

OXIDAČNÍ STABILITA KAPALNÝCH MOTOROVÝCH PALIV A BIOPALIV

ZLATA MUŽÍKOVÁ

*Ústav technologie ropy a alternativních paliv, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6
zlata.muzikova@vscht.cz*

Došlo 2.2.12, přepracováno 3.5.12, přijato 5.6.12.

Klíčová slova: oxidace, stabilita, bionafta, bioethanol, skladování

Obsah

1. Motorová paliva
2. Termicko-oxidační a skladovací stabilita
3. Mechanismus oxidace
4. Vliv biosložek
5. Možnosti stanovení oxidační stability
6. Závěr

1. Motorová paliva

V současné době se na trhu vyskytuje široký sortiment paliv pro motorová vozidla. V minulosti se používala v podstatě čistě minerální paliva, motorový benzin a nafta, která jsou v dnešní době rozšířena o používání různých biosložek. Evropská unie nařizuje členským zemím používání biopaliv a tak od roku 2007 se do motorových paliv na trhu v České republice musí taktéž přidávat biosložky. Dle platné legislativy se v ČR uplatňuje přídavek max. 5 obj.% bioethanolu do motorového benzínu (ČSN EN 228 – Motorová paliva – Bezolovnaté automobilové benziny – Technické požadavky a metody zkoušení, 2004) a max. 7 obj.% FAME (Fatty Acid Methyl Esters, methylestery mastných kyselin, bionafta) do motorové nafty (ČSN EN 590 – Motorová paliva – Motorové nafty – Technické požadavky a metody zkoušení, 2004). Z různých druhů FAME se v ČR uplatňují prakticky výhradně methylestery řepkového oleje (MEŘO), a to jako biosložka do motorové nafty, 100% bionafta (ČSN EN 14 214 – Motorová paliva – Methylestery mastných kyselin (FAME) pro vznětové motory – Technické požadavky a metody zkoušení, 2009) nebo ve formě směsné motorové nafty SMN30/B30 s min. 30 obj.% MEŘO (ČSN 65 6508 – Motorová paliva – Směsné motorové nafty (obsahující MEŘO) – Technické požadavky a metody zkoušení, 2003). V roce 2009 se na trhu objevilo také palivo Etanol E85 (ČSN P CEN/TS 15293 – Motorová paliva – Ethanol E85 – Technické po-

žadavky a metody zkoušení, 2011) obsahující 70–85 obj.% ethanolu určené pro speciálně upravená vozidla.

Každé palivo distribuované na trhu musí splňovat požadavky na kvalitu dle příslušné české technické normy. Jeden z požadavků je také stanovení oxidační stability. S přidáváním biopaliv do motorových paliv byla spojena také revize některých metod a limitů uvedených v příslušných normách. V tomto článku je diskutován jeden z parametrů – oxidační stabilita, který používání biopaliv zásadně ovlivnilo.

2. Termicko-oxidační a skladovací stabilita

Termicko-oxidační stabilita paliva je důležitým kvalitativním parametrem, který vypovídá o náchylnosti paliva k jeho degradaci. Oxidace nebo také stárnutí či degradace paliva probíhá v přítomnosti kyslíku, který je v něm vždy v určité míře rozpuštěn. Určitou rychlostí (velmi pomalu) tedy oxidace paliva probíhá ihned po výrobě v rafinerii a následně během jeho skladování. Během oxidace dochází k chemickým a fyzikálním přeměnám materiálu, jejichž rychlost a průběh závisí zejména na koncentraci rozpuštěného kyslíku, teplotě, vlivu UV záření a přítomnosti některých kovů, např. železo, měď, které se vyznačují katalytickým účinkem.

Palivo je během jeho cesty od výroby až k procesu řízené oxidace paliva ve spalovací komoře pohonné jednotky automobilu vystaveno procesu stárnutí (neřízená oxidace paliva). Během této doby je palivo vystaveno různým teplotním režimům, které zahrnují teploty během skladování v intervalu do 50 °C, dále teploty v intervalu 50 až 120 °C, kterým je palivo vystaveno při cirkulaci v motoru a nakonec také intervalu vysokých teplot okolo 150 °C, kdy se palivo dostává do styku s horkým povrchem ve spalovací komoře. Současně s kyslíkem tedy čas to působí na palivo i zvýšená teplota.

