

### **Maziva ulja i tekućine iz obnovljivih izvora**

Vegetabilna ulja, ili kako ih se u novije vrijeme naziva, oleokemikalije, mogu biti prirodna alternativa mineralnim uljima u proizvodnji maziva, ulja za obradbu metala i hlađenja, kao i hidrauličkih tekućina. Treba se podsjetiti da su masne kiseline dobivene iz vegetabilnih ulja i životinjskih masti bile do početka 20. stoljeća osnovna maziva kada su ih, ponajprije zbog niske cijene, istisnula mineralna ulja dobivena preradom sirove nafte. Dulje vrijeme su u uporabi bile i mješavine mineralnih ulja i prirodnih masnih kiselina koje su se koristile pod nazivom zamašćenih ulja. U drugoj polovici ovog stoljeća počela su se sve više koristiti i maziva dobivena petrokemijskim postupcima i drugim sintetičkim metodama. U posljednje vrijeme potrošači se okreću prema korištenju proizvoda koji se dobivaju iz obnovljivih izvora i koji, u pravilu, zbog svoje biorazgradljivosti manje onečišćuju okoliš.

Životinjske, riblje i vegetabilne masti, voskovi i ulja, često pod zajedničkim nazivom lipidi, sadrže ponajprije trigliceride, tj. triestere s dugim lancima karboksilnih kiselina kombiniranih s glicerolom. Svake se godine u zemlju i vodotokove na planetu ispušta nekoliko milijuna tona otpadnih motornih, industrijskih i hidrauličkih ulja. Računa se da se samo na području Europske zajednice godišnje nekontrolirano ispusti u okoliš oko 600.000 tona takvog otpada. Tako odbačena mineralna ulja mogu zagađivati vodotokove i za narednih stotinjak godina. Vegetabilna ulja imaju veliku prednost pred mineralnim uljima posebice jer su neotrovna, biodegradabilna, manje zagađuju okoliš, jeftinija su od sintetičkih, a posebice su interesantna jer se dobivaju iz obnovljivih sirovina. Vegetabilna ulja i hidrauličke tekućine mogu imati sljedeće prednosti pred mineralnim uljima:

- manju hlapljivost zbog manjeg gubitka isparavanjem i višeg plamišta,
- bolju mazivost i općenito maziva svojstva,
- viši indeks viskoznosti,
- veću otpornost na vatru zbog višeg plamišta,
- veću topljivost za aditive i produkte oksidacije.

Većina estera je potpuno kompatibilna s mineralnim uljima i polialfaolefinima. Međutim, bez obzira na navedene prednosti, prirodni esteri se još uvijek malo koriste kao zamjena za mineralna ulja i to ponajprije zbog više cijene, ali i zbog variranja u kvaliteti. Treba spomenuti i neke nedostatke prirodnih ulja u usporedbi s onima mineralnog porijekla:

- prirodna ulja su u usporedbi s mineralnim i sintetičkim uljima manje termički stabilna,

- u prisutnosti vlage su podložna hidrolizi, pri čemu nastaju korozivne kiseline,
- imaju znatno višu točku tečenja i stinjavanja od mineralnih i sintetičkih ulja,
- imaju znatno veću sklonost pjenjenju,
- sklona su začepljenju uljnih filtara,
- loše utječu na elastomerne brtve,
- imaju ograničen vijek uskladištenja i korištenja.

Danas se u svijetu potroši oko 100 milijuna tona raznih vegetabilnih ulja, od čega oko 75% otpada na ljudsku prehranu, a ostalih 25% na druge "tehničke potrebe". Ta količina predstavlja oko 1% od upotrijebljenih mineralnih ulja u svijetu. Uvjetovano oštrijim zakonodavstvom, posebice u šumarstvu i agroprivredi, zbog biodegradabilnih razloga, danas se u Europi kao hidraulička tekućina koristi oko 60000 tona vegetabilnih ulja od čega samo na repičino ulje otpada oko 35000 tona. Iz izloženog se može zaključiti da će, bez obzira na određene prednosti, posebice s ekološkog aspekta, ipak mineralna i sintetička ulja u doglednoj budućnosti zadovoljavati veliku količinu potreba kod proizvodnje mazivih ulja i hidrauličkih tekućina.

