



Горива и индустријска вода

предавања, школска 2022/23

др Владимир Јовановић, ван.проф.



Течна горива

- Једино природно фосилно течно гориво је **НАФТА**.
- Из ње се добијају произведена фосилна течна горива: моторни бензини, дизел горива, уља за ложење, петролеј, керозин.
- Природно обновљиво течно гориво **НЕ ПОСТОЈИ!**
- Из обновљивих извора добијају се произведена обновљива горива: биометанол, биоетанол, биодизел, биотечности.



Течна горива - предности

- велика топлотна моћ,
- мали садржај баласта,
- мањи топлотни губици при сагоревању,
- веће могућности примене (у различитим уређајима),
- лако регулисање процеса сагоревања,
- могућност транспорта цевоводима на велика растојања.



Течна горива - недостаци

- лака упаљивост и експлозивност,
- стварање електростатичког напона,
- тешко одстрањивање емулговане воде,
- отровност.



Нафта

- Смеша разних угљоводоника.
- Две теорије настанка: органска и неорганска.
- **Органска теорија** – распадањем биљних и животињских организама, даљим дејством анаеробних бактерија, повишени притисак и температура.
- **Неорганска теорија** – угљоводоници заробљени у Земљи за време њеног формирања полако се померају ка површини.
- Састав: углавном С и Н, мало О, N и S везаних у облику различитих једињења.
- Садржај воде масено до 2 %, минералних примеса до 0,3 %.
- Доња топлотна моћ (39.000 до 41.000 kJ/kg).



Састав нафте

Елемент	Масени проценти		Група угљоводоника	Масени проценти
Угљеник	83 – 87		Парафини (C_nH_{2n+2})	15 – 60
Водоник	10 – 14		Нафтени (C_nH_{2n})	30 – 60
Азот	0,1 – 2		Аромати (C_nH_{2n-6})	3 – 30
Кисеоник	0,1 – 1,5		Асфалтени (олефини) ($C_nH_{2n}X$)	остатак
Сумпор	0,5 – 6			
Метали	<0,1			

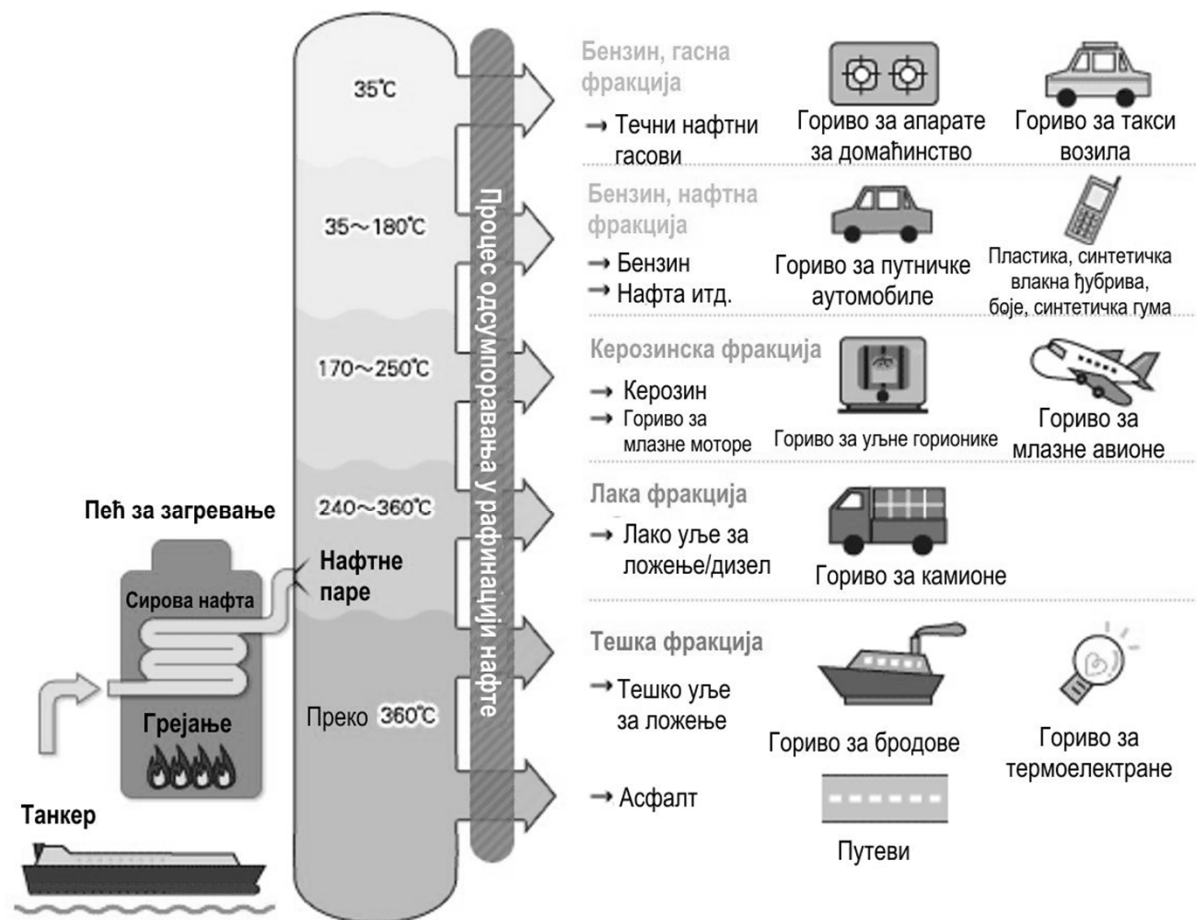


Прерада нафте

- Заснива се на чињеници да се нафта састоји од великог броја угљоводоника, различитих особина.
- Дели се на:
 - примарну прераду (углавном дестилација – не мења се ни величина, ни структура молекула),
 - секундарну прераду (крекинг, реформинг, алкилација, обрада водоником, мења се величина и/или структура молекула),
 - дораду.



Примарна прерада нафте





Просечна производња од једног барела (159 литара) сирове нафте



Укупан износ (169,2 литара) је већи због запреминског добитка током рафинације нафте.



