

Aditivi u motornom benzinu i dizelskom gorivu

Milanović, Niko

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

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:235:502090>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-14**

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Niko Milanović

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Davor Ljubas, dipl. ing.

Student:

Niko Milanović

Zagreb, 2016.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Ovom prilikom zahvaljujem se mentoru rada, izv. prof. dr. sc. Davoru Ljubasu, na stručnoj pomoći i savjetima te praćenju izrade ovog završnog rada.

Također se zahvaljujem svojoj obitelji na bezuvjetnoj podršci tijekom svog akademskog obrazovanja.

Niko Milanović



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomske ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
procesno-energetski, konstrukcijski, brodstrojarski i inženjersko modeliranje i računalne simulacije

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur.broj:	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Niko Milanović** Mat. br.: 0035190858

Naslov rada na hrvatskom jeziku: **Aditivi u motornom benzinu i dizelskom gorivu**

Naslov rada na engleskom jeziku: **Additives in motor gasoline and diesel fuel**

Opis zadatka:

Pouzdan rad današnjih Ottovih i Dieselovih motora nezamisliv je bez korištenja aditiva u gorivu. Goriva porijeklom iz nafte koriste se već više od 100 godina i specifikacije takvih goriva su se razvijale kako bi se zadovoljili promjenjivi zahtjevi korisnika.

U zadnjim desetljećima sve veću važnost dobivaju pitanja poput zaštite okoliša, normiranja emisija iz motora i energetske učinkovitosti procesa izgaranja goriva u motoru, a za njihovo rješavanje dolazi do promjena u sastavu goriva, posebno u vrstama i količinama primijenjenih aditiva. Aditivi u današnjima motornim benzinima i dizelskim gorivima su odgovorni i za poboljšanje određenih svojstava, kao i za uvođenje novih. Općenito, oni su sintetskog porijekla i koriste se u relativno niskim koncentracijama (1-500 mg/kg) u gotovom proizvodu.

Kroz ovaj rad potrebno je:

- objasniti osnovne pojmove iz područja tehnologije pripreme goriva za Ottove i Dieselove motore - motorni benzin i dizelsko gorivo,
- istražiti vrste danas primjenjivanih aditiva za navedena goriva,
- objasniti principe djelovanja (fizikalne i kemijske) za svaku vrstu aditiva,
- utvrditi postoje li ograničenja u dodavanju određenih grupa aditiva u goriva te ako postoje detaljno ih obrazložiti,
- utvrditi sličnosti i razlike u primijenjenim aditivima za motorni benzin i dizelsko gorivo,
- pronaći i opisati norme kojima je regulirana primjena aditiva u navedenim gorivima,
- pronaći podatke o glavnim vrstama aditiva koji se primjenjuju u gorivima dostupnim na tržištu u Republici Hrvatskoj.

U radu navesti korištenu literaturu i eventualno dobivenu pomoć.

Zadatak zadan:
25. studenog 2015.

Rok predaje rada:
1. rok: 25. veljače 2016
2. rok (izvanredni): 20. lipnja 2016.
3. rok: 17. rujna 2016.

Predviđeni datumi obrane:
1. rok: 29.2., 02. i 03.03. 2016.
2. rok (izvanredni): 30. 06. 2016.
3. rok: 19., 20. i 21. 09. 2016.

Zadatak zadao:


Izv. prof. dr. sc. Davor Ljubas

Predsjednik Povjerenstva:


Prof. dr. sc. Igor Balen

SADRŽAJ

SADRŽAJ	I
POPIS SLIKA	IV
POPIS DIJAGRAMA	V
POPIS TABLICA.....	VI
POPIS OZNAKA	VII
SAŽETAK.....	VIII
SUMMARY	IX
UVOD	X
1 NAFTA.....	1
1.1 POSTANAK NAFTE	1
1.2 SASTAV NAFTE	1
1.2.1 Parafini.....	2
1.2.2 Izoparafini	2
1.2.3 Olefini	3
1.2.4 Nafteni (cikloparafini)	4
1.2.5 Aromati	5
1.3 PRERADA NAFTE	5
1.4 PRIMJENA NAFTE	8
2 UVOD U GORIVA	10
2.1 MOTORNI BENZIN	10
2.2 DIZELSKO GORIVO.....	12
3 ADITIVI ZA GORIVA	13
3.1 ADITIVI KROZ POVIJEST.....	14
3.1.1 Razvoj goriva i motora s unutarnjim izgaranjem.....	14
3.1.2 Razvoj aditiva za goriva	17
3.2 ADITIVI U MOTORNOM BENZINU	20
3.2.1 Aditivi protiv stvaranja naboja	20
3.2.2 Deaktivatori metala.....	21

3.2.3	Boje / markeri	22
3.2.4	Deemulgatori	22
3.2.5	Inhibitori korozije	23
3.2.6	Antioksidansi	25
3.2.7	Aditivi za smanjenje trošenja sjedišta ventila.....	26
3.2.8	Aditivi za uklanjanje naslaga	27
3.2.9	Aditivi za poboljšanje tečenja.....	28
3.2.10	Aditivi za smanjenje trenja	29
3.2.11	Aditivi protiv udaranja u motoru	30
3.3	ADITIVI U DIZELSKOM GORIVU	33
3.3.1	Aditivi za poboljšanje tečenja goriva.....	33
3.3.2	Inhibitori korozije	35
3.3.3	Deemulgatori	36
3.3.4	Aditivi protiv stvaranja pjene	36
3.3.5	Stabilizatori dizelskog goriva	37
3.3.6	Boje/markeri	38
3.3.7	Deterđenti.....	39
3.3.8	Dodaci za poboljšanje cetanskog broja.....	40
3.3.9	Aditivi za poboljšanje mazivosti.....	42
3.3.10	Aditivi protiv stvaranja naboja	43
3.4	SPOJEVI S KISIKOM.....	43
3.4.1	Alkoholi	44
3.4.2	Eteri.....	44
3.5	SLIČNOSTI I RAZLIKE MEĐU ADITIVIMA ZA MOTORNI BENZIN I DIZELSKO GORIVO	45
4	NORMATIVNI DOKUMENTI VEZANI UZ ADITIVE ZA GORIVA.....	48
4.1	DIREKTIVA 2009/30/EZ EUROPSKOG PARLAMENTA I VIJEĆA	48

4.2	ISPITNA METODA ZA MJERENJE MAZIVOSTI	49
4.3	ISPITNA METODA ZA PROCJENU STVARANJA NASLAGA NA USISNIM VENTILIMA	50
4.4	ISPITNA METODA ZA OKSIDACIJSKU STABILNOST MOTORNOG BENZINA	51
4.4.1	ASTIM D 525	51
4.4.2	ASTM D 873	51
4.5	ISPITNA METODA ZA TOLERANCIJU VODE MOTORNOG BENZINA ..	52
4.6	ISPITNA METODA ZA ODREĐIVANJE EMULZIJA U MOTORNOM BENZINU	52
4.7	ISPITNA METODA ZA ODREĐIVANJE KOLIČINE SUMPORA U GORIVIMA	53
4.8	ISPITNA METODA ZA PROCJENU INHIBITORA KOROZIJE U MOTORNOM BENZINU	54
4.9	STANDARDI ŠTETNIH EMISIJA.....	54
4.9.1	Europa / Europska unija.....	54
4.9.2	Ujedinjene Države	55
5	ADITIVI ZA GORIVA PRIMIJENJIVANI U REPUBLICI HRVATSKOJ	56
5.1	INA D.D.....	56
5.1.1	Goriva	56
5.1.2	Aditivi	57
5.2	MOLYDON D.O.O.....	58
5.3	DATACOL.....	59
5.4	SPHERA D.O.O.....	60
5.5	RENEKO D.O.O.....	60
	ZAKLJUČAK	61
	POPIS LITERATURE	62
	POPIS PRILOGA.....	63

POPIS SLIKA

Slika 1. Oktan	2
Slika 2. Izooktan 2,2,4-trimetilpentan	3
Slika 3. Buten	4
Slika 4. Cikloheksan.....	4
Slika 5. Benzen.....	5
Slika 6. Primjer cikličkog spoja	21
Slika 7. Antrakinon	22
Slika 8. Primjer inhibitora korozije	24
Slika 9. Primjer thiadiazole spoja.....	24
Slika 10. Oštećenje sjedišta ventila [8]	26
Slika 11. Mehanizam uklanjanja naslaga [10].....	27
Slika 12. Poliizobuten s topivim repom od ugljikovodika	27
Slika 13. Alkil polialkilen glikol eter	28
Slika 14. Glicerol mono oleat.....	29
Slika 15. Oštećen klip kao posljedica udaranja u Ottovom motoru [8]	30
Slika 16. Etilen vinil acetat	33
Slika 17. Nakupine voska na filteru u dizelskom motoru [8].....	34
Slika 18. Struktura jantarne kiseline.....	35
Slika 19. Razlika u volumenu dizelskog goriva bez aditiva (lijevo) i s aditivima (desno) [7]	36
Slika 20. Spoj na bazi silikona	37
Slika 21. Primjer stabilizatora dizelskog goriva - cikloheksil amin.....	38
Slika 22. Stvaranje nakupina oko brizgaljke [8]	39

POPIS DIJAGRAMA

Dijagram 1. Rezerve nafte po zemljama u 2014. prema OPEC-u.....	9
Dijagram 2. Rast kompresijskog omjera u Otto motoru [9].....	16
Dijagram 3. Utjecaj frakcija na zakašnjenje paljenja u dizelskom motoru [9]	16
Dijagram 4. Razvoj aditiva kroz povijest [7]	18

POPIS TABLICA

Tablica 1. Proizvodnja nafte u tisućama barela dnevno [4]	8
Tablica 2. Rezerve nafte u tisućama milijuna barela [4]	9
Tablica 3. Usporedba karakteristika motora s unutrašnjim izgaranjem [9]	15
Tablica 4. Istraživački oktanski brojevi prema [2]	31
Tablica 5. Cetanske vrijednosti pojedinih goriva za Diesel motore [2]	41
Tablica 6. Dopuštena količina spojeva s kisikom u gorivu prema EN 228	44
Tablica 7. Granične emisije štetnih tvari putničkih vozila za benzin [15]	55

POPIS OZNAKA

P	-snaga motora
n	-brzina vrtnje koljenastog vratila
p	-srednji tlak procesa
T	-broj taktova
W	-rad procesa
z	-broj cilindara
V_{max}	-maksimalni volumen procesa
V_{min}	-minimalni volumen procesa
V_H	-radni volumen cilindra
V_K	-kompresijski volumen cilindra
ε	-kompresijski omjer

SAŽETAK

Razvoj motora s unutarnjim izgaranjem potiče i razvoj onoga što koristi u svom radu – gorivo. Istraživanja u području tehnologije motora imaju izravan utjecaj na tehnologiju proizvodnje i pripreme goriva. Kako bi navedena dva aspekta funkcionirala poput cjeline, potrebno ih je međusobno uskladiti. Sklad goriva i motora dovodi njihovu svrhu i funkciju do maksimalnog iskorištenja u svim pogledima bitnim za vozila i čovjeka. Naravno, neprestano se teži savršenstvu, tj. rezultatima koji će zadovoljiti što više zahtjeva.

Osnova goriva je nafta. Izuzetno je bitan čimbenik u automobilskoj industriji i industriji goriva, može se reći – njihova poveznica. Sama nafta ipak nije dovoljna. Potrebno ju je prije upotrebe odgovarajuće obraditi. Karika u lancu bez koje je njena uporaba skoro nemoguća su aditivi. Bez njih bi uporaba nafte bila neisplativa, neučinkovita te ne bi ispunjavala određene norme vezane uz kvalitetu goriva i zaštitu okoliša. Zbog korištenja motornog benzina i dizelskog goriva kao izvora energije u vozilima, postoje aditivi koji se koriste posebno u jednom i posebno u drugom. Neki od njih razlikuju se u većoj mjeri dok su neki vrlo slični što se tiče sastava, kemijskog i fizikalnog djelovanja te ograničenja u dodavanju. Svaki od njih ima specifičnu zadaću kojom poboljšavaju svojstva goriva čime je očita njihova važnost u prilagodbi sirovine za djelotvornu i izrazito raširenu primjenu.

Ključne riječi:

- Nafta
- Prerada
- Motorni benzin
- Dizelsko gorivo
- Aditivi za goriva
- Ograničenje
- Zaštita okoliša

SUMMARY

The development of internal combustion engine encourages the development of what it uses in its work – the fuel. The research in the field of engine technology has direct impact on the production technology and fuel preparation. In order for both of these aspects to function as a whole, they need to be coordinated. Harmony of fuel and engine leads to maximum efficiency of their purpose and function in all aspects relevant to vehicles and people. Of course, the search for perfection is constant, ie. for results which will satisfy as many demands as possible.

The fuel is based on crude oil. It is an extremely important factor in the automotive and fuel industry, it could be – their link. However, oil itself is not sufficient. It needs to be processed in order to be used. The missing link without which its usage would be almost impossible are additives. Without them oil usage would be unprofitable, inefficient and would not comply with specific norms relating to the quality of fuel and protection of the environment. Due to the use of gasoline and diesel fuel as power source in vehicles, there are special kinds of additives for each of them. Some of them are very different while some are quite similar in composition, chemical and physical activity and adding limits. Each of them has a specific purpose to improve the property of the fuel, which makes them important for adjusting raw materials for effective and extremely widespread appliance.

Key words:

- Oil
- Processing
- Motor gasoline
- Diesel fuel
- Fuel additives
- Limit
- Protection of the environment

UVOD

U radu su u početku objašnjeni pojmovi vezani za naftu. Odnosi se na područja postanka, proizvodnje, obrade, sastava i primjene nafte. Od glavne je važnosti kao sirovina za dobivanje motornog benzina i dizelskog goriva.

Na goriva se postavljaju posebni zahtjevi koje određuju proizvođači, potrošači (korisnici, zaštita okoliša) i rafinerije. Na kraju, obuhvaćeni su normama kojih se potrebno pridržavati. Zbog različitog sastava i rada za koji su namijenjeni, neki od tih zahtjeva se razlikuju (npr. za motorni benzin potreban je visok oktanski broj dok je za dizelsko gorivo visok cetanski broj).

Zbog kronologije, rad nakon uvodnog dijela o nafti i osnovama motornog benzina i dizelskog goriva, sadrži povijest vezanu za razvoj aditiva primjenjivanih u gorivima. Istraživanje prati razvoj novih dijelova i tehnologija u motorima i proizvodnji goriva. Vrste aditiva su se mijenjale s vremenom. Prvo nastaju aditivi koji bi sprječavali probleme koji su se prvi javljali. Radi se o detonaciji u motoru i zakašnjenju paljenja te se stoga prvo razvijaju aditivi za poboljšanje oktanskog i cetanskog broja. Kasnije se otkrivaju i ostali kako bi konstantno poboljšavali svojstva goriva i zadovoljavali razne zahtjeve.

1 NAFTA

Današnja najviše korištena goriva – fosilna goriva – porijeklo imaju pretežno u nafti. Postupci prerade nafte, kojima se dobiva gotovi proizvod spreman za daljnju uporabu, razvijeni su prije više od 100 godina. U počecima, nafta je izvirala iz podloge na površinu. Trenutno se krije u velikim dubinama ispod Zemljine površine i morskog dna te je nedostupnija nego u prijašnje vrijeme. Također, s vremenom su se konstantno otkrivala nova nalazišta, ali paralelno s otkrićima rasla je i proizvodnja i potrošnja. Razvijanjem postupaka prerade sirova nafta se pretvara u korisne i upotrebljive proizvode. Ovisno o temperaturi vrenja, nafta se razlaže na različite frakcije (neke od njih su sirovi benzin i dizelsko gorivo koji će biti detaljno analizirani u ovom radu).

1.1 POSTANAK NAFTE

Smatra se da je nafta organskog podrijetla (nastala od organske materije). Radi se o živim biljnim i životinjskim organizmima kao što su npr. razne biljke, ribe, alge, planktoni. Navedeni organizmi živjeli su u morima i oceanima gdje su nalazili povoljne uvjete za razmnožavanje. Nakon njihovog uginuća, padali su na morsko dno gdje su se taložili. Do taloženja je došlo zbog nemogućnosti potpunog raspadanja, a nemogućnost raspadanja zbog anaerobnih uvjeta na velikim dubinama (nedovoljno kisika za potpunu razgradnju organizama). Neprestanim taloženjem naslaga mrtvih bića stvarale su se sve veće naslage te je mulj postajao bogatiji ostacima organizama. Postepenim zatrpavanjem dolazi do tonjenja morskog dna (zajedno s muljem). Javljaju se potpuno anaerobni uvjeti u kojima su aktivne anaerobne bakterije. Povećanjem opterećenja organske tvari zbog velikog pritiska, porasta temperature te djelovanja anaerobnih bakterija dolazi do truljenja – raspadanja bjelančevina te ostalih organskih tvari. Tim postupcima se organska tvar pretvorila u naftu (i prirodni plin) [1].

1.2 SASTAV NAFTE

Nafta se sastoji od složenih smjesa različitih ugljikovodika (parafinskih, olefinskih, naftenskih i aromatskih) te spojeva s dušikom, kisikom i sumporom u nešto manjim količinama. Udjeli navedenih spojeva u nafti određuju njena svojstva. Sve osim ugljikovodika je štetno i nastoji se odstraniti do određene mjere prilikom prerade nafte.

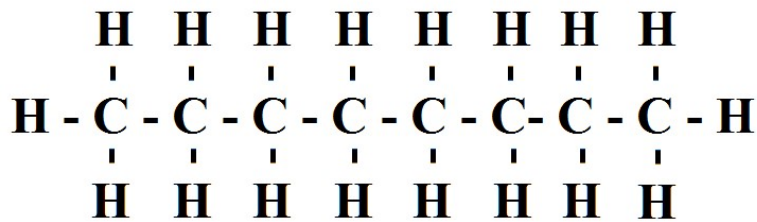
Prema literaturi [1] navedeni ugljikovodici podijeljeni su u dvije grupe prema strukturi na:

- **Lančasti (alifatski):** spojevi ugljika i vodika gdje su atomi ugljika međusobno povezani u otvorenom lancu
- **Prstenasti (ciklički):** ugljikovodici sa zatvorenim lancima.

U daljnjem tekstu posebno je objašnjen svaki od ugljikovodika koji gradi naftu.

1.2.1 Parafini

Parafini su zasićeni lančasti ugljikovodici čiji su atomi ugljika povezani jednostrukom vezom. Opća formula glasi: C_nH_{2n+2} . U motornom benzinu većinom se nalaze lakši parafini (od 5 do 11 ugljikovih atoma) iako se mogu javiti i teži, ali u malim količinama. Teži su stoga zastupljeniji u dizelskom gorivu te ostalim naftnim produktima (petrolej, ulja). Parafini se mogu svrstati u stabilne spojeve zbog zasićenosti (svaka valencija ugljikovog atoma ima atom vodika). Ogrjevna vrijednost im se povećava smanjenjem molekularne mase. Pogodni su u dizelskom gorivu jer povećavaju cetanski broj, dok su manje poželjni u motornom benzinu jer mu daju nizak oktanski broj [1, 2].

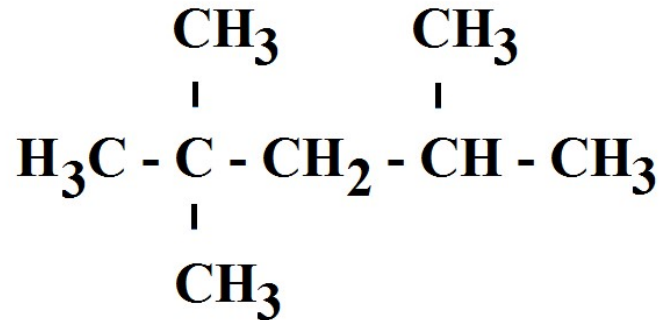


Slika 1. Oktan

Npr. tipičan predstavnik parafina je oktan, C_8H_{18} . Njegova specifična težina prema [1] iznosi $0,704 \text{ g/cm}^3$, vrelište pri $126 \text{ }^\circ\text{C}$ te nizak oktanski broj $OB = -19$.

