

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra chemie



Aplikace nestandardních biopaliv ve vznětových motorech

Disertační práce

Autor práce: Ing. et Ing. Petr Zeman

Obor studia: Zemědělská specializace – zemědělská chemie

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

© 2022 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

„Prohlašuji, že jsem disertační práci na téma: „Aplikace nestandardních biopaliv ve vznětových motorech“ vypracoval samostatně a použil jen pramenů, které cituji a uvádím v seznamu použitých zdrojů.

Jsem si vědom, že odevzdáním disertační práce souhlasím s jejím zveřejněním dle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů, a to i bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Jsem si vědom, že moje disertační práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitní databázi a bude veřejně přístupná k nahlédnutí.

Jsem si vědom že, na moji disertační práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů, především ustanovení § 35 odst. 3 tohoto zákona, tj. o užití tohoto díla.“

V Praze dne _____

Podpis _____

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval panu doc. Ing. Vladimíru Hönigovi, Ph.D. et Ph.D., Ing. Janu Jenčíkovi, rodičům a dětem za nesmírnou trpělivost, odborné vedení, rady a připomínky poskytnuté při zpracování disertační práce.

Aplikace nestandardních biopaliv ve vznětových motorech

Souhrn

Práce pojednává o problematice obnovitelných zdrojů energie a využití nestandardních biopaliv: biobutanolu, dimethyleteru, vodíku, hydrogenovaných rostlinných olejů aj. jako biopaliv pro aplikace ve spalovacích motorech.

Teoretická část se zabývá vymezením přehledu současného stavu problematiky kapalných biopaliv. V práci jsou hodnoceny vlastnosti a parametry fosilních paliv a biopaliv pro aplikace ve vznětových motorech.

Cílem práce je ověření možností využití zkoumaných biopaliv a standardizace biopalivových směsí. Směsi biopaliv s konvenčními palivy jsou porovnávány s klasickou motorovou naftou. Sledovány jsou palivářské charakteristiky, dopady na životní prostředí a v případě vodíku i ekonomika.

Metody práce vycházely z platných normovaných předpisů pro testování kapalných biopaliv v souladu s platnými normami (EN 590). Výzkum probíhal na půdě ČZU v Praze a výzkumném ústavu ORLEN UniCRE a.s. v Litvínově, včetně jejich laboratorního a měřicího vybavení. Práce pokračuje vysvětlením technických požadavků a norem pro biopaliva a navazuje státní politikou vůči obnovitelným zdrojům všeobecně.

Experimentální část je složena z publikovaných článků na témata různých aplikací alternativních biopaliv. Analyzovány jsou jednotlivé směsi těchto nestandardních biopaliv a jejich vlastnosti a dále standardizace běžných paliv na kvalitativní úrovni tak, aby nebyla zapotřební konstrukční úprava vozidel.

Předložená práce navrhuje biopalivové směsi tak, aby odpovídaly požadavkům standardů v rámci platných norem pro fosilní paliva. Aplikace nestandardních biopaliv otevírá možnosti využití i v rámci cirkulární ekonomiky a rovněž pozitivně přispívají v dnes tolik diskutované problematice snižování emisí skleníkových plynů a uhlíkové stopy.

Klíčová slova: biopalivo, bionafta, hydrogenovaný rostlinný olej, hydrogenace, vodík, nafta, spalovací motor, dimethyleter

Application of non-standard biofuels in diesel engines

Summary

The work deals with the issue of renewable energy sources and the use of non-standard biofuels: biobutanol, dimethyl ether, hydrogen, hydrotreated vegetable oils, etc. as biofuel for applications in combustion engines.

The theoretical part deals with the definition of an overview of the current state of the liquid biofuels issue. The work evaluates the properties and parameters of fossil fuels and biofuels for applications in diesel engines.

The goal of the work is to verify the possibilities of using the investigated biofuels and the standardization of biofuel mixtures. Blends of biofuels with conventional fuels are compared with conventional diesel fuel. Fuel characteristics, environmental impacts and, in the case of hydrogen, the economy are monitored.

The work methods were based on valid standardized regulations for testing liquid biofuels in accordance with valid standards (EN 590). The research was conducted at the ČZU in Prague and the research institute ORLEN UniCRE a.s. in Litvínov, including their laboratory and measuring equipment. The thesis continues with an explanation of the technical requirements and standards for biofuels and continues with the state policy towards renewable resources in general.

The experimental part is composed of published articles on the topics of various applications of alternative biofuels. The individual mixtures of these non-standard biofuels and their properties are analyzed, as well as the standardization of conventional fuels at a qualitative level so that structural modification of vehicles is not required.

The presented work proposes biofuel mixtures to meet the requirements of the standards within the valid standards for fossil fuels. The application of non-standard biofuels opens up possibilities for use within the framework of the circular economy and also contributes positively to today's much-discussed issue of reducing greenhouse gas emissions and the carbon footprint.

Keywords: biofuel, biodiesel, hydrotreated vegetable oil, hydrotreating, hydrogen, diesel, internal combustion engine, dimethyl ether

Úvod	1
1. Současný stav řešené problematiky	2
1.1 Ropa, paliva a PHM.....	4
1.2 Legislativa v EU a ČR, směrnice RED II.	12
1.3 Strategie 2020, 2030, 2050	20
1.4 Alternativní paliva	21
1.4.1 Druhy alternativních paliv	21
1.4.2 Obnovitelná biopaliva.....	22
1.5 Biomasa.....	23
1.5.1 Záměrně pěstovaná biomasa.....	24
1.5.2 Odpadní biomasa	24
1.6 Církulární ekonomika	26
1.7 Testovaná biopaliva	27
1.7.1 Bioethanol.....	31
1.7.2 Bionafta (FAME).....	32
1.7.3 Biobutanol	38
1.7.4 Dimethyleter	38
1.7.5 Vodík	39
1.7.6 Hydrogenované rostlinné oleje.....	40
1.8 Ekologické aspekty paliv	53
1.9 Kritéria udržitelnosti biopaliv	56
2. Cíle disertační práce	63
2.1 Hypotézy disertační práce.....	63
2.2 Metody měření	64
3. Praktická část	66
3.1 Biobutanol Standardizing Waste Cooking Oil as a Biofuel (2017).....	67
3.2 Dimethyl ether as a renewable fuel for diesel engines (2017).....	77
3.3 Energy analysis of hydrogen as a fuel in the Czech Republic (2018)	88
3.4 The Impact of Selected Biofuels on the Skoda Roomster 1.4TDI Engine´s Operational Parameters (2019)	99
3.5 Hydrotreated Vegetable Oil as a Fuel from Waste Materials (2019)	113
3.6 Vyhodnocení motorové nafty a jejích směsí s aditivou z hlediska palivových vlastností (Evaluation of fossil diesel fuel and blending with advanced alternative fuels (BTL) as bio-based high percentual additives) (2022). 130	
4. Diskuse	151

5. Závěr	155
Seznam publikací autora	159
Použitá literatura.....	160
Seznam obrázků	173
Seznam tabulek.....	173
Seznam zkratk.....	174
Přílohy	1

Úvod

Jednou ze stěžejních součástí moderní společnosti je problematika dopravy. Bez kvalitní dopravy či logistiky nemůže fungovat žádná firma ani dnešní společnost jako celek. Doprava, ať již individuální či hromadná, umožňuje svobodu jedince a zajišťuje jistou kvalitu života. Celosvětově má doprava tendenci růst, s tím souvisí i větší prodeje vozidel obecně, a tedy i nárůst spotřeby pohonných hmot (PHM). Tyto jevy mají jak svá pozitiva, tak i negativa. Mezi nevýhody patří zátěž životního prostředí a závislost na energetických zdrojích.

Výzkum v oblasti paliv za účelem zvýšení efektivity spalovacích motorů můžeme vysledovat zejména po ropných šocích v 70. letech. Se silícím ekologickým cítěním společnosti, které nabývalo na síle zejména v 80. a 90. letech, se výzkum zaměřil i na náhrady tradičních paliv za ekologičtější verze. Od prvních teoretických závěrů se došlo v novém tisíciletí k prvním praktickým výsledkům a implementaci nových paliv. Pod tlakem nadnárodních organizací se začaly prosazovat do legislativy první nařízení, která pod hrozbou sankcí a příslibem dotací zaváděly přísnější a přísnější předpisy, které bylo nutno splnit. To umožnilo vznik celého nového průmyslu založeného na pěstování a zpracování plodin vhodných pro výrobu tzv. biopaliv.

Po prvotním nadšení z nesporných výhod nových zdrojů paliv se začaly po letech praxe ozývat i kritické hlasy, které poukazovaly i na nesporné negativní vlivy, které nebyly či nechtěly být viděny.

Mezi výrazné hlasy volající po omezení stávající politiky dotací a sankcí patří zejména evropský průmysl, kterému se zdrazují vstupy, byť jeho přínos světovému znečištění je v jednotkách procent, zatímco zbylý svět, který generuje nepoměrně více nečistot, povětšinou jen přihlíží. Evropa se tak stává průkopníkem technologií, což s sebou přináší enormní výdaje za vývoj, neboť není jasné, která z technologií a postupů se nakonec ukáže být optimální. I přes výsledky studií, které již započítávají do srovnávacích analýz celý životní cyklus nových paliv či technologií a poukazují na převažující negativní vlivy (biopaliv první generace, viz dále), podpora biopaliv stoupá, zejména díky medializaci a politizaci problematiky.

V současné době se již pomalu ustupuje od prvotních konceptů biopaliv první generace a výroba se zaměřuje již na druhou generaci, která je příznivější jak z ekologické, tak i z ekonomické stránky.

1. Současný stav řešené problematiky

Tradiční fosilní paliva¹, mezi která jsou počítána především uhlí, ropa a zemní plyn jsou předmětem protichůdných prognóz. Dle energetického výhledu společnosti British Petroleum (BP) nemají zelené zdroje šanci porazit fosilní paliva až do roku 2040. Pokud se bude předpokládat, že poptávka hlavně díky rozvojovým ekonomikám poroste o 30 %, bude v roce 2040 činit podíl obnovitelných zdrojů asi 14 %. Fosilní zdroje pak budou muset pokrýt 75 % trhu, prim bude hrát hlavně plyn (BP Energy Outlook 2018).

Vzhledem k obavám z nedostatku ropy, snaže o ochranu životního prostředí a pomoci zemědělcům s uplatněním jejich produktů se začaly hledat nové zdroje pohonných hmot a cesty na jejich získání (Váchová & Vozka 2015).

Rostlinné oleje představují hlavní surovinu pro výrobu biopaliv používaných jako alternativní palivo k motorové naftě (NM). Jejich vlastnosti jsou výrazně odlišné od vlastností NM. Jako palivo pro vznětové motory je možno oleje využít dvěma základními způsoby. Buď rostlinný olej upravit transesterifikací nebo hydrogenací na bionaftu přímo použitelnou pro naftové motory, anebo přizpůsobit naftové motory a jejich palivové příslušenství vlastnostem rostlinného oleje (Laurin 2008; Šimáček et al. 2017).

Pro lepší představu o reálných možnostech náhrady ropných paliv lze uvést, že zatímco celosvětová roční těžba ropy představuje více než 4 000 Mt, globální produkce rostlinných olejů dosahuje přibližně 200 Mt, z čehož na výrobu bionafty připadá pouze necelých 30 Mt. Zatímco v čisté podobě našly rostlinné oleje jako palivo pro vznětové motory jen okrajové uplatnění, ve formě bionafty jsou v současné době dominantním biopalivem využívaným pro pohon vznětových motorů (Šimáček et al. 2017).

Mnohem kvalitnější diesellové palivo, než je klasická bionafta, je možné z rostlinných olejů vyrobit jejich hydrogenací. Produkt získaný z tohoto procesu představuje skutečně perspektivní diesellové biopalivo, jehož vlastnosti jsou v mnoha ohledech naprosto srovnatelné nebo dokonce mnohem lepší než vlastnosti čistě ropné motorové nafty (Šimáček et al. 2017).

¹ Pod pojmem palivo rozumíme chemickou látku či její směs, která umí spustit (za daných podmínek) a držet proces spalování. Spalováním se mění chemická energie v palivu na energii tepelnou.

Typem paliva jsou pak pohonné hmoty (PHM), ale i třeba výbušniny. PHM se používají v tepelných motorech. Jsou tvořeny uhlovodíky. Chemická energie se přeměňuje na energii pohybovou.

Rostlinné oleje zpracované pomocí hydrogenace se dají přimíchávat do motorové nafty ve velkém poměru, a tím se zvyšuje možnost použití obnovitelných zdrojů jako paliv (Váchová & Vozka 2015).

Hydrogenační rafinace rostlinných olejů, jakož i vhodných odpadů a zbytkových tukových frakcí pro výrobu hydrogenovaných olejů je zcela nový, ale již vyspělý výrobní proces používaný v komerčním měřítku. Je založen na know-how rafinace ropy a používá se pro výrobu biopaliv pro diesellové motory (Neste Renewable Diesel Handbook 2016).

Biopaliva typu hydrogenované oleje lze vyrábět buď investováním do samostatných zařízení nebo přeměnou stávajících ropných rafinérií na výrobní nebo koprodukční zařízení pro technologii hydrogenace rostlinných olejů (European Alternative Fuels Observatory 2019).

V současnosti jsou hydrogenované oleje třetím největším objemovým biopalivem na světě a jejich produkce roste rychlejším tempem než vyspělejší průmyslová odvětví výroby etanolu a bionafty. Z tohoto důvodu několik společností vyvinulo vlastní technologie pro získání tohoto druhu zelené nafty (Biorrefinaria 2017).

Pokud do roku 2025 vstoupí v platnost všechny oznámené projekty, světová výrobní kapacita hydrogenovaných olejů by měla vzrůst o více než 40 %. V současné době je instalovaná kapacita po celém světě 4 745 000 Mt, ale v následujících čtyřech letech může dosáhnout až 6 775 000 Mt (43% nárůst). Ve východní Evropě, Japonsku, Číně a na Středním východě se zkoumají i další projekty, které by mohly dále přispět k rozšíření kapacity Green Diesel, která by mohla snadno překročit 7 milionů Mt (Greenea 2017).

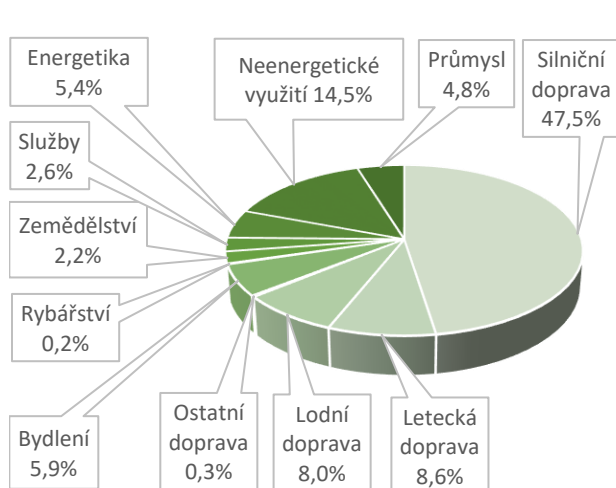
Aktuální stav problematiky je koncipován jako přehled o ropě a ropných produktech v kontextu se současnou legislativou českou i evropskou. Dále je přes vymezení pojmů biomasa a biopaliva navázáno na ekologii s důrazem na kritéria udržitelnosti. Práce pokračuje přehledem strategie v budoucích dekáдах.

1.1 Ropa, paliva a PHM

Ropa je obecně kapalná směs uhlovodíků fosilního původu. Skládá se z plynů (metan, etan, propan, butan, oxid siřičitý, sulfan někdy i dusík a vzácné plyny), kapalných látek (*n*-alkany, izoalkany, cykloalkany, aromáty v různých kruzích s alkylsubstituenty s různým rozvětvením, mohou být přítomny i sloučeniny obsahující síru, dusík, kyslík) a tuhých látek (tuhé uhlovodíky-parafíny a cereziny, asfaltické látky). Poměr tuhých a kapalných látek se mění dle stáří ropy a závisí i na nalezišti. Naleziště bývají póry propustných hornin v hloubce 0,6–2,4 km. Obecně platí, že se stoupajícím bodem varu ropné frakce roste složitost směsi (Blažek & Rábl 2006). Ropa je také lehčí než voda, její hustota se pohybuje zhruba mezi 800–1 000 kg.m⁻³.

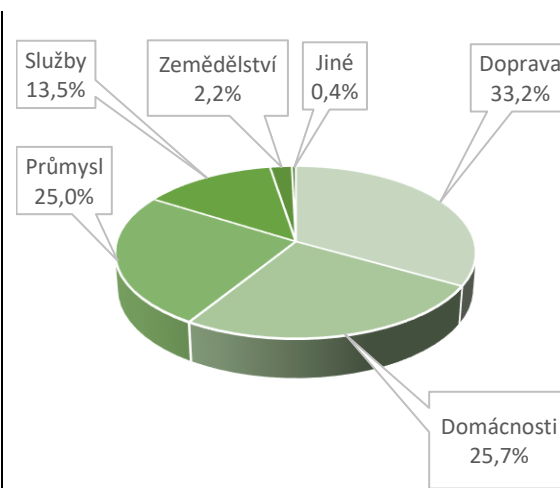
Ropa je výchozí surovinou pro petrochemický průmysl. Hlavními výstupy jsou pak motorové nafty, automobilový benzín, letecká paliva, plynná paliva, mazací oleje, topné oleje, ropný koks, asfalty, hnojiva aj. (Maxa 2019).

V Evropské unii (EU) se téměř polovina ropy, ať již vytěžené či dovezené, spotřebuje pro silniční dopravu, viz obr. 1.1. Podíl ostatní dopravy pak tvoří necelou pětinu spotřeby ropy v EU. Z celkové spotřeby energií má pak největší podíl, zhruba třetinový, sektor dopravy, jak ukazuje obr. 1.2. (Eurostat Statistics Explained 2020).



Obr. 1.1: Podíl celkové spotřeby ropy v EU

Zdroj: (Eurostat Statistics Explained 2020)



Obr. 1.2: Podíl celkové spotřeby energie v EU podle sektoru

Zdroj: (Eurostat Statistics Explained 2020)

Spekuluje se o dvou teoriích vzniku ropy, organické a anorganické, obě teorie mají argumenty podporující jejich správnost, avšak v dnešní době se upřednostňuje spíše organická teorie (Blažek & Rábl 2006).

Dle elementárního složení, je v ropě zastoupen z 84–87 % hm. uhlík, 11–14 % hm. vodík, 0,1–4 % hm. síra, 0,01–1,0 % hm. dusík a 0,05–1,0 % hm. kyslík, dále organicky vázané kovy, zejména vanad a nikl (Maxa 2019). Z výše uvedených procent je jasné, že převážnou část tvoří uhlovodíky a jejich modifikace. V tab. 1.1 je uvedeno pro lepší představu idealizované frakční složení.

Tab. 1.1: Obvyklé frakce *n*-alkanů a jejich destilační rozmezí

Frakce	Teplota varu (°C)	Obsažené <i>n</i> -alkany
Plynné uhlovodíky	< 5	C ₁ –C ₄
Lehký benzin	30–85	C ₅ –C ₆
Těžký benzin	85–180	C ₇ –C ₁₀
Petrolej	180–270	C ₁₁ –C ₁₅
Plynový olej	270–370	C ₁₆ –C ₂₂
Vakuové destiláty	370–550	C ₂₃ –C ₄₅
Vakuový zbytek	nad 550	>C ₄₆

Zdroj: (Blažek & Rábl 2006)

Z tab. 1.1 je vidět, že petrolej, tvořený uhlíkovými řetězci C₁₁–C₁₅, má začátek teploty varu kolem 180 °C. Plynový olej, tvořený uhlíkovými řetězci C₁₆–C₂₂, má konec teploty varu kolem 370 °C. Tyto dvě složky tvoří směs zvanou NM.

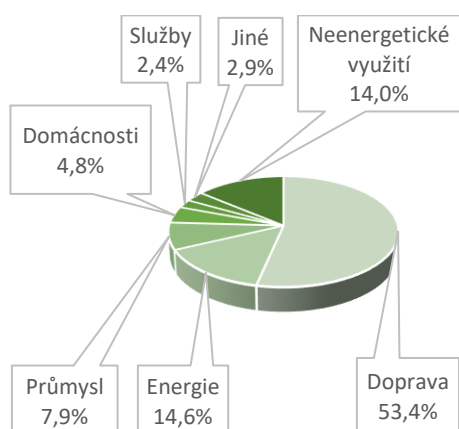
Již v místě těžby se z ropy ohřevem odstraňuje značná část vody a v ní obsažené soli, aby se do rafinérií dopravovala pouze ropa. Ropa dopravená do rafinérií obsahuje 0,02–0,2 % objemu vody, přesněji emulgované vody, ve které jsou stále rozpuštěny anorganické soli (Maxa 2019).

V rafinériích se ropa nejdříve odsoluje z důvodů koroze technologického zařízení pro zpracování ropy; usazenin v potrubí, pecích a ventilech; může také dojít k ucpání pórů katalyzátorů používaných při zpracování destilačních zbytků. Při odsolování se k ropě přidá 3–

10 % obj. čerstvé vody, která rozpustí dispergované soli a zároveň se snižuje koncentrace solí v emulgované vodě. Odsolování probíhá při teplotě v rozmezí 90–150 °C (Blažek & Rábl 2006).

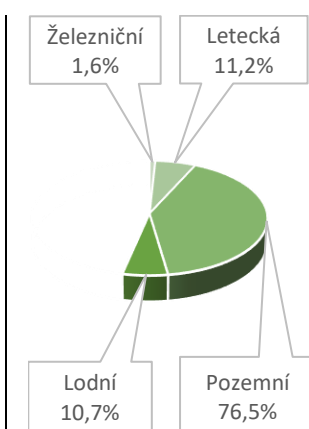
Následuje destilace odsolené ropy, při které se získávají požadované užší frakce s požadovaným rozmezím bodů varu. Regulace šířky frakce je důležitá nejen kvůli požadavkům na destilační rozmezí výrobku, ale také kvůli následujícím rafinačním procesům. Základní destilace se dělí na dva stupně, atmosférickou (destilace při mírně zvýšeném atmosférickém tlaku, 0,15 MPa) a vakuovou, která probíhá za sníženého tlaku (za vakua, snížený tlak na 2–10 kPa). Frakce motorových paliv primárně vycházejí z atmosférického stupně. Vakuová frakce pak produkuje olejové frakce, ze kterých lze také vyrábět motorová paliva, ale k tomu je zapotřebí další hlubší zpracování ropy a petrochemické procesy (Matějovský 2005).

Atmosférické destilace se provádí v destilační koloně běžně o kapacitě 3 mil. tun ropy za rok.



Obr. 1.3: Podíl finální celosvětové spotřeby ropy

Zdroj: (IEA 2022)



Obr. 1.4: Podíl spotřeby ropy v dopravě

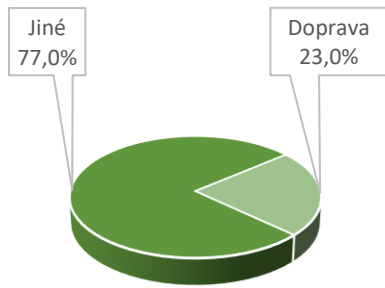
Zdroj: (IEA 2022)



Obr. 1.5: Podíl spotřeby ropy v pozemní dopravě

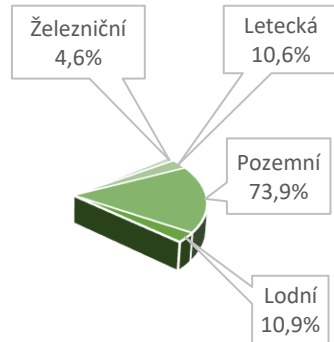
Zdroj: (IEA 2022)

Z obr. 1.3 až 1.5 je zřejmé, že podíl pozemní dopravy a zejména individuální osobní dopravy na spotřebě ropy je v porovnání s ostatními složkami dominantní, a tudíž je zde velký potenciál pro snižování jak spotřeby PHM – a tedy omezení závislosti na dovozu ze zahraničí či rovnou nahrazením jiným, syntetickým palivem. Rovněž je zde velký prostor pro snižování emisí oxidu uhličitého (CO₂).



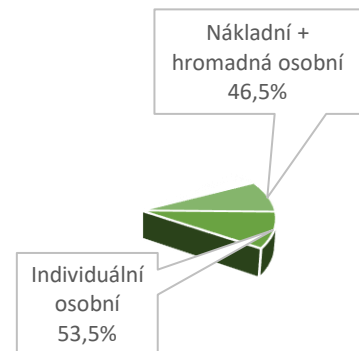
Obr. 1.6: Podíl celosvětových emisí CO₂

Zdroj: (IEA 2022)



Obr. 1.7: Podíl celosvětových emisí CO₂ v dopravě

Zdroj: (IEA 2022)



Obr. 1.8: Podíl celosvětových emisí CO₂ v pozemní dopravě

Zdroj: (IEA 2022)

Obr. 1.6 až 1.8 ukazují emise CO₂ a jejich podíl dle druhu dopravy. Z předchozích srovnání je zřejmé, že ačkoliv doprava spotřebuje mírně přes polovinu produkce ropy, její podíl na emisích CO₂ je menší než čtvrtinový.

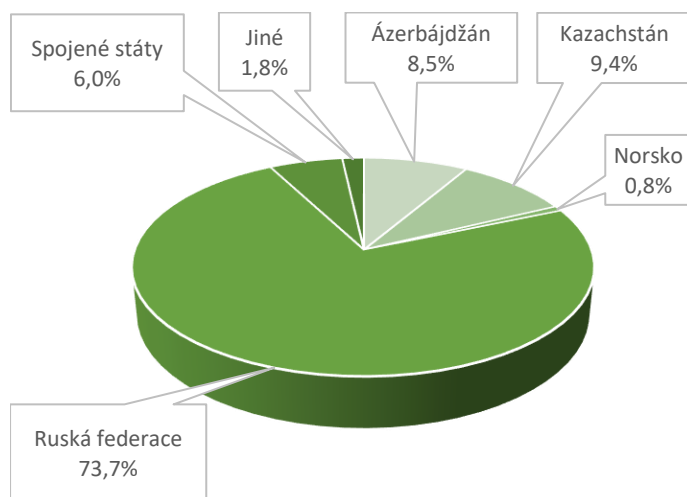
Ropa se podílí na globálním energetickém mixu zhruba 32 %. Do ČR se ropa dopravuje ze dvou směrů, viz obr. 1.9. Z východu k nám proudí ropa z Ruska plynovodem Družba (Přátelství) a ze západu jsme napojeni plynovodem IKL (Ingolstadt – Kralupy nad Vltavou – Litvínov) na ropovod TAL, který k nám dopravuje ropu z přístavu v Terstu (Hrozek 2017).



Obr. 1.9: Ropovody zásobující ČR ropou

Zdroj: (Hrozek 2017)

Ropovodem Družba se do ČR přepraví zhruba 3 850 tun ropy, ropovod IKL pak obstará 3 626 tun. Minimum se dováží po železnici (Hrozek 2017). V roce 2015 měla největší zastoupení ropa z Ruské federace, konkrétně 56,5 %, naproti tomu data z roku 2021 ukazují nárůst až na skoro tříčtvrtě podíl dovozu (ČSÚ 2022). Ostatní země jsou zastoupeny menší měrou, jak je vidět na obr. 1.10. Data pro rok 2022 v souvislosti s válkou na Ukrajině nejsou nyní k dispozici, předpokládá se ale značné snížení závislosti na Ruské federaci.



Obr. 1.10: Podíl zemí dovážejících ropu do ČR

Zdroj: (ČSÚ 2022)

Z tab. 1.2. je zřejmé, kolik miliard Kč vynakládá stát na import potřebných surovin, zejména ropy a produktů z ní. Jen za rok 2015 to bylo přes 120 miliard Kč.

Tab. 1.2: Přehled cen a dovozu ropy a produktů z ropy

Dovoz ropy 2015 (tuny)	Cena (T Kč)	Dovoz rafinérských produktů 2015 (tuny)	Cena (T Kč)
7 131 975	71 189 591	3 632 641	50 943 725

Zdroj: (MPO Bilanční přehled 2016)²

² MPO: Ministerstvo průmyslu a obchodu

Tab. 1.3: Podíl nafty a jiných produktů na dovozu

Produkt	Dovezené množství (tuny)	
	2015	2021
Automobilové benziny celkem	502 745	570 000
Letecký benzin	2 622	2 000
Motorová nafta	2 186 580	2 641 000
Plynové oleje	19 693	13 000
Letecký petrolej (kerosen)	140 243	96 000
Ostatní petroleje	2 501	2 000
Topné oleje vysokosírné	11 789	0
Topné oleje nízkosírné	2 396	17 000
Aditiva / oxygenáty	26 757	n/A
Ropný (petrolejový) koks	9 168	7 000
Ostatní ropné výrobky	4 829	186 000
Zkapalněné ropné plyny (LPG)	99 151	170 000
Speciální benziny	32 378	17 000
Primární benzin (naphta)	86 331	161 000
Maziva a mazací oleje – lubrikanty	151 477	165 000
Parafiny a vosky	10 786	24 000
Asfaltové výrobky	343 195	311 000
Celkem	3 632 641	4 382 000

Zdroj: (MPO Bilanční přehled 2016; ČSÚ 2022)

NM a benzin tvořila v roce 2016 celkem 74 % všech dovezených ropných produktů, jak ukazuje orientační přehled Ministerstva průmyslu a obchodu (MPO) v tab. 1.3. V roce 2021 došlo k 20% nárůstu importu v porovnání s rokem 2016. Ostatní produkty tvoří méně významnou část importu, snad s výjimkou asfaltových výrobků a maziv.

Dle výrobních dat se z 1 litru ropy vyrobí 43,1 % motorové nafty v ČR (Unipetrol 2019), při dovozu 56,4 % ropy z Ruska z celkového počtu 7 131 975 tuny je podíl 4 022 434 tuny ruské ropy, z níž by bylo 1 733 669 tun motorové nafty za 17,3 miliard Kč. Po přičtení pro náš

teoretický výpočet 2 186 580 tun dovezené motorové nafty za cenu 14 Kč za kilogram³ se dostane celkem 3 920 249 tun motorové nafty za zhruba 50 miliard Kč, které platí ČR ročně za import.

Motorová nafta (NM), též minerální motorová nafta, je směs kapalných uhlovodíků s bodem varu v teplotním rozmezí 180–370 °C (směs petroleje a plynového oleje). Poměr smíšení těchto dvou frakcí má vliv na její užití v ročních obdobích. Teplota tuhnutí plynového oleje se pohybuje v kolem 0 °C, případně může být i vyšší. Plynový olej tvoří převážný podíl letního druhu nafty. Petrolej tuhne při teplotě nižší než -50 °C a proto tvoří převážný podíl zimního druhu motorové nafty (Matějovský 2005).

NM, vyrobená výše zmíněným smíšením plynového oleje a petroleje z destilace a následným hydrokrakováním potřebným k odsíření a odstranění stopových množství dusíku a kyslíku, vyhovuje svým cetanovým číslem normě a není potřeba ji aditivovat. Plynový olej (obsahuje podstatně více sirných sloučenin než petrolej) získaný termickým a katalytickým krakováním vakuových vysokovroucích frakcí ropy má však nízké hodnoty cetanového čísla (CČ, cetane number CN), ale vysoké množství aromátů. Proto se ještě navíc musí podrobit katalytické hydrogenaci, s jejíž pomocí se převedou aromáty na cykloalkany a CČ se zvětší (Matějovský 2005; Blažek & Rábl 2006).

Obsah lehkých podílů je dán požadavkem na bod vzplanutí a obsah těžkých podílů je omezen vznikem úsad ve spalovacím prostoru. NM také většinou obsahuje přísady na zlepšení nízkoteplotních a užitných vlastností paliva (Hromádko et al. 2011).

Norma pro NM má označení ČSN⁴ EN⁵ 590 (65 6506), v níž jsou uvedeny jasně definované požadavky na vlastnosti nafty a je zde uvedeno její jakostní třídění (kvůli požadavkům bodu filtrovatelnosti za nízkých teplot) zejména podle ročních období (ČSN EN 590 (656506) 2022). Vybrané ukazatele z ČSN EN 590 jsou znázorněny v tab. 1.4.

³ Cena je vzata z průměrné ceny všech dovážených rafinérských produktů za rok 2015 dle tabulky MPO, kde motorová nafta odpovídá zhruba 60 % všech dodaných produktů.

⁴ Československá státní norma

⁵ Označení převzatých evropských norem

Tab. 1.4: Vybrané parametry motorové nafty dle ČSN EN 590

Ukazatel	Jednotka	Motorová nafta			
		třída B	třída D	třída F	třída 2
Hustota při 15 °C	kg.m ⁻³	820,0–845,0	820,0–845,0	820,0–845,0	800,0–840,0
Cetanové číslo	-	min. 51,0	min. 51,0	min. 51,0	min. 48,0
Obsah síry	mg.kg ⁻¹	max. 10,0	max. 10,0	max. 10,0	max. 10,0
Viskozita při 40 °C	mm ² .s ⁻¹	2,00–4,50	2,00–4,50	2,00–4,50	1,50–4,00
Bod vzplanutí	°C	nad 55	nad 55	nad 55	-
Destilační zkouška					
při 180 °C předest.	% obj.				max. 10
při 250 °C předest.	% obj.	<65	<65	<65	-
při 340 °C předest.	% obj.				min. 95
při 350 °C předest.	% obj.	min. 85	min. 85	min. 85	-
90 % předest. obj.	°C	max. 360	max. 360	max. 360	-
Filtrovatelnost CFPP	°C	max. 0	max. -10	max. -20	max. -32
Období dle klimatických podmínek	-	mírné klima 15.04.–30.09.	mírné klima 1.10.–15.11. 1.03.–14.04.	mírné klima 16.11.–28.02.	arktické klima
Obsah metylesterů mastných kyselin (FAME)	% obj.	max. 7,0	max. 7,0	max. 7,0	-

Zdroj: (ČSN EN 590 (656506) 2022)

Z tab. 1.4. je patrné, že NM pro arktické klima má mírně nižší rozmezí hustoty. V tabulce je znázorněno i období, kdy je možné daný typ NM tankovat u čerpacích stanic.

1.2 Legislativa v EU a ČR, směrnice RED II.

Nejdůležitější legislativa platná v ČR:

- 1) Zákon⁶ o PHM č. 311/2006 Sb., v platném znění;
- 2) Zákon o ochraně ovzduší č. 201/2012 Sb., v platném znění;
- 3) Nařízení vlády č. 351/2012 Sb., o kritériích udržitelnosti biopaliv;
- 4) Zákon o podmínkách provozu vozidel na pozemních komunikacích č. 56/2001 Sb., v platném znění;
- 5) Vyhláška⁷ o jakosti a evidenci PHM č. 133/2010 Sb., v platném znění;
- 6) Nařízení vlády č. 189/2018 Sb., v platném znění.

Nejdůležitější evropská legislativa:

- 1) Směrnice č. 2003/30/ES (Evropské společenství), nahrazena Směrnicí č. 2009/28/ES;
- 2) Směrnice č. 2009/28/ES (RED, Renewable Energy Directive), v platném znění;
- 3) Směrnice č. 98/70/ES, v platném znění (zejména 2009/30/ES);
- 4) Směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2018/2001 (RED II) (Hönig 2019);
- 5) Návrh znění směrnice RED III.

Popis směrnic uvedených v bodech 1) až 3) je součástí přílohy D. Český Zákon o ochraně ovzduší v sobě implementuje příslušné předpisy Evropské unie. Tento zákon:

- 1) přípustné úrovně znečištění a znečišťování ovzduší,
- 2) způsob posuzování přípustné úrovně znečištění a znečišťování ovzduší a jejich vyhodnocení,
- 3) nástroje ke snižování znečištění a znečišťování ovzduší,
- 4) práva a povinnosti osob a působnost orgánů veřejné správy při ochraně ovzduší,
- 5) práva a povinnosti osob uvádějících motorové benziny nebo motorovou naftu do volného daňového oběhu na daňovém území České republiky pro dopravní účely a osob, které dodávají na daňové území České republiky pro dopravní účely motorové benziny nebo motorovou naftu uvedené do volného daňového oběhu v jiném členském státě Evropské unie (dále jen "dodavatel motorového benzínu

⁶ Zákon definuje evidence, prodej a výdej PHM, podmínky distribuce a evidence čerpacích stanic

⁷ Vyhláška definuje jednotlivé PHM, jejich ukazatele jakosti a způsob sledování složení a jakosti PHM.

nebo motorové nafty") a působnost orgánů veřejné správy při sledování a snižování emisí skleníkových plynů z pohonných hmot v dopravě (Zákon o ochraně ovzduší 201/2012 Sb. 2022).

K vytvoření programu pro využívání alternativních paliv vedou státy EU zejména tyto důvody:

- 1) rostoucí celková spotřeba energie včetně energie pro dopravu;
- 2) nedostatečné zásoby ropy v zemích EU;
- 3) obava z rostoucí ceny ropy;
- 4) závislost na dovozu tohoto cenného zdroje fosilního uhlíku, zejména ze zemí středního východu, která by v roce 2020 mohla dosáhnout až 70 %;
- 5) rostoucí emise zejména skleníkových plynů (GHG, Green House Gases) ohrožující klimatické podmínky;
- 6) závazky na snižování emisí GHG vyplývající z Kjótského protokolu.

RED II.

Nová Směrnice o obnovitelných zdrojích (RED II) z roku 2018 vytyčuje cíle až do roku 2030.

Směrnice podporuje rozvoj OZE v příštím desetiletí pomocí závazného cíle pro energii z obnovitelných zdrojů v celé EU do roku 2030 ve výši alespoň 32 %, kterého mají členské státy dosáhnout společně. Za tímto účelem směrnice obsahuje řadu odvětvových opatření na podporu dalšího využívání energie z obnovitelných zdrojů v odvětví elektřiny, vytápění, chlazení a dopravy, přičemž všeobecným cílem je přispět ke snížení emisí GHG, ke zlepšení energetické bezpečnosti, k posílení vedoucího postavení Evropy v oblasti technologií a průmyslu z hlediska energie z obnovitelných zdrojů a k tvorbě pracovních míst a růstu (Směrnice o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů (RED II) 2018).

Směrnice rovněž posiluje unijní rámec udržitelnosti pro bioenergie, aby zajistila spolehlivé úspory emisí GHG a minimalizovala nezamýšlené dopady na životní prostředí. Zavádí zejména nový přístup k řešení emisí způsobených nepřímou změnou ve využívání půdy, která souvisí s výrobou biopaliv, biokapalin a paliv z biomasy. Za tímto účelem směrnice stanoví pro biopaliva, biokapaliny a paliva z biomasy s vysokým rizikem nepřímé změny ve využívání půdy vyrobená z potravinářských nebo krmných plodin, u nichž je zjištěno značné rozšíření

oblasti produkce na půdu s velkou zásobou uhlíku, vnitrostátní limity, které nejpozději do roku 2030 klesnou postupně až na nulu. Tyto limity ovlivní množství uvedených paliv, které lze zohlednit při výpočtu celkového národního podílu obnovitelných zdrojů a podílu obnovitelných zdrojů v dopravě. Směrnice však zavádí výjimku z těchto limitů pro biopaliva, biokapaliny a paliva z biomasy, které jsou certifikovány jako biopaliva, biokapaliny nebo paliva z biomasy s nízkým rizikem nepřímé změny ve využívání půdy (Směrnice o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů (RED II) 2018).

Směrnice RED II omezuje příspěvek konvenčních biopaliv, biokapalin a paliv z biomasy spotřebovaných v dopravě směrem k cíli Unie v oblasti energie z obnovitelných zdrojů pro rok 2030. Podíl biopaliv, biokapalin a paliv z biomasy s vysokým rizikem nepřímé změny ve využívání půdy bude od roku 2020 omezen na úroveň roku 2019 a poté bude v období od roku 2023 nejpozději do roku 2030 postupně snižován až na nulu. Podle směrnice RED II musí biopaliva ve srovnání s fosilními palivy snížit emise GHG alespoň o 50 %, a to na základě analýzy životního cyklu, která zahrnuje všechny přímé emise, nezahrnuje však emise nepřímé⁸ (Směrnice o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů (RED II) 2018).

U odpadních surovin je počítáno s tzv. double counting systémem, který zvýhodňuje při započítávání emisí použití odpadních surovin v celkovém emisním součtu.

Příloha IX Směrnice RED II. „Suroviny pro výrobu pokročilých biopaliv“:

- 1) Část A (výčet není kompletní)
 - a) řasy;
 - b) podíl biomasy na komunálním odpadu, průmyslovém odpadu (dle dalších kritérií);
 - c) biologický odpad z domácností z tříděného sběru;
 - d) sláma;
 - e) chlévská mrva a kal z čistíren odpadních vod;
 - f) surový glycerin;
 - g) ořechové skořápka;
 - h) kukuřičné klasy zbavené zrn;

⁸ Emise vyplývající z nepřímé změny ve využívání půdy. Jde o suroviny, u kterých je zjištěno značné rozšíření oblasti produkce na půdu s velkou zásobou uhlíku. Je-li pozemek s velkou zásobou uhlíku v půdě nebo vegetaci přeměněn na pozemek pro pěstování surovin pro biopaliva, část uloženého uhlíku zpravidla unikne do atmosféry, což vede k vytvoření oxidu uhličitého. Výsledný negativní dopad GHG může zrušit pozitivní dopad GHG z biopaliv nebo biokapalin na GHG, v některých případech v rozsáhlé míře. Nepřímé emise nelze přesně měřit.

- i) podíl biomasy na odpadu a zbytcích z lesnictví a z dřevozpracujícího průmyslu;
 - j) další nepotravinářské celulózové vláknoviny, lignocelulózové vláknoviny, aj.
- 2) Část B
- a) použitý kuchyňský olej a živočišné tuky;
 - b) (původně navržená melasa z cukrové třtiny nebo řepy byla z přílohy vypuštěna) (Zedek & Trapl 2018).

Pařížská dohoda

Pařížská dohoda byla sjednána v prosinci 2015 v Paříži a je to podobně jako Kjótský protokol právně závazná mezinárodní dohoda, která je součástí Rámcové úmluvy OSN o změně klimatu (UNFCCC). Pařížská dohoda deklaruje následující cíle:

- 1) Udržení nárůstu průměrné globální teploty výrazně pod hranicí 2 °C oproti hodnotám před průmyslovou revolucí a úsilí o to, aby nárůst teploty nepřekročil hranici 1,5 °C oproti hodnotám před průmyslovou revolucí.
- 2) Zvyšování schopnosti přizpůsobit se nepříznivým dopadům změny klimatu a posilování odolnosti vůči změně klimatu a nízkoemisního rozvoje způsobem, který neohrozí produkci potravin.
- 3) Sladění finančních toků s nízkoemisním rozvojem odolným vůči změně klimatu (Pařížská dohoda 2015).

Tato dohoda, kterou dosud podepsalo 195 zemí, v roce 2020 nahradila Kjótský protokol z roku 1997.

Dohoda zavazuje členské státy ke stanovení a dodržení tzv. národních závazků (NDCs, Nationally Determined Contributions) ke snižování emisí skleníkových plynů a stanovuje proces, kterým budou národní závazky sledovány a vyhodnocovány. V článku 6. dohoda uznává důležitost spolupráce a tržních mechanismů ke snižování emisí, nicméně jejich konkrétní podoba je předmětem dalších jednání (Pařížská dohoda 2015).

Green Deal

Green Deal představuje snahu Evropy stát se prvním klimaticky neutrálním kontinentem do roku 2050. Změna klimatu a zhoršování životního prostředí představují pro Evropu a celý svět existenciální hrozbu. K překonání těchto výzev vznikla Zelená dohoda pro Evropu, která má Unii transformovat na moderní, konkurenceschopnou ekonomiku, jež účinně využívá zdroje a kde:

- 1) se do roku 2050 dosáhne nulových čistých emisí skleníkových plynů;
- 2) bude hospodářský růst oddělený od využívání zdrojů;
- 3) nebude opomenut žádný jednotlivec ani region (Zelená dohoda pro Evropu 2019)

Zelená dohoda pro Evropu rovněž nastiňuje směřování naší společnosti po pandemii COVID-19. Na realizaci jejích cílů půjde jedna třetina investic ve výši 1,8 bilionu €, které jsou k dispozici v rámci programu oživení NextGenerationEU a sedmiletého rozpočtu EU (Zelená dohoda pro Evropu 2019).

Zelená dohoda pro Evropu zlepší život a zdraví občanů i budoucích generací tím, že zajistí:

- 1) čisté ovzduší, nezávadnou vodu, zdravou půdu a biologickou rozmanitost;
- 2) renovaci budov v zájmu energetické účinnosti;
- 3) zdravé, cenově dostupné potraviny;
- 4) rozšíření veřejné hromadné dopravy;
- 5) ekologičtější energie a inovace díky špičkovým čistým technologiím;
- 6) delší životnost výrobků, jelikož je bude možné opravovat, recyklovat a opět používat;
- 7) pracovní místa odolná proti budoucím změnám na trhu práce a vzdělávání v oblastech, které budou potřeba pro budoucí transformaci společnosti;
- 8) globálně konkurenceschopný, odolný průmysl (Zelená dohoda pro Evropu 2019).

Fit for 55

Fit for 55 je balíček legislativních návrhů Evropské komise, které mají vést k 55% snížení evropských emisí skleníkových plynů do roku 2030 v porovnání s rokem 1990. Tento cíl je mezikrokem k dosažení uhlíkové neutrality do roku 2050, ke kterému se Evropská unie právně zavázala (Fit for 55 2022).

Fit for 55 je součástí širší strategie Evropské unie (EU) k dosažení uhlíkové (klimatické) neutrality do roku 2050 známé jako Zelená dohoda pro Evropu (European Green Deal). Zelená dohoda byla představena Evropskou komisí v roce 2019, načež byla v roce 2020 odsouhlasena členskými zeměmi. V létě 2021 pak nabyl účinnosti Evropský právní rámec pro klima, známý též jako Evropský klimatický zákon (European Climate Law), který činí dosažení uhlíkové neutrality do roku 2050 právně závazným. Součástí tohoto zákona je i střednědobý cíl, který EU zavazuje ke snížení emisí skleníkových plynů o 55 % do roku 2030 oproti roku 1990, přičemž

jeho dosažení má zajistit právě balíček Fit for 55 (volně přeloženo jako „připravení pro 55 %“) (Fit for 55 2022).

Pro udržení globálního oteplení pod hranicí 1,5 °C vzhledem k předindustriálnímu období je potřeba do roku 2030 snížit emise skleníkových plynů na polovinu celosvětově, nejen v rámci EU. Evropská unie (EU-27, bez Spojeného království) se v roce 2020 na těchto emisích podílela 7,5 %. V absolutních číslech země EU v témže roce vyprodukovaly 2,6 miliardy tun emisí CO₂, čímž se zařadily na třetí místo za Čínu a USA (Fit for 55 2022).

Navrhovanými opatřeními v balíčku Fit for 55 prostupují následující principy:

- 1) Přiměřenost a účinnost opatření – navrhovaná opatření jsou založena na tržních mechanismech i regulacích.
- 2) Znečišťovatel platí – firmy nesou náklady emisí, které produkují, což je motivuje k zavádění čistých technologií. Tento princip podporuje zejména systém obchodování s emisními povolenkami.
- 3) Solidarita – cílená a systematická podpora skupin obyvatel, které mohou být opatřeními nepřiměřeně zasaženy (např. zdražováním energií, ztrátou zaměstnání apod.) (Fit for 55 2022).

Jednotlivá navrhovaná opatření lze rozdělit do tří skupin. První skupinu tvoří tzv. tržní mechanismy, které zahrnují zejména evropský systém obchodování s emisními povolenkami (EU ETS), kde Komise navrhuje zahrnutí dalších odvětví (námořní dopravy, silniční dopravy a budov), rozšíření povolenek v oblasti letecké dopravy a rychlejší snižování množství povolenek v oběhu. Zároveň Komise stanovuje, že všechny výnosy z povolenek budou členské státy povinny použít na opatření související se změnou klimatu (dosud šlo o 50 %). Dále Komise navrhuje zavedení mechanismu uhlíkového vyrovnání na hranicích (Carbon Border Adjustment Mechanism, CBAM), který by měl zajistit zpoplatnění vysokouhlíkových dovozů. To se má týkat zejména například cementu nebo oceli tak, aby dovozci ze třetích zemí byli zatíženi stejnými poplatky za emise jako výrobci v EU. Tyto dovozy aktuálně tvoří 2 % všech dovozů. Dovozy do EU by si tedy museli zakoupit certifikáty podle emisní náročnosti komodit (pokud je již neuhradili ve třetí zemi). Zmíněná opatření reflektující princip znečišťovatel platí (Fit for 55 2022).

Další sada opatření spadá pod cíle a regulace, které zahrnují revizi stávající směrnice o obnovitelných zdrojích energie, kdy by mělo dojít k navýšení jejich požadovaného podílu na výrobě energie na 40 % do roku 2030, a směrnice o energetické účinnosti, která upravuje cíl snížit spotřebu primární energie oproti očekávaným hodnotám v roce 2030 na 39 %. Další návrhy zahrnují přísnější emisní předpisy pro osobní automobily a dodávky, budování nové infrastruktury pro alternativní paliva a iniciativy pro udržitelnější letecká paliva a čistší námořní paliva. Součástí balíčku je rovněž revize nařízení o sdílení úsilí, která navyšuje cíl snížení emisí v sektorech mimo systém EU ETS o 40 % do roku 2030 oproti roku 2005. Dále se návrhy týkají lesní strategie EU a revize nařízení o využívání půdy a lesnictví. V prosinci 2021 Komise představila návrhy zaměřující se na energetickou náročnost budov, snižování v metanu v energetice a vnitřní trh s plyny z obnovitelných zdrojů, se zemním plynem a s vodíkem (Fit for 55 2022).

Třetí skupinu návrhů tvoří podpůrná opatření. K zajištění sociálně spravedlivé a solidární transformace Komise navrhuje vznik nového Sociálního klimatického fondu, jehož prostředky budou namířeny ke skupinám obyvatel, které budou z důsledku transformace hospodářství zranitelnější. Část příjmů fondu bude tvořena výnosy z obchodování s emisními povolenkami, část budou tvořit příspěvky členských zemí. Solidarita je namířena i směrem k zemím s vyšší závislostí na fosilních palivech a nižším HDP, pro které budou k dispozici prostředky z posíleného Modernizačního a Inovačního fondu (Fit for 55 2022).

RED III

Jde o návrh směrnice o obnovitelných zdrojích energie z roku 2022. Současný cíl EU týkající se alespoň 32% podílu energie z obnovitelných zdrojů do roku 2030, stanovený ve směrnici o obnovitelných zdrojích energie (RED II), nestačí a měl by být podle plánu cílů v oblasti klimatu zvýšen na 38–40 %. K dosažení tohoto zvýšeného cíle jsou zároveň zapotřebí nová doprovodná opatření v různých odvětvích v souladu s integrací energetického systému, vodíku, obnovitelné energie na moři a strategií v oblasti biologické rozmanitosti (RED III (proposed) 2022).

Nová paliva bude třeba doplnit zlepšením energetické účinnosti, přechodem na jiný druh dopravy a úsilím o elektrifikaci. Tato inovativní paliva nebudou dostatečně podporována jinými prostředky, jako je systém obchodování s emisemi.

V návrhu má být rozhodnuto minimalizovat použití plodin na bázi biopaliv, ačkoliv tato biopaliva byla hlavním přispěvatelem k vytěšňování fosilních paliv. Přípravovaná směrnice RED III je vlastně i souborem revizí a oprav předchozích dvou na základě reálných dopadů do společnosti, průmyslu aj. (RED III (proposed) 2022).

1.3 Strategie 2020, 2030, 2050

Hlavními cíli energetické strategie 2020 jsou:

- 1) redukce GHG produkce o minimálně 20 %;
- 2) nárůst podílu obnovitelných paliv v celoevropském mixu o nejméně 20 % z celkové spotřeby;
- 3) nárůst efektivity využití energie o minimálně 20 % nebo nárůst energetických úspor o 20 %.

Prostředky pro dosažení cílů jsou:

- 1) urychlení investic do opatření na úspory energie;
- 2) zjednodušení změny dodavatele a sledování spotřeby;
- 3) budování dobrých vztahů s hlavními dodavateli energetických surovin prostřednictvím organizace Energetického společenství (Zedek & Trapl 2019).

Hlavními cíli energetické strategie 2030 jsou:

- 1) pokles GHG emisí o 40 % ve srovnání s rokem 1990;
- 2) minimálně 27% podíl obnovitelných zdrojů na konečné spotřebě.

Prostředky pro dosažení cílů jsou:

- 1) reforma systému pro obchodování s emisemi (EU ETS, Emissions Trading System, obchodování s emisními povolenkami);
- 2) diverzifikace dodavatelů;
- 3) nový systém řízení založený na národním plánu pro konkurenceschopný, bezpečný a udržitelný energetický průmysl.

Hlavním cílem energetické strategie 2050 je:

80–95% pokles GHG produkce ve srovnání s rokem 1990.

Prostředky pro dosažení cílů jsou:

- 1) energetická účinnost (nejen účinnost, ale i úsporná opatření);
- 2) obnovitelná energie;
- 3) skladování oxidu uhličitého (Hönig 2019).

1.4 Alternativní paliva

Podle prognózy IEO (International Energy Outlook, mezinárodní energetický výhled) bude v roce 2025 světová spotřeba energie o 50 % vyšší než v roce 2000. Toto předpokládané zvýšení světové spotřeby energie souvisí s očekávaným zvýšením její spotřeby v rozvojových zemích. Pokud se týká ropy, odhaduje se, že její světová těžba by měla kolem roku 2020-2025 vrcholit a potom nastane období, ve kterém již bude trvale klesat. Tato tzv. „třetí ropná krize“ nebude způsobena tím, že by státy OPEC těžbu ropy spekulativně omezovaly, ale skutečným nedostatkem strategické ropné suroviny. Předpokládané zvětšování celosvětové spotřeby energie, stav světových zásob zdrojů fosilního uhlíku a snaha o zlepšení kvality ovzduší jsou příčinou hledání alternativních energetických zdrojů, které by mohly alespoň částečně fosilní zdroje energie nahradit a současně i určitou měrou přispět ke snížení emisní zátěže, především pak snížení emisí GHG. V dopravě představují takovou alternativu biopaliva, tj. paliva vyrobená z biomasy. Jejich výrobě a využití jako PHM v dopravě je ve světě v současné době věnována intenzivní pozornost (MPO 2006).

Alternativu k ropným palivům (benzín a nafta) představují zejména plynná (LPG, CNG, vodík) a kapalná (biopaliva obecně) paliva. Výhodou je, že většinou nevyžadují velkou změnu technologie pohonu. Tato biopaliva jsou jedním ze základů konceptu trvale udržitelného rozvoje.

Důvody pro jejich aplikaci jsou zejména:

- 1) snižování emisí a GHG;
- 2) omezení závislosti na ropných zdrojích (Alternativní paliva a pohony v dopravě 2011).

1.1.1 Druhy alternativních paliv

Výčet alternativních paliv je rozsáhlý, patří sem kromě bionafty a etanolu / metanolu i bioplyn, kapalné uhlí, FT diesel, stlačený vzduch a jiné. Přehled uvádí nejrozšířenější typy.

LPG se z podstaty nedá zcela považovat za alternativu, protože je přímo vázán na zpracování ropy. Toto palivo je ve světě poměrně rozšířené, distribuční síť je velmi široká i v ČR. Nevýhodou je nutnost přestavby vozidla.

CNG je spojen s minimálními emisemi, nutná je přestavba vozidla. Nevýhodou je rovněž závislost na dodávkách z jiných zemí.

Vodík. Jeho výhodou jsou nulové emise (voda) a vysoká výkonnost pohonu, nevýhodou pak neekologická výroba vodíku a nedostatečná distribuční síť, která souvisí s problémy při skladování. Vodíkový pohon (palivové články) generuje elektrickou energii z chemické reakce mezi vodíkem a kyslíkem ze vzduchu (Alternativní paliva a pohony v dopravě 2011).

Elektrina. Problémem je způsob získávání elektrické energie, zda se generuje spalováním fosilních paliv, či zda pochází z obnovitelných zdrojů nebo zda je vyrobena v jaderné elektrárně. Primární roli zde hrají baterie, zejména jejich náročnost při výrobě (vzácné suroviny, ekologická likvidace aj.). Solární články jako zdroj energie nejsou pro automobilový průmysl dostatečně technologicky vyvinuté (Alternativní paliva a pohony v dopravě 2011).

Biopaliva (viz kapitola 1.7)

1.1.2 Obnovitelná biopaliva

Biopaliva jsou ve srovnání s fosilními palivy obnovitelná, vyráběná z biomasy. Obnovitelné zdroje jsou tedy takové zdroje energie, které jsou v určitém množství dostupné prakticky neustále. Z pohledu nároků dnešní civilizace (na rozdíl od tradičních fosilních paliv) jsou tedy nevyčerpatelné. Při přeměně z primární energie na využitelnou formu mají tyto zdroje minimální dopad na životní prostředí (Jiráňová 2018).

Nové typy biopaliv doplňující trh s PHM by měly splňovat následující podmínky:

- 1) vysoká kvalita a ekologičnost než stávající biopaliva;
- 2) možnost použití je ve stávajících motorech bez jakýchkoliv úprav;
- 3) používáním by neměl být ovlivněn výkon motoru;
- 4) zaručená mísitelnost s ropnými PHM v jakémkoli poměru;
- 5) snadná integrace do současného trhu s PHM (Šebor et al. 2006)

1.5 Biomasa

Obecně je pod pojmem biomasa míněna veškerá organická hmota na naší planetě, účastníci se koloběhu živin v biosféře. Jsou to těla všech organismů – živočichů, rostlin, bakterií, hub a sinic. Mezi biomasu zařazujeme zejména dřevo a jeho odpad, slámu z obilnin a olejnin, energetické rostliny a bioplyn (Vobořil 2017).

Pod pojmem biomasa rozumíme dle Směrnice 2001/77/EC biologicky rozložitelnou část výrobků, odpadů a zbytků ze zemědělství (včetně rostlinných a živočišných látek), lesnictví a souvisejících průmyslových odvětví, a rovněž biologicky rozložitelnou část průmyslového a komunálního odpadu. Biomasa tedy může být využita pro spalování či jiné přeměny s následným energetickým využitím (Jakubes et al. 2006).

Z hlediska energetického je důležitá pouze biomasa, která je energeticky využitelná. Teoreticky je možné získávat energii ze všech forem biomasy, jelikož základem veškeré živé hmoty je uhlík a jeho chemické vazby, obsahující energii. Za energetickou biomasu jsou však většinou považovány rostliny (Vobořil 2017).

Bioenergie v dnešní době pochází z mnoha různých zdrojů v mnoha podobách. Cena jakékoliv formy energie ale musí být viděna v kontextu cen energií pocházejících z podobných energetických zdrojů, obvykle fosilních paliv.

Podle studie zveřejněné v periodiku *Global Change Biology Bioenergy* se jako jedna z plodin vhodná k pěstování pro bionaftu jeví dávivec černý⁹ (Vaknin 2017). Rostlina je nenáročná na půdu a (třeba oproti kukuřici pro bioetanol) nekonkuruje potravinovým plodinám (Smejkalová 2009).

Pokud se týká energetického využití biomasy, lze jí spalovat buď přímo, anebo jsou spalovány kapalné, resp. plynné produkty jejího zpracování. Základní postupy přípravy, resp. zpracování biomasy lze na základě jejich principu rozdělit do následujících skupin:

- 1) mechanické – štípání, drcení, lisování, peletace, mletí (výroba pevných paliv), lisování (výroba oleje);

⁹ *Jatropha curcas* je považována za jednu z mála skutečně perspektivních plodin, ze kterých lze vyrábět poměrně levnou bionaftu. Rostlina nemá nic společného s potravinářstvím, tedy ceny ropy neovlivňují cenu potravin. Jedná se o nenáročný keř, který lze pěstovat na méně vhodných půdách.

- 2) termochemické - pyrolýza, zplyňování, hydrokrakování;
- 3) biochemické – fermentace, anaerobní kvašení (výroba bioetanolu) a anaerobní kvašení (metanizace, výroba bioplynu);
- 4) chemické – esterifikace (výroba bionafty a přírodních maziv) (MPO 2006).

Pro výrobu biopaliv lze použít poslední tři z uvedených postupů přeměny biomasy. Biopaliva jsou považována za alternativní PHM, které mohou nahradit klasické kapalné PHM, benzin a motorovou naftu prakticky hned, aniž by to vyžadovalo provedení větších změn v infrastruktuře nebo v konstrukci motorových vozidel, resp. motorů. Z biopaliv se dosud na komerční bázi ve světě uplatnily pouze ze zemědělských plodin vyráběná bionafta, bioetanol a etyl-terc. butyl-ether (ETBE) vyráběný na bázi bioetanolu (MPO 2006).

1.1.3 Záměrně pěstovaná biomasa

Cílené pěstování rostlin pro biomasu, respektive biopaliva, nabývá na významu. V zahraničí jsou například rozšířené plantáže rychle rostoucích dřevin (topoly, vrby), těžba je pak možná již za 2–8 let (Kovařík 1999; Petříková 2006).

Mezi energetické rostliny patří i bylina *Miscanthus* (sloní tráva), u nás ale není vzhledem ke klimatickým podmínkám příliš rozšířená. Pro ČR byly vybrány k energetickým účelům především šťovík krmný, mužák prorostlý, oman pravý, ozdobnice čínská, aj. Obecně jsou pro spalování efektivní ty rostliny, jejichž výnos dosahuje 10 tun suché hmoty na 1 hektar (Petříková 2006).

Nejvíce rozšířené je ale pěstování obilovin, kukuřice, cukrové řepy a řepky olejné. Poslední dvě rostliny patří mezi olejnaté, patří sem i slunečnice, ve světě je pak známá palma olejná.

Kukuřice patří s obilninami mezi škrobnato-cukernaté rostliny. Dále zde zařazujeme brambory, cukrovou třtinu, aj. (Pastorek et al. 2004).

Pěstování energetických plodin je výhodné a žádoucí zejména na půdách, které nejsou vhodné pro produkci potravinářských plodin.

1.1.4 Odpadní biomasa

Jedná se o biomasu primárně využitou za jiným účelem. Zpracování odpadní biomasy je velmi efektivní a ekologicky přínosné. Zařazujeme zde především rostlinné odpady (seno,

sláma, dřevní odpad aj.). Dále zde patří organické odpady z průmyslových zdrojů (hobliny, piliny, kůra aj.), odpady z jatek, mlékáren, lihovarů atp. Významné jsou i odpady z živočišné výroby (hnůj, zbytky krmiva aj.). Dalším zdrojem může být komunální odpad (Pastorek et al. 2004).

Pod pojmem energetické biomasy většinou rozumíme biomasu rostlinného původu. Rostliny využívají známého principu fotosyntézy, při kterém se z jednoduchých anorganických látek (voda a oxid uhličitý) vytváří cukry bohaté na energii. Tímto principem tedy rostliny akumulují sluneční energii.

Pro uvolnění této nashromážděné energie můžeme použít několika způsobů. Nejstarším z nich je spalování. Při spalování biomasy se na rozdíl od fosilních paliv uvolňuje právě jen takové množství oxidu uhličitého, které rostlina za život absorbovala. Výsledná bilance je tedy nulová (Pastorek et al. 2004).

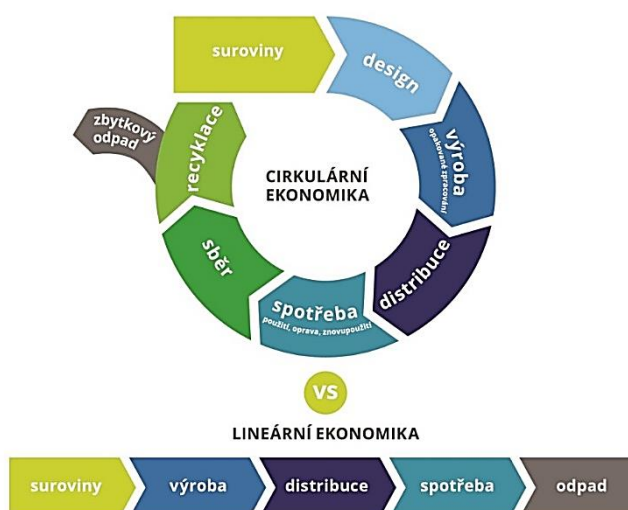
Mezi další metody patří karbonizace (výroba dřevěného uhlí), pyrolýza či zplyňování. Z chemických metod uveďme alkoholové či methanové kvašení a esterifikaci.

1.6 Cirkulární ekonomika

Nedílnou součástí konceptu udržitelného rozvoje je oběhové hospodářství, též zvané jako cirkulární ekonomika.

Materiály organického původu, jako biomasa, jsou biologicky odbouratelné a přirozeně se navracejí do oběhu. Naproti tomu uměle vytvořené látky, které se odbourat nedají či s velkými obtížemi, mohou být součástí produktů, pokud se z těchto produktů dají snadno vyjmout a použít znovu. Znovupoužití je podmíněno minimem spotřebované energie, jak je znázorněno na obr. 1.11.

Teoreticky se tak zamezí tvorbě odpadu, či se jeho objem drasticky redukuje. Zde je i tlak na výrobce, aby produkovali výrobky s dlouhou životností. Oproti lineárně koncipované ekonomice následuje po spotřební fázi opětovný sběr použitých produktů či jejich částí za účelem recyklace.



Obr. 1.11: Cirkulární ekonomika

Zdroj: (Mitroliosová 2021)

1.7 Testovaná biopaliva

Při dlouhodobých a koncepčních úvahách o výrobě biopaliv je třeba uvážit, že výroba biopaliv vychází ze stejného základu jako produkce některých OZE, speciálně biomasy. Jak biomasa, tak i vstupní suroviny pro výrobu biopaliv jsou výsledkem zemědělské produkce a jako takové usilují o stejné zdroje – o zemědělské kapacity (MPO 2006).

Výhody

Cena biopaliv se odvíjí od ceny komodity, výše spotřební daně a daňové politiky, ze které je biosložka získána (Hönig 2019). Používání biopaliv rovněž podporuje zemědělství. Hlavním argumentem je pak samozřejmě obnovitelnost těchto zdrojů. Dále menší závislost na dovozu z ropných zemí (platí zejména pro ČR). Neméně významná je i skutečnost, že se takto lze efektně zbavit a využít části odpadů (MPO 2006).

Nevýhody

Oproti tomu ale mnoho faktorů poukazuje na problémy při využívání biopaliv. Bionafta zplodinami více poškozují zdraví než obyčejná nafta a při spalování produkuje více oxidu uhličitého či oxidu uhelnatého. Na výrobu jednoho litru biopaliva připadá 2 500 litrů vody. Množství zrna, použitého k naplnění nádrže většího sportovního automobilu etanolem, odpovídá množství jídla, které jeden člověk spotřebuje za rok¹⁰. Dále jde o likvidaci pralesů pro účely pěstování plodin pro biopaliva, vyčerpání vody, následné znehodnocení půdy a pokles zemědělské produkce. Pro pěstování např. kukuřice pro výrobu etanolu je nezbytné používat fosilní paliva pro každou fázi pěstování (sázení, hnojení, sklizeň, doprava). Konečná bilance je nárůst spotřebované energie o 27–117 % (Lang 2017) v porovnání se získanou energií. Použitím 10 % celkové světové sklizně cukru pro výrobu etanolu by se ceny této komodity zdvojnásobily, stejně, jak se to již stalo s kukuřicí (Plume 2016).

Pěstování energetických plodin (řepka, kukuřice) má za následek uvolňování NO, který je cca 300 krát horší skleníkový plyn v porovnání s CO₂ (MPO 2006).

¹⁰ David Pimentel, profesor ekologie na Cornell University, mluví o „dotovaném spalování potravin“ (subsidized food burning).

Biopaliva se rozdělují dle skupenství na tuhá, kapalná a plynná. Dle vývoje na biopaliva I. až III. generace. Biopaliva první generace se vyrábějí ze zemědělských plodin. Tato biopaliva patří v současnosti mezi nejvíce rozšířená.

