

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra chemie



Perspektivy využití biopaliv z živočišných tuků

Diplomová práce

Autor práce: Bc. Jaroslav Kolář

Obor studia: Živočišná produkce

Vedoucí práce: doc. Ing. Vladimír Hönig, Ph.D.

© 2019 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci "Perspektivy využití biopaliv z živočišných tuků" jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

V Praze dne _____

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu mé diplomové práce doc. Ing. Vladimíru Hönigovi, Ph.D za cenné informace, poskytnutou odbornou literaturu a odborné vedení mé diplomové práce. Dále chci poděkovat mé rodině za trpělivost a pevné nervy při mé výchově.

Perspektivy využití biopaliv z živočišných tuků

Abstract

Jelikož světové zásoby neobnovitelných zdrojů energie se neustále zmenšují a spotřeba paliv se zvyšuje, lidstvo je nuceno hledat alternativní zdroje paliv. Právě jednou z možných cest, jak částečně uspokojit poptávku po energii, je výroba biopaliv. V této práci jsou popsány dnes nejběžnější typy biopaliv, jejich výroba a dopady na životní prostředí. Zvláště je pak kladen důraz na biopaliva druhé generace, která jsou vyráběná z odpadní biomasy. Tato surovina zatím stojí na okraji energetického zájmu. V současné době se převážná část biopaliv vyrábí v tzv. první generaci. Biopaliva vzniklá v této generaci se vyrábějí ze záměrně pěstované biomasy.

Odpadní živočišné tuky jsou energeticky bohaté a produkují se v kafilerních provozovnách. Experimentální část práce se zabývá problematikou získávání živočišných tuků, jejich chemickým složením a přeměnou na biopalivo. Bylo vyrobeno biopalivo transesterifikací živočišného tuku. Získanému methylesteru živočišného tuku byly měřeny kvalitativní parametry. Dále se práce zaměřuje na porovnání fyzikálních a chemických vlastností různých poměrů směsí methylesteru živočišného tuku s motorovou naftou.

Bylo zjištěno, že methylester živočišného tuku vykazuje velice špatné nízkoteplotní vlastnosti. Jelikož je bod tuhnutí paliva (CFPP) 8 °C, není toto palivo vhodné pro celoroční použití ve vznětových spalovacích motorech. Druhým nedostatkem je nízká oxidační stabilita. V ostatních parametrech palivo vykazovalo normální, či nadprůměrné hodnoty, které mu umožňují použití ve vznětových motorech. U směsí methylesteru živočišného tuku s motorovou naftou bylo zjištěno, že nejlepší parametry palivo vykazovalo při smísení 20 % methylesteru živočišného tuku a 80 % motorové nafty. V tomto poměru se zlepšily především nízkoteplotní vlastnosti a oxidační stabilita. Palivo je pak použitelné do -22 °C a hodnota oxidační stability se zvýšila ze 44 minut na 20 hodin.

Z výsledků experimentální části práce vyplývá, že výroba biopaliva z odpadních živočišných tuků je efektivní způsob, jak použít tento druh biomasy. Toto palivo vykazuje při výše zmíněné koncentraci s motorovou naftou výborné výsledky. Vzhledem k tomu a ke skutečnosti, že palivo je produkováno z odpadních zdrojů, se dá predikovat, že množství takto vyprodukované bionafty se bude zvyšovat.

Klíčová slova: biopalivo, bionafta, nafta, hydrogenovaný olej, spalovací motor

Perspectives and use of biofuels of animal fats

Summary

Since the world reserves of non-renewable energy sources are constantly shrinking while fuel consumption is increasing, mankind is forced to seek alternative fuel resources. One of the possible ways to partially satisfy demand for energy is the production of biofuels. This work describes contemporary most common types of biofuels, their production and environmental impacts. Particular emphasis is placed on biofuels of second generation, which are produced from waste biomass. This raw material is still on the edge of energy interest. Currently, the vast majority of biofuels are produced in the so-called first generation. Biofuels produced in this generation are produced from deliberately grown biomass.

Waste animal fats are rich in energy and are produced in rendering plants. The experimental part of the work deals with the issue of animal fats, their chemical composition and conversion into biofuel. Biofuel was produced by transesterification of animal fat. Samples of obtained animal fat methyl ester were qualitatively evaluated and the physical and chemical ratios of mixtures of animal fat methyl ester with diesel were tested.

The animal fat methyl ester has been found to exhibit very poor low temperature properties. As the fuel pour point (CFPP=Cold Filter Plugging Point) is 8 °C, this fuel is not suitable for all-year use in compression ignition engines. The second drawback is the low oxidation stability. In other parameters, the fuel showed normal or above average values that allow it to be used in diesel engines. Mixtures of animal fat methyl ester with diesel fuel have been found to have the best fuel performance when mixed with 20% methyl ester and 80% diesel. Especially low-temperature properties and oxidation stability improved in this ratio. The fuel is then usable to -22 °C and the oxidation stability value increased from 44 minutes to 20 hours.

The results of experimental part of the work show that the production of biofuel from waste animal fat is an effective way to use this kind of biomass. This fuel has excellent results at the above-mentioned diesel fuel concentration. Given the fact that fuel is produced from waste sources, it can be predicted that the amount of biodiesel thus produced will increase.

Keywords: biofuel, biodiesel, diesel, hydrogenised oil, petrol engine

Obsah

1	Úvod	1
2	Cíl práce a hypotéza práce	2
2.1	Hypotéza práce	2
2.2	Cíl práce	2
3	Fosilní paliva – ropa	3
4	Biopaliva	4
4.1.1	Stav biopaliv v Evropské unii.....	4
4.1.2	Stav biopaliv v České republice.....	6
4.1.3	Kritéria udržitelnosti	7
4.1.4	Evropská směrnice RED 2.....	8
4.1.5	Druhy současných biopaliv	10
4.2	Metody tvorby biopaliv	11
4.2.1	První generace	11
4.2.2	Druhá generace.....	12
4.2.3	Třetí generace	13
4.3	Zdroje živočišných tuků	13
4.3.1	Právní předpisy Evropské unie.....	15
4.3.2	Kafilerní odpad.....	15
4.3.3	Kafilerní tuky	16
4.3.4	Odpadní tuky z potravinářského průmyslu.....	16
4.3.5	Ostatní tuky.....	17
4.4	Metody transformace tuků	17
4.4.1	Bez transformace	17
4.4.2	Transesterifikace.....	18
4.4.3	Hydrogenace	21
4.5	Metody extrakce tuků	22
4.5.1	Extrakční metody	23
4.5.2	Kvalitativní parametry tuků	23
4.5.3	Srovnání parametrů AFME a MEŘO.....	25
4.6	Jakostní normy	25
5	Metodika	26
5.1	Vstupní surovina	26
5.2	Jakostní ukazatele paliva	27
5.3	Methylester živočišného tuku	32
5.4	Produkce skleníkových plynů	34

6	Výsledky experimentu.....	34
6.1	Stanovení parametrů paliva.....	35
6.1.1	Bod vzplanutí	35
6.1.2	Kinematická viskozita.....	36
6.1.3	Destilační křivka	37
6.1.4	Cold filter plugging point	38
6.1.5	Cetanový index	38
6.1.6	Oxidační stabilita.....	39
7	Diskuze.....	40
8	Závěr	44
9	Literatura.....	46
10	Seznam použitých zkratk a symbolů.....	52

1 Úvod

Tato diplomová práce se zabývá problematikou kapalných biopaliv. Volně navazuje na mou bakalářskou práci s názvem „Biopaliva, trendy a vyhlídky“, která byla zpracována jako literární rešerše k problematice rozdílných typů biopaliv a generací, ve kterých jsou produkována. V současné době se stále zmenšují zásoby ropy, přičemž spotřeba neustále narůstá. Počátkem roku 1980 se denně vytěžilo přibližně 61 milionů barelů ropy denně, v roce 2017 to již bylo téměř 100 milionů barelů ropy za den (BP, 2018). Jelikož zásoby ropy nejsou nevyčerpatelné, tak jsou lidé nuceni hledat alternativní zdroje energie.

Jednou z možností, jak částečně uspokojit poptávku po kapalných biopalivech pro vznětové motory je jejich tvorba z olejů a tuků. V současné době je největší objem kapalných biopaliv produkován v tzv. první generaci. Biopaliva vyrobené v této generaci se produkují ze záměrně pěstované biomasy (Schubert et al., 2009). V České republice jde o dnes nejvíce produkováný methylester řepkového oleje (MEŘO). Avšak biopaliva produkována v těchto generacích disponují nejhoršími ekonomickými a ekologickými výsledky. Je to dáno tím, že tuto biomasu je nutné záměrně vypěstovat (Vaněk, 2012). Tím stoupá cena a zhoršuje se ekologická bilance, jelikož pro vypěstování je potřeba vstupu zemědělské techniky, která spaluje naftu a produkuje skleníkové plyny. Tato práce se zabývá problematikou biopaliv vyrobených z tzv. druhé generaci. V této generaci se biopaliva produkují z odpadních a vedlejších surovin (Mousdale, 2008). Pro výrobu bionafty to jsou nejvíce odpadní živočišné tuky. Z důvodů produkce biopaliva z odpadní suroviny, která již existuje a není nutné jí vypěstovat ani vyrábět stoupá ekologická hodnota biopaliva a snižuje se výrobní cena. Při produkci biopaliva z odpadních živočišných tuků hraje roli kvalita a cena vstupní suroviny. Z hlediska kvality jde zejména o druh zvířete, ze kterého tuk pochází a kvalita zpracování tuku (Chakraborty et al., 2013). Většina bionafty první i druhé generace je dnes vyráběna transesterifikací. Nedostatkem methylesterů tuků a olejů je nízká oxidační stabilita a velice špatné nízkoteplotní vlastnosti (Víšek et Pokorný, 2013). Proto jsou smíchávány s motorovou naftou, která při vyšším poměru tento nedostatek částečně vyrovnává. Případně lze pro zlepšení nízkoteplotních vlastností použít různá aditiva (Encinar et al., 2011).

2 Cíl práce a hypotéza práce

2.1 Hypotéza práce

Bionafta z odpadních materiálů má špatné nízkoteplotní vlastnosti ve srovnání s bionaftou z rostlinných olejů. Výrobní kapacity bionafty z živočišných tuků naráží na nedostatek vstupních surovin v ČR.

2.2 Cíl práce

Cílem této práce je charakterizovat možnosti výroby bionafty z odpadních živočišných tuků a experimentálně ověřit vlastnosti vybraných paliv.

Analyzovat zdroje odpadních živočišných tuků, popsat rozdílné složení tuků v závislosti na zdroji a zaměřit se na parametry paliva. Dále porovnat a vyhodnotit vlastnosti směsí methylesteru živočišného tuku s motorovou naftou a experimentálně ověřit, při jaké koncentraci vyrobené palivo vykazuje nejlepší výsledky. Z hlediska nízkoteplotních vlastností a oxidační stability je cílem určit, jak zlepšit tyto parametry.

3 Fosilní paliva – ropa

Fosilní paliva jsou dnes nejvíce využívaným zdrojem energie. Bohužel ale neobnovitelným. Mezi tato paliva se řadí uhlí, ropa a zemní plyn.

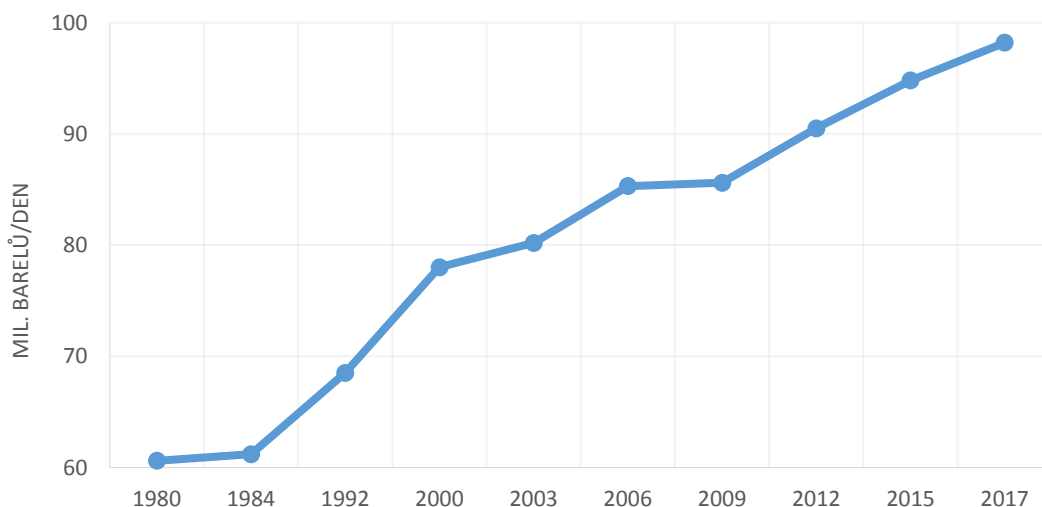
Teorie vzniku ropy předpokládá postupný rozklad organické hmoty termogenickou reakcí za anaerobních podmínek. Jde o rozklad organického materiálu za působení vysoké teploty a tlaku, kdy se hmota nejprve přemění na kerogen a dále na ropu a zemní plyn.

Ropa je černě zbarvená olejovitá tekutina lehčí než voda. Nachází se v nerovnoměrně rozprostřených a zároveň vydatných ložiskách. Petrografie, věda zkoumající vznik a vlastnosti hornin, řadí ropu společně s uhlím a zemním plynem mezi kaustobiolity. Jedná se o označení hořlavých organogenních sedimentů. Je to kapalná směs krátkých uhlovodíků, která obsahuje uhlovodíky v tuhém i plynném skupenství a také organické sloučeniny, které mají ve své sloučenině vázaný jeden, či více heteroatomů kyslíku, síry, či dusíku (Djebbar et al., 2012).

Frakční destilací ropy (tzv. rektifikací), lze získat více částí lišících se teplotou varu. Uhlovodíky s nejnižším bodem baru získáváme jako první. Naopak frakce, která obsahuje látky s nejvyšší teplotou varu, je destilována až jako poslední (Matějovský, 2005).

Neustálý nárůst spotřeby fosilních paliv ve světě, který již dnes atakuje hranici téměř sto milionů barelů ropy za den, nás nutí hledat její udržitelnou alternativu. Na obrázku 3.1 je znázorněna spotřeba ropy od roku 1980 do roku 2017. Jednou z možných variant je výroba kapalných biopaliv z obnovitelných zdrojů (Brown, 2017).

Obrázek 3.1 Spotřeba ropy ve světě



Zdroj: (BP, 2018)

4 Biopaliva

Biopaliva vznikly z obnovitelných zdrojů. Liší se od sebe druhem použité biomasy, technologií výroby a výsledným produktem. Z hlediska výroby biopaliv je možné dnes produkovat tyto látky ve třech výrobních generacích. Tyto generace se liší druhem použité biomasy a technologií zpracování (Schubert et al., 2009).

Tato práce se zabývá kapalnými biopalivy pro vznětové motory, které se vyrábějí ve druhé generaci.

4.1.1 Stav biopaliv v Evropské unii

Roku 1997 se začíná v Evropské unii po podepsání Kjótského protokolu odvíjet nová etapa v produkci alternativních paliv a zintenzivňují se snahy o snižování tzv. skleníkových plynů. Mimo Kjótského protokolu existuje i několik forem publikací, které mají za úkol občanům spolkových zemí přiblížit problematiku alternativních paliv, škodlivosti emisí skleníkových plynů a vysvětlit nejnovější trendy, které jsou v tomto odvětví testovány. Z publikací se jedná zejména o tzv. Zelené a Bílé knihy, které budou popsány v následujících kapitolách. V těchto knihách bylo umožněno lidem se svobodně vyjádřit k řešené problematice a můžou tak potencionálně ovlivnit další směr v tomto odvětví (Svítil a Polák, 2005).

Kjótský protokol

V prosinci roku 1997 byl ve městě Kjót v Japonsku podepsán u příležitosti 3. konference smluvních stran OSN tzv. Kjótský protokol. Tento protokol byl dodatek k Rámcové smlouvě OSN, která se zabývá postupnou změnou klimatu. Tato publikace, která vyzývá a zavazuje k redukci emisí skleníkových plynů a popisuje různé způsoby dosažení vytyčených cílů u smluvních států, vstoupila v platnost o 7 let později (Kuryiama et Abe, 2018)

Omezení v ní obsažená se vztahují především na produkci oxidu uhličitého (CO₂), oxidu dusného (N₂O), methanu (CH₄), ale i dalších plynů, které jsou tvořeny jako vedlejší produkt při spalování paliv. Tyto látky se smluvní země zavázaly snížit o min. 5,2 % oproti roku 1990 v kontrolním období 2008–2012 (Svítil a Polák, 2005).

Závazky, které z Kjótského protokolu vzešly, mohou státy plnit několika způsoby. Prvním je, že redukce emisí musí probíhat na ploše daného státu. Dále ovšem protokol připouští snížení emisí na ploše jiného státu a také zahrnuje možnosti za poplatek vykoupit

tzv. nevyčerpané emise od sousedního státu. Kjótský protokol byl signifikován Českou republikou 23. srpna 1998. Republika se zavázala k postupnému snížení emisí o 8 % (Svítil a Polák, 2005).

