

Dieselbrandstof

*door Olaf P. van Pruissen en Jacob A. Moulijn
Technische Universiteit Delft*

1.	Inleiding	101- 3
2.	Produktie en eigenschappen van dieselbrandstof	101- 3
2.1.	Raffinage	101- 3
2.2.	Samenstelling	101- 4
2.3.	Gewenste verbrandingseigenschappen	101- 5
3.	Verschillen verbranding dieselbrandstof en benzine	101- 6
3.1.	De motor	101- 6
3.2.	Het uitlaatgas	101- 6
3.3.	Emissiereductie van het uitlaatgas	101- 8
4.	Alternatieven voor dieselbrandstof	101-10
5.	Aanvullende literatuur	101-11

1. Inleiding

Dieselbrandstof (dieselolie) wordt gebruikt in de dieselmotor, een uitvinding van de Duitser Rudolf Diesel. Het is in hoofdzaak een mengsel van koolwaterstoffen waarvan het kooktraject tussen de 175 en 375 °C ligt. Diesel wordt verkregen uit aardolie. In 1989 was in West-Europa het percentage personenauto's met dieselmotoren 14 %; het grootste deel van het vracht- en busvervoer is uitgerust met dieselmotoren. In de Verenigde Staten is 80-90 % van het zware vervoer er mee uitgerust, maar bij personenauto's komen diesels niet veel voor.

In Nederland is het jaarlijkse verbruik van dieselbrandstof in de periode van 1978 tot 1990 bijna verdubbeld, terwijl het verbruik van benzine met 20 % is afgenomen. Deze trend, die vooral wordt veroorzaakt door het toegenomen vrachtverkeer, had in 1991 tot gevolg dat er voor het eerst even veel dieselbrandstof werd verkocht als benzine.

In principe kan men dieselbrandstof rechtstreeks verkrijgen door alleen die oliefracties te nemen die binnen het vereiste kooktraject liggen. Omdat er echter wettelijke normen zijn gesteld aan het uitlaatgas van een auto en de samenstelling van het uitlaatgas voor een deel gerelateerd is aan die van de brandstof, zijn enkele bewerkingen van diesel noodzakelijk, zoals het ontzwavelen.

Omdat het gebruik van dieselbrandstof tegenwoordig ter discussie staat, zal aandacht besteed worden aan enkele aspecten als: bereiding en samenstelling van dieselolie, verschillen tussen diesel- en benzinemotoren, het uitlaatgas en vervangende brandstoffen.

2. Produktie en eigenschappen van dieselbrandstof

2.1. Raffinage

Hoewel aardoliën, afhankelijk van de vindplaats, grote verschillen in samenstelling vertonen, ontstaan bij de raffinage in het algemeen de volgende fracties:

- gassen zoals ethaan en propaan;
- benzine, kooktraject 20-200 °C;

101-4 Dieselbrandstof

- kerosine, kooktraject 100-300 °C;
- gasolie (dieselolie, huisbrandolie), kooktraject 175-375 °C;
- residu (stookolie, zware dieselolie, asfaltbitumen).

Om dieselbrandstof te verkrijgen is weinig verdere bewerking van de gasoliefractie nodig, zodat het rendement van de productie hoog is: 95 % tegen 90 % voor benzine.

De zware dieseloliefractie, ook wel bunkerolie genoemd, wordt gebruikt in dieselmotoren op zeeschepen. Deze hebben een lager toerental dan autodiesels, waardoor er meer tijd voor de ontsteking van de hoogkokende koolwaterstoffen beschikbaar is.

2.2. Samenstelling

Dieselbrandstof voor automotoren bevat vier groepen koolwaterstoffen. De grootste groep wordt gevormd door de alkanen (paraffinen). Dit zijn koolwaterstofmoleculen met rechte (normale of n-) ketens, of vertakte ketens. Voorts zijn ringvormige alkanen de zgn. cyclo-alkanen (naftenen) aanwezig. De derde groep bestaat uit alkenen (olefinen). Dit zijn onverzadigde koolwaterstofketens. De vierde groep wordt gevormd door de aromaten, net als naftenen met een ringstructuur, maar dan met relatief minder waterstofatomen (onverzadigd). Een nadeel van de aanwezigheid van aromaten is, dat een deel onverbrand de uitlaat uitkomt. De polycyclische aromaten (PAK's, zie chemische feitelijkheden 006 en 051), zoals benzo[a]pyreen, zijn in het algemeen kankerverwekkend. Aangezien zij aan de roetdeeltjes geadsorbeerd zijn, vormen zij een potentieel gevaar voor de volksgezondheid. Daarom is hun aanwezigheid in dieselbrandstof omstreden.