Biopaliva první generace¹¹ se vyrábějí z biomasy určené primárně k potravinové produkci a vykazují až o 50 % nižší produkci emisí CO₂ než fosilní paliva, viz obr. 1.12, zdroj analýza LCA¹². Jako biopaliva první generace se nejčastěji deklaruje bioetanol vyrobený ze škrobu a cukru. Jedná se o bezvodý kvasný etanol, který je možno míchat do motorového benzínu v různých koncentracích. Již dnes se přidává do veškerého benzínu do 5 % celkového objemu. Dále je u nás k dostání vysokoprocentní směs E85, tvořená z 85 % bioetanolu a z 15 % benzínem. Aby nebyl problém s palivem E85 v zimním období, dodávají do něj výrobci na zimu nižší procento bioetanolu. Katalytickou konverzí bioetanolu se pak získává biobutanol (biopalivo druhé generace) (Biopaliva v Čechách 2014).

Za zmínku stojí i upravený bioplyn, který se vyrábí fermentací z rostlinného i živočišného odpadu nebo z kalů pocházejících z čistíren odpadních vod. Obsahuje především metan a oxid uhličitý. Po dostatečném vyčištění je možné ho používat jako palivo srovnatelné kvality se zemním plynem (CNG, Compressed Natural Gas, stlačený zemní plyn) (Janda 2017).

Mezi další druhy biopaliv počítáme i biometanol, biobutanol, Bio-ETBE, Bio-MTBE (metyl-terc. butyl-ether) nebo biovodík. S těmito produkty však nemá běžný spotřebitel příliš šancí se potkat (Janda 2017).

Biopaliva druhé generace¹³ se získávají z nepotravinářských a odpadních biomas (zemědělský, domácí odpad). Mezi biopaliva druhé generace se zařazuje etanol vyrobený z lignocelulózy části biomasy, palivo BtL (Biomass to Liquid, biomasa ke zkapalnění) vyrobené tepelně-chemickým zpracováním biomasy na kapalné syntetické palivo a rovněž vodík

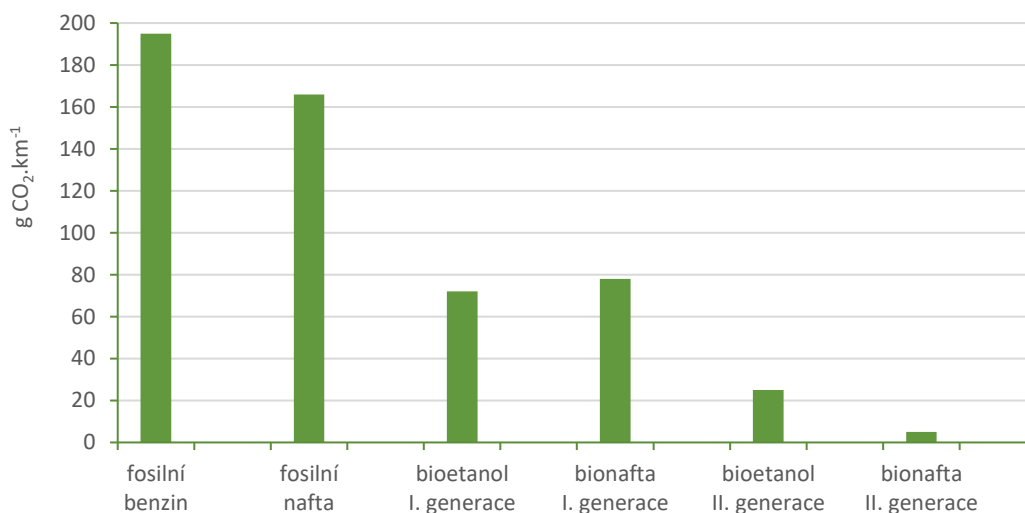
¹¹ Biopaliva I. generace pocházejí z cukrů a rostlinných olejů zemědělských plodin. Mají negativní vliv na pěstování a ceny potravin, jsou snadno dostupná.

¹² Kalkulátor Life Cycle Assessment (hodnocení životního cyklu, také Cradle to Grave), byl sestaven na Imperial College London, kde LCA začíná již kultivací půdy, vlastní pěstování, aplikace hnojiv, sklizeň a zpracování. Kalkulátor ve výsledku vypočítá ekvivalent CO₂, který zohledňuje všechny GHG (Black 2017).

¹³ Biopaliva II. generace jsou z biomasy (zbytky, dřevo, zemědělský odpad, aj.). Výroba je náročnější, mají ale mizivý dopad na půdu.

Biopaliva III. generace se získávají z plodin, které neomezují potravinovou výrobu, z řas a také z geneticky modifikovaných plodin. Vynikají vysokou výtěžností.

vyrobený z energeticky obnovitelných zdrojů. Dále zde patří metanol, dimethyleter a syntetická motorová nafta vyrobená pomocí Fischer-Tropschovy (FT) syntézy. Výrobní procesy sloužící k získávání biopaliv druhé generace jsou ve stavu výzkumu a vývoje – tzv. fáze poloprovozu. Jde o nesmírně komplexní a vysoce investičně náročné technologie. V současné době prozatím není možné udělat závěrečné zhodnocení souvisejících procesů z hlediska energetické a ekologické bilance a ekonomiky výroby. Tato biopaliva však mají vyšší transformační potenciál ve srovnání s biopalivy první generace. Z 5 tun biomasy lze vyrobit 1 tunu biopaliva. Potenciál na snížení emisí CO₂ je až 90 %¹⁴, viz obr. 1.12. I kdyby se však podařilo výše uvedené procesy realizovat v průmyslovém měřítku, není možné počítat do roku 2025 s nějakým významnějším množstvím takto získaného paliva na trhu (Hromádko et al. 2010).



Obr. 1.12: Potenciál snižování emisí CO₂

Zdroj: (Gál 2010)

Biopaliva se prodávají u klasických čerpacích stanic, kde lze natankovat požadovanou směs, například bionaftu. Biopaliva jsou často podporována vládami dotacemi, konkrétně osvobozením od spotřební daně, kde se daňová úleva týká vždy dané biosložky ve směsi. Mezi nejčastější skupinu konzumentů patří zemědělci. Není bez zajímavosti, že biopaliva jsou postupně nasazována i v motosportu (Bureš 2012).

¹⁴ Počítá se s celkovým cyklem biopaliva, tedy od vypěstování po nádrž, nikoliv pouze emise z výfuku.

	Benzín	Nafta	LPG
Konečná cena za litr	40,00	40,00	20,00
Cena bez daní	20,22	24,61	14,38
Daně celkem	19,78	15,39	5,62
Podíl daní	49,45 %	38,48 %	28,10 %

Jednotlivé podrobně rozpočtené daně			
Cena bez DPH	33,06	33,06	16,53
DPH	6,94	6,94	3,47
Spotřební daň	12,84	8,45	2,15
Podíl spotřební daně	32,10 %	21,13 %	10,75 %

Obr. 1.13: Daňové zatížení benzínu, NM¹⁵ a LPG

Zdroj: (Benzín a nafta – spotřební daň a DPH 2022)

Z obr. 1.13 je vidět daňové zatížení NM, které tvoří téměř polovinu konečné ceny. Osvobozením od spotřební daně by se dala ušetřit téměř třetina ceny paliva.

Biopaliva třetí generace jsou zatím ve fázi výzkumu, mezi nadějně projekty patří především výzkum v oblasti mořských řas, které obsahují až 40 % olejů. Výhodou je velmi rychlá obnova řas a také potenciál pro využití ve zpracování odpadů rozpustných ve vodě (Buuren 2008).

Pro ČR je žádoucí vytvořit nestandardní směsi (např. také se surovým rostlinným olejem, bioethanolem, biobutanolem), které mohou být vyrobeny z vlastních zdrojů. Tento aspekt je nutný v případě zvýšených cen ropy, ohrožení či omezení dodávek paliva či přímo ohrožení státu. Využitelnost nestandardních směsných paliv je možná také v rozvojových zemích kvůli rozvoji zaměstnanosti a zpracování odpadních zdrojů. Ty jsou celkově základem tzv. cirkulární ekonomiky¹⁶, současně také stabilizují ceny zemědělských komodit a snižují exploataci surovinových zdrojů (Úloha výroby energie z odpadů v oběhovém hospodářství 2017).

¹⁵ Nákladová cena MEŘO se dle kalkulace VŠCHT pohybuje mezi 17,50 Kč do 19,30 Kč za litr při vstupní ceně 6 450 Kč za tunu řepky a výtěžnosti oleje 36 %.

¹⁶ Jinak též oběhové hospodářství. Cirkulární ekonomika je součástí konceptu udržitelného rozvoje. Cílem je zvyšování kvality životního prostředí s pomocí zvyšování efektivity práce a recyklace.

Mezi biopaliva použitelná pro konvenční motory se zařazují především bioetanol, bionafta a rostlinné oleje.

1.1.5 Bioethanol

Pokud EU nebude revidovat indikativní cíl pro rok 2020, tj. 8 % e. o. náhrada klasických PHM biopalivy, bude muset být překročeno v ČR pro dosažení tohoto cíle k významnému zvětšení využití bioethanolu (MPO 2006).

Bioethanol se vyrábí alkoholovým kvašením z biomasy (stejně, jako vzniká alkohol ze sladu). Bioethanol patří k biopalivům tzv. první generace. Na jeho výrobu se používají rostliny obsahující větší množství škrobu a sacharidů (cukrů), např. kukuřice, obilí nebo brambory. Mezi největší výhody používání bioethanolu ve srovnání s benzínem jsou nižší náklady na jeho výrobu, snížení emisí oxidu uhličitého a toxických zplodin a vyšší oktanové číslo (Walker 2010).

Výtěžnost plodin se musí přepočítávat na půdu, ne na tunu získané energie. Pak vychází, že z jednoho hektaru řepky získáme 1 200 litrů metylesteru řepkového oleje, z hektaru obilí téměř 2 200 litrů lihu, z hektaru kukuřice a podobně cukrovky už skoro 5 000 litrů lihu (Ayas 2018).

Bioethanol se používá pro spalování v zážehových motorech, a to buď samotný, nebo je míchán v určitém podílu s benzínem. U čerpacích stanic je označen zkratkou E následovanou procentuálním podílem bioethanolu v palivu. Přimíchávání menšího množství bioethanolu do benzínu (4,5 %) je v současné době v ČR povinné. Speciálními palivy jsou pak E85 a E95, tj. biopaliva s vysokým obsahem bioethanolu¹⁷ (MPO 2006).

Pro provoz automobilu na bioetanol je potřeba motor kvůli nízké výhřevnosti lihu speciálně upravit. Díky jeho vlastnostem má o něco vyšší výkon, ovšem i vyšší spotřebu biopaliva. Při spalování bioethanolu E85 se snižují emise CO₂ a NO_x, snižují se rovněž emise prašných částic (PM, Particulate Matter) a polyaromatických uhlovodíků (PAU) (Miler 2010).

¹⁷ Dosažení tohoto cíle (náhrady klasických paliv biopalivy) je podmíněno i zavedením postupů výroby syntetických PHM na bázi biomasy, které jsou v současné době ve fázi intenzivního výzkumu, vývoje a provozního ověřování.

1.1.6 Bionafta (FAME)

Pokud se týká splnění indikativních cílů EU pro využití biopaliv v dopravě, je ČR schopna splnit cíl náhrady klasických kapalných motorových paliv biopalivy díky využití MEŘO (metyl ester řepkového oleje) ve formě jeho přídavku do běžných motorových naft (do 5 % obj.) a směsných naft (30 % obj.) anebo jako čisté bionafty. Lze konstatovat, že výroba motorových naft s přídavkem MEŘO je méně problematická a v ČR schůdnější než výroba benzinů s přídavkem bioetanolu (MPO 2006).

Lze doporučit, aby maximální možné množství MEŘO bylo spotřebováno ve formě směsné nafty s 30 % obj. biosložky nebo i čisté bionafty v oddělené distribuční síti v sektoru zemědělské a lesní výroby, popřípadě v sektoru stavebnictví. Jedná se o sektory s poměrně velkou spotřebou motorové nafty, které by měly být schopny spotřebovat větší objemy směsné nafty a bionafty (250–300 kt/r) bez větších technických problémů (MPO 2006).

Pro výrobu směsné nafty bude nutno zajistit dostatečné výrobní kapacity. To je možné tak, že se pro výrobu směsného biopaliva vyčlení část kapacit velkých výrobců motorové nafty, nebo výrobu realizovat prostřednictvím menších regionálních výrobců (MPO 2006).

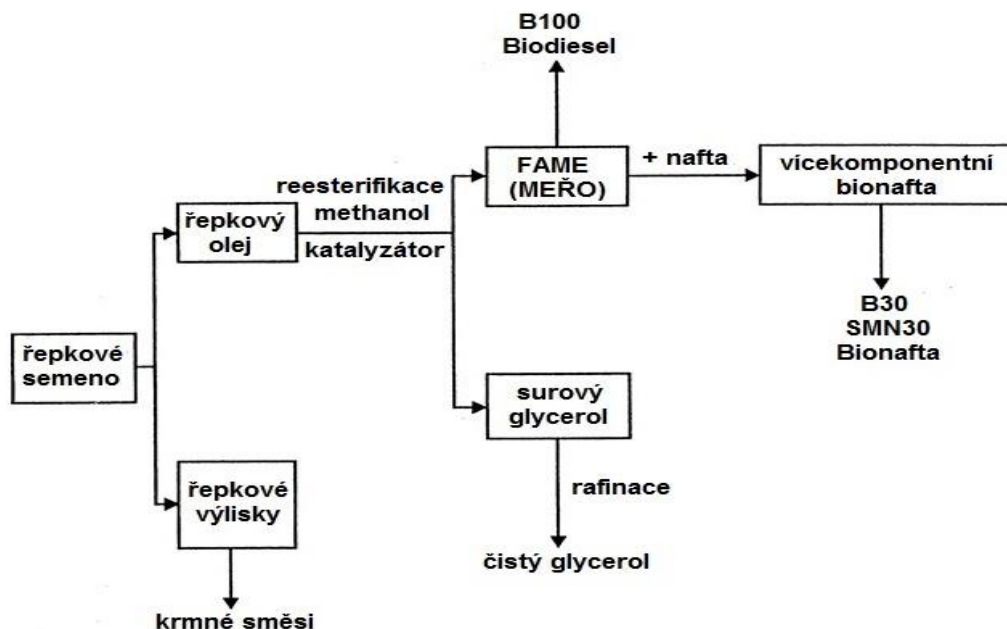
Je nutno upozornit, že, příprava distribuční sítě pro přechod na paliva s přísadou biopaliv je zcela nezbytná. V případě plošného přídavku biopaliv do motorových paliv je možno očekávat na základě zkušeností z Německa závažné problémy zejména při potrubní distribuci a běžném distribučním skladování. V důsledku přirozených detergentních účinků biopaliv může docházet k rozpouštění a vymývání usazených nečistot v nádržích a armaturách (MPO 2006).

Je nutno připomenout i možné negativní vlivy PHM obsahujících biosložky na konstrukční materiály použité pro výrobu motorových vozidel. Týká se to především starších vozidel, které mají v ČR stále ještě dominantní zastoupení (MPO 2006).

Vhodné suroviny

Bionafta, respektive FAME (Fatty Acid Methyl Ester, metylestery mastných kyselin), je ekologické palivo rostlinného původu vyrobené z oleje pocházejícího z tzv. energetických plodin. Vstupní surovinou pro výrobu bionafty je olej, který se získává lisováním (v ČR většinou řepkového semene), jak je patrné z obr. 1.14. Více jak 80 % světové produkce rostlinných olejů je tvořeno palmovým olejem, sójovým olejem, řepkovým olejem a slunečnicovým olejem.

Z nichž v tropických oblastech Asie dominuje palmový olej a v USA sójový olej. V EU a hlavně v ČR převládá olej získávaný z řepky olejné a to asi ze 70 % hm. z důvodu vhodných klimatických podmínek pro její pěstování (Laurin 2008).



Obr. 1.14: Schéma procesu výroby FAME z rostlinných olejů

Zdroj: (Hönig 2016)

Dle druhu suroviny se výsledný produkt většinou jmenuje, rozlišuje se tedy SFME (Sunflower Methyl Ester, metylester slunečnicového oleje), SME (Soya Methyl Ester, metylester ze sójového oleje), PME (Palm Methyl Ester, metylester z palmového oleje), RME (Rapeseed Methyl Ester, v překladu je to MEŘO). Bionafta se používá pro spalování ve vznětových motorech, jako náhrada za naftu.

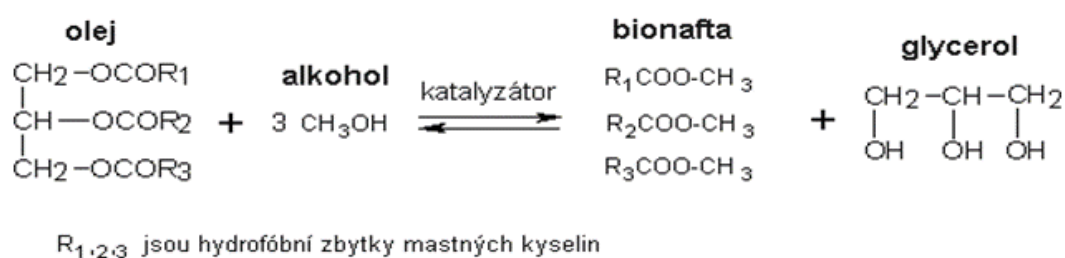
Rostlinné oleje lze spalovat i přímo, a to v upravených dieselových motorech. Zásadní nevýhodou je nutnost finanční investice do úpravy motoru. Automobil je pak schopen spalovat nejen běžný rostlinný olej, který se používá v kuchyni, ale i olej použitý, samozřejmě po vyčištění od usazenin a odfiltrování vody. Výkon motoru se přechodem na olej mění jen málo nebo vůbec, stejně je na tom i jeho spotřeba (Vysloužilová 2015).

Emise motoru provozovaného na olej mohou být vyšší i nižší než při provozu na naftu, záleží na typu motoru. Pouze emise oxidu uhličitého a PAU jsou vždy nižší. Využití rostlinných olejů jako biopaliva však naráží na přístup výrobců motorů vozidel, kteří pro své motory doporučují provoz pouze s naftou nebo s bionaftou. Podle silničního zákona lze vozidlo

provozovat jen s PHM předepsanými výrobcem. Palivo musí také vyhovovat příslušným normám. Z tohoto pohledu je provoz většiny automobilů na olej problematický a řidiči se tak mohou setkat s problémy (Vysloužilová 2015).

Výroba

MEŘO (FAME) je látka, která se vyrábí (trans)esterifikací, jejíž průběh je schematicky znázorněn na obr. 1.15. Během této reakce se mísí surový řepkový olej (triglyceridy) společně s alkoholem (metanolem) za přítomnosti alkalických hydroxidů jako katalyzátorů (NaOH, KOH). Reakce probíhá buď za běžné, nebo i zvýšené teploty (v závislosti na zvolené technologii). Cílem je rozrušit alkoholem vazby triglyceridů s glycerolem. Tím vznikají (metyl)estery mastných kyselin, tedy FAME. Získaný MEŘO se izoluje od vedlejšího produktu – surového glycerínu – a čistí. Vedlejším produktem výroby metylesteru je surová glycerínová fáze (GVS), kterou lze použít dále v chemickém průmyslu, nebo může být spalována jako alternativní zdroj energie (Demirbas 2002; Zhang et al. 2003; Kolomazník et al. 2010).



Obr. 1.15: Zjednodušený chemický proces transesterifikace

Zdroj: (Měkotová 2019)

Nejpodstatnějšími parametry pro výrobu jsou složení oleje (zvláště pak obsah vody a množství volných mastných kyselin, které je u rostlinných olejů nízké), molární poměr: metanol × olej (6 × 1), typ katalyzátoru (NaOH, KOH), dále pak je sledováno množství katalyzátoru: katalyzátor × olej (1 % hm. × 100 % hm.) a v neposlední řadě i intenzita míchání. Teplota při výrobě se pohybuje nejčastěji v rozmezí 60–70 °C, čas reakce je 60–90 minut. Při následné separaci (nejčastěji pomocí centrifugy) se oddělí MEŘO od ostatních produktů jako jsou glycerol a voda, která se odstraní procesem sušení (Měkotová 2019).

Výroba metylesterů je závislá zejména na ceně olejů a tuků, která tvoří více jak 80 % celkových výrobních nákladů. Rostlinné oleje jsou dražší než odpadní živočišné tuky. Protože

výroba metylesteru je dražší než výroba běžné motorové nafty, mísí se „čistá bionafta“ s některými lehkými ropnými produkty, aby byla cenově konkurenceschopná. Výsledkem je palivo tvořené 30 % metylesterů a 70 % ropných látek, které si zachovává svou biologickou odbouratelnost a svými vlastnostmi se více přibližuje běžné naftě (Třebický 2015; Vysloužilová 2015).

Homogenní katalýza není jediná metoda, další tři metody výroby jsou ve fázi výzkumu.

Heterogenní katalýza používá speciální katalyzátory, které je možno znovu použít, což u homogenní katalýzy nejde, jedná se o zeolity, oxidů kovů (MgO), oxidy směsných oxidů nebo katalyzátory na bázi organokovových komplexů. Nevýhodou je technologická náročnost procesu a drahá výroba katalyzátorů (Kocián 2021).

Enzymatická katalýza používá různé enzymy (*Rizhomucor miehei*, *Pseudomonas cepacia*, *Caida antarctica*), které jsou izolovány z určitých mikroorganismů. Reakce sice probíhá při 25–35 °C ale trvá až desítky hodin. Hlavním problémem využití v průmyslovém měřítku je cena enzymů a částečná ztráta aktivity v metanolu (Kocián 2021).

Bionaftu lze vyrobit i bez katalyzátoru pouze pomocí metanolu v superkritickém stavu. Tato technologie vyžaduje vysokou teplotu asi 350 °C a tlak 45–65 MPa. Výhodou, kromě rychlé reakce, je i získání relativně čistého glycerolu (Kocián 2021).

Výroba bionafty představuje prověřenou a dobře zvládnutou technologii, která je úspěšně provozována ve velkokapacitním měřítku již řadu let. V Evropě je hlavní surovinou pro výrobu bionafty řepka olejná. Na 1 t MEŘO je potřeba okolo 2,5 t řepky (Vančurová 2008). Současná cena MEŘO se v EU pohybuje okolo 0,5 €/l, resp. 15 €/GJ. Pokud se týká investičních nákladů, při krátkodobé návratnosti se investice u jednotky se vstupní kapacitou 400 MW_{th} pohybují okolo 150 €/kW_{th}. Při dlouhodobé návratnosti lze předpokládat snížení investičních nákladů o cca 30 % a to pro velkokapacitní jednotku se vstupní kapacitou 1 000 MW_{th} (MPO 2006).

Složení a vlastnosti

Rostlinné oleje mají vysoký podíl triglyceridů nenasycených mastných kyselin (kyselina olejová, linolová a linolenová) (Laurin 2008). Tyto triglyceridy tvoří základní složku olejů a tuků, obsahují 90–98 % hm. Triglyceridy, což jsou estery vyšších mastných kyselin + glycerol, dále obsahují malé množství monoglyceridů, diglyceridů, volné mastné kyseliny od 0,3 % hm.

(Průša 2012) do 30 % hm., rostlinná barviva, slizové složky, malé množství síry pod 0,01 % hm., vody do 0,2 % hm. a filtrovatelných částic. Délka řetězců mastných kyselin vázané na glycerol může být stejná, nebo se může lišit. Většina přírodních tuků a olejů je ale směs různých triglyceridů od C₉ do C₂₉, nejčastěji pak C₁₅ a C₁₇, proto také mají bod tání a varu v širokém rozmezí teplot (Váchová & Vozka 2015).

V porovnání s motorovou naftou mají rostlinné oleje vysokou kinematickou viskozitu v rozmezí 35–40 mm².s⁻¹ při 40 °C, která neumožní dobré rozprášení oleje vstřikovaného do spalovacího prostoru, vysokou teplotu vzplanutí 246 °C, vysokou teplotu tání, nízké cetanové číslo 38, vyšší hustotu 915 kg.m⁻³, nižší výhřevnost 36 MJ.kg⁻¹, obsah přibližně 11 % hm. kyslíku, malou oxidační stabilitu a snadno polymerují. Tyto skutečnosti zkracují použitelnost olejů jako biopaliva (Laurin 2008).

Vlastnosti FAME jsou uvedeny v tab. 1.5 v kapitole 1.7.6.3 ve srovnání s motorovou naftou, SNM30 (směsná motorová nafta s podílem 30 % MEŘO), rostlinným olejem a HVO (Hydrotreated Vegetable Oil, hydrogenovaný rostlinný olej).

Výhody

Za výhody užití rostlinných olejů v porovnání s motorovou naftou se považuje dobrá biologická odbouratelnost, netoxičnost, kvůli vysokému bodu vzplanutí i požární bezpečnost a technicky málo náročná výroba pouze lisováním při 40 °C (malá a střední výroba) nebo lisováním při 80–90 °C a následnou chemickou extrakcí hexanem zbytku oleje z výlisků (velkovýroba). Výlisky se po pouhém lisování dají přímo zkrmovat dobyt看em, takže můžeme mluvit o bezodpadové technologii (Šimáček et al. 2017).

MEŘO je látka čistá, nažloutlá. Jedná se o hořlavou kapalinu III. bezpečnostní třídy, která má srovnatelné cetanové číslo s motorovou naftou, je s ní neomezeně mísitelná, je bez mechanických nečistot a viditelné vody. Neobsahuje síru, těžké kovy (nenapékají se na vstřikovače), halogeny, ani polyaromatické látky (redukuje CC a zvyšuje kouřivost). Má vysokou mazací schopnost, vynikající biologickou odbouratelnost (do 28 dnů je degradováno 95 % bionafty oproti 40 % ropné nafty) a až o 50 % nižší kouřivost (Třebický 2015).

Při spalování v motoru bionafta lépe hoří, snižuje tak kouřivost naftového motoru, emise PM, síry, oxidu uhličitého a PAU. Má také vysokou mazací schopnost a snižuje tak opotřebení motoru (Průša 2012).

Pro využití bionafty není třeba budovat speciální čerpací stanice, jako v případě LPG (Liquified Petroleum Gas, zkapalněný ropný plyn) nebo CNG.

Nevýhody

Z výše uvedených důvodů musí být naftové motory pro provoz na rostlinné oleje speciálně upraveny. Olej musí být schopný být čerpán i za nízkých atmosférických teplot, proto se musí vhodně umístit palivová nádrž v palivovém systému. Dále se viskozita oleje snižuje elektrickým topením nebo ohřevem pomocí kapalinového média. Vozidla bývají nejčastěji vybavena dvoupalivovou nádrží. Dvoupalivový systém je navržen tak, aby se při studeném startu motoru nejdříve použila motorová nafta a pak, při dosažení provozní teploty oleje v rozmezí 70–80 °C (hlavně z důvodu dobrého rozprášení oleje ve spalovacím prostoru válce) rostlinný olej. Olej lze dávkovat také do speciální komůrky v hlavě válce. Všechny modifikace vstřikování musí být spojeny s vhodným přizpůsobením průtočných poměrů vstřikovacích trysek. Pomocí těchto úprav jsou řešeny problémy s tvorbou relativně velkých kapek oleje (až o 80 % větší než u motorové nafty) s nízkou odpařivostí, což způsobuje nedokonalé spalování a vyšší tvorbu karbonových úsad, které je možné potlačit přidáním aditiv (Hönig & Hromádka 2014).

Za nevýhody FAME se považuje agresivita vůči běžným nátěrům a pryžím, hygroskopičnost, nižší výhřevnost, chladové parametry a oxidační stabilita oproti motorové naftě. Palivové směsi s vyšším obsahem FAME jsou citlivé na manipulaci během distribuce, zejména pak na mikrobiologickou kontaminaci, která může významně ovlivnit vlastnosti takových paliv (Třebický 2015).

Oblasti použití

V současnosti, se smí FAME přimíchávat do motorové nafty dle ČSN EN 590 do 7 % obj., dále do Směsné motorové nafty (SMN30) dle ČSN 65 6508 minimálně 30 % obj. nebo lze použít i B100, což je 100 % obj. FAME podléhající normě EN 14214 +A1. Na taková vysokoprocentní biopaliva musí být ovšem vozidla uzpůsobena. Směsná motorová nafta má lepší spalovací vlastnosti v sériových dieselových motorech oproti čisté bionaftě (B100) a také nevyžaduje úpravu motoru a palivového systému vozidel (Laurin 2008; Víšek & Pokorný 2013).

Jednou z hlavních nevýhod bionafty je energetická náročnost celého výrobního procesu a také vysoká produkce GHG při výrobě. Oxidační parametry jsou velice podstatné z hlediska

skladovatelnosti. Poměrně významnou nevýhodou je zkrácená doba skladování. Bionafta totiž poměrně rychle stárne, neměla by zůstat ve vozidle déle jak jeden měsíc.

1.1.7 Biobutanol

Mezi biopaliva II. generace řadíme i biobutanol, který se tradičně vyrábí ze škrobnatých a cukernatých surovin. Výroba je však možná i z jiných alternativních surovin, jako např. syrovátka, odpadní glycerol nebo jednobuněčné řasy kumulující škrob. Předmětem výzkumu jsou nyní suroviny z celulózy, jako např. slámy, odpadní papír a energetické plodiny. Uvolnění celulózy z lignocelulóзовé matrice a její následné štěpení na glukózové jednotky ať již chemickou či enzymatickou cestou však tuto výchozí surovinu zdražuje (Pataková et al. 2009).

Volba výchozí suroviny závisí na enzymovém vybavení mikroorganismů. Kultury *Clostridium acetobutylicum* a *Clostridium beijerinckii* jsou schopny jako substrát využívat různé monosacharidy, disacharidy a na rozdíl od kvasinek i polysacharidy (škrob). Nemají enzymové vybavení pro fermentaci polysacharidů typu celulózy a hemicelulózy. Takovéto suroviny je třeba nejprve podrobit hydrolýze na jednoduché cukry, a to působením hydrolytických enzymů nebo ředěných kyselin (Hönig et al. 2014).

Právě objevem zmíněných kultur bylo dosaženo zásadních změn v technologii výroby biobutanolu. Tyto mikroorganismy v návaznosti na sebe zajišťují optimální produkci butanolu $4,64 \text{ g.l}^{-1}.\text{h}^{-1}$ a výtěžnost z glukózy 42-45 %. První z obou mikroorganismů maximalizuje přeměnu glukózy na kyselinu máselnou (a vodík) a druhý pak konvertuje kyselinu na žádaný butanol. Ve srovnání s původní technologií fermentace ABE tato nová technologie eliminuje tvorbu nežádoucích produktů, jako je kyselina mléčná a propionová, aceton, isopropanol, ethanol a další. Proces je kontinuální, probíhá ve dvou fermentorech, na které navazuje zařízení pro separaci butanolu od ostatního materiálu a velké části vody (odstředivky, polopropustné membrány). Na konečnou destilaci tak přichází butanol jen s 10% obsahem vody, což je energeticky výhodné. Kromě toho v první fázi vzniká i energeticky velmi cenný vodík, který by mohl zlepšit celkovou energetickou výtěžnost procesu až o 18 % (Pospíšil et al. 2012).

1.1.8 Dimethyleter

Mezi automobilová paliva vyráběná z biomasy řadíme také étery – dimethyleter (DME) a ethyltercbutyleter. DME je bezbarvý plyn chloroformového zápachu, který hoří slabě

luminiskujícím plamenem. Plyn není jedovatý, mírně dráždí dýchací cesty a má narkotické účinky. Pln ve směsi se vzduchem, kyslíkem, chlórem a chlorovodíkem tvoří výbušnou směs (Behbahani et al. 2011).

Odhaduje se, že světová roční spotřeba DME se v současné době pohybuje kolem 150 000 tun. Převážná část DME (90 %) se používá jako hnací plyn při výrobě aerosolových náplní. DME tak nahradil dříve používané a nyní zakázané a pro ozónovou vrstvu nebezpečné freony. DME je výchozí surovinou pro výrobu octanu metylnatého a anhydridu kyseliny octové a perspektivní surovinou pro výrobu lehkých alkenů, především ethylenu a propylenu (Šebor et al. 2006).

S ohledem na jeho fyzikální vlastnosti a spalovací charakteristiky se v současné době předpokládá, že se DME v blízké době významně uplatní jako palivo v komunální sféře a domácnostech a jako alternativní palivo pro pohon motorových vozidel se vznětovými motory. Problematice využití DME jako pohonné jednotky začala být věnována pozornost v poměrně nedávné době (Šebor et al. 2006).

DME lze vyrábět z různých surovin, např. ze zemního plynu a biomasy. Pro výrobu jedné tuny DME je potřeba tří tun dřevní hmoty. DME se v současné době vyrábí katalytickou dehydratací methanolu.

Pokud je DME vyroben z biomasy, označuje se jako bioDME. Pro využití ve vozidlech se DME stlačuje na 0,5 MPa, čímž zkapalní a v kapalném stavu se tankuje do nádrží. Zpracovává se podobným způsobem, jako LPG, proto se pro jeho dopravu a tankování může použít podobná infrastruktura. Podobné mohou být i úpravy palivového systému (Šebor et al. 2006).

DME je fyzikálními vlastnostmi podobný LPG – za teploty 20 °C je v plynné fázi, ale již při tlaku 0,5 MPa zkapalňuje. Úpravy vozidel spočívají v instalaci přetlakových nádrží, pro dosažení stejného dojezdu je nižší měrná energie kompenzována instalací větších nádrží. Motory mají speciální palivové čerpadlo i vstřikovače, upravený program řídicí jednotky a vstřikování common rail (Kumar et al. 2011).

1.1.9 Vodík

Mezi další alternativy k tradičním palivům řadíme vodík. Spalováním vodíku nevzniká oxid uhličitý, má tedy minimální dopad na životní prostředí (Duan et al. 2017).

Nevýhodou vodíku je špatné skladování, neefektivní a neekonomická výroba a skutečnost, že vodík, na rozdíl od fosilních paliv, není primárním zdrojem energie. To znamená, že energii je potřeba nejprve přeměnit (např. v jaderném reaktoru) a poté ji až použít (Vojtěch 2009).

Procesů výroby vodíků je celá řada. Mezi nejznámější patří elektrolyza, rozklad methanu, zplyňování uhlí, parní reformování, pyrolýza biomasy a jiné (Abánades 2012).

Vodík může být použit ve vodíkovém spalovacím motoru nebo jako vodíkový článek. Vodík hoří velmi rychle a díky vysoké výhřevnosti na kilogram (a nízké na objem) má stabilní plamen. Palivový článek je zařízení měnící chemickou energii na elektrickou. Účinnost palivových článků se pohybuje od 35 % až po 50 % (Doucek et al. 2011).

1.1.10 Hydrogenované rostlinné oleje

První zpráva v literatuře o konverzi rostlinných olejů na biopaliva pomocí hydrogenace byla zveřejněna v roce 1986. Byla to detailní studie zpracování oleje ze sójových bobů pomocí katalyzátorů Ni/Al₂O₃ v redukované formě a Ni-Mo/Al₂O₃ v sulfidové formě. Reakce byly prováděny při teplotě 360 °C a tlaku 20 MPa. Plynová chromatografie poté ukázala tvorbu kapalných produktů s destilačním rozmezím benzínu a nafty (Váchová & Vozka 2015).

V současné době se hydrogenované oleje, považované za tzv. 1,5 generaci biopaliv, v určitém poměru přidávají do motorové nafty. Toto palivo je možné použít jako přírůstek do motorové nafty pro mírné klima až do objemu cca 30 %. Hydrogenované rostlinné oleje jsou jednou z možností použití zvýšeného obsahu biopaliv v motorové naftě. To by umožnilo další možnost pro splnění limitu snížení emisí CO₂ pro rok 2020. Současně bude potřeba zahrnout tato vyspělá biopaliva do legislativy tak, aby byla stanovena jednoznačná pravidla pro jejich využití. Kromě uvedených změn lze předpokládat do budoucna i změny ve složení motorové nafty. To se týká především požadavků zvýšení cetanového čísla a cetanového indexu, úpravy průběhu destilační křivky (snížení teploty 95 % predestilovaného objemu), další redukce obsahu polyaromátů a zavedení limitu pro obsah aromátů podobně jako u automobilových benzinů a zprůsnění požadavků na mazivost a mechanické nečistoty pro paliva pro vznětové motory. Zavedení změn s pozitivním účinkem na redukování škodlivých emisí bude znamenat zvýšení nákladů na výrobu, a proto rychlost jejich zavedení bude závislá na ekonomické situaci a legislativních změnách přijatých v rámci EU (Třebický 2016).

Proces hydrogenace potvrzuje údaje zveřejněné směrnicí 2009/28/ES¹⁸ (RED), tedy že životní cyklus emisí GHG je mírně nižší u HVO ve srovnání s FAME vyrobeného ze stejné suroviny. Využití identických surovin jak pro výrobu FAME, tak pro výrobu HVO ukazuje, že udržitelnost rozvoje a otázka využití zemědělské půdy je pro oba produkty téměř stejná. Intenzivní výzkum se věnuje především hledání alternativních surovin, jako např. řas a mikrobiálních olejů, pro produkci HVO. Uvažuje se rovněž o opětovném využití odpadních tuků a jiných zbytkových materiálů a surovin (Musilová & Trapl 2014).

1.1.10.1 Suroviny a výroba HVO

Vhodné suroviny

Jako vhodnou surovinu použitou na výrobu lze použít téměř každý rostlinný olej nebo živočišný tuk, protože obsahují potřebnou složku (stejnou i pro výrobu FAME), a to dominující triglyceridy, na které jsou navázané delší alkylové řetězce (mastné kyseliny) od C₉ do C₂₉ (nejčastěji C₁₅ až C₁₈). Tyto mohou být také použity na výrobu středně vroucího produktu složeného převážně z kapalných alkanů. Touto flexibilní technologií lze přeměnit celou škálu surovin z první, druhé i třetí generace biomasy pro výrobu biopaliva (surové rostlinné oleje, odpadní oleje ze smažení potravin, syntézní ropa (FT), pyrolýzní olej ze dřevní biomasy, živočišné tuky, oleje z mikrořas). Jako potravinářské rostlinné oleje se používají sójový, řepkový, palmový, slunečnicový, arašídový, bavlníkový a kanolový olej, zatímco jako nepotravinářské se používají ricinový, lněný, tungový a jatrophový olej (Vozka et al. 2015)

Společnost Neste Oil udává, že je schopna z 1 191 kg předupraveného surovinového oleje a 42 kg vodíku vyrobit 1 000 kg biopaliva HVO, 72 kg propanu, 48 kg oxidu uhličitého a 113 kg odpadní vody. Také tvrdí, že je výroba HVO lacinější než FAME (Nikander 2008).

Výroba

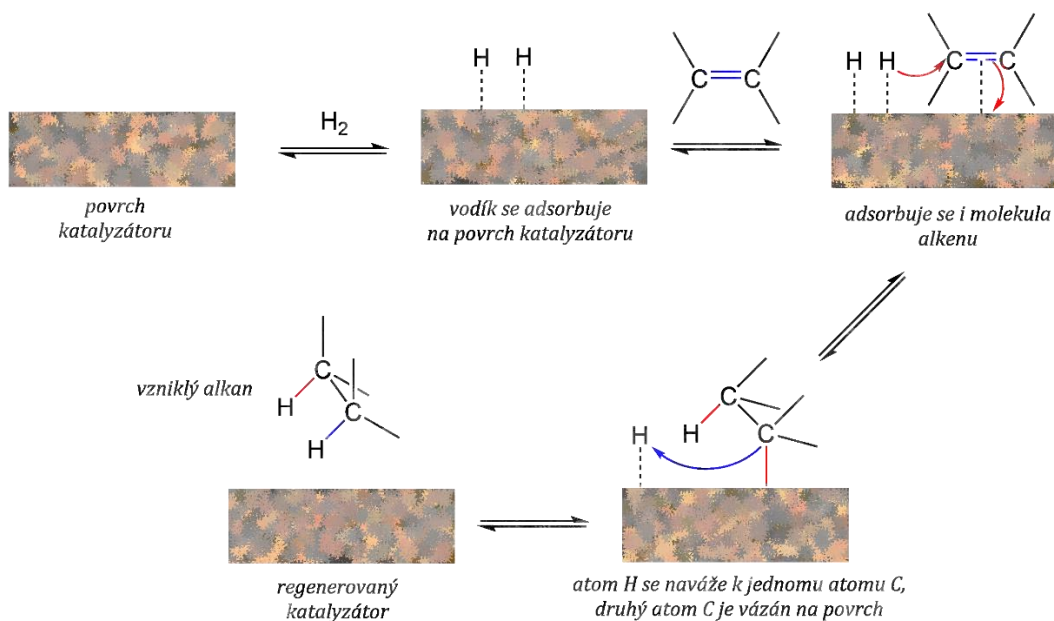
Katalytické hydrokrakování (štěpení vodíkem), dále jen hydrogenace, je jednou z mnoha technologií pro zpracování kapalných produktů získaných z biomasy. Hydrogenace olejů je moderní metoda výroby vysoce kvalitního diesellového bezkyslíkatého biopaliva bez ohledu na snížení doby uskladnění, zhoršení palivářských parametrů, bez potřeby úpravy výfukových plynů, nebo zhoršení jejich parametrů. Tomuto palivu se neříká Biodiesel, toto pojmenování

¹⁸ 2009/28/ES je směrnice EU o podpoře využívání energií z obnovitelných zdrojů.

se ustálilo pro FAME. Finální produkt po dvoustupňové hydrogenaci nese pojmenování HVO, pro odpadní tuky a kuchyňské oleje by byl vhodnější název HEFA (Hydrotreated Esters and Fatty Acids, hydrogenované estery a mastné kyseliny), tento název se komerčně však nepoužívá, jako souhrnný název se ustálilo právě HVO. Existují další méně známé pojmenování jako je Green Diesel, obnovitelná nafta, NExBTL (zkratka “Next Generation Bio-to-Liquid”), což je obchodní název finské Firmy Neste Oil (Aatola et al. 2008; Váchová & Vozka 2015).

Proces katalytické hydrogenace je klíčový pro odstranění heteroatomů (S, N, O a kovů) a nasycení alkenů a aromátů. Tento proces umožňuje konverzi (deoxygenaci) triglyceridů a jiných lipidů obsažených v rostlinných olejích na *n*-alkany a izoalkany s body varu v rozsahu varu středních destilátů. Proces probíhá nejčastěji při tlacích 2–10 MPa a relativně mírné teplotě 300–370 °C. Hydrogenace rostlinných olejů vychází z procesů a katalyzátorů podobných takovým, které se používají pro hydrorafinaci ropných frakcí při výrobě fosilních paliv. Jedná se o Co-Mo, Ni-Mo sulfidové katalyzátory nebo Pt, Pd katalyzátory. Z důvodu vysokého obsahu kyslíku v surovině je proces zaměřen na katalytickou hydrodeoxygenaci. Vedlejší produkty tvoří pak voda, biopropan, oxid uhelnatý a oxid uhličitý (Nikander 2008; Váchová & Vozka 2015).

Hydrogenace je složena z následujících postupných reakcí, jak je znázorněno na obr. 1.16. Nejdříve se hydrogenují dvojně vazby alkylových řetězců v triglyceridu, následuje štěpení triglyceridu na mastné kyseliny a propan, dále dochází ke konverzi mastných kyselin na uhlovodíky pomocí hydrodeoxygenace, hydrodekarboxylace a případně hydrodekarbonylace. Všechny reakce při hydrogenaci jsou závislé hlavně na použitých surovinách a dle nich se odvíjí druh použitých katalyzátorů. Pro zlepšení nízkoteplotních vlastností může být na konec procesu výroby zařazena i hydroizomerace a krakování výsledného produktu.



Obr. 1.16: Princip hydrogenace

Zdroj: (Bezděk 2022)

Během katalytické hydrogenace tedy probíhají tyto již zmíněné reakce:

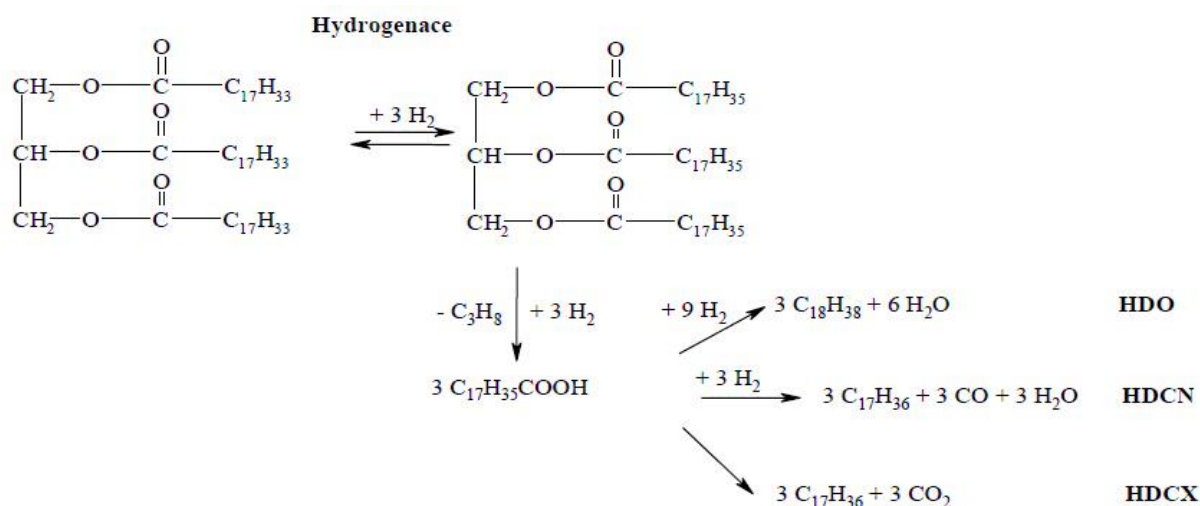
- 1) Hydrogenace dvojných vazeb v nenasycených řetězcích acylů;
- 2) Transformace triacylglycerolů na diacylglyceroly, monoacylglyceroly, propan a mastné kyseliny, ze kterých mohou vzniknout odpovídající alkoholy;
- 3) Hydrodeoxygenace (HDO) esterů a mastných kyselin, při této reakci dochází k eliminaci atomů kyslíku z karboxylové skupiny ve formě vody a vzniku n -alkanů se sudým počtem atomů uhlíku;
- 4) Hydrodekarboxylace (HDCN), při které dochází k odstranění karboxylové skupiny ve formě oxidu uhelnatého a vzniku n -alkanů s lichým počtem atomů uhlíku¹⁹;
- 5) Hydrodekarboxylace (HDCX), kdy dochází k odstranění karboxylové skupiny ve formě oxidu uhličitého a vzniku n -alkanů s lichým počtem atomů uhlíku (Váchová & Vozka 2015).

Výše uvedené reakce (HDO, HDCX a HDCN) probíhají při rozdílných reakčních rychlostech, ty závisí na reakčních podmínkách a typu užitého katalyzátoru. Pomocí změn

¹⁹ Zde není jisté, zda je tato reakce zdrojem oxidu uhelnatého, nebo jestli je za jeho vznik spíše zodpovědná sekundární reakce mezi vodní parou, vodíkem a oxidem uhličitým.

reakčních rychlostech jednotlivých typů reakcí, je možné dosáhnout změny poměru hlavních produktů, kterými jsou hlavně uhlovodíkové řetězce alkanů: C₁₅ (*n*-pentadekan – DCN²⁰ + HDCX) a C₁₈ (*n*-oktadekan – HDO). Pro větší přehlednost je na obr. 1.17 schéma znázorněného chemického procesu hydrogenace jedné molekuly triglyceridu (Váchová & Vozka 2015).

Hydroizomerace je klíčovým procesem pro získání rozvětvených uhlovodíků (vznik izoalkanů, tedy přidání podílu uhlovodíků s vysokým obsahem izomerů). Jedná se o radikálovou reakci, kde rozvětvení molekul uhlovodíku je dosaženo použitím tvarově selektivních katalyzátorů s vyšší kyselostí, jako např. zeolitů, nebo jiných kyselých katalyzátorů. *N*-parafiny s bodem varu odpovídající motorové naftě mají obecně vyšší cetanové číslo než jejich rozvětvené izomery. Naopak izoparafiny mají nižší body ztuhnutí než *n*-parafiny. Existuje tedy kompromis v kvalitě paliva bohatém na parafiny, tedy zda má palivo mít buď dobré spalovací vlastnosti, nebo dobré vlastnosti nízkoteplotní. Výsledkem hydroizomerace je tedy palivo s nižším bodem tuhnutí a nižším cetanovým číslem (Aatola et al. 2008).



Obr. 1.17: Schéma reakčních procesů hydrogenace triglyceridu

Zdroj: (Váchová & Vozka 2015)

²⁰ Dekarbonylace

1.1.10.2 Katalyzátory

Jako se každý druh ropy liší svým složením dle naleziště, tak stejně i kapalný produkt získaný vhodným zpracováním biomasy má jiné vlastnosti, obsah heteroatomů, obsah kovů a dalších látek. Rozdílné složení tedy ovlivňuje i dílčí procesy při zpracování, proto také neexistuje jeden univerzální katalyzátor pro hydrogenaci ropných frakcí a surovin získaných z biomasy. V současnosti také ani není mnoho komerčních, speciálně navržených katalyzátorů pro hydrogenaci kapalných produktů získaných zpracováním biomasy. Nejvíce se používají komerčně vyráběné katalyzátory používané pro hydrorafinaci středních ropných destilátů (Vozka et al. 2015).

Pro hydrogenační zpracování se používají takzvané bifunkční katalyzátory, ty mají za následek katalýzu hydrogenačních a také i krakovacích nebo izomeračních reakcí. Hydrogenační reakce způsobují aktivní vzácné kovy, jako jsou Mo, Pt a Pd nebo sulfidy přechodných kovů – Zn, Mn, Sn, Ti, Ni a Co. Krakovací a izomerační reakce probíhají na kyselých centrech obsažených v jejich nosičích. To mohou být nosiče na bázi oxidu hlinitého ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) jinak známého jako alumina (je nejpoužívanější), na bázi amorfních alumino-silikátů ($\text{SiO-Al}_2\text{O}_3$), krystalických zeolitů nebo vzájemnou kombinací jednotlivých druhů, a nakonec speciální mesoporézní nosiče (MCM, Mobil Composition of Matter), speciální mesoporézní silikátové nosiče (SBA, Santa Barbara Amorphous), silikátový mesoporézní nosič (HMS, Hexagonal Mesoporous Silica) a speciální mesoporézní zeolitový nosič s optimalizovanou pórovitostí a aktivitou (DMS, Dimethyl Sulfide). U nosičů se sledují dva nejdůležitější parametry: kyselost a pórovitost. V průběhu používání katalyzátoru se jeho aktivita snižuje kvůli tvorbě koksových úsad. Deaktivaci katalyzátoru ovlivňují hlavně parciální tlak a především reakční teplota vodíku. Zvýšená teplota urychluje deaktivaci a naopak, zvýšený parciální tlak vodíku snižuje rychlost deaktivace. Katalytická aktivita se může obnovit regenerací. Výhodou katalyzátorů na bázi vzácných kovů oproti katalyzátorům na bázi sulfidů přechodových kovů je zde absence síření, jsou účinnější za nižších teplot a díky tomu nedochází k tak velkému zakoksování. Pokud se použije jiný nosič než alumina, je možné vyhnout se problémům s nestabilitou způsobenou přítomností vody. Nevýhodou je, že i malé množství nečistot (síra, železo) způsobuje výrazný pokles aktivity a dále jejich vysoké pořizovací i provozní náklady. Tyto katalyzátory jsou tedy vhodné pro hydrogenaci bioolejů s nízkým obsahem síry. Nejvíce používanými jsou bifunkční katalyzátory na bázi sulfidů přechodových kovů, a to především Ni-Mo a Co-Mo na alumině. Aktivnějším je obvykle druhý z uvedených kovů, první kov

se pak nazývá promotor. Přídavek promotorů vede ke zvýšení aktivity katalyzátoru. Také pořadí nanášení kovů má vliv na aktivitu katalyzátoru, například u Co-Mo katalyzátoru je výhodnější, pokud je jako první nanesen molybden (Vozka et al. 2015).

Bifunkční katalyzátory na bázi sulfidů přechodových kovů mají vyšší odolnost vůči nečistotám v surovině, jejich pořizovací a provozní náklady jsou nižší než katalyzátory na bázi vzácných kovů a umožňují společné zpracování ropných látek a rostlinných olejů v již provozovaných rafinériích. Ovšem při hydrodeoxygenaci nízkosírných surovin není sulfidická struktura katalyzátoru stabilní, pokud jsou reakcím podrobeny nízkosírné suroviny. Z tohoto důvodu se musí do suroviny přidat sírná sloučenina, H_2S nebo H_2S generovaný ze sírné sloučeniny, k udržení aktivity katalyzátoru. Sírná sloučenina nezajišťuje pouze aktivitu katalyzátoru, také vynahrazuje ztrátu aktivity po vodou vznikající deaktivaci (Vozka et al. 2015; Budín 2015).

1.1.10.3 Vlastnosti a parametry HVO

Rostoucí zájem a investice petrochemického, automobilového a leteckého průmyslu dokazují, že technologie výroby biopaliv pomocí hydrogenace bude hrát důležitou roli v oblasti biopaliv v blízké budoucnosti.

Hydrogenované rostlinné oleje splňují standard EN 15950:2014 pro parafinické motorové nafty ze syntézy, respektive hydrogenace, dříve TS 15940:2012²¹ pro parafinické motorové nafty. Tento standard platí i pro produkty Fischer-Tropschovy syntézy²²: GTL (Gas to Liquids, plyn ke zkapalnění), BTL (Biomass to Liquids, biomasa ke zkapalnění) a CTL (Coal to Liquids, uhlí ke zkapalnění). Specifikaci TS 15940:2012 předcházela smluvní specifikace CWA 15940:2009 (CEN Workshop Agreement, technická dohoda Evropské komise pro standardizaci), která vznikla ve spolupráci výrobců automobilů a paliv. HVO je obvykle dodáván bez FAME, podle specifikace EN 15940 je však dovoleno přidávat až 7 % obj., což dřívější CWA 15940 neumožňovala. V mnoha případech je uváděno "XTL/HVO" pro označení parafinických paliv. Právě XTL je termín používaný pro GTL, BTL a CTL Fischer-Tropschovou syntézu. Norma ČSN EN 14214 pro FAME neplatí pro HVO, jelikož HVO je složený pouze z uhlovodíků. HVO

²¹ TS 15940:2012 je norma pro požadavky na parafinová biopaliva získaná ze syntézy nebo hydrogenace.

²² Fischer-Tropschova syntéza je katalyzovaná chemická reakce, kde se CO a H, případně CH₄ za teploty 200–350 °C pod velkým tlakem mění na uhlovodíky (C_nH_{2n+2}) za účelem výroby náhrady ropy.

však splňuje podmínky normy ČSN EN 590²³ pro motorovou naftu s výjimkou hodnoty hustoty, která je pod spodním limitem této normy. To platí také pro americkou ASTM (American Society for Testing and Material, americká společnost pro testování a materiály) D975²⁴ a kanadskou CGSB-3.517²⁵ (Canadian General Standards Board, kanadská rada pro obecné normy) normu (Pospíšil et al. 2012; Höinig 2016).

V průběhu dlouhodobého skladování se HVO i jejich směsi chovají stejně, jako motorová nafta. Rizikové nečistoty (např. nasycené monoglyceridy obsažené ve FAME) nejsou v HVO přítomny, a tudíž nebezpečí srážení při teplotách nad bodem zákalu je eliminováno. Srážení však může nastat díky přítomnosti parafínů, stejně, jako u klasické motorové nafty, pokud teploty při dlouhodobějším skladování budou pod bodem zákalu (Höinig 2016).

Pro stanovení stability biopaliva s HVO je vhodné používat i tradiční metody určené původně pro fosilní motorovou naftu, protože, jak již bylo zmíněno, HVO je složen pouze z uhlovodíků, na rozdíl od FAME. Obsah síry v HVO je pod 1 mg.kg⁻¹. Vlivem kontaminace s motorovou naftou např. v průběhu zásobování může obsah síry narůstat, proto je dána normovaná hodnota $\leq 5,0$ mg.kg⁻¹. HVO je tedy vhodné i jako redukční činidlo u paliv, kde byla koncentrace síry překročena nad rámec normy ČSN EN 590 (Höinig 2016).

Obsah popela v HVO je velmi nízký (< 0,001 %). Také obsah fosforu, vápníku a hořčíku je značně pod detekčními limity analytických metod (< 1 mg.kg⁻¹).

Oproti vodě je HVO nepolární sloučeninou. Rozpustnost vody v biopalivech je obecně žádoucí a je v tomto případě obdobná tradiční motorové naftě. Důsledkem je, že v procesu zásobování není nutno realizovat žádná opatření, obdobně, jako u NM (Höinig 2016).

Přítomnost HVO v motorové naftě nemá vliv na mikrobiální růst, na rozdíl od FAME. Na druhou stranu je žádoucí sledovat i tento ukazatel, protože mikrobi se rozmnožují i v čistém fosilním palivu, pokud je zde zastoupena volná voda a minerální soli. Mikrobiální růst je pak přímo úměrný rostoucí teplotě (Šimáček et al. 2017).

²³ ČSN EN 590 je českou verzí evropské normy EN 5904:2003, uvádí požadavky na rozlišení motorových naft a jejich vlastností, metod zkoušení atd.

²⁴ ASTM D975 je americká norma, vztahuje se na sedm stupňů motorové nafty pro motorová vozidla a uvádí požadavky pro mot. nafty, které jsou v souladu s danými zkušebními metodami.

²⁵ CGSB-3.517 je kanadská norma, vztahuje se na dva typy nafty s velmi nízkými obsahy síry (typ A, B) pro použití ve vysokootáčkových diesellových motorech.

Při teplotách nad bodem zákalu je HVO bezbarvá, čirá kapalina, bez viditelných nečistot a bez typického aroma, na rozdíl od benzínu či motorové nafty. Bod zákalu vyvolává vytvoření šlemy charakteristického pro motorovou naftu (Váchová & Vozka 2015).

Výhody

Oproti bionaftě má HVO jako dieselové palivo jednoznačně výhodu spočívající v jeho uhlovodíkové povaze. HVO je materiálově kompatibilní s palivovým systémem a vyznačuje se dobrou oxidační stabilitou způsobenou nepřítomností dvojných vazeb kyslíkatých látek. Na rozdíl od bionafty se tedy na produkty HVO nevztahují žádná omezení související s dopravou a skladováním, tudíž lze libovolně využívat distribuční a skladovací systémy určené pro ropná paliva. V mnoha ohledech jsou vlastnosti HVO dokonce lepší než vlastnosti ropné motorové nafty. HVO má zanedbatelnou kyselost a zvýšený stupeň nasycení. Vedle nižšího obsahu kovů (nenapěkají se vstřikovače), kyslíku a síry (nezanáší DFP, Diesel Particulate Filter, filtr pevných částic) je to především vysoké cetanové číslo a s ním související extrémně nízký obsah aromatických uhlovodíků redukujících CČ a zvyšujících kouřivost. Dva posledně jmenované parametry přitom příznivě ovlivňují nejen provozní vlastnosti motoru, ale i emise polutantů. Mezi další patří vyšší podíl vodíku vůči uhlíku (účinnější spalování, vyšší výhřevnost), dále pak nižší schopnost pohlcovat vodu (Šimáček et al. 2017).

Hydrogenovaný olej je ze 100 % obnovitelný, netoxický a udržitelný zdroj energie, snižuje emise GHG z výfukových zplodin až o 90 %²⁶ a je neomezeně mísitelný se stávající minerální motorovou naftou. HVO je také biologicky odbouratelné.

Z rafinérského hlediska je důležité, že většina uhlovodíků vzniklých hydrogenací olejů a tuků spadá do destilačního rozmezí středních destilátů, které jsou tvořeny uhlovodíky s přímým parafinickým řetězem, tzv. *n*-alkany. Ty mají uhlovodíkový řetězec C₁₅–C₁₈ (v minerální motorové naftě je každý z nich zastoupen v množství cca 0,5–2,5 % hm. (Šimáček et al. 2007) a jsou tedy vhodné pro výrobu motorové nafty (Váchová & Vozka 2015).

²⁶ Při započtení celého cyklu, tedy od vypěstování po nádrž.

Pro dosažení žádoucích nízkoteplotních vlastností paliva (CN²⁷, PP, Pour Point, bod tuhnutí²⁸) musí být během výroby optimálně zkombinovány jednotlivé složky s *n*-uhlovodíky a rozvětvenými uhlovodíky pomocí hydroizomerace. Po této úpravě již palivo splňuje i normované nízkoteplotní požadavky na použití v arktických podmínkách a nízkých teplot při létání (CFPP, Cold Filter Plugging Point, teplota filtrovatelnosti, pro letecká biopaliva až -62 °C). Hydrogenované oleje také mohou být upraveny podáním běžně užívaných aditiv pro motorovou naftu. Další vlastnosti jsou velmi podobné syntetické naftě vyrobené technologií GTL či BTL, díky tomu lze katalytickou hydrogenaci také využít pro vylepšení vlastností i jejich meziproductů. Její nespornou výhodou je spoluzpracování s ropnými surovinami a schopnost zpracovat těžce zpracovatelné odpadní produkty (Nikander 2008).

Cetanové číslo u HVO se pohybuje v rozmezí od 75 až do 95 jednotek. Toto je dáno složením HVO (*n*-parafíny a izoparafíny). Ve směsných palivech pak dochází k lineárnímu zvýšení cetanového čísla, které koresponduje se zastoupením jeho složek. HVO se tak jeví jako vhodná přísada pro zvýšení cetanového čísla už díky povaze paliva. Vliv HVO je účinnější ve srovnání s užitím běžných aditiv. Cetanové číslo u HVO se určí lineární extrapolací, kdy je nejprve HVO smícháno s palivem s daným nízkým cetanovým číslem tak, aby výsledná směs měla cetanové číslo pod 70 jednotek v rozsahu měřicí techniky. Cetanový index, primárně definovaný pro standardní motorovou naftu, není vhodné u HVO používat (Neste Renewable Diesel Handbook 2016).

HVO nemá škodlivé účinky FAME. HVO vykazuje snížené emise NO_x (o 6 % hm.) a CO (o 32 % hm.), rovněž i THC (Total Hydrocarbon Emission, celkové uhlovodíkové emise) (o 31 % hm.), což má za následek nižší kouřivost motoru a snížení spotřeby paliva²⁹ (o 6 % hm.), a to bez

²⁷ Cetanové číslo udává vznětovou charakteristiku – tedy i kvalitu – motorové nafty dle obsahu cetanu (hexadekan).

²⁸ Bod tuhnutí (teplota tuhnutí) je bod, ve kterém přechází kapalná forma v pevnou. U amorfních látek bod nelze určit přesně.

²⁹ Stěžejním ukazatelem pro objemovou spotřebu paliva a maximální výkon je hustota. U HVO, díky jejich parafinické povaze a nižší teplotě na konci destilace, se pohybuje kolem 780 kg.m⁻³ a je tedy nižší, než u fosilní motorové nafty s hustotou v rozpětí 800–845 kg.m⁻³. S nižší hodnotou výhřevnosti se obecně dostává motoru méně energie a potřebuje tedy větší množství paliva, aby byl schopen zajistit stejný energetický výkon při částečném zatížení. Rozdílný efekt je u HVO. Toto je dáno tím, že hmotnostní výhřevnost dokáže vykompenzovat část negativního vlivu nižší hustoty. Vyšší hodnota hmotnostní výhřevnosti HVO je dána větším podílem vodíku v HVO – okolo 15,2 % hm., na rozdíl od 13,5 % hm. ve standardní motorové naftě.

změn parametrů motoru nebo jeho ovládacích prvků. HVO rovněž přispívá ke zvýšení akcelerace i výkonu v závislosti na rychlosti a čase (Aatola et al. 2008; Neste Renewable Diesel Handbook 2016).

HVO také netvoří úsady na vnitřních stěnách motoru a neucpává palivové trysky ve formě zapečených polymer. Hydrogenovaný olej podléhá standardu jakosti dle normy ČSN EN 15940 Motorová paliva – Parafinické motorové nafty získané syntézou nebo hydrogenací. Hydrogenovaný olej po izomeraci odpovídá požadavkům normy ČSN EN 590 s výjimkou nižší hustoty (Hönig et al. 2015; Váchová & Vozka 2015).

Z tab. 1.5 vyplývají výhody HVO ve srovnání s jinými palivy. Za pozornost stojí zejména cetanové číslo a teplota filtrovatelnosti. HVO vyniká i oxidační stabilitou. Ze srovnání je vidět, že hodnoty kinematické viskozity a výhřevnosti jsou srovnatelné jak s NM, tak i s SMN30.

Tab. 1.5: Vlastnosti NM, FAME a HVO

Parametr	Jedn.	HVO		100% FAME		Řepkový olej		SMN 30		NM	
		min.	max.	min.	max.	min.	max.	min.	max.	min.	max.
Hustota při 15 °C	kg.m ⁻³	765	800	860	900	910	925	820	860	820	845
Kin. viskozita při 40 °C	mm ² .s ⁻¹	2	4,5	3,5	5	36	36	2	4,5	2	4,5
Výhřevnost	MJ.kg ⁻¹	cca 44,1	-	cca 37,2	-	36	-	40,5	-	cca 42,6	-
Bod vzplanutí	°C	55	-	101	-	300	-	55	-	55	-
Oxidační stabilita při 110 °C	h	20	-	8	-	6	-	-	-	20	-
Maziv. HFRR při 60 °C	µm	-	460	-	460	-	-	-	-	-	460
CFPP	°C	<-40	-20	-	-20	-	-18	-	-20	-	-20
Cetanové číslo	-	70	-	51	-	38	-	51	-	51	-

Zdroj: (Hönig 2016)

Nevýhody

Nízkoteplotní vlastnosti HVO (před hydroizomerací) jsou naprosto nevyhovující. To je dáno vysokým obsahem *n*-heptadekanu (C₁₇) a *n*-oktadekanu (C₁₈). Ty mají sice vysoká

cetanová čísla (105 a 110 jednotek), ale mají zároveň vysoký bod tání – teplotu tuhnutí (+19 a +28 °C) (Nikander 2008).

Uhlovodíkové složení bez obsahu aromatů má za následek horší mazací schopnosti paliva (jen 650 μm). Mazivost hydrogenovaných olejů odpovídá bezsirné motorové naftě zimní třídy nebo GTL. Je nezbytně nutné, aby do těchto paliv byla přidávána aditiva pro zvýšení mazivosti tak, aby byly splněny specifikace ČSN EN 12156-1³⁰ (HFRR High Frequency Reciprocating Rig, přístroj s vysokofrekvenčním vratným pohonem, zaveden je WSD, Wear Sear Diameter, korigovaný průměr oděrové plochy při 60 °C < 460 mm). Je také možné aplikovat běžně používané mazivostní přísady určené pro motorovou naftu s obdobným dávkováním. Při použití tohoto paliva při vyšších koncentracích se tak předpokládá doplnění další zkoušky pro ověření mazacích schopností (Třebický 2015).

Oproti naftě má i nižší hustotu, tj. HVO je lehčí na litr, a proto na rozdíl od nafty má méně energie, tedy i menší objemovou výhřevnost. Naproti tomu hmotnostní výhřevnost HVO je vyšší v porovnání s NM. Obecně je pak problematická dostupnost HVO v distribuční síti. To je způsobeno legislativními problémy (vyhláška o PHM) a také nedořešeným způsobem identifikace HVO³¹ ve srovnání s fosilními palivy kvůli odpočtům emisí (Vaculík 2021).

Dalším problémem je dostupnost vhodných katalyzátorů pro hydroizomeraci – přeměnu *n*-alkanů na izoalkany (Váchová et al. 2019).

1.1.10.4 Oblasti využití HVO

HVO může být použito jako náhrada minerální motorové nafty, protože jejich chemická konzistence je podobná. Díky svému chemickému složení, ale také může nahradit fosilní surovinu i k jiným účelům než jen jako palivo v automobilové dopravě. HVO bylo již použito a testováno v leteckých motorech, kde i jako složka leteckých PHM bylo schváleno normou ASTM jako nový standard syntetického tryskového biopaliva s názvem HRJ (Hydroprocessed

³⁰ ČSN EN 12156-1 je norma pro motorové nafty a technické požadavky a metody jejich zkoušení, konkrétně odhad mazivosti pomocí HFRR.