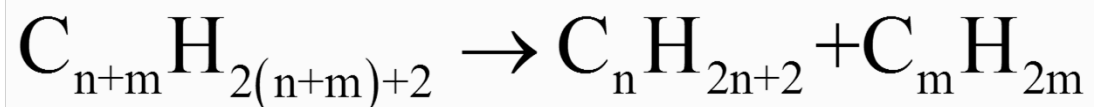
Секундарни поступци прераде нафте (прерада продуката прераде) ✓

- Поступак разградње угљоводоника (крековање – **cracking**)
- Поступак изградње угљоводоника (полимеризација и алкилација – **upgrading**)
- Поступак конверзије угљоводоника (реформисање и изомеризација – **reforming**)
- Поступак уградње водоника у угљоводонике (хидрогенизација – **hydrogenation**).



Разградња угљоводоника

- На повишеним температурама и повишеном притиску угљоводоници вишег реда се распадају на угљоводонике нижег реда;

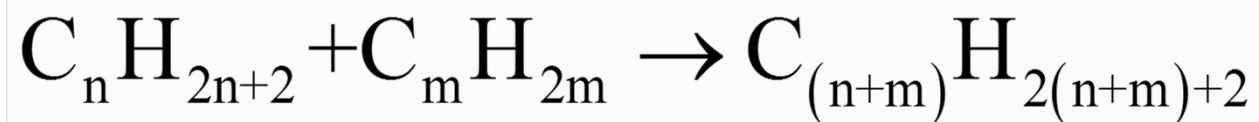


- Место цепања зависи од:
 - Температуре ($T \uparrow$, цепање је ближе крајевима)
 - Притиска ($p \uparrow$, цепање је ближе средини)
 - Времена.



Изградња угљоводоника

- Од нижих угљоводоника добијају се виши угљоводоници.
- Основни поступци
 - **Полимеризација** – спајање два или више молекула у већи молекул: $C_3H_6 + C_4H_8 \rightarrow C_7H_{14}$
 - **Аликилација** – сједињавање олефинских са парафинским угљоводонцима;





Конверзија угљоводоника

- Превोђење угљоводоника једне групе у угљоводонике друге групе, односно превођење нормалних угљоводоника у њихове изомере.
- Основни поступци
 - **реформисање** – превођење једне групе угљоводоника у другу, повољнију за примену (нафтени у аромате, парафини у нафтенске, ...)
 - **изомеризација** – превођење нормалних угљоводоника у њихове изомере.



✓...

Обрада угљоводоника водоником

■ Обрада угљоводоника водоником са циљем добијања квалитетнијих фракција:

- хидродесулфуризација,
- хидроденитрификација,
- хидродеоксигенација,
- хидрогенација.



Дорада горива

- **Редестилација**, у циљу постизања жељеног опсега испаравања.
- **Стабилизација**, издвајање заостале количине гасовитих угљоводоника.
- **Додавање специјалних супстанци (адитива)** ради осетног побољшања одређених карактеристика.
- **Мешање истих фракција добијених различитим поступцима** у циљу добијања коначног састава.



Највише коришћена течна горива

- **Моторни (gasoline/petrol) и авио бензин (aviation gasoline/aviation spirit).**
- **Дизел гориво (diesel fuel) и гориво за млазне моторе (jet fuel/kerosene).**
- **Уља за ложење (fuel oils).**



Моторни/авио бензин

- Горива за моторе с унутрашњим сагоревањем (СУС) код којих се паљење врши свећицом (Otto мотори).
- Основни захтеви који се постављају пред моторни и авио бензин:
 - образовање гориве смеше и
 - сагоревање гориве смеше.



Практични захтеви за моторне и авио бензине ✓

- **Испарљивост** (крива испаравања, напон засићених пара, V/L однос),
- **Антидетонативна својства** (октански број),
- **Контрола наслага.**



Испарљивост горива

■ Крива испаравања

- t_{10} – указује на стартне особине система мотор-гориво
- t_{50} – указује на време загревања мотора и могућност појаве леда у карбуратору
- t_{90} – указује на присуство тешких фракција.

