

KONTAMINACE MOTOROVÝCH NAFT BENZÍNEM

Zlata Mužíková, Pavel Šimáček

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

Během distribuce automobilových paliv dochází poměrně často ke kontaminaci motorové nafty autobenzínem. Kontaminace většího rozsahu pak vede k nevyhovujícímu bodu vzplanutí nafty. Tato práce je zaměřena na zjištění korelace mezi bodem vzplanutí motorové nafty a rozsahem její kontaminace benzínem. Pro tyto účely bylo provedeno stanovení bodu vzplanutí různých motorových naft resp. středních destilátů kontaminovaných různým množstvím benzínu. Vedle bodu vzplanutí byly vyhodnocovány i záznamy z plynově-chromatografické analýzy výše uvedených paliv.

Klíčová slova: motorová nafta, benzín, bod vzplanutí, kontaminace paliv

Došlo 7. 1. 10, přijato 4. 2. 10

1 Úvod

Motorová nafta se obecně se vyrábí mísením hydrogenačně rafinovaného petroleje a plynového oleje, jejichž vzájemný poměr se liší v letním a zimním období. Při výrobě motorových naft se uplatňují i jiné střední destiláty ze sekundárního zpracování ropy.

Bod vzplanutí motorových naft se obvykle pohybuje v rozmezí 60-80 °C, přičemž ČSN EN 590 předepisuje minimální hodnotu 55 °C [1]. V zimním období nafty obvykle obsahují větší množství lehčích frakcí pro zlepšení nízkoteplotních vlastností a bod vzplanutí se tím posunuje k nižším hodnotám.

Jakost pohonných hmot vydávaných na čerpacích stanicích by měla splňovat parametry uvedené v příslušných technických normách (ČSN EN 228 benzín, ČSN EN 590 nafta) [1,2]. Vzhledem k důsledné výstupní kontrole je nedodržení předepsaných parametrů paliv před jejich expedicí od výrobce nepravděpodobné.

Kontrolou kvality pohonných hmot je pověřena Česká obchodní inspekce, která pravidelně odebírá vzorky na čerpacích stanicích a vyhodnocuje jejich kvalitu. Ze statistického zpracování vzorků pohonných hmot dlouhodobě vyplývá, že nevyhovující vzorky naft v převážné většině nesplňují předepsaný bod vzplanutí. Například v roce 2005 odebrala ČOI 1653 vzorků motorových naft (polovina všech vzorků PHM), z nichž 7,9 % nevyhovělo předepsaným jakostním parametrům. Příliš nízký bod vzplanutí byl naměřen u 6,8 % vzorků (86 % z nevyhovujících vzorků motorových naft) [3,4,5]. Podobně se nevyhovující bod vzplanutí podílel na relativním počtu nevyhovujících vzorků i v následujících letech.

Jako nejčastější příčina nedodržení bodu vzplanutí se uvádí kontaminace motorové nafty automobilovým benzínem při přepravě cisternami, u nichž se střídá přepravované médium [3], za předpokladu, že parametry původní motorové nafty vyhovují požadavkům příslušné normy. Při střídání přepravovaného paliva (benzín a nafta) v cisternách, může zbytek předchozího paliva

v podobě smočených stěn a zbytku ve výpusti z nádrže tvořit dle velikosti nádrže a armatur různý objemový podíl. V případě nádrže o objemu 5000 l, může tvořit tento zbytek 50-100 l tedy cca 1-2 % objemu nádrže pokud je zcela plná. Při nižších dodávkách však nemusí být využita celá kapacita cisterny a rozsah kontaminace se tak zvětšuje [3].

Ke kontaminaci však může také docházet např. i při dopravě paliv produktovodem nebo při skladování. Problém s nízkým bodem vzplanutí byl zjištěn i u směsné nafty, která byla skladována v nádržích po olovnatém benzínu, a kde nebyla zaslepena rekuperační potrubí. Lehké benzínové podíly ze sběrného rekuperačního potrubí se pak rozpouštěly v bionaftě, jejíž bod vzplanutí stále klesal [3].