Aardolie kan 1-2 % zwavel bevatten. Tijdens de raffinage komt door destillatie het merendeel hiervan in de zwaardere fracties terecht. Daardoor bevat dieselbrandstof meer zwavel dan benzine. In bunkerolie kan zelfs circa 4 % zwavel voorkomen. Gedurende de raffinage kan zwavel katalytisch verwijderd worden door middel van „hydrodesulphurization” (HDS). De zwavel wordt uit de zware fractie van de olie gehaald en daarom verdient de katalytische verwijdering de voorkeur boven extra destilleren. Ook zware metalen als vanadium en nikkel komen in bunkerolie voor, onder andere

afkomstig van katalysatoren die bij de diverse raffinagetechnieken worden gebruikt. Mogelijkerwijs zal de wetgeving hier in de toekomst verandering in brengen. In dieselbrandstof voor auto's zijn nauwelijks zware metalen aanwezig (<0,0002 %). Sporen van metalen in de uitgestoten deeltjes zijn hier afkomstig van de smeerolie en van de motor door corrosie.

2.3. Gewenste verbrandingseigenschappen

De belangrijkste eigenschap waaraan dieselbrandstof moet voldoen, is een snelle ontsteking. Er is namelijk geen hulpmiddel voor de ontsteking in de dieselmotor aanwezig. Koolwaterstoffen met een laag kookpunt (< 200 °C) hebben een trage ontsteking. Daarom is benzine niet erg geschikt als brandstof voor diesels. Ook blijken nافتenen en olefinen, wanneer ze zijn toegevoegd aan paraffinen, te zorgen voor een langzamere ontsteking; hun aanwezigheid is daarom minder gewenst.

Vanwege het belang van de snelle ontsteking is een parameter hiervoor ingevoerd: het cetaangetal. Hoe hoger dit getal des te kleiner is de ontstekingsvertraging. Voor de bepaling stelt men een aantal proefmengsels samen, bestaande uit het alkaan cetaan (hexadecaan, C₁₆H₃₄) met snelle ontsteking en een alkaan met grote ontstekingsvertraging. Het gedrag van de diesel in een motor wordt vergeleken met deze mengsels. Stemt de diesel overeen met een proefmengsel dat 65 % cetaan bevat, dan is het cetaangetal 65. Bij commerciële dieselbrandstof ligt het cetaangetal meestal tussen de 40 en 55.

Internationaal gezien kan de kwaliteit van diesel verschillen. Zo is in de Verenigde Staten het cetaangetal lager en de hoeveelheid aromaten groter dan in Europa en Japan.

Naast een goede ontsteekbaarheid zijn voorts een lage viscositeit voor een goede verstuiwing in de motor en een grote zuiverheid van belang. De zuiverheid is nodig om beschadigingen aan injectiesysteem en cilinders van de motor te voorkomen. Het stolpunt van dieselbrandstof ligt bij -40 tot -20 °C. De dichtheid van diesel is 0,84 kg/l; 12 % hoger dan benzine.