Pod pojmem skladovací stabilita se rozumí odolnost vůči oxidačnímu působení kyslíku za nízkých teplot. Je tedy vyloučen vliv vysoké teploty a hlavními parametry, které ovlivňují rychlost oxidace, jsou intenzita přístupu kyslíku a přítomnost kovů.

3. Mechanismus oxidace

Oxidace probíhá radikálovým mechanismem. Přesný mechanismus oxidace je velmi složitý vzhledem k počtu jednotlivých látek v palivu¹. Během oxidace dochází jednak k tvorbě nízemolekulárních těkavých produktů (aldehydy, karboxylové kyseliny), ale vlivem oxidační polymerace také k tvorbě výšemolekulárních látek, které

se podílí na tvorbě nerozpustných úsad^{2–6}. Produktem čisté termické degradace jsou nízemolekulární látky vzniklé štěpením a výšemolekulární látky vzniklé kondenzačními reakcemi nenasycených uhlovodíkových řetězců, které se pak podílí na tvorbě nerozpustných karbonových úsad⁷. Oba typy úsad jsou ve spalovací komoře i palivových cestách nežádoucí. Různý stupeň oxidace je pak možné sledovat stanovením vybraných produktů oxidace, přehled metod je uveden v tabulce I.

Během oxidačních pochodů dochází k tvorbě kyselých oxidačních produktů, které se mohou podílet na korozi, a výšemolekulárních nerozpustných úsad, které jsou nežádoucí a mohou způsobovat ucívání palivových filtrů, zanášení vstřikovacích zařízení, tvorbu pevných úsad a laků ve spalovací komoře a selhávání různých prvků palivového systému včetně korozivního působení.

4. Vliv biosložek

U klasických minerálních paliv byl problém s oxidační stabilitou prakticky vyřešen používáním vhodně upravených ropných frakcí a automobilový benzin i motorovou naftu bylo možné skladovat i po dobu několika měsíců. S příchodem biopaliv a zejména tedy s příchodem bionafty a jejím přidavkem do čisté minerální motorové nafty, se oxidační stabilita motorové nafty zhoršila natolik, že ji není možné skladovat po dobu delší než 3 měsíce od data výroby, dle ČSN 65 6500 (Motorová paliva – Podmínky skladování a doporučená doba použitelnosti, květen 2011). V případě SMN30, která obsahuje min. 30 obj.% FAME, se doba skladování zkracuje na 2 měsíce a 100% bionaftu lze skladovat pouze 1 měsíc.

U automobilového benzínu s přidavkem bioethanolu se problém s dodržением požadavků na oxidační stabilitu

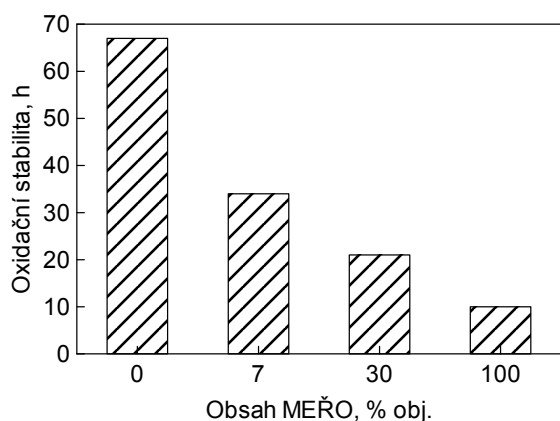
nevyskytuje. Samotný ethanol je značně odolný vůči oxidaci.

