



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **100888** (13) **U**  
(51) МПК (2015.01)  
**G01N 27/00**  
**G01N 33/22** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

<b>(21)</b> Номер заявки: <b>u 2015 02359</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Мамикін Андрій Васильович (UA),</b> <b>Кукла Олександр Леонідович (UA),</b> <b>Майстренко Анатолій Степанович (UA),</b> <b>Мацас Євген Петрович (UA),</b> <b>Гелескул Микола Федорович (UA)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>16.03.2015</b>	
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>10.08.2015</b>	
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту: <b>10.08.2015, Бюл.№ 15</b>	<b>(73)</b> Власник(и): <b>ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ</b> <b>ІМ. В.Є. ЛАШКАРЬОВА НАЦІОНАЛЬНОЇ</b> <b>АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ,</b> пр. Науки, 41, м. Київ-680, 03680 (UA)

**(54) СПОСІБ ОПЕРАТИВНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ЕТИЛОВОГО СПИРТУ І ВОДИ В АВТОМОБІЛЬНОМУ БЕНЗИНІ**

**(57) Реферат:**

Спосіб оперативного визначення вмісту етилового спирту і води в автомобільному бензині, що полягає в прикладанні до проби бензину змінного електричного струму і вимірюванні питомого опору та діелектричної проникності бензину з подальшим визначенням об'ємної концентрації спирту та води за допомогою калібрувальної залежності. Змінний електричний струм прикладають в області частот від 500 Гц до 10 кГц. Вимірюють залежності величин активної та реактивної складових імпедансу досліджуваного бензину від частоти. Величини питомого опору та діелектричної проникності визначають шляхом порівняння цих залежностей з теоретичними.

**UA 100888 U**



Корисна модель належить до галузі аналітичної техніки, конкретно до експресних методів визначення складу багатокомпонентних рідких середовищ, і може бути використана в виробничій практиці, при розробці технологічних процесів, засобів оперативного контролю та в інших застосуваннях, де існує необхідність в швидкому, точному, багаторазовому визначенні складу трьохкомпонентних органічних сумішей.

У зв'язку з постійно зростаючими екологічними вимогами до продуктів згоряння автомобільних палив, зростанням ціни на нафту та відмовою від використання в автомобільних бензинах октанозбільшувачих добавок на основі свинцю, марганцю і заліза, особливе значення надається пошуку альтернативних, екологічно чистих функціональних домішок в бензин без погіршення їх експлуатаційних властивостей. Найбільш перспективними на даний момент вважаються домішки на основі кисневмісних органічних сполук (оксигенатів), таких як ефіри, спирти. Наприклад метилтребутиловий ефір вже зараз широко використовується при виробництві товарних бензинів в якості октанозбільшувачої домішки. Як і всі оксигенати, він не утворює токсичних речовин при згорянні, має хороші експлуатаційні характеристики, однак він є стійким до хімічного розпаду і тому здатний накопичуватися в навколишньому середовищі (в зв'язку з цим метилтребутиловий ефір заборонений до використання в США з 2007 року). З інших відомих кисневмісних домішок, таких як метиловий, етиловий та ізопропіловий спирти, найбільший інтерес представляє етиловий спирт. На відміну від метанолу, він не токсичний і має вищу теплоту згоряння. Крім того, етанол в Україні отримується з біологічно відновлюваної сировини, що вигідно відрізняє його від ізопропанолу, який є продуктом нафтопереробки.

Основним недоліком багатокомпонентних бензоспиртових (бензанольних) палив є їх фазова нестабільність, викликана обмеженою взаємною розчинністю компонентів [1]. При виробництві бензоспиртових палив зазвичай використовується зневоднений спирт, що розчиняється в бензині в будь-яких співвідношеннях. Внаслідок гігроскопічності спирту, при транспортуванні і зберіганні відбувається обводнення бензоспиртової суміші з подальшим її розшаруванням при певній граничній концентрації води. У цьому зв'язку особливого значення набуває питання оперативного контролю якості (складу) автомобільних бензинових палив на всіх етапах виробництва, транспортування, зберігання та споживання.

До традиційних аналітичних способів визначення складу нафтових палив відносяться хроматографічний аналіз, методи ІК- і УФ-спектрометрія, атомно-емісійна спектроскопія. Однак ці методи вимагають складного і громіздкого обладнання та не придатні для проведення оперативного аналізу зразків палив. Серед них лише метод ІК-спектроскопії, хоч і в сильно спрощеному вигляді, інколи застосовується при розробці пристроїв для здійснення оперативного контролю складу бензоспиртових автомобільних палив.

