

### **Arilni derivati metilestera biljnih ulja kao biorazgradljiva maziva**

Do kraja 19. st. kao maziva ulja koristila su se samo biljna ili životinjska ulja i masti. Tek je razvojem benzinskih i dizelovih motora prestala njihova primjena zbog nedovoljne oksidacijske stabilnosti i zbog cijene u usporedbi s mineralnim uljima dobivenim vakuumskom destilacijom sirove nafte. Posljednih desetak godina se opet postavlja pitanje primjene mineralnih ulja kao maziva za motore s unutarnjim izgaranjem, sada, međutim, ne radi ekonomskih već ekoloških efekata.

Bez obzira na velike napore i stroge propise, ipak najveći postotak iskorištenih maziva završava u tlu ili u vodi umjesto na regeneraciji i ponovnoj uporabi. Mnogo se očekuje od primjene biorazgradljivih derivata dobivenih preradom vegetabilnih ulja. Novi bi proizvodi trebali imati veliku biorazgradljivost svojstvenu biljnim uljima i dobru oksidacijsku stabilnost kakvu u pravilu imaju mineralna ulja dobivena preradom sirove nafte.

Alkilbenzeni s linearnim alkilima koji se koriste u proizvodnji detergenata i površinski aktivnih tvari udovoljavaju biorazgradljivim zahtjevima, a dialkilbenzeni koji su dodatni proizvod kod dobivanja alkilbenzena (tzv. postdodecilbenzeni) imaju vrlo dobra termooksidacijska svojstva i predstavljaju posebnu skupinu sintetičkih maziva.

Nisko stinište je dodatna prednost dialkil benzena. Imajući na umu ova svojstva dialkil benzena u posljednje vrijeme se vrše pokusi ubacivanja benzenskog prstena na dvostruki vez alkilnih estera vegetabilnih ulja. Tako se najprije počelo s metilnim esterom repičinog ulja koje ima veću količinu metilnog oleata. Na taj način je sintetizirano više aril derivata metilnog estera. Ova je sinteza moguća jedino u prisutnosti makroporoznih ionskih izmjenjivača. Pored benzena i njegovi se homolozi, toluen i ksileni, također mogu sintetizirati s esterima biljnih ulja, ponajprije metiloleatom.

Dobiveni arilni derivati imaju vrlo visok indeks viskoznosti (čak iznad 200) što je posebno značajno kod namješavanja motornih ulja. S obzirom na mogućnost dobivanja arilnih spojeva s niskim stiništem može se očekivati i veća primjena u praksi ovih biološki razgradljivih spojeva. S pravom se može očekivati da će se u narednom vremenskom razdoblju naći sve više raznih biorazgradljivih mazivih ulja dobivenih iz prirodnih uljarica pa će se moći koristiti na ekološki najzahtjevnijim područjima.

### **Ekološke i tehnološke performance biorazgradljivih ulja**

Sve glasniji i opravdaniji ekološki zahtjevi za očuvanje čovjekova okoliša uvjetovat će u doglednoj budućnosti i velike promjene u globalnoj energetskej politici. Ne samo da su već danas propisi i uredbe za ekološko ponašanje vrlo strogi i zahtjevni, nego se u narednim godinama može očekivati izglasavanje i primjena još strožih propisa. Posebno to vrijedi za primjenu biodegradabilnih goriva i maziva gdje god je to moguće. Brzina primjene novih uredbi i propisa uvelike će ovisiti o dvije činjenice: prvo su tehnološke i primjenske karakteristike novih mazivih ulja i pogonskih goriva, drugo su ekonomska opravdanost primjene tih proizvoda.

Ekološka problematika je danas uz nezaposlenost i smanjenje poreza najčešća tema u mnogim europskim zemljama. Organizacije zelenih koje su sve glasnije, nisu zadovoljne izdvajanjima države u cilju zaštite okoliša. Po njihovom mišljenju izdvajanja od oko 1,5% bruto nacionalnog dohotka u većini se europskih zemalja nisu povećavala već više od deset godina. Zbog toga se u ekološkom smislu poduzimaju samo nužni koraci za zadovoljenje pozitivnih zakonskih i drugih propisa i uredbi. Općenito se nastoji voditi takva razvojna politika koja bi omogućila da svaka generacija potroši samo onoliko postojećih svjetskih zaliha koliko ih se tijekom godine može obnoviti. Upitna je mogućnost realizacije tako postavljenih ciljeva.

