

Determinování koncentrace ethanolu v benzínu metodou refraktometrie

DETERMINATION OF ETHANOL CONCENTRATION IN GASOLINE USING REFRACTOMETRY METHOD

Jiří Čupera, Martin Fajman, Marek Žák, Stanislav Mitáš
Mendelova univerzita v Brně, Ústav techniky a automobilové dopravy

Ačkoliv padlo definitivní rozhodnutí o postupném přechodu z pohonu spalovacími motory na jiné formy, dominantně elektrickými pohony, jsou sektory, které se dosud neobejdou bez konvenčních způsobů pohonu. Jedním z těchto sektorů je i zemědělství. V kontextu ekonomických či legislativních opatření a politického uspořádání a jejich změn v současnosti nelze predikovat jakékoliv dlouhodobější trendy spotřeby ropných paliv, biopaliv či elektrické energie. Jisté však je, že sektor zemědělství bude významným konzumentem svých produktů v podobě biopaliv pro pohon mobilních prostředků. Spotřeba bioetanolu pro výrobu směsného paliva se pohybuje okolo 100 tis. t ročně (1). Konstrukční opatření k provozování spalovacích motorů na biosložky jsou velmi detailně popsána a dlouhodobě využívána, avšak problém skýtají neustálé nároky na výsledné koncentrace limitovaných polutantů. Dosud užívané strategie řízení spalovacích motorů se zpětnou vazbou podílu kyslíku nebudou dostatečné, neboť například výše polutantů NO_x je podřízena Zeldovičovu zákonu, který jednoznačně klasifikuje teplotu hoření jako signifikantní parametr. Optimalizace způsobu hoření a zejména adekvátní regulace emisních systémů bude spoléhat na determinování vlastního paliva. Jednoduše řečeno, bude nutné ještě před vlastní tvorbou směsi stanovit koncentrace

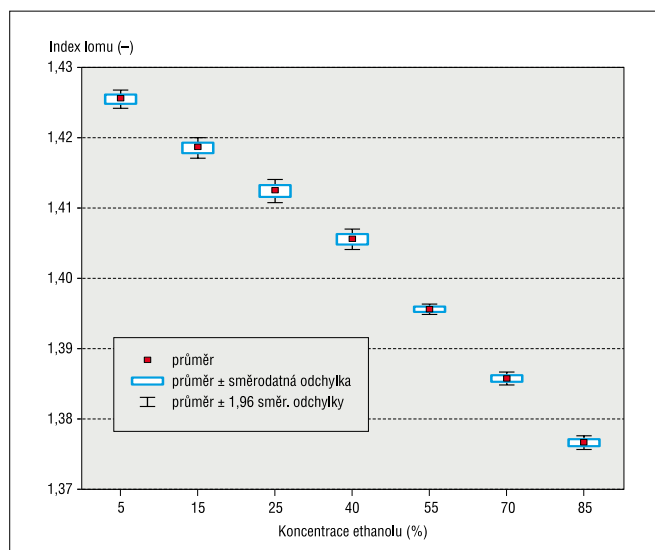
složek. Je nutné si uvědomit, že v reálném provozu dochází k mísení paliv různého složení v nádrži vozidla. Existuje řada způsobů, jak určit koncentraci např. ethanolu v automobilovém benzínu, ŽÁK A MAREK (2) realizovali experiment založený na sledování elektrické vodivosti dvojbranu dle námětu ROCHA A SIMOES (3), uvedený způsob je však v běžné praxi či v aplikacích provozního charakteru neproveditelný. Koncentraci lze také determinovat i jinými způsoby, KUMBÁR A DOSTÁL (4) uvedli možnost determinování podílů složek paliva porovnáváním viskozity, ale tato metoda je analyticky náročná a nutně vyžaduje precizní měření dalších nezbytných veličin, např. teploty, jak udává TROST D. ET AL. (5). Vytýčeným cílem experimentu bylo potvrdit, resp. vyvrátit hypotézu, která stanoví možnost určení koncentrace na bázi testování optických vlastností směsí tak, jak je to obvyklé i v jiných průmyslových odvětvích se zpracováním ethanolu. Jestliže benzin je směs uhlíkatých látek obsahující převážně řetězce o délkách C_4 až C_{10} , lze z tab. I. usuzovat, že by se mohl index lomu takové směsi pohybovat kolem hodnoty 1,45. Z porovnání s indexem lomu ethanolu 1,36 je patrné, že je vzájemný rozdíl značný. Na základě této úvahy tedy byla navržena metoda určující obsah ethanolu ve směsi s benzinem na základě změny indexu lomu.