³¹ V současnosti není možné rozlišit stáří přírodních a syntetických uhlovodíků. Stávající sensorika je určena pro identifikaci FAME. U HVO je nutné zjišťovat stáří metodou radioaktivního uhlíku ¹⁴C (zelený vs. fosilní uhlík).

Renewable Jet). Tato norma povoluje míchání biopaliva vyrobeného hydrogenací rostlinných olejů s tradičním palivem v množství až 50 % obj. pro komerční lety a také u vojenských letadel.

Dále bylo HVO testováno v turbínách, generátorech, transportních lodích, jachtách a pracovních strojích používaných v dolech a na stavbách. Navíc, HVO lze použít v chemickém průmyslu, například jako surovinu pro výrobu obnovitelných plastů nebo také jako obnovitelné rozpouštědlo v barvách (Váchová & Vozka 2015; Neste Renewable Diesel Handbook 2016).

Studie ukazují, že s optimalizovaným vstřikováním biopaliva pro parametry HVO může být dosaženo ještě většího snížení emisí. Také při udržení konstantní spotřeby biopaliva dojde k ještě vyššímu snížení kouřivosti a NO_x , než při užití motorové nafty dle EN 590 (Aatola et al. 2008; Neste Renewable Diesel Handbook 2016).

Řada výrobců ve světě vyvinula a následně otestovala proces výroby hydrogenovaných rostlinných olejů. Jedná se například o Neste Oil (Finsko), Conocophillips (USA and Irsko), Syntroleum (USA), Universal Oil Products (UOP)-Eni (Ente Nazionale Idrocarburi, ropná společnost) (Velká Británie a Itálie), Nippon Oil (Japonsko) a SK Energy (Korea). Některá z těchto paliv získala také své vlastní obchodní názvy jako NExBTL či HVO představující obchodní název používané firmou Neste Oil Corporation. Dále také "Green Diesel" vyráběný UOP-Eni a HBD (Hydrogen-Treating Biodiesel) vyráběný SK Energy (Hönig et al. 2015; Neste Renewable Diesel Handbook 2016).

Hydrogenované oleje svou palivostní charakteristikou mnohem více korespondují s kvalitní bezsirnou motorovou naftou anebo se syntetickou naftou GTL, než s FAME (Nasikin et al. 2009). Hydrogenované oleje disponují velmi dobrými nízkoteplotními vlastnostmi. Bod zákalu nastává i pod $-40\text{ }^\circ\text{C}$. Z těchto důvodů jsou tato biopaliva vhodná pro přípravu tzv. prémiových paliv s vysokým cetanovým číslem a výbornými nízkoteplotními vlastnostmi. Teplota ztráty filtrovatelnosti CFPP prakticky odpovídá i hodnotě zákalu. Pomocí hydrogenace lze produkovat biopaliva s náležitými nízkoteplotními vlastnostmi rovněž z palmových i jiných olejů, rovněž i z živočišných tuků. Metylestery živočišných tuků mají obecně velmi špatnou využitelnost při nižších teplotách. HVO naproti tomu mohou být používány (po hydroizomeraci) celoročně, aniž by byla riskována provozuschopnost stroje anebo problémy v oblasti zásobování palivem. Jak již bylo zmíněno, HVO se neomezují pouze na motorová vozidla, nabízí se perspektiva jejich využití i jako leteckých paliv (Nasikin et al. 2009).

1.8 Ekologické aspekty paliv

Emise znečišťujících látek v ovzduší působí negativně zejména v přízemní vrstvě, kde má silné znečištění negativní vliv na lidský organismus, ekosystémy i materiály. Působí však také v globálním měřítku na klimatické podmínky Země a na její ozónovou vrstvu. Jedním z významných zdrojů znečištění ovzduší je silniční doprava (MPO 2006).

Mezi hojně diskutovaná témata patří zejména tlak na zábory zemědělské půdy pro účely pěstování palivářských plodin, který má za následek ničení přirozených ekosystémů, zvyšuje ceny potravin a znamená v konečném důsledku paradoxně nárůst produkce GHG, hodnotíme-li celý cyklus výroby (včetně např. hnojení dusíkem, dopravu, aj.) a nejen podle úspory fosilních paliv (MPO 2006).

Například bioetanol z cukrové třtiny je z hlediska energetické bilance i úspory emisí oxidu uhličitého bezesporu jedním z neekologičtějších paliv. To však přestává platit, pokud se nové plantáže zakládají vymýcením tropického deštného lesa. Biomasa tropického lesa je bohatá na uhlík a jejím spálením se vyprodukuje tolik oxidu uhličitého, že to ekologický efekt vyprodukovaného biolihu zcela zvrátí. Pokud vezmeme v úvahu i samotnou ztrátu nenarušeného tropického deštného lesa, pak jsou napáchané škody ještě mnohem vyšší. Biopaliva jsou produkována za cenu narušení biodiverzity, hydrologického režimu a dramaticky narůstajícího rizika půdní eroze. Náprava těchto škod je velmi obtížná, ne-li nemožná (Petr 2009).

Mezi nejvíce ekologicky příznivá biopaliva patří ta, která vznikají z odpadní biomasy a recyklovaného potravinářského oleje.

Mezi nepřímé efekty pěstování biopaliv patří zejména změna struktury pěstování plodin. Podpora jedné plodiny od státu vede k rozšiřování oseté plochy na úkor jiné plodiny, která je tím pádem více nedostatková, což se projevuje na její vzrůstající ceně (MPO 2006).

V literatuře lze nalézt řadu prací orientovaných na problematiku vlivu biopaliv na emise. Při hodnocení velmi sledovaných emisí GHG nelze hodnotit pouze emise CO₂ produkované pohonnou jednotkou motorového vozidla. Pro objektivní hodnocení je nutné vzít v úvahu celý řetězec, tj. pěstování, dopravu, výrobu a teprve na konci jsou emise vznikající při spalování paliva v pohonné jednotce motorového vozidla. V případě porovnávaných klasických PHM tento řetězec začíná těžbou a pokračuje dopravou, zpracováním ropy, resp. výrobou PHM, dopravou ke spotřebiteli a končí spalováním paliva v pohonné jednotce motorového vozidla. Tento způsob

hodnocení emisí je proto označován jako WTW (Well to Wheels, od studny po kola, tedy od těžby po spalení). WTW analýza je používána pro hodnocení celkového množství energie potřebné v rámci celého řetězce a hodnocení emisí GHG produkovaných vozidlem na 1 km (MPO 2006).

S ohledem na výše uvedený způsob hodnocení emisí není žádným překvapením skutečnost, že publikované hodnoty emisí GHG se v případě biopaliv pohybují v poměrně širokém rozmezí hodnot. Tyto emise GHG totiž závisí na typu suroviny, se kterým jsou pak spojeny typ použité půdy a způsob jejího obdělávání, použití hnojiv, klimatické podmínky a způsob výroby biopaliva. Hodnotu emisí GHG ovlivňují také předpoklady, ze kterých vychází odhad, resp. určení spotřeby energie potřebné pro pěstování plodin, jejich dopravu, odhad konverzní účinnosti procesu a důležitou roli hraje i způsob využití vedlejších produktů výroby biopaliv (MPO 2006).

Velká část emisí spojených s výrobou biopaliv je spojena s jejich pěstováním. Tyto emise pochází ze dvou zdrojů, a to z výroby dusíkatých hnojiv a dále k nim přispívají také emise oxidu dusného (N_2O) z polí. Protože skleníkový efekt tohoto plynu, jak již bylo zmíněno dříve, je 300krát větší než CO_2 , tak i relativně malé množství emisí tohoto plynu může mít významný vliv na celkovou bilanci emisí GHG. Tak jako v předchozím případě, i emise oxidu dusného opět závisí na pěstované plodině, typu půdy a způsobu jejího obdělávání a na množství použitých umělých hnojiv, resp. hnoje (MPO 2006).

Pro současný stav automobilového průmyslu je charakteristický intenzivní výzkum a vývoj nových technologií, které by umožnily výrazně snížit nežádoucí emise škodlivin a současně udržet, případně ještě zlepšit termickou účinnost spalování paliva. Je ovšem potřeba říci, že výrazné snižování emisí vyžaduje integrovaný přístup k řešení, tj. kombinaci použití moderní pohonné jednotky, progresivního katalytického konvertoru výfukových plynů a kvalitního paliva. Velká pozornost je pochopitelně věnována i snížení spotřeby paliva. Toto snížení vylepšuje ekonomiku provozu vozidla a vede ke snížení emisí škodlivin včetně emisí CO_2 . S ohledem na výše uvedené skutečnosti je pochopitelné, že intenzivní pozornost je věnována i vývoji nových účinných konvertorů výfukových plynů (MPO 2006).

Na základě výsledků získaných v rámci řešení evropského programu EPEFE (European Programme on Emissions, Fuels and Engines, Evropský program o emisích, palivech a technikách motorů) byl mimo jiné učiněn i pokus o jisté zobecnění vzájemných vztahů mezi

emisemi, konstrukcí pohonné jednotky a kvalitou paliva. I když se zatím nepodařilo tyto vztahy zcela objasnit, byly přesto formulovány následující obecnější závěry k této problematice:

- 1) změny kvality paliva bez změn v konstrukci pohonné jednotky nepřinášejí významnější zlepšení kvality ovzduší;
- 2) vliv konstrukce pohonné jednotky na snížení emisí je zhruba 6krát větší, než vliv změn v kvalitě paliva;
- 3) moderní pohonné jednotky vyžadují i použití kvalitnějšího paliva a nového typu vysoce účinného konvertoru výfukových plynů (MPO 2006).

Pokud se týká emisí GHG ve vztahu k použití biopaliv v dopravě, v řadě prací bylo provedeno posouzení publikovaných dat týkajících se porovnání vztažených na 1 km pro klasická kapalná motorová paliva a tzv. klasická biopaliva (tj. biopaliva obsahující 5 % obj. MEŘO, resp. bioetanolu) a byla konstatována následující zjištění:

- 1) bionafta vykazuje ve srovnání s klasickou motorovou naftou 50–80% snížení emisí;
- 2) bioetanol vyrobený z obilí vykazuje ve srovnání s benzinem 20–40% snížení emisí;
- 3) bioetanol vyrobený z cukrové řepy vykazuje ve srovnání s benzinem 30–50% snížení emisí;
- 4) bioetanol vyrobený ze surovin obsahujících celulózu vykazuje ve srovnání s benzinem snížení emisí o 75–100 % (MPO 2006).

V tabulce 1.6 je znázorněn vývoj emisních norem EURO 1-6 a jejich zpřísnování, se kterým se musí potýkat evropští výrobci automobilů.

Tab. 1.6: Přehled emisních norem pro vznětové motory

	CO	NOx	Pevné částice	HC + NOx
Norma	g/km	g/km	g/km	g/km
EURO 1	3,16	-	0,18	1,13
EURO 2	1,00	-	0,08	0,70
EURO 3	0,64	0,50	0,05	0,56
EURO 4	0,50	0,25	0,025	0,30
EURO 5	0,50	0,18	0,005	0,23
EURO 6	0,50	0,08	0,005	0,17

Zdroj: (Přehled emisních norem 2018)

1.9 Kritéria udržitelnosti biopaliv

V ČR³² jsou tzv. kritéria udržitelnosti biopaliv součástí zákona o ochraně ovzduší a navazujícího prováděcího předpisu. Ostatní členské státy EU zavedly své vlastní certifikační systémy.

Podstatnou charakteristikou biopaliv všeobecně jsou i kritéria udržitelnosti. Slouží k tomu, aby – zjednodušeně řečeno – odpověděly na otázky, zda biopaliva přispějí ke snížení emisí GHG, aby plodiny pro biopaliva nezabíraly půdu potravinám, aby nedocházelo k nadměrnému odlesňování, aby se nepoškozovaly motory atd. Pro nastavení určitých hranic slouží definovaná kritéria udržitelnosti, která mají zajistit, že biopaliva budou v souladu se společenskými, ekonomickými a ekologickými požadavky (Hykyšová 2012). Kritériem udržitelnosti se rozumí úspora skleníkových plynů vyjádřená v procentech oproti ekvivalentnímu čistému fosilnímu palivu pro dopravu.

Kritéria udržitelnosti jsou zpracována v Nařízení vlády č. 189/2018 Sb. (Nařízení vlády o kritériích udržitelnosti biopaliv a snížení emisí GHG z PHM) s účinností od 1. 9. 2018.

Toto nařízení zpracovává příslušné předpisy EU a upravuje:

- 1) kritéria udržitelnosti biopaliv;
- 2) základní hodnotu produkce emisí GHG pro fosilní PHM;
- 3) způsob výpočtu emisí GHG z PHM pro dopravní účely a elektřiny pro dopravní účely;
- 4) obsahové náležitosti zprávy o emisích;
- 5) požadavky na biopaliva, která mají nízký dopad v souvislosti s nepřímou změnou ve využívání půdy;
- 6) podmínky ověření snížení emisí z těžby;

³² Dnem 1. 9. 2012 nabyt účinnosti zákon č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší (dále jen „nový zákon“), který nahradil do té doby platný zákon č. 86/2002 Sb., o ochraně ovzduší (dále jen „starý zákon“). Nabytím účinnosti nového zákona došlo k změnám v prokazování splnění kritérií udržitelnosti. Starý zákon zavedl povinnost prodejcům a dovozcům biomasy, výrobcům, dovozcům a prodejcům kapalných nebo plyných produktů určených k výrobě biopaliv a výrobcům, dovozcům a prodejcům biopaliv vydávat k jednotlivým dodávkám biomasy, kapalných nebo plyných produktů určených k výrobě biopaliv nebo k dodávkám biopaliv doklady potvrzující splnění kritérií udržitelnosti. Nový zákon rozšířil povinnost prokazovat splnění kritérií udržitelnosti i na dovozce a prodejce motorového benzínu a motorové nafty s přídavkem biopaliva neuvolněného do volného daňového oběhu v ČR (MZP 2013). (MZP: Ministerstvo životního prostředí)

- 7) požadavky na systém kvality a systém hmotnostní bilance zabezpečující plnění kritérií udržitelnosti a náležitosti dokumentace pěstitele biomasy;
- 8) náležitosti certifikátů podle § 21 odst. 1 až 3 zákona;
- 9) náležitosti samostatného prohlášení pěstitele biomasy o splnění kritérií udržitelnosti, dílčího prohlášení o shodě s kritérii udržitelnosti a prohlášení o shodě s kritérii udržitelnosti a
- 10) obsahové náležitosti dokladu o snížení emisí z těžby (Nařízení vlády č. 189/2018 Sb. 2018).

Pro účely tohoto nařízení se rozumí:

- 11) odpadem odpad podle zákona o odpadech s výjimkou látek, které byly záměrně změněny nebo kontaminovány, aby se staly odpadem;
- 12) lignocelulóзовou vláknovinou vláknovina obsahující lignin, celulózu a hemicelulózu;
- 13) nepotravinářskou celulóзовou vláknovinou vstupní suroviny skládající se především z celulózy a hemicelulózy a mající nižší obsah ligninu než lignocelulóзовé vláknoviny;
- 14) zbytkem ze zpracování látka, která není konečným produktem, jenž má být přímo vyroben v procesu výroby; nejedná se o primární cíl výrobního procesu a proces nebyl záměrně upraven pro jeho výrobu;
- 15) obnovitelnými kapalnými a plynými palivy nebiologického původu používanými v odvětví dopravy jiná kapalná nebo plynná paliva než biopaliva, jejichž energetický obsah je získáván z jiných OZE než z biomasy a která jsou používána v dopravě;
- 16) biopaliva s nízkým dopadem v souvislosti s nepřímou změnou ve využití půdy biopaliva, jejichž vstupní suroviny byly vyprodukovány v režimech, které omezují vytěšňování produkce pro jiné účely, než je výroba biopaliv, a která byla vyrobena v souladu s kritérii udržitelnosti;
- 17) zbytky ze zemědělství, akvakultury, rybolovu a lesnictví zbytky, které pocházejí přímo ze zemědělství, akvakultury, rybolovu a lesnictví; nezahrnují zbytky ze souvisejících odvětví nebo zpracování;
- 18) trvalými kulturami víceleté plodiny, jejichž kmen se zpravidla nesklízí ročně;
- 19) přírodní živící zdroj rafinérské suroviny, který se vyznačuje tím, že:

- a) v ložisku na místě těžby vykazuje hustotu podle Amerického ropného institutu (API, American Petroleum Institute) v hodnotě 10 ° nebo méně v souladu se zkušební metodou D287 Americké společnosti pro zkoušení a materiály;
 - b) jeho průměrná roční hodnota viskozity za teploty panující v ložisku přesahuje hodnotu vypočtenou podle rovnice: viskozita (v centipoisech) = $518,98^{e-0,038T}$; kde T je teplota ve stupních Celsia;
 - c) spadá pod definici dehtových písků pod kódem kombinované nomenklatury (KN) 2714 uvedeným v nařízení Rady (EHS, Evropské hospodářské společenství) ze dne 23. července 1987 č. 2658/87 o celní a statistické nomenklatuře a o společném celním sazebníku, v platném znění, a
 - d) mobilizace zdroje této suroviny se dosahuje těžebním vrtem nebo tepelně podporovanou gravitační drenáží, přičemž tepelná energie se získává převážně z jiných zdrojů, než je samotná těžená surovina;
- 20) ropnou břidlicí zdroj rafinérské suroviny, který se nachází ve skalním ložisku, obsahuje pevné kerogeny a spadá pod definici ropné břidlice pod kódem KN 2714 uvedeným v nařízení Rady (EHS) č. 2658/87; mobilizace zdroje suroviny se dosáhne těžebním vrtem nebo tepelně podporovanou gravitační drenáží;
- 21) konvenční ropou zdroj rafinérské suroviny, který v ložisku na místě původu vykazuje hustotu podle API v hodnotě 10 ° nebo méně v souladu se zkušební metodou D287 Americké společnosti pro zkoušení a materiály a který nespadá pod definici kódu KN 2714 uvedeného v nařízení Rady (EHS) č. 2658/87 (Nařízení vlády č. 189/2018 Sb. 2018).

Kritéria udržitelnosti biopaliv:

- 1) Biopaliva splňují kritéria udržitelnosti, pokud:
 - a) vykazují úsporu emisí GHG podle odstavce 3;
 - b) biomasa použitá k jejich výrobě splňuje kritéria udržitelnosti uvedená v § 4 (kritéria udržitelnosti biomasy) a
 - c) biomasa použitá k jejich výrobě byla vypěstována v souladu s požadavky a normami podle společných pravidel pro režimy přímých podpor v rámci společné zemědělské politiky EU, jde-li o biomasu vypěstovanou na území členského státu EU;

- 2) Biopaliva vyrobená z odpadu nebo zbytků, které nepocházejí ze zemědělství, akvakultury, rybolovu nebo lesnictví, splňují kritéria udržitelnosti, pokud vykazují úsporu emisí GHG podle odstavce 3;
- 3) Úspora emisí GHG vzniklých během úplného životního cyklu biopaliva oproti emisím GHG vzniklých během úplného životního cyklu referenční fosilní PHM musí činit nejméně:
 - a) 35 % do 31. prosince 2017 v případě biopaliv vyrobených ve zpracovatelském zařízení uvedeném do provozu do 5. října 2015 včetně;
 - b) 50 % od 1. ledna 2018 v případě biopaliv vyrobených ve zpracovatelském zařízení uvedeném do provozu do 5. října 2015 včetně, nebo
 - c) 60 % v případě biopaliv vyrobených ve zpracovatelském zařízení uvedeném do provozu po 5. říjnu 2015.
- 4) Úspora emisí GHG vzniklých během úplného životního cyklu biopaliva oproti emisím GHG vzniklých během úplného životního cyklu referenční fosilní PHM se stanoví:
 - a) použitím standardních hodnot úspor emisí GHG pro biopaliva uvedených v části A přílohy č. 1 k tomuto nařízení;
 - b) výpočtem ze skutečných hodnot emisí GHG při používání biopaliv zjištěných způsobem uvedeným v části B přílohy č. 1 k tomuto nařízení, nebo
 - c) výpočtem podle vzorců uvedených v bodech 1 a 3 části B přílohy č. 1 k tomuto nařízení za použití některých dílčích standardních hodnot emisí GHG pro biopaliva uvedených v části C přílohy č. 1 k tomuto nařízení.
- 5) Hodnota emisí GHG vzniklých během úplného životního cyklu referenční fosilní PHM činí 83,8 g CO₂_{ekv}/MJ (Nařízení vlády č. 189/2018 Sb. 2018).

Kritéria udržitelnosti biomasy:

- 1) Biomasa splňující kritéria udržitelnosti nesmí pocházet z půdy, která měla ke dni 1. ledna 2008 nebo později jeden z uvedených statusů:
 - a) les a jiná zalesněná plocha s původními druhy, kde nejsou žádné viditelné známky lidské činnosti a kde nejsou významně narušeny ekologické procesy;
 - b) oblast stanovená:
 - i. právním předpisem nebo příslušným orgánem k účelům ochrany přírody, pokud pěstování biomasy zasahuje do tohoto účelu, nebo

- ii. rozhodnutím Evropské komise podle čl. 7c odst. 5 ve spojení s čl. 7b odst. 3 písm. b) bodem ii) směrnice Evropského parlamentu a Rady 98/70/ES ze dne 13. října 1998 o jakosti benzínu a motorové nafty a o změně směrnice Rady 93/12/EHS, v platném znění, za účelem ochrany vzácných nebo ohrožených ekosystémů nebo druhů, pokud pěstování biomasy zasahuje do uvedených účelů ochrany přírody, nebo
 - c) vysoce biologicky rozmanitý travní porost určený podle přímo použitelného předpisu EU stanovujícího kritéria a zeměpisné oblasti k určení vysoce biologicky rozmanitých travních porostů, a to
 - i. travní porost, který by bez lidského zásahu zůstal zachován jako takový a který stále vykazuje přirozené složení druhů a ekologické charakteristiky a procesy, nebo
 - ii. porost, který by bez lidského zásahu nezůstal zachován jako travní porost a je druhově bohatý a neznehodnocený, pokud není prokázáno, že získávání biomasy je nezbytné k uchování statusu travního porostu.
- 2) Biomasa splňující kritéria udržitelnosti nesmí pocházet z půdy, která byla ke dni 1. ledna 2008:
- a) půdou pokrytou nebo nasycenou vodou trvale nebo po významnou část roku;
 - b) plochou o rozloze větší než 1 hektar se stromy vyššími než 5 metrů a pokryvem koruny tvořícím více než 30 % nebo se stromy schopnými dosáhnout těchto limitů v daném místě, nebo
 - c) plochou o rozloze větší než 1 hektar se stromy vyššími než 5 metrů a pokryvem koruny tvořícím 10 až 30 % nebo se stromy schopnými dosáhnout těchto limitů v daném místě, pokud není prokázáno, že při uplatnění způsobu výpočtu stanoveného v části B přílohy č. 1 k tomuto nařízení je zásoba uhlíku v oblasti předtím, než došlo k přeměně půdy, a po její přeměně taková, že by podmínky stanovené v § 3 (kritéria udržitelnosti biopaliv) odst. 3 byly splněny.
- 3) Ustanovení odstavce 2 se nepoužije, má-li půda stále status uvedený v odstavci 2 písm. a), b) nebo c) nebo jej měla v době, kdy byla biomasa získána;
- 4) Biomasa splňující kritéria udržitelnosti nesmí pocházet z půdy, která byla ke dni 1. ledna 2008 rašeliništěm, pokud není prokázáno, že její pěstování a získávání nezahrnuje odvodňování dříve neodvodňované půdy (Nařízení vlády č. 189/2018 Sb. 2018).

Základní hodnota produkce emisí GHG pro fosilní PHM a způsob výpočtu emisí GHG z PHM pro dopravní účely a elektřiny pro dopravní účely:

- 5) Základní hodnota produkce emisí GHG pro fosilní PHM činí 94,1 g CO₂ ekv/MJ;
- 6) Způsob výpočtu emisí GHG z PHM pro dopravní účely a elektřiny pro dopravní účely je stanoven v příloze č. 2 k tomuto nařízení (Nařízení vlády č. 189/2018 Sb. 2018).

V zemích EU jsou kritéria udržitelnosti zakotvena ve Směrnici 2009/28/ES, o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů (dále jen RED³³). Požadavky na udržitelnost zahrnují úspory emisí GHG v rámci celého výrobního řetězce, změny ve využití půdy a zásobách uhlíku, ochranu biodiverzity, environmentální požadavky na pěstování plodin a požadavky na sledovatelnost. Problematika udržitelnosti biopaliv je řešena také novelou Směrnice o kvalitě paliv 98/70/ES přijatou v roce 2009, ve které jsou stanoveny redukční cíle pro emise CO₂ v rámci celého sektoru dopravy. Cílovou hodnotou je dosažení 10% úspor emisí CO₂ v roce 2020³⁴ ve srovnání se stavem v roce 2010. Tento cíl je dosažitelný při minimálním podílu 15 % biopaliv (Hykyšová 2012).

Jedním z nástrojů kritérií udržitelnosti jsou certifikáty. Členské státy jsou povinny zavést systém certifikace udržitelnosti biopaliv a biokapalin do své legislativy. Nejdále je v tomto směru Německo, kde se využívají dva systémy certifikace udržitelnosti biopaliv: ISCC (International Sustainable and Carbon Certification, mezinárodní systém certifikace biomasy a biopaliv) a REDcert (německá organizace poskytující certifikaci v oblasti biopaliv) (Hykyšová 2012).

Ve Velké Británii byl zaveden závazek dosažení minimálního podílu biopaliv prostřednictvím Renewable Transport Fuels Obligation (RTFO, závazek obnovitelných pohonných hmot), přičemž britská agentura pro obnovitelná paliva (RFA, Renewable Fuel Association) dohlíží nad sledováním kritérií udržitelnosti. Ve Švédsku je tato problematika řešena prostřednictvím dvoustranné dohody mezi největším švédským dovozcem a čtyřmi brazilskými výrobci etanolu. V USA jsou kritéria udržitelnosti biopaliv legislativně řešena v rámci zákona Energy Independence Security Act. Požadavek na úspory emisí GHG je v případě

³³ Renewable Energy Directive. RED II: Renewable Energy Directive pro období po roce 2020

³⁴ Směrnice EU uvádí, že do 10% podílu budou započítávat pouze ta paliva, u nichž je úspora emisí GHG v celém životním cyklu oproti klasickým palivům minimálně 35 %, od 1. 1. 2017 se pak podíl zvyšuje na minimálně 50 %. U biopaliv ze zařízení spuštěných po 1. 1. 2017 je pak hranice alespoň 60 % úspory.

biopaliv první generace 20 % a v případě druhé generace 50 % v porovnání se standardním fosilním palivem. Jednotlivé státy však mohou mít své vlastní standardy. Například kalifornský Low Carbon Fuel Standard (LCFS) požaduje úsporu 10 % emisí GHG do roku 2020. Tento standard rovněž počítá s nepřímými emisemi souvisejícími se změnami ve využití půdy (Hykyšová 2012).

V Nizozemí byl spuštěn certifikační systém pro biomasu v lednu 2011. Systém vychází z holandské technické normy NTA 8080, která popisuje požadavky pro posuzování udržitelnosti pevných, kapalných a plyných biopaliv a biokapalin (Hykyšová 2012).

Využití biopaliv a jejich povinné přimíchávání do paliv je každodenním tématem. S postupem doby se zdá, že tolik oslavované příměsi jsou příčinou ekologických katastrof, způsobují hladomory, zvyšují ceny potravin, mizí kvůli nim tropické pralesy, ničí se jimi motory aut... Z těchto důvodů vyvstávají otázky: Je jejich výroba ekonomicky a ekologicky udržitelná? Měly by být subvencovány státem?

2. Cíle disertační práce

Cílem disertační práce je navrhnout a ověřit možnost využití nestandardních biopaliv ve vznětových motorech. Současně tak přispět k poznání v problematice biopaliv, která v dnešní době hraje významnou roli na trhu s PHM.

Cíl disertační práce je rozdělen v rámci publikovaných experimentů na několik dílčích cílů, jejichž zaměření vychází z rozboru současného stavu hodnocené problematiky.

- 1) Standardizace odpadních rostlinných olejů pomocí biobutanolu jakožto náhrada za FAME;
- 2) Dimethyleter jako alternativa k motorové naftě;
- 3) Ekonomické zhodnocení vodíku jakožto alternativního pohonu v rámci ČR;
- 4) Zhodnotit vliv vybraných biopaliv na daný typ motoru, vyhodnocení fyzikálně-chemických parametrů a emisí;
- 5) Navrhnout a ověřit možnost využití hydrogenovaných rostlinných olejů ve směsích s motorovou naftou a bionaftou;
- 6) Porovnat směsi HVO s F-T naftou ve směsích s konvenční naftou. Potvrdit vhodnost využití měřených směsí pro spalovací motory.

2.1 Hypotézy disertační práce

Práce má za cíl ověřit následující hypotézy:

- 1) Příměs HVO uspoří škodlivé emise a sníží výkonnostní parametry směsného biopaliva;
- 2) Příměs biobutanolu sníží cetanové číslo a ohrozí mazivostní parametry směsného biopaliva;
- 3) Vysoké cetanové číslo HVO bude kompenzovat nízké cetanové číslo biobutanolu;
- 4) Biobutanol standardizuje směs pro užití rostlinných olejů pro vznětové motory při zastoupení vyšším než 50 %;
- 5) Tlak par dimethyleteru bude při 20 °C v rozmezí 400 až 600 kPa.
- 6) Směsi HVO v konvenční naftě a syntetické nafty (F-T syntéza) v konvenční naftě v poměru do 50 % budou splňovat normu EN 590.

Předpokládané metody řešení

- 1) Rešerše stávajících poznatků v oblasti obnovitelných paliv a legislativních předpisů;
- 2) Popis kvalitativních požadavků na konvenční motorová paliva;
- 3) Experimentální vyhodnocení charakteristik jednotlivých nestandardních biopaliv.

Pokusy byly realizovány na pracovištích FAPPZ ČZU v Praze, TF ČZU v Praze, ORLEN UniCRE a.s. v Litvínově. Pro dosažení cílů disertační práce bylo použito laboratorního a přístrojového vybavení následujících pracovišť:

- 1) Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů, Katedra chemie;
- 2) Česká zemědělská univerzita v Praze, Technická fakulta, Katedra vozidel a pozemní dopravy;
- 3) ORLEN UniCRE a.s. v Litvínově.

Laboratorní zkoušky testovaných paliv byly provedeny podle normovaných postupů podle norem:

- 1) ČSN EN 228 Motorová paliva – Bezolovnaté automobilové benziny – Technické požadavky a metody zkoušení;
- 2) ČSN EN 590 Motorová paliva – Motorové nafty – Technické požadavky a metody zkoušení;
- 3) ČSN EN 14214 Motorová paliva – Metylestery mastných kyselin (FAME) pro vznětové motory – Technické požadavky a metody zkoušení.

2.2 Metody měření

Pro stanovení vlastností paliv byly použity následující metody měření:

- 1) hustota při 15 °C podle ČSN EN ISO 3675 Stanovení hustoměrem a dle ISO 12185:1996;
- 2) destilační zkouška podle ČSN EN ISO 3405 Stanovení destilační křivky při atmosférickém tlaku;
- 3) cetanové číslo podle ČSN EN ISO 5165 Motorová metoda a dle ASTM D7668–17;
- 4) cetanový index podle ČSN EN ISO 4264 Výpočet cetanového indexu paliv na bázi středních destilátů rovnicí o čtyřech proměnných;

- 5) bod vzplanutí podle ČSN EN ISO 2719 Stanovení bodu vzplanutí v uzavřeném kelímku podle Penskyho-Martense;
- 6) mazivost, korigovaný průměr oděrové plochy (WSD 1,4) při 60 °C podle ČSN EN ISO 12 156-1;
- 7) viskozita při 40 °C podle ČSN EN ISO 3104 Stanovení kinematické viskozity a výpočet dynamické viskozity;
- 8) CFPP podle ČSN EN 116 Stanovení filtrovatelnosti CFPP;
- 9) bod zákalu podle ČSN EN 23015 Stanovení teploty vylučování parafinů;
- 10) oxidační stabilita při 110 °C podle ČSN EN 14112 Stanovení oxidační stability (zrychlený oxidační test);
- 11) oxidační stabilita rostlinných olejů pomocí metody Rancimat podle EN 15 751;
- 12) objemové a výhřevnostní hodnoty na isoperiobolickém kalorimetru IKA C200 (IKA, Německo) dle ISO 1928 a pomocí LECO AC600 Semi-Automatic Calorimeter dle DIN 51900-2;
- 13) závislost tlaku par na teplotě podle ASTM D 323;
- 14) bod varu podle EN ISO 3405;
- 15) rozpustnost vody v dimethyleteru pomocí Coulometru DME;
- 16) opacita výfukových plynů opacimetrem Atal AT-605 (Atal Tábor) podle ECE R24;
- 17) provozní parametry testovaného vozidla v jízdním cyklu NEDC;
- 18) klasifikace PM byla analyzována pomocí EEPS (Engine Exhaust Particle Sizer) TSI model 3090;
- 19) plynné emise pomocí analyzátoru emisí VMK (VMK-RTG, Praha);
- 20) stanovení uhlovodíků na plynovém chromatografu Agilent Technologies 7890A vybaveném autosamplerem, kapilární křemennou kolonou SPB-2560 a plamenoionizačním detektorem (FID, Flame Ionization Detector);
- 21) spotřeba paliva byla měřena pomocí laboratorní váhy Vibra AJ 6200 (Shinko Denshi CO, Tokyo);
- 22) Obsah dusíku a síry pomocí Trace SN Cube Instrument dle standardu ASTM D5453 and ASTM D4629.

K vyhodnocení experimentů byly použity programy Statistica, Microsoft Excel, Statgraphics, Mathcad, Star Chromatography Workstation vs. 4.51, Matlab R2015a a R 4.0.2. Volba grafického znázornění jednotlivých výsledků měření představuje kombinaci těchto programů s ohledem na přehlednost vyhodnocení.

3. Praktická část

Praktická část práce ukazuje přehled vydaných a k vydání připravených článků týkajících se obnovitelných paliv. Články jsou řazeny chronologicky:

- 3.1 Hönig, V., Pexa, M., Mařík, J., Linhart, Z., & Zeman, P. (2017). Biobutanol Standardizing Waste Cooking Oil as a Biofuel. *Polish Journal of Environmental Studies*, 26(1). DOI: 10.15244/pjoes/64466
- 3.2 Zeman, P., Hönig, V., Procházka, P., & Mařík, J. (2017). Dimethyl ether as a renewable fuel for diesel engines. *Agronomy Research*. DOI: 10.15159/AR.17.067
- 3.3 Obergruber, M., Hönig, V., Procházka, P., & Zeman, P. (2018). Energy analysis of hydrogen as a fuel in the Czech Republic. *Agronomy Research*. DOI: 10.15159/AR.18.015
- 3.4 Kotek, M., Mařík, J., Zeman, P., Hartová, V., Hart, J., & Hönig, V. (2019). The impact of selected biofuels on the Skoda Roomster 1.4 tDi engine's operational parameters. *Energies*, 12(7), 1388. DOI: 10.3390/en12071388
- 3.5 Zeman, P., Hönig, V., Kotek, M., Táborský, J., Obergruber, M., Mařík, J., ... & Pechout, M. (2019). Hydrotreated vegetable oil as a fuel from waste materials. *Catalysts*, 9(4), 337. DOI: 10.3390/catal9040337
- 3.6 Hönig, V., Zeman, P., Jenčík, J., Hájek, J., Vráblík, A., Černý, R., Herink, T. (2022). Vyhodnocení motorové nafty a jejích směsí s aditivy z hlediska palivových směsí (2022). Článek je připraven k publikování.

3.1 Biobutanol Standardizing Waste Cooking Oil as a Biofuel (2017)

Článek pojednává o odpadních rostlinných olejích a jejich nevhodnosti pro použití ve spalovacích motorech z důvodu špatné oxidační stability a karbonizace vstříků a pístů. Tyto vlivy lze částečně kompenzovat příměsí biobutanolu. Výhodou je, že není potřeba úprav motorového ústrojí.

Navržená metoda standardizace odpadních olejů biobutanolem je vhodná alternativa k používání FAME. Palivo s příměsí biobutanolu se svými parametry blíží normě FAME EN 14 214 ale i normě EN 590 pro motorovou naftu.

Směs 60 % biobutanolu a 40 % odpadních olejů byla prokázána jako vhodný poměr obou složek.

Biobutanol Standardizing Waste Cooking Oil as a Biofuel

Vladimír Hönig^{1*}, Martin Pexa², Jakub Mařík³, Zdeněk Linhart⁴, Petr Zeman¹

¹Department of Chemistry, Faculty of Agrobiolgy, Food and Natural Resources, Czech University of Life Sciences Prague, Czech Republic

²Department for Quality and Dependability of Machines, Faculty of Engineering, Czech University of Life Sciences Prague, Czech Republic

³Department of Vehicles and Ground Transport, Faculty of Engineering, Czech University of Life Sciences Prague, Czech Republic

⁴Department of Management, Faculty of Economics and Management, Czech University of Life Sciences Prague, Czech Republic

Received: 19 July 2016

Accepted: 3 August 2016

Abstract

Waste vegetable fats are standardised by biobutanol in this article while replacing biodiesel. Viscosity, density, cold filter plugging point of fuel blend, oxidation stability, and flash point were measured to confirm that a fuel is so close to a fuel standard that it is possible to use it in engines without modification. Results of this analysis have allowed us to propose a new fuel product with the preliminary title BUTVO_60, which symbolises 60% biobutanol and 40% waste vegetable oil. Performance and emission parameters of this new fuel product were tested in a Zetor 8641 tractor with a Forterra supercharged diesel engine. The resulting 30% decrease in power was reached by measuring with an AW NEB 400 dynamometer at PTO, while maintaining 38% torque reserve. But by increasing fuel intake the engine maintained a stable performance. Nitrate emissions and BUTVO_60 particles were considerably lower at the non-road steady cycle (NRSC) test. In contrast to biodiesel, BUTVO_60 fuel also has kept the fuel system cleaner while minimizing carbon, impurities, sediments, and so on. The objective of this article is to allow the use of waste vegetable cooking oils as fuel while replacing biodiesel. The side effect of the proposed method is the ability of decentralised blending at places where local waste cooking oil emerges. No technology in either investment is needed in fuel processing or engine adaptation of fuel oils.

Keywords: vegetable oil, biobutanol, diesel engine, non-road steady cycle, emissions

Introduction

The EU action plan for transport fuels defines fuel alternatives up to the year 2020. Also, the changed objectives of 20% of energy and 10% of renewable fuels in the EU renewable energy directive 2009/28/EC confirm the need and share of renewable transport fuels due to 98% EU dependence on fossil fuel imports. Biodiesel from methyl ester of rapeseed oil and bioethanol are the most often used biofuels in Europe. The idea of using vegetable oils in engines was tested by Rudolf Diesel already in 1895, and two opposing opinions about using vegetable oils in engines were discussed recently [1-2]. Engine designers and manufacturers fear fuel pump and engine damage from vegetable oils, predominantly due to high oil density and viscosity. This opinion is justified by damage to engines when vegetable oil is used or an engine has not adapted properly to oil consumption by people trying to save money.

Vegetable oil is a blend of triacylglycerols with little impurities of fatty acids. Peroxides, polymers, radicals, and other substances appear in the oil as a result of chemical reactions during frying. These frying products are unsuitable for human consumption. Therefore, frying oil must be replaced, burned, or eventually recycled [3].

Used waste vegetable frying oils, if further processed, can be used in the energy, building construction, or forestry sectors. Physically processed waste oils can be mixed with fuels to save other natural resources. Waste vegetable oils for heat or electricity production must only be purified. Regeneration of oil is a more demanding procedure as distillation or refinement are needed. But regenerated oils can be broadly used, and both purified and regenerated waste oils can decrease EU imports of fossil fuels according to a recent trend searching for new alternatives. Biofuels decrease GHG pollution, the greenhouse effect, and climate warming as the assimilation effect must be subtracted from pollution of burned fuel. Also, biodegradability of biofuels is positive from the environmental point of view, especially if used in agriculture, forestry, or areas protecting water, biodiversity, or other resources [4-5].

But the negatives of vegetable oil also should be mentioned. Vegetable oils have especially high viscosity, which exceeds the standard value for diesel fuel. The problem of viscosity is solved chemically by esterification or by heating oil in a two-tank fuel system.

There are two ways decreasing oil viscosity and density allowing use of its calorific value as fuel. Firstly, chemical vegetable oil processing of fuel into fatty acid methyl ester is done by biofuel producers [6]. Rapeseed oil, palm oil, soybean oil, and sunflower or other oil crops are used for trans-esterification (the chemical reaction with methanol or, rarely, ethanol) resulting in:

- Rapeseed methyl ester (RME).
- Sunflower methyl ester (SME).
- Soya methyl ester (SOME).
- Waste used oil methyl ester (WUOME).
- Rape thyl ester (REE), etc.

RME is the most widespread biofuel used in Europe. Rapeseed oil is pressed out of rapeseeds with consequent transesterification [7]. Density, viscosity, calorific value, and combustion of RME are very close to diesel properties, but still different. Diesel fuel properties are set by EN 590 standards, which are adapted for biodiesel by EN 14 214 for fatty acid methyl ester (FAME). Recently, up to 7% vol. of biodiesel is an obligatory blend with diesel fuel according to the EU directive. The higher vol. of biodiesel (for example FAME in the form of RME) in blends with diesel fuel can also be used if recommended by an engine producer. Performance parameters of 30% RME blend are decreased by 3-5%. Therefore, its consumption increases by approximately 7%. RME also penetrates into oil in the engine, shortening its replacement interval.

Secondly, warming up the pure vegetable oil significantly decreases its viscosity, allowing its use in engines directly without transesterification. But different vegetable oil parameters opposite of diesel fuel must be fully respected (Table 1) by engine fuel system adaptation, for example by the installation of a two-fuel-tank system (Fig. 1).

The engine starts on diesel fuel and after the vegetable oil is warmed up, decreasing viscosity, the fuel system switches to the vegetable oil tank.

Three percent of the total chemical energy of vegetable oil is used for oil processing (crushing, filtration, cleaning, and pumping) as opposed to more complex biodiesel processing (+ esterification, + distillation, + conditioning, + transport, + methanol production), which consumes 17% of total energy of vegetable oil. Biofuel is processed in big centralised factories [8]. Therefore, direct combustion of vegetable oil allows decentralisation, while investment into such biodiesel factories have not been made.

Bioethanol, which is a product of sugar beet or cereals in the EU, is mandatorily added to gasoline [9].

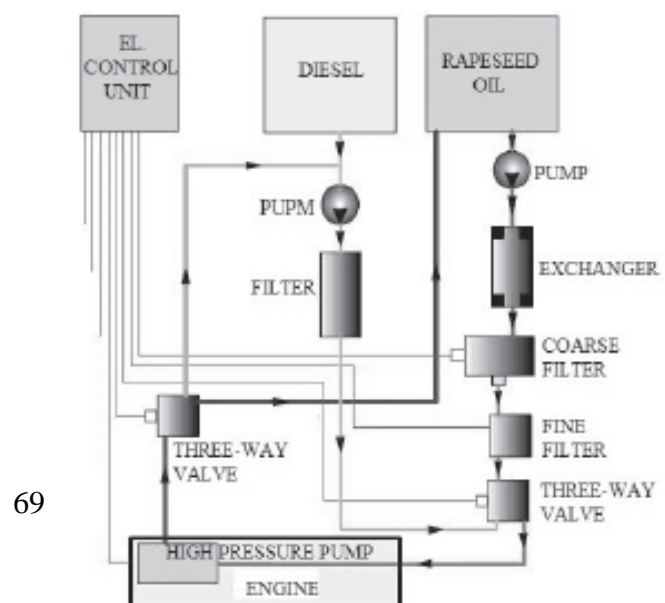


Fig. 1. Two-fuel-tank system.

Table 1. Parameters of selected fuels.

Properties	Diesel	RME	Rapeseed oil
Kinematic viscosity ($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	-25°C	5-30	300
	0°C	3-14	10
	20°C	2-8	6.3-8.1
	100°C	0.7-2	1.7
Weight calorific value ($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	42.5	37.1-40.7	37.4
Volume calorific value ($\text{MJ}\cdot\text{l}^{-1}$)	35.2	32.7	34.4
Combustion heat ($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	45.3	39.1-42.9	39.6
Cetane number (-)	45	54-55	35-50
Density ($\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}$)	0.8-0.86	0.87-0.88	0.91-0.94
Flashpoint (°C)	min. 55	130	300-330
Freezing point (°C)	-12-0	-7	-18-0
Molecular weight (-)	200	850-900	300

Bioethanol blends are standard only in gasoline engines, because fuel parameters differ significantly from diesel fuel. Especially its low flammability (cetane number is just 8) must be increased by additives and a diesel engine must be adapted. The compression of a diesel engine must be increased, with a second tank for bioethanol and the blending unit offsetting difficulties of blending and low lubricity of bioethanol with diesel fuel added [10-11].

Alcohol biobutanol is a second-generation biofuel suitable for blending vegetable oils for fuel purposes. Similarly to bioethanol, it is produced from sugary and starchy crops. But it can also be made of whey, waste glycerol, and single-cell algae-cumulating starch. Cellulose as source material for bioethanol and biobutanol is frequently discussed under the second-generation biofuels agenda. Releasing glucose from cellulose of straw, waste paper, or energy crops is part of an emotional discussion about second-generation biofuels, which makes the processing more costly. Properties of both microbiota and organic material must fit. *Clostridium acetobutylicum* and *Clostridium beijerinckii* are able to digest monosaccharides, disaccharides, and oppose yeast and polysaccharides (starch), but they don't have enzymes, allowing for fermentation of polysaccharides of cellulose or hemicellulose. Such raw materials through hydrolysis must be disassembled to simple sugars by hydrolytic enzymes of diluted acids [12-13].

Clostridium acetobutylicum to *Clostridium tyrobutyricum* is a breakthrough invention allowing principal improvement of biobutanol production with conversion 4,64 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ or 42-45% from glucose. *Clostridium acetobutylicum* is maximising conversion of glucose to butyric acid and hydrogen. *Clostridium tyrobutyricum* then converts the acid to biobutanol. This new technology

Table 2. Chemical and physical properties of substances.

Properties	Butanol	Ethanol
Chemical composition	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
Density at 20°C ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0.8097	0.7894
Kinematic viscosity at 20°C ($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	1.52	3.64
Molecular weight ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	74.124	46.070
Melting point (°C)	-88.62	-114.1
Boiling point (°C)	117.66	78.29
Calorific value ($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	26.8	32.5
Evaporation heat ($\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)	0.92	0.43
Vapour pressure according to Reid (RVP) (kPa)	19.3	18.6
Solubility of water in substance (% wt.)	7.45	∞
Aqueous azeotrope (-)	57.5%; 92.7°C	96%; 78.17°C
Oxygen content (% wt.)	34.7	21.6
Octane number RON (-)	106-130	94
Octane number MON (-)	89-103	80-81

doesn't produce such by-products as lactic acid, propionic acid, acetone, isopropanol, ethanol, and others opposed to former ABE technology. Processing is continuous in two fermenters, followed by centrifuges and semipermeable membrane separation of biobutanol and water from other material. Only 10% of water in biobutanol before final distillation starts decreases energy consumption of this technology. Released hydrogen in the first part of the processing would improve energy balance of the processing by 18%. Selected properties of bioethanol and biobutanol (Table 2) are compared with specific energy content of fuel blend with air under stoichiometry (Table 3). The higher specific energy value, the higher performance of engines [14-15].

The volume of vegetable oil used for frying has increasing enormously in recent years due to changing diets. But collected used waste vegetable oils are of very different quality. Some food companies replace food frying oils according to a sum of temperatures, but local

Table 3. Specific energy (after fuel fully evaporated in stoichiometry test of air/fuel 1.00; $t = 25^\circ\text{C}$, $p = 1$ bar).

Substance	Energy content in blend	
	$\text{kJ}\cdot\text{l}^{-1}$ of blend	Relative value
Isooctane (rel. value 100)	3.420	1.00
Ethanol	3.410	0.997
Butanol	3.440	1.006
Hydrogen	2.920	0.854

fast-food stands may fry food in vegetable oil until it looks like liquid asphalt. No chemical transformation of such materials can transform vegetable oil in such a condition into quality biofuel. Trans-esterification can repair neither totally broken oxidation stability nor high carbonisation residue, which is composed of sediments, varnishes, and resins [16-17].

Low temperature properties and oxidation stability are other problems typical of methyl esters (biodiesel) from waste oil. Carbonisation of sediments on pistons in engine cylinders can shorten its life cycle unless decarbonisation is frequently made. The injection part of the fuel system is more negatively influenced by carbonisation than pistons causing engine collapse [18-19].

Therefore, such waste vegetable oil was standardised by biobutanol blends in further experiments. The objective is to replace FAME by waste rapeseed oil in blends with biobutanol as fuel for unmodified diesel engines. The main idea of this article is to standardise fuel by blending oil to treat its high viscosity, density, and bad low-temperature properties and oxidation stability. Firstly, results of chemical analyses of biobutanol and used waste rapeseed oil blends are listed. Secondly, the performance and emission parameters of these biobutanol and waste rapeseed oil fuel blends was measured on a Zetor 1204 tractor with a Forterra 8641 supercharged diesel engine to demonstrate operability. Obtained results are compared with competitive fuel blends.

Experimental Procedures

Used waste vegetable oil was received from the Czech University of Life Sciences in Prague. Tested n-butanol (further called butanol) was in p.a. quality (LachNer, Ltd.). Further teranitromethane (Sigma-Aldrich, Ltd.) was used. Parameters of the resulting blend were evaluated according to EN 590 standards (valid for diesel fuel) and EN 14214 for FAME. Firstly, impurities and food waste were filtered out of the oil using two filters with different densities. Secondly, dehydration was applied.

Blends of oil and butanol for further analyses and fuel performance tests were prepared. The following tests of blends were made:

1. Density at 15°C by EN ISO 3675
2. Kinematic viscosity at 40°C by EN ISO 3104
3. Cold filter plugging point (CFPP) by EN 116
4. Flash point by EN 2719
5. Oxidation stability of vegetable oil according to EN 15 751
6. Oxidation stability of butanol by EN ISO 7536
7. Cetane number by EN ISO 5165

Oxidation stability of used waste vegetable oil was done using the Rancimat method according to standard EN 15751. The sample was aerated by 10 dm³·h⁻¹ in a 110°C thermostat. Volatile oxidation products were absorbed in distilled water in a container. Conductivity of solution was measured by electrode. Increasing conductivity caused by carboxyl acids with short chain (i.e., formic

acid), which emerged as secondary products of oxidation. The conductivity curve in time shows an induction period as the time delay between the beginning of the test and fully developed oxidation reactions. Oxidation stability of butanol was assessed according to EN ISO 7536 from 50 ml samples under 700 kPa oxygen pressure. This standard is valid for assessing oxidation stability of gasoline according to EN 228. Pressurized containers filled with oxygen under 100°C were used for measurements of pressure until the oxidation reaction with a consequent decrease of oxygen content in a container occurs. The resulting induction period (IP) is the time interval until oxidation reaction decreases pressure in the container.

The objective of these experiments was to assess the minimal difference of measured composition of butanol and oil from the standard for diesel fuel according to EN 590 (eventually EN 14 214) for methyl ester excluding any engine adaptation.

Measurements of engine performance (Table 4 and Fig. 2) were performed on the Zetor tractor. The AW NEB

Table 4. Principal technical parameters of the Zetor Forterra 8641 tractor (according to the manufacturer).

Parameter	Value
Rated engine power according to ECE 24 (kW)	60
Rated speed (min ⁻¹)	2,200
Maximum torque (Nm)	351
Specific consumption at rated power (g·kWh ⁻¹)	253
Maximum over speed revolutions (min ⁻¹)	2,460
Idling speed (min ⁻¹)	750



Fig. 2. AW NEB 400 dynamometer.

Table 5. Principal technical parameters of the AW NEB 400 dynamometer.

Parameter	Value
Maximum torque at PTO (Nm)	2,850
Maximum speed VH (min ⁻¹)	3,200
Maximum braking power (kW)	343
Maximum braking power at PTO speeds 540 min ⁻¹ (kW)	149
Maximum braking power at PTO speeds 1000 min ⁻¹ (kW)	298
Measurement error (%)	2
Weight dynamometer without cooling water (kg)	586
The volume of cooling water tank (l)	370

400 dynamometer at PTO is shown in Table 5 and Fig. 2. A Macnaught MSeries FlowMeter M2ASP-1R fuel meter with two flow meters was installed in the engine's fuel system (Table 6). The first flow measured the supplied flow to the engine. The second flow measured fuel returning to the tank. Oil, air, and fuel temperatures plus air pressure were measured by sensors. A Brain Bee exhaust gas analyzer measured emission components (Table 7, Fig. 3), and the tractor's fuel tank was disconnected from the fuel system during the experiment. A 30-l canister with actually tested fuel blend was used instead.

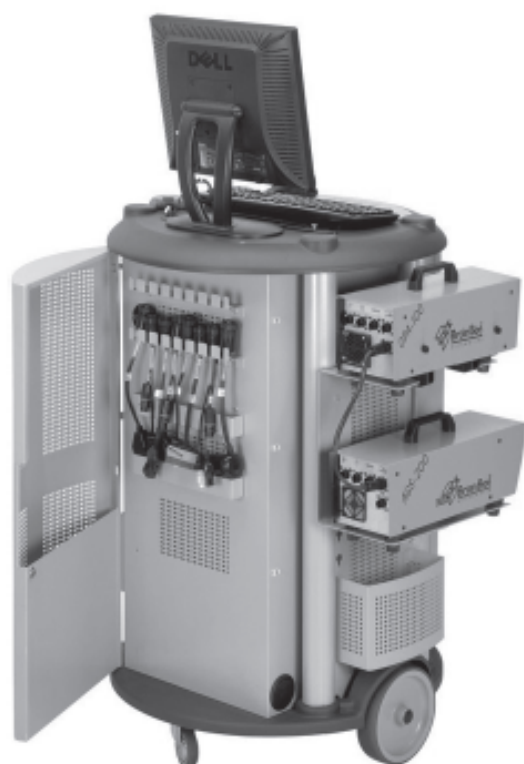


Fig. 3. BrainBee emissions analyser.

Table 6. Principal technical parameters of FlowMeter M2ASP-1R.

Parameter	Value
Maximum flow (h ⁻¹)	500
Rating scale (puls·l ⁻¹)	400
Measurement error (%)	1

Table 7. Parameters of BrainBee emissions analyser.

Substance	Rating scale	Precision
CO	0.01% vol.	0.03% vol. or 5% RV (read value)
CO ₂	0.1% vol.	0.5% vol. or 5% RV
HC	1 ppm vol.	10 ppm vol. or 5% RV
O ₂	0.01% vol.	0.1% vol. or 5% RV
NO	1ppm	10 ppm vol. or 5% RV
Opacity	0.1%	2%
Temperature	1°C	2.5°C

The fuel system was not modified for any of the tested FAME (RME), oil, or alcohol fuels. Each experimental fuel sample consumption for each of eight different engine speed levels was added to a weighted average calculation. Each measured level of engine speed was assessed according to the non-road steady cycle European emission standard (NRSC). And lastly, we created a complete performance description of the tractor engine for different fuels. Each fuel consumption received values for carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO₂), hydrocarbons (HC), nitrogen oxides (NO_x), and particles (PM). The NRSC (2005/13/ES, 2000/25/ES, 2004/26/ES, 97/68/ES) test is composed of eight engine speed levels and torque (Table 8), which describes a typical daily performance of the tractor engine.

Table 8. Measuring points of the NRSC test.

Level number	Engine speed	Load (%)	Weighted factor
1	Rated	100	0.15
2	Rated	75	0.15
3	Rated	50	0.15
4	Rated	10	0.10
5	Intermediate	100	0.10
6	Intermediate	75	0.10
7	Intermediate	50	0.10
8	Idle	–	0.15

The following fuel blends were each measured:

1. 20% RME containing 20% rapeseed methyl ester and 80% diesel fuel.
2. 100% RME (100% rapeseed methyl ester).
3. 20% RO containing 20% rapeseed oil and 80% diesel fuel.
4. Diesel fuel (100% diesel fuel).
5. Biobutanol/waste vegetable oil — suitable composition was assessed according to chemical analysis (BUTVO_60)

The fuel system was completely washed between fuel tests. Washing fuel from the return tube was retained in a separate tank. Rated rotation speed characteristics were measured after the fuel system was cleaned and an engine reached performance temperature. PTO and full gas given by hand remained during the entire measuring interval. Maximum engine speed gradually decreased as the dynamometer increased engine load. Torque, engine power, engine speed, fuel consumption, and other measured values were recorded in regular intervals after each decreased engine speed level, for example if engine speed decreased by 50 min^{-1} . At engine speed, about $1,100 \text{ min}^{-1}$ of the measurement was closed down.

Results and Discussions

Fig. 4 shows the relationship of waste rapeseed oil density and the volume of butanol in the tested fuel sample. Values of EN 14 214 for FAME (min. $860 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ –max. $900 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) are reached at about 20% butanol in rapeseed oil. Values of EN 590 for diesel fuel are reached at 75% butanol (min. $820 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ –max. $845 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) [20-21].

Content of butanol in percent vol. is on the horizontal axis, density at 15°C in $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ is on the main vertical axis, and kinematic viscosity for 40°C in $\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ is on the right vertical axis. Density and kinematic viscosity were measured three times for each fuel sample. Density values were identical in all measured cases. Expanded uncertainty of measurement is $0.5 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Time of flow has differed less than 1 s if kinematic viscosity was measured in a viscometer. Expanded uncertainty of measurement is $\pm 1\%$ of result value. Only averaged values are displayed (Fig. 4).

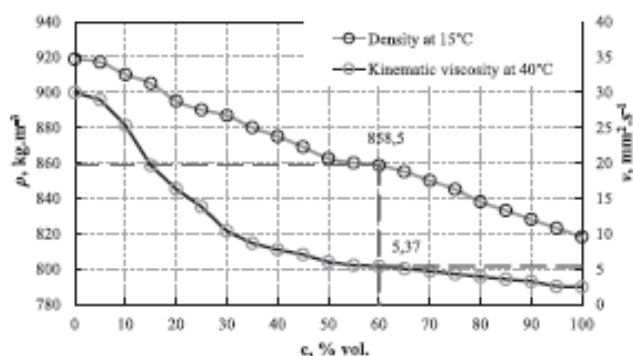


Fig. 4. Density and viscosity of vegetable oil with butanol.

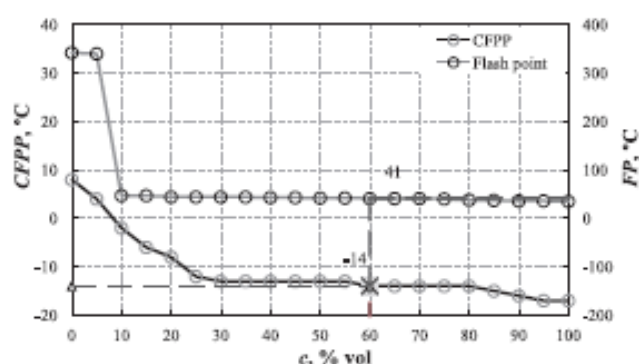


Fig. 5. Cold filter plugging point (CFPP) and flashpoint (FP) of vegetable oil with butanol.

Viscosity values at 40°C of EN 14 214 are reached when butanol content in rapeseed oil is 60-65% (min $3.5 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ –max. $5 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$). Values of kinematic viscosity of EN 590 are reached when butanol content in rapeseed oil is 70% (min $2.0 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ –max. $4.5 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) [20-21]. Therefore, new product BUTVO_60 was proposed at 40°C of viscosity ($5.37 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) and 15°C of density ($858 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) for 60% of butanol in waste rapeseed oil.

Other fuel characteristics of BUTVO_60 fuel blend were measured, especially flashpoint (41°C ; Fig. 5) and CFPP (-14°C ; Fig. 5), showing that fuel doesn't get through the fuel filter.

Butanol content in percent volume is on the horizontal axis, temperature of lost filtration ability (CFPP) in $^\circ\text{C}$ is along the left vertical axis, and temperature of flash point in $^\circ\text{C}$ is on the right vertical axis. Each sample was measured three times with less than 1°C difference. Averages of measured values are shown for expanded uncertainty of result $\pm 1^\circ\text{C}$. No stability problems of blend were observed for butanol (n-butanol) in fuel blend up to -14°C , as opposed to bioethanol [11, 22-23], where -14°C critically would quite often paralyze the stability of the blend in the climatic conditions of Central and Eastern Europe. Therefore, no low-temperature improving additives are needed if butanol is used as opposed to ethanol blends. Butanol, in contrast to ethanol, is separating neither water and fuel phases during the long storage period nor sediments, which are typical for FAME (RME).

Flashpoint is the lowest temperature in which combustible substances under normal air pressure produces enough vapours if flame with precisely defined distance for precisely defined time interval flashes shortly and finish quickly. Combustible substances are sorted according to temperature to differently dangerous classes. EN 590 sets minimal temperature of third combustible class at 55°C . Therefore, BUTVO_60 with 60% of butanol in waste vegetable oil belongs to the second combustible class. Found value of flash point 41°C (Fig. 5) has no impact on diesel engine performance.

Oxidation stability of diesel fuel is minimally 20 hours under 110°C (according to EN 590). Oxidation stability of FAME is minimally 8 hours under 110°C (according to EN 14214; previously 6 hours) [24]. The oxidation

stability of the tested waste oil sample was only 1.2 hours, and the induction period for butanol sample was longer than 25 hours. This value corresponds to measurements by other authors [25-26]. Alcohols are generally considered oxidation-stable substances. Conflict of two methods for measurement of diesel fuels and gasoline engine fuels probably resulted from the absence of standard for comparison of oxidation stability of a sample of any fuel blend of butanol with vegetable oil. Generally, the higher content of butanol in vegetable oil in fuel blend, the higher the oxidation stability. Content of butanol in oil also decreases volume of sediments, lacquer, and resins, while preventing carbonisation (especially of injections).

Lubricity of BUTVO_60 fuel blend was very good above standard values of EN ISO 12156-1. Therefore, the damage of moving parts of a combustion chamber due to fuel lubricity are excluded. Butanol in an oil blend causes fine atomisation of injected fuel because drops have a bigger surface and therefore evaporate faster. Both butanol content and boiling point prevent irregular performance of engines due to fast evaporation of injected fuel. The presence of heavier substances in blends of butanol with vegetable oil evaporate gradually during compression while cooling the combustion chamber walls.

Butanol has a much lower cetane number than diesel fuel, FAME, and vegetable oil [27]. The cetane number of the resulting 30.4 BUTVO_60 blend was increased by adding 0.6% tetranitromethane to 48.1 (Fig. 6) according to [16]. The cetane number of BUTVO_60 can also be increased by dinitropropane or 2-ethylhexylnitrate.

The volume of tetranitromethane in volume percentage is shown on horizontal axis x . The vertical axis shows cetane number values. The cetane number symbol for 100% butanol is (\diamond), for 100% rapeseed rape oil is (Δ), and for BUTVO_60 with tetranitromethane added is marked by (\blacksquare). Shown vales are averaged from three measurements. Expanded uncertainty of result assessment is ± 1 unit of cetane number. Found differences between measurements were always smaller than one unit of cetane number.

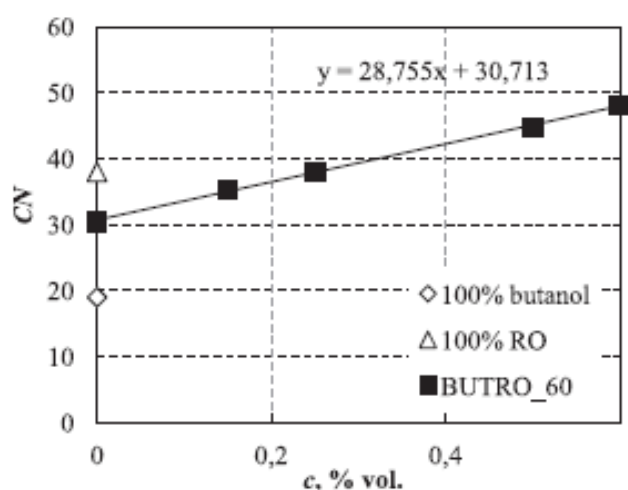


Fig. 6. Cetane numbers of competing fuels.

Performance, fuel consumption, and emissions of the proposed BUTVO_60 fuel blend in the Zetor tractor were compared with 20% RME (20% rapeseed methyl ester in diesel fuel), 20% RO (20% rapeseed oil in diesel fuel), 100% diesel fuel, and 100% RME.

Diesel engine torque and power (Figs 7 and 8) for 20% RME, 20% RO, and 100% diesel fuel combinations are equal according to 2% precision of dynamometer AWNEB 400. Power parameters of the diesel engine have decreased by 7% if 100% RME fuel was used. Power parameters of the diesel engine have decreased by 22% if BUTVO_60 fuel was used due to the lower calorific value of raw materials (Table 2). But decreasing power parameters is more significant in the case of using bioethanol [11].

NRSC results (Table 9) are shown in both ($\text{g}\cdot\text{kWh}^{-1}$) and cumulative values ($\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$). The grey background of cells (Table 9) shows the lowest cumulative production of selected parts of exhaust gases or fuel consumption. The black background and white characters show values with minimum specific CO_2 , NO_x , and PM production in $\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$. The best performer from an emissions point of view is tested BUTVO_60. A comparison of CO_2 values with diesel shows insignificant difference at 13.5%, but NO_x decreased by 30% and PM by about 90%. Results of BUTVO_60 are not so great if both emissions and performance parameters are taken into account. Diesel engine power during the NRSC test decreased by about 30% to 22.4 kW as opposed to diesel fuel. The positive

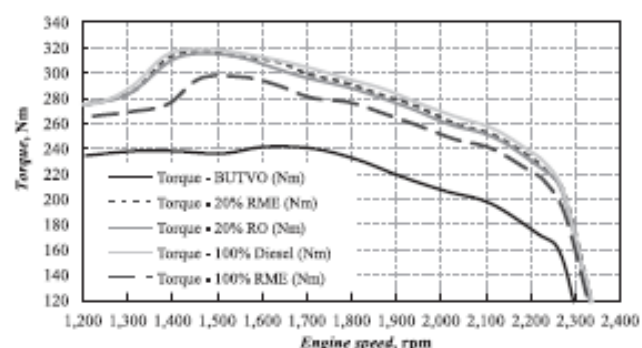


Fig. 7. The course of engine torque in a Zetor 8641 tractor with a Forterra supercharged diesel engine.

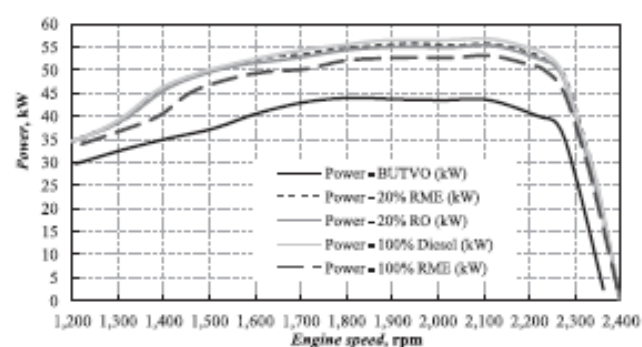


Fig. 8. The course of engine power in a Zetor 8641 tractor with a Forterra supercharged diesel engine.

Table 9. NRSC test results for selected fuels in a Zetor Forterra tractor.

Fuel		PTO power (kW)	CO	CO ₂	HC	NO	PM	Fuel consumption
20% RME	Weighted average (g·h ⁻¹)	28.9	83.2	37,844	1,107	417.0	3.78	9,045
	NRSC (g·kWh ⁻¹)		3	1,359	0.04	14.97	0.136	324.8
100% RME	Weighted average (g·h ⁻¹)	27.9	52.6	36,455	1,018	434.7	1.34	10,223
	NRSC (g·kWh ⁻¹)		1.9	1,309	0.037	15.61	0.048	367
100% Diesel	Weighted average (g·h ⁻¹)	31.3	97.2	37,469	1,259	375.9	10.16	9,069
	NRSC (g·kWh ⁻¹)		3.5	1,344	0.045	13.48	0.364	325
20% RO	Weighted average (g·h ⁻¹)	29.9	70.3	38,380	1,261	434.2	3,492	9,518
	NRSC (g·kWh ⁻¹)		2.35	1,286	0.042	14.54	0.117	318.8
BUTVO_60	Weighted average (g·h ⁻¹)	22.4	115.9	32,388	2,212	262.3	0.837	10,144
	NRSC (g·kWh ⁻¹)		5.17	1,446	0.099	11.71	0.037	452.9

effect of BUTVO_60 fuel is 13% decreased NO_x production during the NRSC test and a 90% decrease in PM.

