

VLIV 2-ETHYLHEXYLNITRÁTU NA OXIDAČNÍ STABILITU A KARBONIZAČNÍ ZBYTEK MOTOROVÉ NAFTY

Zlata Mužíková, Pavel Šimáček, Miloš Auesrvald, Dan Vrtiška, Jiří Kroufek

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, zlata.muзикova@vscht.cz

2-Ethylhexylnitrát, označovaný též jako cetane booster nebo cetane improver, se dnes běžně používá jako přísada do motorové nafty pro zvýšení cetanového čísla. Uplatnění nachází již v rafinérii při mísení finálního produktu, ale i při dodatečné aditivaci tzv. prémiových paliv či při individuální aditivaci paliva uživatelem vozidla. Jeho kladný vliv na cetanové číslo je nesporný a prokázáný, zároveň však z povahy jeho efektu na spalovací proces může docházet k negativnímu ovlivnění oxidační stability motorové nafty. Tento negativní efekt byl pozorován při měření oxidační stability motorových naft a také v rámci testu simulujícího dlouhodobé skladování motorové nafty, jehož výsledky jsou uvedeny v této publikaci. V rámci sledování oxidační stability motorové nafty s přídavkem 2-EHN byl studován také vliv 2-EHN na karbonizační zbytek. V tomto případě negativní vliv 2-EHN nebyl prokázán.

Klíčová slova: 2-ethylhexylnitrát, zvyšovač cetanového čísla, oxidační stabilita, Petrooxy, karbonizační zbytek, motorová nafta

Došlo 1. 12. 2023, přijato 19. 12. 2023

1. Úvod

1.1. Zvyšovače cetanového čísla

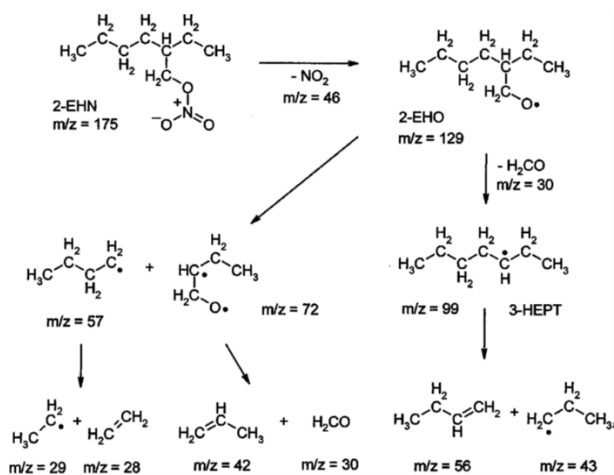
Zvyšovače cetanového čísla patří do kategorie aditiv, používaných pro zlepšení užitečných vlastností paliv ve velmi nízké koncentraci a s vysokým účinkem. Nejznámější skupinu zvyšovačů cetanového čísla představují organické nitráty a peroxidy, které patří mezi silná oxidačnická činidla tvořící snadno volné radikály. Tyto radikály vznikají za nižších teplot, než jsou typické pro uhlovodíky či estery mastných kyselin přítomné v motorové naftě, a tak umožňují rychlejší nastartování radikálových reakcí.

Ze skupiny nitrátů se stal nejpoužívanější látkou pro zvýšení cetanového čísla 2-ethylhexyl nitrát, označovaný zkratkou 2-EHN ($C_8H_{17}NO_3$). Je to bezbarvá až nažloutlá kapalina, která se rozkládá při teplotě nad 100 °C [1,2]. Z dostupné literatury lze zjistit, že za nižších teplot je tato látka stabilní, což zaručuje její relativně bezpečné skladování a přepravu [1,2]. Doporučená teplota pro manipulaci je do 60 °C [1]. Samozápalná teplota je 130 °C [1]. Normální bod varu v podstatě nelze určit vzhledem k jeho termické nestabilitě. Na základě přepočtů z bodů varu při sníženém tlaku je to dle Chemical Book přibližně 307 °C [3]. 2-EHN se vyrábí reakcí kyseliny dusičné s 2-ethylhexanolem. Jak kyselina dusičná, tak 2-ethylhexanol, jenž se používá na výrobu změkčovadel do PVC, jsou celosvětově velkoobjemově vyráběné komodity a tudíž poskytují levnou surovinu pro výrobu 2-EHN.

Hodnota nárůstu cetanového čísla (CC) po přídavku 2-EHN je závislá zejména na strukturním složení molekul paliva a liší se tak pro různé typy uhlovodíků [4]. V komerční sféře se ustálila dozace 2-EHN, dodávaného ve směsi s rozpouštědlem v přibližně 15 % hm. koncentraci, na hodnotách v rozmezí 0,025-0,4 % obj. a má za následek zvýšení hodnoty CC o 1-10 jednotek [5]. Použití aditiva tak poskytuje rychlé, komerčně dostupné a

levné řešení nízké hodnoty CC paliva v porovnání s podstatně nákladnější a časově náročnou variantou úpravy složení paliva. Minimální požadavek na hodnotu CC upravuje česká národní norma ČSN EN 590 [6], která požaduje minimální hodnotu CC 51. Tento požadavek je v souladu s doporučením výrobců spalovacích motorů tak, aby bylo možné dodržet optimální podmínky spalovacího procesu a dosáhnout požadovaného výkonu motoru. Optimální hodnota CC pro současné spalovací motory se pohybuje v rozmezí 50-60 jednotek.