Tab. I. Index lomu vybraných kapalin při teplotě 20 °C

Látka	Vzorec	Index lomu
voda	H_2O	1,33299
etanol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	1,36143
propan-1-ol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	1,38556
propan-2-ol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	1,37720
butan-1-ol	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	1,39930
pentan-1-ol	$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$	1,41000
cyklopentan	C_5H_{10}	1,40645
cyklohexan	C_6H_{12}	1,42623
benzen	C_6H_6	1,50112
toluen	C_7H_8	1,49693
aceton	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	1,35868



Obr. 1. Indexu lomu v závislosti na koncentraci ethanolu ve směsi s benzinem



Materiál a metoda

Metoda stanovení indexu lomu vychází ze základů optiky, které uvádí, že prochází-li paprsek monochromatického záření rozhraní oddělující dvě opticky odlišná prostředí různé hustoty, dochází částečně k odrazu a dále i průchodu paprsku tímto rozhraním. Při průchodu záření rozhraním dochází k lomu, resp. jinými slovy k refrakci světelného paprsku, při kterém se mění jeho směr a rychlost. Za předpokladu, že směr dopadajícího záření je k povrchu kolmý, mění se průchodem pouze rychlost šíření, nikoli směr. Ke změnám dochází pouze na rozhraní, uvnitř prostředí se světlo šíří přímočaře. Index lomu n je definován dle rovnice (1) jako poměr rychlostí šíření v prostředí, které záření opouští, a prostředí, do něž vstupuje:

$$n = \frac{c_1}{c_2} \quad (-) \quad (1)$$

kde c_1 je rychlost šíření v výstupním prostředí ($m \cdot s^{-1}$), c_2 je rychlost šíření v prostředí, do kterého paprsek vstupuje ($m \cdot s^{-1}$).

Tab. II. Technické parametry refraktometru ATAGO PAL-RI

Parametr	Hodnota, jednotka
Měřicí rozsah	1,3306 – 1,5284 RI; 5 – 45 °C
Rozlišení	0,0001 RI; 0,1 °C
Přesnost měření	± 0,0003 RI; ± 1 °C

Z již uvedeného plyne, že index lomu je pouze relativní veličinou, proto je nutné zavést základ (bízi), k němuž se index lomu bude vztahovat. Tímto prostředím je vakuum, ve kterém je rychlost světelného paprsku největší a je $c_0 = 2,997925 \cdot 10^8 m \cdot s^{-1}$. Přechodem paprsku z vakua do daného prostředí tak lze získat tzv. absolutní index lomu podle vztahu:

$$n_0 = \frac{c_0}{c_2} \quad (-) \quad (2)$$

kde c_0 je rychlost světla ve vakuu ($m \cdot s^{-1}$), c_2 je rychlost šíření v prostředí, do kterého paprsek vstupuje ($m \cdot s^{-1}$).

Technický prostředek pro stanovení indexu lomu (označovaný dále také jako RI) je refraktometr. Pro účely experimentu byl užit digitální refraktometr ATAGO, který je komerčně běžně dostupný (technická specifikace je uvedena v tab. II.)

Vzhledem k praktickému užití výsledků experimentů, byly vzorky připraveny z paliv, která pocházela z distribuční sítě čerpacích stanic, a to s odběrem v letních a zimních měsících. Jako složky etalonových směsí bylo použito komerční palivo, které je distribuováno bez obsahu biosložek a výrobcem je deklarována nulová koncentrace (analyticky ověřeno) a bioetanol 98,5 %. Současně byly připraveny i vzorky směsí paliv, které byly složeny z objemových podílů automobilového benzínu a paliva s označením E85, tento způsob „přípravy“ bude dominantním v běžném provozu. Z bází byly mísením připraveny vzorky (20 testovacích vzorků), které byly podrobovány testům, přičemž byl kladen důraz na provedení testu tak, aby nebyla vnášena chyba vlivem odparu lehčích uhlovodíkových frakcí (nelineární funkce času). Výsledky byly porobeny statistickému šetření softwarem Statistica.

