

STANOVENÍ ETG VE SMĚSI S AUTOMOBILOVÝM BENZÍNEM

Filip Sihlovec, Dan Vrtiška, Pavel Šimáček

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav udržitelných paliv a zelené chemie, Technická 5, 166 28 Praha 6, sihlovef@vscht.cz

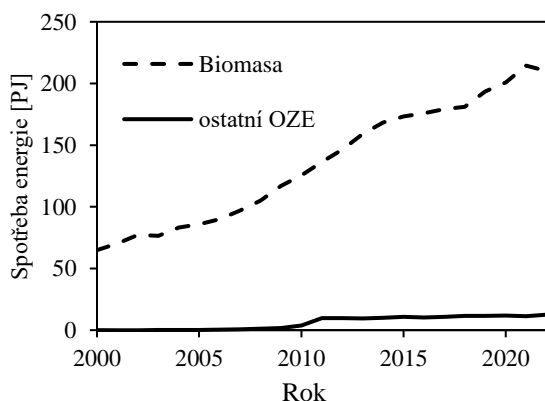
Neustálý vývoj a poptávka po udržitelnějších zdrojích energie jsou hnacím motorem pro využívání biopaliv. Jedním z biopaliv může být i produkt z procesu EtG (Ethanol-to-Gasoline). Oproti ethanolu má tento produkt řadu aplikačních výhod jako je plná kompatibilita s uhlovodíkovým palivem a možnost i vysokých přídavků do autobenzínů. Nevýhodou tohoto produktu je však obtížné stanovení jeho obsahu v autobenzínu, a to kvůli velké chemické podobnosti těchto paliv. Dosavadní metody stanovení za pomoci radiokarbonové analýzy jsou málo rozšířené, nákladné a alternativní metody nejsou dostatečně prozkoumány. Tento článek nastiňuje možnosti stanovení EtG benzínu v autobenzínu, a to s využitím spektroskopických a chromatografických metod a s použitím značkovací látky, která by k produktu EtG mohla být přidávána.

Klíčová slova: EtG, benzín, analýza

Došlo 26. 9. 2024, přijato 18. 11. 2024

1. Úvod

V současné době čím dál více roste poptávka po udržitelných palivech a dalších zdrojích energie, o čemž svědčí mimo jiné i data Mezinárodní Energetické Asociace. Z její analýzy vyplývá, že zatímco v roce 2000 přispívala paliva z biomasy a odpadu do energetického mixu ČR necelými 65 PJ energie, v roce 2022 to bylo již 222 PJ, což je téměř 3,5-násobný nárůst. Oproti tomu byl zaznamenán pouze velmi mírný nárůst podílu ostatních obnovitelných zdrojů energie, jako jsou vodní, větrné a solární elektrárny. Tyto trendy jsou graficky vyjádřeny na obr.1. Ve stejném časovém období zároveň došlo v České republice ke snížení emisí oxidu uhličitého emitovaného při spalování paliv o 25 %, a to z 123 Mt v roce 2000 na 92 Mt v roce 2022 [1].



Obr. 1 Využití biomasy a ostatních obnovitelných zdrojů energie (OZE) v ČR v letech 2000 až 2022 [1]
Fig. 1 Use of biomass (Biomasa) and other renewable energy sources (ostatní OZE) in the Czech Republic between 2000 and 2022 [1]

Co se týče sektoru dopravy, ke snižování emisí oxidu uhličitého přispívá především využívání biopaliv. Mezi ta nejpoužívanější patří metylestery mastných

kyselin (FAME), které se používají jako biosložka do motorové nafty a musí splňovat normu ČSN EN 14214, a ethanol, který se používá primárně ve směsi s automobilovým benzínem v zážehových motorech a musí splňovat normu ČSN EN 15376 [2, 3]. Tato dvě biopaliva tvoří naprostou většinu z objemu použitých biopaliv v České republice. Podíl biopaliv v dopravě obecně roste, z poslední doby lze např. zmínit plošné zavedení paliva E10 v České republice v roce 2024. Dalším biopalivem, u kterého jeho spotřeba v čase roste, jsou HVO (hydrogenované rostlinné oleje), které se mohou používat jako biosložka do motorové nafty i v kombinaci s FAME, nebo i zcela samostatně jako 100 % biopalivo, za předpokladu, že splňují normu ČSN EN 15940 [4] a vozidlo je na toto palivo homologováno. Výhodou použití HVO ve vznětových motorech oproti FAME jsou vyšší cetanové číslo, vyšší oxidační stabilita, možnost podstatně vyššího přídavku do motorové nafty a vyšší úspora emisí skleníkových plynů vztážená na energetickou jednotku [5].