Pro motorovou naftu je předepsána minimální hodnota bodu vzplanutí 55 °C, čímž se řadí mezi hořlavé kapaliny III. třídy nebezpečnosti [6]. Přítomnost i malého množství benzínu v motorové naftě může způsobit pokles bodu vzplanutí pod předepsanou hodnotu.

Benzín v naftě v množství 5 % sníží bod vzplanutí např., až o 53 °C. Velikost poklesu závisí zejména na složení motorové nafty a tedy i na počátečním bodu vzplanutí, který se může lišit v závislosti na letní a zimní kvalitě nafty. U paliva, které má již z výroby relativně nízký bod vzplanutí může tak i malá technologická nekázeň přepravce či distributora způsobit pokles bodu vzplanutí pod předepsanou hodnotu [3].

Příměs do 1 % benzínu v naftě se projeví pouze snížením bodu vzplanutí, na dalších parametrech jako je destilační zkouška, nízkoteplotní vlastnosti, hustota, viskozita atd. se však taková kontaminace nemusí vůbec projevit. Pokles bodu vzplanutí má tedy především vliv na bezpečnost parametry při manipulaci a skladování, zatímco chování paliva při spalování se prakticky nemění. Vyšší koncentrace benzínu v motorové naftě však snižuje mazací schopnost paliva a zvyšuje tak opotřebení vstřikovacího systému.

Někteří přepravci paliv zastávají neopodstatněný názor, že pokud má nafta kontaminovaná benzínem

dostatek volného prostoru nad hladinou a dostatek času, tak se benzín vypaří a bod vzplanutí se vrací k původní hodnotě [7,8].

2. Experimentální část

Pro experimenty byly použity 2 základní rafinérské proudy původem z České rafinérské a.s., které se používají pro výrobu motorových naft – petrolej (Pe) a plynový olej (PO).

Vedle těchto vzorků byly pro měření použity také 4 vzorky komerčních motorových naft vyhovující předpisu ČSN EN 590, přičemž 2 nafty byly ve standardní zimní kvalitě (KOM 1 a KOM 2) a další 2 nafty představovala paliva pro arktické klima (ARK 1 a ARK 2). Do všech výše uvedených vzorků byl postupně přidán komerční autobenzín BA-95) v množství 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 a 1,25 % hm. Komerční benzín BA-95 vyhovoval požadavkům ČSN EN 228 a neobsahoval ethanol. Výčet modelových směsí byl ještě doplněn o reálný vzorek paliva odebraný z nádrže osobního automobilu, u kterého se vyskytla závada na motoru (toto palivo obsahovalo přibližně 7 % benzínu). U všech výše uvedených paliv a směsí byl stanoven bod vzplanutí v uzavřeném kelímku (Pensky-Martens) dle postupu EN ISO 2719 [9]. Opakovatelnost pro tento postup v měřeném rozmezí je 1-2 °C.

Všechna paliva byla dále analyzována plynovou chromatografií GC-FID na křemenné kapilární koloně se zakotvenou nepolární stacionární fází. Za použitých podmínek dochází při průchodu kolonou k dělení uhlovodíků podle bodu varu. Na základě retenčních časů čistých n-alkanů C₇ až C₁₂ byly u všech vzorků plochy chromatogramů rozděleny na dvě části po eluci n-alkanu C₇, C₈, C₉, C₁₀, C₁₁ resp. C₁₂. Z první části plochy a z celkové plochy chromatogramů byly vypočítány procentuální zastoupení (% hm.) „lehkých“ uhlovodíků. Výhodou plynově-chromatografické analýzy je zejména velmi malá spotřeba vzorku (řádově mikro litry). Na základě analýzy lze získat informace o složení a distribuci uhlovodíků.