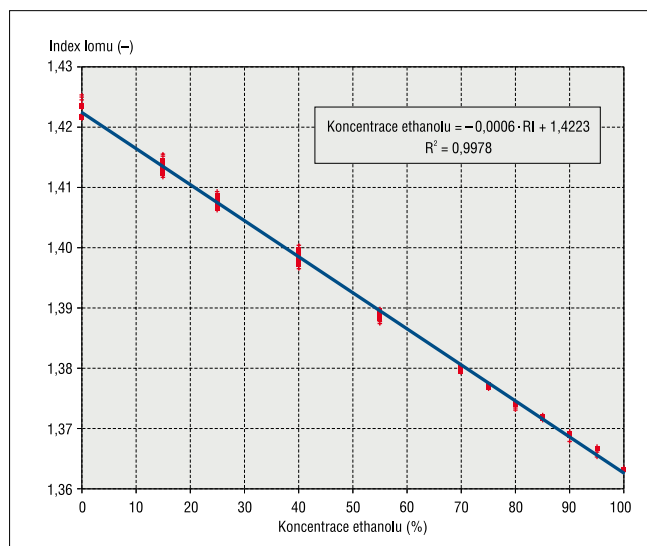
Tab. III. Popisné statistiky směsí paliv podle koncentrace

Koncentrace	Průměr	Interval spolehlivosti -95 %	Interval spolehlivosti 95 %	Medián	Dolní kvartil	Horní kvartil	Směrodatná odchylka
0	1,422895	1,422279	1,423511	1,423200	1,421600	1,423800	0,001316
15	1,413438	1,413132	1,413743	1,413400	1,412750	1,414200	0,000955
25	1,407563	1,407292	1,407833	1,407600	1,406900	1,408150	0,000846
40	1,398258	1,397940	1,398575	1,398200	1,397500	1,398850	0,000994
55	1,388938	1,388756	1,389119	1,388900	1,388550	1,389400	0,000566
70	1,379930	1,379811	1,380049	1,379950	1,379600	1,380200	0,000371
85	1,371703	1,371609	1,371796	1,371650	1,371500	1,371950	0,000292

Výsledky a diskuse

Úvodním výsledkem bylo srovnání vzorků E85 distribuované v letním a zimním období. Komparací byla zjištěna odchylka, kdy letní šarže vykazovala podíl ethanolu skutečných 85 %, zatímco zimní šarže pouze 80% podíl. Výsledky měření etalonů vzorků jsou uvedeny v tabulce popisné statistiky (tab. III.) a graficky jsou výsledky uvedeny na obr. 1. ANOVA však upozornila, že rozložení naměřených údajů neodpovídá předpokladu homogenity. Hypotéza rozlišitelnosti jednotlivých koncentrací byla svěřena párovému t-test, jehož výsledky jsou uvedeny v tab. IV. Z výsledků párového t-testu indexu lomu, kde byly posuzovány všechna údaje, je zřejmé, že rozdíly mezi jednotlivými koncentracemi jsou vysoce významné. Nejdůležitější je však rozdíl mezi sousedními koncentracemi, jejichž výsledky jsou v tab. IV. zvýrazněny zelenou barvou pole. Naměřenými daty byla proložena spojnice trendu, zobrazena i se svou rovnicí a indexem determinace na obr. 2. Vysoká hodnota koeficientu determinace 0,9978 značí, že lineární funkce je pro popis dat dostatečná.

Obr. 2. Lineární spojnice trendu pro naměřená data indexu lomu



Závěr

Na základě posouzení výsledků získaných experimentem lze jednoznačně konstatovat, že stanovení koncentrace ethanolu

v automobilovém benzínu je velmi spolehlivé a může soužit nejen pro rychlé a efektivní zjištění pro obecnou detekci, ale zejména pro regulační systémy spalovacího motoru. Zde je významnou výhodou možné stanovení relativně přesné koncentrace