1.2.2 Izoparafini

Izoparafini su zasićeni lančasti ugljikovodici čiji su atomi ugljika povezani jednostrukom vezom. Opća formula glasi: C_nH_{2n+2} . Definicija i opća formula su iste kao kod parafina, ali razlikuju se u strukturi. Za razliku od parafina, izoparafini imaju bočne ogranke vezane na osnovni lanac. Drukčija strukturalna formula utječe na drukčija fizikalna i kemijska svojstva. Ta pojava se naziva **izomerija**. Promijenjena svojstva su: veća stabilnost, veći oktanski broj (veća otpornost na detonaciju) i veća ogrjevna vrijednost kod benzina dok dizelskom gorivu smanjuju cetanski broj (smanjena sklonost samozapaljenju) [1, 2].

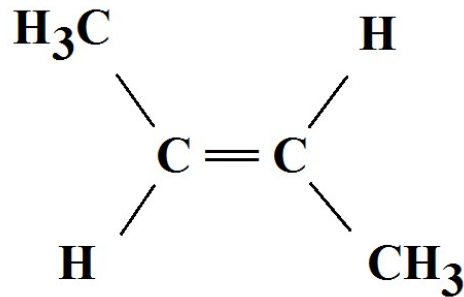


Slika 2. Izooktan 2,2,4-trimetilpentan

Jedan od izomera oktana - 2,2,4 trimetilpentan - (izooktan) ima prema [1] sljedeća svojstva: specifična težina iznosi 0,692 g/cm³, vrelište pri 99,2 °C te visok oktanski broj OB = 100. Očite su razlike ovog izooktana u odnosu na normalni oktan.

1.2.3 Olefini

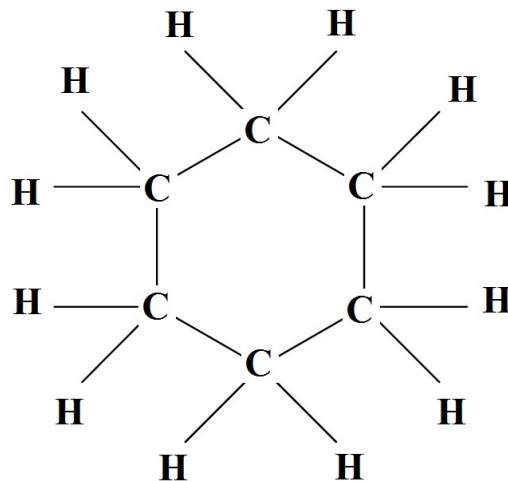
Olefini su nezasićeni lančasti ugljikovodici čiji su atomi ugljika povezani jednom dvostrukom vezom. Takav spoj naziva se **monoolefin** (diolefini – dvije dvostruke veze u spoju, poliolefini – tri i više dvostrukih veza u molekuli). Opća formula za monoolefine glasi: C_nH_{2n}, a za diolefine C_nH_{2n-2}. Olefini su zbog nezasićenosti manje kemijski stabilni od parafina. Problem je u slaboj dvostrukoj vezi koja lako puca, nastaju dvije slobodne valencije na koje se može vezati kisik ili neki drugi element /spoj te dolazi do oksidacije ili polimerizacije. Daljnjim procesom nastaju smole ili drugi spojevi koji su iznimno štetni za rad motora (problemi koje uzrokuju bit će opisani kasnije u tekstu). Time olefini prelaze u nepovoljne spojeve. Navedeno svojstvo lakog kidanja dvostruke veze moguće je pozitivno iskoristiti. U literaturi [1] postoje tri načina stvaranja jednostruke veze. Prvi od njih je hidriranje. Radi se o procesu gdje se olefinu dovodi vodik te isti prelazi u zasićeni parafin. Drugi način je spajanje s vodom čime dolazi do stvaranja alkohola, a treći je polimerizacija, čime se dobivaju izoparafini. Kako olefini imaju manji udio vodika u odnosu na parafine i izoparafine, goriva s većim udjelom olefina imaju manju ogrjevnu vrijednost. Pozitivna strana olefina je što povećavaju oktansku vrijednost motornom benzinu, ali taj benzin se ne smije dugo skladištiti zbog opasnosti od stvaranja smola. Utjecaj olefina u dizelskom gorivu nije pozitivan kao kod motornog benzina jer smanjuju cetanski broj [1, 2].



Slika 3. Buten

1.2.4 Nafteni (cikloparafini)

Nafteni su zasićeni prstenasti ugljikovodici čiji su atomi ugljika povezani jednostrukom vezom u prstenu. Zbog prstenaste strukture, naften mora imati najmanje 3 ugljikova atoma (manje od 3 C atoma bi formirali lanac). Opća formula glasi: C_nH_{2n} . Slične su kemijske stabilnosti kao parafini, ali imaju manju ogrjevnu vrijednost od parafina zbog opće strukture (2 atoma vodika manje – veći postotak ugljika u odnosu na vodik). Benzinima daju visoku oktansku vrijednost (i visoku otpornost detonacijama) dok dizelskom gorivu smanjuju cetanski broj. Što su lanci duži, spojevi su nestabilniji te se otpornost smanjuje [1, 2].

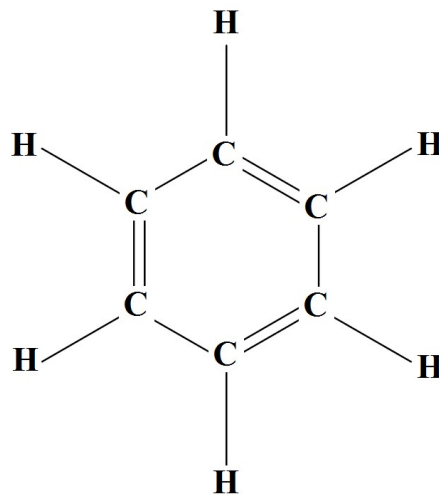


Slika 4. Cikloheksan

Gustoća tipičnog predstavnika ove skupine, cikloheksana, prema [2] iznosi $0,778 \text{ g/cm}^3$, a vrelište $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

1.2.5 Aromati

Aromati su nezasićeni prstenasti ugljikovodici čiji su atomi ugljika povezani naizmjenično jednostrukom i dvostrukom vezom u prsten. Opća formula aromata glasi: C_nH_n . Aromatski ugljikovodici su kemijski stabilni spojevi (stabilniji od olefina, manje stabilni od parafina). Puno je veći postotak ugljika u odnosu na vodik, pri izgaranju daju dosta čađe pa je ogrjevna vrijednost niska. Povoljni su za motorne benzine jer sporo izgaraju i daju im visoku oktansku vrijednost čime se povećava otpornost detonaciji dok su za dizelska goriva nepoželjni zbog niskog cetanskog broja [1, 2].



Slika 5. Benzen

Benzen, prema [2], najvažniji aromatski ugljikovodik, ima gustoću $0,878 \text{ g/cm}^3$, vrelište $80 \text{ }^\circ\text{C}$, a talište $4,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

1.3 PRERADA NAFTE

Nafta je u sirovom stanju nepovoljna za uporabu. Potrebno je odstraniti štetne i nepoželjne sastojke da se izbjegnu posljedice koje bi uzrokovali. Prerodom se dobivaju različite frakcije nafte, različitih svojstava, koje se prikladne za razne namjene. Konačno, svrha prerade je: uklanjanje nečistoća iz sirove nafte, razdvajanje frakcija (i dobivanje produkata) te ponovno čišćenje gotovih produkata. Stoga je prerada prema izvorima [1, 3] podijeljena na sljedeće korake: prethodno čišćenje, frakcijska destilacija i dorada.

Prethodno čišćenje je važan korak jer bi štetne tvari loše utjecale na daljnju preradu, tj. vrši se „priprema“ za nastavak prerade nafte. Nafta se dobiva iz bušotina koje prodiru u unutrašnjost Zemlje. Unutrašnjost Zemlje gdje se nafta nalazi porozne je strukture te je puno nečistoća (zemlja, voda, pijesak i ostale slične tvari). Problem mulja i pijeska prema [1] je što stvaraju pepeo jer ne izgaraju. Pepeo može oštetiti dijelove rafinerije i smanjiti kvalitetu goriva. Čišćenje se obavlja taloženjem. Kako su štetne tvari u sirovoj nafti većinom teže od nje (imaju veću gustoću), padaju na dno, talože se te tako odvajaju od nafte koja se dalje može premjestiti čista bez primjesa. Nešto je kompliciranije odvojiti emulziju vode i nafte gdje je voda vezana u nafti. U skladu s [3], voda se odvaja grijanjem, emulzija se rastvara, a nafta se propušta kroz uređaj zvan dehidrator koji odvaja vodu. Moguće je koristiti i kemijske stvari koje razlažu emulzije.

Frakcijska destilacija nafte prema [3] podrazumijeva fizikalno razdvajanje grupa kemijskih spojeva pod utjecajem različitih temperatura vrenja. Do različitih temperatura vrenja dolazi zbog različitosti u strukturi i veličini molekula. Kako svaka frakcija ima početak i kraj destilacije, ima i određene intervale temperatura između kojih dolazi do spomenutog odvajanja. To područje naziva se područje vrenja. Ono je određeno temperaturom na kojoj počinju destilirati spojevi i temperaturom na kojoj je isparen posljednji spoj te faze [3]. Prvi korak je atmosferska destilacija gdje se dobivaju lakše frakcije. Pri nižim temperaturama izdvajaju se plinovi čime je nafta stabilizirana. Zatim dolazi do izdvajanja sirovog benzina pri temperaturama od 30 °C do 200 °C koji se kasnije koristi za motorne benzine dodavanjem aditiva. Nakon toga slijedi vakuum destilacija gdje se dobivaju teže frakcije kao dizelsko gorivo pri temperaturi od 200 °C do 350 °C te maziva ulja od 350 °C do 480 °C, znači nešto više nego temperature kod sirovog goriva te veće gustoće. Kada temperature kapljevina prijeđu 400 °C, ostaje dio nafte koji nije ispario destilacijom te se provodi cracking. Prema [3], cracking je proces raspadanja nafte pomoću topline (400 do 600 °C) i tlaka (70 bar) pri čemu dolazi do kidanja dugih lanaca ugljikovodika na kraće te se dobivaju benzini s većim oktanskim brojem nego sirovi benzin dobiven atmosferskom destilacijom (ovo je jedna od mogućnosti povećanja otpornosti na udaranje u motoru bez primjene ili uz smanjenje količinu odgovarajućih aditiva u benzinu koji povećavaju oktanski broj). Dobivene lakše molekule opet se prerađuju postupcima frakcijske destilacije i dobivaju prethodno spomenuti spojevi ovisno o području vrenja.

U literaturi [3] spominju se dodatni postupci za postizanje određenih svojstava dobivenih frakcija u slučaju da je cracking bio nedovoljan:

- **Hidriranje nafte:** zasićenje nezasićenih ugljikovodika dodavanjem atoma vodika. Postupkom se postiže zadovoljavajuća postojanost na zraku.
- **Polimerizacija nafte:** provodi se u svrhu pretvorbe plinovitih ugljikovodika koji nastaju crackingom u tekuća goriva. Nezasićeni ugljikovodici (najčešće olefini) međusobno se povezuju preko nezasićenih valencija.
- **Platformiranje nafte:** parafinski ugljikovodici pretvaraju se u izospojeve i arome pomoću platine kao katalizatora. Time se dobivaju kvalitetnija goriva s većom oktanskom vrijednosti.
- **Izomerizacija nafte:** slično platformiranju, ali bez korištenja platine. Mijenja se struktura i raspored spojeva uz jednak broj atoma u svrhu postizanja izospojeva.
- **Aromatizacija nafte:** pretvaranje ugljikovodika u aromatske s ciljem postizanja većeg oktanskog broja.

Dorada nafte služi za odstranjivanje ostalih kemijskih nečistoća iz produkata dobivenih destilacijom nafte. Nakon destilacije, produkti nisu još spremni za korištenje zbog štetnih tvari koje je destilacijom nemoguće izdvojiti. Neki od štetnih sastojaka prema [3] su asfalt, smole, spojevi s kisikom, dušikom i sumporom. Dorada nafte može se u skladu s [3] podijeliti na postupke:

- **Rafinacija:** u procesu rafiniranja, na frakcije se djeluje različitim tvarima koje imaju određena svojstva za čišćenje. Uz poboljšana svojstva, gorivima se prilikom rafinacije utječe na boju i miris. Prema [1], opisan je postupak rafinacije benzina (sirovog benzina dobivenog destilacijom) u sljedećim koracima:
 - Djelovanje sumpornom kiselinom (odstranjuje smole iz benzina na način da ih veže ili taloži na dno).
 - Djelovanje lužinom (lužina ima funkciju neutralizacije naftenske i sumporne kiseline koja može zaostati iz prvog koraka).
 - Djelovanje Na_2PbO_2 (sprječavanje korozije pretvaranjem iz aktivnih u neaktivne spojeve).
 - Filtriranje „teran“ zemljom (zemlja ima svojstvo prikupljanja smola koje sumporna kiselina nije uspjela ukloniti te čini benzin bezbojnim i čistim).
 - Ispiranje vodom (ispiranje viška lužine preostale iz drugog koraka).

- **Deparafinacija:** nafta sadržava značajne količine parafinskih ugljikovodika koje je potrebno odstraniti (goriva s visokim udjelom parafina mogu imati problema s nastajanjem voska). Deparafinacija se provodi hlađenjem dobivenih produkata gdje dolazi do skrućivanja parafina. Parafine u tom stanju lako je moguće odstraniti raznim filterima.
- **Deasfaltacija:** odstranjivanje spojeva asfalta iz naftnih derivata.

Tablica 1. Proizvodnja nafte u tisućama barela dnevno [4]

	2004.	2006.	2008.	2010.	2012.	2014.
Sj. Amerika	14160	13724	13156	13847	15555	18721
J. Amerika	7166	7479	7398	7350	7317	7613
Europa, Euroazija	17572	17587	17576	17692	17119	17198
Bliski Istok	24873	25734	26417	25777	28502	28555
Afrika	9313	9945	10203	10095	9275	8263
Pacifik	7854	7947	8097	8428	8382	8324

1.4 PRIMJENA NAFTE

Nafta je tamnosmeđa, zelenkasta do smeđe-crna viskozna tekućina. Specifična težina je između 0,73 i 1. Miris je neugodan u slučaju velikih količina sumpora dok inače ovisi o udjelu ostalih komponenata. [2]

Svojstva nafte omogućuju njenu uporabu u velikom broju djelatnosti. Od samog početka, kada je nafta pronađena, koristila se za premazivanje puteva, baklje su se natapale u naftu zbog dugotrajne zapaljivosti itd. S vremenom nafta se počinje koristiti u rasvjeti (iz nafte se dobivalo oko 25% petroleja što je bilo izrazito neekonomično [1]). Daljnjim istraživanjem i razvojem Ottovog i Dieselovog motora, dolazi do drastičnog povećanja potrošnje nafte. Time postaje najveći energetska izvor u svijetu.

Značajna je kao pogonski izvor snage u većini vozila, tj. u svim vrstama prometa (cestovni, pomorski, željeznički, zrakoplovni). Podmazivanje uređaja je povezano s vozilima i strojevima općenito, stoga se njeni derivati koriste kao maziva sredstva.

Nafta nalazi primjenu i u petrokemijskoj industriji. Dobivaju se razne sirovine iz naftnih derivata koje se kasnije prerađuju i koriste za dobivanje konkretnih proizvoda (plastika, vosak, najlon, sintetski materijali).

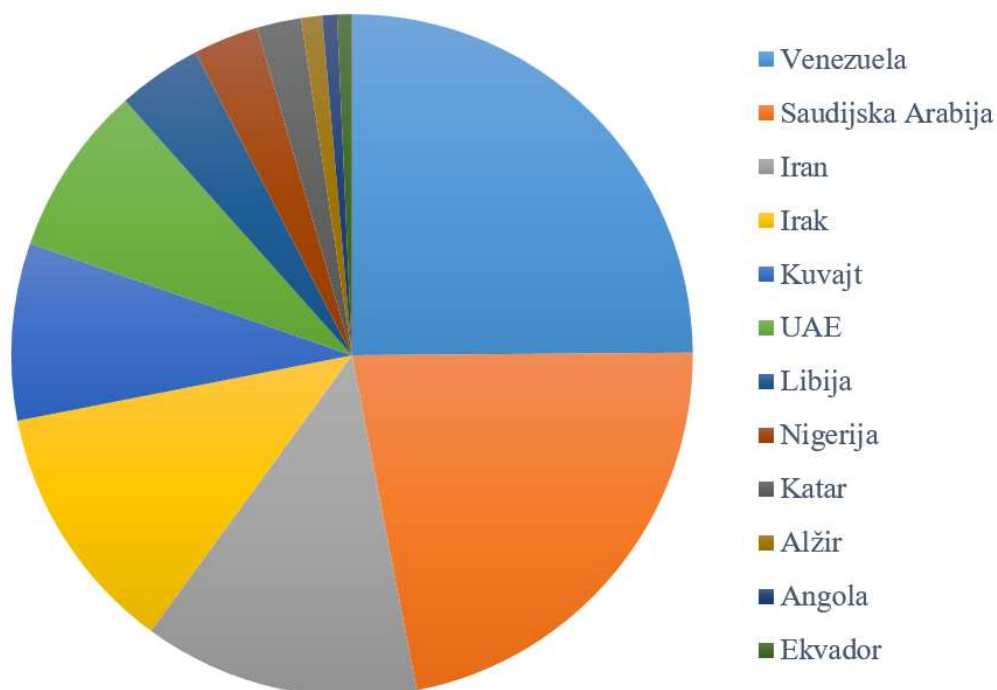
Također je jedan od izvora za dobivanje električne energije u nekim elektranama.

Jedan od dokaza velike važnosti nafte su česti ratovi. Iz toga proizlazi da je nafta značajna za svaku zemlju te je trenutno nemoguće zamisliti funkcioniranje djelatnosti i svijeta bez njenog korištenja.

Tablica 2. Rezerve nafte u tisućama milijuna barela [4]

	1994.	2004.	2014.
Sj. Amerika	127,6	223,7	232,5
J. Amerika	81,5	103,4	330,2
Europa, Euroazija	141,2	140,8	154,8
Bliski Istok	663,6	750,1	810,7
Afrika	65	107,6	129,2
Pacifik	39,2	40,6	42,7

Dijagram 1. Rezerve nafte po zemljama u 2014. prema OPEC-u



2 UVOD U GORIVA

Goriva su trenutno najzastupljeniji izvor energije u industriji općenito. Međusobna povezanost svih djelatnosti je nezamisliva bez goriva kao pokretača u proizvodnji ili njegovog korištenja u društvenim djelatnostima. Dva najvažnija sektora ljudske djelatnosti koja koriste gorivo za izvor energije su industrija i promet (gdje pripadaju i razne društvene djelatnosti povezane s transportom). Upotrebu je pronašlo i u velikim tvorničkim udruženjima i kod pojedinaca. Zbog svakodnevnog korištenja, gorivo je jedan od iznimno važnih resursa za čovječanstvo.

2.1 MOTORNI BENZIN

Motorni benzin koristi se kao gorivo za Ottove motore. Usisava se u cilindar, komprimira se te malo prije GMT se zapali uslijed djelovanja iskre na svjećici. Jedan od glavnih zahtjeva na motorni benzin je izbjegavanje samozapaljenja (tj. paljenja prije preskakanje iskre) [1]. U slučaju samozapaljenja, došlo bi do štetnog i naglog izgaranja smjese što se naziva detonantno izgaranje.

Kao što je objašnjeno u poglavlju „Prerada nafte“, motorni benzin se dobiva različitim postupcima. Tako prema [1] postoji:

- **Destilacijski benzin** (dobiven atmosferskom destilacijom)
- **Cracking benzin** (dobiven postupkom crackinga).

