Česká zemědělská univerzita v Praze

Technická fakulta

Katedra vozidel a pozemní dopravy

Vliv biopaliv na provozní parametry osobního vozidla

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: Ing. Jakub Mařík, Ph.D.

Diplomant: Bc. Ondřej Škácha

PRAHA 2021

Česká zemědělská univerzita v Praze
Technická fakulta

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Autor práce:	Bc. Ondřej Škácha
Studijní program:	Technika a technologie v dopravě a spojích
Obor:	Silniční a městská automobilová doprava
Vedoucí práce:	Ing. Jakub Mařík, Ph.D.
Garantující pracoviště:	Katedra vozidel a pozemní dopravy
Jazyk práce:	Čeština
Název práce:	**Vliv biopaliv na provozní parametry osobního vozidla**
Název anglicky:	**Impact of biofuels on the operating parameters of a passenger car**
Cíle práce:	Cílem práce je posoudit vliv biopaliv na provozní parametry spalovacího motoru.
Metodika:	1. Úvod 2. Cíl práce 3. Metodika práce 4. Přehled řešené problematiky 5. Vlastní zpracování 6. Výsledky a diskuze 7. Závěr 8. Seznam použitých zdrojů 9. Přílohy
Doporučený rozsah práce:	50 stran včetně obrázků a tabulek
Klíčová slova:	výkon, spotřeba, biopalivo

Doporučené zdroje informací:

1. ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE. STROJNÍ FAKULTA, -- REMEK, B. Experimentální měření v dopravní technice. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2004. ISBN 80-01-03057-1.
2. HEYWOOD, John B. Internal combustion engine fundamentals. New York: McGraw-Hill, c1988. ISBN 007028637X.
3. HROMÁDKO, J. Spalovací motory : komplexní přehled problematiky pro všechny typy technických automobilních škol. Praha: Grada, 2011. ISBN 978-80-247-3475-0.
4. VLK, F. Dynamika motorových vozidel : jízdní odpory, hnací charakteristika, brzdění, odpružení, řiditelnost, ovladatelnost, stabilita. Brno: Nakladatelství a vydavatelství Vlk, 2000. ISBN 80-238-5273-6.

Předběžný termín obhajoby: 2020/2021 LS - TF

Elektronicky schváleno: 29. 1. 2020
Ing. Martin Kotek, Ph.D.
Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno: 19. 2. 2020
doc. Ing. Jiří Mašek, Ph.D.
Děkan

Prohlášení o původnosti

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma: *Vliv biopaliv na provozní parametry osobního vozidla* vypracoval samostatně a použil jen pramenů, které cituji a uvádím v seznamu použitých zdrojů.

Jsem si vědom, že odevzdáním diplomové 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 diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitní databázi a bude veřejně přístupná k nahlédnutí.

Jsem si vědom že, na moji diplomovou 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, 14. 5. 2021 …….

(podpis)

Poděkování

Chtěl bych tímto poděkovat panu Ing. Jakubu Maříkovi, Ph.D., vedoucímu mé diplomové práce, za pomoc při řešení diplomové práce a poskytnuté rady. Mé díky též patří panu Ing. Čestmíru Mizerovi, Ph.D., který se mnou prováděl měření pokusu a díky jehož bezchybnému ovládání měřícího softwaru a zařízení proběhlo testování hladce. Poděkovat bych chtěl také panu Ing. Josefu Vytrhlíkovi, obchodnímu řediteli společnosti PREOL. a.s., který velmi ochotně poskytl vzorek čistého methylesteru řepkového oleje pro testování. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat mému příteli, jemuž vděčím za úspěšné dokončení praktického experimentu, panu Bc. Jakubu Adamovi, za jeho obětavost, bez níž by experimentální část pokusu nemohla dopadnout dobře.

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá korozivními vlastnostmi biopaliv a jejich vlivy na materiály běžně užívané v palivových soustavách automobilů. Kvůli jejich rozšířenému použití a rozsáhlému probíhajícímu výzkumu se práce soustředí na methylestery rostlinných olejů a bioethanol, jež jsou, zejména v Evropské unii propagovány jako obnovitelný zdroj energie pro pohon motorových vozidel. Na základě předpokladu inherentní agresivity biopaliv, týkající se hlavně bionafty, byl v praktické části proveden pokus se zkoumáním jejich vlivu na elastomery. Vykonaný test tento předpoklad jednoznačně nepotvrdil, při porovnání biopaliv se standardními fosilními palivy však vyšly najevo překvapivé výsledky, zdůrazňující nutnost urychlené spotřeby biopaliv v běžném provozu.

Klíčová slova: biopaliva, bionafta, bioethanol, koroze, korozivní vlastnosti, koroze materiálu

Impact of biofuels on the operating parameters of a passenger car

Abstract

This diploma thesis examines the corrosive properties of biofuels and their influence on various materials generally used in automotive fuel systems. Because of their extensive use and active ongoing research around the world, is this thesis primarily focused on plant oil methylesters and bioethanol, that are, especially in the European Union, promoted as a renewable energy source for combustion engines. With the presumption of the inherent agreesivness of biofuels an experiment was conducted exposing them to various elastomer materials. The test didn’t unequivocally confirm this hypothesis but on the other hand showed interesting results in comparison with standart fosil fuels.

Keywords: biofuels, biodiesel, bioethanol, corrosion, corrosive properties, corrosion of materials

Obsah

1. Úvod 1
   1.1. Cíl práce 1
   1.2. Metodika 1
2. Úvod do biopaliv 2
   2.1. Využití ve vznětových a zážehových motorech 2
      2.1.1. Bioethanol 2
      2.1.2. Bionafta 4
   2.2. Výroba 5
      2.2.1. Bioethanol 5
      2.2.2. Bionafta 7
   2.3. Vlastnosti 8
      2.3.1. Oxidační stabilita 8
      2.3.2. Teplotní (termická) stabilita 9
      2.3.3. Skladovací stabilita 10
      2.3.4. Viskozita 10
      2.3.5. Hustota 11
      2.3.6. Bod vzplanutí 12
      2.3.7. Přítomnost nečistot 12
   2.4. Transport a skladování 13
      2.4.1. Transport 13
      2.4.2. Skladování 13
3. Palivová soustava 14
   3.1. Palivová Nádrž 14
   3.2. Palivové potrubí 14
   3.3. Dopravní palivové čerpadlo 15
   3.4. Vstřikovací ventily 15
4. Korozně chemický vliv biopaliv 16
   4.1. Korozivnost biodieselu 16
   4.2. Korozivnost bioethanolu 17
   4.3. Postupy pro zkoumání korozivnosti biopaliv 17
      4.3.1. Úbytek materiálu, hmotnostní rozdíl (Mass Loss) 17
      4.3.2. Statické testy 18
      4.3.3. Dynamické testy 20
      4.3.4. Rancimat metoda 20

4.3.5. Urychlené oxidační testy 20
4.4. Oxidační vlastnosti biopaliv 20
4.4.1. Celkové znečištění 20
4.4.2. Číslo kyselosti 21
4.4.3. Analýza složení (Compositional analysis) 21
4.4.4. Peroxidové číslo 22
5. Vliv koroze na materiály a díly palivového systému 23
5.1. Proces koroze 23
5.2. Vliv na kovy 24
5.3. Vliv na elastomery 24
5.4. Vliv na součásti palivového systému 25
6. Degradace biopaliv a s ní spojené problémy 28
7. Protikorozní aditivace, inhibitory koroze, stabilizátory 31
7.1. Antioxidanty 32
7.2. Tokoferoly 33
7.3. Syntetické antioxidanty 33
8. Souhrn teoretické části 35
9. Závěr 37
10. Praktická část práce a pokus 39
10.1. Grafická příloha 51
10.2. Zmíněné normy 58
10.3. Seznam tabulek a grafů 59
10.4. Seznam obrázků 59
10.5. Seznam použité literatury 61

1. Úvod

S vidinou tenčení dostupných zásob fosilních zdrojů pohonných hmot vzniká celosvětová snaha o využití obnovitelných zdrojů energie. Využití těchto obnovitelných zdrojů má navíc do budoucna za úkol snižovat celkovou produkci emisních látek a uhlíkové stopy.

Jedním z takových obnovitelných zdrojů jsou biopaliva pro pohon spalovacích motorů. Biopaliva se již před časem prokázala jako energeticky dostačující alternativa k fosilním palivům. Ta s sebou zároveň přináší jisté problémy v podobě odlišných fyzikálních a chemických vlastností, které často nejsou ideální pro provoz v dopravních prostředcích, mohou ovlivňovat jejich provozní parametry a musí být kompenzovány.

1.1. Cíl práce

Tato práce se zabývá možným zhoršováním provozních vlastností vlivem koroze způsobené biopalivy. Běžný uživatel má možnost se dostat do kontaktu se směsnými palivy s různými koncentracemi biosložky. Vyvstává otázka, zda a jak by mohla biopaliva změnit provozní parametry a provoz strojů. Jednou z možností je korozní znehodnocování prvků palivové soustavy a jejich materiálů. Korozní vlastnosti biopaliv se zhoršují díky jejich rapidní degradaci, která je však zároveň z ekologického hlediska požadovanou vlastností. Práce se soustředí na korozní vlastnosti dvou nejčastěji používaných biopaliv methylesteru mastných kyselin a bioethanolu.

1.2. Metodika

Teoretická část práce se zabývá vlastnostmi biopaliv a příčinami jejich degradace od výroby přes přepravu až po skladování. Dále je kladen důraz na korozní mechanismy vyvolané stárnutím biopaliv, vliv oxidačních mechanismů na materiály palivových soustav, uživatelské a provozní problémy spojené s použitím degradovaných biopaliv a jejich předcházení. Praktická část se zabývá porovnáním vlivu biopaliv na elastomery, nacházející se v palivových soustavách. Studie vypracované na toto téma poukazují na zvýšenou agresivitu biopaliv vůči okolním materiálům. Vykonaný pokus měl za úkol porovnat agresivitu bioethanolu a methylesteru řepkového oleje s běžnými fosilními palivy motorovou naftou a benzínem.

2. Lehký úvod do biopaliv

Světová snaha o snižování emisí produkovaných nejen v automobilové dopravě vedla k cílenému úsilí vyvinout obnovitelné palivo s menší uhlíkovou stopou, šetrnější k životnímu prostředí. Hlavním požadavkem je použít alternativní paliva ve stávajících spalovacích motorech s co nejmenšími možnými úpravami. Odlišné chemické vlastnosti biopaliv však částečně ztěžují jejich využití v těchto aplikacích.

Biopaliva se dělí do několika kategorií. V současnosti se v Česku využívají *biopaliva první generace*. Tato biopaliva jsou vyráběna z potravinových plodin jako kukuřice, cukrová řepa či řepka olejka, dále zde figurují zejména sója a palmový olej. Tato výroba je hodnocena jako velmi zatěžující pro prostředí nejen z hlediska uhlíkové stopy, ale také kvůli užívaným chemickým prostředkům při jejich pěstování.

Pro *biopaliva druhé generace* se nemusí pěstovat plodiny, které by zabíraly zemědělskou půdu. Vyrábí se ze zemědělských odpadů, tuků a nepotravinářských rostlinných surovin a odpadů.

Třetí generaci biopaliv je v plánu vyrábět z řas, které se dají sklízet celoročně, nezatěžují prostředí a je možné je pěstovat i za jinak nepříznivých podmínek.

2.1. Využití ve vznětových a zážehových motorech

Jak bioethanol tak biodiesel je možné využít v zážehových i vznětových spalovacích motorech. Pokud budeme respektovat podobnost bioethanolu s ropným benzínem a methylesterů mastných kyselin s motorovou naftou, můžeme tato paliva používat s nevelkými úpravami vlastních motorů. Využití je možné i naopak, zde se ovšem nevyhneme ani rozsáhlým úpravám.

2.1.1. Bioethanol

V České republice je bioethanol využíván nejvíce jako substituční palivo zejména pro zážehové motory. Většinou jsou využívány nízkoprocentní podíly bioethanolu v běžném benzínu. Dle normy ČSN EN 228 je do běžného benzínu přimícháváno maximálně 5 obj.% bioethanolu. Takové směsi totiž ovlivňují parametry spalování benzinu pouze minimálně a motor není třeba upravovat. [1]

Pro dosažení lepších výsledků v rámci ekologických cílů je využíváno též vysokoprocentní palivo, např. E85, tvořeno z 85 obj.% bioethanolu a 15 obj.% benzinu (natural 95). Vysokoprocentní paliva nemohou být již spalována bez úprav motoru. Ty mohou být provedeny však pouze u modelů s nepřímým vstřikem paliva. Namontovaná konverzní jednotka upravuje množství vstřikovaného paliva do válce. S konverzí motoru pro pohon na E85 dochází také ke zvýšení spotřeby paliva. [2]

Obrázek I – *Příklad konverzního kitu (ELOTEC EC 85)* [2]

Flexi Fuel Vehicle (FFV) jsou vozidla, která již z výroby jsou schopna provozu na palivo s obsahem biosložky až do 85 obj.%. V těchto vozidlech řídící jednotka upravuje mimo jiné směs, předstih zážehu a dobu vstřiku pomocí informacích o koncentraci kyslíku získávané lambda sondou ve výfukovém potrubí.

Použití bioethanolu je možné též u motorů vznětových, i když je poněkud složitější vzhledem k jeho odlišným vlastnostem od běžné motorové nafty. Jedna ze zásadních překážek je velmi nízké cetanové číslo (pouze 8), a palivo musí být proto speciálně aditivováno. I přesto musí však být motor výrazně upraven, díky čemuž již motor není vhodný pro spalování běžné motorové nafty. Palivo používané takto upravenými motory běžně obsahuje až 95 obj.% bioethanolu a 5 obj.% aditiv a je označováno jako E95. Jelikož je však využití bionafty, čili methylesteru mastných kyselin, jednodušší díky jejím obdobným vlastnostem s motorovou naftou a méně náročné na úpravu motoru, je toto použití bioethanolu velmi omezeno. [1]

Palivo	Pe[a] (%)	Mt[b] (%)	m_{pe}[c] (%)	Kouřivost[d] (%)	Co[e] (%)	HC[f] (%)	No_x[g] (%)	PT[h] (%)
E95 - AVOCET	−35,9	−37	+0,696	−3,8	+1,99	+5,62	+0,05	−34
E85 - LC3027	−33,3	−34,5	+63,7	−97	+126	+287	+33	−51

Tabulka I – *porovnání vlastností bioethanolu E85 s natural 95* [1]

[a] Pe - výkon motoru v kW, [b] Mt - točivý moment motoru v Nm, [c] mpe – měrná spotřeba paliva g/kWh, [d] kouřivost – kouřivost motoru měřená opacimetrem v 1/m, [e] CO – měrná produkce oxidu uhelnatého v g/kWh, [f] HC – měrná produkce nespálených uhlovodíků g/kWh, [g] NOx – měrná produkce oxidů dusíku v g/kWh, [h] PT – měrná produkce pevných částic v g/kWh

2.1.2. Bionafta

Bionafta je označení pro ekologické palivo I. či II. generace vyrobené z biologického materiálu s vlastnostmi dané normou ČSN EN 14 214. Jako alternativní palivo pro vznětové motory slouží buďto samostatně, a to většinou u zemědělských strojů, nebo jako příměs do klasické motorové nafty pro použití v běžném provozu.

Známá u nás také pod názvem methylester řepkového oleje (MEŘO), je látka vlastnostmi se podobající standardní motorové naftě. V Evropě je pro výrobu bionafty běžně využíván řepkový olej, ve světě se však vyrábí též z jiných druhů rostlinných olejů, například z palmového, slunečnicového a dalších. Pro běžné užití ve spalovacích motorech obsahuje MEŘO určité množství stabilizačních a jiných aditiv pro zlepšení oxidační stálosti a nízkoteplotních vlastností.

Vzhledem k nižší objemové výhřevnosti (o cca 7 %), se její použití odrazí ve sníženém výkonu motoru a vyšší spotřebě paliva. Při provozu vozidel na B 100, tedy stoprocentní podíl biopaliva, bylo zjištěno větší mísení paliva s motorovým olejem. Pro starší vozidla s krátkým intervalem výměny oleje se tedy provozní parametry ani výměna kapalin příliš nemění. U novějších vozidel s vylepšenou ekonomikou oleje a prodlouženými intervaly výměn je však potřeba intervaly výrazně zkrátit, a to někdy až o třetinu. [3]

Běžná motorová nafta ropného původu je s bionaftou mísitelná v jakémkoliv poměru. Varianta nazývaná směsná nafta, má podíl biologické složky pouze 31 obj.% a ropná složka (podléhající normě ČSN EN 590) je velmi silně upravována (dearomatizovaná

a hluboko odsířená), aby bylo dosaženo požadované biologické odbouratelnosti směsi. Směsná nafta je považována za biopalivo II. generace a je též nazývána MEŘO. [4]

Palivo	Cetanové číslo	Index filtrovatelnosti	Bod vzplanutí (°C)	Bod varu (°C)	Bod tuhnutí (°C)	Relativní hustota (kg/m$^{3)}$
MEŘO	53	-10	173 °C +/- 1	354,3	6,29	888,1 (20 °C)
Motorová nafta	50	0/-10/-20	> 55	180	< 0	800-845 (15 °C)

Tabulka II – *Porovnání vybraných vlastností methylesteru řepkového oleje a motorové nafty* [5–7]

2.2. Výroba

Proces výroby je u biopaliv kriticky důležitý z hlediska jejich stálosti a oxidačních vlastností.

2.2.1. Bioethanol

Bioethanol je nearomatický hydroxylový derivát ethanu. Jedná se o jednosytný alkohol vyrobený z biomasy či biologicky rozložitelné části odpadů, využitelný jako palivo.

Výrobní proces bioethanolu je založen na fermentačním procesu, nebo též kvašení, a probíhá s pomocí tzv. bílkovinných katalyzátorů, což jsou mikrobní buňky některých kvasinek. Tento proces je anaerobní (bez přístupu vzduchu), při provzdušnění kvasného média před procesem však dosahuje proces lepších výsledků.

