

OXIDAČNÍ STABILITA MOTOROVÉ NAFTY BĚHEM DLOUHODOBÉHO SKLADOVÁNÍ

Zlata Mužíková, Pavel Šimáček

VŠCHT Praha, Technická, 166 28 Praha 6 – Dejvice, zlata.muzikova@vscht.cz

Motorová nafta doznala za posledních 25 let velikých změn ve složení. Naposledy to byl přírůstek biopaliv v roce 2007, který zásadně ovlivnil možnosti jejího dlouhodobého skladování. I za současných podmínek je však nutné v některých případech motorovou naftu dlouhodobě skladovat. A právě možnosti predikce skladovatelnosti motorové nafty jsou předmětem řešerše tohoto článku. Cílem bylo shrnout možnosti a navrhnout postup pro sledování a predikci její dlouhodobé skladovatelnosti.

Klíčová slova: motorová nafta, oxidační stabilita, skladovatelnost

Došlo 12. 11. 2021, přijato 24. 02. 2022.

1. Úvod

Složení motorové nafty se v průběhu několika desítek let změnilo zcela zásadním způsobem. Prvním faktorem ovlivňujícím technologii výroby motorové nafty byly stále se zpřísnující normy na kvalitu paliva z pohledu minimalizace emisí polutantů z výfukových plynů a s tím spojeným zajištěním správné a dlouhodobé funkce katalytických emisních systémů. K tomu se přidal faktor dlouhodobé zvýšené poptávky po motorové naftě a také snaha využít veškeré dostupné rafinérské proudy a zachovat přitom splnění všech požadavků na kvalitu paliva.

Třetím faktorem, který zcela změnil povahu motorové nafty, původně zcela minerálního původu, byl přírůstek biosložek implementující evropskou legislativu a cíle týkající se využití obnovitelných zdrojů energie v dopravě. Přimíchávání biosložek je v ČR povinné od roku 2007 pro všechny dodavatele automobilových benzinů a motorových naft [1]. Standardní a nejčastěji přidávanou biosložkou do motorových naft jsou methylestery mastných kyselin (FAME) vyráběné z rostlinných olejů a živočišných tuků. Chemická povaha FAME je však odlišná od složení čistě minerální motorové nafty, což podstatně omezuje možnosti dlouhodobého skladování jak čistých FAME, tak směsných paliv FAME obsahujících. Druhou, ve větším měřítku využívanou biosložkou, je produkt hydrogenace rostlinných olejů a/nebo živočišných tuků označovaný jako HVO (Hydrotreated Vegetable Oils). HVO mají uhlovodíkovou povahu, jejich chemické složení je podobné motorové naftě a při jejich skladování nehrozí takové komplikace jako v případě FAME [1].

V případech, kdy je nutné skladovat motorové nafty po delší dobu, ať už se to týká např. státních hmotných rezerv nebo záložních dieslových agregátů apod., je vyloučeno použití biosložek typu FAME. Bezproblémová skladovatelnost motorové nafty totiž úzce souvisí s její oxidační stabilitou, která se odvíjí od jejího složení.

2. Složení motorové nafty

Motorová nafta dostupná na trhu v ČR musí splňovat požadavky specifikace ČSN EN 590 [2]. Obecně lze

říci, že je to směs uhlovodíků ropného původu, která může obsahovat také uhlovodíky vyrobené hydrogenací rostlinných olejů (HVO), a dále biosložky typu FAME vyrobené transesterifikací rostlinných olejů. Z pohledu dlouhodobého skladování je však přítomnost biosložek typu FAME nežádoucí, neboť negativně ovlivňují její dobu použitelnosti, tzn. v jakém časovém horizontu je nutné naftu spotřebovat, aby tato neohrozila palivový systém a nezpůsobila nefunkčnost nebo dokonce poškození motoru, resp. jeho palivového systému [1]. V tab. 1 je uvedena doporučená doba použitelnosti dle ČSN 65 6500 [3]. Z tabulky 1 je patrné, že přítomnost biosložky typu FAME vylučuje možnost dlouhodobého skladování motorové nafty. I nízký obsah FAME v řádu do 1 % může výrazně zhoršit parametry během skladování [1, 7].

Tab. 1 Doporučená doba použitelnosti dle ČSN 65 6500 [3]

Tab. 1 Recommended durability according to Czech standard ČSN 65 6500 [3]

Palivo	Doba použitelnosti	Obsah FAME
Motorová nafta dle ČSN EN 590 [2]	3 měsíce	max. 7 % obj.
FAME dle ČSN EN 14214 [4]	1 měsíc	100 % obj.
Směsná mot. nafta dle ČSN 65 6508 [5]	2 měsíce	min. 30 % obj.
HVO dle ČSN EN 15940 [6]	nestanoveno	max. 7 % obj.