Čistě uhlovodíková paliva jsou relativně oxidačně stálá v porovnání např. s bionaftou. Nasyčené a aromatické uhlovodíky jsou velmi oxidačně stálé a jejich oxidace probíhá velmi pomalu konstantní rychlostí. Nejméně stabilní složkou paliv jsou frakce pocházející z katalytických křakovacích procesů, které obsahují alkeny, případně i dieny. Tyto uhlovodíky snadno tvoří radikály a velmi rychle podléhají oxidaci. V ČR jsou to benzinová frakce z FCC jednotky v Kralupech (Česká rafinářská, a.s.), která může tvořit až třetinu automobilového benzínu, a frakce LCO (lehký cyklový olej) z téže jednotky, která destilačně spadá do oblasti motorové nafty. Frakce LCO se využívá jako složka motorové nafty velmi omezeně, jelikož má velmi špatnou termickou stabilitu. Významnou složkou motorové nafty se LCO stává teprve až po jeho stabilizaci hydrogenačním procesem. Naproti tomu automobilový benzin může obsahovat až třetinu benzinové frakce z FCC aniž by to výrazně snížilo jeho oxidační stabilitu pod požadovanou mez (viz tabulka I). Je to dáno tím, že se tato frakce stabilizuje mírnou hydrogenací (selektivní katalytická hydrogenace), kterou se odstraní nežádoucí reaktivní dieny.

V případě FAME je jeho nižší oxidační stabilita způsobena především přítomností vícenenasyceného řetězce esteru pocházejícího z příslušné masné kyseliny. Nenasycenost řetězce způsobuje, že velmi snadno dochází k oxidaci. Přítomnost nečistot z výroby, jako jsou např. volné masné kyseliny nebo monoglyceridy v MEŘO, vede k dalšímu rapidnímu zhoršení oxidační stability paliva^{8,9}. Aktuální koncentrace MEŘO 6–7 obj.% v motorové naftě (dle ČSN EN 590 – Motorové nafty – Technické požadavky a metody zkoušení, srpen 2004) může výrazně snížit oxidační stabilitu motorové nafty, viz obr. 1. V případě směsné motorové nafty SMN 30 (dle ČSN EN

Tabulka I
Přehled metod stanovení oxidačních produktů v palivech

Parametr	Metoda	Podmínky testu	Jednotka	Lit.
Hydroperoxydy	ASTM D3703	jodometrická titrace	mg kg ⁻¹	8,11,13
Konjugované dieny	ISO 365650	UV absorpce při 232 nm	absorbance	13
Aldehydy	EN ISO 6885/AOCS Cd 18-90 Anisidinové číslo	UV absorpance při 350 nm	absorbance	4,5
Aldehydy	FTIR Anisidinové číslo	absorbance, pásy okolo 1600–1750 nm a 2600–2750 nm	absorbance	4,5
Kyselé produkty oxidace = Číslo kyselosti	ASTM D664/ČSN EN 12634 ČSN EN 14104 ČSN EN 15491/ASTM D1613	titrace se změnou pH	mgKOH g ⁻¹	8
Polymerní látky	ČSN EN ISO 16931	gelová chromatografie HPLC-RI (HPSEC)	hm. %	6
Nenasycenost – dvojná vazba	ASTM D1541/ASTM D1959 ČSN EN 14111/ ČSN 65 6164 Jódové číslo	jodometrická titrace	gI ₂ 100 g ⁻¹	3,7,9



Obr. 1. Vliv MEŘO s antioxidantem na oxidační stabilitu (metoda Rancimat) motorové nafty dle ČSN EN 590 bez biosložky¹⁰

65 6508 – Směsné motorové nafty, obsahující MEŘO – Technické požadavky a metody zkoušení, únor 2003) je zhoršení oxidační stability výrazné. Přídavek známých antioxidačních přísad nemá výrazný účinek na prodloužení oxidační stability FAME¹⁰.

Bioethanol jako čistá látka je oxidačně stálý, přesto může z výroby obsahovat organické látky jako aldehydy nebo kyseliny, které pak mohou výrazně snížit oxidační stabilitu paliva. Navíc schopnost ethanolu pohlcovat vodu vede k možnosti korozivního působení na palivovou soustavu. Aktuální koncentrace ethanolu se pohybuje do 5 obj.% v benzínu Natural 95. Kromě toho je na trhu dostupný také Etanol E85, což je palivo pro upravené zážehové motory s obsahem ethanolu 70–85 obj.%.

