

## **Određivanje sadržaja benzena u motornim benzinima**

Zbog dokazane štetnosti za ljudsko zdravlje i u širem smislu za čitav okoliš, mnoge su zemlje pojedinačno, kao i Europska unija kao međunarodna organizacija donijele niz propisa i zakona kojima se ograničava ili zabranjuje korištenje benzena u motornim benzinima. Ta ograničenja su dovela do potrebe da se razrade i brojne analitičke metode i postupci kojima će se sadržaj benzena moći relativno brzo, lako i točno odrediti u uzorcima motornih benzina. Kako će uskoro u gotovo svim europskim državama biti ograničen sadržaj benzena u motornom benzinu na najviše 1%, pred rafinerije je postavljena zadaća ne samo podešavanja tehnoloških postrojenja, kako bi mogla udovoljiti ovim zahtjevima, što u mnogim slučajevima zbog zastarjelosti postrojenja i nije lako učiniti, nego će morati uvesti i suvremene analitičke metode kojima će se pratiti sadržaj benzena ne samo u konačnom proizvodu, nego i na postrojenjima tijekom proizvodnje.

U tu svrhu je još 1995. u Italiji prihvaćen postupak Unichim 1135 za određivanje sadržaja benzena u motornim benzinima. Spomenuti Unichim 1135 je zapravo modificirana metoda ASTM 2267 iz 1992. godine, a sastoji se u korištenju jedne kapilarne kolone s odgovarajućim čitačem i integracijom kromatografskih podataka. Kako bi se provjerila učinkovitost i točnost ovog postupka, tijekom 1996. godine je organizirano opsežno istraživanje u koje je bilo uključeno 27 laboratorija. Na određivanje je poslano pet uzoraka raznih motornih benzina u kojima se sadržaj benzena kretao između 0,5 i 3,5% vol. Paralelno je na europskoj razini razrađen postupak poznat pod nazivom EN 12177 koji za odvajanje benzena koristi jednu bidimenzionalnu plinsku kromatografsku CEC aparaturu.

Osnovna razlika između talijanskog i europskog postupka za određivanje benzena sastoji se u tome da Unichim 1135 metoda koristi plinski kromatograf s jednom kapilarnom kolonom, a europska metoda koristi plinski kromatograf s dvije kolone u seriji od kojih je jedna polarna a druga nepolarna.

Europska zajednica svojom direktivom 98/70 propisuje fizikalno kemijske karakteristike kojima će morati odgovarati motorni benzini u 2000. i 2005. godini, s time da se za određivanje sadržaja benzena u motornim benzinima mora koristiti analitički postupak prema EN12177 metodi. Ovaj je postupak nešto točniji od spomenute talijanske metode Unichim 1135 jer se po njoj bolje odvaja benzen od prisutnih olefina.

## **Smanjenje hlapljivih organskih spojeva katalitičkim izgaranjem**

U skladu sa sve strožim zahtjevima za očuvanje ljudskog okoliša, posebice u vezi s ograničenim i sve nižim dopuštenim sadržajem hlapljivih organskih sastojaka u zraku, razvijale su se nove i u pravilu učinkovitije tehnologije izgaranja. Od tehnoloških postupaka za uklanjanje hlapljivih organskih tvari iz atmosfere danas se zahtijeva iscrpnost od najmanje 98%. Najjednostavniji način uklanjanja tih tvari je izgaranje kod čega se prednost u svakom slučaju daje katalitičkom izgaranju. U odnosu na termičko izgaranje katalitička oksidacija se vrši kod znatno nižih temperatura i manjim vremenom zadržavanja te pored ostalog ima i sljedeće prednosti:

- smanjenje količine potrebnog goriva jer se oksidacija odnosno izgaranje vrši kod nižih temperatura,
- tehnološki proces koristi zrak s manjim sadržajem kisika,
- budući da se koristi manje goriva, pri izgaranju nastaju i manje količine dušikovih oksida
- pri izgaranju hlapljivih organskih sastojaka dolazi i do konverzije ugljičnog monoksida u diokside,
- postupak je ekonomičniji i zbog manjih dimenzija postrojenja istog preradbenog kapaciteta i veće operative fleksibilnosti.

Učinkovitost procesa katalitičke oksidacije ovisi u prvom redu o izboru odgovarajućeg katalizatora, koji mora biti u skladu sa specifičnim uvjetima primjene. Sve tri glavne sastavnice katalizatora, substrakt, nositelj i sam katalitički metal, moraju biti odabrani prema uvjetima rada i željenim rezultatima.

U tu se svrhu najčešće koriste katalizatori na osnovi platine. Njihova je prednost u velikoj aktivnosti i na taj način u manjim potrebnim količinama. Kako je njihova učinkovitost dobra u velikom rasponu radnih temperatura, njihovim korištenjem se mogu obrađivati plinovi s malim i velikim sadržajem hlapljivih organskih tvari. Termički su vrlo stabilni pa zbog toga imaju dugi vijek trajanja u eksploataciji. Relativno su otporni na trovanje i na tvari koje ih deaktiviraju.

Danas se posebna pozoranost posvećuje katalitičkoj oksidaciji halogenih organskih tvari koje se, ekološki gledano, smatraju najopasnijima i najotrovnijima. Među ove svakako spadaju i klor fluor ugljikovodici. I kod ovih materijala dolaze do izražaja tehnološke i ekonomske prednosti u usporedbi s klasičnim izgaranjem hlapljivih organskih spojeva i sličnih materijala.

