

<b>Referat / Paper A1</b>
Autori iz INE d.d., Zagreb Authors from INA d.d., Zagreb
<b>Modernizacija u Rafineriji nafte Rijeka- I faza: izgradnja novih postrojenja – proizvodnja kvalitetnijih goriva</b>
<b><i>Refinery Rijeka modernisation phase 1: Implementation of new units – production of new quality fuels</i></b>

### **Sažetak**

Izgradnjom postrojenja hidrokreking, postrojenja za izdvajanje sumpora i postrojenja za proizvodnju vodika, novih spremnika, novog turbogeneratora, nove centralne kontrolne zgrade te njihovim povezivanjem s postojećim rafinerijskim postrojenjima, INA Rafinerija nafte Rijeka će ostvariti prvu fazu planirane modernizacije. Ovim zahvatom značajno se mijenja struktura rafinerije, način rada, iscrpak visokovrijednih produkata, kvaliteta proizvoda te ukupna bilanca rafinerije. Ovaj rad prikazuje postrojenja koja su izgrađena tijekom prve faze modernizacije rafinerije, njihovo uklapanje u postojeću rafineriju te prikaz konfiguracije i proizvoda rafinerije nakon potpunog puštanja svih postrojenja u rad.

### **Abstract**

With the construction of the new hydrocracker, the new sulphur recovery and hydrogen generation units, 4 new tanks, new turbogenerator, new central control building and through integration of these with the existing refinery, INA will complete the first phase of planned modernisation project for Rijeka refinery at Urinj. This refinery revamp shall significantly change the structure of the refinery, the way it is operated, production and quality of high value products, and the overall refinery balance. The paper will show the new units which are constructed during first refinery modernisation phase, their integration within the existing refinery, and the configuration of the refinery units and their products, with the startup of the new units at full capacity.

**Referat / Paper A2**

Marko Mužic, Katica Sertić-Bionda, Tamara Adžamić  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

**Mogućnosti rafinerijske proizvodnje ekološki prihvatljivih ugljikovodičnih goriva*****The refinery production capabilities of environmentally friendly hydrocarbon fuels*****Sažetak**

Naftna industrija se suočava sa sve većim pritiskom zakonodavne vlasti i javnosti da unaprijedi i poboljša rafinerijske procese prerade i obrade naftnih frakcija. Temeljni cilj razvoja je smanjenje negativnih učinaka na okoliš uz ekonomsku održivost cijelog procesa. Ekološki aspekt se može podijeliti u dva glavna dijela: primarni koji uključuje smanjenje štetnih emisija s rafinerijskih postrojenja i sekundarni koji uključuje proizvodnju ekološki prihvatljivih ugljikovodičnih goriva čija se poboljšana svojstva očituju u smanjenim štetnim emisijama iz motora s unutarnjim izgaranjem. Ekološki prihvatljiva ugljikovodična goriva, tzv. čista goriva mogu se dobiti procesima prerade od kojih su osnovni hidrokrekiranje, izomerizacija i alkilacija, te procesima obrade desulfurizacijom uključujući hidrodeshulfurizaciju i alternativne separacijske procese kao što su adsorpcija i ekstrakcija.

Napretkom u istraživanjima i razvoju novih katalizatora, važnost i vrijednost procesa izomerizacije i alkilacije znatno je porasla jer nove tehnologije predstavljaju manji ekološki rizik te imaju sposobnost proizvodnje goriva s visokim oktanskim brojem, a s vrlo niskim sadržajem ili bez aromatskih i sumporovih spojeva, ovisno o sastavu sirovine. Proces alkilacije se istražuje i kao mogući alternativni proces obrade za smanjenje sadržaja sumpora u benzinima pri čemu ne dolazi do pada oktanskog broja produkta. Važan dio rafinerijske proizvodnje čistih goriva je i proizvodnja oksigenatnih aditiva kao što su metil-tert-butil-eter (MTBE) i etil-tert-butil-eter (ETBE) koji se dodaju gorivu u različitim udjelima za poboljšanje antidetonantnih svojstava te da se zadovolje propisi o minimalnom sadržaju kisika u benzinima. Postupnim uklanjanjem MTBE-a iz uporabe zbog njegovih mogućih štetnih djelovanja, fokus naftne industrije se usmjerava prema proizvodnji ETBE-a koji se može proizvesti i iz biomase odnosno kao biokomponenta za namješavanje benzina.

**Abstract**

Oil industry is faced with the increasing pressure of legislative authority and the public to promote and improve refinery processing of oil fractions. Basic development goal is reducing negative environmental effects along with economic sustainability of the process itself. Ecological aspect can be divided into two parts: it primarily includes reducing harmful emissions from refinery plants and, secondarily, it includes the production of ecologically friendly hydrocarbon fuels with improved properties related to reduced harmful emissions from IC engines. Ecologically friendly hydrocarbon fuels, i.e. neat fuels can be produced through the processes such as, being the basic ones, hydrocracking isomerisation and alkylation and desulphurisation and treatment processes including hydrodesulphurisation and alternative separation processes such as adsorption and extraction.

The importance and value of the processes of isomerisation and alkylation has significantly increased by progressing research and development of new catalysts since new technologies include reduced ecological risk and produce fuels with high octane number and a very low content (or none at all) of aromatic and sulphurous compounds, depending on the content of raw material. The process of alkylation is being studied as possible alternative treatment process for reducing sulphur content in gasolines without reduced product octane number. An important part of the refinery production of neat fuels is also the production of oxygenated additives such as methyl-tert-butyl-ether (MTBE) and ethyl-tert-butyl-ether (ETBE) which are added to fuels in different portions in order to improve anti-detonant properties and comply with the regulations on minimal oxygen content in gasolines. By gradual removing MTBE from the use, due to its possible harmful effects, the oil industry is now focused on the production of ETBE which can also be produced from biomass or as a biocomponent for petrol blending.

**Referat / Paper A3**Tamara Adžamić<sup>1</sup>, Zoran Adžamić<sup>2</sup>, Katica Sertić-Bionda<sup>1</sup>, Marko Mužić<sup>1</sup><sup>1</sup>Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu<sup>2</sup>INA Industrija nafte d.d.**Izomerizacija C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub> ugljikovodika na Pt/SO<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub> katalizatoru*****Isomerisation of C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub> hydrocarbons on Pt/SO<sub>4</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst*****Sažetak**

Izomerizacija C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub> ugljikovodika je proces blagog reformiranja koji se koristi za dobivanje motornih benzina visokog oktanskog broja. Oktanski broj se povećava zbog konverzije n-ugljikovodika u pripadajuće razgranate oblike. Od veljače 2008. godine zirkonij-sulfat katalizator, kao predstavnik najmodernije generacije katalizatora, komercijalno se koristi u procesu izomerizacije u Rafineriji Rijeka. Usprkos brojnim dosadašnjim istraživanjima i komercijalizaciji ovog katalizatora, priroda aktivnih mjesta katalizatora, kao ni detaljni mehanizam promotora još uvijek nisu dovoljno objašnjeni. U svrhu detaljnog istraživanja kinetike procesa na zirkonij-sulfat katalizatoru dizajnirana je aparatura za provođenje procesa izomerizacije lakih ugljikovodika u prisutnosti vodika. Aparatura omogućava provođenje eksperimenata u području vrijednosti koje su u skladu s onima na realnom postrojenju procesa izomerizacije u Rafineriji Rijeka. Provođenjem niza eksperimenata, te analizom pet ključnih komponenti: n-heksan, 2 metilpentan, 3 metilpentan 2,2 dimetilbutan i 2,3 dimetilbutan detaljno je opisan utjecaj glavnih procesnih parametara (prostorne brzine sirovine, temperature, tlaka i omjera vodik/ugljikovodici) na prinose i sastav produkata procesa izomerizacije heksana na zirkonij sulfat katalizatoru.

**Abstract**

Isomerisation of C<sub>5</sub>/C<sub>6</sub> hydrocarbons is a process of mild reforming which is used in the production of motor petrols with high octane number. An octane number increases due to conversion of n-hydrocarbon into related branched forms. The commercial use of zirconium-sulphate catalyst as the representative of the latest generation of catalysts in the isomerisation process started in the Rijeka Refinery in February 2008. In spite of numerous research and commercialization of this catalyst, the character of catalyst active places and detailed promoter mechanism have not been sufficiently explained. In order to study the kinetics of the process on the zirconium-sulphate catalyst, an apparatus for conducting the isomerisation process of light hydrocarbons in the presence of hydrogen was designed. The apparatus enables the experiments within the values related to those in the real plant of isomerisation unit in the Rijeka Refinery. After a number of experiments and the analysis of five crucial components (n-hexane, 2 methylpentane, 3 methylpentane 2,2 dimethylbutane and 2,3 dimethylbutane) the influence of main process parameters (spatial rate of raw material, temperature, pressure and hydrogen/hydrocarbon ratio) on the yield and content of hexane isomerisation products on zirconium-sulphate catalyst was described in detail.

<b>Referat / Paper A4</b>
Remi Argiro, Bart de Graaf Albemarle
<b>GO ULTRA, nova tehnologija katalizatora za vakuum plinsko ulje</b>
<b><i>GO ULTRA, a novel catalyst technology for vacuum gasoil</i></b>

**Sažetak**

FCC jedinica, kao glavna jedinica pretvorbe, ima u rafinerijama iznimnu važnost. Krekiranje uljnih sirovina je dobro razvijena tehnologija. Od pokretanja Houdry Cracking jedinica sam procesni sklop i tehnologija katalizatora značajno su napredovali. Poboľšanja uključuju veći izbor sirovina, viši kapacitet i poboljšanu listu proizvoda. Spomenuta poboljšanja rezultat su iznimnih napora R&D opskrbljivača procesne opreme kao i katalizatora. Krekiranje VPU-a u FCC jedinici zahtijeva dobar katalitički međuodnos matrice i zeolita. Matrica pretkrekira velike molekule sirovine te priprema smjesu za finalne faze krekiranja u zeolitu. Raspodjela veličina pora, međupovezanost mreže pora i raspodjela kiselih mjesta na porama određuje učinkovitost matrice pri dobivanju željenih prekursora. Albemarle je razvio novu tehnologiju matrice. U radu se uspoređuju prednosti i karakteristike ove nove matrice s ostalim tehnologijama matrice, učinkom na djelovanje i selektivnost s obzirom na benzin kao osnovni proizvod FCC jedinice.

**Abstract**

The FCC unit is of utmost importance in refineries as a major conversion unit. Cracking of oil feedstocks is a well established technology. Since the development of the Houdry Cracking units both the hardware and catalyst technology have progressed significantly. Improvements allowed for a wider range of feedstocks, higher capacity and improved product slates. These improvements are the result of tremendous R&D efforts from both hardware and catalyst suppliers. Cracking of VGO in the FCC unit requires a good catalytic interplay between matrix and zeolite. Matrix pre-cracks the large feed molecules and delivers the precursors for the final cracking steps in the zeolite. The pore size distribution, interconnectivity of the pore network and the distribution of acid sites over the pores determines the effectivity of the matrix to achieve the right precursors. Albemarle has developed a novel matrix technology. In this paper we compare the benefits and characteristics of this novel matrix with other matrix technologies and the effect on activity and selectivity towards gasoline, the main product of the FCC unit.

**Referat / Paper A5**Mark Bubálik<sup>1</sup>, Joseph Miklós<sup>2</sup><sup>1</sup>MOL Plc, Mađarska<sup>2</sup>Slovnaft, Slovačka**Poseban pristup poboljšanju energetske učinkovitosti pri proizvodnji goriva*****Special approach to improve energy efficiency in fuel production*****Sažetak**

Jedan od najvažnijih ekonomskih pokazatelja profitabilnosti rafinerije je rafinerijska marža, koja ovisi o vrijednosti povrata uloženi troškova u proizvode, sirovine i troškova proizvodnje. U rafinerijskoj preradi kao energetske zahtjevnoj aktivnosti najviše troškova proizlazi iz potrošnje energije. Posljednjih godina zbog ekonomskih uvjeta umjesto projekta koji zahtijeva visoki CAPEX potrebno je promijeniti pristup poboljšanju energetske učinkovitosti.