Vzhledem k těmto vlastnostem obou zmiňovaných biopaliv (MEŘO a bioethanol), jsou biopaliva vyloučena z přepravy potrubními systémy a jejich doba použitelnosti je omezena na 2–3 měsíce dle ČSN 65 6500 (Motorová paliva – Podmínky skladování a doporučená doba použí-

telnosti, květen 2011). Pro určité segmenty trhu, jako jsou státní hmotné rezervy, dieselagregáty nemocnic a elektráren, hasiči a apod., je také nutné právě díky špatné oxidační stabilitě bionafty dodávat pouze minerální motorovou naftu bez bionafty.

5. Možnosti stanovení oxidační stability

Metody stanovení oxidační stability pro jednotlivá paliva uvádí příslušné technické normy současně s požadavkem na hodnotu. Jejich přehled je uveden tab. II. Kromě těchto předepsaných metod existují další metody, které se využívají často pro potřeby výzkumu. Stručný přehled používaných normovaných metod je uveden v tab. III.

Pro stanovení oxidační stability automobilových benzinů předepisuje norma ČSN EN 228 metodu Indukční periody dle ČSN EN ISO 7536 (Ropné výrobky – Stanovení oxidační stability benzínu – Metoda indukční periody, 1998). Tato metoda je založena na principu oxidace paliva za přetlaku kyslíku 700 kPa při teplotě 100 °C. Během testu se kontinuálně sleduje tlak v nádobě se vzorkem, který se začne snižovat v okamžiku, kdy začnou probíhat ve vzorku oxidační děje. Tyto reakce spotřebovávají kyslík a dochází tak k rychlému poklesu tlaku v nádobě, který je doprovázen zlomem na křivce závislosti tlaku na čase. Test je ukončen, jakmile je zaznamenána hodnota poklesu tlaku 14 kPa v průběhu 15 min. Tento interval od počátku testu do rozběhnutí oxidačních reakcí se nazývá „Indukční perioda“. Vyhodnocení testu je aplikovatelné pouze pro komerční vzorky automobilových benzinů, které obsahují určité procento nenasycených nearomatických uhlovodíků (alkeny, obvykle okolo 10 obj.%). Pro nestandardní vzorky nebo benzinové frakce s velmi malým obsahem alkenů, jakožto i pro benziny s vysokým podílem biosložky, např. bioethanolu, však použité vyhodnocování nemusí mít jednoznačný výsledek. Často není dosaženo požadovaného zlomu na křivce tlaku v závislosti na čase, oxidace probíhá

Tabulka II

Přehled normovaných postupů stanovení oxidační stability paliv vyžadovaných příslušnými předpisy v ČR

Palivo	Postup	Požadavky
Automobilový benzin dle ČSN EN 228	ČSN EN ISO 7536 – Indukční perioda	minimálně 360 min
Etanol E85 dle ČSN P CEN/TS 15293	ČSN EN ISO 7536 – Indukční perioda	minimálně 360 min
Motorová nafta dle ČSN EN 590	ČSN EN ISO 12205 – Úsady na filtru ČSN EN 15751 ^a – Rancimat	maximálně 25 g m ⁻³ minimálně 20 h
FAME dle ČSN EN 14214	ČSN EN 14112 – Rancimat	minimálně 6 h
Směsná nafta dle ČSN 65 6508	ČSN EN ISO 12205 – Úsady na filtru ČSN EN 15751 ^a – Rancimat	maximálně 25 g m ⁻³ minimálně 16 h

