

VLIV DOBY SKLADOVÁNÍ NA ÚČINEK ADITIV PRO ÚPRAVU NÍZKOTEPLNÍCH VLASTNOSTÍ MOTOROVÉ NAFTY

Aleš Vráblík, Jana Hamerníková, Simona Waňousová, José M. Hidalgo, Radek Černý

*Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum, a.s. (UniCRE), Areál Chempark, Záluží 1, 436 70 Litvínov,
e-mail: ales.vrablik@unicre.cz*

U laboratorně připravených vzorků aditivované motorové nafty s přídavkem FAME byly zkoumány rozdíly účinku aditiv upravujících nízkoteplotní vlastnosti s ohledem na dobu skladování. V případě biosložky se jednalo o FAME obsahující methylestery řepkového oleje ošetřené antioxidační přísadou. Aditivace testovaných vzorků byla provedena depresantem typu WAFI. Během testů byly sledovány rozdíly ve filtrovatelnosti (CFPP) u čerstvě připravených a „odstátých“ vzorků aditivované nafty. Bylo zjištěno, že při odstátí vzorku v temnu a bez přístupu vzduchu po dobu 3 až 6 hodin se dosáhne spolehlivějších hodnot CFPP. Hodnota CFPP se během měření zlepšovala až o 7 °C. Tímto zjištěním by se mohlo předejít nadměrnému dávkování aditiva do motorové nafty, a to hlavně v provozním měřítku.

Klíčová slova: motorová nafta, MEŘO, aditiva, nízkoteplotní vlastnosti, CFPP

Došlo 28. 6. 2016, přijato 9. 9. 2016

1. Úvod

Dlouhodobě nejpoužívanějším motorovým palivem v České republice je motorová nafta. Její celková spotřeba je značně ovlivněna objemnou nákladní, zejména pak mezinárodní dopravou. K nejdůležitějším charakteristikám motorové nafty, které mají i značný dopad na celkovou ekonomiku výrobního procesu, se řadí její nízkoteplotní vlastnosti. Tyto vlastnosti jsou závislé na složení motorové nafty, např. na různém obsahu či charakteru biosložky, a během času může docházet ke změnám nízkoteplotních vlastností v závislosti na době a způsobu skladování motorové nafty.

Tento článek se proto zabývá posouzením vlivu různého obsahu biosložky a zároveň vlivu doby od aplikace aditiva upravující nízkoteplotní vlastnosti na hodnotu filtrovatelnosti na studeném filtru (CFPP).

2. Rozbor problému

Motorová paliva, uváděná na volný trh, musí splňovat kvalitativní požadavky, které jsou pro výrobce pohonných hmot závazné. V případě motorové nafty je výrobovou normou ČSN EN 590 [1]. Při výrobě motorové nafty se obvykle používá směs různých proudů z hydrogenačního zpracování primárních a sekundárních středně vroucích frakcí, do kterých je případně přidávána biosložka v maximálním množství do 7 % obj. Akceptovanou biosložkou, běžně přidávanou k fosilnímu palivu, jsou methylestery mastných kyselin (FAME - Fatty Acid Methyl Ester) [2], nejčastěji se jedná o methylestery řepkového oleje, označované jako MEŘO. V budoucnu se uvažuje o zvýšení maximálního možného přídavku biosložky až na 20 % obj. Tento přídavek by znamenal 19% úsporu fosilního paliva, zároveň až 16% redukci emisí CO₂ [3].

Pro charakterizaci nízkoteplotních vlastností motorové nafty jsou určeny metody uvedené v následujících odrážkách. Některé z těchto metod jsou součástí skupiny

požadavků na kvalitu motorové nafty dle ČSN EN 590, další patří mezi nově vyvíjené metody s lepší charakterizací operability paliva při nízkých teplotách.

- Bod zákalu - Cloud Point (CP)
- Bod tekutosti - Pour Point (PP)
- Filtrvatelnost - Cold Filter Plugging Point (CFPP)
- Simulovaná filtrovatelnost - Simulated Filter Plugging Point (SFPP)
- Sedimentační testy - Short Sedimentation Test (SST), Cloud Short Sedimentation Test (CSST)
- Nízkoteplotní operabilita (ARAL test) - Low Temperature Operability Test

Pouhým smícháním jednotlivých komponent motorové nafty obvykle nedosahuje požadovaných vlastností. Jednotlivé vlastnosti se vylepšují přídavkem různých komerčních aditiv [2]. Do motorové nafty se při výrobě přidávají nejběžněji zvyšovače cetanového čísla, mazivostní aditiva, vodivostní aditiva a aditiva upravující nízkoteplotní vlastnosti.

