

OBECNÉ METODY HODNOCENÍ CHEMICKÝCH VLASTNOSTÍ PALIV

Martin Staš, Hugo Kittel, Lukáš Matějovský, Eliška Lyko Vachková, Pavel Šimáček

Ústav udržitelných paliv a zelené chemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha, Martin.Stas@vscht.cz

Tento článek je třetím ze série článků zaměřených na představení společných metod pro hodnocení konvenčních i alternativních paliv. První dva články série byly věnovány stanovení prvků a neuhlovodíkových sloučenin v palivech [1] a stanovení fyzikálních vlastností paliv [2]. V tomto textu je prezentován přehled chemických vlastností stanovovaných pro jednotlivá paliva. Z chemických vlastností paliv jsou prezentovány kyselost a zásaditost paliv, obsah nenasyčených sloučenin, anilínový bod, obsah vody, oxidační stabilita a korozivní vlastnosti. Hlavním cílem článku je poskytnout ucelený přehled toho, u kterých paliv se tyto vlastnosti sledují, proč se sledují a jaké metody se používají k tomuto sledování. Důraz je kladen zejména na normované parametry a zkoušky, ale v některých případech jsou diskutovány i nenormované zkoušky, resp. normami nevyžadovaná (doplňková) stanovení.

Klíčová slova: kapalná paliva, plynná paliva, konvenční paliva, alternativní paliva, chemické vlastnosti, kyselost, zásaditost, obsah nenasyčených sloučenin, anilínový bod, obsah vody, oxidační stabilita, korozivní vlastnosti

Došlo 08. 04. 2024, přijato 11. 06. 2024

1. Úvod

U konvenčních i alternativních paliv se sleduje řada fyzikálních a chemických, příp. dalších vlastností, které se používají k hodnocení kvality těchto paliv [3-5]. V tomto článku představujeme přehled chemických vlastností, které se sledují u kapalných a plynných konvenčních i alternativních paliv. Jedná se o kyselost a zásaditost, obsah nenasyčených sloučenin, anilínový bod, obsah vody, oxidační stabilita a korozivní účinky paliv. V článku prezentujeme metody zkoušení, které se používají pro sledování těchto vlastností. Dále prezentujeme také důvody, proč se tyto vlastnosti u jednotlivých paliv sledují. Důraz je kladen na normované parametry a zkoušky, tedy ty, které jsou pro jednotlivá paliva předepsané příslušnými normami. Jsou však diskutovány i parametry a alternativní metody, které nejsou pro příslušná paliva předepsané žádnou normou, ale jedná se o doplňková stanovení. Do oblasti zájmu tohoto článku potenciálně spadá i stanovení prvků a uhlovodíkových i neuhlovodíkových sloučenin v palivech. Protože těmto parametrům byly věnovány dva samostatné články [1,6], nebudou zde diskutovány.

2. Kyselost a zásaditost

2.1. Kyselé a zásadité sloučeniny v palivech

Ropná paliva mohou obsahovat zbytkové sloučeniny z technologických procesů jejich výroby, které mají kyselou nebo zásaditou povahu. Může se jednat o zbytky kyseliny sírové a fluorovodíkové (alkylace, katalyzátor), fosforečné (polymerace, katalyzátor), siřičité, sulfokyseliny, alkylsulfáty, fenoly, soli a z volných zásad zejména hydroxid sodný (neutralizační činidlo, katalyzátor) [3]. Látky kyselé nebo zásadité povahy se mohou vyskytovat rovněž v alternativních palivech. Typickým příkladem jsou volné mastné kyseliny obsažené v methylesterech mastných kyselin (FAME) nebo zbytky hydroxidu sod-

ného, který se používá jako katalyzátor rovněž při výrobě FAME.

Kyselé nebo zásadité látky představují nežádoucí složky paliv, které zvyšují korozivní působení paliv na konstrukční materiály skladovacích, přepravních nebo palivových soustav. Kvalitativně lze tyto látky analyzovat indikátory, kvantitativně se stanovují titračně [3-5].

2.2. Hodnocení kyselosti

K hodnocení kyselosti paliv se používají tři základní parametry, a to celková kyselost, číslo kyselosti a číslo zmýdelnění. Celková kyselost se sleduje u ethanolu na základě požadavku produktové normy ČSN EN 15376 [7] a dále u paliv E85 (ČSN EN 15293 [8]) a E95 (ČSN 65 6513 [9]), viz tab. 1. Číslo kyselosti se sleduje u řepkového oleje (ČSN 65 6516 [10]), FAME (ČSN EN 14214+A2 [11]) a leteckého turbínového paliva (Jet A-1 [12]).

Tab. 1: Parametry související s kyselostí sledované u jednotlivých kapalných paliv

Tab. 1: Parameters related to the acidity monitored for individual liquid fuels

| Palivo | Produktová norma ČSN | Celková kyselost (% hm.) | Číslo kyselosti (mg KOH/g) | Analytická norma ČSN |
|---------|--------------------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------|
| E85 | EN 15293 | <0,005 | – | |
| E95 | 65 6513 | <0,0025 | – | EN 15491 |
| Ethanol | EN 15376 | <0,007 | – | |
| FAME | EN 14214+A2 | – | <0,50 | EN 14104 |
| ŘO | 65 6516 | – | <2,0 | |
| Jet A-1 | ASTM 7566 | – | <0,015 | ASTM D3242 |
| FAME | methylestery mastných kyselin, | | | |
| ŘO | řepkový olej | | | |

Číslo zmydelnění je doplňkovým parametrem a jeho hodnota není předepsána normou pro žádné konvenční ani alternativní palivo. Číslo zmydelnění navíc nemusí nic vypovídat o skutečné kyselosti paliva (viz níže).

