

REPRODUKOVATELNOST PETROOXY A JEJÍ KORELACE S METODOU RANCIMAT

Karolína Jaklová, Aleš Vráblík.

*Unipetrol výzkumně vzdělávací centrum a.s., Areál Chempark, 436 70, Litvínov – Záluží 1,
e-mail: karolina.jaklova@unicre.cz*

Oxidační stabilita nafty a bionafty je jedním z nejdůležitějších parametrů určující kvalitu paliva. V současné době je maximální obsah FAME v motorové naftě 7 obj. % (podle normy EN590 – B7). Právě přídavek FAME způsobuje zhoršení oxidační stability nafty a bionafty. Negativní vliv mají zejména vznikající produkty nežádoucí oxidace, které zhoršují kvalitu paliva a výkon motoru. Oxidační stabilitu je možné určit za pomoci několika metod, mezi které patří například Rancimat a PetroOxy. Nevýhodou metody Rancimat je doba potřebná pro stanovení indukční periody. Z tohoto důvodu se často používá metoda PetroOxy, trvající kratší časový úsek a její výsledky lze také převést na výsledky metody Rancimat. Tato práce se zabývá jednak srovnáním výsledků obou metod, srovnáním výsledků naměřených ve dvou laboratořích, srovnáním přepočtených a naměřených výsledků metody Rancimat, a v neposlední řadě také optimalizací přepočtu výsledků oxidační stability mezi uvedenými metodami. Pro tento účel byly měřeny provozní vzorky nafty s přídavkem max. 7 obj. % FAME z Litvínovské rafinerie a dále vzorky FAME od komerčních dodavatelů z České republiky a Německa. Data získaná pomocí optimalizovaného přepočtu pro tento typ vzorků vykazovala vyšší míru shody s experimentálními daty než v případě, kdy byla data přepočítávána pomocí vztahu dodaného výrobcem.

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

Došlo 15. 05. 2020, přijato 29. 07. 2020

1. Úvod

V dnešní době je spektrum používaných motorových paliv rozšiřováno o paliva s různými druhy biosložek, což je v souladu se strategií Evropské unie. Od roku 2007 je i v České republice povinný přídavek biosložky do motorových paliv, a to v podobě methylesterů mastných kyselin (FAME). V současné době je dle platné legislativy v ČR maximální obsah FAME v motorové naftě 7 obj. % (podle české technické normy ČSN EN590 – B7).

FAME je vyráběné transesterifikací rostlinného oleje, živočišného tuku či upotřebeného kuchyňského oleje (v tomto případě značeno jako UCOME). Molekuly FAME využívané v bionaftě jsou převážně získané z rostlinných olejů. Obvyklým způsobem výroby je alkalicky katalyzovaná reakce tuku (triglyceridu) s methanolem. Výslednými produkty této reakce jsou methylestery a glycerin. [1, 2]

Vzhledem k současnému zvyšujícímu se využívání bionafty (FAME) jako biosložky v motorové naftě, je kladen větší důraz na kvalitu výsledného paliva. Přídavek FAME v motorové naftě ovlivní její důležité vlastnosti. Jedním z nejdůležitějších parametrů, které je potřeba sledovat, je oxidační stabilita. Oxidační stabilita určuje náchylnost paliva k jeho oxidaci a tedy i degradaci. Během oxidace dochází jak ke změnám fyzikálních a chemických vlastností motorového paliva, tak k tvorbě nízkomolekulárních a vysokomolekulárních produktů. Mezi nízkomolekulární produkty patří zejména karboxylové kyseliny a aldehydy. Vysokomolekulární látky zase vedou ke tvorbě nerozpustných úsad. Dále dochází ke tvorbě kyselých produktů, které mohou mít korozivní účinky.

Motorovou naftu s přídavkem bionafty není možné skladovat déle než tři měsíce od data výroby, a to vzhledem k její horší oxidační stabilitě. Povolená doba skladování se zkracuje se zvyšujícím se obsahem FAME. V případě B30 (30 obj. % FAME) je doporučená doba skladování 2 měsíce a v případě B100 (100 obj. % FAME) je doba skladování zkrácena na 1 měsíc. Na náchylnost k oxidaci mají vliv i podmínky samotného skladování jako je vystavení vzdušnému kyslíku, dennímu světlu, vysokým teplotám či obsahu kontaminantů, které mají katalytické účinky. Z tohoto důvodu je normou EN 590 vyžadováno stanovení oxidační stability. [1, 3]

Oxidační stabilita paliv může být měřena několika metodami, mezi něž se řadí např. Rancimat, PetroOxy, metoda foukání kyslíkem, skladovací test či termoanalytická metoda PDSC (Pressure Differential Scanning Calorimetry). Tyto metody zrychleně simulují podmínky, kterým je palivo vystaveno během jeho skladování a následného využití.