Zlepšovače nízkoteplotní tekutosti, běžně nazývané depresanty, patří k nejdůležitějším aditivům diesellových paliv. Používání depresantů umožnilo rafineriím výrazně zvýšit výtěžky středních destilátů použitelných pro výrobu motorové nafty. Požadované limitní hodnoty filtrovatelnosti (CFPP) pro letní (B), přechodovou (D) a zimní (F) třídu motorové nafty, jsou uvedeny v tabulce 1.

Pro motorovou naftu v přechodovém a v zimním období jsou dosaženy právě použitím depresantů, a to v množství od desítek do několika set mg·kg⁻¹. Před zavedením těchto aditiv muselo být požadované teploty filtrovatelnosti dosaženo pouze optimalizací složení středních destilátů, ze kterých musely být destilačně odstraněny vyšší uhlovodíky. O toto množství pak byla snížena výroba motorové nafty ve prospěch produkce topných olejů. Rozvoj konverzních procesů, které by dále zhodnocovaly tyto uhlovodíkové podíly, přišel až později.

Tab. 1 Vybrané požadavky závislé na klimatických podmínkách – mírné klima [1]

Tab. 1 Selected requirements dependent of the climatic conditions – mild climate [1]

Vlastnost	Jednotka	Třída B	Třída D	Třída F
CFPP	°C, max.	0	-10	-20

Problémy s použitím motorové nafty při nízkých teplotách souvisí s obsahem vyšších parafinických uhlovodíků. Při snižování teploty dochází ke snížení jejich rozpustnosti a k přesycení roztoku. V důsledku toho nastává první fáze krystalizace, tzv. nukleace, při které dochází ke shlukování molekul parafinů za vzniku zárodků obsahujících základy krystalické struktury. Dosažením určité velikosti se ze zárodku stává poměrně stabilní krystalové jádro. Druhou fází krystalizace je růst jádra, který probíhá postupným přijímáním dalších molekul a vzniká krystal plochého tvaru s kosočtverečnou mřížkou, který je typický pro parafiny [2,4]. Tento růst pokračuje, dokud nedojde k vytvoření kontinuální sítě krystalů, která brání průtoku paliva systémem, způsobuje nedostatek paliva v motoru a v konečném důsledku způsobuje také problémy při startování vozidla v průběhu zimního období [5].

Dlouhé řetězce methylesterů mastných kyselin, které jsou obsaženy v přidávaných biosložkách, vykazují obdobné chování jako n-parafiny. Nečistoty v biosložkách anebo bionaftě, jako jsou např. monoglyceridy, mají vysokou teplotu tání, při poklesu teploty tedy krystalizují jako první a na nich pak krystalizují další látky. Z tohoto důvodu může již malý podíl bionafty ve směsi s motorovou naftou fungovat jako zdroj zárodečných center pro krystalizaci dalších látek, takže bod zákalu a filtrovatelnost takového paliva může být vyšší [6]. Zároveň budou výsledné nízkoteplotní vlastnosti do značné míry ovlivněny samotným charakterem biopaliva ve smyslu délky přítomných uhlovodíkových řetězců či umístěním a počtem dvojných vazeb, které ovlivňují jeho teplotu tání [7,8].

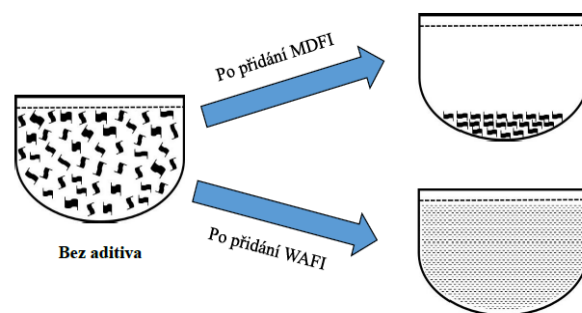
Depresanty obecně neovlivňují teplotu začátku krystalizace jednotlivých složek, brání však dalšímu růstu krystalů tím, že se adsorbují na povrchu krystalů a zabraňují jejich spojení do krystalické mřížky. Tím dochází ke zlepšení filtrovatelnosti a snížení bodu tekutosti paliva [2].