2.2.1 Celková kyselost

Měření celkové kyselosti se provádí podle normy ČSN EN 15491 [13]. Princip této metody spočívá v acidimetrické titraci vzorku na fenolftalein, při které jsou obsažené kyselé sloučeniny neutralizovány hydroxidem draselným. Celková kyselost se udává jako hmotnostní zlomek po přepočtu na kyselinu octovou. Nezjišťuje se tedy skutečný původce kyselosti. Metoda je určena pro ethanol dle ČSN EN 15376, dále pro paliva E85 a E95 s celkovou kyselostí od 0,003 do 0,015 % (m/m) [13,14].

2.2.2 Číslo kyselosti

Číslo kyselosti (TAN, z angl. *Total Acid Number*) vyjadřuje obsah volných kyselin v palivu. Udává se v mg KOH na gram vzorku (mg KOH/g), což představuje množství hydroxidu draselného potřebného k neutralizaci volných kyselin přítomných ve vzorku. Při stanovení TAN je vzorek rozpuštěn ve vhodném rozpouštědle (nejčastěji směs toluen, isopropanol a voda) a následně titrován roztokem hydroxidu draselného v isopropyl alkoholu [15]. Bod ekvivalence je detekován potenciometricky.

U některých biopaliv se na hodnotě TAN podílí karboxylové kyseliny s krátkým řetězcem, vyšší mastné kyseliny, hydroxykyseliny, pryskyřičné kyseliny ale i jiné látky, jako např. fenoly ($pK_a > 10$) [16]. Titrační křivka tedy může obsahovat více inflexních bodů. Kromě čísla kyselosti (TAN) lze pro tyto látky stanovit i karboxylové číslo (CAN, z angl. *Carboxylic Acid Number*). Hodnota CAN vyjadřuje celkový obsah volných karboxylových kyselin [16]. K titraci se však v tomto případě používají kvartérní amoniové soli jako tetramethylamoniumhydroxid nebo tetrabutylaminium hydroxid. Titrační křivka obsahuje inflexní body pro karboxylové kyseliny a zvlášť pro fenoly [16].

2.2.3 Číslo zmydelnění

Číslo zmydelnění (SV, z angl. *Saponification Value*) vyjadřuje celkový obsah kyselin, a to volných a vázaných ve formě esterů. Hodnota SV se vyjadřuje jako hmotnost hydroxidu draselného v mg, která je potřebná k neutralizaci volných mastných kyselin a k hydrolýze (zmydelnění) esterů obsažených v 1 g vzorku. Kromě esterů a volných kyselin mohou reagovat i anhydridy a laktony kyselin [4]. Z uvedené definice pak vyplývá, že číslo zmydelnění nemusí nic vypovídat o skutečné kyselosti vzorku ve smyslu jeho pH, nebo korozivního působení na kovové materiály.

Stanovení čísla zmydelnění je popsáno v normě ČSN EN ISO 3657 [17]. Podstata metody spočívá v reakci vzorku s ethanolickým roztokem hydroxidu draselného. Množství vzorku, koncentrace a objem roztoku se volí v závislosti od očekávané hodnoty čísla zmydelnění. Směs se zahřívá pod zpětným chladičem k varu po dobu

1 h. K horkému roztoku se následně přidá několik kapek fenolftaleinu a nespotebovaný hydroxid draselný se titruje roztokem kyseliny chlorovodíkové do odbarvení [17].

2.3. Hodnocení zásaditosti

2.3.1 Číslo bazicity

Číslo bazicity (TBN, z angl. *Total Base Number*) vyjadřuje obsah zásaditých látek ve vzorku ropných produktů. Vzorek se rozpouští ve vhodné směsi uhlovodíkových rozpouštědel, aby byl kvantitativně rozpuštěn. Následně se k jeho titraci použije roztok anorganické kyseliny, která neutralizuje zásadité látky ve vzorku. Obsah zásaditých látek je vztažen na hydroxid draselný. TBN se tedy udává v mg KOH/g vzorku. Titračním činidlem pro stanovení TBN může být buďto kyselina chlorovodíková rozpuštěná v isopropanolu nebo bezvodý roztok kyseliny chloristé v ledové kyselině octové. Při titraci kyselinou chlorovodíkovou se vzorek rozpouští ve směsi toluenu, isopropanolu a chloroformu s malým obsahem vody. V případě titrace kyselinou chloristou se používá jako rozpouštědlo vzorku směs ledové kyseliny octové s chlorbenzenem. Vzhledem k vysoké síle kyseliny chloristé a schopnosti titrovat i slabé báze, je důležitá vhodná volba titrační metody. Bod ekvivalence je při stanovení TBN detekován potenciometricky stejně jako u TAN. Stanovení TBN je primárně určeno pro stanovení bazické rezervy nových či upotřebovaných mazacích olejů (ASTM D2896 [18] nebo ČSN ISO 3771 [19]) a po jejich upotřebení, či v průběhu jejich stárnutí (ASTM D4739 [20]). Tyto metody však lze v původní či modifikované formě použít ke stanovení TBN jiných produktů.

2.3.2 Titrace s využitím indikátoru

TBN lze také stanovit titrací na indikátor. Tato metoda je popsána v normě ASTM D974 [21]. Vzorek rozpuštěný ve směsi toluenu a isopropanolu je titrován roztokem kyseliny chlorovodíkové v isopropanolu na methylooranž.

