

Tekuća goriva

Dadić, Zvonimir

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Science / Sveučilište u Splitu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:166:739372>

Rights / Prava: [Attribution 4.0 International](#)/[Imenovanje 4.0 međunarodna](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-20**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Science](#)



Sveučilište u Splitu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Odjel za kemiju

Zvonimir Dadić
TEKUĆA GORIVA
Završni rad

Split, 2022.

Sveučilište u Splitu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Odjel za kemiju

Zvonimir Dadić
TEKUĆA GORIVA
Završni rad

Split, 2022.

Ovaj rad, izrađen u Splitu, pod vodstvom izv. prof. dr. sc. Ivice Ljubenkova i Linde Mastelić mag. educ. biol. et chem., predan je na ocjenu Odjelu za kemiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Splitu radi stjecanja zvanja prvostupnika biologije i kemije (*univ. bacc. biol. et. chem.*).

Temeljna dokumentacijska kartica

Sveučilište u Splitu

Završni rad

Prirodoslovno-matematički fakultet

Odjel za Kemiju

Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Hrvatska

TEKUĆA GORIVA

Zvonimir Dadić

SAŽETAK

Uporaba tekućih goriva je svakodnevica suvremenog čovjeka. Dizel, benzin, kerozin, tekući naftni plin su među prvima na koje se misli kada se spominje pojam gorivo. Zbog svih svojstava pogodan su izbor za motore s unutrašnjim sagorijevanjem pri čemu se, njihovim izgaranjem, toplinska energija pretvara u mehaničku. Ugljikovodični lanci, ponajprije alkani, čine sastav tekućih goriva. Dodatkom aditiva uklanjaju se nepoželjna svojstva goriva i poboljšavaju karakteristike motora. Pogodna metoda za analizu tekućih goriva je plinska kromatografija koja zbog velikog broja teorijskih tavana dobro razdvaja komponente bliskih svojstava. Reprezentativni uzorci dizela i benzina su korišteni za analizu sastava goriva plinskom kromatografijom.

Ključne riječi: Dizel, benzin, plinska kromatografija, gorivo, kerozin, LPG

Rad je pohranjen u knjižnici Prirodoslovno-matematičkog fakulteta, Sveučilišta u Splitu

Rad sadrži: 22 stranice, 12 grafičkih prikaza, 4 tablice i 8 literaturnih navoda. Izvornik je na hrvatskom jeziku.

Mentor: izv. prof. dr. sc. Ivica Ljubenković

Neposredni voditelj: Linda Mastelić, mag. educ. biol. et chem

Ocjenjivači: dr.sc. Ivica Ljubenković, izvanredni profesor

dr. sc. Perica Bošković, docent

Linda Mastelić, mag. educ. biol et chem

Rad prihvaćen: 26. rujna, 2022.

Basic documentation card

University of Split

B. Sc. Thesis

Faculty of Science

Department of Chemistry

Ruđera Boškovića 33, 21000 Split, Croatia

LIQUID FUELS

Zvonimir Dadić

ABSTRACT

The use of liquid fuels is part of people's everyday lives today. Diesel, gasoline, kerosene, liquid gas are among the first that come to mind when the term fuel is mentioned. Due to their composition, they are suitable for internal combustion engines, in which the ignition of the fuel converts thermal energy into mechanical energy. The composition of liquid fuels consists of hydrocarbon chains, mainly alkanes. Additives help to remove undesirable compounds from the fuels and improve the properties of the engine. A suitable method for the analysis of liquid fuels is gas chromatography, which separates components with similar properties well due to the large number of theoretical plates. Representative samples of diesel and gasoline fuels were used for the gas chromatographic analysis.

Key words: Diesel, gasoline, gas chromatography, fuel, kerosene, LPG

Thesis deposited in library of Faculty of science, University of Split

Thesis consists of: 22 pages, 12 figures, 4 tables and 8 references, Original language: Croatian

Mentor: PhD Ilica Ljubekov., *Associate Professor*

Supervisor: Linda Mastelić, *Assistant Professor*

Reviewers: PhD Ilica Ljubekov, *Associate Professor*

PhD Perica Bošković, *Assistant Professor*

Linda Mastelić, *mag. educ. biol. et chem*

Thesis accepted: 26. September, 2022.

IZJAVA

kojom izjavljujem s punom materijalnom i moralnom odgovornošću da sam završni rad s naslovom *Tekuća goriva* izradio samostalno pod voditeljstvom izv. prof. dr. sc. Ivica Ljubenkov i Linde Mastelić, mag. educ. biol. et chem. U radu sam primijenio metodologiju znanstveno-istraživačkog rada i koristio literaturu koja je navedena na kraju završnog rada. Tuđe spoznaje, stavove, zaključke, teorije i zakonitosti koje sam izravno ili parafrazirajući naveo u završnom radu na uobičajen, standardan način citirao sam i povezoao s fusnotama s korištenim bibliografskim jedinicama. Rad je pisan u duhu hrvatskog jezika.

Student

Zvonimir Dadić

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. BENZIN	1
1.1.1. Aditivi u benzinu	3
1.1.2. Oktanski broj	4
1.2. DIZEL	5
1.2.1. Cetanski broj	6
1.2.2. Cetanski indeks	7
1.3. KEROZIN	7
1.4. TEKUĆI NAFTNI PLIN	8
2. MJERNI INSTRUMENTI I METODE	9
2.1. PLINSKA KROMATOGRAFIJA	9
2.1.1. Plin nosač i regulacija protoka	9
2.1.2. Kolona	10
2.1.3. Koeficijent razdvajanja	11
2.2. MATERIJALI I NAČIN PRIPREME	12
2.3.1. Metoda za benzin	13
2.3.2. Metoda za dizel	13
2.3.3. Priprema referentnih otopina	14
3. REZULTATI	15
4. DISKUSIJA	18
5. ZAKLJUČAK	21
6. LITERATURA	22

1. UVOD

Tekuća goriva su u svakodnevnoj uporabi u raznim granama industrije. Najpoznatiji su benzin, dizel, kerozin i LPG (engl. *Liquefied Petroleum Gas*) koji su glavna pokretačka snaga motornih vozila i strojeva još od 19. stoljeća. U njihov sastav dodaju se aditivi koji poboljšavaju karakteristike samog goriva, rad motora i vijek trajanja. Načini rada motora, koji koriste ta goriva, uključuju izgaranje goriva u smjesi sa zrakom čime se oslobađa velika količina toplinske energije, širenja plinova u cilindru koja pokreće klip te dolazi do pretvorbe energije iz toplinske u mehaničku. Pri samom izgaranju dolazi do raspada lanaca ugljikovodika na jednostavne spojeve, vodu (H_2O) i ugljikov dioksid (CO_2). Kako su tekuća goriva smjesa ugljikovodika sličnih svojstava pogodna metoda analize je plinska kromatografija. Cilj ovog rada je navesti svojstva glavnih predstavnika tekućih goriva, a benzin i dizel analizirati pomoću plinske kromatografije koja će dati bolji uvid u sami sastav goriva.