Mechanismus působení 2-EHN při zvyšování CC je poměrně dobře známý [7,8,9]. Při termickém rozkladu 2-EHN vzniká kromě NO_2 a formaldehydu (HCHO) zejména velmi reaktivní heptylový radikál (3-HEPT na obr. 1), který odstartuje následně velmi rychlé radikálové řetězové reakce vedoucí ke vznícení paliva ve spalovací komoře. K rozkladu 2-EHN dochází už při teplotách nad 100 °C, nad 120 °C je rozklad intenzivní [1,2,7], a ve spojení se vznikem reaktivního heptylového radikálu dochází ke zkrácení tzv. doby zpoždění vznícení (ignition delay time). Doba zpoždění vznícení přitom udává čas, který uplyne od vstříku paliva do spalovací komory, kde dochází k jeho vypaření a smísení se vzduchem, do jeho vznícení v důsledku vysoké teploty a tlaku. Zpoždění vznícení pak úzce souvisí s cetanovým číslem, které ho nepřímým způsobem kvantifikuje. Platí že, čím vyšší je cetanové číslo, tím kratší je doba zpoždění vznícení, a tím lepší je tzv. vznětová charakteristika paliva. Zkrácením doby zpoždění vznícení se zároveň snižuje množství škodlivých emisí výfukových plynů (uhlovodíků HC, oxidu uhelnatého CO, oxidů dusíku NO_x a pevných částic), snižuje se hlučnost motoru a spotřeba paliva, a zvyšuje se výkon motoru [7,8,9,10,11]. Zvyšování výkonu motoru je však limitováno dosažením hodnoty CC přibližně 60 jednotek. Dalším zvyšováním CC již nedochází k proporcionálnímu nárůstu výkonu motoru. Nicméně stále dochází ke snižování emisí.



Obr. 1 Schéma tepelného rozkladu 2-EHN [7]

Fig. 1 Scheme of thermal decomposition of 2-EHN [7]

V případě, že nelze použít 2-EHN, který zvyšuje obsah dusíku v palivu, je v nabídce zvyšovačů cetanového čísla skupina peroxidů, ze kterých lze použít komerčně dostupný di-*tert.*butylperoxid ($C_8H_{18}O_2$; DTBP) [4]. Jeho mechanismus působení na zvýšení CC je poněkud odlišný od 2-EHN. Dle výzkumů [5,12] di-*tert.*butylperoxid při tepelném rozkladu neposkytuje primárně volné radikály podporující rozvoj rychlých řetězových reakcí vedoucích ke vznícení, nýbrž se rozkládá za vzniku dvou *tert.*butoxy radikálů, které velmi rychlou rekombinací přechází na stabilní aceton a methylový radikál. Methylový radikál reaguje přednostně tvorbou stabilních molekul a nepodílí se tak na řetězových reakcích [12]. Tyto reakce jsou však exotermické a mají za následek zvýšení teploty směsi a tím významně přispívají ke zkrácení doby zpoždění vznícení [12]. Nové výzkumy týkající se kinetiky vlivu DTBP pak popisují konkurenční reakce k již zmíněnému zániku methylového radikálu, které poskytují reaktivní hydroxylový radikál a podílí se tak na propagaci řetězových reakcí [13].

1.2. Oxidační stabilita paliva

Oxidační stabilita paliva vypovídá o odolnosti paliva v kapalně fázi vůči působení kyslíku. Kyslík je za běžných okolností rozpuštěný v palivu. Za působení určitých vnějších vlivů však začne oxidačně napadat molekuly paliva a začne probíhat tzv. oxidační degradace. Mechanismus oxidační degradace v kapalně fázi probíhá stejným radikálovým mechanismem jako spalování v plynné fázi, pouze je mnohonásobně pomalejší. To, co probíhá při spalování v rámci nanosekund, při oxidační degradaci může probíhat řádově dny až roky s tím, že jednotlivá stadia oxidační degradace lze sledovat pomocí množství oxidačních meziproductů/productů [14,15].

O negativním vlivu 2-EHN na oxidační stabilitu paliva není v odborné literatuře příliš mnoho informací. Např. společnost Anton Paar popisuje tento vliv v dokumentaci k přístroji [16] na měření oxidační stability dle

ČSN EN 16091 [17] a stejný vliv byl také zmíněn v publikacích [15,18].

Jak je popsáno např. v [4,7], rozklad 2-EHN za teplot do 100 °C je extrémně pomalý a lze jej tedy skladovat za běžných podmínek. K jeho rychlému rozkladu dochází až při teplotách nad 100 °C [1,7,16]. Normované metody pro měření oxidační stability motorové nafty definované v ČSN EN 590 [6] však pracují právě při teplotách vyšších než je 100 °C, konkrétně je to 140 °C dle ČSN EN 16091 [17], 110 °C dle ČSN EN 15751 [19] a 115 °C dle ČSN EN 12205 [20]. Je tak pravděpodobné, že přídavek 2-EHN ovlivní naměřené výsledky [15,18].

Pro studium oxidační stability motorových naft byl v této práci použit tzv. 7-denní laboratorní skladovací test simulující dlouhodobé skladování motorové nafty publikovaný v cit. [21]. V důsledku zrychleného oxidačního namáhání nafty během skladování při zvýšené teplotě 110 °C, dochází během sedmi dní k poklesu oxidační stability motorové nafty a k tvorbě oxidačních produktů. V rámci testu byly stanovovány primární oxidační produkty peroxidy pomocí peroxidového čísla dle ČSN EN ISO 27107 [22] a oxidační stabilita na přístroji Petrooxy dle ČSN EN 16091 [17]. Ke sledování obsahu 2-EHN byla použita metoda FTIR publikovaná v cit. [23].

