

Beata Altkorn

Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Aneta Rosiak

PKN ORLEN S.A., Płock

Wykorzystanie tablic alkoholometrycznych w oznaczaniu mocy bioetanolu stosowanego jako biokomponent benzyn silnikowych

Wprowadzenie

Według *Ustawy z 25 sierpnia 2006 roku o biokomponentach i biopaliwach ciekłych* [17] bioetanol jest to alkohol etylowy wytwarzany z biomasy (w tym bioetanol zawarty w eterze etylo-tert-butylovym lub eterze etylo-tert-amylowym). W treści niniejszej publikacji pojęcie „bioetanol” będzie odnoszone do alkoholu pochodzenia rolniczego stosowanego wyłącznie jako biokomponent benzyn silnikowych (lub surowiec do produkcji eteru etylo-tert-butylovego EETB).

Zgodnie z definicją podaną w normie PN-A-79528-3:2007 *Destylat rolniczy i alkohol etylowy rolniczy. Metody badań. Część 3: oznaczanie mocy*, moc jest to zawartość alkoholu określona jako stosunek objętości czystego alkoholu etylowego, zawartego w destylacie rolniczym lub alkoholu rolniczym, do całkowitej jego objętości w temperaturze 20°C. Identycznie definiuje moc poprzed-

nia edycja ww. normy, z roku 1993 [6] („moc spirytusu to zawartość alkoholu etylowego w spirytusie w temperaturze 20°C, wyrażona w procentach objętościowych”) oraz jeszcze wcześniejsza edycja z roku 1980 [5].

Pojęcie „mocy” powstało dla potrzeb charakteryzowania zawartości alkoholu w spirytusie przeznaczonym głównie do celów spożywczych. Kiedy je tworzono, nie istniał jeszcze rynek produkcji etanolu rolniczego stosowanego jako biokomponent do paliw silnikowych. Pojęcia „moc” oraz „zawartość alkoholu etylowego” nie są bynajmniej równoznaczne i tożsame. Moc jest umownym sposobem wyrażania zawartości etanolu (C₂H₅OH) w mieszaninach etanol-woda, w tym również bioetanolu, na podstawie pomiaru gęstości produktu, a nie wynikiem bezpośredniego pomiaru zawartości etanolu z użyciem metod analizy chemicznej lub instrumentalnej.

Specyfikacje obligatoryjne i normatywne bioetanolu

Próbka bioetanolu składa się z czystego chemicznie etanolu, metanolu, tzw. alkoholi fuzlowych, czyli alkoholi wyższych, aldehydów wyższych (fuzlowych) i wody. Składnikiem głównym jest etanol, pozostałe to: metanol i zanieczyszczenia powstałe w procesie technologicznym otrzymywania bioetanolu, często określane ogólnym mianem „fuzli” (bioetanol może zawierać również szereg innych zanieczyszczeń, o innym składzie chemicznym, niemających jednak wpływu na wartość mocy).

Pierwszą specyfikację etanolu paliwowego w Polsce opracowano w 1996 roku w Instytucie Technologii Nafty jako ZN-96/MPIH/NF-214 [19]. Norma podaje wymagania dla etanolu paliwowego – bioetanolu. Normę tę znowelizowano w 2003 roku jako ZN/MGiPS/NF-214/2003 [18]. Na tej wersji normy oparto wymagania rozporządzenia z 2005 roku [10]. Rozporządzenie to zawiera wymagania dla etanolu paliwowego stanowiącego komponent benzyny silnikowej, natomiast – jako metody badań parametrów

jakościowych – powołano w nim metody analizy dotyczące etanolu jako spirytusu spożywczego (alkoholu etylowego). Akty te obejmowały określenie parametru mocy jako wskaźnika zawartości alkoholu etylowego.

Pierwszą europejską specyfikacją dla bioetanolu stosowanego jako komponent benzyny silnikowej (zgodnej z wymaganiami normy EN 228) ustanowiono po raz pierwszy w grudniu 2007 roku jako EN 15376 [3]; definiuje ona bioetanol, stosowany do maksimum 5% (V/V), jako komponent benzyn silnikowych. Na jej podstawie opracowano specyfikację obligatoryjną – rozporządzenie w sprawie wymagań jakościowych dla biokomponentów, metod badań jakości biokomponentów oraz sposobu pobierania próbek biokomponentów [12]. W wyniku prac normalizacyjnych ustanowiono nową metodę określania zawartości alkoholi w bioetanolu, metodą bezpośredniego pomiaru z wykorzystaniem techniki chromatografii gazowej, po uwzględnieniu zawartości wody w produkcie. Specyfikacja normatywna dla bioetanolu nie zawiera już określenia mocy jako wskaźnika zawartości etanolu. Wy-

nik określenia mocy nie musi (choć może) być podawany na świadectwach jakości bioetanolu.

Bioetanol jest produktem akcyzowym, dlatego też od momentu ustanowienia nowej specyfikacji obligatoryjnej określenie mocy dalej pozostaje obligatoryjne, ze względu na konieczność rozliczenia zużycia etanolu, określoną odrębnymi przepisami prawa, a mianowicie:

- rozporządzeniem Ministra Finansów w sprawie dokumentu dostawy, ewidencji wyrobów akcyzowych objętych zwolnieniem od akcyzy ze względu na ich przeznaczenie, warunków i sposobu ich zwrotu oraz środków skażających alkohol etylowy [9],
- rozporządzeniem Ministra Finansów w sprawie maksymalnych norm dopuszczalnych ubytków i dopuszczalnych norm zużycia wyrobów akcyzowych [8], wraz z późniejszymi zmianami.