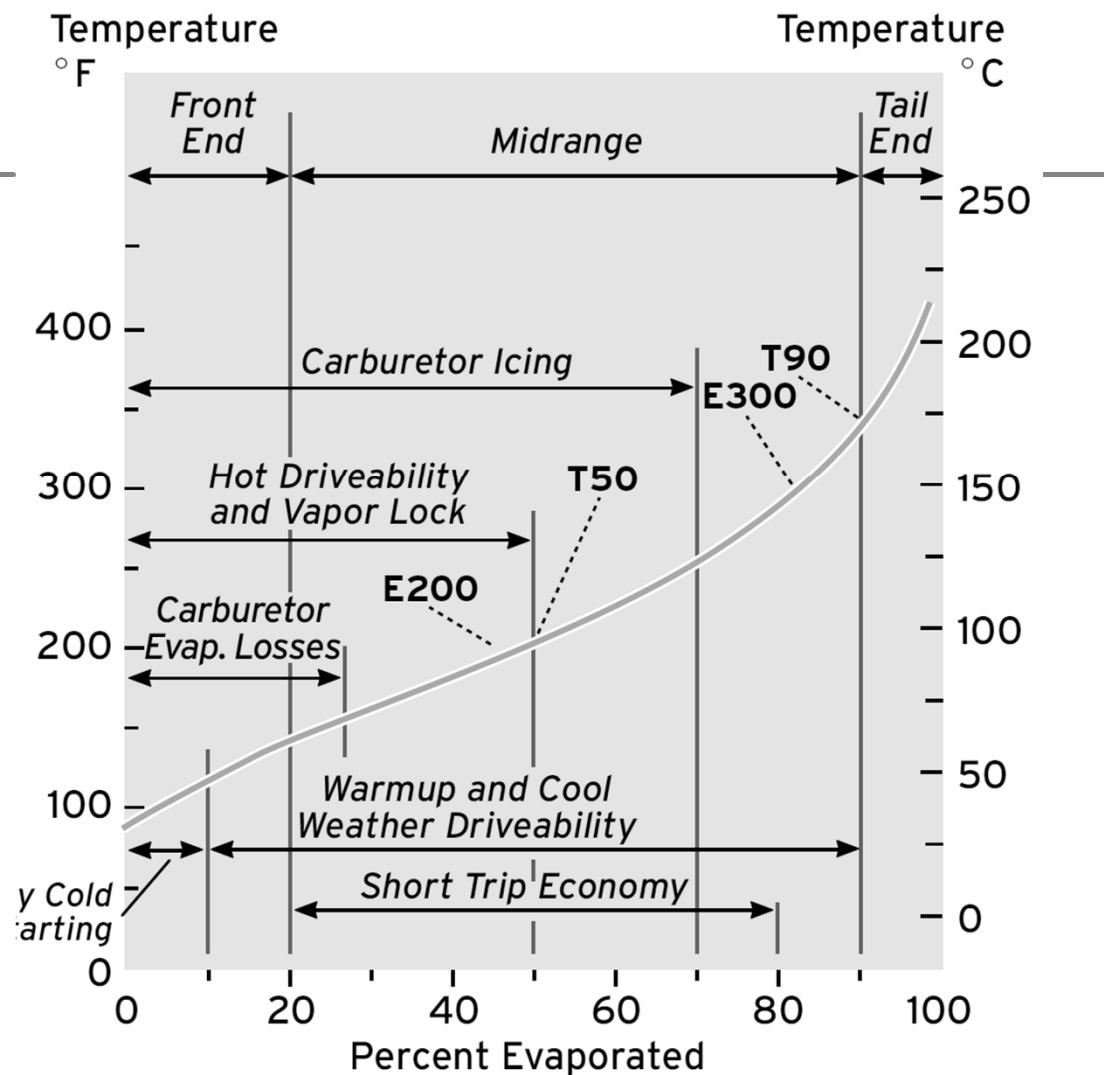
■ Притисак засићених пара горива – притисак пара горива које се налазе у термодинамичкој равнотежи са течном фазом на одређеној температури (Ried vapour pressure).

■ Однос парне и течне фазе V/L – запремина насталих пара горива по јединици запремине течног горива при одређеној температури и притиску.



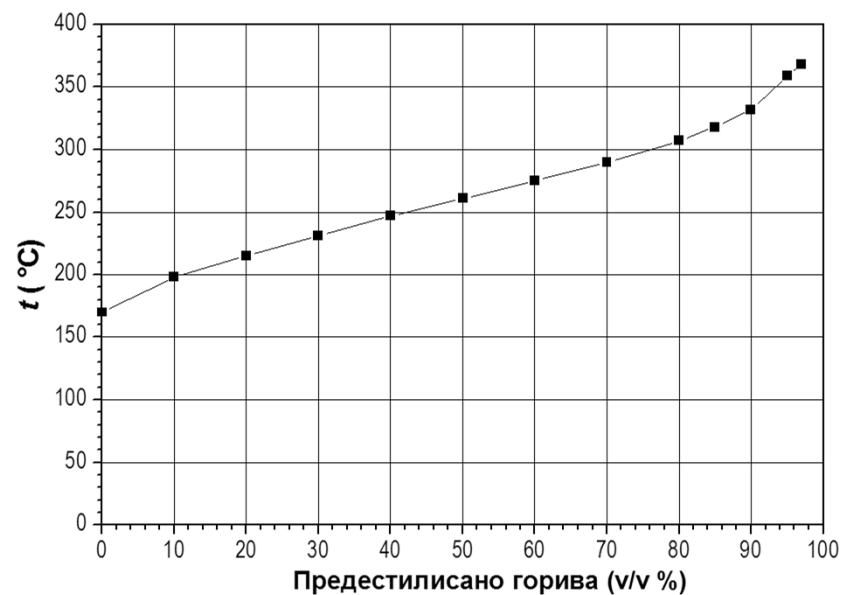
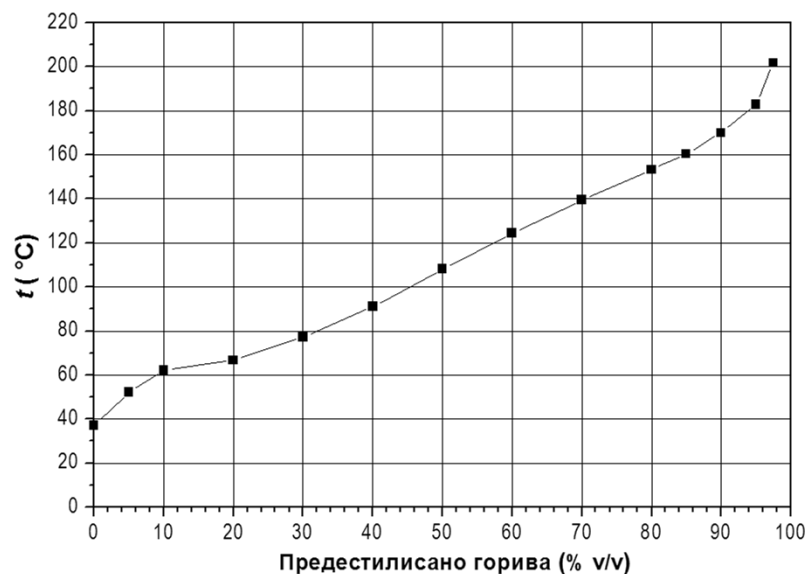
Крива испара- вања моторног бензина

