

## VLASTNOSTI A ANALÝZA KAPALNÝCH ALTERNATIVNÍCH PALIV I: SMĚSNÁ PALIVA OBSAHUJÍCÍ BIONAFTU

*Martin Staš, Zlata Mužíková, Pavel Šimáček*

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

*Význam alternativních paliv neustále roste jak z environmentálních důvodů, tak z důvodů úspory fosilních paliv. Tento článek je dalším ze série přehledových článků zaměřených na přehled technických požadavků a možnosti zkoušení vybraných alternativních paliv. Zároveň je prvním ze série článků zaměřených na kapalná alternativní paliva. Cílem této série článků je poskytnout přehled požadovaných vlastností jednotlivých alternativních paliv, možnosti jejich analýzy a význam jednotlivých analýz. Tento článek je zaměřen na paliva obsahující estery mastných kyselin.*

*Klíčová slova: alternativní paliva, kapalná paliva, estery mastných kyselin, bionafta, FAME, MEŘO, analýza*

Došlo 12. 05. 2022, přijato 29. 08. 2022

### 1. Úvod

Jako bionafta (biodiesel) se označuje palivo obsahující 100 % esterů mastných kyselin. Jedná se zejména o estery s jednou až třemi dvojnými vazbami v řetězci obsahující převážně 16–18 uhlíků. V malém množství jsou taky obsažené nasycené estery [1].

Estery mastných kyselin patří mezi významná kapalná alternativní paliva. Nejrozšířenějšími estery mastných kyselin v palivářských aplikacích jsou methylestery neboli FAME (z angl. *fatty acid methyl ester*). FAME se vyrábí transesterifikací triglyceridů obsažených v rostlinných olejích methanolem. Surovinou pro výrobu FAME mohou být kromě různých druhů čerstvých nebo upotřeбенých rostlinných olejů (tuků) i různé živočišné tuky. V Evropě i ČR je nejčastější surovinou pro výrobu FAME řepkový olej. FAME získané transesterifikací řepkového oleje se pak označují jako methylestery řepkového oleje neboli MEŘO (angl. rapeseed oil methyl esters – RME) [2].

Estery mastných kyselin lze teoreticky vyrábět i za použití jiných alkoholů, než je methanol. Může se například jednat o ethanol, isopropylalkohol, případně jiné alkoholy, ze kterých lze transesterifikací tuků vyrobit příslušné estery. Vzhledem k vyšší ceně těchto alkoholů v porovnání s methanolem a vzhledem k nižším výtěžkům příslušných transesterifikačních procesů mají methylestery mastných kyselin dominantní postavení na trhu [2]. Bionafta tedy obvykle obsahuje pouze FAME.

Konvenční nafta a bionafta se významně liší v chemickém a potažmo i elementárním složení. Nafta obsahuje uhlovodíky ropného původu, kdežto bionafta je složena z (methyl)esterů mastných kyselin. Z toho pak plynou značné rozdíly v některých vlastnostech, a to zejména v oxidační stabilitě, ale i v dalších vlastnostech jako například v hustotě, viskozitě, mazivosti, pěnivosti, rozpustnosti vody atd. [1] Jak plyne z tab. 1, bionafta má v porovnání s konvenční naftou o něco vyšší hustotu a viskozitu. Na druhé straně má bionafta mírně nižší spalné teplo v důsledku přítomnosti kyslíku. Bionafta má

v důsledku přítomnosti násobných vazeb v řetězcích kyselinových zbytků značně horší oxidační stabilitu. Z toho plyne, že bionafta výrazně snadněji podléhá degradaci, zejména při dlouhodobém skladování [1-3].

**Tab. 1:** Porovnání vybraných vlastností konvenční motorové nafty z ropy a bionafty (100% FAME) [4,5]

**Tab.1:** Comparison of selected properties of conventional diesel and biodiesel (100% FAME)

Parametr	Jedn.	Nafta	Bionafta
Hlavní složky	–	uhlovodíky	FAME
Hustota (15 °C)	kg/m <sup>3</sup>	820–845	860–900
Viskozita (40 °C)	mm <sup>2</sup> /s	2,00–4,50	3,50–5,00
Spalné teplo	MJ/kg	~45	~40
Cetanové číslo	–	>51	>51
Bod vzplanutí	°C	>55	>101
Destilační rozm.	–	180–360	340–360
Oxidační stabilita	–	<25 g/m <sup>3</sup>	>8 h *
Kyslík	% hm.	0	10,8
Síra	mg/kg	<10	<10

\* odlišná metoda stanovení

**Tab. 2:** Přehled paliv s obsahem FAME definovaných ve vyhlášce č. 516/2020 Sb.

**Tab. 2:** Overview of fuels containing FAME in Czech ordinance 516/2020

Palivo	Ozn.	Obsah FAME (% obj.)	Odkaz na normu
motorová nafta (MN)	B7	≤7	ČSN EN 590+A1
	B10	7–10	ČSN EN 16734+A1
MN s vysokým obsahem FAME	B20	14–20	ČSN EN 16709
	B30	24–30	
směsná MN	SMN 30	≥30	ČSN 65 6508
FAME (bionafta)	B100	100	ČSN EN 14214+A2

Vyhláška č. 516/2020 Sb., která definuje požadavky na jakost, složení a způsoby sledování jakosti pohonných hmot v ČR, specifikuje několik paliv obsahujících FAME. Seznam těchto paliv je specifikován v tab. 2. Všechna paliva zmíněná tab. 2 slouží k pohonu vznětových (dieselových) motorů. Je však potřeba si uvědomit, že podle Zákona č. 56/2001 Sb. lze k pohonu motoru vozidla používat pouze pohonné hmoty předepsané výrobcem motoru, nebo výrobcem vozidla.

Dle zmíněné vyhlášky č. 516/2020 Sb. (dále jen vyhláška) se jako **motorová nafta** označuje palivo splňující požadavky na složení a jakost definované normou ČSN EN 590 a přílohou č.2 vyhlášky. Toto palivo obsahuje maximálně 7 obj. % FAME. Podle normy ČSN EN 16942+A1 se toto palivo označuje na stojanech čerpacích stanic také jako **B7**. Jako palivo **motorová nafta B10** se označuje motorová nafta obsahující 7–10 obj. % FAME. Toto palivo musí splňovat požadavky normy ČSN EN 16734. Jako **motorová nafta s vysokým obsahem FAME** se označuje motorová nafta obsahující FAME v rozmezí 14–20 obj. % (B20) anebo 24–30 obj. % (B30). Toto palivo musí splňovat požadavky normy ČSN EN 16709. Jako **směsná motorová nafta** se označuje palivo obsahující minimálně 30 obj. % FAME. Požadavky na toto palivo jsou definované normou ČSN 65 6508. Jako palivo **B100** nebo také **bionafta** se označuje palivo obsahující 100 % (min. 96,5 %) FAME, které splňuje požadavky normy ČSN EN 14214+A2. Požadavky této normy musí splňovat jak FAME používané jako palivo přímo ve formě B100, tak také FAME používané na výrobu výše zmíněných směsných paliv. Pro úplnost je třeba zmínit ještě tzv. parafinickou motorovou naftu dle ČSN EN 15940 (označení XTL), která může obsahovat až 7 % obj. FAME, stejně jako standardní motorová nafta dle ČSN EN 590.

Kromě paliva B100 mohou všechna výše uvedená paliva obsahovat kromě FAME i jiné biosložky, které mají uhlovodíkovou povahu. Může se jednat o uhlovodíky tvořící podstatu hydrogenovaných rostlinných olejů (HVO) nebo uhlovodíky pocházející z technologií přímého či nepřímého zkapalňování biomasy (BTL). Tyto uhlovodíkové biosložky se na rozdíl od FAME mohou do těchto paliv přidávat v libovolném poměru, ale pouze za předpokladu, že výsledná směs bude vyhovovat požadavkům příslušné normy [4,6,7].

Tento článek poskytuje přehled technických požadavků a analytických zkoušek předepsaných pro výše uvedená paliva obsahující FAME vyhláškou a příslušnými normami uvedenými v tab. 2. Hlavní důraz je zde kladen na přehled analytických metod ke sledování jakosti a složení těchto paliv. U vybraných metod jsou komentovány principy stanovení a v některých případech je diskutován i význam jednotlivých zkoušek. Některé rutinní palivářské metody jako stanovení hustoty, viskozity, bodu vzplanutí, nízkoteplotních vlastností nebo destilační zkouška jsou mimo zaměření tohoto článku komentovány.