U paliva pro zážehové motory může být podobnou konkurencí, resp. doplňkem ethanolu, produkt označovaný jako EtG (benzín, který vznikl procesem Ethanol-to-Gasoline).

2. Benzín z pohledu složení a legislativy

2.1. Automobilový benzín

Automobilový benzín je pohonná hmota určená pro pohon vozidel se zážehovým typem motoru. Při pohledu na destilační (frakční) interval se jedná o směs uhlovodíků s bodem varu v rozmezí cca 30 až 210 °C [6].

Počet atomů uhlíků v molekulách benzínu se zpravidla pohybuje od čtyř do desíti [7]. Kromě uhlovodíků se do autobenzínů za účelem zvyšování oktanového čísla a z důvodu snižování emisí skleníkových plynů přidávají kyslíkaté látky jako například ethanol, ETBE případně jiné.

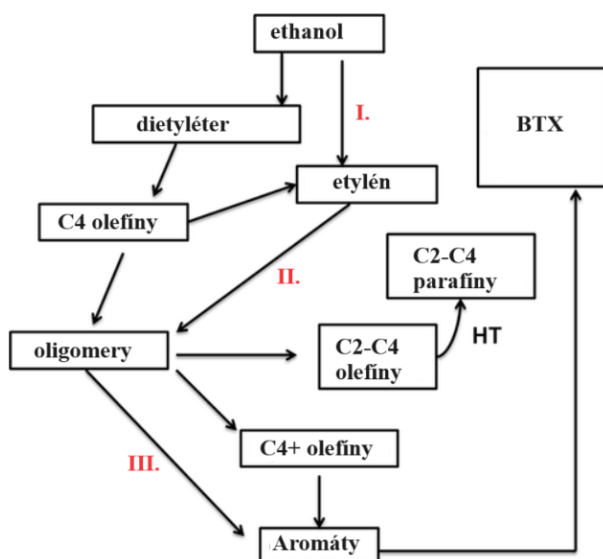
Kvalita automobilových benzínů v ČR je standardizována normou ČSN EN 228, která určuje povolené

intervaly obsahu různých látek a dalších fyzikálně-chemických parametrů, které musí pohonná hmota splňovat, aby mohla být používána jako automobilový benzín. V současné verzi této normy (k září 2024) je minimálně 24 různých parametrů, které musí autobenzín splňovat [8]. Některé z těchto parametrů mají přímý vliv na správnou funkci motoru a palivového systému (např. hustota, maximální obsah ethanolu či oktanové číslo), jiné parametry pak souvisejí spíše s dopadem spalování na životním prostředí, resp. se správnou funkcí emisních systémů (např. obsah síry, obsah olefinů, či maximální tlak par).

2.2. EtG benzín

EtG je technologie při které se pomocí katalytických procesů vytváří z ethanolu směs uhlovodíků, která je velmi podobná benzínu. Pro zjednodušení je možné tento proces rozdělit na 3 podprocesy. První je dehydratace ethanolu na etylén. Druhý podprocesem je oligomerace, kdy z molekul etylénu vznikají uhlovodíky s delším řetězcem. Třetím krokem je aromatizace vzniklých alifatických uhlovodíků, nebo transfer vodíku, kdy dochází k nasycení vazeb a ke vzniku nasycených uhlovodíků. Složení EtG benzínu tak umožňuje jeho použití pro výrobu automobilového benzínu nebo pro výrobu BTX chemikálií [9]. Obecné schéma procesu EtG je možné vidět na obr. 2.

Katalyzátorem, při jehož použití byla pozorována tvorba produktu s největší podobností k automobilovému benzínu, je zeolitický katalyzátor typu ZSM-5. Optimální teplota procesu v závislosti na použitém tlaku a katalyzátoru se pohybuje mezi 350 až 450 °C. Při vyšší teplotě již dochází ke krakování molekul s delším řetězcem [10].