Přímo zkvasitelné jsou pouze ty monosacharidy, jejichž molekula obsahuje 6 a méně atomů uhlíku. Sacharidy s větším počtem uhlíků musí před zkvašováním projít procesem hydrolýzy působením vlastních enzymů nebo přidáním látek, jenž hydrolýzu způsobují. [1]

Bioethanol se dělí do tří skupin podle toho, ze kterého druhu biomasy se vyrábí. Tyto druhy biomasy jsou:

a) **biomasa obsahující jednoduché cukry** (cukrová řepa a cukrová třtina),
b) **biomasa obsahující škrob** (obilniny),
c) **biomasa lignocelulosová** (zejména odpad rostlinného původu jako sláma, štěpky a jiné).

a) Výroba z biomasy s jednoduchými cukry

Před fermentací je surová biomasa rozmělněna a proprána vodou. Voda s obsahem cukrů se poté přemístí do fermentoru, kde za působení kvasinek vzniká bioethanol a oxid uhličitý dle rovnice (*1*).

$$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CO_2 + 2C_2H_5OH \qquad (1),[1]$$

Následuje destilace, při které je destilát (ethanol) oddělen od destilačních zbytků. Proces výroby je ukončen rafinací, kdy se odstraňují vedlejší produkty fermentace, které mohou nepříznivě ovlivňovat palivovou soustavu automobilů. Výsledný produkt však obsahuje ethanol pouze z 95,5 % hm., zbytek je tvořen, destilací již neoddělitelnou, vodou. Pro kompletní vysušení musí bioethanol projít dalšími procesy jako například odvodňováním pomocí molekulárních sít (zeolitů). Tento výrobní proces je v porovnání s alternativami nejjednodušší díky obsahu disacharidů (sacharóza), jenž se snadno transformují na cukry jednoduché a jsou snadno fermentovatelné. [1]

b) Výroba z biomasy s obsahem škrobu

Příprava obilnin pro zpracování zahrnuje mechanické rozmělnění zrn, prováděné za sucha či za mokra. Tvrdé slupky semen jsou velmi odolné a drcením a mletím se jejich škrobový obsah zpřístupní působení enzymů. Následuje příprava záparu, kdy zrna škrobu bobtnají a mazovatí. Za působení kyselé hydrolýzy či komplexu enzymů je škrob převeden na jednoduchý a lehce zkvasitelný sacharid, glukózu. Proces kvašení ve fermentoru, rafinace a dehydratace jsou pak stejné jako v případě výroby z cukrové biomasy. [1]

c) Výroba z biomasy lignocelulózové

Nejkomplikovanější z uvedených technologií je zároveň nejvíce žádaná a zkoumaná. Díky své nulové zátěži potravinových zdrojů je již několik let předním zájmem vědeckého výzkumu. Nejen že tato metoda vykazuje lepší celkovou energetickou bilanci, výhodou je zejména široký okruh vhodných zdrojů od rychle rostoucích dřevin přes zbytky produktů zemědělství až po zbytky komunálního odpadu jako papír nebo lepenka. [1]

První krok výroby je nejčastěji kyselá či enzymová hydrolýza biomasy, kterou jsou získávány jednoduché cukry pro fermentaci. Hydrolýza lignocelulózy je však náročný

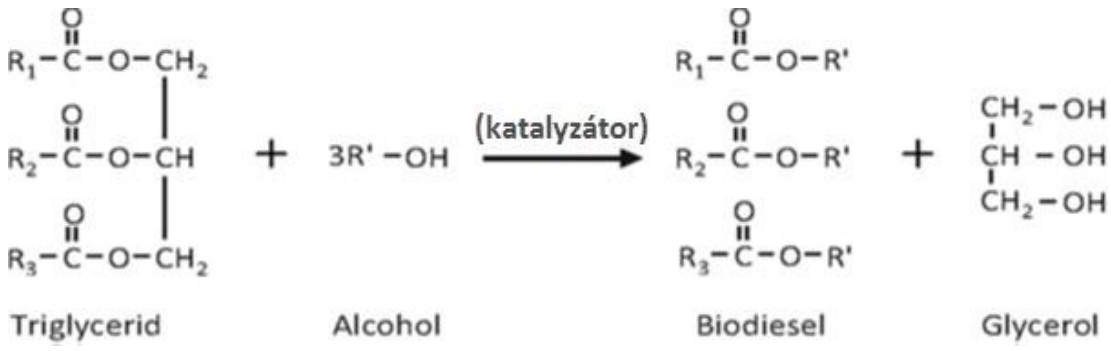
proces, mnohem náročnější než škrobová hydrolýza při výrobě z obilnin. Po získání fermentovatelných cukrů se postup podobá již výše zmíněným s využitím jiných druhů biomasy. [1]

2.2.2. Bionafta

V Evropě se bionafta nejčastěji vyrábí z olejných rostlin, v našich končinách je tato směs methylesterů kyselin získávána především z řepkového oleje. Tato metoda využívající potravinové produkty tedy spadá pod výrobu biopaliv I. generace, které již nejsou ve státech EU považovány za velmi ekologicky výhodnou variantu.

Olej se pro výrobu bionafty získává podobným způsobem jako v potravinářství. Semena olejnatých plodnic se lisují a slupky a pokrutiny se drtí a extrahují. Takto získaná surovina se čistí a rafinuje. Přitom se odstraňují nežádoucí látky jako volné mastné kyseliny, fosfolipidy, pigmenty či stopy síry a kovů. Takto získaný produkt však neodpovídá svými vlastnostmi parametrům pro provoz v automobilových motorech. Proto musí podstoupit katalyzovanou trans-esterifikaci za přítomnosti alkoholu (rce. (2)), většinou methanolu. [8]

$$R^1 - COOR + R^2 - COOR^3 \rightarrow R^1 - COOR^3 + R^2 - COOR \qquad (2),[9]$$



Obrázek II – *Proces transesterifikace biodieselu* [10]

Do této reakce vstupuje rostlinný olej a primární alkohol a výsledkem jsou estery mastných kyselin a glycerol. Je nutné přidat katalyzátor, který zvyšuje rozpustnost alkoholu a umožňuje kontrolovat rychlost reakce, neboť alkohol je v olejové fázi pouze těžko rozpustný. [4] Následuje další proces rafinace a výsledný produkt, tzv. methylester, se

svými vlastnostmi blíží ropné motorové naftě. Pokud je při trans-esterifikaci použit místo methanolu bioethanol, je výsledný produkt nazýván ethylester. [8]

2.3. Vlastnosti

U biopaliv, stejně jako u fosilních paliv, se hodnotí nejen výkonové parametry (výhřevnost, bod vzplanutí atp.) a fyzikální vlastnosti (viskozita, hustota atd.) Důležitou součástí vlastností paliv je také jejich stabilita, hodnotící vliv okolního prostředí na palivo, která u biopaliv zároveň určuje jejich náchylnost k agresivitě vůči materiálům.

2.3.1. Oxidační stabilita

Oxidační stabilita je tendence paliva reagovat s kyslíkem při stabilních/atmosférických teplotách (ambient) a zároveň popisuje relativní náchylnost paliva k degradaci oxidací. Tyto reakce probíhají mnohem pomaleji, než když probíhají za vyšších teplot. Stupeň oxidační degradace, kterou utrpí biopalivo před spálením ve spalovacím motoru, je ovlivněn mnoha faktory včetně původu lipidové suroviny, metody produkce biodieselu, obsahu palivových aditiv a nečistot, skladovacích podmínkami, metod manipulace, podmínek v nádrži či metod dodávky paliva. [11]

Oxidační stabilita biopaliv může být charakterizována mnoha různými metodami (činiteli), z nichž každá přináší informaci o jistém aspektu stálosti paliva. Pro tento účel bylo vyvinuto několik testovacích procesů, některá měření indikují náchylnost materiálu k oxidaci, jinými se určuje obsah oxidačních produktů přítomných v palivu. Rozsáhlejší metody testování využívají urychlení oxidace vzorku paliva, standardně kontrolou hladiny kyslíku při zvýšených teplotách po určitý měřený čas. Je snímáno množství oxidačních produktů tak, aby se dala posoudit oxidační odolnost paliva. [11]

Oxidační stabilita biodieselu FAME (*fatty acid methylester*) je charakterizována Rancimatovou indukční periodou (RIP) dle normy EN 14112 a je ovlivňována různými faktory jako:

1) složením mastných kyselin – stupeň nasycení (nenasycení), konfigurace dvojných vazeb, molární hmotnost a relativní podíly přítomných (různých) mastných kyselin,
2) množství přítomných nečistot – kovy, volné mastné kyseliny, aditiva a antioxidanty,
3) vystavení vzorku FAME oxidačním podmínkám – vzduch, teplo, světlo,

4) parametry při použití Rancimatova testu – množství/hmotnost zkoušeného vzorku, testovací teplota, množství proudícího vzduchu či množství přidané destilované vody. [11]

Oxidační stabilita bioethanolu

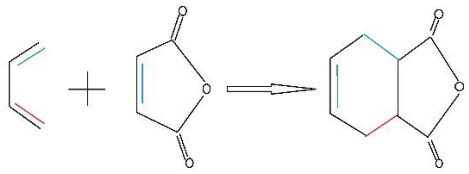
V porovnání s bionaftou vykazují jak čistě fosilní uhlovodíková paliva, tak ethanol či bioethanol, poměrně značnou oxidační odolnost. Aromatické a nasycené uhlovodíky jsou vysoce odolné proti oxidaci a jejich degradace je pouze pomalá a konstantní. Existují palivové frakce, jež ovlivňují oxidační stabilitu, benzínová a ethanolová paliva však díky své stálosti mohou takových frakcí (např. FCC) obsahovat až třetinu obj.% a stále dosahují standardů určených normami. Oxidační stabilita paliv pro *zážehové motory* však není z pohledu nesplnění požadavků norem kritickým parametrem. [12]

2.3.2. Teplotní (termická) stabilita

Tento pojem se týká náchylnosti k degradaci za zvýšených teplot, tedy při teplotách vyšších než atmosférických. Termální stabilitu je relevantní vzít v potaz, jelikož palivo je od jeho výroby až do finálního spálení v pracovním prostoru motoru vystaveno procesu nekontrolovaného stárnutí (oxidace). Teplotní režimy se pohybují běžně od 50 °C (při skladování) do 120–150 °C při cirkulaci motorem a styku s částmi spalovací komory. [11, 12]

Při termické nestabilitě mohou, za dostatečně vysokých teplot, nenasycené řetězce mastných kyselin reagovat mezi sebou a vytvářet tak polymery (dimery a trimery). Termální polymerace esterů bývá signifikantní až po dosažení cca 250–300 °C. [13]

Biodiesel může být termicky poměrně stabilní, avšak tepelné stability ropného dieselu nedosahuje [14–16]. Tepelná polymerace se řídí Dielsovou-Alderovou reakcí, kde se pomocí cyklohexanových kruhů/jader spojují dva řetězce mastných kyselin. Mohou se přitom formovat také vyšší oligomery, jejich přesná metoda vzniku však není příliš známá. [13]



Obrázek III – *Příklad Dielsovy-Alderovy reakce dienu a dienofilu*

Bylo zjištěno, že u biodieselu nastává rychlý rozklad při teplotě vyšší než 300 °C (kritický rozklad při 350 °C a tlaku 43 MPa) [15], zatímco pro ropný diesel tato teplota dosahuje cca 470 °C, kdy se palivo téměř okamžitě rozloží. [16]

Stanovení termické stability je možné například díky metodě stanovení úsad vytvořených po vystavení vzorku teplotě 150 °C po dobu 90–180 minut dle normy ASTM D6468. Protože je vzorek při testu vystaven relativně vysokým teplotám, není možné použít tuto metodu pro benzíny a bioethanol. [12]

2.3.3. Skladovací stabilita

Skladovací stabilita je termín používaný pro popsání obecné stability paliva při dlouhodobém skladování. Termín „oxidační stabilita“ je obecnější, odlišený od „skladovací stability“ proto, že oxidace se nemusí projevit pouze při samotném skladování, ale i při produkci nebo koncovém použití. [17] Oxidační degradace při skladování je jeden z hlavních důvodů, proč se zabývat skladovací stabilitou, existují však i jiné problémy jako kontaminace vodou či vznik a růst mikroorganismů. [18] Voda pronikající do nádrže může podporovat vývoj mikroorganismů, což vede ke korozi skladovacích nádrží. Příměsi vody se dále mohou účastnit nežádoucího formování emulzí a způsobovat hydrolýzu či hydrolytickou oxidaci paliva. [19] Příklad normované metody pro zkoumání skladovací stability benzínů a středních destilátů je americká ASTM D4625, která spočívá ve sledování množství úsad vznikajících během skladování vzorku v řádech měsíců při lehce vyšší teplotě než atmosférické (cca 40 °C). [12]

2.3.4. Viskozita

U bionafty zvyšuje formování sekundárních polymerových oxidačních produktů viskozitu paliva a může vést až k vytváření lepivých filmů a sedimentů, které snadno ucpávají palivové filtry. Viskozita je tak další důležitý faktor, díky kterému můžeme měřit rozsah oxidace paliv. Nejčastější je měření kinematické viskozity dle normy EN ISO 3104,

využívající kontrolované lázně a kalibrovaný skleněný kapilární viskozimetr. Je měřena doba, za kterou daný objem kapaliny proteče viskozimetrem při působení gravitační síly, ta je pak přepočítána na hodnotu viskozity dle rovnice:

$$\nu = k \cdot t\ [mPa \cdot s] \qquad (3),$$

*kde **t** je čas průtoku mezi dvěma ryskami, **k** je konstanta viskozimetru deklarovaná výrobcem*

Rozsah hodnot kinematické viskozity předepsané normou EN 14214 vylučuje rostlinné oleje pro použití jako palivo a dává přednost jejich methylesterovým (FAME) derivátům. Zároveň vyloučením mastných kyselin s krátkými řetězci snižuje profil v palivu obsažených mastných kyselin. [20]

Přijatelné hodnoty kinematické viskozity biopaliv dle normy EN 14214 jsou lehce vyšší než hodnoty přijatelné pro ropná paliva. Limity stanovené normou EN ISO 3104 pro motorovou naftu (EN 590) jsou 2.0 4.5 mm^2/s. Díky vyššímu obsahu trans mastných a nasycených mastných kyselin je biodieselové palivo vyrobené ze smažících olejů obecně více viskózní, než když je vyrobeno z rostlinných olejů. Norma EN 14214 předepisuje limit kinematické viskozity biodieselu 5.0 mm^2/s, z tohoto důvodu jsou některé smažící oleje pro jeho výrobu nepoužitelné. [20]

Viskozita bioethanolu

Ze zkoumání důsledků přimíchávání bioethanolu vyšlo najevo, že rostoucí obj.% bioethanolu v benzinu mění jeho vlastnosti. S narůstající teplotou se snižuje dynamická viskozita směsi. Zároveň s ní klesají další parametry jako např. hustota, a tedy i smykové tření a kinematická viskozita. Zvyšováním poměru bioethanolu ve směsi je však výsledek opačný, tedy s vyšší koncentrací bioethanolu hodnoty viskozity rostou.

2.3.5. Hustota

Hustota je stanovována dle normy EN ISO 3675 odečítáním z hydrometru za dané teploty. Jsou k tomu zapotřebí hydrometry se specifickým rozpětím snímaných hodnot za různých teplot díky kontrolované teplotní lázni. Měření hustoty se dle normy EN 14214 provádí za účelem vyloučení nevyhovujících surovin pro výrobu biopaliv. [20]

2.3.6. Bod vzplanutí

Bod vzplanutí se stejně jako další palivové vlastnosti mění spolu s oxidační nestabilitou. [21] Oxidace ovlivňuje některé vlastnosti paliva jako viskozitu nebo cetanové číslo. Změny chemických vlastností paliv vyvolané oxidací mohou zapříčinit zásadní rozdíly ve výkonu motoru a ve spalováním produkovaných emisích. Motor při provozu na zoxidované palivo již tedy nemusí splňovat specifikace výrobce nebo vládní nařízení týkající se usměrňování emisí. [17, 22]

U dieselových paliv obsahující methylestery FAME se též vyskytují určité problémy s bodem zakalení (*cloud point*) a tečením za studena (*cold flow*). Složení mastných kyselin v biodieselu je hlavním faktorem, ovlivňující jeho bod zakalení, bod tečení (*pour point*) a bod zahlcení filtru za studena (CFPP – *cold filter plugging point*). V porovnání s klasickým dieselovým palivem má při nízkých teplotách biodiesel zhoršené vlastnosti. [23]

Bod zakalení je teplota, při které se tekutý mastný materiál začíná kalit a matnět kvůli formování krystalů a tuhnutí aditiv a vosků. [24]

Palivo	Bod zakalení (°C)	CFPP (°C)
FAME	~ 9,4	~ 11
Motorová nafta	-8	-27

Tabulka III – *Porovnání vlastností paliv za studena* [10, 25]

2.3.7. Přítomnost nečistot

Původní výrobní suroviny i vyrobené biopalivo mohou obsahovat nečistoty. Při výrobě je tedy kladen důraz na přípravu vzorků vysoké čistoty. Jak již bylo zmíněno, množství přítomných nečistot ve výsledném produktu se liší s ohledem na původ použité suroviny a přípravu suroviny před zpracováním.

Nečistoty ovlivňující bioethanol jsou například aldehydy, kyseliny a jiné organické látky vznikající při výrobě. Pokud jsou ve vzorku paliva ponechány, mohou značně ovlivnit jeho oxidační stabilitu. Při manipulaci a výrobě je také velmi potřeba dbát na schopnost ethanolu pohlcovat vodu. Takto vázaná voda silně ovlivňuje korozivní působení paliva na části palivové soustavy. [12]

Nečistoty ovlivňující oxidační stabilitu methylesterů FAME jsou zejména monoglyceridy, kovové částice, volné mastné kyseliny, kontaminace peroxidy, palivová aditiva (mohou být kyselá či kyselinotvorná) a antioxidanty (jako aditiva i přírodně se vyskytující). Biodiesel je hygroskopický kvůli polární chemické struktuře svých karboxylátových esterových skupin, díky kterým navíc stoupá absorbce vody, která je oproti ropnému dieselu zvýšená. Objem vázané vody se postupně zvyšuje se zvyšováním směšovacího poměru. [26]
Přidáváním biodieselu do ropného dieselu se zvyšuje retenční kapacita směsi. [27]

2.4. Transport a skladování

Díky problematickým vlastnostem, a to zejména oxidační a skladovací stabilitě, jsou FAME a bioethanol vyloučeny z přepravy potrubními systémy. Jejich doba použitelnosti je také omezena dle normy ČSN 65 6500 na 2–3 měsíce od data výroby. [12]

2.4.1. Transport

Přeprava těchto pohonných hmot podléhá stejným kritériím jako přeprava klasických fosilních paliv. Jednodušší ekologická odbouratelnost je výhodná při případných únicích biopaliva do okolního prostředí, kde se již po 28 dnech odbourá až 95 %. Přeprava probíhá multimodálně, nejčastěji v cisternách. [26, 28] Manipulace s biopalivy musí být velmi pečlivá, neboť jakýkoliv vnik nečistot či vody může zapříčinit jejich urychlenou degradaci. Zejména ethanolové palivové směsi jsou velmi náchylné na kontakt s vodou a veškeré nádrže musí být před jejich použitím dokonale vysušeny. [29]

2.4.2. Skladování

Skladování probíhá shodně jako uskladnění fosilních paliv. Jsou použity stejné nádrže a stanice. Rozdíl je v době použitelnosti a rychlosti degradace. Fosilní paliva nemají problém vydržet v nádrži, při dlouhodobém skladování, v použitelném stavu. U biopaliv je tento faktor problémový, jelikož dochází k poměrně rychlé samovolné oxidaci a palivo je tak určeno výhradně k rychlé spotřebě. Rychlost degradace je navíc ještě urychlena nečistotami, vlhkostí či mikroorganismy přítomnými ve skladovací nádrži. Tato vlastnost se týká i směsí biopaliv s palivy fosilními. [26, 28]

3. Palivová soustava

Palivová soustava má za úkol zajistit zásobování paliva pro systémy přípravy zápalné směsi. Musí splňovat parametry předepsané výrobcem pro provoz na určitý typ paliva. Musí být chemicky odolná agresivním palivům, která mohou způsobovat provozní problémy zejména u komponentů, jako je palivová nádrž, palivové čerpadlo, palivové vedení či palivové vstřikovače, náchylná jsou ale také těsnění a spojovací hadice.

3.1. Palivová nádrž

Palivové nádrže jsou stále více vyráběny z plastů, a to jak u osobních automobilů, tak u nákladních vozidel, pracovních strojů i autobusů. Výhody jsou zřejmé, od lepší tvarovatelnosti při výrobě přes nižší hmotnost až po korozivzdornost nebo nižší cenu. Výrobky z plastů však přinášejí i mnoho potenciálních rizik jako například horší odolnost vůči teplotním změnám, stárnutí nebo chemicky agresivnímu palivu, otevřenému ohni i mechanickému poškození. Touto problematikou se zabývá například norma pro požadavky na vlastnosti nekovových palivových nádrží ISO 21507.

Pro výrobu nadrží může být použita také hliníková slitina či ocel. Ty pak musí být opatřeny uvnitř i zvenku protikorozním nátěrem. Nádrž je obvykle rozdělena hydraulickými přepážkami na několik částí, což zabraňuje přelévání, hromadění paliva při jízdě ve sklonu a hydraulickým rázům v palivovém systému. [30] Odpařující se palivo je zachytáváno nádobkou s aktivním uhlím, která je součástí odvzdušňovacího systému nádrže a je pravidelně regenerována.

3.2. Palivové potrubí

Potrubí dopravující palivo do motoru vozidla je vyráběno z ocelových či měděných trubek, pryžových a gumových hadic nebo plastu odolnému vůči palivům. Aby nedošlo k přehřívání paliva v potrubí, měl by palivový systém mít potrubí vedeno mimo dosah horkých částí motoru nebo ho mít tepelně odizolováno. [30] Propojovací pružné hadice jsou většinou vyrobeny z gumotextílií nebo plastů a stejně jako spojovací spony a těsnící prvky musí splňovat výrobcem předepsané technické parametry.

3.3. Dopravní palivové čerpadlo

Má za úkol dopravit palivo z nádrže do motoru. Nejčastěji je používáno membránové čerpadlo, umístěné v palivové nádrži zároveň s regulátorem tlaku paliva, který slouží k udržení požadovaného tlaku paliva. Tlak se v nízkotlaké části potrubí pohybuje cca od 0,3 do 0,6 MPa.