Tab. IV. Výsledky párového t-testu indexu lomu podle koncentrací

Porovnávané koncentrace		Průměr K1	Průměr K2	t-test	Stupně volnosti	Vypočtená hladina významnosti
K1	K2					
0	15	1,42290	1,41344	31,776	58	0,000
0	25	1,42290	1,40756	54,663	58	0,000
0	40	1,42290	1,39826	81,079	58	0,000
0	55	1,42290	1,38894	140,113	58	0,000
0	70	1,42290	1,37993	193,130	58	0,000
0	85	1,42290	1,37170	236,483	58	0,000
15	25	1,41344	1,40756	29,113	78	0,000
15	40	1,41344	1,39826	69,655	78	0,000
15	55	1,41344	1,38894	139,515	78	0,000
15	70	1,41344	1,37993	206,793	78	0,000
15	85	1,41344	1,37170	264,215	78	0,000
25	40	1,40756	1,39826	45,091	78	0,000
25	55	1,40756	1,38894	115,668	78	0,000
25	70	1,40756	1,37993	189,136	78	0,000
25	85	1,40756	1,37170	253,311	78	0,000
40	55	1,39826	1,38894	51,540	78	0,000
40	70	1,39826	1,37993	109,301	78	0,000
40	85	1,39826	1,37170	162,173	78	0,000
55	70	1,38894	1,37993	84,141	78	0,000
55	85	1,38894	1,37170	171,020	78	0,000
70	85	1,37993	1,37170	110,211	78	0,000



a následná korekce jednoduchou funkcí s lineárním předpisem. Tyto závěry jsou podloženy statistickým šetřením, které bylo zmíněno. Uvedený způsob měření, resp. použitá metoda navíc znamená, že nemusí docházet ke složitým změnám v řízení procesu spalování. Technická realizace může spočívat v integraci jednoduchého zařízení kontinuálně monitorujícího index lomu podle zjištěné závislosti. Průběh regresní funkce navíc ukazuje, že pro externí orientační zkoušky nemusí být využit pouze digitální refraktometr a při dodržení času přípravy měření (kvůli odparu lehčích frakcí benzínu) bude možné toto měření pro detekci realizovat i ručním optickým refraktometrem.

Souhrn

V úvodu článku je uvedena hypotéza, že koncentraci ethanolu ve směsném palivu lze rozlišit na základě změny indexu lomu. Tato hypotéza byla potvrzena experimentem sledujícím vliv podílu ethanolu v palivu u automobilových benzinů. Metoda byla ověřena na etalonech i vzorcích paliv odebraných z distribuční sítě, a to i při vlivu přechodu mezi zimními a letními palivy. Statistické šetření

ukázalo těsnost funkčního předpisu a spolehlivost při určení koncentrace ethanolu.

Klíčová slova: ethanol, flex-fuel, index lomu, biopalivo.

Literatura

1. BUFKA, A. ET AL.: *Obnovitelné zdroje energie v roce 2021*. Praha: Ministerstvo průmyslu a obchodu ČR, 2022, 65 s.
2. ŽÁK, M.; MAREK, V.: Stanovení podílu ethanolu v biopalivu na základě měření elektrických vlastností směsi. *Listy cukrov. řepář.*, 132, 2014 (9–10), s. 312–316.
3. ROCHA, M. S.; SIMOES, M. J. R.: A simple impedance method for determining ethanol and regular gasoline mixtures mass contents. *FUEL*, 84, 2005, s. 447–452.
4. KUMBÁR, V.; DOSTÁL, P.: Temperature dependence density and kinematic viscosity of petrol, bioethanol and their blends. *Pakistan Journal of Agricultural Sciences*, 51, 2014 (1), s. 175–179.
5. TROST, D. ET AL.: Temperature Dependence of Density and Viscosity of Biobutanol-Gasoline Blends. *Appl. Sci.*, 11, 2021 (7), 3172.

Čupera J., Fajman M., Žák M., Mitáš S.: Determination of Ethanol Concentration in Gasoline Using Refractometry Method

The article opens with a hypothesis that is able to distinguish the ethanol concentration in a fuel mixture based on the change in the refractive index. This hypothesis has been confirmed by an experiment monitoring the effect of ethanol content of fuel in automotive gasoline. The method has been verified on fuel standards and samples taken from the distribution network, also taking into account the influence of the transition between winter and summer fuels. The statistical investigation showed the tightness of the functional prescription and the reliability in determining the ethanol concentration.

Key words: ethanol, flex-fuel, refractive index, biofuel.

Kontaktní adresa – Contact address:

doc. Ing. Jiří Čupera, Ph.D., Mendelova univerzita v Brně, Agronomická fakulta, Ústav techniky a automobilové dopravy, Zemědělská 1, 613 00 Brno, Česká republika, e-mail: jiri.cupera@mendelu.cz