3. Verschillen verbranding dieselbrandstof en benzine

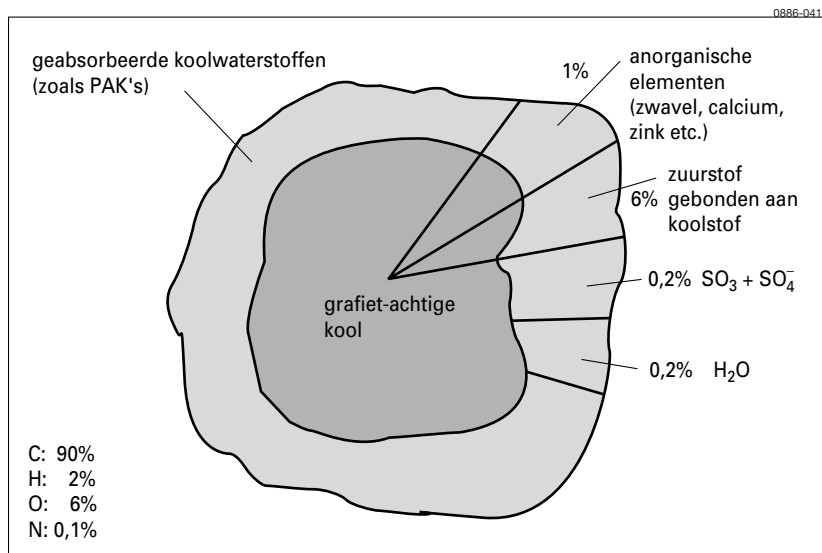
3.1. De motor

In de benzinemotor wordt een benzineluchtmengsel samengeperst en op het juiste moment door een vonk (van de bougie) ontstoken. In de dieselmotor wordt alleen lucht samengeperst. De druk is hierbij zo hoog, dat de temperatuur voldoende stijgt om een op dat moment ingespoten hoeveelheid brandstof spontaan tot ontbranding te doen komen. Dit maakt dat de dieselmotor robuuster moet zijn uitgevoerd dan de benzinemotor en dat hij ongeveer 10 % efficiënter met de toegevoerde energie omspringt. Het rendement van een diesel is bij benadering 30 %. Omdat een personenauto met diesel gemiddeld zwaarder is dan een auto met benzine, verschilt het energieverbruik nauwelijks.

Een ander verschil is de hoeveelheid zuurstof tijdens de verbranding. Bij de diesel wordt een overmaat aan lucht aangezogen, bij de benzinemotor aanzienlijk minder. Dit veroorzaakt belangrijke verschillen in de samenstelling van de uitlaatgassen. Hierdoor is de methode voor de katalytische nabehandeling van uitlaatgassen van benzine-motoren niet toepasbaar voor dieselmotoren (zie voor (benzine)uitlaatgaskatalysatoren Chemische feitelijkheden 066).

3.2. Het uitlaatgas

De gassen in het uitlaatgas die aan wetgeving onderhevig zijn, te weten koolstofmonoxide (CO), stikstofmonoxiden (NO_x) en koolwaterstoffen (CH) zijn in een dieseluitlaatgas in geringere concentraties aanwezig dan in een benzine-uitlaatgas. Mede door het betere rendement was er daarom enige tijd een voorkeur voor diesels. Twee feiten hebben hier verandering in gebracht. Ten eerste de bevinding dat de (roet)deeltjes uitgestoten door een diesel potentieel kankerverwekkend zijn. Overigens worden ook door een benzinemotor deeltjes uitgestoten, maar aanzienlijk minder dan door een diesel. Ten tweede de intrede van de geregelde driewegkatalysator voor benzinemotoren, waardoor met name de uitstoot van stikstof-oxiden (NO_x) door diesels nu relatief hoog komt te liggen.



Figuur 1. Samenstelling van een diesel-roetdeeltje, opgevangen bij 125 °C. De percentages zijn gewichtspercentages. Bij een lagere temperatuur is het aandeel van water en zwaveltrioxide (SO_3) groter.

De hoeveelheid en samenstelling van de deeltjes (zie figuur 1) is mede afhankelijk van de hoeveelheid zwavel in de dieselbrandstof. Deze zwavel verlaat de motor voor het grootste gedeelte als zwaveldioxide (SO_2). Een klein, maar zeker niet te verwaarlozen deel oxideert door naar zwaveltrioxide (SO_3). Met waterdamp dat eveneens bij de verbranding ontstaat, vormt dit zwavelzuur. Omdat SO_3 bij buitentemperatuur een vaste stof of vloeistof is, zullen er tijdens de afkoeling in de uitlaat mistdeeltjes ontstaan die voor een deel met de roetdeeltjes agglomereren of daarop adsorberen. Omdat SO_3 zeer hygroscopisch is, zullen de deeltjes water aantrekken; anderzijds zal ook zwavelzuur adsorberen. Bij een dieselbrandstof voor zeeschepen kunnen de deeltjes voor de helft uit zwavelzuur en zwavelzure zouten (sulfaten) bestaan. Het is daarom beter het zwavelgehalte beneden de 0,3 % te houden.