1.3. Karbonizační zbytek

Kromě vlivu na oxidační stabilitu paliva je 2-EHN prisuzován také vliv na zvýšení karbonizačního zbytku motorové nafty stanoveného dle ČSN EN ISO 10370 [24]. Tento jev je popsán v ČSN EN 590 [6], která stanovuje technické požadavky a metody zkoušení pro motorovou naftu a uvádí, že při použití 2-EHN existuje možnost překročení mezní hodnoty karbonizačního zbytku 0,30 % hm. Důvodem je zřejmě přítomnost dusíku v molekule 2-EHN a souvisí to s tím, že ropné produkty obsahující větší množství sloučenin síry, dusíku a kovů mají větší sklon k tvorbě koksových úsad, což se projeví právě na množství karbonizačního zbytku. Karbonizační zbytek vyjadřuje náchylnost paliva k tvorbě kokovitých, nerozpustných látek a stanovuje se jako hmotnostní podíl vzniklý při karbonizaci paliva bez přístupu vzduchu a po předchozím odpaření těkavých podílů. V případě motorové nafty se karbonizace provádí z 10 % obj. destilačního zbytku, kdy 90 % obj. paliva je oddestilováno a ke stanovení je určen pouze nejvýše vroucí podíl. Vzhledem k teplotě rozkladu 2-EHN (nad 100 °C), jeho reaktivitě a destilačnímu rozmezí motorové nafty (přibližně 150-360 °C) je však nepravděpodobné, že by se podílel na zvýšení podílu karbonizačního zbytku. Posouzení tohoto vlivu je také součástí výzkumné aktivity popsané v tomto článku a tento vliv byl sledován i v rámci laboratorního skladovacího testu. Na toto téma nebyla nalezena odpovídající literatura.

2. Experimentální část

Pro testy byl použit 2-EHN (čistota 97 %) od výrobce Sigma Aldrich. Vzorky motorové nafty pro testování představovaly minerální motorové nafty bez obsahu

FAME určené pro český trh. Byly odebrány dva vzorky motorové nafty v zimní kvalitě MN1 a MN2 (třída F dle ČSN EN 590 [6]) a dva vzorky v letní kvalitě MN3 a MN4 (třída B dle ČSN EN 590 [6]). Všechny motorové nafty svými vlastnostmi vyhovovaly požadavkům ČSN EN 590 [6], vybrané vlastnosti jsou uvedeny v tab. 1.

Testované motorové nafty obsahovaly 2-EHN z rafinérské aditivace v množství 30–500 mg.kg⁻¹. Za účelem sledování vlivu 2-EHN na stabilitu paliv byl u všech naft stanoven obsah 2-EHN (dle cit. [21]), peroxidové číslo (dle ČSN EN ISO 27107 [22]), oxidační stabilita Petrooxy (dle ČSN EN 16091 [17]) a karbonizační zbytek (dle ČSN EN ISO 10370 [24]). Do motorových naft bylo následně dávkováno 500 mg.kg⁻¹ 2-EHN a všechny výše uvedené parametry byly stanoveny i po této aditivaci. Stejně parametry pak byly sledovány i během 7- denního skladovacího testu.

Tab. 1 Vlastnosti motorových naft použitých pro test
Tab. 1 Properties of diesel fuels used for tests

Označení	MN1	MN2	MN3	MN4
Třída dle ČSN EN 590 [6]	F	F	B	B
Hustota při 15 °C (mg.kg ⁻¹)	841,3	828,9	835,2	832,0
Kin.viskozita při 40 °C (mm ² .s ⁻¹)	2,525	2,542	2,720	2,684
R250 (% obj.)	44,1	46,2	39,3	43,9
R350 (% obj.)	95,5	96,0	95,1	95,0
T95 (°C)	348,7	345,4	349,7	356,3
CFPP (°C)	-21	-29	-7	-10
Obsah síry (mg.kg ⁻¹)	7	10	8,2	10,0
Obsah dusíku (mg.kg ⁻¹)	67	14	29,7	11,7
Karb. zbytek (% hm.)	0,00	0,00	0,01	0,01
Oxid.stabilita dle [19] (g.m ⁻³)	2	1	2	2
Cetanové číslo	48,0	52,1	51,8	51,2
Sk. složení (% hm.)				
nasyčené uhl.	73,7	79,5	77,8	77,1
monoaromáty	22,3	17,9	18,4	19,3
di+aromáty	4,0	2,6	3,8	3,6

2.1. 7-denní laboratorní skladovací test

Laboratorní skladovací test [20] spočíval ve vystavení vzorků motorové nafty teplotě 110 °C za nepřístupu světla v inkubátoru po dobu 7 dní s pravidelným odběrem vzorku po 24 hodinách. Celkově tedy bylo do inkubátoru umístěno 7 vzorkovnic pro každý vzorek motorové nafty. Pro hodnocení počátečního stavu vzorku před provedením skladovacího testu byla zachována jedna vzorkovnice s původním vzorkem motorové nafty. Celkem bylo tedy pro test použito 8 x 230 ml = 1840 ml vzorku.

Jako skladovací nádoby byly použity standardizované reagenční lahve (ISO 4796-1) o nominálním objemu 250 ml opatřené GL uzávěry vyrobenými z teplotně odolného polybutylentereftalátu (PBT), použitelného alespoň do teploty 180 °C, a opatřeny PTFE (polytetrafluorethylen) těsněním. Skladovací nádoby byly plněny vzorkem nafty o objemu 230 ml, po opakovaném protřepání vzorku se vzduchem byly lahve uzavřeny a umístěny do inkubátoru. Teplota 110 °C 7-denního testu byla navržena tak, aby došlo k měřitelné oxidaci motorových naft během sedmi dní.