Conclusions

Waste vegetable oil can hardly be used as a fuel for diesel engines. This is true for both filtered dehydrated oil (in a two-fuel-tank system) and biodiesel (FAME) due to problems with oxidation stability and carbonisation of injections and pistons by sediments, lacquers, and resins. Loss of compression of diesel engine is signalling consequences of carbon in piston ring grooves. The high percentage of butanol in a blend with waste vegetable oil has significant positive effect on carbonisation and other negative side effects. No engine adaptation (i.e., a two-tank-fuel system offsetting high density and kinematic viscosity of oil) was needed. The proposed method for standardising waste vegetable oils by butanol according to fuel standards is suitable to replace FAME (biodiesel) as a second-generation biofuel. Properties of butanol in a blend with waste vegetable oil has similar fuel properties to FAME. No investment costs for a technical adjustment of vehicle, esterification facilities, and processing of waste oils into second-generation biofuels are positives of the proposed method. Especially low-temperature properties of waste vegetable oils with butanol are excluded by otherwise needed additives if bioethanol is used.

Fuel made by adding butanol to used waste vegetable oils has shown fuel properties approaching the FAME EN 14 214 standard, or also for diesel fuel standard EN 590 without the cost of warming it up or for esterification. The proposed BUTVO_60 fuel has kinematic viscosity at 40°C (5.37 mm²·s⁻¹), density at 15°C (858.5 kg·m⁻³), freezing point at -14°C, and flashpoint at 41°C. Additives were used and tested to increase the low cetane number.

NRSC test results for selected fuels on the supercharged Zetor have confirmed the usability of BUTVO_60 fuel.

A blend of 60% biobutanol with 40% waste vegetable rapeseed oil has shown the appropriate ratio of fuels.

Lower power parameters were expected due to lower calorific value of BUTVO_60, which is 20% lower as opposed to diesel fuel. Therefore, the intake of fuel volume into a diesel engine should be increased for BUTVO_60.

Emission parameters and fuel consumption were compared with other fuel blends using the NRSC test. BUTVO_60 has decreased NO_x and PM exhaust. Inversely, CO, carbohydrates (HC), and fuel consumption were increased. Finally, the new standardised fuel source converting costs for waste vegetable oil processing and its consequences in sewage were found in blends with biobutanol.

Acknowledgements

This paper was created with grant support from the CIGA CULS Prague 20153001 project on utilizing butanol in internal combustion engines of generators.

References

1. POSPÍŠIL M., ŠEBOR G., ŠIMÁČEK P., MUŽÍKOVÁ Z. New trends in production of biofuels and their utilization in road transport. *Chem. Listy* 106, 953, 2012 [In Czech].
2. PIENKOWSKI C.A. The Possibilities of Using Renewable Sources of Energy in Podlaskie Province. *Pol. J. Environ. Stud.* 19, 537, 2010.
3. GRABOSKI M.S., MCCORMICK R.L. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Prog. Energy. Combust. Scr.* 24, 125, 1998.
4. LAPINSKIENE A., MARTINKUS P. Research on anaerobic biodegradation of fats, biodiesel fuel and diesel fuel in soil medium. *Environmental Research, Engineering and Management* 1 (35), 30, 2007.

5. SENDZIKIENE E., MAKAREVICIENE V., JANULIS P. Influence of composition fatty acid methyl esters on smoke opacity and amount of polycyclic aromatic hydrocarbons in engine emissions. *Pol. J. Environ. Stud.* **16**, 259, 2007.
6. MALGORZATA H.V., MALGORZATA M. The influence of diesel fuel and biodiesel on soil microbial biomass. *Pol. J. Environ. Stud.* **20**, 497, 2011.
7. ARDONE M., MAZZONCINI M., MENINI S., ROCCO V., SENATORE A., SEGGIANI M., VITOLO S. *Brassica carinata* as an alternative oil crop for the production of biodiesel in Italy: agronomic evaluation, fuel production by transesterification and characterization. *Biomass and Bioenergy* **25**, 623, 2003.
8. MAKAREVICIENE V., SENDZIKIENE E., JANULIS P. Usage of new raw materials for biodiesel fuel production. – New methods, Means and Technologies for Applications of Agricultural Products. Proceedings of Int. Conference. – Raudondvaris, pp 52-57, 2003.
9. NAZIMEK D., NIEČKO J. Coupling ethanol with synthetic fuel. *Pol. J. Environ. Stud.* **19**, 507, 2010.
10. HÖNIG V., MILER P., HROMÁDKO J. Bioethanol as a future inspiration. *Listy Cukrov. a Reparske* **124** (7-8), 203, 2008 [In Czech].
11. HROMÁDKO J., HÖNIG V., HROMÁDKO J., MILER P., SCHWARZKOPF M. Ethanol utilization in the compression ignition engines. *Listy Cukrov. a Reparske* **125** (1), 24, 2009 [In Czech].
12. HÖNIG V., KOTEK M., MAŘÍK J. Use of butanol as a fuel for internal combustion engines. *Agronomy Research* **12** (2), 333, 2014.
13. BRODA M., LEJA K. The microbiological of distilleries in Poland. *Pol. J. Environ. Stud.* **19**, 901, 2010.
14. CAMPOS E.J., QURESHI N., BLASHEK, H.P. Production of acetone Butanol ethanol from degermed corn using *Clostridium beijerinckii* BA 101, *Appl. Biochem. Microbiol.*, **553**, 2002.
15. MAŘÍK J., PEXA M., KOTEK M., HÖNIG V. Comparison of the effect of gasoline - ethanol E85 - butanol on the performance and emission characteristics of the engine Saab 9-5 2.3 l turbo. *Agronomy Research* **12** (2), 359, 2014.
16. HÖNIG V., PEXA M., LINHART Z. Biobutanol standardizing biodiesel from waste animal fat. *Pol. J. Environ. Stud.* **24**, 2433, 2015.
17. SENDZIKIENE E., MAKAREVICIENE V., JANULIS P. Oxidation stability of biodiesel fuel produced from fatty wastes. *Pol. J. Environ. Stud.* **14**, 335, 2005.
18. BONDIOLI P., GASPAROLIA, LANZANIA., FEDELI E., VERONESE S., SALA M. Storage Stability of Biodiesel. *Ibid.* **72**, 699, 2001.
19. JANULIS P., SENDZIKIENE E., MAKAREVICIENE V., KAZANCEV K. Usage of Fatty Wastes for Production of Biodiesel. *Environmental research, engineering and management* **4** (34), 101, 2005.
20. EN 14214:2014 Automotive fuels – Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines – Requirements and test methods.
21. EN 590:2014 Automotive fuels – Diesel – Requirements and test methods.
22. HROMÁDKO J., HROMÁDKO J., MILER P., HÖNIG V., ŠTĚRBA P. Use of bioethanol in combustion engines. *Chem. Listy* **105**, 122, 2011 [In Czech].
23. MUŽÍKOVÁ Z., ŠÍŠKA J., POSPÍŠIL M., ŠEBOR G. Phase stability of butanol-gasoline blends. *Chem. Listy* **107**, 638, 2013 [In Czech].
24. PEDERSEN J.R., INGEMARSSON A., OLSSON J.O. Oxidation of Rapeseed Oil, Rapeseed Methyl Ester (RME) and Diesel Fuel Studied with GS/MS. *Chemosphere* **38** (11), 2467, 1999.
25. MUŽÍKOVÁ Z., BARTOŠ P., POSPÍŠIL M., ŠEBOR G. Vapour pressure and oxidation stability of butanol-gasoline blends. *Chem. Listy* **107**, 717, 2013 [In Czech].
26. HASENHUETTI G.L., WAN P.J. Temperature effects on the determination of oxidative stability with the Metrohm Rancimat. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **69**, 525, 1992.
27. LUJAJI F., BERECZKY A., JANOSI L. NOVAK C., MBARAWA M. Cetane number and thermal properties of vegetable oil, biodiesel, 1-butanol and diesel blends. *J. Therm. Anal. Calorim.* **102** (3), 1175, 2010.

3.2 Dimethyl ether as a renewable fuel for diesel engines (2017)

Článek pojednává o využití dimethyleteru jakožto obnovitelného biopaliva pro dieselové motory vyráběného z biomasy. Mezi jeho dobré vlastnosti patří cetanové číslo, mísitelnost a čistota. Fyzikální vlastnosti jsou podobné s LPG. Nevýhodou je nákladné palivové příslušenství.

Cílem práce je zhodnocení tohoto zdroje energie pro aplikaci v dieselových motorech.

Dimethyl ether as a renewable fuel for diesel engines

P. Zeman¹, V. Hönig^{1,*}, P. Procházka² and J. Mařík³

¹Czech University of Life Sciences Prague, Faculty of Agrobiolgy, Food and Natural Resources, Department of Chemistry, Kamýcka 129, CZ16521, Prague 6, Czech Republic

²Czech University of Life Sciences Prague, Faculty of Economics and Management, Department of Economics, Kamýcka 129, CZ16521, Prague 6, Czech Republic

³Czech University of Life Sciences Prague, Faculty of Engineering, Department of Vehicles and Ground Transport, Kamýcka 129, CZ16521, Prague 6, Czech Republic

*Correspondence: honig@af.czu.cz

Abstract: The area of automotive fuel, or fuel components, which can be produced from biomass also includes dimethyl ether, otherwise known as DME. The issue of the use of DME as a fuel is one which has been monitored until recently. Biomass can also be used as the raw material for the production of DME. DME has therefore replaced the previously-used CFCs (chlorofluorocarbons), which are now banned for their role in dangerous levels of ozone depletion. With regard to its physical properties and combustion characteristics, it is currently expected that DME will soon apply significantly as a fuel in the municipal sector and in households, and as an alternative fuel for motor vehicles with diesel engines. DME is a suitable fuel for diesel engines and can be considered as one of the most promising diesel fuel replacements. DME is a suitable fuel for diesel engines mainly due to its low self-ignition temperature and good cetane figures. It is well miscible with most organic solvents and because the polar solvent is water-immiscible. The advantage is its high levels of purity, and its being free of sulphur, nitrogen, or metals. The physical properties of DME are very similar to the physical properties of LPG. DME requires relatively complex and costly fuel accessories, but the original compression ratio of the diesel engine is maintained. A diagram of the fuel system is illustrated in the paper. The paper analyses the dependence of vapour pressure on temperature, the dependence of the density on temperature, kinematic viscosity, the flash point, the boiling point, and the solubility of water. The objective is to evaluate this interesting energy source for applications in diesel engines.

Key words: biofuel, biomass, liquefied petroleum gas, vapour pressure, density.

INTRODUCTION

There are many reasons why we should deal with alternative fuels. The main one is probably the fact that sooner or later oil reserves will be exhausted and mankind will lose its ability to produce gasoline and diesel – fossil fuels without which today's traffic cannot get by. Further, using these classic carbon fuels delivers negative consequences in terms of ecology. Although there is significant emphasis on fuel quality in order to reduce emissions and fuel-efficient vehicles are being designed, these measures are not effective enough. All of this is thanks to increasing energy consumption levels in terms

of oil production (which should culminate in 2020) and the related increase in emissions. Road transport continues to produce still larger quantities of substances which have a harmful effect not only on the human body, but also on the world's overall climate on a global scale (De Wit & Faai, 2010; Thamsiroj et al., 2011; Hönig et al., 2015).

Among the most-discussed alternative fuels are:

- **Biodiesel** – a methyl ester made of vegetable or animal oil or, to put it more precisely, fat. The quality corresponds to conventional diesel which is used as biofuel.
- **Bioethanol** – an ethanol made of biomass or by using the biodegradable fraction of waste.
- **Biomethanol** – methanol made of biomass. This methanol is used as biofuel.
- **LPG (Liquefied Petroleum Gas)** – a blend of liquefied propane and butane.
- **Biogas** – a name for a fuel gas made of biomass or made by using the biodegradable fraction of waste that can be purified to natural gas quality and used as biofuel.
- **Natural gas** – a natural mixture of gaseous hydrocarbons with a majority of methane.
- **Biohydrogen** – a hydrogen made of biomass and/or from the biodegradable fraction of waste, which is used as a biofuel (Schlaub & Vetter, 2008; Küüt et al., 2011; Pointner et al., 2014).

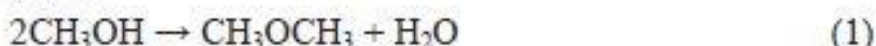
Apart from suitable physico-chemical properties, an alternative fuel should meet a number of requirements. Material from which the fuel is obtained must be accessible, renewable if possible, and not too expensive. Actual fuel production must not be too high-tech and energy-intensive. Extracted fuel must be economically competitive and environmentally friendly. In terms of thermal cycles, the fuel should have adequate calorific value. Another criterion is the need for this fuel to be applicable for use in commonly-used cars with petrol or diesel engines, with a minimum of necessary design adaptations being required. If the fuel requires a special redesign of the entire propellant system, it would be desirable that such an equipped vehicle is affordable and is available with a large selection. In order to be able to implement a totally new fuel also requires the construction of a distribution infrastructure – the fuel must be sufficiently available. Fuel should be easy to store, should be spoilage-resistant, and handling it should be as safe as possible (Ju et al., 2014; Wang et al., 2016).

Amongst automotive fuels or fuel components which can be produced using biomass, ethers also belong to this group, whether dimethyl ether (DME) or ethyl tert-Butyl ether. DME is a colourless gas with a chloroform odour. It burns with a slightly luminescence flame and is not toxic. It mildly irritates the respiratory system and has possible narcotic effects. When mixed with air, oxygen, chlorine, and hydrogen chloride it forms an explosive mixture (Nazari et al., 2015).

It is estimated that today's worldwide annual consumption of dimethyl ether (DME) is around 150,000 tons (Šebor et al., 2006). The vast majority of dimethyl ether (90%) is used as a propellant in the manufacture of aerosols. DME has therefore replaced the previously-used freons (chlorofluorocarbons, or CFCs), which are now banned thanks to their being dangerous to the ozone layer (Laurin, 2007). DME is used in the production of methyl acetate and acetic anhydride. It is a perspective material for the production of light olefins, especially ethylene and propylene. With regard to its physical

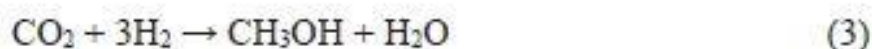
properties and combustion characteristics it is currently expected that DME will soon apply significantly as a fuel in the municipal sector and in households, and as an alternative fuel for motor vehicles with diesel engines. The issue of the use of DME as a fuel was raised pretty recently (Nazari et al., 2015).

DME can be made by using various materials, such as natural gas and biomass (biodimethyl ether). For the production of one ton of DME we need three tons of wood, which corresponds to a yield of 500 litres of DME from one ton of wood (Laurin, 2007). DME is currently produced via the catalytic dehydration of methanol (a fixed catalyst base) according to this Eq. (1):



As a catalyst for the dehydration of methanol to DME, γ -alumina alone or γ -alumina saturated with phosphoric acid is being recommended (Laurin, 2007; Liu & Chen, 2015). Methanol preheated to 300 °C is dosed into a reactor which is filled with shape-alumina or, as the case may be, diluted with inert beads (such as glass, which offers better heat conduction). The reaction mixture is conducted from the bottom of the reactor at a maximum temperature of 400 °C. It operates at a pressure of up to 1.7 MPa. Under these conditions it is possible to produce a product which contains an average of weight of 58% DME, 20% methanol, and 22% water (Šebor et al., 2006; Ju et al., 2014).

For the large-scale production of DME from natural gas it is preferred that the production of methanol and DME be integrated into a single process; this integration is also advantageous in terms of thermodynamics. The direct synthesis of DME includes, aside from the above reaction (1), both basic methanol-producing reactions (2) and (3).



All three reactions must proceed simultaneously, which is something that is achieved by fitting a common catalyst for methanol synthesis and a catalyst for its dehydration (Šebor et al., 2006). In methanol factories, where methanol is produced at low pressure, DME as a by-product does not originate. There are developed processes in which methanol production is modified so that the synthesis product is a mixture of DME and methanol. In order to be able to yield the maximum levels of DME, there must be an available catalyst which is active both in the synthesis of methanol and in the subsequent dehydration to DME. Many producers work hard on the development of this technology. The production equipment is similar to that required in the manufacture of methanol. The recommended capacity of DME production is 7,000 tons per day. Expected investment costs are in advance of five hundred million USD. The investment costs were quantified as needing to be lower by 4–8% when it comes to the production of DME in comparison to the similar production of methanol. This is because energy consumption in the production of DME is about 5% lower when compared to the production of methanol (Liu & Chen, 2015).

If DME is made using biomass, then the finished product is marked as being bioDME. The USA produces DME under the trademark 'Dymel'. For its use in vehicles, DME is compressed to 0.5 MPa, which means that it is liquefied and that the liquid is refuelled into the tanks. It is processed similar to the method used for LPG, and therefore

a similar infrastructure for its transportation and for providing refuelling may be used. Similar modifications may also be made in the fuel system (Šebor et al., 2006).

DME has similar physical properties to LPG. At a temperature of 20 °C it is a gas, but at a pressure of 0.5 MPa it liquefies (Kumar et al., 2011). In terms of installation, vehicle modifications consist of the addition of pressurised tanks. In order to achieve the same full-tank range, the lower specific energy is provided with compensation by installing larger tanks. Engines have a special fuel pump and injectors, an adapted control program, and common rail injection. For DME and LPG-propelled buses we need to solve the problem regarding the placement of tanks. For low-floor buses the installation of composite tanks on the roof can be considered, while in the case of medium and high-floor buses tanks can be placed under the floor (Laurin, 2007; Lee et al., 2016).

DME is injected into a cylinder in the same way as diesel fuel. Injecting DME into the combustion chamber is sufficient when compared with the injection of diesel under relatively low injection pressures, approximately 30 MPa, which ensures the required fuel dispersion. For instance, the accumulator injection system with electrically controlled injection valves, known as 'Common rail', is suitable. One of the typical arrangements for the fuel system is shown in diagram form in Fig. 1 (Laurin, 2007).

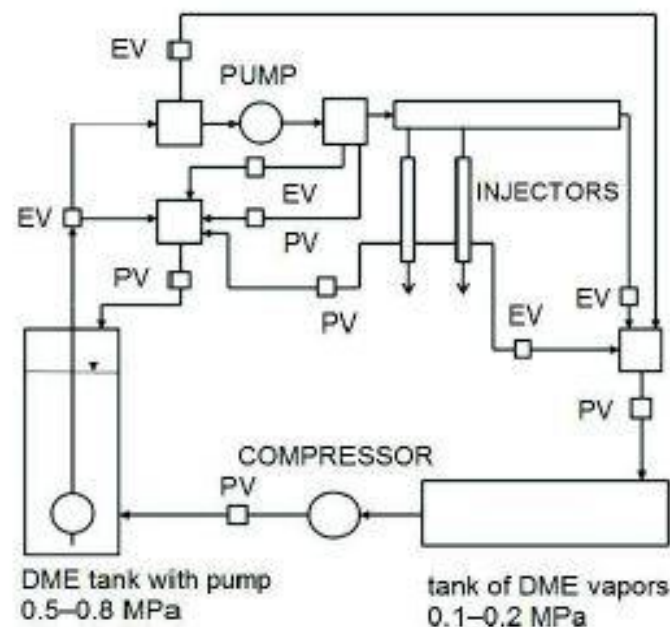


Figure 1. A diagram of the DME fuel system: EV electromagnetic valve; PCV pressure control valve; PV pressure relief valve.

Liquefied DME is propelled around the system by means of a pump which is located in the fuel tank, using a pressure of around 0.8 MPa in the high pressure pump where it is compressed to an injection pressure of 30 MPa, controlled by a regulation valve (PCV). After that, it is brought into the tank and from there to the individual injectors. Fuel injection quantity and injection timings are controlled by means of electromagnetic valves, which are controlled by the engine control unit (Laurin, 2007; Wang et al., 2016).

In order to prevent the penetration of the fuel through jets into one of the engine's cylinders after stopping the engine, the fuel must be moved from the high pressure section of the fuel system back into the tank. This option is provided up to certain

pressure-relevant electromagnetic (EV) and pressurised (PV – pressure relief valve) valves. After the further reduction of the pressure levels, the DME is delivered from the fuel system into a closed tank, where it evaporates and the gaseous DME is transported via a compressor into the fuel tank. This measure will increase the safety of the entire fuel system and it also allows standard components to be used in hydraulic systems instead of perfectly gas-resistant components (Laurin, 2007; Wang et al., 2016).

In 2010 the Volvo Trucks company produced fourteen Volvo FH trucks for testing, all of which were equipped with a 13-litre engine with an output of 440 hp, which is adapted to run on DME.

This paper aims to determine the DME parameters in terms of it being a suitable energy source. Besides the parameters for applications in diesel engines, also being evaluated is the dependency of vapour pressure on temperature. The determination of this parameter is also very important when it comes to using the gaseous fuel if DME is to become an alternative for LPG fuel.

MATERIALS AND METHODS

For utilisation in diesel engines as a substitute for diesel fuel, it is necessary to determine density depending upon temperature. This is due to DME being injected into an internal combustion engine as fuel. There is a relationship between density and the calorific value of the fuel which is being analysed in this paper. For the safe storage and handling of DME it is necessary to know the flashpoint. A determination of the kinematic viscosity of DME in its liquid form is important for the prediction when it comes to mixing fuel with air in a combustion engine and the possibly of utilising a stress pump. An analysis of the solubility of water in DME is also analysed in the paper, as water is considered to be a corrosive environment.

Also, the dependence of vapour pressure on temperature was checked and compared to that of propane and butane in advance of the possibility of DME becoming an alternative to LPG (Liquefied Petroleum Gas as a blend of propane and butane in different proportions).

A sample of DME in p.a. quality was used for experimental analysis. The purity of the sample was at > 99.6% wt, with a methanol content of < 0.05% vol, and dissolved water at < 0.01% wt. Propane and butane gases were purchased from Linde Gas Company.

A diesel fuel sample was used which was compliant with the EN 590 standard without the presence of fatty acid methyl esters for laboratory tests.

Due both to the properties of the fuel and its boiling point, it was necessary to cool the fuel in the test tank by means of a cooling coil (Fig. 2). As the cooling fluid which would help to determine the boiling point, flash point, and kinematic viscosity, propyl ethylene glycol and ethanol were used.



Figure 2. Cooling coil.

The following parameters were measured:

- Volumetric and calorific value on isoperibolic-incinerated calorimeter IKA C200 (IKA, Germany). The measurements corresponded to ISO 1928 (Fig. 4).
- The dependence of vapour pressure on temperature according to ASTM D 323 (Fig. 3).



Figure 3. An apparatus for measuring vapour pressure.



Figure 4. Isoperibolic incinerated calorimeter IKA C200.

- The dependence of density on temperature according to the EN ISO 3675 standard.
- Kinematic viscosity according to the EN ISO 3104 standard.
- The flashpoint according to EN ISO 2719.
- The boiling point according to EN ISO 3405.
- The solubility of water in DME on Coulometer WTD (Fig. 5, Table 1).



Figure 5. Coulometer WTD.

Table 1. Technical characteristics of coulometer WTD

Measuring range	1 ppm – 5% H ₂ O
Measurement error	0.5%
Titration flow	max. 330 mA
Indicating current	1–25 μA
Sample weight	0.002–2 g
Result display	μg, ppm, %
Power	230 V AC, 35 W
Titration container	200 mL with or without diaphragm

RESULTS AND DISCUSSION

Based on the rating of the vapour pressure by DME (Fig. 6) the practical use of DME as a substitute for commercially used LPG has been shown. For comparison, the vapour pressure of LPG at 20 °C is between 215 kPa and 770 kPa depending upon its composition (represented by propane and butane as shown in Fig. 6).

The horizontal axis x (Fig. 6) represents the temperature in degrees Celsius, while the vertical axis y represents the vapour pressure according to the Reid method (RVP) in kPa. For each sample three measurements were carried out. All of them always reached the same value on the manometer. The expected uncertainty of the result is $\pm 1\%$ of the value of the result.

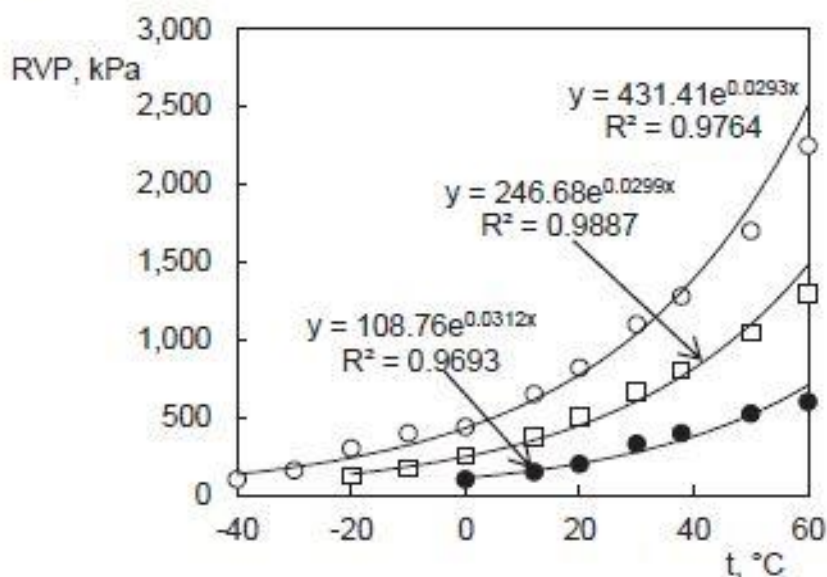


Figure 6. The dependence of vapour pressure upon the DME, plus propane and butane temperature.

An analysis of the DME vapour pressure dependant upon temperature was necessary also from the aspect of transportation, storage, distribution, and safety demands.

The horizontal axis x (Fig. 7) represents the temperature in degrees Celsius, while the vertical axis y represents the density of the fuel. For each sample three measurements were carried out. The results did not vary according to the evaluation methods, while the expanded uncertainty is $\pm 0.5\text{kg m}^{-3}$.

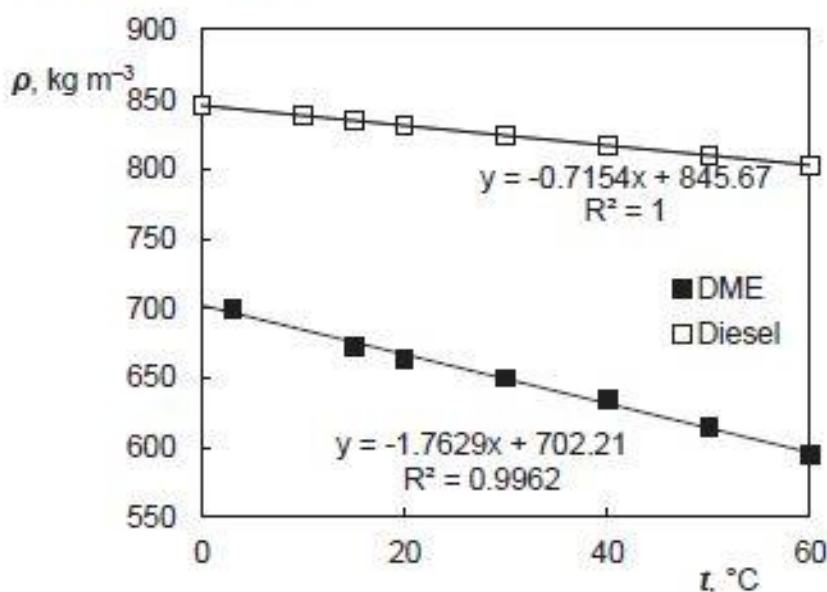


Figure 7. The dependence of the DME and diesel fuel density on temperature.

The lower density of DME when compared to diesel fuel had already signalled a lower calorific value, unlike diesel fuel. Compared with diesel fuel, the volumetric calorific value of dimethyl ether is almost half (Table 2). Engines running on DME, however, achieve a comparable performance and levels of efficiency, as in the case of the combustion of diesel (Šebor et al., 2006).

Table 2. Other measured parameters compared to the diesel fuel

	DME example	Diesel example
Kinematic viscosity at 20 °C ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$)	0.75 as a liquid (0.8 MPa)	4.09
Boiling point (°C)	-24.5	180–360
Flash point (°C)	-42	67
Water solubility (% wt.)	< 6	-
Density at 15 °C (kg m^{-3})	673	834.37
Calorific value (MJ kg^{-1})	28.4	36.1
Calorific value (MJ l^{-1})	18.9	42.6
Vapour pressure at 37.8 °C (kPa)	803	-

DME has a high cetane figure, between 55 and 60 (Šebor et al., 2006; Ju et al., 2014), and is therefore suitable as a fuel for diesel engines. The compression ratio for the diesel engine also meets the DME. With the stoichiometric air-to-fuel ratio (wt) set at 9.0, the heat in vaporisation lies between 460 to 470 kJ kg^{-1} (Šebor et al., 2006; Wang et al., 2016).

In comparison with diesel fuel, DME contains no sulphur and has significantly different properties:

- high levels of compression;
- a low boiling point, and DME must be stored in tanks under pressure (Table 2);
- a lower density and a low energy content per unit volume of the liquid, and DME has a low calorific value (Table 2);
- a large dependence upon density levels is influenced by temperature (Fig. 7);
- a high oxygen content provides a positive influence upon the combustion process,
- low viscosity levels place a high demand on the tightness of the fuel system (Table 2);
- low water solubility levels are important in terms of limiting the corrosive environment and the efficiency of the internal combustion engine (Table 2);
- an aggressive reaction towards rubbers and plastics;
- a very low flash point (Table 2).

The boiling point of dimethyl ether is -24.5 °C (Table 2); therefore it is necessary to store it in pressurised tanks which can be filled only to 80% of their total volume due to the great dependence of the specific volume upon the temperature. Low DME viscosity places a demand on the quality of the fuel system in term of leaks. In order to avoid any damage being caused to moving parts in the fuel system, it is necessary to increase the levels of lubrication by means of suitable lubricating additives.

Compared to diesel fuel, the lower ignition temperature of dimethyl ether is an advantage. Dimethyl ether's own combustion rates also has a very positive effect on a large amount of the contained oxygen. DME has a high cetane figure between 55–60, which means that in terms of its use in diesel engines clearly provides it with an advantage (Šebor et al., 2006).

Dimethyl ether produces substantially less solid particles and nitrogen oxides (up to 90%) during the combustion process when compared to diesel fuel. On the contrary, diesel fuel combustion produces less carbon monoxide than dimethyl ether combustion. In terms of the treatment of exhaust gases only a simpler system is needed. The advantage over diesel fuel is also a lower engine noise level (Kim & Park, 2016; Lee et al., 2016).

The DME synthesis based on biomass is also currently still a subject of research. The Swedish National Energy Agency stated that influences on the price of DME which was produced from biomass included, primarily, the price of input raw materials and investment costs. The investment costs which are required for a unit with an annual capacity of 200,000 tons are estimated at around € 390 million, ie. € 2,000 per ton, € 0.27 per litre or € 14 per GJ respectively. Since DME has almost half of the calorific value of diesel fuel, the price of an equivalent amount of DME energy is around € 0.50 per litre (Laurin, 2007; Kim & Park, 2016; Lee et al., 2016).

CONCLUSIONS

Conceptual studies in this field are counting on the fact that the production and consumption of DME will increase significantly. It is expected that DME will be used as a substitute for diesel fuel and as a substitute for LPG with regard to its similar properties according to the EN 589 standard, and also as a petrochemical raw material for further synthesis.

DME is a suitable fuel for diesel engines and can be considered as being one of the prospective energy sources of the future. For use in diesel engines its liquefied form comes into consideration. In the process of switching from diesel fuel to DME no change is required in the compression ratio of the diesel engine. Switching to DME fuel however requires relatively complex and expensive fuel accessories. The DME engine output parameters engine may be the same as in the case of the diesel engine. Claims for transportation, storage, distribution, and safety are similar for DME as they are for LPG in petrol engines.

Application of the DME as a fuel for diesel engines is still in the process of development, undergoing experimental verification and the implementation of demonstration projects.

REFERENCES

- De Wit, M. & Faai, A. 2010. European biomass resource potential and costs. *Biomass Bioenerg.* 34, 188–202.
- EN 590. 2013. Automotive fuels – Diesel – Requirements and test methods, ČSNI, 16 pp. (in Czech).
- EN 589:2008 Automotive fuels. LPG. Requirements and test methods, ČSNI, 20 pp. (in Czech).
- Hönig, V., Orsák, M., Pexa, M. & Linhart, Z. 2015. The distillation characteristics of automotive gasoline containing biobutanol, bioethanol and the influence of the oxygenates. *Agronomy Research* 13(2), 558–567.
- Ju, DH., Xiao, J., Geng, Z. & Huang, Z. 2014. Effect of mass fractions on evaporation of a multi-component droplet at dimethyl ether (DME)/n-heptane-fueled engine conditions. *Fuel* 118, 227–237.

- Kim, HJ. & Park, SH. 2016. Optimization study on exhaust emissions and fuel consumption in a dimethyl ether (DME) fueled diesel engine. *Fuel* 182, 541–549.
- Kumar, S., Kwon, HT., Choi, KH., Lim, W., Cho, J.H., Tak, K. & Moon, I. 2011. LNG: An eco-friendly cryogenic fuel for sustainable development. *Applied Energy* 88(12), 4264–4273.
- Küüt, A., Ritslaid, K. & Olt, J. 2011. Study of potential uses for farmstead ethanol as motor fuel. *Agronomy Research* 9(1), 125–134.
- Laurin, J. 2007. Étery získávané z biomasy jako alternativní automobilová paliva. *Biom.cz* <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/etry-ziskavane-z-biomasy-jako-alternativni-automobilova-paliva>. Accessed 17.12.2016
- Lee, U., Han, J., Wang, M., Ward, J., Hicks, E., Goodwin, D., Boudreaux, R., Hanarp, P., Salsing, H., Desai, P., Varenne, E., Klintbom, P., Willems, W., Winkler, SL., Maas, H., De Kleine, R., Hansen, J., Shim, T. & Furujo, E. 2016. Well-to-Wheels Emissions of Greenhouse Gases and Air Pollutants of Dimethyl Ether from Natural Gas and Renewable Feedstocks in Comparison with Petroleum Gasoline and Diesel in the United States and Europe. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants* 9(3), 546–557.
- Liu, S & Chen, J. 2015 Reaction Mechanism and Kinetics of Methanol Produced to Dimethyl Ether. *Energy Sources Part A-Recovery Utilization and Environmental Effects* 37(14), 1597–1596.
- Nazari, M., Behbahani, RM., Goshtasbi, A. & Ghavipour, M. 2015. Optimizing the Operating Parameters for DME Production. *Energy Sources Part A-Recovery Utilization and Environmental Effects* 37(7), 766–774.
- Pointner, M., Kuttner, P., Obrlik, T., Jager, A. & Kahr, H. 2014. Composition of corncobs as a substrate for fermentation of biofuels. *Agronomy Research* 12(2), 391–396.
- Schlaub, G. & Vetter, A. 2008. Biofuels for Automobiles – An Overview. *Chemical Engineering and Technology* 31, 721–729.
- Šebor, G., Pospíšil, M. & Žároveň, J. 2006 Technical – economic analysis of suitable alternative fuels in transport, Ministry of Transport, http://www.mdcz.cz/NR/rdonlyres/F2EF24EF-5E59-42C7-B6C7A5508CE8F820/0/Technickoekonomicka_analyza_vhodnych_alternativnich_paliv_v_dopravecast_1.pdf. Accessed 17.12.2016.
- Thamsiriroj, T., Smyth, H. & Murphy, A. 2011. A roadmap for the introduction of gaseous transport fuel: A case study for renewable natural gas in Ireland. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15(9), 4642–4651.
- Wang, ZQ., He, T., Li, JQ., Wu, JL., Qin, JG., Liu, GB., Han, DZ., Zi, ZY., Li, Z. & Wu, JH. 2016. Design and operation of a pilot plant for biomass to liquid fuels by integrating gasification, DME synthesis and DME to gasoline. *Fuel* 186, 587–596.

3.3 Energy analysis of hydrogen as a fuel in the Czech Republic (2018)

Článek pojednává o problematice pohonu aut v rámci České republiky vodíkem. Odpovídá na otázku, kolik vodíku by bylo potřeba pro pohon všech aut a uvádí, že stanovený objem dalece přesahuje výrobní kapacity v rámci České republiky, respektive že ani veškerý objem elektrické energie vyrobené v rámci České republiky by nestačil na uspokojení potřeby výroby vodíku. V případě nákupu zbylého potřebného množství (cca 25 %) vodíku ze zahraničí by to představovalo zhruba šestinu celého HDP.

Energy analysis of hydrogen as a fuel in the Czech Republic

M. Obergruber¹, V. Hönig^{2,*}, P. Procházka³ and P. Zeman¹

¹Czech University of Life Sciences Prague, Faculty of Agrobiolgy, Food and Natural Resources, Department of Chemistry, Kamýcká 129, CZ16521 Prague 6, Czech Republic

²University of Economics, Faculty of Business Administration, Department of Strategy, W. Churchill Sq., CZ130 67 Prague 3, Czech Republic

³Czech University of Life Sciences Prague, Faculty of Economics and Management, Department of Economics, Kamýcká 129, CZ16521 Prague 6, Czech Republic

*Correspondence: vladimir.honig@vse.cz

Abstract. The concept of ‘hydrogen economy’ dates back to the 1970s. It was first introduced as a response to the first oil crisis. In the context of the hydrogen economy, it is important to calculate how much hydrogen would be needed to power all motor vehicles in the Czech Republic. This is the main topic of this paper. To calculate the amount of hydrogen, we used two different methods. One is based on thermodynamic laws and the other on normal operating conditions. Both approaches yielded comparable results. It was found out that even with the use of all the electricity produced in the Czech Republic in 2016, we would not be able to cover the amount of energy that is required for production. It would cover only 75% resp. 76% depending on the calculation method used. Eventually, the Czech Republic could buy necessary amount of hydrogen and it would cost between 11 and 29 billion euros which is between 6% and 16% of GDP of the Czech Republic. In the calculations, authors found out that most fuel is burnt in the passenger cars. Therefore, we made a sensitivity analysis to find out how much our results would differ if fuel consumption changed. It turns out that with an increase in consumption of 11 per 100 km, hydrogen production coverage will decrease by about 4% (again with the use of all electricity produced in the Czech Republic).

Key words: Hydrogen, Alternative fuel, Hydrogen economy, Steam reforming.

INTRODUCTION

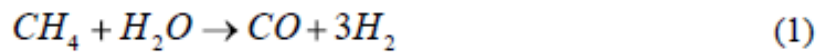
Currently, research and development is focused on wider use of alternative fuels to reduce dependence on lowering oil reserves. Conducted research focuses, for example, on fuels made from plant but also on long-known hydrogen (Hönig et al., 2014). It has been considered as a substitute of fossil fuel since the 1970s in response to the first oil crisis (Moliner et al., 2016). Hydrogen as a fuel has minimal impact on the environment, because no CO₂ is produced during combustion. Air and the resulting NO_x emissions can be well controlled through the amount of air supplied to the engine (Cassidy, 1977; Duana et al., 2017).

Its disadvantage is poor storage, inefficient and uneconomical production and the fact that hydrogen compared to fossil fuels is not the primary source of energy. This

means that energy needs to be converted first (e.g. in nuclear power plant) and then used for hydrogen production (Vojtěch, 2009).

There is a wide range of processes for producing hydrogen. Briefly, the following methods can be described: electrolysis (decomposition of water into hydrogen and oxygen); thermal decomposition of sulphate; gasification of coal; biochemical processes; steam reforming; partial coal oxidation; biomass pyrolysis; or use of thermolysis. Currently around 48% of hydrogen is produced from natural gas by steam reforming, 30% by oil and 18% by gasification (Abánades, 2012). There are also many new and innovative ways of producing hydrogen. Mainly hydro, geothermal and solar show a unique potential to support these innovative hydrogen production systems (Dincer et al., 2017).

Since steam reforming is the most common form of hydrogen production, the following calculations will account for this form of production. Also, according Ministry of Industry and Trade this method is the most suitable way how to produce hydrogen in Czech Republic (MIT, 2017). Main reactions of steam reforming go according to Eqs (1) and (2).



Hydrogen can be used as a fuel in two ways: Hydrogen internal combustion engines and fuel cells. Hydrogen burns very quickly, and its flame is stable due to its high calorific value even in the case of a very poor mixture, which can be used to reduce the emissions of nitrogen oxides. The disadvantage of hydrogen combustion is the low volume calorific value of the mixture, given by the low hydrogen density (Doucek et al., 2011; Shivaprasad et al., 2014).

A fuel cell is a device which, in an electrochemical reaction, converts the chemical energy of the continuously fed fuel with the oxidizing agent to the electrical energy. The fuel cell consists essentially of two electrodes and a membrane placed between the electrodes. While there is a reaction between the fuel and the oxidant, electrical charge and heat are formed. Compared to heat engine¹ (Borgnakke et al., 2012) with an electric energy generator, fuel cells produce with 35–50% efficiency, depending on the load and type of fuel cell. The high efficiency is mainly since the energy conversion is direct, not through the intermediate (thermal and mechanical), as in the case of combustion engines (Doucek et al., 2011; Yilmaz et al., 2015; Choongsik et al., 2017).

In the automotive industry, many studies have been undertaken to develop alternative fuel powered vehicles in the last three decades. Advatage of using hydrogen is that it doesn't produce any carbon dioxide during combustion and it gives significant advantages such as high heating value, short cooling distance, high spreading rate and high flame speed (Gurz et al., 2017).

As of now, there are many mass-produced cars of various brands, such as Toyota Mirai, Hyundai Tucson ix35 Fuel Cell or Honda Clarity. However, other automakers such as Audi, BMW, Toyota or Mercedes also think about the concepts of hydrogen cars. The Strategic Plan for the Use of Hydrogen Technologies KOM (2010) 2020 (Europe 2020: A strategy for smart, sustainable and inclusive growth) has been agreed

¹ Device that operates in a thermodynamic cycle. Convert part of heat into work (Borgnakke et al., 2012).

within the European Union, which helps to define more specific transport and economic development objectives (Soukup, 2017).

Moreover, Czech Hydrogen Technology Platform (HYTEP) opened new period of hydrogen technologies in the Czech Republic. It was established under auspice of the Ministry of Industry and Trade of the Czech Republic. HYTEP has organizes an international conference named Hydrogen Days. The Czech Republic has successfully finalized a series of projects: Tri-HyBus (fuel cell bus prototype), Hydrogen filling station Neratovice, Solid oxide steam electrolyzer (SOSE), Autarkic system. Platinum free novel electrocatalyst, etc., and participated successfully in several European projects (Iordache, 2016).

While there are already many initiatives, it is necessary to focus on the practical aspects of the hydrogen economy. Specifically, the question of how much hydrogen would need to be produced to power all motor vehicles in the Czech Republic needs to be answered.

MATERIALS AND METHODS

There are approximately 7.5 million vehicles on the Czech roads (Sda-cia, 2017). These vehicles were further divided into six groups:

1. Motorcycles – L1;
2. Buses – M3;
3. Passenger cars – M1;
4. Utility vehicles – N1;
5. Trucks – N2, N3;
6. Tractors – T.

From these groups, vehicles with the largest representation in the Czech Republic were selected. These have the greatest impact on the fuel consumption. Since only representatives of a given group are listed, their representation logically does not give 100%.

For this reason, the *Relative Representation* variable – Eq. (1) – was introduced, which recalculates the selected set of vehicles and its sum gives 100%. Other calculations are derived from this value.

$$v_r = \frac{v_i}{\sum_i v_i} \quad (1)$$

where v_r is the relative representation and v_i is the representation of one type of vehicle.

Typical representatives are listed in the tables 1–6 with their average consumption, representation and impact on consumption.

Analyzed motor vehicles

The first group are the motorcycles, which are analyzed in Table 1. On the Czech roads there are 1,108,362 (Sda-cia, 2017). One motorcycle runs for about 15,000 km in a year (CZSO, 2017).

Table 1. Consumption of motorcycles

Type	Consumption L 100 km ⁻¹	Representation	Total consumption of fuel L year ⁻¹
Jawa	5.00	41.2%	5.5 · 10 ⁸
ČZ	5.00	7.5%	1 · 10 ⁸
Honda	6.00	7.1%	1.1 · 10 ⁸
Yamaha	7.00	6%	1.1 · 10 ⁸

The second group are the buses (Table 2). On the Czech roads there are 20,645 (Sda-cia, 2017). One bus runs for about 200,000 km a year (CZSO, 2017).

Table 2. Consumption of buses

Type	Consumption L 100 km ⁻¹	Representation	Total consumption of fuel L year ⁻¹
Karosa	32.00	24.5%	1.3 · 10 ⁸
SOR	16.00	21.8%	5.8 · 10 ⁷
Irisbus	31.00	13.2%	6.8 · 10 ⁷
Mercedes-Benz	38.70	8.4%	5.4 · 10 ⁷

Another group are passenger cars (Table 3). On the Czech roads there are 5,491,868 (Sda-cia, 2017). One passenger car runs for about 15,000 km a year (CZSO, 2017).

Table 3. Consumption of passenger cars

Type	Consumption L 100 km ⁻¹	Representation	Total consumption of fuel L year ⁻¹
Škoda	7.00	33.7%	3.5 · 10 ⁹
Ford	6.00	8.8%	7.8 · 10 ⁸
Volkswagen	7.00	7.4%	7.7 · 10 ⁸
Renault	8.00	5.8%	6.9 · 10 ⁸

Another group are utility cars (Table 4). On the Czech roads there are 554,546 cars (Sda-cia, 2017). One commercial vehicle runs for about 50,000 km in a year (CZSO, 2017).

Table 4. Consumption of utility cars

Type	Consumption L 100 km ⁻¹	Representation	Total consumption of fuel L year ⁻¹
Ford	8.60	14%	7.1 · 10 ⁸
Škoda	8.20	12.8%	6.2 · 10 ⁸
Volkswagen	8.00	11.8%	5.6 · 10 ⁸
Renault	7.80	8.4%	3.9 · 10 ⁸

Next group are trucks (Table 5). On the Czech roads there are 189,402 (Sda-cia, 2017). Number of kilometers per year is different for each representative and is therefore listed separately (CZSO, 2017).

Table 5. Consumption of trucks

Type	Consumption L 100 km ⁻¹	Representation	km year ⁻¹	Total consumption of fuel L year ⁻¹
Avia	16.00	14.2%	50,000	5.4 · 10 ⁸
Tatra	42.00	8.7%	3,600	6.3 · 10 ⁷
MAN	36.00	8.5%	125,000	1.8 · 10 ⁹
Mercedes-Benz	27.00	8.4%	125,000	1.4 · 10 ⁹

The last group are tractors (Table 6). On Czech roads there are 174,848 (Sda-cia, 2017). Only one representative is listed, as it has a predominant representation over others. One tractor runs for 3,600 km per year (CZSO, 2017).

Table 6. Tractor consumption

Type	Consumption L 100 km ⁻¹	Representation	Total consumption of fuel L year ⁻¹
Zetor	17.50	77.70 %	1 · 10 ⁸

In addition, it is necessary to distinguish between gasoline and diesel vehicles because these fuels have different energy density – see Table 7 (Andrews et al., 2013; Lukeš et al., 2015).

Table 7. Energy density of individual fuels

Fuel	Energy density MJ L ⁻¹
Gasoline	32.18
Diesel	35.86
Hydrogen (6.9 · 10 ⁸ Pa, 388K)	4.50

For this paper, it has been selected that cars and motorcycles will be powered by gasoline and buses, utility vehicles, trucks and tractors will be powered by diesel. With this assumption, the required volume of fuel from tables 1–6 and calculate the amount of energy ε obtained from the fuels through the energy density can be calculated

$$\varepsilon_i = v_r \cdot N \cdot s \cdot C \cdot \rho \quad (2)$$

where ε_i is required energy for propulsion of vehicles i ; N is the number of vehicles i ; s is number of kilometers per year per vehicle, C is the consumption and ρ is the energy density.

Then, volume of hydrogen was calculated from energy density of hydrogen and the mass was calculated using the Peng-Robinson's equation (Eqs (3–7) (Peng et al., 1976; Orbey et al., 1998):

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2 + 2bV_m - b^2} \quad (3)$$

$$a = 0.45724 \alpha \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (4)$$

$$b = 0.077796 \frac{RT_c}{P_c} \quad (5)$$

$$\alpha = \left[1 + \kappa \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right]^2 \quad (6)$$

$$\kappa = 0.37464 + 4.54226 \omega - 0.26992 \omega^2 \quad (7)$$

where p is the pressure; $R = 8.314$ is the universal gas constant; T is the thermodynamic temperature; V_m is the molar volume; T_c is the critical temperature; p_c is the critical pressure and ω is the acentric factor.

Equation parameters for hydrogen are in Table 8 (Orbey et al., 1998).

For the final comparison of the required amount of energy for hydrogen production, the amount of net electricity produced in the Czech Republic in 2016 was used: $E_{CZ} = 278,695,080$ GJ (ERO, 2017).

Table 8. Parameters of Peng-Robinson state equations

Parameter	Value
Critical temperature	33.3 K
Critical pressure	$12.97 \cdot 10^6$ Pa
Acentric factor	-0.215

The comparison was made in two different ways – empirical and theoretical.

The empirical calculation is based on the amount of energy required to produce hydrogen under normal process conditions: $\Delta H_{r,proc} = 2.25$ kWh Nm⁻³ (T-Raissi et al., 2004).

The theoretical calculation is based on the application of thermodynamic laws. By computing the reaction enthalpy in the standard state $T_1 = 20$ °C and subsequent use of Kirchhoff's law, the required reaction enthalpy in the temperature conditions of the steam reforming $T_2 = 800$ °C – Eq. (8) was calculated. Using the reaction enthalpy, the result with the efficiency of the process 90% was estimated.

$$\Delta H_r(T_2) = \Delta H_r(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT \quad (8)$$

Both calculations will be based on reactions which occur during the steam reforming mentioned in the introduction.

For comparison itself a variable of quantity ‘coverage’ was introduced. This quantity represents ratio between calculated energy by these two ways and amount of net electricity produced in the Czech Republic. Equation for coverage ratio of empirical calculation is in Eq. (9), equation for coverage ratio of theoretical calculation is in Eq. (10).

$$\Phi_{emp} = \frac{\Delta H_{r,proc} \cdot E_{CZ}}{E_{H_2}} \quad (9)$$

$$\Phi_{theor} = \frac{0.9 \cdot \Delta H_r(T_2) \cdot E_{CZ}}{E_{H_2}} \quad (10)$$

It is also necessary to calculate, what the cost of hydrogen fuel is for the Czech Republic. The price for hydrogen differs according to the methodologies used in other papers. It is not primarily about choosing the right methodology. Rather it is important to cover the potential price range. Prices are found to be in range of (EUR per kg): 2.73

(Demir et al., 2017); 2.84 (Gregorini et al., 2010); 5.04 (Jorgensen et al., 2008); and 7.10 (Gim et al., 2012).

RESULTS AND DISCUSSION

The amount of energy required for propulsion ε_i and the sum of energies, which gives total energy ε are in Table 9. The results show that the biggest amount of energy is consumed in passenger cars and trucks.

Table 9. Energy required to propulsion vehicles

Vehicle	Consumption, L year ⁻¹	Energy ε_i , MJ year ⁻¹	Contribution to consumption
Motorcycles	$8.83 \cdot 10^8$	$2.84 \cdot 10^{10}$	6.39%
Buses	$3.12 \cdot 10^8$	$1.12 \cdot 10^{10}$	2.52%
Passenger cars	$5.72 \cdot 10^9$	$1.84 \cdot 10^{11}$	41.43%
Utility cars	$2.27 \cdot 10^9$	$8.15 \cdot 10^{10}$	18.34%
Trucks	$3.77 \cdot 10^9$	$1.35 \cdot 10^{11}$	30.43%
Tractors	$1.10 \cdot 10^8$	$3.95 \cdot 10^9$	0.89%
Sum	$1.31 \cdot 10^{10}$	$4.45 \cdot 10^{11}$	100.0%

From the total amount of energy, the required volume and the mass of hydrogen are calculated. The results are $4.09 \cdot 10^9$ kg or $9.88 \cdot 10^7$ m³ ($6.9 \cdot 10^8$ Pa, 388K).

To compare these enormous figures, a comparison was made with the electricity produced in the Czech Republic. The energy required for hydrogen production was obtained by two different calculations, empirical and theoretical.

Empirical calculation gives $3.07 \cdot 10^9$ kg of hydrogen, which would cover $\Phi = 75\%$. Theoretical calculation gives $3.13 \cdot 10^9$ kg, which would cover $\Phi = 76\%$.

Values are qualitatively the same from both calculations. This is because different procedures are used in the calculations. It can be assumed that the solution approximates closely introduced peculiarities. It is clear from the results that even with the use of all electricity produced in the Czech Republic, it would not be enough to cover all the necessary energy for hydrogen production.

The second way of comparing results is by using the amount of financial funds that would be required to pay for the necessary hydrogen. For the calculations, the minimum, average and maximum prices are used. These numbers are based on aforementioned papers. They are EUR 11.2 billion per year for the minimum price, EUR 18.1 per year for the average price and EUR 29.0 billion per year for the highest price respectively.

In order to compare these calculated numbers with economic peculiarities of the Czech Republic, total Czech GDP is selected. GDP in the Czech Republic in 2016 was 186 billion EUR (Eurostat, 2017). Ratio of required financial funds to GDP are 6%, 9.7% and 15.6% respectively for the lowest, average and highest prices.

It is also necessary to identify main source of these potential costs. Table 9 shows that the biggest energy consumption comes from passenger cars. Therefore, a sensitivity analysis was performed that provides information on how much the coverage would vary when consumption is changed.

The analysis is based on increasing and decreasing fuel consumption (Difference of consumption) of individual vehicles and monitoring of the change of coverage. The result is in Fig. 1.

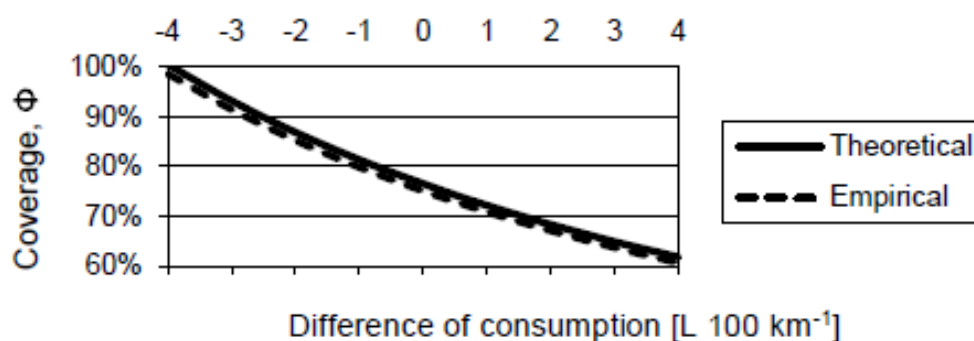


Figure 1. Sensitivity analysis of energy coverage in relation to consumption of passenger cars.

We can see from the Fig. 1 that when the consumption is changed by 1 liter per 100 km, the coverage drops by about 4% in both calculations. Specific numbers are provided in Table 10.

Table 10. Change in coverage depending on the change in consumption of passenger cars

Difference of consumption L 100 km ⁻¹	Coverage Φ		Difference of coverage	
	Theoretical	Empirical	Theoretical	Empirical
-3	93%	91%	17%	16%
-2	87%	85%	11%	10%
-1	81%	80%	5%	5%
0	76%	75%	0%	0%
1	72%	71%	-4%	-4%
2	68%	67%	-8%	-8%
3	65%	64%	-11%	-11%

This topic is widely discussed in research papers. For example, Moliner et al., 2016 evaluate the strategy of introducing the hydrogen economy. Their conclusion is that the use of hydrogen should be as a complementary energy source, rather than a competitive one. They propose synergy effects when hydrogen is used in the energy mix (Moliner et al., 2016). Other research groups (Iordache et al., 2013; Stygar et al., 2013; Pudukudy et al., 2014) deal with the introduction of the hydrogen economy in individual countries. The main problems identified are the development of energy infrastructure, the petrochemical and agrochemical industries, and the entire production and storage issues. Moreover, the slowing effect of the current geopolitical and economic situation, including the attitude of politicians towards investment in alternative energy sources, has been highlighted.

Besides these scientific papers, there are relatively few articles dealing with the issue of this article – marginally e.g. Liu et al., 2012.

CONCLUSIONS

This paper provides answer to the question how much hydrogen would be needed to power all motor vehicles in the Czech Republic? It is clear from the calculations above that this quantity is currently dramatically higher than the production capacity of the Czech Republic.

Results suggest that using all electricity produced in the Czech Republic wouldn't cover amount of required hydrogen needed. Alternatively, the Czech Republic could buy all hydrogen and it would cost up to 15.6% of GDP of the Czech Republic.

It was also found out that most of the energy is consumed in passenger cars. A sensitivity analysis was provided in the paper. Analysis shows that the increase of consumption by 1 liter per 100 km would increase the amount required hydrogen by about 4%.

REFERENCES

- Abánades, A. 2012. The challenge of Hydrogen production for the transition to a CO₂-free economy. *Agronomy Research Special Issue 1*, 11–16.
- Andrews, J., Jelley, N. & Jelley, N.A. 2013. *Energy Science: Principles, Technologies, and Impacts*. OUP Oxford. pp. 435.
- Borgnakke, C. & Sonntag, R.E. 2012. *Fundamentals of Thermodynamics*, 8th Edition. Wiley Global Education, pp. 85, 195.
- Cassidy, J.F. 1977. Emissions and Total Energy Consumption of a Multicylinder Piston Engine Running on Gasoline and a Hydrogen-gasoline Mixture, *NASA*.
- Choongsik, B. & Jaeheun, K. 2017. Alternative fuels for internal combustion engines, *Proceedings of the Combustion Institute 36*(3), pp. 3389–3413.
- CZSO – Czech Statistical Office. 2017. Transportation, Information and Communication, [online]. Available at czso.cz: https://www.czso.cz/csu/czso/transport_and_communications_ekon Accessed: 2.11.2017 (in Czech)
- Demir, M.E. & Dincer, I. 2017. Cost assessment and evaluation of various hydrogen delivery scenarios. *International Journal of Hydrogen Energy*, in Press.
- Dincer, I. & Acar, C. 2017. Innovation in hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy 42*(22), 14843–14864.
- Doucek, A., Janík, L. & Tenkrát, D. 2011. Use of hydrogen to regulate the performance of renewable energy sources, [online]. Available at Biom.cz: <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyuziti-vodik-u-k-regulaci-vykomu-obnovitelnych-zdroju-energie> Accessed: 15.11.2017 (in Czech).
- Duana, J., Liu, F., Yanga, Z., Sunb, B., Chena, W. & Wanga, L. 2017. Study on the NO_x emissions mechanism of an HICE under high load. *International Journal of Hydrogen Energy 42*(34), 22027–22035.
- ERO – Energy Regulatory Office. 2017. Annual Report on Operation of the Czech Republic. [online]. Available at Eru.cz: https://www.ero.cz/documents/10540/462820/Rocni_zprava_provoz_ES_2016.pdf/800e5a09-a58a-4a73-913f-abc30cda42a5. Accessed: 9.9.2017 (in Czech).
- Eurostat. 2017. National accounts and GDP. [online]. Available at Europa.eu: http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/National_accounts_and_GDP. Accessed: 9.9.2017 (in Czech).
- Gim, B. & Yoon, W.L. 2012. Analysis of the economy of scale and estimation of the future hydrogen production costs at on-site hydrogen refueling stations in Korea. *International Journal of Hydrogen Energy 37*(24), 19138–19145.
- Gregorini, V.A., Pasquevich, D. & Laborde, M. 2010. Price determination for hydrogen produced from bio-ethanol in Argentina. *International Journal of Hydrogen Energy 35*(11), 5844–5848.
- Gurz, M., Baltacioglu, E., Hames, Y. & Kaya, K. 2017. The meeting of hydrogen and automotive: A review. *International Journal of Hydrogen Energy 42*(36), 23334–23346.

- Hönig, V., Kotek, M. & Marik, J. 2014. Use of butanol as a fuel for internal combustion engines. *Agronomy Research* **12**(2), 333–340.
- Iordache, I. 2016. Hydrogen in an International Context: Vulnerabilities of Hydrogen Energy in Emerging Markets. *River Publishers*. pp. xvi–xvii.
- Iordache, I., Gheorghe, A.V. & Iordache, M. 2013. Towards a hydrogen economy in Romania: Statistics, technical and scientific general aspects. *International Journal of Hydrogen Energy* **38**(28), 12231–12240.
- Jorgensen, C. & Ropenus, S. 2008. Production price of hydrogen from grid connected electrolysis in a power market with high wind penetration. *International Journal of Hydrogen Energy* **33**(20), pp. 5335–5344.
- Liu, H., Almansoori, A., Fowler, M. & Elkamel, A. 2012. Analysis of Ontario's hydrogen economy demands from hydrogen fuel cell vehicles. *International Journal of Hydrogen Energy* **37**(11), 8905–8916.
- Lukeš, M., Kotek, M. & Růžička, M. 2015. The energy consumption of public transit under rural and suburban conditions. *Agronomy Research* **13**(2), 585–595.
- MIT – Ministry of Industry and Trade. 2017. [online]. Available at mpo.cz: <https://www.mpo.cz/cz/energetika/statni-energeticka-politika/>. Accessed: 3.11.2017 (in Czech)
- Moliner, R., Lázaro, M.J. & Suelves, I. 2016. Analysis of the strategies for bridging the gap towards the Hydrogen Economy. *International Journal of Hydrogen Energy* **41**(43), 19500–19508.
- Orbey, H. & Sandler, S.I. 1998. Modeling Vapor-Liquid Equilibria: Cubic Equations of State and Their Mixing Rules. *Cambridge Series in Chemical Engineering*. New York: Cambridge University Press. pp. 19–20.
- Peng, D.-Y. & Robinson, D.B. 1976. A New Two-Constant Equation of State. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* **15**(1), 59–64.
- Pudukudy, M., Yaakob, Z., Mohammad, M., Narayanan, B. & Sopian, K. 2014. Renewable hydrogen economy in Asia – Opportunities and challenges: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **30**, 743–757.
- Sda-cia. 2017. Přehled stavu vozového parku. [online]. Available at Sda-cia.cz: <http://portal.sdacia.cz/stat.php?v#rok=2017&mesic=6&kat=&vyb=&upr=&obd=m&jine=false&lang=CZ&str=vpp>. Accessed: 9.12.2017 (in Czech).
- Shivaprasad, K.V., Raviteja, S., Chitragar, P. & Kumar, G.N. 2014. Experimental Investigation of the Effect of Hydrogen Addition on Combustion Performance and Emissions Characteristics of a Spark Ignition High Speed Gasoline Engine. *Procedia Technology* **14**, 141–148.
- Soukup, J. 2017. Sources and perspectives of European economies (Zdroje a perspektivy evropských ekonomik). *Management Press*. (in Czech), pp. 74–77.
- Stygar, M. & Brylewski, T. 2013. Towards a hydrogen economy in Poland. *International Journal of Hydrogen Energy* **38**(1), 1–9.
- T-Raissi, A. & Block, D.L. 2004. Hydrogen: automotive fuel of the future. *IEEE Power and Energy Magazine* **2**(6), 40–45.
- Vojtěch, D. 2009. Prospects of Hydrogen-Fuelled Cars. *Chemické listy* **103**, 484–486. (in Czech)
- Yilmaz, A.E. & Ispirli, M.M., 2015. An Investigation on the Parameters that Affect the Performance of Hydrogen Fuel Cell. *Procedia - Social and Behavioral Sciences* **195**, 2363–2369.

3.4 The Impact of Selected Biofuels on the Skoda Roomster 1.4TDI Engine's Operational Parameters (2019)

Článek pojednává o srovnání zadaných biopaliv a jejich vlivu na provozní parametry motoru 1.4 TDI. Studie prokázala pozitivní vliv biopaliv na emise. Zkoumaná směs (D50H30B20) je použitelná v běžných dieselových motorech bez jakékoliv technické úpravy, přičemž výkonové parametry motoru se snížily o 10 %.

Article

The Impact of Selected Biofuels on the Skoda Roomster 1.4TDI Engine's Operational Parameters

Martin Kotek ^{1,*}, Jakub Mařík ¹, Petr Zeman ², Veronika Hartová ¹, Jan Hart ³
and Vladimír Hönič ²

¹ Faculty of Engineering, Department of Vehicles and Ground Transport, Czech University of Life Science Prague, Kamýcká 129, 6, 169 21 Prague, Czech Republic; kotekm@oikt.czu.cz (M.K.); marikj@tf.czu.cz (J.M.); nidlova@tf.czu.cz (V.H.);

² Faculty of Agrobiological Sciences, Department of Chemistry, Czech University of Life Science Prague, Kamýcká 129, 6, 169 21 Prague, Czech Republic; pzeman@tf.czu.cz (P.Z.); honig@af.czu.cz (V.H.)

³ Faculty of Engineering, Department of Technological Equipment of Buildings, Czech University of Life Science Prague, Kamýcká 129, 6, 169 21 Prague, Czech Republic; jhart@tf.czu.cz (J.H.);

* Correspondence: kotekm@oikt.czu.cz ; Tel.: +420-604-634-781

Received: 6 March 2019; Accepted: 9 April 2019; Published: 10 April 2019

Abstract: Road transport is increasing all around the globe and biofuels have come to the forefront of public interest. According to Article 3, Directive 2009/28/EC, each member state has to ensure that an energy share from renewable sources in all forms of transportation reaches at least 10% of the final consumption of energy in transportation until 2020. The blending of biofuels is one of the methods available to member states to meet this target and it might even be expected to be a main contributor. This article analyses and compares selected biofuels, their chemical properties and their influence on engine operational parameters. The operational parameters of the diesel engine of the Skoda Roomster 1.4 TDI were measured on a chassis dynamometer according to the NEDC driving cycle, and pure diesel fuel, HVO and a blend of fuels (diesel fuel, HVO and butanol) were used for comparison. Operation on biofuels shows a slight decrease in performance parameters up to 10% and an increase in emission production (especially CO in the case of D50H30B20). Positive influences of biofuels were proven with a decrease in exhaust gas opacity and particulate matter production, up to 50% in the case of D50H30B20.

Keywords: biofuels; power; torque; HVO; butanol; chemical properties

1. Introduction

The consumption of fossil fuels keeps growing together with a significant increase in sales of diesel vehicles in Europe. Emissions coming from these vehicles have an impact on both human health and the environment [1–6]. The European Union (EU) regulates emissions production by introducing more strict limits. The EU is also going to implement more onerous driving cycle WLTPs (Worldwide Harmonized Light Vehicles Test Procedures).

The aim of the regulations of the EU is to increase the proportion of renewable energy up to 10% by the year 2020 in order to reduce the production of greenhouse gases, especially CO₂ [7].

The blending of biofuels is one of the methods available to member states to meet this target and it might even be expected to be a main contributor. This is a real imperative because the mandatory percentage target for energy from renewable sources is likely to become increasingly difficult to achieve sustainably as the overall demand for energy in the transportation segment continues to rise.

Bioethanol and fatty-acid-methyl-ester (FAME) are the most commonly used biofuels in Europe. Vegetable oil may be processed in other ways than transesterification, which produces FAME. Raw

vegetable oil can be added into the diesel in the ratio 20% oil and 80% diesel and it can be burned without modification of the engine [8], some sources state 30% of oil [9].

Another possibility is to use pure vegetable oil but it requires modification of the fuel system because it is necessary to preheat the oil to reduce viscosity [10]. The main disadvantages of FAME are the high price of the input feedstock and low storage and oxidation stability. In comparison with pure diesel, generally FAME has lower mass calorific value, higher density and higher viscosity [11].