Následující tabulka č. 4.1 znázorňuje procentický podíl emisí skleníkových plynů, které se jednotlivé státy zavázaly splnit.

Tabulka 4.1 Hodnoty snížení emisí skleníkových plynů dle Kjótského protokolu

Hodnota	Státy
8 %	Česká republika, Bulharsko, Belgie, Estonsko, Dánsko, Francie, Finsko, Itálie, Irsko, Lucembursko, Litva, Lotyšsko, Monako, Rakousko, Nizozemsko, Německo, Portugalsko, Rumunsko, Řecko, Slovensko, Španělsko, Slovinsko, Švédsko
7 %	USA
6 %	Kanada, Maďarsko, Polsko, Japonsko
5 %	Chorvatsko
0 %	Ruská federace, Ukrajina, Nový Zéland
-1 %	Norsko
-8 %	Austrálie
-10 %	Island

Zdroj: Svítal a Polák, 2005

Zelené knihy

Zelená kniha je jednou z dvojice dokumentů vydané Evropskou unií v roce 1985, kam dodnes mohou její občané přidávat své názory na danou problematiku a přispívat tak k celospolečenské diskuzi na toto téma. Dále tak mohou částečně určovat směr, kterým se Evropské společenství bude ubírat v otázkách tvorby biopaliv a lidé mohou ovlivňovat konkrétní zákony a směrnice ještě před tím, než vstoupí v platnost (Adámková, 2008).

První zelenou knihou, která pojednávala o škodlivých důsledcích produkce skleníkových plynů a jejich vztah ke změně klimatu byla vydána roku 1997. Nesla název „Přizpůsobení se změně klimatu v Evropě – možnosti pro postup Evropské unie“. Tato kniha pojednávala o možnostech řešení problému se skleníkovými plyny. Stanovila cíl do roku 2020 snížit emise skleníkových plynů o 20 %. Do roku 2050 to pak má být 50 % oproti roku 1990 (Komise evropských společenství, 2007).

Bílé knihy

Bílá kniha je derivát Zelené knihy. V Bílé knize jsou zpracovány návrhy na spolupráci společenství v dané oblasti. Jejím cílem je zahájit diskusi o nastoleném tématu na úrovni evropského společenství. Když Rada evropského společenství Bílou knihu schválí, je možné počítat s danou problematikou jako základem akčního programu. Tato publikace není závazná. Vydání Bílé knihy navazuje na vydání Zelené knihy (Adámková, 2008).

Evropská dopravní politika pro rok 2010: čas rozhodnutí

V roce 2001 vydala Evropská komise bílou knihu, která nesla název „Evropská dopravní politika pro rok 2010: čas rozhodnutí“. V této publikaci se popisuje, že znečištění, které vzniká z dopravy, je závažným problémem a je hlavním zdrojem znečištění ovzduší ve městech. Tato bílá kniha byla první, která požadovala snížení emise skleníkových plynů, především CO₂ z nově vyrobených aut. V návaznosti na tuto knihu se Evropské automobilové společnosti zavázaly ke snížení emisí CO₂ o 25 % (Hromádko, 2012).

4.1.2 Stav biopaliv v České republice

Na začátku května roku 2004 Česká republika vstoupila do Evropské Unie a od této doby je její legislativa nejvíce ovlivňována směrem, kterým se celé Evropské společenství ubírá. Jelikož spotřeba fosilních paliv má ve světě stoupající tendenci, Česká republika není výjimkou. Česká republika se vstupem do Evropské unie zavázala nejen postupně snižovat produkci oxidu uhličitého (CO₂), ale také postupným nahrazováním fosilních paliv palivy alternativními. Česká republika se v této problematice řídí evropskou směrnicí 2003/30/ES, která členskými státy ukládá minimální objem, který bude v palivech nahrazen biopalivy na jejich národních trzích. Uvádí referenční hodnoty od roku 2005, kdy byla stanovena hodnota energetického obsahu (e.o.) na 2 %. Pro rok 2010 to již mělo být 5,75 % e.o. Podle směrnice 2009/28/ES by se do roku 2020 měl mísený podíl bioethanolu a bionafty opět zvýšit. Minimální hranice je 10 %. Dalším z požadavků je minimální snížení skleníkových plynů o 35 % (Hykyšová, 2012).

V oblasti kapalných biopaliv se v současné době jedná především o mísení tzv. biosložky do standardních fosilních paliv. Kapalná paliva v České republice jsou nejvíce zastoupena naftou a benzínem. Do nafty je mísen biosložka, která obsahuje v největší míře methylester řepkového oleje a do benzínu se mísí bioethanol. Jde o líh, který byl vyroben ze sacharidových, či lignocelulozových komponent (Triantafyllidis, 2013).

4.1.3 Kritéria udržitelnosti

Kritéria udržitelnosti biopaliv jsou upravována příslušnými zákony a jejich novelami, které se vztahují k udržitelnosti dopadů na půdu a na produkci oxidu uhličitého (CO₂). Pro stanovení kritérií udržitelnosti biopaliv existuje od roku 2002 novela zákona 86/2002 Sb., vztahující se na ochranu ovzduší, která má za úkol kontrolovat dokumenty vztahující se na palivo.

Stanovené cíle novely zákona:

1. transpozice kritérií udržitelnosti obsažených ve směrnicích 2009/30/ES a také dále ve směrnici 2009/28/ES,
2. dohlíží nad státní správou a zkoumá její výkon v realizaci transponovaných směrnic,
3. oproti roku 2010 je snaha o snížení min. 6 % skleníkových plynů do roku 2020 z dodaných pohonných hmot,
4. dohled nad akreditací, certifikací a autorizovaném ověřování výkazů o plnění kritérií udržitelnosti.

(Hykyšová, 2012)

Biopaliva, jež splňují tato kritéria udržitelnosti, si mohou dodavatelé těchto látek započítávat do plnění povinností mísení minimálního procentického podílu biopaliv.

Kritéria udržitelnosti omezující pěstování biopaliv na travnatých porostech s vysokou biologickou diverzifikací, v zalesněné krajině, na území, kde žijí původní druhy a na kterých nejsou patrné žádné známky lidské činnosti. Taktéž zahrnují plochy chráněné zákonem, mokřady, rašeliniště a plochy s rozlohou přesahující jeden hektar se stromy vyššími než pět metrů a porostem koruny přesahující více než 30 % objemu (Hykyšová, 2012).

Ve vztahu k CO₂ musela do konce roku 2016 biopaliva uspořit během celého životního cyklu nejméně 35 % emisí skleníkových plynů ve srovnání s fosilní alternativou a od začátku roku 2017 již musela být úspora nejméně 50 %. Dále od začátku roku 2018 musela při používání biopaliv vzniklých v zařízeních, která jsou v provozu od 1. ledna 2017 nebo později, být úspora minimálně 60 % (Hromádko et Miler, 2011).

Kontrola plnění kritérií je opatřena směrnicí, která požaduje, aby informace o palivu byly podrobeny nezávislému auditu. Autorizovaná osoba je oprávněna vydávat certifikáty. Zároveň provádí v horizontu jednoho roku kontroly jednotlivých osob a pěstitelům biomasy

následně stačí místo certifikace vydávat samostatné prohlášení o shodě s kritérii udržitelnosti. Kontrolováno pak je minimálně 3 % pěstitelů (Hykyšová, 2012).

Kontrolní orgány

Celní úřady dohlížejí na dodavatele pohonných hmot. Ten má povinnost snížit emise skleníkových plynů. Celní úřad také kontroluje platnost a kompletnost dokladů v případě dovozu biopaliva. Ministerstvo zemědělství dohlíží nad správností dílčích prohlášení a prohlášeních pěstitelů biomasy. Inspekce životního prostředí dále dohlíží nad správností a úplností údajů uváděných v prohlášení o shodě s kritérii udržitelnosti a je oprávněna udělovat případné pokuty za porušení povinností při vydávání prohlášení. Až při dodržení všech těchto kroků je tedy palivo možno označovat jako biopalivo (Hykyšová, 2012).

4.1.4 Evropská směrnice RED 2

Směrnice Evropského parlamentu a Rady s označením 2009/28/ES, která byla představena v říjnu roku 2012, se věnuje problematice podpory využívání energie z obnovitelných zdrojů. V Evropském parlamentu se jí začalo přezdívat RED 2 (v překladu Renewable Energy Directive for the period after 2020). Tato směrnice, spolu se směrnicí 98/70/ES o problematice jakosti benzínu a motorové nafty, se zabývají návrhem, který zpřísní kritéria udržitelnosti biopaliv v souvislosti k úspoře emisí skleníkových plynů. Dále řeší dopady na zemědělskou půdu, které jsou nepřímým důsledkem pěstování energetické biomasy pro výrobu biopaliv. Omezuje finanční příspěvky na biopaliva vyráběná z potravinářské biomasy. Následně zavádí finanční podporu pro výrobu pokročilých biopaliv, která jsou vyráběná z odpadních a vedlejších produktů, které nespádají do kategorie potravinářské biomasy. V současné době probíhá diskuze o těchto směrnicích a zatím nebylo přijato jejich konečné znění (Evropský parlament a Rada, 2009).

Z hlediska dopadů těchto směrnic na Českou republiku, především na pěstitelé biomasy, je nejzásadnější změna omezení finančních příspěvků na výrobu tradičních biopaliv tzv. první generace, tedy potravinářské biomasy. Jako nosné cíle této směrnice je dosažení využívání obnovitelných zdrojů v dopravě do 10 % nejpozději do roku 2020. Navrženo bylo několik variant, jež se lišily maximálním poměrem dnes nejvíce využívaným biopalivem první generace. Zbývá část by poté byla nahrazena biopalivy druhé generace. Prvotním návrhem byl poměr ve výši 5 % biopaliv první generace. Dalším návrhem byla varianta, která

by přímo neomezovala výrobu první generace, ale zaváděla by povinný podíl biopaliv druhé generace (Krejcar, 2017).

Česká republika se vyjádřila nesouhlasně s omezením výroby biopaliv první generace (např. MEŘO, Bioethanol) z těchto důvodů:

1. Akční plán pro biomasu uvádí, že Česká republika disponuje dostatečným potenciálem pro produkci biopaliv první generace.
2. V současné době v České republice není alternativa obnovitelného zdroje energie, než jsou biopaliva první generace. Není tedy možné naplnit cíl 10 %.
3. Omezení produkce biopaliv z potravinářské biomasy s sebou přinese pokles v soběstačnosti krmiv pro výživu hospodářských zvířat. Podstatná část vedlejších a odpadních surovin (kukuřičné výpalky, řepkové šroty) nebudou k dispozici a bude hrozit dovoz z třetích zemí.
4. Ve spojitosti s návrhem dvojnásobného, či čtyřnásobného započítávání příspěvků k dosahování cílů u biopaliv druhé generace bude vyvíjen tlak na produkci nepotravinářské biomasy, ale na druhou stranu bude po těchto surovinách poptávka snížena na polovinu, či čtvrtinu, oproti surovinám pro biopaliva první generace.
5. V současné době nelze predikovat, jaký efekt by měl rozvoj pokročilých biopaliv na navazující odvětví a na ceny zemědělských komodit.

(Evropský parlament a Rada, 2009).

Směrnice RED 2 také zavádí tzv. nepřímou změnu na využití půdy (ILUC, v originálu Indirect Land Use Change) při produkci biomasy pro výrobu biopaliv. Tato změna předpokládá, že suroviny, které jsou určeny pro výrobu biopaliv, jsou nyní pěstovány na zemědělských plochách, na kterých se pěstují v souladu se stávajícími kritérii udržitelnosti. Ale ostatní plodiny primárně určené pro výrobu potravin jsou přesouvány na zemědělské plochy, které se se stávajícími kritérii udržitelnosti neslučují. Návrh směrnic také obsahuje aktualizované hodnoty ILUC faktoru pro tři typy plodin (olejniny, obiloviny a tzv. „cukr nosné plodiny“). ILUC faktor představuje odhadované množství emisí skleníkových plynů odpovídající nepřímé změně ve způsobu využití půdy vztažené na jednotku energie získanou spálením vyrobeného biopaliva. Hodnoty ILUC by měly být součástí reportů od dodavatelů (Krejcar, 2017).

Česká republika s povinným zohledněním hodnot ILUC do cíle snížení emise skleníkových plynů nesouhlasí z následujících důvodů:

1. V České republice jsou pěstitelé biomasy vázáni nejen kritérii udržitelnost, ale také například Cross Compliance a dalšími podmínkami, které vylučují, aby docházelo k nepřímým změnám využití půdy.
2. Pro pěstitele řepky olejné jsou navržené ILUC faktory silně diskriminující, jelikož doplácí na průměrné hodnoty vztažené zejména na olejniny dovážené ze třetích zemí. Rozdělení podle ILUC je nedostačující a mělo by se dále řídit také konkrétními plodinami a oblastí, kde jsou pěstovány.

(Evropský parlament a Rada, 2009).

Tato stanoviska byla předložena Evropské komisi jako součást rámcové pozice České republiky k projednávanému návrhu revize směrnic.

4.1.5 Druhy současných biopaliv

1. Bionafta – látka z rostlinného či živočišného tuku, která je upravena esterifikací nebo hydrogenací,
2. bioethanol – alkohol vzniklý nejčastěji alkoholovým kvašením cukerné, nebo lignocelulosové biomasy,
3. bioplyn – látka vzniklá syntézou plynu ze záměrně pěstované, nebo odpadní biomasy,
4. biomethanol – alkohol, který vznikl ze sacharidové biomasy,
5. biovodík – bioplyn,
6. čistý rostlinný olej – olej rostlinného původu, který byl získán lisováním, či chemickou extrakcí biomasy ho obsahující, tato látka je čistší a není nijak následně chemicky upravená,
7. biodimethylether – plyn vyráběný z biomas,
8. syntetická biopaliva – syntetické uhlovodany, nebo směsi uhlovodanů získaných z biomasy,
9. ethyl *terc*-butyl ether – látka chemicky podobná methanolu,
10. metyl *terc*-butyl ether – látka podobná ethyl *terc*-butyl etheru.

(Vikash et al., 2014)

4.2 Metody tvorby biopaliv

Tato kapitola se zabývá problematikou tvorby biopaliv. Dnes je tvorba biopaliv realizována v několika různých generacích, přičemž každá z těchto generací se charakterizuje různým druhem použité biomasy a rozdílným procesem tvorby biopaliva (Mousdale, 2008).

V České republice i Evropské unii jsou v současné době produkována biopaliva především v první generaci. Ovšem biopaliva první generace jsou stále více nahrazována pokročilejšími palivy z dalších generací. Je to dáno především lepšími ekonomickými i ekologickými výsledky (Vaněk, 2012).

4.2.1 První generace

V současné době je realizována největší produkce výroby biopaliv právě v této generaci. Tato generace je dnes sice nejvíce zastoupena, ale v následujících letech by měla pomalu ustupovat a výroba by se měla přeorientovat na výrobu biopaliv druhé a posléze třetí generace.

Hlavní nevýhodou první generace je právě záměrně pěstovaná biomasa, proto tato generace disponuje z hlediska biopaliv nejhoršími ekonomickými výsledky. V ekologickém měřítku se jedná o největší zátěž pro přírodu, jelikož takto pěstovaná biomasa s sebou nese největší uhlíkovou stopu, nutnost chemické ochrany rostlin, využívání zemědělské techniky pro produkci a další ekologicky negativní vlivy, které plynou z pěstování monokulturních plodin na zemědělské ploše (Mousdale, 2008).

V současné době mezi biopaliva první generace patří pro vznětové motory MEŘO (methylester řepkového oleje). Samozřejmě je možné vyrobit prakticky z jakéhokoliv rostlinného i živočišného tuku methylester. Pro zážehové motory je to bioethanol, který je získáván z cukerných, či škrobnatých plodin (obiloviny, kukuřice, cukrová třtina). Ve druhé generaci se bioethanol vyrábí z vedlejší a odpadní lignocelulosové biomasy. Další palivo je bioETBE ethyl *terc*-butyl ether), který vzniká adicí isobutanu s bioethanolem (Hromádko et al., 2010).

Spektrum pěstované biomasy se liší v závislosti na podnebném pásmu. V České republice se nejvíce uplatňuje pěstování řepky olejné pro výrobu bionafty a škrobnaté plodiny pro výrobu bioethanolu. V subtropických a tropických pásmech se pěstuje palma olejná a jiné olejnaté rostliny pro produkci bionafty a cukrová třtina a další cukerné rostliny pro produkci bioethanolu. Právě v těchto oblastech je úroveň ochrany životního prostředí nižší než

v Evropské unii, a proto je zde riziko nahrazování původních ekosystémů a devastujícímu způsobu zemědělství plantážemi energetických plodin. To vede k trvale neudržitelnému způsobu hospodaření. Proto je v současné době velký význam přikládán biopalivům druhé a třetí generace, kde je biomasa získávána z odpadní suroviny a ve třetí generaci se pěstuje biomasa ve speciálních zařízeních bez možnosti kontaktu s přírodou (Vaněk, 2012).

