
Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra chemie



**Česká zemědělská
univerzita v Praze**

Biopaliva II. generace pro pohon spalovacích motorů

Disertační práce

**Ing. et Ing. Michal Obergruber
Zemědělská chemie**

doc. Ing. Vladimír Hönig, Ph.D. et Ph.D.

© 2023 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou disertační práci "Biopaliva II. generace pro pohon spalovacích motorů" jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího disertační práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autor uvedené disertační práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

V Praze dne 10.5.2023

Poděkování

Rád(a) bych tímto velice poděkoval svému školiteli doc. Ing. Vladimíru Hönigovi, Ph.D. et Ph.D. za jeho obětavý přístup, neutuchající zápal pro výzkum, vynikající spolupráci a v neposlední řadě příležitost objevit, co je to věda a jak být vědcem. Rád bych také poděkoval rodičům, bratrovi a své úžasné přítelkyni za jejich podporu, bez kterých bych doktorát nikdy nezačal studovat.

Biopaliva II. generace pro pohon spalovacích motorů

Souhrn

Využívání vysokoprocentních směsí alkoholů v zážehových motorech má pozitivní vliv na celkové emise, ale zvyšuje se spotřeba paliva. Využitím vyšších alkoholů se spotřeba tolik nezvýší a zároveň je také dosaženo snížení emisí. Místo bioethanolu se ukazuje vhodnější použít biobutanol, jelikož má vyšší výhřevnost, je možné ho za současné legislativy více přimíchávat do benzínu a je z hlediska manipulace bezpečnější. Výroba alkoholů přimíchávaných do paliv se v současné době provádí kvašením jednoduchých cukrů z potravinářské biomasy, ale vhodnější variantou se ukazuje využití lignocelulózového materiálu, příp. odpadů. Tato technologie je náročnější, nicméně do budoucna vhodnější volbou.

Klíčová slova: paliva, bioethanol, biobutanol, odpady, benzín, spalovací motor.

Biofuels II. generation for using in combustion engines

Summary

The use of high-percentage alcohol mixtures in petrol engines has a positive effect on overall emissions, but fuel consumption increases. The use of higher alcohols does not increase consumption that much and at the same time reduces emissions as well. Instead of bioethanol, it turns out to be more suitable to use biobutanol, as it has a higher calorific value, it is possible to mix it more into gasoline under current legislation and it is safer to handle. The production of alcohols mixed into fuels is currently carried out by fermentation of simple sugars from food biomass, but a more suitable variant is the use of lignocellulosic material, or waste. This technology is a more demanding, but more suitable choice in the future.

Keywords: fuels, bioethanol, biobutanol, waste, gasoline, internal combustion engine.