Doba použitelnosti uvedená v tabulce 1 vychází ze zkušeností získaných během plošného uvádění biopaliv do provozu. V českých normách a předpisech není k dispozici žádný návod, který by umožnil předpovědět skladovatelnost paliva. Při skladování motorové nafty se proto průběžně kontroluje její kvalita s ohledem na dostatečnou rezervu v kvalitě paliva před jeho vyskladněním tak, aby po přidávku biosložky motorová nafta splnila požadavky dle ČSN EN 590 [2]. V následující kapitole je uveden souhrn dostupných informací týkajících se

možností sledování oxidační stability motorové nafty během skladování a možností predikce její skladovatelnosti.

3. Mechanismus a faktory ovlivňující oxidační stabilitu

Během skladování paliva dochází postupně vlivem kyslíku ke změnám v jeho chemickém složení a ve fyzikálních vlastnostech [1]. Míra odolnosti paliva vůči působení kyslíku, resp. vůči chemickým změnám, které přítomnost kyslíku vyvolává, se nazývá oxidační stabilita (stálost). Vzhledem k tomu, že palivo se už při výrobě dostává do styku se vzduchem, tzn., že kyslík je vždy v určitém množství rozpuštěný přímo v palivu [1], oxidace paliva tak může probíhat určitou (velmi malou) rychlostí ihned po výrobě v rafinerii a následně pak během jeho distribuce a skladování. Oxidační působení kyslíku vede k degradačním procesům, které jsou doprovázeny změnou chemického složení paliva a jeho fyzikálních vlastností [1].

Během oxidace paliva dochází nejprve k tvorbě hydroperoxidů. Jsou to primární produkty oxidace vzniklé zakomponováním molekuly kyslíku do molekuly paliva. Hydroperoxydy se během dalšího stupně oxidace rozkládají na nízkomolekulární těkavé látky typu aldehydů a karboxylových kyselin [1, 7, 8]. Tyto produkty mají kyselý charakter a vykazují korozivní vlastnosti [1]. Vlivem následných polymeračních a polykondenzačních reakcí dochází v pokročilejším stádiu oxidace také k tvorbě vysokomolekulárních nerozpustných organických látek, které jsou zodpovědné za vznik úsad nerozpustných v palivu [1, 7, 8, 9]. Tyto úsady se vylučují na dně a na stěnách nádrží i v potrubních a palivových systémech, kde mohou způsobit ucpávání a negativně tak ovlivnit správnou činnost vstřikovačů i měřících a regulačních prvků [9]. Přehled produktů oxidace a jejich možností stanovení v motorové naftě jsou uvedeny v tab. 2.

Tab. 2 Přehled produktů oxidace a jejich stanovení
Tab. 2 Oxidation products and their determination

Produkt (fáze oxidace)	Metoda stanovení
Hydroperoxydy (primární)	ASTM D3703 [10], ČSN EN ISO 3960 [11]
Aldehydy (sekundární)	Anidisinové číslo dle ČSN EN ISO 6885 [12], AOCs Cd 18-90 [13]
Karboxylové kyseliny (sekundární)	Číslo kyselosti dle ASTM D664 [14], ČSN EN 12634 [15], ČSN EN 14104 [16], ASTM D1613 [17]
Nerozpustné látky (sekundární)	ČSN EN ISO 16931 [18] ČSN EN ISO 12205 [19]

Oxidační stabilita motorové nafty má přímou souvislost se složením paliva. Oxidační stabilita čistě uhlovodíkové (minerální) motorové nafty je nejvíce ovlivněna přítomností nenasyčených uhlovodíků obsahujících

ve svých molekulách dvojnou vazbu. Oxidační stabilita uhlovodíků klesá v řadě nasycené uhlovodíky > aromatické uhlovodíky > alkeny [1, 9]. Použitím vhodných ropných frakcí lze dosáhnout kvality vhodné k delšímu skladování a k tvorbě zásob (např. státní hmotné rezervy). Přídavek biosložky typu FAME, která obsahuje velké množství dvojných vazeb C=C, zhoršuje oxidační stabilitu motorové nafty natolik, že ji není možné dlouhodobě skladovat [1, 3]. Částečně lze oxidační stabilitu vylepšit pomocí antioxidantů [1, 9], nicméně v přítomnosti FAME dochází jen k nepatrnému zlepšení „životnosti“ motorové nafty (zlepšení oxidační stability) z pohledu skladování [1, 3]. Co se týká biosložky typu HVO vyrobené hydrogenací rostlinných olejů, ta neobsahuje molekuly s dvojnou vazbou a je oproti FAME oxidačně stabilnější [1].