3. Obsah nenasycených sloučenin

3.1. Nenasycené sloučeniny v palivech

Nenasycené sloučeniny v podobě nearomatických molekul obsahujících dvojný nebo dokonce násobný dvojný „vazby uhlík-uhlík“ snižují oxidační stabilitu paliva [4]. U konvenčních ropných paliv pocházejí tyto látky zejména ze štěpných procesů (FCC, visbreaking, pozdržené koksování, kapalně frakce z pyrolýzy), přítomné jsou ale rovněž i v některých produktech FT syntézy, bionaftě, případně v pyrolýzních olejích získaných z různých surovin, např. plasty, biomasa atd.). Celkový obsah nenasycených sloučenin v palivech se stanovuje metodami bromového a jodového čísla.

3.2. Stanovení bromového čísla

Bromové číslo (angl. *bromine number*) udává nepřímo stupeň nenasycenosti analyzovaného vzorku a je definováno jako množství bromu, které se aduje na

dvojně vazby složek analyzovaného vzorku [4]. Bromové číslo se pak obvykle udává v gramech bromu spotřebovaného na 100 g vzorku ($\text{g Br}_2/100 \text{ g}$)

Stanovení bromového čísla je popsáno v normě ASTM D1159 [22]. Vzorek ($\sim 0,5 \text{ g}$) se rozpustí ve směsi kyseliny octové, dichlormethanu, methanolu a kyseliny sírové a za neustálého míchání se titruje 0,25 M vodným roztokem bromidu a bromičnanu draselného. Bod ekvivalence se stanovuje elektrochemicky [22].

3.3. Stanovení jodového čísla

Jodové číslo udává nepřímou míru nenasycenosti analyzovaného vzorku a je definováno jako množství jódu, které se aduje na dvojně vazby složek analyzovaného vzorku. Jodové číslo se pak obvykle udává v gramech jódu spotřebovaného na 100 g vzorku ($\text{g I}_2/100 \text{ g}$). Jód je obecně reaktivnější než bróm a hodnoty jodového a bromového čísla se tudíž mohou lišit. Stanovení jodového čísla lze provádět několika postupy, nejznámější jsou Wijsova a Hanušova metoda, které se liší pouze použitým činidlem. Wijsova metoda používá chlorid jodný, zatímco metoda Hanušova používá bromid jodný. Podstata stanovení spočívá v adici činidla na dvojnou vazbu a reakci nadbytku činidla s jodidem za vzniku jódu, který se titruje thiosíranem.

Stanovení jodového čísla se provádí u FAME splňujícího požadavky normy ČSN EN 14214 a u řepkového oleje splňujícího požadavky normy ČSN 65 6516. U FAME i řepkového oleje se stanovení jodového čísla provádí dle normy ČSN EN 14111 [23]. U FAME lze hodnotu jodového čísla získat i výpočtem ze složení, který je popsán v normě ČSN EN 16300 [24].

Tab. 2: Přehled limitních hodnot pro jodové číslo u sledovaných paliv, včetně přehledu předepsaných metod

Tab. 2: Overview of limit values for the iodine value of monitored fuels, including an overview of prescribed methods

| Palivo | Jodové číslo ($\text{g I}_2/100 \text{ g}$) | Norma ČSN EN | Typ metody |
|--------|---|----------------|-------------------------------|
| FAME | <120 | 14111 16300 | Wijsova výpočet ze složení |
| ŘO | 95–125 | 14111 | Wijsova |

4. Anilinový bod

Anilinový bod představuje nejnižší teplotu, při níž je zkoušený vzorek dokonale mísitelný se stejným objemem anilinu. Z hodnoty anilinového bodu lze provést odhad skupinového složení světlých ropných frakcí. Anilinový bod totiž do jisté míry nepřímou udává obsah aromatických uhlovodíků. Čím vyšší je anilinový bod, tím nižší je obsah aromatických uhlovodíků ve vzorku. Při stanovení anilinového bodu se k vysušenému vzorku přidá stejný objem anilinu. Směs se za míchání zahřívá do vyčerení a následně se pomalu ochlazuje do prvního zákalu. Čistota anilinu se kontroluje změřením hodnoty anilinového bodu pro čistý n-heptan. Hodnota anilinového bodu

klesá v pořadí alkany, cyklany, alkeny, cykлены, aromáty. S rostoucí molekulovou hmotností a s rostoucím obsahem vodíku v molekule hodnota anilinového bodu roste [3,4]. Hodnota anilinového bodu se stanovuje pomocí normy ASTM D611 [25] nebo ČSN 65 6180 [26].

5. Obsah vody

5.1. Voda v palivech

Voda v palivech je obecně nežádoucí. Její přítomnost snižuje energetický obsah (výhřevnost) paliva a zvyšuje korozivní vlastnosti paliva. U ethanol-benzinových směsí pak může přítomnost vody způsobit rozdělení paliva na uhlovodíkovou a vodnou fázi.

5.2. Stanovení obsahu vody v kapalných palivech

Pro stanovení obsahu vody v kapalných palivech jsou předepsané metody titrace dle Karla Fischera, viz tab. 3. Teoreticky lze však ke stanovení obsahu vody v palivech použít i metody, jejichž stručné shrnutí je uvedené v kap. 5.2.2.

