

VLASTNOSTI A ANALÝZA KAPALNÝCH ALTERNATIVNÍCH PALIV II: PALIVA OBSAHUJÍCÍ ETHANOL

Martin Staš, Lukáš Matějovský, Zlata Mužíková, Jiří Kroufek, Pavel Šimáček

*Ústav technologie ropy a alternativních paliv, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
Technická 5, 166 28 Praha, Martin.Stas@vscht.cz*

Význam alternativních paliv a jejich podíl na celkové spotřebě energie neustále roste. Důvodem je jednak úspora postupně klesajících zásob fosilních paliv, a taky snaha postupně snižovat emise oxidu uhličitého a dalších škodlivin. Tento článek je dalším ze série článků zaměřených na přehled technických požadavků a možností zkoušení alternativních paliv. Cílem těchto článků je poskytnout přehled požadovaných vlastností jednotlivých alternativních paliv, přehled předepsaných analytických zkoušek a vysvětlit jejich význam. Tento článek je zaměřen na kapalná alternativní paliva obsahující ethanol.

Klíčová slova: alternativní paliva, kapalná paliva, ethanol, E5, E10, E85, E95, ETBE, analýza

Došlo 22. 11. 2022, přijato 30. 12. 2022

1. Úvod

Nižší alkoholy a ethery představují kyslíkatá alternativní paliva resp. kyslíkaté složky přidávané do konvenčních automobilových benzínů [1]. Vzhledem ke snaze zachovat kompatibilitu se stávajícími i nově vyvíjenými spalovacími motory se tyto látky používají obvykle pouze jako složky automobilových benzínů, resp. alkohol-benzínových paliv. U alkoholů se jedná o první čtyři členy homologické řady, tedy methanol, ethanol, propanol a butanol, případně jejich isomery. Z etherů se jedná především o methyl(*terc*-butyl)ether (MTBE), ethyl(*terc*-butyl)ether (ETBE), dimethylether (DME), *terc*-amyl(methyl)ether (TAME) a *terc*-amyl(ethyl)ether (TAEE) [2]. Tyto kyslíkaté složky mají vysoká oktanová čísla, bezsirný a nearomatický charakter a vhodné body varu, které spadají do destilačního rozmezí automobilového benzínu. V koncentracích specifikovaných normou ČSN EN 228+A1 tak tyto látky lze přidávat do minerálních benzínů při zachování požadovaných parametrů. Alkoholy a ethery mohou být fosilního původu anebo z biomasy. Ve druhém případě mluvíme o bioalkoholech, resp. bioetherech.

Mezi alkoholy a ethery fosilního a biopůvodu není po chemické stránce žádný rozdíl. Přesto se mohou lišit obsahem a typem nečistot. V případě fosilního typu se může jednat o jiné organické sloučeniny, které mají podobný chemický a fyzikální charakter jako hlavní komponenta. U přírodních alkoholů může být hlavní komponenta znečištěna zejména vodou a různými ionty (např. chloridy a sírany). Z hlediska plnění ekologických nařízení Evropské unie jsou však zajímavé zejména bioalkoholy, resp. bioethery. Největší výhodou těchto biosložek je jejich obnovitelný původ, a tím pádem úspora fosilních zdrojů. Mezi další významné výhody alkoholů a etherů v porovnání s hlavními složkami fosilních paliv, tedy uhlovodíky, jsou i vyšší oktanová čísla a nižší emise oxidu uhličitého. Vzhledem ke značně vyššímu oktanovému číslu alkoholů je lze spalovat za vyšších kompresních poměrů, které umožňují vyšší účinnost motorů a efektivnější využití spalovacího procesu. Naopak hlavní

nevýhodou je nižší energetický obsah v porovnání s minerálními benzíny, který souvisí s vyšším obsahem kyslíku, viz tab. 1 [1].

Tab. 1: Přehled vybraných vlastností konvenčního benzínu, ethanolu, butanolu a ETBE [2,4]

Tab. 1: Overview of selected properties of conventional gasoline, ethanol, and butanol

Parametr	E	B	ETBE	E5 (E10)
Bod varu (°C)	78	118	72	30–210
Hustota (kg/m ³)	794	809	745	720–775
Viskozita při 20 °C (mm ² /s)	1,52	3,64		0,4–0,8
Výhřevnost (MJ.kg ⁻¹)	28,9	33,1	36,2	44,4
OČVM		94	119	>95
Obsah kyslíku (% hm.)	34,7	21,6	15,7	<2,7 (<3,7)

E = (bio)ethanol, B = (bio)butanol, E5, E10 = konvenční bezolovnaté benzíny dle ČSN EN 228+A1, OČVM = oktanové číslo výzkumnou metodou

Ze zmíněných biosložek má zatím jednoznačně dominantní postavení bioethanol. V porovnání s jinými alkoholy je totiž jeho výroba zatím zvládnuta nejlépe, s čímž také souvisí nejnižší cena. Bioethanol se v České republice standardně přidává do automobilových benzínů splňujících požadavky normy ČSN EN 228+A1 v koncentracích do 5 nebo 10 obj. % [3]. Tato paliva se na stojanech čerpacích stanic označují jako E5, resp. E10 [3]. U vysokooktanových benzínů s oktanovým číslem 98 a vyšším, je bioethanol obvykle nahrazován bio-ETBE, který se vyrábí reakcí bioethanolu s izobutenem. Bio-ETBE má tedy „bio-původ“ pouze částečně. Zdrojem bioethanolu, který se v podmínkách České republiky přidává do benzínů, je cukrová řepa a obilné suroviny. Takto vyrobený bioethanol, resp. také bio-ETBE, označujeme jako biopalivo první generace. Jednoznačným trendem je dnes přechod k tzv. pokročilým biopalivům, tedy biopalivům druhé a vyšší generace. Tato biopaliva se vyrábí z nepotravinové biomasy. V případě

bioethanolu se jako o potenciálním nepotravinovém zdroji uvažuje o odpadní lignocelulóзовé biomase.

Používání bioethanolu ve směsi s benzínem je spojeno s několika významnými problémy. Nejvýznamnější problémy těchto směsí jsou (i) fázová nestabilita, (ii) korozní vlastnosti a (iii) tvorba azeotropu ethanolu s benzinovými uhlovodíky [4-9].

V přítomnosti vody dochází k rozsazení ethanol-benzinové směsi na dvě fáze: spodní vodně-ethanolovou a vrchní uhlovodíkovou. Aby se snížilo riziko separace fází, přidává se ethanol do benzínu v téměř bezvodém stavu a vodu nesmí obsahovat ani zařízení na skladování a přepravu těchto směsí. Z tohoto důvodu nelze ethanol-benzinové směsi přepravovat potrubními přepravními systémy. Ethanol-benzinové směsi proto také nelze dlouhodobě skladovat [8].

Korozní účinky ethanol-benzinových směsí závisí na obsahu ethanolu ve směsi. Kontaminací ethanol-benzinových směsí vodou, solemi, příp. kyselinami v případě nedodržení správných postupů skladování a přepravy může docházet k významnému zvýšení jejich korozních účinků [9].

Smísením ethanolu s benzínem se vytváří azeotrop s nižším bodem varu. Dochází tak k nárůstu hodnoty tlaku par paliva. Aby byl splněn požadavek na maximální hodnotu tlaku par, je potřeba z benzínu odstranit nejlépe uhlovodíkové frakce [5].

Řešením některých výše zmíněných problémů by mohla být náhrada bioethanolu v benzínu biobutanolem [4,5,8,10]. Biobutanol se vyznačuje několika výhodnějšími vlastnostmi než ethanol. Má přibližně o třetinu vyšší energetický obsah, netvoří s uhlovodíky azeotrop a nepohlcuje vodu. U butanol-benzinové směsi tedy nehrozí při kontaminaci vodou riziko rozdělení na dvě fáze [4,5,8,10]. Korozní účinky butanol-benzinových směsí jsou menší než v případě ethanol-benzinových směsí. Nicméně je potřeba poznamenat, že v případě kontaminace solemi nebo kyselinami se korozní účinky butanol-benzinových směsí mohou prudce zvýšit [11].

