštićeni od vanjske korozije i oštećenja uslijed udaraca. Uspostavljene su učinkovite metode unutarnjeg pregleda cjevovoda od pukotina i nedostataka tako da je vjerojatno da će se svaki manji nedostatak identificirati prije nego što dođe do većeg puknuća. U slučaju da i dođe do puknuća ili nesreće koja dovede do iznenadnog curenja, osjetit će se brzi pad tlaka i zaustaviti dovod u cjevovod ili protok u cjevovodu kako bi se izlijevanje svelo na minimum.

Prilikom skladištenja u postrojenju, velika količina je koncentrirana na malom prostoru, i posljedice od izlijevanja su mnogo veće. Za zaštitu od širenja požara, prihvatni spremnik koji sadrži gorivo sa svih strana je okružen potpornim zidovima. Iako je sa stajališta zaštite od požara važno spriječiti njegovo širenje na površini, također je važno iz perspektive okoliša spriječiti njegovo prodiranje ispod površine gdje bi došlo do onečišćenje tla i podzemnih voda.

Nepropusne barijere, kao što je prikazano na slici 24., su potrebne ispod spremnika u skladištima i protežu se ispod spremnika, sve do vrha potpornih zidova kako bi se osiguralo da nema curenja čak i u slučaju puknuća punog spremnika [21].



Slika 24: Spremnik goriva i sustav osiguranja [21]

Bioetanol može zaštititi našu zemlju i vodu od učinaka velikih izlijevanja goriva ili curenja do kojih povremeno dolazi tijekom skladištenja i transporta goriva. Budući da je niske toksičnosti, topiv u vodi i lako biorazgradiv, šteta za okoliš u slučaju izlijevanja je minimalna. Međutim, mješavine etanola s benzinom ili dizelom stvaraju probleme tijekom skladištenja i transporta.

Općenito, rizici rukovanja etanolom i skladištenja skoro pa su jednaki ostalim gorivima koji se trenutno koriste i zahtijevaju samo uobičajene sigurnosne mjere. U Brazilu se etanol i mješavine benzina i etanola obično pohranjuju u zatvorenim spremnicima bez ikakve inertne plinovite atmosfere, na normalnim temperaturama okoline. Rizik od slučajnog paljenja je smanjen, a statički elektricitet je manji problem s etanolom nego s benzinom ili dizelskim gorivom. U slučaju izlijevanja etanola, opasnost od požara može se eliminirati vodom. Požari s etanolom imaju vidljiv plamen i gašenje požara ne predstavlja poseban problem [22].

Utjecaj većeg izlijevanja etanola u okoliš ima za posljedicu brz oporavak (nekoliko dana mjera ograničenja korištenja vode, plus moguća uporaba procesa aeracije ili nepatogenih probavnih bakterija). Kopnene nesreće su svjedoci o potpunom oporavku u roku od nekoliko tjedana, za razliku od mjeseci ili godina potrebnih za oporavak od izlijevanja sirove nafte, dizelskog goriva ili benzina. Troškovi čišćenja i drugi ekonomski gubici često su manji. Izlijevanje mješavine bioetanola/fosilnog goriva imaju učinke slične onima izlijevanja fosilnih goriva, prvenstveno ovisno o volumenu fosilnog goriva kod ispuštanja [22].

Toksičnost etanola, u mješavinama benzina i etanola, ne smatra se problemom, jer je etanol biorazgradiv. Ako se E10 izlije u okoliš, komponenta etanola će se odvojiti od HC komponenti u benzinu. Preostali benzin ostat će u okolišu iznad vode i neće biti biorazgradiv [6].

10.1. PROBLEMI BIOETANOLA

Jedno od najzahtjevnijih pitanja vezanih uz mješavine goriva etanola uključuje stabilnost smjese. Rok trajanja mješavine goriva s etanolom je mnogo kraći zbog svojih sposobnosti upijanja vode i korozivnih svojstava. Ne skladišti se dulje od 2 ili 3 mjeseca bez dodavanja stabilizatora. Čak i tako, etanol pohranjen u spremnicima od stakloplastike ili plastike učinit će stakloplastike mekim i kašastim, što će dovesti do kvara spremnika i kvara motora. Etanol ne može putovati u cjevovodima zajedno s benzinom, jer skuplja višak vode i nečistoće. Kao rezultat toga, etanol treba transportirati kamionima, vlakovima ili teglenicama, što je skuplje i kompliciranije od slanja niz cjevovod. S druge strane, bilo bi mnogo skupo izgraditi potpuno novu mrežu cjevovoda posebno za etanol. Neki od mekih metala kao što su

