

Određivanje oktanske vrijednosti benzinskih frakcija iz njihove kemijske strukture

Od samog početka korištenja benzinskih motora, a to znači prije sto godina, razvoj tog motora je uvjetovao i razvoj motornog benzina, odnosno njegove kvalitete. Posebno se to odnosi na antidetonatorska svojstva benzina. Povećanje snage i učinkovitost motora je uvjetovana povećavanjem kompresijskog omjera goriva i zraka u izgarajućoj smjesi. Smjesa goriva i benzina se u cilindrima ne smije nekontrolirano paliti zbog visokog tlaka i temperature, nego u idealnom trenutku, kada se iz motora dobiva najviše snage. Ukoliko motorni benzin nije otporan na povišeni tlak i temperaturu, dolazi do prerane reakcije radikala i samozapaljenja smjese koju pojavu nazivamo lupanje motora, knocking. U tridesetim godinama je Ricardo konstruirao benzinski motor s mogućnošću variranja kompresijskog omjera u cilindrima, što je omogućilo ispitivanje ponašanja raznih motornih benzina pri izgaranju s posebnim osvrtom na njihova antidetonacijska svojstva. Kao usporedbeni standardi su uzeti ravnolančani normalni heptan s oktanskim brojem 0 i razgranati izooktanol ili točnije 2,2,4-trimetil pentan s oktanskim brojem 100. Miješanjem ovih komponenata moglo se dobiti motorne benzine raznih oktanskih brojeva, odnosno odrediti oktansku vrijednost ispitivanih uzoraka. Kasnije su se motorni benzini određivali i ocjenjivali po motornoj (MOB) odnosno istraživačkoj (IOB) metodi. Do prve polovine prošlog stoljeća su se oktanski brojevi motornih benzina kretali između 40 i 70 oktana. Tek kasnije razvojem petrokemije i sekundarnih rafinerijskih postrojenja omogućena je proizvodnja i znatno kvalitetnijih benzina čije su oktanske vrijednosti bile uglavnom između 90 i 100 oktana.

Motorno određivanje oktanskih vrijednosti na tzv. CFR motorima s varijabilnim kompresijskim omjerima je dugotrajno i skupo. Zbog toga su ispitane razne druge analitičke metode i postupci po kojima bi se mogla, s više ili manje točnosti, odrediti oktanska vrijednost pojedinih motornih benzina.

Nedavno razvijen i objavljen teoretski model pokazuje ovisnost antidetonacijskih svojstava motornih benzina o kemijskom sastavu komponenata tog benzina. Ispitano je više od 300 kemijski različitih komponenata benzina, odnosno njihova antidetonacijska svojstva. C NMR spektri svih ovih komponenata su prema njihovoj veličini i strukturi svrstani u 28 kemijski sličnih grupa. Ispitano je više od 2500 signala ugljika odnosno njihovih spojeva svrstanih u strukturne grupe s kisikom, u prstenima, aromatima, alifatskim lancima i olefinima. Pojedine su kemijske strukture označavane brojevima. Odnos strukture pojedinih komponenata i oktanske vrijednosti je uspoređivan na računalima. Dobiveni su rezultati pokazali da se C SMR spektrofotometrija može koristiti za relativno točno određivanje oktanske vrijednosti motornih benzina.

Drveće u zaštiti atmosfere u urbanim sredinama

Nedavno objavljeni rezultati istraživanja Kalifornijske agencije za zaštitu okoliša (California Environmental Protection Agency) pokazali su da selektivno odabrano i planski posađeno drveće u urbanim sredinama može bitno utjecati na poboljšanje kvalitete zraka u urbanim sredinama, posebice onih u kojima se odvija veći automobilski promet. Tako je posebno odjeljenje ovog instituta koje se bavi istraživanjem zraka (Air Resources Board) prikazalo kako 1400 raznih vrsta drveća može svojim rastom i proizvodnjom peludi pozitivno ili negativno utjecati na čovjekov okoliš. Općenito se smatra da se drveće u gradovima sadi prvenstveno zbog estetskih ili arhitektonskih razloga, mnogi ga sade da bi koristili njegovu hladovinu, a u izvangradskim naseljima i šumama da bi ga koristili u energetske svrhe ili kao sirovinu u kemijskoj industriji. Međutim, objavljeni istraživački radovi u Kaliforniji su pokazali da treba saditi posebno neke vrste drveća kako bi se poboljšala kvaliteta zraka u gradovima.