V soustavě ČSN norem lze nalézt normy specifikující technické požadavky a metody zkoušení pro následná, ethanol obsahující paliva: E5 a E10, E85 a E95, viz tab. 2. Dále je zavedena norma specifikující požadavky na ethanol určený pro mísení do automobilových benzinových paliv s obsahem až do 85 obj. % ethanolu [12]. Pro alkohol-benzinová paliva s jiným alkoholem než ethanolem zatím žádná ČSN norma není. Rovněž v systému ČSN norem zatím není ani norma, která by specifikovala požadavky pro jiné alkoholy pro mísení do alkohol-benzinových paliv, než je ethanol. Taková ČSN norma zatím neexistuje ani pro ethery. Podobné normy jsou však součástí normových soustav v jiných zemích, jejich příklad je uveden v tab. 3.

Vedle paliv E5, E10 a E85 se lze ve světě setkat i s dalšími typy alkohol-benzinových paliv. Například v Brazílii a dalších krajinách jsou rozšířena paliva E20–E25 a palivo E100 [13].

Tab. 2: Přehled ČSN norem specifikujících technické požadavky a metody zkoušení pro ethanol-benzinová paliva a ethanol dle ČSN EN 15376

Tab. 2: Overview of Czech technical standards specifying the technical requirements and testing methods for ethanol-gasoline fuels and ethanol according to EN 15376

Norma ČSN	Palivo	Použití
EN 15376	ethanol	jako složka ethanol-benzinových paliv
EN 228+A1	E5, E10	pohon zážehových motorů
EN 15293	E85	pohon zážehových motorů
65 6513	E95*	pohon vznětových motorů

* před přidáním přísad

Tab. 3: Přehled vybraných ASTM norem specifikujících technické požadavky a metody zkoušení pro methanol-benzinová paliva a ethery a butanol jako složky benzinových paliv

Tab. 3: Overview of selected ASTM standards specifying technical requirements and testing methods for methanol-gasoline fuels, ethers and butanol for blending to gasoline fuels

Norma ASTM	Specifikace
D5983-21	MTBE jako složka benzínů
D8235-21	ETBE jako složka do benzínů
D5797-21	methanol-benzinová paliva M51–M85
D7862-21	butanol na mísení do benzínů*

* zahrnuje 1- a 2-butanol, 2-methyl-1-propanol, explicitně vylučuje 2-methyl-1-propanol (t-butylalkohol) kvůli jeho jiným vlastnostem než výše zmíněné butanoly

Hlavním důvodem je vysoká dostupnost třtinového cukerného substrátu pro kvasný proces, při němž se vyrábí bioethanol, který se tak stává levným a dostupným. Na výrobu ethanolu má také značný vliv cena ropných paliv a světová poptávka po třtinovém cukru, který je určen pro export.

Norma ČSN EN 15376 specifikuje požadavky na ethanol určený na mísení do automobilových benzinových paliv s obsahem až do 85 obj. % ethanolu [12], viz tab. 4. Toto palivo bude dále označováno jako ethanol dle ČSN EN 15376. Technické požadavky na paliva E5 a E10 jsou stanoveny v normě ČSN EN 228+A1 [3]. U těchto paliv se jedná o konvenční komerčně dostupné bezolovnaté automobilové benzíny pro pohon zážehových motorů s přísadkou do 5, resp. 10 obj. % bioethanolu, případně jiných kyslíkatých složek. Obsah kyslíku je limitován na 2,7 (E5) a 3,7 hm. % (E10) [3]. Je zde však nutno zmínit, že paliva E5 a E10 mohou obsahovat i jinou biosložku než bioethanol. Narozdíl od paliv E85 a E95, která vyžadují úpravu stávajících motorů, lze paliva E5 a E10 spalovat v konvenčních spalovacích motorech. Technické požadavky na paliva E85 a E95 jsou specifikovány v normách ČSN EN 15293 (E85) a ČSN 65 6513 (E95), viz tab. 5 a 6.

Tab. 4: Technické požadavky a metody zkoušení definované normou ČSN EN 15376 pro ethanol pro mísení do ethanol-benzinových paliv

Tab. 4: Technical requirements and testing methods defined by the ČSN EN 15376 standard for ethanol for blending into ethanol-gasoline fuels

Vlastnost/parametr	Jednotka	Limity		Metoda zkoušení		Kap.
		min.	max.	Metoda	Norma ČSN EN	
Obsah ethanolu + vyšších nasycených alkoholů		98,7	–			
Obsah vyšších nasycených (C ₃ –C ₅) monoalkoholů	% hm.	–	2,0	GC-FID	15721	2.1
Obsah methanolu		–	1,0			
Obsah anorg. chloridů	mg.kg ⁻¹	–	1,5	IEC	15492	2.2
Obsah síranů		–	3,0			
Obsah síry	mg.kg ⁻¹	–	10,0	XRF-WD	15485	
				UV fluorescence	15486	
				ICP-OES	15837	
Obsah mědi	mg.kg ⁻¹	–	0,100	AAS	15488	2.3
				ICP-OES	15837	
Obsah fosforu	mg.l ⁻¹	–	0,15	spektrofotometrie	15487	
				ICP-OES	15837	
Obsah vody	% hm.	–	0,300	coulom. KF titrace	15489	2.4
				volum. KF titrace	15692	
Celková kyselost (jako kyselina octová)	% hm.	–	0,007	acidimetrie	15491	2.5
Obsah netěkavých látek	mg/100 ml	–	10	vážkové stanovení	15691	2.7
Elektrická vodivost	μS.cm ⁻¹	–	2,5	konduktometrie	15938	–
Vzhled	–	jasný a čirý		vizuální posouzení	15769	–

Palivo E85 je určeno na pohon upravených zážehových motorů [14]. Jedná se o směs konvenčního benzínu a ethanolu (dle ČSN EN 15376) s obsahem ethanolu do 85 obj. %. Norma umožňuje mísení různých sezonních směsí, avšak tak, aby se obsah ethanolu pohyboval v rozmezí 50–85 obj. % [14]. Palivo E95 je určeno k pohonu vznětových (dieselových) motorů [15]. Obsahuje do 95 obj. % ethanolu a zbytek tvoří přísady zvyšující cetanové číslo a mazivost [16]. Nejedná se tedy o ethanol-benzinové palivo. S tím je spojený daleko vyšší povolený maximální obsah vody než u ethanol-benzinových paliv (až 6,5 hm. %), jelikož zde nehrozí riziko separace fází. Dále je nutno zmínit, že technické specifikace uvedené v normě ČSN 65 6513 platí primárně pro ethanol na přípravu paliva E95, tedy před přidáním přísad a denaturačního prostředku. Některé z uvedených hodnot platí i pro konečné palivo E95 [15].

Tento článek poskytuje přehled technických požadavků a metod zkoušení, které předepisuje vyhláška č. 516/2020 Sb. a příslušné ČSN normy uvedené v tab. 2 pro uvedená paliva obsahující ethanol. Hlavní důraz je zde kladen na přehled sledovaných parametrů a

analytických metod k monitorování jakosti a složení těchto paliv. U vybraných metod jsou komentovány principy stanovení a pro vybrané zkoušky je diskutován i jejich význam. Některé rutinní palivářské zkoušky jako stanovení hustoty, viskozity, bodu vzplanutí, nízkoteplotních vlastností nebo destilační zkouška a jiné budou zpracovány v samostatném článku, a proto zde nejsou diskutovány.

2. Složení a vlastnosti

Tato kapitola popisuje požadavky na složení a vlastnosti ethanolu a paliv obsahujících ethanol, které jsou předepsané příslušnými normami.