cink, mjed, olovo, aluminij, bakar nisu kompatibilni s etanolom i mogu pretrpjeti koroziju i pitting ako su mu izloženi dulje vrijeme. Nadalje, etanol se otapa u vodi i električni je vodljiviji od benzina. Prisutnost vode može olakšati koroziju, a vodljivost olakšava mogućnost galvanske korozije, odnosno ubrzava se osjetljivost metala na koroziju tijekom cjevovodnog transporta, skladištenja, sustava za punjenje automobila itd. zbog higroskopne prirode etanola i prisutnih nečistoća [4].

S mješavinama etanol/benzin mora se posebno rukovati jer su osjetljive na vodu u normalnom sustavu distribucije goriva, a podzemni spremnici za skladištenje moraju se temeljito osušiti kako bi se mogli nositi s različitim udjelima etanola. Skladištenje zahtijeva posebne spremnike otporne na vlagu s dobrim unutarnjim oblogama, te su potrebni neki pripremni koraci kako bi se izbjegla kontaminacija vode [6].

Voda se ne miješa s benzinom, ali se dobro miješa s etanolom; stoga, ako mješavina etanola dođe u kontakt s vodom, može doći do razdvajanja faza. Topljivost vode u mješavinama tipa *gasohol* (E10) ovisi o temperaturi mješavine i sastavu osnovnog benzina. Topljivost u vodi raste s povećanjem temperature skladištenja i povećanjem sadržaja aromata osnovnom benzinu.

Etanol nije lako transportirati cjevovodima jer, kao što je već navedeno, ima ogroman afinitet da apsorbira vodu (mješavine etanola i benzina mogu apsorbirati 50 puta više vode od konvencionalnog bezalkoholnog benzina). Akumulacija vode tijekom transporta cjevovoda je normalna pojava i u nekim slučajevima voda ulazi kroz krovove rafinerijskih spremnika. U prisutnosti onečišćenja vlagom, mješavine etanol-benzin pokazuju razdvajanje faza, što rezultira dvama slojevima proizvoda: sloj benzina na vrhu i sloj etanola na dnu što može uzrokovati probleme tijekom skladištenja spremnika, te u sustavima za prijenos goriva u vozilima. Etanol može otopiti i ponijeti nečistoće koje su prisutne u sustavima cjevovoda, što može uzrokovati probleme kod krajnje upotrebe [21].

Etanol ima učinak otapala i olabavit će gume i druge komponente u sustavima goriva koji su dugo radili u motorima pogonjenim motornim benzinom. U ekstremnim slučajevima to može začepiti filtre goriva i uzrokovati loš rad motora. Potencijalno može doći do degradacije komponenti sustava goriva jer materijali koji se koriste za crijeva, brtve, O-prstenove... nisu kompatibilni s etanolom. To može dovesti do bubrenja materijala ili omekšavanja što na kraju dovodi do gubljenja funkcije komponente.