Відомий спосіб для оперативного визначення концентрації спирту в бензиновому паливі [2-4], в якому розраховується співвідношення поглинання світла досліджуваною пробю на двох дискретних довжинах хвиль в ближній ІК області. При цьому перша довжина хвилі вибирається такою, що поглинається лише молекулами спирту (9,36 мкм для зв'язку C-O), друга довжина хвилі обирається такою, що не поглинається ні спиртом, ні бензином. Далі, використовуючи відповідні калібрувальні залежності, з розрахованого співвідношення поглинання світла визначається концентрація спирту в паливі. Недоліком цього способу є неповний аналіз складу досліджуваної проби, оскільки описуваний спосіб не дає можливості виявлення та визначення концентрації води в досліджуваній пробі. Зауважимо також про відносну складність та кошовність методу, які характерні для всіх оптичних вимірювальних систем.

Серед оптичних способів визначення спирту в складі бензину застосовуються також рефрактометричні методи. Так, відомий спосіб та відповідний пристрій для визначення співвідношення спирту і бензину в автомобільному паливі [5], що ґрунтується на залежності коефіцієнта заломлення бензоспиртової суміші від співвідношення в ній спирту і води. В запропонованому авторами пристрої потужність світлового променя на його виході залежить від величини коефіцієнта заломлення досліджуваної рідини. Вимірюючи вихідну потужність променя, з відповідної калібрувальної залежності визначалась концентрація спирту в паливі. Недоліком цього способу, як і в попередньому випадку, є неповний аналіз складу досліджуваної проби (відсутність визначення концентрації води в досліджуваній пробі) та невисока точність визначення кількості спирту, пов'язана з суттєвим розкидом величини показника заломлення чистого бензину (в межах 1,37-1,58 од.).

Аналіз розглянутих оптичних методів визначення спирту і води в автомобільному паливі свідчить про їх непридатність для проведення оперативного аналізу визначення вмісту спирту в складі бензанольних палив, оскільки вони вимагають конструювання складного оптичного обладнання, не дають можливості виявлення води та кількісного розрахунку її вмісту в паливі, а концентрація спирту часто визначається з великою похибкою.

Існують також хімічні методи визначення концентрації спирту в автомобільних паливах, що ґрунтуються на окисненні етилового спирту в оцтову кислоту. Відомий спосіб визначення вмісту спирту в автомобільному бензині [6], суть якого складається в реакції взаємодії дихромату калію з сірчаною кислотою в присутності етилового спирту, в результаті якої утворюється сіль, що змінює колір розчину. Спосіб передбачає екстракцію спирту з бензоспиртової суміші (зазвичай для цього використовують дистильовану воду) та взаємодію екстракту з окислювальною сумішшю. Незважаючи на малий час визначення спирту у бензині (2-3 хв.), даний спосіб має суттєвий недолік, пов'язаний з неможливістю визначення кількісного вмісту спирту у бензині, вказуючи лише про його наявність.

Відомий спосіб визначення спирту у бензині [7], в якому для компенсації вказаного недоліку пропонується додатково розбавляти отриманий водно-спиртовий екстракт дистильованою водою (від 25 до 125 разів в залежності від вмісту спирту в досліджуваній пробі) з наступним вимірюванням оптичної густини вже окисленого водно-спиртового розчину. При цьому вміст спирту у пробі бензину розраховують за градуальною залежністю вмісту спирту від оптичної густини, з урахуванням об'єму проби бензину, що аналізується, та розбавлення його водою. Вказаний спосіб найбільш точно визначає кількість спирту в бензині, але як і в попередньому випадку, не надає інформації про наявність та кількість води в досліджуваній пробі, є суто лабораторним і таким, що не допускає можливості автоматизації.

Таким чином, хімічні методи є суто лабораторними і відповідно не придатними для конструювання експрес-аналізаторів, які могли бути безпосередньо інтегровані, наприклад, в паливну систему стандартного автомобільного двигуна.