4.2.2 Druhá generace

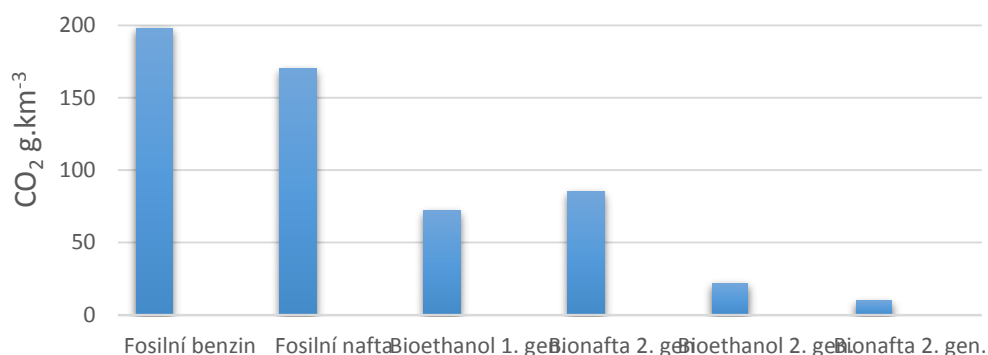
Tato generace se vyznačuje značným potenciálem do budoucna. Jde o výrobu biopaliva z vedlejších a odpadních surovin. Konkrétně tedy o bioethanol z cukerných a lignocelulóзовých zbytků a bionaftu z odpadních živočišných tuků a použitých rostlinných olejů. Surovinu pro toto palivo tedy není nutné záměrně pěstovat. Jde o hmotu, která je pro zemědělské podniky nadbytečná či odpadní. Jelikož je tato biomasa již vyprodukovaná, tak nám klesá ekonomická a ekologická zátěž při procesu tvorby biopaliva. Metody tvorby biopaliv ve druhé generaci jsou dnes již známé a vědecky testované. Přesto jen malá část kapalných biopaliv dnes pochází z tzv. druhé generace (Vlk, 2009).

AFME v České republice

V České republice je jediným výrobcem bionafty z odpadních živočišných tuků společnost Temperator s.r.o., která ročně vyprodukuje více než 50 tis. tun bionafty z odpadních živočišných tuků. Ač se jedná o vysoké číslo, tak společnost je limitována produkcí odpadního živočišného tuku. V Evropské unii se jedná o druhý největší závod, který vyváží AFME do většiny členských zemí (Temperator, 2019).

Jedním z důvodů, proč jsou dnes biopaliva produkována je snížení emisí skleníkových plynů. Na následujícím obrázku č. 4.1 je znázorněn rozdílný objem skleníkového plynu CO₂, který je vypuštěn do ovzduší po celý životní cyklus biopaliva. Dále jsou zde hodnoty emisí CO₂, které uniknou do ovzduší při spalování fosilní nafty a benzínu (Hromádko et al., 2010).

Obrázek 4.1 Produkce CO₂ rozdílnými palivy



Zdroj: Vlček, 2009

4.2.3 Třetí generace

Zatím nejnovější generací výroby biopaliv je výroba ve třetí generaci. V tomto procesu dochází k tvorbě biopaliva z biomasy z mořských řas. K produkci se využívá více druhů mořských řas. Velice efektivně přeměňují sluneční energii v biomasu pomocí fotosyntézy a zároveň mají nízké náklady na pěstební podmínky. Řasy mohou být buď autotrofní, heterotrofní, nebo mixotrofní (Srinophakun et al., 2017).

V současné době je přisuzován největší hospodářský význam červeným řasám. Z těchto organismů se získává agar, polysacharid, který je hojně využíván v lékařství a mikrobiologii jako živné médium pro sledované organismy. Další skupinou jsou hnědé řasy, ze kterých se získává kyselina alginová a její soli (Vaněk, 2012).

4.3 Zdroje živočišných tuků

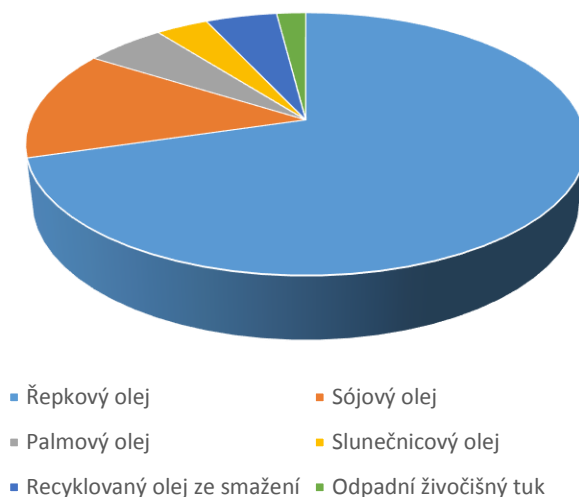
Pro laickou veřejnost je synonymem pro bionaftu dnes nejvíce produkován methylester řepkového či jiného rostlinného oleje, zkráceně nazývaný MEŘO. Je to opravdu v největší míře dáno příznivými klimatickými podmínkami, které dovolují v našem podnebném pásmu relativně bezproblémové pěstování této energeticky bohaté plodiny, jejíž semena obsahují velkou koncentraci rostlinného oleje pro výrobu methylesteru řepkového oleje jako biopaliva první generace.

Ovšem bionaftu lze vyrobit prakticky z jakéhokoliv tuku a oleje. Tuky a oleje je možné přeměnit na bionaftu, která následně může sloužit jako palivo pro vznětové spalovací motory.

Mezi oleji a tuky, které jsou k tomu vhodné a ve velké míře dostupné, jsou například odpadní živočišné a rostlinné tuky, které pocházejí z restauračních podniků (použité fritovací oleje, odpadní oleje aj.), dále podniky, které produkují nejdle oleje, a v největší míře z kafilerních podniků. Kafilerie jsou závody na bezpečnou likvidaci uhynulých, utracených či jinak biologicky nebezpečných těl zvířat. Současný podíl biopaliva vyrobeného z odpadních živočišných tuků a lojů se pohybuje pouze okolo 2 %. Tato paliva jsou známá pod zkratkou AFME (Animal Fats Methyl esters).

Důvodem takto nízkého podílu vyrobených AFME je zatím stále ekonomicky výhodnější produkci MEŘO, především díky již efektivnější technologii výroby a také v existenci mnoha podniků, které toto biopalivo produkují. Ovšem na druhé straně je ekonomika výroby methylesterů v největší míře závislá na ceně olejů a tuků. Cena vstupní suroviny ovlivňuje cenu výsledného produktu přibližně z 80 %. Proto se výrobní podniky snaží zavést do výroby i levnější alternativu rostlinných olejů a zvýšit tak používání odpadních olejů a tuků. Následující obrázek č. 4.2 nám ukazuje poměr v používání různých druhů této biomasy (Kučera, 2009).

Obrázek 4.2 Využívané oleje a tuky pro produkci biopaliv



Zdroj: Víšek et Pokorný, 2013

Z grafu jasně vyplývá trend výroby bionafty z MEŘO, zatímco ostatní druhy olejů a tuků jsou využívány minoritně.

4.3.1 Právní předpisy Evropské unie

Evropská unie se řídí v oblasti nakládání s vedlejšími živočišnými produkty nařízením Evropského parlamentu a rady č. 1774/2002 (ES). Tento dokument řeší danou problematiku z veterinárního i hygienického hlediska a sjednocuje pravidla pro přepravu, shromažďování, zpracování a manipulaci s tímto materiálem za účelem zaručení zdravotní nezávadnosti pro zvířata a lidi (Krejcar, 2017).

Právní požadavky Evropské unie:

1. Legislativní požadavky stanovují nutnost se vznikajícími vedlejšími živočišnými produkty pracovat odděleně, daným způsobem je označovat a dále s nimi nakládat dle požadavků.
2. Neprodleně po vzniku vedlejších živočišných produktů musí být proveden jejich sběr.
3. Z důvodů nemožnosti plně neškodného odstranění všech vedlejších živočišných produktů je jejich likvidace prováděna tak, aby se snížilo co nejvíce riziko škodlivosti. Toto opatření je prováděno hlavně proto, aby se zamezilo ztrátě cenných surovin, například bílkovin či tuku.

(Krejcar, 2017)

4.3.2 Kafilerní odpad

Kafilerní odpad lze rozdělit do tří kategorií:

1. První kategorii tvoří materiál, který je nejvíce rizikový a platí pro tuto skupinu nejprísnejší požadavky. Podle platné legislativy sem patří těla zvířat a veškeré jejich části, u kterých byla potvrzena BSE (bovinní spongiformní encefalopatie), či zvířena určená k porážce z důvodu výskytu BSE v chovu. Dále jsou to veškerá zvířata, která pocházejí ze zájmových chovů, zoologických zahrad, cirkusů a laboratoří. Také volně žijící zvířata, která jsou podezřelá z rizika přenosu zoonózy
2. Tento odpad patří do skupiny rizikových, ale lze s nimi dále nakládat a využívat je za určitých omezení. Patří sem hnůj, obsah trávicího traktu a nemineralizované guáno. Dále sem patří živočišné produkty, u kterých z důvodů obsahu cizích těles nebylo možné je zkonsumovat. Také produkty, které byly vyjma produktů kategorie jedna dovezeny ze zemí třetího světa a nesplňovaly tak podmínky chovu v Evropské unie.

V poslední řadě sem patří produkty sebrané v průběhu čištění odpadních vod z podniků, které zpracovávají materiál skupiny dvě.

3. Materiál této skupiny je považován za nejméně rizikový. Některé části z této skupiny mohou být využívány v syrovém stavu. Zejména se však tímto produktem krmí zvířata v zájmovém chovu. Do této skupiny patří těla poražených či usmrcených zvířat, která jsou z hlediska veterinární nezávadnosti vhodná k lidské spotřebě, ale z jiných důvodů nejsou pro lidskou spotřebu určeny. Jedná se zejména o těla jatečně upravených zvířat, které nevykazovali onemocnění přenosné na člověka, ale přesto nebyly prohlášeni jako produkt určený k lidské spotřebě. Jde o hlavy drůbeže, rohy, končetiny aj.

(Evropský parlament a rada, 2009)

Právě z hlediska třetí kategorie vzniká na světě ročně více než deset milionů tun vedlejších živočišných produktů. Spektrum odpadů, které vznikají jako vedlejší produkt produkce potravin, je tedy velmi široké.

4.3.3 Kafilerní tuky

Živočišný kafilerní tuk je v současné době získáván pro tvorbu AFME z několika kafilerii, které se zabývají zpracováním vedlejších živočišných produktů. Převážně se jedná o vepřový tuk a hovězí lůj. Je to dáno největší mírou zastoupení těchto chovů v naší republice. Další tuky jsou pak drůbežího a rybího původu. V kafilerních provozech jsou těla přivezených zvířat nejdříve nadrcena a poté dochází ke sterilizaci při teplotě minimálně 133 °C a tlaku alespoň 0,3 MPa po dobu 20 minut. Pak je upuštěn tlak, v důsledku čehož dojde k odpaření veškeré vody. Z této směsi je tuk separován při tlaku 30 MPa při teplotě 80 °C. Tuk začíná tuhnout při teplotě pod 50 °C. Tuk se v dalším kroku čistí od nečistot a případného množství vody v dekantérech (Kučera, 2009).

4.3.4 Odpadní tuky z potravinářského průmyslu

Odpadní tuky z potravinářského průmyslu, tuky z restaurací a domácností je také možné přeměnit na bionaftu. Restaurace a potravinářské podniky se řídí při likvidaci tuků zákonem o odpadech, odpadní oleje z těchto provozů jsou poté převezeny k recyklaci.

Naproti tomu běžné domácnosti se mohou zbavit oleje buď prostým vylitím oleje do odpadu, nebo v lepším případě uložením do smíšeného odpadu. První případ je asi nejhorší

možnost, jak lze s odpadními oleji a tuky naložit. V kanalizačním potrubí se totiž na oleje a tuky nabalují další nečistoty a tvoří poté velké shluky hmoty, což má za následek nesnadný průchod kanalizačním potrubím a často končí ucpaním odpadu. Pokud oleje projdou až do čistírny odpadních vod, jsou zde jen složitě odbourávány a separovány z vody (Mousedale, 2008).

V posledních letech se začínají především ve větších městech uplatňovat sběrná místa pro tuto surovinu. Jde o speciální kontejnery, které jsou označeny jako nádoba určená pro sběr odpadních olejů a tuků. Nejlepší je oleje a tuky nalít do plastové láhve a uložit k recyklaci.

4.3.5 Ostatní tuky

Mezi ostatní tuky získané z odpadních živočišných tuků se v největším míře řadí tuky z kožedělného průmyslu (Bankovic-Ilic et al., 2014).

4.4 Metody transformace tuků

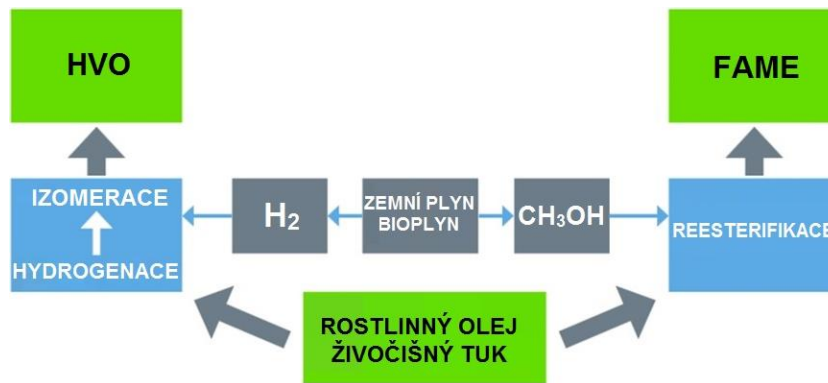
V této kapitole jsou popsány rozdílné metody, kterými lze vyrobit z tuků a olejů biopalivo. Do tohoto procesu se již dostávají tuky a oleje separované od většiny nečistot, vody a biogenních látek. Transformovat tuky lze několika způsoby. Dva nejvíce používané jsou zde popsány.

4.4.1 Bez transformace

Jako biopalivo by se dal považovat i surový olej a tuk z odpadních živočišných produktů. Zjednodušeně by se dalo říci, že staré motory, které měly ještě daleko jednodušší vstřikové mechanismy, by za snížených výkonnostních podmínek pracovaly. Ovšem dnešní vstřikové mechanismy spalovacích motorů jsou velice choulostivé na kvalitu paliva a tato surovina by je rychle poškodila. Největším problémem odpadních živočišných tuků jsou volné mastné kyseliny a některé biogenní prvky, kterých se musíme jedním z níže popsaných postupů zbavit. Dalším nedostatkem surového živočišného tuku je vysoký stupeň viskozity, který se značně snižuje po provedení transesterifikace (Chakraborty et al., 2013)

Na následujícím obrázku č. 4.3 jsou dvě chemické metody, kterými je možné přeměnit surový olej a tuk na biopalivo. Tím se také zabývají dvě následující podkapitoly.

Obrázek 4.3 Technologické postupy při produkci bionafty. HVO – hydrogenovaný rostlinný olej. FAME – methylester mastných kyselin

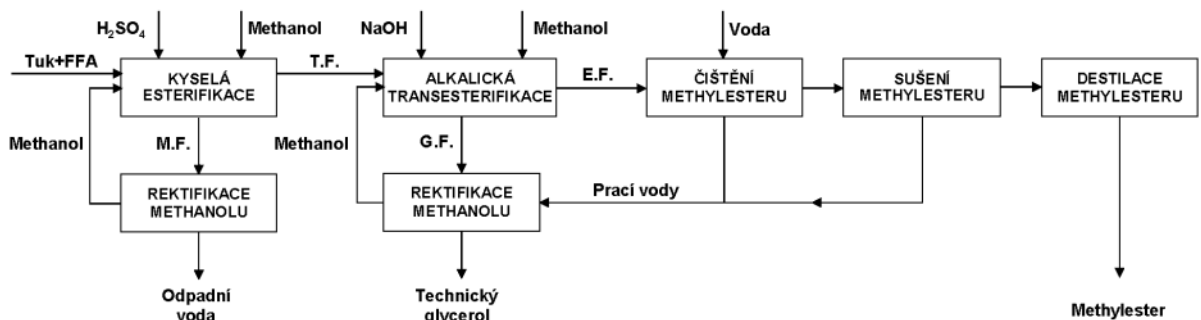


Zdroj: Handbook Neste Corporation, 2016, vlastní zpracování

4.4.2 Transesterifikace

Methylestery živočišných tuků a odpadních olejů vyrábíme pomocí esterifikace. Jde o chemickou reakci mezi methanolem, tukem a vhodným katalyzátorem. Jako katalyzátory se používají nejčastěji KOH či NaOH. Při esterifikaci odpadního živočišného tuku použijeme KOH, protože lépe reaguje s mastnými kyselinami v tuku. Tato reakce může probíhat za běžné teploty, nebo za zvýšené. Záleží na zvolené technologii výroby. Výstupní surovinou je methylester živočišného tuku a druhotnou surovinou je glycerin. Glycerin je dále zpracováván a získává se z něj surový glycerol (Punsuvon et al., 2015). Na obrázku č. 4.4 je znázorněn technologický postup při výrobě methylesteru živočišného tuku.