Aktualne i poprzednie edycje specyfikacji obligatoryjnych i normatywnych dla bioetanolu zestawiono w tablicy 1 (w zakresie parametrów dotyczących zawartości alkoholu w bioetanolu).

Tablica 1. Porównanie poprzedniej i aktualnej specyfikacji dla bioetanolu stosowanego jako biokomponent do paliw silnikowych w zakresie parametrów powiązanych z zawartością alkoholi

Specyfikacja normatywna	ZN/MGiPS/NF-214/2003 <i>Etanol paliwowy – Bioetanol</i> [18]	PN-EN 15376:2012 <i>Etanol jako komponent benzyny silnikowej. Wymagania i metody badań</i>
Specyfikacja obligatoryjna – opracowana na podstawie specyfikacji normatywnej	<i>Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z 19 października 2005 r. w sprawie wymagań jakościowych dla biokomponentów oraz metod badań jakości biokomponentów</i>	<i>Rozporządzenie Ministra Gospodarki z 17 grudnia 2010 r. w sprawie wymagań jakościowych dla biokomponentów, metod badań jakości biokomponentów oraz sposobu pobierania próbek biokomponentów</i>
	specyfikacja nieaktualna	specyfikacja aktualna
Moc w temp. 20°C [% (V/V)]	minimum 99,6	–
Zawartość etanolu i alkoholi wyższych C ₃ –C ₅ [% (m/m)]	–	minimum 98,7
Zawartość alkoholi wyższych C ₃ –C ₅ % (m/m) % (V/V)	– maksimum 2	maksimum 2,0 –
Zawartość metanolu % (V/V) g/100 ml % (m/m)	maksimum 0,2 maksimum 0,16 –	– – maksimum 1,0
Zawartość wody % (m/m) % (V/V)	maksimum 0,40 maksimum 0,32	maksimum 0,300 –

Metody oznaczania mocy

Dyrektywa Rady z dnia 27 lipca 1976 roku w sprawie zbliżenia ustawodawstw Państw Członkowskich odnoszących się do tablic alkoholometrycznych (nr 76/766/EWG)

stwierdza, że: „Począwszy od 1 stycznia 1980 roku Państwa Członkowskie nie mogą kwestionować danych dotyczących zawartości alkoholu określonych za pomocą

tablic alkoholometrycznych utworzonych na podstawie wzoru podanego w Załączniku oraz na podstawie pomiarów przeprowadzonych za pomocą alkoholomierzy i densymetrów do alkoholu, posiadających cechy i znaki EWG lub przyrządów zapewniających co najmniej taką samą dokładność, z powodów związanych ze stosowaniem tych tablic lub przyrządów. [...] W celu określenia zawartości alkoholu za pomocą przyrządów przewidzianych w dyrektywie Rady z 27 lipca 1976 roku w sprawie zbliżenia ustawodawstwa Państw Członkowskich dotyczących alkoholomierzy i densymetrów do alkoholu należy wykonać następujące czynności:

- odczytać wskazanie alkoholomierza lub densymetru do alkoholu w temperaturze mieszaniny,
- zmierzyć temperaturę mieszaniny.

Wyniki otrzymuje się za pomocą międzynarodowych tablic alkoholometrycznych.

Wzór do obliczania międzynarodowych tablic alkoholometrycznych mieszanin alkoholu etylowego i wody [...] należy stosować dla temperatur z zakresu od -20°C do $+40^{\circ}\text{C}$.

Tablice, o których mowa w dyrektywie, to międzynarodowe tablice alkoholometryczne, wydane w Paryżu w roku 1975 jako *Europejska rekomendacja OIML nr R22-en*¹.

Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2011/17/UE w sprawie uchylecia dyrektyw Rady 71/317/EWG [...], 76/766/EWG i 86/217/EWG w odniesieniu do metrologii [1] mówi, że: „[...] Chociaż dyrektywa Rady 76/766/EWG z dnia 27 lipca 1976 r. w sprawie zbliżenia ustawodawstw państw członkowskich odnoszących się do tablic alkoholometrycznych przewiduje całkowitą harmonizację, większość jej treści zawarto w rozporządzeniach Unii dotyczących pomiaru zawartości alkoholu w winach i napojach spirytusowych, czyli w rozporządzeniu Komisji (EWG) nr 2676/90 z dnia 17 września 1990 r., określającym wspólnotowe metody analizy wina i rozporządzeniu Komisji (WE) nr 2870/2000 z dnia 19 grudnia 2000 r. ustanawiającym wspólnotowe metody referencyjne dla analizy napojów spirytusowych. Międzynarodowe normy odnoszące się do **tablic alkoholometrycznych** są takie same, jak normy określone w dyrektywie 76/766/EWG, i nadal mogą być podstawą dla przepisów krajowych. [...] Dyrektywy [...] 76/765/EWG z dnia 27 lipca 1976 r. w sprawie zbliżania ustawodawstw państw członkowskich dotyczących alkoholomierzy i densymetrów do alkoholu [...] są technicznie przestarzałe, nie odpowiadają aktualnie-

mu stanowi techniki pomiarowej lub dotyczą przyrządów, które nie podlegają rozwojowi technologicznemu i są coraz rzadziej używane”.

Dyrektywa 76/766/EWG zostanie uchylona 1 grudnia 2015 r., ale Polska powinna wydać do 30 listopada 2015 r., a stosować od 1 grudnia 2015 r. przepisy ustawowe, wykonawcze i administracyjne niezbędne do zapewnienia zgodności w tym zakresie. Jest to zatem właściwy moment na podjęcie prac normalizacyjnych w tym obszarze.