Laboratorní skladovací test byl proveden pro vzorky MN1-MN4 bez přídavku 2-EHN a pro tytéž vzorky s přídavkem 500 mg.kg⁻¹.

2.2. Oxidační stabilita (Petrooxy stabilita)

Oxidační stabilita byla stanovena podle ČSN EN 16091 [17] na přístroji PETROOXY firmy Petrotest. Test probíhá při standardní teplotě 140 °C.

2.3. Peroxidové číslo

Peroxidové číslo bylo stanoveno dle ČSN EN ISO 27107 [22]. V metodě bylo vzhledem k povaze vzorků místo izooktanu použito jako rozpouštědlo chloroform, který zajišťoval dokonalou rozpustnost vzorku.

2.4. Obsah 2-EHN

Obsah 2-EHN byl stanoven pomocí FTIR [23]. Pro stanovení byl použit přístroj Shimadzu IRAffinity a kyveta s KBr okénky a optickou dráhou 0,108 cm. Použitý počet skenů byl 32 a rozlišení činilo 2 cm⁻¹. Při stanovení byla zaznamenávána spektra v rozsahu vlnočtu od 400 do 4000 cm⁻¹. Ve spektru lze jednoznačně identifikovat pás náležející NO₂ skupině v molekule 2-EHN v oblasti 1650-1625 cm⁻¹. Kvantifikace byla provedena s využitím chemometrického postupu metodou nejmenších čtverců a s použitím vnější kalibrace standardními roztoky 2-EHN v motorové naftě v koncentračním rozmezí 0- 2500 mg.kg⁻¹.

2.5. Stanovení karbonizačního zbytku

Stanovení bylo provedeno dle ČSN EN ISO 10370 z 10% obj. destilačního zbytku [24].

3. Výsledky a diskuse

3.1. Oxidační stabilita a vliv 2-EHN

Laboratorní skladovací test byl proveden pro vzorky MN1-MN4 bez přídavku 2-EHN a pro tytéž vzorky s přídavkem 500 mg.kg⁻¹. Vzhledem k tomu, že je obtížné zajistit vzorky motorové nafty bez přítomnosti 2-EHN, bylo studium jeho vlivu zajištěno standardním přídavkem 500 mg.kg⁻¹ do běžných rafinérských produktů. Obsah 2-EHN byl stanoven před i po přídavku, stejně tak bylo provedeno stanovení peroxidového čísla, karbonizačního zbytku a Petrooxy stability. Výsledky jsou uvedeny v tab. 2.

Tab. 2 Vybrané vlastnosti motorových naft před a po
přídavku 500 mg.kg⁻¹ 2-EHN**Tab. 2** Selected properties of diesel fuels before and af-
ter 500 mg.kg⁻¹ 2- EHN addition

Označení	MN1	MN1+2EHN	MN2	MN2+2EHN
2-EHN (mg.kg ⁻¹)	443	940	84	608
Petrooxy (min)	126,1	109,6	147,1	98,5
Perox. číslo (mg.kg ⁻¹)	0,0	0,0	0,0	0,0
Karb. zbytek (% hm.)	0,00	0,02	0,00	0,00
Označení	MN3	MN3+2EHN	MN4	MN4+2EHN
2-EHN (mg.kg ⁻¹)	30	542	46	549
Petrooxy (min)	173,8	104,1	168,1	85,6
Perox. číslo (mg.kg ⁻¹)	0,0	0,0	0,0	0,0
Karb. zbytek (% hm.)	0,01	0,01	0,01	0,02

Pouze naftu MN1, u níž byl naměřen obsah 2-EHN 443 mg.kg⁻¹, lze označit za cíleně aditivovanou zvyšovačem cetanového čísla. Ostatní nafty obsahují příliš malé množství 2-EHN, které může pocházet např. ze smísení různých výrobních šarží či produktů od různých výrobců. Nafta MN1 současně vykazuje relativně nízkou hodnotu Petrooxy stability (126,1 min) vůči ostatním naftám, kde se hodnoty pohybují v rozmezí 147,1-173,8 min. Relativně nízká stabilita nafty MN1 by mohla být způsobena skupinovým složením (tab. 1), konkrétně pak největším obsahem aromatických i polycyklických aromatických uhlovodíků. Mnohem pravděpodobnější však může být vysvětlení odkazující právě na nejvyšší obsah 2-EHN. Co se týká karbonizačního zbytku před a po přidání 2-EHN, lze na základě výsledků říci, že 2-EHN nemá žádný měřitelný vliv na jeho zvýšení. Naměřené hodnoty se pohybovaly v rozmezí 0,00-0,02 % hm. a všechny rozdíly mezi hodnotami před a po přidavku 2-EHN se nacházejí v mezích opakovatelnosti metody, která je dle ČSN EN ISO 10370 pro tyto hodnoty více než 100 % rel.