MOL grupa je u rafinerijama provela veliko istraživanje kako bi pronašla opremu koja najbolje štedi energiju. Ovaj program očuvanja energije usmjeren je prvenstveno na poboljšanje učinkovitosti grijača optimiziranjem njihovih radnih parametara (smanjenje sadržaja kisika u dimnom plinu, maksimiziranje obnove topline, itd.), na lokalizaciju potrošnje električne energije sa smanjenjem mogućnosti za rotirajuće uređaje i prilagođavanje omjera refluksa za procese destilacije radi izbjegavanja gubitka kvalitete i suvišnog unosa energije.

Ovaj rad u obliku istraživanja daje pregled rezultata i procjenu programa očuvanja energije.

**Abstract**

One of the most important economic indicators of the refinery's profitability is the refinery margin, which depends on the netback value of products, the feed and the operational costs. In the refining as an energy intensive industry the main slice of the operational cost sources from energy consumption. In recent years, due to the economic environment, instead of the project demanding high CAPEX the new approach of energy efficiency improving are needed.

In MOL Group a refining wide surveying work was started to identify the equipment energy saving opportunities. The main fields in this energy dropping program are the efficiency improving of fired heaters by optimising their operational parameters (reducing flue gas oxygen content, maximising heat recovery, etc), localization of electric consumption reducing possibilities for rotating equipments and adjusting to the reflux ratio for distillation processes to avoid the quality giveaway and excess energy input.

In this paper the energy saving program and their results are going to be reviewed and evaluated as a case study.

<b>Referat / Paper A6</b>
Bertrand Bouzet Axens, Francuska
<b>Mogućnosti obnavljanja rastuće proizvodnje srednjih destilata</b>
<b><i>Revamp options for increasing middle distillate production</i></b>

### **Sažetak**

Tehnološka rješenja glede neravnoteža između benzina i destilata:

- Neravnoteže između benzina i destilata u Europi su strukturne prirode i ne postoji brzo rješenje da se to popravi bez obzira na prosudbe tržišnog scenarija.
- Tehnologije prerade nafte mogu pomoći da se ispune praznine; danas je na raspolaganju izbor više mogućnosti.
- Axens je prikazao studiju glede tog pitanja s posebnim naglaskom na FCC i tehnologije koje ga okružuju.
- Rješenja su specifična za pojedinu lokaciju i ovisit će o procesnoj konfiguraciji i vrsti sirovina.
- Axensovo djelovanje u području konzaltinga može ponuditi rafinerijama prilagođene projekte snimanja procesnih mogućnosti i identifikaciju optimalne konfiguracije prilagođene njihovoj poslovnoj strategiji.

### **Abstract**

Technology solutions addressing gasoline and distillates imbalances:

- Gasoline and distillates imbalances in Europe are structural and there is no quick fix whatever market scenario is envisaged.
- Refining technologies can help to fill the gaps; a set of options is available today.
- Axens has performed a study addressing this issue with a special focus on FCC and surrounding technologies.
- Solutions are site specific and will depend on the process configuration and crude slate.
- Axens consulting activities can provide refiners customized projects to screen processing options and identify the optimum configuration adapted to their business strategy.

**Referat / Paper A7**

Nenad Bolf, Željka Vijeć, Ivan Mohler, Goran Galinec  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

**Primjena softverskih senzora u rafinerijskoj proizvodnji*****Soft sensor applications in refinery processing*****Sažetak**

Jedan od čestih problema u industrijskim postrojenjima je nemogućnost mjerenja ključnih varijabli kontinuirano i u realnom vremenu. Kao alternativa, predloženo je korištenje softverskih senzora kao zamjena za procesne analizatore i laboratorijska testiranja. Softverskim sensorima cilj je razviti inferencijski model za procjenu rijetko mjerenih varijabli i laboratorijskih analiza koristeći često mjerene varijable.

U ovom pregledu prikazani su softverski senzori za primjenu u rafineriji. Modeli su razvijeni koristeći podatke iz industrijskih DCS sustava i laboratorijskih baza podataka.

Prvi softverski senzor je razvijen za procjenu točke filtrabilnosti dizelskog goriva kao produkta bočnih frakcija destilacijske kolone. Drugi softverski senzor procjenjuje točke početka i kraja destilacije na postrojenju atmosferske destilacije.

U trećem primjeru, razvijen je dinamički model softverskog senzora za procjenu i vođenje procesa na postrojenju proizvodnje sumpora. Rezultat je model softverskog senzora za optimalno vođenje postrojenja s ciljem smanjenja emisije SO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>S. Softverski senzor razvijen je tehnikama viševeličinske linearne regresije, neuronskih mreža i neizrazitih logika.

Sva tri modela razvijena su tehnikama viševeličinske linearne regresije i umjetnih neuronskih mreža. Provedena je statistička analiza podataka i rezultati su kritički ocijenjeni.

**Abstract**

One of the common problems in industrial plants is inability of the real-time and continuous measurement of key process variables. As an alternative, the use of soft sensors as a substitute for process analyzers and laboratory testing is suggested. With the soft sensors the objective is to develop an inferential model to estimate infrequently measured variables and laboratory assays using the frequently measured variables.

In this review, soft sensors for the refinery application are presented. The models are developed using data from refinery DCS system and from laboratory database.

First soft sensor is developed for estimation of cold filter plugging point of diesel fuel as the crude distillation column side product. Second soft sensor estimates initial boiling point and end boiling point of fractions in the crude distillation unit.

In third example, soft sensor is developed for dynamic model identification and process control of Sulphur Recovery Unit (SRU). The results are soft sensor models for optimal SRU control with aim to minimize SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S emissions. The soft sensors were developed using multiple linear regression technique and using neural network-based and fuzzy logic models.

Both soft sensor models have been developed using multivariate regression technique and artificial neural networks. Statistical data analysis has been carried out and the results were critically judged.

**Referat / Paper B1**

Walter Mirabella

European Fuel Oxygenates Association EFOA, Brussels, Belgija

**Uloga bioetera u ostvarivanju nacionalnih ciljeva vezanih za biogoriva*****The role of bio-ethers in meeting national biofuel targets*****Sažetak**

Jasno definirana strategija Europske unije o čistoći zraka neprestano je usmjerena na to da se raspolaganjem ispravnim gorivima omogući uvođenje sljedeće generacije čistih vozila. Ta je činjenica dovela do usklađivanja kvalitete goriva diljem EU. Najkvalitetnijim benzinom se smatra Euro Super (95 IOB; 85 MOB), a Euro Regular (91 IOB; 81 MOB) i Euro Super Premium (98 IOB; 88 MOB) slijede odmah uz njega. Prodaja Euro Regular benzina je uglavnom ograničena na Njemačku i Austriju, dok je Euro Super Premium mnogo više zastupljen u cijeloj EU. Taj se prostor s pravom može smatrati jedinstvenim tržištem.

Kvaliteta goriva u EU se zasniva na Direktivi 98/70/EC te njezinim izmjenama koje su uslijedile. Posljednja od njih (2009/30/EC) stupila je na snagu krajem lipnja 2010. godine, a zemlje članice je do 5. prosinca 2010. moraju uvrstiti u zakone svojih država. Po toj je izmjeni granica udjela kisika povećana na 3.7 %, a s njome i najveća granica za sve oksigenate. Za etere to znači povećanje dopuštene razine od 15 do 22 %. Međutim, najveća novost je uvođenje zahtjeva za smanjenjem životnog ciklusa emisija stakleničkih plinova goriva za 6% do 2020. korištenjem biogoriva ili poboljšanjem radne učinkovitosti. Daljnjih 4 % uštede je potaknuto kombinacijom korištenja električnih vozila, zadržavanja i pohranom ugljika i trgovinom emisijama.

EU je 2003. počela usmjeravati obnovljivu energiju na transportna goriva nakon što je usvojena Direktiva za biogoriva (2003/30/EC). Ovaj početni pokušaj poticanja razvoja biogoriva bio je opravdan trima ciljevima: smanjenje emisije CO<sub>2</sub>, poboljšanje sigurnosti opskrbe te pružanje potpore ruralnom gospodarstvu. To je nedavno utvrđeno i dorađeno prije spomenutom Direktivom o kvaliteti goriva (2009/30/EC) i *Direktivom o poticanju korištenja energije iz obnovljivih izvora* (2009/28/EC). U njoj je naglasak stavljen na poticanje pozitivnih klimatskih promjena propisivanjem minimalnih ograničenja za obnovljiva goriva u transportu, što se prvenstveno odnosi na biogoriva.

Direktiva o obnovljivim izvorima također postavlja minimalne standarde za smanjenjem CO<sub>2</sub> pojedinih biogoriva; naime, radi se o tzv. kriteriju održivosti.

Dvije nove europske direktive su prepoznale sposobnost etera koji doprinosi uštedi emisije postavljanjem propisanih vrijednosti smanjenja CO<sub>2</sub> "koje su jednake onima pri proizvodnji etanola". EFOA je to sa zadovoljstvom prepoznala, ali smatra da se podcijenjuje značaj bioetera.

Direktive su potakle velike promjene u uporabi bioetanola u benzinu unutar EU. Godine 2008. potrošeno je oko 29 milijuna hektolitara, a značajan dio toga otpada na bioetere.

**Abstract**

The European Union (EU) clean air strategy has consistently focused on ensuring that the correct fuel is available to enable the introduction of the next generation of clean vehicles. This has led to a harmonisation of fuel quality across the EU. By far and away the major grade of gasoline is Euro Super (95 RON; 85 MON), with Euro Regular (91 RON; 81 MON) and Euro Super Premium (98 RON; 88 MON) as niche products. Sales of Euro Regular are mostly limited to Germany and Austria, whilst those of Euro Super Premium are more widely spread across the EU. This can rightly be considered to be a single market.

EU fuel quality is based on Directive 98/70/EC and its subsequent updates. The latest of these (2009/30/EC) came into force in late June 2010 and Member States have until 5 Dec 2010 to transcribe it into national law. As part of this revision, the oxygen limit was increased to 3.7% and with it the maximum limit for all oxygenates. For ethers this means a rise in the permitted level from 15% to 22% in volume. However the major innovation was the introduction of a requirement to reduce the life-cycle greenhouse gas emissions of the fuels by 6% by 2020 through the use of biofuels or improved operational efficiency. A further 4% of savings was also encouraged by a combination of the use of electric vehicles, carbon capture and storage, and emissions trading.

The EU began to focus on renewable energy in transport fuels in 2003 when the Biofuels directive (2003/30/EC) was adopted. This initial attempt to foster the development of biofuels was justified by three objectives; reduction in CO<sub>2</sub> emissions, improved security of supply and support for the rural economy. This has been recently strengthened and refined both by the aforementioned Fuel Quality directive (2009/30/EC), and the *directive on the promotion of the use of energy from renewable sources* (2009/28/EC). Here the emphasis is to address the climate change challenge by imposing minimum levels of renewable fuels in transport, and specifically biofuels. The “renewables” directive also sets minimum standards for the CO<sub>2</sub> reductions of individual biofuels; the so-called “sustainability criteria”.

The two new European directives have also recognised the ability of ethers to deliver emission savings by setting default values of CO<sub>2</sub> reduction “equal to that of the ethanol production pathway used”. EFOA is pleased with this recognition, but believes that it underestimates the benefits of bio-ethers.

The directives have created a surge in the use of bio-ethanol in EU gasoline. In 2008 some 29 million hectoliters were used a significant proportion of which was in the form of bio-ethers.

<b>Referat / Paper B2</b>
Vesna Kučan Polak, Neda Marčec Rahelić INA d.d., Zagreb
<b>Biogoriva - 2010. i nakon toga</b>
<b><i>Biofuels - 2010 and beyond</i></b>

**Sažetak**

Države Europske unije razvoj proizvodnje i uporabu biogoriva podržavaju od sredine osamdesetih. Europska komisija je to potvrdila važnim dokumentom u 2003. godini: Uredbom *2003/30/EC o promociji uporabe biogoriva i drugih obnovljivih goriva za transport*.

EU u 2010 razvija novi pravni okvir za "čista" goriva i vozila. Nova EU uredba o promociji uporabe energije iz obnovljivih izvora iz 2009. godine – 2009/28/EC (tzv. Renewable Energy Directive-RED) ukida uredbu iz 2003. i ima mnogo širi opseg, jer pokriva cijeli energetske sektor i postavlja nove kriterije za obnovljiva goriva, posebice za biogoriva za transport.