Pracovní prostor čerpadla, do něhož je nasáváno palivo, je oddělen pružnou membránou. Pohyb membrány do spodní polohy je zajištěn elektromagnetem. Při pohybu se otevře sací ventil a podtlakem je nasáváno palivo. Pružina či elektromagnet zajišťuje pohybu pístu na druhou stranu, kdy se samočinně uzavře sací a otevře výtlačný ventil a palivo je vytlačeno do obvodu. [30]

3.4. Vstřikovací ventily

Slouží k přesně odměřenému vstřikování paliva do pracovního spalovacího prostoru motorového válce. Jsou řízeny pomocí řídící jednotky, která určuje okamžik vstřiku. Rozlišujeme dva základní typy, elektromagnetické a piezoelektrické, lišící se typem a přesností impulzu pro počátek a konec vstřiku. [30] Vstřikovače jsou tepelně velmi namáhané součásti a jsou vyrobeny z vysoce odolných materiálů.

4. Korozně chemický vliv biopaliv

Nejdříve je třeba definovat pojem „koroze“. Kovy reagují na specifické podněty z okolního prostředí. Tyto mohou být chemické, mechanické či smíšené (chemické i mechanické). Podněty stimulují v kovech vždy některou reakci, kde typ reakce je závislý na typu podnětu a určuje, jak se budou měnit (většinou zhoršovat) vlastnosti materiálu. Termín „koroze“ pochází z latinského slova „corrodere“, což doslova znamená „ujídat/užírat“.

„*Koroze je reakce materiálu, nejčastěji kovu, s okolním prostředím, která ovlivňuje (často negativně) vlastnosti tohoto materiálu i jeho okolí*“. [31]

Dle této definice se pak dále můžeme bavit také o „korozi“ nekovových materiálů, jako jsou polymery, keramika, sklo nebo kompozity.

Při styku s nekovy za specifického působení okolního prostředí, mají kovy tendenci uvolňovat elektrony a oxidovat. Jako příklad si můžeme uvést atom železa (*Fe*), který se, po uvolnění dvou svých elektronů (e^-), mění na kationt železa (Fe^{2+}):

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \qquad (4),$$

Tento proces nemůže probíhat bez partnerské látky, atomu nebo částice, jež by byla schopna přijmout uvolněné elektrony. Tuto roli mohou plnit atomy nekovových látek (kyslík, síra, chlór) schopné přijímat tyto ztracené kovové elektrony.

4.1. Korozivnost biodieselu

Motorová nafta a biodiesel mají velmi rozdílné chemické složení. Nafta je tvořena především nasycenými uhlovodíky (primárně parafíny a iso-parafíny, včetně cyklo-parafínů) a sloučeniny aromatických uhlovodíků (včetně naftalenů a alkyl-benzenů).

Dvojné vazby obsažené v mastných kyselinách, tvořící alkyl-estery mastných kyselin, jsou reakční body, kde atmosférický kyslík může ovlivnit kvalitu biopaliva. Estery se navíc mohou přeměnit na jiné karboxylové monokyseliny (např. kyselina octová, kyselina propionová), které jsou též odpovědné za zrychlené korozní procesy. [31]

Studie provedená Labeckas and Slavinskas [32] například ukázala, že biodiesel z řepkového oleje obsahuje asi 2.7* větší poměr volné vody než z ostatních surovin. To může vést ke zvýšení hustoty i viskozity, redukci cetanového čísla, zvýšené kyselosti, a tím zároveň ke zvýšení korozivnosti. Nasycené dvojné vazby rovněž způsobují větší náchylnost biodieselu k oxidaci.

4.2. Korozivnost bioethanolu

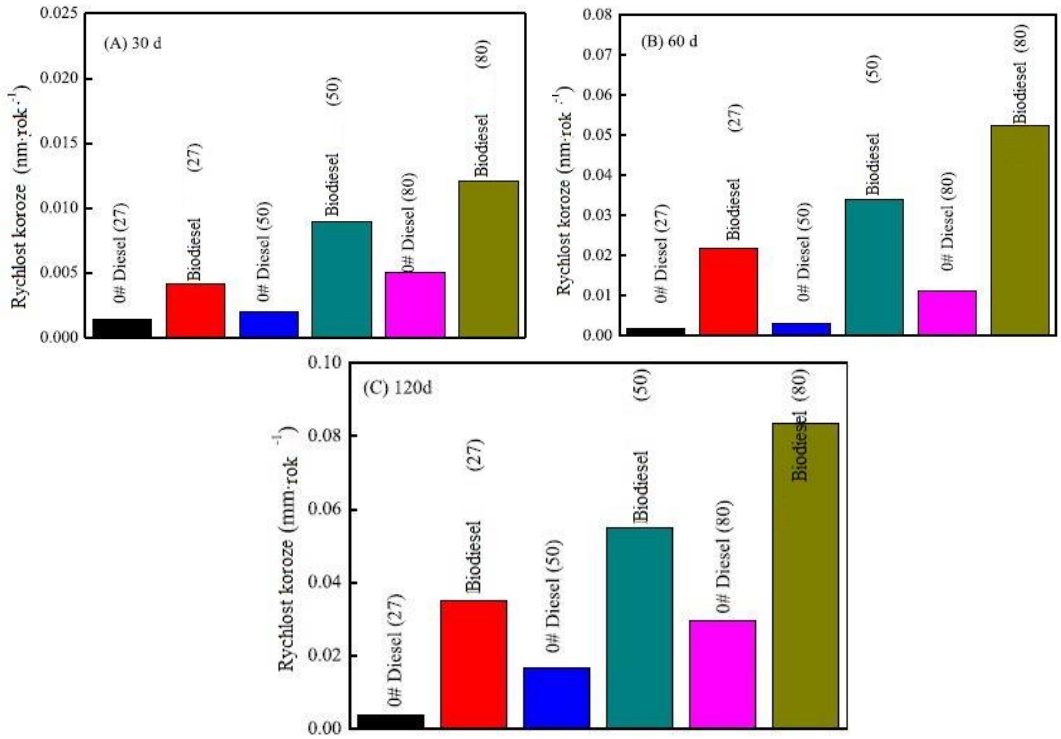
Směsi motorových benzínů s bioethanolem výrazně ovlivňují korozivní procesy kovů jak železných, tak neželezných. Při statických a dynamických testech s palivy o různých koncentracích biosložky bylo zjištěno, že ocel je na tyto procesy náchylná nejvíce. Nejvyšší korozní rychlost byla naměřena ve směsích E60 a E40, tedy 60 resp. 40 obj.% bioethanolu při dynamickém testu, statický test vyhodnotil jako nejagresivnější směsi E60 a E100. Mědi a mosazi byly nejvíce zasaženy směsí E60, ale jejich korozní rychlost byla i tak nízká v porovnání s ocelí. U hliníku byly zaznamenány pouze povrchové změny v závislosti na koncentraci bioethanolu. [33] Za příčinu těchto korozních procesů se u bioethanolu dají považovat zejména kyseliny a peroxidy. Kyseliny vytvářejí podmínky pro korozi mědi a mosazi, peroxidy zase korodují oceli a hliník.

4.3. Postupy pro zkoumání korozivnosti biopaliv

Existuje celá řada postupů pro zkoumání agresivity a korozivnosti biopaliv, založených na různých metodách měření.

4.3.1. Úbytek materiálu, hmotnostní rozdíl (Mass Loss)

Fazal et al. se zabýval korozí hliníku (Al 99 %), mědi a nerezové oceli v kontaktu s palmovým olejem a biodieselem z palmového oleje. Po vystavení materiálu působení po dobu 1200 h bylo zjištěno, že míra koroze mědi a hliníku v kontaktu s biopalivem byla větší než po kontaktu s klasickým dieselovým palivem. Na druhou stranu nerezová ocel nevykázala významnou změnu. Míra koroze mědi byla nejvyšší, až 0.586 mm/rok, výsledky hliníku vycházely o něco lépe s 0.202 mm/rok a nerezové oceli s rozdílem 0.015 mm/rok se změna téměř nedotkla. [34]



Obrázek IV – *Porovnání korozního vlivu paliv na ocel za různých teplot (27, 50, 80 °C) po různý čas (A – 30 (vlevo),B – 60 (vpravo),C – 120 dnů(dole))* [35]

4.3.2. Statické testy

Tento způsob testování je zaměřen na statické zanoření testovaných materiálů do připravených vzorků paliva. Při testu je třeba dbát na ekvivalentní podmínky po celou dobu testu, jelikož zanoření probíhá po delší časový úsek. Důležitý je zejména poměr objemu zkoumaného palivového vzorku a plochy kovového materiálu, aby k ustálení směsi nedošlo příliš brzy. Norma zabývající se statickým testováním je ČSN 03 8452 (ekvivalent americké ASTM D130-04). Počítá se hmotnostní úbytek materiálu v závislosti na čase. [33]

Studii vypracoval:	Biodiesel (B100)	Ocel	Měď	Hliník	Teplota
Haseeb et al.	palmový olej	x	0.042	x	25–30 °C
Fazal et al.	palmový olej	x	0.3928	0.1731	
Fazal et al.	palmový olej	0.0688	0.94255	x	
Cursaru et al.	slunečnicový olej	0.18	0.34	0.17	
Fazal et al.	palmový olej	0.52	x	x	
Chew et al.	palmový olej	x	x	0.123	
Thangavelu et al.	B45D35E20	x	0.277	x	
Thangavelu et al.	B20D75E5	0.1572	0.1624	0.0614	
Hu et al.	řepkový olej	0.7167	0.9196	0.1277	42–80 °C
Norouzi et al.	řepkový olej	x	0.92	0.35	
Haseeb et al.	palmový olej	x	0.053	x	
Fazal et al.	palmový olej	x	0.586	0.202	
Thangavelu et al.	B45D35E20	x	0.327	x	
Cursaru et al.	slunečnicový olej	0.32	0.64	0.33	
Fazal et al.	palmový olej	0.059	x	x	
Thangavelu et al.	B20D75E5	0.243	0.2892	0.212	

Tabulka IV – *porovnání korozní rychlosti kovů za působení biodieselu, různé studie* [mpy]* [36]

*mpy = 0.001 in/rok = 25.4 μm/rok

4.3.3. Dynamické testy

Dynamické testy jsou prováděné za konstantního průtoku paliva aparaturou. Palivo cirkuluje okruhem a je zahříváno na 40 °C, aby byl urychlen průběh oxidačních reakcí. Aparatura je vybavena chladičem, který chladí zásobník paliva na -40 °C, aby se zamezilo úniku těkavých látek. Aparatura umožňuje intenzivní teplotní namáhání vzorků paliva, které je zároveň v kontaktu s vybranými testovanými materiály. Tento test je tedy vhodný pro zkoumání stárnutí paliva a následujících změn v jeho kvalitě a jeho reakce na konstrukční materiály. [33]

4.3.4. Rancimat metoda

Pro stanovení oxidační stability motorové nafty je standartní metoda foukání kyslíkem dle normy ČSN EN 12205. Tato metoda sleduje tendenci vzorku paliva ke tvorbě usazenin. Pro motorovou naftu je dle ČSN EN 590 stanoveno maximální množství vytvořených usazenin.

Tato metoda je však pro FAME použitelná pouze s obtížemi. Je zapotřebí speciálních filtrů, odolných bobtnání v přítomnosti methylesterů, vyrobených ze skelných vláken. Další problém představuje rozpustnost usazenin. Oxidační reakce vytváří usazeniny, které jsou však ve FAME dobře rozpustné a nelze je na filtru vůbec zachytit. Výsledky pak neodpovídají skutečnému stavu paliva. [12]

Z těchto důvodů byl podle ČSN EN 14112 a ČSN EN 15751 pro směsi biodieselu zaveden tzv. test Rancimat, vycházející z testování stability olejů dle ČSN EN 6886. Test Rancimat spočívá v tzv. probublávání vzorku paliva kyslíkem za kontrolované teploty. Vytvořené těkavé produkty se zachytávají v destilované vodě. Jsou měřeny produkty hydroperoxidových reakcí a elektrická vodivost, která je při svém prudkém nárůstu (v závislosti na čase) indikátorem intenzivní oxidační degradace paliva. [12]

4.3.5. Urychlené oxidační testy

Mimo již zmíněné Rancimatovy metody existují další testovací procedury. Shaalova metoda je jedna z nejstarších, při níž se do horkovzdušné trouby, držené na určité teplotě, uloží vzorky mastných olejů. Testovací procedura končí naměřením zvýšené peroxidové hodnoty či celkové hmotnosti vzorku, díky kyslíku nově navázanému do oleje.

4.4. Oxidační vlastnosti biopaliv

Oxidační vlastnosti jsou závislé na mnoha faktorech, které rozhodují o tom, jakým způsobem a jak rychle budou paliva oxidovat. Tyto vlastnosti se dají kvantifikovat a měřit pomocí následujících veličin a metod.

4.4.1. Celkové znečištění

Standartní test dle ČSN EN 12662 je založen na filtrační metodě pro stanovení hladiny nerozpustných kontaminantů. Test zahrnuje předem zvážený vzorek biopaliva filtrovaný pod vakuem skrz předem zvážený filtr o specifické pórovitosti. Filtr kontaminovaný nerozpustnými zbytky je opláchnut, vysušen a zvážen. Kontaminace usazená na povrchu

filtru je kalkulována relativně k hmotnosti výchozího vzorku (mg kontaminace / kg vzorku).

4.4.2. Číslo kyselosti

Číslo kyselosti, hodnota kyselosti nebo celkové číslo kyselosti indikuje kvalitu mastných kyselin a minerálních kyselin (zanedbatelné) přítomných ve vzorcích biodieselu. Jak již bylo výše zmíněno, vysoká kyselost je spojována s korozí a úsadami v motoru, zejména ve vstřikovačích paliva. Číslo kyselosti se dá změřit titrační metodou s použitím zředěného ethanolového roztoku hydroxidu draselného (KOH) jak stanovuje norma ČSN EN 14104. [20]

Testovací vzorek se rozředí v roztoku bioethanol-diethyl etheru a přidává se zředěný roztok KOH za použití pH indikátoru pro stanovení požadovaného množství přidávaných roztoků. Číslo kyselosti se určí jako množství KOH (v mg) potřebné k neutralizaci jednoho gramu vzorku biodieselu. [37]

Jelikož se číslo kyselosti zvyšuje spolu se stádiem degradace paliva, je vhodné sledovat jeho vývoj při dlouhodobém skladování. Může tedy indikovat degradaci paliva vnikáním vody, vedoucí k oxidaci nebo hydrolýze esterů na alkoholy a volné mastné kyseliny (FFA). Estery nejdříve oxidují a formují peroxidy, které poté projdou komplexními reakcemi, včetně dělení na více reaktivní aldehydy, které dále oxidují na kyseliny. [19] Pro bioethanol může být měření čísla kyselosti provedeno např. podle normy IP 177/96 či ASTM D664-89 s pomocí titrátoru. [33]

4.4.3. Analýza složení (*Compositional analysis*)

K lepší charakterizaci tendence biodieselu k oxidaci je nutné znát složení mastných kyselin a jejich relativní poměr. Standartní testovací metoda dle normy ČSN EN 14103 je plynová chromatografie, umožňující zjištění složení FAME. Výsledky chromatografie dávají přehled o stupni nenasycení mastných kyselin a tím i přehled o stabilitě FAME. [17]

4.4.4. Peroxidové číslo

Peroxidové číslo (PV), měřené v mili-ekvivalentech peroxidu na kilogram vzorku, indikuje množství primárních produktů oxidace – hydroperoxidů. Nízké peroxidové číslo je důležité pro zvýšenou oxidační stabilitu biodieselu a bioethanolu. [19, 33]

Konjugované (sražené) dieny, rovněž primární produkty methylenových isomerů, mohou být měřeny metodou absorbování UV záření dle ISO 3656. [13]

Stanovení peroxidového čísla pro směsi liho-benzínových paliv a bioethanolu může být prováděno podle normy ČSN EN ISO 27107 pomocí titrátoru. [33]
Pro biodiesel jsou přítomné hydroperoxidy redukované přidáváním jodidu draselného (KI). Dále se titruje vodným roztokem thiosíranu sodného ($Na_2S_2O_3$). Peroxidové číslo je vypočítáno jako obsah hydroperoxidů (*mg*) na kilogram vzorku dle rovnic (*5*) a (*6*). [38]

$$ROOH - 2KI + 2H^+ \rightarrow ROH - I_2 + H_2O - 2K^+ \quad (5)$$

$$I^2 - 2Na_2S_2O_3 \rightarrow N_2S_2O_6 - 2NaI \quad (6), [38]$$

5. Vliv koroze na materiály a díly palivového systému

Korozní opotřebení součástí palivového systému se citelně zvyšuje při použití oxidovaných biopaliv.

5.1. Proces Koroze

V pozdějších fázích způsobuje oxidace biopaliv jejich výrazné okyselení, které může mít za následek korozi palivového systému. [22] Bioethanol vytváří oxidační podmínky hlavně díky své schopnosti vázat vodu a vzdušnou vlhkost.
Korozivní kyseliny a depozity mohou způsobovat zvýšené opotřebení například palivových pump či vstřikovačů. [14] Voda, přítomná v palivu může zapříčinit formování rzi a její účinek je ještě umocňován přítomností kyselin a hydroperoxidů vytvářených při oxidaci paliva. [21]

Mechanismus koroze je popsán níže v rovnicích (*7–14*), kde komplexy $M_xO_yH_zC_m$, M^{x+}, $M_2(CO^3)_{2y/x}$, $M(OH)_m$ představují produkty koroze. [39]
Vzduch:

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \quad (7)$$

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \quad (8)$$

Kyseliny:

$$RCOOH \rightarrow RCOO^- + H^+ \quad (9)$$

Kovy:

$$2xM + yO_2 \rightarrow 2MxOy \quad (10)$$

$$M_xO_y + 2yH^+ \rightarrow xM^{x+} + yH2O \quad (11)$$

$$2MxOy + yCO_2 \rightarrow xM_2(CO_3)_{2y/x} \quad (12)$$

$$4M + mO_2 + 2mH_2O \rightarrow 4M(OH)_m \quad (13)$$

$$M_xO_y + 4M(OH)_m + xM_2(CO_3)_{2y/x} + H^+ + O_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow M_xO_yH_zC_m \quad (14)$$

Analýza paliv v různém stádiu oxidace pomocí XRD (metoda rentgenové difraktometrie) může zjistit přítomnost produktů $Fe(OH)_3$, $Fe_2O_2CO_3$ a Fe_2O_3.
Tyto produkty byly vytvořeny v přítomnosti vody a kyslíku. $Fe_2O_2CO_3$ je výsledek chemické reakce mezi H_2CO_3 a FeO(OH), kde FeO(OH) je produkt redoxní reakce mezi Fe, O_2 a H_2O. [39, 40]

Absorpce CO_2, O_2 a H_2O ze vzduchu je považována za důvod tvorby korozivních faktorů jako H_2CO_3. Obsah volných mastných kyselin v biodieselu vede k jeho degradaci spolu s rostoucím podílem volné vody a rostoucí teplotou. [39]

5.2. Vliv na kovy

Tribologický kontakt vede k odstraňování kovu z povrchu díky abrazi, adhezi, korozi, tření a úbytku či vyčerpání aditiv. Tyto mechanismy vedou k poškozování povrchu kovových částí. Prieto et al. [41] zjistil, že v porovnání s klasickým dieselem a benzínem je *biodiesel* více elektricky vodivý, což může způsobovat galvanickou kovovou korozi v oceli. [42] Koroze se stává důležitým faktorem zejména při používání biodieselu díky jeho snížené oxidační stabilitě. Jelikož části motoru a palivové soustavy přicházející s palivem do kontaktu, jsou z kovů jako hliník, nerezová ocel či měď a její slitiny a jsou ke korozi náchylné, musíme jim věnovat v souvislosti s biopalivy zvýšenou pozornost.