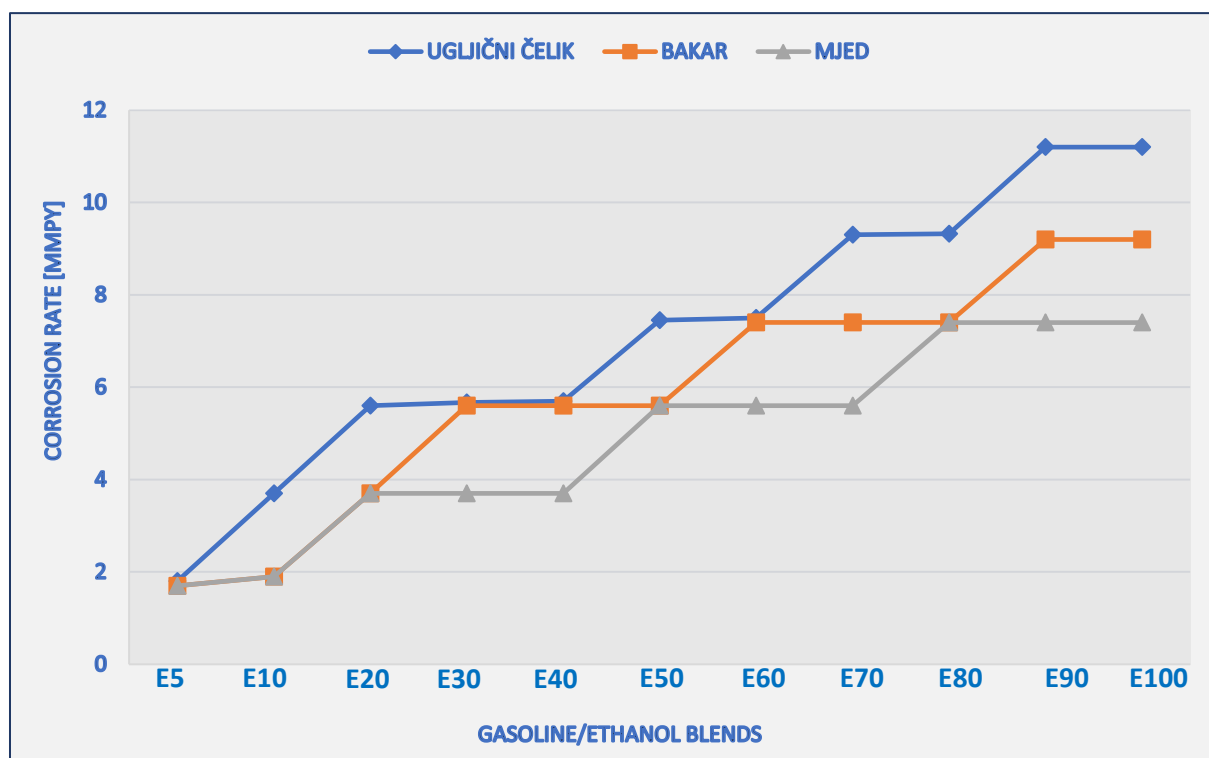
Nemetalni materijali koji se uspješno koriste za transport i skladištenje etanola uključuju termoreaktivnu stakloplastiku, termoplastične cijevi i termoreaktivne spremnike od stakloplastike [6].

10.2. MATERIJALI SPREMNIKA U ODNOSU NA KOROZIJU

Etanol u visokim koncentracijama može dovesti do pojave napetosne korozije, koju je teško otkriti i kontrolirati. To se može ubrzati na zavarenim spojevima ili "tvrdim mjestima" gdje je metalurgija čelika promijenjena. Etanol može ubrzati koroziju u čeliku u sustavima spremnika tako što čisti ili labavi naslage na unutarnjim površinama spremnika i cjevovoda. Etanol nije kompatibilan s mekim metalima kao što su cink, mjed, bakar, olovo i aluminij. Ovi metali će se razgraditi ili korodirati u dodiru s etanolom i eventualno kontaminirati sustav goriva u vozilu.

Uočeno je da je skladištenje i transport mješavine etanola i benzina kritično pitanje, stoga je važan odabir prikladnog inhibitora korozije koji odgovara materijalu konstrukcije.

Na slici 25. se može vidjeti da stopa korozije raste s povećanjem postotka etanola u benzinu za različite materijale spremnika.