Correlation of Distillation Profile Ranges (ASTM D86) with Gasoline Performance



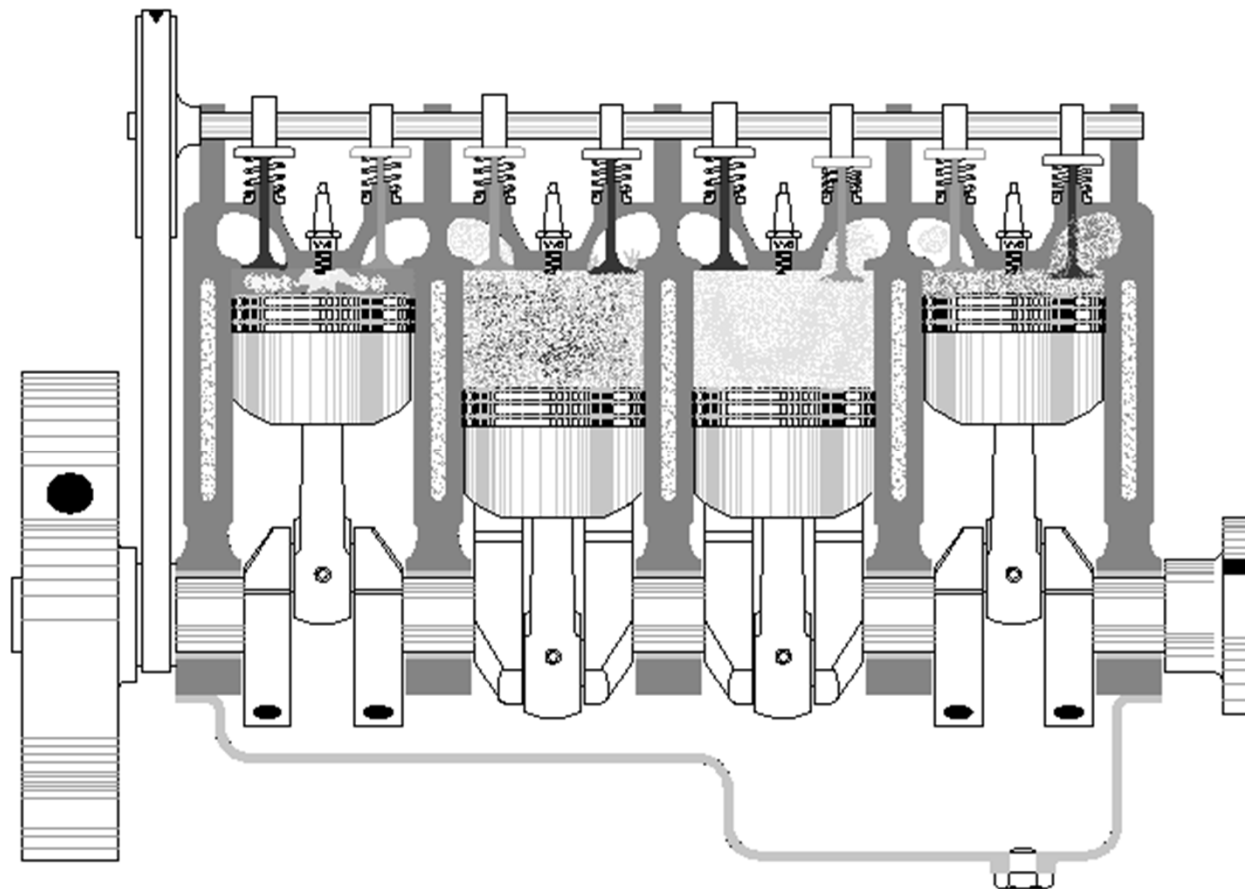


Криве испаравања моторног бензина и дизел горива





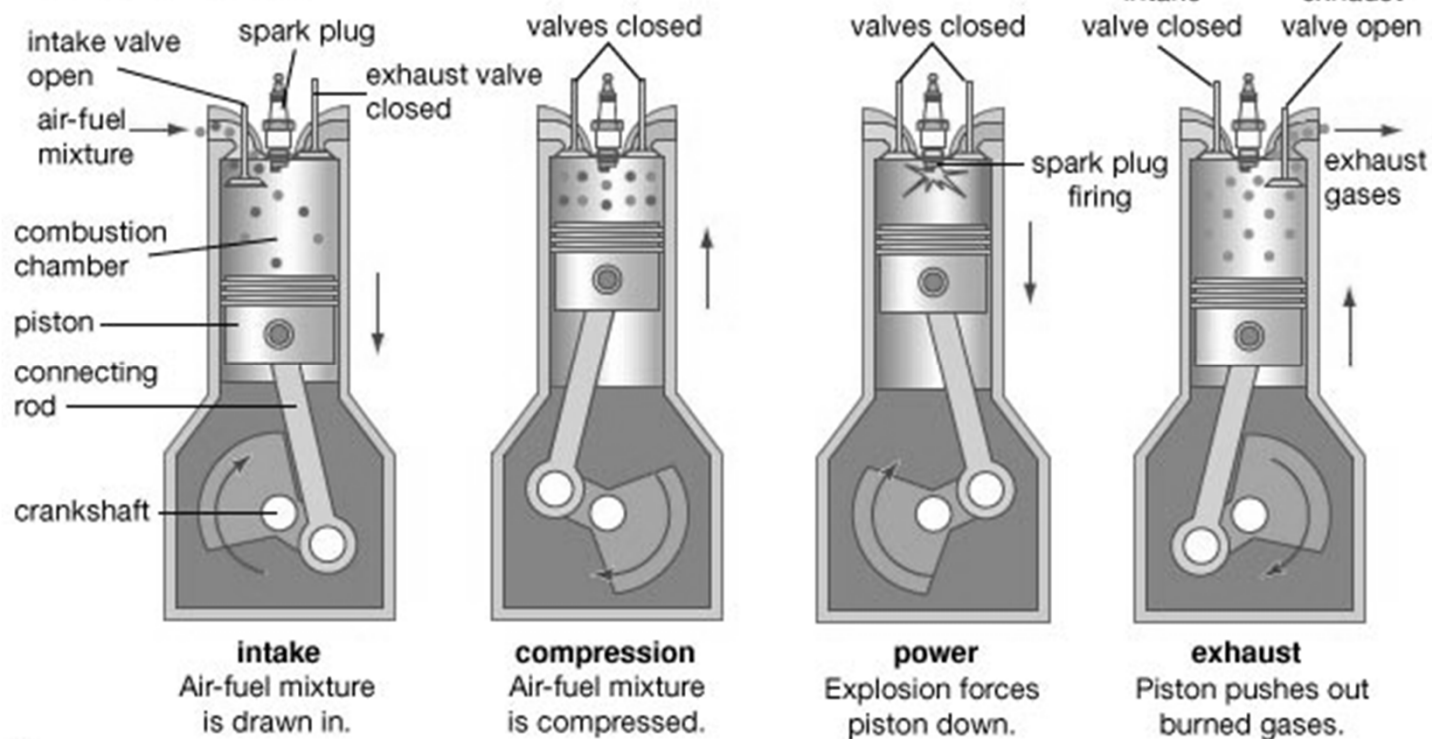
Како ради 4-тактни Otto мотор





Шта се дешава за време једног циклуса

Four-stroke cycle



© 2007 Encyclopædia Britannica, Inc.