Obsah

| | |
|---|-----------|
| ÚVOD | 1 |
| 1. SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY | 2 |
| 1.1. ROPA, PALIVA A POHONNÉ HMOTY | 2 |
| 1.2 BIOMASA | 3 |
| 1.2.1 Biomasa záměrně pěstovaná..... | 4 |
| 1.2.2 Biomasa odpadní | 6 |
| 1.3 BIOPALIVA | 6 |
| 1.3.1 Historie | 6 |
| 1.3.2 Klasifikace biopaliv | 7 |
| 1.3.3 Konvenční paliva a biopaliva | 9 |
| 1.3.4 Pokročilá biopaliva..... | 21 |
| 1.4 LEGISLATIVA EVROPSKÉ UNIE | 33 |
| 1.4.1 Euro normy | 39 |
| 1.5 LEGISLATIVA V ČESKÉ REPUBLICE | 45 |
| 1.6 STRATEGIE 2020, 2030 A 2050..... | 47 |
| 1.7 KRITÉRIA UDRŽITELNOSTI..... | 49 |
| 1.8 ZÁKON O ODPADECH A STRATEGICKÉ ZMĚNY V ODPADOVÉM HOSPODÁŘSTVÍ ... | 50 |
| 1.9 DAŇOVÁ POLITIKA A SPOTŘEBNÍ DANĚ..... | 52 |
| 2. CÍL DISERTAČNÍ PRÁCE | 55 |
| 2.1 CÍL DISERTAČNÍ PRÁCE A VÝZKUMNÁ OTÁZKA | 55 |
| 2.2 HYPOTÉZY DISERTAČNÍ PRÁCE | 55 |
| 3. METODIKA DISERTAČNÍ PRÁCE | 56 |
| 3.1 METODY MĚŘENÍ A MĚŘÍCÍ ZAŘÍZENÍ..... | 56 |
| 3.1.1 Oktanové číslo..... | 56 |
| 3.1.2 Cetanové číslo..... | 59 |
| 3.1.3 Cetanový index..... | 61 |
| 3.1.4 Tlak par podle Reida..... | 61 |
| 3.1.5 Bod vzplanutí | 62 |
| 3.1.6 Teplota vznícení | 63 |
| 3.1.7 Meze hořlavosti..... | 64 |
| 3.1.8 Kinematická viskozita | 64 |
| 3.1.9 Ztráta filtrovatelnosti CFPP..... | 65 |
| 3.1.10 Bod zákalu..... | 65 |
| 3.1.11 Mazivost..... | 65 |
| 3.1.12 Voda v alkoholech..... | 66 |
| 3.1.13 Měření emisí | 66 |

| | |
|--|------------|
| 4. VÝSLEDKY | 67 |
| 4.1 FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ VLASTNOSTI BIOBUTANOLU JAKO POKROČILÉHO BIOPALIVA..... | 67 |
| 4.2 LIGNOCELULÓZOVÝ BIOETANOL A BIOBUTANOL JAKO BIOSLOŽKA DO MOTOROVÉ NAFTY | 89 |
| 4.3 HYDROGENOVANÝ ROSTLINNÝ OLEJ JAKO PALIVO Z ODPADNÍCH MATERIÁLŮ . | 107 |
| 4.4 ENERGETICKÁ ANALÝZA VODÍKU JAKO PALIVA V ČESKÉ REPUBLICCE | 124 |
| 5. DISKUSE | 135 |
| 5.1 VÝSLEDKY VÝZKUMU | 135 |
| 5.1 ZODPOVĚZENÍ HYPOTÉZ..... | 138 |
| 5.1.1 Hypotéza 1 | 138 |
| 5.1.1 Hypotéza 2 | 139 |
| 6. ZÁVĚR | 140 |
| 7. ZDROJE | 144 |

Úvod

Současná globální situace vede k celospolečenskému přijímání faktu, že je nutné modernizovat způsob získávání energie. Klimatické změny a energetická bezpečnost jsou v popředí zájmů jednotlivých národů, což ovlivňuje sociální, ekonomická i politická rozhodnutí. Proto je nutné se více zaměřit na výzkum a vývoj inovativních energetických alternativ, které mají potenciál zabránit problémům s globálními změnami a energetickou bezpečností.

Od průmyslové revoluce byly energetické požadavky světa naplňovány především spalováním fosilních paliv. V důsledku toho docházelo k postupnému zvyšování emisí skleníkových plynů, což mělo za následek řadu problémů souvisejících se změnou klimatu. Příkladem může být narušení meteorologických systémů, zvýšených hladin moří a pobřežních záplav, ztráty biologické rozmanitosti a dopadů na lidské zdraví. Ve spojení s otázkami týkajícími se změny klimatu byla věnována pozornost také šetření aktuálního stavu tradičních energetických zásob a ukazuje se, že i ty se postupně vyčerpávají. Rostoucí ceny fosilních paliv a rostoucí mezinárodní tlak na zmírňování změn klimatu zdůraznily nutnost hledání obnovitelného zdroje energie. Na základě teoretických znalostí a praktických důkazů o důsledcích získaly obnovitelné energie v posledním desetiletí významnou pozornost.