З точки зору конструювання приладів для експресного аналізу більш придатними є способи, засновані на аналізі електрофізичних характеристик палив, таких як питомий опір та діелектрична проникність. Вимірювання цих параметрів є стандартними, відомими методиками, які допускають можливість автоматизації при практичному застосуванні. Відомий спосіб та відповідний пристрій для визначення спирту в бензині [8], де авторами пропонується датчик на основі провідного полімеру, опір якого змінюється в залежності від концентрації спирту в бензині. Полімер нанесений на гребінчастий електрод, що занурюється в досліджуваний зразок бензину, електрод з'єднаний з мікропроцесорним пристроєм, який здійснює вимірювання опору полімерної плівки і проводить розрахунок вмісту спирту в бензоспиртовій суміші за допомогою відомої калібрувальної характеристики. Недоліком цього способу є відсутність можливості виявлення та розрахунку кількості води в досліджуваному паливі. Самий же датчик градується на суміші бензину і абсолютного спирту, і при наявності в паливі води градувальна залежність спотворюється.

Відомий спосіб та відповідний пристрій для визначення спирту в моторному паливі [9], в якому як сенсорний елемент використовується ємнісний датчик, вмонтований в паливну систему автомобіля. Вимірюючи ємність конденсатора і перераховуючи її в діелектричну проникність палива, за допомогою калібрувальної залежності визначається вміст спирту в бензині. Недоліком цього способу, як і в попередньому випадку, є відсутність можливості виявлення та розрахунку кількості води в досліджуваному паливі. Також визначення концентрації спирту проходить з великою похибкою при наявності води в досліджуваній пробі (оскільки сам датчик градується на суміші бензину і абсолютного спирту).

Найбільш близьким до способу, що заявляється, є метод для визначення води та спирту в моторних бензанольних паливах (Пат. ЕР 1902312 А2, МПК G01 N27/06), що включає прикладання до проби бензину змінного електричного струму та вимірювання опору і ємності досліджуваного зразка палива [10]. Визначення вмісту води та спирту проводиться із порівняння розрахованих значень питомого опору та діелектричної проникності з калібрувальною базою аналогічних параметрів, отриманих для бензоводоспиртових розчинів при певних, заздалегідь відомих співвідношеннях компонент. Перевагою даного способу є можливість одночасного визначення вмісту спирту і води в досліджуваному паливі, а недоліком - необхідність застосування двох датчиків (резистивного і ємнісного, що вмонтовані в паливну систему двигуна), і відповідно двох вимірювальних пристроїв, які забезпечують їх роботу. Крім того, вимірювання цих параметрів лише на одній фіксованій частоті 1 кГц, що не є оптимальною одночасно для обох вимірюваних параметрів, призводить до значної похибки у розрахунок питомого опору та діелектричної проникності, а із них й похибки вмісту води та спирту.

В основу запропонованого способу поставлено задачу підвищення точності вимірювання вмісту спирту і води в бензанольних паливах та зменшення до одного кількості датчиків і відповідно вимірювальних пристроїв, що забезпечують функціонування датчика.

Поставлена задача вирішується прикладанням до проби бензину змінного електричного струму, вимірюванням залежностей величин активної та реактивної складових імпедансу

досліджуваного бензину від частоти в діапазоні від 500 Гц до 10 кГц, та шляхом порівняння цих залежностей з теоретичними визначенням величини питомого опору і діелектричної проникності бензину, з яких за допомогою калібрувальної залежності визначають об'ємну концентрацію спирту та води.

Для обґрунтування можливості вирішення поставленого завдання треба розглянути процес проходження струму через електрохімічну комірку конденсаторного типу, заповнену досліджуваним бензанолюним паливом. Згідно з [11], еквівалентна електрична схема вказаної комірки в області середніх частот (500 Гц-10 кГц для бензанолюних палив) має вигляд паралельно сполучених міжелектродної ємності  $C$  і опору розчину  $R$  (фіг. 1), яку можна описати наступними рівняннями:

$$Re = \frac{R}{4\pi^2 C^2 R^2 v^2 + 1} \quad (1)$$

$$Im = \frac{2\pi C R^2 v}{4\pi^2 C^2 R^2 v^2 + 1} \quad (2)$$

де  $Re$ ,  $Im$  - активна та реактивна складові повного опору комірки,  $v$  - частота. З цих формул видно, що для визначення величин  $R$  та  $C$  достатньо провести вимірювання імпедансу на одній фіксованій частоті, як в прототипі. Дійсно, вирази (1) та (2) утворюють систему з двох рівнянь з двома невідомими. З іншого боку, найбільш точне визначення параметрів  $R$  та  $C$  буде проводитись при вимірюванні імпедансу на частоті  $v_{RC}$ , яка відповідає однаковим по величині струмам, що проходять окремо через верхнє та нижнє плечі еквівалентної схеми на фіг. 1. Положення  $v_{RC}$  на частотній вісі, як впливає з (1) та (2), визначається величинами  $R$  та