## 2. Složení a vlastnosti paliv s obsahem bionafty

Tato kapitola představuje příslušnými normami předepsané požadavky na složení a vlastnosti motorových paliv obsahujících FAME. Tyto vlastnosti, předepsané analytické zkoušky a příslušné limity jsou uvedeny v tab. 3–6. V tab. 7 jsou shrnuty všechny analytické zkoušky uvedené níže a je zde uvedeno, kterými normami, resp. pro která paliva obsahující FAME, jsou tyto zkoušky předepsané. V této kapitole jsou zároveň komentovány vybrané analytické metody.

Jak již bylo zmíněno výše, bionafta se vyrábí transesterifikací rostlinných olejů či živočišných tuků, což jsou po chemické stránce triglyceridy, tedy estery mastných kyselin a glycerolu. Surovina zde reaguje s jednosytným alkoholem za přítomnosti katalyzátoru. Hlavním produktem jsou estery mastných kyselin a použitého alkoholu a vedlejším (odpadním) produktem je glycerol, který je nutno ze směsi odstranit. Hlavními kontaminanty bionafty jsou tedy nezreagované triglyceridy a alkohol, zbytky glycerolu, stopy mono- a diglyceridů, volných mastných kyselin a katalyzátoru. Tyto kontaminanty mohou způsobovat některé problémy jako např. tvorba úsad v motoru, ucpávání filtrů a tím poškozovat motor. Obsah těchto kontaminantů je proto normou ČSN EN 14214 limitován [8].

### 2.1. Analýza složení FAME metodou plynové chromatografie

Analýza FAME metodou plynové chromatografie se obvykle provádí na silně polárních kolonách obsahujících polyethylenglykolovou nebo biskyanopropylovou stacionární fázi. Tyto kolony se vyznačují velmi dobrou schopností dělení jednotlivých složek FAME na základě délky řetězce a stupně nenasycenosti. Na druhé straně mají horší tepelnou stabilitu, typicky přibližně do 250 °C. Z toho plyne, že tyto kolony nelze zahřívat na teplotu vyšší než 250 °C, což může mít v některých případech za následek významné prodloužení doby analýzy [9-11].

Kolony s polyethylenglykolovou (PEG) fází vykazují velmi dobrou účinnost pro dělení polohových izomerů FAME, tedy izomerů lišících se v poloze dvojné vazby v řetězci. Na druhé straně mají horší schopnost dělit geometrické izomery, tedy izomery typu *cis/trans*. Tyto kolony se používají obvykle v délce přibližně 30 m. Takto lze i navzdory horší tepelné stabilitě dosáhnout krátké doby analýzy na úrovni přibližně 10–30 minut [9,11]. Kolony s biskyanopropylovou stacionární fází se pro analýzu FAME používají obvykle ve velkých délkách, typicky až 100 m. Tyto kolony se kromě velmi dobré účinnosti dělení polohových izomerů vyznačují i velmi dobrým dělením izomerů *cis/trans*. Naopak nevýhodou, která je spojena s horší tepelnou stabilitou a velikou délkou, je delší doba analýzy. Další nevýhodou je výrazně vyšší cena těchto kolon, která souvisí s náročností jejich výroby [10,12].

Tab. 3: Technické požadavky a metody zkoušení definované normou ČSN EN 14214+A2 pro FAME

Tab. 3: Technical requirements and testing methods defined by the ČSN EN 14214+A2 standard for FAME

Vlastnost/parametr	Jednotka	Limits		Metoda zkoušení		Kap.
		min	max	Metoda	Norma	
Obsah methylesterů polynenasycených mastných kyselin		–	1,00	GC-FID	ČSN EN 15779+A1	2.1.1
Obsah methylesterů mastných kyselin		96,5	–	GC-FID	ČSN EN 14103	
Obsah methylesteru kyseliny linolenové		–	12,0			2.1.2
Obsah monoglyceridů		–	0,70			
Obsah diglyceridů	% hm.	–	0,20	HT-GC-FID	ČSN EN 14105	
Obsah triglyceridů		–	0,20			
Celkový obsah glycerolu		–	0,25			
Obsah volného glycerolu		–	0,02	HT-GC-FID GC-FID	ČSN EN 14105 ČSN EN 14106	2.1.3
Obsah methanolu		–	0,20	headspace-GC-FID	ČSN EN 14110	
Obsah vody		–	0,050	coulom. KF titrace	ČSN EN ISO 12937	2.4
Obsah volných kyselin (číslo kyselosti)	mg KOH/g	–	0,50	číslo kyselosti	ČSN EN 14104	2.5.1
Obsah fosforu		–	4,0	ICP-OES	ČSN EN 14107 ČSN EN 16294	2.6.1
Obsah kovů I.A skupiny (Na + K)	mg/kg	–	5,0	FAAS	ČSN EN 14108	2.6.3
Obsah kovů II.A skupiny (Ca + Mg)		–	5,0	FAAS	ČSN EN 14109	
		–	5,0	ICP-OES	ČSN EN 14538	
Obsah síry		–	10	ICP-OES UV fluorescence XRF (WD) XRF (ED)	ČSN EN 14538 ČSN EN ISO 20846 ČSN EN ISO 20884 ČSN EN ISO 13032	2.7
Obsah nenasycených sloučenin	g I <sub>2</sub> /100 g	–	120	jodové číslo	ČSN EN 14111 ČSN EN 16300	2.8
Oxidační stabilita při 110 °C	h	8	–	Rancimat test	ČSN EN 15751 ČSN EN 14112	2.9
Hustota při 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	860	900	hustoměr U-trubice	ČSN EN ISO 3675 ČSN EN ISO 12185	
Viskozita při 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	3,50	5,00	–	ČSN EN ISO 3104 ČSN EN 16896	
Bod vzplanutí	°C	101	–	uzavřený kelímeček	ČSN EN ISO 2719 ČSN EN ISO 3679	–
Cetanové číslo	–	51,0	–	–	ČSN EN 15195 ČSN EN 16715 ČSN EN 17155 ČSN EN ISO 5165	
Koroze na mědi (3 h, 50 °C)	St. koroze		třída 1	Cu destička	ČSN EN ISO 2160	
Celkový obsah nečistot	mg/kg	–	24	–	ČSN EN 12662	
Obsah sulfátového popela	% hm.	–	0,02	–	ČSN ISO 3987	
Filtrovatelnost (CFPP)	°C, max		viz norma	–	ČSN EN 116 ČSN EN 16329	
Teplota vylučování parafinů				–	ČSN EN 23015	

**Tab. 4:** Technické požadavky a metody zkoušení definované normou ČSN 65 6508 pro směsnou motorovou naftu SMN 30**Tab. 4:** Technical requirements and testing methods defined by the ČSN 65 6508 standard for 30 vol. % biodiesel/diesel fuel blend

Vlastnost/parametr	Jednotka	Limity		Metoda zkoušení		Kap.
		min	max	Metoda	Norma	
Obsah FAME	% obj.	30	–	FTIR	ČSN EN 14078	2.11
Obsah polycyklických aromatických uhlov.		–	5,6	HPLC-RID	ČSN EN 12916	2.2
Obsah vody	mg/kg	–	250	coulom. KF titrace	ČSN EN ISO 12937	2.4
Obsah volných kyselin (číslo kyselosti)	mg KOH/g	–	0,20	číslo kyselosti	ČSN EN 14104	2.5.1
Obsah fosforu	mg/kg	–	2	ICP-OES	ČSN EN 14107	2.6.1
Obsah kovů I.A skupiny (Na + K)	mg/kg	–	2	FAAS	ČSN EN 14108	2.6.2
				FAAS	ČSN EN 14109	
				ICP-OES	ČSN EN 14538	
Obsah kovů II.A skupiny (Ca + Mg)	mg/kg	–	2	ICP-OES	ČSN EN 14538	
Obsah síry	mg/kg	–	10	UV fluorescence XRF (WD)	ČSN EN ISO 20846 ČSN EN ISO 20884	2.7
Oxidační stabilita	h	20	–	Rancimat test	ČSN EN 15751	2.9
Hustota při 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	820	860	hustoměr U-trubice	ČSN EN ISO 3675 ČSN EN ISO 12185	
Viskozita při 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	2,00	4,50	–	ČSN EN ISO 3104	
Destilační zkouška						
při 250 °C předdestiluje	% obj.	–	65	–	ČSN EN ISO 3405	
při 350 °C předdestiluje	% obj.	85	–			
95 % obj. předdestiluje při	°C	–	360			–
Karbonizační zbytek (vztaženo na 10% destilační zbytek)	% hm.	–	0,30	Micro-Conradson Conradson	ČSN EN ISO 10370 ČSN ISO 6615	
Bod vzplanutí	°C	55	–	uzavřený kelímek	ČSN EN ISO 2719	
Cetanové číslo	–	51	–	–	ČSN EN 15195	
					ČSN EN ISO 5165	
Cetanový index	–	46	–	–	ČSN EN ISO 4264	
Koroze na mědi (3 h, 50 °C)	St.koroze		třída 1	Cu destička	ČSN EN ISO 2160	
Celkový obsah nečistot	mg/kg	–	24		ČSN EN 12662	
Obsah popela	% hm.	–	0,01		ČSN EN ISO 6245	
Mazivost	µm		460		ČSN EN ISO 12156-1	
Filtrovatelnost (CFPP)						
třída B			0	–	ČSN EN 116	
třída D		–	-10			
třída F	°C, max		-20			
Bod zákalu					ČSN EN 23015	
třída F			-8			