Another way of processing the vegetable oil is hydrogenation (hydrogenated vegetable oil—HVO) [12,13]. To produce the HVO, there may also be used—besides the pure vegetable oil—other kinds of triglyceride-rich waste materials (animal fats, used cooking oil, etc.) [14]. Production of HVO from these waste fats is less difficult than production of biodiesel. Therefore, HVO is sometimes referred to as the second-generation biofuel. HVO production is based on the reaction of triglycerides with hydrogen [15].

It consists of paraffinic hydrocarbons with a linear chain, and is free from aromatics, oxygen and sulphur [16].

HVO has a lower density compared to the diesel fuel and comparable caloric value [17]. HVO also has a low content of sulphur, which leads to the reduction of emissions of SO₂, NO_x, particulates and aromatics [13]. HVO has lower fuel consumption, lower loss of power and higher engine efficiency than conventional biodiesel [18].

The objective of this study is to compare pure diesel and selected biofuels—pure HVO and mixed biofuel D50H30B20 (50% vol. diesel, 30% vol. HVO and 20% vol. butanol), their chemical properties and their influence on engine performance parameters and opacity.

The mixed fuel D50H30B20 was chosen because butanol, as a second-generation biofuel, and HVO, as one and a half generation biofuel (in the case of production from the second-generation waste), will serve as a suitable fossil fuel replacement. The purpose is to maximize the utilization of biobutanol as a promising fuel that can be used in limited quantities for diesel engines. HVO positively increases the cetane number in the mixture, which butanol reduces in the mixture. Indirectly it can be said that HVO can serve as an additive in a mixture for increasing the cetane number. As shown by the fuel designation, this blend is composed of diesel (pure—without bioadditives) 50% vol., HVO 30% vol. and butanol 20% vol.

Butanol can be used up to 30% vol., but due to the lower HVO lubricity in the mixture used, the volume of butanol has been reduced to 20% vol. This blend has been designed with regard to decarbonising the EU as planned for 2020, 2030, 2050. According to this plan, new biofuels should contain 50% of RES (renewable energy sources) exclusively from plant sources that are not mutually substitutable, because alcohol-based biofuels are predominantly intended for petrol engines. The addition of butanol in diesel fuel will provide fine atomization of the fuel during injection as the resulting droplets have a larger overall surface and a higher evaporation rate. With regard to the boiling point of butanol, its quick evaporation from the mixture after injection into the cylinder and thus the irregular operation of the engine should not occur. At the same time, the presence of heavier components contained in the diesel fuel, which evaporates gradually during the compression stroke, which cools the combustion chamber walls, is also ensured in mixtures up to 30% vol. of butanol.

2. Materials and Methods

The vehicle Skoda Roomster 1.4 TDI with three-cylinder turbocharged compression ignition (CI) engine (Skoda auto a.s., Mladá Boleslav, Czech Republic) was used in this experiment. Detailed technical specifications of the car are summarized in Table 1.

Table 1. Information of Skoda Roomster 1.4 TDI.

Combustion Engine	
Design	compression ignition, turbo charged
Fuel System	unit injector system
Number of Cylinders and Valves	3 in row, 6 valves
Fuel	diesel

Volume of Cylinders	1422 ccm
Power	59 Kw at 4000 rpm
Torque	195 Nm at 2200 rpm
EU Limit	EU4
Manufacture Year	2006
Mileage	102,000 km
Car Body	
Service Weight	1240 kg
Total Weight	1755 kg
Drive Performance	
Max. Speed	165 km·h ⁻¹
Acceleration 0–100 km·h ⁻¹	14.7 s
Declared Fuel Consumption (Urban/Extra-Urban/Combination)	5.1/3.76/4.26 (liter·100 km ⁻¹)

Performance parameters and opacity of exhaust gases were measured using the pure diesel fuel, the HVO and the blended biofuels D50H30B20 (50% vol. diesel, 30% vol. HVO and 20% vol. butanol). Other operating parameters were measured on the chassis dynamometer under NEDC driving cycle conditions. The schema of the experiment is shown in Figure 1.

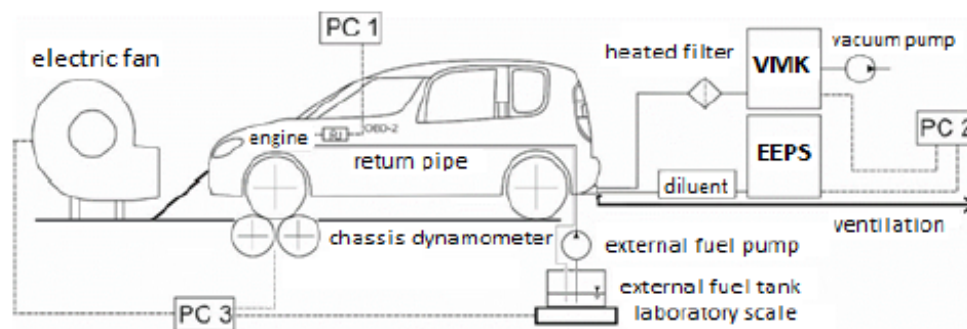


Figure 1. Schema of experiment.

In the first stage, the vehicle's performance parameters were measured on a chassis dynamometer. In the second stage of the experiment, the opacity of exhaust gases for each tested fuel was measured using opacimeter Atal AT-605 (ATAL, Tábor, Czech Republic) (technical specification, see Table 2). The opacimeter's smokiness measuring method was in accordance with ECE R24 directives for measuring by free acceleration method.

Table 2. Technical specification of Opacimeter Atal AT-605.

Measured Quantity	Range	Resolution	Accuracy
Absorption coefficient (k)	0–16 m ⁻¹	0.01 m ⁻¹	± 0.15 m ⁻¹ *) ; ± 0.30 m ⁻¹ **))
Opacity (N)	0–100%	0.1%	± 2% absolute
Temperature	0–150 °C	1 °C	± 2 °C
RPM	400–2000 min ⁻¹	10 min ⁻¹	± 20 min ⁻¹
	2001–9999 min ⁻¹		± 2% RV
Acceleration time	0–99.99 s	0.1 s	± 0.2 s

RV = of reading value; *) in range 0.0 to 2.5 m⁻¹; **) in range 2.5 to 4.0 m⁻¹.

In the third stage of the experiment, the operational parameters of the tested vehicle were measured under NEDC driving cycle. Classification of PM was analysed by the engine exhaust particle sizer (EEPS) TSI model 3090 whose detailed specification is shown in Table 3. The analyser enables detection of particle sizes and monitors their number. The obtained data are presented as a size range of produced particles. The measured sample was taken from the exhaust gas and then was

diluted by the device. Within the experiments, only the relative changes in the production of PM in the diluted exhaust gas were evaluated.

Table 3. Specification of PM analyser TSI EEPS 3090.

Particle Size Range	5.6–560 nm
Particle Size Resolution	16 channels per decade (32 total)
Electrometer Channels	20
Time Resolution	10 size distribution per second
Sample Flow	10 L·min ⁻¹
Dilution Accessories	Rotation disk thermodilution

Emission analyser VMK (manufactured by company VMK-RTG s.r.o, Prague, Czech Republic) was used to measure gaseous emissions. The analyser uses nondispersive infrared (NDIR) method to detect CO, CO₂ and HC emissions and electrochemical cell for O₂ and NO_x emissions. Data was recorded with 1 Hz frequency on memory card. The technical data of the analyser are summarized in Table 4.

Table 4. Technical parameters of mobile emission analyser.

Measured Values	Measurement Range	Resolution	Accuracy
CO	0 ... 10 % Vol.	0.001 % Vol.	0 ... 0.67%: 0.02% absolute, 0.67% ... 10%: 3% of measured value
CO ₂	0 ... 16 % Vol.	0.01 % Vol.	0 ... 10%: 0.3% absolute, 10 ... 16%: 3% m.v.
HC	0 ... 20,000 ppm	1 ppm	10 ppm or 5% m.v.
NO _x	0 ... 5 000 ppm	1 ppm	0 ... 1000 ppm: 25 ppm, 1000 ... 4000 ppm: 4% m.v.
O ₂	0 ... 22 % Vol.	0.1 % Vol.	0 ... 3%: 0.1% 3 ... 21%: 3%

During the measurements, vehicle operating data from the engine control unit was recorded via the OBD interface (engine speed, engine load, speed, MAF, IAT). Car diagnostic system VAG-COM was used for communication and recording data from the OBD.

The fuel consumption was measured by the laboratory scale Vibra AJ 6200 (Shinko Denshi CO. LTD, Tokyo, Japan) (technical specification, see Table 5).

Table 5. Technical specification of Vibra AJ 6200.

Maximum Capacity	6200 g
Unit(d)/Accuracy	0.01 g
Verifiable Unit	0.1 g
A Class of Accuracy	I
Acceptable Measurement Temperature	0–35 °C
Standard Communication Interface	RS 232

In the last stage of the experiment, the following chemical parameters of selected fuels were measured:

- Density at 15 °C by EN ISO 3675
- Kinematic viscosity at 40 °C by EN ISO 3104
- CFPP—Cold filter plugging point by EN 116
- Cetane number by EN ISO 5165
- Cetane index by EN ISO 4264
- Flash point by EN 22719

3.1 Results of Chemical Properties

The density of the mixture (Table 6) is influenced by a lower density of both the HVO and butanol compared to the diesel fuel. As the fuel is dosed by volume, we can expect a slight loss of power and an increase in fuel consumption with respect to the quotient of butanol. Biobutanol as an alcohol with a short hydrocarbon chain has a lower calorific value compared to the diesel fuel and HVO, which will manifest in the mixture. Pure butanol has also a very low cetane number compared to the diesel fuel, but the presence of HVO positively compensates for this value. The amount of the HVO cetane number given by the manufacturer is >70.0 units. Therefore, HVO acts in the mixture as a suitable additive in increasing the cetane number.

Both the butanol and the HVO have very good low-temperature properties characterized by the values of cloud point and cold filter plugging point (CFPP). The CFPP value of the clean diesel fuel reached $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$ and the cloud point parameter was $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

The use of biobutanol at low temperatures is characterized by a crystallisation temperature that is much lower than the CFPP of winter diesel fuel. The CFPP value of pure HVO normally corresponds to the value of winter diesel fuel and there are no complications at low temperatures, compared to the case of conventional biodiesel in the form of FAME. The cloud point parameter is very close to CFPP in the case of pure HVO.

The tested mixture was also stable at very low temperatures and therefore does not require the use of stabilisers. This is a very important finding as the commercially used bioethanol shows difficult stability in mixtures at low temperatures. That is why the use of biobutanol seems preferable, which is further reinforced by the fact that biobutanol is not hygroscopic compared to bioethanol.

Ingredients of biobutanol have significant impact on the flash point value. While diesel fuel is characterized as a III hazard class inflammable product with the flash point value $>55\text{ }^{\circ}\text{C}$, the value of the flash point of the mixture was only $35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Flash point, however, is used for classification in liquids hazard classes. However, the resulting blend is characterized as a II hazard class flammable product; such a decrease of flash point is irrelevant to the process of combustion.

It is necessary to take this parameter into account to ensure safety during storage and handling of the mixture.

Table 6. Measured parameters of the fuel blends.

Measured Parameter	Units	Diesel	D50H30B20	HVO
Density at $15\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	839	810	780
Kinematic viscosity at $40\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	2.64	2.35	2.82
Flash point	$^{\circ}\text{C}$	68	35	97
Cloud point	$^{\circ}\text{C}$	-5	-18	-28
Cold filter plugging point	$^{\circ}\text{C}$	-17	-30	-30
Cetane number	-	51.8	54.1	>70.0
Cetane index	-	50.9	53.2	75.2

3.2 Results of Performance Parameters

The results of performance parameters for each fuel are shown in Figure 2. It is evident that the best performance parameters have been reached by using pure diesel fuel while the other biofuels reached little bit lower values of power and torque. As shown in Table 7, diesel reached 60 kW and a torque of 188 Nm, followed by HVO, where the performance was slightly below with the value of 57 kW and the torque of 184 Nm. The lowest performance parameters were measured by the mixed fuel D50H30B20, where the power reached 56 kW and the torque 180 Nm.

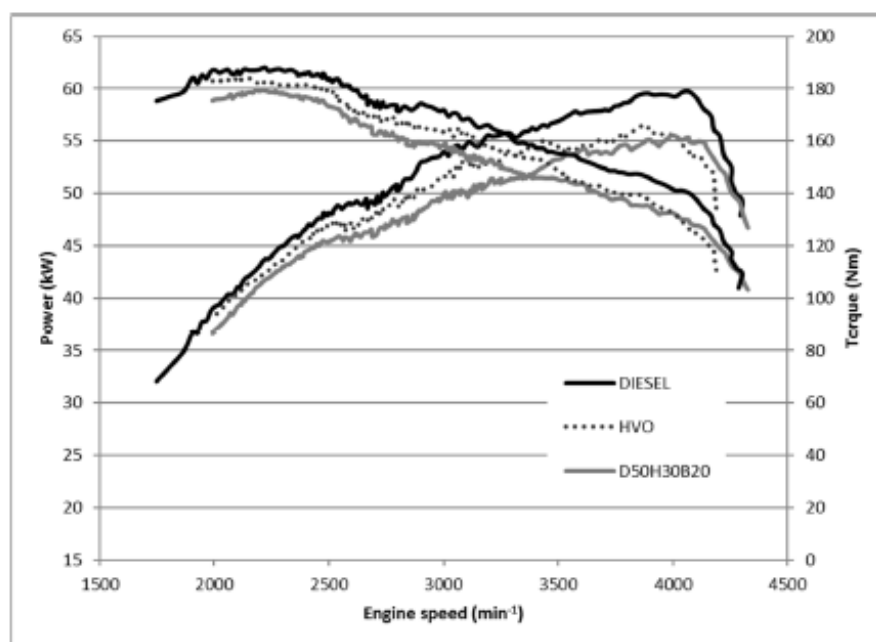


Figure 2. Engine performance parameters for each fuel.

Table 7. Maximal values of performance parameters.

Fuel	Max. Power (kW)	Max. Torque (Nm)
Diesel	60	188
HVO	57	184
D50H30B20	56	180

3.3 Results of Emission Parameters

Table 8 shows the emission parameters of the individual fuels. In terms of CO₂ emissions, the highest production was reached with D50H30B20 fuel. Both fuels based on HVO exceeded the EU4 emission limits except the CO emission.

Table 8. Emission parameters under NEDC driving cycle.

Fuel	CO (g·km ⁻¹)	CO ₂ (g·km ⁻¹)	NO _x (g·km ⁻¹)	HC (g·km ⁻¹)
DIESEL	0.173	122	0.151	0.031
HVO	0.050	147	0.251	0.033
D50H30B20	0.234	155	0.301	0.046
EU 4 limit	1	127	0.08	0.1

3.4 Results of Opacity

The results of exhaust gas opacity are shown in Figure 3. The highest opacity, 36.2%, was detected for the pure diesel fuel. HVO exhibited an opacity slightly below 26.8% and the lowest opacity was measured for D50H30B20—just 15.9%.

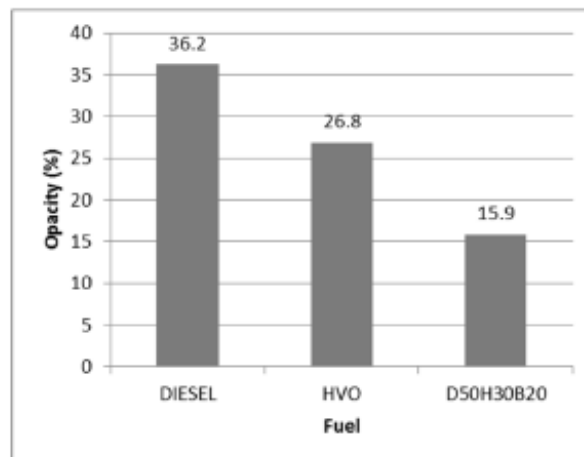


Figure 3. Exhaust gas opacity of tested fuels.

3.5 Results of Fuel Consumption

Table 9 shows the fuel consumption of the individual fuels used. In order to partially eliminate the error in fuel mass consumption at NEDC due to the different distances travelled during the cycle, the consumption was recalculated to volume consumption per 100 kilometres. The difference in HVO and D50H30B20 between consumption mass and volume per hundred kilometres depends on a significantly lower HVO density ($780 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) compared to mixed fuel D50H30B20 ($810 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$). The lowest consumption was exhibited by diesel fuel ($4.94 \text{ L}\cdot 100 \text{ km}^{-1}$). On the contrary, HVO reached the highest consumption per 100 km, namely $5.64 \text{ L}\cdot 100 \text{ km}^{-1}$. Mixed fuel D50H30B20 had the second lowest consumption of the three measured fuels. This is due to a higher proportion (50%) of diesel fuel in the mixture and a lower proportion of HVO. Generally, changes in consumption are due to the different calorific values of the fuels: diesel fuel $45.5 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, HVO $44.0 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, butanol $32.5 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. Thus, fuel D50H30B20 has a total calorific value of $42.45 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. Hence the calorific value of these fuels is comparable and therefore the increase in consumption is relatively low.

Table 9. Summary of fuel consumption and distance travelled during NEDC.

Fuel	Consumption per NEDC (g)	Distance (m)	Consumption ($\text{L}\cdot 100\text{-km}^{-1}$)
Diesel	459	11074	4.94
HVO	489	11117	5.64
D50H30B20	494	11140	5.47

3.6 Results of PM Production

Figure 4 shows the instantaneous flow of the whole measured particle size spectrum of the exhaust gas during UDC driving cycle. There are more pronounced PM production peaks for diesel fuel, especially at every acceleration and deceleration period.

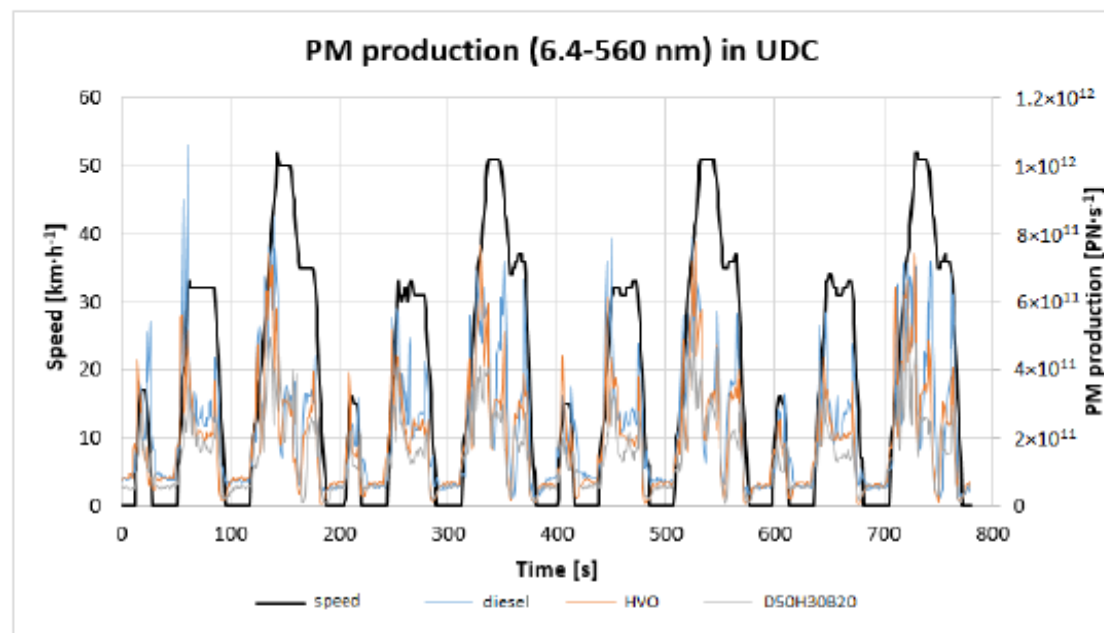


Figure 4. PM production in UDC driving cycle.

In EUDC driving cycle (Figure 5), significant increases in particle concentration are evident at acceleration, especially at higher speeds.

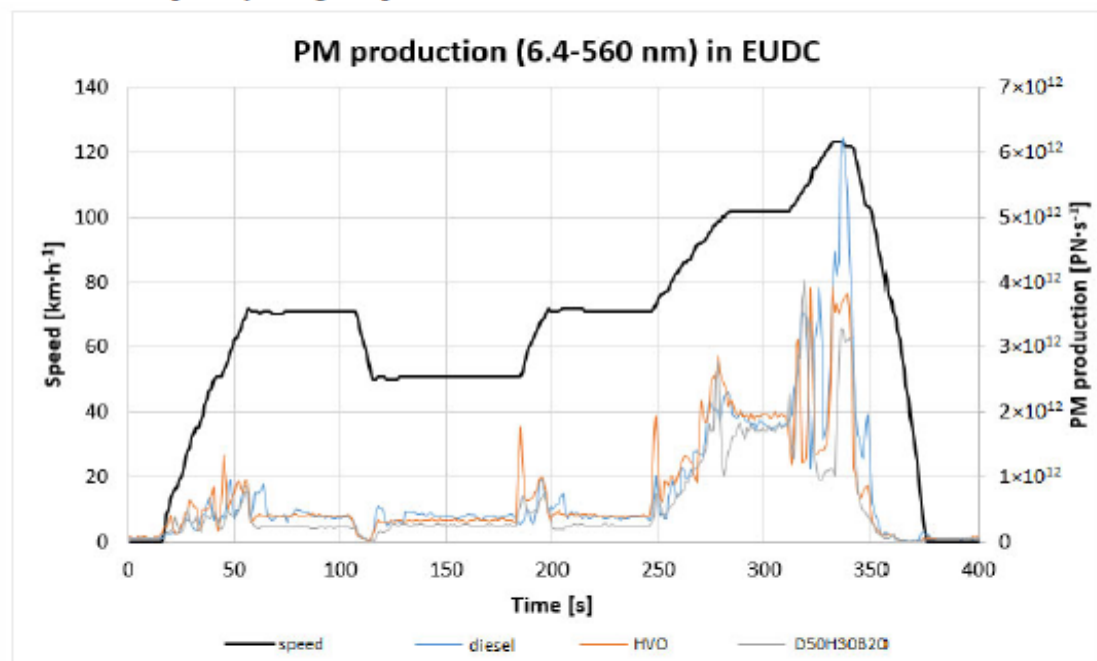


Figure 5. PM production in EUDC driving cycle.

Using HVO, particulate matter production in the full range of the spectrum decreases approximately 10% compared to diesel. Lower particle production in HVO is due to lower ignition, so the burning time of the fuel is longer. Other influences may be differences in the molecular structure or the absence of highly volatile components compared to diesel fuel. Mixed fuel

D50H30B20 reached a significant decrease of 53% in PM production compared to diesel fuel (see Table 10). Such a difference is due to the lower kinematic viscosity of the mixture ($2.35 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$), which results in better fuel spraying and mixing with air. The second, more dominant, effect on particulate matter number reduction in D50H30B20 is a butanol component, which is more flammable and therefore supports better combustion. Better combustion of this mixture is also due to higher oxygen content in butanol. By mass, the proportion of oxygen in the fuel mix is 10.9%, while the other two fuels do not contain any.

Table 10. Total PM production in NEDC driving cycle.

Fuel	PN (6.4–560nm) per NEDC (PN·NEDC ⁻¹)	PN per 1 km (PN·km ⁻¹)	Procentual Difference (%)
Diesel (6.4–560 nm)	4.86×10^{14}	4.39×10^{14}	100.00
Diesel (23–560 nm)	4.16×10^{14}	3.76×10^{14}	100.00
HVO (6.4–560 nm)	4.39×10^{14}	3.95×10^{14}	90.42
HVO (23–560 nm)	3.76×10^{14}	3.38×10^{14}	90.32
D50H30B20 (6.4–560 nm)	2.28×10^{14}	2.04×10^{14}	46.89
D50H30B20 (23–560 nm)	1.98×10^{14}	1.78×10^{14}	47.69

Table 10 summarizes measured data for individual fuels and divides particulate matters according to their size. The total number of measured PM (6.4–560 nm) and the number of PM that sets the emission limits (i.e., 23–560 nm) are given. The measured vehicle fulfils the EURO 4 emission limit (6×10^{11} PN·km⁻¹). According to results of total PM production (23–560 nm), the vehicle exceeded the Euro 4 limit. This result can be influenced by the used method of PM detection, which does not separate vaporisable particles and these are included in the total number of measured PM that current legislation does not omit.

Figure 6 shows the PM production at steady-state vehicle speed 50 km·h⁻¹. Axis x shows the particle diameter calculated from equivalent electrical mobility, because it is difficult to directly measure particles that do not have a spherical shape. Its diameter is thus defined as an equivalent spherical particle that behaves equally in the electric field compared to measured particles. The y-axis shows the relative concentration of PM in the diluted exhaust gas, that is, the number of particles per cm³.

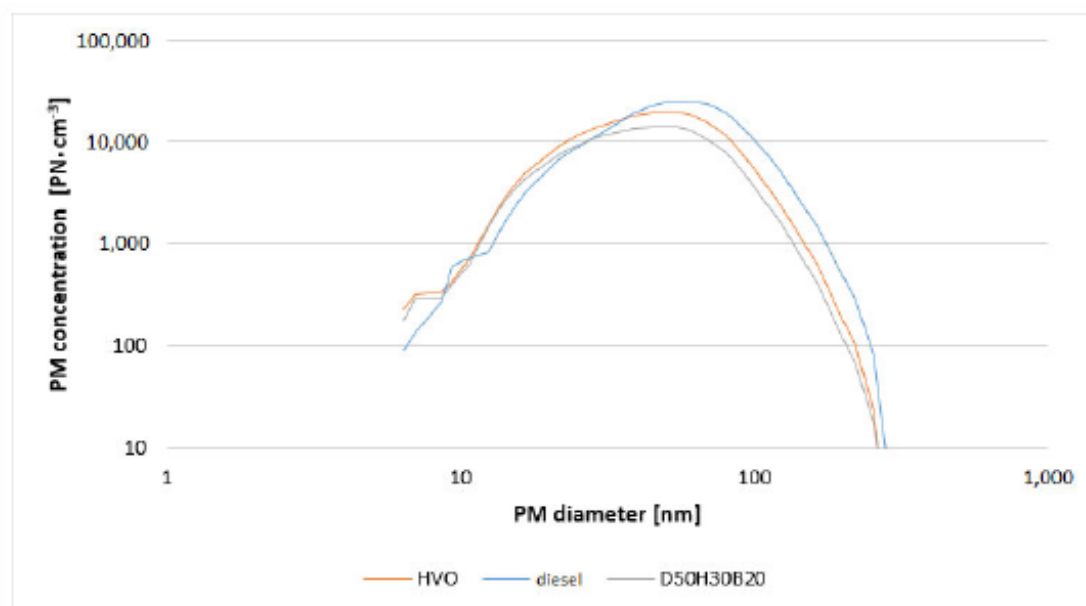


Figure 6. PM production at steady-state speed 50 km·h⁻¹.

The highest particulate concentration ($25,000 \text{ PN cm}^{-3}$) was reached on diesel fuel ranging from 55 to 60 nm. The second highest concentration ($20,000 \text{ PN cm}^{-3}$) was measured for HVO ranging from 45 to 55 nm. The lowest particulate concentration ($15,000 \text{ PN cm}^{-3}$) was for mixed fuel D50H30B20, from 45 to 50 nm.

The course of the curves shows that the use of diesel fuel produces the highest number of particles larger than 40 nm. The opposite effect is for particles smaller than 30 nm, where diesel fuel emits the least. Based on the magnitude spectrum, the positive effect of the butanol component in the mixed fuel can be attributed to a reduction in total particle number production.

4. Discussion

The aim of this study was to analyse and compare selected biofuels, their chemical properties and their influence on engine operational parameters. The operational parameters of the diesel engine Skoda Roomster 1.4 TDI were measured on a chassis dynamometer according to the NEDC driving cycle and pure diesel fuel, HVO and a blend of fuels (diesel fuel, HVO and butanol) were used for the comparison. The comparison of performance parameters is presented in external speed characteristics. Emission parameters and PM production during driving cycle were quantified.

Diesel appears to be the best fuel in terms of fuel consumption, followed by HVO, and the worst fuel consumption was reached by fuel D50H30B20. In contrast, [19] showed that fuel consumption "Neste Pro Diesel" (9.15% HVO in diesel) is lower than regular diesel. However, the NEDC driving cycle was not used in this study.

The highest opacity of 36.2% was detected for the pure diesel fuel. HVO exhibited an opacity slightly below 26.8% and the lowest opacity was measured for D50H30B20—only 15.9%.

The results of our study are in agreement with studies of [20,21] which state that higher reduction of smoke opacity is shown in alternative fuels.

The values of instantaneous smoke opacity for alternative fuels were notably lower than those for reference fuel. These reductions were more important in cases of alternative fuels because, besides polyaromatics (a common characteristic of both fuels), the presence of oxygen in this fuel also favours lower soot generation [22].

Measured emission parameters of HVO and D50H30B20 were very similar in all parts of NEDC, presented in the study [23,24].

The results of the study [25] also show that biofuels significantly affect the combustion engine pollutants. In particular, biofuels containing HVO or butanol exhibit lower smokiness and up to 40% less NO production.

CO emissions were reduced with HVO alternative fuel especially during the first urban cycle where these emissions were very high. These trends suggest that the composition of alternative fuels supports a cleaner combustion [26]. In the case of our study, the highest concentration was measured in D50H30B20 fuel and HVO fuel showed a lower concentration of CO. The results of NO_x and CO emissions in the study [27], dealing with the influence of HVO blends on emissions, report these results: NO_x for diesel fuel $0.136 \text{ g}\cdot\text{km}^{-1}$ and for HVO $0.325 \text{ g}\cdot\text{km}^{-1}$, CO for diesel fuel $0.147 \text{ g}\cdot\text{km}^{-1}$ and for HVO $0.153 \text{ g}\cdot\text{km}^{-1}$. This study shows these numbers: NO_x for diesel fuel $0.151 \text{ g}\cdot\text{km}^{-1}$ and for HVO $0.251 \text{ g}\cdot\text{km}^{-1}$, CO for diesel fuel $0.173 \text{ g}\cdot\text{km}^{-1}$ and HVO $0.050 \text{ g}\cdot\text{km}^{-1}$.

The PM production had a significant peak by acceleration mode during the cycle. The lower mass concentration at steady speeds may partly be explained by higher amounts of air (higher relative air-to-fuel ratio) available for combustion: higher air concentration provides better burnout of the fuel particles, thus leading to lower mass concentrations [28].

The measured values of the performance parameters in this study shows that the ingredients of HVO and butanol reduces power and torque. The same conclusion was reached in the study [29], where the performance parameters also decreased with the addition of HVO and butanol (e.g., their fuel nBu30-HVO70 reduced engine power by 6–8%).

The disadvantage of alternative fuel D50H30B20 is lower lubrication ability. That is why it is necessary to use the lubricant additives. According to the prescribed minimum lubricity of $460 \mu\text{m}$

for fuels to diesel engines, the addition of lubricant additives was not required, because the lubricity of mixture D50B20 (70% vol.) reaches about 420 μm and lubricity of HVO (30% obj.) is 560 μm [30].

The advantage of using D50H30B20 is displayed in the cleaning of the fuel system and also in the ability to use it without any technical modification of the engine (most of the engines are ready to use D50H30B20).

5. Conclusions

The objective of the experiment was to analyse the D50H30B20 fuel mixture, which consists of biofuels by 50%. Selected biofuels are in the case of both HVO and butanol characterized as II generation biofuels. Also in the case of combination of HVO and biobutanol, it is possible to use materials from different renewable sources.

The study demonstrated that the HVO exhibits 26% less opacity compared to the diesel fuel. The blended D50H30B20 fuel exhibits even lower opacity, by 56% lower than pure diesel. A similar situation can be observed in PM production, where a decrease of more than 50% in the case of D50H30B20 was reached. Biofuels proved slightly lower power parameters (10% lower) than pure diesel, but depending on the production of emission parameters, the power difference is minimal. In the case of emission production, the results of tested biofuels proved slightly worse. The emission of CO, CO₂ and HC reached higher values compared to diesel fuel. Both fuels based on HVO exceeded the EU4 emission limits except the CO and HC emissions.

The potential of the mixture is also in maximizing the use of alcohol, which is more suitable for gasoline engines, but in terms of environmental sustainability, production of harmful emissions and biodiversity, it is a promising and reliable energy source.

Author Contributions: M.K., J.M., P.Z., and V.H. (Vladimír Hönig) conceptualization & methodology; M.K., J.M., and V.H. (Veronika Hartová) data analysis & writing original draft paper; M.K., J.M., V.H. (Veronika Hartová), J.H., and V.H. (Vladimír Hönig) writing review & editing.

Funding: This research was funded by the Grant Agency of Czech University of Life Sciences Prague grant number IGA 2017: 31150/1312/3120

Conflicts of Interest: The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; or in the decision to publish the results.

References

1. European Automobile Manufacturers Association. Share of Diesel in new Passenger Cars. ACEA. 2015. Available online: <http://www.acea.be/statistics/tag/category/share-of-diesel-in-new-passenger-cars> (accessed on 1 March 2019).
2. Dockery, D.W.; Schwartz, J.; Spengler, J.D. Air pollution and daily mortality: Associations with particulates and acid aerosols. *Environ. Res.* **1992**, *59*, 362–370, doi:10.1016/S0013-9351(05)80042-8.
3. Pourazar, J.; Frew, A.J.; Blomberg, A.; Helleday, R.; Kelly, F.J.; Wilson, S. Diesel exhaust exposure enhances the expression of IL-13 in the bronchial epithelium of healthy subjects. *Respir. Med.* **2004**, *98*, 821–825, doi:10.1016/j.rmed.2004.02.025.
4. Goyal, P.; Jaiswal, N.; Kumar, A.; Dadoo, J.K.; Dwarakanath, M. Air quality impact assessment of NO_x and PM due to diesel vehicles in Delhi. *Transp. Res. Part D Trans. Environ.* **2010**, *15*, 298–303, doi:10.1016/j.trd.2010.03.002.
5. Jacobson, M.Z. Global direct radioactive forcing due to multicomponent anthropogenic and natural aerosols. *J. Geophys. Res.* **2001**, *106*, 1551–1568.
6. Koch, D. Transport and direct radiative forcing of carbonaceous and sulphate aerosols in the GISS GCM. *J. Geophys. Res.* **2011**, *106*, 11–32.
7. European Union. *Directive 28/2009/CE of the European Parliament and of the Council*. European Union: Brussels, Belgium, 2009.
8. Yilmaz, N.; Morton, B. Effects of preheating vegetable oils on performance and emission characteristics of two diesel engines. *Biomass Bioenergy* **2011**, *35*, 2028–2033, doi:10.1016/j.biombioe.2011.01.052.

9. Masjuki, H.H.; Kalam, M.A.; Maleque, M.A.; Kubo, A.; Nonaka, T. Performance, emissions and wear characteristics of an indirect injection diesel engine using coconut oil blended fuel. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part D J. Automob. Eng.* **2001**, *215*, 393–404, doi:10.1243/0954407011525728.
10. Pexa, M.; Mařík, J. The Impact of biofuels and technical condition to its smoke—Zetor 8641 Forterra. *Agron. Res.* **2014**, *12*, 367–372.
11. Hönig, V.; Hromádko, J. Possibilities of using vegetable oil to power diesel engines as well as their impact on engine oil. *Agronomy Research* **2014**, *12*, 323–332.
12. Stumborg, M.; Wong, A.; Hogan, E. Hydroprocessed vegetable oils for diesel fuel improvement. *Bioresour. Technology* **1996**, *56*, 13–18, doi:10.1016/0960-8524(95)00181-6.
13. Kuronen, M.; Mikkonen, S.; Aakko, P.; Murtonen, T. *Hydrotreated Vegetable Oil as Fuel for Heavy Duty Diesel Engines*; SAE Technical Paper 2007-01-4031; SAE International: Warrendale, PA, USA, 2007.
14. Huber, G.W.; O'Connor, P.; Corma, A. Processing biomass in conventional oilrefineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures. *Appl. Catal. A* **2007**, *329*, 120–129.
15. Da Rocha Filho, D.N.; Brodzki, D.; Djéga-Mariadassou, G. Formation of alkanes, alkylcycloalkanes and alkylbenzenes during the catalytic hydrocracking of vegetable oils. *Fuel* **1993**, *72*, 543–549, doi:10.1016/0016-2361(93)90114-H.
16. Aatola, H.; Larimi, M.; Sarjovaara, T.; Mikkonen, S. *Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as a Renewable Diesel Fuel: Trade Off between NO_x, Particular Emission, and Fuel Consumption of a Heavy Duty Engine*; SAE Technical Paper 2008-01-2500; SAE International: Warrendale, PA, USA, 2008.
17. Lapuerta, M.; Armas, O.; Hernandez, J.J.; Tsolakis, A. Potential for reducing emissions in a diesel engine by fuelling with conventional biodiesel and Fisher-Tropsch diesel. *Fuel* **2010**, *89*, 3106–3113.
18. Duckhan, K.; Seonghwan, K.; Sehun, O.; No, S.-Y. Engine performance and emission characteristics of hydrotreated vegetable oil in light duty diesel engines. *Fuel* **2014**, *125*, 36–43, doi:10.1016/j.fuel.2014.01.089.
19. Birziētis, G.; Pirs, V.; Dukulis, I.; Gailis, M. Effect of commercial diesel fuel and hydrotreated vegetable oil blend on automobile performance. *Agron. Res.* **2017**, *15*, 964–970.
20. Lapuerta, M.; Villajos, M.; Agudelo, J.R.; Boehman, A.L. Key properties and blending strategies of hydrotreated vegetable oil as biofuel for diesel engines. *Fuel Process Technol.* **2011**, *92*, 2406–2411, doi:10.1016/j.fuproc.2011.09.003.
21. Yehliu, K.; Boehman, A.L. Effect of alternative fuels on exhaust emissions during diesel engine operation with matched combustion phasing. *Fuel* **2012**, *89*, 438–456, doi:10.1016/j.fuel.2009.09.022.
22. Armas, O.; García-Contreras, R.; Ramos, A. Impact of alternative fuels on performance and pollutant emissions of light duty engine tested under the new European driving cycle. *Appl. Energy* **2013**, *107*, 183–190, doi:10.1016/j.apenergy.2013.01.064.
23. Li, X.; Huang, Z.; Wang, J.; Zhang, W. Diesel particle size distribution estimation from digital image analysis. *Aerosol Sci. Technol.* **2007**, *37*, 369–381 doi:10.1080/02786820300970.
24. Chuepeng, S.; Xu, H.; Tsolakis, A.; Wyszynski, M.; Price, P. Particulate Matter size distribution in the exhaust gas of a modern diesel Engine fuelled with biodiesel blend. *Biomass Bioenergy* **2011**, *35*, 4280–4289, doi:10.1016/j.biombioe.2011.07.017.
25. Pexa, M.; Čedík, J.; Pražan, R. Smoke and NO_x emission of combustion engine using biofuels. *Agron. Res.* **2016**, *14*, 547–555.
26. Millo, F.; Debnath, B.K.; Vlachos, T.; Ciaravino, C.; Postriotti, L.; Buitoni, G. Effects of different biofuels blends on performance and emissions of an automotive diesel engine. *Fuel* **2015**, *159*, 614–627, doi:10.1016/j.fuel.2015.06.096.
27. Ricardo, S.-B.; Kousoulidou, M.; Clairotte, M.; Giechaskiel, B.; Nuottimäki, J.; Sarjovaara, T.; Lonza, L. Impact of HVO blends on modern diesel passenger cars emissions during real world operation. *Fuel* **2019**, *235*, 1427–1435.
28. Sarvi, A.; Lyyranen, J.; Jokiniemi, J.; Zevenhoven, R. Particulate emissions from large-scale medium-speed diesel engines: 1. Particle size distribution. *Fuel Process. Technol.* **2011**, *92*, 1855–1861, doi:10.1016/j.fuproc.2011.04.031.

29. Vojtisek-Lom, M.; Beránek, V.; Mikuška, P.; Křůmal, K.; Coufalík, P.; Sikorová, J.; Topinka, J. Blends of butanol and hydrotreated vegetable oil as drop-in replacement for diesel engines: Effects on combustion and emissions. *Fuel* **2017**, *197*, 407–421, doi:10.1016/j.fuel.2017.02.0389.
30. Hönig, V.; Hromádka, J.; Orsák, M. Využití biobutanolu ve vznětových motorech a jeho vliv na parametry motorové nafty (In Czech). *Chemické Listy* **2015**, *109*, 722–725.



© 2019 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

3.5 Hydrotreated Vegetable Oil as a Fuel from Waste Materials (2019)

Článek pojednává o tlaku na snižování emisí ze strany orgánů EU. Jednou z cest je použití HVO, které svým složením odpovídají vysoce kvalitní minerální naftě. Přidání HVO umožňuje dosáhnout snížení nejen emisí NOx.

Cílem práce je ukázat vlastnosti různých paliv s i bez příměsí HVO a prokázat vhodnost užití HVO.

Práce prokázala, že jako suroviny pro výrobu HVO lze použít odpadní produkty, aniž by docházelo k výrazným změnám podmínek hydrorafinace. Tuto technologii lze s drobnými úpravami provozovat i ve stávajících rafineriích.

Article

Hydrotreated Vegetable Oil as a Fuel from Waste Materials

Petr Zeman ¹, Vladimír Hönig ^{1,*}, Martin Kotek ², Jan Tábořský ¹, Michal Obergruber ¹, Jakub Mařík ², Veronika Hartová ² and Martin Pechout ²

¹ Czech University of Life Sciences Prague, Faculty of Agrobiological Sciences, Department of Chemistry, Kamýcká 129, Prague 6, 169 21, Czech Republic; pzeman@af.czu.cz (P.Z.); honig@af.czu.cz (V.H.); taborsky@af.czu.cz (J.T.); obergruber@af.czu.cz (M.O.)

² Czech University of Life Sciences Prague, Faculty of Engineering, Department of Vehicles and Ground Transport, Kamýcká 129, Prague 6, 169 21, Czech Republic; kotekm@oikt.czu.cz (M.K.); marikj@tf.czu.cz (J.M.); nidlova@tf.czu.cz (V.H.); pechout@tf.czu.cz (M.P.)

* Correspondence: honig@af.czu.cz; Tel.: +420 22438 2722

Received: 26 February 2019; Accepted: 3 April 2019; Published: 4 April 2019

Abstract: Biofuels have become an integral part of everyday life in modern society. Bioethanol and fatty acid methyl esters are a common part of both the production of gasoline and diesel fuels. Also, pressure on replacing fossil fuels with bio-components is constantly growing. Waste vegetable fats can replace biodiesel. Hydrotreated vegetable oil (HVO) seems to be a better alternative. This fuel has a higher oxidation stability for storage purposes, a lower temperature of loss of filterability for the winter time, a lower boiling point for cold starts, and more. Viscosity, density, cold filter plugging point of fuel blend, and flash point have been measured to confirm that a fuel from HVO is so close to a fuel standard that it is possible to use it in engines without modification. The objective of this article is to show the properties of different fuels with and without HVO admixtures and to prove the suitability of using HVO compared to FAME. HVO can also be prepared from waste materials, and no major modifications of existing refinery facilities are required. No technology in either investment or engine adaptation of fuel oils is needed in fuel processing.

Keywords: biofuel; biodiesel; hydrotreating; hydrocarbon; waste

1. Introduction

A long-term European strategy is an effort for a so-called "recycling society". With the growing volume of waste, expanding industries are dealing with waste management and recycling. Despite noticeable progress, there is still great potential in previously underutilized sources of waste. The main obstacles are the legislative problems and the low application of approved rules, the differentiation of regulations in different countries, and generally the low awareness of the professional and lay public about new possibilities and prospects. The current EU waste policy is based on the concept of the so-called waste hierarchy, which states that it is primarily necessary to prevent the generation of waste itself, and if this is not possible, it must be recycled or otherwise exploited, under condition of minimal dump disposal. Anything which can be reused in some way may be considered waste, even materials like grey water, wood chips, old clothing, kitchen scraps or diseased fruit and vegetables [1–7].

Legislative requirements are higher for double-counting materials, in order to meet the 10% share of biofuels. This double counting applies to biofuels made from waste and residues, as well as to biofuels made from raw materials that have been grown on so-called degraded areas, and it is thus another supportive step towards meeting the sustainability criteria [8–10].

Sustainability criteria in the EU are determined by Directive 2009/28/ES. Among these, we include reducing GHG (greenhouse gas) emissions, optimizing land use and carbon stocks, biodiversity, and environmental requirements for crop production. To achieve 10% CO₂ savings between 2010 and 2020, a minimum biofuel share of 15% must be reached.

Hydrotreated vegetable oils are one of the possible ways of using the increased biofuel content in diesel fuel. This would provide another option for meeting the CO₂ reduction target for the year 2020. At the same time, it will be necessary to include these advanced biofuels in legislation, and to establish clear rules for their use. In addition to these changes, changes in the composition of diesel fuel can also be expected in the future. This mainly concerns requirements for increasing the cetane number and cetane index, adjusting the course of the distillation curve (reduction of temperature by 95% of the pre-distilled volume), further reducing the content of polycyclic aromatic hydrocarbon, introducing a limit for aromatics similar to automotive gasoline and tightening requirements for lubrication and mechanical impurities for fuels for diesel engines. Introducing changes that have a positive effect on reducing harmful emissions and particulate matter pollution will entail an increase in production costs and therefore the speed of their deployment will depend on the economic situation and legislative changes adopted within the EU [11–13]. Compared to fossil fuels, biofuels are renewable. As far as their technological development is concerned, the issue of biofuels is only at an early stage. The most commonly declared "first generation" of biofuels is bioethanol produced from starch and sugar, biodiesel produced from vegetable oils (rape, soy, etc.) and animal fats without chemical treatment, or produced due to the transesterification process to fatty acid methyl esters (FAME—rapeseed oil) or similar non-edible feedstocks like soursop seed oil [14,15]. These are sophisticated technologies, and above all, commercially available [16–18].

Figure 1 shows a simplified difference between the production of hydrotreated oils and fatty acid methyl esters (FAME).

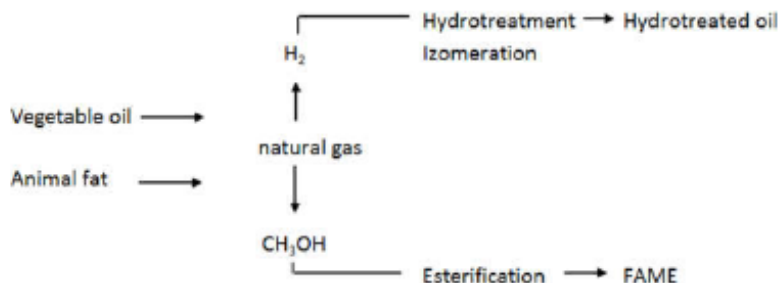


Figure 1. Simplified diagram for the production of hydrotreated oils and fatty acid methyl esters. FAME: fatty acid methyl esters.

The production of hydrotreated vegetable oils is based on introducing hydrogen molecules into the raw fat or oil molecule. This process is associated with the reduction of the carbon compound. When hydrogen is used to react with triglycerides, different types of reactions can occur, and different resultant products are combined.

The original oil obtained by hydrotreatment achieves higher oxidation stability, which is desirable for frying oils. Partial fat stiffening is used for raw margarine production. For fuel purposes, such a final product is not suitable. In hydrotreated fuels, therefore, partial hydrotreatment is mostly omitted and overall hydrotreatment continues, often with free fatty acids (Figure 2).

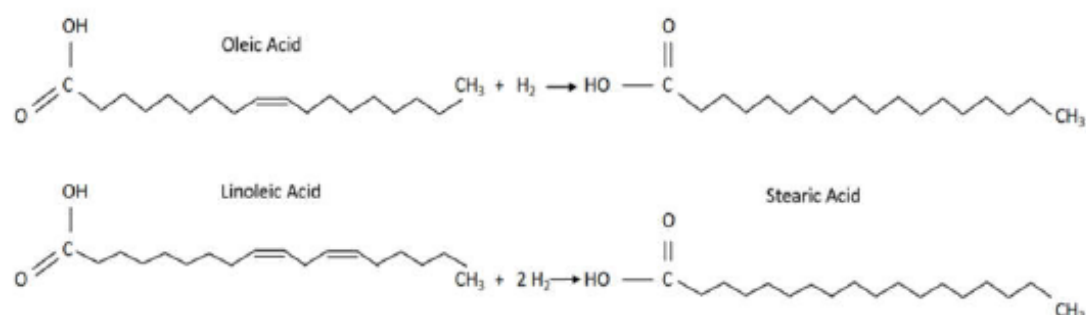


Figure 2. Hydrotreatment of fatty acids.

Another method of converting triglycerides by hydrogen is the cleavage of the ester to hydrocarbon and glycerol-derived propane and free fatty acids. These fatty acids (n is the number of carbons) are either:

1. reduced to hydrocarbons (n) and water by hydro deoxygenation,
2. subject to decarboxylation, i.e. carbon dioxide CO₂ is cleaved to give $n-1$ hydrocarbons,
3. or decarboxylation is carried out by removing the carbon monoxide (CO) and water molecule to produce an $n-1$ hydrocarbon.

For the reaction of hydrogen with vegetable oils and vacuum gas oil, the same catalysts and the same types of reactors and equipment were used as for the oil processing [19,20]. In recent decades, efforts have been made to find the best catalysts, to optimize hydrogen reaction processes and to find suitable sources of vegetable oil or fats. A lack of resource availability and high hydrogen consumption are increasing production costs, but these shortcomings are being gradually managed commercially [21].

A key process for obtaining hydrocarbons is hydroisomerization. This is a radical reaction where branching of hydrocarbon molecules is achieved by the use of form-selective catalysts, such as zeolites or other acid catalysts. n -paraffins having a boiling point corresponding to diesel fuel generally have a higher cetane number than their branched isomers. In contrast, isoparaffins have lower solidification points than n -paraffins. Therefore, there is a compromise in the quality of the paraffin-rich fuel; the fuel has either good combustion properties, or good low-temperature properties. The result of hydroisomerization is therefore a fuel with a lower solidification point and a lower cetane number. The relationship of these two properties is illustrated in Figure 3 [22].

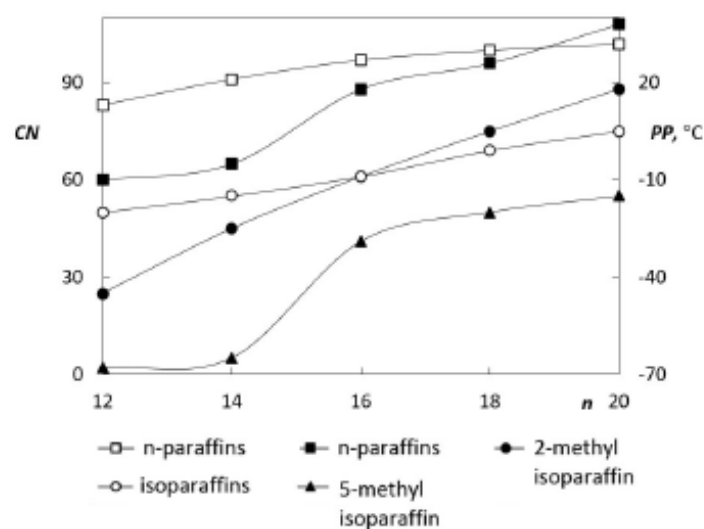


Figure 3. Cetane number and paraffin solidification points depending on carbon number.

Hydrotreated oils are characterized by very good low temperature properties. The cloud point also occurs below -40 °C. Therefore, these fuels are suitable for the preparation of premium fuel with a high cetane number and excellent low temperature properties. The cold filter plugging point (CFPP) virtually corresponds to the cloud point value, which is why the value of the cloud point is significant in the case of hydrotreated oils.

The production process of hydrotreated oils can also produce fuel with appropriate low temperature properties from palm oils and other oils, including animal fats, whose methyl esters have a very poor applicability at lower temperatures [23]. This results in the use of hydrotreated oils throughout the year, without risking loss of serviceability or fuel logistics problems. Hydrotreated vegetable oils thus find their potential usability as aviation fuels.

Hydrotreated vegetable oils meet EN 15940:2014 for paraffinic diesel fuels from synthesis or hydrotreatment, formerly TS 15940:2012 for paraffinic diesel fuels [24]. This specification also applies to Fischer-Tropsch synthesis products: GTL, BTL, and CTL. Specification TS 15940:2012 was preceded by CWA 15940:2009 CEN Workshop Agreement, which was created in cooperation between car and fuel manufacturers. HVO is usually supplied without FAME, however, it is allowed to add up to 7% vol. under specification EN 15940, which the earlier CWA 15940 did not allow. EN 14214 for FAME for HVO does not apply, as HVO is composed only of hydrocarbons. However, HVO meets the requirements of EN 590 for diesel fuel, except for the density below the lower limit of this standard [25]. This also applies to the US ASTM D975 [26]. Table 1 shows the differences between these standards.

Table 1. Requirements of EN 15940, EN 590 and ASTM D975 [27].

Parameter	EN 15940	EN 590:2013	ASTM D975
Cetane number	≥ 70.0	≥ 51.0	≥ 40
Density at 15 °C ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	765–800	820–845	
Viscosity at 40 °C ($\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	2.00–4.50	2.00–4.50	1.9–4.1
Hydrocarbons (% m/m)			≤ 35
Polyaromatic	-	≤ 8	-
Aromatic	≤ 1.0	-	-
Olefin	≤ 0.1	-	-
Sulfur content ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	≤ 5.0	≤ 10.0	≤ 15
Flash point (°C)	> 55	> 55	> 52
Lubricity HFRR at 60 °C (μm)	$\leq 460^*$	≤ 460	≤ 520
95% by volume distills at (°C)	< 360	< 360	282–338
CFPP (°C)	≥ -34	≥ -34	-
Ash content (% m/m)	≤ 0.01	≤ 0.01	≤ 0.01
Total impurity content ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	≤ 24	≤ 24	-

* Including lubricating additives for use in vehicles approved for driving on the fuel according to the standard. CFPP: cold filter plugging point; HFRR: high frequency reciprocating rig.

2. Results

The density of the hydrotreated vegetable oil (about $780 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) is lower than the density of fossil diesel (800 to $845 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) because of its paraffinic character, and also a lower temperature distillation end. The density of the fuel has traditionally been an important factor in terms of volume of fuel consumption and maximum performance, and we can say that the reduction of volume calorific value is only a function of density. At a lower calorific value, the engine generates less energy and needs more fuel to ensure the same power output at a partial load.

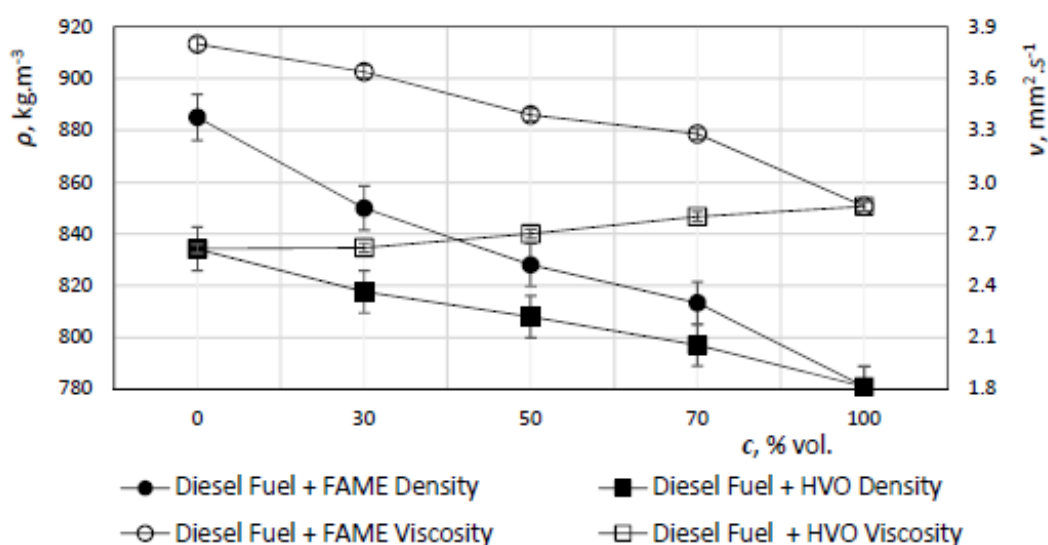


Figure 4. Density and kinematic viscosity of diesel fuel with FAME and hydrotreated vegetable oil (HVO).

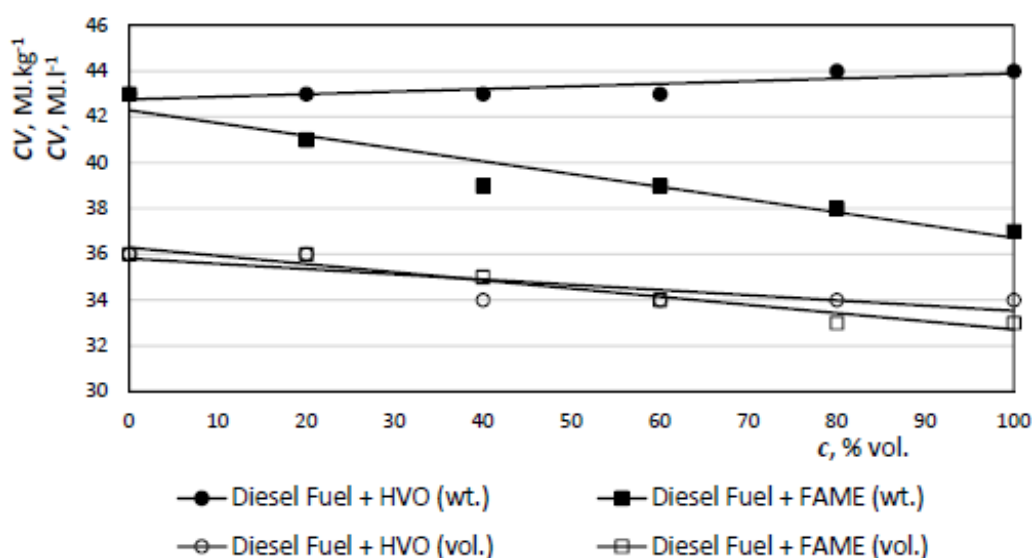


Figure 5. Calorific value of mixed fuels.

In the case of hydrotreated oils, the effect is different, as the calorific value compensates for the lower density effect (Figures 4 and 5). The higher calorific value of the hydrotreated oils is due to the fact that the amount of hydrogen in the hydrotreated oils is about 15.2% (m/m), as opposed to 13.5% (m/m) in standard diesel.

Figure 4 shows that the density with increasing HVO concentration in the mixture is expected to decrease. This is due to the lower permissible water content and paraffinic character with a higher hydrogen content than diesel, which results in a higher energy content per kg. Mixture of diesel fuel with HVO > 30% vol. exceeds the EN 590 (Table 1) limit for diesel (820–845 kg·m⁻³). High proportion mixtures did not meet the standard limits. On the contrary, low density offers the possibility of blending HVO into diesel fuels with higher contents of heavier fractions, or their incorporation into less profitable products, such as fuel oil. Conversely, all HVO mixtures meet standardized kinematic viscosity limits.

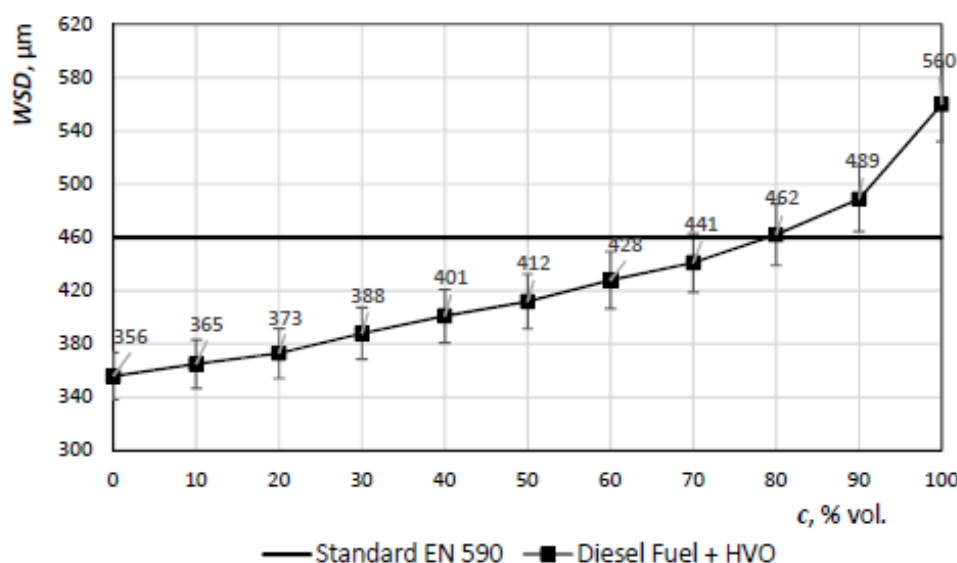


Figure 6. Lubricity of diesel fuel with addition of HVO.

On the y -axis, lubricity (WSD—wear scar diameter) is in μm . HVO has very low lubricity, therefore up to 80% of the volume may be added as maximum. Once the concentration reaches 80% or more, the mixture of the fuel does not match the EN standard – see Figure 6. It could lead to seizure of the fuel system of the machine.

An aromatic-free hydrocarbon composition results in a lower lubricity of the fuel. Lubrication of hydrotreated oils corresponds to sulfur-free winter grade diesel or GTL. It is essential that lubricant additives are added to these fuels to meet the requirements of EN 12156-1 (HFRR high frequency reciprocating rig, corrected abrasion area diameter at 60 °C < 460 mm). It is possible to apply commonly used lubricants for diesel with a similar dosage. When using this fuel at higher concentrations, it is assumed that a further test for lubricity verification will be added.

Hydrotreated oil can also be supplied with lubricating additives for use in pure form, or as an additive. It is common, however, to supply, for example, HVO without these additives if the fuel is designated as a component of the mixture. The lubricity of the resulting fuel must then be controlled and must be increased, to cover the HVO in the mixture. From the point of view of lubricity, this is the only parameter where FAME is better and in itself can replace the additive in all hydrocarbon fuels. The lubricating ability can be improved by adding the appropriate additive or a small amount of FAME content. The expanded uncertainty of the result is $\pm 5\%$.

Also, the distillation curve is different from diesel fuel and FAME. Distillation properties show how the fuel evaporates when injected into the combustion chamber of the diesel engine. Low-boiling fractions are important for the engine's start-up, and the heavier fractions with higher boiling points can cause problems with fuel being incompletely burned and increasing the proportion of harmful emissions in the engine exhaust gases. Standard diesel fuel has a boiling range approximately from 180 °C to 360 °C.

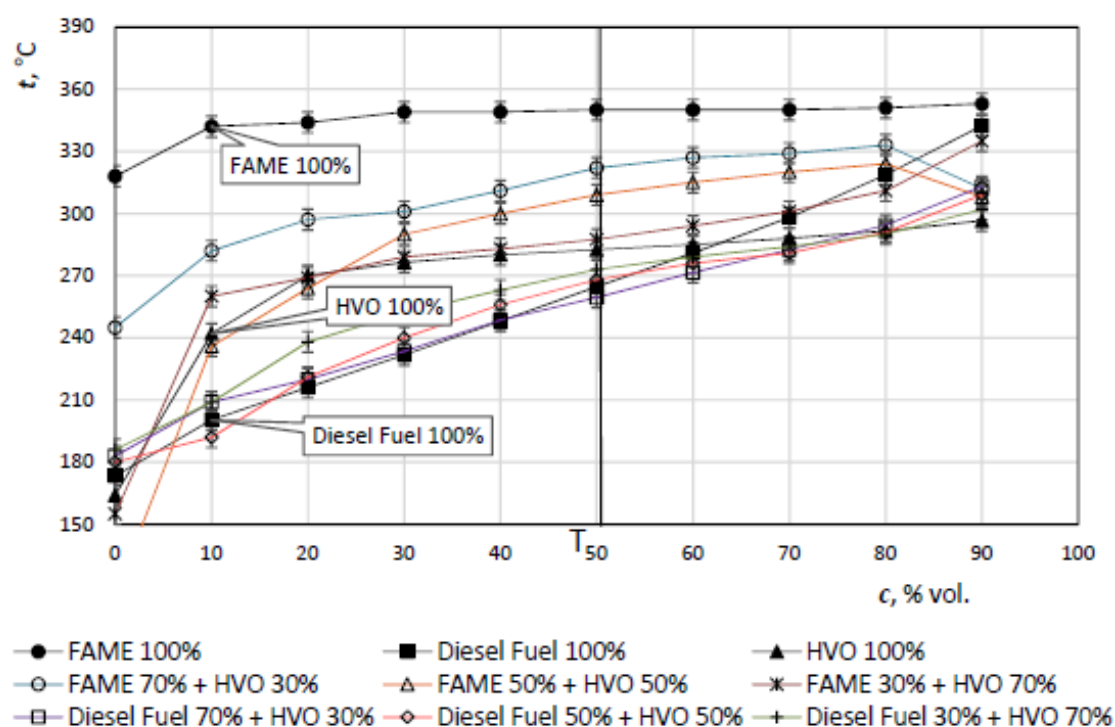


Figure 7. Distillation curves of FAME, diesel fuel, HVO and their mixtures.

A distillation test to determine the distillation curve is a test that must always be carried out when assessing the quality of fuel. The distillation curve expresses the volume percentage of the fuel that is distilled to a certain distillation temperature. T_{50} is the temperature at which 50% of the fuel is distilled. At this point the amount of air is bound for perfect combustion. For HVO and diesel, there is no need to worry about combustion air as the temperature in T_{50} has not increased significantly; the value is shown in Figure 7.

It is clear from Figure 7 that HVO does not affect the beginning of fuel distillation. The presence of "light components" is not compromised, so the moving parts of the fuel system cannot be damaged. The addition of HVO results in a flattening of the distillation curve. Distillation indicates a lower proportion of high boiling heavy fractions, thereby reducing carbonization shares and reducing exhaust emissions. Higher concentrations of HVO can be expected to affect engine performance.

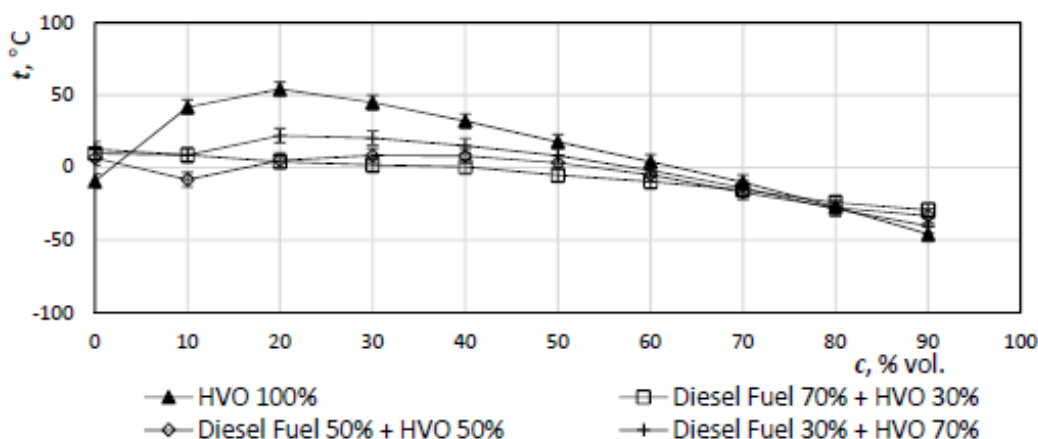


Figure 8. Changes in the mixed fuel distillation curve as compared to pure mineral diesel on the x-axis.

Figure 8 shows the difference of values due to the HVO admixtures. The addition of HVO to diesel fuel positively affects the loss of filterability (CFPP—cold filter plugging point). Standard EN 590 sets the temperature $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ as the maximum value for F-class winter diesel, 14 is marked with a thick horizontal line.

The cloud point (CP) or wax appearance temperature (WAT) is the temperature at which n-paraffins begin to precipitate in fuel, but generally, it is not a mandatory indicator.