Depresanty jsou látky s dlouhým lineárním řetězcem obsahující alkyldikáry, které jsou na uhlovodíkový řetězec příčně navázány prostřednictvím polárních skupin. Jako depresanty jsou používány polymerní látky, typicky kopolymery ethylenu a vinylacetátu. Vedle aktivní složky depresanty většinou obsahují i další polární složky (např. alkoholy), které ovlivňují krystalizaci parafinů a do určité míry způsobují i lepší rozptýlení parafinů v motorové naftě [2,9]. Depresanty lze podle způsobu působení rozdělit do následujících skupin:

- Zlepšovače tekutosti (MDFI - Middle Distillate Flow Improvers), nazývány též jako modifikátory krysta-

lické struktury parafinů, řídí velikost a tvar vylučovaných krystalů, takže namísto plochých objemných krystalů s kosočtverečnou mřížkou se vylučují drobné trojrozměrné krystaly v krychlové soustavě, které mají menší sklon ucpat filtr [4].

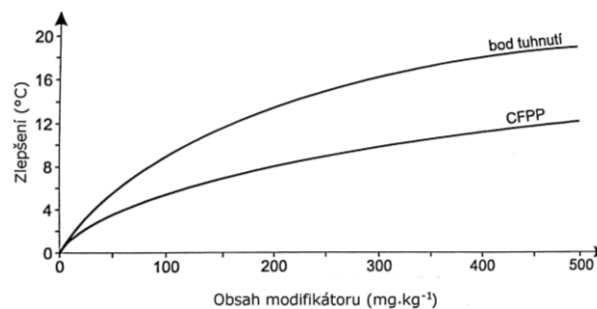
- Přísada působící proti usazování parafinů (WASA - Wax Anti-Settling Additive) disperguje a udržuje ve vznosu drobné krystaly parafinů, které se pak neusazují na dně nádrže. WASA se doporučuje používat v kombinaci s MDFI, neboť tím dochází ke zvýšení účinnosti MDFI, což se pak ve výsledku projeví na snížení celkových nákladů aditivace [4].
- Zlepšovače tekutosti působící proti usazování parafinů (WAFI - Wax Anti-settling Flow improvers) kombinují účinky předchozích dvou typů, čímž je dosaženo jejich optimální efektivity při zlepšování nízkoteplotních vlastností. Na obr. 1 je znázorněno porovnání účinku depresantu typu MDFI a kombinovaného účinku aditiva typu WAFI.



Obr. 1 Schematické znázornění tendence vylučovaných krystalů tvořit shluky a sedimentovat v motorové naftě bez použití aditiva, při aplikaci depresantu (MDFI) a při aplikaci WAFI aditiva

Fig. 1 Schematic representation of tendency of the crystals to form clumps and sediment in the diesel fuel without additive, with depressant (MDFI) and with WAFI additive

Jak ukazuje obr. 2, účinek depresantu na zlepšení nízkoteplotních vlastností v závislosti na množství přidávaného depresantu není lineární.



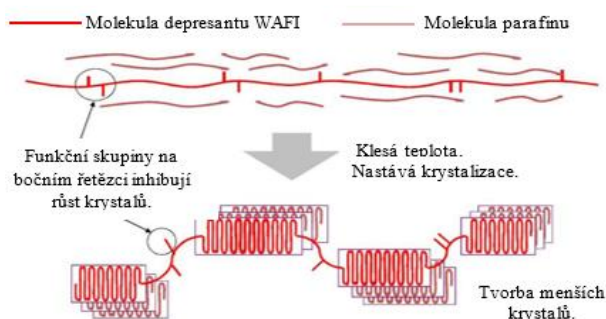
Obr. 2 Vliv obsahu modifikátoru (zlepšovače tekutosti) na filtrovatelnost a bod tuhnutí motorové nafty [4]

Fig. 2 Effect of the modifier (flow improvers) on filtration and pour point of diesel fuel [4]

Navíc při dosažení určitého bodu vyjadřujícího mezní koncentraci (není vyznačen na obrázku) nepovede již vyšší přídavek aditiva k dalšímu zlepšení dané vlastnosti, ale buď se vůbec neprojeví, anebo povede k opačnému efektu. Tento efekt se dostavuje i u jiných typů aditiv a mezní koncentrace je odlišná v závislosti na typu aditiva [6]. Účinnost depresantu obecně závisí na složení aditivovaného paliva, které je ovlivněno vlastnostmi výchozích surovin a použitou technologií výroby jednotlivých složek paliva [5].