Vzorky popsané v tab. 2 pak byly podrobeny laboratornímu skladovacímu testu dle kap. 2.1. Výsledky jsou znázorněny na obr. 2 až 5. Během skladovacího testu hodnoty oxidační stability (Petrooxy) nejdříve klesají, procházejí minimem, po jehož dosažení naopak mírně rostou. Co se týče peroxidového čísla, jeho hodnota je zpočátku rovna nule a po určité době dochází k výraznému nárůstu jeho hodnoty. Peroxidové číslo pak prochází maximem, po jehož dosažení klesá. Tento specifický průběh peroxidového čísla v čase je spojen s počáteční tvorbou peroxidů jako primárních oxidačních produktů, které v další fázi oxidace podléhají rozkladu za vzniku sekundárních produktů. Počátek tvorby peroxidů

lze označit za počátek oxidace paliva. Přestože není možné určit přesnou polohu (čas) ani hodnotu absolutního maxima/minima (dále označeno min/max), z obr. 2 - 5 je patrné, že při dosažení minima u parametru Petrooxy (oxidační stabilita) je současně dosaženo maxima u peroxidového čísla.

Podle polohy zmiňovaného min/max lze usuzovat na dlouhodobou/skladovací oxidační stabilitu paliva, tedy schopnost odolávat oxidačním změnám v průběhu skladování. Palivo, u kterého jsou příslušné extrémy posunuty směrem k delším časům odolává oxidaci lépe a je tedy oxidačně stabilnější.

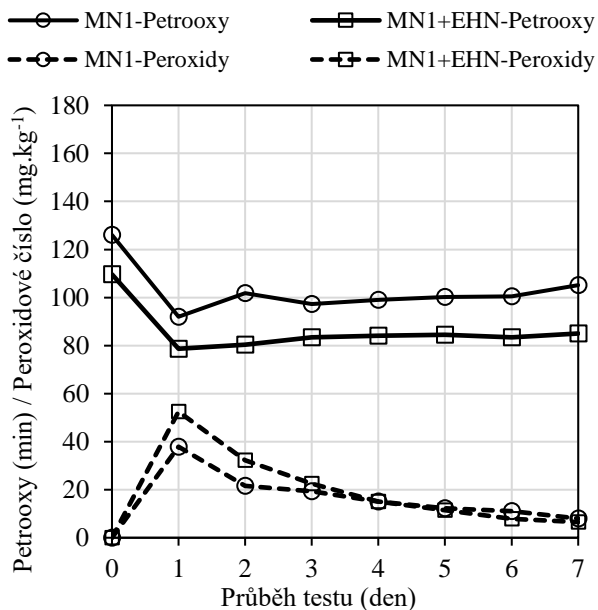
Pokud tedy tímto způsobem porovnáme vzorky motorových naft MN1-MN4 před přidavkem 2-EHN, tak MN1 (obr. 2) vychází jako nafta s nejhorší naměřenou „okamžitou“ oxidační stabilitou (Petrooxy 126,1 min) i jako nafta s předpokládanou nejhorší skladovací stabilitou (příslušných extrémů bylo dosaženo 1. den skladovacího testu). Současně tato nafta obsahuje vyšší množství 2-EHN (443 mg.kg⁻¹), než je tomu u ostatních naft MN2-MN4 (do 100 mg.kg⁻¹). Nafty MN2-4 (obr. 3-5) dosahují podstatně vyšších hodnot Petrooxy stability (147,1; 173,8; 168,1 min) a také předpokládané skladovací stability (5.; 6. a 7. den).

Přídavek 2-EHN v množství 500 mg.kg⁻¹ způsobil u naft MN2-MN4 podstatné zhoršení Petrooxy stability (viz tab. 2) a současně zhoršení skladovací stability - došlo k posunutí min/max (Petrooxy/peroxydy) o tři až čtyři dny směrem ke kratším časům. Např. u MN4 jde o posun min/max ze 6. dne na 2. den. U MN1 tento jev nebyl zaznamenán z toho důvodu, že tato nafta měla již před přidavkem 2-EHN nejhorší skladovací stabilitu a k její oxidaci prokazatelně docházelo už během 1. dne testu.

Dále je možné si všimnout, že velikost účinku 2- EHN na Petrooxy oxidační stabilitu závisí na původní Petrooxy stabilitě před přidavkem 2-EHN a pravděpodobně i na jeho původní koncentraci v palivu. U MN1, která obsahovala původně 443 mg.kg⁻¹ 2-EHN, tak došlo po přidavku dalších 500 mg.kg⁻¹ 2-EHN k minimálnímu poklesu Petrooxy stability ze 126,1 min na 109,6 min. Výrazné je to především při porovnání s naftou MN4, kde došlo k poklesu o 82,6 min, viz tab. 2.

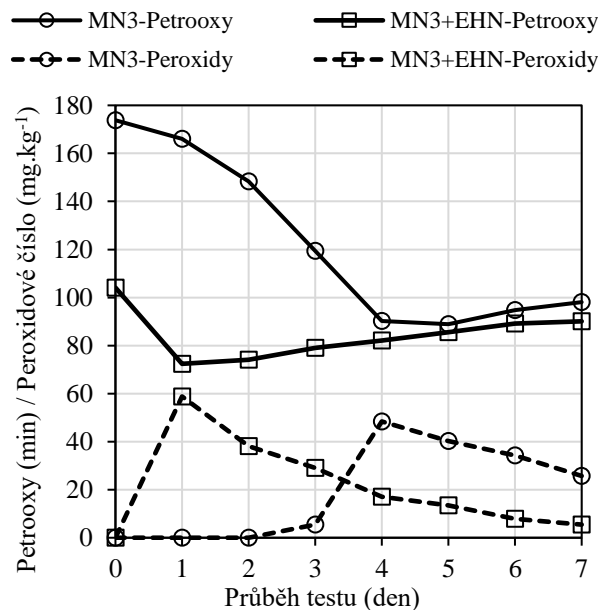
Na základě těchto výsledků lze jednoznačně potvrdit negativní vliv 2-EHN na oxidační stabilitu (Petrooxy) a současně i na dlouhodobou/skladovací oxidační stabilitu (min/max Petrooxy/peroxydy při 7-denním testu).