Przeliczenia gęstość – moc

Zasada oznaczenia mocy alkoholu polega na oznaczeniu gęstości próbki destylatu rolniczego lub alkoholu etylowego rolniczego w temperaturze 20°C i odczytaniu na tej podstawie mocy z tablic alkoholometrycznych. Jako odpowiednie metody oznaczania gęstości wskazano metodę piknometryczną, metodę pomiaru gęstościomierzem cyfrowym, tj. metodę oscylacyjną, pomiar alkoholomierzem lub areometrem. Procedura oznaczania gęstości poszczególnymi metodami w celu obliczenia mocy jest dokładnie opisana w normie PN-A-79528-3:2007 [7]. W tablicy 2 pokazano zestawienie parametrów badania dla poszczególnych metod oznaczania mocy.

Ww. norma przewiduje również możliwość oznaczenia gęstości metodą pomiaru z użyciem wagi hydrostatycznej, ale praktycznie metoda ta nie jest stosowana. Pierwsze dwie metody są najczęściej stosowane do pomiarów poza laboratorium, np. podczas czynności kontrolnych dokonywanych przez Służbę Celną. Trzy ostatnie można wykonać jedynie w warunkach laboratoryjnych. Wartość gęstości jest następnie przeliczana za pomocą tablic alkoholometrycznych na umowną zawartość etanolu, zdefiniowaną jako moc.

Istnieją dwa krajowe akty prawne, które w sposób obligatoryjny określają sposób oznaczania mocy etanolu pochodzenia rolniczego, czyli bioetanolu:

1. *Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 25 stycznia 2007 r. w sprawie metod analiz alkoholu etylowego pochodzenia rolniczego oraz metody pobierania próbek do celów urzędowej kontroli pod względem jakości handlowej* [14]. Jest to akt powiązany z ustawą z 18 października 2006 roku o wyrobie napojów spirytusowych [16]. Rozporządzenie to stwierdza, że w alkoholu pochodzenia rolniczego należy również oznaczać zawartość alkoholu etylowego, wyrażoną w procentach objętościowych, w sposób podany w załączniku do tego rozporządzenia. Jako obligatoryjna metoda oznaczania mocy podana jest metoda pomiaru gęstości z wykorzystaniem elektronicznego gęstościo-

¹ OIML – *Organisation Internationale de Métrologie Légale* (Międzynarodowa Organizacja Metrologii Prawnej).

Tablica 2. Sposób podawania wyników oznaczenia gęstości i mocy w zależności od metody pomiaru

Wyposażenie pomiarowe	alkoholomierz	densymetr do alkoholu (areometr)	gęstościomierz oscylacyjny	piknometr
Mierzona wielkość	moc w temperaturze pomiaru	gęstość	gęstość + odczyt mocy	gęstość
Sposób wyznaczenia mocy w temperaturze pomiaru	odczyt bezpośredni z alkoholomierza	odczyt z tablic	pomiar	odczyt z tablic
Dokładność pomiaru gęstości	–	0,0002 g/cm ³	0,00001 g/cm ³	0,0001 g/cm ³
Sposób obliczenia mocy w temperaturze odniesienia 20°C	wykorzystanie tablic alkoholometrycznych	wykorzystanie tablic alkoholometrycznych	wykorzystanie tablic alkoholometrycznych (mogą być wbudowane w pamięć aparatu)	wykorzystanie tablic alkoholometrycznych
Obligatoryjna dokładność podawania wartości mocy w temperaturze 20°C	0,1% (V/V)	0,1% (V/V)	0,1% (V/V)	0,1% (V/V)

mierza o dokładności pomiaru co najmniej 0,08% objętościowego (czyli może być lepsza, np. 0,0001%), wyskalowanego w procentach objętościowych alkoholu etylowego, pomiar wykonuje się w temperaturze 20°C. Z powyższym rozporządzeniem stoi jednak w sprzeczności norma PN-A-79528-3:2007 *Destylat rolniczy i alkohol rolniczy. Metody badań. Część 3: Oznaczanie mocy*, która zaleca podawanie wyniku określenia mocy bez względu na to, jak precyzyjna jest stosowana metoda pomiaru, w identyczny sposób, tj. z dokładnością do 0,1% – dostosowaną do metody najmniej dokładnej, tj. do pomiaru mocy alkoholomierzem.

2. Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 25 maja 2006 r. w sprawie liczbowych danych odniesienia dla mieszanin alkoholu etylowego i wody [13] jest aktem powiązany z ustawą z dnia 11 maja 2001 r. *Prawo o miarach* [15]. Określa ono cztery obligatoryjne metody oznaczania mocy „[...] za pomocą przyrządu pomiarowego o odpowiedniej dokładności, w szczególności:

- alkoholomierza lub densymetru do alkoholu;
- piknometru;
- gęstościomierza oscylacyjnego;
- wagi hydrostatycznej”.

Zgodnie z ww. rozporządzeniem, w celu wyznaczenia mocy należy zmierzyć gęstość, ułamek masowy lub ułamek objętościowy (czyli moc) oraz temperaturę mieszaniny etanol-woda. Rozporządzenie nie określa, jak należy podawać wynik pomiaru mocy (z jaką dokładnością), chociaż wskazuje metody pomiaru o różnej dokładności. Nie wskazuje też metody referencyjnej.

Międzynarodowe tablice alkoholometryczne stosuje się w kilku celach, m.in. do:

- przeliczenia zmierzonej gęstości na moc, w przypadku tych metod oznaczania, w których moc nie jest wynikiem bezpośredniego pomiaru,
- przeliczeń pomiędzy sposobami wyrażenia mocy (ułamkiem objętościowym a masowym),
- przeliczeń dotyczących pomiarów gęstości i mocy w różnych temperaturach.