Destilacijski benzin predstavlja jednu od najlakših frakcija nafte (dobiven pri nižim temperaturama vrenja). Sastoji se većinom od parafinskih i naftenskih ugljikovodika, nešto manje od aromatskih, dok nezasićenih ugljikovodika ima u iznimno malim ili nikakvim količinama. Problemi destilacijskog benzina su nizak oktanski broj i ogrjevna vrijednost, ali prednost je dobra kemijska stabilnost zbog velikog udjela zasićenih ugljikovodika. Kako je visok oktanski broj iznimno važna stavka u motornim benzinima, destilacijski benzin se ne koristi kao osnovni sastojak. Cracking procesom se iz ostataka nafte dobiva nova količina benzina. Ostatak, tj. sirovina za dobivanje dodatnog benzina crackingom naziva se mazut (frakcija nafte koja je građena od dugačkih lanaca ugljikovodika). Dobiveni benzin sadrži i nezasićene ugljikovodike što je nepovoljno zbog sklonosti stvaranju smola. Kemijski je nestabilniji od destilacijskog, ali ima veću oktansku vrijednost. Moguće ga je stabilizirati hidriranjem čime zadržava svojstvo visokog oktanskog broja uz povećanje stabilnosti. Ipak, i tako tretirani benzin ostavlja mjesta za poboljšanje stoga mu se dodaju razni aditivi za poboljšanje svojstava.

Na kraju svih procesa, motorni benzin se pretežno sastoji od benzina (>50%), dodatnih komponenata (5-40%) te aditiva (2-5%) [1]. Npr. osnova može biti destilacijski, a dodatna komponenta cracking benzin ili izoparafini ako se traži visoka otpornost prema detonaciji. Kombinacija komponenata ovisi o traženim svojstvima.

Tehnički zahtjevi na motorni benzin koje mora zadovoljiti zbog sigurnog i efikasnog rada motora [1]:

- Izgaranje motornog benzina bez pojave detonacije
- Potpuno izgaranje smjese benzina sa zrakom u svim uvjetima rada
- Sprječavanje stvaranja čađe pri izgaranju goriva
- Zadržavanje osobina dobivenih proizvodnjom sve do uporabe (skladištenje)
- Stabilnost benzina pri svim uvjetima

U skladu s normom EN 228 koja propisuje određenu kvalitetu motornog benzina koju mora zadovoljavati proizlaze zahtjevi za motorni benzin prema literaturi [5] i svrstavaju se na sljedeći način:

- **Proizvođači automobila:** oktanski broj, destilacijska svojstva, tlak para, oksidacijska stabilnost, sadržaj (smole, olova, fosfora, sumpora), odgovarajući aditivi, sadržaj spojeva s kisikom.
- **Zaštita okoliša:** sadržaj (olova, sumpora, benzena, aromata, olefina), kraj destilacije, tlak para.
- **Naftna industrija:** minimalne promjene u odnosu na prethodne norme.

2.2 DIZELSKO GORIVO

Dizelsko gorivo koristi se za pogon Diesellovih motora. Prvo se u cilindar Diesellovog motora usisava zrak, komprimira se pri čemu mu raste tlak i temperatura te neposredno prije GMT u vrući zrak, pomoću pumpe za ubrizgavanje, ubrizgava se gorivo koje se trenutno zapali uslijed visoke temperature. Točka samozapaljenja dizelskog goriva iznosi oko 350 °C tako da se ono upali bez poteškoća (temperatura komprimiranog zraka je od 500 do 700 °C). Iz toga se vidi osnovni zahtjev na dizelska goriva – sklonost samozapaljenju (gorivo se mora lako zapaliti i bez kašnjenja jer u suprotnom može doći do pojave detonantnog izgaranja) [1].

Struktura sastava dizelskog goriva prema [1] ista je kao kod motornog benzina (osnova, dodatne komponente, aditivi). Osnovu čine goriva dobivena vakuum destilacijom (viša temperatura vrenja i elementi veće molekularne težine od motornih benzina), dodatne komponente mogu biti isto frakcije dobivene crackingom, a aditivi su većinom - za povećanje cetanskog broja te dodaci za poboljšanje tečenja (1-3%). Poželjno je da sirova nafta iz koje se dobiva dizelsko gorivo sadrži parafinske te naftenske ugljikovodike.

Zahtjevi postavljeni na dizelsko gorivo u svrhu ostvarivanja sigurnog i efikasnog rada Diesellova motora prema [1] su:

- Kontinuirano ubrizgavanje goriva u prostor za izgaranje
- Samozapaljenje bez pojave detonacije
- Potpuno izgaranje, bez pojave čađe
- Izbjegavanje korozije u sustavu
- Minimalni gubitci uzrokovani trenjem
- Velika kemijska stabilnost pri skladištenju

Kvaliteta dizelskog goriva određena je normom EN 590. Kako bi ona bila zadovoljena, postoje određeni zahtjevi na dizelska goriva koji moraju biti ostvareni [6]:

- **Proizvođači automobila:** cetanski broj, mazivost, sadržaj sumpora i poliaromata, svojstva destilacije, oksidacijska stabilnost, sadržaj biokomponentata, viskoznost, ostatak ugljika (koks), sadržaj pepela.
- **Zaštita okoliša:** sadržaj sumpora i poliaromata, svojstva destilacije (kraj destilacije), plamište.
- **Naftna industrija:** minimalne promjene u odnosu na prethodne norme.

3 ADITIVI ZA GORIVA

Širok spektar primjene goriva potiče neprestana istraživanja i proučavanja u smislu poboljšanja i povećanja učinkovitosti njihove primjene. Pri tome naglasak je na dodavanju aditiva u gorivo koje se dobije nakon prerade nafte. U suprotnom, gorivo netretirano aditivima, bilo bi nepogodno za korištenje zbog problema koji bi se javili u kasnijem radu motora. Naravno, motorni benzin i dizelsko gorivo zahtijevaju različite dodatke/aditive zbog različitog sastava te ujedno i različitih nepogodnosti kojima se izlažu tijekom rada (npr. poboljšanje oktanskog broja, poboljšanje cetanskog broja, inhibitori korozije, deterdženti,...). Stoga se razlikuju dodaci za motorni benzin i dizelsko gorivo.

Općenito aditivi se dodaju kako bi poboljšali neka svojstva goriva, održali ta svojstva koja se mogu manifestirati boljim značajkama samog vozila ili iz nekih drugih razloga koja nisu toliko značajna za performanse samog motora i vozila kao zadovoljavanje određenih normi i štetnih emisija. Najčešće se dodaju u gorivo za vrijeme proizvodnje u rafinerijama iako je korisnik u mogućnosti sam dodavati ih izravno u spremnik u vozilu. Koriste se u iznimno malim količinama (u jedinicama mg/kg) čime ne mijenjaju drastično kemijski sastav goriva.

Razvoj samog vozila i sustava unutar njega provodi se, naravno, s ciljem poboljšanja značajki koje direktno utječu na manje troškove i reducirano održavanje vozila. Neki od tih razvoja su poboljšanje kompresijskog omjera, ugrađivanje katalitičkog konvertera, elektronički upravljački sustav koji regulira sustav ubrizgavanja itd. Pošto se s vremenom kroz povijest mijenja prvenstveno društvo, gledajući iz aspekta industrije vozila i svega ostalog povezanog s vozilima, ljudi zahtijevaju vozila boljih performansi, manju potrošnju, više putuju na veće udaljenosti, sve više i više robe i drugih dobara se prevozi s jednog odredišta na drugo te se pazi na očuvanje prirode i okoliša, vozila su neprestano podložna promjenama. Kao što je rečeno, veliku ulogu igraju poboljšanja na samim vozilima i motoru, ali ne smije se zanemariti doprinos na razvoju goriva, tj. aditivima koji im se dodaju jer bez njih bi ostale promjene bile smanjene. Prema citatu iz [7] očito je kako je proizvodnja i primjena aditiva proširena i po cijelome svijetu kao jedna aktivna grana industrije koja primjenu nalazi u širokom spektru poslova te definitivno ima svijetlu budućnost: „Industrija aditiva za goriva je značajan operativni sektor svjetske ekonomije, sa svjetski raširenim prometom od oko 7000 milijuna € (1900 milijuna € u Europi) te potrošenim iznosom za istraživanje i razvoj (R&D) u 2005. godini od 400 milijuna € (115 milijuna € u Europi). Industrija broji 8400 zaposlenika širom svijeta (2800 u Europi), održavajući 75 R&D i tvorničkih mjesta diljem svijeta (25 u Europi)“. Ogroman broj poslovnica, tvornica, zaposlenika i ostalih čimbenika neki su od pokazatelja uspješnosti i

razvijenosti u području primjene i razvoja aditiva u gorivima. Stoga su općenito dodaci gorivima u petrokemijskoj industriji od izravne važnosti jer je kao konačni rezultat primjene zapravo smanjenje troškova (u to su uključeni produljeni vijek trajanja, spriječena oštećenja na motorima i ostalim dijelovima vozila, veća iskoristivost sirovine, ekološka zaštita itd.).

3.1 ADITIVI KROZ POVIJEST

Od samog početka, prvog osmišljenog i konstruiranog motora, povezanost goriva s motorima prati njihov razvoj. Zbog raznih promjena, donošenja novih normi i zakona, konkurencije i ostaloga, aditivi korišteni za goriva također su u neprestanom istraživanju kako bi zajedno poput cjeline zadovoljili i ispunili uvjete i zahtjeve koji se na njih postavljaju. Poveznica svih triju stavki utječe na suradnju i zajednički razvoj raznih područja. Neki od njih su: industrija goriva, rafinerije, marketing, inženjeri, transport itd.

3.1.1 Razvoj goriva i motora s unutarnjim izgaranjem

Motori za vozila izrađivani su za pojedinu vrstu goriva. Prema zastupljenosti i tadašnjoj otkrivenosti, koristila su se fosilna goriva. Korisnik fosilnih goriva te temelj iz kojeg je nastao motor s unutarnjim izgaranjem je parni stroj. Krajem 18. st. James Watt razvija funkcionalan i praktičan parni stroj. Pripada toplinskim strojevima (isto kao i sadašnji motori s unutarnjim izgaranjem). Problem je što je bio skup za čovječanstvo u to doba. Radi se na istraživanjima i poboljšanjima poput korištenja raznih tehnologija lijevanja i mehaničke obrade. Idući je bio Francuz Lenoir koji je 1860. izradio motor pogonjen plinom za uličnu rasvjetu (plin dobiven iz ugljena za razliku od prirodnog plina). Poznati Otto s Langenom 1867. osmišljava atmosferski plinski stroj baziran na prethodnom plinskom. Razlika je što atmosferski prilikom rada pomoću podtlaka uvlači zrak iz atmosfere. Zatim Daimler sa svojim prvim motociklom pogonjenim benzinskim motorom 1885. godine, Benz s automobilom 1886. (plinski pogon, električno paljenje) sve do Dieselog izuma 1924. godine. Razvio je automobil s izravnim ubrizgavanjem goriva. To je ujedno i prijelaz s plina na kapljevitog gorivo. Nakon toga je krenula proizvodnja i usavršavanje novih tipova motora i vozila (Ford Model T, Citroen DS, Volkswagen Buba,...) bazirani na današnjim Ottovim i Dieselovim motorima [8, 9].

Tablica 3. Usporedba karakteristika motora s unutrašnjim izgaranjem [9]

KARAKTERISTIKA	KRAJ 19. st.	KRAJ 20. st.
Specifična snaga [kW/l]	2	47
Specifična masa [kg/kW]	5	1
Stupanj korisnosti [%]	20	35
Brzina vrtnje [o/min]	700	5500
Broj cilindara [-]	1-3	1-8

Može se istaknuti kako su oktanski i cetanski broj jedni od najvažnijih čimbenika u motornom benzinu, odnosno dizelskom gorivu. Na njihovu razinu izravno utječe konstrukcija motora, tj. kompresijski omjer, a kompresijski omjer na snagu motora što se vidi iz formule [8]:

$$P = W \cdot z \cdot \frac{2n}{T} = V_H \cdot p \cdot z \cdot \frac{2n}{T}, \quad W$$

Gdje su:

- n, s^{-1} -brzina vrtnje koljenastog vratila
- p, Pa -srednji tlak procesa
- T -broj taktova
- V_H, m^3 -radni volumen cilindra
- W, J -rad procesa
- z -broj cilindara

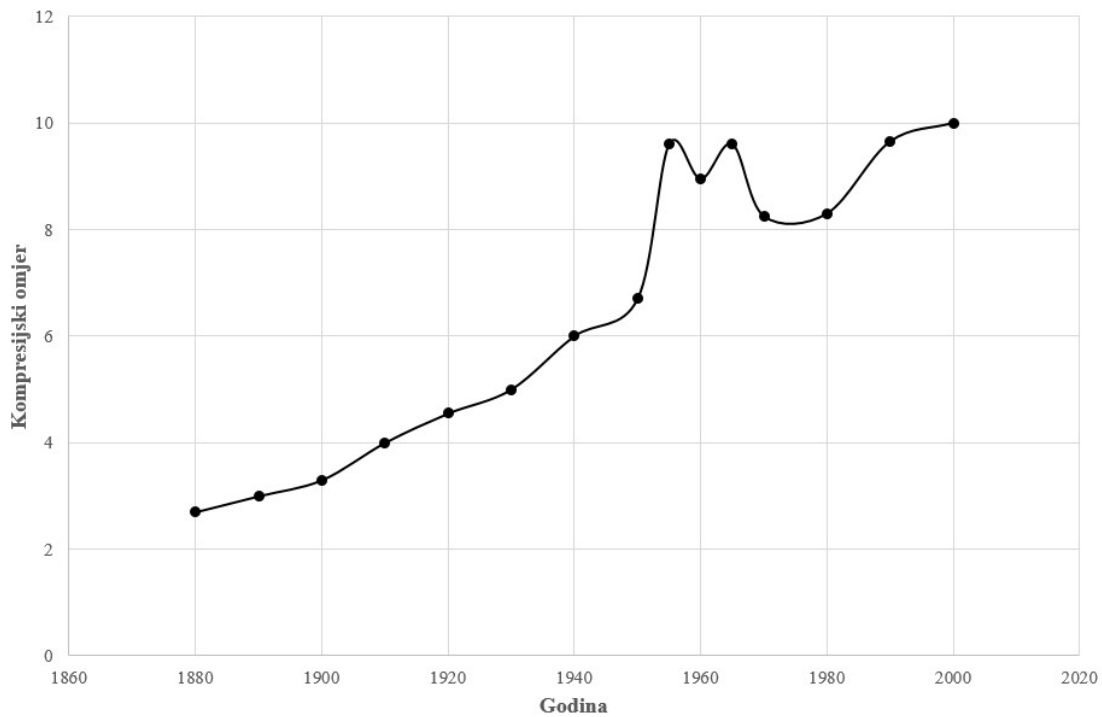
Izraz za kompresijski omjer glasi [8]:

$$\epsilon = \frac{V_{max}}{V_{min}} = \frac{V_H + V_K}{V_K}$$

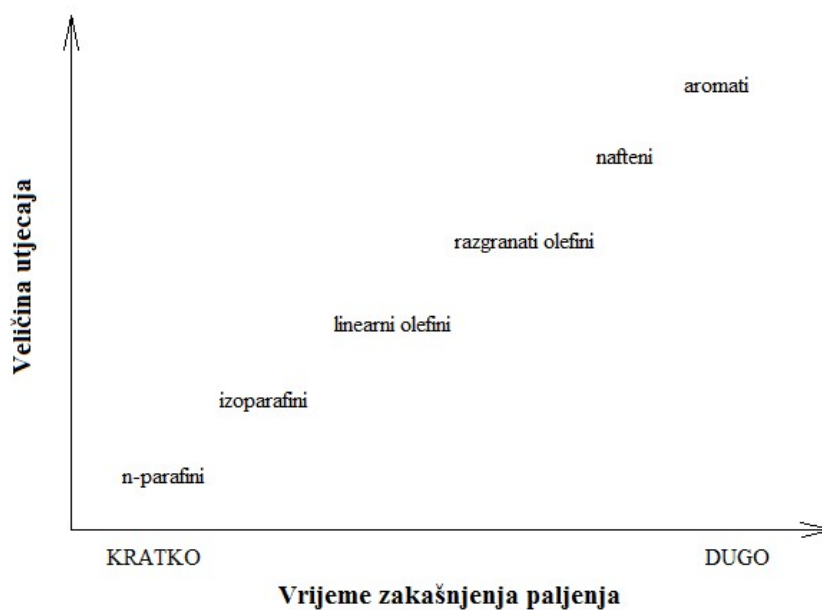
Gdje su [8]:

- **Radni volumen cilindra** V_H – volumen kojeg opiše klip gibajući se od gornje mrtve točke do donje mrtve točke
- **Kompresijski volumen** V_K – najmanji volumen cilindra

Kompresijski omjer je bitan kao zaštita od pojave detonantnog izgaranja u motoru. Povezanost oktanskog broja i kompresijskog omjera leži u istoj funkciji koju trebaju zadovoljiti. Kako je kompresijski omjer proizlazio iz konstrukcije motora te svojstava i osobina goriva, u dijagramu ispod prikazan je njegov rast. Vidljiv je jedino pad 1972. godine zbog prestanka korištenja tetraetil olova kao aditiva u benzinu.

Dijagram 2. Rast kompresijskog omjera u Otto motoru [9]

Cetanski broj ovisi o više čimbenika koji određuju osobine dizelskog goriva (npr. gustoća, viskoznost, temperatura destilacije, sastav). On direktno utječe na zakašnjenje paljenja o kojem je bilo govora u poglavlju 2.2 *Dizelsko gorivo*. U dijagramu ispod prikazana je ovisnost zakašnjenja paljenja o frakcijama prisutnim u dizelskom gorivu.

Dijagram 3. Utjecaj frakcija na zakašnjenje paljenja u dizelskom motoru [9]

3.1.2 Razvoj aditiva za goriva

U samim korijenima razvoja motora nije bilo potrebe za razvijanjem aditiva za goriva. Tek početkom 20. stoljeća kada su razvijeni motori s paljenjem na iskru i kompresijom zraka na dovoljno visoki tlak, počinju se koristiti odgovarajuća kapljevita goriva te se javljaju i prvi aditivi namijenjeni za novokorištena goriva i motore.

Povijest aditiva za motorni benzin

Prvi otkriveni aditivi u prvom desetljeću 20. st. prema [5] bili su na bazi alkil nitrata ili nitrofenola. Prvenstvena funkcija je tada bila što veća snaga motora što su aditivi donekle pružali, ali uz velike probleme. Javljanje problema udaranja u motoru nije dozvoljavalo neometani rad i funkciju. Stoga je tvrtka „General Motors Corporation“ istražila i pustila u primjenu tetraetil olovo kao sredstvo protiv udaranja. Proizvod je komercijaliziran 1923. godine te je zadovoljavao većinu zahtjeva vezanih za snagu, iskoristivost i uspješan rad motora. Jedan je od prvih aditiva uspješno primijenjenih u motornom benzinu.

U to vrijeme, 1920-ih godina razvijaju se nove tehnike obrade nafte, tj. dobivanja goriva. Uveden je postupak cracking. Crackingom je dobiven benzin s većim oktanskim brojem (boljom kvalitetom), ali uz prisutne štetne pojave. Najčešće je kao nusprodukt nastajala smola ili slične gumaste formacije. Nešto godina nakon uvođenja novog postupka, 1930-ih, razvijeni su novi aditivi zvani antioksidansi u svrhu zaštite od stvaranje smole. S vremenom su navedeni aditivi sve više razvijani i poboljšavani zbog sve češćih postupaka crackinga te zahtjeva za većim oktanskim brojevima.

Između 1950. i 1960. veća pažnja se pridaje razvijanju dijelova i sustava za kompletan protok goriva (usisni i ispušni sustav). To je potaklo razvoj aditiva koji bi očuvali navedene dijelove. Tako se 1970-ih i 1980-ih uvode aditivi za uklanjanje naslaga zaduženi za sprječavanje i uništavanje nastalih formacija koje su štetno utjecale na emisiju i sam rad motora.