Tab. 3: Přehled limitních hodnot pro obsah vody u vybraných paliv, včetně přehledu předepsaných metod

Tab. 3: Overview of limit values for the water content of selected fuels, including an overview of prescribed methods

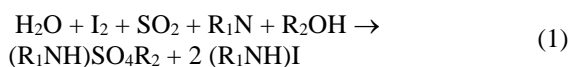
| Palivo | Produktová norma ČSN | Voda (% (m/m)) | Analyt. norma ČSN EN | Typ metody |
|---------|----------------------|----------------|----------------------|------------|
| E85 | EN 15293 | <0,400 | 15489 15692 | cKF vKF |
| E95 | 65 6513 | <6,5 | 15489 | cKF |
| Ethanol | EN 15376 | <0,300 | 15489 15692 | cKF vKF |
| B7 | EN 590 | <0,020 | | |
| B10 | EN 16734 | <0,020 | | |
| B20 | EN 16709 | <0,0260 | | |
| B30 | | <0,0290 | | |
| SMN 30 | 65 6508 | <0,0250 | ISO 12937 | cKF |
| FAME | EN 14214+A2 | <0,050 | | |
| PMN | 15940 | <0,0200 | | |
| ŘO | 65 6516 | <0,075 | | |

PMN parafinická motorová nafta,
cKF coulometrická titrace dle Karla Fischera,
vKF volumetrická titrace dle Karla Fischera

5.2.1 Karl Fischerova titrace

Titrace dle Karla Fischera se používá ke přesnému stanovení obsahu vody v palivech nebo jiných matricích. Jedná se o automatizované elektrochemické stanovení, při kterém dochází k reakci jódu s vodou v roztoku obsahujícím bázi (R_1N : pyridin, imidazol), oxid siřičitý a al-

koholové rozpouštědlo (R_2OH : methanol, ethanol, 2-propanol), viz rovnice 1.



Při této reakci se na jeden mol vody spotřebuje jeden mol jódu. Stanovení vody je absolutní, není tedy vyžadována kalibrace. Výsledky se uvádí v hmotnostních procentech, příp. v mg/kg.

Tuto titraci lze provádět ve dvou základních modifikacích, a to jako coulometrickou nebo volumetrickou titraci. Při *coulometrické* Karl Fischerové titraci se jód generuje *in-situ*, tedy v roztoku. Pro generaci jódu je třeba do systému přenést určitý elektrický náboj. Z předchozího náboje se pak pomocí Faradayova zákona vypočítá spotřebovaný jód a následně i obsah vody ve vzorku. Metoda je určena pro nízké až stopové obsahy vody (od jednotek mg/kg do max. 5 % (m/m)). Při *volumetrické* Karl Fischerové titraci se jód přidává byretou během titrace. Metoda je určena pro vyšší obsahy vody, přibližně od 0,1 a teoreticky až do 100 % vody.

5.2.2 Další metody pro stanovení obsahu vody v palivech

Z dalších metod pro stanovení obsahu vody se v analytice paliv uplatňují azeotropická destilace a stanovení vody v odstředivce.

Stanovení vody *azeotropickou destilací* je popsáno v normách ČSN EN ISO 9029 [27] a ASTM D4006 [28]. Jedná se o destilaci směsi vzorku a azeotropického činidla, které je nemísitelné s vodou. Tato směs se destiluje pod zpětným chladičem vybaveným speciálním nastavcem. Při destilaci činidlo s vodou tzv. azeotrop s minimem bodu varu, tedy směs vody a rozpouštědla má nižší bod varu než samotná voda. Zkondenzované rozpouštědlo a voda jsou průběžně oddělovány v jímadle na základě rozdílných hustot a omezené mísitelnosti. Voda (spodní fáze) se usazuje v kalibrované části jímadla a rozpouštědlo (horní fáze) se přepadem vrací zpět do destilační baňky. Takto je postupně ze vzorku oddestilována veškerá obsažená voda. Dle uvedených norem se jako azeotropické destilační činidlo používá xylen nebo toluen.

Stanovení vody v *odstředivce* se používá ke semikvantitativnímu stanovení vyššího obsahu vody, která není ve vzorku rozpuštěna. Stanovení je popsáno v normě ASTM D4007 [29]. Zvážený vzorek umístěný ve zvážené kyvetě se odstřeďuje za definovaných podmínek v odstředivce. Po odstředění se z kyvetě odsaje voda, která během odstřeďování díky odlišné hustotě sedimentovala na dno, a kyveta se zváží. Obsah vody se vypočítá z rovnice 2.

$$\text{obsah vody [\% hm.]} = \frac{\text{hmotnost najímané vody}}{\text{navážka vzorku}} \quad (2)$$

6. Oxidační stabilita

6.1. Oxidační stabilita paliv

Parametr oxidační stabilita informuje o náchylnosti paliva k degradaci vlivem oxidace. Oxidace (stárnutí, degradace) paliva probíhá v přítomnosti kyslíku, přičemž vznikají: (i) nízkomolekulární kyslíkaté látky (aldehydy, karboxylové kyseliny) a (ii) vysokomolekulární kyslíkaté látky, ze kterých vznikají nerozpustné úsady. Kromě obsahu rozpuštěného kyslíku ovlivňují oxidační stabilitu teplota, UV záření a přítomnost kovů s katalytickými účinky jako železo nebo měď [30].

Proces stárnutí paliva začíná již po jeho zpracování v rafinerii všude tam, kde je vystaveno kontaktu se vzduchem. Od výroby paliva až po jeho spálení v motoru automobilu je palivo vystaveno různým teplotním režimům. Dlouhodobě skladované palivo je vystaveno nejen vzdušnému kyslíku nad hladinou paliva, ale i přítomnosti kovu, nejčastěji konstrukční oceli. Oxidační produkty pak zvyšují riziko poškození nádrže i palivového systému při použití degradovaného paliva.