Kromě složení a technologie výroby je oxidační stabilita motorové nafty rovněž značně ovlivněna podmínkami, při kterých je s motorovou naftou manipulováno (skladování, přeprava a distribuce). Mezi faktory ovlivňující negativně oxidační stabilitu motorové nafty patří obecně vysoká teplota, vysoký obsah rozpuštěného kyslíku spojený s velkým fázovým rozhraním nafta–vzduch vztaženým na objem nafty, UV záření a přítomnost kovů s katalytickým účinkem, které podporují a urychlují proces oxidace [1, 7, 8, 9, 20, 21]. Z běžných konstrukčních kovů, se kterými může přijít motorová nafta do kontaktu, lze uvést především železo, dále pak měď, kobalt, nikl, zinek, chrom a hliník. Z literatury přitom vyplývá, že největším katalytickým účinkem se vyznačuje měď a železo, zatímco zinek má na zhoršení oxidační stability relativně malý vliv [20–26].

4. Metody hodnocení oxidační stability

Oxidační stabilitu lze hodnotit několika způsoby. Kvalitativní požadavky pro motorovou naftu jsou uvedeny v normě ČSN EN 590 [2], která vyžaduje pro stanovení oxidační stability motorové nafty zkoušku stanovení úsad dle ČSN EN ISO 12205 [19]. V případě, že palivo obsahuje více než 2 % obj. FAME, pak norma vyžaduje i stanovení vodivosti dle ČSN EN 15751 [27] (nebo též označovaný jako Rancimat test). Zkouška je založena na sledování tvorby těkavých polárních produktů oxidace způsobujících zvýšení vodivosti vody, do níž jsou absorbovány, zatímco druhá zkouška stanovuje množství vzniklých nerozpustných úsad za přesně stanovených podmínek tepelného a oxidačního namáhání. Přehled požadavků je uveden v tab. 3. Tyto dvě zkoušky (úsady, vodivost) se používají pro stanovení oxidační stability nafty pro potřeby příslušných kvalitativních norem, nicméně nepodávají žádné další informace o možnostech skladování na základě stanovených hodnot.

Z dostupné literatury byl dále vytvořen přehled různých metod a možností, jak sledovat změnu oxidační stability a vybraných vlastností paliva během skladování. Základní produkty oxidace nafty a možnosti jejich stanovení jsou popsány v tab. 2. Kromě těchto jmenovaných produktů lze dále oxidaci sledovat měřením dalších parametrů uvedených v tab. 4.

Tab. 3 Přehled normovaných zkoušek pro zjištění oxidační stability nafty**Tab. 3** Oxidation tests and limits for diesel fuel

Palivo	Měřený parametr	Limit
Motorová nafta dle ČSN EN 590 [2]	úsady vodivost ^A	max. 25 g.m ⁻³ min. 20 h
FAME dle ČSN EN 14 214 [4]	vodivost ^B	min. 8 h
Směsná motorová nafta dle ČSN 65 6508 [5]	úsady vodivost ^A	max. 25 g.m ⁻³ min. 20 h
HVO dle ČSN EN 15940 [6]	úsady vodivost ^A	max. 25 g.m ⁻³ min. 20 h

Úsady – ČSN EN ISO 12205 [19]

Vodivost^A – ČSN EN 15751 [27] pro naftu s obsahem FAME > 2 % obj.

Vodivost^B - ČSN EN 14112 [28] pro FAME

Přehled dostupných normovaných metod pro stanovení oxidační stability a jejich opakovatelnost a reprodukovatelnost je uveden v tab. 5. Jako první metoda je uvedeno stanovení úsad metodou zrychlené oxidace za zvýšené teploty dle ČSN EN ISO 12205 [19]. Je to zkouška oxidační stability vyžadovaná normou na kvalitu nafty ČSN EN 590 [2]. Limitní hodnoty jsou uvedeny v tab. 3. Výsledkem je množství nerozpustných látek = úsad, jež představují produkty sekundární oxidace, vzniklých za daných podmínek. Nevýhoda této zkoušky spočívá v časové náročnosti, velké spotřebě vzorku a v poměrně širokém intervalu reprodukovatelnosti, viz tab. 5, který např. pro max. povolenou hodnotu obsahu úsad 25 g.m⁻³ (viz tab. 3) činí 13 g.m⁻³, tedy 56 %. Lze s ní s výhodou porovnat druhy naft podle náchylnosti k tvorbě úsad. Samotné výsledky však nevypovídají o tom, v jaké fázi oxidace se nafta nachází.