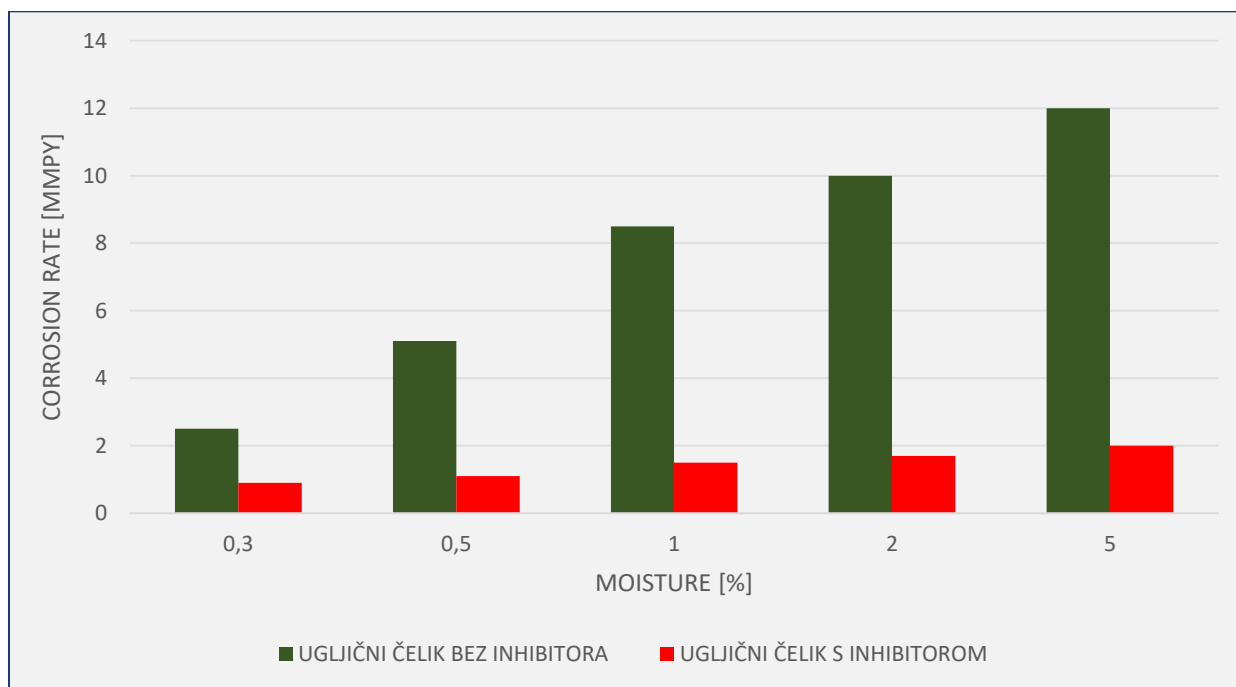


Slika 25: Stopa korozije u odnosu na razne mješavine etanola i benzina [23]

Kako se korozija uglavnom javlja zbog prisutnosti vode/vlage u mješavinama, tako se s povećanjem sadržaja etanola povećava vlaga u mješavinama što rezultira povećanjem brzine korozije. Maksimalno povećanje stope korozije opaženo je kod ugljičnog čelika, što je uglavnom zbog većeg udjela ugljika i željeza u leguri što je čini podložnijim koroziji [23].

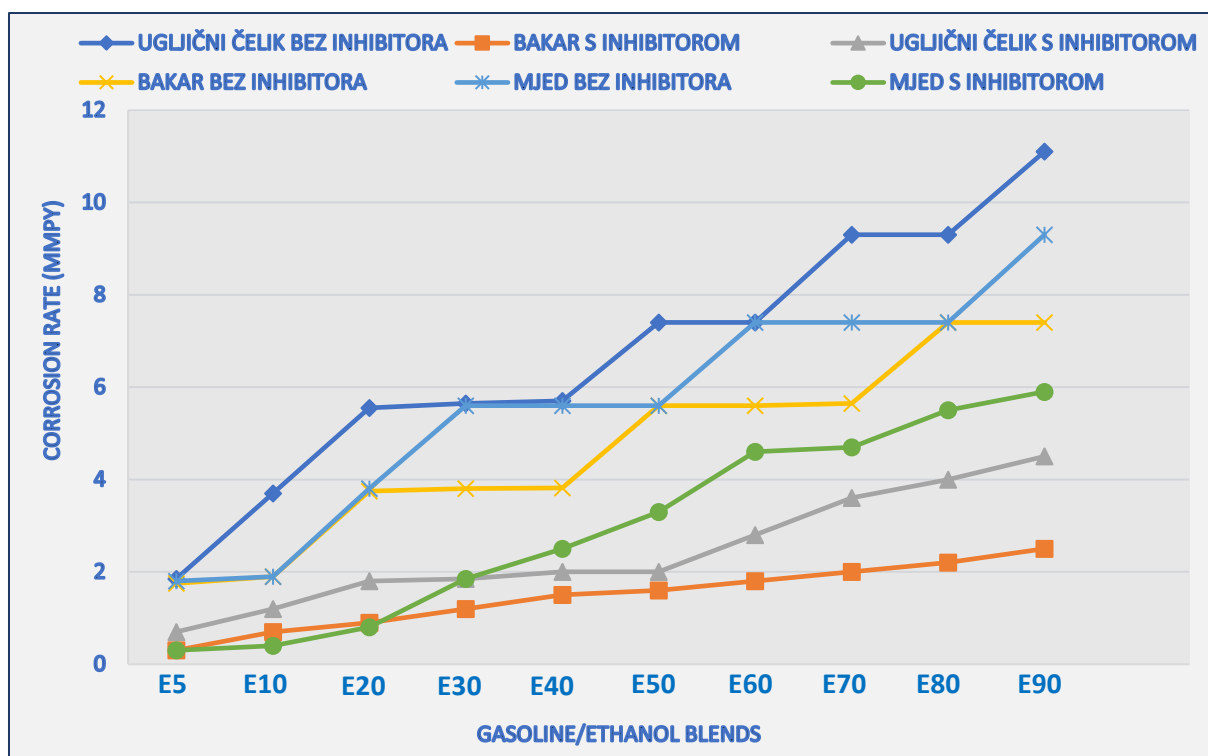
Utjecaj vlage na koroziju ugljičnog čelika s gorivom E5 prikazan je na slici 26. Ugljični čelik je odabran za analizu utjecaja vlage na brzinu korozije jer se općenito koristi za cjevovode i spremnike. Na slici je prikazana usporedba spremnika od ugljičnog čelika sa inhibitorom (crveno) i bez inhibitora (zeleno).