Čistě uhlovodíková paliva jsou oxidačně poměrně stálá. Z uhlovodíkových skupin jsou vůči oxidaci nejvíce odolné nasycené a aromatické uhlovodíky. Naopak nejnížší oxidační stabilitou se vyznačují alkeny a dieny. Automobilové benziny dle ČSN EN 228 obsahují zejména nasycené a aromatické uhlovodíky, které jsou oxidačně poměrně stále. Toto také platí pro alkoholy a/nebo ethery, které plní v benzinech funkci biosložky. V benzinech však mohou být přítomné i oxidačně méně stabilní alkeny, které pochází ze štěpných procesů jako například fluidní katalytické krakování. Jejich obsah však dle ČSN EN 228 nesmí překročit 18 % (V/V). Velmi nestabilní dieny jsou z krakového benzínu obvykle odstraněny se sirou při rafinaci. Z hlediska oxidační stability jsou automobilové benziny obvykle bezproblémové. To samé platí i pro letecká paliva, a to jak konvenční, tak alternativní. Motorové nafty dle ČSN EN 590 se naopak mohou vyznačovat nižší oxidační stabilitou než benziny nebo letecké petroleje. Problémovou složkou naft je zejména biosložka přítomná ve formě FAME. Nižší oxidační stabilita FAME je způsobena přítomností dvojných vazeb v řetězcích esterů a nečistot z výroby (např. volné mastné kyseliny). Ještě nižší oxidační stabilitu než FAME mají rostlinné oleje [12].

6.2. Stanovení oxidační stability

Metody používané ke stanovení oxidační stability paliv jsou uvedeny v tab. 4. Pro sledování oxidační stability automobilových benzinů se používá metoda indukční periody popsaná v normě ČSN EN ISO 7536 [31], viz kap. 6.2.1. Tuto metodu lze použít i pro palivo E85. Ke sledování oxidační stability motorové nafty lze použít tři metody, které jsou specifikovány níže v kap. 6.2.2 až 6.2.4.

6.2.1 Indukční perioda

Metoda indukční periody specifikovaná v normě ČSN EN ISO 7536 se používá pro monitorování oxidační stability automobilových benzinů dle ČSN EN 228 a paliva E85.

Tab. 4: Přehled limitních hodnot pro oxidační stabilitu u vybraných paliv, včetně přehledu předepsaných metod**Tab. 4:** An overview of the limit values for oxidation stability for the selected fuels, including the prescribed methods

| Palivo | Produktová norma ČSN | Stanovení dle analytické normy ČSN EN | | | | |
|----------|-------------------------|---------------------------------------|--|-----------|-----------|-------------------------|
| | | ISO 7536 (min) indukční perioda | ISO 12205 (g/m ³) úsady na filtru | 15751 (h) | 14112 (h) | 16091 (min) PetroOxy |
| E5, E10 | EN 228+A1 | >360 | – | – | – | – |
| E85 | EN 15293 | >360 | – | – | – | – |
| B7 | EN 590 | – | <25 | >20 | – | >60 |
| B10 | EN 16734+A1 | – | <25 | >20 | – | – |
| B20, B30 | EN 16709 | – | – | >20 | – | – |
| SMN 30 | 65 6508 | – | – | >20 | – | – |
| FAME | EN 14214+A2 | – | – | – | >8 | – |
| PMN | 15940 | – | <25 | >20 | – | >60 |
| ŘO | 65 6516 | – | – | – | >6 | – |

Indukční perioda představuje dobu v minutách od začátku testu do rozběhnutí oxidačních reakcí, které se projeví zlomem na křivce závislosti tlaku na čase.

Při testu dle ČSN EN ISO 7536 je vzorek benzínu umístěn do tlakové nádoby naplněné kyslíkem při tlaku 900 kPa a temperované na teplotu 100 °C. Díky ostrým reakčním podmínkám tak dochází ke zrychlené oxidaci paliva. Test je ukončen po dosažení poklesu tlaku 14 kPa v průběhu 15 min. Obvykle je vyhodnocení spolehlivé pouze pro vzorky s obsahem alkenů vyšším než asi 10 % (V/V), pro vzorky s nižším obsahem alkenů může být vyhodnocení testu problematické, což je nevýhodou této metody [14,30].

6.2.2 Metoda foukání kyslíkem (úsady na filtru)

Metoda foukání kyslíkem dle ČSN EN ISO 12205 se používá pro monitorování oxidační stability motorových naft dle ČSN EN 590. Tuto metodu lze použít i pro palivo B10 dle ČSN EN 16734 [32] a pro parafinické motorové nafty dle ČSN EN 15940 [33]. Postup spočívá v intenzivním probublávání vzorku kyslíkem při teplotě 95 °C po dobu 16 hodin, po jejímž uplynutí se stanoví množství úsad zachycených na filtru po filtraci paliva a výplachu zkušební nádoby. Některé filtry mohou interagovat se vzorkem (např. s FAME), hrozí tak riziko rozpuštění části úsad a podhodnocení výsledku. Metoda tedy není vhodná pro paliva s vyšším obsahem FAME jako např. B20, B30, SMN 30 a FAME (B100) [14,30].