Depresanty snižují filtrovatelnost a bod tekutosti, neovlivňují však bod zákalu [4,10]. Při ošetření paliva depresantem tak dochází ke zvyšování rozdílu mezi bodem zákalu a filtrovatelností. Z praktických zkoušek vyplývá, že pokud je tento rozdíl vyšší než 12 °C, vylučuje se již tolik parafinů, že může dojít k ucpání palivového filtru vozidla při vyšší teplotě než při laboratorní zkoušce měření CFPP [4,11]. Problémy se u těchto paliv mohou projevit zejména při dlouhodobějším skladování při teplotách blízkých se teplotě filtrovatelnosti. Z tohoto důvodu je bod zákalu v normě ČSN EN 590 uveden jako informativní parametr (max. -8 °C) u zimních druhů naft a jako povinný parametr (max. -22 °C) u arktických paliv. Snížení bodu zákalu je možné dosáhnout použitím speciálních přísad (Cloud Point Depressants - CPD), které se však u nás běžně nepoužívají.

Následující obrázek popisuje proces působení depresantu typu WAFI, při kterém je aditivum zabudováno do krystalové struktury vznikajících krystalů parafinů za snížené teploty.



Obr. 3 Mechanismus působení depresantu typu WAFI na tvorbu krystalů parafinů [12]

Fig. 3 The mechanism of effect of WAFI depressant on the paraffins crystal formation [12]

Z obrázku 3 je patrné, že správné působení aditiva, tedy zlepšení nízkoteplotních vlastností paliva, způsobí jen efektivní zabudování molekuly aditiva [12]. To potvrzuje také motoristům známý fakt, že přidáním aditiva do již zcela nebo částečně ztuhlé nafty, nedojde k jejímu rozmrznutí. Vedle teploty jsou pro efektivní zabudování molekuly aditiva do paliva a tedy účinnou aditivaci dalšími významnými faktory také homogenizace a čas [13].

3. Experimentální část

Cílem experimentální práce bylo získání závislosti změřené hodnoty CFPP motorové nafty na čase, který je

potřebný k zabudování molekul aditiva do parafinické struktury. Jako přísada zlepšující nízkoteplotní vlastnosti bylo aplikováno aditivum typu WAFI v přesně stanovených koncentracích.

3.1 Materiál a metody

Motorová nafta

Jako testovací vzorek byla použita motorová nafta zimní třídy (F) s počáteční hodnotou CFPP -10 °C, obsahující různé množství biosložky FAME (7; 20 a 30 % obj.) a dvě koncentrace aditiva (100 a 120 mg·kg⁻¹).

Obsah biosložky byl stanoven s ohledem na plánované zvyšování podílu biosložky v motorových palivech, použité koncentrace byly navrženy tak, aby aditivované vzorky splňovaly požadované limitní hodnoty CFPP a zároveň respektovaly provozní zkušenosti z procesu aditivace motorové nafty.

Podle koncentrace biosložky FAME byly výsledné směsi motorové nafty označeny jako B7 (motorová nafta s obsahem FAME 7 % obj.), B20 (obsah FAME 20 % obj.) a B30 (obsah FAME 30 % obj.).

FAME

Jako biosložka bylo použito FAME obsahující methylestery řepkového oleje (dále jen MEŘO), které byly ošetřeny pouze antioxidační přísadou v koncentraci 500 mg·kg⁻¹ během jeho výroby.

Aditiva

Aditiva byla použita pro zlepšení kvalitativních vlastností MEŘO i testovacích vzorků motorové nafty. V případě MEŘO se jednalo o antioxidační přísadu BHT (di-terc-butylhydroxytoluen) v koncentraci 500 mg·kg⁻¹. Aplikace BHT byla uskutečněna v průběhu výroby FAME. Testovací vzorky motorové nafty s různým obsahem MEŘO byly ošetřeny komerčním aditivem upravujícím nízkoteplotní vlastnosti typu WAFI (dále označen jako depresant) v koncentracích 100 a 120 mg·kg⁻¹.