Během 7-denního laboratorního skladovacího testu byl mimo jiné zaznamenáván taktéž průběh aktuálního množství 2-EHN v jednotlivých vzorcích. Výsledky jsou uvedeny v tab. 3. Ačkoliv test probíhal při teplotě 110 °C, při které již existuje reálná možnost termického rozkladu 2-EHN, tak jeho celkový úbytek po 7 dnech dosahoval hodnot pouze 37-61 mg.kg⁻¹. S přihlédnutím k chybě stanovení, která činí přibližně 32 mg.kg⁻¹ [22], je pak sledovaný úbytek 2-EHN skutečně nepatrný a lze říci, že za podmínek použitého laboratorního skladovacího testu je 2-EHN ještě poměrně stabilní, ale zároveň působí jako urychlovač oxidačních pochodů, což je patrné z dřívějších nárůstů peroxidového čísla (viz obr. 2-5).



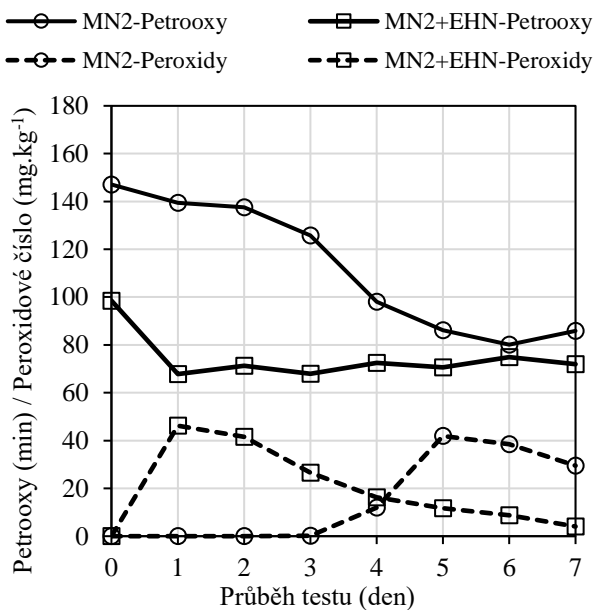
Obr. 2 Hodnoty Petrooxy stability a peroxidového čísla po dobu testu pro naftu MN1 a MN1 s přidavkem 500 mg.kg⁻¹ 2-EHN (MN1+EHN)

Fig. 2 Petrooxy stability values and peroxide values of the diesel MN1 and MN1 with 500 mg.kg⁻¹ of 2-EHN (MN1+EHN) during 7 days at 110 °C



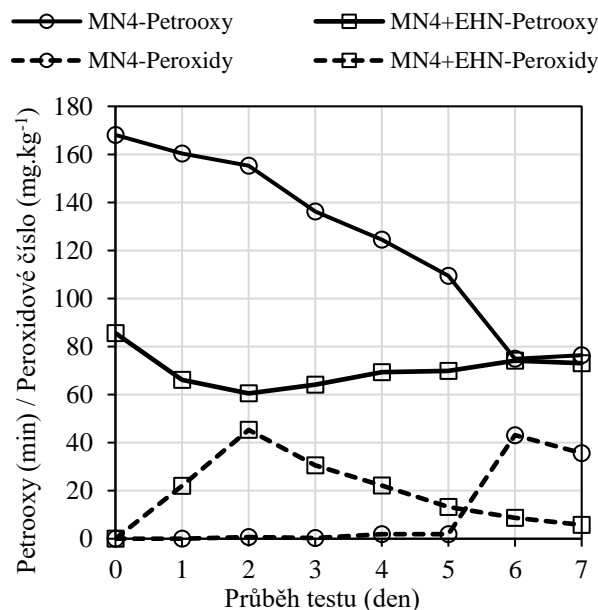
Obr. 4 Hodnoty Petrooxy stability a peroxidového čísla po dobu testu pro naftu MN3 a MN3 s přidavkem 500 mg.kg⁻¹ 2-EHN (MN3+EHN)

Fig. 4 Petrooxy stability values and peroxide values of the diesel MN3 and MN3 with 500 mg.kg⁻¹ of 2-EHN (MN3+EHN) during 7 days at 110 °C



Obr. 3 Hodnoty Petrooxy stability a peroxidového čísla po dobu testu pro naftu MN2 a MN2 s přidavkem 500 mg.kg⁻¹ 2-EHN (MN2+EHN)

Fig. 3 Petrooxy stability values and peroxide values of the diesel MN2 and MN2 with 500 mg.kg⁻¹ of 2-EHN (MN2+EHN) during 7 days at 110 °C



Obr. 5 Hodnoty Petrooxy stability a peroxidového čísla po dobu testu pro naftu MN4 a MN4 s přidavkem 500 mg.kg⁻¹ 2-EHN (MN4+EHN)

Fig. 5 Petrooxy stability values and peroxide values of the diesel MN4 and MN4 with 500 mg.kg⁻¹ of 2-EHN (MN4+EHN) during 7 days at 110 °C

Tab. 3 Obsah 2-EHN v průběhu testu
Tab. 3 2- EHN content during the test

Den	MN1	MN2	MN3	MN4
	+2EHN	+2EHN	+2EHN	+2EHN
0	940	608	542	549
1	942	598	537	545
2	931	600	532	534
3	922	586	526	529
4	911	581	520	529
5	903	581	511	522
6	895	577	498	519
7	879	571	488	511
Úbytek D0-D7	61	37	54	38