## **Numerička karakterizacija čestica nastalih trošenjem**

Kako se kod trenja troši energija, a još više dolazi do trošenja materijala i skraćenja vijeka trajanja pojedinih strojeva ili njihovih dijelova, pojava trenja se nastoji što više razjasniti i smanjiti i to znanstvenim istraživanjima i praktičnim primjenskim ispitivanjima.

Jedno od zanimljivih područja istraživanja je numerička karakterizacija čestica nastalih trošenjem, njihova morfologija, izgled i oblik same površine. Ova je problematika vrlo kompleksna te se za njezino razrješavanje danas koriste razne metode i postupci, a u posljednje vrijeme i kompjutorske mogućnosti.

Do sada se morfologija takvih čestica uglavnom proučavala mikroskopskim promatranjem i ocjenjivanjem. Ovi mikroskopski postupci nisu najčešće posve objektivni i točni, jer ovise isključivo o iskustvu, znanju i zapažanjima pojedinih istraživača. Pored toga su ti postupci i skupi jer za detaljnije preglede treba utrošiti mnogo vremena.

Zbog toga se danas nastoji morfologija nastalih čestica proučavati numeričkim opisivanjem uz pomoć kompjutora. Takve čestice međusobno povezane predstavljaju jednu hrapavu površinu. Stoga ih se nastoji promatrati odvojeno, što često predstavlja problem koji se rješava tako da se karakterizira anizotropija površine čestice i smjerovi njihovih kutova.

Bitna karakteristika mnogih triboloških sustava su upravo čestice, odnosno nastale partikule koje su često i abrazivne. Izgled, veličina i abrazivnost partikula uvjetuje i daljnji tok trošenja materijala.

Zbog toga su istraživački naponi usmjereni na proučavanje partikula, odnosno njihovog utjecaja na trošenje materijala. Tako su dobiveni prvi rezultati u istraživanju odnosa izgleda i morfologije čestica u odnosu na brzinu trošenja. Ti su rezultati omogućeni proučavanjem fizikalnih i morfoloških karakteristika čestica metodama kompjutorske numeričke karakterizacije. Pokazalo se da postoji determiniran odnos između izgleda i geometrijskog oblika pojedinih čestica i brzine trošenja pojedinih materijala koji su u međusobnom trenju.

U svakom slučaju ne može se reći da su numeričkom karakterizacijom čestica nastalih trošenjem riješeni svi s tim vezani problemi. Završena su tek početna ispitivanja koja obećavaju dobre rezultate u proučavanju tog problema i koja u svakom slučaju opravdavaju uložene napore i sredstva.

### **Manganov metilciklopentadienil kao dodatak motornim benzinima**

Tetraetil olovo kao i drugi tekući olovni etili koji su se dugi niz godina dodavali motornim benzinima u cilju povećanja oktanskih brojeva gotovo su u potpunosti istisnuti iz uporabe zbog njihove otrovnosti za okoliš i zbog štetnog djelovanja na katalizatore koji se danas ugrađuju u sve putničke automobile na benzinski pogon. Pored promjena tehnoloških procesa u rafinerijama su se počeli dodavati i drugi, u pravilu manje štetni i otrovni dodaci. Jedan od takvih dodataka je i manganov metil ciklopentadienil trikarbonil, poznat po skraćenom komercijalnom nazivu MMT. Ovaj se aditiv proizvodi u Americi te se njime pored SAD-a opskrbljuju i tržišta u drugim zemljama, među ostalim i kanadsko.

Upravo je kanadska vlada razradila prijedlog zabrane primjene tog aditiva u proizvodnji visokooktanskih benzina zbog njegove navodne štetnosti za zdravlje. Međutim, Ethyl Corporation koji je glavni proizvođač manganovog metil ciklopentadienil trikarbonila u Americi je u sudskom procesu protiv kanadske vlade uspio dokazati neopasnost ovog spoja za zdravlje ljudi i šireg okoliša, tako da se ovaj novi aditiv i dalje koristi u Kanadi.

Zanimljivo je da su i najveći američki proizvođači automobila General Motors, Chrysler i Ford najavili da će u svojim novim priručnicima koji se daju korisnicima automobila kod prodaje, tiskati upute po kojima se ne preporučuje koristiti MMT u njihovim vozilima jer navodno skraćuje vijek trajanja svjećica i negativno utječe na sastav ispušnih plinova automobila u eksploataciji.

Iako u Kanadi nije prihvaćen prijedlog zakona koji bi ograničavao ili zabranjivao korištenje MMT-a kao dodatke benzinima, ipak je kompanija Ethyl tužila sudu kanadsku vladu jer je njezin, iako neusvojem prijedlog zakona o zabrani korištenja MMT navodno na internacionalnom tržištu toj kompaniji nanio veliku materijalnu štetu. Odštetni zahtjev Ethyl Corporation prema kanadskoj vladi iznosi oko 200 milijuna USD.

Ukoliko kanadska vlada ipak prihvati zakon kojim se zabranjuje uvoz tog aditiva, Ethyl Corporation najavljuje mogućnost izgradnje manjih postrojenja što navodno ne bi bilo zabranjeno.

Priredio Marko Sušak