Obr. 2 Schéma procesu EtG s vyznačenými kroky: I (dehydratace ethanolu), II (oligomerace etylénu), III (aromatizace) a HT (transfer vodíku) [10]

Fig. 2 Schematic of the EtG process with steps I (ethanol dehydration), II (ethylene oligomerization), III (aromatization) and HT (hydrogen transfer) [10]

Úspora emisí skleníkových plynů (GHG) při používání EtG místo čistě ropného automobilového benzínu závisí především na úsporách emisí GHG vstupního materiálu, tedy ethanolu. Někteří výrobci deklarují, že celý proces výroby EtG z ethanolu přispívá k uhlíkové stopě příspěvkem pouze 2 gCO₂eq·MJ⁻¹ [11]. Jestliže například ethanol z cukrové řepy s emisemi 25,5 gCO₂eq·MJ⁻¹ poskytuje úsporu emisí ve výši 73 % oproti automobilovému benzínu, mohl by mít EtG benzín hodnotu emisí GHG 27,5 g CO₂eq·MJ⁻¹ a úsporu emisí GHG cca 71 % [12]. Hlavní výhoda EtG benzínu však spočívá v rozsahu možného použití. Zatímco ethanol je možné v současné době přidávat do autobenzínu maximálně do hodnoty 10 % (v/v), u EtG je omezení dáno jenom plněním požadků normy ČSN EN 228. To znamená, že při splnění všech parametrů normy je možné použít EtG i jako čisté palivo plně zaměnitelné se standardním automobilovým benzínem vyrobeným z ropy. Další velkou výhodou je, že EtG na rozdíl od ethanolu, neváže vzdušnou vlhkost, a lze k němu tedy při skladování přistupovat jako k ropné komponentě, resp. ropnému motorovému palivu [8,12,13].

3. Stanovení obsahu EtG v benzínu

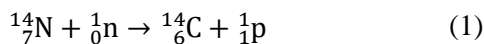
3.1. Standardní postupy

Kvantifikace EtG ve směsi s klasickým ropným benzínem může být poměrně náročná. Hlavním důvodem je velká podobnost těchto dvou produktů. V obou případech se totiž jedná o směs uhlovodíků. Stanovení ethanolu v automobilovém benzínu není proti tomu žádný problém. Při stanovení se využívá specifických vlastností alkoholu vyplývajících z jeho neuhlovodíkové povahy. Standardizované metody jsou založené většinou na plynové chromatografii s použitím jedné nebo více kapilárních kolon v klasickém jednorozměrném nebo multidimenzionálním uspořádání [14-16]. Všechny tyto instrumentace používají plamenově-ionizační detektor (FID), případně selektivní kyslíkový O-FID. Kromě plynové chromatografie je však možné pro stanovení obsahu ethanolu použít i infračervenou spektroskopii. Při této metodě se využívá výrazného absorpčního pásu v oblasti kolem 3400 cm⁻¹, který přísluší vibraci -OH skupiny. Pro následné určení, o jaký alkohol se jedná jsou použity pásy v oblasti otisku prstu, jako například valenční vibrace C-O v oblastech kolem 1100 cm⁻¹ [17].

Jedinou možností stanovení obsahu EtG ve směsi s ropným palivem je v současné době použití metod sledujících obsah radioizotopu uhlíku ¹⁴C, který se používá jako analytický markant při stanovování obsahu uhlíku biologického původu dle normy ČSN EN 16640 [18]. Je třeba zmínit, že touto metodou lze obecně stanovit obsah uhlíku, resp. uhlovodíků biologického původu, které se nemusí nutně omezovat pouze na EtG benzín. Tuto metodu lze použít například i při stanovování obsahu HVO v motorové naftě. Je tedy zřejmé, že metoda není selektivní pouze pro EtG, a kdyby například automobilový benzín obsahoval vedle EtG například benzínové podíly

z výroby HVO a syntetické palivo vyrobené z oxidu uhličitého zachyceného ze vzduchu, metoda by všechny tři tyto obnovitelné složky stanovila jako celek.