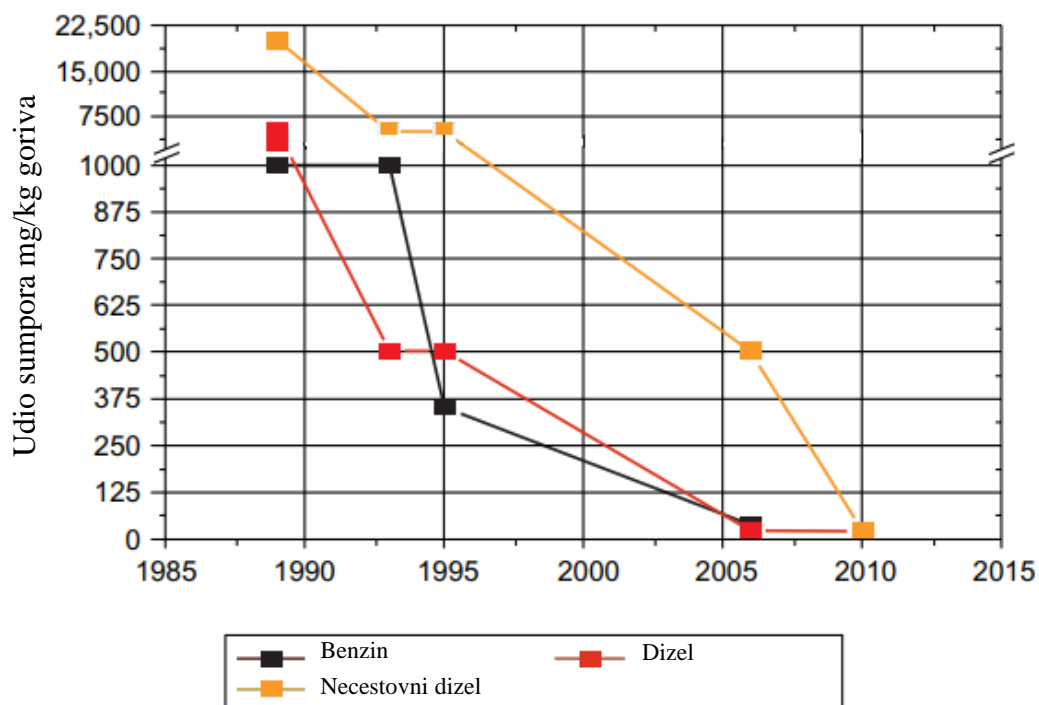
1.1. BENZIN

Benzin je jedno od glavnih fosilnih goriva dobiven procesom rafiniranja sirove nafte. Njegov sastav uključuje: alifatske ugljikovodične lance (zasićeni lanci kemijske formule C_nH_{2n+2} koji sadrže samo jednostruke veze) i aromatske prstenove (Zvirin et al., 1998). Obrada sirove nafte obuhvaća 3 koraka:

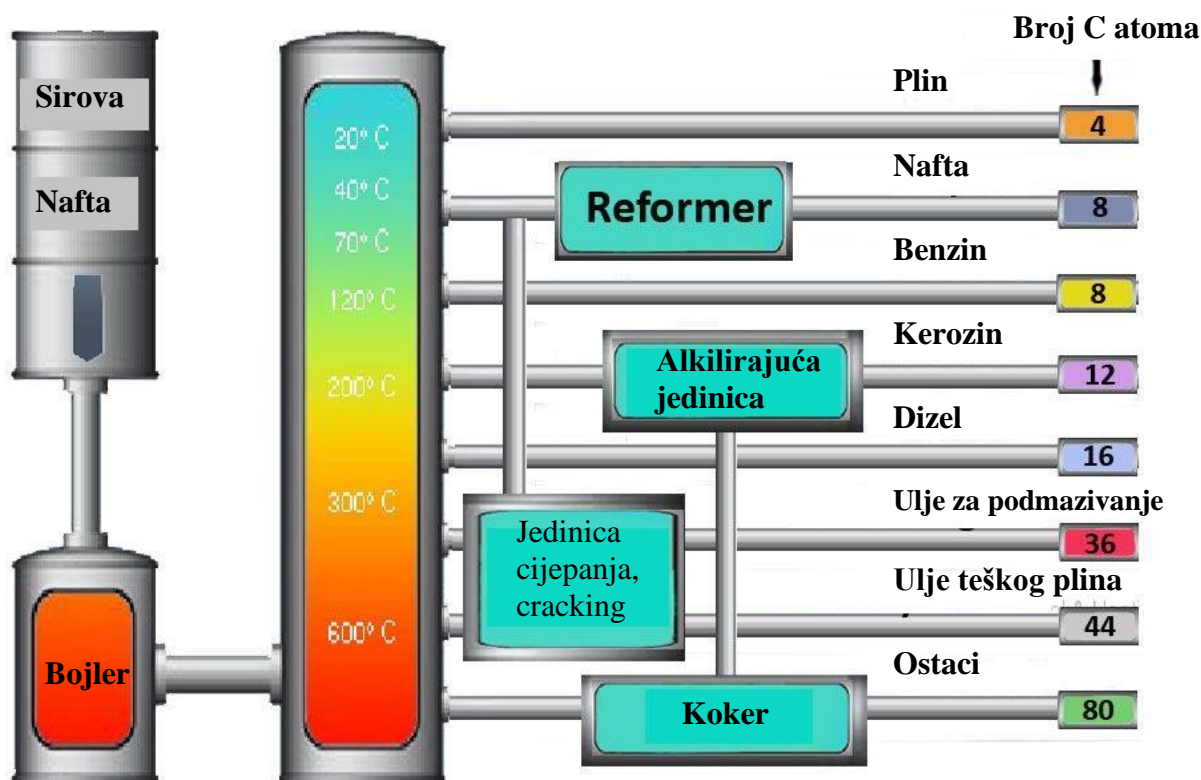
- Destilacija
- Cijepanje na manje frakcije
- Čišćenje

Destilacijom nafte odvajaju se komponente u frakcije po temperaturi vrelišta (Slika 2). Daljim procesima obrade pojedinih frakcija kao što su: katalitičko cijepanje, hidrolitičko cijepanje, termalno cijepanje (engl. *thermal cracking*) veće molekule cijepaju se na manje što dovodi do smjese ugljikovodika koji svojim svojstvima ispunjavaju određene tehničke zahtjeve. Kao zadnji korak u proizvodnji tekućih goriva je desumporizacija i ispiranjem bazom ($NaOH$) u cilju uklanjanja sumpora koji predstavlja opasnost za okoliš (kisele kiše) i rizik za zdravlje čovjeka

(Bergendahl, 2007). Promijena dopuštenog udjela sumpora se mijenjala tokom godina te je danas znatno niža u odnosu na prethodnih 15 godina (Slika 1).



Slika 1. Promjena dozvoljenog udjela sumpora u gorivima prema zakonima Europske Unije (Kaltschmitt i Deutschmann, 2012.).



Slika 2. Proces frakcioniranja sirove nafte

(https://www.pinterest.com/pin/469641067368741340/?nic_v3=1ajkD8BYL).

Konačna smjesa sadrži lance ugljikovodika od 4 C atoma do lanaca s 12 C atoma čija je prosječna molekulska masa 92-95 g/mol i točke vrelišta koje se kreću od 50°C, pa sve do 200°C (Kaltschmitt i Deutschmann, 2012). Osim alkana, u konačnoj smjesi pojavljuju se i alkeni, aromati, oksigenati, antioksidansi, i sumpor koji je prirodni sastojak nafte te zaostaje unatoč ispiranju.

1.1.1. Aditivi u benzinu

Da bi se poboljšale karakteristike, gorivu se dodaju različiti dodaci. Oni poboljšavaju oktanski indeks i sprječavaju potencijalno oštećenje motora (Speight, 2011).

1.1.1.1. Antioksidansi

Antioksidansi su po svom sastavu uglavnom aromatski amini. Njihova uloga je da spriječe komponente iz benzina da reagiraju s kisikom pri čemu se formiraju peroksidi koji smanjuju oktanski indeks i oštećuju dijelove motora vozila. Sprječavanje oksidacije je posebno bitno kod vozila koja imaju moderan način ubrizgavanja goriva zbog povećane izloženosti kisiku i većoj temperaturi (Speight, 2011).

1.1.1.2. Inhibitori korozije

Kao zaštita cijevi motora i spremnika goriva vozila dodaju se karboksilne kiseline i karboksilati koji sprječavaju da slobodna voda iz vanjske okoline (koja dospije do spremnika za gorivo putem kapljica ili vodene pare) stvara koroziju (Speight, 2011).

1.1.1.3. Oksigenati

Oksigenati su zapaljive tekućine koje povećavaju udio kisika u gorivu radi povećanja oktanskog broja. Dvije vrste spojeva upotrebljavaju se kao oksigenat; eteri i alkoholi, od kojih je najpoznatiji MTBE (engl. *Methyl tert-butyl ether*; tercijarni butil metil eter) metil tert-butil eter). MTBE se najčešće koristi radi niskog tlaka para, lako se miješa s gorivom i ima povoljan oktanski karakter, a može se dobiti reakcijom izobutanola i metanola uz katalizator. Kao zamjene mogu se koristiti i etanol, TAME (engl. *tert-amyl methyl ether*; tercijarni amil metil eter) i ETBE (engl. *Etyl tert-butyl ether*; tercijarni butil etil eter) (Speight, 2011).