Pro zjištění vlivu distribuce a skladování na bod vzplanutí kontaminované nafty byly provedeny jednoduché laboratorní zkoušky, pro které byl připraven vzorek komerční nafty kontaminované 1 % hm. autobenzínu BA-95. Během série operací zahrnující skladování paliva v uzavřené a otevřené nádobě, intenzivní míchání a odsávání parního prostoru, byl opakovaně měřen bod vzplanutí testovaného paliva.

3. Výsledky a diskuse

Motorové nafty obsahují už z výroby malé množství uhlovodíků, jak je patrné z tab. 1, které svým destilačním rozmezím náleží spíše do frakce těžkého benzínu (do benzínové frakce se obecně počítají uhlovodíky do C₁₂). Tento podíl však nepředstavuje problém z hlediska splnění požadavku na bod vzplanutí. Obsah lehkých uhlovodíků do C₇ pro vzorky uvedené v tab. 1 nepřevyšuje 0,3 % hm. Kontaminaci motorové nafty však způ-

sobuje automobilový benzín, který obsahuje i těžké složky s velice nízkým bodem vzplanutí. Benzín BA-95 obsahoval 51,2 % hm. frakce do C₇. Bod vzplanutí samotného nelze měřit, neboť je velmi nízký.

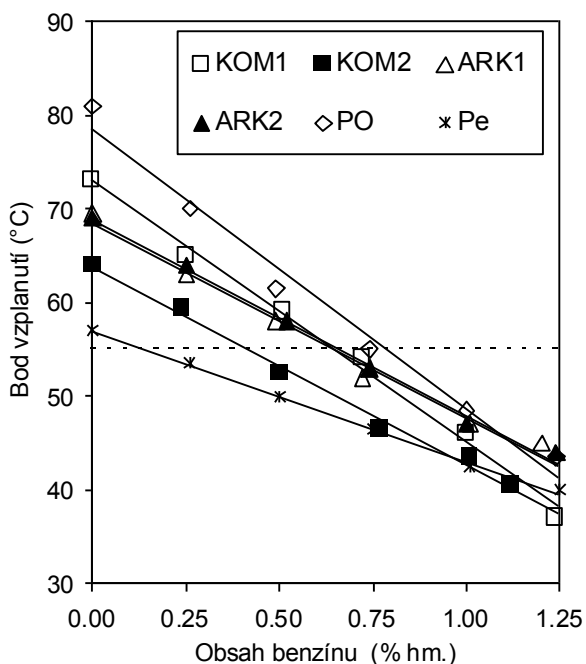
Tabulka 1: Bod vzplanutí (BV) a podíl „lehkých“ uhlovodíkových frakcí zjištěný pomocí GC-FID ve vzorcích paliv

Vzorek	BV (°C)	Podíl frakce do C _x (% hm.)					
		C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂
KOM1	73,0	0,1	0,3	0,7	3,8	12	20
KOM2	64,0	0,3	0,5	1,2	4,9	13	22
ARK1	69,5	0,1	0,5	2,3	7,0	17	33
ARK2	69,0	0,2	0,5	1,7	8,1	23	37
PO	81,0	0,0	0,6	2,1	4,3	7,1	12
Pe	57,0	0,2	1,1	4,8	17	44	70

Z provedených měření vyplývá, že příměs autobenzínu v množství 1 % hm. (cca 1,1 % obj.) snižuje bod vzplanutí všech paliv pod minimální hodnotu předepsanou pro motorovou naftu (55 °C), a to včetně plynového oleje, jehož původní bod vzplanutí byl 81 °C. V tab. 2 a na obr. 1 jsou uvedeny výsledky měření pro obsah autobenzínu v naftě v množství 0,25 ; 0,50 ; 0,75 ; 1,00 a 1,25 % hm. Přídavek 0,5 % hm. automobilového benzínu způsobil snížení bodu vzplanutí všech motorových naft o více než 10 °C, při obsahu benzínu 0,75 % hm. mají už všechny vzorky nevyhovující body vzplanutí (viz obr. 1 - přerušovaná čára v grafu). Při přídavku automobilového benzínu v množství 1 % hm. poklesl bod vzplanutí motorových naft až o 20 °C. Velikost poklesu bodu vzplanutí závisí také na složení nafty resp. jejím počátečním bodu vzplanutí (viz KOM1 a KOM2 v tab. 2).