Druhým testem v tab. 5 je stanovení vodivosti [27, 28], zkouška, která se využívá pro stanovení oxidační stability motorové nafty dle ČSN EN 590 [2] s obsahem

FAME větším než 2 % obj. Časovou náročnost metody částečně kompenzuje malá spotřeba vzorku. Výsledkem je čas do začátku exponenciálního nárůstu vodivosti způsobené přítomností těkavých oxidačních produktů, které vznikají jako sekundární produkty oxidace rozkladem hydroperoxidů. Posuzuje se tedy, po jaké době dojde k rozvoji rychlých oxidačních reakcí. Je to vhodná metoda pro porovnání oxidační stability naft s obsahem FAME nebo např. pro testování antioxidantů. Pro čisté minerální nafty však není tato metoda zcela vhodná, neboť délka testu je v tomto případě neúměrně dlouhá a spojená s obtížným vyhodnocením výsledků [1]. Limitní hodnoty pro jednotlivé druhy naft jsou uvedeny v tab. 3. Reprodukovatelnost vypočítaná dle tab. 5 je v případě limitu 8 h (viz tab. 2) pro FAME 2,3 h a v případě limitu 20 h (tab. 2) je to 4,2 h, tedy přibližně rozmezí 20–30 %.

Třetí metoda v tab. 5 je tzv. PetroOxy test [33, 34], což je rychlá a jednoduchá metoda stanovení oxidační stability všech druhů naft i bionaft, která udává časový interval do začátku oxidačních reakcí. Ten je indikován poklesem tlaku kyslíku v uzavřené nádobě se vzorkem. Reprodukovatelnost vypočítaná dle tab. 5 se pro interval 30–60 minut pohybuje v řádu 10 %.

Čtvrtá metoda v tab. 5, metoda přetlaku kyslíku [37], je založena na podobném principu jako metoda č. 1. v tab. 5. Stanovuje se množství úsad/nerozpustných látek po zrychlené oxidaci při 90 °C s tím rozdílem, že nedochází k intenzivnímu probublávání vzorku kyslíkem, nýbrž vzorek je umístěn v tlakové nádobě s kyslíkem. Reprodukovatelnost výsledků je podobná jako v případě první metody z tab. 5 a dosahuje 56 % z průměrného výsledku.

Pátá metoda uvedená v tab. 5 je principiálně zcela odlišná od výše jmenovaných. Diferenciální skenovací kalorimetrie je založena na zjištění teploty, při které dochází k nárůstu oxidačních reakcí spojených s uvolněním exotermního tepla [38].

Poslední metoda č. 6 je skladovací test pro motorovou naftu a bude popsána v další kapitole.

Tab. 4 Přehled parametrů nafty měnících se během oxidačního stárnutí**Tab. 4** Parametres influenced by oxidation

Parametr	Popis	Metoda stanovení
Antioxidant	Běžně se přidává do nafty. Spotřebovává se při reakci s oxidačními produkty a zamezuje tak rozvoji rychlých oxidačních reakcí. Sledování poklesu jeho množství.	GC-MS [9,29]
Vazby C=C	Uhlovodíky s vazbami C=C podléhají snadno oxidaci. Sledování poklesu obsahu vazeb C=C.	Bromové číslo ASTM D1159 [30]
Vazby C=O	Oxidační produkty. Sledování nárůstu obsahu.	Infračervená spektroskopie [35,36]
2-EHN	2-Ethylhexylnitrát se přidává do motorové nafty pro zvýšení cetanového čísla. Snadno se oxiduje. Sledování poklesu jeho obsahu.	UV-VIS [31], ASTM D1839 [32]
Kyslík	Na oxidaci se podílí kyslík rozpuštěný v palivu. Sledování poklesu tlaku O ₂ v uzavřené nádobě.	PetroOxy ASTM D7545 [33], ČSN EN 16901 [34]
Barevnost	Sledování změn v absorbanci v UV-VIS oblasti. Oxidační produkty zvyšují absorbanci.	UV-VIS [35,36]

Tab. 5 Normované metody stanovení oxidační stability**Tab. 5** Standardized methods of oxidation stability determination