Podstatou metody popsané v normě ČSN EN 16640 je detekce a kvantifikace izotopu ^{14}C , který vzniká přirozeně v atmosféře z dusíku díky kosmickému záření, resp. reakcí s neutronem podle rovnice 1 [19].



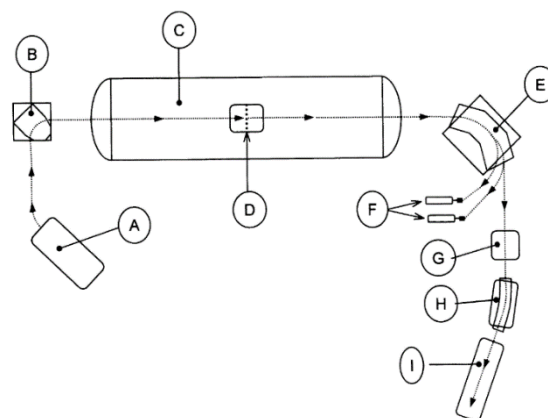
Po oxidaci atomu ^{14}C tak vzniká v atmosféře přirozený podíl CO_2 s atomem ^{14}C v molekule. Takový CO_2 pak může být v rámci fotosyntézy pohlcen rostlinami, a uhlík ^{14}C se tak stává součástí biomasy. Ta může být následně zpracována na biopalivo, a to použito ve spalovacím motoru. Poločas rozpadu radioaktivního atomu ^{14}C je 5715 let, což znamená, že pro účely stanovení obsahu biosložky se jedná o poměrně stabilní atom [19].

První metodou, která se pro stanovení ^{14}C používá, je detekce pomocí kapalinového scintilačního detektoru (LSC). Výhodami této metody jsou její kompaktnost, možné využití pro měření in-situ a nižší investiční i provozní náklady. Podstatou metody je interakce β záření, emitovaného rozpadem atomů ^{14}C , se scintilátorem obsaženým v roztoku přidaném ke vzorku. Touto interakcí vznikají fotony, které jsou následně detekovány. Nevýhodou této metody je, že barevnost vzorku způsobuje absorpci záření a dochází k nepřesnostem. Tato nevýhoda se může projevit i při analýze automobilového benzínu, kde se lze setkat s poměrně širokou paletou barev. V případě, že má zkoumaný vzorek paliva výrazné zbarvení, je možné jej zředit toluenem nebo jinou bezbarvou a mísitelnou kapalinou. Pro vyhodnocování obsahu ^{14}C se používá metoda standardního přídatku [20].

Druhou metodou používanou pro stanovení biogenního uhlíku dle normy ČSN EN 16640 je hmotnostní spektrometrie s urychlovačem (AMS). Jedná se o speciální druh hmotnostní spektrometrie, která má vysoké rozlišení, díky kterému je možné oddělovat od sebe ionty stanovovaného izotopu ^{14}C a například izotopu ^{14}N , který může u běžné hmotnostní spektrometrie způsobovat interference. Schéma přístroje na AMS je možné vidět na obr. 3.

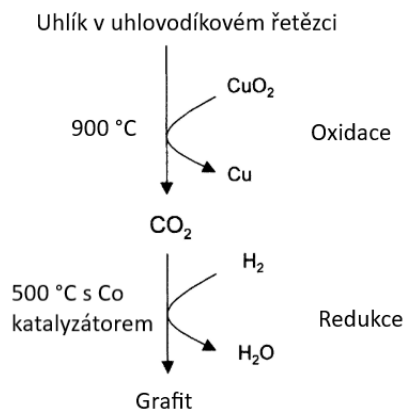
Metodou AMS nelze analyzovat kapalnou vzorek v původním stavu. Uhlík přítomný ve vzorku je třeba nejprve převést na oxid uhličitý nebo na grafit. Na obr. 4 je zobrazen jeden z možných postupů převedení uhlíku ve vzorku do podoby oxidu uhličitého a následně do formy grafitu.

Používání obou výše zmíněných radioanalytických metod však nese jisté nevýhody. Tou největší nevýhodou je pořizovací cena přístrojů, a to v jednotkách milionů Kč v případě LSC a desítek milionů Kč v případě AMS. Z tohoto důvodu se naskytá poptávka a příležitost pro výzkum v oblasti alternativních metod pro stanovení obsahu EtG v benzínu.