U Hrvatskoj, prvi dokument, uredba Vlade RH, vezan na uporabu biogoriva datira iz 2005. godine. U svibnju 2009. godine donesen je Zakon o biogorivima za prijevoz. Zakon je donio pravni okvir za donošenje većeg broja uredbi, odluka i pravilnika. Uočava se i potreba za daljnjim usuglašavanjem s europskom RED direktivom.

Koji su najnoviji rezultati i iskustva s biogorivima u EU i Hrvatskoj i što se može očekivati poslije 2010. godine?

Ova prezentacija daje pregled trendova u uporabi biogoriva, kao i ugrađenih stavova u zakonodavstvu u državama Europe. Dat je i pregled u razvoju tehnologija za proizvodnju biogoriva. Opisan je trenutni status proizvodnje i donesenih pravnih akata u RH.

**Abstract**

European Community policies have supported the development and use of biofuels since the mid eighties. One of the most important documents has been adopted in 2003 - Directive *2003/30/EC* on the promotion of the use of biofuels or other renewable fuels for transport.

In 2010 European Union is developing a set of new regulatory framework for clean fuels and vehicles. New Directive on the promotion of the usage of energy from renewable sources from 2009 - 2009/28/EC (RED Directive) repealing Directive 2003/30/EC, has a much wider scope, covers whole energy sector and establishes a new set of criteria for renewable fuels, especially for biofuels in transport.

In Croatia, first document of Croatian Government in connection with biofuels usage dated from year 2005 and Croatian biofuels law came into force on May 2009. Following the changes in European legislation, currently development of regulatory framework commence harmonization of national legislation with RED Directive.

What are the latest results and experience in biofuels usage in EU and Croatia and what we can expect after 2010?

This paper is an overview of the EU trends in biofuels usage, as well as a review of the policies that are being implemented in EU. Also represents a review of trends in development in biofuels technology and actual biofuels status and legal framework in Croatia .

**Referat / Paper B3**Dževad Bibić<sup>1</sup>, Ivan Filipović<sup>1</sup>, Breda Keg<sup>2</sup>, Boran Pikula<sup>1</sup><sup>1</sup>Mašinski fakultet Sarajevo, BIH<sup>2</sup>Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Slovenija**Utjecaj biogoriva na performanse dizelovog motora*****Biofuel effects on diesel engine performance*****Sažetak**

Smanjenje emisije toksičnih tvari iz ispušnih plinova dizelovih motora s unutarnjim izgaranjem načelno gledajući moguće je ostvariti na tri mjesta: uvođenjem katalizatora na ispušnom sustavu, upravljanjem procesima izmjene radnih tvari, pripreme gorive smjese i samog procesa izgaranja, kao i korištenjem goriva koja po svom kemijskom sastavu imaju potencijal za redukciju. Posljednja navedena opcija u ovom nizu izgleda najjednostavnija, ali ne predstavlja nešto što se samo po sebi podrazumijeva. Zbog različitih osobina goriva neophodno je izvršiti optimiziranje pojedinih sustava na motoru s unutarnjim izgaranjem jer u protivnom mogu izostati u jednoj krajnosti željeni efekti smanjenja emisije toksičnih tvari, a u drugoj krajnosti može doći do neprihvatljivih performansi samog motora.

U okviru rada razmatrana je uporaba biogoriva u obliku repičinog metil estera – biodizela s aspekta performansi i potrebe za optimiranjem pojedinih sustava na motoru s unutarnjim izgaranjem, kao preduvjet za efektivno korištenje biogoriva kao jedinog goriva, te mogućnost optimiranja sustava na motoru kako bi se ostvarile relativno najbolje moguće performanse za slučaj korištenja fosilnog dizelskog goriva kao i biogoriva.

**Abstract**

Emission reduction of toxic substances from exhaust gases of diesel IC engine can be performed in three different places: by introducing a catalyst on an exhaust gas system, managing the processes of changing working substances, preparations of fuel compound and the combustion process itself, as well as the application of fuels with the chemical content providing the reduction. The last option mentioned here seems to be the simplest, but it does not represent something understandable in itself. The optimization of certain systems on an IC engine needs to be performed due to different fuel properties, otherwise the wanted effects of emission reduction of toxic substances can be left out on the one hand, or some unacceptable performances of an engine itself can occur on the other hand.

The paper presents the use of biofuel in the form of rapeseed methyl ester – biodiesel from the point of performances and the need for optimization of particular systems on the IC engine as a precondition for efficient use of biofuel as the only fuel. It also discusses the possibility of system optimization on an engine in order to provide relatively best possible performances in the case of using fossil diesel fuel as biofuel.

**Referat / Paper B4**Predrag Petrović, Đura Manojlović  
Institut Kirilo Savić, Beograd, Srbija**Utjecaj kvalitete goriva na toksičnost emisije ispušnih plinova motora i okoliš*****Effect of fuel quality on toxicity emissions engine and environment*****Sažetak**

Prve konstrukcijske izmjene na motorima obuhvaćale su čitav niz promjena pojedinih sustava, kao što su: sustavi za napajanje gorivom i zrakom, odnosno poboljšanje procesa formiranja smjese, sustav za razvod materije, uvođenjem četveroventilskog razvoda, izmjene komora na klipnim sklopovima, uvođenje elektronskog ubrizgavanja goriva, poboljšanje procesa izgaranja, uvođenje sustava za naknadni tretman ispušnih plinova, primjena novih materijala, poboljšanja procesa podmazivanja i hlađenja motora i dr. Sve te promjene na motorima uvjetovale su i intenzivan razvoj na poboljšanjima kvalitete goriva i maziva, a sve s ciljem poboljšanja zaštite okoliša.

Postizanje strogih ekoloških propisa, zahtijeva od proizvođača, uz velika materijalna ulaganja, ispunjenje normi kvalitete proizvodnje, primjene i prometa goriva, koje su definirane Direktivama EU. Nepoštovanje, nemogućnost ili prolongiranje ispunjenja tih zahtjeva dovest će mnoge proizvođače goriva u ozbiljnu situaciju opstanka na tržištu, pa i proizvođači naftnih proizvoda u Srbiji moraju u nedostatku svojih standarda ispuniti norme koje važe u EU.

U tom kontekstu, razvoj automobilske industrije i ugradnja opreme za obradu ispušnih plinova značajno su utjecali na razvoj kvalitete motornih benzina i dizelskog goriva, sve s ciljem ispunjenja zahtjeva zaštite okoliša. Ovi zahtjevi se odnose na smanjenje sadržaja sumpora u ulju za loženje, dizelskog goriva i motornog benzina, kao i na smanjenje ostalih štetnih materija koje odlaze u atmosferu (CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, čestice i drugo).

**Abstract**

The first structural changes to the engine included a number of changes in individual systems, such as power systems, fuel and air, and improving the process of forming the mixture, the system for the introduction of divorce matter, introducing of four-valve divorce, changes in the piston chamber components, the introduction of electronic fuel injection, improving the combustion process, the introduction of the system for subsequent treatment of exhaust gases, the application of new materials, improved process engine lubrication and cooling, etc. With all these changes to the engine, caused by the intensive development to improve the quality of fuels and lubricants, in order to improve environmental protection.

Achieving strict environmental regulations, require the manufacturer, with a significant financial investment, fulfilling the norms of production, quality, use and trade of fuel, which are defined by EU Directives. Failure to comply, failure or prolongation of fulfilling these demands will lead many manufacturers in a serious situation of survival in the market, and manufacturers of petroleum products in Serbia have in the absence of their standards must meet the standards that apply in the EU.

In this context, the development of automobile industry and installation of equipment for processing exhaust gases have significantly influenced the development of the quality of motor gasoline and diesel fuel, in order to meet requirements of environmental protection. These requirements are related to the reduction of sulfur content in fuel oil, diesel fuel and motor gasoline, as well as the reduction of other harmful substances that emit into the atmosphere (CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, particles etc.).

**Referat / Paper B5**

Ivan Filipović, Boran Pikula, Dževad Bibić  
Mašinski fakultet Sarajevo, BiH

**Utjecaj brizgaljke na karakteristike raspršivanja goriva kod dizelovog motora*****Influence of injector on characteristics of fuel dispersion in diesel engine*****Sažetak**

Proces izgaranja goriva u motorima s unutarnjim izgaranjem najviše ovisi o načinu pripreme smjese gorivo-zrak i uvjetima u kojima se odvija miješanje. Proces miješanja goriva i zraka može se analizirati preko unesene energije gorivom i zrakom, u odnosu na potrebnu energiju za racionalno formiranje smjese gorivo-zrak. Na kvalitetu smjese gorivo-zrak, kod dizelovog motora, presudni utjecaj ima energija unesena gorivom, odnosno karakteristike raspršivanja goriva. Ove karakteristike se izražavaju uglavnom dometom mlaza, kutom širenja mlaza goriva i fizikalnom i kemijskom strukturom mlaza goriva po različitim presjecima. Fizikalna struktura mlaza goriva najčešće se izražava srednjim Sauterovim promjerom kapljica. Pristupi za izračunavanje ovih parametara su:

- modeliranje i izračunavanje nekom od numeričkih metoda 2D ili 3D modelom, ovisno o okolnim uvjetima ili
- različiti poluempirijski izrazi za proračun nabrojanih parametara.

Svaki pristup izračunavanju karakteristika mlaza goriva zahtijeva poznavanje tzv. graničnih i početnih uvjeta, koji su definirani izlazom goriva kroz mlaznicu brizgaljke. Na primjeru dometa mlaza goriva, u radu će se objasniti dosadašnji način uzimanja graničnih uvjeta na brizgaljci, uloga same brizgaljke na konkretnom primjeru, te novi pristup definiranju graničnih uvjeta.

**Abstract**

A combustion process in IC engines mostly depends on the way fuel-air mixture is prepared and the conditions under which it is mixed. The process of mixing fuel and air can be analysed through the energy brought by fuel and air in relation with the energy needed for rational forming the fuel-air mixture. The quality of this mixture in diesel engine is primarily influenced by energy of fuel, or the characteristics of fuel dispersion. These characteristics are mainly expressed through: jet range, dispersion angle of fuel jet and physical and chemical structure of fuel jet at different sections. Physical structure of fuel jet is most commonly expressed by Sauter mean diameter. The way to calculate these parameters are:

- modelling and calculating by some of numeric methods with 2D or 3D model, depending on the environment, or
- different semi-empiric expressions for calculation of the mentioned parameters.

Each method for calculating characteristics of fuel jet requires disposing of so-called boundary and initial conditions, which are defined by fuel exit through injector jet. In the paper the range of fuel jet is taken as an example for explaining of the present method for defining boundary conditions on a jet, the role of the jet itself in a specific example and one new method for defining boundary conditions.

**Referat / Paper B6**Blaž Vajda<sup>1</sup>, Zoran Žunič<sup>2</sup>, Želimir Dobovišek<sup>1</sup>, Breda Kegj<sup>1</sup><sup>2</sup>Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Slovenija<sup>2</sup> AVL-AST d.o.o., Maribor, Slovenija**Utjecaj različitih tipova mrežice na proces kavitacije u otvoru mlaznice za ubrizgavanje*****Influence of various mesh types on cavitation phenomena in the injection nozzle*****Sažetak**

Isparivost dizelskog goriva u otvoru mlaznice utječe značajno na značajke ubrizgavanja i formiranje mlaza. U radu se analizira utjecaj različitih tipova mrežice na procese kavitacije. Budući da su CPU vremena često dugačka, u analizi su korišteni parcijalni modeli.

Numeričku analizu smo izvodili za dvije vrste tekućina, dizela (D2) i biodizela (B100), koristeći računanje dinamike fluida (CFD), program FIRE. Rezultate smo uspoređivali za razne tipove mrežice za obje vrste goriva. Rezultati pokazuju da veće razlike u pritiscima izaziva obilniju kavitaciju u otvoru sapnice brizgaljke i ističu važnost strukture mrežice i njezine gustoće.

**Abstract**

The evaporation of diesel fuel in the injection nozzle influences the injection characteristics and spray formation process significantly. In the presented paper the influence of various type of mesh on the cavitation phenomena is analysed. Since CPU times are often high, partial models are used for the analysis.

The numerical analysis is made for two types of fluid, diesel (D2) and biodiesel (B100), using computation fluid dynamic (CFD) program FIRE. The results are compared for various meshes and both types of fuel. The results show that higher pressure differences yield more cavitation in the injector nozzle holes and point out the importance of the structure of the mesh and its density.