Obrázek 4.4 Technologie výroby methylesterů z odpadních živočišných tuků



Zdroj: Víšek et Pokorný, 2013

Transesterifikaci je možné provést dvěma způsoby:

1. Kyselé katalyzovaná transesterifikace, která zajistí uvolnění glycerolu z esteru pomocí štěpení protonu v místě navázání karboxylového kyslíku. Nejlépe tato reakce probíhá s methanolem, který je ve směsi v přebytku. Je to dáno jeho vysokou reaktivností.
2. Při bazicky katalyzované transesterifikaci se mění reakční alkohol na alkoholát. Alkoholát štěpí ester a ten uvolní glycerol.
(Prošková et al., 2009)

Obě popsané možnosti se uplatňují při transesterifikaci rostlinných olejů. Při transesterifikaci kafilerních a odpadních tuků je největším rizikem hydrolýza tuku. K hydrolýze tuku dochází při delším skladování, nebo při separaci tuku. Při této reakci jsou hydrolyzovány esterické vazby, při této reakci vznikají aldehydy a některé druhy kyselin. Při této reakci se zvyšuje obsah volných mastných kyselin a nárůstem čísla kyselosti. Volné mastné kyseliny tvoří v kyselém prostředí estery (Prošková et al., 2009).

Kučera (2009) uvádí, že pro transesterifikaci odpadních živočišných tuků bylo nutné vyvinout odlišný pracovní postup oproti esterifikaci rostlinných olejů. Nejprve je zahájena acidicky katalyzovaná esterifikace volných mastných kyselin (jako katalyzátor se nejčastěji používá kyselina sírová H_2SO_4). Na tu navazuje zásaditě katalyzovaná transesterifikace tuků, pak se zahájí čištění surového methylesteru. Poté se methylester musí vysušit a vydestilovat. Nejprve tedy jsou volné mastné kyseliny podrobené acidicky katalyzované esterifikaci methanolem a jako produkty této reakce jsou methylestery a voda. Tato reakční směs se rozdělí na dvě frakce. Lehčí frakce, která obsahuje vodu a zbytky kyseliny se rektifikací recykluje zpět suchý methanol. Těžší frakce, která obsahuje směs methylesterů a tuku se následně podrobí transesterifikaci katalyzované v zásaditém prostředí. Vzniká tak směs methylesterů a glycerolu. Tyto reakce probíhají při teplotách blízké bodu varu čistého methanolu 64 °C. Jsou vedeny s přebytkem methanolu. Takto vzniklý methylester obsahuje methylester, rozpuštěný methanol částečně zbytky katalyzátoru, mýdel a glycerolu. Pro obsah jiných složek než je surový methylester je nutné směs čistit v extraktorech promýváním vodou, či slabou kyselinou. Po tomto procesu se směs skládá z emulze, kterou je třeba rozdělit na jednotlivé složky v gravitačních či odstředivých separátorech. Tyto stroje složky rozdělí na mokré methylester, který se pro dokonalé vysušení suší tzv. flešováním, tedy expanzí vody a methanolu. Konečná úprava methylesteru se provádí

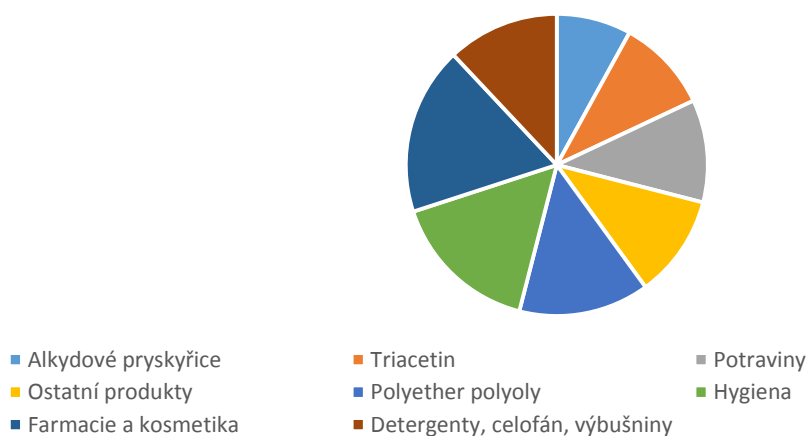
za sníženého tlaku ve filmových odparkách se stíraným, či padajícím filmem (Víšek et Pokorný, 2013).

Je snaha co nejvíce zefektivňovat celý postup výroby methylesteru a tak jednou z možností je využití pevných katalyzátorů, které na rozdíl od výše popsaného postupu nepřecházejí do reakční směsi a není tedy potom nutné je nákladně zpět z této směsi separovat. Další možností jsou procesy tvorby methylesteru v reakčních podmínkách, které se blíží nadkritického stavu methanolu bez použití katalyzátoru (Víšek et Pokorný, 2013).

Využití glycerolu

Při výrobě bionafty z tuků a olejů vzniká určité množství glycerolu. Z jednoho litru tuku či oleje tak lze získat přibližně 200ml glycerolu. Výtěžek glycerolu se může mírně lišit v závislosti na reakčních podmínkách. Na obrázku č. 4.5 je znázorněno světové využití glycerolu. Glycerol je v největší míře zpracováván ve farmaceutickém, kosmetickém a hygienickém průmyslu (Pagliaro et Rossi, 2010).

Obrázek 4.5 Světové využití glycerolu



Zdroj: Pagliaro et Rossi, 2010

Lapuerta et al. (2019) uvádějí, že z hlediska stále se zvyšující výroby bionafty z tuků a olejů roste i objem vyprodukovaného glycerolu. Z tohoto důvodu postupně klesá jeho cena i možnost využití. Ve světě vznikají vědecké práce na nové způsoby využití této suroviny. Jednou z možností je výroba FAGE (fatty acid glycerol formal esters). Hlavním přínosem tohoto paliva je cena, předpokládá se, že výsledná cena bude mnohem nižší v porovnání s palivy z lignocelulozových zbytků, nebo bionafty. Pro obchod s AFME to bude mít příznivý vliv, jelikož bude o odpadní glycerol větší zájem a tak se zlepší ekonomická rentabilita výrobního procesu.

4.4.3 Hydrogenace

Šimáček et al. (2017) ve své práci uvádí další způsob, kterým je možné přeměňovat odpadní tuky a použité oleje na biopalivo. Je to proces zvaný hydrogenace, můžeme se také setkat s názvy jako hydrokrakování či hydrodeoxygenace. Souhrnně se tomuto biopalivu začalo přezdívat HVO (Hydrotreated Vegetable Oil). Tato zkratka se vžila i pro produkt, který je z odpadních živočišných tuků a použitých olejů, ač je přesněji vystihuje označení HEFA (Hydrotreated Esters and Fatty Acids). Tato technologie se začala nejprve používat v potravinářském průmyslu ke ztužování tuků. Hydrogenovaná paliva disponují lepšími výsledky v kvalitativních zkouškách.

Největším rozdílem oproti bionaftě vyráběné transesterifikací olejů a tuků je výstupní produkt, který obsahuje uhlovodíky. Při této reakci dochází k významným chemickým změnám, které pro svůj průběh potřebují podstatně vyšší tlak a teplotu. Pro průběh hydrogenace z olejů a tuků lze využít obdobné typy katalyzátorů, které se uplatňují i při hydrogenační rafinaci produktů z ropy. Nejčastěji se jedná o prvky Ni, Co, W a Mo. Jako nosiče se používají nejčastěji zeolity (Handbook Neste Corporation, 2016).

Hydrogenační proces probíhá ve vodíkové atmosféře, kde teploty dosahují 300-420 °C a tlak do 20 MPa. Výsledný produkt je směs uhlovodíků. Tento produkt disponuje oproti bionaftě vyrobené transesterifikací nižší reaktivitou vůči pryžovým částem palivového systému. Má lepší oxidační stabilitu, jelikož je méně reaktivní ve vodě a má lepší výhřevnost, což je kladná vlastnost využívané ve spalovacím prostoru motoru (Handbook Neste Corporation, 2016).

Toto palivo je velice podobné naftě vyrobené z ropy. Obsahuje stejné spektrum uhlovodíků, ale na rozdíl od ropné nafty neobsahuje prakticky žádné aromatické uhlovodíky. Díky absenci aromatických uhlovodíků vykazuje HVO vyšší cetanové číslo. Tento parametr nám udává chování paliva při vysokém tlaku a teploty ve spalovacím prostoru motoru. Zjednodušeně řečeno je toto palivo vhodnější pro moderní vznětové motory, které vytvářejí vysoké kompresní tlaky (Šimáček et al., 2017).

Nižší obsah aromatických uhlovodíků také zapříčiňuje snížený vznik pevných částic, ale také ostatních škodlivých složek, které vznikají při spalovacím procesu v motoru. Jedná se zejména o emise CO a NO_x. To je velice důležité, protože dnes již vznikly studie, které potvrzují škodlivost těchto látek na lidské zdraví (Behcet et al., 2015).

Jediným nedostatkem tohoto paliva jsou velice špatné nízkoteplotní vlastnosti. Je to dáno přítomností n-oktadekanů a n-heptadekanů, které mají vysoký bod tání. Výsledkem jsou naprosto nevyhovující parametry vylučování krystalků parafinů při teplotách pod 20 °C. Pro zlepšení CFPP (Cold Filter Plug Point), tedy parametru nízkoteplotních vlastností HVO, se uplatňuje izomerace. Při izomeraci se z n-alkanů stanou isoalkany, čímž obsah n-heptadekanů a n-oktadekanů výrazně klesne. Touto reakcí se nízkoteplotní charakteristiky dostanou na úroveň běžné zimní motorové nafty při zachování ostatních příznivých vlastností. Především vysokého cetanového čísla (Plitz, 2013).

V České republice se zatím HVO nevyrábí. Největším producentem s nejdelšími zkušenostmi je finská společnost Neste Oil, která v roce 2015 vyrobila 2,4 mil. tun HVO. Nadpoloviční část přitom tvořili právě odpadní tuky a oleje z živočišné výroby.

V následující tabulce č. 4.3 je porovnání běžné motorové nafty s bionaftou vyráběnou transesterifikací a HVO. Je patrné, že z naměřených výsledků disponuje HVO oproti FAME (Fatty Acid Methyl esters) lepší oxidační stabilitou, čímž se zvyšuje doba skladovatelnosti a snižují nároky na podmínky skladování. Oproti fosilní naftě obsahuje více jak čtyři krát menší obsah síry a má vyšší cetanové číslo (Handbook Neste Corporation, 2016).

Tabulka 4.2 Vlastnosti nafty a alternativních paliv

Sledovaný parametr	Hydrogenovaný rostlinný olej	MEŘO	Fosilní nafta
Složení	Uhlovodíky	Methyl ester řepkového oleje	Uhlovodíky
Bod vzplanutí, °C	60	Nad 120	83
Filtrovatelnost CFPP, °C	-24	-26	-38
Oxidační stabilita, v hod.	196,1	9,8	30,8
Cetanové číslo	93,1	58,5	52,2

Zdroj: Šimáček et al., 2017

4.5 Metody extrakce tuků

Způsoby extrakce tuku

Tuky jsou nepolární látky netěkavého původu, které jsme schopny ze vzorku extrahovat nepolárním rozpouštědlem. Jako rozpouštědlo se nejčastěji používá petrolether, diethylether, hexan, nebo směsi rozpouštědel (Vikash et al., 2014).

4.5.1 Extrakční metody

Stanovení tuku podle SOXHLETA

Tato metoda spočívá v extrakci vzorku petroletherem, diethyletherem, či hexanem v SOHLETOVĚ, nebo TWISSELMANOVĚ extraktoru. Jako výchozí vzorek se používá směs rozemletého a vysušeného vzorku, který je po dobu čtyř až šesti hodin extrahován. Tato metoda je vhodná pro použití na vzorky, které obsahují vysoký obsah tuku a zároveň nízký obsah vody a sacharidů. Je proto nejvhodnější pro získávání tuků z olejnin (Mohammadpour et al., 2019).

Stanovení tuku podle GROSSFELDA

Při této metodě je vzorek částečně hydrolyzován nejčastěji kyselinou chlorovodíkovou. Následuje filtrace vzniklé směsi, promytí vodou a vysušení. Takto vysušený vzorek je následně v SOXHLETOVĚ přístroji extrahován ethyletherem. Tato metoda je vhodná pro použití na vzorky, které v sobě obsahují cereální materiály.

Stanovení tuku podle FOLCHE

Tato metoda je založena na extrakci tuku za použití chloroformu a metanolu v poměru 2:1 a homogenizuje se směs za studena. Dále se směs filtruje, následně se vodou zpětně reextrahuje filtrát, odpaří se rozpouštědlo z organické hmoty. Tuto metodu je vhodné využít pro směsi, které obsahují vysoký podíl bílkovin a vody. Tato metoda se hodí pro použití při extrakci kafilerního tuku (Mousedale, 2008).

4.5.2 Kvalitativní parametry tuků

Stanovení tukových čísel

Podle stanovení tukových čísel se kdysi a z části i dnes charakterizují vlastnosti a jakost oleje a tuku. Pro podrobnější stanovení vlastností daného tuku a oleje dnes existují přesnější metody, především se jedná o metody využívající chromatografické rozborů tuků (GC, HPLC).

Číslo kyselosti

Číslo kyselosti zahrnuje obsah volných mastných kyselin (VMK) v tuku. Vypočítá se podle potřebného množství KOH (v mg), který neutralizuje kyseliny v 1 g tuku. V tabulce č. 4.3 jsou uvedeny hodnoty čísla kyselosti rozdílných tuků.

Tabulka 4.3 Hodnoty stupně kyselosti tuků a olejů

Surovina	Hodnoty čísla kyselosti mg/g
Sádlo	Max. 1,3
Panenský olivový olej	6,6
Rostlinné rafinované oleje	0,6

Esterové číslo

Výpočet esterového čísla spočívá v odečtení čísla zmýdelnění od čísla kyselosti.

Hydroxylové číslo

Tato veličina se používá pro číselné vyjádření obsahu parciálních esterů ve vzorku tuku. Vyjadřuje se jako hmotnost hydroxidu draselného (KOH) v mg, který je odpovídající obsahu hydroxylových skupin ve vzorku.

Jodové číslo

Jodovým číslem se vyjadřuje stupeň nasycenosti oleje či tuku, tedy obsahu dvojných vazeb. Uvádí se jako použité množství halogenu vyjádřené hmotností jodu (I_2) v g, které se použije na 100 g tuku.

Složení mastných kyselin tuků

Složení mastných kyselin tuků je důležité pro zjištění identifikace druhu oleje a tuku, posouzení oxidační stability lipidu (rozdíly především mezi nasycenými a polyalkenovými mastnými kyselinami; Encinar et al., 2011).

Metody stanovení složení mastných kyselin

1. Chromatografické (metody GC, HPLC)
2. Spektrometrické: ultrafialová spektrofotometrie pro stanovení konjugovaných dienů, trienů
3. MIR: obsah trans-nenasycených MK
4. Enzymatické: pro esenciální MK

4.5.3 Srovnání parametrů AFME a MEŘO

V následující tabulce č. 4.6 jsou uvedeny další důležité ukazatele, které se sledují jak v klasickém fosilním palivu, tak i v methylesterech řepkových a jiných olejů a samozřejmě i methylesterech odpadních olejů a tuků.

Tabulka 4.4 Zastoupení jednotlivých parametrů spolu s normou pro biopaliva

Parametr	Norma EN 14214	AFME	MEŘO
Obsah monoglyceridů, hm. %	Max. 0,8	0,01	0,6
Obsah methylesterů, hm. %	Min. 96,5	>99,5	98
Obsah síry, mg kg ⁻¹	Max. 10	8	4
Obsah forforu, mg kg ⁻¹	Max. 4	<0,5	<0,5
Obsah Na/K, mg kg ⁻¹	Max. 5	<0,5	<0,5
Obsah vody, mg kg ⁻¹	Mas. 500	100	300
Celk. obsah nečistot, mg kg ⁻¹	Max. 24	4	10

Zdroj: Víšek et Pokorný, 2013

4.6 Jakostní normy

Jakostní parametry motorových paliv jsou v České republice upravovány českou státní normou. Pro motorovou naftu ČSN EN 590, pro směsnou motorovou naftu ČSN 65 6508 Pro methylestery živočišných a rostlinných tuků je to ČSN EN ISO 12966 (588767).

5 Metodika

Vlastní práce spočívá ve výrobě methylesterů z odpadních živočišných tuků a naměření kvalitativních vlastností dané látky. Jako výchozí látka byly použity odpadní živočišné tuky, které byly níže popsaným postupem transformovány na methylester živočišného tuku. S tímto produktem jsme dále pracovali.

