

MĚŘENÍ OXIDAČNÍ STABILITY FAME, NAFT A JEJICH SMĚSÍ METODAMI RANCI-MAT A PETROOXY

Schwarz Jaroslav, Burian Miroslav

Robert Bosch, spol. s r. o., Roberta Bosche 2678, 370 04 České Budějovice
email: Jaroslav.Schwarz@cz.bosch.com

Ke stanovení oxidační stability naft, bionaft a jejich směsí se v současné době nejčastěji používají metody Rancimat a PetroOxy. Často je diskutována korelace výsledků těchto dvou metod se závěrem, že tato korelace je závislá na složení vzorku. V tomto článku je diskutován vliv teploty na oxidační stabilitu studovanou oběma zmíněnými metodami v teplotním rozsahu 80 – 140 °C u standardních motorových naft (dle EN 590), u naft s přídavkem 10 a 30 % obj. FAME a u čistého FAME a parafinických motorových naft (dle EN 15940). Z Arrheniova vztahu byly vypočteny parametry rovnic (aktivační energie a frekvenční faktor), které popisují závislost reakční rychlosti na teplotě. Tyto parametry jsou závislé na metodě a na složení naft. Na základě získaných výsledků byl navržen a diskutován matematický model pro vzájemný přepočet mezi metodami Rancimat a PetroOxy.

Klíčová slova: oxidační stabilita, nafta, FAME, Rancimat, PetroOxy

Došlo 05. 12. 2018, přijato 22. 03. 2019

1. Úvod

Vzhledem k nástupu biopaliv jako součásti motorových paliv bylo nutné hledat nové metody určení oxidační stability směsi biopaliva s minerálním palivem. Pro naftu je nejpoužívanější biosložkou bionafta (FAME). Postupně je odstupováno od tradiční metody zjišťování oxidační stability pomocí stanovení nerozpustných úsad za podmínek normy ČSN EN ISO 12205 [1] určené původně pro střední ropné destiláty a přechází se ke stanovení oxidační stability metodou zrychlené oxidace vhodné i pro směsi FAME s motorovou naftou, ČSN EN 15751 [2]. Tato metoda je známa pod označením Rancimat. Metoda Rancimat se používá také pro stanovení oxidační stability rostlinných olejů a živočišných tuků v potravinářském a kosmetickém průmyslu, odkud byla převzata i do palivářského průmyslu. Druhou, dnes často skloňovanou metodou pro stanovení oxidační stability, je metoda PetroOxy, jež připomíná metodu pro stanovení oxidační stability benzinu s tím rozdílem, že indukční perioda není definována náhlým poklesem tlaku v systému (14 kPa/15 min., při 100 °C, EN ISO 7536 [3]), ale poklesem tlaku o 10 % oproti nejvyššímu dosaženému tlaku. Množství vzorku potřebné pro metodu PetroOxy je přitom pouze 5 ml. Metodu PetroOxy lze použít i pro stanovení oxidační stability benzinů, vyskytuje se zde však obdobný problém jako u diesellových paliv, tedy vztah mezi výsledky poskytnutými metodou PetroOxy a konvenční metodou na stanovení oxidační stability [3].

Problematikou vztahu Rancimat vs. PetroOxy se zabýval např. de Goede a kol. [4] či Botella a kol. [5]. V prvním případě popisovali autoři tento vztah u různých směsí dvou odlišných FAME s několika druhy naft o různých koncentracích. V několika případech byl nalezen lineární vztah pro různé směsi jednoho FAME s jedním typem nafty, toto však neplatilo pro všechny kombinace FAME a naft, které byly ve článku studovány. Botella a

kol. se zabývali tímto vztahem u FAME, které bylo měřeno jak neaditivované, tak s antioxidačními aditivami (katechol, 4-allyl-2,6-dimethoxyfenol). Rozdíl v regresi PetroOxy a Rancimat mezi aditivovanými a neaditivovanými palivy byl přitom statisticky významný.