Сагоревање у Otto мотору

- Сагоревање је најважнији такт у циклусима у мотору, јер се хемијска енергија трансформише у топлотну, а она даље у механичку.
- **Утиче на снагу и економичност мотора, односно на сигурност и век трајања мотора.**
- Сагоревање гориве смеше је сложен физичко-хемијски процес, који је карактеристичан по брзим променама температуре, притиска и концентрација.
- Разликују се два карактеристичне фазе процеса сагоревања:
 - **паљење,**
 - **простирање пламена.**



Сагоревање у мотору СУС

- За паљење је потребно довести одређену количину енергије која ће бити довољна за започињање и одвијање хемијских реакција (енергија активације).
- Паљење се може остварити
 - **Принудно** (спољашњим извором топлоте) – интензивно локално загревање гориве смеше, или
 - **Самопаљењем** (повишењем притиска или температуре гориве смеше).



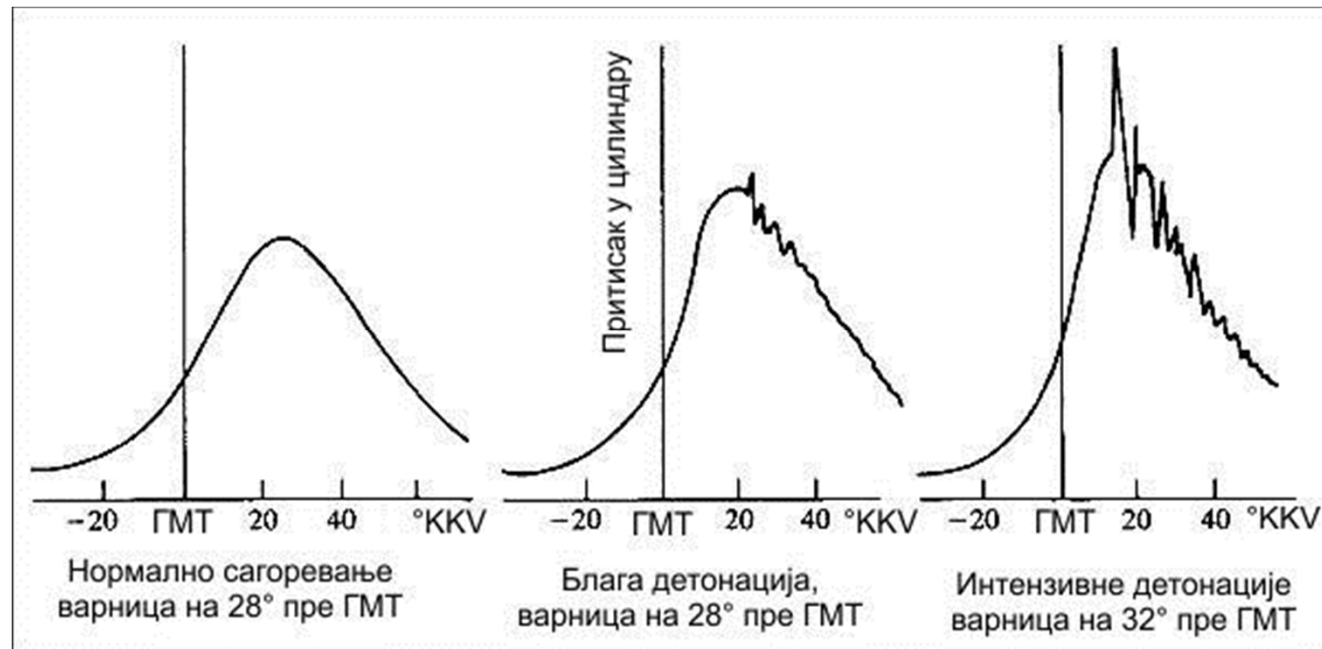
Сагоревање у Otto мотору

- **Паљење је спољашњим извором топлоте!**
- Простирање пламена одвија се без спољашњих утицаја на гориву смешу, јер се суседни слојеви пале на рачун енергије образоване при сагоревању претходних слојева.
- **Брзина простирања пламена је у границама од 10-40 m/s и зависи од коефицијента вишка ваздуха (највеће вредности су за $\lambda=0,85-0,90$).**



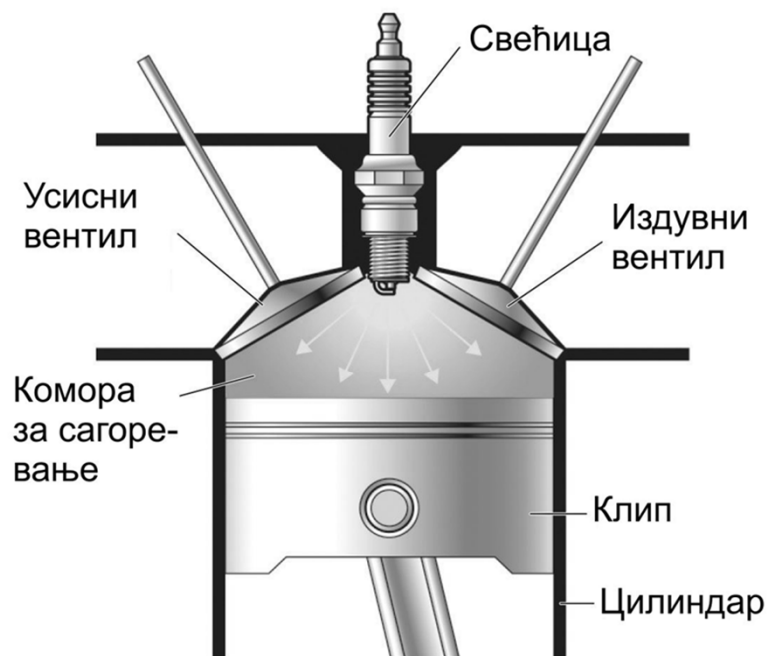
Детонативно сагоревање у Otto мотору ✓

- Појава самопаљења дела смеше горива и ваздуха до којег, после иницијалног паљења гориве смеше, фронт пламена није доспео, при чему се образује ударни, детонативни талас.