Délka testu Teplota Množství	Provedení testu	Výstup	Aplikovatelnost Opakovatelnost r* Reprodukovatelnost R*	(jednotka) (jednotka)
1. Stanovení úsad dle ČSN EN ISO 12205 [19]				
16 h 95 °C 400 ml	Skleněný reaktor Probublávání O ₂ Stanovení úsad	Stanovení úsad (nerozpustné látky)	Všechny druhy naft $r=5,4*(x*10^{-1})^{0,5}$ $R=10,6*(x*10^{-1})^{0,25}$	(g.m ⁻³) (g.m ⁻³)
2. Vodivost dle ČSN EN 14 112 (FAME) [28], ČSN EN 15751 (Motorová nafta) [27]				
6-25 h 110 °C 3-7,5 g	Skleněná aparatura Probublávání O ₂ Automatický přístroj	Interval do nárůstu sekundárních oxid. produktů (aldehydy, karbox. kyseliny)	Pro nafty s min. 2 % obj. FAME, FAME, testování antioxidantů. $r=0,09*x+0,16$ [28], $r=0,04344*x+0,22027$ [27] (h) $R=0,26*x+0,23$ [28], $R=0,19038*x+0,37269$ [27] (h)	(h)
3. PetroOxy test dle ASTM D7545 [33], ČSN EN 16091 [34]				
1-3 h 140 °C 5 ml	Kovová cela Tlakový O ₂ 700 kPa Automatický přístroj	Interval do nárůstu primárních oxidačních reakcí	Všechny druhy naft $r=0,0288*x+0,4965$ [34] $R=0,0863*x+1,3772$ [34]	(min) (min)
4. Metoda přetlaku O ₂ dle ASTM D5304 [37]				
16 h 90 °C 100 ml	Skleněný reaktor Tlaková nádoba plněná O ₂ na 800 kPa	Stanovení úsad (nerozpustných látek)	Všechny druhy naft $r=0,21*x$ $R=0,56*x$	(mg.100 ml ⁻¹) (mg.100 ml ⁻¹)
5. Metoda diferenciální skenovací kalorimetrie dle ASTM D2009 [38]				
1 h 20-400 °C µg	Tlakový O ₂ Automatický přístroj	Teplotní průběh exotermních oxidačních reakcí	Všechny druhy naft Není k dispozici Není k dispozici	(°C) (°C)
6. Skladovací test dle ASTM D4625 [39]				
4-24 týdnů 43 °C 400 ml	Skleněný reaktor Volný přístup vzdušného O ₂	Stanovení úsad (nerozpustných látek)	Všechny druhy naft $r=0,62*\sqrt{x}$ $R=2,20*\sqrt{x}$	(mg.100 ml ⁻¹) (mg.100 ml ⁻¹)

*x je průměr dvou stanovení

5. Návrh testu pro sledování skladovatelnosti motorové nafty

Na základě šetření provedeného v dostupné literatuře bylo zjištěno, že pro odhad skladovatelnosti motorové nafty v současné době existuje pouze jediný test ASTM D4625 [39, 40, 41], který je z pohledu vývoje analytických metod zastaralý, a který vychází z korelací zjištěných u motorových naft vyráběných v 90. letech minulého století na americkém kontinentu. Tento test byl poprvé uveden do ASTM norem v roce 1992, od té doby prošel několika revizemi, nicméně podstata zůstala stále stejná. S vývojem analytických metod a se změnami technologií výroby motorové nafty vzniká požadavek na predikci skladovatelnosti motorové nafty za aktuálních podmínek.

Test ASTM D4625, viz tab. 5, je založen na skladování vzorku nafty o objemu 400 ml v inkubátoru při 43 °C a následném stanovení úsad. Skladování probíhá ve skleněném reaktoru s volným přístupem vzdušného kyslíku. Principem testu je přibližně čtyřnásobné [39]

urychlení oxidace zvýšením teploty z 21 na 43 °C. Jeden týden skladování při 43 °C potom odpovídá přibližně jednomu měsíci skladování při 21 °C [39] a např. celkovou dobou testu 6 měsíců lze simulovat skladování nafty po dobu 2 let při 21 °C. Odběr vzorku během testu při 43 °C se provádí po 4, 8, 12, 18 a 24 týdnech. Korelace pro reálně skladovanou naftu je však v tomto v případě velice přibližná a vždy záleží na konkrétním složení motorové nafty, tzn. i na technologii výroby a skladovacích podmínkách.

Pro rychlou predikci skladovatelnosti je tento test velice nepraktický jednak z pohledu délky testu a také z pohledu časově náročného stanovení úsad během testu. S určitými úpravami a s využitím moderních analytických metod se však tento test jeví jako vhodný nástroj pro predikci stability motorové nafty. Výrazné zkrácení testu je možné dosáhnout zvýšením teploty. Na základě přibližného pravidla, kdy zvýšením teploty o 10 °C dochází ke zdvojnásobení rychlosti oxidace [9, 39], lze odhadnout, že zvýšením teploty testu na 80–100 °C se dosáhne zkrá-

cení testu přibližně na 1–2 týdny z původních šesti měsíců. Je však nutné počítat s tím, že tento odhad je velice přibližný a bez korelace výsledků s reálně skladovanou naftou nevhodný pro závaznou predikci skladovatelnosti motorové nafty.