Zowel NO_x als SO_2 zijn zuurvormende stoffen en dragen door depositie vanuit de atmosfeer bij aan de verzuring van grond en water.

De natte depositie, waarvan de bijdrage kleiner is dan de droge depositie, staat bekend als zure regen (zie Chemische feitelijkheden 010).

De deeltjes en NO_x zijn verantwoordelijk voor luchtwegaandoeningen. NO_x wordt bovendien vooral in verband gebracht met allergieën. NO_x en koolwaterstoffen (CH) vormen onder invloed van zonlicht troposferisch ozon, dat de belangrijkste component is van zomersmog.

SO_2 , waarvoor in het geval van emissie in autouitlaatgas geen wettelijke normen bestaan, wordt ook in verband gebracht met luchtwegaandoeningen. Daarbij moet echter in beschouwing worden genomen dat per verreden kilometer de totale hoeveelheid geëmitteerde SO_2 slechts 10 % bedraagt van die van NO_x .

Ondanks de betere efficiëntie van de dieselmotor ten opzichte van de benzinemotor wordt bij de verbranding van dieselbrandstof nauwelijks minder koolstofdioxide (CO_2) geproduceerd dan bij benzine. De uitstoot van CO_2 , die bijdraagt aan de opwarming van de aarde („broeikas-effect”) kan alleen significant worden verminderd door zuiniger met deze brandstoffen om te gaan (zie voor „Kooldioxide en het klimaat” Chemische feitelijkheden 039).

3.3. Emissiereductie van het uitlaatgas

De Europese Commissie heeft wettelijke eisen opgesteld, waaraan de uitlaatgassen van motorvoertuigen binnen de Europese Gemeenschap moeten voldoen. De bijbehorende meetmethode voor personenauto's bestaat uit het analyseren van de uitlaatgassen, die vrijkomen als de auto op een rollenbank een gesimuleerde stads- en snelwegrit aflegt.

Er mag dan per afgelegde kilometer niet meer dan 2,72 gram CO worden geproduceerd. Voor NO_x en CH geldt, dat de som van beide niet boven 0,97 gram per kilometer mag komen. Voor roetdeeltjes geldt een grenswaarde van 0,14 gram per kilometer. Tabel 1 laat zien hoe de normen zich in de loop der jaren hebben ontwikkeld. De cijfers voor 1996 zijn nog niet officieel.

Tabel 1. *Europese emissiewetgeving voor personenauto's (in g/km).*

	CO	CH + NO _x	deeltjes
1984	16,6	5,1	–
1992	2,72	0,97	0,14
1996 (benzine)	2,2	0,5	–
1996	1	0,7-0,9	0,08-0,1

De uitstoot van zwarte dieselmotoren (vrachtwagens) wordt op een andere manier gemeten. Hierbij wordt niet de gehele auto, maar alleen de dieselmotor in een proefstand geplaatst en belast alsof er mee gereden wordt. De analysesresultaten worden uitgedrukt in grammen CO, CH, NO_x en roetdeeltjes per kilowattuur. Ook voor deze motoren geldt, dat de wetgeving steeds strenger wordt (zie tabel 2).

Sinds 1992 wordt voor de uitstoot van roetdeeltjes onderscheid gemaakt in motoren met een vermogen van minder dan 85 kilowatt en meer dan 85 kilowatt.