Jako nejvhodnější nosný plyn pro analýzu FAME se jeví vodík [13,14]. Vodík jako nosný plyn v plynové chromatografii má obecně nejlepší poměr kvalita separace vs. délka analýzy [13,14]. Jinými slovy GC separace s vodíkem jako nosným plynem je v porovnání s jinými nosnými plyny nejrychlejší při zachování stejné kvality separace. Mírně horší je v tomto ohledu helium a jako nejhorší se jeví argon a dusík, které lze však rovněž použít [13]. V plynové chromatografii relativně hojně využívaný dusík se tedy v porovnání s vodíkem vyznačuje delší dobou analýzy při stejné separační účinnosti. Na

druhé straně výhodou dusíku je jeho nejnížší cena a vyšší bezpečnost ve srovnání s vodíkem.

Nástřík vzorku FAME se nejčastěji provádí pomocí klasického nástřikového zařízení typu split/splitless s děličem toku, využít lze samozřejmě i teplotně programovatelný nástřík (z angl. PTV – programmed temperature vaporizer). Pro stanovení glyceridů se pak kvůli jejich vysokému bodu varu používá zpravidla přímý nástřík na kolonu (on-column nástřík) v kombinaci s vysokoteplotní plynovou chromatografií, viz kap. 2.1.2. K detekci se běžně používá plamenově-ionizační detektor.

**Tab. 5:** Technické požadavky a metody zkoušení definované normou ČSN EN 16709 pro motorovou naftu s vysokým obsahem FAME (B20 a B30)

**Tab. 5:** Technical requirements and testing methods defined by the ČSN EN 16709 standard for diesel fuels with a high FAME content (B20 and B30)

Vlastnost/parametr	Jednotka	Limity		Metoda zkoušení		Kap.
		min	max	Metoda	Norma	
Obsah FAME						
B20	% obj.	14	20	FTIR	ČSN EN 14078	2.11
B30		24	30			
Obsah PAH.	% hm.	–	8,0	HPLC-RID	ČSN EN 12916	2.2
Obsah vody						
B20	mg/kg	–	260	coulom. KF tit-race	ČSN EN ISO 12937	2.4
B30		–	290			
Obsah manganu	mg/L	–	2,0	ICP-OES	ČSN EN 16576	2.6.2
Obsah síry	mg/kg	–	10	UV fluorescence XRF (WD) XRF (ED)	ČSN EN ISO 20846 ČSN EN ISO 20884 ČSN EN ISO 13032	2.7
Hustota při 15 °C						
B20	kg/m <sup>3</sup>	820	860	hustoměr	ČSN EN ISO 3675	
B30		825	865	U-trubice	ČSN EN ISO 12185	
Viskozita při 40 °C						
B20	mm <sup>2</sup> /s	2,00	4,62	–	ČSN EN ISO 3104	
B30		2,00	4,65			
Destilační zkouška						
při 250 °C predestiluje	% obj	–	65	simulovaná destil.	ČSN EN ISO 3405	
při 350 °C predestiluje	% obj.	85	–		ČSN EN ISO 3924	
95 % obj. predestiluje při	°C	–	360			–
Bod vzplanutí	°C	55	–	uzavřený kelímek	ČSN EN ISO 2719	
Cetanové číslo	–	51	–	–	ČSN EN 16144 ČSN EN 15195 ČSN EN ISO 5165	
Oxidační stabilita	h	20,0	–	Rancimat test	ČSN EN 15751	
Celkový obsah nečistot	mg/kg	–	24		ČSN EN 12662	
Obsah popela	% hm.	–	0,010		ČSN EN ISO 6245	
Filtrovatelnost (CFPP)	°C, max		viz norma	–	ČSN EN 116 ČSN EN 16329	
Bod zákalu					ČSN EN 23015	

Vlastnosti a metody uvedené níže v podkapitolách 2.1.1 až 2.1.3 jsou předepsané normou ČSN EN 14214+A2 pro FAME. FAME odpovídající této normě jsou téměř úplně zbaveny glycerolu, methanolu, glyceridů, volných mastných kyselin, zbytků katalyzátorů a fosforu. Stanovení těchto kontaminantů je popsáno níže.

#### 2.1.1 Obsah methylesterů mastných kyselin

V palivu B100 se sledují methylestery mastných kyselin s využitím tří parametrů: (i) obsah methylesterů

mastných kyselin, (ii) obsah methylesteru kyseliny lino- lenové a (iii) obsah methylesterů polynenasycených mastných kyselin.

Methylestery vyšších mastných kyselin jsou hlavní složkou FAME. Typicky se jedná o methylestery kyselin C<sub>6</sub>–C<sub>24</sub> s dominantním zastoupením C<sub>16</sub>–C<sub>18</sub> methylesterů. Norma ČSN 14214+A2 předepisující požadavky na kvalitu FAME stanovuje minimální obsah methylesterů ve FAME na 96,5 hm. %. Část těchto methylesterů může přitom obsahovat více dvojných vazeb. Jejich obsah závisí na druhu suroviny, ze které bylo FAME vyrobeno.

**Tab. 6:** Technické požadavky a metody zkoušení definované normou ČSN EN 590+A1 a ČSN EN 16734 pro motorovou naftu B7 a B10

**Tab. 6:** Technical requirements and testing methods defined by ČSN EN 590+A1 and ČSN EN 16734 standards for B7 and B10 diesel fuels, respectively

Vlastnost/parametr	Jednotka	Limity		Metoda zkoušení		Kap.
		min	max	Metoda	Norma	
Obsah FAME						2.11
B7	% obj.	–	7	FTIR	ČSN EN 14078	
B10		–	10			
Obsah PAH.	% hm.	–	8,0	HPLC-RID	ČSN EN 12916	2.2
Obsah vody		–	0,020	coulom. KF titrace	ČSN EN ISO 12937	2.4
Obsah manganu	mg/L	–	2,0	ICP-OES	ČSN EN 16576	2.6.2
				UV fluorescence	ČSN EN ISO 20846	
Obsah síry	mg/kg	–	10	XRF (WD)	ČSN EN ISO 20884	2.7
				XRF (ED)	ČSN EN ISO 13032	
Oxidační stabilita	g/m <sup>3</sup>	–	25	úsady na filtru	ČSN EN ISO 12205	2.9
	h	20	–	Rancimat test	ČSN EN 15751	
Hustota při 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	820	845	hustoměr	ČSN EN ISO 3675	
Viskozita při 40 °C	mm <sup>2</sup> /s	2,00	4,50	U-trubice	ČSN EN ISO 12185	
Destilační zkouška					ČSN EN ISO 3104	
při 250 °C předestiluje	% obj.	–	65	destilační zkouška	ČSN EN ISO 3405	
při 350 °C předestiluje	% obj.	85	–	simulovaná destil.	ČSN EN ISO 3924	
95 % obj. předestiluje při	°C	–	360			
Bod vzplanutí	°C	55	–	uzavřený kelímek	ČSN EN ISO 2719	
					ČSN EN 16144	
Cetanové číslo	–	51,0	–	–	ČSN EN 16715	–
					ČSN EN 15195	
					ČSN EN ISO 5165	
Cetanový index	–	46,0	–	–	ČSN EN ISO 4264	
Mazivost	µm	–	460	–	ČSN EN ISO 12156-1	
Koroze na mědi (3 h, 50 °C)	St. koroze		třída 1	Cu destička	ČSN EN ISO 2160	
Karbonizační zbytek	% hm.	–	0,30	Micro-Conradson	ČSN EN ISO 10370	
(vztaženo na 10% destilační zbytek)						
Celkový obsah nečistot	mg/kg	–	24		ČSN EN 12662	
Obsah popela	% hm.	–	0,010		ČSN EN ISO 6245	
Filtrovatelnost (CFPP)	°C, max		viz norma	–	ČSN EN 116	
					ČSN EN 16329	
Bod zákalu					ČSN EN 23015	