Podstatou metod určujících oxidační stabilitu motorových paliv je sledování obsahu meziproduktů či produktů oxidačních reakcí nebo spotřeby kyslíku, která je s těmito reakcemi spojena. U metody Rancimat je sledován vznik těkavých produktů, které zvyšují vodivost v baňce s demineralizovanou vodou. U metody PetroOxy je sledován pokles tlaku kyslíku, který je spotřebováván při oxidačních reakcích vzorku.

Prvním krokem oxidace jsou obecně iniciační reakce za vzniku hydroperoxidů. Druhým je propagace, při které vznikají další hydroperoxy a polyperoxy, může docházet také k jejich rozkladu na alkoholy, aldehydy, ketony, kyseliny, epoxidy, alkany či olefiny, tedy k terminaci. Reakce nelze popsat jednoduchými kinetickými modely, protože se jedná o sled několika následných reakcí a probíhá zde mnoho bočních reakcí s různými průběhy a produkty [6].

K urychlení oxidačních reakcí jsou všechny testy prováděny za zvýšené teploty. V případě metody Rancimat dle normy ČSN EN 15751 a ČSN EN 16568 [7] je to 110 °C, resp. 120 °C, v případě metody PetroOxy je to 140 °C. Vyšší teplota urychluje reakce dle Arrheniovy rovnice (1) vyjadřující závislost reakční rychlosti na termodynamické teplotě. Důležité pro využití Arrheniova vztahu je, aby platil v celém rozsahu používaných teplot. To zajišťuje, že reakce probíhají na stejném principu. Parametry Arrheniovy rovnice lze získat z měření rychlosti reakce při různých teplotách. Z dat naměřených při různých teplotách na jednom vzorku lze tedy určit kinetické vlastnosti oxidačních reakcí, které jsou typické pro danou metodu a vzorek.

K těmto kinetickým vlastnostem se řadí frekvenční faktor a aktivační energie. Z rovnice (1) vyplývá, že velikost rychlostní konstanty určuje jak hodnota A , tak E_a , E_a dále určuje teplotní závislost reakce. Čím větší je aktivační energie, tím pomaleji reakce probíhá a zároveň tím výrazněji vzrůstá reakční rychlost s rostoucí teplotou. Ze znalosti těchto hodnot pro obě metody můžeme přepočítávat výsledky obou metod. Aktivační energie a frekvenční faktory byly určeny z úseku a směrnice závislosti logaritmu rychlostní konstanty na $1/T$, kde za rychlostní konstantu bylo dosazeno $1/IP$ (IP = indukční perioda):

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

Kde k – rychlostní konstanta je $1/IP$ jak pro metodu Rancimat, tak pro PetroOxy. A – frekvenční faktor [h^{-1}], E_a – aktivační energie [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$], R – univerzální plynová konstanta [$8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$] a T – termodynamická teplota [K].

2. Experimentální část

Oxidační stabilita byla sledována na přístroji Rancimat 743 od firmy Metrohm a na přístroji PetroOxy od společnosti Petrotest. Podmínky měření pro přístroj Rancimat byly nastaveny podle normy EN 15751 (dlouhé zkumavky, hmotnost vzorku 7,5 g) pro směsná paliva s obsahem bionafty nad 2 % obj. s tím, že byla měněna teplota od 80 do 130 po 10 °C. Podmínky pro test PetroOxy podle normy ASTM D7545 [8] (ČSN EN 16091 [9]) byly následující: tlak kyslíku 700 kPa, množství vzorku 5 ml a teploty od 100 do 140 po 10 °C.

V experimentu byly použity různé druhy diesellových paliv, obsahujících ropnou naftu, bionaftu (FAME) a hydrogenovaný rostlinný olej (HVO). Paliva byla získána z různých komerčních zdrojů (původ Švédsko), palivo s označením RBCB bylo namícháno z vysoce stabilní nafty dodávané firmou Shell Global Solutions (Deutschland) GmbH a FAME od firmy TOTAL. Paliva s 30 % obj. FAME byla připravena firmou TOTAL. U paliv byly stanoveny vlastnosti uvedené v tab. 1.