Evropská unie má už mnoho let za cíl využívání alternativních zdrojů a snižování emisí. Jsou podporovány různé dotace a daňové podpory pro tyto iniciativy s cílem snížit závislost na neobnovitelných zdrojích energie, ať už jde o výstavbu větrných nebo fotovoltaických elektráren, tak o využívání alternativních paliv v dopravě.

Pro pohon vozidel jsou v současnosti rozšířená především biopaliva první generace, tj. bioetanol a bionafta vyráběná z potravinářských zdrojů. U nich proto existuje konkurenční využití, které v dlouhodobém horizontu nemůže být udržitelné. Na rozdíl od biomasy specificky pěstované pro energetické účely lze využít odpadní biomasy, nepotravinářské biomasy a odpadů dostupných jako vedlejší produkt jiných procesů. Z těchto odpadů a zbytků lze stále vytvořit značné množství obnovitelné energie. Zpracováním lze získat bioplyn, bionaftu a bioalkoholy ve stejné kvalitě, ale s řádově menšími emisemi. Zároveň se tím podporuje cirkulární ekonomika, snižuje se závislost na cizích zdrojích a přirozeně se snižuje skládkování odpadů.

1. Současný stav řešené problematiky

1.1. Ropa, paliva a pohonné hmoty

Ropa je kapalná směs uhlovodíků fosilního původu. Jde o surovinu těženou z podzemních nalezišť vrtů. Surová ropa sestává z uhlovodíků a směsí heterocyklických sloučenin obsahujících v molekule kyslík, síru nebo dusík, které jsou za normálních podmínek (teplota, tlak) v plynném, kapalném nebo pevném stavu v závislosti na typu sloučeniny. Je to olejovitá kapalina většinou černé, výjimečně žlutohnědé barvy. Pevné látky obsažené v ropě jsou tuhé uhlovodíky jako např. parafíny, cerezíny a látky asfaltické povahy. Plyny rozpuštěné v ropě jsou především propan, butan, oxid uhličitý, sirovodík, methan, ethan apod. Síra a sirmé sloučeniny se vyskytují nejčastěji ve formě sulfanu, merkaptanů, thiofenů, disulfidů, ale výjimečně i kyslíkatých sloučenin síry (sulfonové kyseliny) a elementární síry. Nerozpuštěné plyny přítomné společně s ropou se souhrnně nazývá zemní plyn. Nachází se v hloubkách až několik stovek metrů obvykle mezi dvěma nerozpustnými vrstvami okolních hornin.

Existují dvě skupiny teorií o původu ropy. První kategorie zahrnuje teorie tvrdící, že ropa má organický původ. Druhá, že ropa má anorganický původ. Podle anorganických teorií, které mají dnes jen historický význam, pochází ropa z ethynu (acetylen), který vznikl v díky reakcí horké vody a zředěných kyselin působících na karbidy. V přítomnosti látek působících jako katalyzátory, byl ethyn vázán za vysokých teplot a tlaků na uhlovodíky, z nichž se skládá ropa.

Podle organické teorie ropa pochází ze zbytků živých organismů, tj. rostlin a živočichů. Živé organismy, z nichž ropa pochází, žily v mořích a jezerech. Byly to řasy, plankton a zbytky zvířat. Odumřelé organismy se hromadili na dně moří a jezer. Řeky, které do nich tekly, přinesly bláto a písek, který se usadil na mrtvých organismech. Jak rostla tloušťka nánosů bahna a písku, tlak se zvyšoval. Bez přítomnosti kyslíku neprobíhal aerobní rozklad mrtvých organismů, docházelo pouze k anaerobním reakcím vlivem bakterií. Organický materiál se postupně rozpadal na jednodušší organické sloučeniny, čímž byla vyprodukována ropa a zemní plyn.

Lokalitty dnešních ložisek ropy a zemního plynu lze nalézt na mnoha místech po celém světě. Naleziště jsou v kontinentálních oblastech (Texas, Sibiř, planina Panonie atd.), na zaplavených částech kontinentů podél pobřeží moří (Mexiko, Venezuela, Alžírsko, Libye, Irán, Irák, Kuvajt, Spojené arabské emiráty, Saúdská Arábie, Nigérie atd.) nebo v mořích (Severní moře, Kaspické moře, Atlantský oceán a Tichý oceán) (Ceriþc 2012).