Dyrektywa Rady z dnia 27 lipca 1976 roku w sprawie zbliżenia ustawodawstw Państw Członkowskich odnoszących się do tablic alkoholometrycznych [2] stwierdza, że „[...] począwszy od dnia 1 stycznia 1980 r. Państwa Członkowskie nie mogą kwestionować danych dotyczących zawartości alkoholu określonych za pomocą tablic alkoholometrycznych utworzonych na podstawie wzoru podanego w Załączniku oraz na podstawie pomiarów przeprowadzonych za pomocą alkoholomierzy i densymetrów do alkoholu, posiadających cechy i znaki EWG [...] z powodów związanych ze stosowaniem tych tablic [...]. Począwszy od dnia 1 stycznia 1980 r. Państwa Członkowskie muszą zabronić wyrażania zawartości alkoholu w sposób nie spełniający wymogów niniejszej dyrektywy”. W załączniku dyrektywa podaje wzór do obliczania międzynarodowych tablic alkoholometrycznych dla mieszanin alkoholu etylowego i wody oraz określa, że w celu dotrzymania wymogów dyrektywy 76/766/EWG w sprawie alkoholomierzy i densymetrów do alkoholu należy „[...] odczytać wskazanie alkoholomierza lub densymetru do alkoholu, zmierzyć temperaturę mieszaniny i uzyskać wynik za pomocą międzynarodowych tablic alkoholometrycznych”.

Krajową implementacją dyrektywy o tablicach alkoholometrycznych jest *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 25 maja 2006 roku w sprawie liczbowych danych odniesienia dla mieszanin alkoholu etylowego i wody* [13]. W paragrafie 5.1 przywołuje ono ten sam wzór matematyczny, zastosowany do skonstruowania tablic, co dyrektywa; a w załączniku – tę samą tabelę współczynników liczbowych. Aktualne wydanie było poprzedzone wydaniem z 2003 roku [11], które po raz pierwszy wprowadziło międzynarodowe tablice alkoholometryczne do stosowania.

Polska norma PN-A-79528-3:2007 *Destylat rolniczy i alkohol rolniczy. Metody badań. Część 3: Oznaczanie mocy* dopuszcza stosowanie do obliczeń mocy nie tylko podstawowych tablic alkoholometrycznych z aktualnego rozporządzenia (czyli obligatoryjnych tablic między-

narodowych), ale również polskich, starych tablic alkoholometrycznych ujętych w książce Tomasza Plebańskiego i Bogumiły Ogonowskiej *Wzorcowe tablice alkoholometryczne w temperaturze odniesienia 20°C* [4]. W *Rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 25 maja 2006 r. w sprawie liczbowych danych odniesienia dla mieszanin alkoholu etylowego i wody* [13], w paragrafie 2.2, mianem „podstawowe tablice alkoholometryczne” określa się tablice zawarte w załączniku 3 rozporządzenia, zawierające podstawowe, wyliczone liczbowe dane odniesienia dla mieszanin etanolu i wody, zaś „tablice alkoholometryczne” to tablice zawierające liczbowe dane odniesienia dla mieszanin, stosowane do prawidłowego obliczania zawartości (mocy) alkoholu w tych mieszaninach.

W przypadku oznaczania mocy z wykorzystaniem

Tablica 3. Porównanie tablic alkoholometrycznych z aktualnego rozporządzenia i zawartych we *Wzorcowych tablicach alkoholometrycznych* [4]

Tablice zawarte w:	<i>Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 25 maja 2006 r. w sprawie liczbowych danych odniesienia dla mieszanin alkoholu etylowego i wody</i> [13]	<i>Wzorcowe tablice alkoholometryczne</i> [4]
Gęstość w funkcji temperatury w zakresie od -20°C do $+40^{\circ}\text{C}$ co 1°C i ułamka masowego w zakresie od najmniejszej osiągalnej wartości do 100% co 1% – najmniejsza wartość odpowiada wartości ułamka masowego, przy którym w danej temperaturze mieszanina zaczyna krzepnąć	Tablica I najmniejsza wartość: 19% (m/m)	Tablica 3 najmniejsza wartość: 26% (wag.)
Gęstość w funkcji temperatury w zakresie od -20°C do $+40^{\circ}\text{C}$ co 1°C i ułamka objętościowego w zakresie od najmniejszej osiągalnej wartości do 100% co 1%	Tablica II najmniejsza wartość: 23% (V/V)	Tablica 4 najmniejsza wartość: 32% (obj.)
Gęstość w temperaturze 20°C w funkcji ułamka masowego w zakresie od 0% do 100% co 0,1%	Tablica IIIa	Tablica 1
Ułamek objętościowy w funkcji ułamka masowego w zakresie od 0% do 100% co 0,1%	Tablica IIIb	Tablica 5 zamiast „ułamka masowego” jest „stężenie w procentach wagowych”
Gęstość w temperaturze 20°C w funkcji ułamka objętościowego w zakresie od 0% do 100% co 0,1%	Tablica IVa	Tablica 2 zamiast „ułamka objętościowego” jest „stężenie alkoholu etylowego % obj.”
Ułamek masowy w funkcji ułamka objętościowego w zakresie od 0% do 100% co 0,1%	Tablica IVb	Tablica 6 przeliczenie stężeń (% wag.) w procentach wagowych na moc spirytusu (% obj.)
Ułamek masowy w funkcji gęstości w temperaturze 20°C w zakresie od $789,3\text{ kg/m}^3$ do $998,2\text{ kg/m}^3$ co $0,1\text{ kg/m}^3$	Tablica Va	brak
Ułamek objętościowy w funkcji gęstości w temperaturze 20°C w zakresie od $789,3\text{ kg/m}^3$ do $998,2\text{ kg/m}^3$ co $0,1\text{ kg/m}^3$	Tablica Vb	brak

gęstościomierza oscylacyjnego dla nowszych modeli tego aparatu nie ma potrzeby manualnego posługiwania się tablicami alkoholometrycznymi. Posiadają one tablice alkoholometryczne w pamięci aparatu, a przeliczenie zmierzonej gęstości na moc następuje automatycznie.