Nakon 1980. godine prelazi se s olovnog na bezolovni benzin. Aditivi protiv udaranja na bazi olova također su povučeni iz primjene. Kako je olovo imalo i zaštitnu funkciju sjedišta ventila, bilo je potrebno razviti aditive s istom funkcijom, ali da nisu štetni za ostale dijelove motora.

Nakon otkrivanja i razvijanja aditiva korisnih za ispravan rad motora, počinju se razvijati aditivi u drugom smjeru. Odnosi se većinom na područja orijentirana korisnicima, npr. manja potrošnja goriva, bolje ubrzanje, manje štetnih emisija, veća snaga, veći stupanj iskoristivosti [5, 7].

Povijest aditiva za dizelsko gorivo

Primjena dizelskog goriva i povećani zahtjevi na njega doveli su do razvoja aditiva. Poseban značaj u skladu s literaturom [7] imali su aditivi koji su pomagali pri hladnom pokretanju motora te oni za poboljšanje samozapaljenja sa to manjim zakašnjenjem. Počeli su se koristiti od 1920. godine pa sve do danas uz nikakve ili beznačajne promjene. Kako je u to vrijeme gorivo bilo niže kvalitete nego danas, primjena navedenih aditiva je bila neophodna. Druga opcija je napredniji sustav za tok goriva što je tada isto bilo nemoguće.

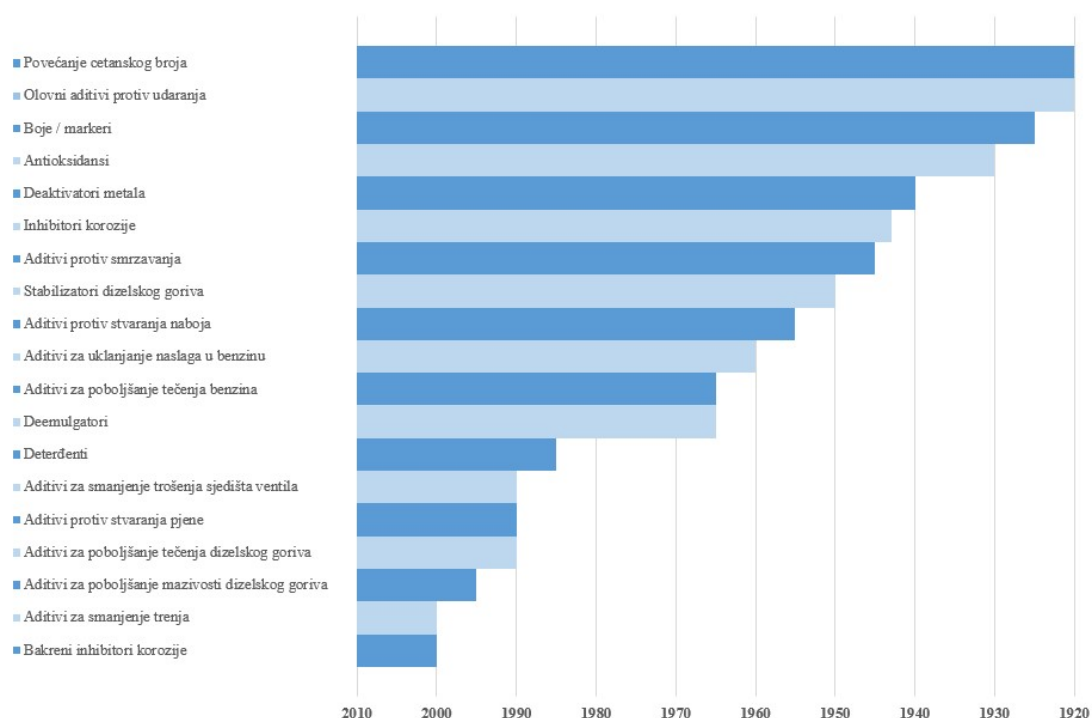
Dio dobiven crackingom sadrži više oktanske, a niže cetanske vrijednosti što je za dizelsko gorivo nepovoljno. Zbog toga se razvijaju i u upotrebu uvode aditivi za poboljšanje cetanskog broja koji će omogućiti korištenje i tako dobivenog goriva. Povećane su količine iskorištenih produkata te je povećana kvaliteta dizelskog goriva. S vremenom se ovaj aditiv pokazao kao jedan od najkorisnijih i najpotrebnijih za dizelska goriva.

Nakon 1980-ih godina pokazala se potreba za aditivima za uklanjanje naslaga/deterdženata koji bi održavali cijeli sustav čistim.

Kako je količina sumpora u gorivu ograničena, potrebno je aditivima za poboljšanje mazivosti nadomjestiti njegova maziva svojstva.

Razvijaju se aditivi protiv stvaranja naboja te aditivi koji stabiliziraju gorivo (sprječavanje oksidacije, reagiranja metala s površinama unutar sustava) [7].

Dijagram 4. Razvoj aditiva kroz povijest [7]



Danas se više vrsta aditiva prodaje zajedno u tzv. multifunkcionalnim paketima. Pokazalo se učinkovitim i vrlo isplativim. Uz to je puno jednostavnije nego kupovina i korištenje pojedinih aditiva zasebno. Multifunkcionalni paketi za motorni benzin najčešće sadrže sljedeće aditive [7]: aditivi za uklanjanje naslaga, aditivi protiv trošenja sjedišta ventila, deemulgatori i inhibitori korozije. Dok se paketi za dizelsko gorivo sastoje od ove skupine aditiva: aditivi za uklanjanje naslaga (deterdženti), aditivi za poboljšanje cetanskog broja, aditivi protiv pjenjenja, inhibitori korozije, deemulgatore te aditive za poboljšanje tečenja goriva ovisno o vremenski uvjetima (pri hladnim vremenskim prilikama).

Uz sve navedene razloge razvoja aditiva, jedan od trenutnih je jaka konkurencija na tržištu. Neprestano potiče proizvođače na razvijanje te postizanje što boljih svojstava.

Zahtjevi koji opterećuju i određuju smjer razvoja automobilske i industrije goriva su sljedeći [7]:

- Smanjena količina štetnih ispušnih plinova
- Velika izlazna specifična snaga
- Povećana korisnost goriva
- Što dulje vrijeme između servisa bez problema
- Odlična pouzdanost i sigurnost

Konstantan razvoj novih i efikasnijih dijelova i sistema, istraživanja sastava goriva te prerada nafte nastoje zadovoljiti navedene zahtjeve. Osim toga, veliku ulogu imaju aditivi. U neznatno malim količinama mogu u velikoj mjeri promijeniti svojstva goriva što je puno teže postići prethodnim postupcima. Upravo u tome leži njihova važnost i neizbježnost u industriji goriva te svakodnevnom korištenju.

3.2 ADITIVI U MOTORNOM BENZINU

3.2.1 Aditivi protiv stvaranja naboja

Problem se očituje u nakupljanju statičkog naboja čemu pogoduju situacije u rafinerijama, pumpanje u postajama i sl. Također, fizičke prepreke ili promjene pripomažu u stvaranju naboja. Cijevi, ventili, filteri, pumpe, spremnik i ostalo odgovara spomenutim preprekama.

Svrha

Dodaju se s ciljem poboljšanja provodljivosti goriva te smanjenja mogućnosti nastajanja statičke „barijere“. Bez njih bi postojala opasnost od stvaranja zapaljenja djelovanjem statičkog elektriciteta zbog smanjene električne provodljivosti. Kada je električna provodljivost dovoljno velika, statički naboj rasipa se dovoljno brzo te ne postoji opasnosti od njegovog nakupljanja. Tekuće gorivo i čvrste stjenke dijelova sustava konstantno su u dodiru što pogoduje stvaranju naboja. Pošto benzin ima lošu električnu provodljivost zbog sadržaja ugljikovodika, naboj se ne puno brže akumulira nego što se rasipa. U dodiru sa zrakom, dolazi do iskre te mogućeg zapaljenja zbog zapaljivosti samog benzina [7, 10, 11].

Način djelovanja

Kako bi se povećala stopa provodljivosti goriva i rasipanja naboja, molekule aditiva vežu se na molekule goriva te ga čine provodljivijim. Provodljivost je dovoljno velika kako bi se spriječila akumulacija naboja koja bi prouzrokovala spomenute probleme.

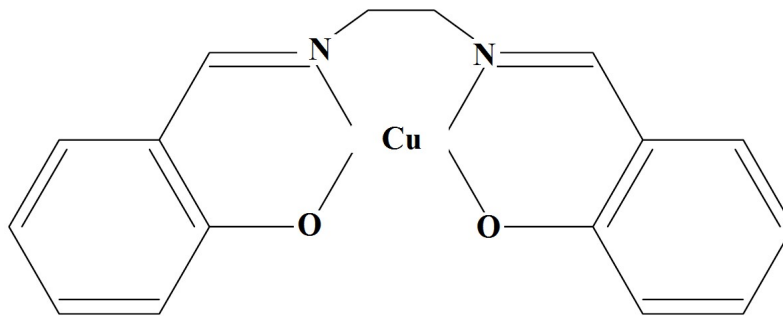
Koriste se materijali kroma, amonijaka, polimerni spojevi sumpora i dušika, amonijeve soli te organski alkoholi. Količine navedenih aditiva koje se koriste su od 2-20 mg/kg [7, 10, 11, 12].

3.2.2 Deaktivatori metala

Ovi aditivi uvedeni su prije otprilike 60 godina zbog problema smanjene oksidacijske stabilnosti metala, tj. postojala je opasnost od nastajanja spojeva metala s kisikom.

Svrha

Zadaća im je spriječiti formiranje soli topivih u gorivu koje se stvaraju ako određeni metali u otopljenom obliku dođu u kontakt s metalom. Metali koji se najčešće javljaju u sklopu raznih legura su: željezo, bakar, cink, krom i nikal. Te soli metala otopljene u benzinu imaju veliku tendenciju oksidaciji koje kasnije rezultira s tvorevinama koje su štetne za gorivo i sustav provođenja goriva. Dodatno, ioni metala potiču i ubrzavaju oksidaciju olefina u gorivu čime nastaju nepoželjne gumaste formacije. Deaktivatori metala zaduženi su i za prevenciju oksidacije olefina. Metal kao tvar dolazi u dodir s gorivom prilikom rafinacije nafte ili postupaka proizvodnje goriva [11].



Slika 6. Primjer cikličkog spoja

Način djelovanja

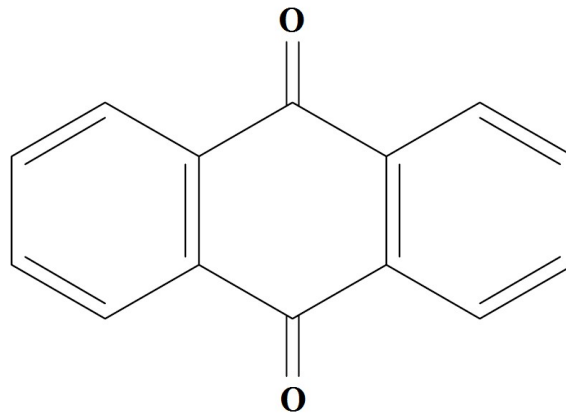
Generalno, aditivi koji se dodaju gorivu za sprječavanje nastajanja soli različitih metala reagiraju s metalnim ionima otopljenim u gorivu čime nastaje stabilna formacija. Drugim riječima, bitno je spojiti neotopljene ione metala u spojeve čime postaju neaktivni. Stabilna formacija značajno smanjuje sklonost oksidaciji, a time i formiranju gumastih nakupina u cijelom sustavu. Može ih se poistovjetiti s antioksidansima jer neutraliziraju aktivnost metalnih iona koji potiču oksidaciju olefina (indirektno djelovanje na olefine). Razlika je što dodatno inhibiraju formiranje soli metala na metalnim površinama [7, 10, 11].

Od kemijskih tvari najčešće se koristi „*N, N'*-disalicilidene-1,2-propandiamin“ koja krećući se po površinama koči nastajanje metalnih soli te uspostavlja potrebnu stabilnost. Dodaje se u koncentracijama do 4 mg/kg [7, 10, 11, 12].

3.2.3 Boje / markeri

Svrha

Boje se koriste za razlikovanje proizvoda pod različitim režimima, detektiranje je li benzin olovan ili bezolovan te razlučivanje između pojedinih skupina komercijalnih goriva. Boje nisu vidljive u samom gorivu već se njihova prisutnost provjerava pomoću posebnih indikatora ili UV zrakama. Prema [11] boje su najčešće crvena, narančasta, plava ili zelena.



Slika 7. Antrakinon

Način djelovanja

Obojanost benzina postiže se azo spojevima ili antrakinonom. Azo spojevi su spojevi kod kojih osnova građa izgleda $R-N=N-R'$, gdje su R i R' alkili ili arili. Antrakinon je žuti kristalni spoj koji se sastoji od antracena, a koristi se kao temelj u većini umjetnih boja. Dozira se u količinama od 2-20 mg/kg pretežno pri rafinerijama [7, 10].

3.2.4 Deemulgatori

Zagađenjem vode vanjskim faktorima (npr. na benzinskim postajama) ili unesenim gorivom u kojima su zaostale čestice nečistoća može doći do stvaranja štetnih tvorevina, tj. emulzija, koje blokiraju filtere i ometaju funkciju motora na razne načine (npr. korozija).

Svrha

Prema spomenutom načinu unošenja vode u benzin, može biti otopljena ili slobodna [11]. Ako je otopljena u gorivu jednostavno se može odvojiti u obliku sumaglice ako dođe do naglog pada temperature ili prilikom miješanja dviju komponenata različite topivosti vode (aromatski spojevi mogu otopiti više vode od parafinskih, [11]). Zadaća deemulgatora je razbijanje

spomenutih emulzija i sprječavanje stvaranja novih. Značajni su za vrijeme procesa rafiniranja gdje odvajaju vodu od nafte jer u suprotnom voda može stvoriti izmaglicu i formirati emulziju koja je štetna za kasniji rad zbog mogućnosti pojave korozije ili smanjenja kvalitete goriva i performansi motora.

Način djelovanja

Deemulgatori su aktivne tvari koje modificiraju napetost površine te na taj način sprječavaju nastajanje emulzije (dio molekule topiv u ulju i vodi). Imaju ograničenu topivost i u vodi i u benzinu što im omogućuje konstantnu učinkovitost na mjestima gdje se voda i benzin spajaju jedno s drugim [11].

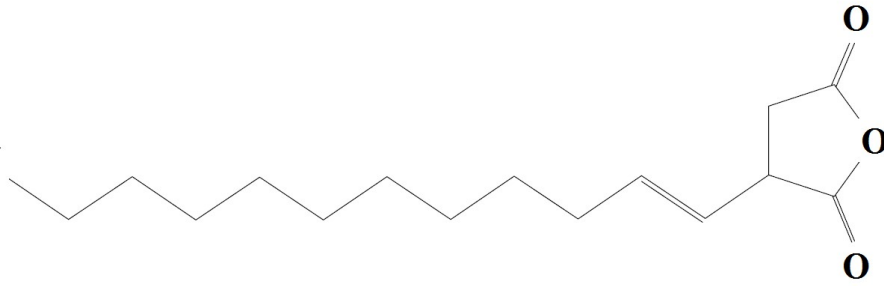
Tvari koje djeluju prema opisanom načinu su smjese fenolnih smola, estera, poliamina i alkohola koji su reagirali s etilnim ili propilen oksidima. Količina određenog spoja određena je sastavom benzina, uvjetima skladištenja i korištenja te prisutnošću ostalih vrsta aditiva jer deemulgatori mogu reagirati s nekima od njih. Koncentracije u kojima se dodaju su između 3-12 mg/kg. Spomenuto je da se koriste pri rafiniranju, ali mogu se posebno dodati s drugim dodacima u paketu ili na benzinskim crpkama [7, 10].

3.2.5 Inhibitori korozije

Korozija je jako raširena, a njeno djelovanje je nepovoljno. Dodir metala s kisikom izaziva probleme koje korozija uzrokuje. Kako u sustavu za dovod goriva postoji mnogo metalnih dijelova, bitno je smanjiti štetan utjecaj korozije na ispravan način.

Svrha

Prilikom stvaranja goriva ne uspije se sva voda odstraniti tako da je moguć ostanak vode u benzinu koja se unosi u spremnik. Također, postoji i mogućnost da voda (kapljice, magla) doprije do goriva izvana. Voda u dodiru sa zrakom napada metalne površine stvarajući hrđu. Korozija najviše pogađa dijelove poput raznih pumpi, filtera te brizgaljki čime se rad motora dovodi u probleme [7, 10, 11].

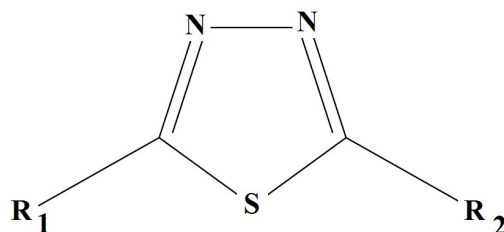


Slika 8. Primjer inhibitora korozije

Način djelovanja

Kako bi se navedeni problemi izbjegli, u gorivo se dodaju aditivi čiji polarni dijelovi molekule prijanjaju na metalne površine i stvaraju zaštitni sloj koji štiti od korozije dok se nepolarni rep spaja s ugljikovodičnim fazama iz goriva. Zaštitni sloj čine karboksilne kiseline, amini ili soli amina, a potrošena količina inhibitora korozije procjenjuje se oko 1250 tona godišnje. Koristili su se aditivi koji su sadržavali fosfor, ali su se povukli iz uporabe zbog štetnog djelovanja na katalizatore ispušnih plinova [11]. Prema [7, 10] doziranje je u granicama od 5 do 100 mg/kg, a primjenjuju se samostalno u rafinerijama i na pumpama ili kao dio u multifunkcionalnim paketima. Potreba za inhibitorima korozije porasla je kada su počeli koristiti alkoholi u gorivu zbog povećane otopljenosti vode koja dodatno potiče stvaranje korozije.

Postoje posebni aditivi koji inhibiraju koroziju neželjeznih metala. Način rada je isti kao kod ostalih inhibitora (stvaranje zaštitnog filma), ali razlikuju se u kemijskom sastavu. Tako su inhibitori korozije za bakrene materijale thiadiazole spojevi. Količine koje se dodaju malo su manje nego kod ostalih, a iznose od 2 do 20 mg/kg, s tim da je primjena jednaka (prilikom rafiniranja ili jedan od aditiva u paketima) [7, 10].



Slika 9. Primjer thiadiazole spoja

3.2.6 Antioksidansi

Svrha

Oksidacija je kemijska reakcija u kojoj se nekoj jedinki „oduzimaju“ elektroni (spajanje s kisikom). Postoji opasnost od oksidacije nestabilnih tvari koje su uvijek prisutne u gorivu (npr. nezasićeni ugljikovodici – olefini). Ako dođe do njihove oksidacije koji inače vrlo lako reagiraju s neotopljenim kisikom u gorivu, stvaraju se nepoželjne nakupine koje se gorivom prenose sustavom motora što može dovesti do prestanka funkcioniranja ili raznih oštećenja motora. Prema [11], gumaste formacije su u početku otopljene u benzinu, a s povećanjem količine počinju se izdvajati iz otopine. Prilikom nastajanja oksidacije nestabilnih spojeva može doći do stvaranja lančanih reakcija u stanici koje izazivaju njeno uništenje. Spojevi koji nastaju su vodikovi peroksidi i peroksidi. Uz stvaranje gumastih nakupina, rečeno je u [11] kako gorivo također poprimi tamniju boju te postepeno propada u spremniku, sve su veće količine mulja, benzin postaje zamućen i moguće su blokade filtera i cijevi.