Rařinace ropy probíhá v rařinériích, na které mohou navazovat petrochemické závody. Ropa se nejdřívě odsoluje a poté se atmosférickou a vakuovou destilací rozdestiluje na několik užších frakcí, které se následně zpracovávají odděleně. Základem zpracování ropy

je frakční destilace, při níž jsou odděleny jednotlivé složky uhlovodíků podle jejich bodu varu (oEnergetice.cz 2015).

1.2 Biomasa

Výroba energie z obnovitelných zdrojů je založena na zachycování energie přicházející přímo nebo nepřímo ze slunce, jako v případě výroby energie fotovoltaickými, solárními, větrnými nebo biomasovými technologiemi. Podmínkou pro výrobu energie z biomasy je definice biomasy, jak je vyráběna a kde je získávána (Bonechi et al. 2017).

Termín "biomasa" označuje organickou hmotu rostlinného nebo živočišného původu, přirozenou nebo pěstovanou lidmi, pozemního i mořského původu, produkovanou přímo nebo nepřímo procesem fotosyntézy zahrnujícím chlorofyl. Obecně lze biomasu definovat jako cokoli, co má organickou matici. Termín biomasa tedy identifikuje velké množství heterogenních materiálů a matic. Abychom omezili rozsah této definice, bereme v úvahu pouze biomasu rostlinného původu a konkrétně zemědělské a agroprůmyslové zbytky a odpady, energetické plodiny a lesní zbytky. Koncept energie z biomasy skutečně považuje biomasu za obnovitelný energetický produkt získaný jako vedlejší produkt primárního produktu, například prořezávání ovocných stromů nebo sláma jako vedlejší produkt při výrobě obilovin. Samotná potenciální celosvětová dostupnost nevyužité biomasy by mohla poskytnout 10 až 20 % primární energetické potřeby planety (Bonechi et al. 2017).

Biomasa je všeobecně dostupná, a proto je strategickým zdrojem v případě nedostatku tradičních energetických zdrojů. Tato energie by také mohla pomoci snížit celkové náklady na energii a poptávku po energii z fosilních zdrojů. Dalším pozitivním přínosem by mohlo být snížení emisí skleníkových plynů do atmosféry, jelikož kompletní cyklus výroby, zpracování a využití této látky má teoreticky nulovou bilanci oxidu uhličitého. I přestože je biomasa prvním palivem lidstva a byla spalována po tisíciletí, stále nebyla vyvinuta metoda pro její správné využití moderními technologiemi. To proto, že biomasa je zbytková část různých plodin a tyto zbytky se výrazně liší makroskopicky i na molekulární úrovni. Musíme také zvážit, že kromě strukturálních složek obsahují zbytky z plodin a potravinářského průmyslu často bioaktivní látky, jako jsou antioxidanty, flavonoidy, lignany a karotenoidy, které by mohly být extrahovány. Tato možnost by závisela na ekonomické a environmentální udržitelnosti čištění a opětovného využití těchto zdrojů (Bonechi et al. 2017).

Význam energie z obnovitelných zdrojů stále vzrůstá. Biomasa je přitom nejdůležitější forma, neboť se odhaduje, že zaujímá v rámci všech obnovitelných zdrojů (jako je voda, vítr, slunce apod.) kolem 75 %. V současné době se biomasa využívá především pro výrobu tepla. Zdrojem jsou nyní hlavně vedlejší nebo odpadní hmoty, jako např. sláma obilnin a řepky, nebo dřevní štěpka z lesních nebo dřevozpracujících podniků. S předpokládaným perspektivním rozvojem oboru fytoenergetiky ale bude nutné zajistit dostatek rostlinné hmoty z cíleně pěstovaných tzv. energetických rostlin (Petříková 2000).