Tab. 1 Vlastnosti studovaných vzorků

Tab. 1 Properties of studied samples

Číslo vzorku	Původ	Obsah HVO [obj. %]	Obsah FAME [obj. %]	Oxidační stabilita	
				Rancimat ČSN EN 15751 při 110 °C [h]	PetroOxy ČSN EN 16091 při 140 °C [min.]
1	RBCB*	0	10	54,2	114,8
2	TOTAL	0	100	13,9	46,2
3	Švédsko	28,6	0	26,4	81,9
4	Švédsko	25,3	0	30,1	75,3
5	Švédsko	31,6	6,5	48,3	111,1
6	Švédsko	28,4	6,0	60,4	82,8
7	Švédsko	6,7	6,0	46,8	104,1
8	TOTAL	0	30	2,4	<8**
9	TOTAL	0	30	3,5	11,2
10	NesteOil	100	0	39,5	81

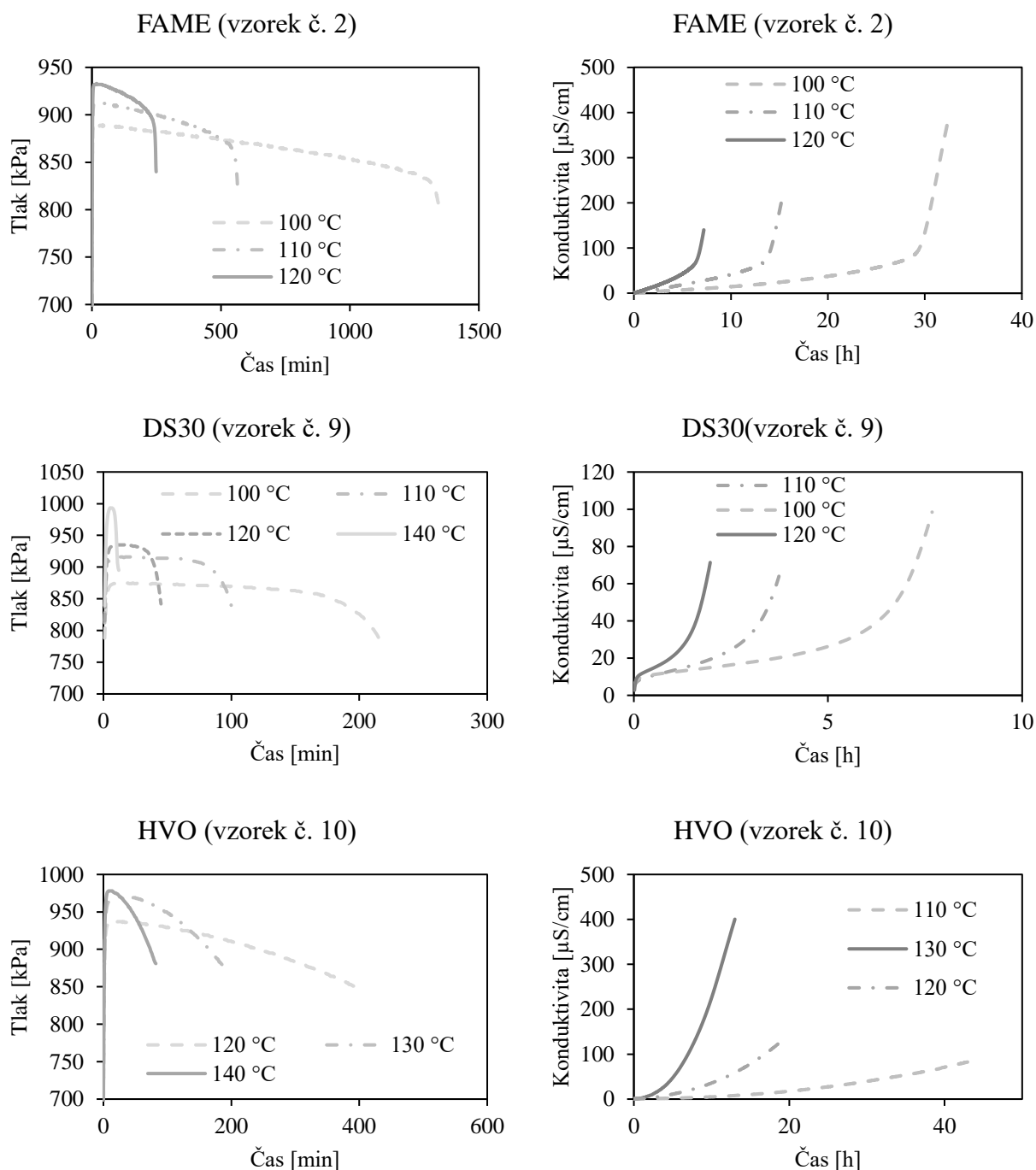
*Robert Bosch, spol. s r. o.