6.2.3 Metoda Rancimat

Pro Rancimat test jsou v českých technických normách uvedeny dva předpisy, a to ČSN EN 15751 [34] a ČSN EN 14112 [35]. Tyto metody se liší pouze množstvím analyzovaného vzorku. Při oxidačním testu metodou Rancimat dochází ke zrychlené oxidaci vzorku, které je dosaženo probubláváním vzorku vzduchem při teplotě 110 °C. Vzniklé těkavé produkty oxidace jsou unášeny vzduchem a následně zachyceny v nádobě s vodou. Během celého testu se měří vodivost vody, která se zvyšuje se stoupajícím množstvím rozpuštěných oxidačních produktů. Výsledkem analýzy je čas, kdy dojde ke skokové

změně vodivosti, která je detekována jako maximum druhé derivace, na křivce závislosti vodivost vs. čas.

Postup dle ČSN EN 15751 se používá pro motorové nafty B7, B10, SMN 30 a bionaftu (B100). Druhý postup (ČSN EN 14112) se používá jako alternativní metoda pro B100. V případě sporu týkajícího se oxidační stability B100 je však rozhodující metoda popsána v ČSN EN 15751.

6.2.4 PetroOxy test

PetroOxy test dle ČSN EN 16091 představuje nejnovější metodu pro testování oxidační stability motorové nafty, bionafty, příp. jiných paliv. Do evropských a národních norem pro tato paliva byl PetroOxy test přidán v roce 2022. Při tomto testu dochází k oxidaci paliva kyslíkem za zvýšené teploty a tlaku v uzavřené tlakové cele. Malé množství vzorku (5 mL) se umístí do tlakové cely, která je následně naplněna kyslíkem za tlaku 700 kPa. Následuje ohřev cely na teplotu 140 °C. V průběhu testu se kyslík spotřebovává na oxidační reakce, což je doprovázeno snížením tlaku. Během testu se monitoruje závislost tlaku kyslíku na čase. Výsledkem testu je čas (indukční perioda), za který dojde k poklesu tlaku kyslíku o 10 % v porovnání s maximální dosaženou hodnotou. Pomocí korelačního grafu a/nebo rovnice dodané výrobcem přístroje lze převést indukční periodu stanovenou PetroOxy testem na indukční periodu metody Rancimat. Výhodou PetroOxy testu je významné zkrácení doby potřebné ke stanovení oxidační stability oproti Rancimat metodě.

Pro motorovou naftu, bionaftu a jejich směsi je postup metody uveden také v normách ASTM D7545 [36], IP 595, pro benzíny pak v normě ASTM D7525 [37].

7. Korozivní vlastnosti

Korozi kovových součástí zařízení, která přicházejí do styku s palivy, mohou způsobovat buď samotná paliva anebo produkty jejich spalování. U konvenčních i alternativních paliv se korozními účinky vyznačují zejména přítomné sloučeniny síry, dále zbytky kyselin, zásad, ně-

kteří ionty a voda. U některých ropných produktů mohou ke korozi přispívat i sloučeniny vanadu [4].

7.1. Stanovení korozivních vlastností paliv

Podstatou většiny korozních zkoušek je kvalitativní a někdy i kvantitativní hodnocení produktů koroze na standardizovaných vyleštěných a odmaštěných kovových destičkách vystavených po určitou dobu účinkům sledovaného paliva za zvýšené teploty. Destičky mají předepsané rozměry a mohou být z mědi, zinku nebo oceli. U destiček se vizuálně vyhodnocují barevné změny porovnáním s etalony. Při kvantitativním stanovení se vyhodnocuje úbytek hmotnosti destičky vztažený na její plochu [4].

Korozivní vlastnosti paliv se nejčastěji sledují pomocí standardizované měděné destičky o rozměrech 12,5 mm × 75 mm a tloušťce od 1,5 do 3,0 mm. Toto stanovení se běžně označuje jako koroze na mědi. Postup je specifikován v normě ČSN EN ISO 2160 [38], která specifikuje způsob úpravy destičky, dobu analýzy, teplotu sledovaného paliva a způsob vyhodnocení analýzy. Jedná se pouze o kvalitativní hodnocení, vyhodnocuje se tedy pouze zabarvení destičky po testu, které se porovnává s příslušnými etalony popsány jako třídy 1a až 4c. Pro všechna paliva, pro které je toto stanovení předepsáno, platí, že musí splňovat podmínky zařazení do korozní třídy 1. Jedná se o třídu s nejnižším korozním působením na měď.

8. Závěr

V článku je uveden přehled vybraných chemických vlastností sledovaných u kapalných konvenčních i alternativních paliv. Jedná se o kyselost a zásaditost, obsah nenasycených sloučenin, anilínový bod, oxidační stabilitu a korozní vlastnosti. Důraz je kladen na normované metody, přičemž v menší míře jsou diskutovány i nenormované metody, většinou slouží jako doplňkové analýzy. Parametry kyselost a zásaditost udávají obsah kyselých nebo zásaditých sloučenin v palivu. Přítomnost kyselých nebo zásaditých látek je nežádoucí, jelikož tyto látky zvyšují korozní účinky paliva a snižují životnost zařízení. Kyselost se sleduje u kapalných paliv v podobě dvou parametrů, a to jako celková kyselost a číslo kyselosti. Maximální limitní hodnoty celkové kyselosti jsou předepsané pro ethanol a paliva E85 a E95. Maximální limitní hodnota pro číslo kyselosti je předepsaná pro bionaftu (B100) a řepkový olej dle ČSN 65 6516. Obsah zásaditých látek se v palivech obvykle nestanovuje, v některých případech však může sloužit jako doplňkový parametr. Stupeň nenasycenosti (jodové číslo) se monitoruje u bionafty a řepkového oleje pro získání doplňkové informace podobného charakteru se pro ropné produkty stanovuje obvykle bromové číslo. Obecně je přítomnost nenasycených sloučenin často nežádoucí, protože se tak snižuje oxidační stabilita paliva. Anilínový bod slouží k hrubému odhadu uhlovodíkového složení paliva, jako doplňkový parametr. Jeho hodnota není předepsána pro