**Referat / Paper B7**András Holló<sup>1</sup>, Ferenc Kovács<sup>1</sup>, Róbert Auer<sup>1</sup>, András Geiger<sup>1</sup>, Géza Varga<sup>2</sup><sup>1</sup>MOL, Mađarska<sup>2</sup>INA Zagreb**Mogućnosti poboljšanja profita pomoću prikladnih aditiva kod gotovih proizvoda – primjeri*****Profit improvement possibilities using proper additives in finished products – examples*****Sažetak**

U dvostupanjski potaknutom planu razvoja redovito se procjenjuju potrebe kupaca kao i tehnološke mogućnosti, kako bi se poboljšala kvaliteta postojećih proizvoda ili razvili novi proizvodi s poboljšanom profitabilnošću. U rafinerijama aktivnosti razvoja proizvoda uključuju tehnološke prilagodbe radi poboljšanja kvalitete određenog proizvoda te usklađivanje značajki proizvoda s posebnim aditivima. Primjenom ovih posebnih kemikalija može se značajno poboljšati kvaliteta rafinerijskih proizvoda koji bi omogućili smanjenje investicijskih troškova, povećanje prinosa i kvalitete ili proizvodnju i kupnju manje skupih komponenti za namješavanje.

U radu se nude tri rješenja vezna za primjenu aditiva. Ukratko je sažet pregled proizvodnje kvalitetnog dizela za zimske uvjete i važnost poboljšivača tečenja pri niskim temperaturama (MDFI, WASA). Također je napravljena procjena poboljšivača oktanskog broja benzina i njihov učinak. Predstavljene su i mogućnosti poboljšanja kvalitete bitumena pomoću aditiva i u posljednje vrijeme razvijen kemijski stabiliziran gumasti bitumen.

**Abstract**

In a dual driven development activity both customers' needs and the technological possibilities are regularly evaluated to improve the quality of existing products or develop new products having improved profitability. Refineries' product development activity includes both technology modification to improve the quality of a given product and the adjustment of product features with special additives. With the application of these special chemicals we can dramatically improve the quality of refinery products allowing us to decrease investment cost, to increase yield and quality or to produce and purchase less from expensive blending components.

The paper presents three solutions for additive application. Namely winter quality diesel production and the importance of cold flow improvers (MDFI, WASA) are summarized. Gasoline octane enhancers and their effect are also evaluated. Bitumen quality improvement possibilities with additives and recently developed chemically stabilised rubber bitumen are also presented.

**Referat / Paper B8**Daniel Bratský<sup>1</sup>, Dušan Stacho<sup>1</sup>, Martina Slezáčková<sup>1</sup>, Róbert Franta<sup>1</sup>, Ivan Vailing<sup>2</sup><sup>1</sup>SLOVNAFT VURUP, a. s., Slovačka<sup>2</sup>Rasol Consulting, s.r.o., Slovačka**Motorni benzin s visokim udjelom etanola i butanola*****Motor gasoline with high ethanol and butanol content*****Sažetak**

Povećanje cijena benzina i stalno smanjivanje izvora fosilnih goriva kao i značajan udio prometa na stvaranje stakleničkih plinova naglašava potrebu prelaska s fosilnih na alternativna goriva, osobito ona koja potječu iz obnovljivih izvora. Intenzivan istraživački rad vezan za praktičnu primjenu bioetanola u fosilnom benzinu pokrenut je u SAD-u i Brazilu. Cilj ovih aktivnosti bio je pronaći prikladnu komponentu iz obnovljivih izvora koja će se moći primijeniti u benzinu.

Alkoholi, prvenstveno etanol, još su ranih 70-ih prepoznati kao potencijalna alternativna goriva. Etanol se dobiva iz usjeva s visokim sadržajem šećera i škroba. Spomenute kulture uključuju šećernu trsku, sirak, kukuruz, ječam, manioku, šećernu repu, itd. Gasohol (mješavina 10 % alkohola s 90 % benzina) je već postao komercijalno gorivo u više od 35 zemalja, uključujući SAD, Kanadu i Francusku. U Brazilu se već godinama služe automobilima s motorima prilagođenima za čisti etanol. U usporedbi s ovim činjenicama, primjena biobutanola još je uvijek samo u fazi ispitivanja, iako su načela tehnologije njegove proizvodnje objavljena još tijekom dvadesetih godina prošlog stoljeća.

Europski standard EN 228: 2008 dopušta korištenje maksimalno 5 % V/V etanola. Iako sadržaj butanola u fosilnom benzinu nije izravno određen EN 228, prilikom primjene postoji mogućnost korištenja vrijednosti od 10 % V/V drugih oksigenata. Prema novom nacrtu europskog standarda EN 228: 2009 motorni benzin će moći sadržavati 10 % V/V etanola, 22 % V/V etera i 15 % V/V drugih oksigenata, npr. butanol.

Danas također postoje „Flexi-Fuel“ automobili (višegorivna vozila) s motorima na paljenje uz pomoć svječice koja koriste gorivo E85 (otprilike 85 % V/V etanola i 15 % benzina Super 95). Parametri kvalitete takvih goriva se pripisuju europskom standardu EN 15293. Kompanija Ford Motor, jedna od prvih koja je započela s proizvodnjom „Flexi-Fuel“ vozila (FFV), planira udvostručiti broj FFV modela za 2010. proizvedenih za američko tržište, budući da je to bilo obećano 2006., u godini kada je Ford proizveo 185000 FFV vozila. U 2012. kompanija Ford Motor se nada proširiti svoj američki FFV vozni park do 50 % proizvodnje.

Utjecaj sadržaja etanola i/ili n-butanola u smjesama s fosilnim benzinom na konačna svojstva motornog benzina bit će prikazan u tri skupine modelnih uzoraka kako slijedi:

- smjesa etanola i/ili butanola s fosilnim benzinom koji sadrži od 0 do 25 % V/V alkohola,
- goriva E85 i Bu85 (75 – 95 % V/V alkohola u smjesama s benzinom),
- proizvodi iz AB i ABE fermentacije.

Svojstva i karakteristike gore spomenutih uzoraka modela su mjerene uobičajenim laboratorijskim ispitnim metodama (EN 228) i korištenjem automobila s motorom na paljenje uz pomoć svječice na dinamometru šasije.

**Abstract**

The increase of petroleum prices and continually decreasing sources of fossil fuels as well as the significant share of the traffic on the green house emission accent the necessity of the transition from fossil to the alternative fuels predominantly those originated from renewable sources. The intensive research work concerning the practical application of bio-ethanol into fossil petrol was initiated in the USA and Brazil. The aim of these activities was to find a suitable component from renewable sources, which can be applied into petrol.

Alcohols, mainly ethanol have been identified as one of the possible alternative fuels in the early 1970's. Ethanol can be produced from crops with high sugar or starch contents. Some of these crops include sugarcane, sorghum, corn, barley, cassava, sugar beets, etc. Gasohol (the mixture

of 10 % alcohol with 90 % gasoline) is already a commercial fuel in more than 35 countries of the world including the USA, Canada and France. In Brazil, cars with modified engines have been running for many years on neat ethanol. In comparison with these facts, application of bio-butanol is still in testing phase only, although its production technology was published already in twenties of the last century.

The European Standard EN 228: 2008 allows using max. 5 % V/V of ethanol. Although the content of butanol in fossil petrol is not directly specified by EN 228, for its application there is possibility to use value 10 % V/V of other oxygenates. According to new draft European Standard EN 228: 2009 the motor gasoline will can contain max. 10 % V/V of ethanol, 22 % V/V of the ethers and 15 % V/V of other oxygenates, e.g. butanol.

Nowadays there are also Flexi-Fuel cars with spark ignition engine for application of E85 fuel (approx. 85 % V/V of ethanol plus 15 % V/V of gasoline Super 95). Quality parameters of such fuels are prescribed by the European Standard EN 15293. The Ford Motor Company, as one of the first companies, which have been started production of Flexi-Fuel Vehicles (FFV's), plans to double the number of 2010 model year flexi-fuel vehicles produced in the Unites States. Following a pledge in 2006 to increase the number of FFV's, a year in which Ford produced 185,000 FFV's. In 2012, Ford Motor Co. also hopes to expand its U.S. fleet of FFV's to 50 percent of production.

The impact of ethanol and/or n-butanol content in blends with fossil petrol on the final motor gasoline properties will be demonstrated on three groups of model samples as follows:

- Blends of ethanol and/or butanol with fossil petrol containing from 0 to 25 % V/V of alcohols,
- E85 and Bu85 fuels (75 – 95 % V/V alcohols in blends with petrol),
- Products from AB and ABE fermentation.

The properties and characteristics of above mentioned model samples were measured by commonly used laboratory test methods (EN 228) and using spark ignition engine powered car on chassis dynamometer.

<b>Referat / Paper B9</b>
Michal Šingliar SLOVNAFT, a.s., Slovakia
<b>Uporaba biokomponentata pri proizvodnji motornih goriva</b>
<i>Utilization of biocomponents in motor fuels production</i>

**Sažetak**

Radom su predstavljene faze razvoja, kao i posljednja faza procesa uporabe biogoriva u proizvodnji motornih goriva u rafineriji Slovnaft. Glavne pokretačke snage u ovom procesu su direktive i potpora Europske unije i sukladni zakonski propisi svih zemalja članica. Pri proizvodnji motornih goriva aditivizacijom biogoriva glavni naglasak je stavljen na europske norme o kvaliteti (EN 228 za benzin, EN 590 za dizel, EN 14 214 za FAME i EN 15 376 za bioetanol). Proces uporabe biokomponentata pri proizvodnji motornih goriva u Slovnaftu započeo je 2004. godine i to laboratorijskim ispitivanjima-miješanjem fosilnog dizela s FAME. Pogon za proizvodnju MTBE-a je 2006. prenamijenjen u pogon za proizvodnju bio-ETBE-a te su uslijedila slična ispitivanja smjesa benzina s ETBE-om, a potom s bioetanolom. Nakon uspješno provedenih ispitivanja započela je rutinska proizvodnja B5 (dizel sa 5 % FAME) i E5 (benzin sa 5 % ETBE i etanola). Trenutačno se proizvode dizelska goriva tip B5 i B7 kao i benzin E5. Također se razmatra buduća proizvodnja B10 i E10.

**Abstract**

Series of steps as well as a recent stage of the biofuels utilization process in motor fuels production at Slovnaft refinery is presented. Directives and support from the European Union and appropriate legislation of all member states are regarded as the driving forces in this process. At motor fuels production with biofuels additivization a main emphasis is given on the European quality norms (EN 228 for gasoline, EN 590 for diesel, EN 14 214 for FAME and EN 15 376 for bioethanol). The process of biocomponents utilization in motor fuels production at Slovnaft started in 2004 by laboratory tests – mixing of fossil diesel with FAME. The plant for MTBE production was converted to bio-ETBE production plant in 2006 and consequently similar mixing tests of gasoline with ETBE and later on with bio-ethanol were performed. After successful tests, routine production of B5 (diesel with 5% FAME) and E5 (gasoline with 5% ETBE and ethanol) started. At the present time, diesel type B5 and B7 are produced and gasoline E5 as well. In perspective, B10 as well as E10 are under consideration.

**Referat / Paper B10**Dušan Stacho, Daniel Bratský  
SLOVNAFT VURUP, a. s., Slovačka**Alternativni pogoni motornih vozila*****Alternative Propulsions of Motor Vehicles*****Sažetak**

Jednu četvrtinu zagađivača zraka u Europi čini sektor transporta. Slaba kvaliteta zraka može dovesti do različitih zdravstvenih poteškoća kao što su respiratorne i kardiovaskularne bolesti.

Kako bi se očuvala kvaliteta zraka, automobili moraju zadovoljavati određene standarde vezane za emisije ispušnih plinova prije nego što se odobri njihova prodaja na tržištu motornih vozila u Europskoj uniji. Euro emisijske norme za putničke automobile i laka vozila u EU započele su kao Euro 1 1993. godine. Euro ograničenja su već pomogla postići značajno smanjenje onečišćenja zraka iz automobila, primjerice prisiljavanjem proizvođača automobila da različite vrste uređaja za obradu ispušnih plinova prilagode ispušnim cijevima.

Emisijska norma Euro 5 primjenjuje se na sve nove modele automobila od rujna 2009. (dok za laka komercijalna vozila i vozila za posebne potrebe to vrijedi od rujna ove godine), Euro 6 će se početi primjenjivati u rujnu 2014. (za laka komercijalna vozila i vozila za posebne potrebe u siječnju 2015.). U ovom radu predstavljena je usporedba ograničenja za Euro 4, Euro 5 i Euro 6.