Polskie *Wzorcowe tablice alkoholometryczne* [4] to wydany przez Wydawnictwa Naukowo-Techniczne w 2007 roku reprint, czyli ponowne wydanie bez żadnych zmian, wcześniejszego wydania z 1967 roku. Książka ta zawiera polskie, a zatem nie międzynarodowe tablice alkoholometryczne, opracowane przed wejściem w życie *Dyrektywy Rady z dnia 27 lipca 1976 r. w sprawie zbliżenia ustawodawstw Państw Członkowskich odnoszących się do tablic alkoholometrycznych*, czyli przed 1 stycznia 1980 roku. Polskie tablice alkoholometryczne wprowadzono do stosowania przepisami wydanymi przez Prezesa Centralnego Urzędu Jakości i Miar (CUJiM) z 21 lipca 1967 roku (Dziennik Urzędowy CUJiM Nr 49, poz. 2, 875/1). W 1993 roku urząd powrócił do przedwojennej nazwy Główny Urząd Miar. Niestety, na jego stronach internetowych brak jest informacji, czy istnieje dokument anulujący ww. przepisy, natomiast znajduje się tam rozporządzenie Ministra Gospodarki w sprawie danych odniesienia dla mieszanin alkoholu etylowego i wody [13] – w ramach harmonizacji unijnych i krajowych przepisów metrologicznych.

Zważywszy, że polskie tablice alkoholometryczne stanowią reprint z 1967 roku, to, z dzisiejszego punktu widzenia:

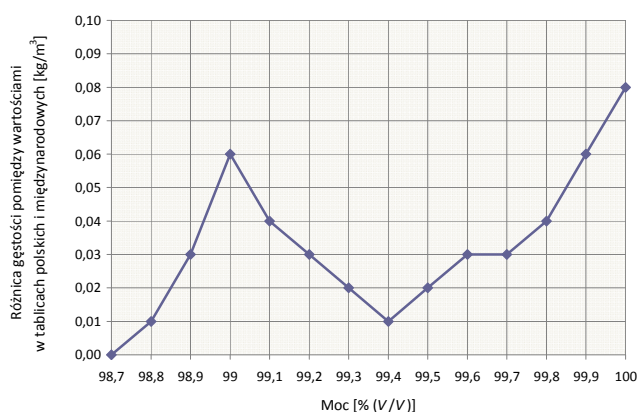
- terminologia jest przestarzała i aktualnie niestosowana, np. tablice posługują się pojęciem wagi zamiast masy,
- tablice te zostały skonstruowane w oparciu o inną matematyczną formułę obliczeniową niż wskazana w dyrektywie i rozporządzeniu,
- jednostki stosowane w tych tablicach są przestarzałe, niezgodne z obowiązującym układem SI: gęstość jest wyrażona w g/cm^3 zamiast w kg/m^3 , stężenie etanolu jest wyrażone w procentach wagowych zamiast w ułamku masowym,
- nie zawierają obligatoryjnych poprawek uwzględniających zmianę napięcia powierzchniowego mieszaniny etanol–woda dla pomiarów wykonywanych w temperaturze znacznie różniącej się od temperatury odniesienia $20^{\circ}C$ (a zarówno latem, jak i zimą temperatura pomiaru znacznie różni się od $20^{\circ}C$),
- numeracja tablic jest całkowicie różna od numeracji analogicznych tablic międzynarodowych w rozporządzeniu (patrz tablica 3), a rozporządzenie w swojej treści w różnych paragrafach przywołuje konkretne numery tablic międzynarodowych do wykonania

konkretnych rodzajów obliczeń, co stwarza problemy wykonawcze,

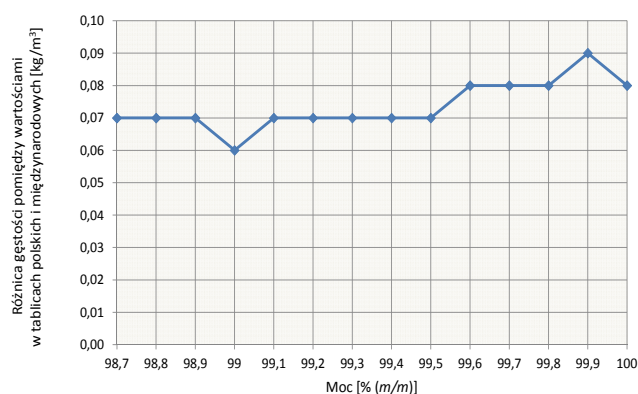
- tablice dodatkowe nr 12–18 są całkowicie zdezaktualizowane (były skonstruowane dla okresu, który już w 1967 roku był okresem przejściowym, przed planowanym wtedy wycofaniem pewnych wielkości i przepisów metrologicznych).

W tablicy 3 zaprezentowano porównanie numeracji i zawartości tablic z *Wzorcowych tablic alkoholometrycznych* [4] w stosunku do obligatoryjnych międzynarodowych tablic alkoholometrycznych.