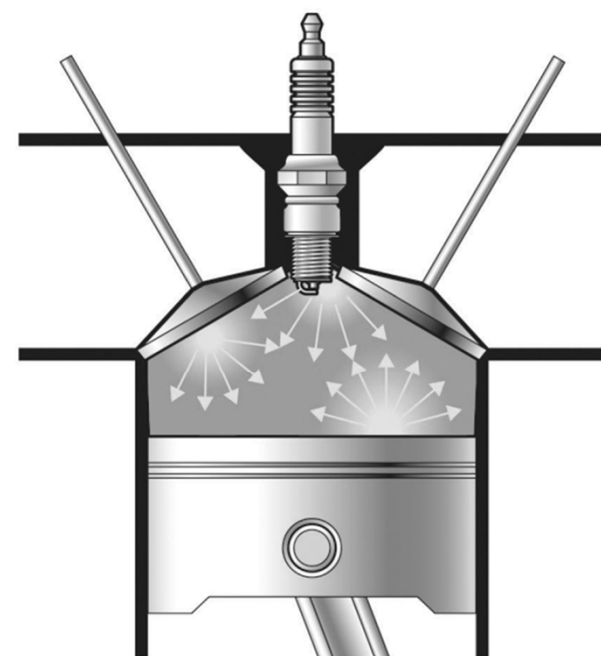




Детонативно сагоревање у Otto мотору



Нормално сагоревање



Прерано (детонативно) сагоревање



✓...

Утицајне величине на појаву детонације

- повећани степен компресије,
- повећани коефицијент вишка ваздуха,
- повећано оптерећење при смањеном броју, обртаја
- повећање угла претпаљења,
- неадекватан квалитет горива.

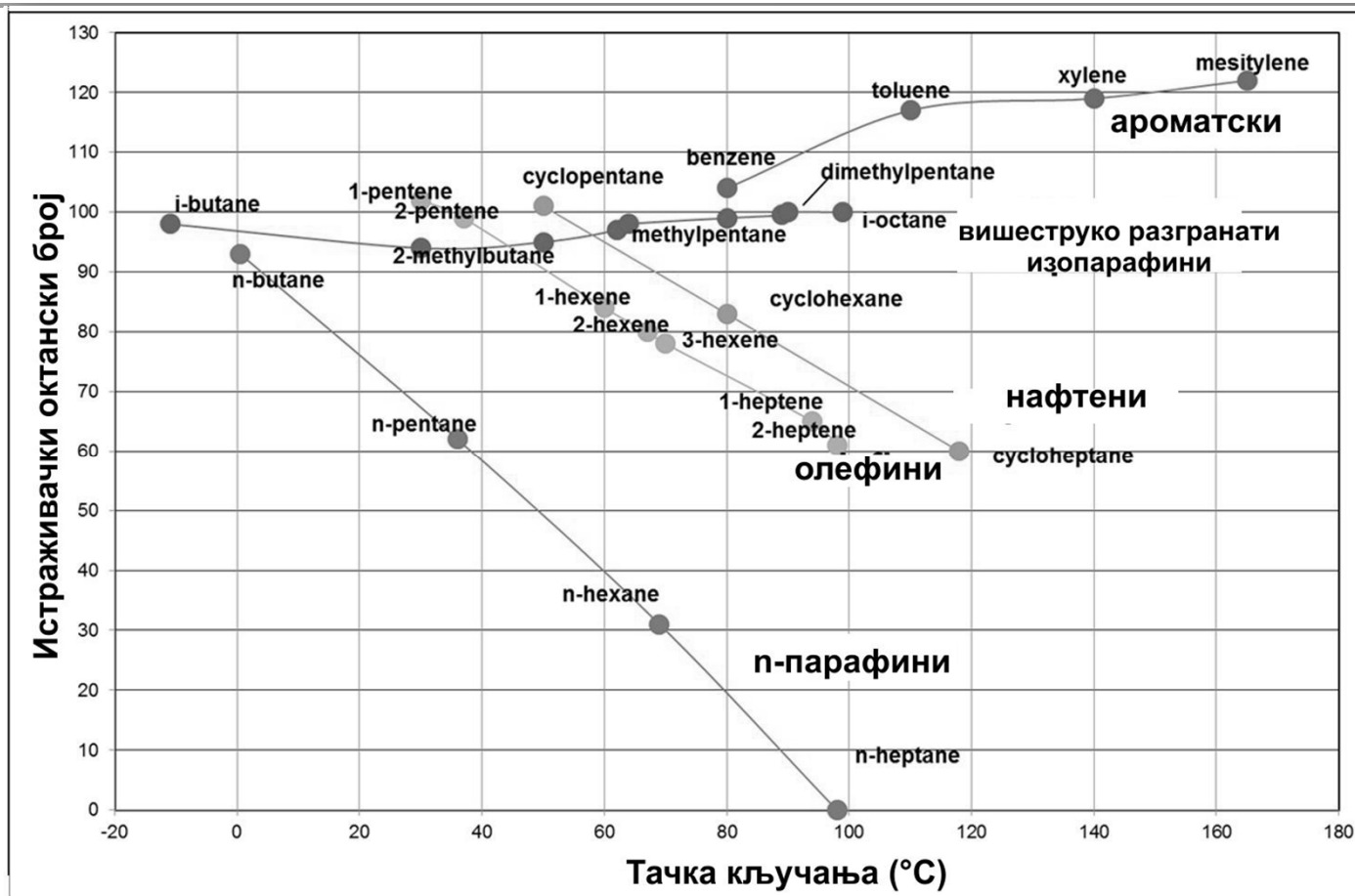


Утицај горива на појаву детонативног сагоревања

- **Најмању отпорност** према детонативном сагоревању имају ланчани неразгранати угљоводоници – **парафини** (са порастом молекулске масе отпорност опада).
- **Највећу отпорност** према детонативном сагоревању имају **ароматски и изо-парафински** угљоводоници.