Drveće može imati sljedeće pozitivne ili negativne učinke na kakvoću zraka:

- lokalno hlađenje zraka,
- uklanjanje pojedinih onečišćivača,
- emitiranje biogenih hlapljivih organskih spojeva,
- proizvodnja često i jakih alergenata.

Stoga kod sadnje drveća treba imati na umu svrhu radi koje se pojedino drvo sadi: da li se želi veća ili manja hladovina, kakav je okoliš u koji se sadi te količinu i tip emisija iz drva tijekom rasta. Veće plantaže određenog drveća mogu utjecati na količinu ozona i čestica u zraku. Razne vrste drveća proizvode i razne količine ozona i to treba uzeti u obzir kod sadnje. Neke vrste drveća mogu proizvoditi i do 10000 puta više biogenih prirodnih hlapljivih organskih spojeva od drugih koje daju manje količine emisija. Po količini biogenih emisija imamo male, srednje i velike emitente. Mali emitenti imaju manje od 1 mikrograma emisija, srednji 1-10, a veliki preko 10 mikrograma. Poznavanje količine biogenih emisija je vrlo važno jer veće količine ozona i čestica mogu štetno djelovati na ljudski organizam. Iz prikazanog se vidi da pored motora s unutarnjim izgaranjem, odnosno ispušnih plinova iz ovih motora, na onečišćenje atmosfere u gradovima mogu loše utjecati i loše odabrane vrste drveća koje se sadi u gradskim naseljima.

Pedeset milijuna eura za istraživanja transporta u gradovima

Onečišćenje atmosfere, posebice u velikim urbanim sredinama, poprimilo je zabrinjavajuće razmjere. Toga su svjesni ne samo građani i gradske strukture, nego i međunarodna zajednica, odnosno njezine upravljačke strukture. Zbog toga je Europska komisija za zaštitu okoliša u Bruxellesu sredinom protekle godine odobrila 50 milijuna eura za projekt DN: IP/01/997, po kojem bi se u

14 europskih gradova obavila pilot ispitivanja koja bi morala dati prijedlog kako smanjiti onečišćenje atmosfere ispušnim plinovima iz automobilskih motora u urbanim sredinama.

Za ta pilot ispitivanja određeni su sljedeći gradovi: Aalborg, Barcelona, Berlin, Bremen, Bristol, Kork, Goeteborg, Graz, Lile, Nantes, Rim, Rotterdam, Stockholm, i Winchester. Ovih četrnaest gradova biti će svrstano u osam konzorcija. Pet sljedećih velikih gradova će se samoinicijativno priključiti spomenutom projektu: Bukurešt, Gdynia, Kaunas, Peć i Prag.

Osnovni cilj i namjera ovog projekta je podijeljen u smjerove:

- nov način upravljanja prometom roba i ljudi,
- uvađanje novih informacijskih tehnika u prometu i upravljanju prometom,
- uvađanje "čistih" vozila za prijevoz ljudi i materijala u urbanim sredinama,
- promotivne aktivnosti u vezi gradskog prijevoza i zdravog okoliša,
- izrada sustava naplate korištenja cesta i parkirališta povezanih s ekološkim konceptom,
- određivanje posebnih područja u gradovima u kojima će moći prometovati samo "čista" vozila, odnosno ona koja najmanje zagađuju okoliš.

Osnovni cilj ovog opsežnog i skupog projekta je pronalaženje alternativnih načina prijevoza ljudi i materijala u velikim gradovima. Prvi rezultati bi se mogli očekivati već za dvije godine pa se tako planira da će Europska komisija na osnovi dobivenih rezultata ponovno u 2003. odobriti dodatna financijska sredstva kako bi se moglo dalje nastaviti sličnim istraživačkim radovima.

Računa se da će ovo opsežno istraživanje u konačnici, s obzirom na njegov veliki značaj i ne mala financijska sredstva, financirati s 35% Europska komisija za zaštitu okoliša, odnosno međunarodna zajednica, a 65% bi osigurali zainteresirani gradovi. Treba spomenuti da su se na poziv za suradnju Europskoj komisiji za zaštitu okoliša u Bruxellesu odazvala 74 europska grada s ukupno 32 prijedloga za istraživanje. Već i samo ovi podaci dovoljno govore o zanimanju koje su za ova istraživanja pokazali mnogi europski gradovi.