Način djelovanja

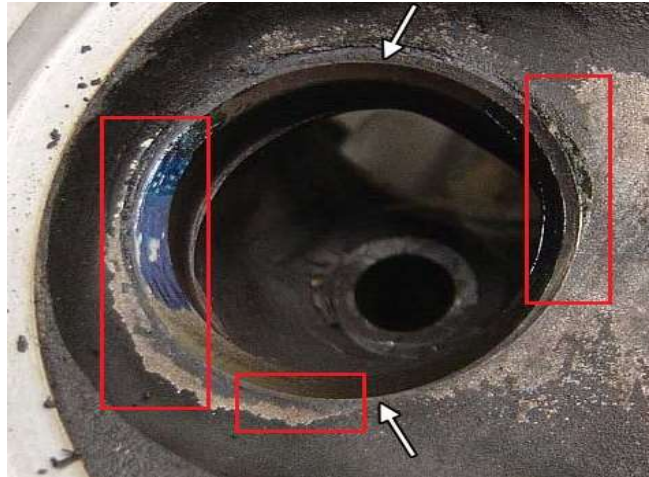
Rješenje problema je korištenje aditiva koji sprječavaju navedenu oksidaciju. Rade na načelu da prije dođe do reakcije s antioksidansima koji ometaju stvaranje štetnih formacija ili prekidaju lančane reakcije te tako osiguravaju stabilnost u motoru. U skladu sa [11], nakupine bi se neprestano povećavale bez prisustva antioksidansa. Ne mogu uništiti već stvorenu formaciju stoga ih je potrebno dodati u ranoj fazi proizvodnje po mogućnosti prije nego što počnu reakcije oksidacije. Također, antioksidansi s vremenom mogu propasti pa se u iznimnim slučajevima dodaju za vrijeme dužeg skladištenja benzina. Osim sprječavanja oksidacije, antioksidansi povoljno utječu na suzbijanje rastvaranja spojeva na bazi olova ako su prisutni u gorivu iako u tom području nemaju prevelikog utjecaja zbog zabrane i ograničenja aditiva na bazi olova.

Bitno je da vrlo brzo mogu djelovati, ali ne s bilo kojom komponentom koja se nalazi u gorivu. Antioksidansi prema [7, 10, 11, 12] obuhvaćaju alkilne fenole, aromatske amine i diamine ili kombinacije aromatičnih diamina i alkilnih fenola ovisno o udjelu olefina u motornom benzinu:

- **Aromatski amini / diamini:** dodaju se benzinima s izrazito visokim sadržajem olefina. Postoji opasnost od njihovog izdvajanja iz benzina u slučaju prisutnosti vode u spremniku koja je kiselija. Dodaju se u količinama od 5 do 20 mg/kg [11].
- **Alkil fenoli:** koriste se u benzinima s niskom količinom olefina (do 10% volumenskog udjela). Nemaju problema s kiselom vodom, ali se dodaju u većim količinama od 5 do 100 mg/kg [11].

Općenito dodavanje je određeno sastavom benzina koje je potrebno štititi i uvjetima u kojima se nalazi. Dodaju se za vrijeme rafiniranja u koncentraciji od 8-40 mg/kg dok je godišnja uporaba oko 2200 t [7, 10].

3.2.7 Aditivi za smanjenje trošenja sjedišta ventila



Slika 10. Oštećenje sjedišta ventila [8]

Svrha

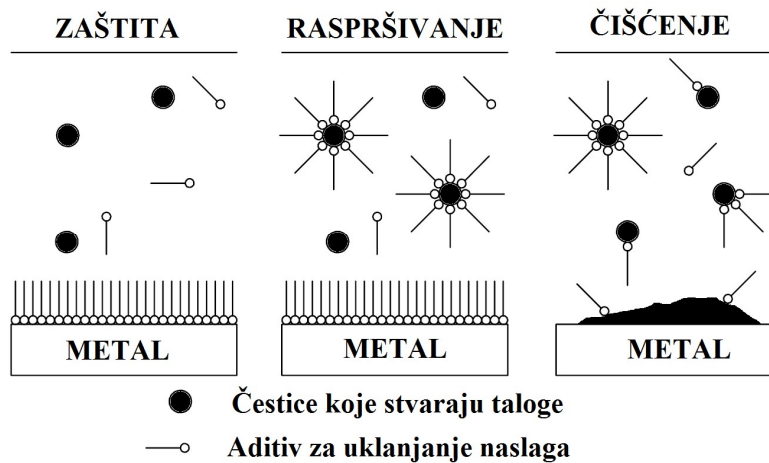
Kako se koristi bezolovni benzin, javio se problem povećanog trošenja sjedišta ispušnih ventila (olovo je imalo funkciju zaštite dok je olovni benzin bio dozvoljen). Trošenje tih površina rezultira stvaranjem cilindrične rupe i postepenog propadanja ventila čime nastaje prevelika zračnost između ventila i sjedišta. To vodi do loše kompresije, a loša kompresija do manje snage i manje učinkovitosti, povećane potrošnje i emisije [7, 10].

Način djelovanja

Uvođenjem bezolovnog benzina dodavali su se olovni aditivi koji su stvaraju tanki zaštitni sloj olovne soli na površini sjedišta ventila čime je značajno smanjeno trošenje spomenute površine. Uz to, kao pozitivna nuspojava, olovni aditivi povećavaju oktanski broj i kvalitetu goriva. Navedeni problemi su ozbiljni za rad motora te ih je iznimno bitno spriječiti, zbog toga su olovni aditivi bili od značajne koristi. Najkorišteniji aditiv je bio olovni alkil.

Sadašnje rješenje problema prema [7, 10] je dodavanje aditiva koji nisu na olovnoj bazi. Princip rada je jednak osim što se korištenjem bezolovnih aditiva postiže i čišći ispuh (manje pepela). U novijim generacijama vozila ovi aditivi su potpuno zamijenili one na bazi olova jer nisu štetni za okolinu te zadovoljavaju propisane norme emisija. Koriste se kemijski spojevi na bazi kalija, fosfora i magnezija. Dodaje su u količinama do 50 mg/kg [7, 10].

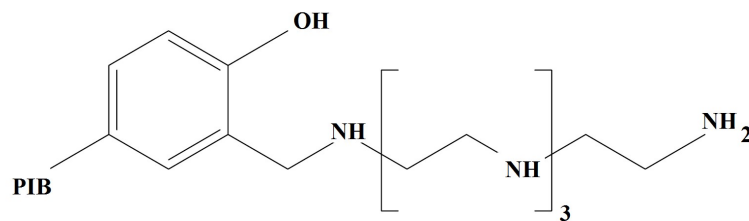
3.2.8 Aditivi za uklanjanje naslaga



Slika 11. Mehanizam uklanjanja naslaga [10]

Svrha

U usisnom sustavu dolazi do nakupljanja raznih čestica, stranih tijela i ostalih nečistoća koje s vremenom formiraju nakupine taloga. Dolaze izvana, većinom gorivom ili mazivima i uljima te nastaju raspadanjem komponenata goriva. Radi se o štetnim nakupinama koje ometaju protok goriva i zraka što opet rezultira smanjenom snagom, manjom učinkovitosti i povećanom emisijom. Stvaraju se u potpunom usisnom sistemu (usisni ventili, usisni razvodnik, kanali, rasplinjač,...).



Slika 12. Poliizobuten s topivim repom od ugljikovodika

Način djelovanja

U skladu s [7, 10], problem naslaga se najčešće rješava tako što aditivi raspršuju te naslage i nose ih prema komori za izgaranje u tankom sloju koji ne ometa protok. Ako su naslage veće, naslaga se razbija postepeno. Drugi mehanizam je sprječavanje formiranja naslaga. Molekule aditiva sastoje se polarne glave koja formira tanki zaštitni sloj na nezaštićenim površinama te ugljikovodičnog repa koji omogućuje topivost aditiva. Stvoreni tanki sloj ne dozvoljava

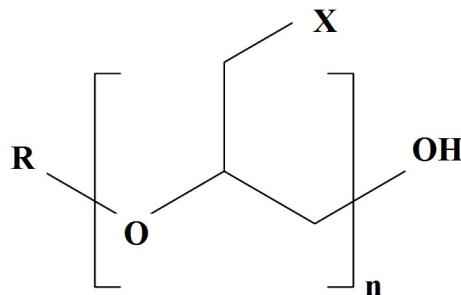
nakupljanje molekula taloga na površine. Time je omogućena funkcija sprječavanja formiranja i uklanjanja naslaga. Općenito moraju imati afinitet prema čistoćama, a ne prema ugljikovodicima iz goriva.

Aditivi za uklanjanje taloga građeni su od amida, amina, karboksilnih amina, polibuten sukcinimida, polieter amina i poliolefin amina [7, 10].

3.2.9 Aditivi za poboljšanje tečenja

Svrha

Pri niskim temperaturama može doći do nastajanja formacija goriva velike viskoznosti većinom na stablu usisnih ventila (temperatura oko usisnih ventila je nešto niža u usporedbi s temperaturom oko ispušnih što dodatno pogoduje nepoželjnom stvaranju nakupina), [7]. Problem koji se javlja je „lijepljenje“ ventila za stjenku, tj. nemogućnost zatvaranja ventila. Zbog otvorenosti dolazi do neispravnog rasta tlaka u cilindru, neujednačene smjese što kao konačni rezultat predstavlja otežano paljenje motora pri hladnim uvjetima.



Slika 13. Alkil polialkilen glikol eter

Način djelovanja

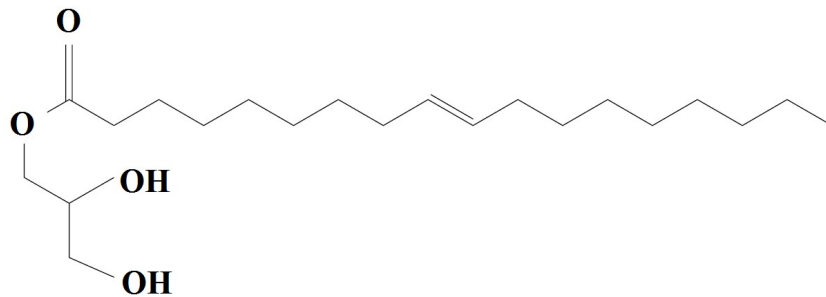
Aditivi za poboljšanje tečenja stvaraju tanki sloj na metalnim površinama usisnih ventila čime sprječavaju nakupljanje djelomično izgorjenih i nepotpuno izgorjenih čestica koje izazivaju „lijepljenje“ stabla ventila. Stvoreni film ima takvu strukturu površine koja ne dozvoljava zadržavanje čestica nego osigurava daljnji protok, tj. na neki način smanjuje viskoznost.

Radi se o strukturama na bazi poli-alfa-olefina, polietera i poliglikola koje su često u kombinaciji s aditivima za uklanjanje naslaga čime pomažu u sprječavanju lijepljenja ventila. Količina koja se dodaje, zajedno s aditivima za uklanjanje naslaga, kreće se od 100 do 1000 mg/kg [7].

3.2.10 Aditivi za smanjenje trenja

Svrha

Dodirom raznih dijelova u motoru dolazi do otiranja jednog dijela o drugi, tj. dolazi do pojave trenja između njih. To trenje je nepoželjno jer stvara dodatne gubitke (manju učinkovitost) te ujedno veće troškove.



Slika 14. Glicerol mono oleat

Način djelovanja

Kako bi se problem trenja reducirao, u benzin se dodaju aditivi za smanjenje trenja. Prema [10] dolazi do stvaranja jake veze između polarnog dijela molekule i metalne površine, a drugi dio molekule je topiv tako da ne stvara dodatni otpor koji bi prouzrokovao oštećenja. Na taj način izbjegnut je kontakt između površina i smanjen gubitak snage.

Aditivi za smanjenje trenja su ugljikovodični lanci s polarnim dijelom koji formira tanak sloj (povećava mazivost). Polarni dio uključuje amine, amide, karboksilne kiseline te njihove derivate dok je topivi dio ugljikovodičan. Količine u kojima se navedeni aditivi dodaju iznose od 50 do 300 mg/kg [10].

3.2.11 Aditivi protiv udaranja u motoru



Slika 15. Oštećen klip kao posljedica udaranja u Ottovom motoru [8]

Svrha

Kao mjera otpornosti udaranju u motorima koji koriste benzin (Ottovi motori) zove se oktanski broj. Odgovara volumnom udjelu izooktana (oktanski broj 100) u smjesi s normalnim heptanom (oktanski broj 0), [8]. Do udaranja će doći kada dođe do određenih vrijednosti temperature i tlaka koje stvaraju nove jezgre paljenja u još neizgorenom dijelu smjese (u onom dijelu koji je ispred fronte plamena koji se širi postepeno od mjesta zapaljenja, tj. svjećice). Zbog stvaranja novih jezgri dolazi do trenutnog, eksplozivnog izgaranja ostatka smjese što se čuje povećom bukom. Brzina širenja plamena je puno veća nego pri normalnom izgaranju. Ta pojava zove se udaranje. Iznimno je štetna za dijelove motora te ju poboljšanom kvalitetom goriva možemo spriječiti [8].

Način djelovanja

Općenito, pri detonaciji dolazi do stvaranja lančane reakcije gdje više molekula izgara odjednom [7, 8, 10]. Aditivi protiv udaranja ili antidetonatori prekidaju taj lanac na način da se pri visokim temperaturama i tlakovima u komori za izgaranje raspadaju na metalne i metalne okside koji su negorivi te ugljikovodične radikale koji su gorivi. Metalni spojevi izbacuju gorive radikale iz reakcije izgaranja te ostaju samo negorivi sastojci (dobiveni od aditiva) koji sprječavaju naglo izgaranje i zapaljenje dijelova smjese izvan plamena.

Većinom su metalni spojevi kao tetraetilovo (koje je zabranjeno u Hrvatskoj, otrovan je) i oni na bazi mangana. Ostali se mogu podijeliti u četiri skupine [12]:

- Spojevi s kisikom: po sastavu su to komponente goriva, ali dodaju se u većim količinama (eteri i alkoholi).
- Aromatski ugljikovodici: neki od njih su otrovni pa su ograničeni na 1% volumenskog udjela (benzen). Njihov drugi problem je što nemaju nikakva maziva svojstva što može dovesti do oštećenja pumpi i filtera.
- Aromatski amini
- Organsko metalni spojevi: na bazi olova, mangana i željeza.

Dodaju se u količinama od 8 do 150 mg/l [7, 10].

Tablica 4. Istraživački oktanski brojevi prema [2]

GORIVO	ISTRAŽIVAČKI OKTANSKI BROJ
Normalni heptan	0
Destilirani benzin	40-50
Hidrirani benzin	65-75
Izopentan	90
Heksan	95
EuroSuper	95
EuroSuperPlus	98
Izooktan	100
Izopropileter	100
Triptan	115
Motorni benzol	97-108
Etan	108
Propan	110
Petrolej	30-50
Vodik	>130
Metan	135
Alkohol	200

Otpornost na detonaciju ispituje se prema [8] u motorima s jednim cilindrom. Imaju mogućnost promjene kompresijskog omjera na način promjene položaja cilindra, temperature usisavane smjese goriva (ili samo zraka) te kuta pretpaljenja. Također se može mijenjati ispitivano i referentno gorivo s kojim se ispitivano uspoređuje te prema rezultatima određuje njegov oktanski broj.

Postoje dvije vrste motora za ispitivanje. To su CFR motor nastao u SAD-u i metoda zasnovana na tom motoru Istraživačka metoda te BASF motor u Njemačkoj i metoda je Motorna metoda. Sukladno tome postoje i dva oktanska broja dobivena navedenim metodama [8]:

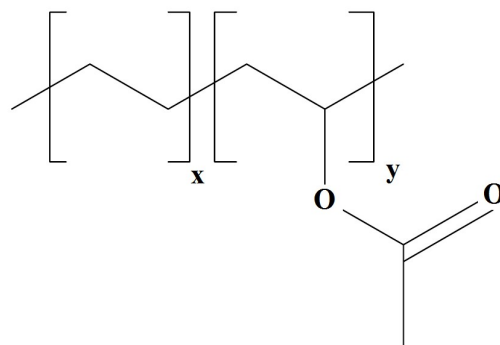
- **Istraživački oktanski broj IOB:** dobro pokazuje otpornost goriva na detonaciju kod niske brzine vrtnje i visokog opterećenja.
- **Motorni oktanski broj MOB:** dobro pokazuje otpornost goriva na detonaciju kod visoke brzine vrtnje i visokog opterećenja, za oko 10 jedinica manji nego IOB jer su uvjeti ispitivanja teži.

3.3 ADITIVI U DIZELSKOM GORIVU

3.3.1 Aditivi za poboljšanje tečenja goriva

Svrha

Prema [7, 10] prilikom hladnih temperatura može doći do stvaranja kristala voska koji stvaraju poteškoće u motorima i vozilima. Za formiranje kristala zaslužne su velike količine parafina koje se nalaze u svakoj sirovini za izradu goriva. Uz njihove prednosti (visok cetanski broj u dizelskim gorivima i izgaranje s niskom emisijom tog goriva), problem je što imaju veliku tendenciju stvaranja nakupina kristala voska. Tako dolazi do nakupljanja kristala koji kasnije formiraju čvrste matrice. Probleme koje stvaraju većinom su blokade raznih filtera i usisnog sustava čime dolazi do veće potrošnje goriva i pada snage motora. Moguće ih je razbiti na manje dijelove, ali problem se javlja u tome što se otapaju među zadnjim komponentama u gorivu. Stoga postoji problem stvaranja taloga kristala na dnu spremnika goriva pri određeno niskoj temperaturi čije se uklanjanje rješavalo korištenjem sličnih aditiva kao onih za poboljšanje tečenja goriva. Danas se koriste za rješavanje obje vrste problema (tečenje goriva i taloženje). Iz spomenutih razloga se u dizelska goriva dodaju aditivi koji modificiraju navedene nakupine i time poboljšavaju svojstva tečenja samog goriva. Drugim riječima, aditivi za poboljšanje tečenja goriva dozvoljavaju korištenje sirovog goriva koje je puno frakcija štetnih za rad koje bi trebalo odstraniti u slučaju neuporabe istih. To znači da je moguće više iskoristiti sirovinu uz manje gubitke što donosi veću zaradu i uštedu. Ovi aditivi izravno utječe na dva bitna faktora pri preradi i korištenju dizelskog goriva – ekonomičnost i sprječavanje problema koji se mogu pojaviti u vozilima.



Slika 16. Etilen vinil acetat

Također, moguće je i smanjiti opasnost od nastajanja kristala voska (bez aditiva) smanjenjem cetanskog broja dizelskog goriva, ali time se ujedno ruši kvaliteta samog goriva što donosi nove probleme i nedostatke. Taj postupak bi doveo do nepotrebnih troškova koje je dodavanjem aditiva moguće izbjeći.

Način djelovanja

Princip rada temelji se na precipitaciji molekula aditiva u obliku sitnih jezgri [7, 10]. Do precipitacije dolazi pri nižim temperaturama kada su povećane mogućnosti stvaranja većih nakupina voska. Sitni precipitati sprječavaju nastajanje većih nakupina ili modificiraju veličinu i oblik kristala raspadanjem na veći broj manjih veličina. Veći broj manjih nakupina je pogodniji od manjeg broja velikih kristala jer je osigurano olakšano tečenje goriva u hladnim uvjetima. Dodaju se u dizelsko gorivo u količinama od 50 do 1000 mg/kg. Po kemijskom sastavu su lagani kopolimeri, npr. etilenvinil acetat [7, 10].



Slika 17. Nakupine voska na filteru u dizelskom motoru [8]

Ispitivanje se vrši CFPP testom [7, 10]. Zasniva se na proučavanju goriva koje još uvijek može prolaziti kroz filtre pri standardnim uvjetima. Prije CFPP testa, koristile su se dvije pouzdanije metode: jedna se temelji na točki kada prvi kristal voska postane vidljiv, a druga opisuje koja je najniža temperatura na kojoj je gorivo još uvijek tekuće.