** pod mezí stanovitelnosti

3. Výsledky a diskuse

Průběh sledovaných veličin během měření oxidační stability pomocí metod Rancimat a PetroOxy vykazoval jistou podobnost závislou na typu vzorku. Ta však mohla být i nevýhodou během stanovení IP . Pro vzorek HVO, u něhož byla měřena oxidační stabilita metodou Rancimat, bylo určení IP , tedy doby, kdy dochází k prudkému nárůstu vodivosti, poměrně nejednoznačné. Změna vodivosti nevykazovala prudší rychlost nárůstu, která je pozorovatelná např. u FAME. Rozdílný průběh lze pozorovat také při stanovení metodou PetroOxy, viz obr. 1, kde je vidět obdobný rozdíl jako při průběhu vodivosti u metody Rancimat. Tj. že na začátku vidíme velmi málo se měnící křivku průběhu vodivosti, resp.

tlaku, a po fázi takto pozvolného nárůstu, resp. poklesu, dochází k prudké změně, kdy dochází k prudkému nárůstu vodivosti (Rancimat) a prudkému poklesu tlaku (průběh se mění z takřka lineárního na konkávní - PetroOxy) – toto platí např. pro FAME. Při analýze HVO dochází k pozvolnému nárůstu vodivosti, ta má sice konvexní průběh, ale hodnoty 2. derivace vodivosti na čase jsou tak malé, že vyhodnocovací program má problém určit jednoznačné maximum. To může být důvod, proč norma EN 15751 doporučuje použití této metody pouze u vzorků s minimálním obsahem FAME 2 % obj. Pro tento případ umožňuje program ruční vyhodnocení. Problém s vyhodnocováním u metody PetroOxy sice nenastává, ale průběh poklesu tlaku má obdobný tvar jako u metody Rancimat, tzn. stálý mírně konkávní pokles.



Obr. 1 Pokles tlaku při metodě PetroOxy – levý sloupec; nárůst konduktivity u metody Rancimat – pravý sloupec
Fig. 1 Pressure decrease at PetroOxy – left column; obrconductivity increase at Rancimat – right column