Jak již bylo zmíněno v minulé kapitole, v zahraničních normových soustavách existují i normy, které specifikují požadavky na alkoholy jiné, než jsou ethanol nebo ethery určené k mísení do automobilových benzínů. Rovněž existují i normy specifikující požadavky pro alkohol-benzinová paliva s jiným alkoholem než ethanol. Obecně se u těchto alkoholů a etherů dle norem zmíněných v tab. 3 sledují velmi podobné parametry jako u ethanolu dle ČSN EN 15376, viz tab. 4.

Tab. 5: Technické požadavky a metody zkoušení definované normou ČSN EN 15293 pro palivo E85**Tab. 5:** Technical requirements and testing methods defined by the ČSN EN 15293 standard for E85 fuel

Vlastnost/parametr	Jednotka	Limity		Metoda zkoušení		Kap.
		min.	max.	Metoda	Norma ČSN EN	
Obsah ethanolu + vyšších nasycených alkoholů		70				
třída A		70	85			
třída B		60				
třída C		50		GC × GC-FID	ISO 22854	
třída D	% obj.					2.1
Obsah vyšších nasycených (C3–C5) monoalkoholů		–	6,0			
Obsah methanolu		–	1,0	GC-FID (1 kolona) GC-FID (2 kolony)	16761-1 16761-2	
Obsah anorganických chloridů	mg.kg ⁻¹	–	1,2	IEC	15492	2.2
Obsah síranů		–	2,6			
Obsah fosforu	mg.l ⁻¹	–	0,15	spektrofotometrie	15487	2.3
Obsah síry	mg.kg ⁻¹	–	10,0	XRF-WD	16997	
Obsah vody	% hm.	–	0,400	coulom. KF titrace	15489 15692	2.4
Celková kyselost (jako kyselina octová)	% hm.	–	0,005	acidimetrie	15491	2.5
Oxidační stabilita	min	360	–	indukční perioda	ISO 7536	2.6
Elektrická vodivost	μS.cm ⁻¹	–	1,50	konduktometrie	15938	–
Hustota při 15 °C	kg/m ³	755	800	U-trubice	ISO 12185	–
Koroze na mědi (3 h, 50 °C)	–	třída 1		měděná destička	ISO 2160	–
Tlak par						
třída A		35,0	60,0			
třída B	kPa	50,0	80,0	ASVP*	13016-1	2.8
třída C		55,0	80,0	trojitá expanze	13016-3	
třída D		60,0	–			
Vzhled	–	čirý a bezbarvý		vizuální posouzení	15769	–

*ASVP = tlak vzduchem nasycených par

Tab. 6: Technické požadavky a metody zkoušení definované normou ČSN 65 6513 pro palivo E95**Tab. 6:** Technical requirements and testing methods defined by the ČSN 65 6513 standard for E95 fuel

Vlastnost/parametr	Jednotka	Limity		Metoda zkoušení	Norma ČSN EN	Kap.
		min.	max.	Metoda		
Obsah ethanolu	% obj.	95,8	–			
Obsah methanolu	mg.l ⁻¹	–	100			
Obsah aldehydu jako acetaldehyd	% hm.	–	0,0025	GC-FID	15721	2.1
Obsah esteru jako ethylacetát		–	0,1			
Obsah chloridů	mg.kg ⁻¹	–	0,1	potenciom. titrace IEC	15484 15492	2.2
Obsah olova	mg.l ⁻¹	–	2,5	FAAS	237	
Obsah fosforu		–	0,2	spektrofotometrie	15487	
Obsah síry	mg.kg ⁻¹	–	10,0	XRF-WD	15485	2.3
Obsah mědi		–	0,1	UV fluorescence	15486	
Obsah vody		–	6,5	AAS	15488	
Celková kyselost (jako kyselina octová)	% hm.	–	6,5	coul. KF titrace	15489	2.4
		–	0,0025	acidimetrie	15491	2.5
Hustota při 20 °C	kg/m ³	–	808,4	U-trubice pyknometr	ISO 12185 ISO 758	–
Vzhled	–	čirý a jasný		vizuální posouzení	228 15769	–
Netěkavý podíl (odparek)	mg.kg ⁻¹	–	10	vážkové stanovení	ISO 759 15691	2.7
Bod vzplanutí	°C	10	–	uzavřený kelímek (Abel-Pensky)	57	–
Barva podle Hazena	stupeň	–	5	–	ASTM D 1209	–
Celkové nečistoty	–	vzorek musí být přefiltrován přes filtr s velikostí otvorů max. 5 µm				

2.1. Analýza kyslíkatých sloučenin v ethanolu a ethanol-benzinových palivech metodou GC

Přehled metod pro plynově-chromatografickou (GC) analýzu kyslíkatých sloučenin v ethanol-benzinových palivech a v ethanolu na mísení do ethanol-benzinových paliv je uveden v tab. 7.

Metody určené pro ethanol-benzinové směsi jsou přitom obecně určené pro stanovení kyslíkatých látek v palivech benzínového typu bez ohledu na to, zda obsahují ethanol. Jedná se vesměs o tradiční jednokolonové nebo vícerozměrné (vícekolonové) techniky plynové chromatografie s plamenově-ionizačním (FID) detektorem. Těmito metodami lze stanovit obsah jednotlivých kyslíkatých sloučenin, případně celkový obsah organicky vázaného kyslíku.

GC analýza kyslíkatých sloučenin v ethanolu nebo ethanol-benzinových palivech se obvykle provádí na polárních kolonách s polyethylenglykolovou (PEG) nebo 1,2,3-tris(2-kyanoethoxy)propanovou (TCEP) fází. Někteří výrobci GC kolon dokonce nabízejí kolony speciálně určené na analýzu kyslíkatých látek v ethanolu [17,18]. Nepolární kolony dělicí složky podle bodů varů nejsou úplně vhodné, protože u ethanolu příp. u jiných C₁–C₄ alkoholů a etherů může docházet ke koeluci s přítomnými uhlovodíky. Výjimkou může být například GC-O-FID analýza (viz níže), kde je z důvodu selektivity detektoru odstraněn rušivý vliv uhlovodíkové matrice. U polárních kolon však může také někdy hrozit riziko koeluce kyslíkatých látek s polárnějšími uhlovodíky jako např. olefiny nebo aromáty [19].

Tab. 7: Přehled GC metod pro stanovení složení ethanolu a paliv obsahujících ethanol**Tab. 7:** Overview of GC methods for the chemical characterization of ethanol and ethanol fuels

Norma ČSN EN	Metoda	Pozn.	Kolona	Analyt	Rozsah koncentrací	Palivo
15721	GC-FID	–	CP Wax 57CB (25 m × 0,25 mm × 0,20 μm) 14% CPP, 86 % PDMS (60 m × 0,25 mm × 1,0 μm)	A*	0,1–2,5 % hm. MeOH: 0,1–3 % hm.	ethanol
1601	GC- O-FID	–	100% PEG, 100% PDMS	A, B	A: 0,17–15 % hm. B: do 3,9 hm.	E5, E10
13132	GC-GC- FID	přepínání kolon	1. 100% TCEP (50 m × 0,25 mm × 0,40 μm) 2. 100% PDMS (25 m × 0,25 mm × 0,40 μm)	A, B	A: 0,17–15 % hm. B: do 3,7 % hm.	E5, E10
ISO 22854	MDGC- FID	–	viz tab. 8	A, B, U	E5, E10: A: 0,61–9,85 % hm. B: 1,5–12,32 % hm. U: viz norma pro obsah EtOH 50–85 % obj.	E5, E10 E85
16761-1	GC-FID	1 kolona	100% TCEP (50 m × 0,25 mm × 0,40 μm) předkolona: 100% PDMS (30 m × 0,53 mm × 0,88 μm)	methanol	0,5–1,5 % obj.	E85
16761-2	GC-GC- FID	2 kolony	analyt. kolona: polární OxyPlot nebo Lowox (0,7 m × 0,53 mm × 10 μm) monitor. kolona: prázdná otevřená silikonová (0,7 m × 0,25 mm)	methanol	0,5–1,5 % obj.	E85

A = stanovení jednotlivých organických kyslíkatých sloučenin, B = stanovení celkového obsahu organicky vázaného kyslíku,

U = stanovení uhlovdíkových skupin, * obsah ethanolu + vyšších alkoholů se stanoví z obsahu nečistot a methanolu jako dopočet do 100 %

Separaci kyslíkatých látek na nepolárních a/nebo polárních kolonách lze přirozeně do jisté míry zlepšit úpravou teplotního programu a/nebo použitím kolon o větší délce a tloušťce filmu stacionární fáze, příp. o menším vnitřním průměru. Nejlepšího rozdělení však lze dosáhnout využitím metod dvourozměrné plynové chromatografie (2D-GC), která používá dvě kolony rozdílné polarit [19].