5.1 Vstupní surovina

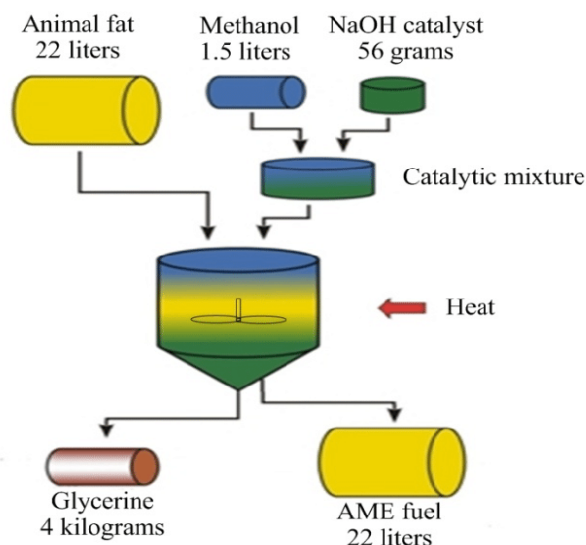
Jako vstupní surovina byl použit odpadní kafilerní tuk, který byl z největší části tvořen z hovězího loje a vepřového tuku. Jedná se o produkt, který vznikne po nadrcení, rozmělnění, a sterilizování této masokostní kaše. Sterilizace je důležitá pro zničení všech škodlivých patogenů obsažených v kadáverech. Pro sterilizaci se používá přístroje na principu autokláv, který vyvine dostatečnou teplotu a tlak. V tomto případě byla teplota 133 °C a tlak 0,3 MPa po dobu 20 minut.

Dále je nutné oddělit tuk od ostatních částí. Poté dojde k přehřátí kafilerního tuku. Kafilerní tuky mají vysoký bod tání, který se pohybuje okolo 40 °C, je to více než ostatní tuky (Kučera, 2009).

Zahřátý tuk je z velké části zbaven nečistot, ale je ještě přefiltrován na filtru, který je schopen zachytávat částice větší než 4 μm. Takto přefiltrovaná tekutina je zahřáta na 60 °C a k ní je přimíchán roztok methanolu a hydroxidu draselného. Směs je homogenizována a přimíchána k rozehřátému tuku. Teplota tuku by se měla pohybovat mírně pod bodem varu methanolu, jinak by hrozilo rychlé odpařování methylalkoholu. (Víšek et Pokorný., 2013)

Výsledná surovina je methylester živočišného tuku a glycerol. Po oddělení obou frakcí je methylester promýván destilovanou vodou. Na destilovanou vodu se naváží zbytky drobných nečistot, které by ovlivňovaly další měření. Jelikož má voda vyšší hustotu, tak se směs rozdělí na dvě frakce. Spodní frakce je voda s nečistotami a horní frakce je methylester. Methylester má nižší hustotu přibližně o 20 %. Následně je možné obě směsi oddělit. Pro dokonalé odloučení vody je methylester zahřátý na 100 °C. Při této teplotě se voda odpaří a zůstane pouze čistý methylester. Na následujícím obrázku číslo 5.1 je znázorněn proces tvorby methylesteru z živočišného tuku. Dále je zde uvedeno množství potřebných surovin pro výrobu AFME.

Obrázek 5.1 Postup výroby AFME



Zdroj: (Cisek, 2018)

5.2 Jakostní ukazatele paliva

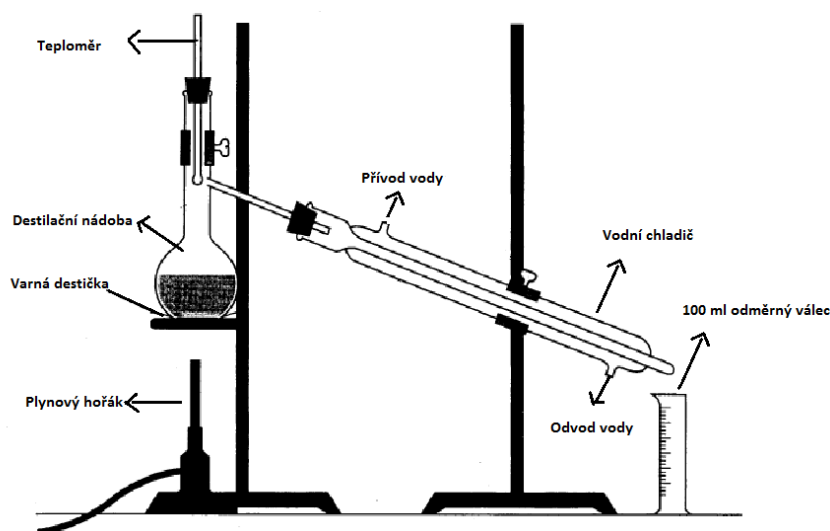
Destilační křivka

Tato křivka značí závislost teplot kondenzujících par daného vzorku na oddestilovaném množství, počítá se v procentech. Tato veličina značí distribuci sloučenin, které jsou přítomné ve vzorku podle jejich bodu varu. Jedná se o jednu z nejdůležitějších ukazatelů ropných paliv, surové ropy, ale i alternativních paliv.

Destilační křivka se měří na destilační koloně. Zde je postupně kapalina přivedena k varu a teplota odpařujících se par je zaznamenávána na teploměru. Po průchodu vodním chladičem jsou páry zkondenzovány zpět na kapalinu, která je následně zachytávána v odměrném válci. Teplota varu a předdestilované množství kapaliny je průběžně zaznamenáváno.

Destilační křivka závisí na hodnotě bodu varu různých frakcí paliva. Dle výsledků destilační křivky se dále zjišťuje cetanový index a další parametry paliva. (Mousedale, 2008).

Obrázek 5.2 Destilační kolona



Zdroj: http://chemiegio.webzdarma.cz/Lab3_destilace.pdf, vlastní úprava

CFPP (cold filter plugging point)

CFPP je metoda, podle které se stanovuje teplota filtrovatelnosti motorových paliv. Tento parametr je ekvivalentem dřívějšího bodu tuhnutí. Filtrovaný vzorek je postupně zchlazován na stále nižší teplotu a zkouška končí poté, co se v palivu začnou tvořit parafinové krystalky a znemožní proudění paliva přes speciální filtr. Výsledek tedy vyjadřuje nejnižší teplotu, při které je ještě palivo schopno projít palivovým systémem motoru. Právě v zimním období totiž dochází vlivem nízkých teplot k tuhnutí paliva, jeho krystalizaci a následné neprůchodnosti filtru paliva (Vikash et al., 2014).

Oxidační stabilita

Oxidační stabilita motorových paliv je dána jejich rezistencí na oxidaci. Pro běžné fosilní motorové nafty nepředstavuje oxidace větší problém, pouze v prostoru motoru, kdy je nafta zahřáta na 60-80 °C se oxidace urychlí. U bionafty je největší riziko v přítomnosti dvojných vazeb, které jsou obsaženy v řetězcích zbytků mastných kyselin. Samotný proces autooxidace probíhá již během skladování AFME. Nejprve začnou vznikat peroxidy a hydroxyperoxidy. Poté začnou vznikat aldehydy a ketony. V nastalém průběhu polymeračního procesu začnou vznikat pryskyřice. Nadále je palivo nevhodné pro použití ve spalovacích zážehových motorech. Na rychlosti reakce oxidace AFME se podílí teplota, povaha mastných kyselin, použitý katalyzátor oxidačních reakcí a inhibitory obsažené v tucích. Oxidační stabilitu lze zvýšit přidáním přírodních, či syntetických antioxidantů (Behcet et al., 2015).

Možnosti stanovení oxidační stability biopaliva

Pro stanovení oxidační stability paliv jsou dnes nejvíce využívány dvě metody. Jde o metodu Rancimat a PetroOxy.

Stanovení metodou Rancimat

Jde o zrychlený oxidační test, který je možno využít jak pro měření klasické fosilní nafty, tak bionafty či jejich směsí. Postup metody spočívá v umístění definovaného množství paliva do termostatu, kde je zahříváno na 110 °C a je přiveden vzduch, který probublává látkou. Do nádoby s destilovanou vodou jsou přivedeny těkavé oxidační látky, které unikají z paliva, a pomocí elektrod je měřena vodivost roztoku. Postupně narůstá vodivost, kdy je nejprve pozorován pozvolný nárůst, který přechází do rychlé intenzity nárůstu vodivosti roztoku. Vodivost roztoku je v největší míře způsobena obsahem karboxylových kyselin s krátkým řetězcem. Jedná se například o kyselinu mravenčí. Tento produkt vzniká jako sekundární látka oxidace. Křivka vodivosti se vyhodnotí, započítá se nárůst vodivosti v čase a získá se tzv. indukční perioda. Indukční perioda udává čas od začátku testu do projevení oxidačních reakcí (Mousedale, 2008).

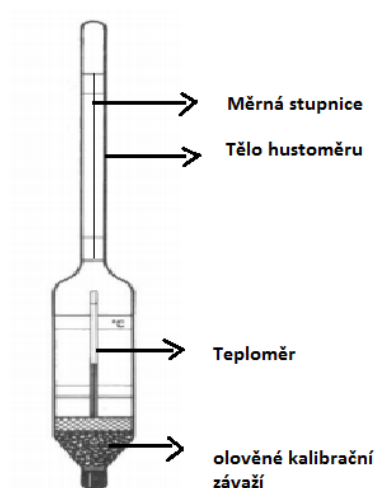
Stanovení metodou PetroOxy

Metoda PetroOxy patří mezi nejnovější metody, kterými lze stanovovat oxidační stabilitu vzorku. Princip je obdobný indukční metodě. Předností této metody je malá spotřeba vzorku, jednoduchá obsluha a snížení času potřebného pro měření. Metodu lze využít pro měření oxidační stability pro vzorky z lehkých frakcí ropy, až po maziva. Průběh testování začíná při odměření 5 ml vzorku a uložení do komory, kde je přetlak kyslíku. Následuje zahřívání vzorku a sledování růstu tlaku uvnitř měřicí komory. Po počátečním nárůstu, která je způsoben zahřátím se vzorek sleduje a při poklesu maximální dosažené hodnoty o více jak 10 % je testování ukončeno a odečítá se čas (Bär et al. 2018).

Hustota

Hustota látky je fyzikální veličina, která nám vyjadřuje jakou hmotnost má jednotkový objem látky. Nejčastěji se počítá v objemu jednoho metru krychlového (m^3 ; Vlk, 2006). Na obrázku č. 5.3 je uveden hustoměr, který slouží ke stanovení hustoty kapalných látek.

Obrázek 5.3 Hustoměr



Zdroj: <http://www.exatherm.cz/laboratorni-mostomer-i.html>, vlastní úprava

Bod vzplanutí

Měření této metody je důležité pro zařazení konkrétní látky do třídy požární bezpečnosti a stanovení dalších vlastností paliva (Vlk, 2006). Na obrázku č. 5.4 je uveden měřicí přístroj Pensky Martens, který je používán pro stanovení bodu vzplanutí metodou v uzavřeném kelímku.

Obrázek 5.4 Měřicí přístroj pro bod vzplanutí Pensky Martens



Zdroj: <https://www.akumarlab.co.in/search.html?ss=Pensky+Martens+Flash+Point+Tester>

AFME se řadí do třídy skupiny hořlavých látek.

Pro tuto skupinu je nutné splnit následující podmínky:

1. Při teplotě 35 °C není tuhá ani pastovitá,
2. při teplotě nad 50 °C vykazuje tlak nasycených par do 294 kPa,
3. má teplotu bodu vzplanutí nejvýše 250 °C,
4. lze u této látky stanovit teplotu hoření.

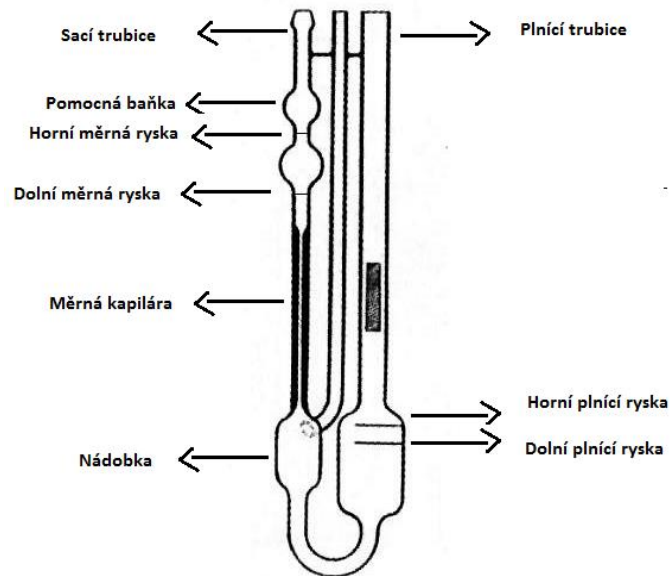
(Mousedale, 2008)

Bod vzplanutí je definován jako nejnižší teplota, při které se palivo po přiblížení iniciačního plaménku vznítí a okamžitě zhasne. Pokud zůstane hořet, hovoříme o bodu hoření. Měření bodu vzplanutí se provádí buďto v otevřeném, nebo uzavřeném kelímku. Pokud je hodnota bodu vzplanutí nižší než 100 °C, použijeme kelímek otevřený. Pokud je hodnota bodu vzplanutí nad tuto hodnotu, používáme zpravidla kelímek uzavřený. Při použití otevřeného kelímku jsou hodnoty orientační, jelikož do procesu vstupují i další faktory (Mousedale, 2008).

Kinematická viskozita

Vlk (2006) uvádí, že kinematická viskozita se vypočítává z poměru mezi dynamickou viskozitou a hustotou. Viskozita kapalin souvisí s jejich nedokonalou tekutostí, tudíž při vzájemném pohybu částí těchto látek překonávají určité tření. Toto tření je závislé na více faktorech. Jedním z nich je teplota látky, dále koncentrace roztoku a chemická povaha. Měření probíhá v Ubbelohdeově viskozimetru. Jde o skleněnou trubici s kalibrovaným průměrem, která má na sobě rysky. V této trubici je umístěna kapalina, která je předeřhřáta na stanovenou teplotu termostatem. Pokus probíhá tak, že je kapalina nasáta nad horní měřicí rysku a poté je měřena doba, kterou kapalina potřebuje, než se přečerpá z prostoru mezi ryskami. Z výsledného času je po přepočtu stanovena kinematická viskozita. Na následujícím obrázku č. 5.5 je uveden Ubbelohdeho viskozimetr pro měření dynamické viskozity.

Obrázek 5.5 Ubbelohdeho viskozimetr



Zdroj: <http://www.thermofisher.cz/produkty/viskozimetr-ubbelohde-i-2-10mm2-s-sklo>,
vlastní zpracování

Cetanový index

Cetanový index je hodnota, která se vypočítá z destilační křivky. Jde o parametr, ze kterého jde odvodit cetanové číslo. Cetanové číslo udává kvalitu paliva z hlediska jeho vznětových schopností. Čím je vyšší naměřená hodnota cetanového indexu, tím je měřené palivo stabilnější za vyššího tlaku a teploty. Měření se provádí na speciálních motorech, kde jsou porovnávány hodnoty při chodu na zkoušené palivo oproti referenčnímu vzorku. Je to metoda velice nákladná a náročná na vybavení. Proto se počítá s cetanovým indexem, který se vypočítá podle rovnice. Cetanový index je vypočítán ze středního bodu varu paliva a jeho hustoty (Mousedale, 2012).

5.3 Methylester živočišného tuku

Víšek et Pokorný (2013) popisují, že hlavním rozdílem, který musíme v technologickém postupu bionafty z odpadních živočišných tuků vzít v potaz oproti rostlinným tukům je vysoký podíl volných mastných kyselin (VMK), či FFA (free fatty acid).

V následující tabulce č. 5.1 je znázorněn obsah volných mastných kyselin v olejích a tucích.

Tabulka 5.1 Koncentrace VMK v rozdílných tucích a olejích

Druh oleje či tuku	Koncentrace VMK
Surový rostlinný olej	0,3–0,7 %
Rafinovaný rostlinný olej	0,05 %
Odpadní živočišný tuk	5–30 %
Použitý fritovací olej	2–7 %

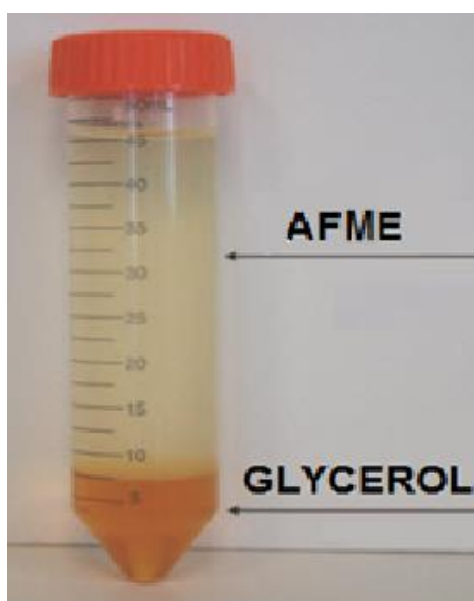
Zdroj: Víšek et Pokorný, 2013

Punsuvon et al. (2015) uvádí, že odpadní živočišné tuky dále obsahují zbytky bílkovin, sterolů a dalších biogenních organických látek, které jsou pro tvorbu biopaliva nežádoucí a je tedy potřeba je odstranit. Z tabulky vyplývá, že odpadní živočišné tuky obsahují zdaleka nejvíce volných mastných kyselin z běžně používaných tuků a olejů. Odpadní živočišný tuk jich obsahuje nejvíce a je tedy nutné snížit jejich obsah na minimum. Pokud by obsah nebyl snížen, tak by začaly VMK vytvářet s alkalickými katalyzátory mýdelné soli, které by následně znesnadňovaly dělení výsledných fází, snižovaly by výnos výsledného produktu a zvyšovaly spotřebu katalyzátoru. Snížení volných mastných kyselin jde udělat pomocí H_2SO_4 katalyzátoru ještě před samotnou transesterifikací (Behcet et al., 2015). Samotný proces transesterifikace je možný provést dvěma rozdílnými způsoby.