Tzv. polynenasycené mastné kyseliny představují v tomto případě kyseliny, resp. jejich methylestery, které mají ve svých řetězcích 4 a více dvojných vazeb. Přítomnost těchto látek ve FAME je nežádoucí, jelikož zhoršují termicko-oxidační stabilitu FAME [3]. Zároveň je nutno zmínit, že stupeň nenasycení FAME a délka řetězce kyselinových zbytků mají významný vliv na emise oxidů dusíku. S rostoucím nenasycením emise oxidů dusíku rostou a naopak klesají s rostoucí délkou řetězce [15]. Norma ČSN 14214+A2 stanovuje maximální povolený obsah methylesterů polynenasycených mastných kyselin na 1 hm. %, viz tab. 3. Kromě těchto parametrů se ještě

sleduje obsah methylesteru kyseliny linolenové. Kyselina linolenová je mastná kyselina se třemi dvojnými vazbami (C18:3). Vyšší obsah methylesteru kyseliny linolenové snižuje oxidační stabilitu u FAME, což může vést ve svém důsledku rovněž ke zvýšené tvorbě úsad [3]. Norma ČSN 14214+A2 proto stanovuje maximální povolený obsah methyl linolenátu na 12 hm. %.

Stanovení obsahu methylesterů mastných kyselin ve FAME se provádí plynovou chromatografií (GC-FID) na PEG koloně dle postupu popsáno v normě ČSN EN 14103 [16].

**Tab. 7:** Přehled sledovaných vlastností a předepsaných zkoušek pro jednotlivá paliva s obsahem FAME

**Tab. 7:** Overview of monitored properties and prescribed tests for individual fuels containing FAME

Stanovení	Metoda dle ČSN EN	Kap.	Jednotka	Palivo dle ČSN				
				EN 14214 +A2 (B100)	EN 590 +A1 (B7)	EN 16734 (B10)	EN 16709 (B20 a B30)	ČSN 65 6508 (SMN 30)
Obsah methylesterů poly- nenasycených mastných kyselin	15779 + A1			<1,00	–	–	–	–
Obsah methylesterů mast- ných kyselin	14103	2.1.1		>96,5	–	–	–	–
Obsah methylesteru kyse- liny linolenové			% hm.	<12,0	–	–	–	–
Obsah monoglyceridů				<0,70	–	–	–	–
Obsah diglyceridů	14105			<0,20	–	–	–	–
Obsah triglyceridů		2.1.2		<0,20	–	–	–	–
Celkový obsah glycerolu				<0,25	–	–	–	–
Obsah volného glycerolu	14105 14106			<0,02	–	–	–	–
Obsah FAME	14078	2.11	% obj.	–	<7	>10	14–20 (B20) 24–30 (B30)	>30
Obsah methanolu	14110	2.1.3		<0,20	–	–	–	–
Obsah vody	ISO 12937	2.4	% hm.	<0,050	<0,020	<0,020	<0,0260 <0,0290	<0,025
Obsah PAH	12916	2.2		–	<8,0	<8,0	<8,0	<5,6
Obsah volných kyselin (číslo kyselosti)	14104	2.5.1	mg KOH/g	<0,50	–	–	–	<0,20
Obsah fosforu	14107	2.6.1		<4,0	–	–	–	<2,0
Obsah manganu	16576	2.6.2		–	<2,0	<2,0	<2,0	–
Obsah kovů I.A skupiny (Na + K)	14108 14109			<5,0	–	–	–	<2,0
Obsah kovů II.A skupiny (Ca + Mg)	14538	2.6.3	mg/kg	<5,0	–	–	–	<2,0
Obsah síry	ISO 20846 ISO 20884 ISO 13032	2.7		<10	<10	<10	<10	<10
Obsah nenasyčených slou- čenin (jodové číslo)	14111	2.8	g I <sub>2</sub> /100 g	<120	–	–	–	–
Oxidační stabilita při 110 °C	14112		h	>8	–	–	–	–
	15751	2.9	h	–	>20	>20	>20	>20
	12205		g/m <sup>3</sup>	–	<25	<25	–	–
Obsah sulfátového popela	ISO 3987			<0,02	–	–	–	–
Obsah popela	ISO 6245	2.10	% hm.	–	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Hustota při 15 °C	ISO 3675 ISO 12185	–	kg/m <sup>3</sup>	860–900	820–845	820–845	820–860 825–865	820–860
Viskozita při 40 °C	ISO 3104 16896	–	mm <sup>2</sup> /s	3,50–5,00	2,00–4,50	2,00–4,50	2,00–4,62 2,00–4,65	2,00–4,50
Destilační zkouška								
při 250 °C predestiluje	ISO 3405	–	% obj.	–	<65	<65	<65	<65
při 350 °C predestiluje			% obj.		>85	>85	>85	>85
95 % obj. predestiluje při			°C		<360	<360	<360	<360

**Tab. 7 (pokračování):** Přehled sledovaných vlastností a předepsaných zkoušek pro jednotlivá paliva s obsahem FAME  
**Tab. 7 (continued):** Overview of monitored properties and prescribed tests for individual fuels containing FAME

Stanovení	Metoda dle ČSN EN	Kap.	Jednotka	Palivo dle ČSN				
				EN 14214 +A2 (B100)	EN 590 +A1 (B7)	EN 16734 (B10)	EN 16709 (B20 a B30)	ČSN 65 6508 (SMN 30)
Karbonizační zbytek (vztaženo na 10% destilační zbytek)	ISO 10370 ISO 6615	–	% hm.	–	<0,30	<0,30	–	<0,30
Bod vzplanutí	ISO 2719 ISO 3679	–	°C	>101	>55	>55	>55	>55
Cetanové číslo	ISO 5165 15195	–	–	>51,0	>51,0	>51,0	>51,0	>51,0
Cetanový index	ISO 4264	–	–	–	>46	>46	–	>46
Koroze na mědi (3 h, 50 °C)	ISO 2160	–	stupeň k.	třída 1	třída 1	třída 1	–	třída 1
Celkový obsah nečistot	12662	–	mg/kg	<24	<24	<24	<24	<24
Mazivost	ISO 12156-1	–	µm	–	<460	<460	–	<460
Filtrovatelnost (CFPP)	116 16329	–	–	✓	✓	✓	✓	✓
Teplota vylučování parafinů	23015	–	°C	✓	–	–	–	–
Bod zákalu	23015	–	–	–	✓	✓	✓	✓

Tato norma popisuje stanovení distribuce methylesterů bez nutnosti rozlišování izomerů. Kvantifikace obsahu methylesterů se provádí metodou vnitřního standardu a jako vnitřní standard se používá C17:0 methylester. Vedle stanovení celkového obsahu esterů umožňuje tato metoda současně i stanovení obsahu methylesteru kyseliny linolenové.[16].

Stanovení obsahu methylesterů polynenasycených mastných kyselin ve FAME se provádí postupem popsaným v normě ČSN EN 15779+A1 [17]. Stanovení je založeno na GC-FID analýze na polární polyethylenglykolové koloně. Kvantifikace se provádí metodou vnitřního standardu a jako vnitřní standard se používá methyl trikosanoát (C23:0 methylester). K výpočtu obsahu vícenenasycených methylesterů se používají odezvové faktory uvedené v normě. Metoda je vhodná pro FAME s obsahem methylesterů vícenenasycených mastných kyselin od 0,3 do 3 hm. % [17].

V normě ČSN EN 14331 je popsán postup separace FAME ze středních destilátů obsahujících do 5 obj. % FAME. Tento postup zahrnuje kombinaci metod adsorpční kapalinové chromatografie (LSC) a GC-FID. V prvním kroku se provede izolace FAME z paliva s využitím LSC separace na koloně plněná silikagelem. Nejdříve se za použití nepolárního rozpouštědla, např. n-hexanu, ze vzorku oddělí uhlovodíky. Následně se diethyletherem z kolony uvolní FAME, které se následně analyzuje technikou GC-FID na polární koloně za účelem stanovení distribuce methylesterů mastných kyselin.

### 2.1.2 Obsah glyceridů, obsah volného glycerolu a celkový obsah glycerolu

Methylestery mastných kyselin se vyrábí transesterifikací rostlinných olejů, jejichž hlavními složkami jsou

triglyceridy, tedy estery vyšších mastných kyselin a glycerolu. Vedlejším produktem této transesterifikace je glycerol. Vyrobené methylestery mastných kyselin mohou obsahovat stopová množství glycerolu a glyceridů. Tyto látky se se podílí na tvorbě nerozpustných úsad, které mohou ucpávat vstřikovače motorů. Norma ČSN 14214+A2 stanovující požadavky na kvalitu FAME proto stanovuje maximální přípustné obsahy glycerolu (volného a vázaného v triglyceridech) a mono, di a triglyceridů ve FAME, viz tab. 3 [18].