Tabulka 2: Experimentálně zjištěné body vzplanutí (BV) vzorků s různým obsahem přidaného benzínu

Obsah BA-95 (% hm.)	BV (°C)	Obsah BA-95 (% hm.)	BV (°C)	Obsah BA-95 (% hm.)	BV (°C)
KOM1		KOM2		ARK1	
0,00	73,0	0,00	64,0	0,00	69,5
0,25	65,0	0,24	59,5	0,25	63,0
0,51	59,0	0,50	52,5	0,49	58,0
0,72	54,0	0,77	46,5	0,72	52,0
1,00	46,0	1,01	43,5	1,01	47,0
1,24	37,0	1,12	40,5	1,20	45,0
ARK2		PO		Pe	
0,00	69,0	0,00	81,0	0,00	57,0
0,25	64,0	0,26	70,0	0,26	53,5
0,52	58,0	0,49	61,5	0,50	50,0
0,74	53,0	0,74	55,0	0,75	46,5
1,00	47,0	1,00	48,5	1,01	42,5
1,24	44,0	1,24	43,5	1,25	40,0



Obr. 1: Závislosti bodů vzplanutí vzorků na obsahu přidaného benzínu

Bod vzplanutí se do 1,25 % hm. přidávaného benzínu snižuje přibližně lineárně s množstvím přidávaného benzínu. Tuto závislost lze popsat např. lineární regresí sestavenou na základě naměřených dat:

$$\text{bod vzplanutí (}^{\circ}\text{C)} = A \cdot \text{obsah benzínu (\% hm.)} + B$$

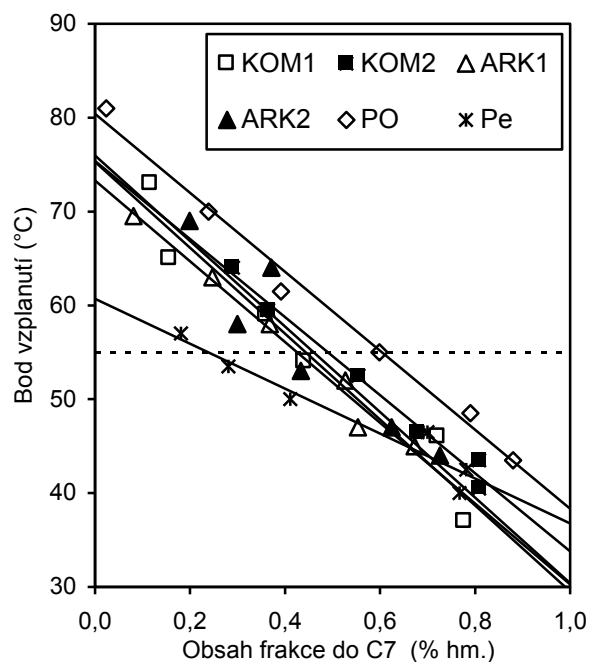
Pokud pro výpočet použijeme výše uvedené komerční nafty, petroleje i plynový olej získáme rovnici s následujícími konstantami: $A = -22,4$ a $B = 68,3$. Konstanta B (68,3) v rovnici průměrné regresní přímky představuje bod vzplanutí hypotetické průměrné motorové nafty, která nebyla sekundárně kontaminovaná benzinem. Směrnice průměrné přímky A (-22,4) by se pak dala použít k vytvoření lineární závislosti pro libovolnou motorovou naftu, kde konstantou v rovnici přímky by byl bod vzplanutí „čisté“ motorové nafty před její případnou kontaminací benzinem (např. deklarovaná hodnota bodu vzplanutí).