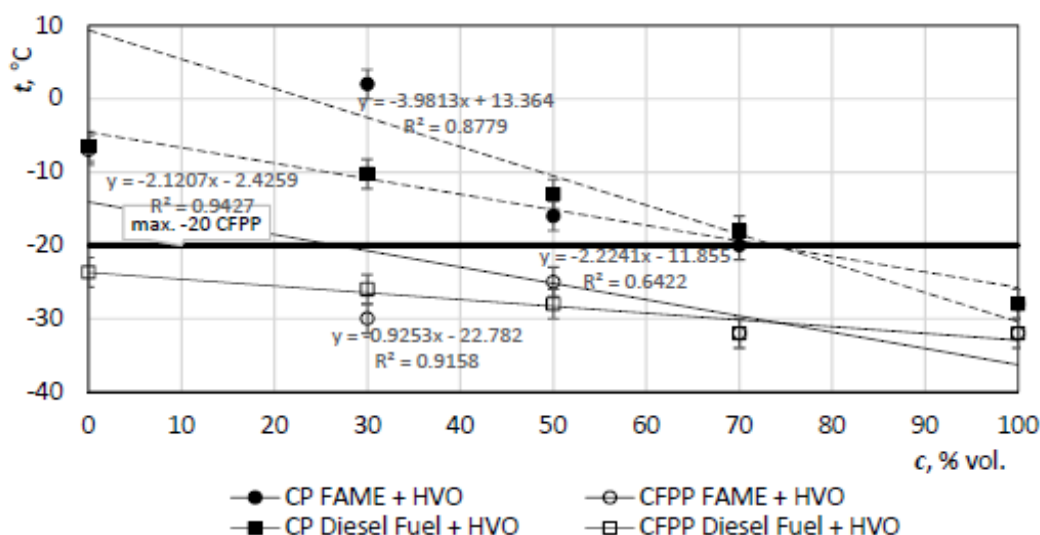


Figure 9. CFPP and cloud point (CP) of mineral diesel fuel with FAME and HVO.

Figure 9 illustrates the decrease of temperature with increasing addition of HVO. In the case of 100% HVO, the CP value is practically the same as the CFPP value. HVO addition to diesel fuel favors low temperature properties, which, even in the case of an HVO 30 mixture, are 6 degrees below the winter diesel fuel EN Class F. EN 590 also sets the CFPP for an arctic climate (for 1st class it is $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$, while for 2nd class it is $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$), both of which exceed FAME + HVO 70–100.

At temperatures above the cloud point, the hydrotreated oil is colorless, clear as water. It has no characteristic aroma typical for other fuels. It does not contain any visible dirt at temperatures above the cloud point. The cloud point causes the creation of scum characteristic for diesel.

The flash point is the lowest temperature at which the flammable substance produces so many flammable vapors at atmospheric pressure that they will briefly ignite being in contact with open flame but they do not continue to burn.

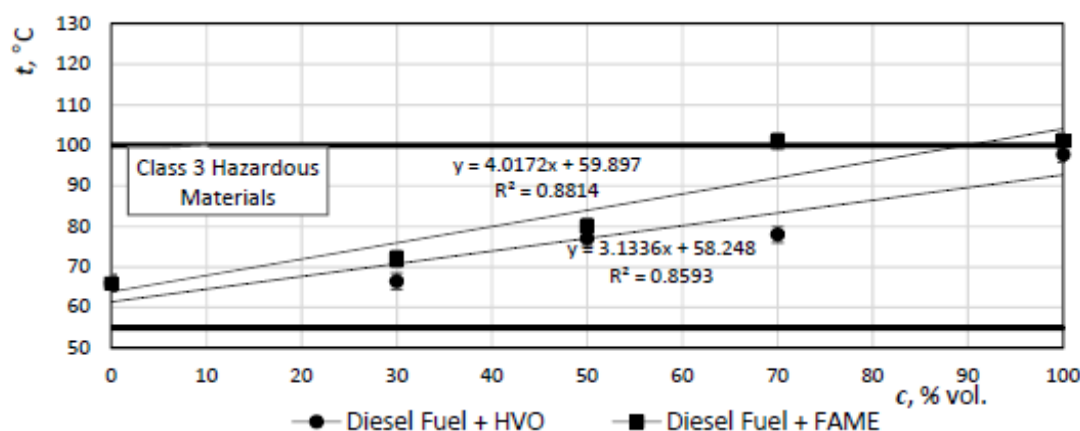


Figure 10. Flash points of diesel fuel with HVO and FAME.

Figure 10 shows the temperature increase of the flash point with increasing HVO content. Temperature range III of the hazard class, in which the measured temperatures of all HVO mixtures are located, is defined here. However, in the case of a flash point value, these values do not affect the work of the diesel engine.

The cetane number indicates the reactivity of diesel fuel in terms of its diesel characteristics. The higher the fuel gets, the better it is, the higher the cetin number is, the more regular and better is its combustion, as well as the engine running and noise. Because of the relative difficulty of the cetane number test, the cetane index, which can be determined based on a calculation from the results of the laboratory density and distillation tests, has been introduced as a characteristic of ignition capability. According to EN 590, the cetane number is at least 51 units, the cetane index is 46 units.

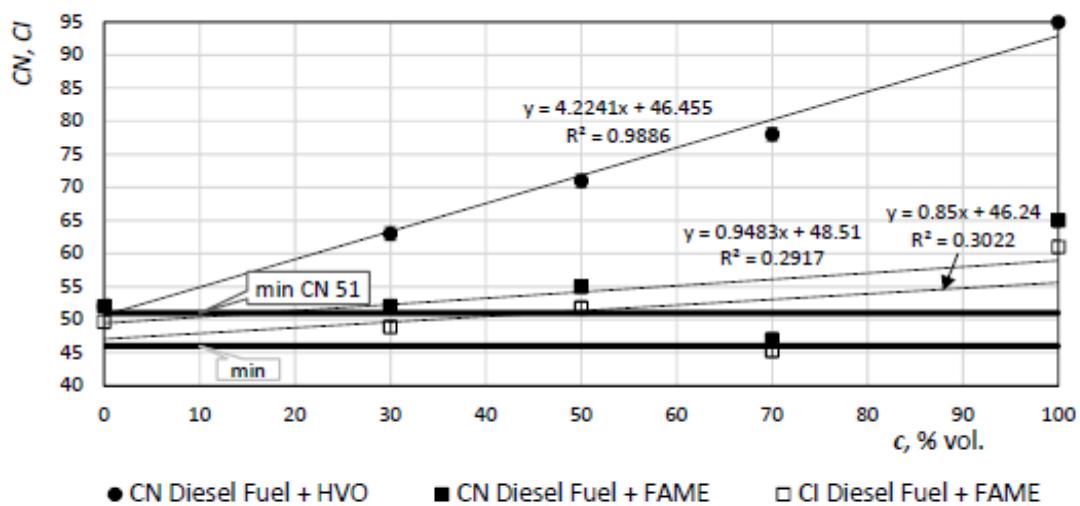


Figure 11. Cetane numbers of diesel fuel with HVO and FAME, cetane index of diesel fuel with FAME.

Figure 11 shows the increasing trend lines of the cetane number and cetane index with increasing HVO content. The cetane number of hydrotreated vegetable oils ranges from 75 to 95 units due to the composition (*n*-paraffins and isoparaffins). In mixed fuels, there is a linear increase in the cetane number, corresponding to the proportion of components. Hydrotreated oil is a suitable additive for increasing the cetane number due to the nature of the fuel, where its effect is greater than the use of conventional additives. For measuring the cetane number on the test engine, the hydrotreated oil must be mixed with a fuel with a known and low cetane number, such that the cetane number of the resulting mixture is below 70 units within the measuring range. Then, the cetane number of the hydrotreated vegetable oil is determined by linear extrapolation. The calculation of the cetane index is suitable for standard diesel fuels (with FAME) and its use for hydrotreated oils is not appropriate.

The limit value for the cetane number according to EN 590 is highlighted in the graph with a horizontal line; for the cetane index, 46 is also highlighted by the horizontal line. The extrapolated cetane number is high because of the very high content of *n*- and isoparaffins in HVO; the value of the HVO 30 mixture already means a much higher cetane number than the minimum value according to EN 590.

The measurement in this work compared mineral diesel fuel without bio-components, 100% pure HVO and their mixtures. Prepared ratios were based on the possibility of comparison of the results of our own measurements and results of measurements already published in the literature. The individual measurement procedures were performed according to applicable valid standards and were repeated three times to avoid any measurement error. The density measurement results of mixtures with increasing HVO concentration had an expected decreasing trend, which should have a negative effect on the calorific value (energy content per kg). According to the HVO manual, this

drop is due to the lower permitted water content and the pure paraffinic character of HVO fuel, which mineral diesel does not have, but due to its higher hydrogen content, HVO has a higher calorific value at lower density.

Since hydrotreated oil consists only of hydrocarbons, traditional methods for fossil diesel, but not FAME, are also suitable for determining fuel stability. This especially applies to "Rancimat" methods according to EN 15751, which is intended for pure diesel fuel and FAME containing 2–7% vol. of FAME. This method is not suitable for pure hydrotreated oil, even as an additive in diesel fuel. The stability of hydrotreated oils is at the standard level of diesel fuel and there should be no risks except for long-term vehicle shutdown or storage.

The sulfur content of hydrotreated oil is based on the production process and is $< 1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. As the standard oil logistics system is used for hydrotreated oil, the sulfur content due to contamination may be higher, and then the normalized value is $\leq 5.0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Addition of hydrotreated oils can also positively reduce the sulfur content, for example in diesel, where the value exceeds the relevant standard EN 590.

The ash content in hydrotreated oils is very low ($< 0.001\%$). Also, the content of P, Ca and Mg is well below the detection limits of analytical methods ($< 1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$).

Hydrotreated oil is, like fossil hydrocarbons, nonpolar, while water is polar. Water solubility is thus similar to traditional diesel fuel, or even lower. Therefore, the issue of water requires no further action in the field of logistics (as well as for diesel we use).

The issue of microbial growth is primarily about FAME, which also promotes microbial growth in diesel fuel blends. FAME is biodegradable and tends to increase the water content of diesel fuel. Unlike FAME, the presence of hydrotreated oil mixed with diesel fuel does not require any further action. However, monitoring the quality indicator is useful because microbes can proliferate even in pure fossil fuel during long term storage in the presence of free water. Higher temperatures, especially in the summer, can increase microbial growth, mainly if mineral salts are present in the water phase. At lower temperatures, growth of microorganisms slows down.

The hydrocarbon composition of HVO corresponds approximately to the hydrocarbons of which diesel fuel is composed. The composition of HVO is composition closer to diesel oil than to a FAME mixture, which is an advantage for the use of HVO as a substitute for FAME.

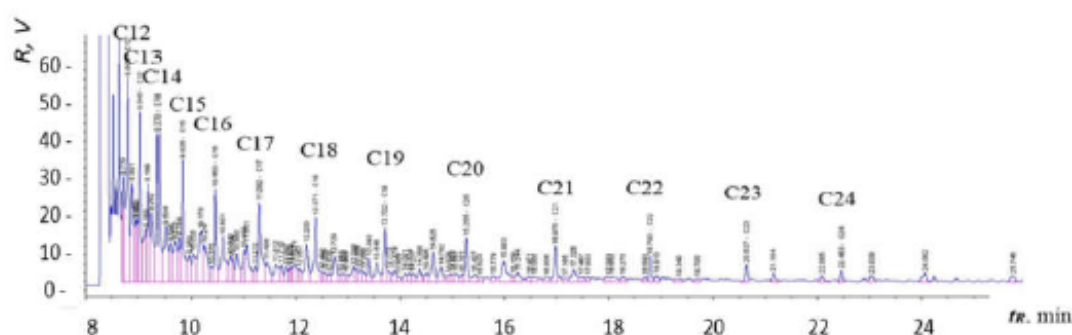


Figure 12. Chromatogram of 100% diesel fuel with identified (labeled) n-alkanes.

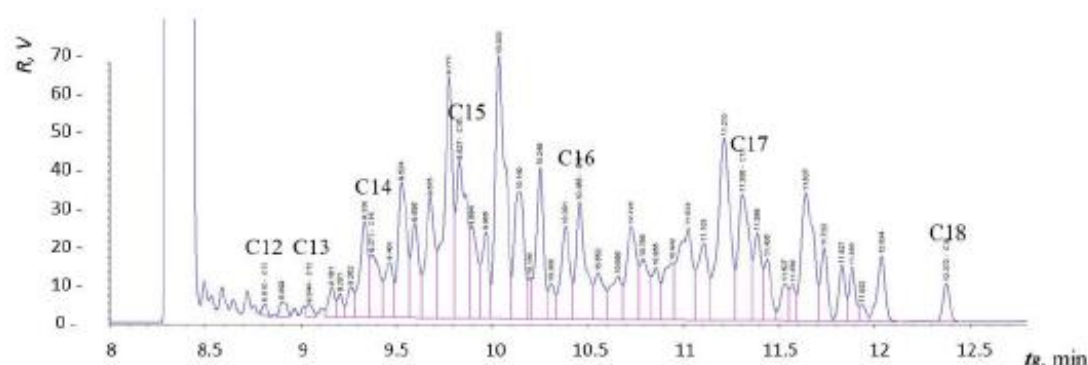


Figure 13. Chromatogram of 100% HVO with identified (labeled) n-alkanes.

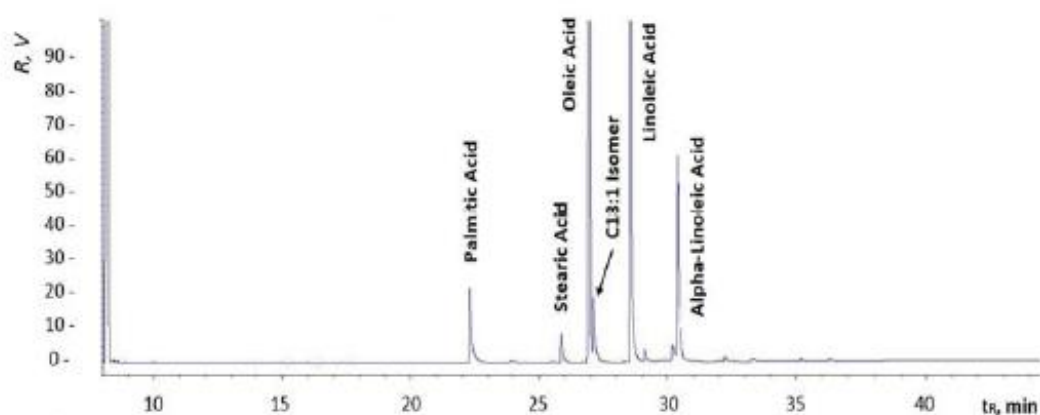


Figure 14. Chromatogram of 100% FAME with identified main components (methyl esters).

R is detector response in Volts; t_R is retention time in minutes. Figures 12–14 are chromatograms of fuel samples (diesel fuel, HVO, and FAME). In Figure 12, we can see the composition of analyzed diesel fuel with labeled n-alkanes, which represent major constituents of the sample. Similarly, Figure 13 shows the composition of hydrocarbon compounds in HVO. The chromatogram in Figure 14 allowed us to specify the presence of major components (methyl esters) in FAME; the peaks are well separated. All components labeled in the chromatograms were identified according to retention times of analytical standards (mixture of n-alkanes), which are specified in the section Materials and Methods.

Chromatographic results amongst individual samples may vary, depending on the refinery they come from. Generally, the final composition of the fuel depends on the season, the country of origin, the class of fuel, and more.

A statistical analysis was then conducted to obtain a general equation of density and viscosity for independent variable concentration. An analysis was done for a mixture of diesel and HVO, and a mixture of FAME and HVO. For the needs of the article, statistical tool R, and the built-in library `lm()` were used.

As a first analysis, a linear regression analysis was calculated to predict the density of a diesel and HVO mixture based on concentration. A significant regression equation was found ($F(1, 3) = 1411$, $p < 0.01$, $N = 20$), with R^2 of 0.9972. The model predicted density in the form of equation (1). Assumptions of linear regression were verified by `gvlma` library. All assumptions were accepted: Global Stats ($p = 0.5704$), Heteroscedasticity ($p = 0.9905$), Skewness ($p = 0.2229$), Kurtosis ($p = 0.9911$), and Link Function ($p = 0.2302$).

$$\rho = 0.52147c + 780.97672 \quad (1)$$

Complementary linear regression was calculated to predict the viscosity of a diesel and HVO mixture based on concentration. A significant regression equation was found ($F(1, 3) = 49.97$, $p < 0.01$, $N = 20$), with R^2 of 0.9245. The model predicted viscosity in the form of equation (2). All assumptions were accepted: Global Stats ($p = 0.5884$), Heteroscedasticity ($p = 0.8937$), Skewness ($p = 0.7208$), Kurtosis ($p = 0.4098$), and Link Function ($p = 0.1579$).

$$v = -0.003875c + 2.89085 \quad (2)$$

As a second analysis, a linear regression analysis was calculated to predict the density of a FAME and HVO mixture based on concentration. A significant regression equation was found ($F(1, 3) = 94.09$, $p < 0.01$, $N = 20$), with R^2 of 0.9588. The model predicted density in the form of equation (3). Assumptions of linear regression were verified by gvlma library. All assumptions were accepted: Global Stats ($p = 0.5035$), Heteroscedasticity ($p = 0.8260$), Skewness ($p = 0.4299$), Kurtosis ($p = 0.1330$), and Link Function ($p = 0.5241$).

$$\rho = 0.7478c + 785.6795 \quad (3)$$

Complementary linear regression was calculated to predict the viscosity of a FAME and HVO mixture based on concentration. A significant regression equation was found ($F(1, 3) = 88.94$, $p < 0.01$, $N = 20$), with R^2 of 0.9674. The model predicted viscosity in the form of equation (4). All assumptions were accepted: Global Stats ($p = 0.8565$), Heteroscedasticity ($p = 0.6979$), Skewness ($p = 0.5792$), Kurtosis ($p = 0.4987$) and Link Function ($p = 0.5205$).

$$v = 0.011987c + 2.887347 \quad (4)$$

3. Discussion

The experiment shows that the hydrotreatment process is an alternative to the production of biofuels for the esterification process to eliminate the undesirable effects, as described in [16] and [28]. These include, in particular, increased NO_x content, emissions, fuel storage problems, engine oil wear, and so on. HVO are also characterized by high cetane numbers, as confirmed by the measured results [16]. The characteristics for diesel compared to HVO were practically the same, as illustrated by Sugiyama [17]. Experiments and proven measurements show that HVO impurities have a positive effect on the characteristics of diesel engines.

Characteristics to be monitored include, above all, the lubricity to provide the lubricating ability of the moving parts of the fuel system and the cetane number. The graphs show, in accordance with [28], that the recommended HVO ratio (addition) should be about 50% in order to be consistent with the diesel fuel characteristics.

According to Šimáček et al. [29], low density and low sulfur content have an effect on lower lubricity, which can be improved by the application of conventional lubricating additives as is the case with today's low-grade mineral diesel fuel. The kinematic viscosity of all HVO mixtures meets the standard parameters. The distillation curve determines that, by addition of HVO to mineral diesel fuel, its process is flattened. According to Höning et al. [23], this has a positive effect on the reduction of carbon deposits and exhaust emissions. The HVO Manual [27] indicates CFPP up to -40 °C. This value has not been confirmed by its own measurement. The lowest measured CFPP was -36 °C in 100% HVO. This is even 11 °C less than that found in Aatola et al. [16]. Even with this mismatch, all blends have a positive effect on the CFPP drop and are well below the F-class for diesel fuels, the CFPP reported by EN 590 max -20 °C. Results of the flash point measurement have an increasing tendency, which corresponds to all other articles, the measured values were compared with. This has a positive effect on reducing the risk of a fuel explosion during handling and storage under standard conditions. The measured high values of the cetane number and the calculated cetane index value increase with the HVO content in the mineral oil mixture. The values of the cetane number and cetane index set out in this work correspond to the already high values of these figures in Aatola et al. [16], Šimáček et al. [29], Höning et al. [30], Váchová and Vozka [31], and the HVO guidelines [27].

The properties of hydrotreated oils are much more similar to high quality sulfur-free diesel or synthetic GTL diesel fuel than to FAME.

In the production of fuels, components with n-hydrocarbons and branched hydrocarbons are suitably combined to achieve suitable fuel properties (cetane number, pour point). Biodiesel produced by the hydrotreating of vegetable oil consists mainly of C₁₇ and C₁₈ n-hydrocarbons with a high cetane number but with poor low temperature properties due to the melting point between 20 and 28 °C. Improvement of these parameters can be achieved by adding a second proportion of highly isomeric hydrocarbons into the fuel blend.

During long-term storage, pure hydrotreated oils as well as mixtures containing them, behave like traditional diesel fuels. Hydrotreated oils do not contain any hazardous impurities, such as saturated monoglycerides present in FAME. There is therefore no risk of clotting above the cloud point. However, as with standard diesel, this phenomenon may occur due to the presence of paraffins in the fossil fuel or hydrotreated oil during long-term storage at temperatures below the cloud point.

4. Materials and Methods

The sample of tested hydrotreated vegetable oil was received from the Neste Oil Company (Espoo, Finland). Simultaneously, diesel fuel free of fatty acid methyl esters compliant with EN 590 and a FAME mixture compliant with EN 14 214 were used for laboratory tests.

The following tests of blends were carried out:

1. Density at 15 °C according to EN ISO 3675
2. Kinematic viscosity at 40 °C according to EN ISO 3104
3. Cold filter plugging point (CFPP) according to EN 116
4. Flash point according to EN 2719
5. Oxidation stability of vegetable oil according to EN 15 751
6. Cetane number according to EN ISO 5165
7. Lubricity according to EN 12156-1 (HVO lubrication 460–650 µm)
8. Calorific value according to ISO 1928 on IKA C200 Calorimeter
9. Gas Chromatography – Flame Ionization Detector GC-FID

The following samples and their mixtures were analyzed:

1. 100% FAME
2. 100% HVO (from Neste Oil Company)
3. 100% Diesel Fuel (without any FAME)

For the GC measurements, the samples were diluted 1/50 (20 µl sample + 980 µl hexane).

Analytical Standards:

1. Mixed standard: n-alkanes C₁₀ to C₃₀ in hexane
2. Mixed standard: Supelco 37 Components FAME Mix

For sample analysis, an Agilent Technologies 7890A gas chromatograph (Santa Clara, CA, USA) equipped with an autosampler, a fused-silica capillary column SPB-2560 and a flame ionization detector (FID) was used. The basic instrument parameters and GC analysis conditions are shown in Table 2.

Table 2. Device parameters and GC analysis conditions.

Device	Type and settings
Gas Chromatograph	Agilent Technologies 7890A
Autosampler	G4513A (16 positions) with a syringe Agilent Gold Standard 10 μl
Analytical column	SP-2560, 100 m \times 0.25 mm i.d., film thickness 0.2 μm
Temperature program	140 $^{\circ}\text{C}$ (5 min), increase 4 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 245 $^{\circ}\text{C}$ (20 min) \rightarrow 51.25 min
Carrier gas	Helium 5.6, const. inlet pressure 50 psi (flow rate 1.58 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ at 140 $^{\circ}\text{C}$)
Injection chamber	Temperature 280 $^{\circ}\text{C}$, injection volume 1 μl , split ratio 1:100
Detector	Temperature 280 $^{\circ}\text{C}$, gas flow: hydrogen (6.0) 30 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, air (5.0) 400 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, makeup = nitrogen (6.0) 25 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$
Data collection software	Agilent ChemStation (Revision B.04.02 SP1)

Lubrication was measured on a PCS instrument: HFRR (high frequency reciprocating rig). The PCS instrument uses an electromagnetically vibrating moving body with low amplitude, while simultaneously compressing it against a solid body. The instrument measures the frictional forces between the bodies and the electrical contact resistance between them. Settings of the instrument are in Table 3.

Table 3. Technical parameters of HFRR.

Parameter	Value
Frequency	10–200 Hz
Shift	20 μm –2 mm
Load	0.1–1 kg with supplied weights
Maximum fractional force	by amplitude, max 10 N
Temperature	From room temperature to 150 $^{\circ}\text{C}$
Standard upper test body	Ball \varnothing 6 mm
Standard lower test body	Disk \varnothing 10 mm and thickness 3 mm
Power supply	100–230 V
Heating	Two heating cartridges 24 kW, 15 kW

5. Conclusions

Due to the pressure of the European Union to reduce the total amount of greenhouse gases released into the atmosphere, there is also a need to reduce greenhouse gas emissions in transport. One way is to increase the share of biofuels in mineral diesel over 7%.

Biodiesel from FAME is not very suitable as a higher percentage mixture because of the low oxidation stability, higher temperature of cold filter plugging point (CFPP), carbonization tendency and possible microbial contamination in the presence of water. A much better biofuel is HVO, whose hydrocarbon character can be compared to high quality mineral diesel with a very high cetane number and a very low temperature of cold filter plugging point (CFPP). As confirmed by the actual measurement, HVO does not have the above-mentioned drawbacks as fatty acid methyl esters do. HVO can be mixed into mineral diesel fuel without limitation. Its presence in mineral oil blends improves engine performance and reduces fuel consumption, exhaust emissions, and cold filter plugging point (CFPP), so it can also be used in aviation turbine engines. The properties of hydrotreated oils are much more similar to high quality sulfur-free diesel or synthetic GTL diesel fuel than to FAME.

Adding HVO can achieve a lowering of NO_x and particulate matter emission, which has a positive impact on environment. This is a suitable way of accomplishing emissions below the limits of a newly introduced ban for highly-polluting, older diesel vehicles, for example in Germany. HVO has a naturally high cetane number, which is very useful for increasing lower cetane fuels, which could also be conducive to other alternative fuels for lowering emissions, as well as having sufficient fuel properties.

The production technology of this biofuel is intergenerational in its own way, as raw materials, both food and waste, can be used for its production without significantly changing the hydrotreatment conditions. It is also beneficial for this technology that it can be operated, after minor modifications, directly in existing refineries.

Author Contributions: Petr Zeman, Vladimír Hönig, Martin Kotek, Jan Táborský, Michal Obergruber, Jakub Mařík, Veronika Hartová, and Martin Pechout designed methodology; Petr Zeman, Vladimír Hönig, Martin Kotek, Jan Táborský, Michal Obergruber, Jakub Mařík, Veronika Hartová, and Martin Pechout performed the calculation and analyzed the data; Petr Zeman, Vladimír Hönig, Martin Kotek, Jan Táborský, Michal Obergruber, Jakub Mařík, Veronika Hartová, and Martin Pechout wrote the paper.

Acknowledgments: This work was supported by grants of the Grant Agency of Czech University of Life Sciences Prague IGA 2018: 31150/1312/3113—Analysis of the influence of biofuels on the operating parameters of combustion engines and IGA 2017: 31150/1312/3116—The Examination of the Influence of Blended Biofuels on Operating Parameters of CI Engines.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. European Commission. Being wise with waste: the EU's approach to waste management; Publications Office of the European Union: Luxembourg, 2010; ISBN 978-92-79-14297-0.
2. Masi, F.; Bresciani, R.; Rizzo, A.; Edathoot, A.; Patwardhan, N.; Panse, D.; Langergraber, G. Green walls for greywater treatment and recycling in dense urban areas: a case-study in Pune. *J. Water Sanit Hyg. Dev.* **2016**, *6*, 342–347. DOI: 10.2166/washdev.2016.019
3. Rizzo, A.; Boano, F.; Revelli, R.; Ridolfi, L. Role of water flow in modeling methane emissions from flooded paddy soils. *Adv. Water Resour.* **2013**, *52*, 261–274. DOI: 10.1016/j.advwatres.2012.11.016
4. Kučerová, V.; Lagaña, R.; Výbohová, E.; Hýrošová, T. The Effect of Chemical Changes during Heat Treatment on the Color and Mechanical Properties of Fir Wood. *BioResources* **2016**, *11*. DOI: 10.15376/biores.11.4.9079-9094
5. Výbohová, E.; Kučerová, V.; Andor, T.; Balážová, Ž.; Veřková, V. The Effect of Heat Treatment on the Chemical Composition of Ash Wood. *BioResources* **2018**, *13*. DOI: 10.15376/biores.13.4.8394-8408
6. Clark, J.S.; Procházka, P.; Yiridoe, E.K.; Procházka, K. PVYn and Potato Wart Disease Outbreaks in Prince Edward Island: Policy Response and Analysis. *Can. J. Agr. Sci. Econ.* **2007**, *55*, 527–534. DOI: 10.1111/j.1744-7976.2007.00107.x
7. Hrcka, R.; Kučerová, V.; Hýrošová, T. Correlations between Oak Wood Properties. *BioResources* **2018**, *13*. DOI: 10.15376/biores.13.4.8885-8898
8. Hönig, V.; Linhart, Z.; Procházka, P. Biobutanol from local bio-wastes. *Agrarian Perspectives XXVI. Competitiveness of European Agriculture and Food Sectors, Proceedings of the 26th International Conference, 13–15 September 2017 Prague, Czech Republic 2017*, 102–108.
9. Corral Bobadilla, M.; Lostado Lorza, R.; Escribano García, R.; Somovilla Gómez, F.; Vergara González, E. An Improvement in Biodiesel Production from Waste Cooking Oil by Applying Thought Multi-Response Surface Methodology Using Desirability Functions. *Energies* **2017**, *10*, 130.
10. Corral Bobadilla, M.; Fernández Martínez, R.; Lostado Lorza, R.; Somovilla Gómez, F.; Vergara González, E. Optimizing Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Using Genetic Algorithm-Based Support Vector Machines. *Energies* **2018**, *11*, 2995. DOI: 10.3390/en10010130
11. Pražnikar, J. Particulate matter time-series and Köppen-Geiger climate classes in North America and Europe. *Atmos. Environ.* **2017**, *150*, 136–145. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2016.11.056
12. Žibert, J.; Cedilnik, J.; Pražnikar, J. Particulate matter (PM10) patterns in Europe: An exploratory data analysis using non-negative matrix factorization. *Atmos. Environ.* **2016**, *132*, 217–228. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2016.03.005
13. Krause, J.; Špička, J. Economic Analysis of Chemical Industry. *Chemické listy* **2013**, *107*, 573–578.
14. Procházka, P.; Hönig, V. Economic Analysis of Diesel-Fuel Replacement by Crude Palm Oil in Indonesian Power Plants. *Energies* **2018**, *11*, 504. DOI: 10.3390/en1030504
15. Su, C.-H.; Nguyen, H.; Pham, U.; Nguyen, M.; Juan, H.-Y. Biodiesel Production from a Novel Nonedible Feedstock, Soursop (*Annona muricata* L.) Seed Oil. *Energies* **2018**, *11*, 2562. DOI: 10.3390/en11102562

16. Aatola, H.; Larmi, M.; Sarjovaara, T.; Mikkonen, S. 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 Int. J. Engines* **2008**, *1*, 1251–1262. DOI: 10.4271/2008-01-2500
17. Sugiyama, K.; Goto, I.; Kitano, K.; Mogi, K.; Honkanen, M. Effects of Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as Renewable Diesel Fuel on Combustion and Exhaust Emissions in Diesel Engine. *SAE Int. J. Engines* **2011**, *5*, 205–217. DOI: 10.4271/2011-01-1954
18. Pešek, M.; Samková, E.; Špička, J. Fatty acids and composition of their important groups in milk fat of Czech Pied cattle. *Czech J. Anim. Sci.* **2011**, *51*, 181–188. DOI: 10.17221/3927-CJAS
19. Ali, M.F.; El Ali, B.M.; Speight, J.G. *Handbook of industrial chemistry: organic chemicals*; McGraw-Hill handbooks; McGraw-Hill: New York, USA, **2005**; ISBN 978-0-07-141037-3.
20. Ancheyta, J.; Trejo, F.; Rana, M. *Asphaltenes: Chemical Transformation during Hydroprocessing of Heavy Oils*; Chemical Industries; CRC Press, **2010**; Vol. 20101657; ISBN 978-1-4200-6630-2.
21. Sotelo-Boyas, R.; Trejo-Zarraga, F.; Jesus Hernandez-Loyo, F. de Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels. In *Hydrogenation*; Karam, L., Ed.; InTech, **2012**. ISBN 978-953-51-0785-9.
22. Kovács, S.; Kasza, T.; Thernesz, A.; Horváth, I.W.; Hancsók, J. Fuel production by hydrotreating of triglycerides on NiMo/Al₂O₃/F catalyst. *Chem. Eng. J.* **2011**, *176–177*, 237–243. DOI: 10.1016/j.cej.2011.05.110
23. Hönig, V.; Linhart, Z.; Procházka, P. Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) for local bio-wastes. *Agrarian Perspectives XXVI. Competitiveness of European Agriculture and Food Sectors, Proceedings of the 26th International Conference, 13–15 September 2017 Prague, Czech Republic* **2017**, 109–115.
24. EN 15940: Automotive fuels - Paraffinic diesel fuel from synthesis or hydrotreatment - Requirements and test methods; CEN. <https://standards.globalspec.com/std/13065707/en-15940>.
25. EN 590. 2013: *Automotive fuels - Diesel - Requirements and test methods*; CEN. <https://standards.globalspec.com/std/10257634/EN%20590>
26. ASTM D975: *Standard Specification for Diesel Fuel Oils*; ASTM.
27. Neste Corporation Neste Renewable Diesel Handbook Available online: https://www.neste.com/sites/default/files/attachments/neste_renewable_diesel_handbook.pdf (accessed on 27 March 2017).
28. Nasikin, M.; Susanto, B.H.; Hirsaman, M.A.; Wijanarko, A. Biogasoline from palm oil by simultaneous cracking and hydrogenation reaction over nimo/zeolite catalyst. *World Applied Sciences Journal* **2008**, *5*, 74–79.
29. Šimáček, P.; Vrtiška, D.; Mužíková, Z.; Pospíšil, M. Motor Fuels Produced by Hydrotreating of Vegetable Oils and Animal Fats (in Czech). *Chem. Listy* **2017**, *111*, 206–212.
30. Hönig, V.; Táborský, J.; Linhart, Z. Use of blend of hydrotreated vegetable oil with biobutanol for applications in diesel engines. In *Proceedings of the Engineering for Rural Development*; Jelgava: Latvia University of Agriculture, Latvia, 20–22, May 2015; pp. 324–329.
31. Váchová, V.; Vozka, P. Processing of vegetable oils to diesel fuel. *Paliva* **2015**, *7*, 66–73.



© 2019 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

3.6 Vyhodnocení motorové nafty a jejích směsí s aditivy z hlediska palivových vlastností (Evaluation of fossil diesel fuel and blending with advanced alternative fuels (BTL) as bio-based high percentual additives) (2022)

Článek ověřuje vhodnost a použitelnost směsí konvenční motorové nafty s HVO a syntetickou FT naftou, dále vyhodnocuje parametry definovaných směsí. Experimenty ověřují použití dvojí směsi: Fischer-Tropsch s hydrogenovaným rostlinným olejem až do 30 % v konvenční fosilní naftě. Tato směs bude splňovat normu EN 590 pro konvenční fosilní naftu, kde nejkritičtějším parametrem je hustota. V případě zohlednění hustoty připouští norma EN 15940 pro parafinovou motorovou naftu nižší hustotu v důsledku chemicko-fyzikální povahy hustoty parafinických paliv. Proto lze podobnou dvojí směs použít až do 50 % objemu.

Práce prokázala, že dvojí směs v konvenční motorové naftě splňuje normu EN 590 pro použití v dieselových motorech. Riziko hustoty a nižší kin. viskozity lze eliminovat vhodnými aditivami (FAME).

Article

Evaluation of fossil diesel fuel and blending with advanced alternative fuels (BTL) as bio-based high percentual additives

Vladimír Hönig^{1,*}, Petr Zeman¹, Jan Jenčík^{1,2}, Jiří Hájek^{1,2}, Jakub Fratzcak^{1,2}, Lucie Šindelářová², Aleš Vráblík², Radek Černý² and Tomáš Herink²

- ¹ Department of Chemistry, Faculty of Agrobiolgy, Food and Natural Resources, Czech University of Life Sciences Prague, Kamýčká 129, 165 00 Prague 6, Czech Republic; honig@af.czu.cz (V.H.); pzeman@af.czu.cz (P.Z.); jencikj@af.czu.cz (J.J.); jirihajek@af.czu.cz (J.H.); fratzcak@af.czu.cz (J.F.)
- ² ORLEN UniCRE a.s., Litvínov, 436 01, Czech Republic; ales.vrablik@orlenunicre.cz (A.V.); radek.cerny@orlenunicre.cz (R.Č.); lucie.sindelarova@orlenunicre.cz (L.Š.); tomas.herink@unipetrol.cz (T.H.)
- * Correspondence: honig@af.czu.cz (V.H.)

Citation: Hönig, V.; Zeman P.; Jenčík, J.; Hájek, J.; Fratzcak J.; Šindelářová L.; Vráblík, A.; Černý, R.; Herink, T. Evaluation of fossil diesel fuel and blending with advanced alternative fuels as bio-based additives.

Materials **2021**, *14*, x.

Academic Editor:

Received:

Accepted:

Published: date

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright © 2022 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: The aim of the work is to compare and evaluate the fuel properties of diesel fuel with additives and its mixtures in given proportions. The mixtures were evaluated according to the EN590 standard applicable to diesel fuel. The conventional fossil diesel was mixed with HVO and FT diesel. HVO and FT diesel are advanced synthetic fuels, which can be added to conventional fossil diesel to use waste or non-food raw materials and thereby reduce dependence on the import of petroleum products. The aim of this article is to evaluate the optimal mixture ratio in terms of the required fuel characteristics for internal combustion engines. Cetane number, cetane index, CFPP, density, flash point, heat of combustion, lubricity, viscosity, distillation curve are evaluated. Multi-dimensional GC x GC-TOFMS was used. It was found that the fuel properties of the mixtures are comparable to conventional diesel, with parameters such as sulfur content, calorific value and cetane number even better. All measurements were carried out according to current standards, thereby ensuring the repeatability of measurements for further research.

Keywords: Fischer–Tropsch synthesis; Hydrotreated vegetable oil, biofuel; diesel, alternative fuels; standardization

1. Introduction

Advanced alternative biofuels are obtained by converting renewable resources. These resources include cellulosic biomass, waste materials, algae, biogas and others [1]. As defined in Directive 2001/77/EC, biomass means “the biodegradable fraction of products, waste, and residues from agriculture (including vegetal and animal substances), forestry and related industries, as well as the biodegradable fraction of industrial and municipal waste”. New types of biofuels complementing the fuel market should meet the following criteria [2], such as high quality and higher environmental aspects than the existing first generation biofuels; usage in existing engines without any modifications; usage should not affect the engine performance; guaranteed miscibility with petroleum fuels in a defined proportion; easy integration into the current fuel market; production from waste sources is preferred.

The European directive RED I on the promotion of the use of energy from renewable sources has been replaced by the directive RED II 2018/2001/EC. Among other things, the directive states that each member state must ensure a minimum 70% saving in greenhouse gas emissions from fuels used in transport from 1 January 2021. It also states here that the share of advanced biofuels and biogas in final consumption in transport must be at least

0.2% by 2022, and at least 1% by 2025. These and other goals are intended to help achieve the proclaimed final goal of having at least a 32% share of energy from renewable sources by 2030. RED II also strictly defines sustainability criteria for all biofuels. In the future, only those fuels that meet the given criteria will be able to be sold.

Another initiative is the European Green Deal. This plan aims to achieve climate neutrality on the European continent by 2050. The agreement contains measures to reduce emissions, investments in research and innovation, elements of nature protection and others. The second goal of the initiative is the transformation of the European economy into a long-term sustainable one.

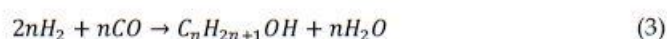
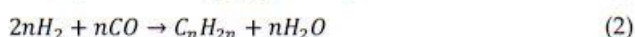
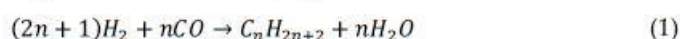
In 2021, the European Commission introduced the Fit for 55 package. This includes other legislative proposals such a Renewable Energy Directive III (RED III), including an already approved ban on the sale of new cars with internal combustion engines from 2035.

Biofuels are generally divided into first, second and third generation. The first generation is produced from food biomass, the products are bioethanol or FAME [2,4]. The second generation is produced from non-food or waste biomass [5–7]. Despite the technologically more demanding production process [9], these fuels have the potential to reduce CO₂ emissions by up to 90% compared to fossil fuels [10,11]. Products include bioethanol, biomethanol, bio-butanol and Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) from Used Cooking Oil (UCO). Third-generation biofuels primarily include products from algae. These algae are rich in oils and the yields are up to 10 times higher than those from land-based plants [12].

Hydrotreated Vegetable Oil is a paraffinic bio-based liquid fuel originating from many kinds of vegetable oils, such as rapeseed, sunflower, soybean, and palm oil, as well as animal fats [13]. It can be used in conventional diesel engines, pure or blended with fossil diesel (petrodiesel). Although largely unproven, HVO substitutes directly petrodiesel or blend in any proportion with it, without modification of CI engines [14]. Catalytic hydroprocessing of vegetable oils, animal fats, or waste cooking oils has been used as an alternative process to transesterification for producing biofuels. To obtain the HVO, the triglyceride of the feedstock is hydrogenated in the first step and broken down into various intermediates, mainly monoglycerides, diglycerides, and carboxylic acids. These intermediates are then converted into alkanes by three different pathways: (i) Hydrogenation, (ii) Hydrodeoxygenation (HDO), and Hydrodecarboxylation (HDC) [14]. The conversion that occurs through these three reactions creates hydrocarbons similar to existing diesel fuel components [15]. This technology is a modern way to produce high-quality bio-based diesel fuels without compromising fuel logistics, engines, or exhaust after-treatment devices.

Conventional fossil diesel fuel is a mixture of liquid hydrocarbons. It is obtained by distillation and refining from crude oil, usually at temperatures of 180–360 °C. The quality of diesel fuel is indicated by the cetane number, which expresses its diesel characteristics. The most common type of diesel fuel is a specific fractional distillate of petroleum fuel oil, but alternatives that are not derived from petroleum, such as biodiesel, biomass to liquid (BTL) or gas to liquid (GTL) diesel are increasingly being developed and adopted [16].

Fischer-Tropsch Synthesis is a process in which carbon monoxide and hydrogen are converted by a catalytic reaction to a mixture of substances consisting mainly of n-alkanes (linear hydrocarbons) according to Equation (1), olefins according to Equation (2), and, to lesser extent, alcohols according to Equation (3). The description of the reactions taking place in the Fischer–Tropsch synthesis is as follows [17]:



Compared to conventional petroleum processing, products of Fischer–Tropsch synthesis (FTS) synthesis do not contain salts, heavy metals, sulfur, nitrogen, or aromatic compounds. As a result, this technology has the potential to become a suitable technology for biomass processing. However, one disadvantage is the higher operating cost compared to the cost of processing oil [18]. Fischer–Tropsch synthesis is currently performed in two modes. These are the low temperature (LTFT) and high temperature (HTFT) modes. These modes differ in reaction conditions [19].

The LTFT method was used to produce the sample. Low-temperature FT synthesis (LTFT) is most often performed in the temperature range of 200–240 °C and a pressure of 2.5 MPa. In this case, cobalt (Co) or iron (Fe) catalysts are used. These conditions cause the formation of products with a major proportion of n-alkanes with a long linear chain [20].

For the production of liquid fuels for diesel engines, it is therefore low-temperature FT synthesis that is preferable. Low-temperature synthesis is most often carried out in tubular reactors with a fixed catalytic bed, or in reactors with a catalyst in suspension [21].

The percentage of products may vary depending on the reaction temperature, pressure, and type of catalyst used. The difference in the composition of the primary product of low-temperature FT synthesis using iron (Fe) and cobalt (Co) catalysts is shown in Table 1.

Table 1. Composition of Low-temperature FT synthesis (LTFT) products [18].

Components	Fe [wt. %]	Co [wt. %]
Methane	4.3	5.6
Ethylene	1	0.1
Ethane	1.0	1.0
C ₃ –C ₄ alkenes	6.0	3.4
C ₃ –C ₄ alkanes	1.8	1.8
C ₅ –C ₁₀ alkenes	7.7	7.8
C ₅ –C ₁₀ alkanes	3.3	12.0
C ₅ –C ₁₀ oxygenated compounds	1.3	0.2
C ₁₁ –C ₂₂ alkenes	5.7	1.1
C ₁₁ –C ₂₂ alkanes	13.5	20.8
C ₁₁ –C ₂₂ oxygenated compounds	0.3	0.0
C ₂₂₊ alkenes	0.7	0.0
C ₂₂₊ alkanes	49.2	44.6
Alcohols (dissolved in water)	3.9	1.4
Carboxylic acid (in water)	0.3	0.2

When a cobalt (Co) catalyst is applied, the product contains more methane, fewer alkenes, and fewer oxygenates. This is due to the higher hydrogenation activity of the cobalt catalyst [22].

Low-temperature FT synthesis (LTFT) produces two types of major products. The lighter fraction, named as oil, is usually liquid and consists of hydrocarbons boiling up to about 370 °C. The heavier part, called wax, is usually solid, consisting mainly of high molecular weight n-alkanes [23]. The typical fractional composition of oil and wax produced by low temperature FT synthesis is given in Table 2.

Table 2. The typical fractional composition of oil and wax produced by LTFT synthesis [24].

Distillation Range [°C]	Oil [vol. %]	Wax [vol. %]
30–160 °C	44	3
160–270 °C	43	4
270–370 °C	13	25
370–500 °C	0	40

>500 °C

0

28

2. Materials and Methods

The following mixtures were used for the evaluation of fuel properties:

- 100 vol. % conventional fossil diesel (CF diesel);
- 100 vol. % pure FT-diesel distillation fraction (FT diesel);
- 100 vol. % pure Hydrotreated vegetable oil (HVO);
- 50 vol. % Conv. fos. diesel, 30% HVO, 20% FT Diesel;
- 60 vol. % Conv. fos. diesel, 25% HVO, 15% FT Diesel;
- 70% Conv. fos. diesel, 20% HVO, 10% FT Diesel;
- 80% Conv. fos. diesel, 15% HVO, 5% FT Diesel;
- 90% Conv. fos. diesel, 7,5% HVO, 2,5% FT Diesel;

HVO was produced and obtained from Neste Oil and meets the standard for paraffinic diesel fuel EN 15940. The FT diesel distillation fraction (BP 160–370 °C) was produced in an atmospheric/vacuum distillation column in UniCRE laboratories from FT products created within the COMSYN project [25].

Pure fossil diesel was produced by Unipetrol RPA and it is fully compliant with standard EN 590+A1 for winter grade F, with fossil-based additives from refinery production procedure, without additional bio-additives (FAME, Biobutanol, etc.).

Distillation of FT products was performed in the laboratory distillation apparatus PILODIST. The PILODIST 105 distillation apparatus is a system with 70 theoretical plates and a Sulzer EX column packing. Atmospheric distillation and vacuum distillation of crude oil, petroleum products, and similar materials in nature can be performed on this unit. Atmospherically, the unit can be distilled up to 200 °C. Subsequently, a certain degree of vacuum must be included in the process. The entire distillation system is connected to the control software DCD4001.

To identify the fuel properties of the mixtures, the physiochemical properties of FT-diesel fraction were determined. In the evaluation of fuel density, kinematic viscosity, cetane number, cetane index, flash point, cold flow properties, lubricity, water content, PAU content, sulfur content, carbon content, hydrogen content, nitrogen content, higher calorific value, and distillation curves were measured. These fuel properties were compared for fuels containing volumetric amounts of different FT-diesel fractions.

The elemental analysis of each sample was carried out by the elemental analyzer FLASH 2000 according to the standard ASTM D5291 (The American Society for Testing and Materials: Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants).

The nitrogen and sulfur content in microscale (ppm) was measured by the Trace SN Cube Instrument according to the standards ASTM D5453 and ASTM D4629 (The American Society for Testing and Materials—Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence, and the Standard Test Method for Trace Nitrogen in Liquid Hydrocarbons by Syringe/Inlet Oxidative Combustion and Chemiluminescence Detection).

The heat of combustion was measured by LECO AC600 Semi-Automatic Calorimeter which provides calorific results for various organic materials, including coal, coke, fuel oils, and waste materials (DIN 51900-2: Determining the gross calorific value of solid and liquid fuels using the isoperibol or static-jacket calorimeter, and calculation of net calorific value).

The density was determined according to the standard ISO 12185:1996 (Crude petroleum and petroleum products—Determination of density—Oscillating U-tube method).

The kinematic viscosity was determined according to the standard ISO 3104:1994 (Petroleum products—Transparent and opaque liquids—Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity). The cetane index was determined according to the standard ISO 4264:2018 (Petroleum products—Calculation of cetane index of middle-distillate fuels by the four-variable equation). The cetane number was determined according to the standard ASTM D7668–17 (Standard Test Method for Determination of Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils—Ignition Delay and Combustion Delay Using a Constant Volume Combustion Chamber Method). The distillation curve trend according to the standard ISO 3405:2011 (Petroleum products—Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure). The cold flow properties were determined according to the standard EN 116:2015 (Diesel and domestic heating fuels—Determination of cold filter plugging point—Stepwise cooling bath method). Flash point was determined according to the standard ISO 2719:2016 (Determination of flash point—Pensky–Martens closed cup method). The lubricity was determined according to the standard ISO 12156-1:2018 (Diesel fuel—Assessment of lubricity using the high-frequency reciprocating rig (HFRR)—Part 1: Test method).

An analytical method for determining the FT-diesel fraction in diesel was also validated and performed using GC × GC-MS TOFMS. The percentage of the peak area was calculated from the measured amounts of the individual substances in the resulting mixtures. The sample is divided into individual components using two capillary columns (1 dimension—non-polar column, second dimension—polar column). The separation itself occurs by continuously repeated reinjection of the eluent from the first column to the second column by means of a two-stage thermal modulator.

The individual components are then detected by a mass detector, in particular a time-of-flight analyzer (TOFMS) in the gas phase under vacuum, according to the length of the flight time from the ion source to the detector. The samples were stored in dark brown glass bottles with a volume of 2 L. No dilution was required to perform a successful measurement.

For the measurement, a LECO PEGASUS® BT 4D GC × GC-TOFMS was used. This machine assembly comprises a mass spectrometer with TOF flow analyzer in conjunction with GC × GC—two-dimensional gas chromatography. The two-dimensional gas chromatograph is equipped with a primary fused silica capillary column Rxi-5Sil MS and a secondary fused silica capillary column Rxi-17SilMS. The identification of individual substances was performed by comparing the measured spectrum with the National Institute of Standards and Technology (NIST) library. Device parameters and measurement conditions are shown in Table 3. For the statistical evaluation and graphical representation of the results, Matlab R2015a and R 4.0.2 were used.

Table 3. Parameters of GC × GC-TOFMS.

Machine Assembly	LECO PEGASUS® BT 4D GC × GC-TOFMS
Primary column	Rxi-5SilMS, 30m × 0.25mm, d = 0.25 µm
Secondary column	Rxi-17SilMS, 1.3m × 0.15mm, d = 0.15 µm,
Carrier gas	He, 1 mL/min
Temperature program	40 °C (1.5 min), 40–300 °C (4°C/min), 300 °C (0.5 min)
Injector	20–320 °C, 720°C/min, Split 500:1
Sample volume	0.2 µl
Ion Source	250 °C
Modulation period	8 s

Parameters were always measured three times and results represent the average value from the three measurements with the expanded uncertainty with 95% confidence interval. The expanded uncertainty U of the measurand was obtained by multiplying the combined standard uncertainty $u(y)$ by a coverage factor k , which gives the best estimate

of the value attributable to the measurand. The value of the coverage factor k was chosen to meet the probability of coverage of about 95%, which for a normal distribution, corresponds to the factor $k = 2$.

3. Results

3.1. Fuel Parameters

Figure 2 shows the change in both the cetane number (CN) and cetane index (CI) as a function of fossil diesel concentration. Cetane number is an indicator of the combustion speed of diesel fuel and compression needed for ignition, otherwise called reactivity. The reactivity is manifested by the delay between the injection of fuel into the cylinder and the increase in pressure in the cylinder, after the mixture has been ignited, to the maximum value. The greater the reactivity of the fuel, the more regular and perfect its combustion and consequently the engine operation.

The minimum value of the cetane number according to the requirements of the EN 590 standard is 51 (dashed line), the minimum value of the cetane index according to the same standard is 46 (full line). A significant increase of both cetane number and cetane index is due to the addition of FT diesel and especially HVO to conventional fossil diesel. The gray and brown zones represent 1% measurement accuracy.

N-alkanes (paraffins) have the highest cetane number. Cetane number further increases with the length of the string. The cetane number decreases from n-alkanes to aromatics, depending on the number of substituents, their length, branching, double bond position, etc. The more branched the hydrocarbon chains, the lower the cetane number. The medium cetane number is for cycloalkanes and alkylbenzenes, the lowest cetane number is represented by alkylnaphthalenes.

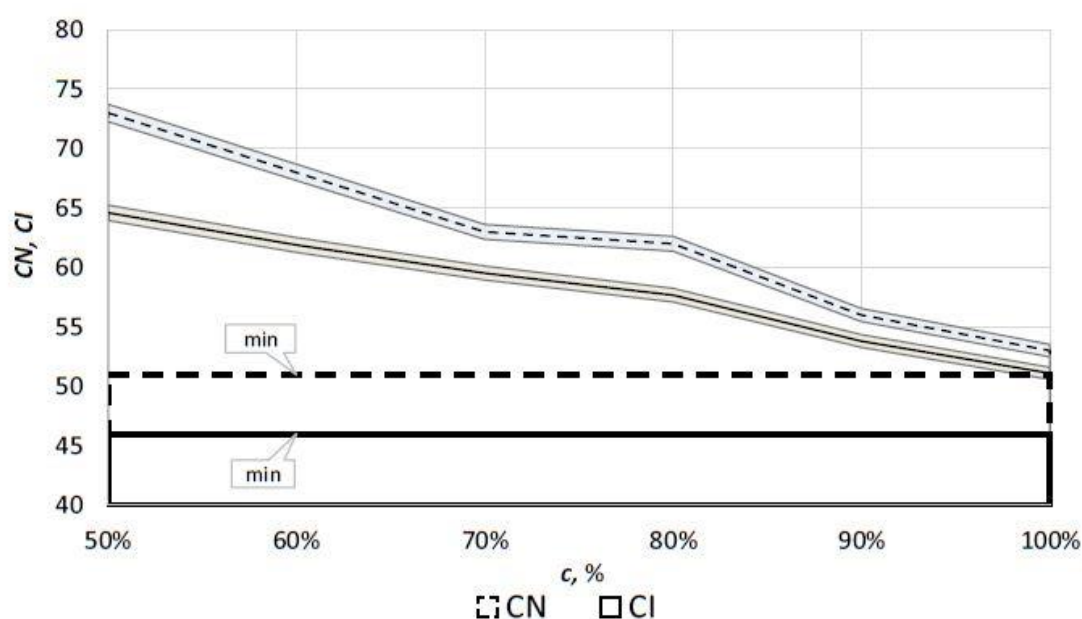


Figure 2. Cetane number and index of fossil diesel mixtures.

The minimum limit of the cetane number for a cold start is 40 units, for an easy cold start, at least 50 units. As shown in Figure 2, both FT diesel (CN 82) and HVO (CN 90) are a high cetane fuels based on a hydrocarbon composition. Higher concentrations of conventional fossil diesel (CN 50) reduce the cetane number.

As the test on the engine is relatively demanding, the cetane index was later introduced as a characteristic of the ignition ability (Figure 2). The cetane index can be determined on the basis of a calculation from the results of laboratory tests of both density and distillation (temperature values during distillation (10%, 50% and 90%) of the test fuel). The cetane index is not the same as the cetane number, practically, it is always a few units lower.

Another measured property is the heat of combustion, which is the heat released when a certain amount of a substance is completely burned. When compared to conventional fossil diesel with 13.7 wt-% of hydrogen, HVO and FT diesel has higher heating value per mass due to the higher hydrogen content of 15.4 wt.% for HVO and 14.5 wt.% for FT diesel. Addition The heat of combustion of conventional diesel mixtures is depicted in Figure 3, where the gray area represents the 1% accuracy of the measurement.

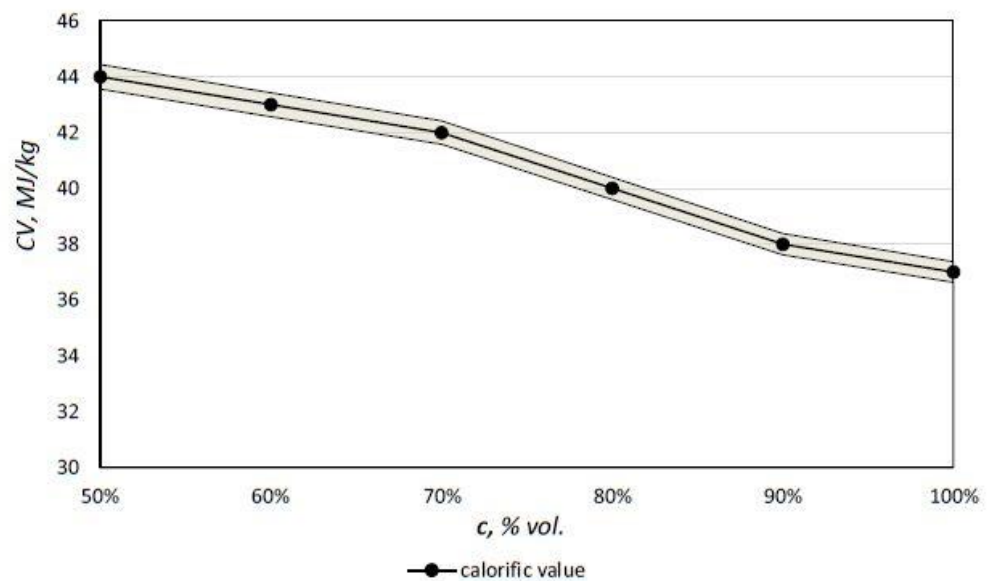


Figure 3. Calorific value of fossil diesel mixtures.

Another important measured parameter is the flash point. The flash point values of conventional fossil diesel range usually between 58 °C and 75 °C. The flash point of conventional fossil winter diesel is lower than in summer classes due to the absence of high boiling points hydrocarbons. Flammable liquids are classified in a so-called hazard class. According to the EN 590, the minimum value of the flash point of diesel has to be higher than 55 °C, characterized as a Class 2. Results in Figure 4 show that the HVO and F-T diesel concentrations in conventional fossil diesel does not increase the flash point much. All the values are above the standardized limit in the whole range of measured concentration. The gray area represents the 1 °C accuracy of the measurement. The flash point is important for safety and determines the values required for handling, storage, transport and classification. The temperature range (Figure 4) has no effect on combustion process and engine properties.

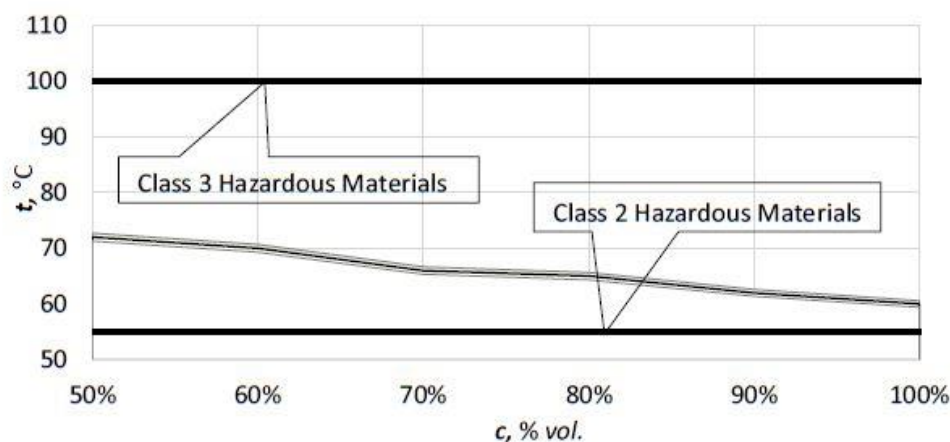


Figure 4. Flash point of conventional fossil diesel mixtures.

According to the cold flow properties, a distinction is made between the types of diesels sold and are decisive for the use and operability of diesel in winter. The cooling parameters are determined by diesel sample in the device, where the diesel periodically passes through a system of sieves. The precipitated paraffins gradually clog the sieves and increase the pressure difference before and after the sieves. The temperature at which a given pressure difference is reached is the desired cold filter plugging point (CFPP). After reaching this temperature, the diesel is pumpable and eventually starts the engine, but it goes out after a while. The reason is the formation of a thick layer of solidified paraffins on the filter. The liquid fraction of the diesel does not pass through the filter sufficiently. The temperature of loss of filterability must be given by both - the cooling parameters and the temperature at which the diesel is usable.

Increasing the concentration of both HVO and FT-diesel also increases the cold filter plug point. Figure 5 shows the CFPP with 1 °C accuracy, together with the highlighted climate-related requirements on diesel fuels. Mixture of 60 and 50 vol.% content of conventional fossil diesel fuel complies with all temperate climates and Class 0 and 1 of arctic or severe winter climates. The addition of both HVO and FT-diesel increases the temperature of CFPP resistance. Class F does not meet the requirements around 67%, Class E around 70%, Class D around 80% and Class C around 90%.

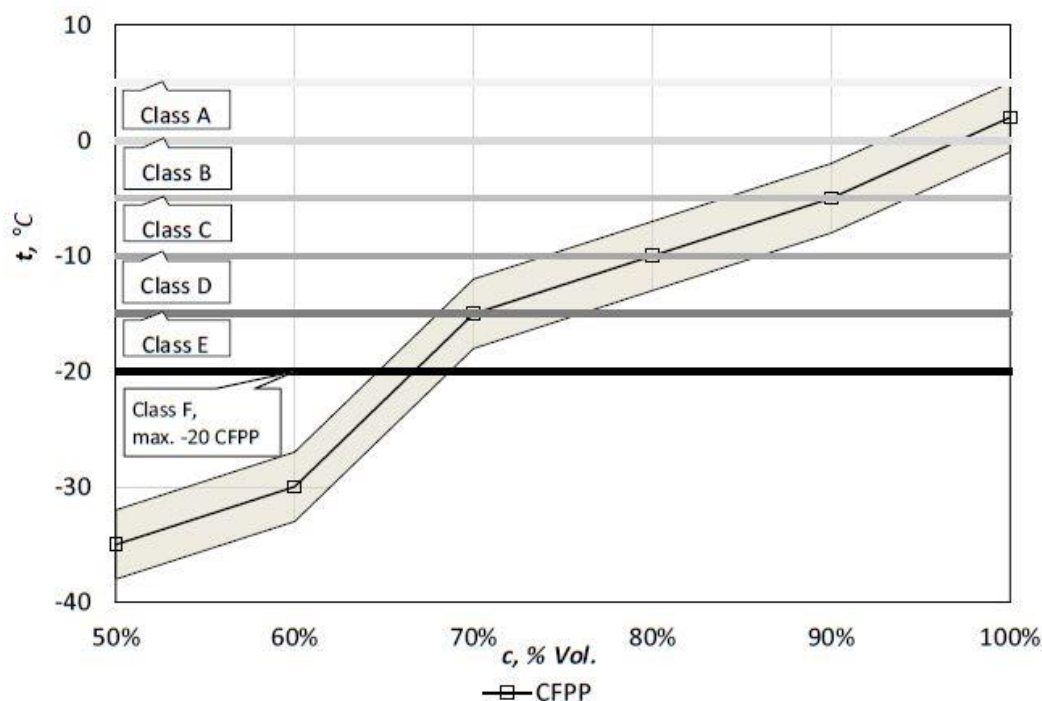


Figure 5. Cold filter plug point of fossil diesel mixtures.

The density of the fuel is mainly determined by the content of aromatics. It affects the calorific value of the fuel, which is related to the type of hydrocarbons. Density is also of commercial importance in fuel supplies where it is used for volume-to-weight conversions and vice versa. Density is also used to calculate the cetane index and also affects the reactivity of diesel.

The effect of conventional fossil diesel density on engine power results from the fact that the injection pump operates by volume, and thus the amount of fuel injected increases with its specific gravity. It is stated that an increase in density of 0.01 g per 1 mL of diesel will increase engine power by 0.4% to 1.6%. Specific fuel consumption decreases with increasing density and vice versa.

In the case of the density of conventional diesel mixtures (Figure 6), there is a significant linear drop going under the limit by the concentration about 80 vol.%. The lowest admissible density is 820 kg.m⁻³ and maximal admissible is 845 kg.m⁻³ at 15 °C. The area around density line represents 1% accuracy of the measurement.

When the density parameter decreases, it is necessary to monitor the lubricity of the fuel. With a decreased density, no lubricating layer is formed on the moving parts and they are excessively worn. Conversely, at high fuel density, the formation of the mixture

deteriorates due to insufficient fuel atomization and the proportion of unburned hydrocarbons, soot, and carbon monoxide increases, which externally manifests itself, especially in acceleration mode and full power mode as increased engine smoke (black smoke).

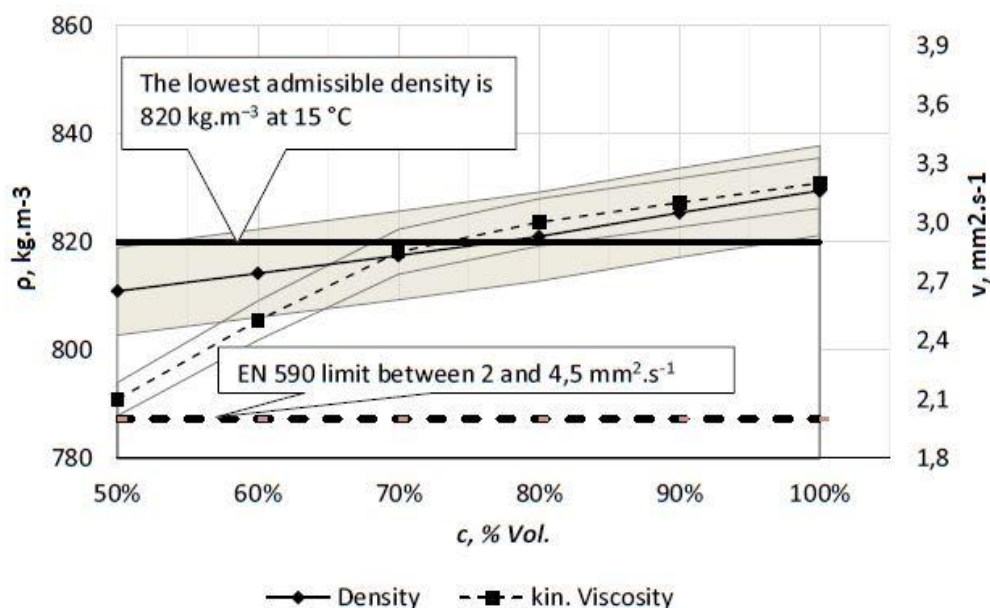


Figure 6. Density and viscosity of fossil diesel mixtures.

Another parameter is the kinematic viscosity. Viscosity is a measure of fuel flow and has some effect on lubricity. Viscosity of the fuel has a significant effect on the size of the droplets of fuel injected into the cylinder. Low viscosity has a positive effect on aerosol formation when injecting diesel into the combustion chamber. If the viscosity is high, it does not reach perfect dispersion, it can also lead to a deterioration in the pumpability of the diesel and a deterioration in the passage of the filters. Too viscous diesel fuel is also the cause of carbon formation, as not enough fine aerosol is formed in the cylinder. A larger deviation of viscosity from higher values can cause poorer combustion in low-pressure injection systems, resulting in a loss of performance, increased fuel consumption, and increased harmful emissions.

According to the results of kinematic viscosity depicted in Figure 6, the influence of FT-diesel and HVO is quite significant. The requirements given in EN 590 defines limits between 2.0 to 4.5 mm².s⁻¹. The lower limit is shown by the dashed line. Addition of FT-diesel and HVO the addition of up to 50% to conventional fossil diesel drastically reduces the kinematic viscosity parameter, but all mixtures meet the standard. The gray area represents 4% accuracy of the measurement.

Lubricity is an important property of diesel that is necessary to ensure the proper functioning of fuel pumps and injectors. If diesel contains too many light hydrocarbon components (<C10), there is a risk of damage to the moving parts of the fuel system due to reduced lubricity. The lubricity of conventional diesel is shown in Figure 8 with the 1% accuracy of the measurement shown by the gray area. According to the standard, the maximum permissible area diameter is 460 μm—shown by the solid line. Mixtures of conventional fossil diesel meet this requirement in the whole interval.