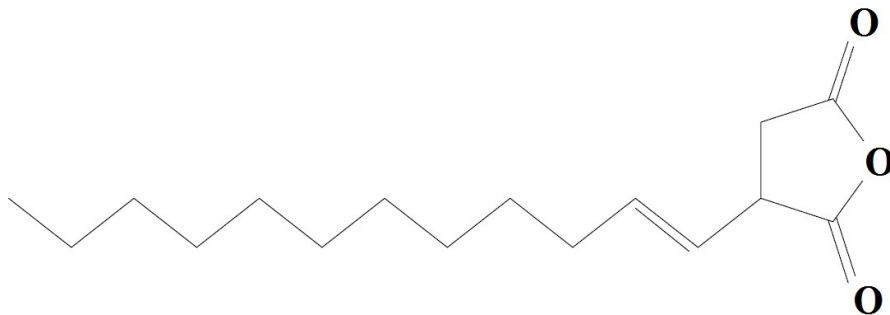
3.3.2 Inhibitori korozije

Svrha

Kao i kod motornog benzina, tako i u dizelskom gorivu postoji opasnost od pojave korozije – pojave koja je štetna za kompletno cijeli sustav dovoda goriva. Osim vode (kisika), u dizelskom gorivu opasnost od stvaranja korozije potiču sumpor, vodikov sulfid, disulfidi i lake molekule karboksilne kiseline. Što se više očisti navedenih štetnih spojeva na bazi sumpora i kisika (nekada nije dovoljno odstraniti samo elementarni sumpor nego cijele spojeve jer on može nastati raspadom tih spojeva), što se više odstrani atmosferskog kisika i vode iz goriva, manja je tendencija pojave korozije [7, 10, 12].

Način djelovanja

Princip djelovanja aditiva za zaštitu od korozije u dizelskom gorivu je isti – stvaranje zaštitnog filma prijanjanjem polarnog dijela molekule na metalnu površinu, dok rep molekule osigurava topivost u gorivu [7, 10, 12]. Stvoreni sloj sprječava dolazak vode, kisika i ostalih korozivnih komponenti na metalne površine. Neki od aditiva (karboksilne kiseline) mogu reagirati s željezom i stvoriti netopive soli na površinama što također sprječava djelovanje korozivnih tvari.



Slika 18. Struktura jantarne kiseline

Sastav je također jednak (karboksilne kiseline, alifatski amini s dugačkim lancima i soli amina, alifatski poliamini i poliamidi), a dodaju se prema literaturi [7, 10] do 450 mg/kg u rafinerijama, na benzinskim postajama ili u višefunkcionalnim paketima.

3.3.3 Deemulgatori

Svrha

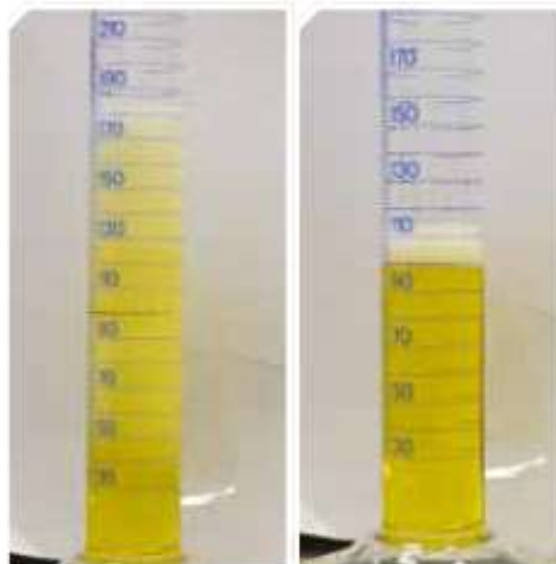
U bilo kojem procesu izrade goriva, može doći do nakupljanja vode ili sumaglice koja se spaja u stabilne emulzije u gorivu. Osim emulzija, voda se u gorivu može pojaviti kao slobodna (neotopljena) i otopljena. Problemi koje emulzije izazivaju se blokade filtera i pojava korozije, dok pojave sumaglice izazivaju reduciranu vrijednost i iskoristivost samog goriva. Jednom rječju, emulzije i sumaglice smanjuju kvalitetu goriva [7, 10].

Način djelovanja

Zadaća deemulgatora u skladu s [7, 10] je razbijanje emulzija, suzbijanje štetnih pojava koje bi one stvorile ili sprječavanje njihovog nastajanja. Sprječavanje znači uklanjanje sumaglice iz dizelskog goriva. Odvija se na način izmjene viskoznosti i elastičnosti kapljica vode koju su dospjele u gorivo.

Deemulgatori su po sastavu fenolne smole, esteri, poliamini ili alkoholi u reakciji s etilen ili propilen oksidima. Primjenjuju se u rafinerijama ili na benzinskim postajama. Aditivi za uništenje emulzija se dodaju u nešto većim količinama (10 do 500 mg/kg) od aditiva za sprječavanje formiranja emulzija (1 do 10 mg/kg) [7, 10].

3.3.4 Aditivi protiv stvaranja pjene



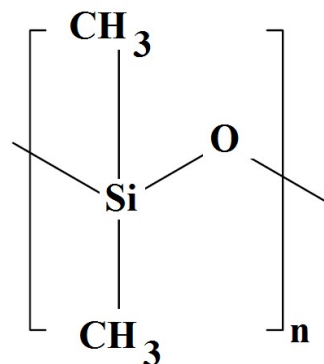
Slika 19. Razlika u volumenu dizelskog goriva bez aditiva (lijevo) i s aditivima (desno) [7]

Svrha

U dizelskom gorivu postoji opasnost od stvaranja pjene prilikom ulijevanja goriva u spremnik auta te može doći do izlivanja goriva van spremnika [7, 10]. Pjena se stvara prilikom udara goriva u površine spremnika koji su raznih oblika, usipavanjem goriva u poluprazni spremnik.

Način djelovanja

Kako bi se navedeni problem izbjegao, u dizelska goriva se dodaju sredstva koja sprječavaju stvaranje pjene. Funkcioniraju na način da smanjuju napetost površine gdje se nalazi velik broj mjehurića pjene.



Slika 20. Spoj na bazi silikona

Dodaju se u jako niskim količinama (od 2 do 10 mg/kg), a prema kemijskom sastavu su polisilikonski spojevi [7, 10].

3.3.5 Stabilizatori dizelskog goriva

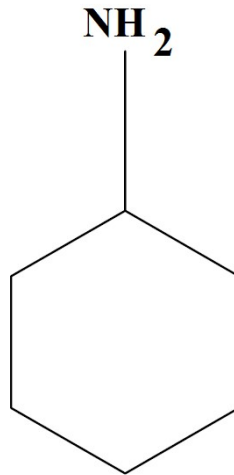
Svrha

Gorivo može degradirati ako u neznatnim količinama sadrži olefine, dušikove spojeve, organske kiseline ili otopljene metale [7, 10]. Nastaju nakupine koje se izdvajaju iz otopine i blokiraju razne filtre što nepovoljno utječe na sam rad vozila. Nakupine su gumaste ili u obliku sedimenata, a mogu nastati prilikom skladištenja kroz dulji vremenski period.

Način djelovanja

Problem se rješava dodavanjem dodataka koji se zovu stabilizatori. Razlikujemo nekoliko tipova stabilizatora čija je osnovna funkcija ista – sprječavanje problema koje uzrokuje pojava nakupina. Funkcioniraju po načelu sprječavanja lančanih reakcija slobodnih radikala otpuštenih od spomenutih nakupina.

Prema [7, 10] bitno je navesti antioksidanse, raspršivače (disperzante) i deaktivatore metala.



Slika 21. Primjer stabilizatora dizelskog goriva - cikloheksil amin

Antioksidansi djeluju na način da sprječavaju reakcije koje formiraju naslage. Većinom su prema kemijskom sastavu fenoli.

Disperzanti prekidaju stvaranje taloga i kočice daljnje razvijanje. Mogu biti amidi, amini, polibuten sukcinimidi, polieter amini, poliolefin amini.

Deaktivatori metala štite gotovo trenutne reakcije koju može izazavati otopljeni metal na način da se spajaju s njima čime onemogućavaju daljnju oksidaciju. Prema građi su pretežno diamini. Stabilizatori su općenito strukturirani kao lančani ili ciklički amini, a dodaju se u količinama od 50 do 200 mg/kg, a posebni značaj nalaze u vojne svrhe gdje je potrebno održati gorivo stabilnim kroz dug period skladištenja [7, 10].

3.3.6 Boje/markeri

Svrha

Dodaci koji utječu na boju dizelskog goriva zovu se stabilizatori boja. Naravno, oni nemaju toliko utjecaja na funkciju goriva kao stabilizatori protiv stvaranja taloga i nakupina te ostalih, ali su od značaja gdje je boja goriva jedan od zahtjeva ili zakona koji se mora poštivati. Boje (markeri) su još bitni za raspoznavanje pojedinih kategorija dizelskog goriva, provjera je li gorivo olovno ili bezolovno. Prepoznaju se korištenjem indikatora ili pod posebnim svjetlom [7, 10].

Način djelovanja

Kod dizelskog goriva, upotrebljavaju se kod poljoprivrednih ili nekih konstrukcijskih strojeva. Materijali koji se koriste kao stabilizatori su azo ili antrakinon spojevi. Već sitne količine aktivnih spojeva koji se dodaju utječu na boju goriva što rezultira ispunjenju navedenog zahtjeva, a dodaju se u rafinerijama ili terminalima [7, 10].

3.3.7 Deterdženti

Svrha

Sva dizelska goriva sadrže proizvode koji se stvaraju ili ostanu u sastavu goriva prilikom distribucije. Zbog toga dolazi do stvaranja nakupina koksa u gorivu kod sapnice (brizgaljka sa sapnicom nalazi se neposredno uz cilindar u čijoj okolini obitavaju visoke temperature pogodne za formiranje koksa), [7, 10]. Zadaća brizgaljke je ubacivanje goriva u komoru za izgaranje u vrući komprimirani zrak gdje dolazi do samozapaljenja. Bitno je da gorivo bude raspršeno u sitne čestice jer time potpunije izgara uz niže štetne emisije. Rezultat nastajanja koksa dovodi do suprotnog učinka - manje atomizacije molekula goriva, lošije raspodjele i miješanja goriva i zraka te manje efektivnog izgaranja. Posljedice općenito lošijeg izgaranja su manji stupanj iskoristivost i veće emisije ispušnih plinova, tj. narušena je ekonomičnost. Kako u dizelskim motorima ne dolazi do kontakta između tekućeg goriva i usisnih ventila već kao što je spomenuto – gorivo se ubrizgava u komoru pomoću brizgaljki. Bitna je velika preciznost u vremenu ubrizgavanja (gorivo treba ubrizgati u točno određenom vremenu pri točno određenoj temperaturi i tlaku zraka) te količini ubrizganog goriva. Zbog toga je bitno održati sapnice brizgaljki što čišćima te spriječiti nakupljanje naslaga oko njih.



Slika 22. Stvaranje nakupina oko brizgaljke [8]

Način djelovanja

Bitno je osigurati zaštitu cijelom sustavu za dovod goriva kao i kod motornog benzina, ali ipak je mlaznica brizgaljke goriva najviše izložena djelovanju naslaga. Dodatkom deterdženata, [7, 10], u dizelsko gorivo štiti se mlaznica brizgaljke stvaranjem tankog sloja na metalnim površinama i omotača oko potencijalnih tvari koje bi mogle potaknuti nastajanje koksa. Molekule aditiva za uklanjanje naslaga sastoje se od polarne glave s afinitetom prema metalnim površinama na kojima stvara tanki zaštitni sloj te ugljikovodičnog repa koji ima funkciju otapanja aditiva u gorivu. Uz sprječavanje formiranja nakupina na kritičnim mjestima, deterdženti imaju mogućnost i odstranjivanja navedenih naslaga. Da bi se to postiglo, dodaju se u nešto većim količinama nego što je propisano za prvi problem.

Prema kemijskom sastavu su sukcinimidi i ostale bezpepelne tvari, a dodaju se u količinama od 10 do 200 mg/kg najčešće kao jedan od dodataka u višefunkcionalnim paketima [7, 10]. Slični su prema funkciji i načinu djelovanja kao disperzanti i dodaci za uklanjanje naslaga u motornom benzinu.

Uporaba i utjecaj deterdženata u dizelskom gorivu testira se većinom na način da se mjere karakteristike protoka goriva kada su mlaznice čiste te nakon nekog vremena rada motore kada se nakupe nečistoće u brizgaljkama [7, 10].

3.3.8 Dodaci za poboljšanje cetanskog broja

Svrha

Cetanski broj je mjera kvalitete dizelskog goriva koji je određen količinom cetana u smjesi s alfa metil naftalenom [7, 10]. Cetan ima odličnu sposobnost samozapaljenja dok alfa metil naftalen ne. Izravno utječe na vrijeme samozapaljenja, tj. na kašnjenje zapaljenja goriva (vrijeme kašnjenja zapaljenja označava period od početka ubrizgavanja goriva do početka zapaljenja). Prilikom kašnjenja nakupi se veća količina neisparenog goriva koja se pri povećanoj temperaturi naglo zapali i izgori što uzrokuje preveliko povećanje tlaka odjednom. Ta pojava se zove udaranje i štetna je za motor, a ispituje se u posebnim testnim motorima po imenu CFR motori [7, 8, 10]. Osim oštećenja, uzrokuje smanjenu korisnost i povećanu emisiju. Još jedan od problema kod rada motora s niskim cetanskim brojem je teško pokretanje pogotovo pri niskim temperaturama (hladnoj okolini) što rezultira većom potrošnjom goriva i manjom snagom u početnom stanju. Također se očituje kao „bijeli“ dim u ispuhu, većim emisijama plinova te glasnijom bukom u motoru [7, 10].

Način djelovanja

Način smanjenja kašnjenja je što se aditivi u gorivu tijekom izgaranja raspadaju na slobodne radikale koji iniciraju raspadanje ugljikovodika. Tada lakše dolazi do oksidacije naftena i aromata te smanjenog vremena zakašnjenja zapaljenja. Dodatno pomažu u raspadanju goriva čime olakšavaju te ubrzavaju njegovo zapaljenje (izgaranje). Ubrzavanje se ostvaruje ubrzanom oksidacijom goriva dok je još u tekućem stanju čime se stvaraju lako zapaljivi vodikovi peroksidi. U protivnom, zapaljenjem pare došlo bi do nekontroliranog izgaranja. Osim što sprječavaju spomenute probleme, povećavaju iskoristivost sirove nafte pri rafiniranju i ostalih „nepoželjnih“ spojeva čime se smanjuju troškovi. Većem cetanskom broju pogoduje veća količina alkana, alkena i naftena, a manje aromata [7, 10].

Dodaci koji poboljšavaju cetanski broj goriva većinom su alkil nitrati (2-etil heksil nitrat, oktil nitrat, izopropil nitrat) i di-tercijarni-butil peroksid. Najpoznatiji i najzastupljeniji je 2-etil heksil nitrat koji je u uporabi već oko 80 godina [7]. Dolaze kao dio u multifunkcionalnim paketima ili se dodaju pri miješanju goriva u rafinerijama.

Tablica 5. Cetanske vrijednosti pojedinih goriva za Diesel motore [2]

GORIVO	CETANSKI BROJ
α -metil-naftalin	0
Petrolej	40
Plinsko ulje	45-55
Heptan	60
Ceten	86
Izooktan	10
Sintetsko Diesel ulje	86-92
Cetan	100

3.3.9 Aditivi za poboljšanje mazivosti

Svrha

Mazivost dizelskog goriva je iznimno bitna za ispravno funkcioniranje pumpi za ubrizgavanje koje moraju osigurati hidrodinamičko podmazivanje za svoje pokretne dijelove. Prije 2009. godine navedena podmazivost osiguravala se mazivošću samog goriva zbog dovoljne količine sumpora u njemu. Od 01.01.2009. u EU propisano je da sadržaj sumpora u benzinu i dizelskom gorivu mora biti manji od 10 mg/kg [8]. Sumpor se ponaša kao prirodni lubrikant te je zbog tog svojstva bio važan, ali ima nedostatak što stvara veće (trenutno i nedopuštene) količine čađe u ispušnim plinovima te utječe na brže začepljenje uređaja za onečišćenje ispušnih plinova. Zbog tog nedostatka ograničena je emisija sumpora te je porasla potreba za korištenjem aditiva za poboljšanje mazivosti kako bi se očuvale pumpe te održao razmak između svih ostalih dijelova koji bi se u radu mogli naći u kontaktu.

Način djelovanja

Dodaci su prema strukturi lančani spojevi koji stvaraju zaštitni sloj na površinama koje su izložene trošenju te im na taj način pružaju dovoljnu zaštitu i produljuju životni vijek trajanja [7, 10]. Za formiranje tankog filma zadužena je polarna glava u spoju, dok ugljikovodični rep pomaže pri topivosti. Korištenjem navedenih dodataka za podmazivanje riješena su dva bitna problema, a to je smanjena koncentracija sumpora štetnog za okoliš te smanjeno trošenje pumpi za ubrizgavanje.

Prema sastavu aditivi za poboljšanje mazivosti su masne kiseline, esteri i amidi. Uobičajeno dodavanje je u količinama od 25 do 1000 mg/kg [7, 10].

Naravno, uporaba aditiva je za sobom povukla razvoj nove test metode. Zove se „High Frequency Reciprocating Rig“ (HFRR), [10]. Test se zasniva na opterećenju kuglice koja je oslonjena na ravnu metalnu površinu uronjenu u gorivo. Zatim se mjeri oštećenje koje ja ostvarila kuglica, a maksimalna dozvoljena dubina iznosi 460 μm što je u redu za normalan rad pumpi (prema EN 590).

Prema rezultatima koje ostvaruju ovi aditivi su od velike koristi i jedni su od bitnijih među ostalim dodacima za dizelska goriva.

3.3.10 Aditivi protiv stvaranja naboja

Svrha

Dizelska goriva imaju posebno smanjenu sposobnost provođenja statičkog naboja te zbog toga dolazi do njegovog nakupljanja u gorivu [7]. Prevelika koncentracija i akumulacija naboja može izazvati opasnost od zapaljenja ili čak eksplozije ako se radi o kritičnom nakupljanju. Utjecaj je nepoželjan za dijelove vozila što se reflektira na rad motora.

Način djelovanja

Zbog povećanja provodljivosti goriva, dodaju se aditivi za poboljšanje vodljivosti ili antistatički aditivi koji smanjuju nakupljanje statičkog naboja te sprječavaju probleme koji mogu biti izazvani. Rasipanjem naboja smanjuje se rizik od opasnosti.

Aditivi za poboljšanje vodljivosti obuhvaćaju polimerne i dušikove spojeve, materijale na bazi kroma te organske alkohole. Već male količine su dovoljne za prevenciju koje iznose od 1 do 40 mg/kg [7].

3.4 SPOJEVI S KISIKOM

Spojevi s kisikom ne mogu se klasificirati pod aditive, nego su više komponente u motornom benzinu. Prvobitna funkcija je povećanje oktanskog broja baš kao i aditivima protiv udaranja u motoru. Aditivi protiv udaranja većinom su građeni od metala (olovo, mangan, željezo). Imaju velik broj nedostataka [12]: otrovnost olova, ne izgaraju potpuno, stvaranje pepela koji se nakuplja na dijelovima motora što se sve očituje kroz štetne emisije. Za razliku od njih, spojevi s kisikom nemaju navedene nedostatke. Problem je što su potrebne velike količine spojeva s kisikom da bi se postigao visok oktanski broj (isti bi se postigao s puno manjom količinom aditiva), ali potpuno izgaraju i ne stvaraju pepeo. Iz [12], od spojeva s kisikom koriste se aromati (benzen, toluen, etil benzen) te alkoholi i eteri. Pogodnij su alkoholi i eteri jer je benzen otrovan te stoga nepoželjan u sastavu goriva.

