



Tento výukový materiál je autorským dílem, které je chráněno autorským právem VŠCHT Praha.

Některé části výukového materiálu vycházejí z autorských děl třetích osob, která VŠCHT Praha užívá pro účely výuky svých studentů na základě zákonné licence.

Obsah tohoto výukového materiálu je určen výlučně pro výuku studentů VŠCHT Praha.

Obsah výukového materiálu nesmí být rozmnožován, zaznamenáván, napodobován, publikován ani jinak rozšiřován bez písemného souhlasu majitele autorských práv.

Autorské právo neporušuje ten student VŠCHT Praha, který výlučně pro svou osobní potřebu zhotoví záznam či napodobeninu díla nebo užije dílo jiným způsobem, který dle zákona autorské právo neporušuje.

© VŠCHT Praha 2020

Laboratorní práce č. 8:

Stanovení obsahu biosložky v motorové naftě

Cíl práce:

Stanovit obsah biosložky v neznámém vzorku motorové nafty pomocí metody FTIR-ATR (Fourier-transform infrared with Attenuated total reflection).

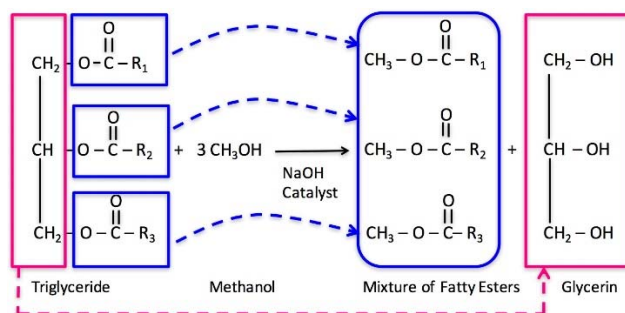
Teoretický úvod

Vzrůstající ceny pohonných hmot a snaha snížit závislost na fosilních palivech byly hlavní hnací silou při výzkumu biopaliv. V automobilových benzínech se jako přídatná biosložka používají zejména bioethanol ne ethyl-t-butylester. Zdrojem pro výrobu bioethanolu jsou škrobové rostliny, a to: brambory, pšenice, cukrová třtina atd. Jako biosložka se bioethanol vyskytuje v automobilových benzínech do obsahu 5 % obj. Aditivace motorové nafty se provádí methylestery mastných kyselin. Ty vznikají procesem transesterifikace, reakcí triglyceridu (základní stavební jednotka rostlinných a živočišných tuků) s alkoholem (obr. 1). Vedlejším produktem této reakce je glycerin. Vzniklá bionafta má vynikající vlastnosti z hlediska emisí, kdy vykazuje prokazatelně nižší emise síry a aromatických uhlovodíků oproti klasické motorové naftě. Další výhodou je, že z důvodu snižování limitu povoleného obsahu síry v palivu došlo zároveň ke snížení lubrikačního efektu paliva na diesellový motor. Bionafta tento nedostatek dokáže překonat již při 2 % obsahu methylesru v palivu.



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

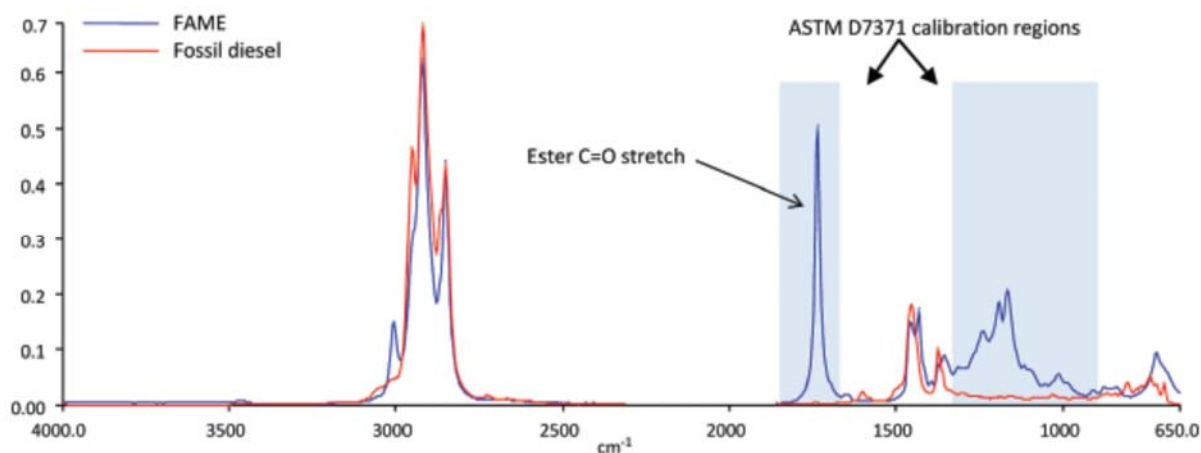




Obr. 1 Schéma transesterifikace [1]

K zajištění kvality biopaliv je nutná jejich kontrola (obsah methylesterů, odstranění glycerolu). Obsah bionafty v palivu upravuje norma ČSN EU 590, která jako maximální obsah bionafty v palivu uvádí 5 % obj. Paliva s obsahem do 5 % jsou brána jako běžná nafta a nejsou tedy označována za biopalivo. Rychlý a přesný způsob kontroly jakosti umožňuje metoda infračervená spektroskopie.