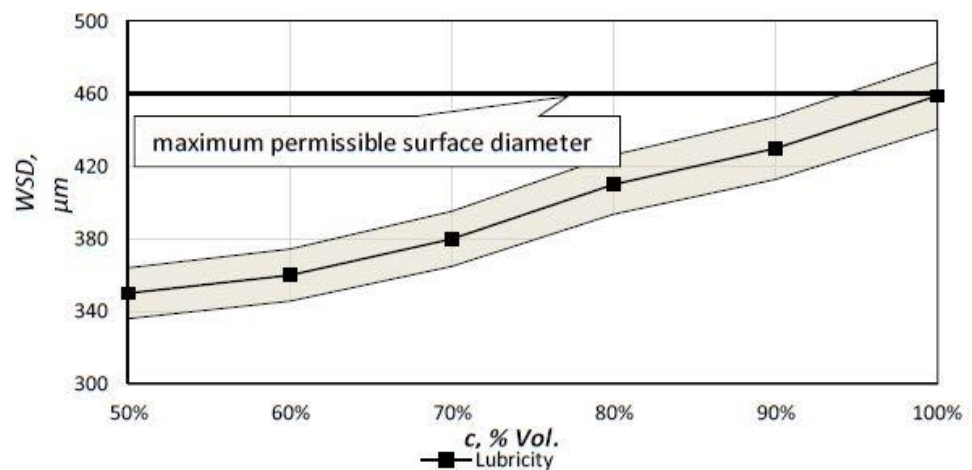


Figure 8. Lubricity of fossil diesel mixtures.

The standard prescribes the maximum lubricity of diesel through the diameter of the wear surface, which is created by the friction of a vibrating ball on a metal surface to test the diesel environment at 60 °C. The better the lubricity of the diesel, the smaller the wear area. Lubricity is closely related to density and viscosity.

3.2. Distillation Properties

Distillation curve is the dominant test that must always be performed when assessing the quality of diesel fuel. In order for the fuel to burn in the cylinder, it must evaporate and mix with air during injection. A sufficiently fine atomization of the fuel is necessary (small droplets have a larger total surface area and a higher evaporation rate), as well as a certain proportion of easily evaporable components. The fuel should be of the best possible composition and should not evaporate too rapidly after injection into the cylinder and therefore operate irregularly.

As can be seen from Figures 10 and 11, all mixtures of HVO and FT diesel with conventional fossil diesel does not behave significantly differently to conventional fossil diesel. Generally speaking, the addition of the FT diesel flattens the distillation curve. The start of a distillation begins at a higher temperature. HVO deflects the distillation curve. It starts at significantly higher and ends at significantly lower temperatures.

Thus, depending on the course of the distillation curve, the fuel is light enough to gradually evaporate everything starting with the lightest fractions, and at the same time, regularly so that the combustion is uniform. Simultaneously, it contains heavier components, which evaporate gradually during the compression stroke, when they cool the walls of the combustion chamber.

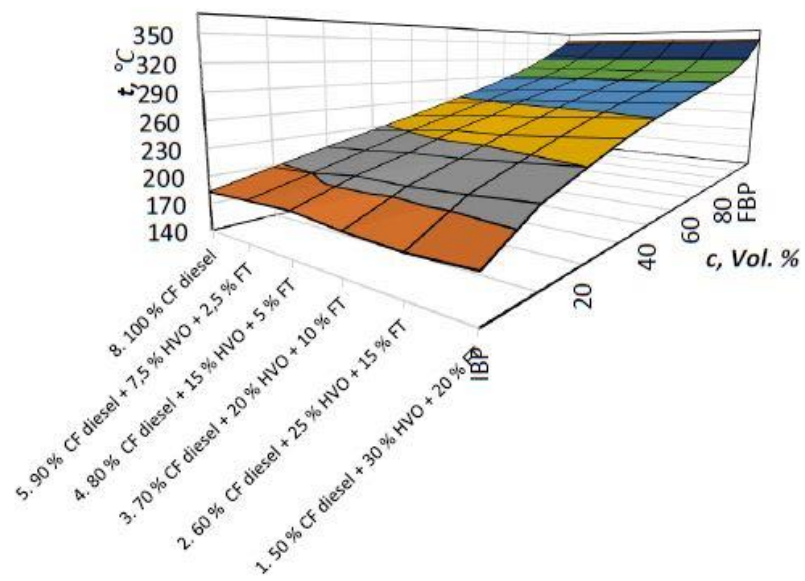


Figure 10. Distillation curve of conventional diesel mixtures in 3D.

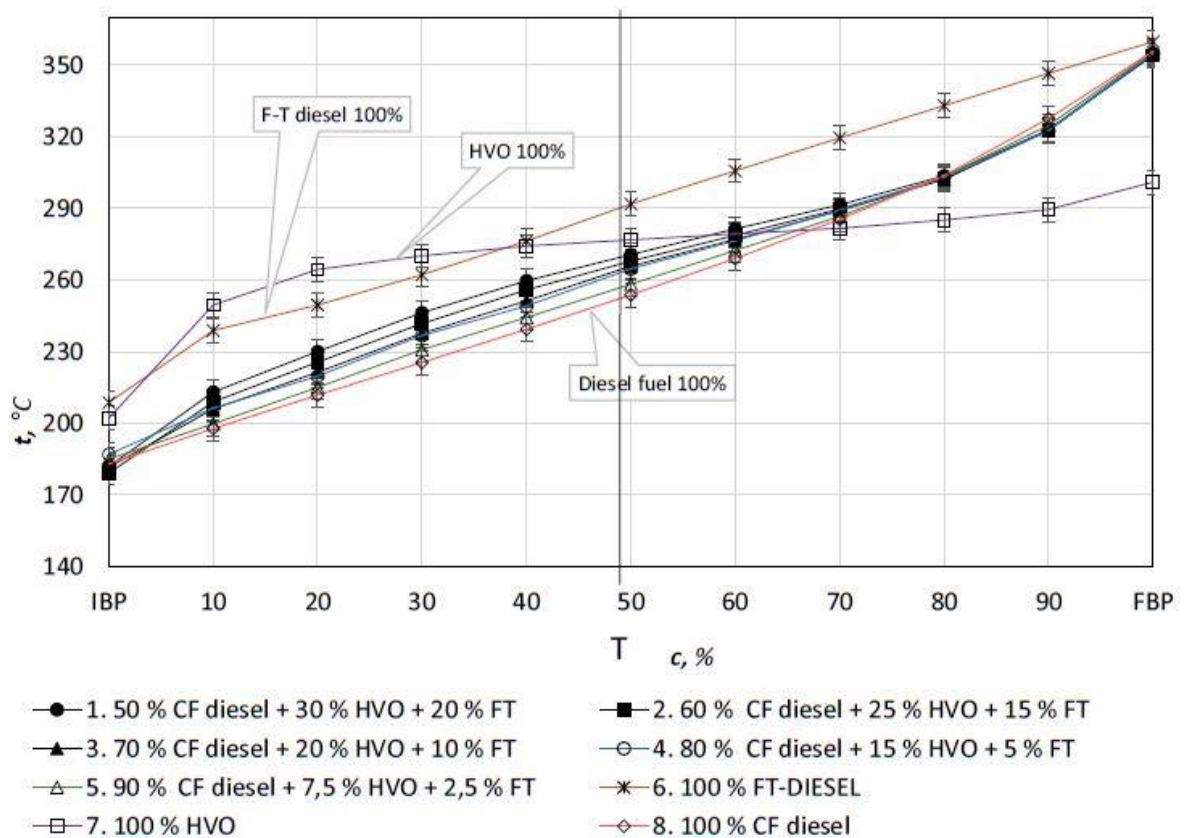


Figure 11. Distillation curve of conventional diesel mixtures.

3.3. Fuel Composition Characteristics

Chemical composition of both FT-Diesel and conventional Diesel is fundamentally the same. It consists of alkanes, cycloalkanes, alkenes, monoaromatics, diaromatics, and traces of sulfur, nitrogen, and water. Using the GC × GC-TOFMS system the detail composition of fuels was measured. Results are presented in Table 5 and Table 6.

Table 5. Measured chemical composition of CF diesel mixtures by GC × GC-TOFMS.

Mixture	Alkanes	Cycloalkanes and Alkenes	Mono-aromatics	Di-aromatics
1. CF diesel 50%	70.25%	24.64%	5.02%	0.09%
2. CF diesel 60%	57.48%	35.27%	7.13%	0.12%
3. CF diesel 70%	58.96%	34.22%	6.71%	0.11%
4. CF diesel 80%	52.32%	39.16%	8.37%	0.15%
5. CF diesel 90%	46.45%	44.17%	9.20%	0.18%
6. FT diesel	73.27%	24.09%	2.61%	0.03%
8. CF diesel	38.39%	50.88%	10.53%	0.20%

Table 6. Measured chemical composition of CF diesel mixtures by elemental analysis.

Mixture	C [% hm.]	H [% hm.]	S [mg.kg ⁻¹]	N [mg.kg ⁻¹]
1. CF diesel 50%	86.5	14.5	10.30	11.20
2. CF diesel 60%	85.9	14.2	9.09	12.60
3. CF diesel 70%	86.4	14.2	8.54	14.70
4. CF diesel 80%	85.8	14.2	7.21	15.10
5. CF diesel 90%	86.7	13.3	6.94	16.80
6. FT diesel	85.3	14.5	0.9	0.3
7. HVO	85.2	15.4	0.75	<0.1
8. CF diesel	86.8	13.7	7.89	18.20

Blue diagrams are output images from GC × GC-TOFMS, where the green area represents found alkanes, yellow color is for cycloalkanes and alkenes, pink shows monoaromatics and blue is for diaromatics. Pie charts show the elemental composition of each measured mixture. Figure 11 displays 50 % CF diesel + 30 % HVO + 20 % FT mixture, Figure 12 displays 60 % CF diesel + 25 % HVO + 15 % FT mixture, Figure 13 displays 70 % CF diesel + 20 % HVO + 10 % FT mixture, Figure 14 displays 80 % CF diesel + 15 % HVO + 5 % FT mixture, Figure 15 displays 90 % CF diesel + 7.5 % HVO + 2.5 % FT mixture, Figure 16 displays 100 % FT diesel and Figure 17 displays 100 % Conventional fossil diesel (CF diesel).

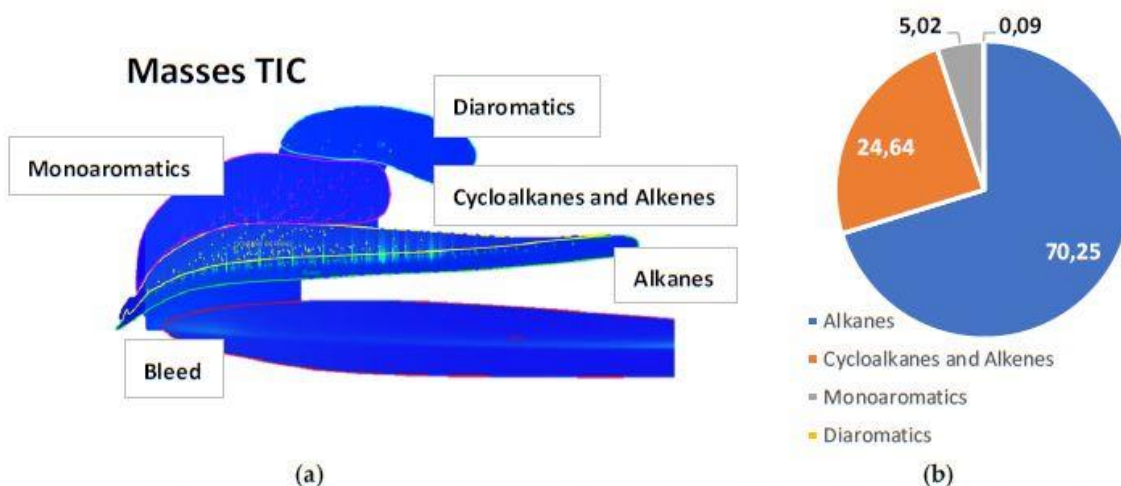


Figure 11. (a) Output of GC × GC-TOFMS for blend 50 % CF diesel + 30 % HVO + 20 % FT in diagram;
 (b) chart of hydrocarbon composition of this blend

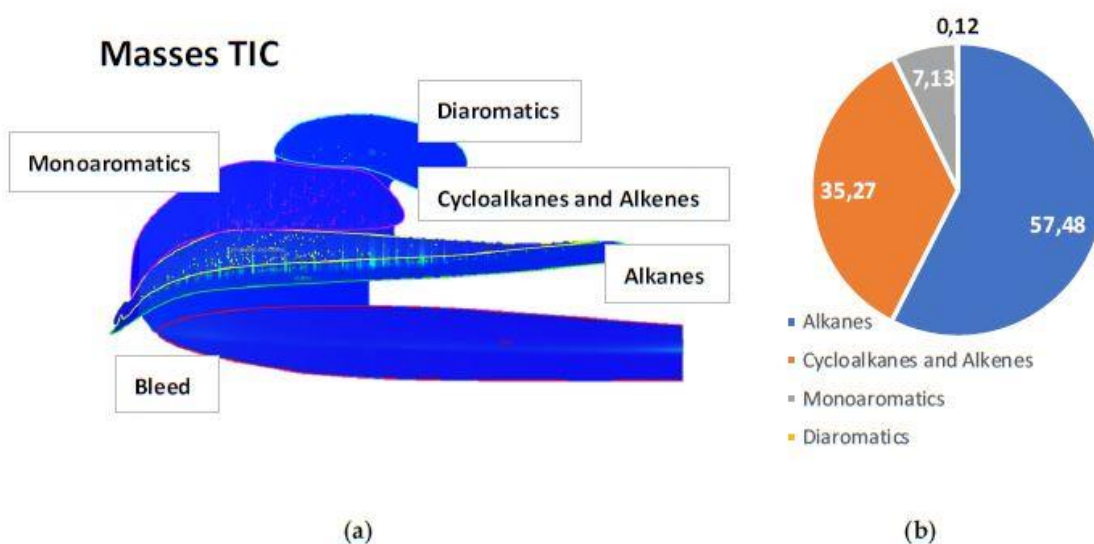


Figure 12. (a) Output of GC × GC-TOFMS for blend 60 % CF diesel + 25 % HVO + 15 % FT in diagram;
 (b) chart of hydrocarbon composition of this blend.

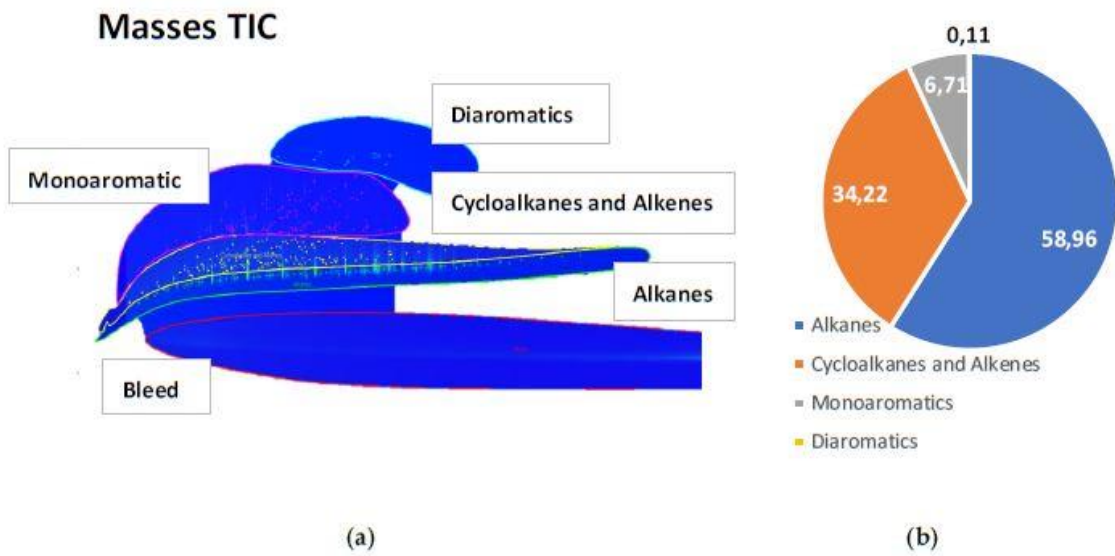


Figure 13. (a) Output of GC × GC-TOFMS for blend 70 % CF diesel + 20 % HVO + 10 % FT in diagram;

(b) chart of hydrocarbon composition of this blend.

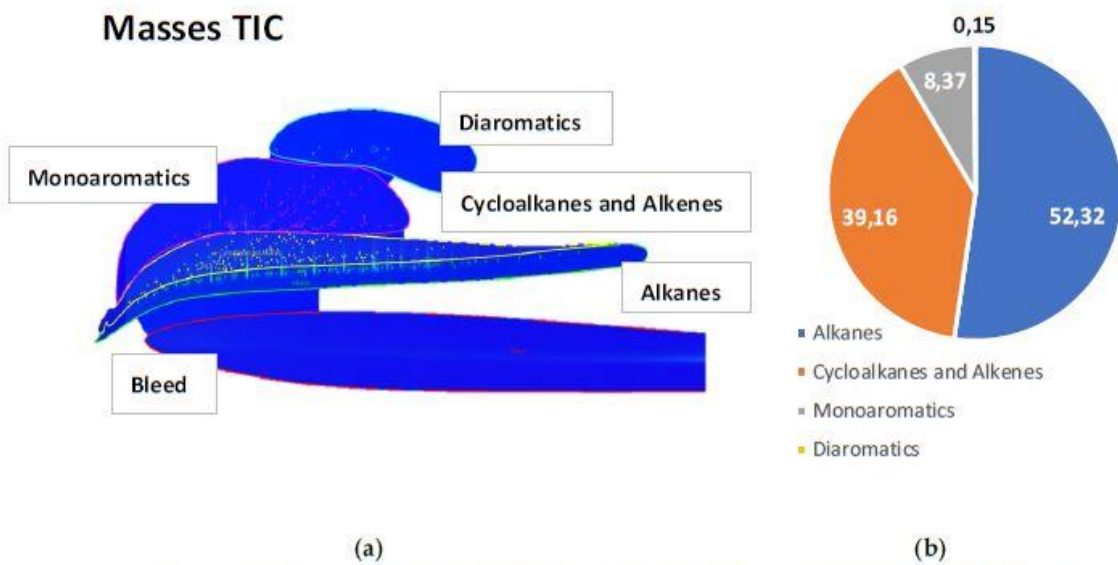


Figure 14. (a) Output of GC × GC-TOFMS for blend 80 % CF diesel + 15 % HVO + 5 % FT in diagram;

(b) chart of hydrocarbon composition of this blend.

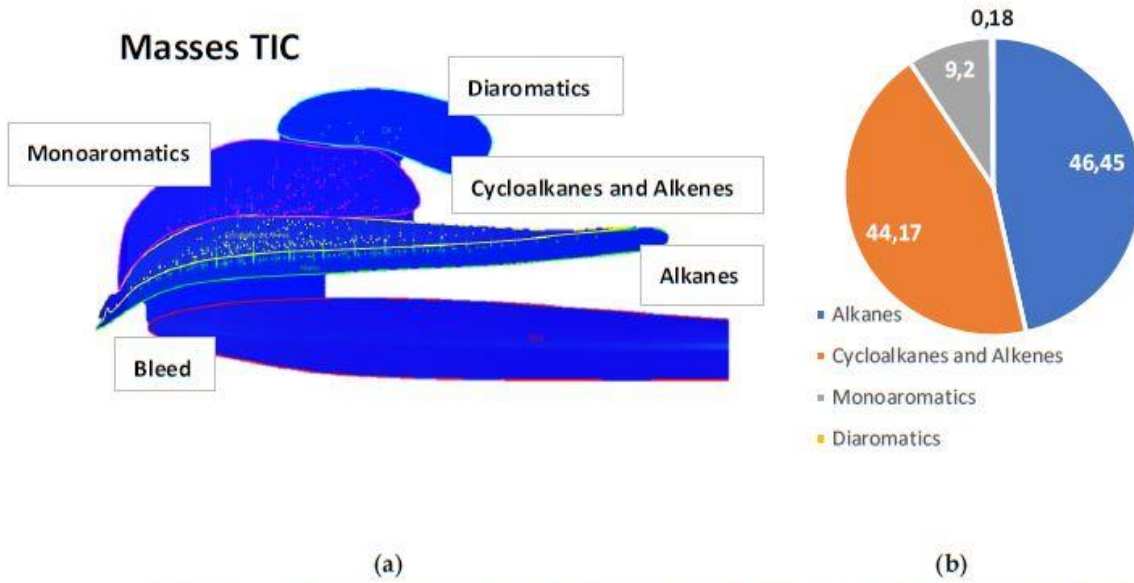


Figure 15. (a) Output of GC × GC-TOFMS for blend 90 % CF diesel + 7,5 % HVO + 2,5 % FT in diagram;

(b) chart of hydrocarbon composition of this blend.

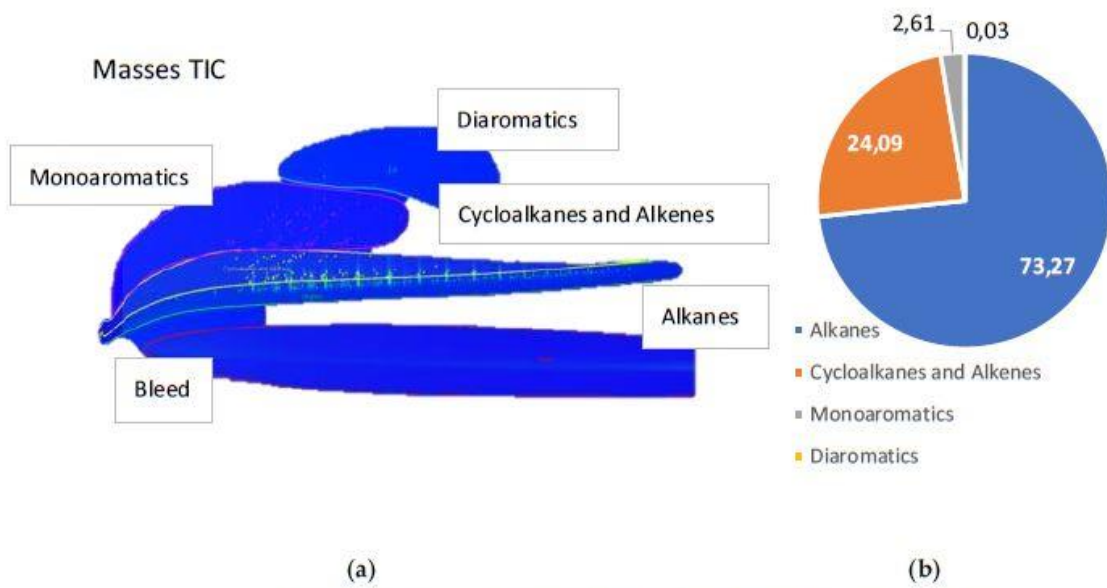


Figure 16. (a) Output of GC × GC-TOFMS for 100 % FT diesel in diagram;

(b) chart of hydrocarbon composition of 100 % FT diesel.

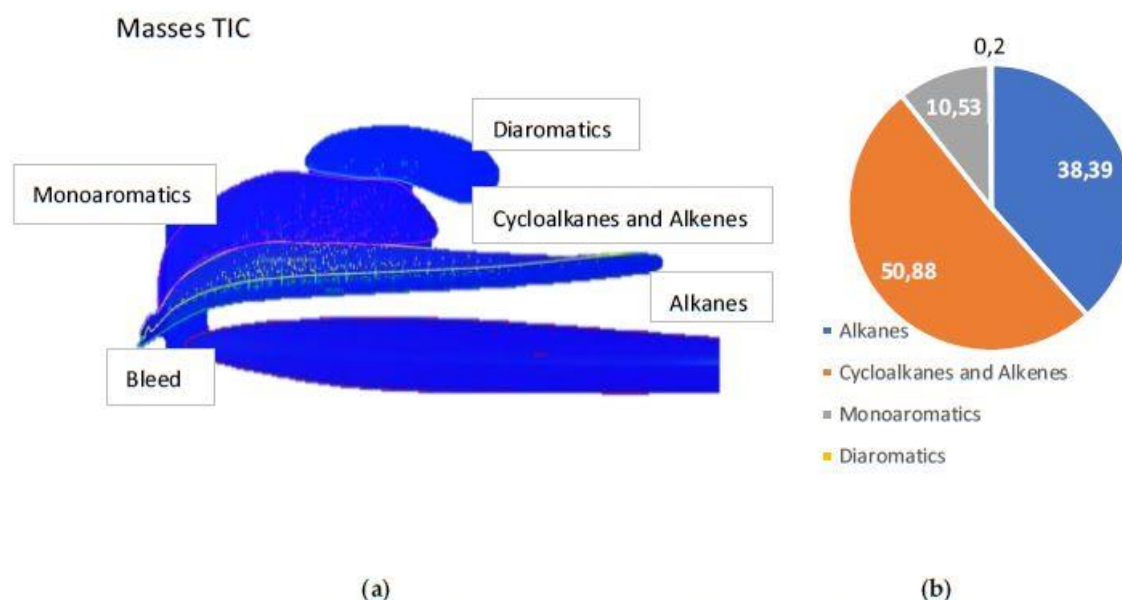


Figure 17. (a) Output of GC × GC-TOFMS for 100 % CF diesel in diagram;
 (b) chart of hydrocarbon composition of 100 % CF diesel.

4. Discussion

Cai et al. 2021 confirms the beneficial usability of Fischer Tropsch products in internal combustion engines. The results show that FT blending fuels always have lower heat release rate and pressure rise rate than conventional fossil diesel during premixed combustion period, the differences are not obvious during diffusion combustion period. Both used blends 30 vol.% and 60 vol.% of FT diesel in mixture with conventional fossil diesel have better ignition property and smaller coefficient of variation of peak cylinder pressure. The work of this author confirms the announced benefits found from measured tests indirectly in this work: and that is engine has remarkably gentle operation with FT blending fuels at low and partial loads [26]. Kotek et al. 2019 proved the decrease of exhaust gas opacity and particulate matter production, up to 50 vol.% of HVO in mixtures with fossil diesel blend and biodiesel [27].

Ra et al., 2021, assessed suitability of the Fischer–Tropsch diesel fuel produced by coal liquefaction. The measured parameters of the T90 of distillation curve, CFPP, flash point, lubricity, viscosity, cetane index, and density [28]. This high paraffinic diesel complying with the EN 15940:2016 expectedly shows higher values of measured parameters, in contrast with Jenčík et al., 2021 [29], in that study the FT diesel was used with a lower concentration of paraffins as in this study. The fuel produced by Ra et al. is more appropriate for usage such a summer diesel [28].

In the line with Mushrush's work where he investigated the absence in aromatic content explains the instability and solubility problems observed between Fischer-Tropsch/biodiesel blends, therefore biodiesel was not used in this study [30]. A similar phenomenon in the trend in parameters such as kinematic viscosity, calorific value, cetane number and density was observed in the work of Rimkus, 2019, where only HVO is investigated in blends with conventional fossil diesel, which is of the same origin as the HVO used in this work. An interesting insight is in the view of low-temperature parameters, where the results of the author of this work show a far lower CFPP, therefore also usability at lower temperatures than was verified in this work.[31].

Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with mass spectrometric detection GC × GC-MS was already successfully used for a composition determination of a FT-diesel mixture in previous study[29]. In this work, the method was repeated with the same intention but with a different origin of the samples, therefore it is possible to see certain differences in the composition.

5. Conclusions

This article verifies suitability and usability with conventional fossil diesel with HVO and FT diesel and evaluation of parameters of defined blends. Experiments verify the use of dual blend: Fischer Tropsch with hydrogenated vegetable oil up to 30% to conventional fossil diesel. This mixture will meet the standard EN 590 for conventional fossil diesel, the most critical parameter is density. In case of taking density into account, the standard EN 15940 for paraffinic diesel fuel allows a lower density due to the chemical-physical nature of the density of paraffinic fuels. Therefore, similar dual-blend can be used up to 50 vol.%.

The main discoveries are summarized below:

1. The physicochemical properties of Fischer–Tropsch diesel are almost comparable to Hydrotreated vegetable oil. In properties such as cetane number/index and heat of combustion, synthetic fuels are even better than conventional fossil fuel, due to the higher content of n-alkanes and higher absence of heteroatoms.
2. According to RED II, Fischer Tropsch diesel is an advanced alternative fuel which can be produced from renewable energy sources and waste materials as same as from fossil sources;
3. The fuel mixtures with Fischer Tropsch diesel and hydrotreated vegetable oil enable the EU to reduce its dependence on crude oil and meets the sustainability criteria;
4. The fuel is without the negative effects of biodiesel in the form of FAME. Mixture is a pure hydrocarbon fuel without sulfur or polyaromatic hydrocarbons. Emissions are supposed to be cleaner and lower.

Author Contributions: Conceptualization, J.J., V.H., M.O., J.H., A.V., R.Č., T.H., and D.S.; data curation, J.J., V.H., and M.O.; formal analysis, J.J., V.H., M.O., J.H., and R.Č.; funding acquisition, J.H.; investigation, J.J., M.O., and D.S.; methodology, J.J. and M.O.; project administration, J.H. and R.Č.; resources, J.J., M.O., A.V., and D.S.; software, M.O. and D.S.; supervision, T.H.; visualization, J.J. and M.O.; writing—original draft, J.J., V.H., and M.O.; writing—review & editing, V.H. and A.V. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This publication is a result of the project COMSYN. This project has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No. 727476. The result was achieved using the infrastructure of the project Efficient Use of Energy Resources Using Catalytic Processes (LM2018119) that has been financially supported by MEYS within the targeted support of large infrastructures.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Data is contained within the article.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

References

- Office of ENERGY EFFICIENCY & RENEWABLE ENERGY: Biofuel Basics 2022 Available online: <https://www.energy.gov/eere/office-energy-efficiency-renewable-energy> (access date: 20/10/2022).
- DIRECTIVE (EU) 2018/2001 of the European Parliament and of the COUNCIL of 11 December 2018 on the promotion of the use of energy from renewable sources. Available online: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A32018L2001> (access date: 21/11/2022).
- Jeswani, H.K.; Chilvers, A.; Azapagic, A. Environmental Sustainability of Biofuels: A Review. *Proc. R. Soc. A.* **2020**, *476*, 20200351. doi:10.1098/rspa.2020.0351.
- Laverdura, U.P.; Rossi, L.; Ferella, F.; Courson, C.; Zarli, A.; Alhajjoussef, R.; Gallucci, K. Selective Catalytic Hydrogenation of Vegetable Oils on Lindlar Catalyst. *ACS Omega* **2020**, *5*, 22901–22913. doi:10.1021/acsomega.0c02280.
- Kazimierski, P.; Hercel, P.; Januszewicz, K.; Kardaś, D. Pre-Treatment of Furniture Waste for Smokeless Charcoal Production. *Materials* **2020**, *13*, 3188. doi:10.3390/ma13143188.
- Okoro, O.V.; Sun, Z.; Birch, J. Techno-Economic Assessment of a Scaled-Up Meat Waste Biorefinery System: A Simulation Study. *Materials* **2019**, *12*, 1030. doi:10.3390/ma12071030.
- Pulka, J.; Manczarski, P.; Stępień, P.; Styczyńska, M.; Koziel, J.A.; Białowiec, A. Waste-to-Carbon: Is the Torrefied Sewage Sludge with High Ash Content a Better Fuel or Fertilizer? *Materials* **2020**, *13*, 954. doi:10.3390/ma13040954.
- Matas Güell, B.; Sandquist, J.; Sørum, L. Gasification of Biomass to Second Generation Biofuels: A Review. *J. Energy Resour. Technol.* **2013**, *135*, 014001. doi:10.1115/1.4007660.
- Moazeni, F.; Chen, Y.-C.; Zhang, G. Enzymatic Transesterification for Biodiesel Production from Used Cooking Oil, a Review. *J. Clean. Prod.* **2019**, *216*, 117–128. doi:10.1016/j.jclepro.2019.01.181.
- Avagyan, A.B.; Singh, B. Biodiesel from Plant Oil and Waste Cooking Oil. In *Biodiesel: Feedstocks, Technologies, Economics and Barriers*; Springer: Singapore, 2019; pp. 15–75, ISBN 9789811357459.
- Smoliński, A.; Karwot, J.; Bondaruk, J.; Bąk, A. The Bioconversion of Sewage Sludge to Bio-Fuel: The Environmental and Economic Benefits. *Materials* **2019**, *12*, 2417. doi:10.3390/ma12152417.
- Kröger, M.; Müller-Langer, F. Review on Possible Algal-Biofuel Production Processes. *Biofuels* **2012**, *3*, 333–349. doi:10.4155/bfs.12.14.
- Aatola, H., Larmi, M., Sarjoavaara, T., & Mikkonen, S. (2009). 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), 1251-1262. <https://doi.org/10.4271/2008-01-2500>
- No, S.-Y. (2014). Application of hydrotreated vegetable oil from triglyceride based biomass to CI engines – A review. *Fuel*, 115, 88-96. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.001>
- Kopperoinen, A., Kyto, M., and Mikkonen, S., "Effect of Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) on Particulate Filters of Diesel Cars," SAE Technical Paper 2011-01-2096, 2011, <https://doi.org/10.4271/2011-01-2096>.
- Bressanin, J.M.; Klein, B.C.; Chagas, M.F.; Watanabe, M.D.B.; Sampaio, I.L. de M.; Bonomi, A.; Morais, E.R. de; Cavalett, O. Techno-Economic and Environmental Assessment of Biomass Gasification and Fischer-Tropsch Synthesis Integrated to Sugarcane Biorefineries. *Energies* **2020**, *13*, 4576. doi:10.3390/en13174576
- Choi, Y.H.; Jang, Y.J.; Park, H.; Kim, W.Y.; Lee, Y.H.; Choi, S.H.; Lee, J.S. Carbon Dioxide Fischer-Tropsch Synthesis: A New Path to Carbon-Neutral Fuels. *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *202*, 605–610. doi:10.1016/j.apcatb.2016.09.072.
- Hsu, C.S.; Robinson, P.R. *Springer Handbook of Petroleum Technology*, 2nd ed.; Springer: New York, NY, 2017; ISBN 978-3-319-49345-9.
- Chen, W.; Lin, T.; Dai, Y.; An, Y.; Yu, F.; Zhong, L.; Li, S.; Sun, Y. Recent Advances in the Investigation of Nanoeffects of Fischer-Tropsch Catalysts. *Catal. Today* **2018**, *311*, 8–22. doi:10.1016/j.cattod.2017.09.019.
- Kaiser, M.J.; Klerk, A. de; Gary, J.H.; Handwerk, G.E. *Petroleum Refining: Technology, Economics and Markets*; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2019; ISBN 978-1-4665-6301-8.
- Ancheyta Juárez, J. *Modeling and Simulation of Catalytic Reactors for Petroleum Refining*; Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2011; ISBN 978-0-470-18530-8.
- Yang, H.; Zhang, C.; Gao, P.; Wang, H.; Li, X.; Zhong, L.; Wei, W.; Sun, Y. A Review of the Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide into Value-Added Hydrocarbons. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 4580–4598. doi:10.1039/C7CY01403A.
- de Klerk, A. *Fischer-Tropsch Refining*, 1st ed.; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2011; ISBN 978-3-527-63560-3.
- Dancuart, L.P.; de Haan, R.; de Klerk, A. Chapter 6-Processing of Primary Fischer-Tropsch Products. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2004; pp. 482–532.
- Frilund, C.; Simell, P.; Kurkela, E.; Eskelinen, P. Experimental Bench-Scale Study of Residual Biomass Syngas Desulfurization Using ZnO-Based Adsorbents. *Energy Fuels* **2020**, *34*, 3326–3335. doi:10.1021/acs.energyfuels.9b04277.
- Cai, P., Zhang, C., Jing, Z., Peng, Y., Jing, J., & Sun, H. (2021). Effects of Fischer-Tropsch diesel blending in petrochemical diesel on combustion and emissions of a common-rail diesel engine. *Fuel*, 305. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121587>
- Kotek, Mařík, Zeman, Hartová, Hart, & Hönig. (2019). The Impact of Selected Biofuels on the Skoda Roomster 1.4TDI Engine's Operational Parameters. *Energies*, 12(7), 1388. <https://doi.org/10.3390/en12071388>

28. Ra, H.W.; Mun, T.-Y.; Hong, S.J.; Chun, D.H.; Lee, H.T.; Yoon, S.M.; Moon, J.H.; Park, S.J.; Lee, S.H.; Yang, J.H.; et al. Indirect Coal Liquefaction by Integrated Entrained Flow Gasification and Rectisol/Fischer-Tropsch Processes for Producing Automobile Diesel Substitutes. *Energy* 2021, 219, 119597. doi:10.1016/j.energy.2020.119597.
29. Jenčík, J., Hönlík, V., Obergruber, M., Hájek, J., Vráblík, A., Černý, R., Schlehofer, D., & Herink, T. (2021). Advanced Biofuels Based on Fischer-Tropsch Synthesis for Applications in Diesel Engines. *Materials*, 14(11), 3077. <https://doi.org/10.3390/ma14113077>
30. Mushrush, G. W., Willauer, H. D., & Bauserman, J. M. (2018). Analytical Profile of a Fischer-Tropsch Diesel Fuel and Storage Stability of Fuel Blends. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 40(5), 480-484. <https://doi.org/10.1080/15567036.2012.744116>
31. Rimkus, A., Žaglinskis, J., Stravinskas, S., Rapalis, P., Matijošius, J., & Bereczky, Á. (2019). Research on the Combustion, Energy and Emission Parameters of Various Concentration Blends of Hydrotreated Vegetable Oil Biofuel and Diesel Fuel in a Compression-Ignition Engine. *Energies*, 12(15), 2978. <https://doi.org/10.3390/en12152978>

4. Diskuse

V souhrnné diskusi jsou uvedeny nejdůležitější poznatky z předložených prací.

Palivo s pracovním názvem BUTVO_60 obsahuje 60 % **biobutanolu** a 40 % řepkového oleje. Hodnot hustoty platných pro FAME (EN 14 214) dosahuje biobutanol v řepkovém oleji již při 20 %. Hodnot pro motorovou naftu (EN 590) dosahuje při 75% zastoupení (ČSN EN 590 (656506) 2022; EN 14214:2012+A1:2014/FPRA2 2018). Hodnot viskozity při 40 °C dosahuje při cca 60% zastoupení, kinematické viskozity při 70% zastoupení ve směsi. Bod vzplanutí má BUTVO_60 při 41 °C a CFPP při -14 °C. Nebyly pozorovány žádné problémy se stabilitou vzorku až do -14 °C, na rozdíl od bioetanolu (Hromádko et al. 2009; Hromádko et al. 2011; Mužíková et al. 2013), kdy teploty kolem -14 °C by ve střední Evropě ohrozily provozuschopnost většiny aut. Pro biobutanol tedy nejsou potřeba aditiva pro nízké teploty. Biobutanol na rozdíl od etanolu při dlouhodobém skladování neseperuje vodu a na rozdíl od FAME se neusazují sedimenty. Oxidační stabilita testovaného odpadního oleje byla 1,2 hodiny a indukční doba pro biobutanol byla přes 25 hodin, což odpovídá měření dle (Hasenhuetti & Wan 1992; Mužíková et al. 2013). Biobutanol má mnohem nižší cetanové číslo, než nafta či rostlinné oleje (Lujaji et al. 2010). Cetanové číslo směsi BUTVO_60 se zvýšilo dle (Hönig et al. 2015) přidáním 0.6 % tetranitrometanu. Přidáním biobutanolu se snižují výkonové parametry motoru, avšak snížení výkonu je méně signifikantní, než v případě přidání bioetanolu (Hromádko et al. 2009). V práci je uvedeno, že odpadní oleje mohou být jen stěží použity jako palivo pro diesellové motory. Navržená metoda standardizace odpadních olejů biobutanolem dle palivových norem je vhodnou náhradou za FAME. Pozitivy jsou absence investičních nákladů na technické úpravy vozů, proces esterifikace a zpracování odpadních olejů.

Dle výsledků měření je **dimethyleter** vhodný jako náhrada za LPG. Provedená analýza tlaku par v závislosti na teplotě byla nezbytná z hlediska dopravy, skladování, distribuce a bezpečnosti. I přes nižší výhřevnost DME v porovnání s motorovou naftou dosahují motory spalující DME srovnatelného výkonu a účinnosti (Šebor et al. 2006). DME je i díky svému vysokému cetanovému číslu vhodné pro spalování v diesellových motorech (Šebor et al., 2006; Ju et al. 2014). DME se kvůli velmi nízké teplotě varu musí skladovat v tlakových nádržích.

DME generuje podstatně méně pevných částic a oxidů dusíku ve srovnání s motorovou naftou, u oxidu uhelnatého je tomu naopak. Spalování DME se vyznačuje rovněž nižší hlučností chodu motoru (Kim & Park 2016; Lee et al. 2016).

Syntéza DME na bázi biomasy je stále předmětem výzkumu. Studie v oboru predikují výrazné zvýšení spotřeby DME jakožto náhrady za motorovou naftu a LPG i přes nákladnost palivového příslušenství motorů (změna kompresního poměru).

Mezi další alternativní biopaliva patří **vodíkový pohon**. Publikovaná práce se zabývala technickou analýzou i ekonomickým vyhodnocením. Bylo zjištěno, že nejvíce energie spotřebují spalovací motory osobních a nákladních aut (ve srovnání se všemi spalovacími motory pro pozemní dopravu). Tato energie se porovnávala s množstvím elektrické energie, která by byla ekvivalentem vodíkové energie, a následně s množstvím el. energie vyrobené v ČR. Výsledné zjištění ukázalo, že ani užití veškeré elektrické energie vyrobené v rámci ČR by zdaleka neuspokojilo energetickou spotřebu spalovacích motorů na vodík.

Téma vodíkových pohonů je dnes široce diskutováno. Ukazuje se, že použití vodíku může být komplementární, nikoliv však kompetitivní či substituční způsob použití ve spalovacích motorech (Moliner et al. 2016). Jiné výzkumné skupiny se zabývají zavedením vodíkové ekonomiky v jednotlivých zemích (Iordache et al. 2013; Stygar & Brylewski 2013; Pudukudy et al. 2014). Hlavním problémem je nákladný vývoj potřební infrastruktury.

Pokus kladně zodpověděl otázku, zda proces **hydrogenace odpadních rostlinných olejů** může být vhodnou alternativou k procesu esterifikace při výrobě biopaliv, jak je popsáno i v (Aatola et al. 2008; Nasikin et al. 2009). HVO se vyznačují nižším obsahem NO_x a emisemi (Hönig et al. 2017), naopak mají vyšší cetanové číslo (Aatola et al. 2008; Šimáček et al. 2017; Honig et al. 2015; Váchová & Vozka 2015; Neste Renewable Diesel Handbook 2016) a ve srovnání s motorovou naftou prakticky stejné nebo lepší parametry (Sugiyama et al. 2011). Mezi parametry, které je nutno sledovat, patří například mazivost. Dle výsledků experimentů v souladu s (Nasikin et al. 2009) se tedy doporučuje poměr HVO k motorové naftě 50:50. Dle Šimáčka a spol. (Šimáček et al. 2017) má na sníženou mazivost vliv nižší hustota a nižší obsah síry. Toto lze odstranit přidáním komerčních mazacích aditiv. CFPP je uváděn až do - 40 °C (Neste Renewable Diesel Handbook 2016), což nebylo v experimentu potvrzeno. HVO má špatné nízkoteplotní vlastnosti kvůli bodu tání mezi 20 a 28 °C. Toto lze odstranit přidáním izomerních uhlovodíků (proces izomerace – přeměna na stabilnější izomer).

Cílem studie bylo analyzovat a **porovnat vybraná biopaliva** a jejich vliv na provozní parametry daného motoru. Jako nejlepší palivo z hlediska spotřeby se jeví motorová nafta,

následovaná HVO. Oproti tomu dle Birzietise (Birzietis et al. 2017) je spotřeba biopaliva Neste Pro Diesel ještě nižší, než u motorové nafty.

Výsledky studie jsou v souladu se studii (Lapuerta et al. 2011; Yehlinu & Boehman 2012) ukazujícími snížení opacity kouře z výfukových zplodin u alternativních paliv. Výsledky studie (Pexa et al. 2016) rovněž ukazují, že přidaná biopaliva významně redukuje látky znečišťující životní prostředí. Zejména biopaliva obsahující HVO nebo biobutanol vykazují až o 40 % nižší kouřivost.

HVO a biobutanol snižují výkon a točivý moment, což je v souladu s Vojtíškem-Lomem (Vojtíšek-Lom et al. 2017). Cílem experimentu bylo analyzovat palivovou směs D50H30B20, kterou tvoří z 50 % biopaliva II. generace. I přes nepatrně nižší výkonové parametry motoru se ukázalo, že výrazně poklesly produkce emisí (kromě CO a CO₂). Zdroj energie je spolehlivý a v souladu s cirkulární ekonomikou i udržitelný.

Prospěšnost využití **F-T produktů** ve směsích s konvenční motorovou naftou byla prokázána v souladu s poznatky (Cai et al. 2021). Vhodnost syntetické nafty dle F-T syntézy je v souladu s Raem, naměřené parametry destilační křivky, CFPP, bodu vzplanutí, mazivosti, viskozity, cetanového indexu a hustoty odpovídají zjištěním dle (Ra et al. 2021). Tato vysoce parafinická nafta splňující normu EN 15940 vykazuje vyšší hodnoty naměřených parametrů, což je v kontrastu se zjištěními (Jenčík et al. 2021). Možným vysvětlením je, že v jeho studii byla použita F-T nafta s nižší koncentrací parafinů. Zajímavý pohled je z pohledu nízkoteplotních parametrů, kde výsledky autora této práce ukazují daleko nižší CFPP, tedy i použitelnost při nižších teplotách, než bylo ověřeno v práci (Rimkus et al. 2019).

Cíle disertační práce v rámci publikací byly splněny:

- 1) Standardizace odpadních rostlinných olejů pomocí biobutanolu jakožto náhrada za FAME: v předložené práci byla experimentálně otestována směs BUTVO_60, která byla shledána jako adekvátní alternativa k FAME.
- 2) Dimethyleter jako alternativa k motorové naftě: v předložené práci byl dimethyleter shledán jako možná alternativa k LPG i motorové naftě s přihlédnutím k nutným technickým úpravám spalovacích motorů.

- 3) Ekonomické zhodnocení vodíku jakožto alternativního pohonu v rámci ČR: v předložené práci byl vyhodnocen ekonomický dopad a možnosti ČR při pouze hypotetickém přechodu na vodíkové spalovací motory.
- 4) Zhodnotit vliv vybraných biopaliv na daný typ motoru, vyhodnocení fyzikálně-chemických parametrů a emisí: v předložené práci byla porovnána tři paliva, z nichž všechna, včetně směsi, vyhovovala parametrům pro užití v daném typu vznětového motoru.
- 5) Navrhnout a ověřit možnost využití hydrogenovaných rostlinných olejů ve směsích s motorovou naftou a bionaftou: v předložené práci byly testovány směsi s HVO a FAME a potvrzena možnost a vhodnost využití odpadních rostlinných olejů.
- 6) Porovnat směsi HVO s F-T naftou ve směsích s konvenční naftou. Potvrdit vhodnost využití měřených směsí pro spalovací motory: v předložené práci byly testovány směsi konvenční motorové nafty s HVO a syntetickou F-T naftou, byla potvrzena možnost a vhodnost jejich využití ve spalovacích motorech.

Práce měly za cíl ověření těchto hypotéz:

- 1) Příměs HVO uspoří škodlivé emise a sníží výkonnostní parametry směsného biopaliva: příměs HVO redukuje emise a nesnižuje výkonnostní parametry. Hypotéza byla zamítnuta.
- 2) Příměs biobutanolu sníží cetanové číslo a ohrozí mazivostní parametry směsného biopaliva: směs biobutanolu má velmi nízké cetanové číslo a špatné parametry mazivosti. Hypotéza byla přijata.
- 3) Vysoké cetanové číslo HVO bude kompenzovat nízké cetanové číslo biobutanolu: Hypotéza byla přijata.
- 4) Biobutanol standardizuje směs pro užití rostlinných olejů pro vznětové motory při zastoupení vyšším než 50 %: normovaných hodnot dosahuje směs při vyšším než 60 % zastoupení biobutanolu. Hypotéza byla přijata.
- 5) Tlak par dimethyleteru bude při 20 °C v rozmezí 400 až 600 kPa: Hypotéz byla přijata.
- 6) Směsi HVO v konvenční naftě a syntetické nafty (F-T syntéza) v konvenční naftě v poměru do 50 % budou splňovat normu EN 590: normu splňují příměsi do cca 25 % (hustota). Hypotéza byla zamítnuta.

5. Závěr

Biopaliva především z odpadních materiálů s ohledem na lokálnost výroby a dekarbonizaci představují dlouhodobě udržitelný zdroj energie pro spalovací motory.

Přínos práce je v navržení konceptu standardizace nestandardních biopaliv pro spalovací motory a přispět tím k dalšímu poznání v problematice biopaliv. Práce záměrně analyzuje vícero biopaliv kvůli jejich různým fyzikálně-chemickým parametrům a také kvůli možné diverzifikaci zdrojů v rámci Evropy.

Zhruba třetina spotřeby dopravy v EU připadá na vrub dopravě, která drtivou většinou tuto spotřebu kryje z fosilních paliv. Dopravní sektor má vzrůstající trend spotřeby, oproti například sektoru výrobnímu. Z toho vyplývají emise GHG a snahu EU zvrátit globální vývoj. Pomine-li se diskuse o skutečném vlivu člověka, produkci GHG z moří, nedostatku věrohodných statistických údajů v horizontu tisíců či statisíců let či samotném faktu, že největší producenti znečištění nečiní pro nápravu nic či jen velmi málo, je přesto myšlenka pomoci planetě Zemi zcela jistě správná.

Vlády či společnost obecně, která žije v blahobytu s dostatkem levných zdrojů, nemá příliš tendenci inovovat, jako příklad uveďme třeba země Perského zálivu. Tak tomu ale bylo v oblasti spalovacích motorů až do 70. let i v západním světě. Přitom inovace patří mezi impulsy, které posouvají pomyslné hranice a obzory lidstva dále. Mezi hlavní proudy dnes patří elektromobilita a biopaliva.

Po období zvažování zákazů vjezdů dieselů do měst a masivní propagaci elektromobility se ozývají na základě prvních měření dopadů hlasy volající po zastavení nesmyslných nařízení, která jsou leckdy i kontraproduktivní. V rámci technického pokroku dochází samozřejmě i k vývoji šetrnějších dieselových pohonů; k tomuto argumentu a výsledkům vývoje by měla být věnována zvýšená pozornost, mluví se zde přímo o renesanci vznětových motorů. Důležité je, aby státní instituce a veřejnost byla pravdivě informována o dopadech a přínosech a nezůstala k této cestě zaujatá.

Alternativou k fosilním palivům jsou právě biopaliva, ačkoliv v současné době nejsou vůči fosilním palivům plně konkurenceschopná. To je dáno malou rozšířeností a menším povědomím motoristů, legislativními překážkami, vyššími výrobními náklady (vyplývající často z maloobjemové produkce a především z daňové politiky) a nutností (u některých druhů)

investovat do úprav spalovacích motorů. Aby biopaliva byla i na začátku svého zavádění konkurenceschopná, je nezbytné, aby se zde chopila příležitosti vláda s legislativními opatřeními. Mezi nejdůležitější patří zejména dotační politika státu. Tyto dotace, respektive daňové zvýhodnění se týkají vždy pouze biosložky, fosilní složka biopaliva je zdaněna plnou sazbou spotřební daně. Státu a potažmo občanům země se tato podpora vrátí, ať již v důsledku tvorby nových pracovních míst, investic do nových technologií a vývoje, zvýšením nezávislosti vůči zemím exportujícím ropu a její produkty, snížením emisí, lepšímu využití a recyklaci zbytkových surovin aj. Je proto důležité, aby biopaliva měla své stálé místo v nabídce PHM v ČR.

V roce 2016 došlo v ČR ke zrušení daňového zvýhodnění biopaliv. Spotřebitelé se vrátili k fosilním palivům, i díky klesajícím cenám těchto tradičních paliv. Snížení spotřeby biopaliv ale vyvolalo problémy s plněním emisních nařízení EU. Právě kvůli plnění emisních norem je zřejmé, že distributoři PHM budou i nadále muset do biopaliv přimíchávat podíl biosložek. Firmy, které se zabývají výrobou a distribucí biosložek tedy nebudou zcela ohroženy. Zde je důležité získat zkušenosti a poučit se z chyb i pohledem do zahraničí, kde jsou v této problematice o několik roků napřed, zejména v severovýchodních zemích či USA.

V současné době se občan může setkat s biopalivy I. generace. Biopaliva II. generace se teprve postupně dostávají do povědomí veřejnosti. Tato biopaliva již splňují kritéria udržitelnosti a jejich výroba je regulována směrnicí RED II. Přes jejich nesporné výhody bude ale zapotřebí aktivní politiky státu, aby se podpořilo zavádění těchto komodit na trh. Daňové zvýhodnění by mělo být nastaveno tak, aby kopírovalo ceny stávajících paliv. Nicméně tato dotační politika nesmí trvat příliš dlouho, aby byli výrobci nuceni zefektivňovat neustále výrobní postupy, příkladem nám budiž břidlicoví těžaři v USA, a časem tak být konkurenceschopní i bez dotační politiky. V opačném případě to znamená neúměrné zatížení veřejných financí, jak se již stalo například u solární energie.

Tato práce se zaměřuje záměrně na více druhů biopaliv ve snaze podpořit jejich možnosti, zejména po stránce nasazení ve spalovacích motorech. Srovnává a standardizuje některá biopaliva a vyhodnocuje jejich přínosy. Důvodů je více: snaha o diverzifikaci zdrojů a snížení zátěže životního prostředí. Diverzifikace zdrojů by měla být zásadní pro plánování na vládní úrovni. Dnes tak jako nikdy se v plné nahotě odhaluje nesystémovost a krátkozrakost odběrů z pouze jedné země, jednoho dodavatele. Ať již jde o plyn, ropu či jakékoliv jiné strategické suroviny. V rámci ČR samozřejmě nemůžeme mít rozloženy zdroje tak, jak bychom si přáli,

určitá forma závislosti tu vždy bude, avšak to neznamená, že bychom se neměli neustále snažit o její snížení. Jednou z cest je právě věda, která nám ukazuje, že i v domácích podmínkách umíme vyrobit vhodné alternativy biopaliv, které mohou ve větší míře doplňovat, nikoliv však nahrazovat, stávající zdroje fosilních paliv.

Energetická, stejně tak jako potravinová soběstačnost, by měly být na programu každé vlády. Stejně tak by ale i spotřebitelé měli být motivováni k odběru domácích produktů, které mají lepší parametry či jsou vhodnější pro životní prostředí, aniž by to konečný spotřebitel ale výrazněji pocítil na své peněženke. Zde je prostor pro rozumnou dotační politiku vlády, minimálně do té doby, než budou tato biopaliva v daleko větším povědomí spotřebitelů a do té doby, než budou díky technologickému pokroku tato biopaliva i plně konkurenceschopná. Zcela jistě není na místě slepá dotační politika, která nezohledňuje záměrně některé vstupní údaje či je zkresluje nebo snad dokonce nás vhání do ještě větší závislosti na jiné komoditě. Je potřeba důsledně oddělovat politiku a politikaření či ignorantský aktivismus.

V současné mezinárodní bezpečnostní situaci je žádoucí hledat různé dostupné obnovitelné zdroje. Zdroje nemusí mít podobu velkých nalezišť, ale je potřeba se zaměřit na lokální zdroje, především pak na nevyužité zdroje z odpadní biomasy ať již rostlinného či živočišného původu. Je nezbytné i patřičně motivovat veřejnost, ať již v omezení plýtvání či ve sběru potřebných odpadních surovin.

Posláním předložené práce je rovněž vyhodnocení potenciálu nestandardních palivových směsí, které by v marginálním množství mohou zastávat důležitou roli v energetickém mixu paliv v rámci ČR i Evropy a současně zpracovávat odpadní biomasu. Lze říci, že potřebná infrastruktura může být významným příspěvkem v rámci trendu cirkulární ekonomiky.

Bylo by chybou domnívat se, že biopaliva vyřeší veškeré problémy týkající se emisí, nemluvě o dalších souvisejících problémech životního prostředí. Neměly by se přehlížet ani negativní vlivy, které doprovází zejména první generaci biopaliv, ať již negativní vlivy na spalovací motory či neúměrné zatěžování půdních fondů nebo zdražování potravin, zejména v rozvojových zemích. Příkladem budiž problém palmového oleje, který je zdaleka nejlevnějším olejem i ve srovnání s domácí produkcí olejů. Rozvojové země v Asii direktivně nařídily pěstování této plodiny ve snaze podpořit zemědělství, snížit svou závislost na dovozu a podpořit export obecně. Tyto země pak ve snaze maximalizovat výnosy přistoupily k nesystémovému mýcení pralesních porostů, které sice krátkodobě jejich ekonomice pomohlo, avšak negativně

se odrazilo v produkci GHG a hlavně veřejném mínění vyspělých zemí. Tuto situaci již řeší směrnice RED II., kde je dovoz takovýchto produktů definován a přímo zakázán. Posledně jmenované vlivy se však dají minimalizovat, závisí především na zdravém uvažování odpovědných autorit a odborných propočtech, oproštěných od slepé víry, radikalismu, unáhlených řešení či nesystémových direktiv.

Fenoménem 20. století byli automobilismus a ropa. Žádné jiné odvětví individuální lidské činnosti neovlivnilo naše životy natolik, jako právě rozvoj dopravy. Výsledkem práce je ověření, že hodnocená biopaliva představují dlouhodobě udržitelný, obnovitelný zdroj energie pro pohon spalovacích motorů.

Seznam publikací autora

Práce publikované:

Hönig, V., Pexa, M., Mařík, J., Linhart, Z., & Zeman, P. (2017). Biobutanol Standardizing Waste Cooking Oil as a Biofuel. *Polish Journal of Environmental Studies*, 26(1). DOI: 10.15244/pjoes/64466

Zeman, P., Hönig, V., Procházka, P., & Mařík, J. (2017). Dimethyl ether as a renewable fuel for diesel engines. *Agronomy Research*. DOI: 10.15159/AR.17.067

Obergruber, M., Hönig, V., Procházka, P., & Zeman, P. (2018). Energy analysis of hydrogen as a fuel in the Czech Republic. *Agronomy Research*. DOI: 10.15159/AR.18.015

Kotek, M., Mařík, J., Zeman, P., Hartová, V., Hart, J., & Hönig, V. (2019). The impact of selected biofuels on the Skoda Roomster 1.4 tDi engine's operational parameters. *Energies*, 12(7), 1388. DOI: 10.3390/en12071388

Zeman, P., Hönig, V., Kotek, M., Táborský, J., Obergruber, M., Mařík, J., ... & Pechout, M. (2019). Hydrotreated vegetable oil as a fuel from waste materials. *Catalysts*, 9(4), 337. DOI: 10.3390/catal9040337

Práce k publikaci připravené:

Hönig, V., Zeman, P., Jencík, J., Hájek, J., Vráblík, A., Černý, R., Herink, T. (2022). Vyhodnocení motorové nafty a jejích směsí s aditivy z hlediska palivových směsí (Evaluation of fossil diesel fuel and blending with advanced alternative fuels (BTL) as bio-based high percentual additives).

Použitá literatura

- [1] Aatola, Larmi, M., Sarjovaara, 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*. biofuelstp, 2008(01), 12. DOI: 10.4271/2008-01-2500. Získáno 2017-03-02, z http://www.biofuelstp.eu/downloads/SAE_Study_Hydrotreated_Vegetable_Oil_HVO_as_a_Renewable_Diesel_Fuel.pdf
- [2] Abánades, A. (2012). The challenge of Hydrogen production for the transition to a CO₂-free economy. *Agronomy Research*. Special Issue **1**, 11-16.
- [3] Alternativní paliva a pohony v dopravě. (2011). Načteno z ZČU: http://home.zcu.cz/~rcermak/opvk_cm/M_04.pdf (přístup 11.9.2022).
- [4] Ayas, N. (2018). Renewable resources for ethanol production. *Comprehensive Energy Systems*. Solvent materials. 368–95, Elsevier, Oxford. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809597-3.00226-1>.
- [5] Behbahani, R., Nazari, M., Goshtasbi, A., & Ghavipour, M. (2011). Optimizing the Operating Parameters for DME Production. *Energy Sources Part A-Recovery Utilization and Environmental Effects* **37**(7), 766-774. DOI: 10.1080/15567036.2011.590858
- [6] Benzín a nafta - spotřební daň a DPH. (2022). Načteno z Kurzy.cz: <https://www.kurzy.cz/kalkulacka/spotrebni-dan-benzin-nafta/> (přístup 2.10.2022).
- [7] Bezděk, M. (2022). Oxidačně-redukční reakce, polymerace, substituční reakce. Načteno z ELUC: <https://eluc.ikap.cz/verejne/lekce/2395> (přístup 11.11.2022).
- [8] Biopaliva v Čechách. (2014). Načteno z BIOM: https://biom.cz/upload/6e01d6d4c4835ec93cda508772f3bf6e/casopis_biom_2014_2.pdf (přístup 11.11.2022).
- [9] Biorrefinéria. (2017). Načteno z Hydrotreated Vegetable Oils (HVO) Biorefineries – The rise of renewable diesel : <https://biorrefinaria.blogspot.com/2015/09/hydrotreated-vegetable-oils-hvo.biorefineries.html> (přístup 12.11.2022).
- [10] Birzietis, G., Pirs, V., Dukulis, I., & Gailis, M. (2017). Effect of commercial diesel fuel and hydrotreated vegetable oil blend on automobile performance. *Agron Res.* **2017**, 15, 964-970.

- [11] Black, M. J. (2017). Imperial College London. Načteno z Life Cycle Assessment and Sustainability calculations for biofuel supply chains: <http://mauisierraclub.org/wp-content/uploads/2011/05/BiofuelLifeCyclePaper.pdf> (přístup 12.11.2022).
- [12] Blažek, J., & Rábl, V. (2006). *Základy zpracování a využití ropy* (Vyd. 2., přeprac. vyd.). Praha: Vydavatelství VŠCHT, ISBN:80-708-0619-2.
- [13] BP Energy Outlook. (2018). Načteno z <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/energy-outlook.html> (přístup 10.5.2021).
- [14] Budín, J. (2015). *Zpracování ropy - 1. část - základní zpracování ropy*. Načteno z Oenergetice: <https://oenergetice.cz/ropa/zpracovani-ropy-1-cast-zakladni-zpracovani-ropy> (přístup 13.11.2022).
- [15] Bureš, D. (2012). Auto. Načteno z Biopaliva motorům neškodí, přesvědčuje ADAC: <https://www.auto.cz/biopaliva-motorum-neskodi-presvedcuje-adac-66618> (přístup 11.11.2022).
- [16] Buuren, M. v. (2008). Vodní řasy pro energetiku – zkušenosti z Nizozemska. Načteno z BIOM: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/vodni-rasy-pro-energetiku-zkusenosti-z-nizozemska> (přístup 12.11.2022).
- [17] Cai, P., Zhang, C., Jing, Z., Peng, Y., Jing, J., & Sun, H. (2021). Effects of Fischer-Tropsch diesel blending in petrochemical diesel on combustion and emissions of a common-rail diesel engine. *Fuel*. 305. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121587>
- [18] ČSN EN 590 (656506). (30. 11 2022). Načteno z Technické normy: <https://www.technicke-normy-csn.cz/csn-en-590-656506-248033.html> (přístup 9.11.2022).
- [19] ČSÚ. (30. 11 2022). Načteno z Český statistický úřad: <https://www.czso.cz/csu/czso/spotreba-vybranych-ropnych-produktu-a-zemni-plyn-prosinec-2021> (přístup 8.9.2022).
- [20] ČSÚ. (30. 10 2022). Načteno z Český statistický úřad: https://vdb.czso.cz/vdbvo2/faces/cs/index.jsf?page=vystup-objekt&z=T&f=TABULKA&skupId=3569&katalog=32935&pvo=VZO08-NP-E1-ext&pvo=VZO08-NP-E1-ext&str=v752&c=v3~8__RP2021#w= (přístup 1.12.2022).
- [21] Demirbas, A. (2002). Diesel Fuel from Vegetable Oil Via Transesterification and Soap Pyrolysis. *Energy Sources*. 835-841. DOI: 10.1080/00908310290086798.
- [22] Diviš, J. (2011). *Historie lihovarského průmyslu v Čechách*. Chrudim.

- [23] Doucek, A., Janík, L., & Tenkrát, D. (2011). Use of hydrogen to regulate the performance of renewable energy sources. Načteno z BIOM: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyuziti-vodiku-k-regulaci-vykonu-obnovitelnych-zdroju-energie> (přístup 5.6.2022).
- [24] Duan, J., Liu, F., Yang, Z., & Sun, B. (2017). Study on the NO_x Emissions Mechanism of an HICE under High Load. *International Journal of Hydrogen Energy* **42**(34), 22027-22035. Beijing Institute of Technology. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.07.048
- [25] EN 14214:2012+A1:2014/FPRA2. (2018). Načteno z ITEH STANDARDS: <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/cen/37635022-4dce-4dc4-b6a1-d9375012cc8a/en-14214-2012a1-2014-fpra2> (přístup 14.11.2022).
- [26] Energie z obnovitelných zdrojů v EU – SHARES. (2020). Načteno z MPO: https://www.mpo.cz/cz/energetika/statistika/obnovitelne-zdroje-energie/energie-z-obnovitelnych-zdroju-v-eu-_shares--265973/ (přístup 5.6.2022).
- [27] European Alternative Fuels Observatory . (2019). Načteno z <https://www.eafo.eu/alternative-fuels/advanced-biofuels/hvo> (přístup 11.11.2022).
- [28] Eurostat Statistics Explained. (2020). Načteno z Final energy consumption by sector: <https://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php?title=File:OIL-Final-Energy-Consumption-by-sector-EU28-1990-2014-MTOE.png&oldid=300945> (přístup 10.11.2022).
- [29] Fit for 55. (2022). Načteno z EU: <https://www.consilium.europa.eu/en/policies/green-deal/fit-for-55-the-eu-plan-for-a-green-transition/#what> (přístup 12.11.2022).
- [30] Gál, L. (2010). BIOM. Načteno z Další vývoj v oblasti kapalných biopaliv: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/dalsi-vyvoj-v-oblasti-kapalnych-biopaliv> (přístup 14.11.2022).
- [31] Greenea. (2017). Načteno z New players join the HVO game: <https://www.greenea.com/wp-content/uploads/2017/02/HVO-new-article-2017-1.pdf> (přístup 9.11.2022).
- [32] Hasenhuetti, G., & Wan, P. (1992). Temperature effects on the determination of oxidative stability with the Metrohm Rancimat. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **69**, 525, 1992. DOI: 10.1007/bf02636102.
- [33] Hönig, V. (2016). Paliva a maziva: E-learningový server ČZU v Praze. Získáno 2017-03-30, z <https://moodle.czu.cz/mod/folder/view.php?id=192669> (přístup 11.11.2022).