Obr. 3 Schéma znázorňující posloupnost částí hmotnostního spektrometru s urychlovačem A (Zdroj záporně nabitých iontů), B (Injekční magnet), C (tandemový elektrostatický Van de Graaffův urychlovač částic), D (odstraňovač elektronů), E (vysoce energetický magnet pro analýzu), F (Faradayův pohár), G (kvadrupól), H (elektrostatický cylindrický analyzátor), I (plynově-ionizační detektor) [21]

Fig. 3 Schematic diagram showing the sequence of parts of a mass spectrometer with accelerator A (Negatively charged ion source), B (Injection Magnet), C (Tandem electronic Van de Graaff's particle accelerator), D (Electron stripper), E (High energy analysis magnet), F (Faraday cup), G (Quadrupole), H (Electrostatic cylindrical analyzer), I (Gas ionization detector) [21].



Obr. 4 Schéma úpravy vzorku před analýzou pomocí hmotnostní spektrometrie s urychlovačem (AMS) [21]

Fig. 4 Schema of sample preparation before analysis by accelerator mass spectrometry (AMS) [21]

3.2. Alternativní možnosti analýzy

3.2.1 Spektrální metody

Spektroskopie je oborem analytické chemie, který se zabývá interakcí elektromagnetického záření a hmoty. Existuje široká paleta těchto spektroskopických metod, přičemž základní způsob jejich rozdělení vychází z

vlnových délek interagujícího záření. Toto rozdělení je možné vidět v tabulce 1 [22].

Tab. 1 Rozdělení elektromagnetického záření [22].

Tab. 1 Distribution of electromagnetic radiation [22].

Název oblasti	Frekvence [Hz]	Vlnová délka [m]
Gama paprsky	10^{20} - 10^{40}	$<10^{-12}$
X paprsky	10^{17} - 10^{20}	10^{-12} - 10^{-9}
Ultrafialová	10^{15} - 10^{17}	400 - $1 \cdot 10^{-9}$
Viditelná	$4 \cdot 10^{14}$	750 - $400 \cdot 10^{-9}$
Blízká infračervená	1 - $4 \cdot 10^{14}$	2500 - $750 \cdot 10^{-9}$
Infračervená	10^{13} - 10^{14}	25 - $2,5 \cdot 10^{-6}$
Mikrovlnná	10^{11} - 10^{13}	1000 - $25 \cdot 10^{-6}$
Rádiové vlny	$<3 \cdot 10^{11}$	$>10^{-3}$

V oblasti analýzy paliv se uplatňují analytické metody využívající různé druhy elektromagnetického záření. Například spektrometrie v oblasti UV-VIS se používá pro stanovení barvy ropných produktů podle normy ASTM D6045 [23]. Tato metoda však pro kvantifikaci EtG v benzínu nebude vhodná, a to nejen z důvodu široké palety barev automobilových benzínů.

Infračervená spektroskopie je další analytickou metodou, která je běžně používána např. pro stanovení kyslíkatých biosložek v motorových palivech [24]. Zajímavou kombinací může být i použití transmisní infračervené spektroskopie v kombinaci s vícerozměrnými statistickými metodami pro analýzu dat. Tato kombinace již byla testována a ukázala se být perspektivní pro stanovení obsahu HVO v motorové naftě. Metoda je založená na změření infračervených spekter, které se pak použijí pro kalibraci a validaci predikčních modelů, které vznikají za použití metod, jako například PLS (metoda parciálních nejmenších čtverců). Průměrná chyba stanovení obsahu HVO se při takovém stanovení pohybuje v rozsahu od desetin až po nižší jednotky objemových procent v závislosti na volbě standardů a konkrétní metodě [25-28].