^a Pro motorové nafty s obsahem 2 obj.% FAME a více

Tabulka III
Přehled metod stanovení oxidační stability motorových paliv

Metoda	Délka/Teplota Množství vzorku	Podmínky testu	Druh paliva	Výstup
ČSN EN ISO 7536 Indukční perioda (IP)	8–10 h/100 °C 50 ml	tlaková nádoba, kyslík 700 kPa pokles tlaku	benziny	čas do začátku oxidačních reakcí
ASTM D873 IP – Stanovení úsad	16 h/100 °C 100 ml	aparatura viz ČSN EN ISO 7536; stanovení úsad	letecká paliva	množství úsad
ASTM D5304 Metoda přetlaku O ₂	16 h/90 °C 100 ml	aparatura viz ČSN EN ISO 7536; 800 kPa, stanovení úsad	nafta, bionafta	množství úsad
ČSN EN ISO 6246 Obsah pryskyřic	30 min/50 ml 160/230 °C	tlakový vzduch/horká pára, vyhříváný kovový blok, trysky	benziny / letecký petrolej	obsah pryskyřic
ČSN EN ISO 12205 Foukání kyslíkem	16 hodin/95 °C 350 ml	skleněný reaktor, probublávání kyslíkem, stanovení úsad	nafta, bionafta	množství úsad
ČSN EN 14112 ČSN EN 15751 Rancimat test	6–25 h/110 °C 3–7,5 g	skleněná aparatura, probublávání kyslíkem; automatický přístroj	nafta, bionafta	čas do začátku oxidačních reakcí
ASTM D7525 ASTM D7545 PetroOxy tester	1–2 h/do 200 °C 5 ml	automatický přístroj, tlakový kyslík	benziny, nafty, bionafty, oleje	čas do začátku oxidačních reakcí
ASTM E2009 PDSC	1 h/20–400 °C	automatický přístroj, tlakový kyslík	nafty, bionafty, oleje	teplota začátku oxidačních reakcí
ASTM D 4625 Skladovací test	4–16 týdnů/43 °C 400 ml	skleněný reaktor, volný přístup vzdušného kyslíku	nafty, benziny	množství úsad + kyselost, peroxidy
ASTM D6468 Termická stabilita	3h/150 °C 50 ml	skleněný reaktor, volný přístup kyslíku, stanovení úsad	nafty, bionafty	množství úsad

pomalou konstantní rychlostí a pokles tlaku je po celou dobu testu konstantní a nízký např. 2–3 kPa/15 min. Tyto komplikace při vyhodnocení testu byly zaznamenány právě u benzinů s vysokým podílem bioethanolu (50 obj.% a více). Přesto je tato metoda vyžadována předpisem ČSN P CEN/TS 15293 pro palivo Etanol E85. I když oxidační stabilita paliv pro zážehové motory není z pohledu nespelnění požadavků kritickým parametrem, bude nutné tuto metodu upravit případně nahradit. Jedním z možných řešení je aplikace stejného vyhodnocení testu jako je u testu PetroOxy (viz dále) nebo nahrazení metody Indukční periody právě tímto PetroOxy testem. PetroOxy test zatím nebyl zařazen do českých technických norem, ale očekává se jeho brzká implementace po vzoru amerických norem ASTM.

Metoda ČSN EN ISO 7536 se v upravené formě používá také pro letecká paliva, střední destiláty a plastická maziva s tím rozdílem, že na konci testu se vyhodnocuje množství pryskyřičnatých úsad vzniklých za definovaných podmínek oxidace. Test je popsán v předpisu ASTM D873 (Standard Test Method for Oxidation Stability of Aviation Fuels (Potential Residue Method), 2007) pro letecký benzin a letecký petrolej a v předpisu ASTM D5304 (Standard Test Method for Assessing Middle Distillate Fuel Storage

Stability by Oxygen Overpressure, 2006) pro střední destiláty resp. motorové nafty. Opět metoda využívající tlakové zařízení jako v metodě Indukční periody (ČSN EN ISO 7536) určená pro střední destiláty. Do leteckých paliv se biopaliva přidávat nesmí, testy proto zůstávají beze změny. Metoda ASTM D5304 slouží k orientační předpovědi skladovatelnosti středních destilátů. Na základě množství úsad vzniklých během testu se dle přiložené tabulky určí, jak dlouho je možné palivo skladovat. Pro bionaftu a její směsi s motorovou naftou je odhad skladovatelnosti vytvořený na základě množství úsad pro čistě minerální motorovou naftu zcela nepoužitelný. Bionafta jako methylestery rostlinných olejů má naprosto odlišné chemické složení, které je příčinou její obecně nízké oxidační stability. Test ASTM D5304 je tedy pro bionaftu použitelný pouze v případě, že bude vytvořen nový model pro odhad skladovatelnosti založený na měření množství úsad pro bionaftu.