Bioethanol, uměle zoxidovaný pro potřeby pokusu, vykazoval značné opotřebení kovových vzorků. Intenzita působení korozivních procesů však není úměrná rostoucímu obsahu bioethanolu a tedy rostoucímu obsahu vázané vody. Největší agresivitu vykazovaly vzorky s obsahem 40 a 60 % bioethanolu a to zejména vůči oceli. Další v pořadí byly měď a mosaz, které byly značně ovlivněny i směsí E85. [33]

Podobné výsledky byly zjištěny u *biodieselu* s obsahem vázané vody, absorbované z okolí. Zde se však s přítomností vody objevuje také zvýšené riziko výskytu mikroorganismů, jejichž činnost neblaze ovlivňují i kovové materiály. [39]

5.3. Vliv na elastomery

Biodiesel způsobuje jak korozivní, tak tribologické opotřebení kovových i elastomerových částí motoru. Nestabilní oxidační produkty mají tendenci narušovat struktury elastomerů [22]. Hydroperoxidy, formované oxidací biodieselu, mohou napadat tyto elastomery či polymerovat a tím formovat lepivé usazeniny. Oxidační produkty jako hydroperoxidy a karboxylové kyseliny mohou také fungovat jako plastifikátory elastomerů zvyšující jejich plasticitu nebo tekutost. [21]

Biopaliva dále ovlivňují tvrdost elastomerů, při ponoření do bioethanolu a biodieselu byl zaznamenán nárůst až o 26 %. Tažnost také zaznamenala výrazné změny, kde její pokles

dosáhl až 45 %. Nejvíce se na ovlivnění materiálu podílelo palivo E85 s 85 obj.% biodieselu a směs 60 % butanolu a 40 % řepkového oleje, které figurovalo na prvních místech ve změnách vlastností elastomerů. Nejmenší vliv paliv na vlastnosti elastomerů byly zaznamenány u běžné motorové nafty. [43]

Pokusy, provedené na palivovém těsnění O kroužcích, potvrdily, že směsi biopaliv významně ovlivňují jejich mechanické vlastnosti jako pevnost v tahu či deformační schopnosti. Bylo zjištěno, že vystavení těchto těsnění působení biopaliv zmenšuje jejich pevnost v tahu, což nepříznivě ovlivňuje jejich primární těsnící schopnost. Deformační schopnost spojená s mezí elastické deformace se naopak zlepšila. Hustota materiálu těsnění se zmenšila a umožnila tak zvýšení meze elastické deformace. [43] Z pokusu na různých druzích elastomerů také vychází, že některé typy jsou náchylné na bobtnání či naopak zmenšování objemu, což může výrazně ovlivnit jejich životnost a mechanické vlastnosti. V testech si nejlépe vedly fluorouhlíkové polymery s vysokým obsahem fluoru (66–67 %), které dosáhly dobrého hodnocení ve všech testovaných kategoriích. [44]

5.4. Vlivy na díly palivového systému

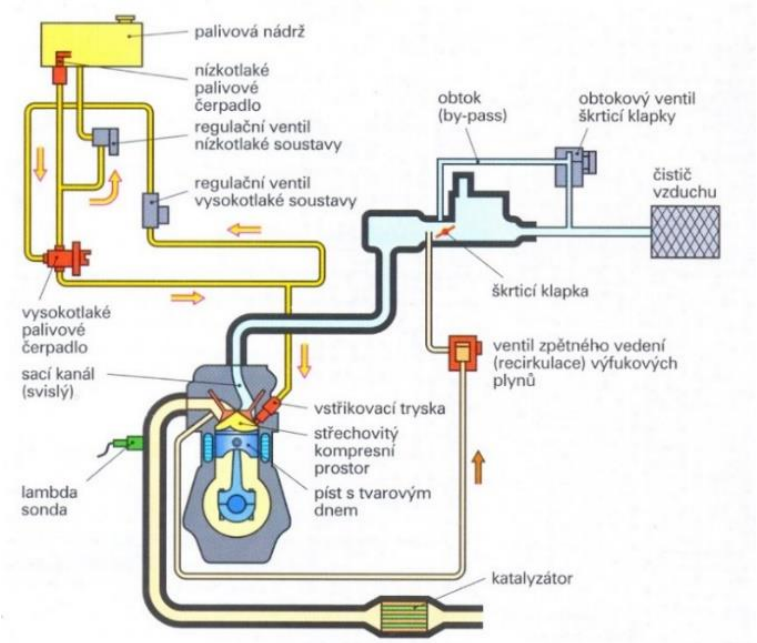
Vzhledem k relativní oxidační stálosti liho-benzínových směsí, má běžný uživatel poměrně malou pravděpodobnost, že by mu degradované bioethanolové palivo způsobovalo značné provozní problémy u palivové soustavy. Pouze velmi oxidačně degradované ethanolové palivo vykazuje významné riziko pro součásti systému, kdy ohrožuje svým kyselým prostředím a obsahem peroxidů značné množství materiálů. Na druhou stranu biodieselová paliva jsou oxidačně poměrně nestálá a velmi náchylná na degradaci.

Obrázek V - *Schéma palivového filtru* [45]

Palivové filtry vyrobené z moderních kompozitních filtračních médií, sestávající z několika vrstev s přídavným povlakem z vysoce jemných, pneumotermických plastových vláken. V tomto typu filtrů s hvězdicovitou strukturou se nachází nad vstupní filtrační vrstvou jemná filtrační vrstva, což zvyšuje schopnost zadržovat nečistoty (částice koroze, prachu, usazenin z nádrže a potrubí, krystalizovaný parafín i vodu). [46]

Biologicky odbouratelné přísady způsobují, že palivo má lepší rozpouštěcí vlastnosti, ale současně způsobují rychlejší zanášení palivového filtru usazeninami z palivového systému. Paliva s vysokou kyselostí a stabilní obsahem vody v emulzi způsobují zvýšenou korozi součástí a při nízkých teplotách (pod -5 °C) také srážení krystalů parafinu.

Také vstřikovače jsou velmi náchylné na znečištění biopalivy. Při reakci paliva s kyslíkem za vysokých teplot, jako v pracovním prostoru válce, dochází vlivem oxidace k tvorbě pryskyřičných úsad a jejich napékání na vstřikovače, jenž se tím ucpávají. Norma ČSN EN 6246 určuje způsob určení množství generovaných úsad. Měření musí být prováděno nejen pro dieselová a biodieselová paliva, ale dle ČSN EN 228 také pro benzíny a směsi E85. Aby se zamezilo nákladným opravám, je nezbytně nutné dodávat pouze dokonale vyčištěné palivo. [12]



Obrázek VI - *Schéma přímého vstřikování benzinu, systém GDI* [47]

Během dne a noci může docházet k velkým výkyvům teploty, což může způsobit zvýšení obsahu vody v palivu. Moderní paliva s příměsí biokomponentů s vysokou hygroskopicitou absorbují velké množství vlhkosti. Přítomnost vody v palivu může způsobovat následující problémy:

a) vytváření parafinů, které mohou zablokovat palivový filtr při teplotách pod 5 °C
b) tvorbu kyselin a gelovitých látek poškozujících čerpadlo a vstřikovače,
c) oxidaci paliva,
d) degradaci aditiv v palivu.

Voda je v kovových dutinách korozivní, zbavuje palivo mazivosti, poškozuje trysky vstřikovače a vede k menší účinnosti spalování paliva. Voda vytváří zároveň předpoklady pro urychlenou tvorbu mikroorganismů.

6. Degradace biopaliv a s ní spojené problémy

Zejména u biopaliv z mastných esterů se celá řada studií zabývá problémy spojenými s jejich oxidační degradací. Produkty oxidace mohou zapříčinit vznik reakcí polymerizačního typu a vést tak k produkci nerozpustných sedimentů a lepivých usazenin s vysokou molekulární hmotností. Nejběžnější dopad tvorby těchto usazenin je ucpávání palivového filtru a formování varnishe (varniše) uvnitř komponentů palivové soustavy. [22]

Reakce polymeračního typu vedou k formování produktů s vysokou molekulární hmotností což zvyšuje viskozitu. Nerozpustné druhy usazenin mohou ucpávat palivová vedení a pumpy. Bylo zjištěno, že polymery v biodieselu rozpustitelné, se po přimíchání ropného dieselu so směsi stávají nerozpustné. Pokud automobil pracuje se směsí petro-dieselu a biodieselu, může při vyšších stádiích oxidace docházet k separaci paliva do dvou fází, způsobující problémy např. pro palivové pumpy a vstřikovače. [11]

„Stabilita paliva“ je odolnost paliva proti degradačním procesům, měnící jeho vlastnosti a formující nežádoucí chemické produkty. Palivo je považováno za nestabilní, pokud lehce prochází takovými změnami. [11]

Bioethanol je na rozdíl od biodieselu poměrně stabilní. Mechanismus oxidace je, podobně jako u biodieselu, sled radikálových chemických reakcí, během nichž dochází jak k tvorbě těkavých látek (karboxylové kyseliny a aldehydy), tak k vytváření látek s vyšší molekulární hmotností podílející se na tvorbě těžko rozpustných úsad. Zatímco termické opotřebení paliva ústí v tvorbu těkavých látek. Kondenzační reakce nenasycených řetězců jsou pak příčinou tvorby látek výšemolekulárních. Oxidační procesy bioethanolu vytváří tedy kyselé reakční produkty podílející se na korozi a usazeniny pokrývající povrchy součástí palivové soustavy. [12]

Směsi s bioethanolem jsou také velmi náchylné na vlhké prostředí. Ethanol velmi dobře váže vodu, která je v ethanolu plně rozpustná, zatímco v ropném benzínu je voda nerozpustná. Pokud dojde ke kontaminaci, může v nádržích dojít k oddělení fází s přeměnou ethanolu na jeho vodou nasycenou formu. [29]

Kompatibilita s materiály není problém pro nízko koncentrační ethanolové směsi, u vysoko procentních koncentrací je však potřeba vyhýbat se olovu, zinku, hliníku a cínu, jenž nejsou

s ethanolem kompatibilní. Stejně tak železo a měď může katalyzovat oxidační reakce v určitém typu směsí. [29, 33]

FAME může procházet jednou nebo více z těchto změn:

a) oxidace nebo autooxidace po kontaktu s kyslíkem obsaženém v okolním vzduchu,
b) tepelný či tepelně-oxidační rozklad při vystavení příliš vysoké teplotě,
c) hydrolýza po kontaktu s vodou či vlhkostí v nádrži nebo palivovém vedení,
d) mikrobiální kontaminace bakteriemi, popř. houbami, jež se do paliva zanesla při migraci prachových částic nebo pomocí vodních kapek. [48]

Biodiesel bývá méně odolný vůči oxidaci než ropný diesel [49]. Degradace oxidací je příčinou vzniku oxidačních produktů, které kompromitují vlastnosti paliva, palivo znehodnocují a vytváří problémy s výkonem motoru. Proto se při výrobě biodieselu musíme zabývat oxidační stabilitou. [19] Je to klíčová vlastnost nejen pro firmy palivo převážející a skladující, ale i pro výrobce palivových vstřikovačů. Zestárlé palivo či palivo špatné kvality může drasticky snížit servisní intervaly a životní cyklus vstřikovací soustavy. [11]

Studie zkoumající výkon a odolnost motoru, ukázaly, že spalování čistého (100%) *rostlinného oleje* a jeho směsi s ropným dieselovým palivem vede k nedokonalému spalování, napékání usazenin na trysky vstřikovačů, formování usazenin v motoru, zalepování pístních kroužků a kontaminaci lubrikantu v klikové skříni. [11] Kontaminace a polymerace lubrikačních (motorových) olejů vedou ke zvýšení jejich viskozity. Mnohé problémy byly zapříčiněné nedostatečnou atomizací paliva díky relativně vysoké viskozitě rostlinných olejů (typicky řádově vyšší než ropné dieselové palivo). [11]

Je možné předpokládat, že zoxidované biodieselové palivo může přinést podobné problémy.

Bannister et al. [50] konstatuje, že oxidace biodiselu vede ke změně barvy paliva ze žluté na hnědou. Tato změna je doprovázena pronikavým kyselým octovým zápachem. Kromě jiného byly pozorovány změny palivových vlastností jako zmenšení výhřevnosti, zvýšení cetanového čísla, viskozity, čísla kyselosti a vytváření lepivých polymerů.

Ve většině případů je oxidace biodieselového paliva známá právě pro tvorbu korozivních sloučenin a nerozpustných usazenin. [44]

Různé studie poukazují na nutnost sníženého intervalu pro výměnu palivových filtrů motoru, díky ucpávání sedimenty a částicemi, vytvářenými důlkovou korozí a opotřebením součástí systému. Analýzy filtrů odhalily blokaci filtrů způsobenou i některými nerozpustnými složkami methylesterů FAME, saturovanými monoglyceridy, které precipitují za nízkých teplot. [23]

Vysoké koncentrace monoglyceridů saturovaných mastných kyselin C16 (kys. palmitová) a C18 (kys. stearová), monopalmitin a monostearin, byly nalezeny na ucpaných filtrech stojanů čerpacích stanic spolu s dalšími kontaminanty spojené s biodieselem jako sterol-glykosidy a karboxylové soli. [23]

Uhlovodíková paliva typicky vytvářejí vrstvu depozitů na vnitřních stěnách nádrží, hadic atd. Biodieselové směsi tyto depozity nerozpouštějí, ale pouze uvolňují, uvolněné kusy se poté dostávají systémem do filtrů, které ucpávají. [23]

Špatné tečení za studena vytvářejí podmínky pro krystalizaci palivových částic. To může vyvolat překážky v potrubí, bránící správnému toku paliva, a při dostatečném zanesení a ucpání jak potrubí, tak filtrů, až selhání motoru z důvodu obstrukce přísunu paliva. [50]

7. Protikorozní aditivace, inhibitory koroze, stabilizátory

Pro bioethanolové směsi E10 jsou typické přídavky antikorozních aditiv, snižující riziko potenciálních problémů. Množství usazenin, formující se zejména na vstřikovačích a ventilech, je signifikantně vyšší u ethanolových směsí než u čistého benzínu, proto se přidávají antikoagulační detergenty snižující jejich tvorbu. Díky opačné polaritě ethanolových molekul, která tím snižuje účinek detergentů, je nutné použít jich značné množství. [29]

Usazeniny v nádržích a palivovém potrubí mohou být občas uvolněny a spolu s kovovými částicemi a produkty koroze rychle zanášet palivové filtry. Je tedy nutná jejich častější kontrola a výměna. [29]

Kyseliny mohou být příčinou pittingových procesů kovových povrchů, většinu z nich je však možné zmírnit nebo dokonce eliminovat pomocí antioxidantů.

S vyšší koncentrací biosložky v palivové směsi je u mastných kyselin větší i riziko propagace mikroorganismů. Toto riziko zvyšuje zejména nižší chemická stabilita a vyšší nasákavost vodou. Aktivita mikroorganismů v palivu je nejvíce spojována právě s přítomností vody, vyšší koncentrací rozpuštěného kyslíku a optimálními teplotami pro výskyt. Dále zde hrají roli neutralita či alkalita vodního prostředí, přítomnost vhodných palivových složek a aditiv, zejména těch obsahujících dusík. [23, 51]

Biodiesel je organické palivo, což vytváří ideální prostředí a potravu pro růst mikroskopických hub, kvasinek a bakterií. Takové prostředí obsahuje určitý podíl vázané vody pro germinaci, uhlík jako potravu, kyslík a síru pro respiraci a stopové prvky pro růst a propagaci.

Přítomnost vody v biodieselu může přispívat k růstu bakteriální flóry. [52]

Dodatečná voda se akumuluje v zásobnících při kondenzaci atmosférické vlhkosti. Vlhkost se v nádržích biodieselu akumuluje jako kondenzované kapky na nechráněných (volných) stěnách nádrže, jako vázaná (rozpuštěná) voda v palivu a jako separovaná složka (voda) na dně nádrže. Mikrobi jsou z hlediska svého života a růstu na této vodě závislí. Organické a anorganické molekuly paliva jim naopak slouží jako potrava.

Studie, provedená Dodos et al. [24], zkoumala efekt kontaminace mikroby na několik parametrů paliva s biodieselovou směsí při uskladnění po dobu 16 týdnů. [51]

Bylo zjištěno, že zvýšení koncentrace FAME na 20 % celk. obj. přispělo ke snížení mikrobiální aktivity. Tato směs biodieselu jevila však značně vyšší číslo kyselosti. Minimalizace podílu síry zase očividně zvýšila možnosti pro mikrobiální aktivitu. Mikrobi selektivně napadají jednotlivé složky paliva, mění tím jeho barvu, teplotu potřebnou pro spalování, bod tečení (*pour point*), bod zakalení, mění čistící a anti-korozivní vlastnosti. [11]

7.1. Antioxidanty

Antioxidanty zastavují, zpomalují či eliminují oxidační procesy a jsou běžně využívané pro omezení oxidace. Existují primárně dva typy, a to ty, které narušují dlouhé řetězce a ty, jenž rozkládají hydroperoxidy. Dva běžné druhy antioxidantů narušující dlouhé řetězce jsou fenoly a aminy. [13]

Obecný mechanismus působení těchto typů antioxidantů je popsán s pomocí rovnice (*15*):

$$ROO + AH \Rightarrow ROOH + A \qquad (15),$$

kde $\boldsymbol{A}$ jsou stabilní produkty

Antioxidant (AH) zachytí peroxidový radikál (ROO) a zabrání vytvoření dalšího radikálu autooxidací. Antioxidant obsahuje snadněji odlučitelný atom vodíku, než ten přítomný v mastném oleji či esteru. Volný radikál antioxidantu (A) je buďto zcela stabilní, nebo reaguje až do vytvoření stabilní molekuly, jenž se dále nepodílí na oxidačních procesech. Oxidační řetězová reakce je tak přerušena za spotřebování antioxidantu. [11]

Antioxidanty na bázi rozkládání hydroperoxidů působí reakcí s oxidací vytvořenými hydroperoxidy a jejich přeměnou na alkoholy za přeměny antioxidantu na jeho neškodnou zoxidovanou formu. V mastných olejích a esterech mohou být antioxidanty přirozeně přítomné (ze základního surovinného oleje), nebo do nich mohou být záměrně přidávány. [11]

Pro stabilizaci biopaliv jsou dostupné přírodní i syntetické typy stabilizátorů, z přírodních jsou používané například tokoferoly. Určování efektivnosti antioxidantů se provádí pomocí porovnání relativního zlepšení v oxidační stabilitě. [11, 13]

7.2. Tokoferoly

Tokoferoly jsou dobře prozkoumané antioxidanty (běžněji známé pod názvem vitamin E), které se vyskytují přírodně v rozdílných koncentracích v rostlinných olejích. Míra jejich výskytu po zpracování je závislá na metodě zpracování, která je může z výsledného produktu i úplně odstranit. I po zpracování však může být přítomno až 500–1000 ppm, kterých je možno se zbavit následnou destilací. [13] Některé procesy výroby biodieselu používají pro pročištění methyl-esterů destilační kroky. Tokoferoly obsažené v základní surovině pro výrobu biodieselu se mohou tedy objevit s ohledem na použitou metodu výroby i ve finálním biodieselu. Například biodisel, vyrobený z řepkového oleje, má tendenci být oxidačně stabilnější, vzhledem k velmi vysokému obsahu tokoferolů v surovinném oleji. U sójových olejů byl zjištěn obsah tokoferolů cca 500–3000 ppm spolu s dalšími antioxidanty jako steroly a tokotrienoly, jejichž hladina obsahu byla nezměněna výrobními procesy. [11]

7.3. Syntetické antioxidanty

Tento typ antioxidantů je pro svou lepší účinnost používán více. Takovéto antioxidanty jsou do paliv přidávány dodatečně. Mezi nejvíce efektivní syntetické antioxidanty patří: tert-Butylhydroquinone (TBHQ), pyrogallol (PY) a propylgalát (PG). Efektivní koncentrace se v závislosti na užitém typu testu pro hodnocení aditiv pohybují okolo 200-1000 ppm.

Butylhydroxytoluen (BHT) je jeden z nejefektivnějších syntetických antioxidantů používaných pro uhlovodíková paliva a lubrikanty, avšak jeden z nejméně efektivních při použití s mastnými kyselinami a estery. [13] Také tokoferoly mnohem lépe účinkují při použití v kombinaci s uhlovodíkovými palivy než s mastnými kyselinami a estery.

Se zájmem se zkoumají i další typy antioxidantů, ačkoliv některé mohou mít nežádoucí účinky a stabilitu snižovat. Aditiva tvořená přírodními tokoferolovými antioxidanty podávají v porovnání se syntetickými antioxidanty poměrně špatné výsledky.

Použitím různých metod testování stability methyl esterů bylo zjištěno, že syntetické antioxidanty vykazují značně lepší výsledky a jsou pro toto použití kvalitnější. [13]

Některé studie poukazují také naopak na možnost *snižování* stability methyl esterů použitím tokoferolů. Oproti tomu znatelně lepších výsledků dosáhuje právě *tert*-Butylhydroquinone (TBHQ) [48], který je často považován za nejlépe působící syntetický antioxidant pro použití s methyl estery a je též nejvíce využívaný. [13]

8. Souhrn teoretické části

V posledních letech v Evropské unii razantně stoupla komerční produkce biopaliv. Standardizace a kontrola kvality jsou jedny z hlavních tržních faktorů. Jeden z hlavních faktorů kvality paliva je jeho stabilita. [19] Paliva, která by nesplňovala požadované standardy by měla za následek velkou míru variability ve vlastnostech paliva dodávaného různými dodavateli a výsledném výkonu motoru, produkovaných emisím atd. Zejména z důvodu jejich vlastností jsou pro biopaliva zapotřebí přísné kvalitativní standardy, aby tak mohla být zaručena kvalita a délka doby provozu motorů tato paliva využívající. [11]

Specifikací oxidační stability se v evropské legislativě zabývá norma EN 14214, pro USA ekvivalent ASTM D6751, která je důležitou součástí údržby a ochrany motorů, jelikož degradované palivo může při provozu poškozovat jak motor tak palivovou soustavu.