1.2.1 Biomasa záměrně pěstovaná

Pro technické plodiny, které se pěstují za účelem získání energie, se vžil název energetické plodiny. V současné době nadprodukcí potravin a výrazné potřeby „zezelenění“ průmyslu a zemědělské výroby významně vzrostla úloha technických a energetických plodin, což našlo odezvu v rozsáhlé podpoře jejich pěstování ve státech EU (Šedivý 2008).

Nejrozšířenější způsob získávání fytohmoty z cíleně pěstovaných rostlin k přímému spalování, je zakládání plantáží rychle rostoucích dřevin, jako jsou topoly a vrby, příp. i další dřeviny. Plantáže energetických dřevin jsou výhodné z hlediska zpracování pro následné využití, protože je dříví soustředěno na jednom místě, čímž se usnadní jeho zpracování. Nejčastějším způsobem zpracování je štěpkování na štěpku určité délky (Celjak & Boháč 2008).

Dřevní hmota všech stromů má při shodném obsahu vody přibližně stejnou výhřevnost (tab. 1.1.). Protože jsou ale objemové hmotnosti dřeva různých stromů rozdílné, je také rozdílné množství tepelné energie, kterou lze uvolnit ze stejného objemu dřevní hmoty.

Tabulka 1.1. Energetický obsah vybraných dřevin (Jandačka & Malcho 2007).

| Druh paliva | Výhřevnost paliva v suchém stavu [MJ/kg] |
|-------------|--|
| Smrk | 18,8 |
| Buk | 18,4 |
| Topol | 18,5 |
| Vrba | 18,4 |

Pro topol se v literatuře uvádí objemová hmotnost sušiny kmenové dřevní hmoty 400 kg/m^3 a výhřevnost při 25% obsahu vody 12,3 MJ/kg. Objemová hmotnost jiné formy produkce, například štěpky je rozdílná. Například při obsahu vody 25 % je uváděna objemová hmotnost dřevní hmoty topolu 530 kg/m^3 . Borovice má objemovou hmotnost 510 kg/m^3 , výhřevnost při 25% obsahu vody 13,6 MJ/kg. Buk má objemovou hmotnost sušiny 650 kg/m^3 , výhřevnost při 25% obsahu vody 12,5 MJ/kg. Čerstvě vytěžené topolové dřevo obsahuje podle druhu, lokality a stáří stromu mezi 50 až 98 % vody. Se stoupajícím obsahem vody v dřevní hmotě klesá její výhřevnost, protože stoupá množství tepla potřebného k odpaření obsažené vody.

Vysoušení dřeva jsou v podstatě dva fyzikální procesy. První je pronikání vody zevnitř na povrch dřeva, druhým je odpařování par z povrchu dřeva. Tyto procesy závisí na vlhkosti okolního vzduchu. To znamená, že vypařování probíhá tak dlouho, dokud není dosaženo rovnováhy mezi vlhkostí dřeva a vlhkostí okolí. Vliv mají také hodnoty okolní teploty a vlhkosti vzduchu a také proudění vzduchu a velikost plochy dřeva, ze které dochází k odpařování (SMA ČR 2014).

Další rozšířený způsob je pěstování nedřevní hmoty, tj. rostlin bylinného charakteru k záměrnému využívání pro energetické účely. Z dosud provozně ověřených energetických plodin se nejlépe osvědčily víceleté a vytrvalé druhy, které jsou rovněž vhodné pro omezení

eroze. Proto se přímo nabízí pěstování těchto plodin, neboť mají obdobné účinky jako travní porosty, ale na rozdíl od nich jsou efektivně využívány jako obnovitelný zdroj energie. Některé z těchto plodin jsou v zeleném či silážovaném stavu rovněž kvalitní pícniny, které by do určité míry mohly nahradit na svažitých pozemcích např. i kukuřici, nebo její produkci doplnit. Jedná se především o krmný šťovík (Rumex OK 2) a některé vytrvalé vysoce produkční trávy, např. lesknici (chrastici) rákosovitou nebo sveřep bezbranný (Petříková 2009).