CFPP

Laboratorně připravené vzorky byly hodnoceny v souladu s ČSN EN 116 s použitím plně automatického CFPP testovacího zařízení (NORMALAB NTL 450, France). Přesnost metody představuje hodnota CFPP ± 1 °C.

4. Výsledky a diskuse

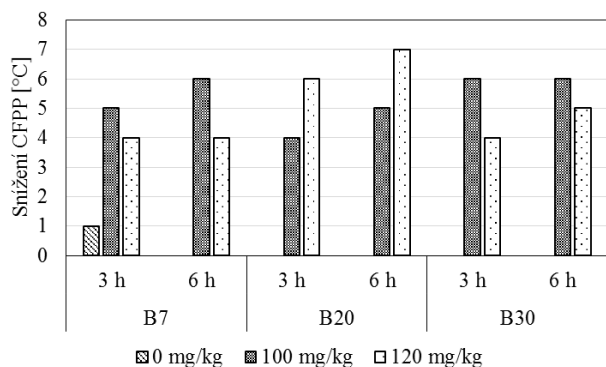
U laboratorně připravených vzorků motorové nafty s různým obsahem biosložky a depresantu byla opakovaně stanovena hodnota CFPP, a to bezprostředně po namíchání vzorku; dále po 3 a po 6 hodinách stání bez přístupu vzduchu a světla při laboratorní teplotě (tab. 2).

Výše uvedenými testy byl prokázán vliv doby skladování na počátek účinku depresantu, přičemž bylo prokázáno, že se tento jev týká pouze vzorků motorové nafty s MEŘO, které obsahovaly komerční depresant. Hodnota CFPP se během opakovaného měření snižovala, tedy zlepšovala až o 7 °C.

Tab. 2 Změna hodnot parametru CFPP v čase
Tab. 2 The change of CFPP parameter in time

Depresant [mg·kg ⁻¹]	MEŘO [% obj.]	CFPP [°C] 0 h	CFPP [°C] 3 h	CFPP [°C] 6 h
0	7	-10	-11	-10
0	20	-11	-10	-10
0	30	-12	-12	-12
100	7	-20	-25	-26
100	20	-20	-24	-25
100	30	-19	-25	-25
120	7	-20	-24	-24
120	20	-20	-26	-27
120	30	-19	-23	-24

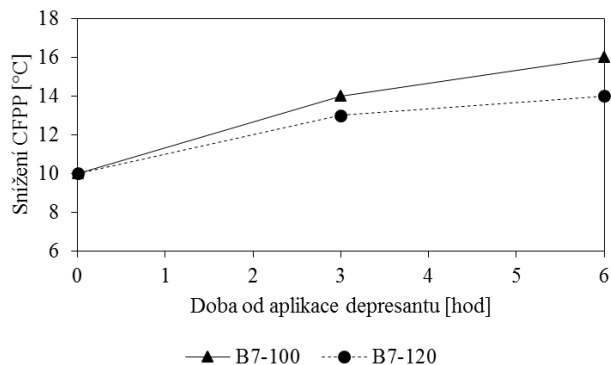
Závislost změny (snížení) hodnoty CFPP na koncentraci depresantu je znázorněna na obrázku 4. Snížení hodnoty CFPP v tomto případě představuje změnu v čase u vzorků se shodnou koncentrací aditiva.



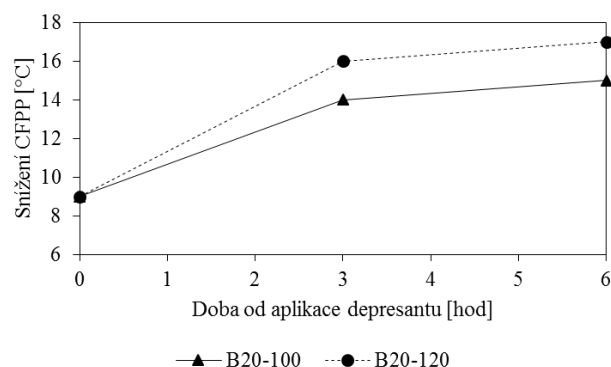
Obr. 4 Snížení CFPP u analyzovaných vzorků
Fig. 4 Reduction of CFPP for additived samples

Z uvedeného obrázku je patrný vliv koncentrace depresantu a doby skladování na změnu - snížení CFPP oproti hodnotě stanovené bezprostředně po aplikaci aditiva.