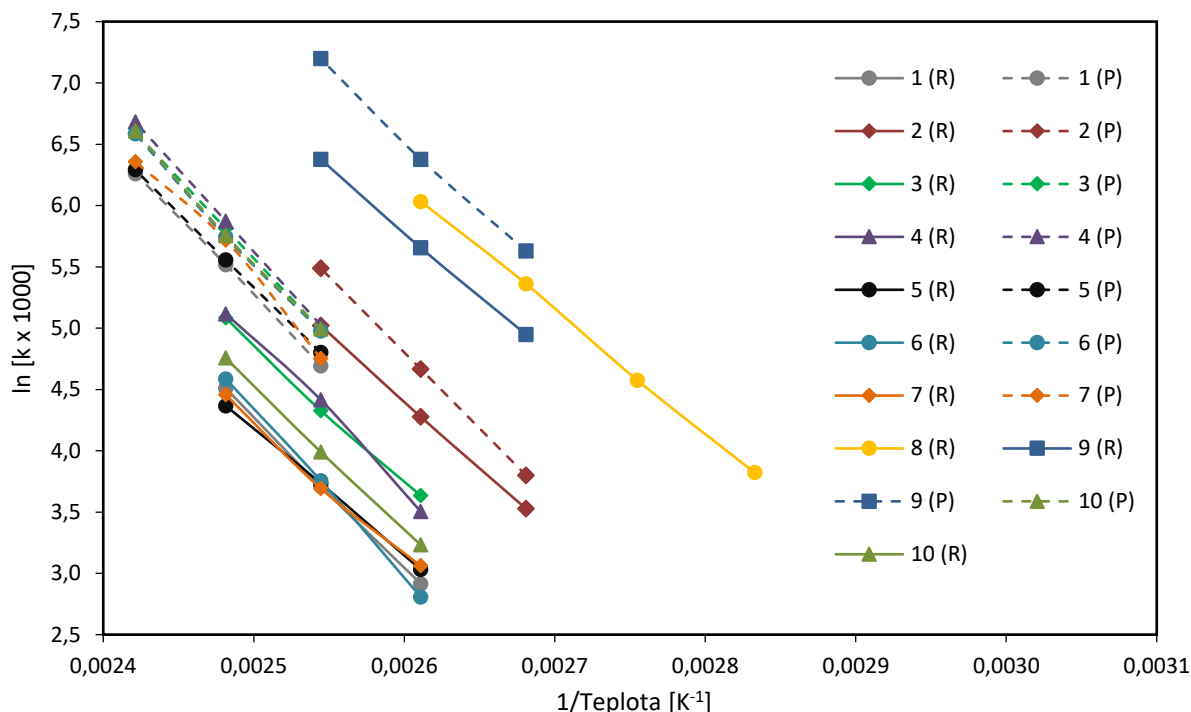
Pokud bychom hledali závislost mezi složením a oxidační stabilitou, lze obecně říci, že vyšší obsah FAME snižuje oxidační stabilitu paliva, např. rozdíl oxidační stability mezi vzorky 1 a 2, kde bylo použito stejné FAME. Na Oxidační stabilitu má vliv mnoho faktorů (např. antioxidanty), které nebyly předmětem zkoumání v této práci. Pro vzorky s indukční periodou přes 48 h

(stanovenou metodou Rancimat) dochází ke snížení preciznosti této metody (studované vzorky 1 a 6).

Aktivační energie E_a a frekvenční faktory A byly získány z naměřených dat pomocí rovnice (1) lineární regrese. Pro získání parametrů reakce byla použita různá rozmezí teplot, jež byla vybrána s ohledem na povahu vzorku. Pro stabilní vzorky byly voleny vyšší teploty, pro

málo stabilní vzorky nižší teploty. Výběr byl zvolen v intervalu teplot, pro který je závislost $\ln(k)$ na $1/T$ lineární, resp. pro který je shodný průběh oxidačních reakcí. Z obr. 2 lze vyčíst, že pro metodu PetroOxy dochází k

rychlejšímu průběhu reakce (ve většině případů větší hodnota frekvenčního faktoru), zároveň je u této metody větší závislost rychlosti reakce na teplotě (větší aktivační energie).



Obr. 2 Závislost rychlostní konstanty na reciproké teplotě
Fig. 2 Rate constant vs. reciprocal temperature

Hodnoty frekvenčních faktorů švédských arktických naft s obsahem cca 6 obj. % FAME se pohybují v rozmezí $1 \cdot 10^{10}$ až $6 \cdot 10^{13}$ pro metodu Rancimat a $2,8 \cdot 10^{12}$ až $3,8 \cdot 10^{13}$ pro metodu PetroOxy. Pro čisté palivo typu HVO byly zjištěny hodnoty frekvenčních faktorů $5,5 \cdot 10^{11}$ a $4,5 \cdot 10^{13}$ a aktivační energie 97,8 kJ/mol a 109 kJ/mol pro metodu Rancimat respektive PetroOxy. Podrobnější výsledky jsou uvedeny v tab. 2.