Výběrem vhodných laboratorních zkoušek je možné během testu monitorovat průběh oxidačních pochodů během skladování. Zkoušky musí být nejlépe rychlé, jednoduché, s malou spotřebou vzorku a s vysokou mírou informací o stavu oxidační stability nafty.

Nahrazením zkoušky ČSN EN 12 205 [19] na stanovení úsad, pro kterou je nutné použít velké množství vzorku (350 ml), jinými vhodnými zkouškami, se dosáhne zmenšení objemu celkového množství vzorku pro celý test a tím také zmenšení celkového prostoru inkubátoru potřebného k zabezpečení testu. Pro účely sledování změn způsobených oxidací se jeví vhodné sledovat následující parametry:

- Oxidační stabilita PetroOxy [33, 34] – rychlé a jednoduché stanovení aktuální hodnoty oxidační stability (spotřeba vzorku 5 ml).
- Peroxidové číslo [10, 11] – hodnota udává množství primárních produktů oxidace. Umožňuje vyhodnotit, zda je vzorek ještě stále stabilní nebo už začaly probíhat první oxidační děje. Spotřeba vzorku 20 ml.
- Číslo kyselosti [14, 15] – sledování množství produktů sekundární oxidace (aldehydy, karboxylové kyseliny). Spotřeba vzorku 20 ml.
- Bromové číslo [30] – sledování úbytku množství C=C vazeb reakcí s kyslíkem. Spotřeba vzorku 20 ml.
- Infračervená spektrometrie [35, 36] – sledování nárůstu obsahu oxidačních produktů s vazbou C=O. Spotřeba vzorku 1 ml. Stanovení může být problematické v přítomnosti FAME, neboť estery absorbují ve stejné oblasti vlnočtů okolo 1750 cm^{-1} jako oxidační produkty s C=O skupinou. Dochází k vzájemnému překryvu pásů, které se v případě směsných paliv projevuje rozšířením a chvostováním esterového pásu [42].
- Obsah antioxidantů [29] – sledování úbytku obsahu antioxidantů. Spotřeba vzorku 1 ml.

Pro uvedené analýzy je celková spotřeba vzorku cca 62 ml. V tomto případě tak postačuje pro 1 analýzu 100 ml vzorku, což je oproti 400 ml v původní verzi testu dle ASTM D4625 [29] úspora 60 % materiálu. Navíc lze takto získat několikanásobně větší množství informací o účincích oxidace na analyzované vzorky.

6. Závěr

Možnosti dlouhodobého skladování motorových naft s obsahem FAME jsou vzhledem k jejich nízké oxidační stabilitě velmi omezené. Při cíleném dlouhodobém skladování paliv (státní hmotné rezervy, diesel agregáty pro zajištění okamžité nouzové dodávky elektřiny apod.) pak z tohoto důvodu hraje stále významnou roli motorová nafta minerálního původu, která je vhodná pro dlouhodobé skladování.

Na základě dostupných informací z literatury byla provedena rešerše laboratorních zkoušek vhodných pro sledování oxidační stability motorové nafty a revize skladovacího testu ASTM D4625 za účelem návrhu na jeho výrazné zkrácení tak, aby bylo možné jej realizovat v řádech dnů až týdnů, s menší spotřebou vzorku a s větším množstvím informací o změnách, ke kterým ve vzorku dochází.