1.1.2. Oktanski broj

Korištenje benzina niske stope otpornosti samozapaljenja, kod motora s unutrašnjim izgaranjem, uzrokuje smanjenu učinkovitost rada motora i povećava zagađenje. Oktanski broj predstavlja otpornost benzina na samozapaljenje, a definira se kao volumni udio izooktana u otopini n-heptana koji je u rasponu 0-100. 0 predstavlja nisku stopu otpornosti na samozapaljenje i određeno je da ju ima n-heptan, dok 100 predstavlja visoku stopu otpornosti samozapaljenja te nju ima izooktan (Zvirin et al., 1998). Povećanjem broja alkana (jednolančanih molekula) i njihove molekulske mase smanjuje se oktanski broj, a uvođenjem spojeva razgranatih lanaca (izooktan) oktanski broj se povećava. Kao dodatni poboljšivači služe već spomenuti aditivi (Speight, 2011). Postoje dvije metode za vrednovanje oktanskog broja; istraživački oktanski broj (IOB) i motorni oktanski broj

(MOB). Ispitivanja prema tim metodama provode se na istoj vrsti motora, jedina razlika je što su drugačiji uvjeti. IOB se upotrebljava za mirnije vožnje gdje je ulazna temperatura zraka 20°C-52°C, dok su uvjeti za MOB intenzivniji te se vrši predgrijavanje smjese na usisu pri 150°C što odgovara vožnjama pri većoj brzini. Budući da se vozila koriste u oba uvjeta indeks oktanskog broja se izračunava kao srednja vrijednost oba broja prema izrazu (1):

$$\text{Oktanski indeks} = \frac{\text{MOB} + \text{IOB}}{2} \quad (\text{Zvirin et al., 1998}) \quad (1)$$

Gdje je:

MOB - motorni oktanski broj

IOB - istraživački oktanski broj

Suvremena goriva imaju visok oktanski broj od kojih se u Hrvatskoj najviše koristi Eurosuper-95, gdje broj u nazivu predstavlja i sami oktanski broj.

1.2. DIZEL

Dizelska goriva, za razliku od benzina, se koriste u motorima gdje nema svjećica koje daju iskru koja pali gorivo nego dolazi do samozapaljenja goriva. Kao i kod benzina, obrada dizel goriva uključuje 3 koraka. Proces destilacije sirove nafte na frakcije, višestruko cijepanje i čišćenje od nepoželjnih komponenata (Speight, 2011). Količina nehlapljivih komponenata je veća nego kod benzina što rezultira većom točkom vrelišta koja se kreće od 160°C do 375°C te je dvostruko veća od točke vrelišta benzina. Aditivi koji se dodaju služe poboljšanju karakteristika goriva, ali glavna svrha im je održavanje čistoće injektorske mlaznice i sprječavanje povećanja viskoznosti goriva. Čista mlaznica će raspršiti maglicu goriva pravilno što osigurava paljenje i učinkovito izgaranje, dok prljave mlaznice smanjuju samu kvalitetu goriva i količinu snage koju gorivo daje. Aditivi koji se dodaju za smanjenje viskoznosti posebno su važni pri nižim temperaturama jer će povećana viskoznost zbog sniženih temperatura ometati zapaljenje ili ga onemogućiti u potpunosti (Kaltschmitt i Deutschmann, 2012). Razlike svojstava dizel goriva i benzina prikazane su tablicom (Tablica 1).

1.2.1. Cetanski broj

Mjera kvalitete zapaljenja dizel goriva je cetanski broj koji predstavlja postotak volumena cetana (n-heksadekan) u smjesi s izocetanom (2,3,4,5,6,7,8-heptametilnonan). Veća vrijednost cetanskog broja predstavlja višu stopu samozapaljenja. Izocetan ima nisku stopu samozapaljenja pa je i vrijednost njegovog cetanskog broja najmanja te iznosi 15, dok cetan ima najveću vrijednost koja je 100 (Zvirin et al., 1998). Cetanski broj moguće je dobiti iz Cetanskog indeksa (CI) prema jednažbi:

$$\text{Cetanski broj} = 5,28 + 0,371 \text{ CI} + 0,0112 \text{ CI}^2 \quad (1.2)$$

Vrijednost cetanskog broja određena je normom HRN EN ISO 5165 po kojem ona ne smije biti ispod 51,0 (Wauquier et al., 1995).

Tablica 1. Usporedba svojstava dizela i benzina

Svojstva	Dizel	Benzin
Gustoća pri 15°C, kg/L	0,82-0,86	0,72-0,78
Niža vrijednost grijanja, MJ/kg	42,5	44
Toplina vrelišta, kJ/kg pri 1 atm i 25°C	250	305
Točka vrelišta, °C	160-375	50-200
Granica zapaljivosti, % volumena plina u zraku	0,6-0,75	0,6-0,8
Oktanski broj	/	91-98
Cetanski broj	40-55	/

1.2.2. Cetanski indeks

Cetanski indeks je sličan cetanskom broju, njihova vrijednost je ista ukoliko ne postoje aditivi u gorivu koji povećavaju cetansku vrijednost. U pravilu njihove vrijednosti bi trebale biti slične. Cetanski indeks se dobije računom, koji uključuje karakteristike goriva, po izrazu:

$$\text{Cetanski indeks (CI)} = 0,49083 + 1,06577 X - 0,0010552 X^2 \quad (1.3)$$

Gdje je:

$$X = 97,833 (\log \text{STV})^2 + 2,2088 \text{ API} (\log \text{STV}) + 0,01247 \text{ API}^2 - 423,51 (\log \text{STV}) - 423,51 (\log \text{STV}) - 4,7808 \text{ API} + 419,59 \quad (1.4)$$

STV = srednja temperatura vrenja dizelskog goriva

API⁰ = gustoća prema API standardu

Vrijednost cetanskog indeksa određena je normom HRN EN ISO 4264 i ASTM D 4737 te on po njoj iznosi najmanje 46,0 (Wauquier et al., 1995).

1.3. KEROZIN

Kerozin je gorivo dobiveno preradom sirove nafte koje se koristi kao gorivo za kućne peći, za avionska goriva te kao otapalo za razne insekticide. Također poznato i kao alkalno ulje, kerozin je prvi put proizveden sredinom 19. stoljeća iz katrana, nakon čega se razvojem tehnologije prerade nafte dobiva frakcioniranjem sirove nafte o kojoj i ovisi sama kvaliteta goriva koje se može uočiti načinom izgorijevanja (Speight, 2011). Sastoji se od alkana s brojem ugljikovih atoma od C₁₀-C₁₆, alkil benzena, naftalena i njegovih derivata. Budući da je glavna primjena ovog goriva kod grijanja, njegov sastav ne bi smio sadržavati nezasićene ugljikovodike, arome i sumporne spojeve radi rizika za zdravlje i zbog toga se ne dobiva procesom cijepanja (engl. *cracking process*) (Kaltschmitt i Deutschmann, 2012). Vrelište kerozina nalazi se u području vrijednosti između dizela i benzina i iznosi od 150°C do 300°C. Kerozinu nije potrebno dodavati aditive za bolje karakteristike, nečistoće i nepoželjni spojevi se uklanjaju procesom ekstrakcije. Karakteristike kerozina koji se koristi kao avionsko gorivo, kao što su temperatura vrelišta, iste su kao i kod kerozina proizvedenog za kućne uporabe. Aditivi se dodaju zbog leta aviona pri većim visinama i težim uvjetima, kao što

su temperatura i tlak. Dodaju se: antioksidansi (za sprječavanje gumiranja), antistatički agensi (za sprječavanje nastanka iskre), inhibitori korozije, biocidi (za sprječavanje nastanka bakterijskih ili gljivičnih nametnika u sistemu goriva aviona) (Speight, 2011).