Na základě GC-FID analýzy motorových naft bylo zjištěno, že všechny původní nekontaminované vzorky motorových naft, petroleje a plynového oleje obsahují z výroby určitý podíl nižších uhlovodíků, které odpovídají benzinové frakci. Stejným způsobem byly analyzovány i nafty s příměsí benzínu. Nejzřetelněji se příměs benzínu projevila na frakci uhlovodíků do C_7 , která byla dále použita pro korelaci mezi bodem vzplanutí a obsahem „lehkých“ uhlovodíkových frakcí. Naměřenými body byla proložena lineární regrese (obr. 2) vyjádřená rovnicí:

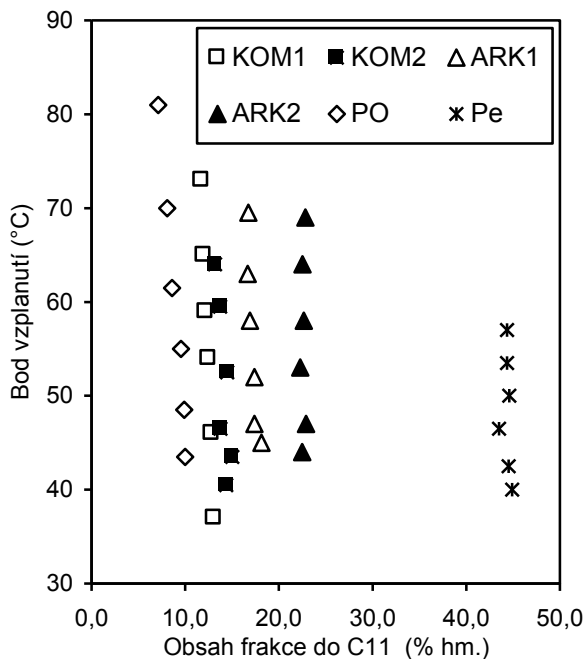
$$\text{bod vzplanutí (}^{\circ}\text{C)} = A \cdot \text{frakce do } C_7 (\% \text{ hm.)} + B$$

Je patrné, že směrnice přímek pro jednotlivé nafty jsou si podobné vyjma petroleje, u nějž stejný přírůstek

benzínu způsobil menší pokles bodu vzplanutí. Petrolej obsahuje nejvíce uhlovodíků do C_{12} z výroby ze všech použitých vzorků. Konstanty rovnice (2) pro vzorky naft (bez petroleje) jsou: $A = -42,1$ a $B = 75,4$. Konstanta B (75,4) v rovnici průměrné regresní přímky (2) je vlastně bod vzplanutí hypotetické průměrné motorové nafty, která neobsahuje uhlovodíkovou frakci do C_7 . Odchylna hodnot bodů vzplanutí vypočtených z průměrné regresní rovnice od experimentálně zjištěných v závislosti na obsahu frakce do C_7 se pohybuje do 5,5 °C, což je pro odhad přijatelné vzhledem k tomu, že opakovatelnost a reprodukovatelnost stanovení bodu vzplanutí je 2 resp. 3,5 °C. Korelace mezi body vzplanutí a obsahem frakce do C_8 a vyšší už je problematickejší, tyto uhlovodíky jsou už v nekontaminované naftě zastoupeny ve větší míře. Na obr. 3 je pro ilustraci uvedena závislost bodu vzplanutí na obsahu frakce do C_{11} .



