

STANOVENÍ OXIDAČNÍ STABILITY BIOPALIV TESTEM RANCIMAT

Sabina Tomašíková, Milan Pospíšil, Pavel Šimáček

*Ústav technologie ropy a alternativních paliv, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 16628 Praha 6
sabina.tomasikova@vscht.cz*

Bionafta, resp. estery vyšších mastných kyselin rostlinného původu, je od 1. 6. 2010 přidávána k motorové naftě ve výši do 7 % obj. Takto upravená motorová nafta musí splňovat jakostní požadavky na kvalitu podle ČSN EN 590. Přídavek má dopady jak pozitivní, především snížení emisí při spalování paliva, tak i negativní, spojené se stabilitou bionafty při skladování i při jejím použití v samotném vznětovém motoru. Stabilita bionafty je důležitá hlavně z hlediska možného poškození motoru. Rozlišujeme stabilitu termickou a oxidační. O oxidační stabilitě lze hovořit v souvislosti s nízkoteplotním namáháním v palivovém systému nebo při skladování bionafty. K termické nestabilitě dochází při vysokoteplotním namáhání v motoru při teplotách nad 150 °C, kdy méně stabilní produkty polymerují za vzniku sedimentů a úsad. V obou případech hraje důležitou roli přítomnost kyslíku. Při stanovení oxidační stability bionafty a jejich směsí s motorovou naftou se používají metody, kde se obvykle pracuje za přítomnosti kyslíku a při vyšších teplotách, aby se urychlil proces stárnutí. V této práci byla oxidační stabilita stanovena metodou EN 14 112 (Rancimat test).

Klíčová slova: Rancimat test, bionafta, oxidační stabilita

Došlo 6. 6. 2013, přijato 10. 9. 2013

1. Úvod

Chemickou stabilitu rostlinných olejů a jejich esterů můžeme rozdělit na oxidační a termickou. Oba typy závisí na počtu a uspořádání dvojných vazeb v uhlovodíkovém řetězci mastných kyselin. Většina olejů rostlinného původu obsahuje dvě a více dvojných vazeb. Tyto nenasycené vazby mají různé uspořádání, které má vliv na výslednou oxidační stabilitu esterů. Dvojně vazby mohou být izolované nebo konjugované, přičemž právě izolované vazby, které obsahují právě jeden methylenový uhlík, mohou být při oxidaci místem napadení.

V tomto místě dochází k odtržení vodíku díky snížené vazebné energii uhlík – vodík a vzniká uhlovodíkový radikál. Kyslík dále atakuje tento uhlovodíkový radikál za vzniku peroxidového radikálu a ten reaguje s uhlovodíkem za vzniku hydroperoxidu a uhlovodíkového radikálu. Tato reakce má řetězový charakter, takže k jejímu spuštění stačí jen jedna iniciační reakce. Čím více jsou mastné kyseliny a jejich estery nenasycené, tím jsou náchylnější k oxidaci. Jakmile jsou hydroperoxydy vytvořené, rozkládají se a interreagují za vzniku dalších sekundárních produktů oxidace, včetně aldehydů, alkoholů, karboxylových kyselin s krátkými řetězci a polymerů [1].

Na oxidační stabilitu mohou mít negativní vliv také kovy a nečistoty z procesu výroby (nezreagovaná surovina, glycerol, volné mastné kyseliny, mýdla). Naopak pozitivní vliv má přítomnost přírodních antioxidantů. Oxidace může být také iniciována světlem [1].

Termická polymerace mastných kyselin a esterů nenastane, dokud teplota nedosáhne teplotního rozmezí 250–300 °C. Probíhá podle mechanismu Diels–Alderovy reakce, kdy dva řetězce mastných kyselin jsou spojeny

do cyklohexenového kruhu. Termická polymerace hraje důležitou roli při spalování biopaliva, kdy je směs opakovaně ohřívána ještě před vznícením. Nicméně při teplotě skladování k ní nedochází [1].

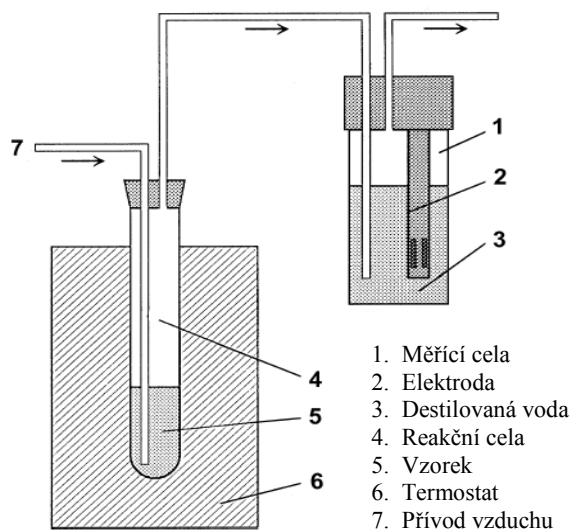
2. Testovací metody

K měření oxidační stability je k dispozici několik metod. Principem je podrobení vzorku zvýšené teplotě, delší době oxidace nebo vystavení zvýšenému vlivu kyslíku, v kombinaci s měřením jedné nebo více vlastností citlivých na oxidaci, jako je peroxidové číslo, anisidinové číslo, úsady, vznik těkavých kyselin s krátkými řetězci nebo reakční teplo. Mezi tyto metody patří: ASTM D2274 (středněteplotní namáhání při 95 °C), ASTM D4625 (skladovací test při 43 °C), oxidační stabilita (Rancimat) nebo PDSC (tlaková diferenční skenovací kalorimetrie). Žádná metoda, ale není adekvátní k určení celkové oxidační stability esterů a nemůže tak kompletně definovat stabilitu biopaliva [1].