Tablica 6. Dopuštena količina spojeva s kisikom u gorivu prema EN 228

Spoj s kisikom	Max. Volumenski udio
Metanol	3
Etanol	5
Izopropil alkohol	10
Izobutil alkohol	1
Tercijarni butil alkohol	7
Eter	15
Ostali spojevi s kisikom	10

3.4.1 Alkoholi

U početku (19. st.) se alkohol etanol koristio kao dio u gorivu zajedno s benzinom. Kasnije ga zamjenjuje metanol zbog pronalaska prirodnog plina od kojeg se dobiva. Zbog prisutnosti vode, ne može se miješati s benzinom. Zbog toga se u gorivo dodaje s nekim drugim alkoholom koji omogućuje spajanje metanola i benzina. Alkoholi koji se koriste u tu svrhu su propanol i butanol. Sprječavaju odvajanje metanola iz benzina te dodatno povećavaju oktanski broj goriva. Postoji određena količina vode koju alkoholi u mješavini s benzinom mogu otopiti. Prelaskom te granice voda se počinje odvajati iz mješavine [12].

3.4.2 Eteri

Od etera najviše se koriste metil tercijarni butil eter i etil tercijarni butil eter. Prvi je najisplativiji zbog visokog oktanskog broja i odlične kompatibilnosti s benzinom. Problem je što postoji mogućnost oksidacije i nastajanja peroksida. Peroksid smanjuje kvalitetu goriva smanjujući njegovu oktansku vrijednost. Nedostatak stvaranja peroksida može rješava se dodatkom antioksidansa koji smanjuju opasnost od oksidacije olefina, tj. formacije peroksida. Za razliku od benzina, imaju veću mogućnost topivosti vode. Alkoholi su u ovom području napredniji zbog veće polarnosti molekula u odnosu na etere [12].

3.5 SLIČNOSTI I RAZLIKE MEĐU ADITIVIMA ZA MOTORNI BENZIN I DIZELSKO GORIVO

Pokazane su u poglavljima *Sastav nafte*, *Motorni benzin* te *Dizelsko gorivo* razlike između navedenih tekućih goriva. Drukčijeg se načina djelovanja, tj. postavljaju im se različiti zahtjevi za rad u motoru. Dizelsko gorivo mora biti sklono samozapaljenju, dok motorni benzin nikako ne smije biti već se pali iskrom na svjećici. Ottov motor koji se pogoni motornim benzinom usisava smjesu zraka i goriva dok Diesellov motor usisava samo zrak, a goriva ubrizgava u cilindar. Prema tome, dijelovi pojedinih motora su od različite važnosti (npr. brizgaljka definitivno kod Diesel motora kao i smjer mlaza koji utječe na miješanje smjese). Različite važnosti dijelova izravno su povezane s njihovim održavanjem. Ne nekim mjestima je moguće određeni dio „zanemariti“ dok je u drugom motoru potrebno voditi brigu o tom dijelu. Osim tehničkih karakteristika, motorni benzin i dizelsko gorivo nisu istoga sastava zbog postizanja prethodno prikazanih svojstava. Kako bi se postigla raznolikost, važnost određenih dijelova, drukčiji zahtjevi, bolja iskoristivost i efikasnost goriva i motora, gorivima se dodaju razni aditivi. Neki od njih su drukčijeg sastava, zadaće ili funkcije te načina djelovanja dok postoje i sličnosti među onima za motorni benzin i dizelsko gorivo u navedenim parametrima. Osim toga, postoje kombinacije više vrsta aditiva gdje jedan nadomješta nedostatke drugoga (paketi u kojima dolazi više vrsta aditiva zovu se multifunkcionalni paketi te je ova opcija vrlo često primjenjivana). Nemoguće je obuhvatiti sve deficite ili poboljšati svojstva jednim ili malim brojem aditiva, a svima je u koristi uporaba sa što manjim gubitcima.

U narednom tekstu prikazane su neke od mogućih i poželjnih kombinacija pojedinih aditiva (koji se najčešće koriste zajedno i zašto), koji aditivi su slični i po čemu u odnosu na benzin i dizelsko gorivo ili u kojim aspektima se razlikuju jedno od drugih.

U Ottovom motoru postoji opasnost od stvaranja naslaga koji ometaju protok goriva te onih koje se formiraju na određenim dijelovima motora (najčešće na ventilima). Za sprječavanje nastajanja naslaga na raznim površinama koriste se aditivi za uklanjanje naslaga dok su za problem lijepljenja ventila za stjenku zaduženi aditivi za poboljšanje tečenja goriva. Navedena dva aditiva stvaraju kompletan paket za zaštitu od stvaranja naslaga te stoga često dolaze zajedno u količinama od 100 do 1000 mg/kg [7]. Njihovom uporabom je potpuno riješen problem smanjene snage zbog štetnih nakupina. Razlikuju se u sastavu, ali način djelovanja je isti.

Identična kombinacija aditiva je u uporabi i kod dizelskih goriva [7]. Također je potrebno osigurati što manje naslaga i lijepljenje stabla ventila koje dovodi do teškog pokretanja motora. Dieslov motor ima posebno više problema sa startom motora pogotovo pri hladnim vremenskim uvjetima nego Ottov motor. Razlikuju se prema kemijskom sastavu.

Princip rada deterdženata u dizelskom gorivu je sličan kao aditivima za uklanjanje naslaga u motornom benzinu. Oba imaju polarnu glavu koja ima velik afinitet prema metalnim površinama i ugljikovodični rep koji se otapa u gorivu. Time stvaraju zaštitu od formiranja nepoželjnih naslaga. Očituje se razlika u dijelovima koje štite. U Dieselovom motoru gorivo prolazi kroz brizgaljku sa sapnicom, a u Ottovom motoru kroz usisni ventil. Stoga su deterdženti zaduženi za sprječavanje nastanka naslaga oko sapnice, a aditivi za uklanjanje naslaga za cijeli usisni sustav (posebno usisne ventili jer je potrebna vrlo precizna zračnost između ventila i njegovog sjedišta, tj. otvorenost/zatvorenost ventila).

U dizelskim gorivima povećana je opasnost od stvaranja voska zbog veće količine parafina. Za suzbijanje kristala voska koriste se aditivi za poboljšanje tečenja goriva. Problem je što oni ne uspiju odstraniti sav vosak iz goriva jer nakon razbijanja kristala mali dio ipak padne na dno gdje se nataloži. Nedostatak se rješava korištenjem deterdženata/aditiva za uklanjanje naslaga koji su zaduženi za nataloženi dio. Drugi način kojim je moguće smanjiti količine voska je smanjiti količine parafina što bi dovelo i do uporabe manjih količina aditiva za poboljšanje tečenja. To opet dovodi do novog problema – smanjenje parafina smanjuje cetanski broj goriva. Dobiva se na manje štetnog voska, ali se ruši kvaliteta dizelskog goriva (cetanski broj utječe na sklonost samozapaljenju te je njegova prisutnost u tom pogledu poželjna). Smanjena kvaliteta može se povećati dodavanjem aditiva za poboljšanje cetanskog broja. Korištenjem ovih aditiva ili njihovih kombinacija, na jednom svojstvu se dobiva, a na drugom gubi. Zbog toga je potrebno uskladiti količine pojedinih aditiva te postići određenu ravnotežu kako bi se dobila optimalna kombinacija svojstava koja će rezultirati najboljim radom motora.

Stabilizatori u motornom benzinu i dizelskom gorivu slični su po strukturi [7, 10]. Građeni su većinom u cikličkim spojevima, ali sastav nije isti. Drukčiji sastav je zbog različitog sastava samih goriva. Funkcija je jednaka – osiguranje goriva stabilnim i postojanim.

U obje vrste goriva koriste se jednaki aditivi protiv stvaranja naboja jer su identične opasnosti od njegove akumulacije.

Ista uporaba vrijedi i za boje i markere koji imaju samo funkciju prepoznavanja različitih klasa i vrsta goriva.

Dok se koristio olovni benzin, koristili su se aditivi za smanjenje trošenja sjedišta ventila na bazi olova. Olovo je uz funkciju stvaranja zaštitnog sloja na površinama na koje naliježu ventili

povećavalo oktanski broj. On je poželjan u motornom benzinu jer smanjuje opasnost od udaranja motora, tj. pojave detonacije. Tada nije bila iznimno velika potreba za pojačivačima oktanskog broja (aditivima protiv udaranja u motoru). Zamjenom olovnog benzina bezolovnim, porasla je potražnja za aditivima koji sprječavaju detonaciju. Javio se problem i s aditivima za smanjenje trošenja sjedišta ventila jer su sadržavali zabranjeno olovo. Stoga su se počeli koristiti elementi sa sličnim svojstvima stvaranja zaštitnog sloja, a to su elementi na bazi kalija, fosfora i magnezija [7, 10].

4 NORMATIVNI DOKUMENTI VEZANI UZ ADITIVE ZA GORIVA

4.1 DIREKTIVA 2009/30/EZ EUROPSKOG PARLAMENTA I VIJEĆA

Navedena direktiva govori o izmjenama u pogledu specifikacije benzina, dizelskog goriva i plinskog ulja te uvođenju mehanizma praćenja i smanjivanja emisija stakleničkih plinova [13]. Prijašnjom direktivom utvrđene su minimalne specifikacije benzina i dizelskog goriva za vozila kojih se treba pridržavati jer izravno utječu na onečišćenje zraka koje se isto spominje u Direktivi. Potrebno je smanjiti emisije štetnih tvari (sumpor, ugljikov dioksid, olovo i ostalo). Cilj koji se mora provesti je smanjenje emisije stakleničkih plinova do 2020. godine za 30%. Stakleničkim plinovima pridonosi općenito promet s uporabom goriva (za 20% stakleničkih emisija zaslužan je cestovni promet) stoga je prvenstveno bitno osigurati smanjenje udjela ugljika u gorivima. Ugljik bi se nadomjestio etanolom koji nema štetnih tvari poput ugljika. U smislu smanjenja ugljika velik utjecaj imaju i rafinerije koje trebaju osigurati gorivo s niskim sadržajem ugljika. Jedan od ključnih načina za smanjenje štetnih emisija koji se navodi je proizvodnja biogoriva. Ona ovisi o korištenju zemljišta pogodnih za dobivanje biogoriva. Ovaj način će oživjeti ako se količina ugljika dovoljno smanji kao rezultat korištenja biogoriva. Zatim je moguća uporaba raznih sredstava za pranje koja povoljno utječu na čistoću motora. Smanjenjem nečistoća, smanjila bi se i emisija štetnih tvari.

„Stavljanje na tržište dizelskog goriva sa sadržajem biogoriva (B7) većim od sadržaja predviđenog normom EN 590:2004 (B5).“, [13]. U zadovoljavanju ovog kriterija veliku ulogu igraju aditivi za dizelska goriva. Najbitniji koji se spominju su: stabilizatori koji moraju osigurati stabilnost goriva bez pojave formacija koje bi uzrokovale oštećenja, deterđenti su zaduženi za čistoću unutar sustava posebno za naslage na sapnicama, aditivi za poboljšanje mazivosti, ako se govori o dizelskom gorivu, smanjenjem udjela ugljikovih spojeva može se smanjiti cetanski broj pa je potrebno korištenje aditiva za povećanje cetanskog broja.

Aditivi sa sadržajem metala (posebno metilciklopentadienil mangan trikarbonil) osim što oštećuju dijelove motora i katalizatore, štetno djeluju i na zdravlje ljudi. Prvi problem uspješno rješavaju deaktivatori metala koji sprječavaju djelovanje otopljenih metala dok se za drugi problem savjetuje nekorištenje metalnih aditiva.

Izmjena Direktive

Motorni benzin se smije stavljati u promet na području zemalja članica ukoliko zadovoljava propisane specifikacije. Jedna od bitnijih je uvođenje benzina s maksimalnim sadržajem sumpora od 10 mg/kg. Posljedica je lošije podmazivanje, ali riješena je uporabom aditiva za poboljšanje mazivosti. Druga važna stavka je korištenje bezolovnog benzina osim za starija vozila posebne naravi kojima je dopuštena količina olova u benzinu maksimalno 0,15 g/l. Također se odnosi na područje zemalja članica [13].

Dizelsko gorivo isto kao motorni benzin mora osigurati propisane karakteristike ukoliko se stavlja na tržište. Dozvoljen je sadržaj metil estera masnih kiselina veći od 7%. Dozvoljeno je koristiti plinsko ulje s 20 mg/kg ako je ono za uporabu u necestovnim pokretnim strojevima, poljoprivrednim i šumskim traktorima te rekreacijskim plovilima.

Prema [13], prisutnost metilciklopentadienil manganovog trikarbonila ograničena je na 6 mg/l od 1.1.2011., a od 1.1.2014. na samo 2 mg/l. Na svim prodajnim mjestima goriva koji sadrže metalne aditive mora stajati naljepnica s podacima o sadržaju navedenih aditiva.

4.2 ISPITNA METODA ZA MJERENJE MAZIVOSTI

Radi se o ASTM standardu D 5001 objašnjenu detaljno u [14]. Ova ispitna metoda određuje trošenje prilikom prolaza goriva kroz čelične površine, tj. određuju se maziva svojstva goriva (fluida) koje se ispituje.

Princip metode

Princip prikazan u [14] govori kako je spremnik u kojem se obavlja ispitivanje ispunjen je fluidom kojem se određuju maziva svojstva. Unutar spremnika održavan je atmosferski zrak na 10% relativne vlažnosti. Potrebna je čelična kugla koja ne rotira tako što je pričvršćena na jedan prsten. Postepeno se kugla uranja u cilindar (spremnik s gorivom) koji se vrti. Cilindar i kugla nalaze su unutar fluida te dolazi do kontakta. Veličina nastale ogrebotine je mjera svojstva podmazivanja promatranog fluida.

Svrha

Trošenje zbog pretjeranog trenja može oštetiti razne dijelove u motoru i sustavu goriva. Najčešće stradaju pumpe, filteri i ostali dijelovi koji rotiraju. Nastala oštećenja im smanjuju vijek trajanja, potrebne su zamjene ili popravci što košta. Rezultati dobiveni mjerenjem nisu u potpunosti točan prikaz stvarnog rada dijelova, ali dovoljno su pouzdani kako bi se moglo

reagirati u slučaju problema. Kako bi se postigli što precizniji rezultati, test se mora provesti pod posebno određenim uvjetima bez prisutnih nečistoća, vode i ostalih tvari koje bi mogle poremetiti metodu. Ovisno o dobivenim rezultatima, moguće je regulirati dodavanje aditiva za poboljšanje mazivosti. Veliku ulogu igra i sumpor koji ima prirodno svojstvo podmazivanja [14].

Parametri [14]:

- Volumen fluida: 50 ± 1 mL.
- Temperatura fluida: $25 \pm 1^\circ\text{C}$.
- Vlažnost zraka: $10 \pm 0,2\%$.
- Opterećenje: 1000 g.
- Brzina vrtnje cilindra: 240 ± 1 o/min.
- Trajanje testa: $30 \pm 0,1$ min.

4.3 ISPITNA METODA ZA PROCJENU STVARANJA NASLAGA NA USISNIM VENTILIMA

Ispitna metoda koja procjenjuje mogućnost formiranja naslaga na usisnim ventilima bezolovnog motornog benzina. Standard koji ju detaljno opisuje [14]: ASTM D 6201.

Princip metode

Iz [14], koristi se Ford-ov 4-cilindarski redni motor volumena 2,3l, izrađen od lijevanog željeza. Za svaki test koriste se novi setovi opreme protiv stvaranja naslaga na usisnim ventilima, novo ulje i novi filter. Kao testno gorivo koristi se osnovno gorivo sa ili bez dodataka protiv stvaranja naslaga. Definicija osnovnog goriva je bezolovni motorni benzin koji ne sadrži aditive za uklanjanje naslaga, ali može sadržavati antioksidanse, inhibitore korozije, deaktivatore metala i/ili boje. Motor se pušta u rad u dvije faze. U prvoj motor radi na brzini vrtnje od 2000 o/min i pri tlaku u cjevovodu 30,6 kPa kroz 4 minute. U drugoj fazi brzina vrtnje iznosi 2800 o/min, tlak 71,8 kPa, a vrijeme trajanja 8 min. Između faza postoji pauza od 30 s nakon čega se nastavlja ciklus 100 sati.

Svrha

Testom se lako vidi tendencija stvaranja naslaga na usisnim ventilima pojedinih benzina. Zanimarivi nedostatak je što su dobiveni rezultati relevantni točno samo za ispitni motor dok se za ostale moraju preračunati ovisno o karakteristikama motora.

4.4 ISPITNA METODA ZA OKSIDACIJSKU STABILNOST MOTORNOG BENZINA

4.4.1 ASTM D 525

Navedena ispitna metoda određuju stabilnost benzina pri ubrzanim uvjetima oksidacije objašnjena prema standardu ASTM D 525.

Princip metode

Iz [14], gorivo se stavlja u posudu u kojoj pri određenim uvjetima oksidira. Radi se o tlačnoj posudi prethodno ispunjena kisikom pod tlakom između 690 i 705 kPa i temperaturom od 15 do 25°C. Kasnije pri procesu se zagrijava na 98 do 102°C. Tlak se povećava do određene točke. Vrijeme potrebno da gorivo dostigne tu točku naziva se indukcijski period, a označava vrijeme između stavljanja uzorka u tlačnu posudu i te točke. Postoji opasnost od eksplozije posude tako da okolina mora biti zaštićena. Moguće je izračunati period koji se uspoređuje s onim izmjerenim.

Svrha

Indukcijski period je pokazatelj sklonosti oksidiranju testiranog goriva. Javlja se gumasta formacija prema kojoj se očitava navedena sklonost [14].

4.4.2 ASTM D 873

Prema [14] ispitna metoda pokazuje oksidacijsku stabilnost benzina u odnosu na sklonost stvaranja gumastih formacija.

Princip metode

Gorivo oksidira u propisanim uvjetima u tlačnoj posudi ispunjenom kisikom. Na kraju ispitne metode, rezultat se očituje u težini stvorene gumaste nakupine.

Svrha metode

Rezultat metode govori o mogućnosti skladištenja benzina bez pojave kritičnih nakupina koje bi utjecale na njegovu kvalitetu.

4.5 ISPITNA METODA ZA TOLERANCIJU VODE MOTORNOG BENZINA

Metoda ispituje sposobnost zadržavanja vode i stabilnost u uvjetima niskih temperatura smjese motornog benzina i alkohola. Uvjeti niskih temperatura su iz razloga jer su često izloženi takvim uvjetima prilikom korištenja i skladištenja. Smjesa benzina i alkohola pretežno se sastoji od benzina, a manjim dijelom jednog ili više alkohola. Rezultati pokazuju temperaturu na kojoj se smjesa razdvaja na dvije faze te kada se pojavljuje sumaglica. Standard koji opisuje metodu je ASTM D 6422 iz [14].

Princip metode

Detaljan opis prikazan je u [14]. Uzorak goriva se hladi do svoje predvidljivo najniže temperature korištenja. Maksimalna stopa hlađenja iznosi 2°C/min zbog toga što do odvajanja faze može doći iznenada.

Svrha

Mješavine benzina i alkohola nemaju veliku sposobnost zadržavanja vode u stabilnoj otopini. Pri prevelikoj količini vode, mješavina se razdvaja na nestabilne faze. Tada postoji opasnost od stvaranja emulzija i korozije što je izrazito nepoželjno. Testiranje je potrebno obaviti u različitim uvjetima jer se uvjeti razlikuju od jednog do drugog područja [14].

4.6 ISPITNA METODA ZA ODREĐIVANJE EMULZIJA U MOTORNOM BENZINU

Postoji nekoliko testova baziranih prema standardu ASTM D 1094, [11]. Vidljiva je sličnost s ispitnom metodom za toleranciju vode motornog benzina. Razlika je u načinu provedbe testa i zamijene alkohola s vodom.