Rad se bavi alternativnim pogonima za motorna vozila. Iako se na svjetskom tržištu motornih vozila očekuje da će se udio dizelskog goriva smanjiti s 30 % na 23 % do 2020., dok će CNG, LPG i alternativna pogonska goriva činiti mali udio od 2,2 %, upravo je segment alternativnih pogona zanimljiv s nekoliko stajališta (emisije ispušnih plinova, buke, učinkovitost goriva, itd.). Autori predstavljaju i raspravljaju o prednostima i nedostacima pojedinih tipova alternativnih pogona motornih vozila te predviđaju mogućnosti njihove praktične primjene u budućnosti.

**Abstract**

In Europe the transport sector is responsible for approx. one quarter of air pollutants. Poor air quality can lead to health problems such as respiratory and cardiovascular diseases.

To prevent air quality, cars must meet certain standards for exhaust emissions before they can be approved for sale on the European Union motor vehicle market. The Euro emission standards for passenger cars and light vehicles were initiated in EU as of 1993 (Euro 1). The Euro limits have already helped achieve considerable reduction in air pollution from cars, for example by forcing carmakers to fit various types of exhaust gas aftertreatment devices to exhaust pipes.

Euro 5 emission standard applies to all new car models since September 2009 (light commercial vehicles and special needs cars in September this year), Euro 6 will be applied in September 2014 (light commercial vehicles and special needs cars in January 2015). The comparison of Euro 4, Euro 5 and Euro 6 limits is presented in the paper.

The paper deals with alternative motor vehicles propulsions. Although in the world's passenger vehicle market, diesel share is expected to decline from 30 to 23% by 2020, whereas CNG, LPG and alternative fuel propulsion will see a marginal share of 2,2%, is the segment of alternative propulsions interesting from several points of view (exhaust emissions, noise, fuel efficiency, etc.) The authors present and discuss the advantages and disadvantages of the individual types of alternative motor vehicles propulsion and predict their future possible practical applications.

**Referat / Paper B11**

Marta Svoljšak Jerman, Manja Moder, Andreja Gregorc  
PETROL d.d., Ljubljana, Slovenija

**Primjenjivost ispitnih metoda kod sklonosti začepljenju filtra (protočnost) za procjenjivanje smjesa mineralnog dizela i biodizelskih goriva*****Applicability of test methods for filter plugging tendency (pumpability) for evaluation of the fossil diesel and biodiesel fuels blends*****Sažetak**

U ovom radu prikazano je ponašanje odabranih ispitnih metoda koje su korištene za procjenjivanje starenja fosilnih dizelskih/biodizelskih smjesa. Radom se ispituje primjenjivost metode protočnosti za kontrolu kvalitete fosilnih dizelskih/biodizelskih mješavina te se predviđa primjenjivost biodizelskih mješavina nakon duljeg skladištenja. Ponašanje ispitnih metoda je ispitivano na sljedećim mješavinama: B5 (5 % V/V biodizela u fosilnom dizelskom gorivu) i B10 (10 % V/V biodizela u fosilnom dizelskom gorivu). Tijekom osam mjeseci promatrani su procesi starenja pri uobičajenim laboratorijskim uvjetima.

Dizelovi motori postaju sve zahtjevniji s većom potražnjom kvalitetnijih goriva. Tržište se snažno opire i strahuje pred povećanjem sadržaja biodizela (iznad 5 % V/V) u smjesama fosilnog dizela. Rad također uključuje dodatno ispitivanje smjesa koje sadrže poseban paket aditiva u svrhu poboljšanja detergenosti, otpornosti na koroziju, deemulzivnosti i smanjenja pjenjenja goriva.

**Abstract**

This work will demonstrate the performance of the selected test method, used for the evaluation of aged fossil diesel fuel/biodiesel blends. The work assessed the applicability of the Pumpability method for quality control of fossil diesel fuel/biodiesel blends, as well as predict the applicability of biodiesel blends after longer storage. The performance of the test methods is investigated on the following blends: B5 (5%V/V biodiesel in fossil diesel fuel) and B10 (10% V/V biodiesel in fossil diesel fuel). Ageing processes is observed during the period of eight months at normal laboratory conditions.

Diesel fuel engines are getting more and more demanding the higher fuel quality requirements. Market is strongly resisting and fear fore the increasing of the biodiesel content (above 5%V/V) in the fossil diesel fuel blends. Study includes additional research on blends which contain a special additive package to improve detergency, corrosive resistance, deemulsivity and decrease foaming of the fuel.

<b>Referat / Paper C1</b>
Martina Broketa Hrvatski zavod za norme HZN
<b>Normizacija u području naftnih proizvoda i maziva</b>
<b><i>Standardization of petroleum products and lubricants</i></b>

**Sažetak**

Hrvatski zavod za norme (HZN) je neovisna i neprofitna javna ustanova osnovana 2005. godine kao nacionalno normirno tijelo Republike Hrvatske radi ostvarivanja ciljeva normizacije. Ciljevi su normizacije osiguranje prikladnosti kojega proizvoda, procesa ili usluge da u određenim uvjetima služi svojoj namjeni, ograničavanje raznolikosti izborom optimalnoga broja tipova ili veličina, osiguravanje spojivosti različitih proizvoda, zaštita zdravlja, sigurnost, zaštita okoliša itd.

HZN je član Međunarodne organizacije za normizaciju (ISO) i od 1. siječnja 2010. punopravni član Europskog odbora za normizaciju (CEN) i Europskog odbora za elektrotehničku normizaciju (CENELEC) što je bio jedan od preduvjeta za pristupanje Republike Hrvatske Europskoj uniji. Rad u HZN-u organiziran je u različitim područjima normizacije koja uključuju tehničke odbore (TO) koji pokrivaju rad odgovarajućih europskih i međunarodnih tehničkih odbora.

Za potrebe normizacijskog rada u području naftnih proizvoda i maziva osnovan je tehnički odbor HZN/TO 28, *Naftni proizvodi i maziva* koji pokriva rad europskog tehničkog odbora CEN/TC 19, *Petroleum products, lubricants and related products* i međunarodnog tehničkog odbora ISO/TC 28, *Petroleum products and lubricants*. HZN/TO 28, *Naftni proizvodi i maziva* broji devet članova iz različitih područja proizvodnje i prerade naftnih proizvoda i maziva te visokoškolskih ustanova i državnih agencija koji predstavljaju različite zainteresirane strane u području normizacijskog rada. Demokratski postupak pripreme norma pretpostavlja uključivanje svih zainteresiranih strana koje imaju pravo sudjelovati i dati svoj doprinos izradbi norme kako bi je dragovoljno primijenili. Obveza je HZN-a prema Europskom odboru za normizaciju (CEN-u) da u roku od šest mjeseci prihvati sve objavljene europske norme kao hrvatske norme kao i da aktivno sudjeluje u prihvatanju europskih norma. Tu obvezu ispunjavaju članovi tehničkih odbora svojim aktivnim radom i glasanjem o europskim normativnim dokumentima.

HZN/TO 28 je u svom dosadašnjem radu prihvatio 251 europsku i međunarodnu normu kao hrvatsku normu, a u pripremi za prihvatanje još je 16 norma, od toga su na hrvatski jezik prevedene dvije norme, a u pripremi su prijevodi još sedam međunarodnih i dvije europske norme.

**Abstract**

The Croatian Standards Institute is an autonomous and non-profit public institution established in 2005 as the national standards body of the Republic of Croatia with a view to accomplishing the goals of standardization. The goals of standardization are promoting the quality of particular products, processes or services to serve their purpose within certain conditions, controlling variety by choosing the optimal number of types or sizes, ensuring compatibility of different products, protecting human health, providing security and environmental protection, etc.

The Croatian Standards Institute is a member of the International Organization for Standardization (ISO). Since January 1, 2010 it is a member of the European Committee for Standardization (CEN) and of the European Committee for Electrotechnical Standardization (CENELEC) which was one of the preconditions for entering of the Republic of Croatia in the EU. The work of the Croatian Standards Institute is organized through different areas of standardization which include technical committees cooperating with the relevant European and international technical committees.

For the needs of standardization in the area of petroleum products and lubricants a technical committee HZN/TO 28, *Naftni proizvodi i maziva* (*Petroleum products and lubricants*) was assembled to cooperate with the European technical committee CEN/TC 19, *Petroleum products, lubricants and related products* and international technical committee ISO/TC 28, *Petroleum products and lubricants*. HZN/TO 28, *Naftni proizvodi i maziva* (*Petroleum products and lubricants*) consists of nine members from different areas of the production and refining petroleum products

and lubricants, institutions of high education and state agencies representing the parties of different interests in the process of standardization. The democratic procedure for the preparation of norms assumes the involvement of all the interested parties which have the right to participate and contribute to creating a norm in order to voluntarily apply it. The Croatian Standards Institute is obligated to the European Committee for Standardization (CEN) to accept all the issued European norms as the Croatian norms within six months and actively participate in accepting the European norms. This obligation is fulfilled by the members of technical committees with their active work and voting on European standardization documents.

For the time being HZN/TO 28 has accepted 251 European and international norms as the Croatian norms, and 16 other norms are being prepared for acceptance. Two of them have been translated in Croatian, while seven international and two European norms are currently being translated.

<b>Referat / Paper C2</b>
Vedranka Bobić INA d.d., Zagreb
<b>Čistoća goriva s biološke točke gledišta – kontrola lanca opskrbe</b>
<b><i>Fuel cleanliness from the biological point of view – supply chain control</i></b>

**Sažetak**

Sve vrste goriva zahtijevaju određeni stupanj čistoće. Obavezne su različite metode analiza da bi se provjerila i potvrdila čistoća goriva s više aspekata.

Međuvisnost sadržaja vode, čestica, produkata korozije i mikrobiologije bit će objašnjena u ovome radu, a također i kako bi se lanac opskrbe trebao kontrolirati i održavati.

Smjernice za korisnike goriva trebale bi biti dio protokola proizvođača i dobavljače goriva kako ne bi bilo nesporazuma pri korištenju.

Nacionalni i međunarodni standardi su razvijeni da bi se utvrdila nužna svojstva goriva. Unatoč tome infekcije i degradacije goriva se događaju. U radu će biti prikazani i raspravljani neki slučajevi infekcija goriva te zapažanja o skladištenju i transportu goriva.

**Abstract**

All types of fuels demands certain degree of cleanliness. Different test methods are obliged to verify and confirm the purity of the fuel from several aspects.

The interdependence of water content, particles, corrosion products and microbiology will be explained in this work and how supply chain could be controlled and maintained. The guidelines for the fuel users should be the part of the fuel manufacturer and supplier protocol to avoid misunderstandings during fuel usage.

The national standards and international standards were developed and setting forth the properties of fuels were made. In spite of that, infections and degradation of fuel quality happens. Some cases of fuel infections will be discussed and observations on the storage and transportation of fuel as well.

**Referat / Paper C3**Slavica Marinović<sup>1</sup>, Ante Jukić<sup>2</sup>, Marko Krištović<sup>1</sup>, Branka Špehar<sup>1</sup>, Vinko Rukavina<sup>1</sup><sup>1</sup> INA d.d., Zagreb<sup>2</sup> Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu**Predviđanje karakteristika dizelskog goriva primjenom vibracijske spektroskopije i multivarijantne kalibracije*****Prediction of diesel fuels properties by vibration spectroscopy using multivariate analysis*****Sažetak**

Cilj ovoga rada je primjena metode parcijalnih najmanjih kvadrata (PLS) i metoda vibracijske spektroskopije (kombinacija infracrvene spektroskopije u srednjem području, temeljene na prigušenoj totalnoj refleksiji, FTIR-ATR i Ramanove spektroskopije) za analizu kemijskog sastava i najvažnijih fizikalno-kemijskih karakteristika dizelskih goriva.

Proučavane su najvažnije fizikalno-kemijske karakteristike: cetanski broj, cetanski indeks, gustoća, viskoznost, destilacijske karakteristike (T10, T50 i T90), sadržaj ukupnih aromata i policikličkih aromatskih ugljikovodika. Navedene karakteristike dizelskog goriva su određene eksperimentalno primjenjujući standardne metode određivanja, te su dobiveni rezultati korišteni kod izrade PLS kalibracijskog modela. Devedeset tri uzorka s tržišta je korišteno kod izrade matematičkih algoritama, te su dobiveni modeli provjereni primjenom postupka križne validacije. Usporedbom dvaju kalibracijskih PLS modela dobivene su vrlo dobre vrijednosti za  $R^2$  i RMSECV primjenom PLS/FTIR-ATR modela, dok PLS/Raman model daje nešto lošije rezultate za navedene karakteristike dizelskog goriva.