Na slici je prikazano da s povećanjem sadržaja vlage od 0,3 – 5% brzina korozije raste s 2,5 na 12 MMPY. Uočeno je značajno smanjenje brzine korozije (< 2 MMPY) nakon dodavanja inhibitora korozije (10-20 ppm) [23].



Slika 26: Utjecaj vlage na koroziju [23]

Učinak inhibitora proučavan je s različitim mješavinama etanola i benzina na metale poput ugljičnog čelika, bakra i mjedi. Rezultati su prikazani na slici 27. Iz rezultata je uočeno da inhibitor pokazuje značajno smanjenje brzine korozije na svim metalima sa svim mješavinama. U mješavinama E5 i E10 uočeno je značajno smanjenje brzine korozije (< 1 MMPY) s dozom inhibitora od 10 ppm. Na višim mješavinama (od E50 nadalje) potrebna doza inhibitora se povećava do 25 ppm. Inhibitor korozije pokazao je dobru učinkovitost inhibicije (95%) u svim mješavinama sa svim metalima [23].



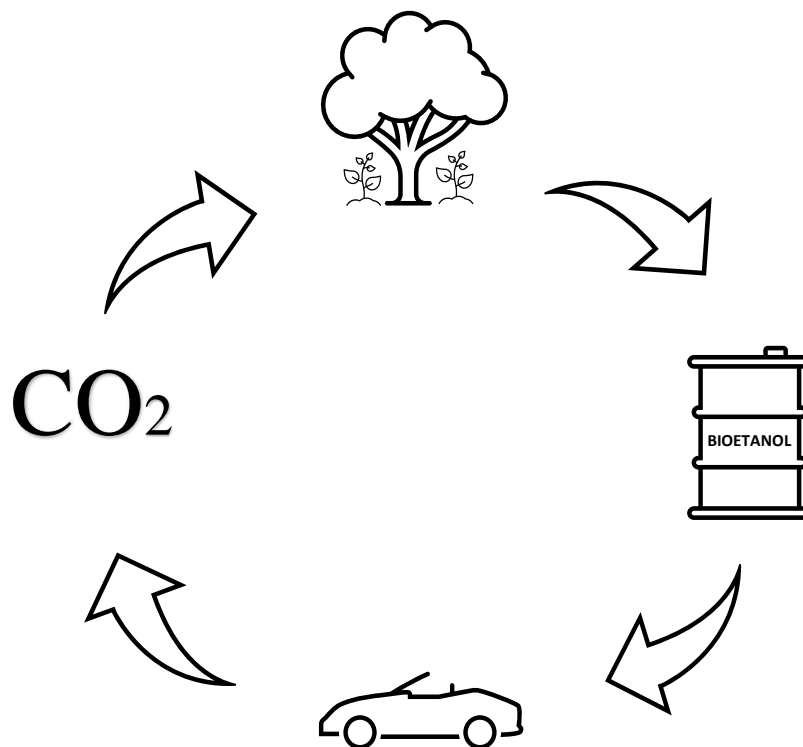
Slika 27: Usporedba stope korozije kod spremnika sa inhibitorima i bez, za različite materijale [23]

ZAKLJUČAK:

Korozija u mješavinama etanola i benzina povećava se povećanjem koncentracije etanola jer se osjetljivost na vlagu također povećava povećanjem količine etanola. Brzina korozije mješavine povećava se s povećanjem sadržaja vlage zbog odvajanja faza i može se smanjiti doziranjem odgovarajuće količine inhibitora korozije.