žádné palivo. Obsah vody je dalším důležitým parametrem paliv. Voda je v palivech nežádoucí složkou, jelikož snižuje jejich výhřevnost i stabilitu a může také zvyšovat korozní účinky. Maximální limitní obsah vody je předepsán pro motorovou naftu, směsná paliva obsahující bionaftu, samotnou bionaftu, parafinickou motorovou naftu, řepkový olej a paliva s vysokým obsahem ethanolu. Ve motorové naftě, směsných palivech obsahujících bionaftu a v parafinické motorové naftě se maximální povolený obsah vody pohybuje v rozmezí 200–300 mg/kg. V řepkovém oleji a v bionaftě jsou limitní obsahy vody ještě vyšší (750, resp. 500 mg/kg). Vyššími obsahy vody se vyznačují paliva E85 (<4000 mg/kg) a zejména E95 (<6,5 % (m/m)). Oxidační stabilita informuje o náchylnosti paliva k degradaci. Z této informace lze odhadnout životnost paliva. Limitní hodnoty pro oxidační stabilitu jsou předepsány v principu pro všechna paliva benzínového i naftového typu a taky pro letecká turbínová paliva. Výjimkou je pouze palivo E95, pro které není limitní hodnota pro oxidační stabilitu předepsána. Korozní testy informují o intenzitě korozního působení paliva na kovové součásti palivového systému. U všech motorových paliv je dle příslušných norem přípustná pouze korozní třída 1.

Poděkování

Tento výstup vznikl v rámci projektu Specifického vysokoškolského výzkumu – projekt č. A1_VSCHT_2023_005.

Seznam zkratk

| | |
|----------|--|
| B7 | motorová nafta B7 dle ČSN EN 590 |
| B10 | motorová nafta B10 dle ČSN EN 16734 |
| B20, B30 | motorová nafta s vysokým obsahem FAME dle ČSN EN 16709 |
| B100 | bionafta (FAME) dle ČSN EN 14214+A2 |
| CAN | karboxylové číslo (carboxylic acid number) |
| E5, E10 | motorový benzin dle ČSN EN 228+A1 |
| E85 | palivo E85 dle ČSN EN 15293 |
| E95 | palivo E95 dle ČSN 65 6513 |
| FAME | methylestery mastných kyselin (fatty acid methyl esters) dle ČSN EN 14214+A2 |
| PMN | parafinická motorová nafta dle ČSN EN 15940 |
| ŘO | řepkový olej dle ČSN 65 6516 |
| SMN 30 | směsná motorová nafta dle ČSN 65 6508 |
| SV | číslo zmýdelnění (saponification value) |
| TAN | číslo kyselosti (total acid number) |
| TBN | číslo basicity (total base number) |

Literatura

1. Staš M., Baroš P., Matějovský L., Kittel H., Šimáček P.: *Obecné metody hodnocení paliv I: Stanovení prvků a neuhlovodíkových sloučenin v kapalných a plynných palivech*. Paliva (2023), **15** (2), doi: <https://doi.org/10.35933/paliva.2023.02.01>.