Při kontaktu paliva s kyslíkem a současně s horkým povrchem např. ve spalovacím prostoru dochází k tvorbě tzv. oxidačních pryskyřičných úsad, které zalepují vstřikování, zapalovací svíčky apod. Metoda, která umožňuje stanovit právě množství takto vzniklých pryskyřičných úsad, je popsána v předpisu ČSN EN ISO 6246 (Ropné

výrobky – Obsah pryskyřičných látek v palivech z lehkých a středních destilátů – Metoda odpařování tryskou, 1999) a je také vyžadována u automobilových benzinů dle ČSN EN 228 a u paliva Etanol E85. Test je založen na gravimetrickém stanovení pryskyřic zbylých po odpaření paliva při teplotě 160 °C. Tento lze bez problémů aplikovat i na směsi benzínu a bioethanolu.

Donedávna byla výchozí metodou pro stanovení oxidační stability motorové nafty metoda foukání kyslíkem dle ČSN EN ISO 12205 (Ropné výrobky – Stanovení oxidační stability středních destilátů, 1998). Během testu se sleduje náchylnost paliva k tvorbě úsad. Vzorek se intenzivně probublává kyslíkem při teplotě 95 °C a po předepsané době se u vzorku stanoví množství úsad. Pro motorovou naftu je v požadavcích dle ČSN EN 590 stanovena max. hodnota množství úsad. Použití této metody pro 100% bionaftu a směsnou motorovou naftu je velice problematické. Pro zachycení úsad je nutné používat filtry odolné FAME takové, aby s FAME neinteragovaly a v přítomnosti FAME neobtnaly (filtry ze skelných vláken). Druhý zásadní problém je spojený s rozpustností úsad. Úsady vzniklé během oxidace mají polární charakter a snadno se v bionaftě rozpouští. V důsledku toho je nelze stanovit zachycením na filtru. To platí pro úsady vzniklé jak z bionafty, tak z minerální nafty. V případě směsné motorové nafty je rozpustnost úsad částečně omezena přítomností nepolárních uhlovodíků. Určité množství úsad však v SMN30 zůstane rozpuštěno a dochází tak k podhodnocování množství vzniklých úsad. Částečně lze problém vyřešit tak, že se bionafta nebo SMN30 smísí s větším množstvím nepolárního rozpouštědla (např. iso-oktanu), sníží se tak rozpustnost úsad, které se následně stanoví na filtru. Výsledky však nebudou přesné. Z těchto důvodů byla pro směsi motorové nafty a bionafty zavedena nová metoda stanovení oxidační stability tzv. Rancimat test dle ČSN EN 14112 (Deriváty tuků a olejů – Methylestery mastných kyselin – Stanovení oxidační stability – zrychlený oxidační test, 2005) nebo ČSN EN 15751 (Motorová paliva – Methylestery mastných kyselin FAME a směsi s motorovou naftou – Stanovení oxidační stability metodou zrychlené oxidace, 2010). Metoda byla převzata z metodiky OSI (Oil Stability Index) pro rostlinné oleje dle ČSN EN ISO 6886 (Živočišné a rostlinné tuky a oleje – Stanovení oxidační stability – zrychlený oxidační test, 2009).

Rancimat test byl nejprve zaveden do požadavků na kvalitu bionafty a poté také pro SMN30 a motorovou naftu s min. 2 obj.% FAME. Během testu se vzorek probublává kyslíkem, těkavé produkty jsou zachyceny v destilované vodě, kde zvyšují její vodivost. Ze závislosti vodivosti na čase se odečte hodnota času odpovídající prudkému nárůstu vodivosti, který odpovídá rychlému nárůstu oxidačních dějů. Na rozdíl od předchozích metod se zde stanovují produkty rozkladu hydroperoxidů, zejména těkavé organické kyseliny. V českých technických normách jsou uvedeny dva předpisy pro Rancimat test, jeden pro bionaftu a jeden pro motorovou naftu a SMN30 (viz tab. II), které se liší pouze v množství analyzovaného vzorku. V případě

směsi motorové nafty a bionafty je nutné použít větší množství vzorku tak, aby byl zajištěn dostatečný signál vodivosti. Použití Rancimat testu pro čistě minerální motorovou naftu je nevhodné, neboť nárůst oxidačních reakcí je v tomto případě velmi pozvolný. Rancimat test je možné velmi snadno modifikovat a používat i pro další výzkumné účely. Snadno lze takto testovat i antioxidanty.