Dobiveni algoritmi se mogu koristiti kao brz i pouzdan postupak u kontroli kvalitete dizelskog goriva, budući da je moguće simultano određivanje nekoliko najvažnijih karakteristika temeljenih na jednom brzom IR ili Raman mjerenju.

**Abstract**

The aim of this work is the application of multivariate regression analysis (primarily the method of partial least squares, PLS) and artificial neural networks (ANN), in construction of calibration models based on vibration spectroscopy techniques (FTIR-ATR and FT-Raman spectroscopy) with intention of fast and accurate determination of most important physical and chemical properties of diesel fuels.

Studied are the most important physical-chemical properties: cetane number, cetane index, density, viscosity, distillation temperatures at 10%(T10), 50% (T50) and 90% (T90) recovery, the contents of total aromatics and polycyclic aromatic hydrocarbons. These properties of diesel fuel were determined experimentally using standard methods of determination, and the obtained results are used for construction of PLS calibration models. Ninety-three samples from the market is used for construction mathematical models. The obtained models were validated using cross-validation process. The comparison of the two models (FTIR-ATR and FT-Raman) show that very good values of  $R^2$  and RMSECV (root mean square error of cross validation) were obtained by PLS/FTIR-ATR model, while PLS / Raman model gives slightly worse results for the above mentioned properties of diesel fuels.

The resulting models can be used as a quick and reliable procedure in the quality control of diesel fuels, since they can determine several important properties simultaneously based on single and fast IR or Raman measurements.

**Referat / Paper C4**

Dunja Šeremešić, Vinko Rukavina, Tatjana Tomić, Nada Uzorinac Nasipak  
INA d.d., Zagreb

**Poboljšanje postojećeg postupka određivanja fiskalnog markera (indikatora)  
u plinskim uljima**

*Improvement of reference method for the determination of fiscal marker in gas oil*

**Sažetak**

U cilju ujednačavanja kriterija kod identifikacije plinskih ulja (loživog ulja ekstra lakog, plavog dizela) i sprječavanju njihovog nenamjenskog korištenja, u zemljama EU plinska ulja označavaju se euromarkerom. To je fiskalni marker definiran europskom Direktivom (2006/428/EC) za plinska ulja i kerozin.

Prema važećim zakonskim propisima RH plinska ulja označavaju se navedenim fiskalnim markerom (indikatorom) u količini ne manjoj od 6,0 mg/L a ne većoj od 9,0 mg/L. Količina i prisutnost indikatora određuje se prema normi HRN 1110.

U radu je prikazana usporedba rezultata ispitivanja količine indikatora prema spektrofotometrijskoj metodi (HRN 1110) i kromatografskoj metodi (HPLC) koja predstavlja poboljšanje postojećeg načina određivanja ove značajke kvalitete plinskih ulja.

**Abstract**

In order to coordinate the criteria on the identification of gas oils (heating oil, blue diesel) and preventing their non-dedicated use, gas oils are marked with Euromarker in the EU countries. That is a fiscal marker defined by the European Directive (2006/428/EC) for gas oils and kerosine.

According to the relevant legislation in the Republic of Croatia gas oils are marked with the fiscal marker (indicator) in the quantity values of 6,0 mg/L to 9,0 mg/L. The quantity and the presence of indicators is determined by the norm HRN 1110.

The paper presents the comparison of test results of indicator quantity according to spectrophotometric method (HRN 1110) and chromatography method (HPLC) which represents the improvement of the existing determination method for this characteristic of gas oil quality.

**Referat / Paper C5**Maja Fabulić Ruszkowski<sup>1</sup>, Ivana Čović Knezović<sup>1</sup>, Marko Radošević<sup>1</sup>, Sanda Telen<sup>1</sup>, Roberta Gorup<sup>2</sup><sup>1</sup> INA d.d., Zagreb<sup>2</sup> INA, Sektor rafinerije nafte Sisak**Usporedba nafte Azeri-REB-domaća nafta*****Comparison of azeri light, reb and domestic crudes*****Sažetak**

Destilacijom sirove nafte uz određivanje njezinih fizikalno-kemijskih svojstava dobivaju se podaci koji omogućuju optimalni izbor nafte pri kupovini sukladno strukturi rafinerijskih preradbenih jedinica. Pri destilaciji nafte dobivaju se naftne frakcije po određenim temperaturnim rezovima te se analitičkim metoda određuje kvaliteta nastalih frakcija.

Inine rafinerije prerađuju nekoliko vrsta nafte. Rafinerija Rijeka prerađuje visokosumpornu naftu REB te ostale mahom niskosumporne nafte koje dolaze tankerima u luku Omišalj. Rafinerija Sisak prerađuje domaću naftu i naftu REB. Od siječnja ove godine obje rafinerije prerađuju i niskosumpornu naftu Azeri light.

U radu su uspoređene karakteristike Azeri light, REB i domaće nafte. Laboratorijska destilacija uzoraka nafte provedena je prema ASTM D 2892 i ASTM D 5236 metodama. Dobivenim frakcijama iz uzoraka nafte (primarni benzini, teški benzin, petrolej, lako plinsko ulje, teško plinsko ulje, vakuum lako plinsko ulje, vakuum teško plinsko ulje, atmosferski ostatak i vakuum ostatak) određene su fizikalno-kemijske karakteristike.

Iz dobivenih podataka načinjeni su novi naftni eseji za ispitane nafte. Uspoređeni su prinosi i raspodjela, kao i fizikalno-kemijska svojstva dobivenih frakcija.

Dobiveni podaci koriste se kao ulazni podaci za program Crude Manager te dalje PIMS pomoću kojeg se optimira proizvodnja atmosferskih i vakuum destilacijskih jedinica u obje rafinerije.

**Abstract**

Data obtained by crude oil distillation and determination of physical and chemical properties provide an optimal choice for oil purchasing in accordance with the structure of the refinery processes. Petroleum fractions are obtained during the distillation by temperature cuts and the fractions quality is determined by analytical methods.

INA's refineries process several types of crude oils. Rijeka refinery processes high sulphur REB crude and other predominantly low sulphur crude oils which come into Omišalj port by tankers. Sisak refinery processes domestic oil and REB transported by Janaf pipeline. Since January this year, both refineries have processed low sulfur Azeri Light crude oil.

In paper the characteristics of Azeri Light, REB and domestic crude are compared. Laboratory distillation of crude oil was conducted according to ASTM D 2892 and ASTM D 5236 method. Physical and chemical characteristics of obtained samples fractions (light and heavy naphtha, kerosene, light and heavy gas oil, vacuum light and heavy gas oil, atmospheric residue and vacuum residue) were determined.

New crude oil assays were made based on obtained test results for tested crudes. The yield and distribution of petroleum cuts were compared, as well as physical and chemical properties. The obtained data are used as input data for software Crude Manager, further PIMS by which optimizes the production on atmospheric and vacuum distillation units in both refineries.

**Referat / Paper C6**Ivana Čović Knezović<sup>1</sup>, Maja Fabulić Ruszkowski<sup>1</sup>, Vinko Rukavina<sup>1</sup>, Štefica Podolski<sup>1</sup>, Slavka Tkalčić<sup>2</sup>, Ivana Pernar<sup>1</sup><sup>1</sup> INA, d.d., Zagreb; <sup>2</sup> INA, d.d., Sektor Rafinerija nafte Sisak**Korištenje „crude manager“ programa u izradi naftnih eseja*****Use of crude manager software in crude oil assay preparation*****Sažetak**

Praksa je pokazala da preradom iste vrste sirove nafte, posebice mješavina nekoliko različitih nafti tijekom vremena dolazi do značajnih odstupanja u kvaliteti. Stoga je potrebno pratiti destilacijske krivulje i osnovna fizikalno-kemijska svojstva nafti. Na osnovi prinosa i raspodjele produkata dobivenih iz destilacije sirove nafte i niza određenih fizikalno-kemijskih svojstava izrađuje se esej pojedine nafte. Za provjeru i upotpunjavanje eseja koristi se program „Crude Manager“. „Crude Manager“ temelji se na nelinearnom statističkom modelu koji se sastoji od velike baze podataka eseja od preko 700 realnih uzoraka nafti. Program se koristi za korištenje i modeliranje podataka vezanih za svojstva sirove nafte i naftnih frakcija. Na temelju ulaznih analitičkih podataka i podataka iz baze, statističke metode omogućavaju brzu izradu novih i obnavljanje postojećih eseja te generiranje novih mješavina nafti na temelju postojećih eseja. Podaci dobiveni „Crude Managerom“ koriste se kao ulazni podaci u program PIMS pomoću kojeg se optimira proizvodnja u Ininim rafinerijama. U radu će biti prikazano korištenje „Crude Managera“ na nekoliko primjera:

- Iz nekoliko izmjerenih fizikalno-kemijskih svojstava sirove nafte poput gustoće i količine sumpora, moguće je generirati ostala svojstva i destilacijsku krivulju sa značajnom točnošću.
- Moguće je mijenjati destilacijske granice dobivenih frakcija te u novonastalim frakcijama izračunati željena fizikalno-kemijska svojstva kao što su niskotemperaturna svojstva u frakcijama srednjih destilata.
- Iz realnih mjerenja količine dušika u nafti vrlo uspješno se procjenjuje količina dušika u vakuum plinskim uljima.
- Za dobivanje smjese nafti određenog fizikalno-kemijskog svojstva (npr. količina sumpora manja od 0,5 % m/m) moguće je izračunati udio pojedinih nafti.

**Abstract**

Practice has shown that processing of the same type of crude oil, especially blends which are mixtures of several crude oils, over time leads to significant deviations in quality. It is therefore necessary to monitor the crude oil distillation curves and basic physical and chemical properties. The crude oil assay is made based on the yield and distribution of products derived from crude oil distillation and a set of specific physical and chemical properties. The Crude Manager software is used to check and complete the assay. Crude Manager is based on a nonlinear statistical model that consists of a large database of essays from more than 700 different crude oil samples. The program is used for the modeling and use of information related to the properties of crude oil and petroleum fractions. Statistical methods, based on the input analytical data and data from database, allow rapid development of new and updating of existing assays and generating new blends of oil. Data obtained by Crude Manager are used as input data in PIMS for processing optimization in INA's refineries. The paper presents the use of Crude Manager on examples:

- The full assay and distillation curves could be generated from the measurement of several physical and chemical properties of crude oil (e.g. density and sulphur) with considerable precision.
- It is possible to modify the fraction ranges and in new fractions to calculate desired physical and chemical properties such as low temperature properties in the middle distillates.
- The nitrogen content in the vacuum gas oils could be successfully calculated from the real analysis of nitrogen content in crude oil.
- It is possible to calculate the share of particular crude oils to get a blend with desired physical and chemical properties (e.g. sulphur content lower than 0.5 wt. %).

**Referat / Paper D1**Jasenka Petran<sup>1</sup>, Ivan Popović<sup>1</sup>, Ljiljana Pedišić<sup>2</sup>, Mirko Orlović<sup>1</sup><sup>1</sup> INA d.d., Zagreb<sup>2</sup> Maziva-Zagreb, d.o.o.**Baklja - neiskorišteni energetske resurs*****Flare gas – an unexploited energy resource*****Sažetak**

Ukapljeni naftni plinovi (UNP) produkti su izdvajanja iz zemnog plina ili produkti rafinerijske prerade sirove nafte. Prema recentnim izvorima, u Europi se 60 % UNP proizvodi rafinerijskom preradom, 40 % iz zemnog plina.

UNP su plinovi: propan, butan, propan-butan smjese, autoplin (naftni plin za automobile), te pročišćeni plinovi propan, butan, izobutan i n-butan na određenoj temperaturi i tlaku prevedeni u tekuće stanje.

Zahvaljujući najnižoj emisiji štetnih tvari i visokoj ogrjevnoj moći UNP su jedno od najmodernijih energenata široke primjene. Uz nešto povišen tlak u relativno malom volumenu (boce ili spremnici) relativno veliku količinu energije moguće je dostaviti korisniku. Idealni su energent u kombinaciji s geotermalnom energijom, energijama vjetera i sunca.