Današnja je industrija svuda u svijetu posebno ovisna o izvorima sirove nafte. Nafta je glavni izvor energije u cestovnom, zračnom i pomorskom prometu, ugljikovodici su glavni izvor mazivih ulja i masti, osnovna su sirovina u mnogim kemijskim postrojenjima, a da se o korištenju naftnih proizvoda za dobivanje toplinske ili električne energije i ne govori. Međutim, rezerve sirove nafte su, bez obzira koliko velike, ipak ograničene i ne obnavljaju se.

Bez obzira na ograničene rezerve, a imajući u vidu sve posljedice korištenja derivata sirove nafte za okoliš, globalna energetska politika će se u doglednoj budućnosti morati izmijeniti. Vjerojatno će se vidnije rezultate postići najprije na području maziva, bez obzira što mineralna ulja predstavljaju po količini samo oko 1% od ukupno potrošene nafte, ona zaslužuju posebnu pažnju zbog ekološki štetnih posljedica.

Zbog toga bez obzira na ekonomičnost u usporedbi s mineralnim uljima, biorazgradljiva maziva dobivena iz biljnih izvora imaju svoje opravdanje i svoju budućnost.

### **Da li će se četverotaktni motori ugrađivati u skutere**

Dvotaktni motori se bez obzira na njihove određene prednosti više uopće ne ugrađuju u automobile i to uglavnom zbog ekoloških razloga. S druge strane, ovi su motori našli veliku, gotovo isključivu primjenu kod manjih motocikala, posebice skutera. Godinama su se mali dvotaktni benzinski motori razvijali. Tako se smanjila količina ulja koje se dodaje u motorni benzin. Ranije se miješalo 5% ulja, dok je danas taj postotak smanjen na manje od 2%. Osim toga, dodavanje ulja za podmazivanje u benzin je automatizirano, tako da je izostalo ručno namješavanje prije punjenja spremnika motocikla, a mješavinu maziva i goriva se više i ne može nabaviti na suvremenim benzinskim crpkama.

Posljednjih godina su se četverotaktni motori počeli ugrađivati ne samo u veće i snažnije motocikle, nego i u skutere s motorima manje snage i zapremnine. Među prvima je poznati talijanski proizvođač skutera Piaggio, koji je svojedobno imao uspjeha s legendarnom vespom, dao na tržište skuter sa četverotaktnim motorom od 50 ccm zapremnine.

Pored toga što u četverotaktnom benzinskom motoru, za razliku od dvotaktnog, s benzinom izgara i mazivo ulje, čime se znatno manje zagađuje zrak, četverotaktni motor ima i neke druge prednosti. Kao prvo, naveli bismo zvuk. Nema sumnje da je četverotaktni motor tiši i manje iritira uši. Drugo, vozačima je mnogo jednostavnije na benzinskim crpkama nabavljati samo benzin, a izmjenu ulja prepustiti mehaničarima prigodom redovnih servisa. Kako se cijena četverotaktnog motora približila cijeni dvotaktnog motora, moglo bi se predvidjeti da će dvotaktni motor biti istisnut sa suvremenih prometnica. Iz automobila je dvotaktni motor posve istisnut, sada su na redu snažniji motori na motociklima, a u dogledno vrijeme se može očekivati i sve veće korištenje četverotaktnih motora i za skutere.

Primjena tih tipova benzinskih motora kod izvanbrodskih motora u nautičkom turizmu će se također otvoriti narednih godina. Kod izvanbrodskih motora, za razliku od skutera, težina i veličina samog motora ima nešto značajniju ulogu nego kod motocikala i skutera.

### **Ispitivanje rada dizelovih motora kod niskih temperatura**

Europski centar za normizaciju CEN (Centre European de Normalisation) prihvatio je i objavio metodu CFPP (Cold Filter Plugging Point) za praćenje rada dizelovih motora kod niskih temperatura. Taj je postupak bio u

primjeni više godina i pokazao je dobre rezultate tim više što je opisana i automatska aparatura na kojoj se obavljaju ova ispitivanja. Tehnički komitet 19 CEN-a prihvatio je da se ovaj postupak i dalje primjenjuje s time da mu se nastoji poboljšati preciznost. Sada na tom projektu radi Radna grupa 14. U proteklom razdoblju mnogi su dizelovi automobili imali problema zbog kristaliziranja parafina u dizelskom gorivu kod niskih temperatura. Može se reći da je približno polovina dizelovih automobila i kamiona bila suočena s tim problemom.

Danas je situacija u tom pogledu znatno bolja, te se poteškoće s kristaliziranjem parafina pojavljuju još jedino kod lakših kamiona. Kod težih kamiona i putničkih automobila taj je problem manje prisutan. Proizvođači goriva i automobilska industrija nastoje pronaći rješenja kod kojih ne bi došlo do poteškoća u primjeni. Rafinerije rade na poboljšanju kvalitete goriva kod niskih temperatura, a proizvođači vozila primjenjuju sofisticiranija konstrukcijska rješenja.