- [34] Hönig, V. (2019). 4E Biofuel production criteria. https://www.comsynproject.eu/app/uploads/2019/06/HONIG_CULS.pdf (přístup 8.10.2022).
- [35] Hönig, V. (2019). Disertační práce: Rozvoj trhu obnovitelných paliv. Praha: VŠE.
- [36] Hönig, V., & Hromádko, J. (2014). Possibilities of using vegetable oil to power diesel engines as well as their impact on engine oil. *Agronomy Research*, 12(2), 9. Získáno 2017-03-15, z http://agronomy.emu.ee/vol122/2014_2_3_b5.pdf (přístup 9.11.2022).
- [37] Hönig, V., Kotek, M., & Mařík, J. (2014). Use of butanol as a fuel for internal combustion engines. *Agronomy Research* **12** (2), 333.
- [38] Honig, V., Linhart, Z., & Orsak, M. (Jelgava, 2015). Use of blend of hydrotreated vegetable oil with biobutanol for applications in diesel engines. *Engineering for rural development*, 6. Získáno 2017-03-24, z http://tf.llu.lv/conference/proceedings2015/Papers/053_Honig.pdf (přístup 6.6.2022).
- [39] Hönig, V., Linhart, Z., & Procházka, P. (2017). Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) for local bio-wastes. *Agrarian Perspectives XXVI. Competitiveness of European Agriculture and Food Sectors, Proceedings of the 26th International Conference*, 13–15 September 2017 Prague, Czech Republic **2017**, 109–115.
- [40] Hönig, V., Pexa, M., & Linhart, Z. (2015). Biobutanol standardizing biodiesel from waste animal fat. *Pol. J. Environ. Stud.* **24**, 2433, 2015. DOI: 10.15244/pjoes/59295.
- [41] Hromádko, J., Hönig, V., Hromádko, J., Miler, P., & Schwarzkopf, M. (2009). Ethanol utilization in the compression ignition engines. *Listy cukrov. a řepařské.* **125** (1), 24, 2009.
- [42] Hromádko, J., Hromádko, J., Hönig, V., & Miler, P. (2011). *Spalovací motory: komplexní přehled problematiky pro všechny typy technických automobilních škol* (1. vyd.. vyd.). Praha: Grada.
- [43] Hromádko, J., Hromádko, J., Miler, P., Hönig, V., & Cindr, M. (2010). Technologie výroby biopaliv druhé generace. *Chem. Listy* **104**, 784–790 (2010).
- [44] Hromádko, J., Hromádko, J., Miler, P., Hönig, V., & Štěrbá, P. (2011). Use of bioethanol in combustion engines. *Chem. listy.* **105**, 122, 2011.
- [45] Hrozek, D. (2017). O energetice. Načteno z *Zásoby a přeprava ropy v České republice*: <https://oenergetice.cz/ropa/zasoby-preprava-ropy-v-cr/> (přístup 1.7.2022).

- [46] Hykyšová, S. (2012). BIOM. Načteno z Kritéria udržitelnosti výroby biopaliv: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/kriteria-udrizitelnosti-vyroby-biopaliv> (přístup 8.11.2022).
- [47] IEA. (2022). Načteno z International Energy Agency: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-product/world-energy-balances> (přístup 5.6.2022).
- [48] Iordache, I., Gheorge, A., & Iordache, M. (2013). Towards a hydrogen economy in Romania: Statistics, technical and scientific general aspects. *International Journal of Hydrogen*. **38**(28), 12231–12240. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2013.07.034
- [49] Jakubes, J., Bellingová, H., & Šváb, M. (2006). Moderní využití biomasy: Technologické a logistické možnosti. Jakubes, J.; Bellingová, H.; Šváb, M.: Česká energetická agentura. Získáno 2017-03-12, z <http://www.mpo-efekt.cz/dokument/02.pdf> (přístup 4.6.2022).
- [50] Janda, D. (2017). CNG+. Načteno z Definice: <http://www.cngplus.cz/o-cng/definice.html> (přístup 4.5.2022).
- [51] Jenčík, J., Hönig, V., Obergruber, M., Hájek, J., Vráblík, A., Černý, R., Herink, T. (2021). Advanced Biofuels Based on Fischer-Tropsch Synthesis for Applications in Diesel Engines. *Materials*. **14**(11), 3077. <https://doi.org/10.3390/ma14113077>
- [52] Jiráňová, P. (2018). Diplomová práce: Environmentální zdraví osob v důsledku výpadku elektrické energie. České Budějovice: Jihočeská univerzita. 2018.
- [53] Ju, D., Xiao, J., Geng, Z., & Huang, Z. (2014). Effect of mass fractions on evaporation of a multi-component droplet at dimethyl ether (DME)/n-heptane-fueled engine conditions. *Fuel*. **118**, 227–237. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.10.061.
- [54] Kim, H., & Park, S. (2016). Optimization study on exhaust emissions and fuel consumption in a dimethyl ether (DME) fueled diesel engine. *Fuel*. **182**, 541–549. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.06.001.
- [55] Kocián, D. (2021). Diplomová práce: Vliv zbytkových alkálií po syntéze směsných oxidů na transesterifikaci rostlinných. Univerzita Pardubice. Fakulta chemicko-technologická, Pardubice, 2021.
- [56] Kolomazník, K., Pecha, J., Barinova, M., & Saněk, L. (2010). Economic Aspects of Biodiesel Production from Tannery Waste Fats. *Journal of the American Leather Chemists Association*, **105**(10), 327–333.
- [57] Kovařík, M. (1999). Abeceda fytopaliv. *Venkov*, 1999, roč. **1**, č. 5, s. 27 – 28.

- [58] Kumar, S., Kwon, H.-T., Choi, K.-H., & Lim, W. (2011). LNG: An eco-friendly cryogenic fuel for sustainable development. *Applied Energy*. **88**(12), 4264–4273. DOI: 10.1016/j.apenergy.2011.06.035.
- [59] Lang, S. S. (2017). Cornell Chronicle. Načteno z Cornell ecologist's study finds that producing ethanol and biodiesel from corn and other crops is not worth the energy: <http://news.cornell.edu/stories/2005/07/ethanol-biodiesel-corn-and-other-crops-not-worth-energy> (přístup 8.6.2022).
- [60] Lapuerta, M., Villajos, M., Agudelo, J., & Boehman, A. (2011). Key properties and blending strategies of hydrotreated vegetable oil as biofuel for diesel engines. *Fuel Process Technol.* **92**, 2406–2411, doi:10.1016/j.fuproc.2011.09.003.
- [61] Laurin, J. (2008). BIOM. Načteno z Rostlinné oleje jako motorová paliva: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/rostlinne-oleje-jako-motorova-paliva> (přístup 8.6.2022).
- [62] Lee, U., Han, J., Wang, M., Ward, J., & Hicks, E. (2016). Well-to-Wheels Emissions of Greenhouse Gases and Air Pollutants of Dimethyl Ether from Natural Gas and Renewable Feedstocks in Comparison with Petroleum Gasoline and Diesel in the United States and Europe. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*. **9**(3), 546–557. DOI: 10.4271/2016-01-2209.
- [63] Lujaji, F., Bereczky, A., Janosi, L., Novak, C., & Mbarawa, M. (2010). Cetane number and thermal properties of vegetable oil, biodiesel, 1-butanol and diesel blends. *J. Therm. Anal. Calorim.* **102** (3), 1175, 2010. DOI: 10.1007/s10973-010-0733-9.
- [64] LuxResearchInc. (2019). Načteno z Just a Speed Bump: Despite Cheap Oil, Niche Plug-in Vehicle Sales Will be Resilient: <http://web.luxresearchinc.com/just-a-speed-bump-despite-cheap-oil-niche-plug-in-vehicle-sales-will-be-resilient> (přístup 8.7.2022).
- [65] MacDonald, J. (2016). Electric vehicles to be 35% of global new car sales by 2040. Načteno z Bloomberg: <https://about.bnef.com/blog/electric-vehicles-to-be-35-of-global-new-car-sales-by-2040/> (přístup 8.8.2022).
- [66] Machútová, L. (2013). Diplomová práce: Možnosti využití motorových biopaliv v ČR. Ostrava: VŠB.
- [67] Matějovský, V. (2005). *Automobilová paliva* (1. vyd.). Praha: Grada. ISBN: 80-247-0350-5.
- [68] Maxa, D. (2019). Petroleum. Načteno z Co se z ropy vyrábí: <http://www.petroleum.cz/vyrobky/> (přístup 12.11.2022).

- [69] Měkotová, M. (2019). Diplomová práce: Vliv výchozích surovin na ztráty esterů při transesterifikaci olejů. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Pardubice, 2019.
- [70] Mezinárodní klimatické dohody. (2021). Načteno z Fakta o klimatu: <https://faktaoklimatu.cz/infografiky/svetove-dohody> (přístup 12.11.2022).
- [71] Miler, P. (2010). Zhodnocení ekologického potenciálu paliva E85. Načteno z BIOM: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/zhodnoceni-ekologickeho-potencialu-paliva-e85> (přístup 8.9.2022).
- [72] Mitroliosová, L. (2021). Odpad zdrojem. Načteno z Odpadzdrojem.cz: https://incien.org/wp-content/uploads/2021/06/Odpad-zdrojem_publikace.pdf (přístup 15.8.2022).
- [73] Moliner, R., Lázaro, M., & Suelves, I. (2016). Analysis of the strategies for bridging the gap towards the Hydrogen Economy. *International Journal of Hydrogen Energy*. **41**(43), 19500-19508. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.06.202.
- [74] MPO. (2006). Načteno z Dlouhodobá strategie využití biopaliv v ČR: <https://www.mpo.cz/cz/energetika/plynarenstvi-a-kapalna-paliva/dlouhodobá-strategie-vyuziti-biopaliv-v-cr--5489/> (přístup 9.8.2022).
- [75] MPO Bilanční přehled. (2016). Načteno z Ropa, ropné produkty. Bilanční přehled za rok 2016: https://www.mpo.cz/assets/cz/energetika/statistika/ropa-ropne-produkty/2017/10/Zprava_Ropa2016_rok.pdf (přístup 12.11.2022).
- [76] Musilová, T., & Trapl, K. (2014). Od konvenčních k moderním směsným a biogenním palivům pro dopravu - stav a perspektivy udržitelného rozvoje se zřetelem na potravinovou soběstačnost. Stav plnění schváleného programu dalšího uplatnění udržitelných biopaliv v dopravě a možnosti jejich podpory na období 2015 - 2020, (str. 11). Praha.
- [77] Mužíková, Z., Bartoš, P., Pospíšil, M., & Šebor, G. (2013). Vapour pressure and oxidation stability of butanol-gasoline blends. *Chem. listy*. **107**, 717, 2013. DOI: 10.1016/s0140-6701(01)80159-4.
- [78] Mužíková, Z., Šiška, J., Pospíšil, M., & Šebor, G. (2013). Phase stability of butanol-gasoline blends. *Chem. listy*. **107**, 638, 2013.
- [79] MZP. (2013). Získáno 2019, z Biopaliva: <https://www.mzp.cz/cz/biopaliva> (přístup 10.11.2022).

- [80] Nařízení vlády č. 189/2018 Sb. (2018). Načteno z *Zákony pro lidi*:
<https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2018-189#p1>. (přístup 15.11.2022).
- [81] Nasikin, M., H., S. B., A., H. M., & A., W. (2009). Biogasoline from palm oil by simultaneous cracking and hydrogenation reaction over nimo/zeolite catalyst. *World Applied Sciences Journal* 2008, **5**, 74–79.
- [82] Neste Renewable Diesel Handbook. (2016). Espoo: Neste Proprietary publication.
 Získáno 2017-03-27, z
https://www.neste.com/sites/default/files/attachments/neste_renewable_diesel_handbook.pdf (přístup 9.8.2022).
- [83] Nikander, S. (2008). Greenhouse gas and energy intensity of product chain: Case transport biofuel: Thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in Engineering. Helsinki, Finland. Získáno 2017-03-30, z
https://www.neste.com/sites/default/files/attachments/case_study_of_nexbtl_ghg_and_energy_intensity.pdf (přístup 11.8.2022).
- [84] Pařížská dohoda. (2015). Načteno z OSN - Paris Agreement:
https://unfccc.int/sites/default/files/english_paris_agreement.pdf (přístup 7.11.2022).
- [85] Pastorek, Z., Kára, J., & Jevič, P. (2004). *Biomasa: obnovitelný zdroj energie*. Praha: FCC Public, ISBN: 80-86534-06-5.
- [86] Pataková, P., Lipovský, J., Čížková, H., & Fořtová, J. (2009). Exploitation of food feedstock and waste for production of biobutanol. *Czech Journal of Food Sciences*. **27**, 276-283. DOI: 10.17221/106/2009-cjfs.
- [87] Petr, J. (2009). BIOM. Načteno z *Jak ekologická jsou biopaliva?*:
<https://biom.cz/cz/odborne-clanky/jak-ekologicka-jsou-biopaliva> (přístup 4.11.2022).
- [88] Petříková, V. (2006). BIOM. Načteno z *Biomasa z energetických rostlin*:
<https://biom.cz/cz/odborne-clanky/biomasa-z-energetickych-rostlin> (přístup 8.11.2022).
- [89] Pexa, M., Čedík, J., & Pražan, R. (2016). Smoke and NOx emission of combustion engine using biofuels. *Agron Res.* 2016, **14**, 547–555.
- [90] Piotrowski, M. (2017). The Fuse. Načteno z *Bans On Internal Combustion Engines May Backfire*: <http://energyfuse.org/bans-internal-combustion-engines-may-backfire/> (přístup 9.11.2022).
- [91] Plume, K. (2016). Internet Archive. Načteno z *High U.S. corn prices fueling broader food inflation*:

- <https://web.archive.org/web/20090228160516/http://zfacts.com/p/753.html> (přístup 10.11.2022).
- [92] Podíl obnovitelných zdrojů energie na hrubé konečné spotřebě energie . (2018). Načteno z MPO: <https://www.mpo.cz/assets/cz/energetika/statistika/obnovitelne-zdroje-energie/2018/12/SHARES-2010-17.pdf> (přístup 5.5.2022).
- [93] Pospíšil, M., Šebor, G., Šimáček, P., & Mužíková, Z. (2012). Chemické listy. Načteno z Nové trendy výroby biopaliv a jejich využití v dopravě: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_10_953-960.pdf (přístup 4.5.2022).
- [94] Průša, R. (2012). Diplomová práce: Analýza možností zmírnění negativních vlivů silniční dopravy ve prospěch ochrany životního prostředí. Jihočeská univerzita. České Budějovice, 2012.
- [95] Přehled emisních norem. (2018). Načteno z Srovnátor: <https://www.srovnator.cz/clanky/prehled-emisnich-norem/> (přístup 8.11.2022).
- [96] Pudukudy, M., Yaakob, Z., Mohammad, M., Narayanan, B., & Sopian, K. (2014). Renewable hydrogen economy in Asia Opportunities and challenges: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **30**, 743 757. DOI: 10.1016/j.rser.2013.11.015.
- [97] Ra, H., Mun, T.-Y., Hong, S., Chun, D., Lee, H., Yoon, S., Yang, J. (2021). Indirect Coal Liquefaction by Integrated Entrained Flow Gasification and Rectisol/Fischer-Tropsch Processes for Producing Automobile Diesel Substitutes. *Energy*. **219**, 119597. doi:10.1016/j.energy.2020.119597.
- [98] RED III (proposed). (2022). Načteno z CERO: <https://cero2050.es/en/network-iii-proposal-for-directive-on-renewable-energy/> (přístup 7.11.2022).
- [99] Rimkus, A., Žaglinskis, J., Stravinskas, S., Rapalis, P., Matijošius, J., & Bereczky, A. (2019). Research on the Combustion, Energy and Emission Parameters of Various Concentration Blends of Hydrotreated Vegetable Oil Biofuel and Diesel Fuel in a Compression-Ignition Engine. *Energies*. **12**(15), 2978. <https://doi.org/10.3390/en12152978>.
- [100] Smejkalová, R. (2009). Enviweb. Načteno z <http://www.enviweb.cz/74281> (přístup 6.5.2022).
- [101] Směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2018/2001. (2018). Načteno z Eur-Lex: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=CELEX:32018L2001&from=EN> (přístup 10.11.2022).

- [102] Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2003/30/ES. (2003). Načteno z Eur-Lex: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/ALL/?uri=CELEX%3A32003L0030> (přístup 10.11.2022).
- [103] Směrnice o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů (RED II). (2018). Načteno z Směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2018/2001: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=CELEX%3A32018L2001&qid=1671449738268> (přístup 10.11.2022).
- [104] Stygar, M., & Brylewski, T. (2013). Towards a hydrogen economy in Poland. *International Journal of Hydrogen Energy*. **38**(1), 1–9. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2012.10.056.
- [105] Sugiyama, K., Goto, I., Kitano, K., Mogi, K., & Honkanen, M. (2011). Effects of Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as Renewable Diesel Fuel on Combustion and Exhaust Emissions in Diesel Engine. *SAE Int. J. Engines*. 2011, **5**, 205–217. DOI: 10.4271/2011-01-1954.
- [106] Šebor, G., Pospíšil, M., & Žákovec, J. (2006). Technicko – ekonomická analýza vhodných alternativních paliv v dopravě: 1. část (revidovaná). PRAHA. Získáno 2017-03-13, z <http://www.kraj-lbc.cz/public/doprava/prezentace07/pdfs/12a.pdf> (přístup 5.6.2022).
- [107] Šimáček, P., Kubička, D., Šebor, G., & Pospíšil, M. (2007). Využití hydrokrakování rostlinných olejů pro výrobu komponenty do motorové nafty. *APROCHEM*, 8. Získáno 2017-03-23, z http://www.petroleum.cz/upload/aprochem2007_157.pdf (přístup 8.9.2022).
- [108] Šimáček, P., Vrtiška, D., Mužíková, Z., & Pospíšil, M. (2017). Motorová paliva vyráběná hydrohenací rostlinných olejů a živočišných tuků. *Chemické listy*(111), 7. Získáno 2017-03-30, z http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2017_03_206-212.pdf (přístup 10.11.2022).
- [109] Townsend, C. (2018). Researchgate. Načteno z Decentralised Energy Market for Implementation into the Intergrid Concept : https://www.researchgate.net/publication/329623306_Decentralised_Energy_Market_for_Implementation_into_the_Intergrid_Concept_-_Part_2_Integrated_System/figures?lo=1 (přístup 4.6.2022).

- [110] Třebický, V. (2015). Kvalita paliv a její předpokládaný vývoj. Získáno 2017-03-24, z <http://www.tribotechnika.sk/tribotechnika-52014/kvalita-paliv-a-jeji-predpokladany-vyvoj.html> (přístup 7.11.2022).
- [111] U.S. Energy Information Administration. (2016). Načteno z SlidePlayer: <https://slideplayer.com/slide/6090898/> (přístup 9.9.2022).
- [112] Úloha výroby energie z odpadů v oběhovém hospodářství. (2017). Načteno z EnviProfi: <https://www.enviprofi.cz/33/uloha-vyroby-energie-z-odpadu-v-obehovem-hospodarstvi-uniqueidmRRWSbk196FNf8-jVUh4EIDzoblhdhBp5Ipz375RLNdJrJfTGJxQmQ/> (přístup 7.11.2022).
- [113] Unipetrol. (2019). Načteno z Infografika: <http://www.unipetrol.cz/cs/Media/Stranky/Infografika.aspx> (přístup 9.9.2022).
- [114] Vaculík, M. (2021). Svět motorů: Biopalivo lepší než nafta sama. Načteno z ČAPPO: <https://www.cappo.cz/aktuality-a-media/ostatni-media/precetli-jsme-za-vas/svet-motoru-biopalivo-lepsi-nez-nafta-sama> (přístup 12.11.2022).
- [115] Váchová, V., & Vozka, P. (2015). Hydrogenace rostlinných olejů na paliva pro vznětové motory. *Paliva*, 7(2), 8. Získáno 2017-03-02, z <http://paliva.vscht.cz/download.php?id=141> (přístup 8.11.2022).
- [116] Váchová, V., & Vozka, P. (2015). Hydrogenace rostlinných olejů na paliva pro vznětové motory. *Paliva*. **66**. DOI: 10.35933/paliva.2015.03.03.
- [117] Váchová, V., & Vozka, P. (2015). Processing of vegetable oils to diesel fuel. *Paliva*. 2015, **7**, 66–73.
- [118] Váchová, V., Straka, P., Malysheva, A., & Blažek, J. (2019). Vliv podmínek hydrohenačního zpracování řepkového oleje na kvalitu získaných produktů. *Paliva*. **94**. DOI: 10.35933/paliva.2019.03.05.
- [119] Vaknin, Y. (2017). Global maximization of Jatropha oil production under semi-arid conditions by balancing vegetative growth with reproductive capacity. *GCB Bioenergy*. **10**, 382-392. DOI: 10.1111/gcbb.12497.
- [120] Vančurová, P. (2008). Disertační práce: Podmínky konkurenceschopnosti výroby bionafty v České republice. Praha: ČZU.
- [121] Víšek, L., & Pokorný, M. (2013). Výroba esterů mastných kyselin (bionafty) z odpadních živočišných tuků. *Chemické Listy*(107). Získáno 2017-03-23, z http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2013_06_476-478.pdf (přístup 8.8.2022).

- [122] Vobořil, D. (2017). Biomasa - využití, zpracování, výhody a nevýhody, energetické využití v ČR. Načteno z O energetice: <https://oenergetice.cz/elektrina/biomasa-vyuziti-zpracovani-vyhody-a-nevyhody> (přístup 14.11.2022).
- [123] Vojtěch, D. (2009). Prospects of Hydrogen-Fuelled Cars. *Chemické listy*. **103**, 484–486.
- [124] Vojtíšek-Lom, M., Beránek, V., Mikuška, P., Krůmal, K., Coufalík, P., Sikorová, J., & Topinka, J. (2017). Blends of biobutanol and hydrotreated vegetable oil as drop-in replacement for diesel engines: Effect on combustion and emissions. *Fuel*. 2017, **197**, 407–421, doi:10.1016/j.fuel.2017.02.0389.
- [125] Vozka, P., Váchová, V., & Blažek, J. (2015). Katalyzátory pro hydrogenaci kapalných produktů zpracování biomasy. *Paliva*, 7(3), 7. Získáno 2017-03-02, z <http://paliva.vscht.cz/download.php?id=140> (přístup 14.11.2022).
- [126] Vysloužilová, D. (2015). Energetická a surovinová náročnost v dopravě. Možnosti zmírnění negativních vlivů dopravy. Načteno z CSVS: http://mail.csvs.cz/projekty/2014_veda_pro_zivot/data/17_KA3_Daniela_Vyslouzilova_Energeticka_a_surovinova_narocnost_v_doprave_metodicka_prirucka.pdf (přístup 10.11.2022).
- [127] Walker, M. G. (2010). *Bioethanol: Science and Technology of Fuel Alcohol*. Ventus Publishing. http://155.0.32.9:8080/jspui/bitstream/123456789/584/1/Bioethanol_%20Science%20and%20technology%20of%20fuel%20alcohol%20%282%29.pdf (přístup 8.11.2022).
- [128] Yehliu, K., & Boehman, A. (2012). Effect of alternative fuels on exhaust emissions during diesel engine operation with matched combustion phasing. *Fuel*. 2012, **89**, 438–456, doi:10.1016/j.fuel.2009.09.022.
- [129] Zákon o ochraně ovzduší 201/2012 Sb. (30. 11 2022). Načteno z Ministerstvo životního prostředí: <https://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/%24%24OpenDominoDocument.xsp?documentId=9F4906381B38F7F6C1257A94002EC4A0&action=openDocument> (přístup 10.6.2022).
- [130] Zedek, V., & Trapl, K. (2018). Udržitelné využívání zemědělské biomasy a související cíle na rok 2030 podle návrhu evropské směrnice o energii z obnovitelných zdrojů. Brno: Příspěvek byl prezentován na 13. mezinárodní konferenci: Současné postavení a výhled využívání certifikovaných biopaliv v nízkoemisní mobilitě. Konference

BIOMASA & ENERGETIKA 2012. <https://docplayer.cz/8587664-Udrzitelnost-vyuzivani-biomasy.html> (přístup 20.10.2022).

- [131] Zedek, V., & Trapl, K. (2019). Comsyn Project. Načteno z 2nd COMSYN workshop: Future of BTL products in Europe : <https://www.comsynproject.eu/event/> (přístup 9.11.2022).
- [132] Zelená dohoda pro Evropu. (2019). Načteno z Evropská unie: https://commission.europa.eu/strategy-and-policy/priorities-2019-2024/european-green-deal_cs (přístup 8.9.2022).
- [133] Zhang, Y., Dubé, M., McLean, D., & Kates, M. (2003). Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: 1. Process Design and Technological Assessment. *Bioresour. Technol.* 89, 1-16. DOI: 10.1016/s0960-8524(03)00040-3.

Seznam obrázků

Obr. 1.1: Podíl celkové spotřeby ropy v EU	4
Obr. 1.2: Podíl celkové spotřeby energie v EU podle sektoru	4
Obr. 1.3: Podíl finální celosvětové spotřeby ropy	6
Obr. 1.4: Podíl spotřeby ropy v dopravě	6
Obr. 1.5: Podíl spotřeby ropy v pozemní dopravě.....	6
Obr. 1.6: Podíl celosvětových emisí CO ₂	7
Obr. 1.7: Podíl celosvětových emisí CO ₂ v dopravě	7
Obr. 1.8: Podíl celosvětových emisí CO ₂ v pozemní dopravě	7
Obr. 1.9: Ropovody zásobující ČR ropou	7
Obr. 1.10: Podíl zemí dovážejících ropu do ČR.....	8
Obr. 1.11: Cirkulární ekonomika.....	26
Obr. 1.12: Potenciál snižování emisí CO ₂	29
Obr. 1.13: Daňové zatížení benzínu, NM a LPG	30
Obr. 1.14: Schéma procesu výroby FAME z rostlinných olejů	33
Obr. 1.15: Zjednodušený chemický proces transesterifikace	34
Obr. 1.16: Princip hydrogenace.....	43
Obr. 1.17: Schéma reakčních procesů hydrogenace triglyceridu	44
Obr. B.1: Prodeje elektroaut a jejich procentuální podíl	4
Obr. B.2: Graf predikce vývoje cen ropy	5
Obr. B.3: Graf bodu zlomu těžby ropy.....	6
Obr. C.1: Vývoj klimatických dohod v čase	8

Seznam tabulek

Tab. 1.1: Obvyklé frakce n-alkanů a jejich destilační rozmezí	5
Tab. 1.2: Přehled cen a dovozu ropy a produktů z ropy	8
Tab. 1.3: Podíl nafty a jiných produktů na dovozu.....	9
Tab. 1.4: Vybrané parametry motorové nafty dle ČSN EN 590	11
Tab. 1.5: Vlastnosti NM, FAME a HVO.....	50
Tab. 1.6: Přehled emisních norem pro vznětové motory.....	55
Tab. D.1: Podíly energie z obnovitelných zdrojů v roce 2005 a 2020 u vybraných zemí..	12

Seznam zkratk

°C	stupně Celsia
€	Euro
§	paragraf (legislativa)
ABE	kvašení aceton-butanol-ethanol, druh fermentace
API	American Petroleum Institute, Americký ropný institut
ASTM	American Society for Testing and Materials, americká společnost pro testování a materiály
(bio)ETBE	(bio)etyl-terc. butyl-ether, náhrada MTBE pro zvýšení biosložek v palivu
(bio)MTBE	(bio)metyl-terc. butyl-ether, syntetická vysokooktanová složka benzínu
BEV	Battery Electric Vehicle, el. vůz na baterie
BP	British Petroleum, britská ropná společnost
BtL	Biomass to Liquid, biomasa ke zkapalnění
CBAM	Carbon Border Adjustment Mechanism, mechanismus úpravy uhlíkových hranic (uhlíkový tarif na uhlíkově náročné produkty)
CČ	cetanové číslo
CEN	European Committee for Standardization, Evropská komise pro standardizaci
CFPP	Cold Filter Plugging Point, teplota ztráty filtrovatelnosti
CGSB	Canadian General Standards Board, kanadská rada pro obecné normy
CIGA	Grantová agentura ČZU (IGA)
CN	Cetane Number, cetanové číslo
CNG	Compressed Natural Gas, stlačený zemní plyn
CP	Cloud Point, teplota vylučování parafinů
CTL	Coal to Liquids, uhlí ke zkapalnění
CWA	CEN Workshop Agreement, technická dohoda CEN
Čepro	České produktovody a ropovody
CNG	Compressed Natural Gas, stlačený zemní plyn
COVID-19	název virového onemocnění
Čepro	České produktovody, firma
ČR	Česká republika
ČSN EN	Československá státní norma, nyní označení českých technických norem. EN je označení pro převzatou evropskou normu

ČSÚ	Český statistický úřad
ČZU	Česká zemědělská univerzita
DCN	Decarbonylation, dekarbonylace
DFP	Diesel Particulate Filter, filtr pevných částic dieselů
DME	dimethyleter
DMS	Dimethyl Sulfide, mesoporézní zeolitový nosič s optimalizovanou pórovitostí a aktivitou
e.o.	energetický obsah
EC	European Commission, Evropská komise
ECE	Evropská hospodářská komise (označení normy)
EEA	European Environment Agency, Evropská agentura pro životní prostředí
EEPS	Engine Exhaust Particle Sizer, přístroj na měření emisí
EHS	Evropské hospodářské společenství
EN	Evropská norma
ENI	Ente Nazionale Idrocarburi, Ropná společnost z Itálie
EPEFE	European Programme on Emissions, Fuels and Engines, Evropský program o emisích, palivech a technikách motorů
ES	Evropské společenství
ETBE	etyl-terc. butyl-ether
ETS	Emissions Trading System, obchodování s emisními povolenkami
EU	European Union, Evropská unie
EURO 1-6	emisní normy EU
FAME	Fatty Acid Methyl Ester, metylestery mastných kyselin
FAPPZ	Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů ČZU
FID	Flame Ionization Detector, plamenoionizační detektor
FT	Technická fakulta ČZU
FT(S)	Fischer-Tropsch (syntéza), syntézní ropa a produkty z ní
g	gram
GHG	Green House Gases, skleníkové plyny
GJ	gigajoul
GTL	Gas to Liquids, plyn ke zkapalnění
GVS	surová glycerínová fáze
h	hodina

HBD	Hydrogen-Treating Biodiesel, název biopaliva od společnosti SK Energy
HC	Hydrocarbon, uhlovodík
HDO	Hydrodeoxygenation, hydrodeoxygenace
HDCN	Hydrodecarbonylation, hydrodekarbonylace
HDCX	Hydrodecarboxylation, hydrodekarboxylace
HEFA	Hydrotreated Esters and Fatty Acids, hydrogenované estery a mastné kyseliny
HFRR	High Frequency Reciprocating Rig, přístroj s vysokofrekvenčním vratným pohonem
hm	hmotnosti
HMS	Hexagonal Mesoporous Silica, hexagonální mesoporézní silikátový nosič
HRJ	Hydroprocessed Renewable Jet, syntetické palivo v letectví
HVO	Hydrotreated Vegetable Oil, hydrogenovaný rostlinný olej
IEA	International Energy Agency, mezinárodní agentura pro energii
IEO	International Energy Outlook, mezinárodní energetický výhled
IGA	Interní grantová agentura
IKA	německá firma na laboratorní techniku
IKL	Ingolstadt – Kralupy n. Vltavou – Litvínov, ropovod
ISCC	International Sustainable and Carbon Certification, mezinárodní systém certifikace biomasy a biopaliv od společnosti SGS (Société Générale de Surveillance)
ISO	International Organisation for Standardization, Mezinárodní organizace pro normalizaci
Kč	česká koruna
kg	kilogram
km	kilometr
KN	kombinovaná nomenklatura
kPa	kilopascal
kW _{th}	kilowatty tepelné (thermal)
l	litr
LCA	Life Cycle Assessment, hodnocení životního cyklu
LCFS	Low Carbon Fuel Standard, kalifornský standard pro nízký obsah uhlíku z paliv (emisí)

LPG	Liquified Petroleum Gas, zkapalněný ropný plyn (propan butan)
m	metr
MCM	Mobil Composition of Matter, mesoporézní nosič – materiál s hierarchickou strukturou z rodiny silikátů
MEŘO	Metyl ester řepkového oleje, RME (prakticky synonymum pro FAME)
mg	miligram
MJ	megajoule
mm	milimetr
MPa	megapascal
MPO	Ministerstvo průmyslu a obchodu
Mt	megatuna
MW _{th}	megawatty tepelné (thermal)
MZP	Ministerstvo životního prostředí
NDC	Nationally Determined Contributions, vnitrostátně stanovené příspěvky
NEDC	New European Driving Cycle, normovaný jízdní cyklus vozidel
NExBTL	Next Generation Bio-to-Liquid, nyní Neste Renewable Diesel, BtL palivo firmy Neste
NM	nafta motorová
NTA	Dutch technical arrangement, holandská technická norma
OPEC	Organization of the Petroleum Exporting Countries, Organizace zemí vyvážejících ropu
OSN	Organizace spojených národů
OZE	obnovitelné zdroje energie
PAU	polycyklické aromatické uhlovodíky, PAH Polyaromic Hydrocarbons
PHEV	Plug-in Hybrid Electric Vehicle, el. vozy na baterie, které lze dobít ze zásuvky
PHM	pohonné hmoty
PM	Particulate Matter, prašné částice
PME	Palm Methyl Ester, metylester z palmového oleje
PP	Pour Point, bod tuhnutí / tání
RED	Renewable Energy Directive, Směrnice č. 2009/28/ES Evropského parlamentu a Rady o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů

a o změně a následném zrušení směrnic 2001/77/ES a 2003/30/ES ze dne 23.4.2009

RED II	viz RED. Směrnice Evropského parlamentu a Rady EU 2018/2001 ze dne 11.12.2018 o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů do roku 2030
RED III	viz RED II. Přípravovaná aktualizace stávající směrnice.
REDcert	Německá organizace poskytující certifikaci v oblasti biopaliv
RFA	Renewable Fuel Association, britská Agentura pro obnovitelná paliva
RME	Rapeseed Methyl Ester, metylester řepkového oleje MEŘO
RTFO	Renewable Transport Fuels Obligation, závazek obnovitelných pohonných hmot ve Spojeném království
RTG	rentgen
s	sekunda
Sb.	Sbírky (zákonů)
SBA	Santa Barbara Amorphous, typ materiálu, mesoporézní silikátový nosič
SFME	Sunflower Methyl Ester, metylester ze slunečnicového oleje
SK Energy	korejská ropná společnost
SME	Soya Methyl Ester, metylester ze sójového oleje
SNM30	směsná motorová nafta s podílem 30 % MEŘO
SSSR	Svaz sovětských socialistických republik
t	tuna
T	tisíce
T	teplota
TAL	ropovod z Terstu do střední Evropy
TF	Technická fakulta ČZU
THC	Total Hydrocarbon Emission, celkové uhlovodíkové emise
TS	Technical Specification, norma
TSI	americká firma pro měřící techniku
µm	mikrometr
UNFCCC	United Nations Framework Convention on Climate Change, Rámcová úmluva OSN o změně klimatu
UniCRE	Společnost zabývající se základním i aplikovaným výzkumem v chemii, součást skupiny ORLEN

UOP	Universal Oil Products, společnost patřící firmě Honeywell (USA), vyvíjí technologii pro ropné firmy
USA	United States of America, Spojené státy americké
USD	americký dolar
v.v.i.	veřejná výzkumná instituce
VMK	česká firma pro rentgenovou techniku
VŠCHT	Vysoká škola chemicko-technologická
VÚZT	Výzkumný ústav zemědělské techniky
WSD	Wear Sear Diamater, korigovaný průměr oděrové plochy
WTW	Well to Wheels, hodnocení od těžby po spálení v nádrži
XTL/HVO	parafinická biopaliva (GtL, BtL, CtL) z FT syntézy

Příloha A: Historie biopaliv	1
Příloha B: Budoucnost elektromobility	4
Příloha C: Mezinárodní klimatické dohody	8
Příloha D: Směrnice o obnovitelných zdrojích energie.....	9

Příloha A: Historie biopaliv

Ačkoliv je problematika biopaliv na první pohled teprve v počáteční fázi, pokud jde o jejich technologický vývoj, krátkou exkurzí do historie lze zjistit, že se o nijak převratnou myšlenku nejedná.

První automobilové motory byly zkonstruovány pro pohon na biopaliva. Rudolf Diesel představil v roce 1898 v Paříži motor na olej z burských oříšků, a kdyby se nestal později akcionářem ropné společnosti, těžko předjímat, na co by se dnes jezdilo. Rostlinný olej se přesto používal až do roku 1920. Henry Ford zase sestavil motor na etanol z kukuřice (Machútová 2013).

Historie biopaliv je ovšem mnohem delší. Používala se v podstatě až do doby, kdy se masově začalo těžit uhlí, ropa a zemní plyn. Zemědělská výroba odjakživa sloužila nejen k zajištění potravy pro lidi, ale i k produkci krmiva pro koně a skot. Osobní a nákladní doprava zprostředkovaná koňmi a voly měla jediný zdroj energie a ten pocházel ze zemědělské výroby. Pohyb panských kočárů, dostavníků, formanských vozů a koněspřežných železnic byl tedy již od pradávna poháněn agropalivou – obilovinami, pící a dalšími produkty zemědělství (Machútová 2013).

Nejvýznamnějším zdrojem energie pro průmysl bylo až do poloviny 18. století dřevo, ze kterého se vyrábělo dřevěné uhlí. Masová těžba dřeva způsobila dokonce jeho kritický nedostatek a odlesnění krajiny. Drancování lesních porostů skončilo poté, co se v druhé polovině 18. století začalo ve větší míře těžit uhlí. Souviselo to s vynálezem a dalším rozvojem parního stroje. Zatímco v průmyslu našel parní stroj velmi široké využití, pro pohon prvních modelů automobilů se ukázal jako ne příliš vhodný. K dalšímu rozvoji automobilismu mohlo tedy dojít až po vynálezu vznětového motoru v druhé polovině 19. století (Machútová 2013).

Období mezi dvěma světovými válkami se vyznačovalo strmým růstem technické úrovně dopravních prostředků a také růstem spotřeby motorových paliv, tehdy zejména benzínu. S vývojem napětí mezi státy odlišného společenského uspořádání vzniklo i vědomí významu vlastnictví zdrojů fosilních paliv. Tento problém se týkal především zemí evropského kontinentu, kde nebýt mimoevropských kolonií s ložisky nerostných surovin, neměl by v celé řadě zemí jako Francie, Velká Británie nebo Španělsko ropný zpracovatelský průmysl zdroj surovin. Současně vznikl problém nadprodukce zemědělské výroby, který byl až dosud řešen rozvojem

lihovarského průmyslu, kde však vznikla situace nadbytečné produkce lihu. Lihovarská výroba byla v té době regulována výrobními kvótami. A zde se objevila myšlenka využití takto získaného lihu jako biopaliva spalovacích motorů. Tak se kvasný etanol stal ve střední Evropě průkopníkem agropaliv (Diviš 2011).

V Československu se začal etanol používat k pohonu zážehových motorů ve formě dynalkolu už v roce 1922. Dynalkol byla směs 50 % kvasného lihu, 30 % benzenu a 20 % benzínu. Dobré zkušenosti s provozem motorů poháněných dynalkolem a vysoká úroveň zemědělství s jistou mírou nadprodukce pak umožnila vznik zákona o povinném mísení lihu s pohonnými látkami, č. 85 Sb. ze dne 7. 6. 1932 a vládního nařízení č. 127 Sb. ze dne 22. 7. 1932. Tento zákon stanovil povinnost přimíchávat do veškerého klasického benzínu 20 % lihu (Diviš 2010).

V roce 1937 byl objem výroby kvasného lihu přes 1 milion hektolitřů, 903 zemědělských a 59 průmyslových lihovarů zaměstnávalo 24 842 pracovníků a odebíralo zemědělskou produkci z 659 972 hektarů půdního fondu. Používání lihobenzinových směsí u nás zaniklo až v roce 1950, kdy byl zákonem č. 63/1950 zrušen lihový monopol a vznikla řada vyhlášek a norem, které upravovaly oblast výroby a oběhu lihu (Diviš 2010).

Pokud se dnes tedy hovoří o OZE, biopalivech a jejich roli v hospodaření s plody zemědělské produkce, neřeší se vůbec nic nového. Jen se mnohdy nedaří správně se orientovat v přemíře protichůdných informací, kde hrají roli zájmy nejrůznějších lobby.

Po druhé světové válce ustupuje etanol do pozadí. Nastupuje prudký rozmach těžby ropy, který trvá až do sedmdesátých let, kdy přichází dvě ropné krize – ta první mezi roky 1973–1974 (arabské ropné embargo) a druhá v roce 1978–1979 (Íránská revoluce). Organizace zemí vyvážejících ropu (OPEC, Organization of the Petroleum Exporting Countries), kontrolující majoritu nad ropnými zdroji, redukovaly dodávky a zvýšily ceny. Ve Spojených státech si tehdy plně uvědomili svoji závislost na cizích zdrojích – a od této doby se rozvíjí i výzkum v oblasti aplikace bionafty a bioetanolu (Diviš 2011).

Do Československa se ropa přepravovala z různých zemí v železničních jímkách až do roku 1962, kdy zahájil provoz ropovod Družba. Ten vedl ze SSSR (Svaz sovětských socialistických republik) do Slovačska Bratislava a v roce 1965 byl prodloužen až do Litvínova. Ropovod byl propojen s nově postavenou rafinerií v Kralupech. V 90. letech došlo k postavení

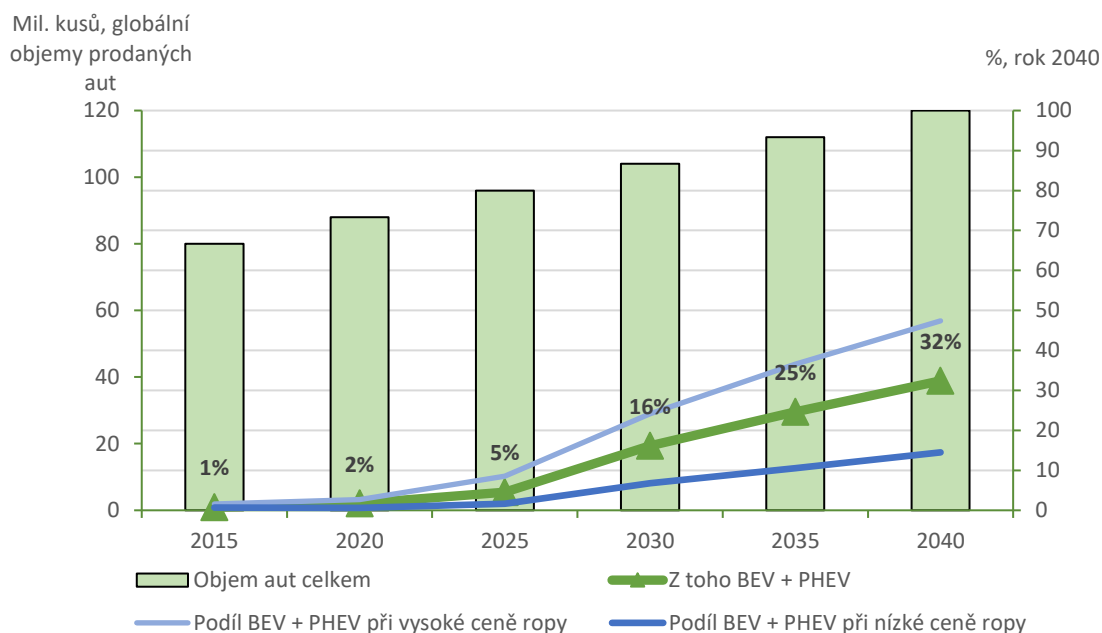
další větve ropovodu IKL, kterým k nám proudí ropa z Norska. Na našem území existují i lokální zdroje ropy, které se dnes nacházejí v oblasti Hodonína. Historie těžby zde sahá až do konce 19. století. Naleziště mají kapacitu okolo 200 tisíc tun ročně, což však představuje pouze okolo 2–3 % spotřeby v ČR (Machútová 2013).

V období existence komunistické východní a demokratické západní Evropy se zdála být myšlenka na nedostatek zdroje ropy iluzorní, protože naše rafinerie zpracovávaly zhruba dvojnásobek naší spotřeby paliv a masivní investice do lepšího využití problémových ropných frakcí (propan, butan, hydrokrak a další) vytvářely záruku energetické bezpečnosti státu. Až v letech 1990–1991, kdy klesl objem zpracované ropy na třetinu, a cena ropy hýbala ekonomikou všech podnikatelských subjektů, začaly vznikat pochybnosti o volbě zdrojů energie a nastalo přehodnocování celkové koncepce energetické bezpečnosti státu (Machútová 2013).

Příloha B: Budoucnost elektromobility

Při predikci vývoje podílu elektroaut (BEV, PHEV) na celkových objemech prodaných aut v roce 2040 se dospěje k zhruba třetinovému podílu. To by v přepočtu na CO₂ emise (v roce 2040 cca 9 % z celkových CO₂ emisí) znamenalo zhruba snížení na cca 6 % na globálním podílu³⁵. Bližší pohled na predikovaný vývoj nám však ukazuje, že výhledy jsou založeny na spekulativním poklesu cen baterií, respektive ceny za kWh z 350 USD v roce 2015 na 120 USD v roce 2030 s vidinou dalšího poklesu (Townsend 2018). Další neznámou v prognóze jsou ceny ropy v budoucnu kombinované se strategií, či spíše politikou jednotlivých vlád.

Bude-li vzata jako výchozí premisa nárůst prodejů všech aut za rok o necelé 2 mil aut absolutně, může se dojít k hrubému orientačnímu scénáři ve třech variantách: optimistická, reálná a pesimistická, viz obr. B.1. Optimistická předpokládá (jen obecně) vysoké ceny ropy, pesimistická pak nízké ceny. Vzhledem k tomu, že započala levná těžba ropy z břidlicových ložisek, a naopak v elektropřůmyslu nedošlo k žádnému zásadnímu objevu, respektive zlevnění baterií, dá se z tohoto vyvodit závěr, že blíže pravdě bude spíše pesimistická varianta.

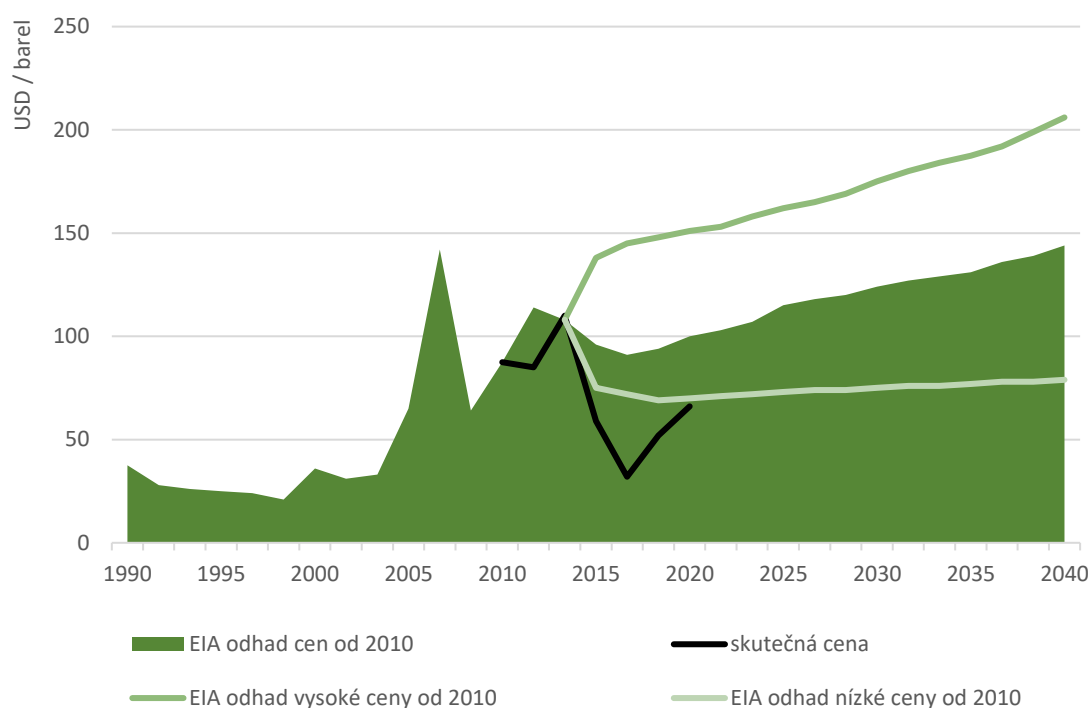


Obr. B.18: Prodeje elektroaut a jejich procentuální podíl

Zdroj: (MacDonald 2016)

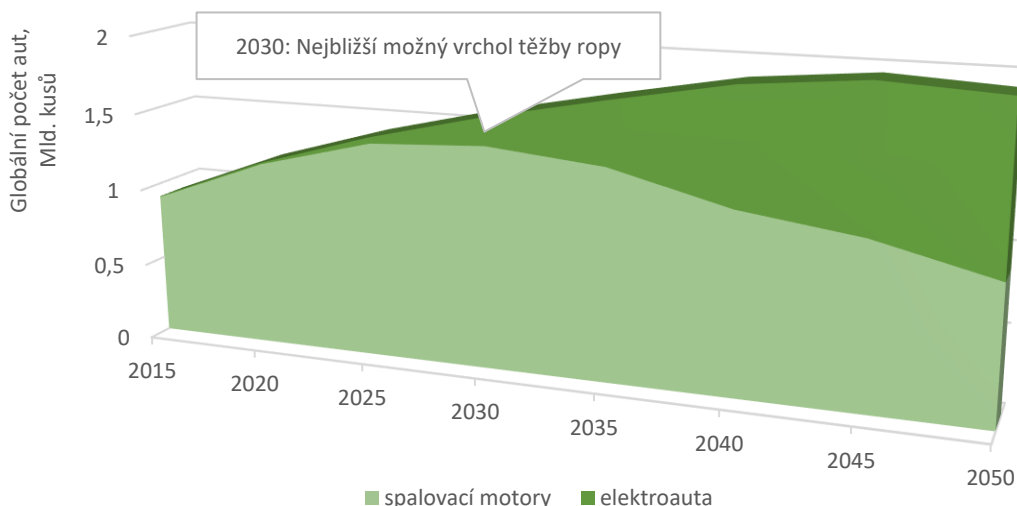
³⁵ Ačkoliv podíl dopravy na spotřebě ropy je zhruba 50%, na globálních CO₂ emisích se doprava podílí pouze zhruba 25%. Podíl bude však ještě méně výrazný po započtení stávajícího vozového parku, ne jen prodejů v roce 2040. Odhadem by tedy došlo ke snížení z 9% na cca 7-8%.

Při nízkých cenách ropy, viz obr B.2, nám obr. B.1 ukazuje, že podíl elektroaut nepřesáhne 20 % celkových prodejů v roce 2040. K tomu je potřeba mít na paměti, že z celkového globálního podílu aut na celosvětovém vozovém parku by elektroauta tvořila ještě menší procento, odhadem zhruba o třetinu menší číslo. Navíc je potřeba k započtení celkových CO₂ emisí přičíst i vyšší energetickou náročnost výroby elektroaut, respektive baterií a také i elektrickou energii pro napájení, která bude tvořena energetickým mixem, kde budou z většiny zastoupeny fosilní složky.



Obr. B.19: Graf predikce vývoje cen ropy

Zdroj: (U.S. Energy Information Administration 2016)



Obr. B.20: Graf bodu zlomu těžby ropy

Zdroj: (Piotrowski 2017)

Při pohledu na optimistický scénář zahrnující globální flotilu osobních aut budou elektroauta mít v letech 2040 až 2050 zhruba poloviční podíl, jak ukazuje obr. B.3. Ve scénáři je ale zohledněn (zatím ničím nepodložený) předpoklad celkového zákazu prodeje aut se spalovacími motory v roce 2040³⁶.

Vyvstává zde otázka, nakolik cena ropy ovlivňuje prodeje elektroaut. Dle výzkumu předního poskytovatele výzkumu v oblasti inovací a poradenství se globální prodeje aut mohou při vysokých cenách ropy zvednout zhruba o 20 % (LuxResearchInc 2019). Výzkum vycházel z prodeje Toyota³⁷ Prius na americkém trhu v závislosti na cenách galonu PHM v průběhu šesti

³⁶ Pojem „vrchol těžby“, neboli bod zlomu ovlivňují interpretace různých pojmů, mezi hlavní patří zejména zdroje (resource) a zásoby (reserve). Zdrojem rozumíme celkové množství uhlovodíků v horninách. Zásoby jsou množství ropy, které předpokládáme vytěžit z určitého ložiska od určitého data. Odhady zásob se revidují dle zpřesňování geologických informací ale i dle ekonomického vývoje. Zásoby dále dělíme na dokázané, pravděpodobné a možné. Zdroje máme potenciální a prospektivní. Potenciální jsou vytěžitelná z již objevených ložisek, avšak v současnosti nejsou ekonomicky realizovatelná. Prospektivní jsou pak ty zdroje, které budou vytěžitelné v budoucnu z budoucích nově objevených ložisek.

Ropné naleziště je oblast s výskytem ropy. Naleziště se skládá z ropných polí (mají již infrastrukturu pro těžbu, jsou ohraničené), ropná pole jsou tvořena jednotlivými ložisky ropy.

³⁷ Toyota je známá jako průkopník hybridních pohonů a ekologických vozidel obecně. Zajímavé je, že Toyota nevyrábí žádný plně elektrický automobil, jde spíše cestou vodíkového pohonu. Důvodem jsou baterie a jejich výroba. Pro stávající objem produkce umí Toyota vyrobit baterii pro cca 1,5 milionu hybridů, avšak pro BEV by těchto baterií bylo jen 28 tisíc. Dle výpočtů vedení Toyota těchto 1,5 milionu baterií šetří životní prostředí o 30% efektivněji než potenciálních 28 tisíc baterií. Dalším důvodem je používání starších, avšak šetrnějších NiMH akumulátorů. Oproti o něco efektivnějším lithiovým bateriím ale neztrácejí navíc kapacitu a pro hybridní pohony bohatě stačí. Toyota tímto ukazuje, že oproti okázalé produkci elektrických modelů je pro životní prostředí i ekonomickou stránku firmy daleko větším přínosem snižování spotřeby vozů se spalovacími motory.

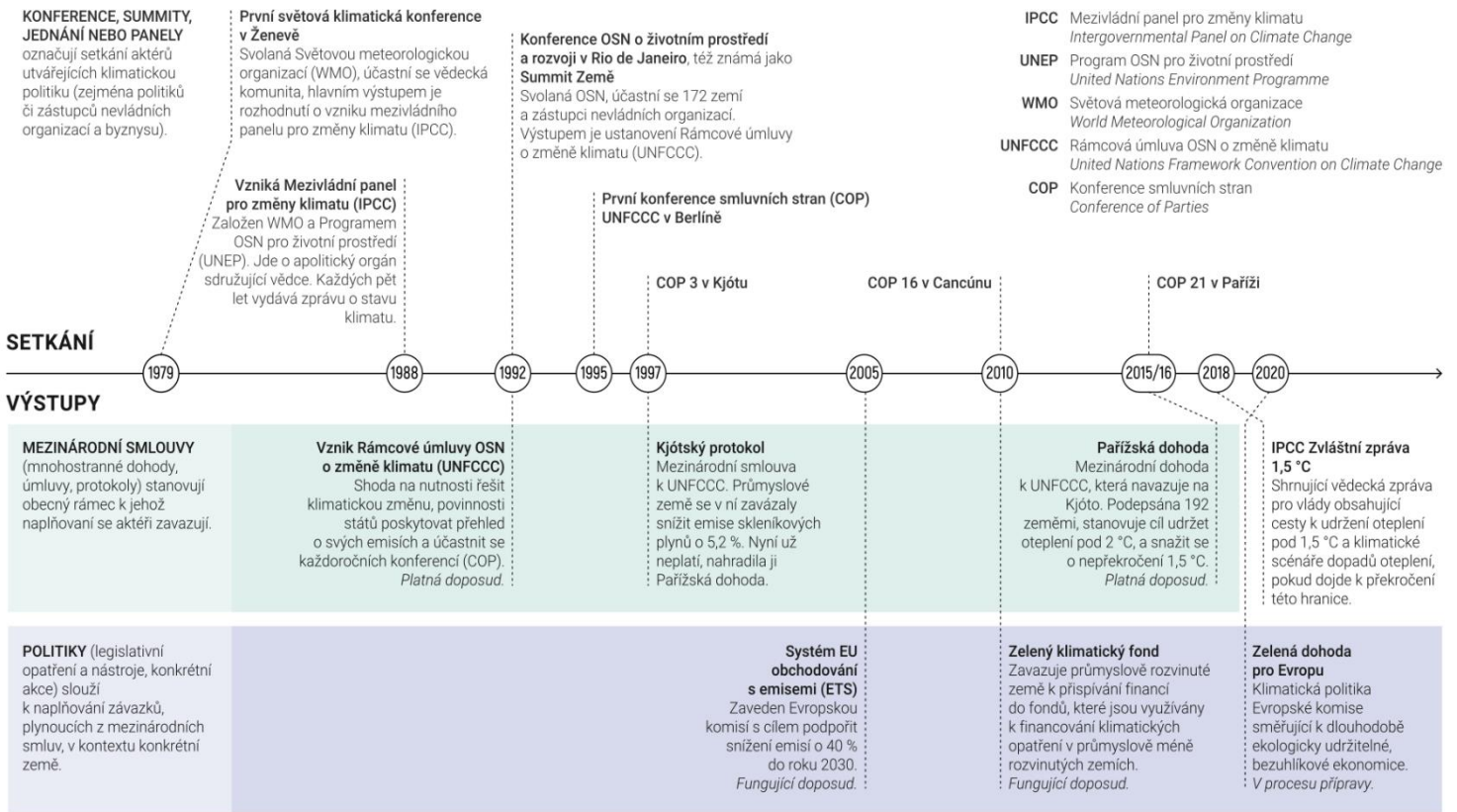
měsíců v roce 2014. Z vývoje prodejů se dá vysledovat, že při poklesu ceny o Y % poklesnou prodeje o $(Y \times 0,8)$ %. Tedy například poklesne-li cena PHM o 58 %, poklesnou prodeje o 47 %. Průzkum prokázal, že kupující jsou ovlivněni cenami PHM.

Výzkum dále ukázal, že při scénáři levné ropy (např. 70 USD/barel) poklesnou prodeje BEV vozidel o zhruba 20 %, u PHEV pak méně, cca o 14 %. Scénář levné ropy je vztažen relativně ke scénáři stabilních cen (90 USD/barel). Při procentuálně větším poklesu ceny ropy nepoklesnou analogicky prodeje elektroaut. Pokles prodejů aut je zhruba poloviční. V závěru článku je tento jev vysvětlen skutečností, že prvotní kupující elektroaut jsou víceméně rezistentní vůči pohybu cen ropy, respektive PHM. Toto je dáno tím, že velká část těchto kupujících si pořizuje elektroauta z přesvědčení, z environmentálních důvodů, technologického nadšení a z výhod, které elektromobilita poskytuje.

Velkou neznámou zůstává vliv elektromobility na podíl fosilních zdrojů v budoucnu. Mnozí předpokládají i díky tlaku vlád a organizací rapidní snížení závislosti na ropě, avšak při bližším pohledu je spíše zřejmé, že vliv elektromobility je přeceňován. Podíl individuální osobní dopravy na celkové spotřebě fosilních paliv (hlavně ropy) je ale zhruba poloviční ve srovnání s celkovým objemem dopravy (lodní, automobilová, kolejová, letecká) a zhruba čtvrtinový ve srovnání s celkovými odběry ropných paliv. Stávající podíl elektromobilů v osobní dopravě je v řádu jednotek procent a tento stav se bude zvyšovat jen velmi pomalu, nehledě na ceny těchto vozů, jejich dojezdy, nedořešenou infrastrukturu a dobíjení obecně. Dalším prvkem, který může výrazněji ovlivnit podíl fosilních paliv na energetickém mixu, jsou politická rozhodnutí, nástup nových technologií, sdílení aut a demografické poměry, respektive bohatnutí společnosti v rozvojových ekonomikách, ekonomický růst ve vyspělých a rozvojových zemích, a především ceny baterií do elektroaut.

Příloha C: Mezinárodní klimatické dohody

Časová osa zachycující klíčové události světového úsilí v ochraně klimatu nabízí přehled hlavních mezinárodních klimatických setkání, jejich aktérů a výstupů.



VERZE 2021-10-17 LICENCE CC BY 4.0
více info na faktaoklimatu.cz/svetove-dohody

zdroj dat: OSN, IPCC, COP

Obr. C.21: Vývoj klimatických dohod v čase

Zdroj: (Mezinárodní klimatické dohody 2021)

Příloha D: Směrnice o obnovitelných zdrojích energie

Cílem Směrnice 2003/30/ES je podle jejího odstavce 1 "podpora zvýšeného užití biopaliv a ostatních obnovitelných paliv pro dopravní účely namísto nafty a benzínu za účelem přispění k plnění dalších cílů, jakými jsou závazky v oblasti klimatických změn, zabezpečení dodávek šetrných k životnímu prostředí a podpora obnovitelných zdrojů." Uvedený cíl je výsledkem postupné snahy nahrazovat strategicky významnou surovinu ropu, jejíž světové zásoby se pomalu snižují i vzhledem ke stále obtížnější a dražší těžbě. Ropa je významnou surovinou pro více průmyslových odvětví, proto se v posledních letech ve světě silně prosazuje snaha ropu nahradit, a to především v oblastech její největší spotřeby, tj. v oblasti výroby PHM. Realizace výroby biopaliv a jejich uplatňování v oblasti dopravy mají přispět i k dalšímu cíli, který však není Směrnicí 2003/30/ES výslovně zmiňován. Je jím ošetření orné půdy v resortu zemědělství jejím osazením nepotravinářským obilím, které slouží jako biomasa k výrobě biolihu, a řepkou olejnou, z níž se vyrábí bionafta (MPO 2006).

Problematika využití biopaliv je velmi složitá, neboť zasahuje hned do několika resortů, a to především resortu zemědělství, průmyslu a obchodu, dopravy, životního prostředí a i do resortu financí. Pro její řešení je nutno najít kompromis výhodný jak pro zemědělce, tak pro průmysl a dopravu, a především nalézt dostatek potřebných financí, neboť uplatnění biopaliv ať již v oblasti dopravy, jako náhrada fosilních paliv, nebo v oblasti energetiky, vyžaduje finanční podporu státu. To se netýká jen současné situace v ČR, ale je to skutečnost dotýkající se všech států v Evropě, které biopaliva používají pro pohon motorů nebo pro výrobu energie. Tímto stádiem prošly i státy mimo Evropu, např. Brazílie, u nichž využití biopaliv, konkrétně biolihu pro pohon motorů, je realizováno již delší dobu, a které na rozdíl od ČR mají dostatek levné biomasy pro výrobu bioetanolu³⁸ (MPO 2006).

Průměrný podíl energie z obnovitelných zdrojů v dopravě se zvýšil z 1,4 % v roce 2004 na 7,1 % v roce 2016. V členských státech EU se relativní podíl obnovitelných zdrojů energie (OZE) na spotřebě PHM pohyboval od nejvyšších hodnot 30,3 % ve Švédsku a 10,6 % v Rakousku až po méně než 2,0 % v Chorvatsku, Řecku, Slovinsku a Estonsku. Pokud jde o používání energie z obnovitelných zdrojů v dopravě, jsou nejpoužívanějšími zdroji energie kapalně biosložky, jež se většinou přimíchávají do fosilních paliv. Díky závaznému cíli na rok

³⁸ Např. z cukrové třtiny v Brazílii.

2020 se výroba kapalných biosložek v EU významně zvýšila, přičemž nejrozšířenější je výroba biosložek do NM, na dalším místě jsou pak biosložky do motorového benzínu a ostatní kapalné biosložky (Energie z obnovitelných zdrojů v EU – SHARES 2020).

Směrnice 2003/30/EC vytvořila koordinační orgán postihující celou oblast problematiky:

- 1) strategie zemědělství v oblastech:
 - a) bioproduktů, které se využívají pro výrobu biopaliv (které bioplodiny jsou ekonomicky výhodné a v jakém rozsahu, využití odpadů z jejich zpracování v zemědělství, energetice, průmyslu);
 - b) koncepce biosurovin – v souvislosti s pěstováním bioproduktů pro výrobu biopaliv je třeba zhodnotit a kvantifikovat možnosti produkce biomasy pro energetiku s ohledem na splnění závazku vyrábět z OZE do roku 2010 množství elektřiny odpovídající 8% podílu na hrubé spotřebě elektřiny;
- 2) posouzení ekonomických aspektů technologického řešení výroby biopaliv, jejich kvality a mísení s PHM; skladování, doprava a distribuce jak čistých biopaliv, tak PHM s přídavkem biopaliv. Zhodnocení energetické náročnosti výroby jednotlivých druhů biopaliv;
- 3) vyhodnocení ekologických důsledků výroby a užití jednotlivých druhů biopaliv;
- 4) respektování systému skladování a obnovy státních hmotných rezerv, produktovodního systému pohonných látek (Čepro, České produktovody a ropovody) včetně krizového plánu zásobování;
- 5) fiskální dopady jednotlivých variant řešení, zejména dopady na státní rozpočet z titulu snížené spotřební daně a při podpoře celé oblasti ve formě dotací (Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2003/30/ES 2003).

Strategie využití biopaliv vycházela z evropské legislativy, představované především směrnicemi 2003/30/EC o podpoře a využívání biopaliv v dopravě a 2003/96/EC. Směrnice 2003/30/EC stanovovala indikativní cíle pro použitá množství biopaliv pro rok 2005 (2 %) a pro rok 2010 (5,75 %). Množství jsou vyjádřena v procentech přepočtených na energetický obsah (e.o.) biopaliv (MPO 2006).

RED

Směrnice č. 2009/28/ES (RED) ze dne 23.4.2009 nahradila původní Směrnici 2003/30/ES.

Tato směrnice stanoví společný rámec pro podporu energie z obnovitelných zdrojů. Stanoví závazné národní cíle, pokud jde o celkový podíl energie z obnovitelných zdrojů na hrubé konečné spotřebě energie a podíl energie z obnovitelných zdrojů v dopravě. Směrnice stanoví pravidla týkající se statistických převodů mezi členskými státy, společných projektů členských států a členských států a třetích zemí, záruk původu, správních postupů, informování a vzdělávání a přístupu energie z obnovitelných zdrojů k distribuční soustavě. Stanoví kritéria udržitelnosti pro biopaliva a biokapaliny (Směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2018/2001 2018).

Každý členský stát zajistí, aby se v roce 2020 podíl energie z obnovitelných zdrojů na hrubé konečné spotřebě energie vypočítaný v souladu s články 5 až 11 rovnal alespoň jeho celkovému národnímu cíli pro podíl energie z obnovitelných zdrojů v uvedeném roce, jak stanoví třetí sloupec tabulky v příloze I části A. Tyto závazné národní cíle jsou v souladu s cílem nejméně 20% podílu energie z obnovitelných zdrojů na hrubé konečné spotřebě energie ve Společenství v roce 2020. Aby se usnadnilo splnění cílů stanovených v tomto článku, každý členský stát prosazuje a podporuje energetickou účinnost a úspory energie (Směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2018/2001 2018).

V tab. D.1 je vidět srovnání ČR s vybranými státy v Evropě. Ze srovnání je vidět, že podíl ČR je spíše v dolní polovině a výhled do roku 2020 patří také k nižším, srovnatelné ukazatele má Řecko, Itálie, Německo, Maďarsko, Polsko nebo Slovensko. V porovnání s reálnými ukazateli za rok 2020 je vidět, že cíle byly splněny.

Tab. D.1: Podíly energie z obnovitelných zdrojů v roce 2005 a 2020 u vybraných zemí

Země (vybrané)	Podíl energie z obnovitelných zdrojů na hrubé konečné spotřebě energie v roce 2005	Cílová hodnota podílu energie z obnovitelných zdrojů na hrubé konečné spotřebě energie v roce 2020	Skutečný podíl energie z obnovitelných zdrojů na hrubé konečné spotřebě energie v roce 2020
Belgie	2,2%	13%	13,0%
Bulharsko	9,4%	16%	23,3%
Česká republika	6,1%	13%	17,3%
Dánsko	17,0%	30%	31,7%
Německo	5,8%	18%	19,3%
Estonsko	18,0%	25%	30,2%
Irsko	3,1%	16%	16,2%
Řecko	6,9%	18%	21,8%
Španělsko	8,7%	20%	21,2%
Francie	10,3%	23%	19,1%
Itálie	5,2%	17%	20,4%
Lotyšsko	32,6%	40%	42,1%
Litva	15,0%	23%	26,8%
Maďarsko	4,3%	13%	13,9%
Nizozemsko	2,4%	14%	14,0%
Rakousko	23,3%	34%	36,6%
Polsko	7,2%	15%	16,1%
Portugalsko	20,5%	31%	34,0%
Rumunsko	17,8%	24%	24,5%
Slovensko	6,7%	14%	17,3%
Finsko	28,5%	38%	43,8%
Švédsko	39,8%	49%	62,1%
Spojené království	1,3%	15%	(43,1%)

Zdroj: (Podíl obnovitelných zdrojů energie na hrubé konečné spotřebě energie 2018; Energie z obnovitelných zdrojů v EU – SHARES 2020)