Jak wynika z przytoczonego powyżej zestawienia danych, tablice nie są w pełni zgodne z obligatoryjnymi, międzynarodowymi (podstawowymi) tablicami alkoholometrycznymi. Z formalnego punktu widzenia, posługiwanie się nimi prowadzi do uzyskania innych wartości liczbowych niż posługiwanie się tablicami z aktualnego rozporządzenia. Pokazano to na przykładach poniżej dla dwóch podstawowych przeliczeń danych: zależności gę-



Rys. 1. Różnica gęstości pomiędzy wartościami podanymi w polskich i międzynarodowych tablicach alkoholometrycznych w zakresie mocy 98,7÷100% (V/V)



Rys. 2. Różnica gęstości pomiędzy wartościami podanymi w polskich i międzynarodowych tablicach alkoholometrycznych w zakresie mocy 98,7÷100% (m/m)

Tablica 4. Zależność gęstości od mocy wyrażonej w ułamku objętościowym – różnice wartości porównywanych tablic dla wybranych wartości mocy

	<i>Wzorcowe tablice alkoholometryczne w temperaturze odniesienia 20°C [4]</i>	<i>Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 25 maja 2006 r. w sprawie liczbowych danych odniesienia dla mieszanin alkoholu etylowego i wody [13]</i>	Różnica gęstości pomiędzy <i>Wzorcowymi tablicami...</i> a rozporządzeniem, po przeliczeniu g/cm ³ na kg/m ³
Wydanie	WNT, 1967 r., reprint z 2007 r.	25 maja 2006 r.	
Tablica nr	2	IVa	
Moc wyrażona w ułamku objętościowym w temp. 20°C	gęstość mieszaniny etanol-woda w temp. 20°C		
	[g/cm ³]	[kg/m ³]	
0,00	0,99820	998,20	0,00
20,0	0,97357	973,56	0,01
30,0	0,96222	962,21	0,01
40,0	0,94802	948,05	-0,03
80,0	0,85928	859,27	0,01
95,0	0,81143	811,38	0,05
96,0	0,80747	807,42	0,05
98,0	0,79899	798,90	0,09
98,7	0,79568	795,68	0,00
98,8	0,79522	795,21	0,01
98,9	0,79476	794,73	0,03
99,0	0,79431	794,25	0,06
99,1	0,79381	793,77	0,04
99,2	0,79331	793,28	0,03
99,3	0,79281	792,79	0,02
99,4	0,79231	792,30	0,01
99,5	0,79182	791,80	0,02
99,6	0,79132	791,29	0,03
99,7	0,79082	790,79	0,03
99,8	0,79032	790,28	0,04
99,9	0,78982	789,76	0,06
100,0	0,78932	789,24	0,08

stości od mocy wyrażonej w ułamku objętościowym (tablica 4) i zależności gęstości od mocy wyrażonej w ułamku masowym, dla zakresu mocy od 0 do 100,0% (V/V) mocy. W tablicach 4 i 5 przedstawiono wybrane dane liczbowe odczytane bezpośrednio z tablic, natomiast na rysunkach 1 i 2 zaprezentowano graficznie różnicę pomiędzy wartościami różnicy gęstości, odczytanymi z tablic polskich i tablic międzynarodowych, w funkcji mocy w zakresie od 98,9% do 100%, który obejmuje moc właściwą dla bioetanolu oraz uwzględnia nieco niższą jej wartość, która może wystąpić dla bioetanolu niespełniającego wymagań w zakresie zawartości etanolu i alkoholi wyższych.

Na rysunku 1 przedstawiono graficznie różnicę gęstości pomiędzy tablicami polskimi i międzynarodowymi, po przeliczeniu wartości z tablic polskich, podanych w g/cm³, na jednostkę SI, tj. kg/m³, w zakresie wartości wyróżnionych kolorem zielonym i niebieskim w tablicy 5 (kolorem niebieskim oznaczono zakres wartości mocy charakterystyczny dla bioetanolu stosowanego jako biokomponent benzyn silnikowych).

Jak wynika z rysunku 1, różnica wartości gęstości odczytanej z tablic polskich i międzynarodowych w funkcji tych samych wartości mocy wyrażonej ułamkiem objętościowym nie jest wartością stałą, ale w przedstawionym

Tablica 5. Zależność gęstości od mocy wyrażonej w ułamku masowym – różnice wskazań tablic

	<i>Wzorcowe tablice alkoholometryczne w temperaturze odniesienia 20°C [4]</i>	<i>Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 25 maja 2006 r. w sprawie liczbowych danych odniesienia dla mieszanin alkoholu etylowego i wody [13]</i>	Różnica gęstości pomiędzy <i>Wzorcowymi tablicami...</i> a rozporządzeniem, po przeliczeniu g/cm ³ na kg/m ³
Wydanie	1967 r., reprint z 2007 r.	25 maja 2006 r.	
Tablica nr	1	IIIa	
Moc wyrażona w ułamku masowym w temp. 20°C	gęstość mieszaniny etanol-woda w temp. 20°C		
	[g/cm ³]	[kg/m ³]	
0,00	0,99820	998,20	0,00
20,0	0,96861	968,61	0,00
30,0	0,95379	953,78	0,01
40,0	0,93515	935,15	0,00
80,0	0,84342	843,39	0,03
95,0	0,80422	804,14	0,08
96,0	0,80136	801,27	0,05
98,0	0,79545	795,38	0,07
98,7	0,79333	793,26	0,07
98,8	0,79303	792,96	0,07
98,9	0,79272	792,65	0,07
99,0	0,79241	792,35	0,06
99,1	0,79211	792,04	0,07
99,2	0,79180	791,73	0,07
99,3	0,79149	791,42	0,07
99,4	0,79118	791,11	0,07
99,5	0,79087	790,80	0,07
99,6	0,79057	790,49	0,08
99,7	0,79026	790,18	0,08
99,8	0,78995	789,87	0,08
99,9	0,78964	789,55	0,09
100,0	0,78932	789,24	0,08

przedziale wartości mocy zawiera się w przedziale pomiędzy 0 kg/m³ a 0,08 kg/m³.