U jednotlivých vzorků vidíme značné rozdíly v hodnotách (řádově jiné) frekvenčních faktorů a aktivačních energií, z čehož je zřejmé, že jednoduchý vztah přepočtu výsledků obou metod je vyloučen. Přepočet je možný přes znalost aktivačních energií a frekvenčních faktorů (2 - 4). V tomto případě jsou uvažovány aktivační energie a frekvenční faktory v rozsahu teplot, při kterých byly jejich hodnoty zjištěny.

Ze znalosti aktivačních energií a frekvenčních faktorů pro daný vzorek pro obě metody lze přepočítat vzájemně výsledky obou metod podle rovnic (2) a (3). Po dosažení indukční periody pro PetroOxy (IP_{PO}) za $1/k_2$ se získá rovnice (4) pro výpočet indukční periody pro Rancimat (IP_R). Obdobně vše platí i pro přepočet hodnot Rancimat na PetroOxy.

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{A_1 e^{-\frac{E_{a1}}{RT_1}}}{A_2 e^{-\frac{E_{a2}}{RT_2}}} \quad (2)$$

Tab. 2 Výsledky z lineární regrese
Tab. 2 Results of linear regression

č. vzorku	metoda	E_a [kJ.mol ⁻¹]	A [h ⁻¹]
1	Rancimat	102,33	$1,65 \cdot 10^{12}$
1	PetroOxy	105,78	$1,25 \cdot 10^{13}$
2	Rancimat	91,05	$1,89 \cdot 10^{11}$
2	PetroOxy	102,97	$1,17 \cdot 10^{13}$
3	Rancimat	92,93	$1,75 \cdot 10^{11}$
3	PetroOxy	108,72	$4,11 \cdot 10^{13}$
4	Rancimat	103,60	$4,58 \cdot 10^{12}$
4	PetroOxy	111,76	$1,08 \cdot 10^{14}$
5	Rancimat	85,76	$1,03 \cdot 10^{10}$
5	PetroOxy	100,60	$2,84 \cdot 10^{12}$
6	Rancimat	114,20	$6,25 \cdot 10^{13}$
6	PetroOxy	108,54	$3,78 \cdot 10^{13}$
7	Rancimat	89,44	$3,26 \cdot 10^{10}$
7	PetroOxy	108,44	$3,12 \cdot 10^{13}$
8	Rancimat	83,77	$1,11 \cdot 10^{11}$
8	PetroOxy	-	-
9	Rancimat	87,11	$2,20 \cdot 10^{11}$
9	PetroOxy	95,49	$6,43 \cdot 10^{12}$
10	Rancimat	92,91	$2,56 \cdot 10^{11}$
10	PetroOxy	109,04	$4,45 \cdot 10^{13}$

pozn.: $R^2 \geq 0,99$

$$k_1 = k_2 \frac{A_1 e^{-\frac{E_{a1}}{RT_1}}}{A_2 e^{-\frac{E_{a2}}{RT_2}}} \quad (3)$$

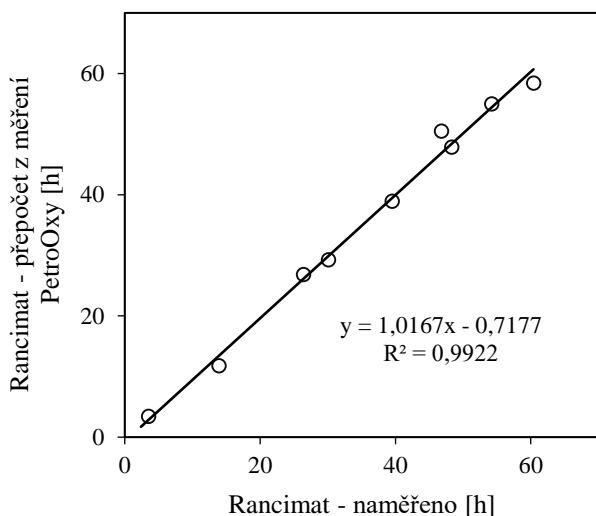
$$IP_R = \frac{1}{k_R} = \frac{1}{k_{PO}} \frac{A_{PO} e^{-\frac{E_{aPO}}{RT_{PO}}}}{A_R e^{-\frac{E_{aR}}{RT_R}}} = IP_{PO} \frac{A_{PO} e^{-\frac{E_{aPO}}{RT_{PO}}}}{A_R e^{-\frac{E_{aR}}{RT_R}}} \quad (4)$$