Norma ČSN EN 15721 [20] popisuje GC-FID stanovení obsahu ethanolu, methanolu, vyšších alkoholů a jiných nečistot v ethanolu dle ČSN EN 15376 [20]. Z vyšších alkoholů lze touto metodou stanovit propan-1-ol, butan-1-ol, butan-2-ol, 2-methylpropan-1-ol (isobutanol), 2-methylbutan-1-ol a 3-methylbutan-1-ol v koncentracích od 0,1 do 2,5 hm. %. Methanol lze stanovit v koncentračním rozmezí od 0,1 do 2 hm. %. Separace ethanolu od uhlovdíků je dosažena díky nízké počáteční teplotě analýzy, je tedy zapotřebí kryostatického chlazení chromatografické pece kapalným dusíkem. Kvantifikace se provádí pomocí faktorů odezvy vztažených na vnitřní standard. Po přímém stanovení obsahu methanolu a vyšších alkoholů se obsah ethanolu stanoví jako dopočet do 100 %. Metoda není vhodná pro denaturovaný ethanol z důvodu možných interferencí [20].

Norma ČSN EN 1601 [21] popisuje selektivní stanovení organických kyslíkatých sloučenin a také stanovení celkového obsahu organického kyslíku

v bezolovnatém benzínu s použitím speciálního FID detektoru, tzv. O-FID. Základ O-FID detektoru tvoří FID detektor s předřazeným reaktorem, ve kterém dochází k převedení kyslíku na oxid uhelnatý. Vzniklý oxid uhelnatý je následně v methanizeru konvertován na methan, jehož obsah je stanoven FID detektorem. Metoda je určena pro benzíny s obsahem kyslíku až do 3,9 hm. % a obsahem jednotlivých kyslíkatých látek v rozsahu 0,17 až 15 hm. %. V normě je také specifikován postup pro analýzy pro paliva obsahující jednu z kyslíkatých látek v koncentraci vyšší než 15 hm. %. Díky selektivitě stanovení lze využít jak nepolárních, tak polárních GC kolon. Horší separační schopnost nepolárních kolon pro dělení polárních kyslíkatých látek je však nutno kompenzovat větší délkou [21].

Norma ČSN EN 13132 [22] popisuje kvantitativní stanovení vybraných kyslíkatých sloučenin v rozsahu 0,17 až 15 hm. % a celkového obsahu organicky vázaného kyslíku až do 3,7 hm. % dvourozměrnou technikou GC-FID s přepínáním kolon (2D-GC). Metodu lze použít pro bezolovnaté benzíny s koncem destilace maximálně 220 °C. Při této metodě se standardně používá kombinace první polární kolony s TCEP stacionární fází a druhé nepolární kolony. Polární kolona s TCEP fází silně zadržuje kyslíkaté složky, které jsou následně bez uhlovdíkové matrice vedeny na druhou nepolární kolonu, kde proběhne rozdělení a stanovení za pomoci FID detektoru.

Kvantifikace se provádí pomocí faktorů odezvy vztažených na vnitřní standard [22].

Norma ČSN EN ISO 22854 [23] popisuje kvantitativní stanovení individuálních organických kyslíkatých sloučenin, benzenu, toluenu, detailní stanovení uhlovodíkových skupin a celkového obsahu organicky vázaného kyslíku metodou multidimenzionální plynové chromatografie (MD-GC) s FID detektorem [23]. Metoda je vhodná pro paliva E5, E10 a E85. Poměrně složitý, speciální chromatografický systém, zahrnuje několik separačních kolon a přepínacích ventilů, viz tab. 8. Počet a typ použitých kolon závisí na konfiguraci přístroje. V normě jsou popsány dva postupy, přičemž první lze použít pro bezolovnaté benzíny E5 a E10, teoreticky až E20. Druhý postup zahrnující ředění vzorku lze použít pro ethanol-benzínová paliva E85 s obsahem ethanolu v rozmezí 50–85 obj. %. Koncentrační omezení pro jednotlivé kyslíkaté sloučeniny, uhlovodíkové skupiny (aromáty, olefiny, benzen a naftalen) a celkový obsah organického kyslíku jsou specifikovány v normě [23].

Speciálně pro stanovení obsahu methanolu v palivu E85 jsou určeny metody popsány v normě ČSN EN 16761. V části 1 normy [24] je specifikována jednokolonová a v části 2 [25] dvoukolonová (GC-GC) technika. Jednokolonová metoda využívá k separaci methanolu od uhlovodíkové matrice a ostatních kyslíkatých složek silně polární TCEP kolonu, viz tab. 7. K detekci se používá FID detektor a kvantifikace se provádí metodou vnějšího standardu [24]. U dvoukolonové techniky se vzorek nastříkuje nejdříve do PDMS předkolony, ze které jsou eluovány methanol, část ethanolu a lehké uhlovodíky. Tyto složky jsou vedeny do polární analytické kolony typu OxyPLOT nebo Lowox. Po úplné eluci methanolu do analytické kolony se přepne ventil a zbylé složky z předkolony jsou eluovány na monitorovací silikonovou kolonu. Methanol je od ethanolu a lehkých uhlovodíků separovaný na analytické koloně a následně je detekován FID detektorem. Použitím předkolony a analytické kolony o rozdílné polaritě bývá dosaženo lepší separační účinnosti [25]. Kalibrace se u obou metod provádí metodou vnějšího standardu. Methanol lze stanovit oběma metodami v koncentračním rozmezí 0,5–1,5 obj. % [24,25]. Je nutno zmínit, že uvedené metody lze použít i pro jiná koncentrační rozmezí, než uvádějí výše zmíněné normy. Pro ně však dosud nebyla provedena kruhová testování a nejsou k dispozici data o nejistotách stanovení, příp. analytických parametrech metody.

2.2. Obsah anorganických chloridů a síranů

Obsah anorganických chloridů a síranů se z diskutovaných paliv stanovuje pouze u ethanolu dle ČSN EN 15376 a u paliv E85 a E95. Ke kontaminaci ethanolu sírany a chloridy může docházet v průběhu výroby ethanolu při fermentaci nebo destilaci [26].

Tab. 8: Separační kolony předepsané pro MD-GC stanovení benzínů popsané v ČSN EN ISO 22854

Tab. 8: Separation column prescribed for the MD-GC determination of gasolines described in EN ISO 22854

Kolona	délka (cm)	i.d. (mm)	Využití
síranová I	30	2	absorpce alkocho-lů a vysokovrou-cích aromátů
polární	270	2	separace alifatic-kých a aromatic-kých sloučenin
nepolární	1500	0.53	eluze aromátů
molekulové	170	1.7	separace parafínů a nafteno
síranová II	30	3	adsorpce etherů
olefinová	30	3	adsorpce olefinů
Porapak	90	2	eluze alkoholů, aromátů a etherů
hydrogen. katalyzátor	5.5	1.7	hydrogenace nenasyc. sloučenin

Přítomnost síranů a chloridů v ethanolu, a posléze v koncovém palivu, zvyšuje náchylnost paliva ke tvorbě tuhých úsad a zvyšuje jeho korozní účinky [26]. Stanovení chloridů je popsáno v normě ČSN EN 15484 [27]. Chloridy a sírany lze stanovit dle normy ČSN EN 15492 [28].