Rozdíl kyselosti a bazickosti katalyzované transesterifikace tuku methanolem

Bankovic-Ilic et al. (2014) uvádí, že odpadní kafilerní tuk a použité oleje se mohou lišit svou kvalitou, která kolísá jednak v průběhu roku, dále způsobu odebírání a lišit se může i rozdílnou kvalitou zpracování v kafilerních provozech. Největší rozdíl oproti rostlinnému oleji je ve vyšší číslu kyselosti, které je závislé na vstupní surovině. Je možné ho ovlivnit způsobem zpracování. Z tohoto důvodu je nutné přizpůsobit výrobní technologii transesterifikace. Obrázek č. 5.7 zobrazuje množství získaného glycerolu a methylesteru ze živočišného tuku.

Obrázek 5.6 Methylester živočišného tuku a glycerol



Zdroj: Vlastní

5.4 Produkce skleníkových plynů

Při produkci biopaliv je kladen velký důraz na co nejnižší vypouštěné emise skleníkových plynů v celém životním cyklu biopaliva. Od roku 2017 jsou členské státy Evropské unie povinné na základě platnosti směrnice EU 2009/28/ EC používat na svém území biopaliva, která mají minimálně 50 % úsporu GHG (green gas emission), (Víšek et Pokorný, 2013).

Od roku 2020 je stanovena hranice pro úsporu GHG 60 %. Této hodnoty bude dosahováno při 10% mísení biopaliv do objemu fosilních paliv (Jevič et Šedivá, 2014).

6 Výsledky experimentu

Následující část práce bude věnována charakteristikám použité vstupní suroviny, metodám zpracování živočišného tuku na biopalivo a prezentaci naměřených hodnot. Dále se práce bude zabývat problematikou mísení těchto biopaliv s motorovou naftou a porovnávání získaných výsledků. Protože současná biopaliva vykazují nedostatky v několika parametrech, bude se vlastní práce dále zabývat stanovením bodu tuhnutí (CFPP), dobou oxidace biopaliva a navrhne zlepšení těchto parametrů. Pro získání kompletní charakteristiky biopaliva bude dále stanovena kinematická viskozita paliva a cetanový index. Na základě bodu tuhnutí

(CFPP) budou v 7. kapitole navržena opatření zlepšující tento parametr. Na základě všech těchto získaných výsledků bude provedeno zhodnocení čistého methylesteru (AFME), směsí s motorovou naftou a čisté motorové nafty. Podle těchto výsledků bude stanoveno procentuální množství biopaliva v motorové naftě pro získání nejlepších parametrů.

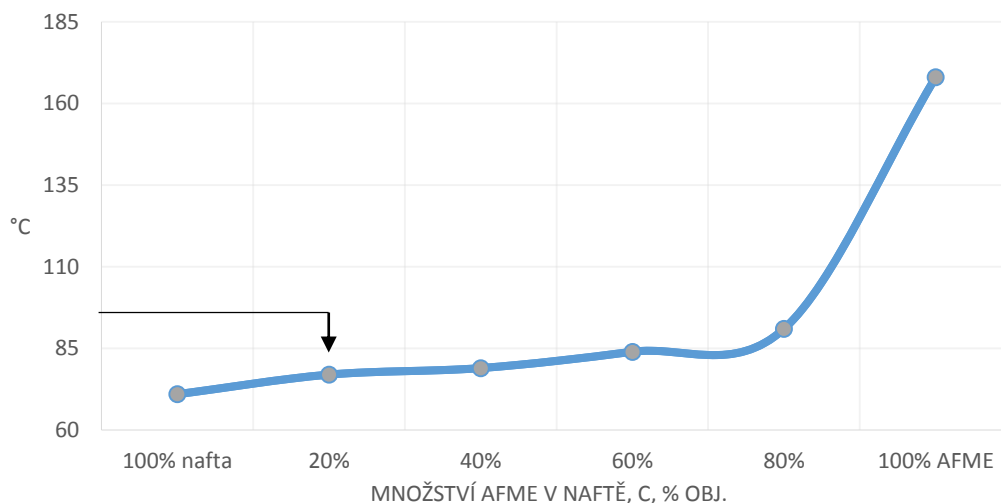
6.1 Stanovení parametrů paliva

Pro stanovení jakosti biopaliva ze živočišného tuku byly stanoveny hlavní jakostní parametry. Byly měřeny hodnoty u čistého methylesteru živočišného tuku, u čisté motorové nafty a u směsí těchto paliv. Zvláštní pozornost byla věnována nízkoteplotním vlastnostem a oxidační stabilitě. U obou těchto parametrů vykazují biopaliva ze živočišných tuků i z rostlinných olejů špatné vlastnosti. V 7. kapitole jsou uvedeny možnosti zlepšení těchto hodnot za současného zachování ostatních hodnot. Dále je v 7. kapitole stanovena koncentrace AFME v motorové naftě pro získání nejlepších parametrů tohoto paliva.

6.1.1 Bod vzplanutí

V experimentální části byl měřen bod vzplanutí metodou v uzavřeném kelímku. Výsledné hodnoty jsou zaznamenány na následujícím obrázku č. 6.2. Na uvedeném obrázku je znázorněn průběh změny bodu vzplanutí při různých koncentracích methylesteru. Nejnižší hodnotu bodu vzplanutí vykazovala motorová nafta, naopak nejvyšší hodnotu vykazoval AFME. Při mísení motorové nafty s AFME postupně vzrůstala teplota nutná k bodu vzplanutí až do koncentrace 80 % AFME v motorové naftě. Poté je patrný strmý nárůst teploty, kdy k dosažení bodu vzplanutí čistého AFME byla potřebná téměř dvojnásobná teplota. U koncentrace 20 % AFME a 80 % motorové nafty vzrostla potřebná teplota o 6 °C oproti čisté motorové naftě.

Obrázek 6.1 Bod vzplanutí motorové nafty a AFME. Šipkou označen bod vzplanutí při 20 % AFME



6.1.2 Kinematická viskozita

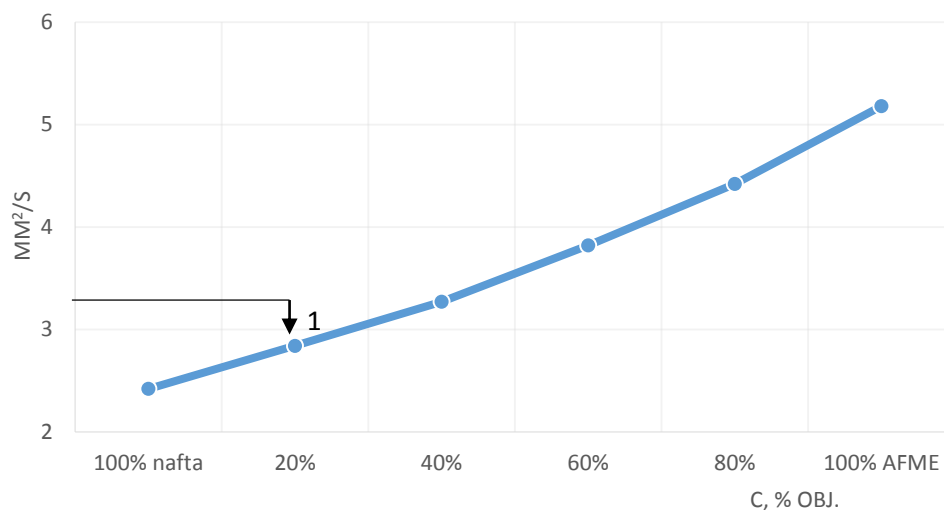
Pro výpočet kinematické viskozity je důležité znát hustotu AFME, motorové nafty a jejich směsí. V následující tabulce č. 6.1 je znázorněna rozdílná hustota kapalin. Dle tabulky č. 6.1 je vidět postupný nárůst hustoty při zvyšující se koncentraci AFME, hustota výsledné kapaliny roste přímo úměrně zvyšující se koncentraci AFME.

Tabulka 6.1 Hustota motorové nafty, AFME a jejich směsí

Parametr	Nafta	20 % AFME	40 % AFME	60 % AFME	80 % AFME	100 % AFME
Hustota při 15 °C, v kg/m ³	834,5	843,5	851,5	859,5	868,5	877,5

Pro výpočet kinematické viskozity je nejprve potřebné znát dynamickou viskozitu. Dynamická viskozita byla měřena na Ubbelohdeho dynamickém viskozimetru. Na následujícím obrázku č. 6.2 je znázorněn postupný nárůst kinematické viskozity se zvyšujícím se obsahem AFME v motorové naftě. Z obrázku č. 6.2 je patrné, že čisté AFME vykazovalo kinematickou viskozitu 5,18 mm²/s, zatímco motorová nafta pouze 2,18 mm²/s. U 20% roztoku AFME v motorové naftě byla hodnota kinematické viskozity 2,84 mm²/s.

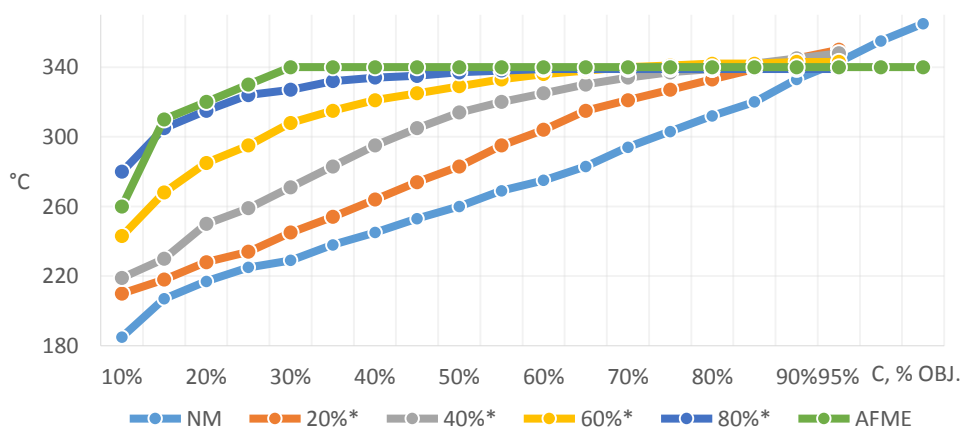
Obrázek 6.2 Kinematická viskozita v mm^2/s . Šipkou je označena kinematická viskozita při koncentraci 20 % AFME v motorové naftě.



6.1.3 Destilační křivka

Na následujícím obrázku č. 6.3 je znázorněna destilační křivka pro motorovou naftu, AFME a jejich směsi. Z obrázku je patrné, že se stoupajícím podílem AFME se destilační křivka liší. Se stoupajícím obsahem AFME v motorové naftě lze pozorovat vyšší teplotu při začátku destilace a dále zvyšovala teplota v průběhu destilace. Motorová nafta má destilační křivku pozvolně narůstající téměř až do konce destilace. AFME má destilační křivku strmě rostoucí, přibližně po 30 oddestilovaných objemových procentech se teplota varu ustaluje a zůstává stejná téměř až do konce destilace.

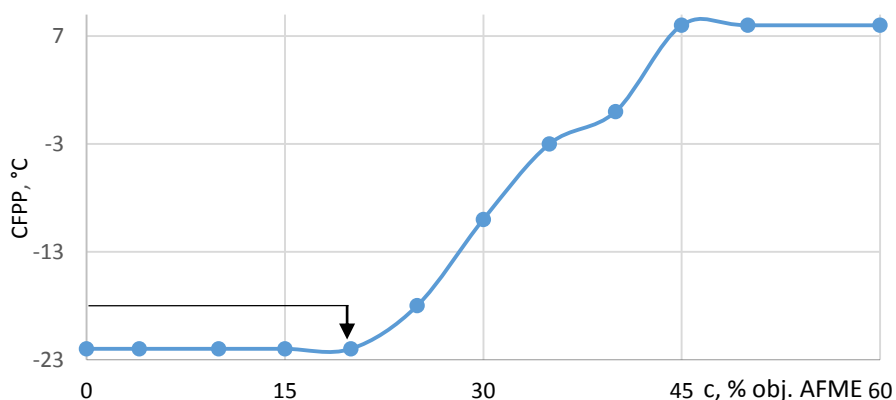
Obrázek 6.3 Destilační křivka



6.1.4 Cold filter plugging point

V experimentální části práce byla použita zimní motorová nafta bez biosložky. V zimní naftě jsou aditiva, která zlepšují chování paliva při nízkých teplotách. Pro zimní naftu byla naměřena hodnota filtrovatelnosti $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$. Čisté AFME se vyznačovalo špatnými nízkoteplotními vlastnostmi. Hodnota filtrovatelnosti čistého AFME byla $8\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na následujícím obrázku č. 6.5 je patrné, jak se měnily hodnoty CFPP v různých koncentracích AFME a motorové nafty. Na obrázku č. 6.5 lze pozorovat, že při 20% koncentraci AFME v motorové naftě se nízkoteplotní charakteristiky paliva nezměnily a palivo je možné použít při teplotách do $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$. Při vyšších koncentracích AFME se hodnota CFPP zhoršovala. Při obsahu 45 % AFME v motorové naftě došlo k vylučování parafinových částí z paliva již při teplotě $8\text{ }^{\circ}\text{C}$, což byla teplota, kterou disponovalo i čisté AFME. Mezi hodnotou 20–45% AFME v motorové naftě docházelo k postupnému zhoršování chladových charakteristik.

Obrázek 6.4 Cold filter plugging point. Šipkou je označena hodnota bodu filtrovatelnosti při koncentraci 20 % AFME v motorové naftě.

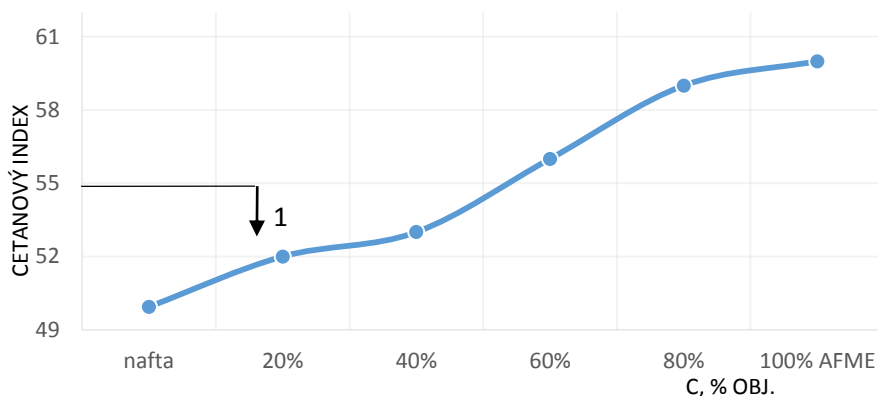


1- množství AFME v naftě, při kterých zůstávají nezměněny nízkoteplotní parametry nafty

6.1.5 Cetanový index

Průběh změny cetanového indexu je uveden na obrázku č. 6.6, je zde znázorněna stoupající hodnota cetanového indexu při zvyšujícím se obsahu AFME v motorové naftě. Nejnižší hodnotu cetanového indexu vykazovala motorová nafta, kde byla naměřena hodnota cetanového indexu 50. AFME vykazovalo hodnotu cetanového indexu 60. Při 20% koncentraci AFME v motorové naftě vykazovalo palivo hodnotu cetanového indexu 52.

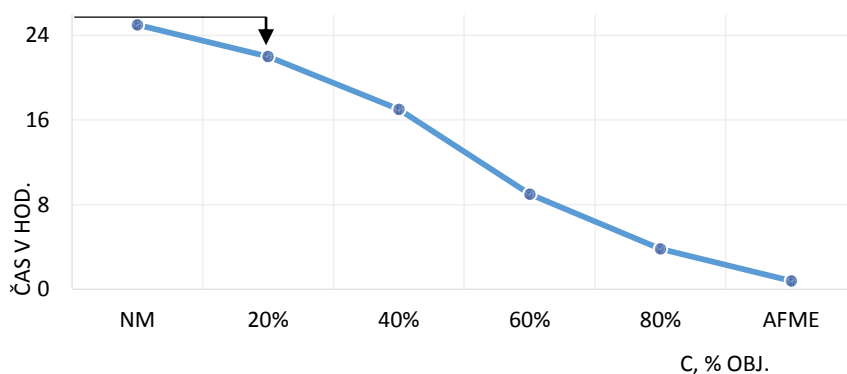
Obrázek 6.5 Cetanový index. Šipkou je označen cetanový index při koncentraci 20 % AFME v motorové naftě.