Metoda Rancimat je používána jak pro určení kvality bionafty, tak i pro SMN 30 a motorovou naftu s minimálně 2 obj. % FAME. Test oxidační stability u směsi nafty a bionafty je realizován podle normy EN 15751. Evropská norma EN 14112 se potom zabývá stanovením oxidační stability pro bionafty. Oba testy probíhají za zvýšené teploty 110 °C. Vzorek je probubláván vzduchem a těkavé produkty jsou zachyceny v destilované vodě. Zvýšený obsah těkavých produktů zvyšuje vodivost destilované vody. Sledován je nárůst vodivosti v čase. Konkrétně se jedná o dobu mezi okamžikem, kdy se začne měřit a okamžikem, kdy se začne rychle zvyšovat množství vznikajících oxidačních produktů. Tato doba se označuje jako indukční perioda zaznamenávána

v hodinách. Podstatnou nevýhodou této metody je čas potřebný pro provedení testu. Hotové směsi nafty s bionaftou musí splňovat minimální indukční periodu 20 hodin při 110 °C. Minimální indukční perioda bionafty je 8 hodin. V případě použití metody Rancimat pro minerální motorovou naftu je nárůst oxidačních reakcí, a tedy i vodivosti, velmi pozvolný. Z tohoto důvodu je Rancimat test k těmto účelům nevhodný. Pokud výsledná indukční perioda přesáhne 48 h, výsledek je, dle normy EN 15751, zapisován jako „> 48 h“. [1, 4, 5, 6]

Další metodou je metoda PetroOxy (jinak také RSSOT- Rapid Small Scale Oxidation Test) prováděná dle normy ASTM D 7545. Vzorek je ohříván v přítomnosti čistého kyslíku v pozlacené tlakové komoře za přetlaku čistého kyslíku 700 kPa na teplotu 140 °C. V čase je sledováno snižování tlaku kyslíku, který je spotřebován během oxidačních reakcí. Výsledkem je uplynulá doba od začátku testu do doby, kdy tlak poklesl právě o 10 % oproti maximálnímu dosaženému tlaku během testu. Tato doba se nazývá indukční perioda a je uváděna v minutách. Metodou je možné určit nástup oxidačních reakcí i u stabilních vzorků jako je kupříkladu minerální motorová nafta. Tato metoda je rychlejší než metoda Rancimat a pro její provedení je potřebné menší množství vzorku (pouze 5 ml). Další výhodou je také možnost vytvoření korelace mezi výsledky metody PetroOxy a metody Rancimat. [1, 7]

Výrobce dodává s přístrojem zároveň i vztah pro přepočet naměřených výsledků metodou PetroOxy na výsledky Rancimat testu. Tento vztah je však příliš obecný a není šitý na míru produktům vyráběných v jednotlivých rafinériích a tedy jeho použití není příliš vhodné v případě, že předmětem zkoušek je specifický soubor vzorků jako v případě tohoto článku. Pro dosažení přesnějších výsledků je potřeba přepočtový vztah optimalizovat na konkrétní podmínky či produkty.

2. Experimentální část

Oxidační stabilita vzorků bionafty a motorového paliva se 7 obj. % FAME (dále jen B7) byla stanovena ve dvou laboratořích. Konkrétně se jednalo o provozní vzorky nafty z Litvínovské rafinerie s přídavkem max. 7 obj. % FAME. Vzorky FAME byly dodané od komerčních dodavatelů z České republiky a Německa. Měření nebyly vzorky starší 5 dnů. Vzorky byly skladovány v chladu a za nepřístupu světla.

V laboratoři A byla oxidační stabilita měřena metodou Rancimat a PetroOxy. V laboratoři B byla pro změření oxidační stability použita pouze metoda PetroOxy. Dále byly výsledky z metody PetroOxy v obou laboratořích přepočítány na výsledky Rancimat. Výsledky všech měření byly dále porovnávány mezi sebou.