2.1. Rancimat test

Rancimat test (EN 14112) je metoda používaná ke stanovení oxidační stability rostlinných olejů a esterů. Byla převzata z potravinářského průmyslu, kde se používá k stanovení žluklosti olejů a tuků [2]. Tři gramy vzorku jsou podrobeny stárnutí při konstantní teplotě 110 °C a průtoku vzduchu 10 l/h. Vzniklé oxidační produkty jsou zachytávány v měřící cele s destilovanou vodou, kde se nepřetržitě monitoruje vodivost. Schematické znázornění přístroje je na obr 1. Konec měření nastane po dosažení vodivosti 200 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Z těchto dat se určí indukční perioda. Indukční perioda je doba, která uběhne od momentu spuštění oxidace do okamžiku, kdy

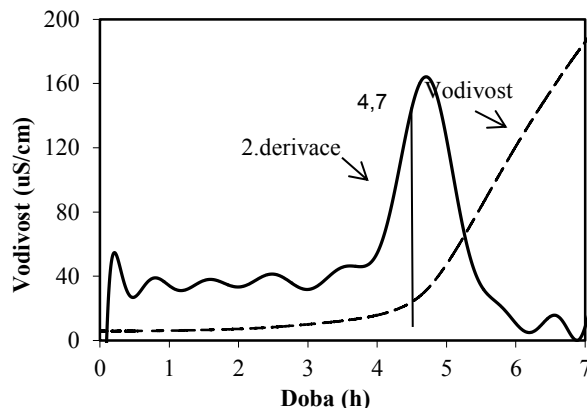
dojde k výraznému nárůstu vodivosti způsobeného intenzivní oxidací vzorku. K určení indukční periody se používá výpočet druhé derivace. Ukázka záznamu signálu a jeho vyhodnocení je na obr. 2.



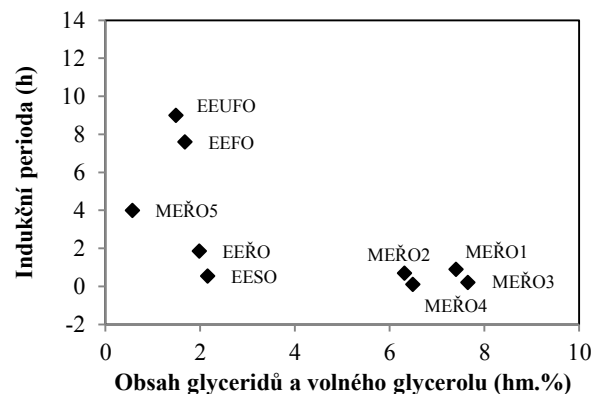
Obr. 1 Schematické znázornění přístroje Rancimat

3. Výsledky a diskuse

Tabulka 1 a 2 uvádí laboratorně připravené etylestery příslušných rostlinných olejů a reálné vzorky MEŘO s odlišným obsahem zbytkových mono, di, triglyceridů a glycerolu. Tyto nečistoty pocházející z výroby, snižují oxidační stabilitu esterů mastných kyselin. Na obr. 3 je pak vidět průběh závislosti indukční periody na obsahu glyceridů a volného glycerolu.



Obr. 2 Záznam průběhu růstu vodivosti a vyhodnocení oxidační stability (indukční perioda = 4,7 h)



Obr. 3 Vliv obsahu glyceridů a volného glycerolu na oxidační stabilitu biopaliva.

Tab. 1 Oxidační stabilita etylesterů rostlinných olejů v závislosti na obsahu glyceridů a volného glycerolu (% hm.)

Obsažené látky	Ester řepkového oleje (EEŘO)	Ester slunečnicového oleje (EESO)	Ester z fritovacího oleje (EEFO)	Ester z použitého frit. oleje (EEUFO)
Monoglyceridy	1,80	1,93	1,59	1,36
Diglyceridy	0,17	0,23	0,09	0,13
Triglyceridy	0,01	0,00	0,00	0,00
Volný glycerol	0,00	0,00	0,00	0,00
Suma	0,49	0,53	0,42	0,37
Rancimat (h)	1,9	0,5	7,6	9,0

Tab. 2 Oxidační stabilita metylesterů řepkového oleje v závislosti na obsahu glyceridů a volného glycerolu