### **Povijest proizvodnje kisika**

I najrevolucionarnija otkrića rezultat su dugotrajnih i relativno sporih evolucija. Znanstvena otkrića, bila ona velika ili malena, nisu gotovo nikad rezultat rada ili uma jednog čovjeka, već su rezultat fundamentalnih istraživanja na raznim mjestima i onda međusobno povezana. Ove postavke vrijede i za otkriće dobivanja kisika, što je posebno važno kod proučavanja pojma izgaranja u širem i užem smislu. Sve do kraja 18. stoljeća smatralo se da je zrak jedinstven element. Naime, tek se tada utvrdilo da je zrak smjesa u kojoj je kisik "aktivna tvar". Krajem 17. i cijelo 18. stoljeće nastojali su kemičari proučiti prirodu i zakonitosti procesa izgaranja. Krajem 17. stoljeća Boyle je prvi objavio niz istraživačkih radova u vezi izgaranja. Tako je među prvima utvrdio da metali nakon izgaranja u vatri dobivaju na težini. Njegov učenik Hook je nakon toga utvrdio da su izgaranje i disanje fenomeni koji se temelje na istom načelu, tj. na korištenju dijela zraka. Teško je nabrojiti sve kemičare koji su u proteklih nekoliko stoljeća doprinijeli da se bolje shvati procese izgaranja i ulogu kisika u njima. Ipak ćemo spomenuti neke: J.B. van Helmont je opisao nastajanje ugljičnog

dioksida djelovanjem kiselina na lužine, kao i izgaranjem ugljena ili kod fermentacije vina. Njegova je zasluga što je korištenjem vage, termometra i piknometra dokazao neuništivost materije.

Početakom 17. st. dva su engleska liječnika, J. Mayow i T. Willis, pretpostavili da u zraku postoji element koji ne samo da omogućuje izgaranje i disanje, nego i izgaranjem proizvodi toplinu. Gotovo stotinu godina kasnije engleski prirodoslovac S. Hales je među prvima prikazao analize zraka u kojima je pored rezultata objavio i opis korištenih aparata i način analiziranja. Gotovo istovremeno je škotski kemičar J. Black opisao i dokazao da se u zraku nalazi jedan spoj (ugljični dioksid) koji se ne može kod određenih uvjeta vezati za druge tvari. Njegovim otkrićem je dokazano da se neki plin može vezati s drugom krutom tvari pri čemu nastaje posve novi spoj sa sasvim različitim svojstvima. U isto vrijeme je po prvi puta izoliran dušik kao poseban element. H. Cavendish je krajem 18. st. dokazao da se voda sastoji od kisika i vodika, te je analizama odredio i sastav zraka. Istovremeno je Priestley detaljnije opisao razna svojstva kisika. U popisu kemičara koji su doprinijeli spoznaji svojstava kisika veliko ime svakako predstavlja i Lavoisier koji je dokazao da se kod izgaranja ili disanja koristi samo dio kisika iz zraka. Nabranje imena svih koji su doprinijeli rasvjetljavanju pojma izgaranja i ulogu kisika u tom kemijskom procesu daleko bi premašilo okvire ovog kratkog napisa, budući da je veliki broj istraživača i umova u proteklih nekoliko stoljeća dao svoj doprinos izučavanju ovog procesa o kojemu ovisi čitav život na Zemlji.

### **Daljnje smanjenje dušikovih oksida i partikulata u gorivima**

Američka državna agencija za zaštitu okoliša EPA (Environmental Protection Agency) objavila je prijedlog novih standarda za manja vozila Tier 2 koji bi trebali stupiti na snagu 2004. godine. Ovaj je prijedlog najavio predsjednik Clinton 1.05.1999. godine, a odnosi se na sve automobile, lagane kamione i sva lagana vozila. Po novim bi se propisima trebao smanjiti sadržaj dušikovih oksida u ispušnim plinovima za 74%, a partikulata za čak 84%. Ovi će se standardi odnositi na sva goriva, tj. za motorne benzine, dizelska goriva i sva alternativna goriva bez obzira na porijeklo. Istovremeno je EPA najavila i nove propise o kvaliteti dizelskih goriva po kojima bi se i dalje trebao smanjivati sadržaj sumpora u tim gorivima.