V normě ČSN EN 15484 je popsáno stanovení anorganických chloridů potenciometrickou titrací dusičnanem stříbrným. Metodu lze použít pro ethanol dle ČSN EN 15376 nebo pro palivo E95. Chloridy lze takto stanovit v rozmezí koncentrací 4–30 mg.l⁻¹ [27]. V normě ČSN EN 15492 je popsáno stanovení anorganických chloridů a síranů metodou iontově-výměnné chromatografie. Tato metoda se používá pro palivo E85. Chloridy lze stanovit v koncentracích 1–30 mg.kg⁻¹ a sírany 1–20 mg.kg⁻¹ [28]. V obou případech se analyzovaný vzorek odpaří na vodné lázni, odparek se rozpustí ve vodě a analyzuje se příslušnou metodou [27,28].

2.3. Obsah vybraných kovových a nekovových prvků

Pro ethanol, jako složku automobilových benzínů, se z kovových a nekovových prvků stanovují kromě síry také fosfor a měď, viz tab. 9. U benzínů E5 a E10 se stanovuje obsah síry, olova a manganu. U paliva E85 se stanovuje pouze síra a fosfor a u E95 se stanovuje síra, fosfor, olovo a měď.

Síra je v palivech obecně velmi nežádoucí. Spalováním sloučenin síry totiž vzniká oxid siřičitý. Kromě toho je síra katalytickým jedem. Siřné sloučeniny jsou přirozenou součástí ropných paliv. Ke kontaminaci sloučeninami síry může také docházet i při výrobě ethanolu.

Obsah síry v ethanolu dle ČSN EN 15376 je omezen na 10 mg.kg⁻¹ [12]. Stejný limit platí i pro automobilové benzíny E5 a E10 a rovněž i pro paliva E85 a E95 [3,14,15].

Tab. 9: Přehled ČSN norem pro stanovení vybraných kovových a nekovových prvků v ethanolu a palivech obsahujících ethanol

Tab. 9: Overview of ČSN standards specifying the

analysis of selected metallic and non-metallic elements in ethanol and ethanol fuels

Prvek	Norma ČSN EN			
	Ethanol	E5, E10	E85	E95
Síra	15485	ISO 13032		15485
	15486	ISO 20846	16997	15486
	15837	ISO 20884		
Fosfor	15487	–	15487	15487
	15837			
Olovo	–	237	–	237
Mangan	–	16135	–	–
		16136		
Měď	15488	–	–	15488
	15837			

Pro stanovení síry v ethanolu a/nebo v ethanol-benzinových palivech lze použít několik metod. Vesměs se jedná o metody založené na rentgenové fluorescenci (XRF), UV fluorescenci a optické emisní spektrometrii s indukčně-vázaným plazmatem (ICP-OES). Přehled těchto metod včetně pracovních rozsahů je uveden v tab. 10.

Tab. 10: Přehled ČSN norem pro stanovení síry v ethanolu a palivech obsahujících ethanol

Tab. 10: Overview of ČSN standards specifying the sulfur analysis in ethanol and ethanol fuels

Palivo	Norma ČSN EN	Typ metody	Rozsah konc. (mg.kg ⁻¹)
Ethanol	15485	XRF-WD	7–20
	15486	UV fluoresc.	5–20
	15837	ICP-OES	2–15
E5	ISO 13032	XRF-ED	8–50
	ISO 20846	UV fluoresc.	3–500
E10	ISO 20884	XRF-WD	5–500
E85	16997	XRF-WD	5–20
E95	15485	XRF-WD	7–20
	15486	UV fluoresc.	5–20

XRF-WD = vlnově disperzní rentgenová fluorescenční analýza,
XRF-ED = energiově disperzní rentgenová fluorescenční analýza

Fosfor je přirozenou součástí rostlin, jeho obsah je proto limitován především v palivech s vysokým obsahem biopaliva. Při spalování v motoru má fosfor negativní vliv především na filtry pevných částic a katalyzátor. Obsah fosforu je proto omezen v ethanolu a také v palivech E85 a E95 na maximálně 0,15 mg.l⁻¹ [14,15].

Pro stanovení fosforu v ethanolu jsou předepsány dva normované postupy: ČSN EN 15487 a ČSN EN 15837. Norma ČSN EN 15487 popisuje stanovení obsahu fosforu v koncentracích 0,15–1,50 mg.l⁻¹ spektrofotometrickou metodou po reakci s molybdenanem amonným [29]. Vzorek ethanolu se odpaří a odparek se rozpustí ve vodě. Na vodný roztok se působí kyselým

roztokem obsahujícím ionty molybdenu a antimonu, aby se vytvořil antimonio-fosfo-molybdenový komplex. Tento komplex pak reaguje s kyselinou askorbovou za vzniku silně zbarveného modrého molybdenanového komplexu. Obsah fosforu se získá měřením absorbance tohoto komplexu při 880 nm [29]. Tuto metodu lze použít pro ethanol pro mísení do autobenzinů a palivo E95 [12,15]. Tuto metodu lze v modifikované podobě využít i pro stanovení fosforu v E85 [14]. Modifikace je specifikována v normě ČSN EN 15293 a spočívá v rozdílné úpravě vzorku před samotným stanovením [14]. Norma ČSN EN 15837 popisuje stanovení fosforu, síry a mědi v ethanolu na mísení do autobenzinů metodou ICP-OES [30]. Fosfor lze takto stanovit v koncentracích od 0,13 do 1,90 mg.kg⁻¹, měď od 0,050 do 0,300 mg.kg⁻¹ a síru od 2 do 15 mg.kg⁻¹ [30].

Některé kovy pocházející přímo z ropy nebo z jejího zpracování mohou u benzinu zvyšovat jeho náchylnost k oxidačním reakcím, při kterých vznikají pryskyřičnaté úsady, které ucpávají palivové filtry [31,32]. Jedním z těchto kovů je měď. Ke kontaminaci mědi může také docházet při výrobě bioethanolu [32]. Pro bioethanol pro mísení do automobilových benzinů a pro palivo E95 je proto maximální povolený obsah mědi 0,100 mg.kg⁻¹ [12,15].

Kromě výše zmíněné metody popsané v normě ČSN EN 15837 [30] lze obsah mědi stanovit i postupem popsaným v ČSN EN 15488 [33]. Jedná se o stanovení atomovou absorpční spektrometrií (AAS) v grafitové kvetě. Touto metodou lze měď stanovit v koncentracích 0,07–0,20 mg.kg⁻¹. Metoda je normovaná pro ethanol dle ČSN EN 15376 i pro palivo E95 [33].

Olovo se v minulosti přidávalo do automobilového benzinu ve formě tetramethyl- nebo tetraethylolova jako antidetonací přísada. Dnes se olovo do benzinu záměrně nikde na světě nepřidává, a to z důvodu výrazně škodlivých účinků olova na životní prostředí, lidské zdraví a na funkci katalyzátorů. I když se olovnatý benzin již nepoužívá, teoreticky hrozí kontaminace benzinu zbytkovým olovem obaženým např. v benzinových cisternách. V autobenzínech a také pro palivo E95 je tedy předepsaná maximální limitní hodnota pro obsah olova na úrovni 5 mg.l⁻¹ [3,15]. Pro zbylá paliva diskutovaná v tomto článku příslušná norma limitní obsah olova ne-definuje.

Obsah olova se stanovuje metodou popsanou v ČSN EN 237 [34]. Tato metoda je založena na AAS, přičemž olovo lze takto stanovit v rozsahu koncentrací od 2,5 do 10 mg.l⁻¹. Při analýze se analyzovaný vzorek naředí methyl(isobutyl)ketonem a po reakci s jódem se přivádí do acetylen/vzduchového plamene spektrometru. Vyhodnocuje se absorbance při 217,0 nm. Kalibrace se provádí metodou vnějšího standardu [34].