$$C: v_{RC} = \frac{1}{2\pi CR}$$

Внаслідок того, що величина добутку  $RC$  згідно з [12] може змінюватись на 4-5 порядків (в залежності від вмісту спирту та води в досліджуваній суміші), ускладнюється вибір оптимальної частоти  $v_{RC}$ , на якій буде проводитись вимірювання імпедансу електрохімічної комірки, оскільки навіть приблизний вміст спирту та води в досліджуваному паливі може бути невідомий. Для компенсації вказаного недоліку в прототипі застосовують два датчики, що працюють на фіксованій частоті, та вимірюють окремо опір та ємність розчину. В способі, що заявляється, використовується лише один ємнісний датчик (їм виступає конденсаторна електрохімічна комірка), а вимірювання частотної залежності імпедансу комірки, заповненої досліджуваним розчином, проводиться в усьому актуальному частотному діапазоні (згідно з [12] цей діапазон для бензанолюних палив становить 500 Гц - 10 кГц). В такому випадку активна та реактивна складові провідності реєструються більш точно, а відповідні значення питомого опору та діелектричної проникності будуть розраховуватися з мінімальною похибкою.

Фіг. 1 - Еквівалентна схема електрохімічної комірки конденсаторного типу заповненої бензанолюним паливом, діапазон частот 500 Гц - 10 кГц.

Фіг. 2 - Калібрувальна діаграма для визначення вмісту бензинової та водно-спиртової компонент в досліджуваній бензанолюній суміші, отримана за температури 20 °С; лінії сітки в горизонтальному та вертикальному напрямку відповідають рівним значенням відповідних параметрів.

Кінцевим результатом процедури порівняння експериментальних та теоретичних залежностей імпедансу від частоти є чисельний розрахунок електричних параметрів еквівалентної схеми вимірювальної системи (а саме, електропровідності та ємності), та наступний перерахунок отриманих величин у питомий опір та діелектричну постійну досліджуваного розчину. Далі із них за сформованою калібрувальною діаграмою визначається, по-перше, об'ємна концентрація бензинової та водно-спиртової компонент у бензанолюній суміші, по-друге, міцність власне водно-спиртової компоненти, із якої відповідно розраховується відносний вміст спирту та води. При цьому, оскільки розташування калібрувальної діаграми залежить від температури, при вимірюваннях повинна враховуватися величина навколишньої температури.

Таким чином, для отримання шуканих електрофізичних величин пропонується наступне:

1. Вимірювання частотних залежностей активної та реактивної складових імпедансу конденсаторної електрохімічної комірки, заповненої досліджуванним бензоводоспиртовим розчином (5-10 точок на декаду) в області частот 500 Гц - 10 кГц.

2. Проведення математичної апроксимації отриманих експериментальних частотних залежностей активної та реактивної складових імпедансу описуючими їх теоретичними виразами (1) та (2). Як початкове наближення по величині  $R$  приймається значення активної складової імпедансу на мінімальній частоті вимірів. Для отримання початкового наближення по величині  $C$  використовується значення реактивної складової імпедансу на максимальній

частоті вимірів (з урахуванням наближеної рівності:  $Im \approx \frac{1}{2\pi\nu C}$ ).

3. Розрахунок середніх значень величин  $R$  та  $C$ , отриманих з аналізу активної і реактивної частин імпедансу.

4. Розрахунок питомого опору та діелектричної проникності на основі отриманих усереднених значень  $R$  та  $C$ :  $\rho = R \frac{S}{d}$ ,  $\varepsilon = \varepsilon_0 C \frac{d}{S}$ , де  $S$  - площа електродів комірки,  $d$  - відстань між ними.

5. Визначення вмісту в паливі бензинової компоненти та міцності присутньої в паливі водно-спиртової компоненти за допомогою калібрувальної діаграми на Фіг. 2.

Приклад.