Dalšími potenciálně vhodnými metodami by mohly být Ramanova spektroskopie, které spadá stejně jako infračervená spektroskopie do oblastí vibračních spektroskopii a je k ní v jisté míře komplementární, a nukleární magnetická rezonance (NMR), která patří do oblastí elektromagnetického záření s menší energií. Ramanova spektroskopie již pro analýzu benzínu byla použita, a to i v kombinaci s vícerozměrnou statistikou. Kombinace Ramanovy spektroskopie s metodou LSSVM (Least squares support vector machine) byla v tomto případě použita pro klasifikaci automobilových benzínů podle jejich původu [29]. NMR patří rovněž do skupiny analytických metod, které byly při analýze benzínu použity. Příkladem může být použití ^1H NMR pro skupinovou analýzu benzínů, a to v rozsahu stanovení obsahu aromátů, olefinů a nasycených uhlovodíků [30]. Pro stanovení obsahu EtG benzínu v autobenzínu však NMR použita nikdy nebyla.

3.2.2 Separční metody

Ze separačních metod nachází při analýze paliv největší uplatnění klasická jednorozměrná plynová chromatografie, vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC) a v určité míře i multidimenzionální plynová chromatografie [8].

Například plynová chromatografie by mohla být zajímavou cestou pro řešení problému stanovení EtG v automobilovém benzínu. U benzínů lze totiž poměrně snadno separovat všechny jeho složky a provést detailní analýzu [31]. Za předpokladu, že by EtG benzín obsahoval specifické látky, které se běžně nevyskytují v automobilovém benzínu, byla by tato metoda aplikovatelná. EtG benzín například obsahuje v porovnání s klasickým automobilovým benzínem aromáty s vyšším počtem atomů uhlíku v molekule (C_{11+})[13].

3.2.3 Aplikace a stanovení značkovače

Poměrně jednoduchou cestou stanovení obsahu EtG v benzínu může být použití značkovače, který je následně detekován a stanoven pomocí vhodné analytické metody. Obtížné stanovení chemicky podobných látek by se tak mohlo obejít dávkováním definovaného množství značkovače do EtG, pro jehož stanovení by pak byla vyvinutá spolehlivá metoda založená na specifickém složení značkovače. Značkování se v současné době používá primárně k zamezení daňových úniků a k rozlišení topných olejů od motorové nafty. Motorová nafta a extra lehký topný olej (TOEL) mohou být přitom z chemického hlediska velmi podobné nebo dokonce identické ropné frakce. Motorová nafta určená pro pohon motorů má ale vyšší daňové zatížení, než je tomu u TOEL a přítomnost značkovače má zamezit používání tohoto produktu jako motorového paliva. Tato záměna je ve skutečnosti porušením zákona [32]. V tomto případě se jako značkovač používá látka butoxybenzen v koncentracích 9,50 až 14,25 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Značkovač je pak v příslušném produktu stanovován pomocí GCxGC-MS [33].

Přídavek značkovače do EtG a jeho následné stanovení ve směsi s automobilovým benzínem zatím nebyl vyzkoušen. Jednou z nejdůležitějších otázek je volba a koncentrace značkovače. Příslušná metoda pro stanovení obsahu značkovače pak musí umožnit spolehlivé stanovení koncentrace značkovače odpovídající obsahu EtG benzínu v palivu na úrovni jednotek %.

Analogicky k použití butoxybenzenu při značkování TOEL se nabízí použití i jiného z aromatických éterů. Dalším zajímavým značkovačem by mohla být například látka na bázi 1,8-naftylimidu, která má široké uplatnění jako fluorescenční marker [34]. Vhodnost konkrétního druhu látek pro značkování EtG a benzínu je však nutné experimentálně ověřit.

4. Závěr

V současné době neexistuje metoda, pomocí které by bylo možné stanovit obsah EtG benzínu v autobenzínu bez využití uhlíku ^{14}C . Proto byl tento článek věnován představení EtG benzínu, jeho potenciálu pro snížení emisí CO_2 z výroby a používání paliv a nastínění

možných cest pro jeho detekci a stanovení v automobilových benzínech. Jako potenciálně perspektivní se jeví stanovení obsahu EtG benzínu pomocí spektrálních metod s následným zpracováním dat pomocí vícerozměrných statistických metod nebo využití separačních metod s potenciální možností identifikace a stanovení specifických uhlovodíků, které se nenacházejí v benzínu ropného původu. Další možností stanovení je použití značkovací látky v produktu EtG a následné stanovení značkovače v palivu obsahujícím EtG.

Navazující výzkumné aktivity budou zaměřeny primárně na použití spektrálních metod v kombinaci s vícerozměrnou statistikou (PLS a PCA) a metod plynové chromatografie s detekcí pomocí hmotnostní spektroskopie. Následně budou mezi sebou tyto přístupy porovnány.