Mangan se ve formě trikarbonyl(methylcyklopentadienyl)manganu používal do automobilových benzinů jako antidetonací přísada [3]. Vzhledem k použití katalyzátorů a filtrů pevných částic je však dnes použití přísad obsahující kovy problematické. Proto je obsah

manganu v automobilových benzínech limitován hranicí 2 mg.l⁻¹.

Mangan se stanovuje metodami popsány v ČSN EN 16135 [35] a 16136 [36]. První norma popisuje stanovení manganu plamenovou AAS v koncentracích od 2 do 8 mg.l⁻¹ [35]. Vzorek se naředí vhodným uhlovodíkovým rozpouštědlem a zavede se do acetylen/vzduchového hořáku přístroje. Měří se absorbance při 279,5 nm. Kalibrace se provádí metodou vnějšího standardu [35]. Druhá metoda je založena na ICP-OES a lze jí stanovit mangan v koncentracích od 0,5 do 7,5 mg.l⁻¹ manganu a železo v rozsahu od 1,4 do 6,0 mg.l⁻¹ [36]. Vzorek se naředí vhodným uhlovodíkovým rozpouštědlem a následně se zavede do plazmatu ICP-OES spektrometru. Kalibrace se provádí také metodou vnějšího standardu [36].

2.4. Obsah vody

Voda je v palivech obecně nežádoucí, jelikož snižuje výhřevnost a zvyšuje korozivní účinky paliva. Ve většině alkohol-benzinových paliv je voda zcela nežádoucí, kromě již zmíněných skutečností, také z důvodu fázové nestability. U automobilových benzínů hrozí v přítomnosti vody riziko rozsazení paliva na uhlovodíkovou a vodně-alkoholovou fázi. Jelikož rozpustnost vody v uhlovodících je velice nízká, sleduje se obsah vody pouze u ethanolu dle ČSN EN 15376 a u paliva E85 (max. obsah 0,3 hm. %). V automobilových benzínech E5 a E10 již obsah vody sledován není a kvalitativní požadavky se omezují pouze na absenci volné vody. U paliva E95 riziko separace fází nehrozí. V porovnání s čistým ethanolom dle ČSN EN 15376 a ethanol-benzinovými palivy je proto u paliva E95 povolený relativně vysoký maximální obsah vody, a to až 6,5 hm. % [15].

V ethanolu dle ČSN EN 15376 a v palivu E85 jsou pro stanovení obsahu vody předepsané dva postupy specifikované v normách ČSN EN 15489 [37] a 15692 [38], viz Tab. 11.

Tab. 11: Přehled ČSN norem pro stanovení vody v ethanolu a palivech obsahujících ethanol

Tab. 11: Overview of ČSN standards specifying the water content analysis in ethanol and ethanol fuels

Palivo	Norma ČSN EN	Typ metody	Max. obsah
Ethanol	15489 15692	coul. KF titr. vol. KF titr.	0,300 mg.kg ⁻¹
E5, E10, E85	–	–	–
E95	15489	coul. KF titr.	6,5 % hm.

V prvním případě se jedná o coulometrickou a ve druhém o objemovou (volumetrickou) titraci Karl Fischerovou metodou. V případě sporu týkajícího se obsahu vody se však pro obě paliva jako rozhodčí metoda používá ČSN EN 15489, tedy coulometrická titrace, která je přesnější pro nižší obsahy vody. Pro automobilové benzíny E5 a E10 limitní obsah vody předepsán

není, ale v případě potřeby lze využít coulometrickou a teoreticky i objemovou titrační metodu. Pro palivo E95 je předepsána coulometrická metoda, nicméně na základě vlastních zkušeností za vhodnější považujeme v tomto případě titraci coulometrickou.

Metoda specifikovaná ČSN EN 15489 představuje klasickou coulometrickou titraci dle Karla Fischera (KF), při které se jód potřebný pro specifickou reakci generuje *in-situ* [37]. Tato metoda je vhodná pro velmi nízké koncentrace vody, v rozsahu od 0,039 do 0,500 % hm. vody [37]. Tato metoda je předepsaná pro ethanol dle ČSN EN 15376 a pro palivo E85 [12,14].

Metoda specifikovaná v ČSN EN 15692 představuje stanovení obsahu vody objemovou KF titrací [38]. Při této metodě se jód negeneruje v roztoku, ale přidává se přímo byretou [38]. Dle teorie však lze tuto metodu použít i pro vysoké obsahy vody řádově v desítkách procent. Pro tyto obsahy však nebyly pro ethanol, resp. paliva obsahující ethanol stanoveny analytické parametry. V normě se tedy uvádí, že je použitelná pro obsahy vody od 0,05 do 0,54 hm. % [38]. Je předepsaná pro ethanol dle ČSN EN 15376 a palivo E85 [12,14].

2.5. Celková kyselost

Přítomnost kyselých látek v palivech je obecně nežádoucí, jelikož tyto látky zvyšují korozivní účinky paliva na kovové součásti, se kterými přicházejí do kontaktu při skladování nebo dopravě. Kyselé sloučeniny se sledují v ethanolu dle ČSN EN 15376 a také v palivech E85 a E95 jako parametr celková kyselost [12,14,15].

Stanovení celkové kyselosti se provádí postupem dle ČSN EN 15491 [39]. Jedná se o acidimetrickou titraci na fenolftalein, při které jsou kyselé sloučeniny neutralizovány hydroxidem draselným. Celková kyselost se udává v hmotnostních procentech po přepočtu na kyselinu octovou, tj. nezjišťuje se skutečný původce kyselosti. Metoda je vhodná pro ethanol dle ČSN EN 15376 a paliva E85 a E95 s celkovou kyselostí od 0,003 do 0,015 hm. % [39].

2.6. Stanovení oxidační stability

Oxidační stabilita je důležitý kvalitativní parametr paliva, který charakterizuje náchylnost paliva k degradaci. Důvodem této degradace je přítomnost reaktivních sloučenin náchylných k oxidačním reakcím, při kterých vznikají polotuhé nebo tuhé pryskyřičné úsady [40].

Z uhlovodíkových složek konvenčních benzínů E5 a E10 ovlivňují negativně oxidační stabilitu zejména přítomné alkeny nebo dieny. Alkoholy jsou oxidačně stálé, nicméně jejich oxidační stabilitu mohou snižovat případné nečistoty, jako například aldehydy nebo kyseliny pocházející z výrobního procesu [5].

Pro benzíny E5 a E10 a rovněž pro palivo E85 se ke stanovení oxidační stability používá metoda indukční periody dle ČSN EN ISO 7536 [41]. Při této metodě dochází k oxidaci paliva kyslíkem v uzavřené nádobě při 100 °C a tlaku 700 kPa. V průběhu testu se sleduje tlak v nádobě se vzorkem. V okamžiku, kdy začnou probíhat oxidační děje spotřebovávající kyslík, začne tlak

v nádobě klesat. Test je ukončen, když je dosaženo poklesu tlaku o 14 kPa v průběhu 15 minut [41].

2.7. Obsah netěkavých látek

Obsah netěkavých látek (odparek) se stanovuje v ethanolu na mísení do autobenzínů a v palivu E95 [12,15]. V ethanolu se stanovení provádí dle ČSN EN 15691 a v palivu E95 lze kromě postupu z ČSN EN 15691 [42] použít i postup specifikovaný v ČSN ISO 759 [43]. V obou případech se jedná o vázkové stanovení. Vzorek je odpařován v odpařovací misce na vodní lázni. Odparek je poté po vysušení zvážen [42,43].

2.8. Tlak par

Tlak (nasyčených) par neboli tenze par je tlak v systému, kdy je za dané teploty v rovnováze plynná a kapalná fáze. Hodnota tlaku par silně závisí na teplotě, přičemž platí, že s rostoucí teplotou přímo úměrně roste a naopak. Paliva s vysokým tlakem par mají vyšší tendenci snadno se odpařovat. Paliva s příliš nízkým tlakem par mohou naopak způsobovat problémy, především v zimě při startování studeného motoru [44,45].