kde indexy R platí pro Rancimat a PO pro PetroOxy

Přepoččet je vhodný především pro případy, kdy IP nabývá extrémních hodnot, tzn., když její hodnota pro PetroOxy je příliš malá (na hranici nebo pod mezi stanovitelnosti, kdy dochází k problémům při tlakování) nebo je její hodnota pro Rancimat příliš velká (>48 hodin, snižuje se preciznost, dochází k odpařování vody z nádoby, ve které se měří vodivost). Pro takovéto případy je možný přepoččet pouze podle Arrheniovy rovnice.

Otazníkem také zůstává, jak se parametry oxidačních reakcí mění v průběhu stárnutí paliva. U vzorků s nižší oxidační stabilitou (vzorky obsahující 30 obj. % FAME) lze pozorovat nižší hodnoty aktivačních energií.

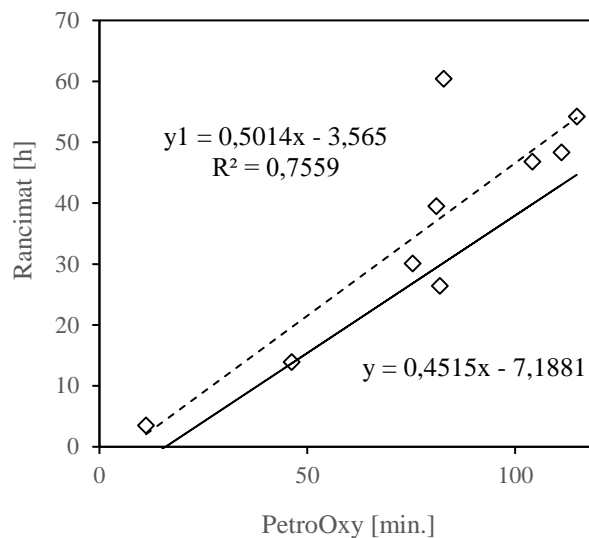
Přepočtem obou metod za využití Arrheniových vztahů (rovnice 4) lze dosáhnout takových výsledků, které jsou srovnatelné s výsledky přímých měření, viz obr. 3.



Obr. 3 Srovnání výsledků oxidační stability metodou Rancimat naměřeno vs. přepoččet z PetroOxy

Fig. 3 Comparison of results of oxidation stability measured with Rancimat vs. recalculation from PetroOxy

K přepočtu mezi těmito dvěma metodami lze nalézt některé lineární vztahy. Jako příklad je uveden lineární vztah, který byl dodán spolu s přístrojem, viz obrázek 4. Na daném obrázku jsou vyobrazeny také body naměřené v této studii.



Obr. 4 Zobrazení přepočtených hodnot podle rovnice dodané výrobcem přístroje (y, plná čára), naměřených hodnot a jejich lineární regrese (přerušovaná čára), **Fig. 4** Display of recalculated values according to the equation from the equipment manufacturer (y, solid line), of measured values and their linear regression (y1, dashed line)

4. Závěr

Byly porovnány dvě metody, Rancimat a PetroOxy, k určení oxidační stability paliv z hlediska průběhu sledovaných veličin a závislosti reakční rychlosti na teplotě. Při stanovení oxidační stability byly pozorovány odlišné časové průběhy měřených parametrů (tlak, vodivost) při analýze čistého HVO, vzorku FAME a směsné nafty (30 obj. % FAME). Pro obě metody byly zjištěny hodnoty kinetických parametrů Arrheniovy rovnice (aktivační energie a frekvenční faktory) pro různé typy diesellových paliv. Z různých teplotních závislostí reakční rychlosti a odlišných hodnot parametrů je zřejmé, že jednoduchý vztah mezi těmito dvěma metodami není možný, neboť ve zjištěných rozdílech jsou zahrnuty jak rozdílné principy obou metod, tak různá teplotní závislost reakčních rychlostí. Vztah získaný z Arrheniových rovnic pro obě metody vykazoval dobrou shodu s výsledky získanými přímým měřením metodou Rancimat.