Tabel 2. *Europese emissiewetgeving voor dieselvrachtwagens (in g/kWh). Ter vergelijking zijn de meetresultaten van verkochte trucks uit 1991 opgenomen.*

jaar	NO _x	deeltjes		CH	CO
		<85 kW	>85 kW		
1984	18	–		3,5	14
1988	14,4	–		2,4	11,2
1992	8	0,35	0,65	1,1	4,5
1996	7	0,15	0,30	1,1	4
gemeten aan trucks bouwjaar					
1991	8-13	0,13-0,23		0,2-0,7	0,7-1,8

Er zijn systemen in ontwikkeling en sommige ook in de handel, die de emissie van dieselmotoren verminderen. Dit zijn met name oxidatiekatalysatoren, die alleen de CO- en CH-emissie verminderen. Omdat de emissie van deze gassen door een dieselmotor zonder

katalysator reeds vergelijkbaar is met die van een benzinemotor met geregelde drieweg-katalysator, is dit een weinig effectieve aanpak. Er zijn voor zwaardere diesels ook ingewikkelde regeneratieve filtersystemen voor roet op de markt, maar hun betrouwbaarheid laat vooralsnog te wensen over.

Aan katalytische systemen die een continue verbranding van het roet moeten realiseren, wordt veel onderzoek gedaan. In volle ontwikkeling zijn ook systemen die de uitstoot van de NO_x moeten terugdringen. Deze zijn gebaseerd op het toedienen van ureum aan katalysatoren, waarbij het ureum met NO_x reageert tot stikstof, water en koolstofdioxide. In plaats van ureum wordt ook gebruik gemaakt van ammoniak of propaan.

Behalve door motortechische ingrepen kan de emissie van schadelijke stoffen ook gereduceerd worden door wettelijke eisen te stellen aan de brandstof.

Zo is de dieselbrandstof voor auto's onderhevig aan milieu-normen die de laatste dertig jaar stringenter zijn geworden en ook in de toekomst steeds scherper gesteld zullen worden. Dit geldt vooral voor het zwavelpercentage dat in Nederland is gedaald van 1,2 % in 1960, naar 0,6 % in de jaren zeventig en naar 0,2 % in 1992. Indien katalysatoren voor de uitlaatgasreiniging gebruikt gaan worden, is een daling tot beneden de 0,01 % wellicht noodzakelijk, om te voorkomen, dat SO_2 al in de auto-uitlaat katalytisch tot SO_3 geoxideerd wordt.

4. Alternatieven voor dieselbrandstof

Technisch gezien is het in het algemeen vrij eenvoudig in plaats van dieselolie een andere brandstof voor dieselmotoren te gebruiken. Een brandstof bestaande uit één enkele alkaan met geschikt kookpunt is heel goed mogelijk. Zelfs aardgas kan gebruikt worden, mits een kleine hoeveelheid vloeibare brandstof wordt toegevoegd.

Methanol en (bio)alcohol zijn eveneens geschikte vervangers. Zij hebben het voordeel dat ze tijdens verbranding (iets) minder roet en NO_x vormen. Daarom zijn ze mogelijk interessant als alternatief. Een probleem is echter, dat alcoholen en andere zogenaamde oxygenaten de emissie van schadelijke aldehyden verhogen.

Voor methanol geldt ook een soortgelijke redenering. Het wordt geproduceerd uit aardgas en (weinig) uit steenkool. Deze productie en het transport ervan kost aanzienlijk meer energie in vergelijking met die van diesel. Voorts is een probleem dat methanol giftig is.

Ook uit koolzaad kan een geschikte dieselbrandstof gemaakt worden. Deze „biodiesel” bestaat uit veresterde koolzaadolie. De productie ervan kost veel energie en vereist om in de dagelijkse behoefte te kunnen voorzien een grondoppervlak dat groter is dan het totaal aan landbouwgrond dat in West-Europa beschikbaar is. Voorts is de prijs hoger dan voor diesel.

Volledigheidshalve dient opgemerkt te worden dat bij de vervanging van diesel er een probleem ontstaat. Aan kerosine en benzine blijft namelijk behoefte en dus aan olie, waardoor diesel als restproduct overblijft. Conversie van diesel naar andere producten is mogelijk, maar daarbij zal altijd energie verloren gaan.

5. Aanvullende literatuur

- Serie motorvoertuigtechniek 3, Dieselmotoren a. Stichting VAM Educatieve en Technische boeken, Voorschoten, 1987. ISBN 90-405-2548-X.
- A. Crucq (ed.), Catalysis and Automotive Pollution Control II, Diesel Emission control p. 291-321. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1991. ISBN 0-444-88787-3.