Октански број у зависности од тачке кључања





Отпорност према детонативном сагоревању

- Отпорност према детонативном сагоревању дефинише се:
 - истраживачким октанским бројем (ИОБ),
 - моторским октанским бројем (МОБ),
 - осетљивошћу (S),
 - путним октанским бројем (ПОБ),
 - дистрибуционим октанским бројем и
 - ΔR .



Октански број – шта је то?

- Октански број – вредност која се користи за описивање отпорности моторног горива према детонативном сагоревању.
- Установљен је 1927. коришћењем стандардног испитног мотора (CFR) и два чиста једињења, *n*-хептана (октански број 0) и изооктана (2,2,4-триметилпентана) (октански број 100).



Октански број – општа дефиниција

- Гориво (бензин) који при сагоревању у стандардном испитном мотору показује иста антидетонативна својства као и одговарајућа смеша изооктана (C_8H_{18}) и n-хептана (C_7H_{16}) има октански број који одговара запреминском проценту изооктана у тој смеши.



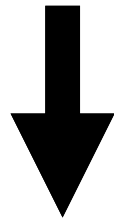
ИОБ и МОБ – најважнија антиденотивна својства



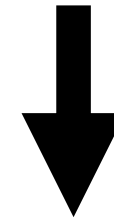
ИОБ
600 min⁻¹

>

МОБ
900 min⁻¹



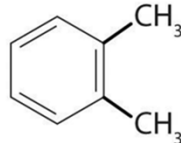


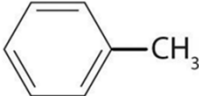
услови градске возње
услови мањег топлотног оптерећења



услови возње на отвореном путу
услови већег топлотног
оптерећења



Октански бројеви појединих угљоводоника

Име	Структурна формула	Октански број	Име	Структурна формула	Октански број
<i>n</i> -heptane	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	0	<i>o</i> -xylene		107
<i>n</i> -hexane	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	25	ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	108
<i>n</i> -pentane	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	62	<i>t</i> -butyl alcohol	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	113
isooctane	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	100	<i>p</i> -xylene		116
benzene		106	methyl <i>t</i> -butyl ether	$\text{H}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3$	116
methanol	CH_3OH	107	toluene		118



Повећање отпорности према детонативном сагоревању

- Производним процесом и **избором оптималних компонената** (угљоводоника) – **најскупље!**
- **Додавање специјалних супстанци - адитива.**
- **У прошлости су се користили адитиви на бази метала:**
 - Оловни алкилати ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$)
 - ММТ (метил циклопентадиенил манган трикарбонил) ($\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{Mn}(\text{CO})_3$).



✓...

Повећање отпорности према детонативном сагоревању

- Данас се користе оксигенати:
 - метанол
 - етанол
 - **МТБЕ** – метил тетра бутил етар ($C_5H_{12}O$)
 - **ЕТБЕ** – етил тетра бутил етар ($C_6H_{14}O$)
- Дозвољена количина оксигената у моторним бензинима прописана је Директивом 85/536/ЕЕС)
 - метанол - 3 % v/v
 - етанол - 5 % v/v 10 % v/v



Оксигенати за моторне бензине

Name	Formula	Structure	Oxygen Content Mass %	Blending Research Octane Number (BRON) ¹	Maximum Concentration Approved by EPA ²	
					Mass % Oxygen	Volume % Oxygenate
Ethanol (EtOH)	C ₂ H ₆ O	CH ₃ -CH ₂ -OH	34.73	129	(3.70) ³	10.0 ⁴
Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE)	C ₅ H ₁₂ O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	18.15	118	(2.74)	15.0
Ethyl Tertiary Butyl Ether (ETBE)	C ₆ H ₁₄ O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	15.66	119	2.70	(17.3)
Tertiary Amyl Methyl Ether (TAME)	C ₆ H ₁₄ O	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	15.66	119	2.70	(16.6)

¹ RON of the pure compound that is consistent with the RON of the oxygenate-gasoline mixture obtained by blending.

² Values in parentheses are approximations calculated from the regulated limit using the known specific gravity (relative density) of the oxygenate and a typical relative density of gasoline of 0.74.

³ Assuming pure, undenatured ethanol. For denatured ethanol the value would be slightly lower.

⁴ EPA limit is 10.0 vol % denatured ethanol. Denatured ethanol may have a purity of 92.0 vol % to 98.0 vol %.



Остале карактеристике моторних бензина

- Густина
- Садржај сумпора
- Кородивно дејство
- Термооксидациона стабилност



Промена квалитета моторног бензина у Европи

Gasoline				
	EN 228:	Dir 98/70	Dir. 98/70	Proposal MEP Dorette Corbey (July 2007)*
Entry into force	1993/1995	2000	2005	2009
Vehicle emission Standard equivalent	<i>Euro II</i>	<i>Euro III</i>	<i>Euro IV</i>	Euro V
Aromatics, vol%, max	-	42	35	35
Olefins , vol%, max	-	18	18	18
Benzene, vol%, max	5.0	1.0	1.0	1.0
Oxygen, wt%, max	-	2.7	2.7	2.7 (regular petrol) ¹ 3.7 (low biofuel petrol) ²
Sulfur, ppm, max	1,000/500	150	50(10) *	10
RVP, kPa summer	35 - 100	60 /70 (arctic)	60/70 (arctic)	56 / 66 (arctic) + 4 kPa waiver ³
Lead, g/l max	0.013	None	None	None
Use additives				MMT banned from 2010