Sukladno predloženim standardima sadržaj dušikovih oksida bi se morao smanjiti na prosječno 0,01 g/000. Vozila čija je ukupna težina ispod 6000 lb moraju udovoljiti ovim standardima do kraja 2004. godine. Teža vozila će morati dostići ove standarde u tri faze, ali najkasnije do 2009. godine. Sadašnji (Tier 1) standardi dopuštaju kod automobila 0,4 g/0000, a za lagane kamione 1,1 g/000. Po ovim će propisima i rafinerije morati smanjiti prosječan sadržaj sumpora u motornim benzinima na 30 ppm, dok za sadržaj sumpora u dizelskim gorivima još nije određena vrijednost, ali se očekuje da će i kod tih goriva standardi biti vrlo strogi.

Stručnjaci EPA agencije očekuju da će primjena novih standarda utjecati na povećanje cijena automobila za manje od 100 USD za putnička vozila i manje od 200 USD za lagane kamione. Povećanje cijena motornih benzina bit će manje od 2 centa po američkom galonu. Glasnogovornici industrijalaca, međutim, predviđaju da će ovi propisi uvjetovati utrošak od milijarde dolara u Americi za nova postrojenja i prenamjenu i poboljšanje postojećih, kao i da će nova putnička vozila poskupjeti najmanje za 6 centi po američkom galonu.

Očito je da prosječni Amerikanac neće pozdraviti ove nove, inače vrlo stroge propise koje je predložila komisija za zaštitu okoliša, vjerojatno smatrajući da i dosadašnji propisi dovoljno štite okoliš od štetnih utjecaja koje pri izgaranju uzrokuju motorna goriva.

#### **Budućnost MTBE kao oksigenata**

Već više godina je MTBE (metiltercijalni butil eter) gotovo nezamjenjiva komponenta u mnogim rafinerijama za namješavanje motornih benzina. On se gotovo podjednako primjenjuje u Americi i Europi. I globalno je ovaj spoj mnogo korišten kao komponenta za povećanje oktanskog broja motornih benzina. Tehnologija proizvodnje je dobro svladana tako da danas postoji više raznih tehnoloških postupaka koji se primjenjuju ovisno o uvjetima koji vladaju na pojedinom tržištu ili rafineriji. Kako je ova kemikalija u motornim benzinima zamijenila aromatske spojeve koji su kako je poznato štetni za ljudsko zdravlje, to je MTBE s ekološkog stajališta smatran kao prihvatljiv spoj. Međutim, u posljednje vrijeme se, posebno u Americi, pokreće akcija za njegovo ukidanje kao komponente kod namješavanja motornih benzina. U tom je smislu u ožujku ove godina guverner Kalifornije, koja je poznata po strogim ekološkim kriterijima, zatražio da se što prije, a najkasnije do kraja 2002. godine prekine s namješavanjem MTBE u motorne benzine. Iako se ne

umanjuje pozitivna uloga ovog spoja u povećanju kvalitete i čistoće zraka u Kaliforniji, ipak se ukazuje na njegov loš utjecaj na kvalitetu pitke vode.

Naime, dokazano je da je u Kaliforniji povećan sadržaj MTBE u pitkoj vodi od kada se on dodaje u motorne benzine. Bez obzira što je dokazano da nije škodljiv kod novorođenčadi ili kancerogen, kao što se to prije pretpostavljalo, njegova prisutnost u pitkoj vodi daje neugodan miris i okus što je navelo spomenutog guvernera da ustraje na zabrani korištenja tog spoja. On je inzistirao da komisija koja brine o zaštiti kvalitete zraka u toj američkoj državi predloži propise po kojima bi se ta zabrana i provela u djelo. Za sada je odlučeno da se na svim prodajnim mjestima benzina mora na vidnom mjestu istaknuti da taj benzin sadrži MTBE kao komponentu kako bi se kupci mogli odlučiti da li će ga kupiti i koristiti u svom automobilu. Računa se na visoku ekološku svijest kalifornijskih građana koji bi trebali po mišljenju predlagatelja izbjegavati nabavku takvog goriva. Glasnogovornik udruženja proizvođača oksigenata pozdravio je inicijativu vlasti za očuvanje okoliša, ali je naglasio da bi se moralo prepustiti potrošačima motornih benzina da se odluče između čistog zraka i čiste pitke vode. Taj glasnogovornik očito računa da će se većina građana odlučiti za čisti zrak i da će na tome odobriti daljnje korištenje MTBE kao komponente za namješavanje motornih benzina na američkom, odnosno kalifornijskom tržištu.

Priradio Marko Sušak