1.4. TEKUĆI NAFTNI PLIN

Tekući naftni plin ili LPG (engl. *Liquefied Petroleum Gas*) je plin koji je ukapljen pri velikom tlaku i najčešće se koristi kao gorivo paljenja jer će se pri nižim temperaturama upaliti lakše i brže nego dizel ili benzin zbog manjih ugljikovodičnih lanaca. Sastoji se od 2 komponente: butana (C_4H_{10}) i propana (C_3H_8) i u manjoj mjeri od butena (C_4H_8) i propena (C_3H_6). Omjer alkana u gorivu varira ovisno o proizvođaču, zna se mijenjati tijekom zimskih i ljetnih perioda (zimski sadržavaju više propana, a ljetni više butana) radi bolje ekonomije potrošnje (Huth i Helios, 2013). U Europi je omjer komponenata približno jednak, dok je u SAD-u (Sjedinjene Američke Države) postotak propana veći od 85%. Plinovi se moraju držati pri tlakovima do 20 bara da bi bili u tekućem obliku, iako je prosjek 8 bara (Zvirini et al., 1998). Proizvodnja LPG-a se odvija u 3 koraka:

1. Uklanjanje kiselih plinova – naftni plinovi sadržavaju veliku količinu CO_2 i H_2S čije je uklanjanje neophodno. Korištenjem amina efikasno se uklanjaju CO_2 i H_2S te pročišćeni plin ide do jedinice za ekstrakciju.
2. Ekstrakcija – smjesa se dijeli na 3 toka frakcije: prvi tekući tok je bogat propanom, butanom i benzinom i ide do jedinice za odjeljivanje. Druga dva toka lošije kvalitete idu na daljnju obradu.
3. Jedinica za odjeljivanje – etan, propan, butan, pentan odvajaju se iz smjese i odvajaju za pakiranje kao konačni proizvod u kolonama koje se nazivaju deetanizator, depropanizator. i debutanizator.

LPG se smatra kao obećavajuće gorivo radi brzog i lakog izgaranja te netoksičnosti, ali za razliku od ostalih goriva proizvodnja i skladištenje je kompliciranije i skuplje (Bahadori, 2014).

Prednosti LPG-a:

- Veća oktanska vrijednost za bolje karakteristike
- Lakše zapaljenje zbog toga jer je plin pri normalnim uvjetima
- Ispušni plinovi su manje opasni za okoliš u odnosu na dizel i benzin

- Rad motora je tiši i mirniji u odnosu na dizel i benzin

Nedostaci LPG-a:

- Manji sadržaj energije goriva
- LPG mora se čuvati u spremnicima pod visokim tlakom što predstavlja opasnost od eksplozije
- LPG je teži od zraka i samim time postoje zabrane parkiranja u zatvorenim prostorima kao što su garaže da ne bi došlo do zdravstvenih problema (Zvirin et al., 1998).

2. MJERNI INSTRUMENTI I METODE

2.1. PLINSKA KROMATOGRAFIJA

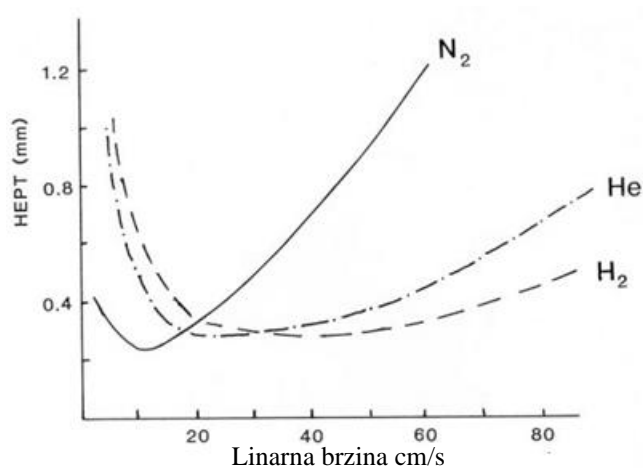
Plinska kromatografija je tehnika koja omogućava razdvajanje plinova, hlapljivih spojeva i spojeva koji se pri visokim temperaturama bez razgradnje mogu prevesti u plinovito stanje. U uporabi je više od 60 godina. Glavni dijelovi kromatografa su:

- Boce s plinom nosačem
- Injektor
- Termostatirana peć u kojoj je smještena kolona
- Računalo za upravljanje instrumentom i obradu podataka

2.1.1. Plin nosač i regulacija protoka

Analiza uzorka počinje ubrizgivanjem uzorka u injektor injekcijskom špricom (ako se radi o tekućini) gdje se uzorak brzo prevede u plinovito stanje jer su temperature injektora najmanje 50°C iznad temperature kolone, najčešće oko 250°C. Tako pripremljen uzorak plin nosač prenosi na kolonu. Plin nosač treba imati optimalnu linearnu brzinu (oko 40 cm/s za vodik) jer pri tim brzinama teorijski tavan ima najmanju visinu, a kolona najbolju moć razdvajanja. Najbolji profil brzina ima vodik, ali se zbog njegove eksplozivnosti najčešće koristi helij (Slika 3).

Plin nosač ne smije sadržavati tragove vodene pare, ugljikovodika i kisika jer bi ugrozili stabilnost stacionarne faze kolone i ometali detektor pa se stoga koriste filteri da spriječe kontaminaciju. Da bi se osigurao stalan protok plina kroz kolonu potrebno je regulirati ulazni tlak jer se promjena tlaka očituje na retencijskim vremenima (vrijeme potrebno da uzorak prođe kroz kolonu). Što je tlak veći, plin-mobilna faza brže se kreće, retencijsko vrijeme je manje i signali su uži, dok kod sporijeg protoka signali su širi i postoji mogućnost preklapanja signala. Površina signala odgovara koncentraciji uzorka kojeg ispituje (F. i A. Rouessac, 2007).



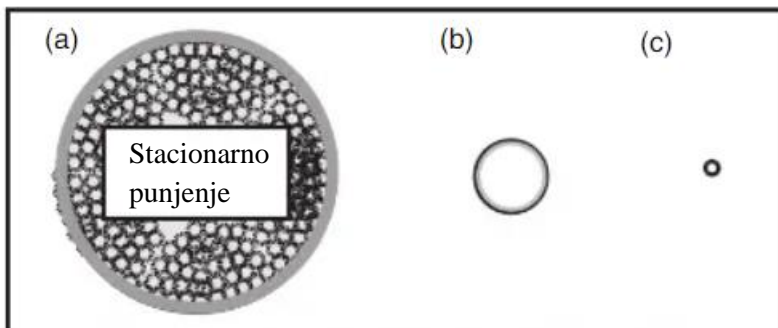
Slika 3. Ovisnost visine teorijskog tavana HEPT (učinkovitosti odvajanja) o linearnoj brzini; vodika, helija i dušika

(https://www.academia.edu/41410884/Chemical_Analysis_Second_Edition)

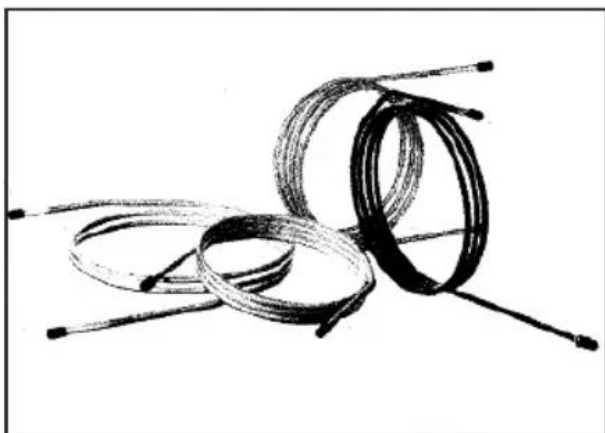
2.1.2. Kolona

Postoje dvije vrste kolona: punjene i kapilarne. Punjene kolone su danas manje u uporabi, duljina je znatno manja u odnosu na kapilarne (Slika 5). Promjera su 3-6 mm i dužine 1-5 m, dok su kapilarne promjera 100-530 μm , a dužine 10-100 m što čini broj teorijskih tavana za razdvajanje većim i do 5000 puta u odnosu na punjene. Kapilarne kolone su građene su od 3 sloja: vanjskog poliimidnog sloja koji daje čvrstoću, tijela kolone od taljenog kvarca i stacionarne faza kojom je jednoliko presvučena unutrašnja stijenka kolone (Slika 4). Stacionarne faze su najčešće na bazi silicija (polisiloksani), polietilenglikola i čvrstih adsorbensa. Uz kontrolu tlaka plina, polarnost

stacionarne faze uvelike utječe na retencijsko vrijeme, sposobnosti boljeg ili slabijeg vezanja komponenti smjese (F. i A. Rouessac, 2007).