Tolerancija vode

Prema [11] opisan je postupak testa. Određuje se sposobnost odvajanja motornog benzina od vode nakon miješanja. Zajedno se miješa 80 ml benzina s 20 ml vode pri sobnoj temperaturi u trajanju od dvije minute. Nakon pet minuta stajanja smjese, očitavaju se dobiveni rezultati. Razlikuju se slojevi vode, benzina i pomiješane vode i benzina što predstavlja emulziju. Dodatkom aditiva protiv stvaranja emulzija moguće je postići jasnu granicu između dva sloja.

Višestruki kontakt

Za razliku od prethodnog testa simulira uvjete sličnije realnima. Postupak je u skladu s literaturom [11]. Uzorak od 10 ml vode i 90 ml benzina miješa se u cilindru od 100 ml te ostavlja u mirovanju iduća 24 sata nakon čega se mjere slojevi emulzije i benzina. Sloj benzina se tada odstrani iz cilindra (voda ostaje) i nadomješta s novih 90 ml benzina. Postupak se ponavlja deset ili više puta. Time su predloženi stvarni uvjeti gdje voda ostaje pri istoj razini na dnu spremnika.

4.7 ISPITNA METODA ZA ODREĐIVANJE KOLIČINE SUMPORA U GORIVIMA

Metoda sadrži tri postupka za određivanje količine sumpora u gorivima i proizvodima koji se koriste u gorivima. Primjenjiva je za testne uzorke koji ključaju iznad 177°C i sadrže više od 0,06% sumpora (masenog udjela). Standard koji opisuje navedenu ispitnu metodu preuzet iz [14] je ASTM D 1552.

Princip metode

Uzorak izgara s kisikom na dovoljno visokoj temperaturi kako bi se oko 97% sumpora pretvorilo u sumporni dioksid. Zatim se produkti izgaranja prebacuju u dio koji sadrži kiselu otopinu kalijevog jodida. Djelovanjem otopine, smjesa poprima plavu boju. Dodavanjem više joda, boja postepeno izbljeđuje. Količina sumpora u gorivu određena je potrošenom količinom joda. Prva dva postupka funkcioniraju na ovome principu [14].

Treći postupak se malo razlikuje. Uzorak se prvo izvaže na keramičkoj pločici s kojom se stavi u komoru za izgaranje pri 1371°C uz prisutnost kisika. Većinom sumpor izgaranjem prelazi u sumporov dioksid. Zatim se odstranjuje vlaga i prah čime se ostvaruju pogodni uvjeti za mjerenje infracrvenim svjetlom. Posebni senzor izračunava količinu sumpora u gorivu pomoću izmjerene vrijednosti i težine uzorka s početka mjerenja [14].

Svrha

Ovom metodom moguće je predvidjeti ponašanje ili svojstva goriva i proizvoda koji se koriste u gorivu na temelju izmjerene količine sumpora.

4.8 ISPITNA METODA ZA PROCJENU INHIBITORA KOROZIJE U MOTORNOM BENZINU

Za navedenu ispitnu metodu koriste se dvije vrste testa – dinamički i statički. Provodi se prema standardu ASTM D 665, [11].

Dinamički test

Provodi se s ciljem simulacije uvjeta prilikom transporta i aktivnog korištenja benzina. Ispitni uzorak sastoji se od smjese 300 ml motornog benzina i 30 ml vode pri temperaturi koja je u granicama s okolnom i 38°C. Voda je najčešće destilirana kako bi bila što sličnija atmosferskoj kiši. Problem tog uvjeta za vodu je što se uvijek koristi s istom pH vrijednosti. U smjesu benzine i vode uroni se čisti čelični cilindar i tako se drži 24 sata. Nakon toga se očitava vrijednost nastale hrđe [11].

Statički test

Simulira uvjete skladištenja benzina. U začepljenu bocu dodaje se smjesa od 90 ml motornog benzina i 10 ml vode. Voda ne mora biti destilirana kao u dinamičkom testu nego se može koristiti drukčiji uzorak ovisno o zahtjevima. U bocu sa smjesom stavlja se traka čelika. Test traje tri tjedna pri čemu se promatra stupanj hrđe koji se pojavljuje u određenim intervalima za vrijeme trajanja [11].

4.9 STANDARDI ŠTETNIH EMISIJA

Ispušni plinovi motora sadrže velik broj štetnih tvari i spojeva [15]. Od tih nepoželjnih supstanci, ograničene su količine: ugljikovog monoksida (CO), ugljikovodika (HC), dušikovih oksida (NO_x), krutih čestica (PM) i nemetanskih ugljikovodika (NMHC). Njihov štetan utjecaj očituje se u atmosferskim neprilikama poput: kisele kiše, efekt staklenika, uništenje ozonskih slojeva, zagađenje okoliša itd [15].

4.9.1 Europa / Europska unija

U Europskoj uniji vrijede EEC pravilnici (Direktive) koji propisuju ograničenje štetnih sastojaka u ispuhu [15]. Ograničenja su podijeljena na 6 razina: Euro 1, Euro 2, Euro 3, Euro 4, Euro 5 i Euro 6.

Tablica 7. Granične emisije štetnih tvari putničkih vozila za benzin [15]

Razina	Stupanje na snagu	Emisija (g/km)				
		CO	HC	HC + NO _x	NO _x	PM
Euro 1	07/1992	2,72	-	0,97	-	-
Euro 2	01/1996	2,2	-	0,5	-	-
Euro 3	01/2000	2,3	0,2	-	0,15	-
Euro 4	01/2005	1	0,1	-	0,08	-
Euro 5	09/2009	1	0,1	-	0,06	0,005
Euro 6	09/2014	1	0,1	-	0,06	0,005

4.9.2 Ujedinjene Države

Emisije su održavane od strane EPA osim u Kaliforniji, gdje odluke donosi organizacija zvana CARB [15]. Godine 2004. donose se dvije opcije ograničenja vezano štetne tvari. Ograničenja su donesena na temelju prijeđene kilometraže ili određenog vremena. Tako postoje dopuštene količine tvari za 80000 km / 5 godina i 160000 km / 10 godina. Zatim 2007. doneseno je novo pravilo koje se odnosi na standarde emisija i regulaciju kvalitete dizelskog goriva. Regulacija je vezana za emisiju PM (0,007 g/kWh), NO_x (0,15 g/kWh) i NMHC (0,1 g/kWh). Kako bi se to postiglo, smanjuje se količina sumpora s 500 na 15 mg/kg [15].

5 ADITIVI ZA GORIVA PRIMIJENJIVANI U REPUBLICI HRVATSKOJ

5.1 INA d.d.

5.1.1 Goriva

EUROSUPER BS 95

Bezolovni benzin sa sadržajem sumpora do 10 mg/kg. Zadovoljava zahtjeve EURO 5, [16].

EUROSUPER BS 95 CLASS

Zadovoljava zahtjeve EURO 5. Bezolovni benzin s dodanim aditivima koji poboljšavaju svojstva vozila, produljuju vijek trajanja, povećavaju snagu motora, smanjuju štetne emisije.

Paketi aditiva sadrže sljedeće komponente [16]:

- Smanjenje potrošnje goriva
- Povećanje snage i trajnosti motora
- Poboljšavanje izgaranja goriva
- Smanjenje trenja između dijelova

EUROSUPER BS 98+ CLASS

Razlikuje se po većem oktanskom broju od ostalih. Također bezolovni benzin s malim udjelom sumpora i zadovoljava zahtjeve EURO 5.

Dodani aditivi za [16]:

- Smanjenje potrošnje goriva
- Uklanjanje naslaga
- Poboljšanje izgaranja
- Održavanje sustava čistim
- Smanjenje trenja
- Povećanje snage i trajnosti motora

EURODIESEL BS CLASS

Gorivo za dizelske motore. Sadržaj sumpora do 10 mg/kg, zadovoljava zahtjeve EURO 5.

Aditivi dodani u svrhu [16]:

- Smanjene potrošnje goriva
- Smanjenje trenja
- Smanjenje buke

5.1.2 Aditivi

INA VISKOKRIL APK 100

Prema [17] radi se o aditivu koji sprječava nastajanje nakupina parafina pri niskim temperaturama. Prema sastavu je polimerni ester topiv u nafti i organskim otapalima. Bez boje do svijetlo žute, plamište 27°C, tečište -12°C. Primjenjiv prilikom proizvodnje, transporta i skladištenja. Dodaje se u koncentraciji od 0,005 do 0,2% masenog udjela. Vrijeme skladištenja iznosi najviše godinu dana.

INA DEEMULGATOR ZA TEŠKE NAFTE

Proizvod protiv stvaranja emulzija u teškim naftama. Kompatibilan je s ostalim fluidima koji se koriste pri proizvodnji i preradi nafte. Deemulgator nije korozivan, dodaje se u količinama od 50 do 200 mg/kg ovisno o svojstvima nafte. Aditiv je smjesa organskih polimera u aromatskom otapalu. Proizvod je bistar (do svijetlo smeđe boje), plamišta 25°C i tečišta -40°C. Maksimalno vrijeme skladištenja je jedna godina, a temperatura do 20°C [17].

INA DEEMULGATOR ZA LAKE NAFTE

Deemulgator za razbijanje emulzija na sabirnim stranicama naftnih polja i u desalting postupcima u rafinerijama [17]. Dodaje se u količinama od 20 do 50 mg/kg ovisno o svojstvima lake nafte. Nije korozivan, bistre boje, plamište iznosi 25°C, a tečište -40°C. Skladišti se u zatvorenim prostorima na temperaturama najviše do 20°C kroz vrijeme od jedne godine.

INA DEPRESANT STINIŠTA NAFTE

Aditiv koji prema [17] sprječava nastajanje nakupina parafina i njegovog taloženja u hladnim uvjetima. Može se dodavati do 3000 mg/kg u spremnik goriva. Još se koristi pri proizvodnji i skladištenju nafte. Skladište se najduže godinu dana pri temperaturi do 20°C. Plamište iznosi 28°C, tečište -12°C i bistre do svijetlo žute je boje.

5.2 MOLYDON d.o.o.

Trgovina sa sjedištem u Zagrebu namijenjena prodaji automobilskih guma, felgi, maziva, aditiva za maziva i goriva, dijelova i opreme za automobile. Većinom su aditivi pakirani po 150 ili 300 ml [18].

AdBlue

Proizvod koji se dodaje u poseban rezervoar u novije generacije automobila. Smanjuje emisiju štetnih plinova tako što poboljšava njihovo izgaranje. Proizvođač je Total.

Sredstvo za zimsku zaštitu dizelskog goriva

Sprječava rast i nastajanja parafinskih kristala pri niskim temperaturama. Štiti od blokade filtera i cijevi do -26°C. Proizvođač je Liqui Moly.

Sredstvo za otklanjanje korozije

Inhibitor korozije proizvođača Liqui Moly. Princip rada objašnjen u prijašnjem tekstu.

Aditiv za podmazivanje brizgaljki

Zbog smanjene količine sumpora potrebno je podmazivati sapnice u dizelskom gorivu. Proizvođač je Liqui Moly.

Aditiv za čišćenje sustava goriva

Aditiv namijenjen čišćenju motora koji koriste benzin od proizvođača Carlube.

Aditiv za povećanje oktana

Aditiv koji povećava oktansku vrijednost benzina proizvođača Nitrox. Također u ponudi imaju od proizvođača Liqui Moly.

Sredstvo za uklanjanje naslaga na ventilima

Uklanjaju nepoželjne depozite u motornom benzinu. 150 ml je dovoljno za 75 l goriva. Proizvođač Liqui Moly.

MTX Versager Reiniger

Održava motor čistim uklanjajući razne ostatke. Koristi se u benzinskim motorima. 300 ml se koristi za 70 l goriva, dodaje se u spremnik pun barem 3/4, a traje do 2000 km. Proizvođač Liqui Moly.

Sredstvo za čišćenje benzinskih sistema ubrizgavanja

Čisti naslage u sustavu dovoda goriva. Dovodi do boljeg rada motora i manje potrošnje. Proizvođač Liqui Moly.

Diesel aditiv za poboljšanje izgaranja

Utječe na poboljšano ubrzanje od proizvođača Liqui Moly.

5.3 DATACOL

Datacol se bavi prodajom dijelova namijenjenih za poboljšanje svojstava goriva i dijelova vozila. Sjedište se nalazi u Istri [19].

Aditiv protiv smrzavanja dizelskog goriva

Sastoji se od smjese aditiva koji zajedno imaju funkcije sprječavanja smrzavanja goriva, čišćenja i podmazivanja. U slučaju da se gorivo smrzne, vraća ga u tekuće stanje. Moguće ga je koristiti na motorima nove generacije s novim dijelovima. U skladu je sa normom UNI EN 590. S jednom dozom od 300 ml štiti se oko 60 l goriva do temperature -20°C . S dvije doze od 300 ml moguće je zaštititi 60 l goriva do temperature -40°C . Dolazi u pakiranjima od 300 ml, 5 l i 20 l.

Optimizator izgaranja – dizel

Smanjuje količinu čađi u ispušnim plinovima, povećava otpornost na detonaciju, povećava cetansku vrijednost goriva, produljuje vijek trajanja katalizatora i filtera zbog smanjenih čestica, dobra svojstva podmazivanja, sprječava stvaranje naslaga na ventilima. U skladu s normom UNI EN 590, namijenjen za vozila EURO 4 i 5. Dozira se jedna doza od 300 ml u spremnik koji sadrži između 15 i 80 l goriva.

Optimizator izgaranja – benzin

Aditiv namijenjen za motore koji koriste motorni benzin. Povećava oktansku vrijednost goriva (smanjuje opasnost od detonacije), poboljšava izgaranje, smanjuje emisiju štetnih plinova (povećava vijek trajanja katalizatora, lambda sonde), dobra svojstva podmazivanja te sprječava stvaranje naslaga ugljika. U skladu s normom UNI EN 228, za vozila EURO 4 i 5. Dozira se isto kao kod dizelskih motora.

Čistač dizel sustava za napajanje

Koncentrat namijenjen dizelskim motorima. Čisti sve instalacije sustava (pumpe, brizgaljke), sprječava i uklanja nakupine vode, parafina i ostalih nečistoća u spremniku, smanjuje rizik od nastajanja kristala voska, dobra svojstva mazivosti (podmazivanje pumpi, ventila, brizgaljki), olakšava pokretanje motora. U skladu je s normom UNI EN 590. Bočica od 500 ml uklanja do 5 l vode koja se nakupi u spremniku.

5.4 SPHERA d.o.o.

Sphera d.o.o. uvozi aditive za goriva od kanadskog proizvođača ADERCO.

Aditivi ADERCO prema [20] uništavaju taloge na manje čestice te ih raspršuju, omogućavaju bolje izgaranje, izdvajanje vode iz goriva koja se kasnije može odstraniti, sprječavaju nastanak čađe pri izgaranju što dovodi do produljenja vijeka trajanja dijelova motora. Korištenjem aditiva smanjene su emisije ispušnih plinova i poboljšanje performanse motora.

5.5 RENEKO D.O.O.

Iz izvora [21], Reneko d.o.o. prodaje dijelove za vozila (automobile, kamione, motocikle), ulja i maziva, aditive za goriva i maziva. Jedan od proizvođača čije proizvode prodaju, a da je vezano za aditive u gorivu je Liqui Moly.

ZAKLJUČAK

Rad današnjih motora nezamisliv je bez uporabe aditiva u gorivu. Oni su organske tvari topive u gorivima, umjetno dobivena u svrhu poboljšanja svojstava goriva i održavanja njegove kvalitete. Goriva netretirana aditivima imala bi velikih problema vezano za transport, skladištenje i uporabu. Osim razloga što bolje kvalitete, dodaju se i zbog ostalih zahtjeva, npr. pomoć pri protoku goriva do motora, zahtjevi proizvođača motora, praćenje novih tehnologija ili zbog propisanih normi i standarda. Dodaju se u iznimno malim količinama, 1 do 500 (1000) mg/kg kako ne bi narušili fizikalna i kemijska svojstva goriva. Imaju više prednosti nego mana dok se i taj mali broj mana pokušava svesti na minimum. Npr. olovni aditivi izbacuju se iz uporabe te se umjesto njih dodaju na bazi fosfora, mangana i kalija koji nisu toliko štetni za okoliš, a odrađuju funkciju povećanja oktanskog broja što je bila zadaća i onih na bazi olova.

Veliku ulogu u primjeni aditiva za goriva ima zaštita okoliša, tj. smanjenje štetnih emisija. Građeni su od spojeva koji sadrže ugljik, vodik i kisik dok neki i dušik. Zbog sastava, očito je da izgaranjem stvaraju spojeve poput CO, NO_x i HC, ali su u neznatnim količinama. Stoga se može zaključiti da većinom potpuno izgaraju bez štetnih tvari (osim pri korištenju aditiva na bazi olova, sumpora i fosfora, ali njihova uporaba je ograničena te su trenutno u dopuštenim granicama) tako da sami po sebi nemaju štetan utjecaj na okoliš i ljude. Eventualno može doći do problema pri izravnom dodiru čovjeka s aditivima jer neki od njih su otrovni i štetno utječu na zdravlje, ali radi se o vrlo malo takvih vrsta. Drugi očit razlog što ne pridonose štetnim emisijama je što se dodaju s ciljem smanjenja štetnih ispušnih plinova. Veliku ulogu imaju deterdženti i aditivi protiv uklanjanja naslaga u motoru i sustavu goriva. Osim toga, utječu i na samu čistoću navedenog sustava čime je povećana trajnost dijelova motora i njegovo bolje iskorištenje. Uz nisku potrošnju goriva, to su jedni od najvažnijih zahtjeva potrošača. Tržište u Republici Hrvatskoj je dosta oskudno s vrstama aditiva za goriva. Najveći izbor ima vodeća naftna kompanija INA dok ostali proizvođači većinom uvoze manje proizvoda iz drugih zemalja.

Dakle, aditivi za goriva prisutni su od samih početaka uporabe goriva u motorima te se uspješno koriste i u sadašnje vrijeme.

POPIS LITERATURE

- [1] Ivo Rokov: *Poznavanje i primena sredstava za pogon*, Tehnički školski centar JNA, Zagreb, 1969.
- [2] Dragutin Krpan: *Goriva i maziva motora s unutarnjim sagorijevanjem*, Zagreb, 1947.
- [3] Šilić, Stojković, Mikulić: *Goriva i maziva*, Veleučilište Velika Gorica, Velika Gorica, 2012.
- [4] BP Statistical Review od World Energy, June 2015.
- [5] Bratsky, Stacho: *Goriva i maziva 44 – Utjecaj aditivacije motornog benzina na ubrzanje, snagu i emisiju ispušnih plinova*, 2005.
- [6] Bratsky, Stacho: *Goriva i maziva 46 – Uloga aditiva u poboljšanju svojstava dizelskih goriva*, 2007.
- [7] *Fuel additives: Use and Benefits*, ATC, 2013.
- [8] Mahalec, Lulić, Kozarac: *Motori s unutarnjim izgaranjem*, FSB Zagreb, 2012.
- [9] Dobovišek, Samec, Kokalj: *Goriva i maziva 42 – Razvoj motora s unutarnjim izgaranjem i kvaliteta goriva*, 2003.
- [10] *Fuel additives and the environment*, ATC
- [11] E. L. Marshall, K. Owen: *Motor Gasoline*, The Royal Society of Chemistry, SCI, 1995.
- [12] Alec Groysman: *Corrosion in Systems for Storage and Transportation of Petroleum Products and Biofuels*, Springer, 2014.
- [13] Službeni list Europske unije: *Direktiva 2009/30/EZ Europskog parlamenta i Vijeća*, 2009.
- [14] ASTM Standards: *Section 05 – Petroleum Products, Lubricants and Fossil Fuels*, 2004.
- [15] S. P. Srivastava, Jenő Hancsok: *Fuels and Fuel Additives*, Wiley, 2014.
- [16] Ina d.d.
- [17] Ina Maziva d.o.o.
- [18] Molydon d.o.o.
- [19] Datacol
- [20] Sphera d.o.o.
- [21] Reneko d.o.o.
- [22] George E. Totten: *Fuels and Lubricants Handbook – Technology, Properties, Performance and Testing*, ASTM International, 2003.

POPIS PRILOGA

[1] CD-R