Krmný šťovík je statná vytrvalá rostlina, dosahující výšky 1,5 až 2,5 m, která může od 2. roku po založení dosáhnout průměrného výnosu celé rostliny v plné zralosti 6,5 t/ha, v optimálních podmínkách přes 10 t/ha. Při dodržení správných pěstitelských postupů zajistí tato plodina dostatek fytohmoty jako vhodného paliva po několika po sobě následujících letech, a to hned od 2. roku po zasetí, aniž by musel být porost znovu zakládán. Krmný šťovík lze sklízet i na zelenou hmotu pro krmné účely nebo i jako přídavek do fermentoru při výrobě bioplynu a to opakovaně, 2–3x do roka. Energetické byliny (i ve směsi se slámou a jinými druhy rostlin) lze úspěšně lisovat do tvarovaných fytopaliv, jako jsou pelety nebo brikety, v zeleném stavu je vhodný pro výrobu bioplynu (Biom 2011).

Pro kvalitu fytopaliva je významné získání informací o energetické charakteristice jednotlivých druhů rostlin. Jako příklad jsou zde uvedeny některé druhy rostlin, u nichž bylo stanoveno spalné teplo a na základě průměrných výnosů byl pak stanoven energetický obsah. Tento přehled je uveden v tab. 1.2. (Petříková 2000).

Tabulka 1.2. Energetická charakteristika fytohmoty (Petříková 2000).

| Plodina | Spalné teplo [MJ.kg⁻¹] |
|----------------------|--|
| Světlice barvířská | 17,8 |
| Řepka (sláma) | 17,484 |
| Lnička | 18,840 |
| Čirok Hyso | 17,657 |
| Konopí seté | 18,06 |
| Komonice bílá | 19,892 |
| Šťovík krmný | 17,751 |
| Mužák prorostlý | 17,941 |
| Běloutrn kulatohlavý | 19,610 |
| Boryt barvířský | 18,500 |
| Topolovka růžová | 17,581 |
| Křídlatka | 19,444 |

Plodiny ale nemusí být využity jen jako palivo do kotlů. Naopak jsou ve velké míře využívány jako zdroj olejů nebo sacharidů, které se biologicky, příp. chemicky transformují na paliva. V současné době se pro tyto důvody využívá cukerných, resp. škrobnatých plodin (obilí, cukrové řepy, cukrové třtiny nebo brambor), resp. řepkového oleje, příp. také palmového, slunečnicového či sojového. Z těchto plodin se následně vyrábí převážně

bioethanol a methylestery mastných kyselin. Tato paliva a jejich zpracování je podrobně rozebráno v dalších kapitolách.

1.2.2 Biomasa odpadní

Globálně se ze zemědělství každoročně vyprodukuje 140 miliard metrických tun biomasy. Během této produkce vzniká odpad, který může být využitý jako zdroj pro další zpracování. Hlavní zdroje odpadu z biomasy jsou zemědělské a agroprůmyslové odpady, odpady z chovu zvířat, odpady ze zpracování potravin, lesní zbytky, komunální odpad, odpady z mořského zpracování a odpady z biotechnologického průmyslu.

Tento vysoký objem biomasy může být přeměněn na obrovské množství energie a surovin. Biomasa zemědělského odpadu přeměněná na energii může podstatně vytlačit fosilní paliva na bázi neobnovitelných zdrojů, snížit emise skleníkových plynů a poskytnout obnovitelnou energii. Biomasa je obnovitelný zdroj, který má stabilní a hojné zásoby, zejména ty zdroje biomasy, které jsou vedlejšími produkty zemědělské činnosti. S rostoucím celosvětovým bojem proti změně klimatu země nyní hledají alternativní zdroje energie, které by minimalizovaly emise skleníkových plynů. Kromě toho, že je biomasa uhlíkově neutrální, využívání biomasy pro energii snižuje závislost na spotřebě fosilních paliv, a tím přispívá k energetické bezpečnosti a zmírňování změny klimatu.