Дослідження зразка бензанолюного палива проводилось при температурі 20 °C у 2-електродній конденсаторній електрохімічній комірці з площею електродів  $S=200 \text{ см}^2$  та відстанню між ними  $h=1,5 \text{ мм}$ .

За допомогою стандартного вимірювача імітансу Е7-20 експериментально вимірювались спектральні залежності імпедансу зразка в смузі частот від 500 Гц до 10 кГц. Приймаючи за початкове значення опору рівень активної складової на мінімальній частоті вимірів, а за

початкове значення ємності - вираз  $C = \frac{1}{2\pi\nu Im}$  на максимальній частоті вимірів, через порівняння експериментальної і теоретичної кривих імпедансу та мінімізацію функції їх розходження методом найменших квадратів, проводився чисельний розрахунок величин  $R$  та  $C$ , що найбільш задовольняють процедурі мінімізації.

Вказаний розрахунок проводився як для активної, так і реактивної складових імпедансу. За результуючі значення параметрів  $C$  та  $R$  приймалися усереднені значення цих величин по обох залежностях.

Наступним кроком був розрахунок величини діелектричної проникності та питомого опору досліджуваного розчину з урахуванням площі  $S$  електродів конденсаторної комірки та відстані  $h$  між ними. Далі з калібрувальної діаграми (Фіг. 2) за отриманими значенням діелектричної проникності та питомого опору визначався вміст в паливі водно-спиртової (або бензинової) компоненти та міцність водно-спиртової компоненти.

Авторами експериментально перевірено, що використання одного ємнісного датчика, стандартного лабораторного вимірювача імпедансу Е7-20 та вказаної вище процедури обробки експериментальних даних дозволяє протягом 10-15 хвилин надійно визначити компонентний склад бензанолюного палива, при цьому похибка визначення вмісту водно-спиртової / бензинової об'ємної частини в складі бензанолюного палива складає не більше 1 об. %, а міцність самого водно-спиртового розчину визначається з похибкою не більше ніж 0,8 об. %.

Таким чином способ, що заявляється, дозволяє оперативно визначити вміст етилового спирту і води в автомобільному бензині з похибкою визначення кожної з компонент не більше 1 об. %.

Джерела інформації:

1. С.Н. Богданов, А.Н. Лаврик, А.С. Теребов. Обеспечение фазовой стабильности этанольных топлив для автомобильных двигателей //Вестник Южно-Уральского государственного университета, 2007, № 25 (97), с. 102-106.

2. Патент US5262645 A "Sensor for measuring alcohol content of alcohol gasoline fuel mixtures", МПК G01N21/35, G01N33/28, G01N21/31 від 16.11.1993.

3. Патент US5126570 A "Sensor and method for measuring alcohol concentration in an alcohol-gasoline mixture", МПК G01J1/16, G01N21/35, G01J5/12, F02D19/08, G01N33/28, G01N21/31 від 30.06.1992.

4. Патент US4594968 A "Process and device for determining the composition of an alcohol-petrol mixture, adapted to the automatic regulation of engines fed with fuel mixtures having a variable alcohol content", МПК G01N21/35 від 17.06.1986.
5. Патент US4770129 A "Sensor for mixing ratio of gasoline and alcohol", МПК G01N21/85, G01N33/28, G01J1/16, G01J1/44 від 13.09.1988.
6. Патент RU № 2258929 "Способ определения содержания спирта в автомобильном бензине", МПК G01N33/22, від 20.08.2005.
7. Патент на корисну модель UA 78744 U "Спосіб визначення спирту у бензині", МПК G01N33/22, від 25.03.2013.
10. Патент US5337018 A "Electronic sensor for determining alcohol content of fuels", МПК G01N27/06, G01N27/12, G01N33/28 від 09.08.1994.
9. Патент US4905655 A "Fuel injector assembly with an alcohol sensor", МПК G01N27/60, G01N33/28 від 06.03.1990.
15. Патент EP1902312 A2 "Method for the measurement of water and water-soluble components in non-aqueous liquids", МПК G01N27/06, G01N33/28, G01N27/04, G01N27/22 від 26.03.2008.
11. А.Л. Кукла, А.В. Мамыкин, А.С. Павлюченко, А.С. Майстренко. Экспресс анализатор параметров функциональных материалов на основе метода импедансной спектроскопии //Сенсорна електроніка і мікросистемні технології, 2012, т. 3(9), № 3, с. 6-15.
20. А.Л. Кукла, А.В. Мамыкин, А.С. Майстренко, Е.В. Полункин, Л.И. Старжинская. Использование метода импедансной спектроскопии для анализа бензанольных топлив //Технология и конструирование в электронной аппаратуре, 2015, надіслана в друк.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