Pro automobilové benzíny E5 a E10 je dle ČSN EN 228+A1 rozmezí tlaku par vymezeno v závislosti na klimatickém období [3]. To samé platí i pro palivo E85 [14]. V normě jsou tedy stanovena rozmezí tlaku par pro letní a zimní období. Platí, že v letním období jsou požadované hodnoty tlaku par nižší, aby se zamezilo ztrátám paliva odparem. Naopak v zimním období musí být tlak par paliva dostatečně vysoký na to, aby se za nízkých okolních teplot vytvořila hořlavá směs paliva se vzduchem. Tlak par paliva úzce souvisí s bodem varu. V čistě konvenčním uhlovodíkovém benzínu mají nejvyšší tlak par butany a pentany, jejichž obsahem se dá regulovat výsledný tlak par benzínu přímo při jeho výrobě [5].

Nižší alkoholy C₁–C₄ tvoří s uhlovodíky v benzínu azeotrop s nižším bodem varu, a tedy s vyšším tlakem par [5]. Toto může mít za následek překročení maximální povolené hodnoty tlaku par. U bioethanolu může nárůst hodnoty tlaku par dosahovat hodnoty až 8 kPa pro E5 a 10 kPa pro E10 [5]. Pro butanol jsou tyto hodnoty nižší a z hlediska výsledného tlaku par je butanol výhodnější než ethanol, příp. také methanol a propanol [5].

Tlak par se u konvenčních benzínů E5 a E10 stanovuje postupy popsány v normách ČSN EN 13016, části 1 [46] a části 3 [47]. Pro E85 se tlak par stanovuje podle ČSN EN 13016-1 [14]. V normě ČSN EN 13016-1 je popsána metoda pro stanovení tlaku vzduchem nasycených par (ASVP) neboli také celkového tlaku par [46]. Měření se provádí v evakuované komoře s pevným objemem při poměru par ke kapalíně 4:1 a teplotě 37,8 °C. Metoda je vhodná pro těkavé, neviskózní ropné výrobky, které mohou být bez kyslíkatých složek, anebo mohou obsahovat až 85 obj. % ethanolu (E85). Z hodnoty ASVP lze stanovit hodnotu ekvivalentu tlaku suchých par (DVPE), která se udává v normách pro paliva E5, E10 a E85. Metoda je vhodná pro vzorky s DVPE 15,5 až 106,0 kPa [46]. Norma ČSN EN 13016-3 popisuje stanovení tlaku par v evakuované komoře s proměnlivým

objemem pro těkavé, neviskózní ropné produkty bez ethanolu anebo obsahující ethanol až do 85 obj. % [47]. Určuje se parciální tlak vzduchu rozpuštěného ve zkušebním podílu během postupu trojitě expanze. Stanovení probíhá za stejné teploty a poměru kapaliny a par jako u části 1. Ze stanovené hodnoty lze vypočítat DVPE. Metoda je vhodná pro vzorky s DVPE 13,7 až 98,3 kPa [47].

3. Závěr

Ethanol je v současné době nejrozšířenějším alternativním kyslíkatým palivem a současně taky biopalivem. Samostatně ve formě paliva E100 se ethanol používá jen výjimečně. Daleko častěji se používá v čisté formě nebo ve formě ETBE jako biosložka benzínových paliv.

Tento článek poskytuje přehled technických požadavků předepsaných legislativou a příslušnými normami pro ethanol dle ČSN EN 15376 a paliva obsahující ethanol. Z paliv obsahujících ethanol se jedná o ethanol-benzínové směsi E5, E10 a E85. Dále je také zmíněno palivo E95. V článku jsou také představeny předepsané analytické zkoušky, které slouží ke sledování kontroly kvality těchto paliv, resp. palivových složek.

Obecně se v palivech obsahujících ethanol, příp. v čistém ethanolu dle ČSN EN 15376 provádí stanovení jeho složení metodou GC. GC analýzou se určuje obsah hlavních a vedlejších kyslíkatých složek, příp. obsah dalších nečistot. Dále se v těchto maticích provádí stanovení obsahu vody, celkové kyselosti, obsah chloridů a síranů, obsah netěkavých nečistot a obsah vybraných kovových a nekovových prvků, zejména síry. U paliv určených pro spalování v zážehových motorech (E5, E10 a E85) jsou významnými sledovanými parametry také tlak par, oxidační stabilita a také hustota a koroze na mědi.

Poděkování

Tento výstup vznikl v rámci projektu Specifického vysokoškolského výzkumu – projekt č. C1_VSCHT_2022_051.

Literatura

1. Awad O. I., Mamat R., Ali O. M., Sidik N. C., Yusaf T., Kadirgama K., Kettner M.: *Alcohol and ether as alternative fuels in spark ignition engine: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews (2018), **82** 2586–2605, doi: 10.1016/j.rser.2017.09.074.
2. <https://www.sustainablefuels.eu/about-fuel-ethers/what-are-fuel-ethers/> (staženo 20. září 2022).
3. ČSN EN 228+A1: *Motorová paliva – Bezolovnaté automobilové benzíny – Technické požadavky a metody zkoušení*.
4. Mužíková Z., Káňa J., Pospíšil M., Šebor G.: *Fyzikálně-chemické vlastnosti butanol-benzínových směsí*. Chemické listy (2012), **106** (11), 1049–1053.
5. Mužíková Z., Baroš P., Pospíšil M., Šebor G.: *Tlak par a oxidační stabilita butanol-benzínových směsí*. Chemické listy (2013), **107** (9), 717–722.