Metoda PetroOxy byla v obou laboratořích měřena na automaticky řízeném oxidačním zkušebním přístroji od společnosti Petrotest Instrument podle normy ČSN EN 16091, která je ekvivalentní k ASTM D 7545. Podmínky pro test PetroOxy byly: tlak kyslíku 700 kPa, teplota 140 °C a množství vzorku 5 ml. Výsledná indukční

perioda byla dále přepočtena na metodu Rancimat podle vztahu dodaného výrobcem přístroje.

Pro měření oxidační stability metodou Rancimat byl použit přístroj Metrohm 893 Professional biodiesel Rancimat. Podmínky pro testování byly aplikovány podle příslušné normy EN 15751, tedy teplota 110 °C, 7,5 g vzorku a 10±1 l/hod vzduchu.

3. Výsledky a diskuse

Oxidační stabilita byla měřena u 75 vzorků motorové nafty a bionafty (40 vzorků B7 a 35 vzorků FAME), které v grafech vytvořily dvě skupiny bodů. V pravé části každého následujícího grafu je viditelná oblast výsledků pro B7 a na levé straně grafu je oblast výsledků pro čisté FAME. Výsledné hodnoty oxidačních stabilit pro B7 a FAME se nachází v oblasti typické pro jejich skupinu.

Výsledné hodnoty přesahující 48 hodin nebyly pro vytvoření této korelace zapsány jako „> 48h“, jak říká norma EN 15751, ale byla zapsána jejich výsledná naměřená hodnota. Byly použity jen výsledky, které měly vyhovující shodu ve dvou paralelních měřeních. Pro vytvoření korelace nebyly použity hodnoty přesahující 70 hodin.

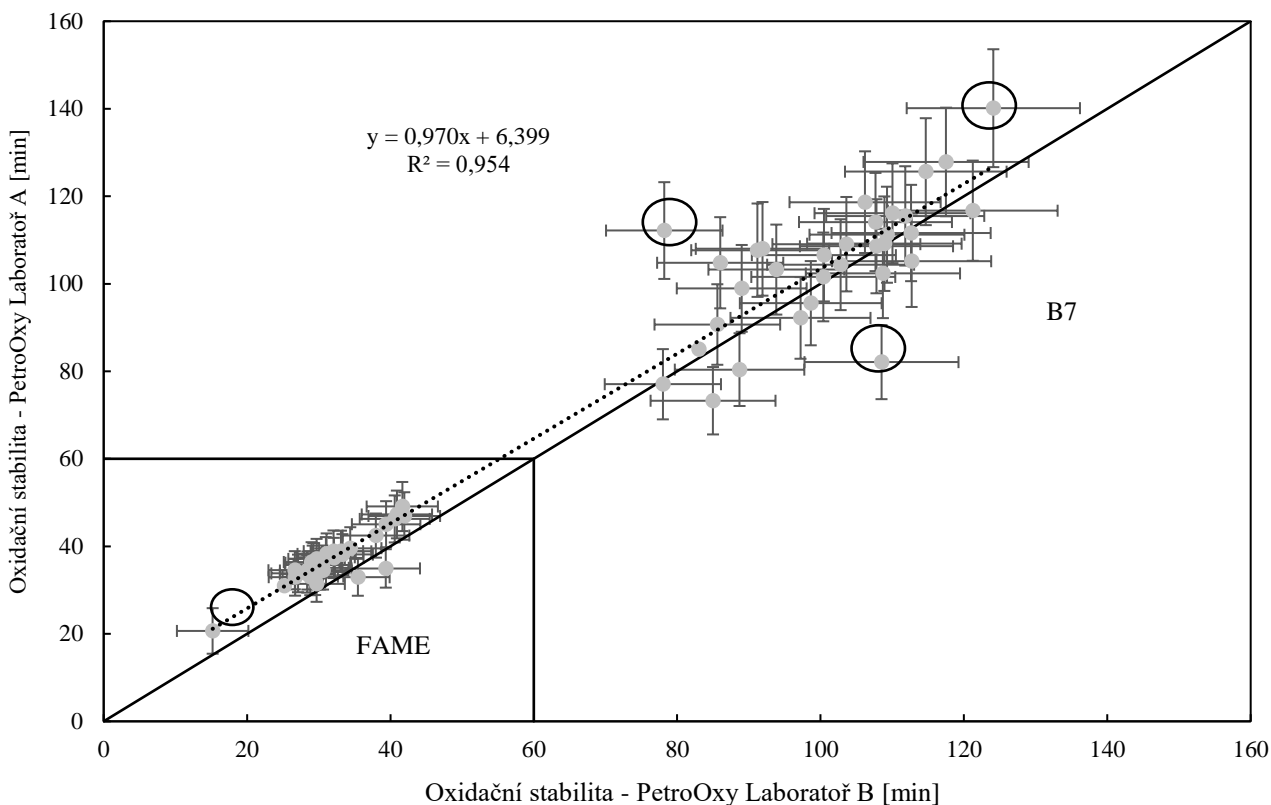
Nejprve byly porovnány indukční periody naměřené metodou PetroOxy v obou laboratořích (obr. 1). Na grafu lze vidět přímkou lineární regrese (přerušovaná čára), která je téměř totožná s přímkou ideální vzájemné korelace (plná čára). Data byla dále statisticky zpracována. Po porovnání reprodukovatelnosti bylo zjištěno, že vyznačené body nesplnily podmínky reprodukovatelnosti dané normou a pro další zpracování byly vyloučeny jako odlehle.