Principem IČ spektroskopie je absorpce infračerveného záření (760 nm – 1 nm) při průchodu vzorkem, kdy dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Analytickým výstupem je IČ spektrum, které vyjadřuje závislost energie (transmittance ne absorbance) na vlnótu dopadajícího záření a poskytuje informace o přítomnosti vazeb mezi jednotlivými atomy měřeného vzorku.



Obr. 2 IČ spektrum motorové nafty (Fossil diesel) a bionafty (FAME – fatty acid methyl esters). [2]
Lokace esterových pásů: 1750 cm⁻¹ (C=O vibrace), 1170 – 1200 cm⁻¹ (C-o vibrace)

Intenzita absorpčního signálu při dané vlnové délce je přímo úměrná koncentraci příslušné vazby. Kvantitativní stanovení obsahu sledované složky ve vzorku je založeno na sestavení kalibrační křivky, které by měla být lineární. Z Lambert-Beerovy rovnice vyplývá, že absorbance je přímo úměrná koncentraci sledované složky c , tloušťce květy b a absorptivitě a .



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY

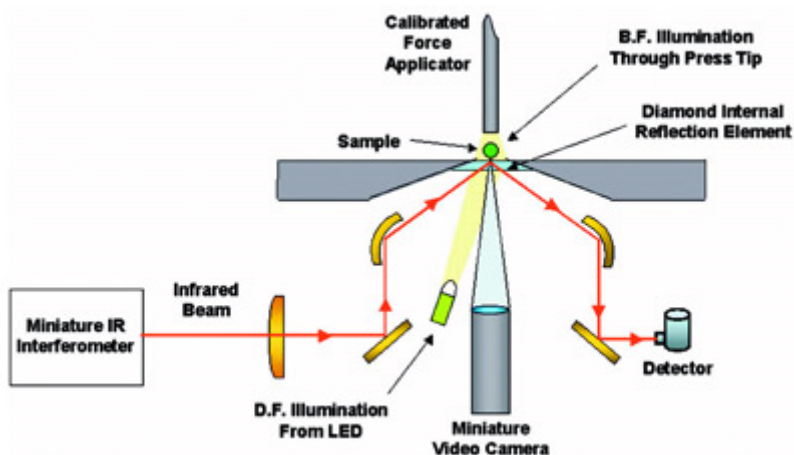
$$A = a \cdot b \cdot c$$

Pro metodu ATR má rovnice tvar:

$$A = k \cdot c$$

Kde k je konstanta zahrnující absorptivitu a tloušťku kyvety a c je opět koncentrace stanovené složky.

Metoda ATR je založena na totálním odrazu IČ záření při průchodu krystalem o velkém indexu lomu (diamant, ZnSe). Ve vzorku, který je v těsném kontaktu s ATR krystalem, vzniká při totálním odrazu na rozhraní dvou optických prostředí (krystal/vzorek) zeslabující se (evanescentní) vlna.



Obr. 4 Princip metody ATR [3]

Pracovní postup

1. Připravte řadu standardů pro sestavení kalibrační křivky v množství 10 ml každý. K jejich přípravě použijte čistou motorovou naftu a MEŘO. Kalibrační řada bude obsahovat 0 %, 2 %, 4 %, 6 % a 8 % obj. MEŘO v motorové naftě.
2. Naměřte FTIR spektra:
 - Jednotlivý standardů
 - Spektrum vzorku motorové nafty z distribuční sítě
 - Spektrum neznámého vzorku
 (Při obsluze spektrometru postupujte dle pokynů vedoucího práce)
3. V programu TQ Analyst sestojte kalibrační křivku pomocí spekter jednotlivých standardů, na základě vaší kalibrační metody kvantifikujte obsah MEŘO v jednotlivých neznámých vzorcích.

Měl by být stručný a přehledný – v bodech, aby bylo snadné orientovat se v něm během práce.



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MŠMT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



Vyhodnocení výsledků

Čistota bionafty (MEŘO) je upravena dle normy EN 14214, která uvádí minimální obsah MEŘO v bionaftě 96,5 %. Z této hodnoty vycházejte během stanovení skutečného obsahu MEŘO v neznámých vzorcích.

Protokol bude obsahovat: název práce, jméno, datum, princip měření, použité přístroje, stručný postup, naměřené spektrum neznámého vzorku s vyznačenými pásy esterové vazby (přineste si USB), závěr s diskuzí.

Literatura

1. Clifford, C. B. The Reaction of Biodiesel: Transesterification. Alternative Fuels from Biomass Sources. <https://www.e-education.psu.edu/egee439/node/684>.
2. Perston, B. A Comparison of Standard Test Methods for Determining FAME in Diesel by Infrared Spectroscopy. www.perkinelmer.com. https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/ATL_DeterminingFAMEinDiesel.pdf.
3. Fredeen, K. Diamond ATR operation. American Laboratory. <https://www.americanlaboratory.com/914-Application-Notes/19176-Miniaturized-FTIR-for-Maximized-Productivity/>.

Návody zpracoval (a): Josef Farták, Tomáš Hásl

Rok 2018



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