FAME se skládá z řetězců mastných kyselin esterifikovaných na methanol. Jejich oxidační procesy jsou již několik let dopodrobna zkoumány a jsou známé také pod názvy „*autooxidace*“ nebo „*peroxidace*“. [11]

Oxidační degradace biodieselu může vést k formování kyselin, nerozpustných sedimentů a varnishe; u bioethanolu se zvyšuje obsah vody vázané ve směsi. Mohou nastat značné změny ve vlastnostech paliva. Nerozpustné materiály mohou zanášet a ucpávat palivová vedení a filtry. Korozí vzniklé částice a usazeniny mohou působit zvýšené opotřebení součástí motoru a vést k jiným provozním problémům. [13, 51, 52]

Oxidační a tepelná nestabilita může vést k degradaci palivových vlastností a působit nežádoucím způsobem na výkon motoru. Paliva na bázi lihobenzínových směsí se vyznačují poměrně stabilními vlastnostmi. Naopak poměrná nestabilita FAME je zásadně následek nenasycení řetězců mastných kyselin (dvojných uhlíkových vazeb C=C). Nestabilita je velmi zhoršena, je-li v řetězci přítomno dvě nebo více dvojných uhlíkových vazeb [21], takže více nenasycené (méně nasycené) mastné kyseliny jsou poměrně méně stabilní. Oba typy nestability jsou v případě FAME určeny množstvím a konfigurací nenasycených řetězců mastných kyselin. [13] Při procesu oxidace projde nenasycená strana kyselinového řetězce reakcí s volným radikálem, kdy se atom vodíku z dlouhého řetězce odštěpí.

Přítomný vzdušný kyslík poté s produkty ochotně reaguje, mimo jiné za tvorby hydroperoxidů. Tento oxidační proces vyvolává řetězovou reakci, která se sama zásobí novými reakčními molekulami. Reakce postupuje zpočátku pomalu, po určité době zvané „*indukční perioda*“ se velmi zrychlí. Vytvořené hydroperoxidy se nejdříve naakumulují a později se rozkládají, reagují mezi sebou a tvoří nové problematické sekundární produkty včetně aldehydů, alkoholů, karboxylové kyseliny s krátkými řetězci a oligomery s velkou molekulární hmotností. Oxidace tedy ovlivňuje a zvyšuje množství nerozpustných sedimentů, kyselost a viskozitu. [53]

Ačkoliv je degradace biopaliv díky oxidační nestabilitě nevýhodná pro skladování a životnost materiálů, projevuje se jako žádoucí z hlediska životního prostředí. Znamená totiž také, že oproti fosilním palivům jsou biopaliva lépe biologicky rozložitelná.

9. Závěr

V současných spalovacích motorech jsou mědi, hliníky, oceli a jejich slitiny běžně používané materiály. S příchodem paliv z obnovitelných zdrojů nastaly obavy, že by kvůli svým agresivním vlastnostem mohly způsobovat zvýšené korozní opotřebení takových materiálů. Degradace těchto paliv, ať už oxidační, termická nebo jiná, má za následek zásadní nežádoucí změnu jejich vlastností jako zvyšování peroxidového čísla či zvyšování čísla kyselosti nebo růst mikroorganismů, které mohou značně ovlivnit okolní materiály při styku s degradovaným palivem.

Výrobci automobilů pracují nejvíce se třemi základními typy materiálu: železné slitiny, neželezné slitiny a elastomery, používané od nádrže paliva přes palivové vedení až po samotný blok motoru a pracovní prostor válce. Elastomery mohou při styku s biopalivem podstupovat určité strukturální změny jako je změna plasticity, elasticity nebo ztráta mechanické odolnosti. Nejodolnější se jeví elastomery s vyšším obsahem fluoru. [44]

Železné a neželezné slitiny procházejí korozivními procesy chemickou či elektrochemickou cestou, pokud navíc i při samotném kontaktu s biopalivy (zejména s oxidovaným biodieselem) dochází ke korozivnímu opotřebení, projevuje se tak u kovových součástí tzv. *synergický efekt*. Bylo zjištěno, že železné slitiny jsou lépe kompatibilní a více vhodné pro provoz s využitím biodieselu než neželezné slitiny, např. fluoro-uhlíkové slitiny jsou velmi odolné proti korozi. [54]

V testu statického ponoru neželezných kovů, slitin a uhlíkové oceli byl zjištěn výskyt běžné důlkové koroze (pittingu). Dle zveřejněných výsledků se u nerezové oceli tyto známky koroze neprojevily vůbec, uhlíková ocel se umístila na druhém místě, měď a hliník se octly na posledním místě s největším ovlivněním během styku s palivem. [53]

Fázová separace paliva, ústící často v ucpávání palivových filtrů, se např. dle Terry B. (2005) [44] díky menšímu množství vázané vody neprojevila u paliva v nižším stádiu oxidace. Tyto testy také potvrdily, že ačkoliv se větší opotřebení vystřikovací soustavy či palivových čerpadel může vyskytnout, dosahují tyto palivové směsi standardů určených normami.

Jelikož jsou paliva tohoto druhu určena k rychlé spotřebě, dle norem 2–3 měsíce, je nepravděpodobné, že by se typický zákazník dostal do kontaktu s vysoce zoxidovaným

palivem. Normy určující základní požadavky na vlastnosti biopaliv se mezi americkými ASTM a evropskými EN příliš neliší, zákazník si tak může být jistý stálými kvalitativními vlastnostmi. [10]

Problém nastává zejména při skladování a přepravě, kdy na jednu stranu z ekologického hlediska žádaná, rapidní degradace na druhou stranu nutí k použití speciálních opatření, hlavně pak zabránění vniku vlhkosti a nečistot.

Životnost, použitelnost a nezávadnost pro palivové soustavy je zlepšována přidáváním antioxidačních aditiv, kde největší roli hrají syntetické antioxidanty, např. *tert-B*utylhydroquinone, které svými účinky značně převyšují přírodní tokoferoly.

Dopravní prostředky využívané po celém světě produkují značnou část škodlivých emisí, které je snaha neustále snižovat. Směrnice Evropské unie udávají, že by se do budoucna měla čím dál větší část energie vytvářet z obnovitelných zdrojů. Díky těmto snahám budou technologie biopaliv nadále v popředí vědeckého zájmu. Aktuálním zaměřením je výroba a testování ekologického paliva z rychle rostoucích vodních řas, pěstovatelných i na zemědělsky nevyužitelné půdě a neohrožujících tak zemědělskou výrobu.

10. Praktická část práce a pokus

V praktické části práce byl proveden pokus s různými druhy paliv včetně MEŘO a bioethanolu. Byl zkoumán vliv těchto paliv na elastomery. Cílem bylo zjistit, zda methylester řepkového oleje a bioethanol ovlivňuje výrazně zkoumané materiály, běžně se vyskytující v palivových soustavách, a zda jsou následné změny vlastností materiálu odlišné od změn vlivem působení ostatních paliv.

Metodika pokusu:

Byly vybrány palivové hadice, z nichž vždy jeden celistvý kus materiálu byl rozdělen na pět stejně dlouhých částí pro každý testovaný vzorek paliva. Čtyři z těchto částí byly poté vloženy do skleněných nádob a zality příslušným palivem tak, aby byly plně zanořeny. Zbývající část byla ponechána mimo dosah paliv pro porovnávací měření. Těsnicí O kroužky byly do zkoumané skupiny vybrány vždy všechny z téhož balení dodávaného výrobcem. Pro každou skupinu bylo tedy testováno 25 vzorků. Ve výsledku jsou tedy zobrazeny pouze aritmetické průměry vždy z pěti měřených vzorků označované souhrnně jako „vzorek“.

Skleněné nádoby byly vybrány pro svou chemickou odolnost a před použitím byly důkladně vyčištěny. Aby se alespoň částečně zabránilo rychlému těkání paliva a jeho vysychání, byly nádoby překryty hliníkovou fólií. Přesto bylo nutné paliva pravidelně dolévat, aby vzorky zůstaly vždy ponořené.

Vzorky byly ponechány v lázni 94 dnů, tedy 3 měsíce, což je horní hranice pro použitelnost MEŘO dle normy ČSN 65 6500. Po vyjmutí z lázně byly vzorky zbaveny přebytečného paliva manuálním vysušením. Každý vzorek byl postupně upnut do trhačky, kde byla měřená síla potřebná k přetržení vzorku. Další zkoumaný parametr byla dráha, jenž urazily kleště trhačky při práci, díky ní máme přehled o elasticitě materiálu a jejích změnách způsobených palivy. Pokusy probíhaly při pokojové teplotě.

Parametry trhání: rychlost posuvu 10 mm/min, resp. 50 mm/min pro vysoce odolné materiály

Použité zařízení: Přístroj pro tahové a tlakové zkoušky *Labortech MPTest 5.050*, snímač *KAF-S 5000 N,* stojanové dvousloupové provedení s vysokou odolností pro mimoosové

zkoušky, třída přesnosti dle EN ISO 7500-1, ASTM E, rychlost sběru dat až 10 kHz ze všech zkušebních kanálů.

Použitý software: Labortech Test & Motion

Testovaná paliva:

Vzorek 0 – porovnávací vzorek, nedotčený palivem, určený pro stanovení základních hodnot pro materiál

Vzorek v palivu 1 – methylester řepkového oleje (100%)

Vzorek v palivu 2 – běžný motorový benzín dle ČSN EN 228

Vzorek v palivu 3 – běžná motorová nafta dne ČSN EN 590

Vzorek v palivu 4 – bioethanol (100%)

Testované materiály:

Skupina A – průhledná PVC hadička, vnitřní průměr 10 mm, stěna 2 mm

Skupina B – průhledná PVC hadička, vnitřní průměr 6 mm, stěna 2 mm

Skupina C – černá palivová hadice Goodyear, vnitř. prům. 8 mm, prošitá syntetickým vláknem, vnitřní materiál NBR (butadien-akrilonitrilový kaučuk), vnější materiál pryž Chemivic

Skupina D – černá olejová hadice Semperit, vnitř. prům. 6 mm, prošitá syntetickým vláknem, vnitřní materiál NBR (butadien-akrilonitrilový kaučuk), vnější materiál SBR/PVC (butadien-styrenový kaučuk)

Skupina E – pryžová hadička červená, 5mm průměr, stěna 2 mm, přírodní červená guma

Skupina F – těsnicí O kroužek prům. 40 mm, kruhový průřez 3 mm, materiál: Buna-N, nitrilová pryž

Skupina G – těsnicí O kroužek prům. 20 mm, kruhový průřez 2 mm, materiál: Buna-N, nitrilová pryž

Skupina H – ploché pryžové těsnění prům. 20 mm, obd. průřez 2 × 5 mm, materiál: pryž Klingerit

Skupina I – těsnicí O kroužek prům. 30 mm, obd. průřez 2 × 5 mm, materiál: Buna-N, nitrilová pryž

Jako první byly testovány PVC hadičky, jejichž houževnatost se projevila jako značná překážka. Při upnutí vzorku do čelistí trhačky se čelisti přitlačí mechanickou silou vyvinutou obsluhou na krátké rotující kličce. Vzorek musí být do čelistí upnutý „na doraz“, aby se tak zabránilo předčasnému vyklouznutí vzorku při natahování, když normálová síla překročí sílu tečnou. Materiál se však při natahování ztenčuje, což zapříčiňuje úbytek materiálu v čelistech a ztrátu tečných sil, držících vzorek na místě. Proto musejí být čelisti periodicky dotahovány, jakmile v nich začne docházet k prokluzu materiálu. Toto dotahování bylo prováděno za chodu stroje, při natahování, měřící zařízení tak bylo místy namáháno i jinými silami než pouze od natahovaného vzorku. Tato skutečnost se odráží ve výsledném měření jako náhlé, nepravidelné kladné či záporné výkyvy v měřené síle (viz graf III). Pro jejich zploštění byla využita funkce klouzavých průměrů, jelikož zásadně neovlivní výsledné grafické vyjádření. Nejdůležitějšími prvky grafického vyjádření jsou maximální síla v tahu pro příslušný vzorek a k ní příslušná hodnota natažení vzorku. Čelisti byly ve výchozí poloze ve vzdálenosti 10 mm od sebe, tzn. bylo natahováno 10 mm vzorku. Osa x („Natažení (mm)“) vyjadřuje vzdálenost, kterou urazila horní čelist uchycení při pracovním pohybu, tedy o jakou délku se prodloužila natahovaná část vzorku, než se přetrhla.

Skupina A – průhledná PVC hadička, vnitřní průměr 10 mm, stěna 2 mm

	Čistý vzorek	MEŘO (B100)	Benzín EN 228	Nafta EN 590	Bioethanol (100%)
Max síla (N)	968,22	745,39	605,18	949,27	1070,97
Max natažení (mm)	166,05	151,80	39,44	28,62	39,28
Δ % N	0,00	-23,01	-37,50	-1,96	10,61
Δ % mm	0,00	-8,58	-76,24	-82,77	-76,35

Tabulka V – *Porovnání naměřených hodnot pro skupinu vzorků A (PVC)*

Pokusná skupina A se skládala z PVC hadiček o světlém průměru 10 mm. Vzorek, jenž nebyl ponořen do paliva dosáhl v pevnosti v tahu hodnoty 968,22 N při natažení o 166,05 mm. V porovnání s biopalivy na tom byl methylester řepkového oleje hůře, vzorek dosáhl 745,39 N při protažení o 151,8 mm. Vzorek ponořený do bioethanolu dosáhl vyšší pevnosti v tahu, a to 1070,97 N při natažení o 39,28 mm, se zvýšením tuhosti snížil tedy značně svou elasticitu. V této skupině se na poslední místo v pevnosti v tahu dostal benzín (EN 228), který se při pevnosti v tahu 605,18 N přetrhl již po natažení

o 39,44 mm. Vzorek ponořený v motorové naftě (EN 590) měl při solidní pevnosti v tahu 949,27 N problém s elasticitou při natažení o „pouhých“ 28,62 mm.

Pokud budeme brát vzorek neovlivněný palivy jako základ pro porovnání, dopadly vzorky vzhledem k pevnosti v tahu následovně. Bioethanol zvýšil pevnost v tahu o 10,61 %, motorová nafta ji snížila o 1,96 %, MEŘO ji snížilo o 23,01 % a benzín o 37,5 %.

Všechny vzorky zaznamenaly úbytek elasticity, který se projevil menším maximálním natažením. Naložení vzorku do MEŘO snížilo dráhu, kterou urazila natahovací čelist o 8,58 %, benzín a bioethanol byly téměř na stejné úrovni se snížením o 76,24 % (resp. 76,35 %), nafta zaznamenala největší změnu se snížením dráhy o 82,77 %.

Skupina B – průhledná PVC hadička, vnitřní průměr 6 mm, stěna 2 mm

	Čistý vzorek	MEŘO (B100)	Benzín EN 228	Nafta EN 590	Bioethanol (100%)
Max síla (N)	900,84	659,41	510,43	826,14	857,87
Max natažení (mm)	170,85	173,15	179,17	147,09	203,60
Δ % N	0,00	-26,80	-43,34	-8,29	-4,77
Δ % mm	0,00	1,35	4,87	-13,91	19,17

Tabulka VI – *Porovnání naměřených hodnot pro skupinu vzorků B (PVC)*

Skupina vzorků B byly hadičky ze stejného PVC materiálu jako v případě skupiny A, jejichž světlý průměr byl 6 mm. Pokus probíhal stejně jako v případě skupiny A, kdy bylo zapotřebí častého dotahování uchycení vzhledem k vysoké elasticitě materiálu a jeho ubývání v čelistech, patrno na *Grafu I* z výchylek (průměrné hodnoty) v síle N. Výsledky vzhledem k pevnosti v tahu byly následující. Vzorek neovlivněný působením

Obrázek 1 – *Průběh trhací zkoušky skupiny B*

paliva dosáhl síly v tahu 900,84 N při natažení o 170,85 mm. Následoval vzorek ovlivněný bioethanolem se silou v tahu 857,87 N při natažení o 203,6 mm a poté vzorek z nafty se silou 826,14 N a natažením o 147,09 mm. Na posledním místě se se silou 510,43 N ocitl vzorek ovlivněný benzínem při natažení o 179,17 mm.

Vzhledem k elasticitě se nejlépe umístil vzorek z bioethanolu s natežením přesahující neovlivněný vzorek o 19,17 %. Benzín byl v tomto případě na druhém místě s prodloužením větším o 4,87 %. Vzorek ovlivněný MEŘO se natáhl o 1,35 % více než porovnávací neovlivněný vzorek. Opačný trend byl zaznamenán pouze u motorové nafty, která zaznamenala snížení elasticity zmenšením vzdálenosti nutné pro přetržení o 13,91 %.

Skupina C – černá palivová hadice Goodyear, vnitř. prům. 8 mm, prošitá syntetickým vláknem

	Čistý vzorek	MEŘO (B100)	Benzín EN 228	Nafta EN 590	Bioethanol (100%)
Max síla (N)	251,99	162,28	86,73	187,21	131,35
Max natažení (mm)	120,60	77,19	50,52	107,97	79,57
Δ % N	0,00	-35,60	-65,58	-25,71	-47,88
Δ % mm	0,00	-36,00	-58,11	-10,48	-34,02

Tabulka VII – *Porovnání naměřených hodnot pro skupinu vzorků C*

Prošívané hadice vysoké pevnosti a mechanické odolnosti poskytly pro měření další překážku. Vyvstaly obavy, že čelisti nebudou poskytovat dostatečnou tečnou sílu pro udržení vzorků v požadované poloze. Jelikož je pokus zaměřen na testování vlastností materiálu a vliv paliv na tyto materiály, není důležité, zda je testovaný vzorek v původním stavu, dokud jsou všechny vzorky podrobeny stejnému procesu a vystaveny stejným podmínkám při testování. Proto bylo rozhodnuto vzorky celých hadic rozdělit na sekce a testovat je po čtvrtinách. Vzorky byly rozřezány na pásové pile pro přesné a spravedlivé rozdělení každého vzorku. Měřené vzorky jsou v tomto případě tedy pouze čtvrtiny původních palivových hadic rozdělené podélně.

Výsledky vzhledem k pevnosti v tahu byly následující. Porovnávací vzorek dosáhl síly v tahu o velikosti 251,99 N při natažení o 120,60 mm. Další se umístila nafta se silou 187,21 N a natažením o 107,97 mm. Bioethanol se silou 131,35 N a natažením o 79,57 mm předčil benzín se silou 86,73 N a natažením o 53,52 mm.

Při porovnání délky natažení se oproti porovnávacímu vzorku u všech ostatních vzorků snížila elasticita. Nejmenší pokles nastal u nafty, kde klesla dráha natahování o 10,48 %, biopaliva se od sebe příliš nelišila, pro bioethanol byl zaznamenán pokles o 34,02 %, pro bionaftu o 36 %. Největší rozdíl byl zaznamenán u benzínu kde hodnota klesla o 58,11 %.

Skupina D – černá olejová hadice Semperit, vnitř. prům. 6 mm, prošitá syntetickým vláknem

	Čistý vzorek	MEŘO (B100)	Benzín EN 228	Nafta EN 590	Bioethanol (100%)
Max síla (N)	402,13	323,23	136,19	293,90	300,02
Natažení při Max síle (mm)	37,44	36,30	9,30	4,84	5,85
Síla při konečném selhání (N)	402,13	323,23	105,71	276,92	287,13
Max natažení (mm)	37,44	36,30	16,37	29,80	28,32
Δ % N	0,00	-19,62	-66,13	-26,91	-25,39
Δ % mm	0,00	-3,04	-56,28	-20,40	-24,35

Tabulka VIII – *Porovnání naměřených hodnot pro skupinu vzorků D*

Prošívané olejové hadice s menším světlým průměrem (6 mm) bylo možné otestovat při jejich rozdělení pouze na poloviny. Vzorky byly rozřezány podélně na stejné díly, aby byla zajištěna spravedlnost a rovné podmínky při testování. Díky rozřezání pouze na poloviny se však projevila výrazněji síla působící od prošívacího materiálu. Syntetické prošívání zákonitě praskalo jako první a vytvořilo tak na silovém grafu značné výkyvy hned při začátku měření. Pracovní síla nejprve rychle stoupala, když se napínalo nepoddajné vnitřní pletení. Po jeho přetržení potřebná síla poklesla, když se začala přenášet pouze poddajnější pryží. Tyto výkyvy byly v pár případech vyšší než síla potřebná pro následné roztržení pryže. V tabulce výsledků se to projeví tak, že maximální síla je jiná než síla vyvinutá pro finální roztržení vzorku, což u rozdělení vzorku na čtvrtiny u skupiny C problém nebyl.