Velikim dijelom neiskorišteni su energetske resursi baklje na postrojenjima *upstreama* i *downstreama*. Tipičan je sastav baklje: 20 – 25 % plina za uporabu u toplinskoj mreži, 35 – 45 % komponenti za UNP i 35 – 45 % frakcije lakog benzina, a sve se to beskorisno spaljuje na baklji.

Postoje tehnološka rješenja koja ekonomski isplativo izdvajaju od 70 do 80 % sadržaja baklje do kondenzata koji sadrži UNP i laki benzin. Osim isplativosti tehnološko rješenje izdvajanja doprinosi i zaštiti okoliša s obzirom da emisija toplinske energije baklje u atmosferu dodatno zagrijava Zemlju već ugroženu djelovanjem stakleničkih plinova.

**Abstract**

Liquefied petroleum gas (LPG) is derived by processing natural gas or during the process of refining crude oil. According to recent data, 60% of LPG in Europe is produced during crude oil refining, while 40% is produced from natural gas.

Varieties of LPG include propane, butane, propane-butane mix, autogas (petroleum gas for automobiles), as well as purified propane, butane, iso-butane and n-butane liquefied under a certain temperature and pressure.

As a low polluting, highly calorific fuel, LPG is currently among the most widely applied energy sources. Pressurized in a relatively small volume (bottles or tanks), a relatively large amount of energy can be supplied to consumers. It is an ideal energy source in combination with geothermal, wind, and solar energy.

Oil-refinery flare gas has mainly remained unexploited. The flare gas typically consists of 20-25% of gas suitable for heating, 35-45% of LPG components, and 35-45% light petrol, which is all burnt off uselessly at the flare.

Technological solutions exist for the economic separation of 70-80% of the flare gas into a condensate containing LPG and light petrol. Apart from cost efficiency, this technology also contributes to environmental protection because the flare's thermal emissions cause global warming in addition to the greenhouse-gas effect.

<b>Referat / Paper D2</b>
Miljenko Sedlar INA d.d., Zagreb
<b>Izazovi za rafinerije – napori za smanjenje emisija stakleničkih plinova</b>
<b><i>Challenges for refineries – efforts for reducing greenhouse gas emissions</i></b>

### **Sažetak**

Europa se pozicionirala kao svjetski lider u borbi s klimatskim promjenama i spremna je prihvatiti ekonomska opterećenja smanjenja emisija stakleničkih plinova u obliku dugoročnih ulaganja. Jedna od glavnih strateških odrednica je i uspostava sustava trgovanja emisijskim jedinicama stakleničkih plinova, tzv. „*cap and trade*“ sustava. Sustav je uspostavljen 2003. godine i od onda je doživio brojne izmjene u vidu direktiva i odluka mjerodavnih tijela EU. Osnovni princip koji se može okarakterizirati kao zajednički svim izmjenama daljnje je smanjenje emisija stakleničkih plinova. Među najznačajnijim sektorima koji su izravno pod pritiskom navedenih inicijativa je i energetski sektor, sastavni dio kojeg je i segment rafinerijske prerade. Rafinerijski sektor u okvirima svjetske krize, suočen s padom potražnje za rafinerijskim proizvodima i nestabilnim maržama suočava se i s naporima za smanjenje emisija stakleničkih plinova. S druge strane, suočeni su i sa zahtjevima za proizvodnjom goriva viših kvaliteta što pak podrazumijeva viši intenzitet prerade i povećanje emisija CO<sub>2</sub>. Radna okolina u kojoj rafinerijski sektor trenutačno pokušava opstati vrlo je turbulentna i zahtjeva velika ulaganja i jasnu sliku o budućnosti svake pojedine rafinerije.

### **Abstract**

Europe holds the leading position in the global strive with climate changes and it is willing to accept the economic burden of long-term investments in reducing greenhouse gas emissions. One of the main strategic directives is the establishment of trade system of greenhouse gas emission units, thr so-called *cap and trade system*. The system was established in 2003 and has been modified through directives and decisions made by competent EU bodies. The basic principle which all these changes have in common is the further reducing of greenhouse gas emissions. These initiatives primarily and directly deal with the energy sector, which includes a segment of refinery treatment. Within the current economic crisis the refinery sector is faced with a decrease in consumption of refinery products and unstable margins as well as the additional efforts for reducing greenhouse emissions. On the other hand it is also faced with the requirement for the production of higher quality fuels expecting the higher processing intensity and increase of CO<sub>2</sub> emissions. The working environment in which the refinery sector is currently struggling to survive is very turbulent and it demands huge investments and a clear vision of the future of an each single refinery.

**POSTER 1**Milica Kopic, Marko Radošević, Vinko Rukavina, Štefica Podolski  
INA d.d., Zagreb**Svojstva biodizelskog goriva i mješavina biodizela s mineralnim dizelskim gorivom s niskim sadržajem sumpora***Properties of biodiesel and biodiesel blend with mineral diesel fuel with low sulphur content***Sažetak**

Biodizel je alternativno dizelsko gorivo dobiveno iz biljnog ulja, životinjske masti ili rabljenog ulja i priređuje se preesterifikacijom, uz uporabu alkohola i prisutnost katalizatora. Sastoji se od zasićenih i nezasićenih alkilnih estera masnih kiselina, a pojedinačna svojstva različitih masnih estera utječu na sveukupna svojstva biodizelskog goriva. Strukturne značajke molekula masnih estera koje utječu na svojstva goriva su dužina lanca, stupanj nezasićenosti i grananje. Prisutnost dvostrukih veza u molekuli uzrokuje veliku reaktivnost s kisikom, a to je najčešće kad je biodizel u neposrednom kontaktu sa zrakom. Skladištenjem biodizela tijekom dužeg razdoblja dolazi do promjene svojstava goriva, koja mogu ozbiljno ugroziti kvalitetu goriva. Biodizel se može upotrebljavati 100 % (B100) ili u smjesi s mineralnim dizelom i to u svim omjerima. Najčešće mješavine biodizela i mineralnog dizela su B2, B5, B10, B20 i B50. Ovaj rad se bavi određivanjem svojstava biodizelskih goriva i mješavina biodizela s mineralnim dizelskim gorivom s niskim sadržajem sumpora. Oksidacijska stabilnost je važno svojstvo za 100% biodizel (EN 14112). Posljednja revizija norme za oksidacijsku stabilnost je EN 15751 i uključuje specifikacije za određivanje stabilnosti biodizela i mješavine biodizela s mineralnim dizelom.

**Abstract**

Biodiesel is an alternative diesel fuel derived from vegetable oils, animal fats or used oils, obtained by transesterification, using alcohol in the presence of catalyst. It is composed of saturated and unsaturated long-chain fatty acid alkyl esters and the properties of the various individual fatty esters determine the overall properties of the biodiesel fuel. Structural features that influence on the fuel properties of a fatty ester molecule are chain length, degree of unsaturation, and branching of. The double bonds in the molecule produce a high level of reactivity with the oxygen, especially when it placed in contact with air. Storage of biodiesel over extended periods may lead to degradation of fuel properties that can compromise fuel quality. Biodiesel can be used alone (B100) or blended with petroleum diesel in any proportion. The most common biodiesel blends are B2, B5, B10, B20 and B50. This article focuses on determining the properties of biodiesel fuels and blends of biodiesel with mineral diesel fuel with low sulphur content. Oxidation stability is an important test (EN 14112) quality of 100% biodiesel. The latest revision of the oxidation stability standard is EN 15751 and includes specifications for determining the stability in biodiesel and blends of biodiesel with mineral diesel.

**POSTER 2**

Jelena Parlov Vuković, Vlasta Srića  
INA d.d., Zagreb

**Određivanje sadržaja aromatskog ugljika spektroskopijom  $^{13}\text{C}$  NMR u srednjim frakcijama goriva*****Aromatic carbon content of hydrocarbons by  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy applied to middle distillates*****Sažetak**

U radu su prikazani i analizirani rezultati dobiveni metodom određivanja sadržaja aromatskog ugljika spektroskopijom  $^{13}\text{C}$  NMR u dizelskim gorivima.

Dizelsko gorivo je kompleksna smjesa velikog broja različitih komponenata koje pripadaju aromatskim, parafinskim, naftenskim i polarnim ugljikovodičnim grupama. Goriva se međusobno razlikuju po strukturi i prisutnosti nekih specifičnih ugljikovodičnih grupa te načinu dobivanja. Sadržaj aromata je jedna od ključnih karakteristika goriva te može utjecati na druge karakteristike goriva, destilacijsko područje, viskoznost, stabilnost. Aromatičnost je definirana kao molarni omjer aromatskog i ukupnog ugljika u uzorku.

Metoda je temeljena na ASTM D5292-99 te IP 392/90 s malim modifikacijama te se može primijeniti na sve ugljikovodične smjese koje su potpuno topljive u kloroformu i nije ograničena na određeno destilacijsko područje. Napravljena je korelacija s rezultatima dobivenim metodom određivanja sastava srednjih destilata spektroskopijom  $^1\text{H}$  NMR.

Za testiranje metode koristili su se komercijalni uzorci dizelskog goriva različitog porijekla iz redovite opskrbe tržišta.

**Abstract**

Aromatic carbon content in diesel fuel determined by  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy was presented and analysed in this work.

Diesel fuel is a very complex mixture of thousands individual components belonging to aromatic, paraffinic or naphthenic and polar hydrocarbon types. Fuels vary in the structure and presence of some specific hydrocarbon groups and production.

Aromatic content is a key characteristic of fuels and can affect a variety of properties of the fuel including its boiling range, viscosity, stability. Aromaticity is defined as the molar ratio of aromatic carbon to the total carbon in the sample.

The method is applicable to all hydrocarbon mixtures that are completely soluble in chloroform, and is not restricted to a certain boiling range. It is based on the ASTM D5292-99 and IP 392/90 standard methods with some differences. The paper presents the result correlation of the aromatic carbon content determined by  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy with aromatic carbon content determined by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy in the middle distillates.

The method was tested on commercial diesel fuels of different origins used on market.

**POSTER 3**Vlasta Srića<sup>1</sup>, Jelena Parlov Vuković<sup>1</sup>, Liviana Škrobonja<sup>2</sup><sup>1</sup>INA d.d, Zagreb<sup>2</sup>INA d.d, Rafinerija nafte Rijeka**Određivanje oksidacijske stabilnosti dizelskog goriva<sup>13</sup>C NMR spektrometrijom*****Determination of oxidation stability of diesel fuels by <sup>13</sup>C NMR spectrometry*****Sažetak**

Oksidacijska degradacija i stabilnost goriva ograničavajući su faktor kvalitete dizelskog goriva jer se uz tradicionalno stabilne primarne produkte frakcije nafte u komercijalno gorivo namješavaju i manje stabilni srednji destilati iz sekundarnih rafinerijskih procesa.

Rutinska provjera kvalitete dizelskog goriva prema važećoj europskoj i hrvatskoj normi zahtijeva i određivanje oksidacijske stabilnosti uz ostale karakteristike kao što su cetanski broj, sadržaj sumpora, sadržaj PAH-ova i dr.

Oksidacijska stabilnost srednjih destilata određuje se standardnom metodom HRN EN ISO 12205, kojom se u uvjetima ubrzanog starenja (16 sati) u struji kisika stvara netopljivi ostatak. Količina nastalog ostatka prema zahtjevima norme ne smije biti veća od 25 g/m<sup>3</sup>.

U ovom radu opisana je i testirana brza i jednostavna <sup>1</sup>H NMR spektrometrijska metoda kojom je moguće na osnovi podataka o raspodjeli vodika po funkcionalnim grupama dobivenim iz spektra odrediti oksidacijsku stabilnost srednjih destilata i dizelskog goriva. Metoda ne zahtijeva posebnu pripremu uzorka niti uporabu referentnih komponenata a potrebno je samo 0,5 ml uzorka i traje samo ~30 min.

Metoda je testirana na uzorcima srednjih destilata različitog porijekla. Rezultati su pokazali vrlo dobro slaganje s rezultatima standardne test metode.

**Abstract**

Oxidative degradation has been identified as an important limiting factor for diesel fuel stability, especially since when traditionally stable virgin products from crude oil fraction are mixed with more unstable middle distillates products of different refining processes.