Obsažené látky	MEŘO 1	MEŘO 2	MEŘO 3	MEŘO 4	MEŘO 5
Monoglyceridy	0,50	0,55	0,54	0,52	0,42
Diglyceridy	1,43	1,29	1,49	1,25	0,10
Triglyceridy	5,45	4,46	5,60	4,70	0,04
Volný glycerol	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01
Suma	7,40	6,31	7,65	6,49	0,57
Rancimat (h)	0,90	0,70	0,20	0,10	4,00

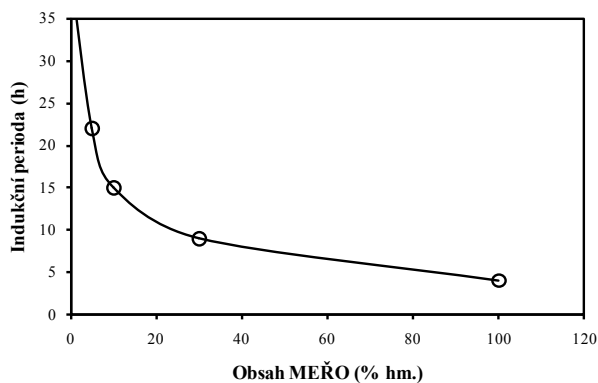
S rostoucím obsahem glyceridů a volného glycerolu se indukční perioda zkracuje. Výrobci směsné motorové nafty musí důsledně kontrolovat zbytkový obsah glyceridů a volného glycerolu, aby předešli možným problémům s nízkou oxidační stabilitou vyrobeného paliva.

V tabulce 3 jsou uvedeny směsi stabilizovaného plynového oleje (SPO) s metylestery mastných kyselin měřené na přístroji Rancimat. Na těchto vzorcích byla testována aplikovatelnost této metody na paliva pro vznětové motory. SPO svými parametry odpovídá kvalitě zimní motorové nafty.

Tab. 3 Oxidační stabilita stabilizovaného plynového oleje (SPO) a jeho směsí s přídavkem MEŘO

Měřený vzorek	Indukční perioda (h)
Metylester řepkového oleje - MEŘO	4
SPO s přídavkem 30 % MEŘO	9
SPO s přídavkem 10 % MEŘO	15
SPO s přídavkem 5 % MEŘO	22
Stabilizovaný plynový olej (SPO)	> 30

Na obr. 4 je vidět vliv přídavku MEŘO na oxidační stabilitu SPO. S rostoucím obsahem MEŘO klesá indukční perioda, tzn. zhoršuje se oxidační stabilita.



Obr. 4 Vliv přídavku MEŘO na oxidační stabilitu SPO

4. Závěr

K porovnání oxidační stability metylesterů řepkového oleje byla použita metoda Rancimat EN 14 112, převzatá z potravinářského průmyslu.

Tato metoda je rychlá, poskytuje výsledky s dobrou opakovatelností a je nenáročná na spotřebu vzorku.

Bylo testováno použití přístroje Rancimat k měření oxidační stability motorových naft a jejich směsí s MEŘO. Čisté MEŘO musí podle normy ČSN EN 14214 splňovat minimální hodnotu 8 hodin. Pro motorovou naftu obsahující více než 2 % obj. MEŘO je limit stanoven na minimální hodnotu 20 hodin dle EN 15751.

Výsledky dokazují aplikovatelnost Rancimat testu na paliva uhlovodíkového základu. V případě oxidačně stabilních vzorků by bylo vhodné upravit podmínky tak, aby se délka testu zkrátila, např. zvýšením teploty.

Co se týká vlivu glyceridů a glycerolu na oxidační stabilitu biopaliv, testy potvrdily, že vyšší obsah těchto nečistot významným způsobem zhoršuje jeho oxidační stabilitu a proto je nutné jejich obsah sledovat.

Poděkování

Práce byla realizována s podporou MŠMT ČR v rámci projektu č. MSM 6046137304.

Literatura

- Waynick J. A.: Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products, CRC Project No. AVFL-2b, 2005.
- Lacoste F., Lagardere L.: Quality parameters evolution during biodiesel oxidation using Rancimat test; Eur. J. Lipid Sci. Technology 105, s. 149; Francie 2003.
- Waynick J. A.: Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products, The Coordinating Research Council Task 1 Results, CRC Project No. AVFL-2b, 2005.
- McCormick R.L., Alleman T.L., Rateliff M., Moens L., Lawrence R.: Survey of the Quality and Stability of Biodiesel and Biodiesel Blends in the United States in 2004, Technical Report NREL 2005.

Summary

Sabina Tomašíková

Institute of Chemical Technology, Prague, Faculty of Environmental Technology, Department of Petroleum Technology and Alternative Fuels

The use of Rancimat test for determination of oxidation stability of biofuels

The one of more important property of diesel fuel is oxidation stability. The purpose of this paper is to describe determination of oxidation stability by Rancimat test. The oxidation stability was measured in a Rancimat apparatus. Experiments showed the influence of biodiesel blending in a decrease of diesel fuel stability and negative influence of impurity on oxidation stability of biodiesel.