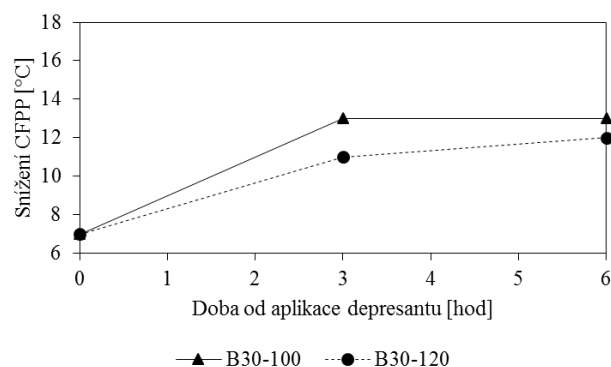
Na dalších třech obrázcích (obr. 5 – obr. 7) je naznačen možný trend snížení hodnoty CFPP oproti počáteční CFPP neaditivovaného vzorku v závislosti na době od aplikace depresantu. Vždy je uveden samostatný obrázek pro definovaný podíl biosložky ve fosilním palivu. Z uvedených obrázků je patrná největší změna hodnoty CFPP v prvních třech hodinách po aplikaci depresantu. Mezi třemi až šesti hodinami jsou již zjištěné změny minimální a pohybují se na úrovni přesnosti metody. Rovněž nebyl pozorován větší rozdíl mezi použitých koncentrací depresantu, tj. 100 a 120 mg·kg⁻¹. Během měření nebyl pozorován výraznější rozdíl mezi vzorky obsahující různý obsah MEŘO. Výsledky byly s ohledem na přesnost metody srovnatelné. Hlavním důvodem odlišných výsledků opakovaných s různým časovým odstupem od doby aplikace depresantu bude s největší pravděpodobností proces zabudovávání aditiva do krystalové struktury přítomných parafinů, ke kterému je zapotřebí dostatečný časový interval.



Obr. 5 Snížení CFPP v závislosti na čase od aplikace depresantu u řady B7
Fig. 5 CFPP reduction vs. time after depressant application for B7 samples



Obr. 6 Snížení CFPP v závislosti na čase od aplikace depresantu u řady B20
Fig. 6 CFPP reduction vs. time after depressant application for B20 samples



Obr. 7 Snížení CFPP v závislosti na čase od aplikace depresantu u řady B30
Fig. 7 CFPP reduction vs. time after depressant application for B30 samples

Jak je znázorněno na obr. 3, navázání aditiva na vznikající krystalovou strukturu zabrání jejímu dalšímu růstu.

Na základě uvedených výsledků lze odhadnout, že k tomuto procesu je zapotřebí cca 3 – 4 hodiny, během kterých dochází k aktivaci použitého aditiva.

Při laboratorním testování lze eliminovat tento jev tak, že jednotlivé vzorky budou analyzovány s určitým časovým odstupem, popř. až následující den po aditivaci, kdy je celý proces již ustálený a výsledky se tak stávají více reprezentativními. V procesním měřítku lze nesprávným hodnotám předejít analýzou CFPP u vzorků, které byly ze statického mísiče odebrány cca 4 hodiny před samotnou analýzou.

Otázkou zůstává využitelnost tzv. on-line analyzátorů pro stanovení CFPP v provozním měřítku. Z výše popsaných důvodů je nutné výsledky on-line stanovení CFPP brát s jistou rezervou. Tyto analyzátoři jsou totiž často umístěny v bezprostřední blízkosti statického mísiče, ve kterém rovněž dochází k dávkování příslušných aditiv. Rychlost zabudování aditiva do motorové nafty bude záviset na jejím složení a zároveň koncentraci použitého aditiva, což pravděpodobně ovlivní funkčnost a spolehlivost případných korekcí výsledků CFPP dosažených pomocí on-line analyzátorů.

5. Závěr

V uvedené práci byla provedena série experimentů zaměřená na dobu potřebnou k efektivnímu zlepšení hodnoty CFPP vlivem zabudování depresantu do parafinické struktury, která vzniká v motorové naftě za nízkých teplot. V souvislosti s řešenou problematikou byla nastíněna problematika počátku účinku depresantů ovlivňujících parametr CFPP.