Na rysunku 2 przedstawiono graficznie różnicę gęstości pomiędzy tablicami polskimi i międzynarodowymi, po przeliczeniu wartości z tablic polskich, podanych w g/cm³, na jednostkę SI, tj. kg/m³, w zakresie wartości wyróżnionych kolorem zielonym i niebieskim w tablicy 5 (kolorem niebieskim oznaczono zakres wartości mocy charakterystyczny dla bioetanolu stosowanego jako biokomponent benzyn silnikowych).

Jak wynika z rysunku 2, różnica wartości gęstości odczytanej z tablic polskich i międzynarodowych dla tych samych wartości mocy wyrażonej ułamkiem masowym ma bardziej stały charakter niż dla mocy wyrażonej ułamkiem

objętościowym i – w przedstawionym przedziale wartości mocy – w większości przypadków jest zawarta w przedziale pomiędzy 0,07 kg/m³ a 0,08 kg/m³. Treść polskich tablic, określona w 1967 roku na podstawie jeszcze wcześniejszych danych doświadczalnych, pochodzi sprzed 27 lipca 1976 roku (kiedy to ustanowiono międzynarodowe tablice alkoholometryczne). W chwili pierwszego opublikowania stanowiły one niewątpliwie chlubę polskiej alkoholometrii. Posługiwanie się tablicami jest bardzo wygodne – książka zawiera czytelne i bardzo dobrze skonstruowane przykłady oraz tablice z danymi zamiast wzorów przeliczeniowych do liczenia poprawek. Nie bez znaczenia jest też fakt, że – wydana w twardej oprawie – stanowi wygodne narzędzie podczas przeliczeń dokonywa-

nych w terenie, poza laboratorium, podczas czynności kontrolnych. Jednak obecnie widać – z zupełnie wyrwywkowego porównania treści tablic – że polskie tablice alkoholometryczne z 1967 roku, wydane jako reprint w 2007 roku, nie są zgodne z obligatoryjnymi, międzynarodowymi, wydanymi później tablicami. Różnice w danych liczbowych w tablicach nie są może duże, niemniej, zgodnie

z literą prawa, należy posługiwać się wyłącznie obligatoryjnymi, międzynarodowymi tablicami alkoholometrycznymi. Jeśli choćby w jednym punkcie istnieje różnica pomiędzy wartościami obligatoryjnymi (zamieszczonymi w obligatoryjnych tablicach alkoholometrycznych) a wartościami zawartymi w polskich tablicach alkoholometrycznych z 1967 roku, to sprzeczność istnieje.

Podsumowanie

Norma PN-A-79528-3:2007 *Destylat rolniczy i alkohol rolniczy. Metody badań. Część 3: Oznaczanie mocy* wymaga przeprowadzenia prac normalizacyjnych w celu usunięcia sprzeczności z aktami prawnymi, a mianowicie:

1. Wymaga usunięcia z jej treści polskich *Wzorcowych tablic alkoholometrycznych w temperaturze odniesienia 20°C* i pozostawienia jedynie obligatoryjnych, międzynarodowych tablic alkoholometrycznych, gdyż akt normalizacyjny nie może znajdować się w sprzeczności z aktem prawnym, jakim jest rozporządzenie Ministra Gospodarki w sprawie liczbowych danych odniesienia dla mieszanin alkoholu etylowego i wody.
2. Wymaga zróżnicowania sposobu zaokrąglania wyniku określenia mocy, w zależności od dokładności stosowanej metody pomiaru, w miejsce jednego sposobu podawania wyniku, z dokładnością do 0,1% – ten sposób podawania wyniku jest dostosowany do najmniej dokładnej metody pomiaru mocy (densymetrem/alkoholomierzem). Tymczasem podawanie wyniku z dokładnością do 0,1% stoi w sprzeczności z *Rozporządzeniem Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 25 stycznia 2007 r. w sprawie metod analiz alkoholu etylowego pochodzenia rolniczego oraz metody pobierania próbek do celów urzędowej kontroli pod względem jakości handlowej*, które jako obligatoryjną metodę oznaczania mocy dopuszcza wyłącznie metodę pomiaru gęstości z wykorzystaniem elektronicznego gęstościomierza o dokładności pomiaru wyższej niż 0,1%, a mianowicie co najmniej 0,08% objętościowego alkoholu etylowego. Prace normalizacyjne Komitetu

Technicznego CEN nr 222 ds. Przetworów Naftowych i Cieczy Eksploatacyjnych doprowadziły do ustanowienia specyfikacji dla tego etanolu pochodzenia rolniczego, który stosowany jest w przemyśle rafineryjnym jako biokomponent do produkcji benzyn silnikowych, odrębnej od specyfikacji alkoholu etylowego rolniczego o tej samej zawartości alkoholu etylowego, ale stosowanego do innych celów, np. spożywczych lub medycznych, jak również do ustanowienia szeregu norm określających metody badań parametrów jakościowych ww. bioetanolu. Wobec powyższego oraz istniejących sprzeczności w zasadach podawania dokładności wyniku określenia mocy, wymienionych powyżej, zachodzi potrzeba podjęcia prac normalizacyjnych w ostatnim wspólnym obszarze dla bioetanolu i etanolu rolniczego – w zakresie określenia mocy. Wykorzystanie gęstościomierza oscylacyjnego pozwala na uzyskanie wyniku z dużą dokładnością, co stwarza potencjalną możliwość określania mocy z dokładnością lepszą niż obligatoryjne 0,1%. Ponieważ najbardziej rozpowszechnioną w przemyśle rafineryjnym metodą pomiaru gęstości jest pomiar tą właśnie metodą, naturalne jest, że nowa norma dla określania mocy bioetanolu powinna wykorzystywać tę metodę do określania mocy. Norma PN-A-79528-3:2007 dotycząca określania mocy w alkoholu rolniczym nie podaje precyzji określenia mocy alkoholu etylowego rolniczego, dlatego też nowa norma powinna tę precyzję określić w oparciu o wyniki badań międzylaboratoryjnych, które należy w tym celu przeprowadzić.