Veličina kristala parafina ovisi o kemijskom sastavu destilata

Pod nazivom parfinski vosak ili parafin u komercijalnom smislu najčešće mislimo na ravnolančane parafine – normalne alkane. Moramo razlikovati ove ravnolančane parafine od sličnih spojeva u naftnim destilatima istih područja vrenja koji također imaju neka svojstva voskova, a to su cikloparafini. Oni su po molekularnoj težini i području destiliranja slični normalnim parafinima. Normalni parafini iz kojih se proizvode industrijski parfinski voskovi imaju u svojim molekulama od 16 do čak 28 ugljikovih atoma. Veličina kristala parafina ovisi o kemijskom sastavu, no općenito se može reći da veličina kristala pada s kompleksnošću molekule parafina.

Na veličinu kristala se može donekle utjecati i vođenjem tehnološkog postupka. Tako u pravilu kod naglog hlađenja u grijanih destilata nastaju i manji kristali, dok kontrolirano i polagano hlađenje omogućuje i rast kristala koji su onda u konačnici veći, što se u pojedinim slučajevima primjene i posebno traži.

U proučavanju nastajanja kristala normalnih parafina često se koristi kao parametar i termička provodljivost na osnovi koje se također mogu izvući pojedini zaključci. Zanimljivo je da priroda i kemijska struktura otapala koje se koristi u tehnološkom procesu dobivanja kristalnih parafina ima vrlo malen, gotovo beznačajan, utjecaj na rast i veličinu kristala u komercijalnim voskovima. Općenito se može reći da su kemijski sastav destilata i brzina hlađenja smjese kod dobivanja kristalnih parafina odlučujući parametri koji utječu na veličinu kristala.

Kako su kristalni parafini koji su se u početku proizvodili prvenstveno za potrebe tvornica svijeća vrlo brzo iz uporabe istisnuli vosak odnosno stearin kao osnovne sirovine zbog mnogo niže cijene i velikih količina koje su bile na raspolaganju u sirovoj nafti, to je i razumljivo da je taj proizvodnji posvećen velik broj stručnih i znanstvenih radova, tim više što je tehnološko dobivanje parafinskih ugljikovodika, odnosno parafinskih voskova poznato već više od sto godina. I u našoj se zemlji još krajem devetnaestog stoljeća u riječkoj rafineriji nafte počelo proizvoditi parafinske voskove i parafinske svijeće.

Poliizobutenil sukcinimidi kao detergentski i disperzanti u gorivima

Nastajanje i taloženje ugljikovih čestica na usisnim ventilima i prolazima za smjesu goriva i zraka smanjuje učinkovitost rada motora, jer u njegove cilindre ne dolazi dovoljna količina gorive smjese. Ta pojava se može ublažiti ili spriječiti korištenjem specijalnih detergenata i disperzanata u gorivu, kao i detergenata u motornom ulju. U tu svrhu su se pokazali vrlo učinkovitim poliizobutenil sukcinimidi. Njihova se sinteza osniva na reakciji poliizobutene i anhidrida maleinske kiseline. Na taj način dobiveni anhidrid poliizobutenil sukcinimida reagira na primarnim aminima i daje poliizobutenil sukcinimide.

Obično se alkenil sukcinimidi dobivaju miješanjem polialkilena s maleinskom kiselinom ili korištenjem polialkenil klorida umjesto polialkilena. Kao primarni amin može se koristiti heksametilendiamin, heksametilentriamin ili tetraetilenpentamin. Rezultati ispitivanja su pokazali da su u sprječavanju nastajanja taloga sukcinimidi heksametilendiamina znatno učinkovitiji od imida mono-heksametilendiamina kao i od imida tetraetilen pentamina.

Polialkilensukcinimidi imaju obično molekularnu težinu koja se kreće između 600 i 3000, a dobivaju se na razne načine i iz raznih sirovina o čemu u konačnici ovisi ne samo njihova srednja molekularna težina, nego i učinkovitost u primjeni. Kao sirovine za sintezu ovih detergenata najviše se koriste

etilendiamin, propilendiamin, butilendiamin, dietilentriamin, trietilentetramin, pentaetilenheksamin i tripropilentetramin. Pored navedene primjene modificirani se poliizobutilen sukcinimidi i njihovi derivati u kombinaciji s adamantanima, polipropilen glikolom ili s mineralnim uljima također koriste kao disperzanti ili detergentski u motornim uljima, sirovoj nafti i raznim gorivima.

Dobiveni spojevi mogu se najlakše identificirati korištenjem infracrvene spektrofotometrije kao analitičke metode te se na taj način može odrediti i koji se primarni amin koristio za sintezu gotovog proizvoda.

Marko Sušak