Poděkování

Tato práce byla vytvořena za podpory z grantu A1_FTOP_2024_004.

Literatura

1. Agency, I.E. *Czechia Energy supply*. 2022 [cited 2024; Available from: <https://www.iea.org/countries/czechia/energy-mix>].
2. ČSN EN 14214+A2 (656507) *Kapalné ropné výrobky - Methylestery mastných kyselin (FAME) pro vznětové motory a topné oleje - Technické požadavky a metody zkoušení*
3. ČSN EN 15376 (656511) *Motorová paliva - Ethanol jako složka automobilových benzinů - Technické požadavky a metody zkoušení*
4. ČSN EN 15940 + A1 *Motorová paliva - Parafinické motorové nafty získané syntézou nebo hydrogenací - Technické požadavky a metody zkoušení*
5. Garraín, D., et al., *Renewable Diesel Fuel from Processing of Vegetable Oil in Hydrotreatment Units: Theoretical Compliance with European Directive 2009/28/EC and Ongoing Projects in Spain*. Smart Grid and Renewable Energy, 2010. **01** DOI: 10.4236/sgre.2010.12011.
6. Matějovský, V., *Automobilová paliva*. Vol. 1. 2004: Grada.
7. Johansen, N.G., L.S. Ettre, and R.L. Miller, *Quantitative Analysis of Hydrocarbons by Structural Group Type in Gasolines and Distillates: I. Gas Chromatography*. Journal of Chromatography A, 1983. **256**: p. 393-417 DOI: [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)88258-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)88258-3).
8. ČSN EN 228 (656505) *Motorová paliva - Bezolovnaté automobilové benziny - Technické požadavky a metody zkoušení*
9. Krzywonos, M., et al., *Analysis of properties of synthetic hydrocarbons produced using the ETG method and selected conventional biofuels made in Poland in the context of environmental effects achieved*. Rocznik Ochrona Srodowiska, 2017. **19**.
10. Sun, J. and Y. Wang, *Recent Advances in Catalytic Conversion of Ethanol to Chemicals*. ACS Catalysis, 2014. **4**(4): p. 1078-1090 DOI: 10.1021/cs4011343.
11. EKOBENZ. *Ekobenz specification*. 2022; Available from: <https://ekobenz.com/produkty/liquid-bio-hydrocarbons/>.
12. *NARIŽENÍ VLÁDY 189/2018 Sb. ze dne 15. srpna 2018 o kritériích udržitelnosti biopaliv a snižování emisí skleníkových plynů z pohonných hmot*.
13. Huang, W., et al., *Investigation on Fuel Properties of Synthetic Gasoline-like Fuels*. International Journal of Automotive Manufacturing and Materials, 2024. **3**(1): p. 5 DOI: 10.53941/ijamm.2024.100005.
14. ČSN EN 1601 (656111) *Kapalné ropné výrobky - Stanovení organických kyslíkatých sloučenin a celkového obsahu organicky vázaného kyslíku v bezolovnatém benzínu - Metoda plynové chromatografie (O-FID)*
15. ČSN EN 13132 (656112) *Kapalné ropné výrobky - Bezolovnatý benzin - Stanovení organických kyslíkatých sloučenin a celkového obsahu organicky vázaného kyslíku plynovou chromatografií s přepínáním kolon*
16. ČSN EN ISO 22854 (656190) *Kapalné ropné výrobky - Stanovení skupin uhlovodíků a kyslíkatých látek v automobilových benzínech a automobilovém palivu ethanol E85 - Metoda multidimenzionální plynové chromatografie*
17. Conklin, A., Jr., M.J. Goldcamp, and J. Barrett, *Determination of Ethanol in Gasoline by FT-IR Spectroscopy*. Journal of Chemical Education, 2014. **91**(6): p. 889-891 DOI: 10.1021/ed400824g.
18. ČSN EN 16640 *Bio-Based Products - Bio-Based Carbon Content - Determination of Bio-Based Carbon Content Using Radiocarbon Method*
19. Choppin, G.R., J.-O. Liljenzin, and J.A.N. Rydberg, *CHAPTER 5 - Radionuclides in Nature*, in *Radiochemistry and Nuclear Chemistry (Third Edition)*, G.R. Choppin, J.-O. Liljenzin, and J.A.N. Rydberg, Editors. 2002, Butterworth-Heinemann: Woburn. p. 94-122.
20. Lee, J.E., et al., *Quantification of biogenic carbon in fuel blends through LSC 14C direct measurement and assessment of uncertainty*. Fuel, 2022. **315**: p. 122859 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122859>.
21. Lappin, G. and R.C. Garner, *Chapter 11 - Ultra-sensitive detection of radiolabelled drugs and their metabolites using accelerator mass spectrometry*, in *Handbook of Analytical Separations*, I.D. Wilson, Editor. 2003, Elsevier Science B.V. p. 331-349.
22. Material, I.J.S. *Electromagnetic Spectrum*. 2024; Available from: <https://byjus.com/jee/electromagnetic-spectrum-and-electromagnetic-waves/>.
23. *ASTM D6045-20 Standard Test Method for Color of Petroleum Products by the Automatic Tristimulus Method*.
24. *ASTM D5845-21 Standard Test Method for Determination of MTBE, ETBE, TAME, DIPE, Methanol,*