11. ŽIVOTNI CIKLUS BIOETANOLA

U gorivu bioetanolu može se uočiti tzv. zatvoreni ciklus ugljikovog dioksida jer se nakon izgaranja bioetanola, oslobođeni ugljikov dioksid reciklira natrag u biljni materijal, odnosno biljke koriste CO_2 za svoj rast. Količina stakleničkog plina CO_2 bi se u atmosferi održavala na konstantnoj razini u slučaju kada bi se fosilna goriva u potpunosti zamijenila s bioetanolom. Izgaranjem fosilnih goriva, količina ugljika u atmosferi je u porastu.



Slika 28: Zatvoreni ciklus ugljikovog dioksida

Proces proizvodnje bioetanola koristi samo energiju iz obnovljivih izvora energije; neto ugljikovog dioksida se ne dodaje u atmosferu, što bioetanol čini ekološki korisnim izvorom energije.

12. BUDUĆNOST BIOETANOLA

Predviđa se da će energija iz biomase u cijelom svijetu do 2035. iznositi do 20-30% ukupne primarne energije. Najbrži rast pokazala je proizvodnja biogoriva za promet, uz potporu države. Kako bi se ispunili zahtjevni ciljevi prema scenariju nove politike, opskrba različitim vrstama biomase treba se višestruko povećati, što predstavlja glavne izazove za poljoprivredu, kao i sektor šumarstva i povećava probleme u vezi s potencijalnim društveno-ekonomskim i ekološkim utjecajima.

Tehnologija proizvodnje bioetanola prve generacije je u naprednom stanju s potpuno razvijenim tehnologijama, dostupnom infrastrukturom i tržištima. Međutim, osuđuje se zbog korištenja zemljišta za hranu i njenu proizvodnju. U scenariju nove politike očekuje se smanjenje udjela konvencionalne biomase (usjevi šećera, škroba i uljarica) u ukupnoj potražnji za primarnom energijom u bliskoj budućnosti. Suprotno tome, napredna biogoriva dobivena iz lignocelulozne biomase i biomase algi nude izgled za povećanje opskrbe biogorivima uz zahtjeve za manjim površinama uz povećanje smanjenja stakleničkih plinova. U ovoj fazi, druga generacija tehnologija biogoriva je prilično napredna, s malim brojem komercijalnih postrojenja i oko 100 postrojenja u probnoj i demonstracijskoj skali na globalnoj razini, dok su tehnologije treće i četvrte generacije u fazi istraživanja i razvoja [6].

Etanol dobiva pozornost zbog eskalacije cijena nafte i klimatskih promjena, te je neiscrpan izvor energije, učinkovit i siguran za okoliš te je alternativa benzinu. Važno je naglasiti da, kako bi bio održiva alternativa, bioetanol mora predstavljati visoku neto energetska dobit, imati ekološke prednosti, biti ekonomski konkurentan i biti sposoban proizvoditi se u velikim količinama bez utjecaja na opskrbu hranom. Korištenje različitog otpada (poput drva i poljoprivrednog otpada) i nekonvencionalnih sirovina (kao što su mikroalge) može riješiti problem bez žrtvovanja potražnje za hranom.

Uspjeh industrije etanola u Sjedinjenim Državama i Brazilu izazvao je ogroman interes u zemljama diljem svijeta u kojima su nacije stvorile programe za etanol nastojeći smanjiti svoju ovisnost o uvezenoj energiji, pružiti gospodarski poticaj svojim ruralnim gospodarstvima i poboljšati okoliš. Kako zabrinutost oko emisija stakleničkih plinova raste i zalihe svjetske nafte se sve više iscrpljuju, Europa (posebno Švedska) i zemlje poput Kine, Indije, Australije i nekih zemalja jugoistočne Azije ubrzano proširuju proizvodnju i upotrebu biogoriva.