Obr. 2: Závislosti bodů vzplanutí vzorků na obsahu uhlovodíkové frakce do C_7



Obr. 3: Závislosti bodů vzplanutí vzorků na obsahu uhlovodíkové frakce do C₁₁

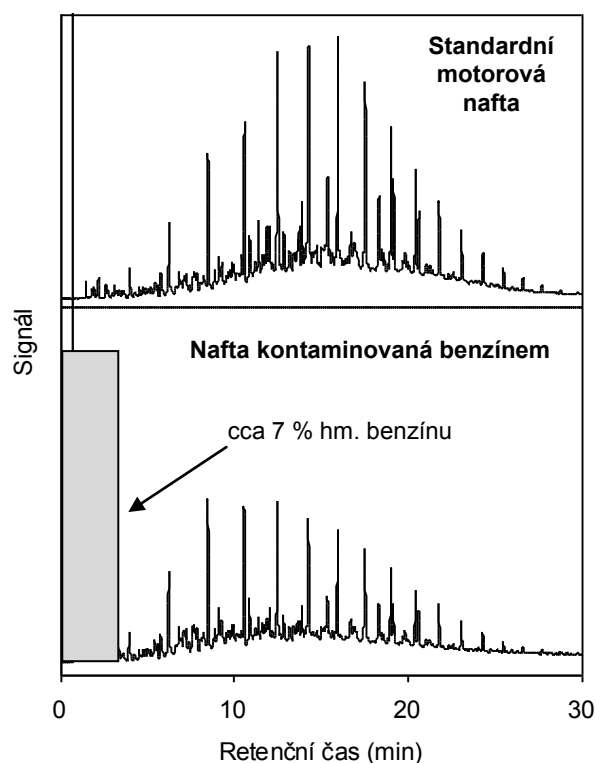
Někteří přepravci zastávají názor, že benzín, kterým byla motorová nafta kontaminována, se za nějakou dobu spontánně vypaří a bod vzplanutí se vrátí na původní hodnotu před kontaminací. Byly proto provedeny pokusy, při nichž byl za různých podmínek sledován vliv odparu na bod vzplanutí motorové nafty.

Z čerpací stanice byl odebrán vzorek motorové nafty, jejíž bod vzplanutí byl 64 °C. Po kontaminaci benzínem (Super BA-95) v množství 1 % obj. její bod vzplanutí klesl o 17 °C na 47 °C. Kontaminovaná nafta byla uskladněna 1 měsíc v uzavřené nádobě naplněné z 95 % objemu. I po měsíci skladování měla tato nafta stále stejný bod vzplanutí 47 °C.

Promíchávání kontaminované nafty také neusnadnilo vypařování benzínové složky. Nafta byla intenzivně promíchávána (magnetickým míchadlem) při 22 °C v těsně uzavřené kónické nádobě zaplněné jen ze 30 % objemu. Parní prostor nádoby (70 % obj.) byl v tomto případě větší než teoretický objem par přidaného benzínu. Po dvou hodinách míchání zůstal bod vzplanutí stále na nízké hodnotě 47 °C. Stejný pokus, ale s otevřenou nádobou se širokým hrdlem, ukázal, že po dvou hodinách míchání se odpařilo 0,036 % hm. kontaminované nafty a bod vzplanutí se zvýšil pouze o 1 °C na 48 °C. Zvýšením teploty na 37 °C a připojením vývěvy na nádobu (intenzivní odtah par) bylo po 2 hodinách a 40 minutách dosaženo odpaření 0,50 % hm. paliva a bod vzplanutí se zvýšil těsně nad normovanou hranici na hodnotu 55,5 °C. Po celkem 3,5 hodinách při teplotě 37 °C a odtahu par pak činila ztráta odpařením 0,80 % hm. Ani za těchto podmínek se bod vzplanutí nevrátil na původní hodnotu, ale jen na 61,5 °C. Aby se hodnota bodu vzplanutí vrátila na původní hodnotu 64 °C, musí se z paliva odpařit takové množství, které přibližně

odpovídá množství přidaného benzínu, jak potvrdily další pokusy. Pro nádrž o objemu 5000 l a množství benzínu 1 % obj. tzn., že se musí vypařit cca 50 l paliva.