2. Staš M., Kittel H., Matějovský L., Kejla L., Šimáček P.: *Obecné metody hodnocení fyzikálních vlastností paliv*. Paliva (2023), **15** (3), 126-135, doi: <https://doi.org/10.35933/paliva.2023.03.07>.
3. Helm J., *Zkoušení ropy a jejich produktů*. 1957: Státní nakladatelství technické literatury.
4. Šešulka V., *Analýza paliv*. 1970, Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury: Alfa.
5. Speight J., *Handbook of Petroleum Product Analysis*. 2015, Hoboken (New Jersey), USA: Wiley.
6. Staš M., Kittel H., Matějovský L., Šimáček P.: *Stanovení uhlovodíkových sloučenin v palivech*. Paliva (2024), připravovaný rukopis.
7. ČSN EN 15376: *Motorová paliva - Ethanol jako složka automobilových benzinů - Technické požadavky a metody zkoušení*.
8. ČSN EN 15293: *Motorová paliva - Ethanol E85 - Technické požadavky a metody zkoušení*.
9. ČSN 65 6513: *Motorová paliva - Ethanol E95 pro vznětové motory - Technické požadavky a metody zkoušení*.
10. ČSN 65 6516: *Motorová paliva - Řepkový olej pro spalovací motory na rostlinné oleje - Technické požadavky a metody zkoušení*.
11. ČSN EN 14214+A2: *Kapalné ropné výrobky - Methylestery mastných kyselin (FAME) pro vznětové motory a topné oleje - Technické požadavky a metody zkoušení*.
12. ASTM D7566-21: *Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons*.
13. ČSN EN 15491: *Ethanol jako složka automobilových benzinů - Stanovení celkové kyselosti - Metoda titrace na barevný indikátor*.
14. Staš M., Matějovský L., Mužíková Z., Kroufek J., Šimáček P.: *Vlastnosti a analýza kapalných alternativních paliv II: Paliva obsahující ethanol*. Paliva (2023), **15** (1), 1-12, doi: <https://doi.org/10.35933/paliva.2023.01.01>.
15. ASTM D664-18e2: *Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration*.
16. Ferrell III J.R., Olarte M.V., Christensen E.D., Padmaperuma A.B., Connatser R.M., Stankovik F., Meier D., Paasikallio V.: *Standardization of chemical analytical techniques for pyrolysis bio-oil: history, challenges, and current status of methods*. Biofuels, Bioproducts and Biorefining (2016), **10** (5), 496-507, doi: <https://doi.org/10.1002/bbb.1661>.
17. ČSN EN ISO 3657: *Živočišné a rostlinné tuky a oleje - Stanovení čísla zmydlnění*.
18. ASTM D2896-21: *Standard Test Method for Base Number of Petroleum Products by Potentiometric Perchloric Acid Titration*.
19. ČSN ISO 3771: *Ropné výrobky - Stanovení čísla celkové alkality - Potenciometrická titrace kyselinou chloristou*.
20. ASTM D4739-17: *Standard Test Method for Base Number Determination by Potentiometric Hydrochloric Acid Titration*.
21. ASTM D974-22: *Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration*.
22. ASTM D1159-23: *Standard Test Method for Bromine Numbers of Petroleum Distillates and Commercial Aliphatic Olefins by Electrometric Titration*.
23. ČSN EN 14111: *Deriváty tuků a olejů - Methylestery mastných kyselin - Stanovení jodového čísla*.
24. ČSN EN 16300: *Motorová paliva - Stanovení jodového čísla v methylesterech mastných kyselin (FAME) - Metoda výpočtu z výsledků plynové chromatografie*.
25. ASTM D611-23: *Standard Test Methods for Aniline Point and Mixed Aniline Point of Petroleum Products and Hydrocarbon Solvents*.
26. ČSN 65 6180: *Ropné výrobky a uhlovodíková rozpouštědla - Stanovení anilinového bodu*.
27. ČSN EN ISO 9029: *Ropa - Stanovení obsahu vody - Destilační metoda*.
28. ASTM D4006-22: *Standard Test Method for Water in Crude Oil by Distillation*.
29. ASTM D4007-22: *Standard Test Method for Water and Sediment in Crude Oil by the Centrifuge Method (Laboratory Procedure)*.
30. Mužíková Z.: *Oxidační stabilita kapalných motorových paliv a biopaliv*. Chemické listy (2013), **107** (6), 450-455.
31. ČSN EN ISO 7536: *Ropné výrobky - Stanovení oxidační stability benzínu - Metoda indukční periody*.
32. ČSN EN 16734: *Motorová paliva - Motorová nafta B10 - Požadavky a metody zkoušení*.
33. ČSN EN 15940: *Motorová paliva - Parafinické motorové nafty získané syntézou nebo hydrogenací - Technické požadavky a metody zkoušení*.
34. ČSN EN 15751: *Motorová paliva - Methylestery mastných kyselin (FAME) a směsi s motorovou naftou - Stanovení oxidační stability metodou zrychlené oxidace*.
35. ČSN EN 14112: *Deriváty tuků a olejů - Methylestery mastných kyselin (FAME) - Stanovení oxidační stability (zrychlený oxidační test)*.
36. ASTM D7545-14(2019)e1: *Standard Test Method for Oxidation Stability of Middle Distillate Fuels—Rapid Small Scale Oxidation Test (RSSOT)*.
37. ASTM D7525-14(2019)e1: *Standard Test Method for Oxidation Stability of Spark Ignition Fuel—Rapid Small Scale Oxidation Test (RSSOT)*.
38. ČSN EN ISO 2160: *Ropné výrobky - Korozivní působení na měď - Zkouška na měděné destičce*.

Summary

General Methods for the Analysis of Chemical Properties of Fuels

*Martin Staš, Hugo Kittel, Lukáš Matějovský,
Eliška Lyko Vachková, and Pavel Šimáček*

This article is the third in a series of articles focused on presenting common methods for evaluating conventional and alternative fuels. The first two articles of the series were devoted to the determination of elements and non-hydrocarbon compounds in fuels [1] and the determination of the physical properties of fuels [2]). This text presents an overview of the chemical properties determined for individual fuels. The chemical properties, acidity and alkalinity of fuels, content of unsaturated compounds, aniline point, water content, oxidation stability, and corrosive properties of fuels are presented in this article. The main goal of the article is to provide a comprehensive overview of which fuels are monitored, why they are monitored, and what methods are used for this monitoring. The emphasis is mainly on standardized parameters and tests, but in some cases, non-standardized tests are also discussed, or (additional) determinations not required by standards.

For conventional and alternative fuels, several physical chemical, or other properties are used to evaluate the quality of these fuels. In this article, we present an overview of the chemical properties that are monitored for liquid and gaseous conventional and alternative fuels. These are acidity and alkalinity, content of unsaturated compounds, aniline point, water content, oxidation stability, and corrosive effects of fuels. In the article, we present the testing methods that are used to monitor these properties. Furthermore, we also present the reasons why these properties are monitored for individual fuels. Emphasis is placed on standardized parameters and tests, *i.e.*, those prescribed by the relevant standards for individual fuels. However, parameters and alternative methods are also discussed, which are not prescribed by any standard for the respective fuels, but are supplementary determinations. The determination of elements and hydrocarbon and non-hydrocarbon compounds in fuels potentially falls within the scope of this article. However, since two separate articles [1] were devoted to these parameters, they will not be discussed here.