Slika 4. Prikaz glavnih kolona; a) metalna punjena kolona debljine 3,18 mm; b) "530" kolona debljine 0,53 mm; c) kapilarna kolona promjera 0,2 mm (https://www.academia.edu/41410884/Chemical_Analysis_Second_Edition)



Slika 5. Primjeri punjene kolone (lijevo) i kapilarne kolone (desno), proizvađač Alltech (https://www.academia.edu/41410884/Chemical_Analysis_Second_Edition).

2.1.3. Koeficijent razdvajanja

Koeficijent razdvajanja ili koeficijent selektivnosti predstavlja relativno zadržavanje u koloni jedne komponente u odnosu na drugu pri čemu on mora biti veći od 1 da bi dobili dobro razdvajanje. Izraz kojim računamo koeficijent razdvajanja glasi:

$$\alpha = \frac{tr(B) - t_m}{tr(A) - t_m} \quad (2)$$

Gdje je:

α – koeficijent razdvajanja

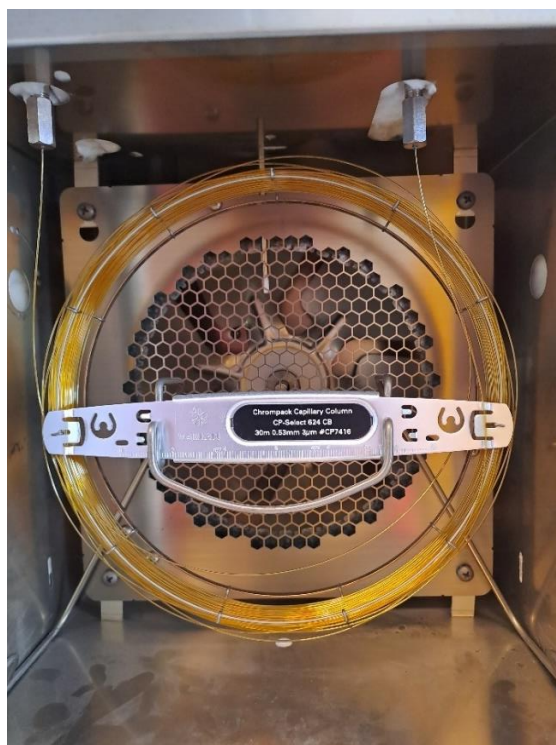
tr (B) – retencijsko vrijeme komponente koja izlazi druga

tr (A) – retencijsko vrijeme komponente koja izlazi prva

t_m – retencijsko vrijeme otapala - „mrtvo vrijeme“

2.2. MATERIJALI I NAČIN PRIPREME

Ispitivani uzorci tekućih goriva bili su benzin i dizel, uzeti s benzinske crpke te razrjeđivanjem s odgovarajućim otapalom pripremljeni za ispitivanje.



Slika 6. Kolona korištena za analizu smještena u peći kromatografa

Za analizu uzoraka tekućih goriva korištena je kapilarna kolona Chrompack, CP-Select 624 CB, 30 m x 0,53 mm x 3 μm (Varian). Analize sunapravljene na plinskom kromatografu Varian 3900.

2.3.1. Metoda za benzin

Od uzorka benzina pipetirano je 100 μL i razrijeđeno s 10 mL pentana, a dobivena otopina je dodatno razrijeđena s otapalom (pentanom) u volumnom omjeru 1:9. Konačna otopina je sadržavala 10 μL uzorka benzina u 10 mL pentana. Injektirano je 1,5 μL otopine. Metoda za analizu benzina ima sljedeće vrijednosti:

Tablica 2. Kromatografski uvjeti metode za benzin

Temperatura injektora	250°C
Protok plina	1,0 mL/min
Temperatura peći početna	50°C, izotermno 4 min
Brzina podizanja temperature	8,0 °C/min
Temperatura peći početna/konačna	210°C, izotermno 26 min
Ukupno vrijeme trajanja	50 min
Temperatura detektora	250°C

2.3.2. Metoda za dizel

Uzorak dizela je pripremljen s istim omjerima otapala i goriva kao i kod pripreme benzina uz razliku što je dizel razrijeđen s diklormetanom do konačne koncentracije. Injektirano je 1,5 μL otopine. Kromatografski uvjeti za analizu dizela su navedeni u tablici (Tablica 3).

Tablica 3. Kromatografski uvjeti metode za dizel

Temperatura injektora	250°C
Protok plina	2,0 mL/min
Temperatura peći početna	70°C, izotermno 4 min
Brzina podizanja temperature	8,0 °C/min
Temperatura peći početna/konačna	210°C, izotermno 16 min
Ukupno vrijeme trajanja	55 min
Temperatura detektora	250°C

2.3.3. Priprema referentnih otopina

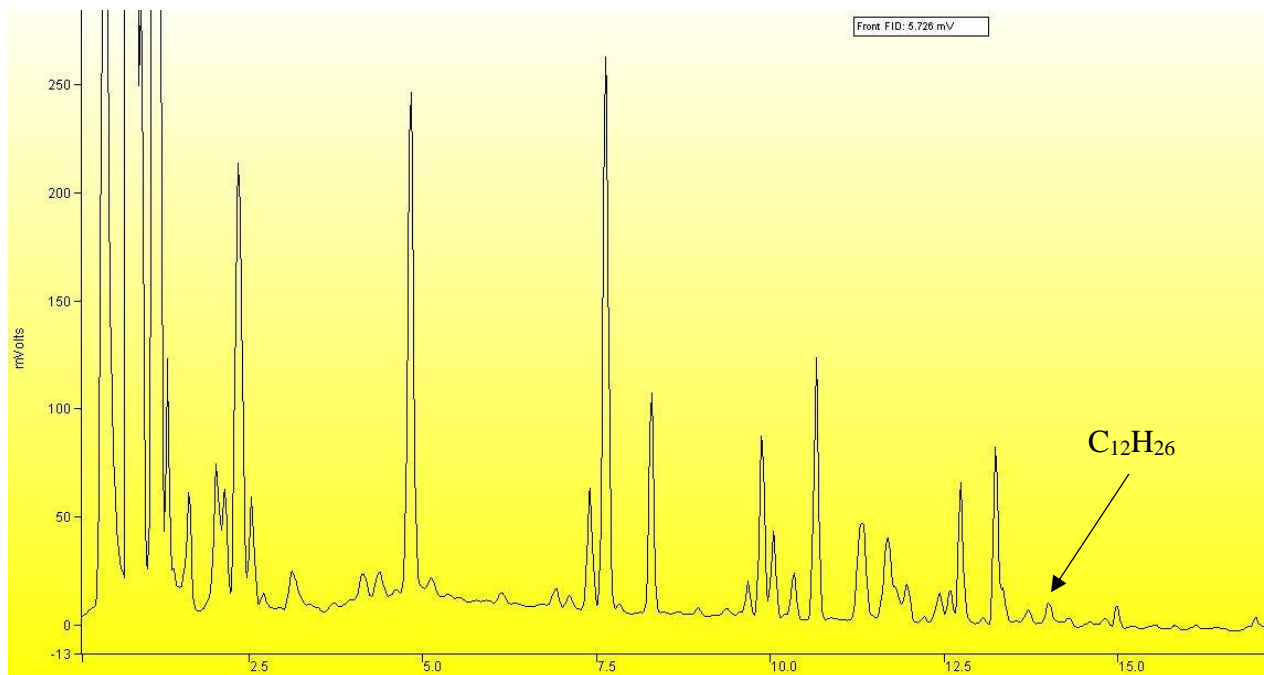
Otopine čistih alkana bile su pripremljene za oba uzorka da bi naglasili pri kojoj temperaturi i pri kojim retencijskim vremenima izlaze iz kolone.