Výsledky tahových sil pro skupinu D byly změřeny takto. Čistý vzorek s hodnotou 402,13 N a natažením o 37,44 mm, dále MEŘO s maximální silou 323,23 N a natažením o 36,3 mm. Bioethanol s potřebnou silou 300,02 N a natažením o 28,32 mm a motorová nafta se silou 293,90 N a natažením o 29,8 mm. Úbytky elasticity byly i zde zřejmé u všech zkoušených vzorků. Oproti čistému vzorku zaznamenal vzorek pod vlivem MEŘO snížení nutného natažení o 3,04 %, nafta o 20,4 %, bioethanol o 24,35 % a benzín o 56,28 %.

Skupina E – pryžová hadička červená, 5 mm průměr, stěna 2 mm, přírodní červená guma

	Čistý vzorek	MEŘO (B100)	Benzín EN 228	Nafta EN 590	Bioethanol (100%)
Max síla (N)	101,86	30,09	22,66	45,06	72,84
Max natažení (mm)	10,63	5,66	3,31	7,89	13,92
Δ % N	0,00	-70,46	-77,76	-55,76	-28,49
Δ % mm	0,00	-46,76	-68,87	-25,79	30,99

Tabulka IX – *Porovnání naměřených hodnot pro skupinu vzorků E*

Červená pryžová hadička se světlostí 5 mm, určená jak pro laboratorní použití, tak pro palivové aplikace, byla rozdělena na stejně dlouhé vzorky. Při pokusu nemusela být díky své nízké pevnosti v tahu manuálně dotahována při probíhajícím měření, grafické znázornění proto nevykazuje žádné nepředpokládané extrémy a odchylky.

Obrázek 2 – *Trhání vzorků skupiny E*

Pevnost v tahu není v porovnání s PVC či prošitými palivovými hadicemi příliš vysoká. Pro čistý vzorek bylo zapotřebí vyvinout sílu 101,86 N při natažení o 10,63 mm. Bioethanol dokázal zvýšit elasticitu, díky tomu se však snížila tuhost a s ní i síla pro přetržení na 72,84 N, potřebná dráha se však zvýšila na 13,92 mm. Nafta se umístila na třetím místě, kdy potřebná síla byla 45,06 N při natažení o 7,89 mm. MEŘO mělo na tento materiál velmi nežádoucí účinky a vyvinutá síla dosahovala 30,09 N při natažení o 5,66 mm. Nejhůře dopadl vzorek naložený v benzínu se silou pouhých 22,66 N a natažení 3,31 mm.

Z hlediska potřebného prodloužení se bioethanol vyznačoval zajímavým zvýšením elasticity, která umožnila překonat natažení čistého vzorku o 30,99 %. Ostatní paliva měla však zcela opačný vliv, z nichž nafta se zmenšením dráhy o 25,79 % ovlivnila

materiál nejméně. MEŘO snížilo natažení o 46,76 %, zatímco benzín snížil elasticitu více než o polovinu, a to o 68,87 %.

Skupina F – těsnicí O kroužek prům. 40 mm, kruhový průřez 3 mm, materiál: Buna-N, nitrilová pryž

	Čistý vzorek	MEŘO (B100)	Benzín EN 228	Nafta EN 590	Bioethanol (100%)
Max síla (N)	89,55	87,11	61,11	113,29	63,82
Max natažení (mm)	72,92	69,57	61,75	90,42	52,40
Δ % N	0,00	-2,72	-31,76	26,50	-28,73
Δ % mm	0,00	-4,60	-15,31	24,00	-28,14

Tabulka X – *Porovnání naměřených hodnot pro skupinu vzorků F*

Aby byla zajištěna rovnoměrná síla působící v celém kroužku, byl místo upínání kroužku přímo do čelistí upnut do každé čelisti kovový drát ve tvaru U, na kterém byl kroužek bez předpětí pověšen. Kroužek se vždy roztrhnul v požadované prostřední části, nikoliv ve styku s kovovým upevňovacím drátem. Testy všech typů O-kroužku probíhaly shodně. Protože do kleští byly upnuty kovové upevňovací dráty, materiál se nenatahoval a neubýval a nebylo tudíž potřeba dotahovat čelisti při měření. Tím se zabránilo vzniku nežádoucích extrémů a výkyvů v grafickém zpracování.

Jako první z kroužkových těsnění byl měřen nitrilový O kroužek o průměru 40 mm a průřezem 3 mm. Pro pevnost v tahu čistého vzorku byla naměřena hodnota maximální potřebné síly 89,55 N při natažení o 72,92 mm. O kroužek ponořený do nafty ukázal zajímavý výsledek, vyžadoval jak větší sílu 113,29 N, tak delší dráhu natažení 90,42 mm. MEŘO se se silou 87,11 N a nutným natažením na 69,57 mm umístilo na druhém místě. Dále v pořadí stál bioethanol se silou 63,82 N a protažením o 52,40 mm. Benzín se opět umístil na posledním místě s největším vlivem na materiál, kdy potřebná síla dosáhla 61,75 N a protažením o 61,75 mm.

Dle porovnání potřebného prodloužení se oproti čistému vzorku prodloužil vzorek ponořený do nafty o 24 % více, ostatní paliva způsobila úbytek elasticity a zmenšení potřebné délky natažení. MEŘO zmenšilo potřebnou dráhu o 4,6 %, benzín o 15,31 % a na nejvíce bioethanol o 28,14 %.

Skupina G – těsnicí O kroužek prům. 20 mm, kruhový průřez 2 mm, materiál: Buna-N, nitrilová pryž

	Čistý vzorek	MEŘO (B100)	Benzín EN 228	Nafta EN 590	Bioethanol (100%)
Max síla (N)	59,65	56,16	37,88	58,06	56,10
Max natažení (mm)	44,85	40,32	34,15	44,60	43,10
Δ % N	0,00	-5,84	-36,50	-2,65	-5,94
Δ % mm	0,00	-10,11	-23,86	-0,56	-3,90

Tabulka XI – *Porovnání naměřených hodnot pro skupinu vzorků G*

Nitrilové kroužky o průměru 20 mm s průřezem 2 mm vyšly s výsledky následovně: čistý vzorek vyžadoval pro přetržení sílu 59,16 N a natažení 44,85 mm, dále nafta se silou 58,06 N a natažením o 44,6 mm, MEŘO se silou 56,16 N a natažením o 40,32 mm. Bioethanolový vzorek vyšel s podobným výsledkem, a to se silou 56,1 N a natažením o 43,1 mm. Nejmenší sílu prokazatelně vyžadoval vzorek po kontaktu s benzínem, ta se dostala pouze na 37,88 N. Elasticita též poměrně utrpěla, jelikož dráha vykonaná čelistmi pro přetržení byla pouze 34,15 mm.

Skupina H – ploché pryžové těsnění prům. 20 mm, obd. průřez 2 × 5 mm, materiál: pryž Klingerit

	Čistý vzorek	MEŘO (B100)	Benzín EN 228	Nafta EN 590	Bioethanol (100%)
Max síla (N)	99,21	108,69	93,47	103,80	61,06
Max natažení (mm)	3,77	2,63	5,15	1,52	6,15
Δ % N	0,00	9,56	-5,78	4,63	-38,46
Δ % mm	0,00	-30,14	36,66	-59,66	63,18

Tabulka XII – *Porovnání naměřených hodnot pro skupinu vzorků H*

Pro ploché O-kroužky z pryže Klingerit, byly výsledky následující: čistý vzorek dosáhl síly 99,21 N při natažení o 3,77 mm. Ke zvýšení tuhosti došlo v MEŘO se silou pro přetržení 108,69 N a natažením o 2,63 mm a také v naftě s potřebnou silou 103,8 N a natažením o 1,52 mm. Benzín byl méně odolný s 93,47 N a natažením o 5,15 mm. Bioethanol zvýšil elasticitu a snížil tuhost s potřebnou silou pouze 61,06 N, avšak prodloužením větším více než o polovinu na 6,15 mm.

Poměrově se natažení zvětšilo u vzorků se sníženou tuhostí nejvíce právě u bioethanolu, kde dosáhlo zvýšení o 63,18 %, a dále u benzínu o 36,66 %. V MEŘO došlo ke snížení elasticity spolu se zvýšením tuhosti, potřebné natažení se zmenšilo o 30,14 %. U nafty

byl naměřen největší pokles natažení o 59,66 %, přičemž zde pro neplatí přímá úměra s tuhostí. U vzorku z nafty se natažení snížilo téměř o 60 % a tuhost vzrostla pouze o 4,63 %, MEŘO však se svým přírůstkem tuhosti o 9,56 % snížilo potřebné protažení pouze o 30 %.

Skupina I – těsnicí O kroužek prům. 30 mm, obd. průřez 2 × 5 mm, materiál: Buna-N, nitrilová pryž

	Čistý vzorek	MEŘO (B100)	Benzín EN 228	Nafta EN 590	Bioethanol (100%)
Max síla (N)	80,04	22,49	21,42	21,67	103,52
Max natažení (mm)	176,40	25,20	32,83	35,94	213,17
Δ % N	0,00	-71,90	-73,24	-72,93	29,34
Δ % mm	0,00	-85,71	-81,39	-79,63	20,84

Tabulka XII – *Porovnání naměřených hodnot pro skupinu vzorků I*

Jako poslední by pokus proveden na plochém těsnění s průměrem 30 mm vyrobené z nitrilové pryže Buna-N s poměrně zajímavými výsledky. Nelouhovaný vzorek dosáhl síly v tahu 80,04 N a natažení o 176,4 mm.

Obrázek 3 – *Trhání vzorků skupiny I*

Bioethanol měl překvapivě pozitivní účinky, jelikož síla v tahu vzrostla na 103,52 N a natažení na 213,17 mm, v obou případech došlo k výraznému zlepšení vlastností. U všech ostatních vzorků však došlo k radikálnímu zhoršení tahových vlastností, přičemž všechny vyžadovaly velice podobnou sílu pro přetržení. MEŘO vyžadovalo sílu 22,49 N a natažení o 25,20 mm. Nafta 21,67 N při prodloužení o 35,94 mm a benzín na posledním místě se silou 21,42 N a natažením o 32,83 mm. Jedině v bioethanolu byl v tomto případě zaznamenán 29% nárůst tahové síly při zvýšení elasticity o 20,84 %. Zbytek vzorků se pohyboval se snížením tahové síly nad 70 % a snížením elasticity o 80–85 %.

Shrnutí

Dle očekávání se materiál PVC pohyboval se svou odolností velmi vysoko. Testované byly nejdříve hadičky 10 mm, kde nejvyšší sílu v tahu vyžadoval vzorek máčený v bioethanolu. Ten zvýšil tuhost vzorku o 10 % a zvýšil trhací sílu na 1070 N při současném poklesu elasticity o 76 %. Nejhorší vlastnosti vykázal vzorek ponořený do benzínu s pouhými 605 N pro přetržení a ztrátou elasticity o 76 %. MEŘO ovlivnilo v tomto případě materiál nejméně, takže se jeho vlastnosti nejvíce podobaly porovnávacímu vzorku.

PVC hadičky 6 mm dosáhly podobných výsledků. Bioethanol tentokrát nezvýšil tahovou sílu, zvýšil však elasticitu o 19 %. V potřebné trhací síle se stále umístil nejlépe s 857 N. Nejhůře dopadl v porovnání benzín se snížením tahové síly o 43 % a mírným zvýšením elasticity oproti porovnávacímu vzorku.

Dále byly testovány prošívané palivové hadice z butadienových kaučuků odolných proti olejům a palivům. Při testu 8mm hadic se jako nejméně ovlivněný prokázal vzorek ponořený do motorové nafty s úbytkem tahové síly o 25 % a 10% snížením elasticity. Nejhůře si opět vedly vzorky po kontaktu s benzínem, který snížil tahovou sílu o 65 %.

Měření menších hadiček z butadienových kaučuků odhalilo, že tuto testovací skupinu nejméně ovlivnil MEŘO, který snížil tahovou sílu o 19 % a elasticitu o 3 %. Benzín se ocitl opět na posledním místě se snížením tahové síly o 66 % a snížením elasticity o 56 %.

Červené pryžové hadičky byly snadno zpracovatelné díky jejich nízké elasticitě. Bioethanol snížil houževnatost materiálu a snížil tak trhací sílu o 28 % současně se zvýšením elasticity o 30 %. Nejhůře se opět projevil benzín se snížením tahové síly o 77 % a elasticity o 68 %. Na třetím místě, nedaleko za benzínem, se nachází MEŘO se snížením tahové síly o 70 % a elasticity o 40 %.

Z testování O kroužků vyšly, pro kroužky z nitrilové pryže o průměru 40 mm, zajímavé výsledky. Ponořením do motorové nafty se signifikantně zlepšily oba zkoumané parametry, tedy jak síla v tahu, tak elasticita a to o 26 % (resp. 24 %). MEŘO poznamenalo materiál negativně, avšak ne příliš výrazně, snížením tahové síly o 2 % a elasticity o 4 %. Největší vliv na tahovou sílu měl opět benzín, který ji snížil o 31 %.

Nitrilové kroužky o průměru 20 mm byly nejméně ovlivněny naftou, která zaznamenala úbytek tahové síly o 2 % a pouze 0,5% úbytek elasticity. Nejvíce ovlivnil materiál benzín s úbytkem tahové síly o 36 % se snížením elasticity o 23 %.

Ploché těsnění z pryže Klingerit bylo v rámci tahové síly poznamenáno pozitivně naftou a MEŘO, kdy obě paliva zvýšila tahovou sílu o 4 % (resp. 9 %). Nejhůře z hlediska tahové síly dopadl bioethanol, který ji snížil o 38 %. Benzín a bioethanol v tomto případě zvýšili elasticitu materiálu o 36 % (resp. 63 %).

Ploché nitrilové těsnění bylo překvapivě pozitivně ovlivněno bioethanolem, když se tahová síla zvýšila o 29 % a elasticita stoupla o 20 %. Naopak všechna ostatní paliva měla přibližně stejný efekt, snížila tahovou sílu cca o 70 % a snížila elasticitu o 80–85 %.

Závěr a diskuze

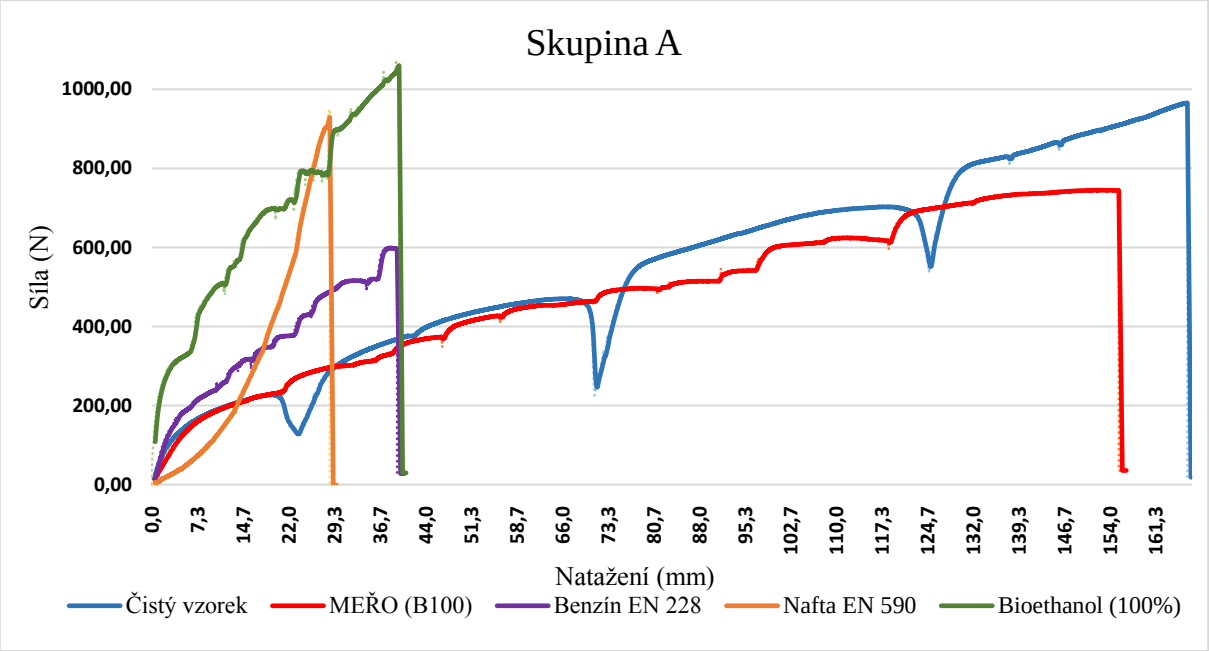
Z pokusu je zřejmé, že zkoumaná paliva mají na elastomery nepříznivý vliv. Míra ovlivnění materiálu se však nejeví stejná, a to ani u stejných materiálů. Pokus byl zaměřen na porovnání negativního ovlivnění těchto vlastností biopalivy, avšak prokazatelně nejhorší vlastnosti vykazovaly vzorky ponořené do benzínové lázně. Obě testovací skupiny C i D zaznamenaly u vzorku ponořeném do benzínu značné nabobtnání materiálu. Důvodem může být opatření vnitřního povrchu přicházejícího do kontaktu s palivy, ochrannou vrstvou či materiálem odolným proti palivům, který se však nevyskytuje na vnějším plášti hadice a jenž je tak více náchylný chemickému poškození. Vzorek ponořený do lázně přichází s palivem do kontaktu po celém svém povrchu a nebyl tak nutně testován v rámci specifikací určených výrobcem. Pokus však nebyl určen pro zkoumání vlastností výrobku, pouze použitého materiálu.

Vysoce zoxidované biopalivo může mít za následek značné změny ve vlastnostech materiálu. Změny, které proběhly pod vlivem MEŘO a bioethanolu, ačkoliv nebyly zanedbatelné, neměly na materiál z hlediska požadovaných pracovních vlastností, vliv zdaleka nejhorší. Vzorky ponořené do bioethanolu v několika případech předčily vlastnostmi porovnávací čistý vzorek, což by mohl být podnět pro další výzkum.