6. Mužíková Z., Pospíšil M., Šebor G.: *Volatility and phase stability of petrol blends with ethanol*. Fuel (2009), **88** (8), 1351–1356, doi: 10.1016/j.fuel.2009.02.003.
7. Mužíková Z., Pospíšil M., Šebor G.: *Využití bioethanolu jako pohonné hmoty ve formě paliva E85*. Chemické listy (2010), **104** 677–683.
8. Mužíková Z., Šiška J., Pospíšil M., Šebor G.: *Fázová stabilita butanol-benzinových směsí*. Chemické listy (2013), **107** (8), 638–642.
9. Matějovský L., Macák J., Pospíšil M., Baroš P., Staš M., Krausová A.: *Study of Corrosion of Metallic Materials in Ethanol–Gasoline Blends: Application of Electrochemical Methods*. Energy & Fuels (2017), **31** (10), 10880–10889, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b01682.
10. Baroš P., Matějovský L., Macák J., Staš M., Pospíšil M.: *Corrosion Aggressiveness of Ethanol–Gasoline and Butanol–Gasoline Blends on Steel: Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Energy & Fuels (2022), **36** (5), 2616–2629, doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c03680.
11. Matějovský L., Baroš P., Staš M., Pospíšil M., Macák J.: *Electrochemical Study of Mild Steel Resistance in Butanol–Gasoline and Ethanol–Gasoline Blends*. Energy & Fuels (2021), **35** (23), 19507–19524, doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c02565.
12. ČSN EN 15376: *Motorová paliva – Ethanol jako složka automobilových benzínů – Technické požadavky a metody zkoušení*.
13. Matějovský L., Staš M., Dumská K., Pospíšil M., Macák J.: *Electrochemical corrosion tests in an environment of low-conductive ethanol-gasoline blends: Part 1–Testing of supporting electrolytes*. Journal of Electroanalytical Chemistry (2021), **880** 114879, doi: 10.1016/j.jelechem.2020.114879.
14. ČSN EN 15293: *Motorová paliva – Ethanol E85 – Technické požadavky a metody zkoušení*.
15. ČSN 65 6513: *Motorová paliva – Ethanol E95 pro vznětové motory – Technické požadavky a metody zkoušení*.
16. Hromádka J., Hromádka J., Miler P., Šterba P.: *Využití paliva E95 ve vznětových motorech*. Listy cukrovarnické a repařské (2011), **127** (2), 63–66.
17. *CP-TCEP for Alcohols in Gasoline Columns*, dostupné z: <https://www.agilent.com/en/product/gc-columns/application-specific-gc-columns/cp-tcep-for-alcohols-in-gasoline-columns#productdetails> (staženo 21. září 2022).
18. *Application Specific GC Columns: CP-Wax 57 CB Columns*, dostupné z: <https://www.agilent.com/en/product/gc-columns/application-specific-gc-columns/cp-wax-57-cb-columns> (staženo 25. října 2022).
19. *Analyzing Oxygenates in Gasoline*. 2007, dostupné z <https://www.restek.com/globalassets/pdfs/literature/59587a.pdf> (staženo 25. října 2022).
20. ČSN EN 15721: *Ethanol jako složka automobilových benzínů – Stanovení vyšších alkoholů, methanolu a ostatních nečistot – Plynová chromatografie*.
21. ČSN EN 1601: *Kapalné ropné výrobky - Stanovení organických kyslíkatých sloučenin a celkového obsahu organicky vázaného kyslíku v bezolovnatém benzínu - Metoda plynové chromatografie (O-FID)*.
22. ČSN EN 13132: *Kapalné ropné výrobky - Bezolovnatý benzín - Stanovení organických kyslíkatých sloučenin a celkového obsahu organicky vázaného kyslíku plynovou chromatografií s přepínáním kolon*.
23. ČSN EN ISO 22854: *Kapalné ropné výrobky - Stanovení skupin uhlovodíků a kyslíkatých látek v automobilových benzínech a automobilovém palivu ethanol E85 – Metoda multidimenzionální plynové chromatografie*.
24. ČSN EN 16761-1: *Motorová paliva – Stanovení methanolu v motorovém palivu E85 plynovou chromatografií – Část 1: Metoda jednokolonové techniky*.
25. ČSN EN 16761-2: *Motorová paliva – Stanovení methanolu v motorovém palivu E85 plynovou chromatografií – Část 2: Metoda dvoukolonové techniky*.
26. McCormick R. L., Alleman T. L., Yanowitz J. *Sulfate Salts in Gasoline and Ethanol Fuels – Historical Perspective and Analysis of Available Data*, 2017, dostupné z <https://www.nrel.gov/docs/fy17osti/69001.pdf> (staženo 25. října 2022).
27. ČSN EN 15484: *Ethanol jako složka automobilových benzínů – Stanovení anorganických chloridů – Potenciometrická metoda*.
28. ČSN EN 15492: *Ethanol jako složka automobilových benzínů – Stanovení obsahu anorganických chloridů a síranů - Metoda iontové chromatografie*.
29. ČSN EN 15487: *Ethanol jako složka automobilových benzínů – Stanovení obsahu fosforu – Spektrometrická metoda s molybdenanem amonným*.
30. ČSN EN 15837: *Ethanol jako složka automobilových benzínů – Stanovení obsahu fosforu, mědi a síry – Přímá metoda optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP OES)*
31. Matejovsky V., *Automobilová paliva*. 2004, Grada Publishing, a.s.
32. Tormin T. F., Narciso L. C., Richter E. M., Munoz R.A.: *Batch-injection stripping voltammetry of metals in fuel bioethanol*. Fuel (2014), **117** 952–956, doi: 10.1016/j.fuel.2013.10.038.
33. ČSN EN 15488: *Ethanol jako složka automobilových benzínů – Stanovení obsahu mědi – Metoda atomové absorpční spektrometrie v grafitové kyvetě*.
34. ČSN EN 237: *Kapalné ropné výrobky – Benzín – Stanovení nízkých koncentrací olova atomovou absorpční spektrometrií*.
35. ČSN EN 16135: *Motorová paliva – Stanovení obsahu manganu v bezolovnatém benzínu – Metoda plamenové atomové absorpční spektrometrie (FAAS)*.

36. ČSN EN 16136: *Motorová paliva – Stanovení obsahu manganu a železa v bezolovnatém benzínu – Metoda optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP OES).*
37. ČSN EN 15489: *Ethanol jako složka automobilových benzínů – Stanovení obsahu vody – Coulometrická titrační metoda podle Karl Fischera.*
38. ČSN EN 15692: *Ethanol jako složka automobilových benzínů – Stanovení obsahu vody – Metoda potenciometrické titrace podle Karl Fischera.*
39. ČSN EN 15491: *Ethanol jako složka automobilových benzínů – Stanovení celkové kyselosti – Metoda titrace na barevný indikátor.*
40. Mužíková Z.: *Oxidační stabilita kapalných motorových paliv a biopaliv.* Chemické listy (2013), **107** (6), 450–455.
41. ČSN EN ISO 7536: *Ropné výrobky – Stanovení oxidační stability benzínu – Metoda indukční periody.*
42. ČSN EN 15691: *Ethanol jako složka automobilových benzínů – Stanovení netěkavého podílu (odparku) – Vážková metoda.*
43. ČSN ISO 759: *Těkavé organické kapaliny pro průmyslové účely. Stanovení suchého zbytku po odpaření ve vodní lázni. Všeobecná metoda.*
44. Šešulka V., *Analýza paliv.* 1970, Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury : Alfa.
45. Gaspar D. J., Phillips S. D., Polikarpov E., Albrecht K. O., Jones S. B., George A., Landera A., Santosa D. M., Howe D. T., Baldwin A. G.: *Measuring and predicting the vapor pressure of gasoline containing oxygenates.* Fuel (2019), **243** 630-644, doi: 10.1016/j.fuel.2019.01.137.
46. ČSN EN 13016-1: *Kapalné ropné výrobky – Tlak par – Část 1: Stanovení tlaku vzduchem nasycených par (ASVP) a výpočet ekvivalentu tlaku suchých par (DVPE).*
47. ČSN EN 13016-3: *Kapalné ropné výrobky – Tlak par – Část 3: Stanovení tlaku par a výpočet ekvivalentu tlaku suchých par (DVPE) (Metoda trojitě expanze).*

Summary

Properties and Analysis of Liquid Alternative Fuels II: Alcohols and Ethers

Martin Staš, Lukáš Matějovský, Zlata Mužíková, Jiří Kroufek, and Pavel Šimáček

The importance of alternative fuels and their share in total energy consumption is constantly growing. The reason is, on the one hand, the saving of the gradually decreasing reserves of fossil fuels and also the effort to gradually reduce the emissions of carbon dioxide and other harmful substances. This article is another in a series of articles focused on an overview of the technical requirements and possibilities for testing alternative fuels. These articles aim to provide an overview of the required properties of individual alternative fuels, an overview of the prescribed analytical tests, and explain their relevance. This article focuses on liquid alternative fuels containing ethanol.

Ethanol is currently the most widespread alternative oxygen fuel and, at the same time, also a biofuel. In pure form (E100), ethanol is used only exceptionally. Far more often, it is used as a bio-component of gasoline fuels.

This article provides an overview of the technical requirements prescribed by legislation and relevant standards for ethanol for blending into gasoline fuels, and fuels containing ethanol. From ethanol-gasoline blends, E5, E10, and E85 are discussed. In addition, E95 fuel is discussed as well. The article also presents prescribed analytical tests for monitoring the quality of these fuels, or fuel components.

Generally, in ethanol fuels or pure ethanol according to EN 15376, the composition is mostly analysed by GC. GC analysis determines the content of main and secondary oxygen components and/or the content of other impurities. In addition, the water content, total acidity, chloride and sulfate content, non-volatile impurities content, and the content of selected metallic and non-metallic elements, especially sulfur, are monitored in these matrices. For fuels intended for combustion in gasoline engines (E5, E10, and E85), important monitored parameters are also vapor pressure, oxidation stability, as well as density and corrosion on copper.