- U 2 mL benzina iz točke 2.3.1. dodana je otopina čistog izooktana (200 µL) i otopina čistog dodekana (100 µL) (Slika 5).
- U 2 mL benzina iz točke 2.3.1. dodana je otopina čistog izooktana (20 µL) i 20 µL otopine heptana (C₇H₁₆) u pentanu (Slika 6).
- U 2 mL dizela iz točke 2.3.1. dodana je otopina tetradekana (100 µL) i otopina oktadekana (400 µL) u diklormetanu (Slika 7).

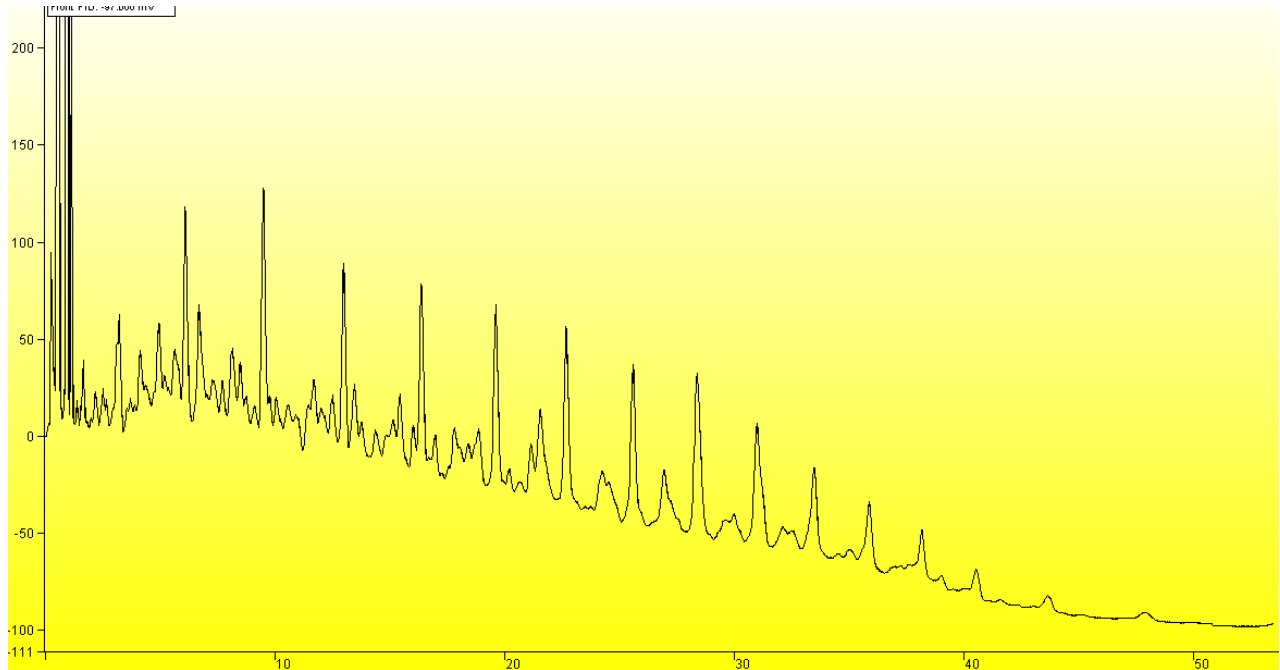
Povećanjem koncentracije pojedinih ugljikovodika u uzorku (eng. *spiking*) dodavanjem čistog spoja omogućuje njihovo isticanje među ostalim spojevima i determinaciju spojeva u njihovoj blizini, ako se radi o homolognom nizu kao što je dizel.

3. REZULTATI

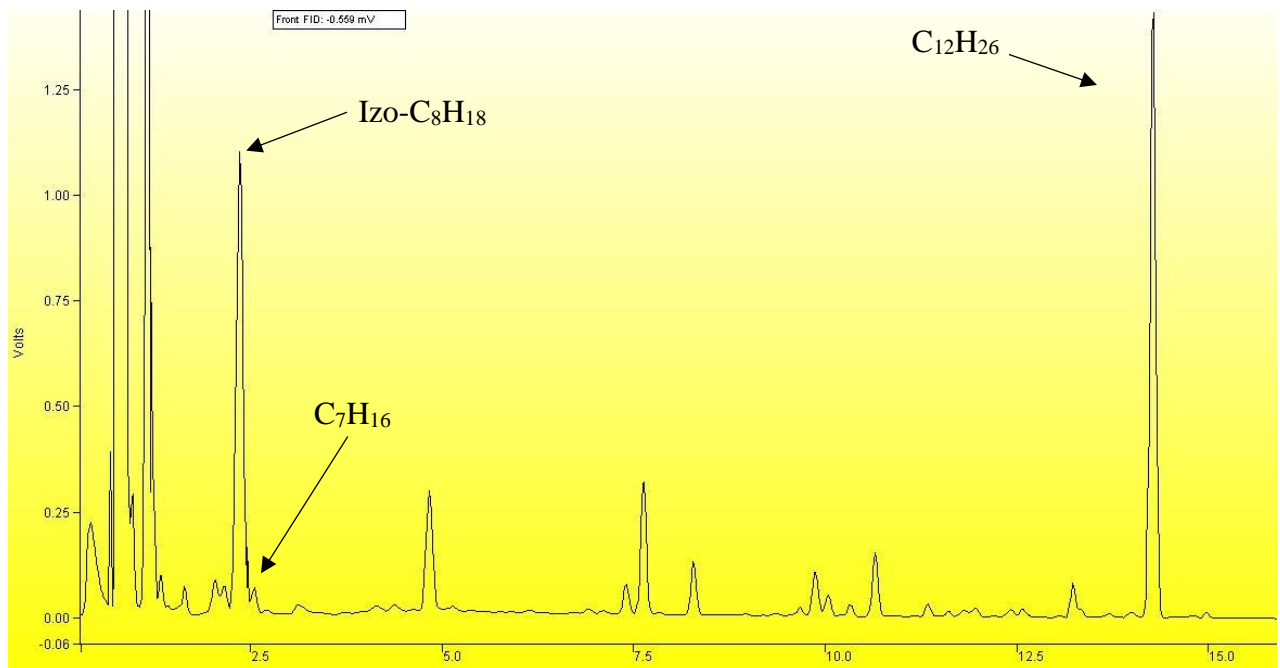
Rezultati kromatograma benzina (Slika 7) pokazali su da signali prestaju nakon 15 min i da jačina svih signala nije istog intenziteta. Također, pojava signala se događa neperiodično za razliku od kromatograma dizela (Slika 8) gdje je periodičnost prisutna. Signali dizela javljaju se do 41. minute. Dodavanjem referentnih uzoraka izooktana, heptana i dodekana u smjesu benzina uočavaju se povišeni pikovi na retencijskim vremenima $t_r=2,35$ min, $t_r=2,54$ min i $t_r=14,3$ min (Slika 9). Uz povišene pikove retencijskih vremena $t_r=2,35$ min i $t_r=2,54$ min vidljiv je visoki signal na retencijskom vremenu $t_r=0,83$ min (Slika 10). U kromatogramu smjese dizela i referentnih uzoraka tetradekana i oktadekana, uz već spomenutu periodičnost, povišeni signali pojavljuju se na retencijskim vremenima $t_r=19,76$ min i $t_r=31,2$ min (Slika 11). Kromatogram otopine oktadekana u diklormetanu pokazuje signal pri retencijskom vremenu $t_r=31,2$ min (Slika 12).