3.2. Karbonizační zbytek a vliv 2-EHN

Stanovení karbonizačního zbytku se u motorové nafty provádí za účelem zjištění přítomnosti sloučenin, které mohou za podmínek termického namáhání v motoru vytvářet nerozpustné karbonové úsady. Karbonizační zbytek byl v všech vzorků paliv stanoven vždy na začátku laboratorního skladovacího testu a na jeho konci po sedmi dnech. Z výsledků uvedených v tab. 4 nelze prokázat, že by přídavek 2-EHN v množství 500 mg.kg⁻¹ měl vliv na zvýšení karbonizačního zbytku ani po bezprostředním přídavku do paliva, ani po následném vystavení paliva podmínkám skladovacího testu. Naměřené hodnoty se pohybovaly v rozmezí 0,00-0,02 mg.kg⁻¹. Všechny rozdíly mezi stanovenými hodnotami se nacházejí v rámci opakovatelnosti metody ČSN EN ISO 10370 a všechny hodnoty jsou hluboko pod max. povolenou hodnotou karbonizačního zbytku dle ČSN EN 590, která činí 0,3 % hm.

Na závěr byl proveden experiment, jehož účelem bylo zjistit stabilitu 2-EHN v motorové naftě při stanovení karbonizačního zbytku. Pro tento experiment byla zvolena nafta označená MN1 s obsahem 443 mg.kg⁻¹ 2- EHN. Prvních 90 % obj. vzorku MN1 bylo oddestilováno za účelem získání 10% obj. destilačního zbytku potřebného k provedení karbonizační zkoušky. Při této destilaci byl vzorek vystaven postupně teplotě až 350 °C. Při takovýchto teplotách je již velmi pravděpodobné, že dochází k rozkladu 2-EHN. Po oddestilování 90 % obj. vzorku bylo proto provedeno stanovení 2-EHN pomocí FTIR jak v destilátu, tak v destilačním zbytku. Přítomnost 2-EHN však nebyla zjištěna ani v jedné frakci. Lze se tak domnívat, že již během destilace, která předchází vlastnímu stanovení karbonizačního zbytku, dochází k rozkladu 2- EHN na NO₂, formaldehyd a nízkovroucí uhlovodíky. Všechny předpokládané produkty rozkladu 2-EHN tak odcházejí z destilace jako odpyny, případně kondenzují a přecházejí do destilátu. Destilační zbytek, který se následně používá pro stanovení karbonizačního zbytku motorové nafty tak neobsahuje ani 2-EHN, ani produkty jeho rozkladu.

Tab. 4 Karbonizační zbytek na začátku (0. den) a na konci testu (7. den)**Tab. 4** Carbon residue on the start (0. day) and the end (7. day) of the test

Den	Karbonizační zbytek (% hm.)	
	0	7
MN1	0,00	0,02
MN1+EHN	0,02	0,00
MN2	0,00	0,02
MN2+EHN	0,00	0,02
MN3	0,01	0,01
MN3+EHN	0,01	0,01
MN4	0,01	0,02

4. Závěr

Pro stanovení vlivu 2-EHN na oxidační stabilitu a karbonizační zbytek motorové nafty byly provedeny jednoduché testy zahrnující stanovení oxidační stability Petrooxy) a karbonizačního zbytku před a po přídavku 2- EHN. Bylo zjištěno, že přídavek 2-EHN výrazně snižuje oxidační stabilitu motorových naft, a to především těch, které vykazovaly před aditivací vysoké hodnoty tohoto parametru. Naopak nebyl pozorován žádný vliv přídavku 2-EHN na množství karbonizačního zbytku.

Vliv 2-EHN byl sledován i v rámci 7-denního skladovacího testu (při 110 °C), který má simulovat zrychlené stárnutí vzorku. V rámci provedených experimentů bylo zjištěno, že za podmínek skladovacího testu přídavek 500 mg.kg⁻¹ 2- EHN výrazně urychluje počátek oxidačních reakcí vedoucích k degradaci paliva. Dále bylo zjištěno, že při teplotě 110 °C, při níž probíhá skladovací test, je 2-EHN stabilní a k jeho rozkladu dochází jen v nepatrné míře. Po sedmi dnech skladovacího testu při 110 °C činil úbytek 2-EHN 6-10 % rel.

Stejný přídavek 2-EHN v množství 500 mg.kg⁻¹ se nijak neprojevil na množství karbonizačního zbytku stanoveného dle ČSN EN ISO 10370. Následným experimentem pak bylo zjištěno, že během destilace vzorku při přípravě 10% obj. destilačního zbytku, nutného pro stanovení karbonizačního zbytku, dochází k úplnému rozkladu 2-EHN.