6.1.6 Oxidační stabilita

Na následujícím obrázku č. 6.7 je znázorněna oxidační stabilita AFME. Testem Rancimat byla měřena motorová nafta, která vykazovala oxidační stabilitu 25 hodin a 30 minut. Methylestery živočišných tuků disponují špatnou oxidační stabilitou. Naměřená hodnota oxidační stability AFME byla 44 minut. Na obrázku č. 6.7 je znázorněn postupný pokles oxidační stability v závislosti koncentrace AFME v motorové naftě. Při 20% koncentraci AFME v motorové naftě byla hodnota oxidační stability 22 hodin.

Obrázek 6.6 Oxidační stabilita. Šipkou je označena oxidační stabilita při koncentraci 20 % AFME v motorové naftě.



7 Diskuze

Následující kapitola se zabývá naměřenými hodnotami z výsledků experimentu. Je zde popsána problematika paliv vyrobených transesterifikací a naměřené hodnoty jsou porovnávány s vědeckou literaturou. Na základě těchto dat a porovnání je stanovena v kapitole osm nejvhodnější koncentrace AFME v motorové naftě tak, aby byly zlepšeny nízkoteplotní vlastnosti paliva, oxidační stabilita a další jakostní ukazatele. Dále jsou zde popsány přínosy tohoto paliva ke snižování emisí skleníkových plynů CO₂. Z hlediska vlivu AFME na lidský organismus je zde popsána problematika emisí oxidu uhelnatého CO a oxidů dusíku (NO_x).

Chakraborty et al. (2013) uvádí, že pro úspěšné zařazení AFME do výrobního procesu jsou důležité dvě hodnoty. Jde o nízké výrobní náklady a dostupnost materiálu ve velkém množství. Dále uvádí, že odpadní olej z domácností a restaurací je zajímavý zdroj, ale daleko zajímavější surovina je odpadní živočišný tuk, jelikož výroba tohoto materiálu je vysoce centralizovaná. Proto je možné ho získat efektivněji, čímž nám roste výkonnost celého procesu a současně klesá výrobní cena. Kvalita získaného materiálu a jeho cena kolísá v průběhu roku.

Bankovic-Ilic et al. (2014) uvádí, že cena vstupního materiálu zahrnuje 70-95 % celkových nákladů AFME. Uvádí, že výroba bionafty z odpadních živočišných tuků bude přibližně o 30 % dražší, než motorová nafta. Na jakostní parametry výsledného paliva má velký vliv druh vstupní suroviny. Ten je nejvíce ovlivňován druhem použité biomasy a technologií zpracování. Z hlediska výroby AFME záleží na druhu zvířete, ze kterého tuk pochází, metodu separace a kvalitu vstupní suroviny. Různé druhy zvířat mají rozdílné zastoupení VMK, které pak ovlivňují proces transesterifikace a výsledné parametry paliva. VMK ovlivňují v procesu tvorby úspěšnost transesterifikace, cetanové číslo a nízkoteplotní parametry biopaliva. Se stoupajícím obsahem VMK klesá použitelnost biopaliva a jeho možnost využití v provozu (Behcet et al., 2015).

Na úspěšnosti a rychlosti transesterifikace se podílí několik více faktorů. Rychlost chemické reakce a výtěžek bionafty ovlivňuje především obsah volných mastných kyselin, koncentrace katalyzátoru, objemové zastoupení methylalkoholu, obsah vody a reakční teplota (Bankovic-Ilic et al., 2014).

Obsah VMK zvyšuje cenu AFME, jelikož reagují s katalyzátorem za vzniku mýdel, což vede ke znehodnocení katalyzátoru. Spotřeba katalyzátoru roste, a s tím rostou i náklady na produkci AFME (Encinar et al., 2011).

Bankovic-Ilic et al. (2014) uvádí, že lze redukovat obsah VMK předběžnou úpravou odpadního tuku před esterifikací. Ideální koncentrace VMK v tuku by se měla pohybovat do 0,5 %. Další z možností je použití kyselých katalyzátorů, které jsou méně citlivé na VMK a mohou současně provádět esterifikaci i transesterifikaci (Encinar et al., 2011).

Bod vzplanutí je stanoven ČSN EN 590 pro motorovou naftu a pro AFME a další methylestery tuků je to ČSN EN ISO 12966-2 (588767). Podle ČSN EN 590, která pojednává o jakostní normách motorové nafty, musí být u nafty bod vzplanutí nad 55 °C. Na uvedeném obrázku č 6.2 lze pozorovat, že bod vzplanutí motorové nafty byl 71 °C. Pro motorovou naftu je tato zkouška důležitá pro prokázání nepřítomnosti lehčích frakcí ropy, jako jsou benzinové frakce. V experimentální části bylo prokázáno, že použitá zimní motorová nafta splňuje normy.

Honig et al. (2015) uvádí, že bod vzplanutí AFME má být minimálně 101 °C. Šimáček et al., (2017) ve své práci naměřili pro AFME hodnotu bodu vzplanutí nad 120 °C. V této práci bylo prokázáno, že AFME má bod vzplanutí přibližně 168 °C. Toto palivo tedy odpovídá vlastnostem paliv, které byly zkoumány u dalších autorů. Při postupném zvyšování koncentrace AFME v motorové naftě postupně stoupal bod vzplanutí. Největší nárůst je patrný až při vysoké koncentraci AFME. Tento strmý nárůst potřebné teploty pro bod vzplanutí je dán nepřítomností nafty, ze které se začaly vždy při nižších teplotách odpařovat páry, které následně vzplanuly. Bod vzplanutí závisí na druhu použité suroviny. Například Behcet et al., (2015) uvádí pro methylester rybího tuku bod vzplanutí 155 °C, zatímco methylester z kuřecího tuku vykazoval výrazně vyšší bod vzplanutí, který byl 177 °C.

Hustota motorové nafty podle ČSN EN 590 je v rozmezí 820-845 kg/m³, pro AFME je dáno normou ČSN EN 12996, která udává hustotu v rozmezí 860-900 kg/m³. Nafta, která byla zkoumána v experimentální části práce, vykazuje hodnotu hustoty 834,5 kg/m³, AFME 877,5 kg/m³. Obě kapaliny odpovídají normám. Dále nám ČSN EN 590 udává pro motorovou naftu minimální viskozitu 2 a maximální 4,5 mm²/s. Hodnota naměřené kinematické viskozity byla 2,42 mm²/s a pro byla naměřena hodnota AFME 5,2 mm²/s.

Šimáček et al. (2017) uvádí, že methylestery vykazují kinematickou viskozitu 4,63 mm²/s. Hodnota kinematické viskozity se liší v závislosti na metodě zpracování a použitým druhem živočišného tuku. Surový živočišný tuk vykazuje kinematickou viskozitu přibližně 42,47 mm²/s při teplotě 40 °C (Baladincz et Hancsók, 2015).

Behcet et al. (2015) uvádí, že hodnota kinematické viskozity z rybího tuku je podobná hodnotě biopaliva z kuřecího tuku. Popisuje, že rybí tuk vykazuje kinematickou viskozitu

4,45 mm²/s, podobně je na tom kuřecí tuk který vykazuje hodnotu 4,35 mm²/s. Což je pro potřeby vstříkovacích mechanismů motoru zanedbatelný rozdíl.

Methylestery tuků a olejů vykazují obecně velice špatné nízkoteplotní vlastnosti. V této práci byla naměřena hodnota CFPP pro AFME 8 °C a pro naftu -22 °C. Víšek et Pokorný (2013) uvádí, že nejnižší teplota, při které AFME nevykazovalo známky parafinování, byla 10-0 °C. Dále uvádí, že hodnota CFPP pro MEŘO byla přibližně -10 °C. Encinar et al (2011) uvádějí, že hodnota CFPP pro AFME tuků byla 8 °C. Dále popisují, že rozdílné hodnoty CFPP mezi methylesterem vyrobeným z rostlinných olejů a živočišných tuků jsou dány vyšším zastoupením mastných kyselin v živočišném tuku. Proto vykazuje bionafta vyrobená ze živočišných tuků horší chladové parametry než bionafta z rostlinných olejů. Existuje několik možností zlepšení tohoto parametru. Tím nejjednodušším je nepoužívat samotné AFME, ale vyrobit směs motorové nafty a AFME (Encinar et al., 2011). Jak uvádí obrázek č. 6.5, tak při smísení 80 % motorové nafty a 20 % AFME vykazuje palivo filtrovatelnost do -22 °C. Tato hodnota je již v klimatických podmínkách České republiky dostačující. Dále je z obrázku č. 6.5 patrné, že při vyšší koncentraci, než je 20 % AFME a 80 % motorové nafty se zhoršují chladové parametry. Maximální koncentrace pro použití v zimním provozu je 20 % AFME v motorové naftě.

Encinar et al. (2011) uvádí, že další možné řešení zlepšení chladových parametrů CFPP je v přidávání aditiv do paliva, či mísení s motorovou naftou, nebo methylestery vybraných rostlinných olejů.

Bionafta ze živočišných tuků má oproti bionaftě z rostlinných tuků vyšší cetanové číslo, což je důležitý parametr, který udává, při jak vysokém tlaku a teplotě je palivo stabilní (Encinar et al., 2011). Hodnota cetanového čísla se u bionafty z odpadních živočišných tuků pohybuje okolo hodnoty 56,9. Norma EN 14 214 udává cetanové číslo nad 51. Zároveň ale zvyšující se cetanový index a cetanové číslo nepříznivě podporuje tvorbu oxidů dusíku (NO_x), jelikož s rostoucím cetanovým číslem roste doba hoření a to přispívá k vyšším emisím NO_x. Tvorbu NO_x ještě dále podporuje vyšší zastoupení kyslíku (O) v bionaftě. Víšek et Pokorný (2013) uvádí, že vyšší zastoupení nasycených mastných kyselin v živočišných tucích ovlivňuje hodnotu cetanového indexu. Šimáček et al. (2017) uvádějí, že hodnota cetanového indexu je vyšší u methylesterů oproti běžné motorové naftě. Nejvyšší hodnotu cetanového indexu vykazují biopaliva, která vznikla hydrogenací. Hodnota cetanového indexu u hydrogenovaných tuků je téměř dvojnásobná (Šimáček et al., 2017). Rozdíl hodnot cetanového čísla mezi motorovou naftou a methylesterem živočišného tuku je jen 1,5 %, ale nárůst hodnoty cetanového čísla mezi motorovou naftou a methylesterem živočišného tuku je

7,5–12,5 %. Víšek et Pokorný (2017) v práci naměřili hodnotu cetanového čísla pro motorovou naftu 50 a pro AFME 65–75. Toto zvýšení cetanového čísla přisuzují vyššímu obsahu mastných kyselin.

Jedním z důvodů, proč AFME nenašlo širší uplatnění na trhu je nízká oxidační stabilita. Oproti motorové naftě, která v této práci vykazovala hodnotu oxidační stability 25 hodin a 30 minut, AFME vykazovalo oxidační stabilitu pouze 44 minut. Je to dáno rozdílným chemickým složením těchto látek. Podle Encinar et al., (2011) vykazuje bionafta z živočišných tuků horší oxidační stabilitu, protože neobsahuje přírodní antioxidanty, které se vyskytují například v rostlinných tucích.

Sendzikiene et al. (2005) měřili oxidační stabilitu přístrojem Rancimat 743. Pro měření využívali methylesterů živočišných i rostlinných tuků a olejů. Měřili také rozdílné směsi těchto biopaliv a přidávali různé antioxidanty. Zjistili, že směsi těchto biopaliv jsou stabilnější, než samotné látky. Jako antioxidanty byly přidávány butylovaný hydroxyanizol a butylovaný hydroxytoluen. Nejlépe fungovaly při koncentracích do 400 ppm. Jako nejvíce oxidačně stabilní látky byly směsi 80–90 % AFME a 10–20 % methylesteru rostlinného oleje (Sendzikiene et al., 2005). Na obrázku č. 6.7 je znázorněna oxidační stabilita paliv vyrobených v experimentální části. Jako nejvhodnější poměr nafty a AFME pro zachování dlouhé doby oxidační stability byla koncentrace 80 % motorové nafty a 20 % AFME. V této tekutině byla oxidační stabilita 20 hodin bez použití dalších antioxidačních prostředků.

Behcet et al. (2015) uvádějí, že bionafta vyrobená z odpadního živočišného tuku vykazuje nižší emise skleníkových plynů a dalších škodlivých látek. Například emise oxidu uhelnatého (CO), který ve spalínách vzniká při hoření za nedostatku kyslíku. Emise oxidu uhelnatého jsou nižší u 20% směsi bionafty o 19,8-24,4 % oproti motorové naftě. Důvodem je přítomnost kyslíku ve složení bionafty, který okysličuje spalování a místo jedovatého CO vzniká CO₂. I přes tuto skutečnost vykazují biopaliva z odpadních živočišných tuků nižší emise oxidu uhličitého (CO₂) o 7,87 % oproti motorové naftě.

Dalším z plynů, který se u spalování paliv sleduje je oxid dusíku (NO_x). Jeho produkci při spalování ovlivňují především dva hlavní faktory. Jde o teplotu při spalování a poměr mezi stlačeným vzduchem a palivem. Při teplotách nad 1500 °C při spalovacím procesu dojde k chemické reakci mezi dusíkem (N) a kyslíkem (O) a vzniknou oxidy dusíku (NO_x). V moderních motorech je při spalování dosahována teplota až 2000 °C. Proto vznikají oxidy dusíku (NO_x) které jsou škodlivé pro lidské zdraví. Z oxidů dusíku vznikají onemocnění dýchacích cest, jelikož v plicích interagují s vlhkostí a vzniká kyselina dusičná. (Behcet et al., 2015).

8 Závěr

Bylo prokázáno, že výroba biopaliva z odpadních živočišných tuků je účelná metoda, jak využít tento druh odpadu. Toto biopalivo disponuje vlastnostmi, které naznačují, že je vhodnou surovinou pro transesterifikaci a následné použití ve vznětových spalovacích motorech. Biopalivo bylo získáno převážně z vepřového odpadního materiálu a kadáverů, nižší zastoupení měl hovězí odpad a další druhy živočišných odpadů. Dále bylo prokázáno, že velký vliv na výsledné vlastnosti biopaliva má druh použité biomasy a jeho kvalita. Odpadní tuky různých živočišných druhů vykazují rozdílné spektrum volných mastných kyselin. Právě volné mastné kyseliny měly na výsledné parametry biopaliva značný vliv. Na rozdíl od rostlinných olejů, ze kterých se vyrábí například MEŘO obsahuje odpadní živočišný tuk více těchto kyselin. To se poté projevuje na jeho rozdílných vlastnostech a úspěšnosti výroby.

V této práci byly zkoumány různé směsi motorové nafty a AFME. Jednou z vlastností, která se mísením s motorovou naftou zlepšily, byly nízkoteplotní vlastnosti. AFME vykazuje v čistém stavu velice špatné nízkoteplotní vlastnosti. Naměřený bod tuhnutí byl 8 °C, což je pro zimní provoz v podmínkách České republiky naprosto nevhodné. Byly zkoumány různé směsi s motorovou naftou. Pro nízkoteplotní vlastnosti je patrné, že obsah 80 % motorové nafty a 20 % AFME je dostačující pro výrazné zlepšení této hodnoty. Kapalina v tomto poměru vykazovala prakticky stejné parametry jako čistá motorová nafta. Palivo o tomto poměru je vhodné pro použití i v zimním období.

Velkým nedostatkem methylesterů olejů a tuků je krátká doba oxidační stability, která se v experimentální části práce pohybovala okolo 44 minut. S rostoucím podílem motorové nafty roste i oxidační stabilita paliva. Naopak parametry, které vykazovalo čisté AFME lepší oproti motorové naftě je cetanový index a cetanové číslo. Jde o jeden z ukazatelů jakosti paliva, který ve velké míře rozhoduje o jeho vlastnostech při spalovacím procesu. Zde se parametr zvýšil, což značí, že palivo je stabilnější při vyšším tlaku a teplotě. Právě na tyto vlastnosti je dnes kladen důraz, jelikož moderní spalovací motory pracují při vyšším tlaku a teplotě a tak paliva musí být v těchto podmínkách stabilní.

Závěrem tedy lze říci, že bylo prokázáno, že biopalivo vyrobené z odpadních živočišných tuků disponuje vlastnostmi, které jsou v souladu se státními normami a tato paliva jsou vhodná pro použití ve vznětových spalovacích motorech. Zatím však není vhodné je používat v čisté formě z důvodů nízké oxidační stability a nízkoteplotních vlastností. Nejlepší vlastnosti paliva vykazovala při objemu 80 % motorové nafty a 20 % AFME.