Laboratorně byl prokázán vliv času na konečný výsledek parametru CFPP. Mezi testovanými koncentracemi příslušného depresantu nebyly pozorovány výraznější rozdíly. Laboratorní testy ukázaly, že se největší rozdíly ve stanovené hodnotě CFPP projeví během prvních tří hodin po aplikaci depresantu do motorové nafty.

Uvedená skutečnost může mít dopad na výrobu motorových paliv v provozním měřítku, kde vlivem zkreslené hodnoty CFPP získané pomocí on-line analyzátorů může docházet k nadbytečné aditivaci motorové nafty a tím i ke značným ekonomickým ztrátám.

Poděkování

Projekt byl řešen s finanční podporou Ministerstva průmyslu a obchodu České republiky, které poskytlo prostředky v rámci Institucionální podpory na dlouhodobý koncepční rozvoj výzkumné organizace. Projekt byl začleněn do Národního programu udržitelnosti I Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky prostřednictvím projektu Rozvoj centra UniCRE, identifikační kód LO1606.

Literatura

1. ČSN EN 590: Motorová paliva – Motorové nafty – Technické požadavky a metody zkoušení (2014).
2. Smith P. C., Ngothai Y., Nguyen Q. D., O'Neill B. K.: Improving the low-temperature properties of biodiesel: Methods and consequences. *Renewable Energy* 2010, 35(6), 1145-1151.
3. Harrow G.: E85 and biodiesel deployment, NREL/PR-540-42312. Clean cities activity. Golden, CO, USA: National Renewable Energy Laboratory; 2007.
4. Matějovský V.: Automobilová paliva, 1st ed.; Grada Publishing: Praha, 2005.
5. PETROL media, s.r.o.: Vladimír Matějovský – Příklady do nafty (Aug. 2012). <http://www.petrol.cz/aktuality/archiv/2012/37/priklady-do-nafty-1589.aspx> (accessed April 23, 2015).
6. Třebický V.: Současný stav paliv. *TriboTechnika* 2012, 5 (6), 18-21.
7. Moser B. R. Biodiesel production, properties, and feedstocks. *In vitro Cell Dev Biol-Plant* 2009, 45, 229–66.
8. Knothe G.: Improving biodiesel fuel properties by modifying fatty ester composition. *Energy Environ Sci* 2009, 2, 759–66.
9. Dwivedi G.; Sharma M.: Impact of cold flow properties of biodiesel on engine performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2014, 31, 650-656.
10. Vráblík A., Zbuzek M., Hamerníková J., Němec J., Černý R.: Proceedings of 3rd International Conference on Chemical Technology, April 13. – 15., Mikulov – Czech Republic (Czech Society of Industrial Chemistry, ed.), 137-142, Praha 2015.
11. Biom.cz: Kizlink J. – Vliv biopaliv na motory (April 2010). <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/vliv-biopaliv-na-motory> (accessed Aug 03, 2015).
12. Lee J.: The Modified - treatment study of WAFI for the Cold Property Control in Winter Season. In Advances in Refining and Catalytic Technologies, Fuel Quality and Alternative Energy, The 4th Japan-China-Korea Petroleum Technology Congress 2011; Feb 22-23, 2011.
13. PETROL media s.r.o.: Vladimír Matějovský – Prevence proti zamrznutí nafty (Feb. 2014). <http://www.petrol.cz/aktuality/archiv/2014/9/prevence-proti-zamrznuti-nafty-3685.aspx> (accessed Sep 02, 2016).

Summary

Aleš Vráblík, Jana Hamerníková, Simona Waňousová,
José M. Hidalgo, Radek Černý
Unipetrol Centre of Research and Education, a.s

The influence of storage time on the effectivity of additives for improvement of diesel fuel low-temperature properties

The differences between the low-temperature properties of additived diesel fuel containing rapeseed oil methyl ester (RME) were identified with respect the time of

storage. All the used samples were prepared in the laboratory scale. The RME was modified using antioxidant and diesel fuel was treated with depressants, WAFI type. The differences in the value of the cold filtration plugging point (CFPP) were observed depending on time of the depressants application. The biggest changes were measured in the first three hours after application. The most accurate results showed the sample which were 3 – 6 hours old. The value of CFPP was improved by up to 7 °C during the storage time. This finding could prevent the overdosing of the depressants for diesel fuel, especially on the commercial scale.