Malá kontaminace (do cca 1 %) motorové nafty benzínem není z hlediska provozu motoru nebezpečná. Při větším obsahu benzínu v naftě se již mohou vyskytnout problémy s nedostatečnou mazivostí paliva, které mohou vést až k poruše některých součástí palivového systému. Na obr. 4 je uveden chromatogram závadné motorové nafty, která byla odebrána z nádrže osobního automobilu. U této motorové nafty ani nemohl být s dostupným vybavením stanoven bod vzplanutí, neboť byl nižší než cca 20 °C. GC-FID analýza (viz obr. 4) pak prokázala kontaminaci větším množstvím benzínu (cca 7 % hm.). Toto palivo bylo pravděpodobně příčinou samovolného „zhasínání“ zahřátého motoru.



Obr. 4: Chromatogramy z GC-FID analýzy standardní motorové nafty a nafty kontaminované velkým množstvím automobilového benzínu

3. Závěr

Na základě provedených experimentů bylo ověřeno, že bod vzplanutí motorové nafty je velice silně ovlivněn přítomností benzínové frakce. Tato závislost je v intervalu přídatku automobilového benzínu do nafty od 0 do 1,25 % hm. přibližně lineární a byla popsána regresní přímkou. Příkladový přírůstek benzínu v množství 0,75 % hm. způsobil snížení bodu vzplanutí všech motorových naft pod hranici 55 °C.

Na základě kvantifikace vybrané benzínové frakce z GC analýzy byla odvozena regresní rovnice, kterou lze použít pro odhad bodu vzplanutí případně pro posouzení stupně kontaminace motorové nafty automobilovým

benzinem, pokud není k dispozici např. dostatečné množství vzorku pro stanovení bodu vzplanutí.

Provedené experimenty simulující proces odpařování kontaminovaného paliva (1 % obj. autobenzínu v motorové naftě) při distribuci a manipulaci ukazují, že vzestup bodu vzplanutí nad normovanou hranici 55 °C je za běžných podmínek velice nepravděpodobný. Návrat bodu vzplanutí na původní hodnotu nekontaminovaného paliva je pak téměř vyloučen.

Poděkování

Tato práce byla podporována Ministerstvem školství mládeže a tělovýchovy v rámci projektu MSM 6046137304.

Literatura

1. ČSN EN 590 (2009): Motorová paliva - Motorové nafty - Technické požadavky a metody
2. ČSN EN 228 (2008): Motorová paliva – Bezolovnaté automobilové benziny – Technické požadavky a metody zkoušení
3. Na „žhavé“ téma – bod vzplanutí u nafty, Petrol noviny, 2002 <http://www.petrol.cz/noviny>, staženo listopad 2009
4. Kdo hlídá kvalitu PHM, Petrol noviny, 2000, www.petrol.cz/noviny, staženo březen 2006
5. Výsledky sledování a monitorování PHM (informace za rok 2005), www.coi.cz, staženo duben 2006
6. ČSN 65 0201 (2003): Hořlavé kapaliny – Prostory pro výrobu, skladování a manipulaci
7. Ovlivňuje příměs benzínu v naftě její bod vzplanutí? Petrol noviny, 2002 www.petrol.cz/noviny, staženo březen 2006
8. Nafta s příměsí benzínu – do třetice všeho dobrého, Petrol noviny, 2000, www.petrol.cz/noviny, staženo březen 2006
9. ČSN EN ISO 2719 (2004): Stanovení bodu vzplanutí v uzavřeném kelímku podle Penskyho-Martense

Summary

Z. Mužíková and P. Šimáček

Department of Petroleum Technology and Alternative Fuels, Institute of Chemical Technology, Prague

Contamination of diesel fuel with gasoline

Diesel fuel can be contaminated with gasoline during distribution of motor fuels. High level of contamination leads to unacceptable flash point. This work is aimed at correlation between flash point of diesel fuel and level of its gasoline contamination. Determination of flash point was performed using several diesel fuels and middle distillates contaminated with gasoline. The samples were analyzed also by gas chromatography.