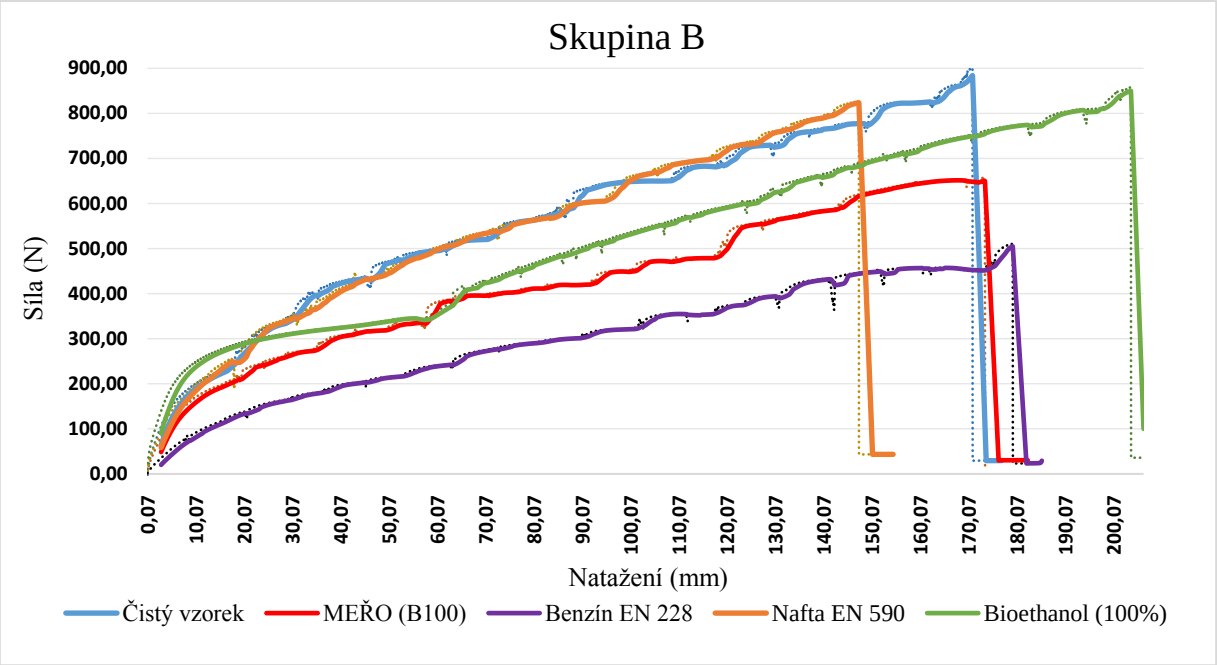
Z norem je patrné, že standardní spotřební lhůta biopaliv je 2–3 měsíce dle ČSN 65 6500. Vzhledem k tomu, že vzorky byly naloženy v lázni právě 3 měsíce při pokojové teplotě,

bez umělého stárnutí a oxidace, je možné, že biopaliva (zejména MEŘO) neměla dostatek času pro vytvoření dostatečného množství agresivních látek. Zde může svou roli hrát i průběžné dolévání čerstvých paliv, aby vzorky zůstaly stále plně zanořeny. K určitému úbytku docházelo i přes pečlivé překrytí otvorů nádob hliníkovou fólií. Koncentrace agresivních látek se tak pravidelně snižovala a nemusela dosáhnout kritických hladin pro signifikantní ovlivnění materiálových vlastností.

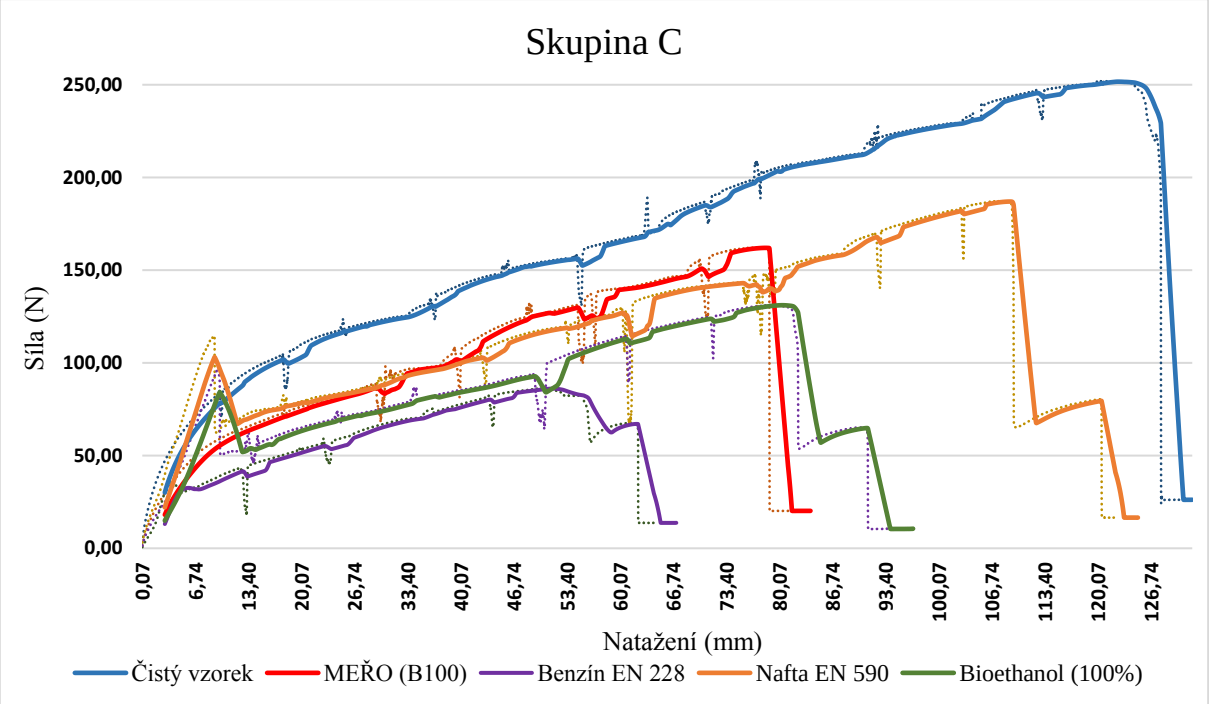
10.1. Grafická příloha



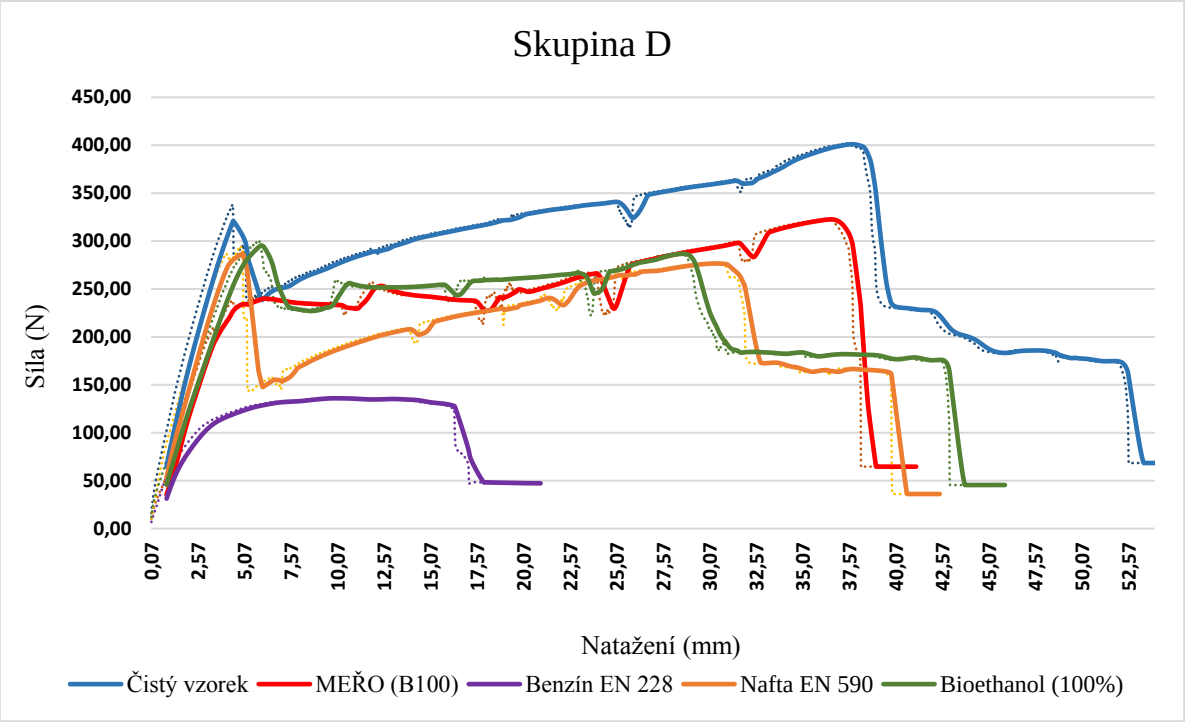
Graf I – *Výsledky testovací skupiny A*



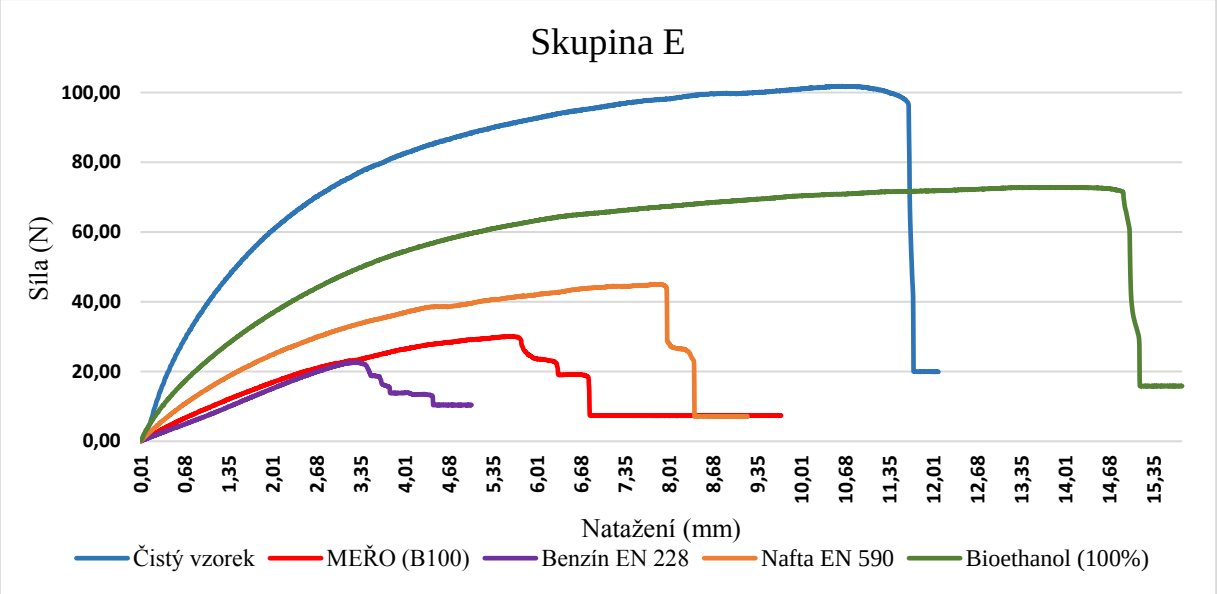
Graf II – *Výsledky testovací skupiny B*



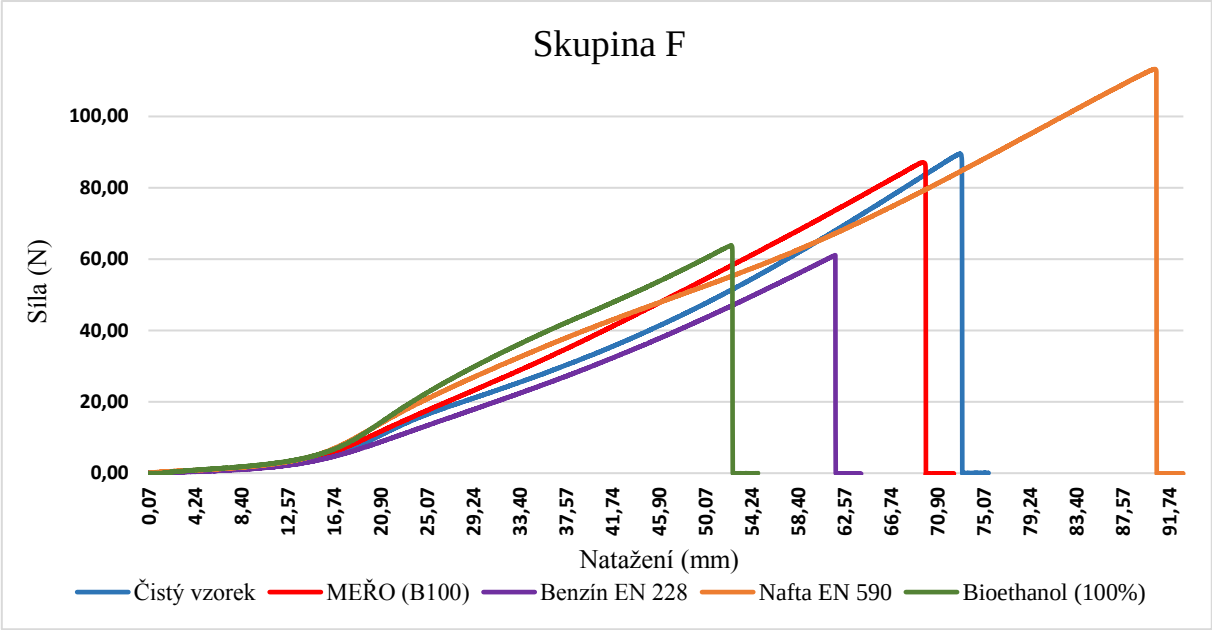
Graf III – *Výsledky testovací skupiny C*



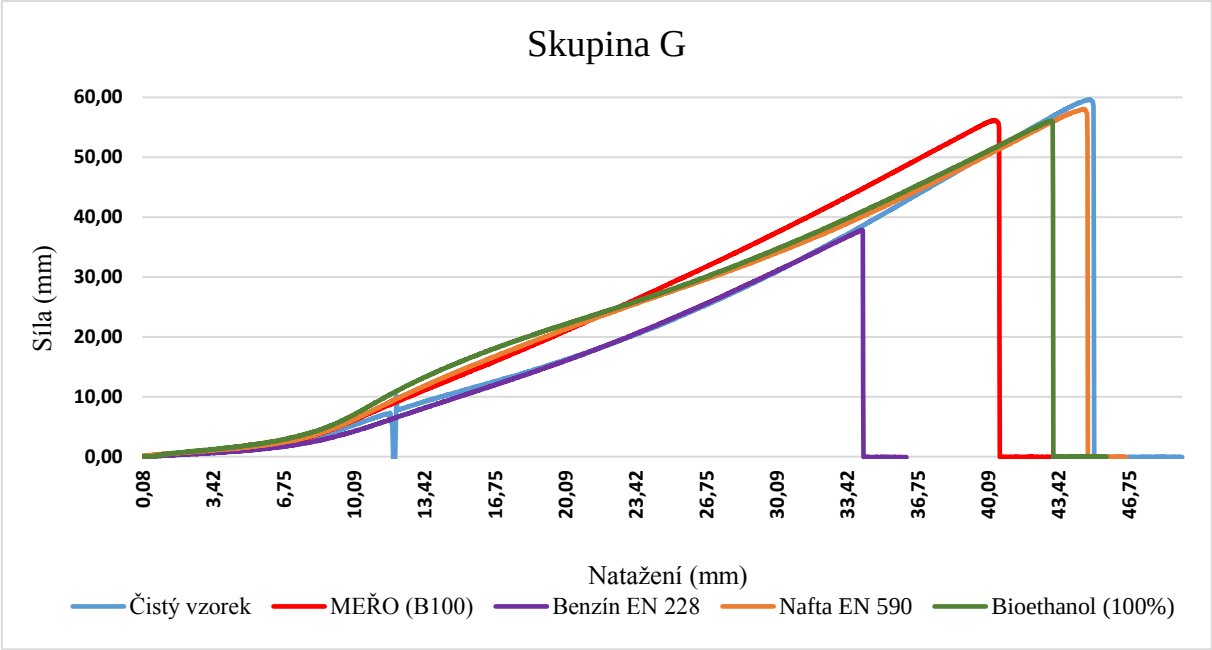
Graf IV – *Výsledky testovací skupiny D*



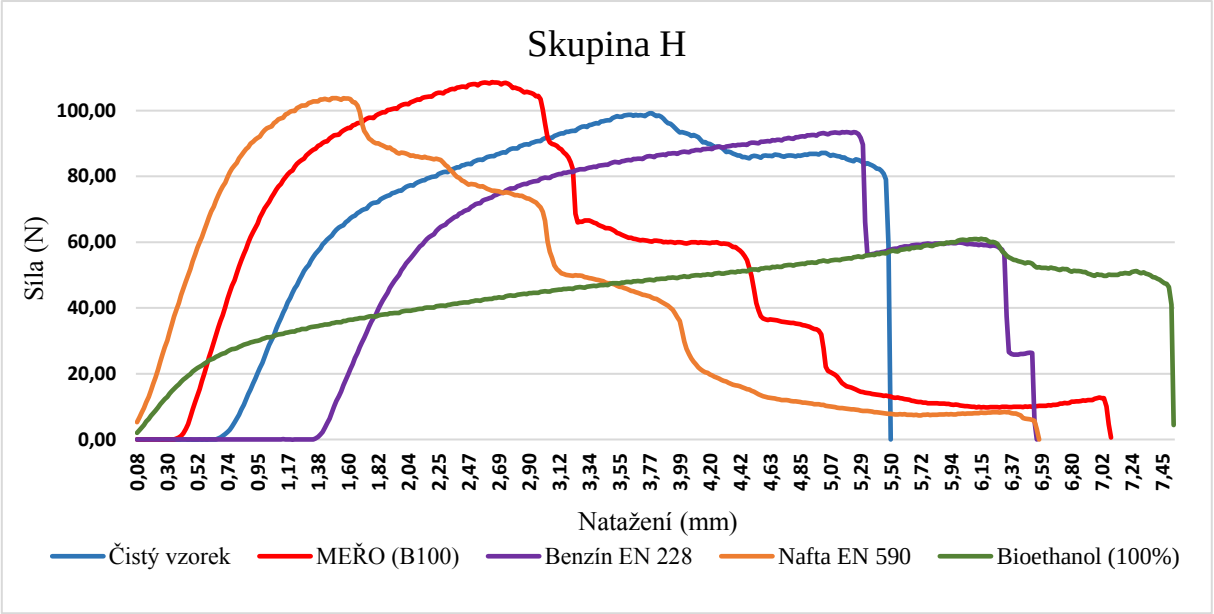
Graf V – *Výsledky testovací skupiny E*



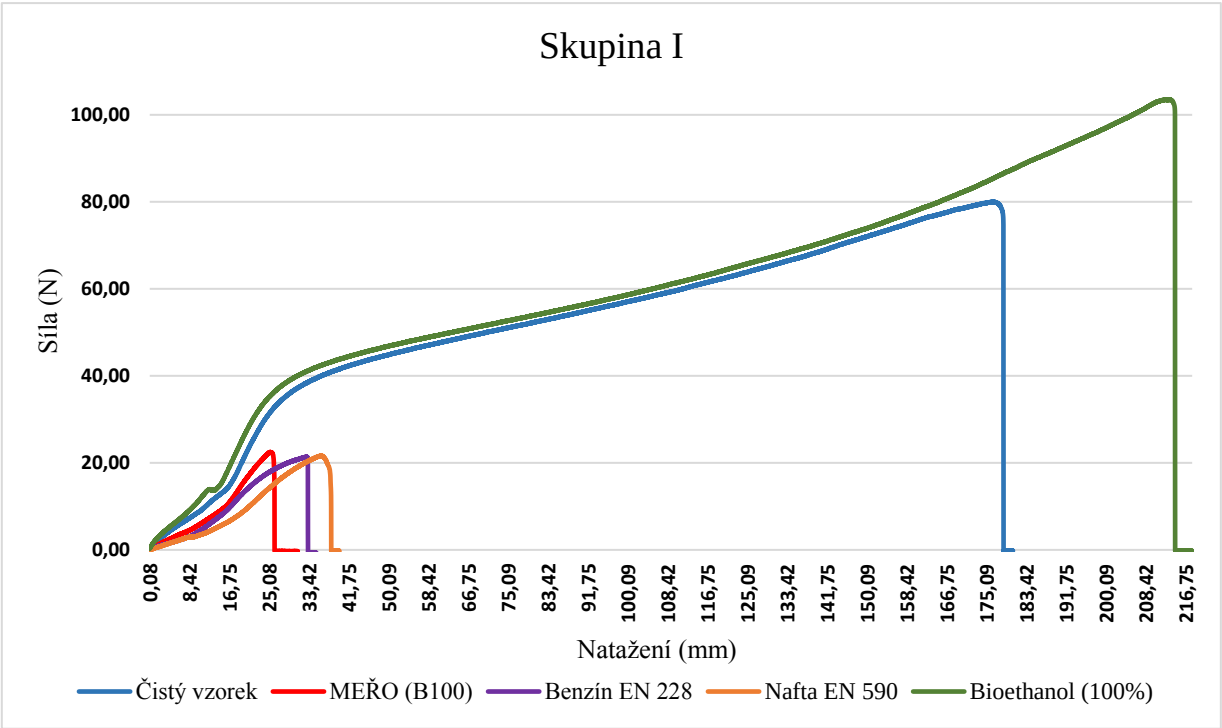
Graf VI – *Výsledky testovací skupiny F*