Dále byly porovnány výsledky naměřené metodou PetroOxy v laboratoři A s výsledky naměřenými metodou Rancimat v téže laboratoři (obr. 2). Výsledky metody PetroOxy byly dále přepočteny na metodu Rancimat podle rovnice dodané výrobcem (obr. 3).

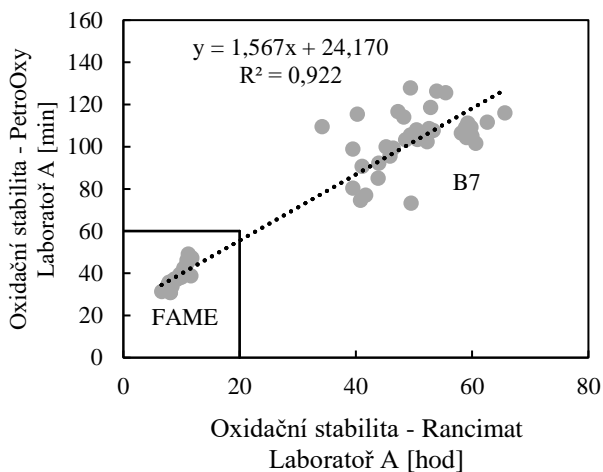
Přerušovaná čára představuje rovnici lineární regrese výsledných vypočítaných hodnot. Plná čára představuje přímkou ideální vzájemné korelace. Na obrázcích 4 a 6 lze vidět vypočtené hodnoty podle rovnice dodané výrobcem. V levé části grafu je shluk hodnot pro čisté FAME. Některé hodnoty pro B7 se nacházejí mírně mimo lineární spojnicí trendu všech dat. Z jednotlivých grafů lze vyčíst, že pro tento typ surovin není přepočet, dodaný výrobcem, nejpřesnější. Plná čára na obou obrázcích reprezentuje ideální přímkou vzájemné korelace metod PetroOxy a Rancimat, které by mělo být dosaženo. K dosažení tohoto ideálního výsledku byla použita pro přepočet rovnice lineární regrese z primárních dat naměřených metodou PetroOxy a metodou Rancimat. V případě hodnot naměřených metodou PetroOxy a metodou Rancimat v laboratoři A byla použita rovnice (1). Pro hodnoty naměřené metodou PetroOxy v laboratoři B a metodou Rancimat v laboratoři A byla použita rovnice (2).

$$y = 1,567x + 24,170 \quad (1)$$

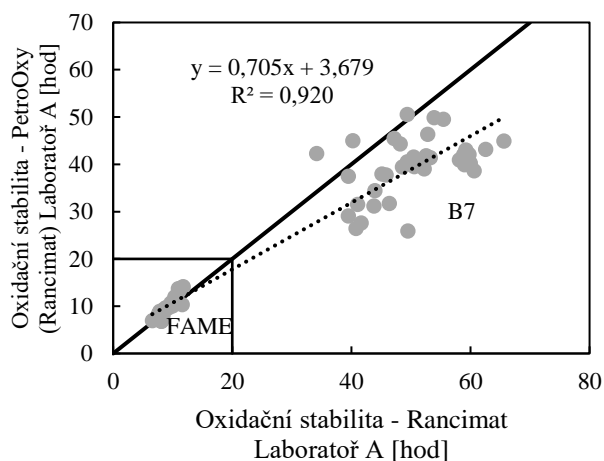
$$y = 1,587x + 19,422 \quad (2)$$



Obr. 1 Statistické zhodnocení dat naměřených metodou PetroOxy v obou laboratořích
Fig. 1 Statistical evaluation of data measured by PetroOxy method in both laboratories