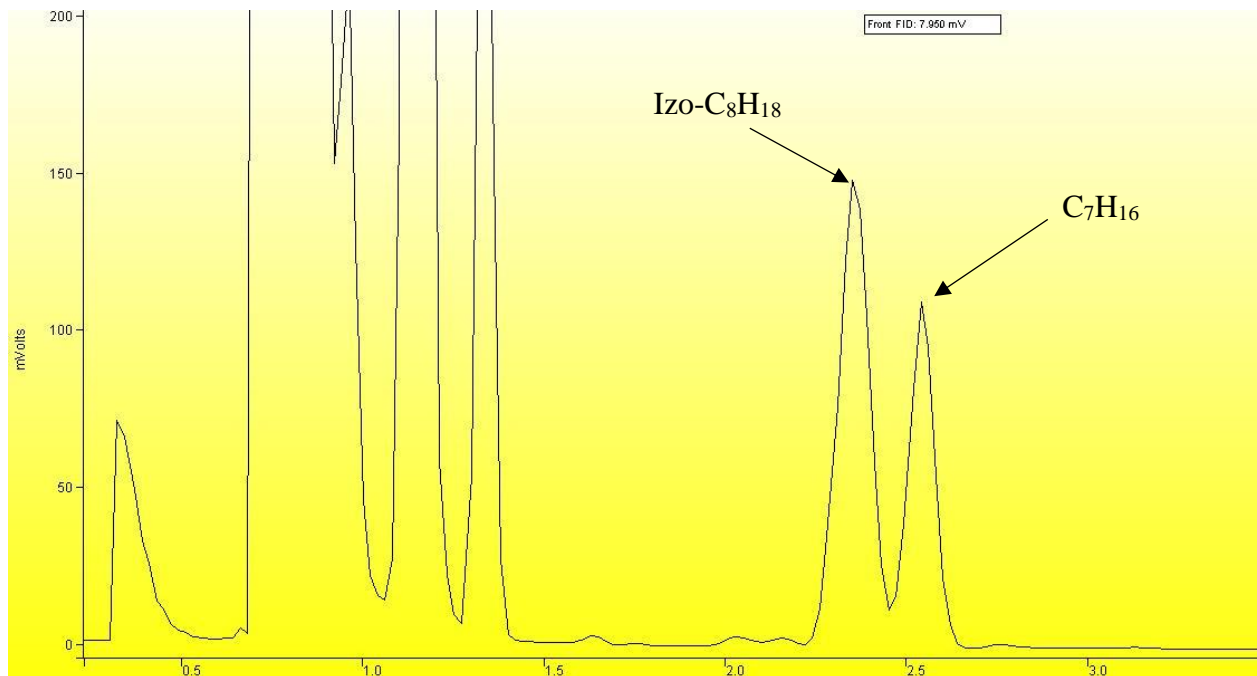
Slika 7. Kromatogram uzorka benzina pri zadanim uvjetima (Tablica 2).



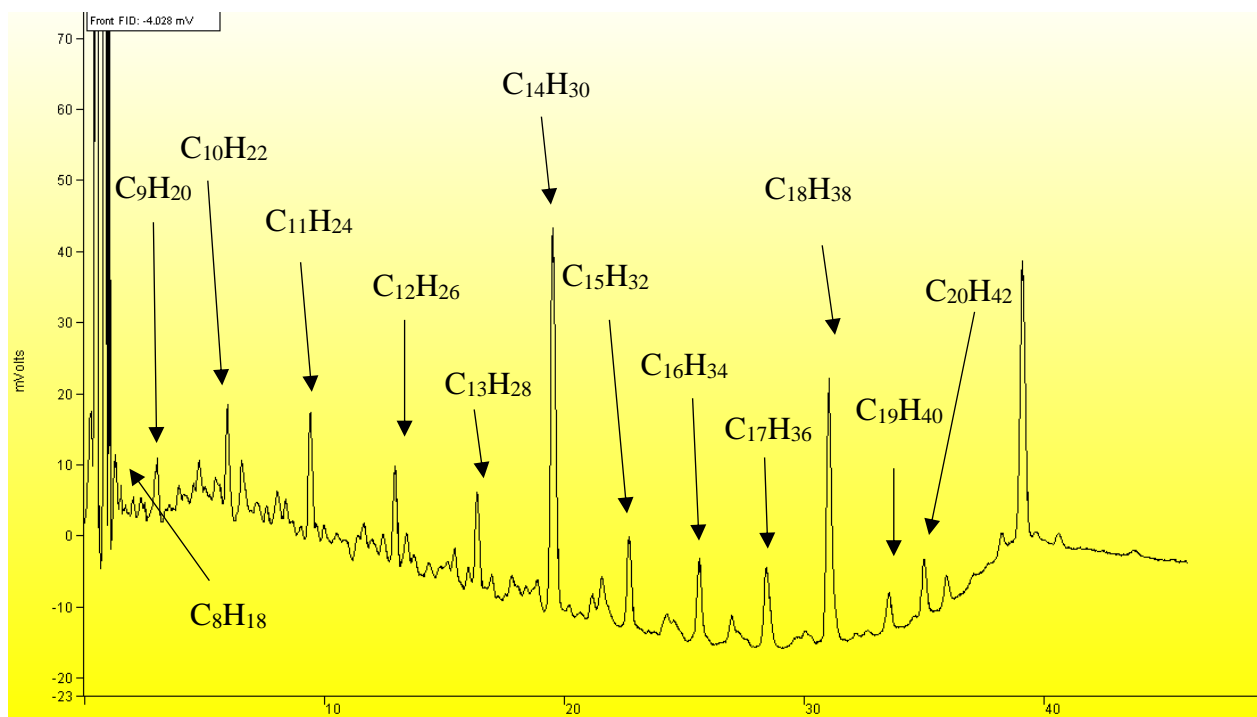
Slika 8. Kromatogram uzorka dizela pri zadanim uvjetima (Tablica 3).



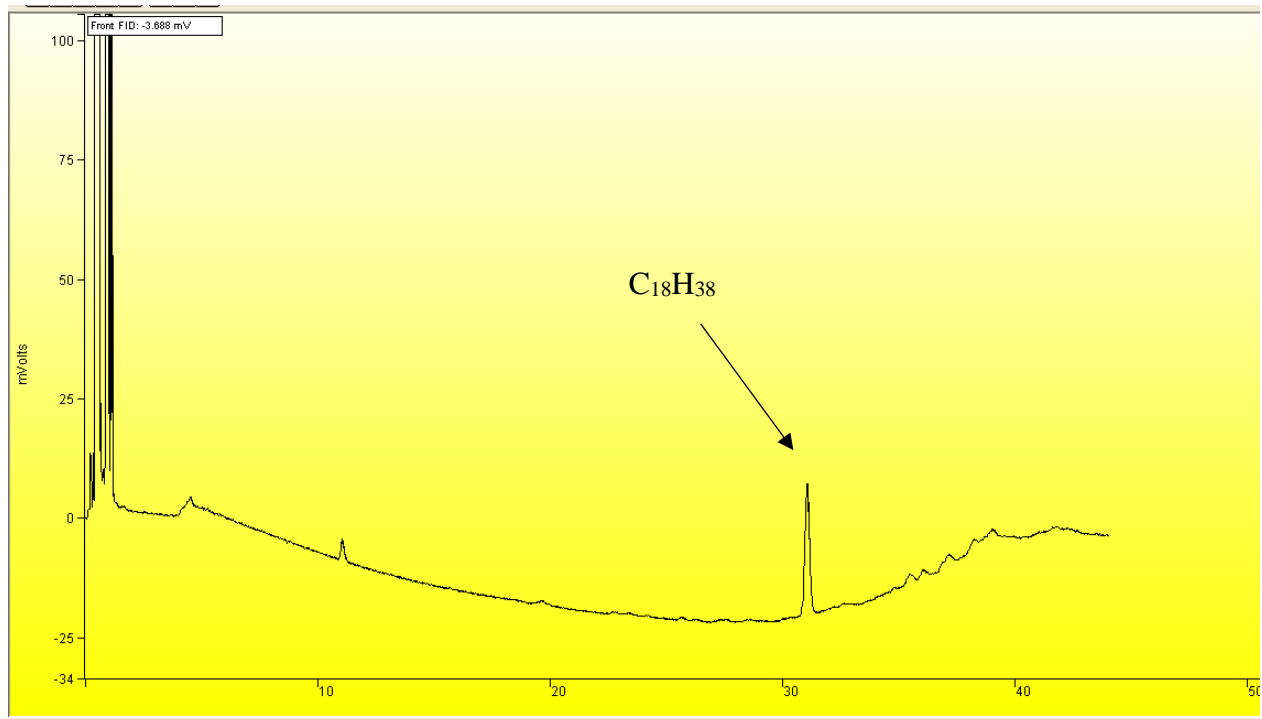
Slika 9. Kromatogram smjese benzina u pentanu s dodanim dodekanom ($C_{12}H_{26}$) i izooktanom (C_8H_{18}).