Routine quality control of diesel fuels, according to specifications, includes also oxidative stability measurement as an essential part (besides cetane number, sulfur content, PAH....)

The aging method used to measure the middle distillates oxidative stability was standard method HRN EN ISO 12205, which creates, in condition of rapid aging (16 hours), an unsolved residue in an oxygen stream. The resulting residue, in line with the demands of the specifications, must be lesser than 25 g/m<sup>3</sup>.

In this work, a fast and simple method based on <sup>1</sup>H NMR spectrometry, for the oxidative stability measurements is presented and tested. No chemical pretreatment of the sample or addition of a reference compound is needed. The method allows middle distillates products characterization from a small sample quantity (0,5 ml) in approximately 30 min.

The method was applied to middle distillates products of different refining processes and shows good level of accuracy with standard test method.

**POSTER 4**

Tatjana Tomić, Nada Uzorinac, Dunja Šeremešić, Vinko Rukavina  
INA d.d., Zagreb

**Poredbeno ispitivanje sadržaja naftalena u avionskim gorivima  
HPLC i UV metodama**

***Comparison test of naphthalene content in jet fuels using HPLC and UV methods***

**Sažetak**

Kvantitativna informacija o sadržaju aromatskih ugljikovodičnih grupa važna je za razumijevanje utjecaja pojedinog tehnološkog procesa u preradi nafte na proizvodnju različitih komercijalnih tekućih naftnih goriva, a poznavanjem sastava aromata moguće je predvidjeti kvalitetu i ekološku prihvatljivost određenog naftnog proizvoda. Naftaleni su di-aromatska grupa ugljikovodika, a za razliku od monoaromata, jako doprinose dimljenju i čađenju goriva za mlazne motore te se stoga njihov sadržaj kontinuirano prati.

U radu je prikazano poboljšanje postojećeg postupka ispitivanja naftalena suvremenom standardnom analitičkom tehnikom. Izvedeno je poredbeno ispitivanje sadržaja naftalena u uzorcima goriva za mlazne motore UV spektrofotometrijom koju propisuje INA norma i tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti (HPLC) te su izračunati testovi signifikantnosti za dvije metode.

**Abstract**

The quantity information on the content of aromatic hydrocarbons is important for understanding the influences of a particular technological process in oil refining on the production of different commercial liquid ~~oil~~ fuels. When familiar with the system of aromates we can determine the quality and ecological acceptability of a certain petroleum product. Naphthalenes are di-aromatic hydrocarbons which, as oppose to mono-aromates, abundantly contribute to fuming and sooting of fuel for jet engines so their content is continually monitored.

The paper presents the improvement of the existing test method for naphthalene by modern standard analytical technique. The comparison test of naphthalene content in jet fuel samples was performed by UV spectrophotometry regulated by an INA norm and high performance liquid chromatography (HPLC). The tests of significance were calculated for both methods.

**POSTER 5**

Marko Krištović, Slavica Marinović, Branka Špehar, Tatjana Tomić, Nada Uzorinac Nasipak, Dunja Šeremešić  
INA d.d, Zagreb

**Spektrofotometrijsko određivanje plave boje u dizelskim gorivima*****Spectrophotometric determination of blue colour in diesel fuels*****Sažetak**

Dizel plavi je prema INA normi INA N 02-005 plinsko ulje obojeno plavom bojom temeljem „Pravilnika o primjeni Zakona o trošarinama što se odnosi na plinsko ulje obojeno plavom bojom za namjene u poljoprivredi, ribolovstvu i akvakulturi“. Uz plavu boju Solvent Blue 35 prisutan je indikator Solvent Yellow 124 u količini 6,0 do 9,0 mg/L čija se prisutnost određuje metodama propisanim istom INA normom. Nužnost izrade metode kojom bi se s određenom sigurnošću mogla odrediti prisutnost plave boje u dizelskom gorivu uvjetovana je činjenicom da mnoge fizičke i pravne osobe koriste dizel plavi izvan za to dopuštenog područja rada.

U radu je prikazana izrada laboratorijske metode na osnovi uputa proizvođača boja „UV/VIS spectrometric analysis of dyeguard liquid dyes“, te validacijski postupci kojima se dokazala njezina primjenjivost za namijenjenu uporabu.

**Abstract**

According to the norm INA N 02-005 Blue Diesel is blue-dyed gas oil based on "Ordinance on implementation of the Excise Duties Act concerning blue-dyed gas oil for uses in agriculture, fishing and aquaculture." Apart from Solvent Blue 35 there is also the indicator Solvent Yellow 124 with quantity value of 6,0 to 9,0 mg/L which presence is determined by methods prescribed by the same INA norm. The necessity to make a method to determine the presence of blue colour in diesel fuel with certain security is conditioned by the fact that many physical and legal persons use Blue Diesel outside its allowed field of use.

The paper presents the making of the laboratory method based on the instructions given by the dye manufacturer "UV/VIS Spectrometric Analysis Of Dyeguard Liquid Dyes" and validity procedures which proved their applicability for the intended use.

**POSTER 6**Nada Uzorinac Nasipak, Tatjana Tomić  
INA d.d., Zagreb**Dugoročno praćenje koncentracije policikličkih aromatskih ugljikovodika u dizelskom gorivu*****Long-term observation of polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel fuel*****Sažetak**

Policiklički aromatski ugljikovodici (PAH) toksični su spojevi koji nastaju za vrijeme pirolize i nepotpunog izgaranja različitih materijala. Izvori zagađivanja okoliša su plinovi nastali izgaranjem iz kućnih i industrijskih grijača, ispušnih plinova automobila i dima cigareta. PAH-ovi su nađeni u različitim okolišnim matricama poput zraka, vode i zemlje. Za mnoge PAH-ove ustanovljeno je da su kancerogeni i/ili mutageni te su podešene maksimalne dopuštene granice za vodene eluente, ispušne plinove i komercijalne naftne proizvode. Tijekom vremena, kvaliteta goriva i tehnologija motornih vozila poboljšala se toliko da je emisija zagađivača emitiranih iz novih vozila značajno smanjena. Prema nekim istraživanjima predviđa se da će emisija policikličkih aromata koja proizlazi iz automobilskih izvora iznositi samo 8 do 10% od ukupne atmosferske emisije policikličkih aromata u Europskoj uniji.

Za bolje razumijevanje i praćenje kemijskih procesa pri preradi nafte i proizvodnji derivata te za određivanje kvalitete komercijalnih motornih goriva, potrebna je detaljna i pouzdana karakterizacija aromatskih grupa prema broju aromatskih prstena u strukturi. Europska norma EN 12916 propisuje određivanje aromatskog ugljikovodičnog sastava u srednjim destilatima nafte, a metoda određivanja je tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti normalnih faza (NP-HPLC) sa detektorom indeksa loma. Kao rezultat selektivnosti kolone aromatski ugljikovodici separirani su od zasićenih i olefinskih ugljikovodika. Separirani su i međusobno prema broju aromatskih prstena na mono-, di- i tri+ aromate. U ovom radu prikazano je ispitivanje poliaromatskih ugljikovodika u komercijalnim dizelskim gorivima, sakupljenim s različitih benzinskih postaja u Hrvatskoj u razdoblju od nekoliko godina. Analize su pokazale zadovoljavajuće rezultate koji se nalaze u zakonskim okvirima zadanim Uredbom o kakvoći naftnih proizvoda.

**Abstract**

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are toxic compounds produced in the processes of pyrolysis and incomplete combustion of different materials. The sources of environmental pollution are gases produced by combustion in household and industry heaters, exhaust gases from vehicles and cigarette smoke. PAHs can be found in different environmental media such as air, water and soil. Many PAHs are identified as cancerogenic and/or mutagenic compounds and maximum allowed values for water eluents, exhaust gases and commercial petroleum products are set. Over the years the quality of fuels and the technology of motor vehicles have improved so much that the emission of contaminants from new vehicles is significantly reduced. Some studies assume that the emission of polycyclic aromates from automotive sources will be only 8 to 10% from the total atmospheric emission of polycyclic aromates in the European Union.

A precise and reliable characterization of aromatic groups according to the number of aromatic rings in the structure is needed for better understanding and monitoring of chemical processes during oil refining and the production of derivatives, as well as for better determining the quality of commercial motor fuels. The European norm EN 12916 regulates defining of aromatic hydrocarbon system in middle distillates of oil and the method which is to be used is high performance liquid chromatography of normal phases (NP-HPLC) with refractive index detector. Aromatic hydrocarbons are separated from saturated and olefin hydrocarbons as a result of column selectivity. They are mutually separated according to the number of aromatic rings into mono-, di- and tri+ aromates. The paper presents polyaromatic hydrocarbon testing in commercial diesel fuels which were collected from different gas stations in Croatia during several years. The analyses showed satisfactory results within the legal framework prescribed by Decree on the quality of petroleum products.

**Poster 7**

Marko Mužic, Katica Sertić Bionda, Tamara Adžamić  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

**Adsorpcijska desulfurizacija u koloni s nepokretnim slojem adsorbensa*****Adsorption desulphurization in a column with immobile adsorbent layer*****Sažetak**

Strogi zakoni o zaštiti okoliša potiču naftnu industriju na razmatranje o mogućnostima primjene alternativnih tehnoloških postupaka i rješenja u obradi sirovina koja bi, u granicama prihvatljivosti troškova, omogućila proizvodnju goriva traženih karakteristika i svojstava. Sumpor, kao i njegovi različiti spojevi prisutni u sirovoj nafti, svrstavaju se među glavne izvore onečišćenja okoliša, ali i negativno djeluju na sustav za pročišćavanje ispušnih plinova u automobilima. Smanjenjem sumpora u gorivu, osim što se smanjuje njihov neposredan negativan utjecaj na okoliš, smanjuju se i emisije ostalih štetnih tvari i čestica. Sadržaj sumpora u benzinskim i dizelskim gorivima u RH (Uredba o kakvoći tekućih naftnih goriva, NN 53/2006, NN 154/2008) i EU (Directive 2009/30/EC) ograničen je na najveću dopuštenu vrijednost od  $10 \text{ mg kg}^{-1}$ . Hidrodesulfurizacijom (HDS), koja je ključan proces u rafinerijskoj obradi naftnih frakcija uklanjaju se velike količine sumpora u obliku tiola, sulfida, disulfida i tiofena, ali se u uobičajenim uvjetima rada ne mogu ukloniti benzotiofeni, dibenzotiofeni i benzonaftotiofeni. To je glavni razlog zašto se provode istraživanja o mogućnostima primjene adsorpcije za desulfurizaciju ugljikovodičnih goriva kao jednog od alternativnih separacijskih procesa. U ovom radu je provedeno istraživanje kontinuiranog adsorpcijskog procesa desulfurizacije u koloni s nepokretnim slojem adsorbensa. Ovo istraživanje je važno jer se primjena adsorpcijske desulfurizacije u praksi predviđa kao nadogradnja procesa hidrodesulfurizacije pri čemu bi adsorpcijski kolonski sustav bilo moguće ugraditi u okviru HDS postrojenja.

**Abstract**

Stringent regulations on environmental protection stimulate the oil industry to consider the possibilities of using alternative technological procedures and solutions in the treatment of raw materials which would, within the limits of cost acceptability, provide the production of fuels with preferable characteristics and properties. Sulphur and its different compounds which can be found in crude oil are classified as one of the greatest environmental pollution sources and they also negatively affect exhaust gases treatment system in automobiles. By reducing sulphur in fuel its indirect negative environmental effect is also reduced as well as the emissions of other harmful substances and particles. The sulphur content in petrol and diesel fuels in the Republic of Croatia (Decree on the quality of liquid petroleum fuels, NN 53/2006, NN 154/2008) and the EU (Directive 2009/30/EC) is limited to the maximum allowed value of  $10 \text{ mg kg}^{-1}$ . By hydrodesulphurization (HDS), which is the crucial process in the refinery treatment of oil fractions, great amounts of sulphur are removed as thiols, sulfides, disulfides and thiofenes, but under regular working conditions benzothiofenes, dibenzothiofenes and benzonaphthothiofenes can not be removed. This is the main reason for doing research on the possibilities of adsorption application for desulphurization of hydrocarbon fuels as one of alternative separation processes. The paper presents a study of continuous adsorption process of desulphurization in a column with immobile adsorbent layer. It is important because the application of adsorption desulphurization in practice is assumed to be the extension of the hydrodesulphurization process with the adsorption column system possibly implemented in the HDS plant.