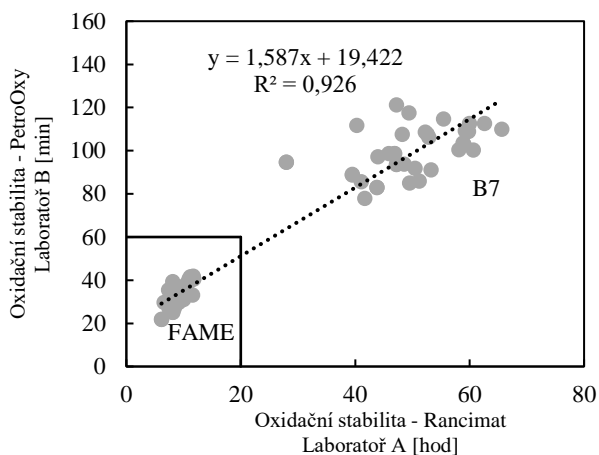


Obr. 2 Srovnání výsledků oxidační stability naměřených metodou PetroOxy v laboratoři A a metodou Rancimat
Fig. 2 Comparison of results of oxidation stability measured by the PetroOxy method in laboratory A and by the Rancimat method



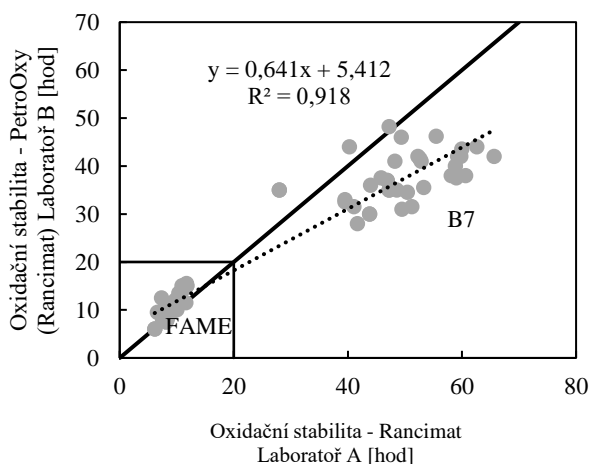
Obr. 3 Přepočtené hodnoty metody PetroOxy podle rovnice dodané výrobcem a naměřené výsledky metodou Rancimat
Fig. 3 Recalculated values of the PetroOxy method according to the equation from the equipment manufacturer and measured results by the Rancimat method

Stejné závislosti byly vytvořeny pro výsledky měřené metodou PetroOxy v laboratoři B (obr. 4 a 5).



Obr. 4 Srovnání výsledků oxidační stability naměřených metodou PetroOxy v laboratoři B a metodou Rancimat

Fig. 4 Comparison of results of oxidation stability measured by the PetroOxy method in laboratory B and by the Rancimat method



Obr. 5 Přepočtené hodnoty metody PetroOxy podle rovnice dodané výrobcem a naměřené výsledky metodou Rancimat

Fig. 5 Recalculated values of the PetroOxy method according to the equation from the equipment manufacturer and measured results by the Rancimat method

4. Závěr

S využitím 75 vzorků motorové nafty a bionafty (40 vzorků B7 a 35 vzorků FAME) byly porovnány nejběžněji používané analytické metody k měření oxidační stability motorových naft s přísadkou PetroOxy a Rancimat. Pro všechny analyzované vzorky byly experimentálně stanoveny tři hodnoty oxidačních stabilit (v jedné laboratoři Rancimat a PetroOxy a ve druhé PetroOxy).

Experimentální výsledky metod PetroOxy z obou laboratoří byly navzájem porovnány s vysokou hodnotou korelace ($R^2 = 0,954$). Pro další zpracování byly vyloučeny odlehle body. Vzájemně korelovány byly rovněž experimentální výsledky metody Rancimat s přepočtenými hodnotami obou výsledků z PetroOxy. Pro přepočet výsledků byl nejprve použit korelační vztah dodaný výrobcem přístroje PetroOxy. Z porovnání naměřených dat s daty přepočtenými byl zjištěn rozdíl mezi těmito hodnotami, které se projeví nejvíce u vzorků B7.