Europski centar za normizaciju ne želi da se ublaži CFPP test za određivanje začepljenosti filtra, odnosno izlučivanja krutih parafina kod niskih temperatura. Zahtjevima proizvođača motora, odnosno automobila, koji su više ili manje usuglašeni trebaju odgovoriti rafinerije novim tehnološkim rješenjima ili dodavanjem odgovarajućih dodataka koji bi sprječavali nastajanje i rast kristala krutih parafina. Količine frakcija dizelskog goriva koje imaju niska staništa u rafinerijama su ograničene, a po novim specifikacijama još će se više smanjiti. Europske norme 590 dopuštaju gustoću dizelskog goriva do  $0,860 \text{ kg/m}^3$ , a prijedlog Europske skupštine je da u 2005. godini gustoća ne prelazi  $0,825 \text{ kg/m}^3$ . Isto vrijedi za temperaturu u  $^{\circ}\text{C}$  do koje mora oddestilirati 95% destilata: po EN 590 je to  $370^{\circ}\text{C}$ . Europska skupština predviđa da ta temperatura u 2005. godini ne prelazi  $340^{\circ}\text{C}$ . Da udovolje tim uvjetima, rafinerije će morati dodavati petrolej i vaditi iz goriva ciklična ulja. Mnogi će rješenja naći u primjeni specijalnih, vrlo često polimetakrilatnih aditiva koji će omogućiti da nova goriva i kod niskih temperatura ne kristaliziraju i začepljuju filtre i dovode goriva iz spremnika u motor.

### **Obradba ispušnih plinova**

Obradba ispušnih plinova benzinskih motora danas je više ili manje riješena na zadovoljavajući način. Trostupanjski katalizatori koji se ugrađuju u suvremene automobile s benzinskim motorom rade vrlo učinkovito kod viših temperatura. Još treba raditi na povećanju učinkovitosti kod niskih

temperatura kod kojih radi motor u vrijeme pokretanja i zagrijavanja. Kod benzinskih motora kod kojih se gorivo ubrizgava u cilindre treba primjenjivati tehnološka rješenja za uklanjanje dušikovih oksida iz ispušnih plinova (De-NO<sub>x</sub> tehnologija). Postoje argumenti koji govore da je nužno da u motornim benzinima praktički ne bude sumpornih spojeva, ali istovremeno i oni po kojima sadržaj sumpora i nije toliko bitan.

Kod dizelovih motora je situacija nešto složenija. Bez obzira na znatna poboljšanja kod dizelovog motora koja su uvjetovala bolje i potpunije izgaranje goriva u cilindrima motora, sigurno je da će se u doglednoj budućnosti morati i kod putničkih automobila i kod teških kamiona ugrađivati De-NO<sub>x</sub> tehnološka rješenja i hvatači čestica kako bi se udovoljilo granicama za kvalitetu ispušnih plinova koja će se propisati u Europskoj zajednici do 2005. godine. Sve tvornice automobila, pa i konstruktori i proizvođači motora i vozila OEM (Original Equipment Manufacturer) smatraju da će se takve uređaje morati ugrađivati u automobilske motore na dizelski pogon i prije 2005. godine.

Na tom su planu učinjeni veći koraci i mora se ustanoviti da je benzinski motor došao dalje od dizelovog. Stoga se poduzimaju znatna istraživanja i očekuju novi rezultati. Jedno od alternativnih rješenja bi mogla biti primjena takozvane selektivne katalitičke redukcije SCR (Selective Catalyst Reduction) korištenjem amonijaka dobivenog od uree pohranjene u vozilu. Posebno opsežna istraživanja obavili su Daimler-Benz i MAN u Njemačkoj te Iveco u Italiji. Dobivene rezultate posebno podržavaju državne agencije za zaštitu okoliša kao npr. UBA (Umweltbundesamt) u Njemačkoj. Međutim, i primjena tih tehnoloških rješenja nije jednostavna i bez problema koje u doglednoj budućnosti treba riješiti, kako bi se udovoljili svi relevantni propisi vezani uz obradbu i pročišćavanje ispušnih plinova iz benzinskih i iz dizelovih motora s unutarnjim izgaranjem. Čini se da je rješenje ureom kod kamiona izglednije nego kod putničkih automobila, budući da takvo tehnološko rješenje predviđa uskladištenje određene količine uree u vozilu, što kod putničkih automobila čini veći problem.

Priredio Marko Sušak