Poděkování

Práce byla realizována s podporou kolegů chemické laboratoře RBCB a Ústavu technologie ropy a alternativních paliv Vysoké školy chemicko-technologické v Praze.

Seznam použitých zkratek

- FAME metylester mastné kyseliny (angl. fatty acid methyl ester)
- HVO hydrogenovaný rostlinný olej (angl. hydrotreated vegetable oil)
- RBCB Robert Bosch, spol. s r. o.

Literatura

1. ČSN EN ISO 12205 – Ropné výrobky – Stanovení oxidační stability středních destilátů.
2. ČSN EN 15751 – Motorová paliva – Methylestery mastných kyselin (FAME) a směsi s motorovou naftou – Stanovení oxidační stability metodou zrychlené oxidace.
3. ČSN EN ISO 7536 – Stanovení oxidační stability benzínu – Metoda indukční periody.
4. de Goede, S., Wilken, C., Ajam, M., Roets, P., Engelbrecht, P., Woolard, C.: A Comparison of the Stability Performance of Blends of Paraffinic Diesel and Petroleum-Derived Diesel, with RME Biodiesel Using Laboratory Stability Measurement Techniques; *J. Fuels* 2015, 2015.
5. Botella, L., Bimbela, F., Martín, L., Arauzo, J., Sánchez, J. L.: Oxidation stability of biodiesel fuels and blends using the Rancimat and PetroOXY methods. Effect of 4-allyl-2, 6-dimethoxyphenol and catechol as biodiesel additives on oxidation stability; *Front. Chem.* 2, 2014, 43.
6. Bacha, K., Ben-Amara, A., Vannier, A., Alves-Fortunato, M., Nardin, M.: Oxidation Stability of Diesel/Biodiesel Fuels Measured by a PetroOxy Device and Characterization of Oxidation Products; *Energy Fuels* 29, 2015, 4345.
7. ČSN EN 16568 – Motorová paliva – Směsi methylesterů mastných kyselin (FAME) s motorovou naftou – Stanovení oxidační stability metodou zrychlené oxidace při 120 °C.
8. ASTM D 7545 – Oxidation Stability of Middle Distillate Fuels – Rapid Small Scale Oxidation Test (RS-SOT).
9. ČSN EN 16091 – Kapalné ropné výrobky – Střední destiláty a methylestery mastných kyselin (FAME) jako paliva a složky paliv – Stanovení oxidační stability zrychlenou oxidační mikrometodou.

Summary***Oxidation stability measurements of FAME, diesels and their mixtures with Rancimat and PetroOxy methods****Jaroslav Schwarz, Miroslav Burian*

Rancimat (according to EN 15751) and PetroOxy (according to ASTM D7545) are the most used methods for determination of oxidation stability of diesel, biodiesel and their mixtures nowadays. The correlation between these two methods is often discussed with the summary that the correlation depends on the sample composition. The effect of test temperature on oxidation stability studied with both methods is discussed at standard diesel fuels (according to EN 590), diesel fuels with 10 and 30 % (V/V) FAME and pure FAME and paraffinic diesel fuels (according to EN 15940) in the temperature range between 80 and 140 °C. Different processes of evaluated quantities were observed for both methods and different samples. The parameters (activation energy and frequency factor) were calculated from Arrhenius equation describing the dependence of reaction rate on the temperature. These parameters depend on the method and on the diesel composition. The difference between samples and methods is in order of magnitude for frequency factor and up to 30 kJ.mol⁻¹ for activation energy. A mathematical model is suggested and discussed for the reciprocal conversion between Rancimat and PetroOxy methods. The suggested model converts the results of both methods accurately, but the conversion is possible only for one fuel type with certain oxidation stability.