Z tohoto důvodu byl přepočet dále optimalizován pro získání přepočtového vztahu lépe vyhovujícího analyzovaným surovinám a konkrétní laboratoři. Byly sestaveny dva různé přepočty (první pro laboratoř A, druhý pro laboratoř B). Nově přepočtené hodnoty oxidačních stabilit byly porovnány s primárními daty z přístroje Rancimat. Nově korelované hodnoty vykazovaly vyšší míru shody s experimentálními daty než v případě, kdy byla data přepočítávána pomocí vztahu dodaného výrobcem. Optimalizované přepočtové vztahy se pro průmyslové kontrolní laboratoře ukázaly jako vhodnější a jsou aktivně používány.

Poděkování

Tato publikace je výsledkem projektu řešeného s finanční podporou Ministerstva průmyslu a obchodu, které poskytuje prostředky v rámci institucionální podpory na dlouhodobý koncepční rozvoj výzkumné organizace. Projekt byl začleněn do Národního programu udržitelnosti I Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy (MŠMT) prostřednictvím projektu Rozvoj centra UniCRE (LO1606).

Literatura

1. Mužíková Z.: Oxidační stabilita kapalných motorových paliv a biopaliv. *Chemické listy* 2013, 107, s. 450.
2. Vyas A. P., Verma J. L., Subrahmanyam N.: A review on FAME production processes. *Fuel* 2010, 89 (1), s. 1.
3. Knothe G.: Some aspects of biodiesel oxidative stability. *Fuel Processing Technology* 2007, 88, s. 669.
4. ČSN EN 15751 – Motorová paliva – Methylestery mastných kyselin (FAME) a směsi s motorovou naftou – Stanovení oxidační stability metodou zrychlené oxidace.
5. Tomašíková S., Pospíšil M., Šimáček P.: Stanovení oxidační stability biopaliv testem Rancimat. *Paliva* 2013, 3 (5), s. 84.
6. Karavalakis G., Stoumas S., Karonis D.: Evaluation of the oxidation stability of diesel/biodiesel blends. *Fuel* 2010, s. 2483.
7. ASTM D 7545 – Oxidation Stability of Middle Distillate Fuels – Rapid Small Scale Oxidation Test (RS-SOT).

Summary

Reproducibility of PetroOxy and its correlation with the Rancimat method

Karolína Jaklová K, Aleš Vráblik.

The current trend of reducing greenhouse gas emissions and carbon footprint as well as legislation requirements means an increase in the effort to replace fossil fuels by using renewable sources. One of the possibilities is usage of methyl esters (FAME or UCOME) as a bio-component in diesel fuel. Now the maximum FAME content in diesel is 7 vol% (according to the standard EN590 – B7). Increasing the proportion of FAME means a deterioration in oxidation stability. FAME is produced by the transesterification of the triglycerides present in vegetable oils. A major disadvantage of biodiesel (FAME) is ability to be slowly oxidised by air oxygen. Oxidation products may impair fuel properties, quality and engine performance. This is the reason why the oxidation stability of diesel and biodiesel is an important quality parameter. It could be detected using several methods, for example: Rancimat, PetroOxy or thermal techniques.

The Rancimat method is intended for biodiesel and for diesel with a minimum 2 vol% content of FAME as mentioned in the standards EN 590 and EN 14214. The disadvantage is the time required for this method (more than 8 h for biodiesel and 20 h for diesel).

The PetroOxy is shorter and its results can be converted to Rancimat stability.

The set of 75 samples (40 samples of B7 and 35 samples of FAME) was measured using both mentioned methods. Three values of oxidation stability were determined for all of the analysed samples. In the first laboratory, oxidation stability of the samples was measured using both methods. In the second laboratory, oxidation stability was measured using only the PetroOxy. The PetroOxy results from both laboratories were compared with a high correlation value ($R^2 = 0,954$). In the next step, outliers were removed from dataset. Experimental results of the Rancimat method were correlated with recalculated values of PetroOxy method from both laboratories. Correlation equation provided by the manufacturer of PetroOxy was used for recalculation of PetroOxy results to Rancimat results at first. Measured results were then compared with recalculated results. The largest difference in results was found in the B7 samples.

Because of these differences the correlation equation between PetroOxy and Rancimat was optimized. Two different equation were made (for each laboratory). The recalculated oxidation stability results were compared with the primary results from Rancimat. The newly correlated values showed a higher degree of agreement with the experimental data than when the results were recalculated using the correlation equation provided by manufacturer.

These optimized correlation equation have proven to be more suitable for industrial laboratories.