Literatura

1. Mužíková Z.: Oxidační stabilita kapalných motorových paliv a biopaliv, Chem. listy 107, 450-455 (2013)
2. ČSN EN 590+A1 (2018) Motorová paliva - Motorové nafty - Technické požadavky a metody zkoušení
3. ČSN 65 6500 Motorová paliva (květen 2011) – Podmínky skladování a doporučená doba použitelnosti
4. ČSN EN 14214 +A2 (656507) (2019) Kapalně ropné výrobky - Methylestery mastných kyselin (FAME) pro vznětové motory a topné oleje - Technické požadavky a metody zkoušení
5. ČSN 65 6508 (656508) (2013) Motorová paliva - Směsné motorové nafty obsahující methylestery mastných kyselin (FAME) - Technické požadavky a metody zkoušení
6. ČSN EN 15940 Motorová paliva+A1+AC (656584) (2019) - Parafinické motorové nafty získané syntézou nebo hydrogenací - Technické požadavky a metody zkoušení
7. Christensen E., McCormick R.L.: Long-term storage stability of biodiesel and biodiesel blends, Fuel Proc. Tech. 128, 339-348 (2014)
8. Zhao L., Zhang X. Pan L., Liu J.: Storage period prediction and metal compatibility of endothermic hydrocarbon fuel, Fuel 233, 1-9 (2009)
9. Černý J.: Principy nízkoteplotní a vysokoteplotní oxidace uhlovodíkových směsí, Sborník Konference Reotrib 2001, 45-54, Velké Losiny, květen 2001
10. ASTM D3703 – 18 Standard Test Method for Hydroperoxide Number of Aviation Turbine Fuels, Gasoline and Diesel Fuels
11. ČSN EN ISO 3960 (588765) (2017) Živočišné a rostlinné tuky a oleje - Stanovení peroxidového čísla - Jodometrické (vizuální) stanovení koncového bodu
12. ČSN EN ISO 6885 (588777) (2016) Živočišné a rostlinné tuky a oleje - Stanovení anidisinového čísla
13. AOCS Official Method Cd 18-90 (2017) p- Anisidine value
14. ASTM D664-18e2 Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration
15. ČSN EN 12634 (656213) (1999) Ropné výrobky a maziva - Stanovení čísla kyselosti - Potenciometrická titrace v nevodném prostředí
16. ČSN EN 14104 (588811) (2004) Deriváty tuků a olejů - Methylestery mastných kyselin - Stanovení čísla kyselosti

17. ASTM D1613 - 17 Standard Test Method for Acidity in Volatile Solvents and Chemical Intermediates Used in Paint, Varnish, Lacquer, and Related Products
18. ČSN EN ISO 16931 (588805) Živočišné a rostlinné tuky a oleje - Stanovení polymerizovaných triglyceridů pomocí vysokoúčinné vylučovací chromatografie (HPSEC)
19. ČSN EN ISO 12205 (656183) (1998) Ropné výrobky - Stanovení oxidační stability středních destilátů
20. Ziolkowska M., Wardzinska D. Corrosiveness of Fuels During Storage Processes. Chapter 5. Storage stability of Fuels 131-156. IntechOpen, 2015, doi: 10.5772/59803
21. Aquino I.P. a kol. Influence of light, temperature and metallic ions on biodiesel degradation and corrosiveness to copper and brass. Fuel 102, 795-807 (2012)
22. Teixeira L.S.G. a kol. The influence of Cu, Fe, Ni, Pb, and Zn on gum formation in the Brazilian automotive gasoline. Fuel Proc. Tech. 88, 73-76 (2007)
23. Jain S., Sharma M.P. Effect of metal contents on oxidation stability of biodiesel/diesel blends. Fuel 116, 14-18 (2014)
24. Bukrejewski P, Wardzińska P. The influence of copper on the oxidation stability of commercial diesel oil. The Archives of Automotive Engineering – Archiwum Motoryzacji 72(2), 5-14 (2016), doi: 10.14669/AM.VOL72.ART7
25. Kalitchin Z.D. a kol. The effect of some metals on the oxidative and storage stability of gasoline. Proceeding of the 5th Inter. Conference on Stability and Handling of Liquid Fuels. Rotterdam, The Netherlands, 541-552 (1994)
26. Antonio E.N, a kol. The Role of Iron Specification in Oxidation and Deposition at Hexadecane-Iron Interface. ACS Appl. Mater. Interfaces 12, 19140-19152 (2020)
27. ČSN EN 15751 (656570) (2014) Motorová paliva - Methylestery mastných kyselin (FAME) a směsi s motorovou naftou - Stanovení oxidační stability metodou zrychlené oxidace
28. ČSN EN 14112 (588819) (2017) Deriváty tuků a olejů - Methylestery mastných kyselin (FAME) - Stanovení oxidační stability (zrychlený oxidační test)
29. Tomášková M. Voltammetric Determination of Different Anti-oxidants in Petroleum Products by Working Gold Electrode, Int. J. Electrochem. Sci. 8, 1664-1677 (2013)
30. ASTM D1159 – 07 (2017) Standard Test Method for Bromine Numbers of Petroleum Distillates and Commercial Aliphatic Olefins by Electrometric Titration
31. Nykodýmová O. a kol. Možnosti stanovení 2-ethylhexylnitrátu v naftě. Chem. Listy 105, 46-50 (2011)
32. ASTM D1839-14 (2019) Standard Test Method for Amyl Nitrate in Diesel Fuels
33. ASTM D7545 - 14(2019)e1 Standard Test Method for Oxidation Stability of Middle Distillate Fuels—Rapid Small Scale Oxidation Test (RSSOT)
34. ČSN EN 16091 (656185) (2012) Kapalné ropné výrobky - Střední destiláty a methylestery mastných kyselin (FAME) jako paliva a složky paliv - Stanovení oxidační stability zrychlenou oxidační mikrometodou
35. Li D. a kol. Spectroscopic studies on thermal-oxidation stability of hydrocarbon fuels. Fuel 87, 3286-3291 (2008)
36. Cheng. CH.P. a kol. Spectrophotometric studies of storage stability of jet fuel. Fuel 68, 264-267 (1989)
37. ASTM D5304 - 20 Standard Test Method for Assessing Middle Distillate Fuel Storage Stability by Oxygen Overpressure
38. ASTM E2009 - 08(2014)e1 Standard Test Methods for Oxidation Onset Temperature of Hydrocarbons by Differential Scanning Calorimetry
39. ASTM D4625-16 Standard Test Method for Middle Distillate Fuel Storage Stability at 43 °C (110 °F)
40. Fu J., Turn S.Q. Characteristics and Storage Stability of Neat and Blended Hydrotreated Renewable Diesel. Energy Fuels 28, 3899-3907 (2014), doi:10.1021/ef500544p
41. De Goede S. et al. A Comparison of the Stability Performance of Blends of Paraffinic Diesel and Petroleum-Derived Diesel, with RME Biodiesel Using Laboratory Stability Measurement Techniques, Journal of Fuels 2015, 1-15 (2015), doi: 10.1155/2015/528497
42. Zhou J., Xiong Y., Gong Y., Liu X. Analysis of the oxidative degradation of biodiesel blends using FTIR, UV-Vis, TGA and TD-DES methods, Fuel 202, 23-28 (2017), <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.04.032>