Nejnovější metodou pro testování oxidační stability paliv je tzv. PetroOxy test. Tento test zatím ještě nemá český ekvivalent, nicméně v poslední době je velmi rozšířenou metodou pro stanovení oxidační stability motorové nafty a bionafty. Americká verze testu je popsána v ASTM D7525 (Standard Test Method for Oxidation Stability of Spark Ignition Fuel-Rapid Small Scale Oxidation Test, 2009) a ASTM D7545 (Standard Test Method for Oxidation Stability of Middle Distillate Fuels-Rapid Small Scale Oxidation Test, 2009). Princip testu je shodný s metodou Indukční periody dle ČSN EN ISO 7536 (656182), tedy oxidace paliva pod tlakovým kyslíkem a sledování průběhu tlaku v závislosti na čase. Oproti metodě Indukční periody se však používá jiný systém vyhodnocení konce testu a to takový, že je striktně určen tlak, při němž se test ukončí. Hodnota se určí z maximálního dosaženého tlaku během testu snížením o 10 %. Tím se sice zhorší přesnost určení rychlého nástupu oxidačních reakcí u některých vzorků, na druhou stranu je možné takto určit hodnotu oxidační stability i u relativně stabilních vzorků, jako je minerální motorová nafta, Etanol E85 apod. Způsobem vyhodnocení je tento test velice univerzální a lze jej použít jak pro benziny, tak pro motorové naftu. Je možné také vytvořit korelaci mezi výsledky z PetroOxy testu a Rancimat testu, která má lineární charakter.

Skladovací stabilita středních destilátů i benzinů dle ASTM D4625 (Standard Test Method for Distillate Fuel Storage Stability at 43 °C, 2009) je v podstatě jediná normovaná metoda, která je určena pro sledování skladovací stability paliv¹¹. Princip testu je opět založen na sledování množství úsad, které vznikají během skladování vzorku. Test se provádí při mírně zvýšené teplotě 40 °C, tak aby podmínky byly co nejvíce podobné reálnému skladování^{12,13}. Během testu se sleduje změna množství úsad a z korelací ověřených v rozsahu 20–40 °C pro minerální motorovou naftu platí přibližný odhad: 1 týden při 43 °C odpovídá 1 měsíci skladování při 21 °C. Celková doba testu je v řádu měsíců. V případě přítomnosti bionafty je tato korelace zcela nepoužitelná a také dochází ke stejným problémům s rozpustností úsad jako v případě metody ČSN EN ISO 12205. Během testu je možné stanovit i jiné parametry, jako číslo kyselosti, obsah peroxidů apod., a tak sledovat změnu oxidační stability pro směsi s FAME¹³.

Metoda diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) dle ASTM E2009 (Standard Test Method for Oxidation Onset Temperature of Hydrocarbons by Differential Scanning Calorimetry, 2009) je jednou z opomíjených metod stanovení oxidační stability. Je to termoanalytická metoda, během níž se deteguje a vyhodnocuje tepelné zabarvení reakcí. Přítomnost biopaliv neovlivňuje výsledky stanove-

ní. Pro paliva se používá tlaková verze metody (PDSC), při níž je detegována teplota, kdy začnou probíhat oxidační reakce doprovázené nárůstem exotermních reakcí. Princip metody založený na proměnné teplotě je rozdílný od klasických metod, a proto se obtížně hledá korelace s klasickými metodami stanovení úsad.