Stanovení obsahu volného glycerolu a obsahu triglyceridů se provádí dle postupu popsaného v ČSN EN 14105 metodou vysokoteplotní plynové chromatografie s FID detekcí [18]. Volný glycerol, mono- a diglyceridy jsou při této analýze převedeny na těkavější, stabilnější a méně polární silylované deriváty působením N-methyl-N-trimethylsilylfluoroacetamidu v přítomnosti pyridinu. Po derivatizaci je vzorek dávkován přímo (on-column nástřik) na relativně krátkou vysokoteplotní kapilární kolonu s tenkým filmem s nepolární fází typu 100 % polydimethylsiloxanu (PDMS) nebo 95 % PDMS a 5 % fenyl. Kvantifikace se provádí metodou vnitřního standardu [18].

### 2.1.3 Obsah methanolu

Methylestery mastných kyselin se vyrábí transesterifikací rostlinných olejů s methanolem. Vedle dalších kontaminantů mohou takto vyrobené methylestery mastných kyselin obsahovat i stopová množství methanolu, který se jako surovina pro výrobu FAME zpravidla používá v přebytku vůči rostlinnému oleji. Vyšší obsah methanolu může vést ke zvýšení korozních účinků a snížení bodu vzplanutí, cetanového čísla a mazivosti paliva [8].



Maximální přípustné množství methanolu ve FAME je proto specifikováno normou ČSN 14214+A2 na 0,20 hm. %, viz také tab. 3 [19].

Obsah methanolu ve FAME se stanovuje postupem dle ČSN EN 14110 založeným na GC-FID analýze na polární nebo nepolární koloně. Pro dávkování vzorku se používá technika headspace, při které se analyzuje parní prostor nad kapalným vzorkem kondicionovaným za přesně definovaných podmínek v uzavřené vzorkovnici. Kvantifikace se provádí metodou vnitřního nebo vnějšího standardu. Tato metoda je vhodná pro koncentrace methanolu od 0,01 do 0,5 hm. % [19].

## 2.2. Analýza FAME infračervenou spektroskopií

Výše diskutované GC metody jsou přesné a spolehlivé, ale také časově náročné a nevhodné pro on-line analýzu. Zejména pro průmyslové využití, kde jedním z hlavních kritérií je rychlost, příp. prostorová a cenová nenáročnost, jim zdatně můžou konkurovat metody infračervené spektroskopie (FTIR, z angl. Fourier transform infrared spectroscopy)

Dosud bylo pro paliva obsahující bionaftu normováno pouze FTIR stanovení obsahu FAME v palivech obsahujících bionaftu, viz kap. 2.1.1. Nicméně v literatuře je popsáno několik dosud nenormovaných metod založených na FTIR analýze, které lze kromě stanovení obsahu FAME použít také k analýze suroviny pro výrobu bionafty, monitoring transesterifikační reakce, analýzu vybraných kontaminantů nebo k analýze některých vlastností bionafty, příp. paliv obsahujících bionaftu. Co se týče vlastností bionafty a obsahu kontaminantu, v literatuře byly popsány metody založené na FTIR v blízké a střední oblasti pro stanovení obsahu esterů a methyl linolenátu v bionaftě, stanovení obsahu vody a methanolu, stanovení obsahu glyceridů, sledování stability při skladování a další. Výčet všech těchto metod je mimo zaměření tohoto článku. Podrobný přehled lze nalézt v pracích Zhang [20] a Siddique a kol.[21]

## 2.3. Obsah polycyklických aromatických uhlovodíků

Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU) se sledují ve všech palivech diskutovaných v tomto článku kromě paliva B100. Tyto látky jsou v palivech obecně nežádoucí z vícero důvodů. PAU při spalování produkují nežádoucí pevné částice a zároveň některé PAU přítomné v emisích ze spalování mají karcinogenní účinky.

Obsah polycyklických aromatických uhlovodíků se stanovuje postupem uvedeným v ČSN EN 12916 [22], přičemž do této skupiny uhlovodíků v tomto případě patří všechny aromatické uhlovodíky se dvěma a více aromatickými jádry v molekule. Jedná se o stanovení skupinového složení středních ropných destilátů metodou HPLC s refraktometrickým detektorem. Ke stanovení se používá polárních kolon se stacionární fází na bázi silikagelu modifikovaného amino- nebo kyano-skupinami. Jako mobilní fáze se používá n-heptan. Kvantitativní analýza se provádí metodou externí kalibrace pomocí standardů

obsahujících o-xylen, fluoren a fenantren na čtyřech koncentračních úrovních. S využitím těchto standardů se přímo stanovuje obsah mono-, di- a vícečlenných aromatických uhlovodíků, obsah nasycených uhlovodíků se provádí dopočtem do 100 %. Metodu lze také použít pro vzorky obsahující FAME [22].

## 2.4. Obsah vody

Voda je palivech obecně nežádoucí, protože snižuje vřehvost a zvyšuje korozivní účinky paliva.

Obsah vody ve FAME se stanovuje dle ČSN EN ISO 12937 [23]. Jedná se o klasickou coulometrickou titraci dle Karla Fischera (KF), při které se jód potřebný pro specifickou reakci generuje *in-situ*. Právě tato metoda je vhodná pro velmi nízké koncentrace vody v řádu až jednotek mg/kg. Pro vyšší koncentrace vody se používají jiné metody, např. objemová titrace, při které se činidlo přidává přímo byretou. Motorová nafta bez FAME je schopná pojmout pouze určité malé množství vody přibližně do 200 mg/kg), pak už dochází k tvorbě emulze nebo vyloučení vody na dně a na stěnách. V přítomnosti FAME se rozpustnost vody zvyšuje.

Při coulometrické KF titraci se analyzovaný vzorek nastříkne do titrační baňky s titračním roztokem, který obsahuje: jodid draselný, bázi (pyridin nebo imidazol), oxid siřičitý a alkohol (methanol, ethanol nebo 2-propanol). Vlastní stanovení probíhá na anodě, na které se v důsledku oxidace jodidu generuje jód. Voda reaguje s jódem a dalšími složkami dle stechiometrie. Jeden mol jódu se spotřebuje na jeden mol vody a dojde k přenesení náboje odpovídajícímu jednomu molu elektronů. Obsah vody se stanovuje ze spotřebovaného množství jódu, vypočítaného s využitím Faradayova zákona z náboje/proudu potřebného k jeho vygenerování. Stanovení je absolutní, není tedy nutná žádná kalibrace. Obsah vody se vyjadřuje v hmotnostních procentech [23].

## 2.5. Obsah kyselin a esterů

Ke stanovení obsahu volných mastných kyselin a mastných kyselin vázaných ve formě esterů v palivech obsahujících FAME lze použít metody stanovení čísla kyselosti a čísla zmydlení.

### 2.5.1 Číslo kyselosti

Hlavní složkou FAME jsou methylestery vyšších mastných kyselin. Kromě toho může FAME obsahovat volné mastné kyseliny, jejichž vyšší obsah může zvyšovat korozivní účinky FAME na součásti palivového systému. Proto je normou ČSN EN 14214+A2 stanovena maximální povolená hodnota čísla kyselosti pro FAME na 0,50 mg KOH/g.

Podstata stanovení spočívá v titraci vzorku roztokem hydroxidu draselného. Číslo kyselosti se pak vyjadřuje jako množství hydroxidu draselného v miligramech spotřebovaného na titraci 1 gramu vzorku. Za jistých zjednodušujících předpokladů pak lze z čísla kyselosti odhadnout i obsah volných mastných kyselin ve vzorku.

### 2.5.2 Číslo zmydlení

Číslo zmydlení vyjadřuje nepřímou součet obsahu volných kyselin a kyselin vázaných ve formě esterů. Toto číslo se vyjadřuje jako hmotnost KOH v mg, která je potřebná k neutralizaci volných mastných kyselin a k hydrolyze (zmydlení) esterů v 1 g analyzovaného vzorku. Podstata stanovení spočívá v zahřívání vzorku s definovaným objemem ethanolového roztoku hydroxidu draselného po dobu jedné hodiny. Po vychladnutí směsi se přidá několik kapek fenolftaleinu a nezreagovaný hydroxid se zpětně titruje kyselinou chlorovodíkovou. Objem a koncentrace roztoku hydroxidu a koncentrace roztoku kyseliny se volí v závislosti od očekávané hodnoty čísla zmydlení dle pokynů uvedených v normě ČSN EN ISO 3657.