Summary

Oxidation stability of diesel fuel during storage

Mužiková Z., Šimáček P.

Over the last 25 years, the diesel fuel has undergone major changes in its composition, which have fundamentally affected its long-term storage possibilities. An oxidation stability is a main parameter characterising the storage of the diesel fuel and it is strongly affected by a diesel fuel composition. The oxidation stability decreases in a line saturated hydrocarbons – aromatic hydrocarbons – unsaturated hydrocarbons. The mandatory use of FAME as a biocomponent of the diesel fuel negatively affect its oxidation stability. The FAME contain unstable double bonds C=C and their mixtures with mineral diesel fuel cannot be storage for a long time. The use of antioxidants with FAME has not effect in the long time storage. A re-

commended usable life of diesel fuel with FAME according to ČSN 65 6500 is from 1 to 3 months according to the FAME content. However, in some cases it is necessary to store diesel fuel for a long time. State material reserves or back-up diesel generators are examples, when the diesel fuel is stored for the long time.

The oxidation stability of the fuel expresses a resistance to an oxygen action. The oxygen, which is dissolved in the fuel, attacks molecules of the fuel and various oxidation products create. Hydroperoxides are the primary oxidation products. Secondary oxidation reactions give aldehydes, ketones, carboxylic acids and insoluble deposits. The oxidation products negatively affect the diesel fuel properties.

Besides the composition the oxidation stability of the fuel is negatively affected by a high temperature, a high content of dissolved oxygen, an UV radiation and a presence of metals with a catalytic effect.

An overview of methods used for the measuring or the observing oxidation stability was prepared in the article. It means not only the oxidation stability measuring but also a measuring of the content of different oxidation products which are related to the various oxidation degree.

The aim of the article was to summarize the possibilities of a predicting the storage time of the diesel fuel and to propose a procedure for the monitoring and the predicting its long-term durability. Only one standardized storage test according to the ASTM D4625 can be found in the literature. The test is based on the storage of 400 ml of the diesel fuel at 43 °C for periods of 4, 8, 12, and 24 weeks. After aging for a selected period, a sample is analyzed for insolubles. The correlation of the test results is: a week at 43 °C is roughly equivalent to a month of the storage at the temperature of 21 °C. The test is a time and material consuming and the correlation was determined for diesel fuels made up to 1990's.

The new shorter storage test based on the standard test according to ASTM D4625 was proposed to predict diesel storage stability. The temperature was raised and the time was shortened up to one month. During the test short laboratory analyses can be used for monitoring oxidation of the diesel fuel for example: the oxidation stability by PetroOxy, the peroxide number, the oxidation index by infrared spectroscopy, the acid number, the bromine number or the antioxidant content. The sample consumption is about 100 ml according to the selected analyses.