Istraživanja o poboljšanju energetske proizvodnje bioetanola se nastavljaju i poboljšanja bi trebala rasti. Upravo sada, sve više i više E85 postaja se pojavljuje posvuda i sve više proizvoda, od generatora preko električnih alata do kosilica, početi će koristiti neka alternativna goriva. Već postoje motori koji se mogu pokretati na 100% čisti bioetanol i poboljšanja će pomoći da se ti motori migriraju na druga područja. Veliki proizvođači automobila poput Nissana, Forda i Honde također su uložili novac u modele E85.

13. ZAKLJUČAK

Bioetanol predstavlja obnovljiv izvor energije, za razliku od fosilnih goriva. Biorazgradiv je i topiv u vodi tako da je puno sigurniji za okoliš u slučaju izlivanja. Povećani postotak kisika u mješavini benzina i bioetanola omogućuje bolju oksidaciju benzinskih ugljikovodika uz posljedično smanjenje ugljikovog monoksida i aromatskih spojeva. Njegov viši oktanski broj, u odnosu na benzin, omogućuje motorima s unutarnjim izgaranjem rad s većim kompresijskim omjerom. Veći kompresijski omjer ujedno znači i veće iskorištenje energije, a time i veći stupanj korisnosti motora. Temperatura samozapaljenja i točka paljenja bioetanola više su od benzina, što ga čini relativno sigurnijim za transport i skladištenje. Bioetanol se, također, može smatrati neutralnim za ugljikov dioksid, budući da ga sirovine, odnosno biljke za proizvodnju tog istog goriva, koriste za svoj rast. Međutim, bioetanol ima i određene nedostatke. Energetski sadržaj mu je niži od benzina, odnosno potrebno je više bioetanola, nego benzina, da bi se prešla ista udaljenost. Bioetanol se potpuno miješa s vodom u svim omjerima, dok se benzin i voda ne miješaju. To može uzrokovati da gorivo, u mješavinama bioetanola i benzina, sadrži vodu što dodatno rezultira problemima korozije na mehaničkim komponentama. Tlak para po Reidu bioetanola je vrlo nizak (bioetanol-17kPa, benzin-71kPa), što otežava pokretanje motora pri niskoj temperaturi okoline. Bez pomoćnih sustava, motori koji koriste bioetanol ne mogu se pokrenuti na temperaturi ispod 15°C. Ako se u mješavinama benzina i bioetanola nađe dovoljna količina vode/vlaga, tada će doći do razdvajanja faza (benzin na vrhu, a bioetanol s vodom na dnu spremnika), što može dovesti do oštećenja motora. Proizvodnja bioetanola iz prehrambenih usjeva može povećati cijenu hrane zbog konkurencije s usjevima. To predstavlja problem za zemlje u razvoju gdje bi korištenje prehrambenih usjeva za gorivo moglo dovesti do nestašica hrane. I na samom kraju proizvodni trošak bioetanola je veći od cijena benzina, što još uvijek sprječava popularnost upotrebe bioetanola.

Mješavine dizelskog goriva i bioetanola su još u fazama razvoja kod osobnih cestovnih vozila, dok kod težih/gospodarskih cestovnih vozila (kao što su kamioni i autobusi) primjena postoji. Mješavine dizelskog goriva i bioetanola imaju slične nedostatke kao i mješavine benzina i bioetanola, uključujući smanjenje kilometražu koju mogu prijeći, povećanje cijene u usporedbi s običnim dizelskim gorivom, topljivost etanola u dizelskom gorivu koja ovisi o temperaturi okoliša i sadržaju vode u mješavini. Međutim, prednosti mu uključuju smanjenje štetnih emisija, posebno čestica.

I na samom kraju, tehnologija iz dana u dan raste, svakim danom se nešto novo otkriva u svijetu. Poboljšanja bioetanola i/ili vozila koja će upotrebljavati takvo gorivo ili mješavinu bioetanol/fosilno gorivo, u budućnosti bi trebala biti sve veća, a njegovi nedostaci svedeni na minimum.