Toto stanovení není požadováno pro žádná motorová paliva s obsahem FAME, nicméně někdy se provádí jako doplňkové stanovení k číslu kyselosti. Pak lze odhadnout i množství kyselin vázaných ve formě esterů, a to s využitím tzv. esterového čísla, které se vypočítá odečtením čísla kyselosti od čísla zmydlení.

## 2.6. Obsah vybraných nekovových a kovových prvků

V bionaftě se sleduje obsah fosforu a obsah vybraných alkalických kovů (sodík a draslík) a kovů alkalických zemin (vápník a hořčík). V palivech B7, B10, B20 a B30 se sleduje též obsah manganu, viz tab. 7. Stanovení síry, které se provádí pro všechna paliva zmíněná v tomto článku, je věnována samostatná kapitola.

### 2.6.1 Obsah fosforu

Fosfor je přirozenou součástí rostlinných olejů. Fosfor má negativní vliv především na správnou funkci a životnost filtrů pevných částic a dalších katalytických systémů pro snižování emisí škodlivin z výfukových plynů [24]. Obsah fosforu ve FAME je proto limitován na 4 mg/kg, viz tab. 3. Snižování obsahu fosforu ve FAME lze dosáhnout úpravou řepkového oleje před transesterifikačním procesem defosfatizace [1].

Obsah fosforu ve FAME se stanovuje postupem popsaným v ČSN EN 14107. Jedná se o stanovení metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, kterou lze fosfor stanovit v rozsahu koncentrací 4–20 mg/kg [25].

### 2.6.2 Obsah manganu

V podobě organokovových sloučenin je mangan znám spíše jako přísada do automobilových benzínů pro zvýšení jejich oktanového čísla [26]. Nejznámější sloučeninou je zřejmě trikarbonyl(methylcyklopentadienyl)mangan [4,26,27]. V omezené míře se pak některé organokovové sloučeniny manganu používají i v dieslových motorech pro snížení tvorby uhlíkatých částic a usnadnění regenerace filtrů pevných částic. Na druhé straně vyšší obsahy manganu mohou způsobit zvýšení emisí uhlovodíků, oxidu uhelnatého a oxidů dusíku [26].

Původcem vyšších obsahů manganu v dieslových palivech pak může být i kontaminace autobenzinem obsahujícím mangan.

Pro paliva B7, B10, B20 a B30 je proto obsah manganu limitován na 2 mg/L. Pro ostatní paliva diskutovaná v tomto článku limitní hodnoty pro obsah manganu zavedené nejsou.

Stanovení obsahu manganu se provádí dle normy ČSN EN 16576 [28]. Norma popisuje stanovení manganu a železa v koncentracích 0,5–7 mg/L v motorových naftách obsahujících FAME metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem [28].

### 2.6.3 Obsah alkalických kovů a kovů alkalických zemin

Alkalické kovy nebo kovy alkalických zemin se mohou do FAME dostávat zejména z katalyzátorů používaných při výrobě FAME.

Norma ČSN EN 14108 [29] popisuje stanovení sodíku ve FAME metodou plamenové atomové absorpční spektrometrie (AAS) při 589 nm. Touto metodou lze stanovit sodík v koncentracích  $\geq 1$  mg/kg [29]. Obsah sodíku ve FAME lze pak stanovit normou ČSN EN 14109 [30], která využívá metodu plamenové atomové absorpční spektrometrie při 766,5 nm. Touto metodou lze stanovit sodík v koncentracích  $\geq 0,5$  mg/kg [30].

Norma ČSN EN 14538 [31] popisuje stanovení sodíku, draslíku, vápníku a hořčíku ve FAME metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Zmíněné prvky lze touto metodou stanovit v koncentračním rozmezí přibližně 1–10 mg/kg. Vlnové délky pro měření emise jednotlivých prvků jsou specifikovány v normě. Před samotným stanovením se analyzovaný vzorek rozpouští v petroleji v hmotnostním poměru 1:1. Takto připravený vzorek je dávkován do přístroje na analýzu. Výsledky se uvádí jako suma sodíku + draslíku a suma vápníku + hořčíku [31].

## 2.7. Obsah síry

Síra je v palivech obecně nežádoucí. Jedná se totiž o katalytický jed a zároveň se při spalování síry tvoří nežádoucí emise obsahující zejména oxid siřičitý.

Pro stanovení obsahu síry v dieslových palivech příslušné normy umožňují výběr ze tří normovaných stanovení: ČSN EN ISO 20846, ČSN EN ISO 20884 a ČSN EN ISO 13032.

Norma ČSN EN ISO 20846 popisuje stanovení síry metodou ultrafialové fluorescence, kterou lze síru ve vybraných motorových palivech stanovit v rozmezí koncentrací přibližně 3–500 mg/kg [32].

Normy ČSN EN ISO 20884 a ČSN EN ISO 13032 popisují stanovení síry metodou rentgenové fluorescence. V prvním případě se jedná o techniku vlnově disperzní rentgenové fluorescence, kterým lze síru stanovit v rozmezí koncentrací přibližně 5–500 mg/kg [33]. V případě druhé normy se jedná o techniku energiově disperzní rentgenové fluorescence a síru lze takto stanovit v koncentracích 8–50 mg/kg [34].

## 2.8. Obsah nenasyčených sloučenin

Nenasycené sloučeniny jsou obecně ve FAME nežádoucí, jelikož snižují jeho oxidační stabilitu. Ve FAME jsou nenasyčené sloučeniny reprezentovány řetězci mastných kyselin obsahujících dvojně vazby. Míru nenasyčenosti vzorku lze vyjádřit s využitím stanovení jodového nebo bromového čísla. Princip stanovení spočívá v adici příslušného halogenu na dvojně vazby složek analyzovaného vzorku. Činidlo obsahující příslušný halogen se přidává v přebytku a po zreagování se zpětnou titrací stanovuje množství nezreagovaného činidla, které se následně přepočte na příslušné halogenové číslo. Toto halogenové číslo pak udává množství halogenu v gramech, které je potřebné k reakci 100 g vzorku. Dle některých studií hodnota jodového čísla FAME úzce souvisí s emisemi oxidů dusíku [15].

Míra nenasyčenosti FAME se stanovuje dle ČSN EN 14111 metodou stanovení jodového čísla dle Wijse, při které se vzorek FAME rozpouští v chloroformu. Navážka a objem rozpouštědla se volí v závislosti na očekávané hodnotě jodového čísla. K rozpouštěnému vzorku se poté přidá 25 mL Wijsova činidla a směs se nechá zreagovat za laboratorní teploty na temném místě po dobu jedné hodiny. Poté se přidá 20 mL 10% roztoku jodidu draselného a 150 mL vody. Jód vzniklý reakcí přebytku činidla s jodidem se titruje 0,1M roztokem thiosíranu sodného. Jako indikátor se používá škrobový roztok. Využit lze i potenciometrické stanovení bodu ekvivalence nebo automatických titrátů [35]. Limit pro jodové číslo je předepsaný pouze pro 100 % FAME (dle ČSN EN 14214+A2), nikoliv pro směsná paliva.

## 2.9. Oxidační stabilita

Oxidační stabilita je jednou z problematických vlastností FAME a směsných paliv obsahujících FAME. S rostoucím obsahem FAME v palivu klesá jeho oxidační stabilita a palivo je tedy více náchylné k degradaci, zejména pak při dlouhodobém skladování. Nižší oxidační stabilita paliv s obsahem FAME je způsobena zejména přítomností dvojných vazeb v řetězcích mastných kyselin vázaných v methylesterech [3].

Pro oxidační stabilitu čistého FAME je předepsán tzv. Rancimat test. U směsných paliv, včetně standardní motorové nafty, je předepsán jak Rancimat test, tak standardní zkouška stanovení úsad po expozici vzorku průtokem kyslíku a při zvýšené teplotě dle ČSN EN 12205. Použit lze i dalších níže popsaných metod. Detailní přehled jednotlivých metod pro stanovení oxidační stability kapalných konvenčních a alternativních paliv lze najít v práci Mužikové [3].