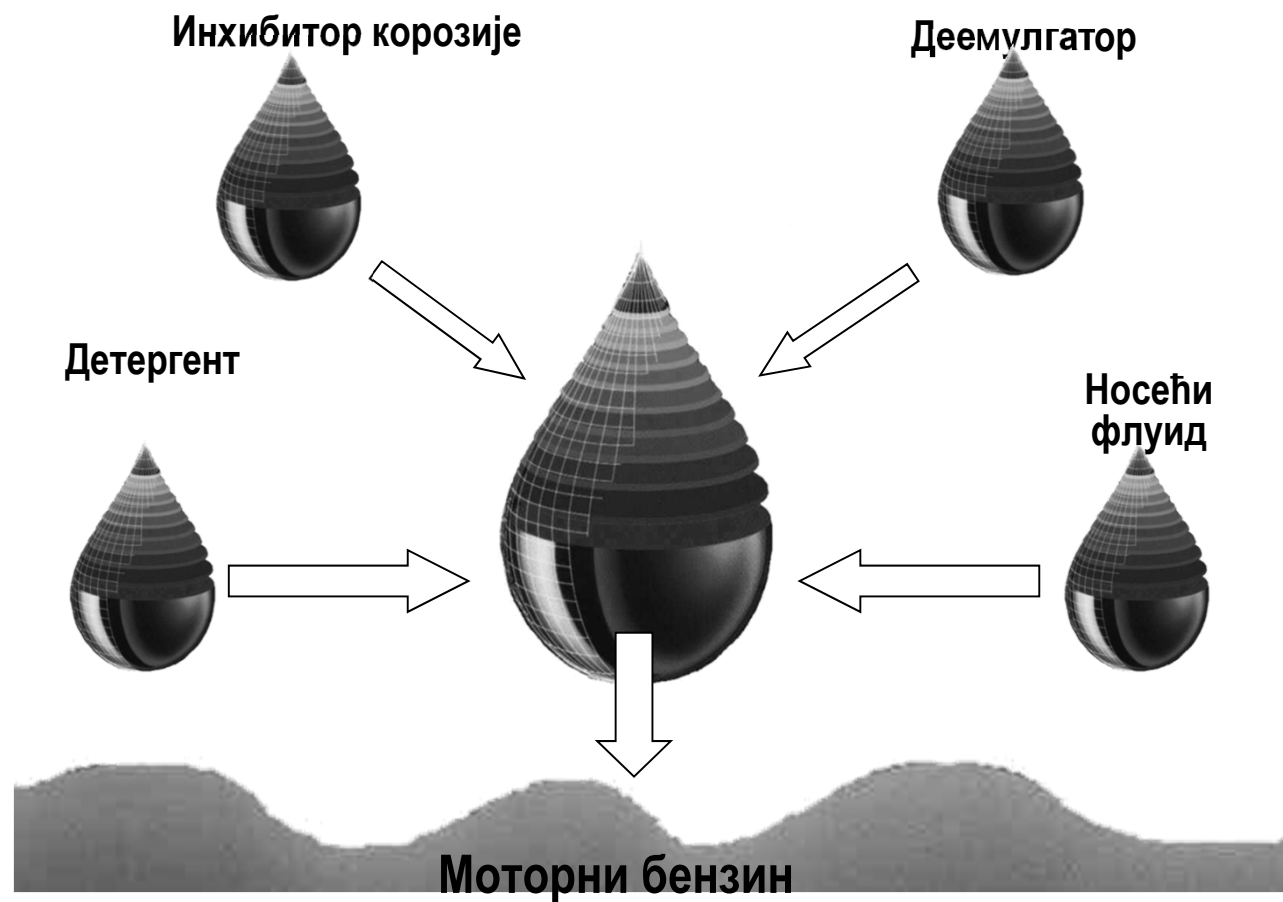


Функције адитива за моторне бензине

Адитив	Функција
Инхибитор оксидације	Спречава оксидацију и стварање смола
Инхибитор корозије	Спречава корозију
Деактиватори метала	Спречава оксидацију и стварање смола
Детергенти за брызгалке	Спречава и уклања насlage на брызгалкама
Контрола наслага	Уклања и спречава насlage на брызгалкама, уисној грани и уисним вентилима
Деемулгатори	Поспешују издвајање воде
Додаци против детонативног сагоревања	Повећава октански број
Додатак против стварања леда	Спречава појаву воде у систему за напајање горивом



Адитиви за моторне бензине





Класе испарљивости моторног бензина

Карактеристика	Јединице	Границе						Метода испитивања ^{а)} (видети тачку 2 нормативне референце)
		Класа А	Класа В	Класа C/C1	Класа D/D1	Класа E/E1	Класа F/F1	
Напон паре (VP)	kPa, најмање kPa, највише	45,0 60,0	45,0 70,0	50,0 80,0	60,0 90,0	65,0 95,0	70,0 100,0	EN 13016-1 ^{б)}
% испареног до 70 °C, E70	% (V/V), најмање % (V/V), највише	22,0	22,0	24,0	24,0	24,0	24,0	EN ISO 3405
		50,0	50,0	52,0	52,0	52,0	52,0	
% испареног до 100 °C, E100	% (V/V), најмање % (V/V), највише	46,0	46,0	46,0	46,0	46,0	46,0	EN ISO 3405
		72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	
% испареног до 150 °C, E150	% (V/V), најмање	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	EN ISO 3405
Крајња тачка кључања (FBP)	°C, највише	210	210	210	210	210	210	EN ISO 3405
Дестилациони остатак	% (V/V), највише	2	2	2	2	2	2	EN ISO 3405
Индекс парног чепа (VLI)	индекс, највише			C	D	E	F	
(10 VP + 7 E70)		—	—	—	—	—	—	
Индекс парног чепа (VLI)	индекс, највише			C1	D1	E1	F1	
(10 VP + 7 E70)				1064	1164	1214	1264	
НАПОМЕНА Захтеви који су штампани црним (болд) словима, односе се на европску Директиву за горива 98/70/EC [1], укључујући измене [2,3 и 4].								
а) Видети такође.5.7.1								
б) Еквивалент напона суве паре (DVPE) мора се навести у извештају.								