Literatura

- 2-Ethylhexyl nitrate (2-EHN), Best Practices MANUAL. 2020, ATC Document 140, www.atc-europe.org
- Kesling, H. S., Liotta, F. J., & Nandi, M. (1994). The Thermal Stability of a Peroxide-Based Cetane Improvement Additive. SAE Transactions, 103, 672–681. <http://www.jstor.org/stable/44612375>.
- 2-Ethylhexyl nitrate, Chemical Book, www.chemicalbook.com, staženo 11/2023.
- Suppes G.J., Chen Z., Rui Y., Mason M., Heppert J.A. (1999). Synthesis and cetane improver

- performance of fatty acid glycol nitrates, *Fuel* 78 (1), p. 73-81, doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00126-4.
5. Innospec Cetane Number Improvers, <https://innospec.com/fuel-additives/refinery-pipeline/cetane-number-improvers/>. Staženo 11/2023.
 6. ČSN EN 590 (2022) Technické požadavky a metody zkoušení.
 7. Bornemann, H., Scheidt, F. and Sander, W. (2002), Thermal decomposition of 2-ethylhexyl nitrate (2-EHN). *Int. J. Chem. Kinet.*, 34: 34-38. doi.org/10.1002/kin.10017
 8. Lopez Pintor D. and Dec, J. E. (2022). Development and Validation of an EHN Mechanism for Fundamental and Applied Chemistry Studies, *SAE Int. J. Adv. & Curr. Prac. in Mobility* 4(4):1198-1216, <https://doi.org/10.4271/2022-01-0455>.
 9. M. Hartmann, K. Tian, C. Hofrath, M. Fikri, A. Schubert, R. Schießl, R. Starke, B. Atakan, C. Schulz, U. Maas, F. Kleine Jäger, K. Kühling (2009), Experiments and modeling of ignition delay times, flame structure and intermediate species of EHN-doped stoichiometric n-heptane/air combustion, *Proceedings of the Combustion Institute*, Vol. 32 (1), 197-204, doi.org/10.1016/j.proci.2008.06.068.
 10. Zhixin Sun, Ruoting Li, Xiancheng Wang, Chuan Hu (2017). Research on EHN additive on the diesel engine combustion characteristics in plateau environment. *AIP Conf. Proc.* 13, 1820 (1): 040020. <https://doi.org/10.1063/1.4977292>.
 11. Chacko N., Johnson C., Varadarajan P., Srinivas S.S., Jeyaseelan T. (2021) A comparative evaluation of cetane enhancing techniques for improving the smoke, NOx and BSFC trade-off in an automotive diesel engine, *Fuel* (289), 119918, doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119918.
 12. Mack, J. H, Buchholz, B. A, Flowers, D. L., & Dibble, R. W. (2005). The Effect of the Di-Tertiary Butyl Peroxide (DTBP) additive on HCCI Combustion of Fuel Blends of Ethanol and Diethyl Ether. UC Berkeley: Combustion Processes Laboratories. Retrieved from <https://escholarship.org/uc/item/2j80r0t5>.
 13. Wan Z., Zheng Z., Li P., Zhang C. (2020). Experimental and kinetic study on di-tertiary butyl peroxide auto-ignition and its effect on the ignition of n-heptane, *Fuel* 259, 116294, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116294>.
 14. Mužíková Z., Šimáček P. (2022). Oxidační stabilita motorové nafty během dlouhodobého skladování, *Paliva* 14 (1), 1-7.
 15. Hartikka T., Kiiski U., Kuronen M., and Mikkonen S. (2013). Diesel Fuel Oxidation Stability: A Comparative Study, *SAE Technical Paper* 2013-01-2678, 2013, <https://doi.org/10.4271/2013-01-2678>.
 16. RapidOxy 100 Fuel: Diesel Testing, Anton Paar, aplikační list H82IA007EN-A. www.anton-paar.com
 17. ČSN EN 16091 (2023) Stanovení oxidační stability zrychlenou oxidační mikrometodou (Petrooxy).
 18. Kuronen, M. A., Hartikka, T., & Kiiski, U. (2014). Diesel Fuel Oxidation Study: A Comparative Study, Part II. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, 7(3), 737–742. <http://www.jstor.org/stable/26273713>
 19. ČSN EN 15751 (2014) Stanovení oxidační stability metodou zrychlené oxidace (Rancimat).
 20. ČSN EN 12205 (1998) Stanovení oxidační stability středních destilátů.
 21. Mužíková Z., Šimáček P., Vrtiška D., Auersvald M. (2023) A new short stability test of hydrocarbon fuels for storage prediction, *Journal of the Energy Institute*, *Fuel* (109), 101305, doi.org/10.1016/j.joei.2023.101305.
 22. ČSN EN ISO 27107 (2015) Stanovení peroxidového čísla - Potenciometrické stanovení koncového bodu
 23. Vrtiška D., Šimáček P. Prediction of 2-EHN content in diesel/biodiesel blends using FTIR and chemometrics, *Talanta*, vol. 178, 2018, p. 987-991, doi.org/10.1016/j.talanta.2017.09.003.
 24. ČSN EN ISO 10370 (2015) Stanovení karbonizačního zbytku - Micro metoda.

Summary

The effect of the 2-ethylhexyl nitrate the oxidation stability and the carbon residue of the diesel fuel

Zlata Mužíková, Pavel Šimáček, Miloš Auesrvald, Dan Vrtiška, Jiří Kroufek

2-Ethylhexyl nitrate, also referred to as cetane booster or cetane improver, is now commonly used as a diesel fuel additive to increase cetane number. It is already used in the refinery blending of a final product. It can also be obtained in the form of a supplementary additive for a final consumer. Its positive effect on the cetane number is undisputed and proven, but at the same time, due to the nature of its effect on the combustion process, the measured oxidation stability of diesel fuel may be adversely affected. This negative effect has been observed in the measurement of oxidation stability according to EN 16091 and also in a test simulating long-term storage of diesel fuel, the results of which are presented in this publication. The effect of 2-EHN on the carbonisation residue according to EN ISO 10370 was also studied in the context of monitoring the oxidation stability of diesel fuel with the addition of 2-EHN. In this case, the negative effect of 2-EHN was not demonstrated.