Slika 10. Kromatogram benzina s dodanim heptanom (C_7H_{16}) i izooktanom (C_8H_{18}). Retencijsko vrijeme heptana je $t_r=2,54$ min, izooktana je $t_r=2,35$ min, a pentana kao otapala je $t_r=0,83$ min.



Slika 11. Kromatogram smjesa dizela, tetradekana i oktadekana u diklormetanu s označenim signalima navedenih alkana i ostalih alkana u smjesi. Retencijsko vrijeme tetradekana ($C_{14}H_{30}$) je $t_r=19,76$ min, oktadekana ($C_{18}H_{38}$) je $t_r=31,2$ min, a diklormetana kao otapala je $t_r=0,51$ min.



Slika 12. Kromatogram oktadekana u diklormetanu kao otapalu. Retencijsko vrijeme oktadekana ($C_{18}H_{38}$) je $t_r=31,2$ min.

4. DISKUSIJA

Uzorci goriva analizirani su plinskom kromatografijom, te su razdvojeni na temelju različitih temperatura vrelišta sastavnica određenog goriva (Tablica 4). Površina signala (visina pika) proporcionalna je udjelu pojedinog spoja u uzorku. Dobiveni kromatogrami prikazuju ovisnosti površine signala i vremena koje je potrebno da pojedina komponenta prođe kroz kolonu, tzv. retencijsko vrijeme. Kao što je i prikazano u tablicama (Tablica 3 i Tablica 4) zbog različitog sastava (vrelišta spojeva koji čine pojedino gorivo) razvijene su dvije metode, jedna za razdvajanje spojeva benzina (Tablica 2), druga za razdvajanje spojeva koji dolaze u sastavu dizela. Postupno povećanje temperature (temperaturno programiranje) temelj je optimizacije razdvajanja u plinskoj kromatografiji.

Uspoređujući kromatograme benzina (Slika 7) i dizela (Slika 8) u kromatogramu dizela može se uočiti periodičnost signala dok te pojave kod kromatograma benzina nema. Očito je da benzin ima složeniji sastav u odnosu na dizel.

Identifikacija pojedinih spojeva u benzinu napravljena je dodatkom (eng. *spiking*) čistog izooktana i dodekana u uzorak benzina (Slika 9). U odnosu na ostale prisutne spojeve došlo je do povećanja signala na kromatogramu kod retencijskih vremena; $t_r = 2,35$ min i $t_r = 14,3$ min što nam ukazuje da su to retencijska vremena tih spojeva. Izooktan (kao manji alkan niže temperature vrelišta (tablica 4)) izišao je prvi, nakon 2,35 min, a dodekan (kao veći alkan, više temperature vrelišta, (tablica 4)) izišao je drugi, nakon 14,3 min.

Signal dodekana označen strelicom na slici 7. ukazuje na činjenicu da ga u benzinu ima malo i poslije njega nema značajnijeg signala. Benzini su sastavljeni od ugljikovodika s brojem atoma ugljika od C_4 do C_{12} .

Koeficijent razdvajanja između izooktana i heptana (Slika 10) izračunat je prema izrazu (2) i iznosi $\alpha=1,125$. Iz kromatograma se vidi da su komponente veoma dobro razdvojene iako im je razlika retencijskih vremena samo 0,19 min. Na temelju kromatograma uzorka benzina (Slika 7) i kromatograma benzina s dodanim izooktanom i dodekanom (Slika 9) možemo zaključiti da heptan nije značajnije prisutan u benzinu.

Kromatogram dizela na slici (Slika 8) prikazuje homologni niz spojeva (uglikovodika). Signal za novi spoj javlja se približno 3,0 min. što odgovara razlikama između njihovih vrelišta (Tablica 4) Dodavanjem tetradekana i oktadekana u početnu otopinu dizela uočavaju se povećani signali na 19,53 odnosno 31,92 min (Slika 11). Dakle povećane signale možemo pripisati spojevima tetradekanu ($t_r = 19,53$ min) i oktadekanu ($t_r = 31,92$ min). Retencijsko vrijeme oktadekana je potvrđeno kromatogramom čistog oktadekana u diklormetanu. Retencijsko vrijeme čistog oktadekana i oktadekana u dizelu je isto (Slika 12). Znajući retencijsko vrijeme tetradekana i oktadekana i njihove temperature vrelišta možemo sigurno asignirati ostale signale u kromatogramu (Slika 11).

Koeficijent razdvajanja između tetradekana i njemu susjednog tridekana ($C_{13}H_{28}$) (s retencijskim vremenom od $t_r=16,46$ min) izračunat prema izrazu (2) iznosi $\alpha=1,22$ dok između pentadekana (s retencijskim vremenom od $t_r=22,79$ min) i tetradekana iznosi $\alpha=1,18$.

Tablica 4. Temperature vrelišta i retencijska vremena n-alkana od pentana (C₅H₁₂) do ikozana (C₂₀H₄₂).

Ugljikovodik	Temperatura vrelišta (°C)	Razlika u temp. vrelišta u odnosu na prethodni ugljikovodik (°C)	Retencijsko vrijeme (min.)	Razlika u ret. vremenima u odnosu na prethodni ugljikovodik (min.)
Pentan	36	/	0,83	/
Heksan	69	33	/	/
Heptan	98	29	1,12	/
Oktan	126	28	1,69	0,57
Nonan	151	25	3,42	1,73
Dekan	174	23	6,30	2,88
Undekan	196	22	9,75	3,45
Dodekan	216	20	13,20	3,45
Tridekan	235	19	16,46	3,26
Tetradekan	254	19	19,53	3,07
Pentadekan	270	16	22,79	3,26
Heksadekan	287	17	25,67	2,88
Heptadekan	303	16	28,55	2,88
Oktadekan	316	13	31,92	3,45
Nonadekan	330	14	33,00	1,08
Ikozan	344	14	35,76	2,76

5. ZAKLJUČAK

Glavna svrha tekućih goriva u svakodnevnom životu predstavlja pogon motora i sličnih uređaja. Tekuća goriva su smjese ugljikovodika koje se daju lako razdvojiti plinskom kromatografijom.

Razvili smo metode na plinskom kromatografu za analizu benzina odnosno dizela. Metodom dodavanja standarda (eng. *spiking*) identificirali smo neke spojeve u tim gorivima i izračunali koeficijente razdvajanja za određene parove spojeva.

Kromatogrami dizelskog goriva pokazuju homologni niz spojeva (ugljikovodika) koji se razdvajaju na temelju razlike u temperaturama vrelišta te je bilo lako identificirati pojedine spojeve u tom gorivu.

Kromatogram benzina je složeniji vjerojatno i zbog većeg broja aditiva koji se dodaju u tu vrstu tekućih goriva.

6. LITERATURA

1. Bahadori, A. (2014), Liquefied Petroleum Gas (LPG) Recovery, *Natural Gas Processing*, 547–590.
2. Bergendahl, J. (2007), Environmental Issues of Gasoline Additives – Aqueous Solubility and Spills, *Thermodynamics, Solubility and Environmental Issues*, 245–258.
3. Huth, M., i Heilos, A. (2013), Fuel flexibility in gas turbine systems: impact on burner design and performance, *Modern Gas Turbine Systems*, 635–684.
4. Kaltschmitt, T. i Deutschmann, O. (2012), Fuel Processing for Fuel Cells, *Advances in Chemical Engineering*, 1–64.
5. Rouessac, F. i Rouessac, A. (2007.), *Chemical Analysis Second Edition*, Gas chromatography (2), str. 31-57. Wiley, New Jersey.
6. Speight, J. G. (2011), Fuels for Fuel Cells, *Fuel Cells: Technologies for Fuel Processing*, 29–48.
7. Wauquier, J. P., Trambouze, P., Favennec, J.P. (1995.), *Petroleum Products*, Institut Francais du Petrole Publications, Paris: Editions Technip, Chapter 5 Characteristics of Petroleum Products for Energy Use, Diesel Cetane Number, *Petroleum Refining*.
8. Zvirin, Y., Gutman, M., Tartakovsky, L. (1998), Fuel Effects on Emissions, *Handbook of Air Pollution From Internal Combustion Engines*, 547–613.