LITERATURA:

- [1] – D. Ljubas, Podloge za predavanje iz kolegije Gorivo i mazivo, 2019./20.
- [2] – I. Mahalec, Z. Lulić, D. Kozarac, Motori s unutarnjim izgaranjem, FSB Zagreb, 2016.
- [3] – http://tkojetko.irb.hr/documents/16691_2081.pdf
- [4] - P. Bajpai, Developments in Bioethanol, Springer, India, 2021.
- [5] - <http://biofuel.org.uk/major-producers-by-region.html>
- [6] – C. E. Wyman, Handbook on Bioethanol: Production and Utilization, Routledge, 2018.
- [7] – L. Hajba, Z. Eller, E. Nagy, J. Hancsok, Properties of diesel-alcohol blends, Hungarian journal of industrial chemistry veszprem, 2011.
- [8] – I. Filipović, B. Pikula, Dž. Bibić, M. Trobradović, Primjena alternativnih goriva u cilju smanjenja emisije zagađivača kod cestovnih vozila, Goriva i maziva: časopis za tribologiju, tehniku podmazivanja i primjenu tekućih i plinovitih goriva i inženjstvo izgaranja, 2005., Vol. 44 No. 4, str. 241-253
- [9] – A. S. Oih Yu, P. T. de Nascimento, L. C. da Silva, A. S. Camargo Junior, C. M. Duranti, C. B. Moura, Evolution of Flex-Fuel Technology: A Case Study on Volkswagen Brazil, EnANPAD, Rio de Janeiro, 2010.
- [10] – O. A. Vergel, D. Cardenas, R. Garcia Contreras, C. Mata, Bioethanol-Diesel Blends Used in Diesel Engines and Vehicles under Transient Operation, Bioethanol Technology, IntechOpen, 2020
- [11] – J. R. Moreira, S. M. S. G. Velazquez, E. H. Melo, Use of Ethanol in Diesel – Cycle Engines, Sugarcane bioethanol – R&D for Productivity and Sustainability, San Paulo, 2014.
- [12] – M. I. Šantek, E. Miškulin, S. Beluhan, B. Šantek, Novi trendovi u proizvodnji etanola kao biogoriva, PBF Zagreb, 2015.
- [13] – M. Pavlečić, V. Lulić, S. Gašpari, M. I. Šantek, P. Horvat, B. Šantek, Usporedba različitih tehnika proizvodnje bioetnola na svježem soku šećerne repe, Hrvatski časopis za prehrambenu tehnologiju, biotehnologiju i nutricionizam, 2012., Vol. 7 No. 1-2, str. 112-117
- [14] – G. M. Walker, Bioethanol: Science and technology of fuel alcohol, Ventus Publishing ApS, 2010.
- [15] - V. Janušić, D. Ćurić, T. Krička, N. Voća, A. Matin, Predtretmani u proizvodnji bioetnola iz lignocelulozne biomase, Poljoprivreda, 2008., Vol. 14 No. 1, str. 53-58
- [16] – INA, Biogoriva, Brošura, 2020.

- [17] - G. Najafi, B. Ghobadian, T. Tavakoli, D.R. Buttsworth, T.F. Yusaf, M. Faizollahnejad, Performance and exhaust emissions of a gasoline engine with ethanol blended gasoline fuels using artificial neural network, *Applied Energy*, Elsevier, 2008.
- [18] - C.Dardiotis, G. Fontaras A. Marotta, G. Martini, U. Manfredi, Emissions of modern light duty ethanol flex-fuel vehicles over different operating and environmental conditions, *Fuel*, Elsevier, 2014.
- [19] - D.C. Rakopoulos, E.C. Kakaras, E.G. Giakoumis, Effects of ethanol–diesel fuel blends on the performance and exhaust emissions of heavy duty DI diesel engine, *Energy Conversion and Management*, Elsevier, 2008.
- [20] - T. Sandalci, Y. Karagöz, E. Orak and L. Yüksek, An Experimental Investigation of Ethanol-Diesel Blends on Performance and Exhaust Emissions of Diesel Engines, *Hindawi*, 2014.
- [21] - Chaplin R.A., *Fossil Fuel Handling Vol. 3, Thermal Power Plants*, EOLSS, 2009.
- [22] - O. Lucon, O. de Melo Alvares Jr., S.T. Coelho, *Bioethanol: The Way Forward*, 2014.
- [23] - J. Rawat, P.C.V. Rao and N.V. Choudary, Effect of Ethanol-Gasoline Blends on Corrosion Rate in the Presence of Different Materials of Construction used for Transportation, Storage and Fuel Tanks, *SAE International*, India, 2008.