Predikce budoucího vývoje kapalných biopaliv naznačuje, že biopaliva vyrobená z odpadní a vedlejší biomasy budou na trhu s palivy zaujímat stále větší zastoupení. V dlouhodobějším horizontu lze predikovat, že kapalná biopaliva pro vznětové spalovací motory budou produkována hydrogenací.

9 Literatura

- Aatola, H.; Larmi, M.; Sarjoavaara, T.; Mikkonen, S. 2008. Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as a Renewable Diesel Fuel: Trade-off between NO_x, Particulate Emission, and Fuel Consumption of a Heavy Duty Engine. *SAE International Journal of Engines*. 1 (1). p. 1251-1262.
- Alptekin, E.; Canacki, M.; Ozsezen, A. N.; Turcan, A.; Sanli, H. 2015. Using waste animal fat based biodiesels-bioethanol-diesel fuel blends in a DI diesel engine, *Fuel*. 157. p. 245-254.
- Bankovic-Ilic, I. B.; Stojkovic, I. J.; Stamenkovic, O. S.; Veljkovic, V. B.; Hung, Y.-T. 2014. Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 32 (1). p. 238-254.
- Baladincz, P.; Hancsó, J. 2015. Fuel from waste animal fats. *Chemical Engineering Journal*. 282 (15). p. 152-160.
- Bär, F.; Hopf, H.; Knorr, M.; Krahl, J. 2018. Ramcimat and PetroOxy oxidation stability measurements of rapeseed oil methyl ester stabilized with hydrazides and antioxidants. *Fuel*. 232 (1). p. 108-113.
- Bednarski, W.; Adamczak, M.; Kowalewska-Piontas, J.; Zadernowski, R. 1994. Biotechnological methods for the up-grading and modification of animal waste fats. *Acta Biotechnologica*. 14 (4). p. 387-393.
- Behcet, R.; Oktay, H.; Cakmak, A.; Aydin, H. 2015. Comparison of exhaust emissions of biodiesel–diesel fuel blends produced from animal fats. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 46 (3). p. 157-165.
- Bhatti, H. N.; Hanif, M. A.; Faruq, U.; Sheikh, M. A. 2008. Acid and Base Catalyzed Transesterification of Animal Fats to Biodiesel. *Chemical Engineering*. 27 (4). p. 41-48.
- BP. 2018. Statistical review of world energy. London. Dostupné online z: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf>.
- Brown, S. 2017. EPEC and world oil security. *Energy Policy*. 108 p. 512-523.
- Canakci, M. 2007. The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks. *Bioresource Technology*. 98 (1). p. 183-190.
- Cisek, J. 2018. The influence of Animal Fat Methyl Ester (AME) on diesel engine work parameters. *IOP Conference Series Materials Science and Engineering*. 421 (4). p. 1-12.

- De Torres, M.; Jiménez-Osés, G.; Mayoral, J. A.; Pires, E. 2010. Fatty acid derivatives and their use as CFPP additives in biodiesel. *Bioresource Technology*. 102 (3). p. 2590-2594.
- Dias, J. M.; Alvim-Ferraz, M. C. M.; Almeida, M. F. 2009. Production of biodiesel from acid waste lard. *Bioresource Technology*. 100 (24). p. 6355-6361.
- Djebbar, T., Erle, C. D. 2012. *Petrophysics Theory and Practice of measuring Reservoir Rock and Fluid Transport Properties*. Gulf Professional Publishers. Boston. p. 950. ISBN: 978-0-12-383848-3.
- Encinar, J. M.; Sanchez, N.; Martinez, G.; Garcia, L. 2011. Study of biodiesel production from animal fats with high free fatty acid content. *Bioresource Technology*. 102 (23). p. 10907-10914.
- Evropský parlament a Rada. 2009. Směrnice 2009/28/ES ze dne 23. dubna 2009 o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů a o změně a následném zrušení směrnic 2001/77/ES a 2003/30/ES. Pages 16 – 62 in Úřední věstník Evropské unie, Česká republika.
- Goodrum, J. W.; Geller, D. P.; Adams, T. T. 2002. Rheological characterization of animal fats and their mixtures with #2 fuel oil. *Bioímass and Bioenergy*. 24(3). p. 249-256.
- Groschen, R. 2002. *The Feasibility of Biodiesel from Waste/Recycled Greases and Animal Fats*. Marketing services Division Minnesota Department of Agriculture for Legislative Commission on Minnesota Resources. p. 24. Dostupné z: <http://www.angelfire.com/ks3/go_diesel/files042803/wastefatsfeasability.pdf>.
- Hönig, V.; Linhart, Z.; Orsák, M. 2015. Use of blend of hydrotreated vegetable oil with biobutanol for applications in diesel engines, In: *Proceedings of 14th International Scientific Conference Engineering for Rural Development*. 22.-25. 5. 2015 Jelgava, Lotyšsko. p. 324–329.
- Hönig, V.; Pexa, M.; Linhart, Z. 2015. Biobutanol Standardizing Biodiesel frm Waste Animal Fat. *Polish journal of Enviromental Studies*. 24 (6). p. 2433-2439.
- Hromádko, J.; Hromádko, J.; Miler, P.; Honig, V.; Cindr, M. 2010. Technologie výroby biopaliv druhé generace. *Chemické listy*. 104 (1). p. 784–790.
- Hromádko, J. *Speciální spalovací motory a alternativní pohony*. Grada v Praze. 2012. 160 p. ISBN: 978-80-247-4455-1.
- Hromádko, J.; Miler, P. 2011. Princip kontroly plnění kritérií udržitelnosti biopaliv. *Listy cukrovarnické a řepašské*. 127 (7-8). p. 256-260.

Hykyšová, S. Kritéria udržitelnosti výroby biopaliv [online]. Biom. 20. září 2012 [cit. 2017-04-03]. Dostupné z <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/kriteria-udrizitelnosti-vyroby-biopaliv>>.

Ito, T.; Sakurai, Y.; Kakuta, Y.; Sugano, M.; Hirano, K. 2011. Biodiesel production from waste animal fats using pyrolysis method. Fuel Processing Technology. 99 (1). p. 47-52.

Jevič, P. 2010. Motorová biopaliva v otázkách a odpovědích. Energie 21. 3 (10). Dostupné z: <<http://energie21.cz/motorova-biopaliva-v-otazkach-a-odpove-dich>>.

Jevič, P.; Šedivá, Z. 2014. Povinnost snižování emisí skleníkových plynů z pohonných hmot a možnosti jejího splnění využitím biopaliv. Výzkumný ústav zemědělské techniky. p. 91-107. Dostupné online z: <<http://www.vuzt.cz/svt/vuzt/publ/P2014/079.pdf>>.

Komise evropských společenství. Zelená kniha komise předložená radě, evropskému parlamentu, evropskému hospodářství a sociálnímu výboru a výboru regionů. [online]. 2007 [cit. 2019-03-25]. Dostupné z <<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=CELEX:52007DC0354&from=EN>>.

Krejcar, R. 2017. Energetikainfo.com. Dashöfer Holding, Praha. Dostupné z <https://www.energetikainfo.cz/33/navrh-na-revizi-smernice-2009-28-es-o-podpore-vyuzivani-energie-z-obnovitelnych-zdroju-red-ii-uniqueidmRRWSbk196FNf8-jVUh4EvTRUDW-RlnrxrJhuQm4zLEMO6VlftQMFg/> (online 19. 3. 2019).

Kučera, J. 2009. Využití kafilerního tuku k výrobě biopaliva. Biom.cz [online]. 2009-07-20 [cit. 2019-03-04]. Dostupné z: <<https://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyuziti-kafierniho-tuku-k-vyrobe-biopaliva>>. ISSN: 1801-2655.

Kuriyama, A.; Abe, N. 2018. Ex-post assessment of the Kyoto Protocol – quantification of CO₂ mitigation impact in both Annex B and non-Annex B countries. Applied Energy. 220 (5). p. 286-295.

Kusdiana, D.; Saka, S. 2004. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. Bioresource Technology. 91 (3). p. 289-295.

Lapuerta, M.; González-García, I.; Céspedes, I.; Estévez, C.; Bayarri, N. 2019. Improvement of cold flow properties of a new biofuel derived from glycerol. Fuel. 242. p. 794-803.

Lebedevas, S.; Vaicekauskas, A.; Lebedeva, G.; Makareviciene, V.; Janulis, P.; Kazancev, K. 2006. Use of Waste Fats of Animal and Vegetable Origin for the Production of Biodiesel Fuel: Quality, Motor Properties, and Emissions of Harmful Components. Energy Fuels. 20 (5). p. 2274-2280.

Madsen, A. T.; Ahmed, E. H.; Christensen, C. H.; Fehrmann, R.; Riisager, A. 2011. Hydrodeoxygenation of waste fat for diesel production: Study on model feed with Pt/alumina catalyst. *Fuel*. 90 (11). p. 3433-3438.

Mata, T. M.; Mendes, A. M.; Caetano, N. S.; Martins, A. A. 2014. Properties and Sustainability of Biodiesel from Animal Fats and Fish Oil. *Chemical Engineering Transactions*. 38 (2). p. 175-180.

Matějovský, V. 2005. *Automobilová paliva*. Grada. Praha. s. 228. ISBN: 80-247-0350-5.

Mohammadpour, H.; Sadrameli, M., S.; Eslami, F.; Asoodeh, A. 2019. Optimization of ultrasound-assisted extraction of *Moringa peregrina* with response surface methodology and comparison with Soxhlet method. *Industrial Crops and Products*. 131 (1). p. 106-116.

Mousdale, D. M. 2008. *Biofuels: biotechnology, chemistry, and sustainable development*. CRC Press. Boca Raton. p. 404. ISBN: 978-1-4200-5124-7.

Neste Corporation. 2016. *Neste Renewable Diesel Handbook*. Neste Proprietary publication. Espoo. p. 57. Dostupné z: https://www.neste.com/sites/default/files/attachments/neste_renewable_diesel_handbook.pdf.

Pospíšil, M.; Šebor, G.; Šimáček, P.; Mužíková, Z. 2012. Nové trendy výroby biopaliv a jejich využití v dopravě. *Chemické listy*. 106 (1). p. 953–960.

Prošková, A.; Kučera, J.; Kopicová, Z. 2009. Porovnání kyselé a bazicky katalyzované transesterifikace kafilerního tuku methanolem. *Chemické listy*. 103 (1). p. 1034-1036.

Pagliari, M.; Rossi, M. 2010. *Future of glycerol*. 2nd ed., The Royal Society of Chemistry. Cambridge. p. 162. ISBN 978-1-84973-046-4.

Punsuvon, V., Nokkaew, R., Tapanwong, M., Karnasuta, S. The Optimization of Esterification Reaction for Biodiesel Production from Animal Fat [online]. *Tandfonline*. 11. březen 2015. [cit. 2018-09-12]. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15567036.2011.594853>.

Rajak, U.; Verma, T. N. 2018. Effect of emission from ethylic biodiesel of edible and non-edible vegetable oil, animal fats, waste oil and alcohol in CI engine. *Energy Conversion and Management*. 166 (15). p. 704-718.

Sági, D.; Baladincz, P.; Varga, Z.; Hancsók, J. 2015. Co-processing of FCC light cycle oil and waste animal fats with straight run gas oil fraction. *Cleaner Production*. 111 (part A). p. 34-41.

Sendzikiene, E.; Makareviciene, V.; Janulis, P. 2005. Oxidation Stability of Biodiesel Fuel Produced from Fatty Wastes. Polish Journal of Environmental Studies. 14 (3). p. 335-339.

Schober, S.; Seidl, I.; Mittelbach, M. 2006. Ester content evaluation in biodiesel from animal fats and lauric oils. 108 (2). p. 309-314.

Schubert, R., Schellnhuber, H. J., Buchmann, N., Epiney, A., Griebhammer, R., Kulesa, M., Messner, D., Rahmstorf, S., Schmid, J. 2009. Future bioenergy and sustainable land use. Earthscan. London. p. 365. ISBN 978-1-84407-841-7.

Svítil, R., Polák, M. Co přináší Kjótský protokol? [online]. Ekolist. 15. února 2005 [cit. 2017-04-03]. Dostupné z <<http://ekolist.cz/cz/zpravodajstvi/zpravy/co-prinasi-kjotsky-protokol>>.

Šimáček, P.; Vrtiška, D.; Mužíkovi, Z.; Pospíšil, M. 2017. Motorová paliva vyráběná hydrogenací rostlinných olejů a živočišných tuků. Chemické listy. 111. p. 206-212.

Srinophakun, P.; Thanapimmetha, A.; Rattanaphanyapan, K.; Sahaya, T.; Saisriyoot, M.; 2017. Feedstock production for third generation biofuels through cultivation of *Arthrobacter* AK19 under stress conditions. Journal of Cleaner Production. 142 (3). p. 1259-1266

Temperator s.r.o. 2019. Kupilik. Temperator. Liberec. Dostupné z: <<http://www.temperator.cz/?fbclid=IwAR1XVW237Om7-tXvgt7C71NJph9MhuMEUcXwt7faz-jFG-Yv6P5fqaG8WnY>>.

Triantafyllidis, K. S., Lappas, A. 2013. The role of catalysis for the sustainable production of bio-fuels and bio chemicals. Elsevier. Boston. p. 608. ISBN: 978-0-444-56330-9.

Vaněk, V. (2012): Obnovitelné zdroje, Biopaliva druhé a třetí generace [online]. [cit.2019-03-05]. Dostupné z: <http://www.3pol.cz/cz/rubriky/obnovitelne-zdroje/987-biopaliva-druhe-a-treti-generace>>. ISSN: 1903-2624.

Vlk, F. 2006. Paliva a maziva motorových vozidel. František Vlk. Brno. p. 376. ISBN: 80-239-6461-5.

Vikash, B., Ashish, T., Girijesh, K. P. 2014. Biofuels production. Scrivener publishing. New York. p. 392. ISBN: 978-1-118- 63450-9.

Víšek, L.; Pokorný, M. 2013. Výroba esterů mastných kyselin (bionafty) z odpadních živočišných tuků. Chemické listy. 107 (1). p. 476-478.

Přehled tabulek a obrázků

Obrázek 3.1 Spotřeba ropy ve světě	3
Obrázek 4.1 Produkce CO ₂ rozdílnými palivy	13
Obrázek 4.2 Využívané oleje a tuky pro produkci biopaliv	14
Obrázek 4.3 Technologické postupy při produkci bionafty. HVO – hydrogenovaný rostlinný olej. FAME – methylester mastných kyselin.....	18
Obrázek 4.4 Technologie výroby methylesterů z odpadních živočišných tuků.....	18
Obrázek 4.5 Světové využití glycerolu	20
Obrázek 5.1 Postup výroby AFME	27
Obrázek 5.2 Destilační kolona	28
Obrázek 5.3 Hustoměr.....	30
Obrázek 5.4 Měřicí přístroj pro bod vzplanutí Pensky Martens	30
Obrázek 5.5 Ubbelohdeho viskozimetr	32
Obrázek 5.6 Methylester živočišného tuku a glycerol	34
Obrázek 6.1 Bod vzplanutí motorové nafty a AFME. Šipkou označen bod vzplanutí při 20 % AFME	36
Obrázek 6.2 Kinematická viskozita v mm ² /s. Šipkou je označena kinematická viskozita při koncentraci 20 % AFME v motorové naftě.	37
Obrázek 6.3 Destilační křivka	37
Obrázek 6.4 Cold filter plugging point. Šipkou je označena hodnota bodu filtrovatelnosti při koncentraci 20 % AFME v motorové naftě.	38
Obrázek 6.5 Cetanový index. Šipkou je označen cetanový index při koncentraci 20 % AFME v motorové naftě.	39
Obrázek 6.6 Oxidační stabilita. Šipkou je označena oxidační stabilita při koncentraci 20 % AFME v motorové naftě.	39
Tabulka 4.1 Hodnoty snížení emisí skleníkových plynů dle Kjótského protokolu.....	5
Tabulka 4.3 Vlastnosti nafty a alternativních paliv	22
Tabulka 4.4 Hodnoty stupně kyselosti tuků a olejů	24
Tabulka 4.5 Zastoupení jednotlivých parametrů spolu s normou pro biopaliva	25
Tabulka 5.1 Koncentrace VMK v rozdílných tucích a olejích	33
Tabulka 6.1 Hustota motorové nafty, AFME a jejich směsí	36

10 Seznam použitých zkratk a symbolů

°C – stupeň Celsia
AFME – animal fats methylesters
BSE – bovinní spongiformní encefalopatie
CFPP – cold filter plugging point
EU – Evropská unie
FAGE – fatty acid glycerol formal esters
FAME – fatty acid methyl ester
FFA – free fatty acid
GHG – green gass emission
HEFA – hydrotreated esters and fatty acids
HVO – hydrogenovaný olej
ILUC – inderect land use change
kg – kilogram
MEŘO – methylester řepkového oleje
mm – milimetr
OSN – Organizace spojených národů
RED – renewable energy directive