Ethanol and tert-Butanol in Gasoline by Infrared Spectroscopy.

25. Alves, J.C.L. and R.J. Poppi, *Quantification of conventional and advanced biofuels contents in diesel fuel blends using near-infrared spectroscopy and multivariate calibration*. Fuel, 2016. **165**: p. 379-388 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.079>.
26. Vrtiška, D. and P. Šimáček, *Prediction of HVO content in HVO/diesel blends using FTIR and chemometric methods*. Fuel, 2016. **174**: p. 225-234 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.02.010>.
27. Vrtiška, D., et al., *Prediction of HEFA content in jet fuel using FTIR and chemometric methods*. Fuel, 2019. **236**: p. 1458-1464 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.102>.
28. Wikberg, E., et al., *Calibration Method for the Determination of the FAME and HVO Contents in Fossil Diesel Blends Using NIR Spectroscopy*. Fuels, 2021. **2**: p. 179-193 DOI: 10.3390/fuels2020011.
29. Li, S. and L.-k. Dai, *Classification of gasoline brand and origin by Raman spectroscopy and a novel R-weighted LSSVM algorithm*. Fuel, 2012. **96**: p. 146-152 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.01.001>.
30. Burri, J., et al., *Gasoline composition determined by ¹H NMR spectroscopy*. Fuel, 2004. **83**(2): p. 187-193 DOI: [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00261-8](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00261-8).
31. Dhabbah, A., et al., *Determination of Gasoline Residues on Carpets by SPME–GC–MS Technique*. Arabian Journal for Science and Engineering, 2014. **39** DOI: 10.1007/s13369-014-1233-1.
32. Zákon č. 353/2003 Sb. Zákon o spotřebních daních. 2003.
33. Vyhláška č. 242/2023 Sb. Vyhláška o stanovení podrobnosti značkování a barvení vybraných minerálních olejů a značkování některých dalších minerálních olejů. 2023.
34. Dong, H.-Q., et al., *1,8-Naphthalimide-based fluorescent chemosensors: recent advances and perspectives*. Journal of Materials Chemistry C, 2020. **8**(39): p. 13501-13529 DOI: 10.1039/D0TC03681A.

Summary***Determination of EtG in gasoline blends****Filip Sihlovec, Dan Vrtiška, Pavel Šimáček*

Continuous development and demand for more sustainable energy sources are driving the use of biofuels. One such biofuel could be the product of the EtG (Ethanol-to-Gasoline) process. Compared to ethanol, this product has several application advantages, such as full compatibility with hydrocarbon fuel and the possibility of higher content in automotive gasoline. However, the disadvantage of this product is the difficulty in determining its content in motor gasoline, due to the high similarity of these fuels. Existing methods of determination using radiocarbon analysis are poorly developed, and quite expensive, while all alternative methods have not been sufficiently explored. This paper outlines the possibilities of determining EtG in blends with fossil gasoline using spectroscopic and chromatographic methods as well as the use of a tracer that could be added to the EtG product.