Literatura

- [1] Dyrektywa Parlamentu Europejskiego i Rady 2011/17/UE z dnia 9 marca 2011 r. w sprawie uchylecia dyrektyw Rady 71/317/EWG, 7/347/EWG, 71/349/EWG, 74/148/EWG, 75/31/EWG, 76/765/EWG, 76/766/EWG i 86/217/EWG w odniesieniu do metrologii (Dz.U. L 71/1–71/3).
- [2] Dyrektywa Rady z dnia 27 lipca 1976 r. w sprawie zbliżenia ustawodawstw Państw Członkowskich odnoszących się do *tablic alkoholometrycznych (76/766/EWG)* (Dz.U. L 262, 27/09/1976, s. 0149–0152).
- [3] EN 15376:2007 *Automotive fuels – Ethanol as a blending component for petrol – Requirements and test methods*.
- [4] Plebański T., Ogonowska B.: *Wzorcowe tablice alkoholometryczne w temperaturze 20°C*. Warszawa, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 2007.

- [5] PN-A-79528:1980 *Spirytus – Metody badań.*
- [6] PN-A-79528-03:1993 *Spirytus (alkohol etylowy) – Metody badań – Oznaczanie mocy.*
- [7] PN-A-79528-3:2007 *Destylat rolniczy i alkohol etylowy rolniczy. Metody badań. Część 3: Oznaczanie mocy.*
- [8] *Rozporządzenie Ministra Finansów z dnia 24 lutego 2009 r. w sprawie maksymalnych norm dopuszczalnych ubytków i dopuszczalnych norm zużycia wyrobów akcyzowych (Dz.U. Nr 32., poz. 242, wraz z późniejszymi zmianami).*
- [9] *Rozporządzenie Ministra Finansów z dnia 30 sierpnia 2010 r. w sprawie dokumentu dostaw, ewidencji wyrobów akcyzowych objętych zwolnieniem od akcyzy ze względu na ich przeznaczenie, warunków i sposobu ich zwrotu oraz środków skażających alkohol etylowy (Dz.U. Nr 160, poz. 1075).*
- [10] *Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z dnia 19 października 2005 r. w sprawie wymagań jakościowych dla biokomponentów, metod badań jakości biokomponentów (Dz.U. Nr 218, poz. 1845).*
- [11] *Rozporządzenie Ministra Gospodarki, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 5 lutego 2003 r. w sprawie liczbowych danych odniesienia dla mieszanin alkoholu etylowego i wody (Dz.U. Nr 38, poz. 331).*
- [12] *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 17 grudnia 2010 r. w sprawie wymagań jakościowych dla biokomponentów, metod badań jakości biokomponentów oraz sposobu pobierania próbek biokomponentów (Dz.U. Nr 249, poz. 1668).*
- [13] *Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 25 maja 2006 r. w sprawie liczbowych danych odniesienia dla mieszanin alkoholu etylowego i wody (Dz.U. Nr 106, poz. 716).*
- [14] *Rozporządzenie Ministra Rolnictwa i Rozwoju Wsi z dnia 25 stycznia 2007 r. w sprawie metod analiz alkoholu etylowego pochodzenia rolniczego oraz metody pobierania próbek do celów urzędowej kontroli pod względem jakości handlowej (Dz.U. Nr 24, poz. 154).*
- [15] *Ustawa z dnia 11 maja 2001 r. Prawo o miarach (Dz.U. Nr 63, poz. 636).*
- [16] *Ustawa z dnia 18 października 2006 r. o wyrobie napojów spirytusowych oraz o rejestracji i ochronie oznaczeń geograficznych napojów spirytusowych (Dz.U. Nr 208, poz. 1539).*
- [17] *Ustawa z dnia 25 sierpnia 2006 r. o biokomponentach i biopaliwach ciekłych (Dz.U. Nr 169, poz. 1199).*
- [18] ZN/MGiPS/NF-214/2003 *Etanol paliwowy – Bioetanol.*
- [19] ZN-96/MPIH/NF-214 *Etanol paliwowy – Bioetanol.*



Dr inż. Beata ALTKORN – adiunkt, kierownik Zakładu Analiz Naftowych Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie, autor wielu norm z zakresu badania produktów naftowych i biopaliw. Autor projektów badawczych, specjalista w zakresie uregulowań prawnych związanych z produktami naftowymi oraz autor ekspertyz z zakresu metod badań paliw silnikowych.



Mgr inż. Aneta ROSIAK – absolwentka Wydziału Technologii Chemicznej Politechniki Warszawskiej. Od 2002 roku jest zatrudniona w PKN ORLEN S.A. – kieruje Działem ds. Biopaliw, który jest odpowiedzialny za wykonanie Narodowego Celu Wskaźnikowego w zakresie biopaliw oraz projekty związane z biopaliwami.