Pro Rancimat test jsou v českých technických normách uvedeny dva předpisy: ČSN EN 15751 a ČSN EN 14112. První předpis se používá pro motorovou naftu B7, B10, směsnou motorovou naftu SMN 30 a B100. Druhý předpis lze použít jako alternativní metodu pro bionaftu B100. V případě sporu týkajícího se oxidační stability B100 je však rozhodující metoda popsaná v ČSN EN 15751. Obě metody se liší pouze množstvím analyzovaného vzorku. Při Rancimat testu dochází ke zrychlené

oxidaci vzorku v důsledku probublávání vzorku kyslíkem. Vzniklé plynné oxidační produkty jsou vedeny do nádoby s vodou, kde jsou zachyceny. Vyhodnocuje se vodivost vody, která se zvyšuje v závislosti na množství rozpuštěných oxidačních produktů. Výstupem analýzy je čas, kdy dojde ke skokové změně vodivosti, která indikuje nárůst oxidačních produktů [3].

Další metodou stanovení oxidační stability diesellových paliv s i bez obsahu FAME je metoda foukání kyslíkem dle ČSN EN ISO 12205. Tato zkouška je předepsaná pro paliva B0, B7, B10 a SMN 30. Při testu se vzorek probublává kyslíkem při teplotě 95 °C po dobu 16 hodin a sleduje se množství úsad zachycených na filtru po filtraci exponovaného paliva. Použití této metody může být problematické zejména pro vzorky s vyšším obsahem FAME, a to ze dvou důvodů. Prvním je náchylnost FAME interagovat s některými druhy filtrů, je tedy potřeba volit filtry inertní vůči FAME, např. filtry ze skleněných vláken. Druhým problémem je rozpustnost FAME. Vzniklé úsady mají totiž polární charakter a snadno se rozpouštějí v přítomnosti FAME. Pro tato paliva je potřeba použít jinou metodu anebo je naředit ve vhodném nepolárním rozpouštědle [3].

PetroOxy test dle ČSN EN 16091 představuje nejnovější metodu pro testování oxidační stability motorové nafty, bionafty, příp. jiných paliv. Při tomto testu dochází k oxidaci paliva kyslíkem za zvýšeného tlaku v uzavřené tlakové cele [36]. V průběhu testu tak dochází k postupnému snižování tlaku kyslíku, jelikož ten je spotřebováván na oxidační reakce. Během testu se sleduje závislost tlaku kyslíku na čase. Výsledkem testu je čas, za který dojde k poklesu tlaku kyslíku o 10 % v porovnání s maximální dosaženou hodnotou [36]. Tento test dosud nebyl vyžadován žádnou normou upravující kvalitu zmiňovaných paliv. Od září 2022 však dochází ke změně a PetroOxy test bude zařazen do všech norem pro směsná paliva obsahující FAME. PetroOxy test je také využíván pro výzkumné účely vzhledem k relativně krátké době stanovení v řádu 1–2 h a v současnosti probíhají snahy o korelaci výsledků s výsledky Rancimat testu.

## 2.10. Obsah popela

Obsah popela je úměrný množství minerálních látek přítomných ve vzorku. Z množství a elementárního složení popela lze získat informace o čistotě a kvalitě paliva [37]. Obsah popelotvorných látek v palivech je limitován, jelikož tyto látky mohou ucínat filtry pevných částic nebo vstřikovací trysky motoru [1].

Obsah popela v palivech B7, B10, B20, B30 a SMN 30 se provádí dle postupu popsaného v ČSN EN ISO 6245. Stanovení je založeno na kombinaci spálení vzorku, žíhání zbytku po spálení, zvážení vyžíhaného popela a přepočtu na navážku vzorku [38]. Pro bionaftu (B100) není tento postup vhodný, protože může obsahovat fosfor a kovy, které mohou po spálení tvořit těkavé oxidy [38,39]. V bionaftě se stanovuje tzv. sulfátový neboli síranový popel s vyšším bodem tání dle postupu popsaného v ČSN ISO 3987. V tomto postupu se zbytek po

spálení vzorku převede kyselinou sírovou na sírany, které se následně žihají a vyžiháný podíl se zváží [39].

### 2.11. Obsah FAME ve směsných palivech

Obsah FAME v jednotlivých směsných palivech je vždy předepsán příslušnou kvalitativní normou, která zároveň specifikuje metodiku stanovení, viz tab. 4 a 5

Ke stanovení obsahu FAME v B7, B10, B20, B30 a SMN 30 se používá postup dle ČSN EN 14078, který je založený na FTIR analýze. Touto metodou lze stanovit obsah FAME v palivech v koncentračních mezích 0,05–3 a 3–20 obj. %. Po vhodném naředění lze stanovit i vyšší obsahy FAME. Ředění se používá pro B30 a SMN 30. Při stanovení se vyhodnocuje charakteristický pás esterové skupiny při  $\sim 1745\text{ cm}^{-1}$ . Stanovení tedy nelze použít pro vzorky obsahující jiné estery, případně karbonylové sloučeniny. Jedná se o transmisní techniku měření s použitím kyvet z bromidu draselného, chloridu sodného nebo fluoridu vápenatého. Délka optické dráhy, tedy tloušťka kyvety a případné ředění vzorku se volí v závislosti od očekávaného obsahu FAME.

Alternativní metodou pro stanovení obsahu FAME ve vybraných dieselových palivech obsahujících FAME je metoda GC-FID na nepolární kapilární koloně. Retenční čas dominantních píků FAME je v oblasti eluce alkanů n-C<sub>19</sub> až n-C<sub>21</sub>.

### 2.12. Další normou sledované vlastnosti

Z dalších vlastností FAME norma ČSN EN 14214+A2 předepisuje limity hustotu, viskozitu, cetanové číslo, korozní působení na měď, bod vzplanutí a celkový obsah nečistot. Tyto vlastnosti se testují standardními metodami, které se používají pro hodnocení motorových naft, proto nebudou dále komentovány.

## 3. Závěr

Tento článek poskytuje přehled technických požadavků předepsaných legislativou a příslušnými normami pro estery mastných kyselin. Dále jsou představeny předepsané analytické zkoušky, které slouží ke sledování kontroly kvality těchto paliv.

Bionaftu lze spalovat ve vznětových motorech buď ve směsi s konvenční naftou anebo samostatně. Na rozdíl od konvenční motorové nafty, která je složena z uhlovodíků ropného původu, obsahuje bionafta methylestery mastných kyselin. Kromě této hlavní složky jsou přítomny také glycerol (vedlejší produkt transesterifikace), methanol, volné mastné kyseliny, glyceridy (mono-, di- a tri-), zbytky katalyzátoru, voda a případně další složky. Tyto kontaminanty mohou v určitých koncentracích způsobovat některé nežádoucí vlastnosti jak u čisté bionafty, tak u naft s příměsí bionafty. Bionafta má v porovnání s konvenční motorovou naftou vyšší hustotu a viskozitu, ale mírně nižší spalné teplo a značně horší oxidační stabilitu. Z hlediska emisí škodlivin vzniká při spalování bionafty méně uhlovodíků, oxidu uhelnatého a pevných částic, ale mírně více oxidů dusíku než při spalování minerální motorové nafty.

Z analytických metod se k hodnocení těchto paliv uplatňují hlavně plynová chromatografie, infračervená spektroskopie, titrační metody a metody atomové spektroskopie. Kromě vlastností sledovaných těmito metodami se u bionafty a naft s příměsí biosložky sledují konvenční palivářské parametry jako hustota, viskozita, nízkoteplotní vlastnosti, oxidační stabilita, korozní vlastnosti, bod vzplanutí, cetanové číslo a jiné. Obecně lze konstatovat, že analýza paliv obsahujících bionaftu je dobře zvládnuta. K analýze těchto paliv lze použít instrumentální vybavení a (upravené) analytické metody využívané pro analýzu konvenčních kapalných paliv.

### Poděkování

Tento výstup vznikl v rámci projektu Specifického vysokoškolského výzkumu č. C1\_VSCHT\_2022\_051.