25. Спосіб оперативного визначення вмісту етилового спирту і води в автомобільному бензині, що полягає в прикладанні до проби бензину змінного електричного струму і вимірюванні питомого опору та діелектричної проникності бензину з подальшим визначенням об'ємної концентрації спирту та води за допомогою калібрувальної залежності, який **відрізняється** тим, що змінний електричний струм прикладають в області частот від 500 Гц до 10 кГц, вимірюють залежності
30. величин активної та реактивної складових імпедансу досліджуваного бензину від частоти, а величини питомого опору та діелектричної проникності визначають шляхом порівняння цих залежностей з теоретичними.

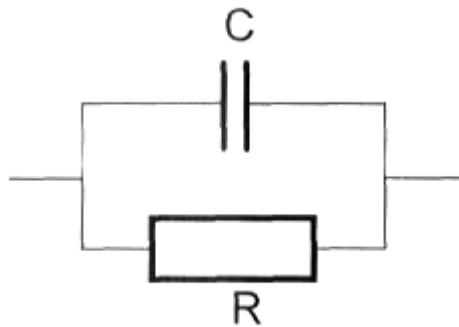


Fig. 1

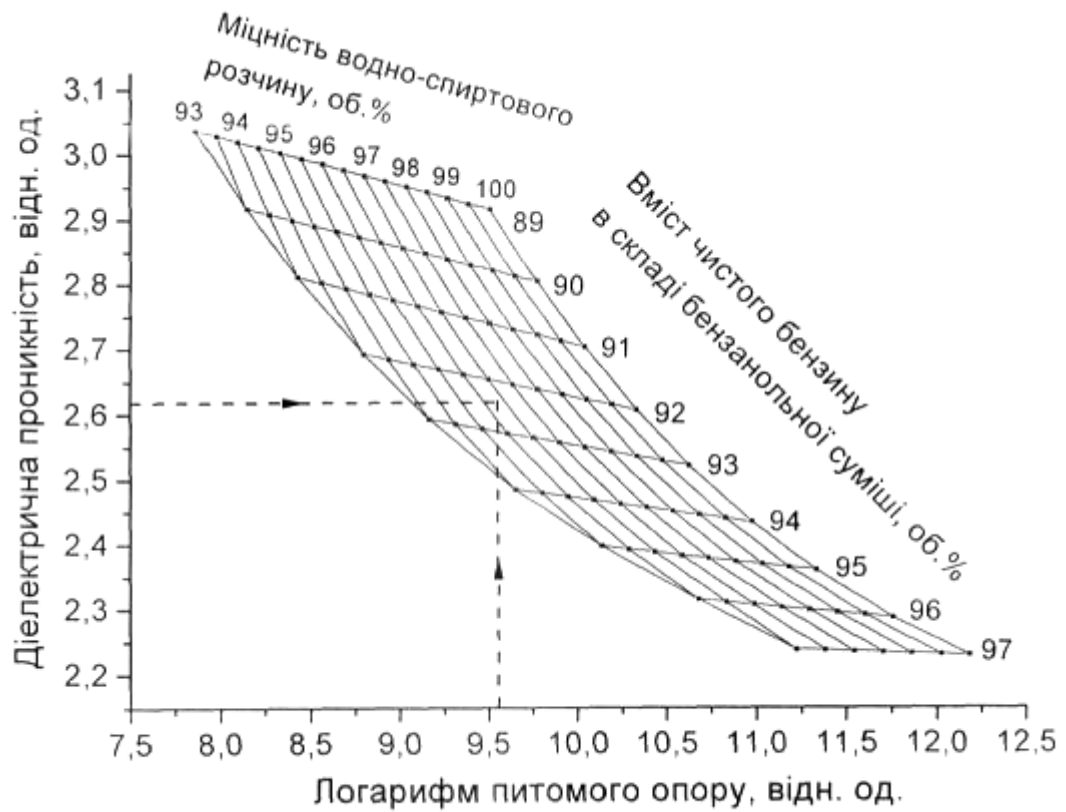


Fig. 2

Комп'ютерна верстка І. Мироненко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601