Pro stanovení termické stability motorové nafty i bio-nafty lze použít metodu popsanou v ASTM D6468 (Standard Test Method for High Temperature Stability of Middle Distillate Fuels, 2008). Metoda je založená na stanovení úsad vzniklých během 90–180 min při teplotě 150 °C. Oproti oxidačním testům není vzorek vystaven intenzivnímu styku s kyslíkem, ale je vystaven relativně vysoké teplotě. Z tohoto důvodu jej není možné použít pro benziny. Úsady vzniklé během termického namáhání mají poněkud jiný charakter než úsady vzniklé během intenzivního oxidačního namáhání. Tyto úsady vznikají kondenzací a dehydrogenací nenasycených uhlovodíkových řetězců za tvorby tzv. nerozpustných karbonových úsad. Vzhledem povaze těchto karbonových úsad bude jejich rozpustnost v bionaftě velmi omezená. Přítomnost FAME v motorové naftě by tak neměla ohrozit přesnost stanovení.

6. Závěr

Po zavedení biopaliv na trh s motorovými palivy musely být revidovány některé požadavky na kvalitu paliv a také metody jejich stanovení. Významně se to dotklo zejména stanovení oxidační stability u paliv pro vznětové i zážehové motory. Metoda Indukční peridy založená na stanovení zlomového poklesu tlaku na křivce závislosti tlaku kyslíku v čase způsobeného rychlým nárůstem oxidačních reakcí je velmi obtížně aplikovatelná pro paliva s vysokým obsahem ethanolu, jako je např. Etanol E85 pro zážehové motory. Pro FAME a směsi FAME s motorovou naftou byla zavedena zcela nová metoda testování Rancimat test. Původní metoda založená na stanovení úsad zůstává v platnosti pro motorovou naftu se 7 obj.% FAME a pro SMN30, nicméně stanovení úsad je podhodnoceno díky jejich rozpustnosti ve FAME. Možné řešení pro vznětové i zážehové motory by mohl přinést tzv. PetroOxy test, který byl prozatím schválen pro ASTM normy. Pro skladovací test doposud nebyla vytvořena žádná nová korelace v oblasti skladování, která by postihovala přítomnost bio-nafty.

LITERATURA

1. Kuprowicz N. J., Ervin J. S., Zabarnick S.: *Fuel* 83, 1795 (2004).
2. Jain S., Sharma M. P.: *Renewable Sustainable Energy Rev.* 14, 1937 (2010).
3. Jain S., Sharma M. P.: *Renewable Sustainable Energy Rev.* 15, 438 (2011).
4. Che Man Y. B., Setiowaty G.: *JAOCS* 76, 243 (1999).
5. Dubois J., van de Voort F. R., Sedman J., Ismail A. A., Ramaswamy H. R.: *JAOCS* 73, 787 (1996).
6. Mittelbach M., Gangl S.: *JAOCS* 78, 573 (2001).
7. Monyem A., Canakci M., Van Gerpen J.: *Appl. Eng. Agriculture* 16, 373 (2000).
8. DuPlessis L. M., DeVilliers J. B. M., Van der Walt W. H.: *JAOCS* 62, 748 (1985).
9. Miyashita K., Takagi T.: *JAOCS* 63, 1380 (1986).
10. Bamburák L.: *Diplomová práce*. VŠCHT, Praha 2011.
11. D'Ornellas C. V.: *International Fall Fuels and Lubricants Meeting and Exposition, San Antonio, Texas, 24-27 September 2001*, <http://papers.sae.org/2001-01-3582/>, staženo únor 2012.
12. Bondioli P., Gasparoli A., Lanzani A., Fedeli E., Veronese S., Sala M.: *JAOCS* 72, 699 (1995).
13. Bondioli P., Gasparoli A., Bella L. D., Taghliabue S., Toso G.: *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 105, 735 (2003).

Z. Mužíková (*Department of Petroleum Technology and Alternative Fuels, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Oxidation Stability of Liquid Motor Fuels and Biofuels**

Oxidation stability is one of the parameters required by Czech technical standards for various types of fuel, whether for spark-ignition or diesel engines. Standard procedures for determination of oxidation stability had to be revised or new methods proposed with the advent of biofuels. The changes in oxidation stability tests due to biofuels are reviewed.