### Literatura

1. Matejovsky V., *Automobilová paliva*. 2004, Grada Publishing, a.s.
2. Alleman T.L., McCormick R.L., Christensen E.D., Fioroni G., Moriarty K., Yanowitz J. *Biodiesel handling and use guide (fifth edition)*. 2016, National Renewable Energy Lab. (NREL), Golden, Colorado (United States). dostupné z: <https://www.nrel.gov/docs/fy17osti/66521.pdf> (staženo 17. srpna 2022).
3. Mužíková Z.: *Oxidační stabilita kapalných motorových paliv a biopaliv*. *Chemické listy* (2013), **107** (6), 450.
4. ČSN EN 590+A1: *Motorová paliva - Motorové nafty - Technické požadavky a metody zkoušení*.
5. ČSN EN 14214+A2: *Kapalná ropná výrobky - Methylestery mastných kyselin (FAME) pro vznětové motory a topné oleje - Technické požadavky a metody zkoušení*.
6. ČSN EN 16734+A1: *Motorová paliva - Motorová nafta B10 - Požadavky a metody zkoušení*.
7. ČSN EN 16709+A1: *Motorová paliva - Motorová nafta s vysokým obsahem FAME (B20 a B30) - Technické požadavky a metody zkoušení*.
8. Monteiro M.R., Ambrozín A.R.P., Lião L.M., Ferreira A.G.: *Critical review on analytical methods for biodiesel characterization*. *Talanta* (2008), **77** (2), 593, doi: 10.1016/j.talanta.2008.07.001.
9. *High-Resolution GC Analyses of Fatty Acid Methyl Esters (FAMEs)*. 2018, Restek. dostupné z: <https://www.restek.com/row/technical-literature-library/articles/high-resolution-GC-analyses-of-fatty-acid-methyl-esters-fames/>, staženo 17. srpna 2022.
10. *Robust Analysis of Fatty Acids in Milk: An Independent Lifetime Evaluation of Rt-2560 GC Columns*. 2019, dostupné z: <https://www.restek.com/row/technical-literature-library/articles/robust-analysis-of-fatty-acids-in-milk-an-independent-lifetime-evaluation-of-RT-2560-GC-columns/>, staženo 17. srpna 2022.

11. McCurry J.D. *GC Analysis of Total Fatty Acid Methyl Esters (FAME) and Methyl Linolenate in Biodiesel Using the Revised EN 14103:2011 Method*. 2012, Agilent Technologies. dostupné z: <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-0441EN.pdf>, staženo 15. června 2022.
12. Eder K.: *Gas chromatographic analysis of fatty acid methyl esters*. Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications (1995), **671** (1-2), 113, doi: 10.1016/0378-4347(95)00142-6.
13. Grob K. *Carrier Gases for GC*. dostupné z: <https://www.restek.com/row/technical-literature-library/articles/carrier-gases-for-GC/>, staženo 15. června 2022.
14. Grob K. *Working Safely with Hydrogen as a Carrier Gas*. dostupné z: <https://www.restek.com/row/technical-literature-library/articles/working-safely-with-hydrogen-as-a-carrier-gas/>, staženo 15. června 2022.
15. Hoekman S.K., Robbins C.: *Review of the effects of biodiesel on NOx emissions*. Fuel Processing Technology (2012), **96** 237, doi: 10.1016/j.fuproc.2011.12.036.
16. ČSN EN 14103: *Deriváty tuků a olejů - Methylestery mastných kyselin (FAME) - Stanovení obsahu esteru a methylesteru kyseliny linolenové*.
17. ČSN EN 15779+A1: *Ropné výrobky a deriváty tuků a olejů - Methylestery mastných kyselin (FAME) pro vznětové motory - Stanovení methylesterů polynenasycených mastných kyselin ( $\geq 4$  dvojně vazby) (PUFA) plynovou chromatografií*.
18. ČSN EN 14105: *Deriváty tuků a olejů - Methylestery mastných kyselin (FAME) - Stanovení obsahu volného a celkového glycerolu a mono-, di- a triglyceridů*.
19. ČSN EN 14110: *Deriváty tuků a olejů - Methylestery mastných kyselin - Stanovení obsahu methanolu*.
20. Zhang W.-B.: *Review on analysis of biodiesel with infrared spectroscopy*. Renewable and Sustainable Energy Reviews (2012), **16** (8), 6048, doi: 10.1016/j.rser.2012.07.003.
21. Siddique H.S., Nadeem F., Inam S., Kazerooni E.A.: *Recent production methodologies and advanced spectroscopic characterization of biodiesel: A review*. International Journal of Chemical and Biochemical Sciences (2020), **18** 134.
22. ČSN EN 12916: *Ropné výrobky - Stanovení skupin aromatických uhlovodíků ve středních destilátech - Vysokoučinná kapalinová chromatografie s refraktometrickou detekcí*.
23. ČSN EN ISO 12937: *Ropné výrobky - Stanovení vody - Coulometrická titrační metoda podle Karl Fischera*.
24. Černý J.: *Sloučeniny fosforu v motorových olejích a jejich vliv na výfukové katalyzátory*. Chem. Listy (2011), **105** 170.
25. ČSN EN 14107: *Deriváty tuků a olejů - Methylestery mastných kyselin - Stanovení obsahu fosforu emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP)*.
26. Geng P., Zhang H.: *Combustion and emission characteristics of a direct-injection gasoline engine using the MMT fuel additive gasoline*. Fuel (2015), **144** 380, doi: 10.1016/j.fuel.2014.12.064.
27. ČSN EN 228+A1: *Motorová paliva - Bezolovnaté automobilové benziny - Technické požadavky a metody zkoušení*.
28. ČSN EN 16576: *Motorová paliva - Stanovení obsahu manganu a železa v motorové naftě - Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP OES)*.
29. ČSN EN 14108: *Deriváty tuků a olejů - Methylestery mastných kyselin - Stanovení obsahu sodíku atomovou absorpční spektrometrií*.
30. ČSN EN 14109: *Deriváty tuků a olejů - Methylestery mastných kyselin - Stanovení obsahu draslíku atomovou absorpční spektrometrií*.
31. ČSN EN 14538: *Tuky a deriváty olejů - Methylestery mastných kyselin (FAME) - Stanovení obsahu vápníku, draslíku, hořčiku a sodíku optickou emisní spektrální analýzou s induktivně vázanou plazmou (ICP OES)*.
32. ČSN EN ISO 20846: *Ropné výrobky - Stanovení obsahu síry v motorových palivech - Metoda ultrafialové fluorescence*.
33. ČSN EN ISO 20884: *Ropné výrobky - Stanovení obsahu síry v motorových palivech - Vlnově-disperzní rentgenová fluorescenční spektrometrie*.
34. ČSN EN ISO 13032: *Ropné výrobky - Stanovení nízkých koncentrací síry v motorových palivech - Metoda energiově disperzní rentgenové fluorescenční spektrometrie*.
35. ČSN EN 14111: *Deriváty tuků a olejů - Methylestery mastných kyselin - Stanovení jodového čísla*.
36. ČSN EN 16091: *Kapalné ropné výrobky - Střední destiláty a methylestery mastných kyselin (FAME) jako paliva a složky paliv - Stanovení oxidační stability zrychlenou oxidační mikrometodou*.
37. Šešulka V., *Analýza paliv*. 1970, Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury: Alfa.
38. ČSN EN ISO 6245: *Ropné výrobky - Stanovení popela*.
39. ČSN ISO 3987: *Ropné výrobky - Stanovení sulfátového popela v mazacích olejích a přísadách*.

## Summary

### *Properties and Analysis of Liquid Alternative Fuels I: Fatty Acid Esters*

Martin Staš, Zlata Mužiková, and Pavel Šimáček

The importance of alternative fuels is constantly growing due to environmental reasons, saving fossil fuels and reducing the dependence of the world's countries on the supply of fossil raw materials from politically unstable regions. This article is further in a series of review articles focused on an overview of technical requirements and testing methods for selected alternative fuels. It is

also the first in a series of papers focused on liquid alternative fuels. The aim of this series of articles is to provide an overview of the required properties of individual alternative fuels, the possibilities of their analysis and the importance of the individual analyzes. This article focuses on fuels containing fatty acid esters.

Biodiesel can be burned in diesel engines either in a mixture with conventional diesel or as an individual fuel. Unlike conventional diesel, which is composed of hydrocarbons of petroleum origin, biodiesel contains fatty acid methyl esters. In addition to this main component, glycerol (by-product of transesterification), methanol, free fatty acids, glycerides (mono-, di- and tri-), catalyst residues, water, and possibly other components can be present also. These contaminants can, in certain concentrations, cause some undesirable properties both in pure biodiesel and in biodiesel/diesel blends. Compared to conventional diesel, biodiesel has a higher density and viscosity, but a slightly lower higher heating value, and considerably worse oxidation stability. In terms of pollutant emissions, the combustion of biodiesel produces less hydrocarbons, carbon monoxide and solid particles, but slightly more nitrogen oxides than the combustion of mineral diesel.

Gas chromatography, infrared spectroscopy, titration methods, and atomic spectroscopy methods have typically been used for the evaluation of these fuels. In addition to the properties monitored by these methods, conventional fuel parameters such as density, viscosity, low-temperature properties, oxidation stability, corrosion properties, flash point, cetane number, and others are monitored for biodiesel and biodiesel/diesel blends. In general, it can be stated that the analysis of fuels containing biodiesel is well managed. Instrumental equipment and (modified) analytical methods used for the analysis of conventional liquid fuels can be used to analyze these fuels.