Graf VII – *Výsledky testovací skupiny G*



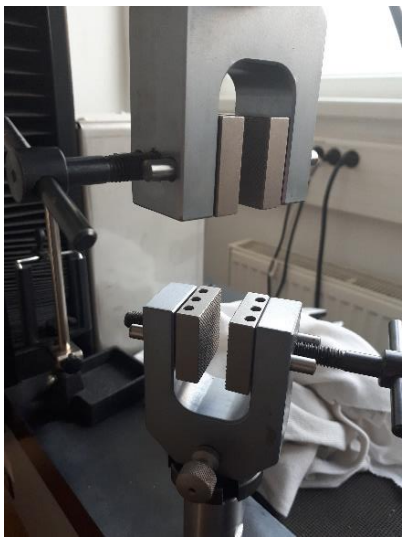
Graf VIII – *Výsledky testovací skupiny H*



Graf IX – *Výsledky testovací skupiny I*

Obrázek 4 – *Příprava první části vzorků do lázně*

Obrázek 5 – *Plně zanořené vzorky*



Obrázek 6 – *Trhací aparatura*

Obrázek 7 – *Vzorky vyjmuté z lázně (skupina A)*

Obrázek 8 - *Rozdělení vzorků skupin C a D na trhatelné části*

Obrázek 9,10 – *Trhání vzorků skupiny C (vlevo), Trhání vzorků skupiny G (vpravo)*

10.2. Zmíněné normy

ČSN EN 228 (656505) - Motorová paliva - Bezolovnaté automobilové benziny - Technické požadavky a metody zkoušení

ČSN EN 14214+A1 (656507) - Motorová paliva - Methylestery mastných kyselin (FAME) pro vznětové motory - Technické požadavky a metody zkoušení

ČSN EN 14112 (588819) - Deriváty tuků a olejů - Methylestery mastných kyselin (FAME) - Stanovení oxidační stability (zrychlený oxidační test)

ČSN EN 590 (656506) - Motorová paliva. Motorové nafty. Technické požadavky a metody zkoušení

ASTM D6468 - 08(2019) - Standard Test Method for High Temperature Stability of Middle Distillate Fuels

ASTM D4625 - 16e1 - Standard Test Method for Middle Distillate Fuel Storage Stability at 43 °C (110 °F)

ČSN EN ISO 3104 (656216) - Kapalné ropné výrobky - Stanovení klimatické viskozity a výpočet dynamické viskozity

ČSN EN ISO 3675 (656011) - Ropa a kapalné ropné výrobky - Laboratorní stanovení hustoty - Stanovení hustoměrem

ČSN EN ISO 3656 (588796) - Živočišné a rostlinné tuky a oleje - Stanovení absorbance ultrafialového záření

ISO 21507:2010 - Earth-moving machinery — Performance requirements for non-metallic fuel tanks

ASTM D130 - 04 - Standard Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test

ČSN 03 8452 (038452) - Ochrana proti korozi. Inhibitory koroze kovů a slitin v neutrálních vodních prostředích. Laboratorní metody stanovení ochranné účinnosti

ČSN EN ISO 12205 (656183) - Ropné výrobky - Stanovení oxidační stability středních destilátů

ČSN EN 14104 (588811) - Deriváty tuků a olejů - Methylestery mastných kyselin - Stanovení čísla kyselostiČSN EN 14103 (58 8810) Deriváty tuků a olejů – Methylestery mastných kyselin - Stanovení obsahu esteru a methylesteru kyseliny linolenové

ASTM D664-89 - Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration

ASTM D6751 - 20a - Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels

ČSN EN ISO 27107 (588778) - Živočišné a rostlinné tuky a oleje - Stanovení peroxidového čísla - Potenciometrické stanovení koncového bodu

ČSN EN ISO 6246 (656198) - Ropné výrobky - Obsah pryskyřičných látek v palivech z lehkých a středních destilátů - Metoda odpařování tryskou

10.3. Seznam tabulek a grafů

Tabulka I – porovnání vlastností bioethanolu E85 s natural 95
Tabulka II – Porovnání vybraných vlastností MEŘO a motorové nafty
Tabulka III – Porovnání vlastností paliv za studena
Tabulka IV – porovnání korozní rychlosti kovů za působení biodieselu, různé studie
Tabulka V. – Porovnání naměřených hodnot pro skupinu vzorků A (PVC)
Tabulka VI. – Porovnání naměřených hodnot pro skupinu vzorků B (PVC)
Tabulka VII. – Porovnání naměřených hodnot pro skupinu vzorků C
Tabulka VIII. – Porovnání naměřených hodnot pro skupinu vzorků D
Tabulka IX. – Porovnání naměřených hodnot pro skupinu vzorků E
Tabulka X. – Porovnání naměřených hodnot pro skupinu vzorků F
Tabulka XI. – Porovnání naměřených hodnot pro skupinu vzorků G
Tabulka XII. – Porovnání naměřených hodnot pro skupinu vzorků H
Tabulka XII. – Porovnání naměřených hodnot pro skupinu vzorků I
Graf I – Výsledky testovací skupiny A
Graf II – Výsledky testovací skupiny B
Graf III – Výsledky testovací skupiny C
Graf IV – Výsledky testovací skupiny D
Graf V – Výsledky testovací skupiny E
Graf VI – Výsledky testovací skupiny F
Graf VII – Výsledky testovací skupiny G
Graf VIII – Výsledky testovací skupiny H
Graf IX – Výsledky testovací skupiny I

10.4. Seznam obrázků

Obrázek I – Příklad konverzního kitu (ELOTEC EC 85)
Obrázek II – Proces transesterifikace biodieselu
Obrázek III – Příklad Dielsovy-Alderovy reakce dienu a dienofilu
Obrázek IV – Porovnání korozního vlivu paliv na ocel za různých teplot (27, 50, 80 °C) po různý čas (A – 30, B – 60, C – 120 dnů)
Obrázek V– Schéma palivového filtru
Obrázek VI – Schéma přímého vstřikování benzinu, systém GDI
Obrázek 1 – Průběh trhací zkoušky skupiny B
Obrázek 2 – Průběh trhací zkoušky skupiny E
Obrázek 3 – Průběh trhací zkoušky skupiny I
Obrázek 4 – Příprava vzorků do lázně
Obrázek 5 – Plně zanořené vzorky
Obrázek 6 – Trhací aparatura
Obrázek 7 – Vzorky skupiny A vyjmuté z lázně
Obrázek 8 – Rozdělení vzorků skupin C a D na trhatelné části

Obrázek 9 – Trhání vzorků skupiny C
Obrázek 10 – Trhání vzorků skupiny G

10.5. Seznam použité literatury:

[1] HROMÁDKO, Jan, Jiří HROMÁDKO, Petr MILER, Vladimír HÖNIG a Pavel ŠTĚRBA. Využití bioethanolu jako paliva ve spalovacích motorech. *Chemické Listy*. 2011, **105**(2), 122–128. ISSN 00092770.

[2] FLEXCAR.CZ. Přestavba na ethanol e85 [online]. Dostupné z: http://www.flexcar.cz/prestavba-na-ethanol-e85.

[3] HENDRYCH, Karel. Bionafta a její používání v provozu. *Profi Press s. r. o.* [online]. 2013. Dostupné z: https://www.zemedelec.cz/bionafta-a-jeji-pouzivani-v-provozu/.

[4] OF, Faculty a Mechanical ENGINEERING. Vysoké učení technické v Brně. 2010.

[5] ČESKÁ RAFINÉRSKÁ. *Bezpečnostní list - Motorová nafta* [online]. 2012. Dostupné: https://www.ceproas.cz/public/files/userfiles/Produkty_sluzby/Motorova_nafta.pdf.

[6] PREOL. Bezpečnostní list - FAME. 2020, (453), 1–15.

[7] VÍŠEK, LUBOŠ a MICHAL POKORNÝ. Výroba esterů mastných kyselin (bionafty) z odpadních živočisných tuků. *Chemické Listy*. 2013, **107**, 476–478.

[8] VÍTKOVÁ, Zdeňka. *Kapalná biopaliva a jejich možná výroba z bioodpadů* [online]. B.m., 2007. Univerzita Karlova. Dostupné z: https://dspace.cuni.cz/bitstream/handle/20.500.11956/100338/130240010.pdf?sequence=1.

[9] DOLEŽAL, Marek. *Chemie potravin - Reakce lipidů* [online]. nedatováno. Dostupné z: https://web.vscht.cz/~dolezala/CHPP/7 Reakce lipidů.pdf.

[10] MOFIJUR, M., Mohammad G. RASUL, N. M.S. HASSAN, H. H. MASJUKI, M. A. KALAM a H. M. MAHMUDUL. Assessment of physical, chemical, and tribological properties of different biodiesel fuels. *Clean Energy for Sustainable Development: Comparisons and Contrasts of New Approaches* [online]. 2017, 441–463. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-805423-9.00014-4.

[11] PULLEN, James a Khizer SAEED. An overview of biodiesel oxidation stability. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2012, **16**(8), 5924–5950. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2012.06.024.

[12] MUŽÍKOVÁ, Zlata. Oxidační stabilita kapalných motorových paliv a biopaliv. *Chemicke Listy*. 2013, **107**(6), 450–455. ISSN 00092770.

[13] WAYNICK, J. Andrew. Characterization of biodiesel oxidation and oxidation products. *Technical Literature Review*. 2005, (August), 1–51.

[14] WESTBROOK, S. R. Evaluation and comparison of test methods to measure the oxidation stability of neat biodiesel. *Related Information: Work performed by Southwest Research Institute, San Antonio, Texas* [online]. 2005, (November). Dostupné z: http://www.osti.gov/servlets/purl/861419-jeIlMC/.

[15] IMAHARA, Hiroaki, Eiji MINAMI, Shusaku HARI a Shiro SAKA. Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. *Fuel* [online]. 2008, **87**(1), 1–6. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2007.04.003.

[16] LIN, Ronghong a Lawrence L. TAVLARIDES. Thermal stability and decomposition of diesel fuel under subcritical and supercritical conditions. *Journal of Supercritical Fluids* [online]. 2013, **75**, 101–111. ISSN 08968446. Dostupné z: doi:10.1016/j.supflu.2012.12.026.

[17] KNOTHE, Gerhard a Robert O DUNN. Dependence of oil stability index of fatty compounds on their structure and concentration and presence of metals. *Journal of the American Oil Chemists' Society* [online]. 2003, **80**(10), 1021–1026. ISSN 1558-9331. Dostupné z: doi:10.1007/s11746-003-0814-x.

[18] MARCHETTI, Jorge Mario. Biodiesel production technologies. *Biodiesel Production Technologies*. 2010, (July), 1–166.

[19] BOUAID, Abderrahim, Mercedes MARTINEZ a Jose ARACIL. Production of biodiesel from bioethanol and Brassica carinata oil: oxidation stability study. *Bioresource technology* [online]. 2009, **100**(7), 2234–2239. ISSN 1873-2976 (Electronic). Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2008.10.045.

[20] KNOTHE, Gerhard. Analyzing biodiesel: standards and other methods. *Journal of the American Oil Chemists' Society* [online]. 2006, **83**(10), 823–833. ISSN 1558-9331. Dostupné z: doi:10.1007/s11746-006-5033-y.

[21] GRABOSKI, Michael S a Robert L MCCORMICK. Combustion of fat and vegetable oil derived fuels in diesel engines. *Progress in Energy and Combustion Science* [online]. 1998, **24**(2), 125–164. ISSN 0360-1285. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/S0360-1285(97)00034-8.

[22] MONYEM, Abdul a Jon GERPEN. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. *Biomass and Bioenergy* [online]. 2001, **20**, 317–325. Dostupné z: doi:10.1016/S0961-9534(00)00095-7.

[23] KOMARIAH, L. N., F. HADIAH, F. APRIANJAYA a F. NEVRIADI. Biodiesel effects on fuel filter; Assessment of clogging characteristics. *Journal of Physics: Conference Series* [online]. 2018, **1095**(1). ISSN 17426596. Dostupné z: doi:10.1088/1742-6596/1095/1/012017.

[24] MERRIAM-WEBSTER. *Definition of cloud point* [online]. Dostupné z: https://www.merriam-webster.com/dictionary/cloud point.

[25] LEE, J.-H. a Y.-Z. LEE. Diesel cold flow evaluation using design of experiment. *International Journal of ...* [online]. 2015, **16**(3), 471–478. ISSN 1976−3832. Dostupné z: doi:10.1007/s12239−015−0049−7.

[26] NURUL KOMARIAH, Leily, MARWANI, Sucia APRISAH a Yangia S.L. ROSA. Storage tank materials for biodiesel blends; The analysis of fuel property changes. *MATEC Web of Conferences* [online]. 2017, **101**. ISSN 2261236X. Dostupné z: doi:10.1051/matecconf/201710102012.

[27] FREGOLENTE, P. B.L., M. R. WOLF MACIEL a L. S. OLIVEIRA. Removal of water content from biodiesel and diesel fuel using hydrogel adsorbents. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* [online]. 2015, **32**(4), 895–901. ISSN 01046632. Dostupné z: doi:10.1590/0104-6632.20150324s20140142.

[28] RYŠAVÝ, Jiří. *Využití alternativních paliv v automobilovém průmyslu* [online]. B.m., 2015. VŠB – Technická univerzita Ostrava. Dostupné z: https://dspace.vsb.cz/bitstream/handle/10084/109759/RYS0038_FS_B2341_3904R016_2015.pdf?sequence=1.

[29] WYMAN, Charles E. *Handbook on bioethanol : production and utilization*. London: CRC Press Taylor & Francis Group, 1996. ISBN 1-56032-553-4.

[30] SELVEK, Adam. *Doprava paliva* [online]. B.m., 2014. VYSOKÁ ŠKOLA BÁŇSKÁ – TECHNICKÁ UNIVERZITA OSTRAVA. Dostupné z: https://dspace.vsb.cz/bitstream/handle/10084/105072/SEL0022_FS_B2341_2302R007_2014.pdf?sequence=1.

[31] A. GROYSMAN. *Corrosion for everybody* [online]. B.m.: Springer Science+Business Media, 2009. ISBN 978-90-481-3476-2. Dostupné z: doi:10.1007/978-90-481-3477-9.

[32] LABECKAS, Gvidonas a Stasys SLAVINSKAS. The effect of rapeseed oil methyl ester on direct injection Diesel engine performance and exhaust emissions. *Energy Conversion and Management* [online]. 2006, **47**(13–14), 1954–1967. ISSN 01968904. Dostupné z: doi:10.1016/j.enconman.2005.09.003.

[33] MATĚJOVSKÝ, Lukáš, Petr BAROŠ, Milan POSPÍŠIL, Jan MACÁK, Petr STRAKA a Daniel MAXA. TESTOVÁNÍ KOROZIVNÍCH VLASTNOSTÍ LIHOBENZÍNOVÝCH SMĚSÍ NA OCELI, HLINÍKU, MĚDI A MOSAZI. 2013, **5**, 54–62.

[34] M.A. FAZAL, A.S.M.A. HASEEB, H.H. Masjuki. *Comparative corrosive characteristics of petroleum diesel and palm biodiesel for automotive materials* [online]. Issue 10. 2010. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.04.016.

[35] JIN, Dingfeng, Xuehua ZHOU, Panpan WU, Li JIANG a Hongliang GE. Corrosion behavior of ASTM 1045 mild steel in palm biodiesel. *Renewable Energy* [online]. 2015, **81**, 457–463. ISSN 18790682. Dostupné z: doi:10.1016/j.renene.2015.03.022.

[36] THANGAVELU, Saravana Kannan, Abu Saleh AHMED a Farid Nasir ANI. Impact of metals on corrosive behavior of biodiesel-diesel-ethanol (BDE) alternative fuel. *Renewable Energy* [online]. 2016, **94**, 1–9. ISSN 18790682. Dostupné z: doi:10.1016/j.renene.2016.03.015.

[37] METROHM AG. *Biofuel analysis* [online]. 2015. Dostupné z: https://www.metrohm.com/en/documents/80005149.

[38] ZULETA, Ernesto C., Libia BAENA, Luis A. RIOS a Jorge A. CALDERÓN. The oxidative stability of biodiesel and its impact on the deterioration of metallic and polymeric materials: A review. *Journal of the Brazilian Chemical Society* [online]. 2012, **23**(12), 2159–2175. ISSN 16784790. Dostupné z: doi:10.1590/S0103-50532012001200004.

[39] NGUYEN, Xuan Phuong a Hai Nam VU. Corrosion of the metal parts of diesel engines in biodiesel-based fuels. *International Journal of Renewable Energy Development* [online]. 2019, **8**(2), 119–132. ISSN 22524940. Dostupné

z: doi:10.14710/ijred.8.2.119-132.

[40] FAZAL, M. A., A. S.M.A. HASEEB a H. H. MASJUKI. Effect of different corrosion inhibitors on the corrosion of cast iron in palm biodiesel. *Fuel Processing Technology* [online]. 2011, **92**(11), 2154–2159. ISSN 03783820. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuproc.2011.06.012.

[41] GONZÁLEZ PRIETO, L. E., P. A. SORICHETTI a S. D. ROMANO. Electric properties of biodiesel in the range from 20 Hz to 20 MHz. Comparison with diesel fossil fuel. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2008, **33**(13), 3531–3537. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2007.10.036.

[42] SINGH, B., John KORSTAD a Y. C. SHARMA. A critical review on corrosion of compression ignition (CI) engine parts by biodiesel and biodiesel blends and its inhibition. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2012, **16**(5), 3401–3408. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2012.02.042.

[43] MÜLLER, Miroslav, Vladimír ŠLEGER, Martin PEXA a Petr VALÁŠEK. Hodnocení mechanických vlastností elastomerního těsnění pro palivové soustavy vystavené vlivu biopaliv. *Listy Cukrovarnické a Řepařské*. 2016, **132**(11), 350–355. ISSN 12103306.

[44] TERRY, B. Impact of Biodiesel on Fuel System Component Durability. *Technical Report CRC Project No. AVFL-2a* [online]. 2005, **44**(0), 149. Dostupné z: http://www.nrel.gov/docs/fy06osti/39130.pdf.

[45] MZW. Fuel Filter: The Ultimate Guide. *MzwMotor.com* [online]. 2020. Dostupné z: https://mzwmotor.com/fuel-filter-guide/#c2.

[46] ANM. Palivové filtry - Prevence je lepší než oprava. *MotoFocus.cz* [online]. 2018. Dostupné z: https://motofocus.cz/vyrobci/44062,prevence-je-lepsi-nez-oprava.

[47] GSCHEIDLE, Rolf. *Příručka pro automechanika*. B.m.: Europa Sobotáles, 2007. ISBN 8086706176.

[48] DUNN, Robert O. Antioxidants for improving storage stability of biodiesel. *Wiley InterScience* [online]. 2008, (2), 304–318. Dostupné z: doi:10.1002/bbb.83.

[49] TANG, Haiying, Nadia ABUNASSER, Anfeng WANG, Bradley R. CLARK, Kapila WADUMESTHRIGE, Sidong ZENG, Manhoe KIM, Steven O. SALLEY, Gary HIRSCHLIEB, John WILSON a K. Y. SIMON NG. Quality survey of biodiesel blends sold at retail stations. *Fuel* [online]. 2008, **87**(13–14), 2951–2955. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2008.04.029.

[50] BANNISTER, C. D., C. J. CHUCK, M. BOUNDS a J. G. HAWLEY. Oxidative stability of biodiesel fuel. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering* [online]. 2011, **225**(1), 99–114. ISSN 09544070. Dostupné z: doi:10.1243/09544070JAUTO1549.

[51] DODOS, G. S., T. KONSTANTAKOS, S. LONGINOS a F. ZANNIKOS. Effects of microbiological contamination in the quality of biodiesel fuels. *Global Nest Journal* [online]. 2012, **14**(2), 175–182. ISSN 11084006. Dostupné z: doi:10.30955/gnj.000856.

[52] SCHMIDT, Margret. *Filter Blocking , Biofuels , Microbs* [online]. 2009. Dostupné z: https://www.google.com/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=&ved=2ahUKEwjWg4SCsoXwAhXO2KQKHQJLBZ8QFjAAegQIAhAD&url=http%3A%2F%2Fwww.dti.dk%2F_root%2Fmedia%2F35486_Margret%2520Schmidt.pdf&usg=AOvVaw1PxZzPfBlq5AXXfPtiGQnC.

[53] MCCORMICK, R. L. a S. R. WESTBROOK. Empirical study of the stability of biodiesel and biodiesel blends: Milestone report. *Biodiesel Fuels Reexamined*. 2011, (May), 199–280.

[54] FAZAL, M. A., A. S.M.A. HASEEB a H. H. MASJUKI. A critical review on the tribological compatibility of automotive materials in palm biodiesel. *Energy Conversion and Management* [online]. 2014, **79**, 180–186. ISSN 01968904. Dostupné z: doi:10.1016/j.enconman.2013.12.002.