Přestože existuje rostoucí trend ve využívání biomasy pro energii a další průmyslové výrobky, biomasa je stále do značné míry nedostatečně využívána. Úkolem je proto přeměnit biomasu na zdroj energie a další využitelné produkty (Brar et al. 2014).

1.3 Biopaliva

1.3.1 Historie

První motory pro pohon automobilů překvapivě nebyly benzínové nebo diesellové, ale byly zkonstruovány pro pohon na biopaliva. Rudolf Diesel představil v roce 1898 v Paříži motor na olej z burských oříšků a na rostlinný olej se jezdilo až do roku 1920. Henry Ford zase sestavil motor na ethanol z kukuřice.

V Československu se začal líh používat k pohonu zážehových motorů ve formě dynalkolu už v roce 1922. Dynalkol byla směs 50 % kvasného lihu, 30 % benzenu a 20 % benzínu. K ceněným vlastnostem dynalkolu patřila vysoká stálost, dobrá startovatelnost a poměrně tichý běh motoru. Nevznikaly potíže s kouřivostí nebo nadměrnou tvorbou sazí, palivová směs tuhla pod -20 °C (Vacek 2009 p. 85). Dobré zkušenosti s provozem motorů poháněných dynalkolem a vysoká úroveň zemědělství s jistou mírou nadprodukce pak umožnila vznik zákona o povinném mísení lihu s pohonnými látkami, č. 85 Sb. ze dne 7. 6. 1932 a vládního nařízení č. 127 Sb. ze dne 22. 7. 1932. Tento zákon stanovil povinnost přimíchávat do veškerého klasického benzínu 20 % lihu. Jiné podobné směsi používané ve dvacátých a třicátých letech jsou: Etol, směs 50 % lihu, 25 % petroleje a 25 % etyléteru.

Natalit, směs 55 % lihu, 44,9 % etyléteri a 0,1 % amoniaku. Carburant national (francouzský přípravek), směs 50 % lihu, 49,9 % benzénu nebo benzinu a 0,1 % amoniaku. Reichskraftstoff (německý přípravek) 50 % lihu, 30 % benzénu nebo benzinu a 20 % acetonu, případně 50 % lihu a 50 % acetonu (Kára 2001). Používání lihobenzinových směsí u nás zaniklo až v roce 1950, kdy byl zákonem č. 63/1950 zrušen lihový monopol a vznikla řada vyhlášek a norem, které upravovaly oblast výroby a oběhu lihu (Trnka 2014).

Po druhé světové válce ustoupil líh do pozadí a nastoupil rozmach těžby ropy, který trval až do sedmdesátých let, kdy přišly dvě ropné krize. Od té doby začal výzkum v oblasti bionafty a bioetanolu. V České republice začal projekt podpory bioetanolu v roce 1996, nicméně reálně se přistoupilo k realizaci až se vstupem do EU. Naopak metylester řepkového oleje byl státem podporován a od roku 1997 se začala vyrábět dotovaná 30% směsná motorová nafta (SMN). Vzhledem k ceně, která byla výrazně nižší než standardní motorová nafta vyrobená z ropy, šla velmi dobře na odbyt a biosložka v tu dobu představovala podíl cca 1,4 % spotřebovaných pohonných hmot. Vstupem ČR do EU a zrušením dotací na MEŘO se podmínky na trhu zhoršily a SMN se přestala prodávat. Až v roce 2008 byl změněn zákon o spotřební dani, kde podpora znovu zavedena. Reálně ale nastala největší změna přijetím evropské Směrnice o povinném přimíchávání biosložky do paliv (Trnka 2014).

1.3.2 Klasifikace biopaliv

Biopaliva jsou definována jako paliva vyrobená z živých rostlinných produktů nebo vedlejších produktů zemědělské produkce. Biopaliva lze rozdělit do několika skupin na základě jejich technologií, procesů a surovin.

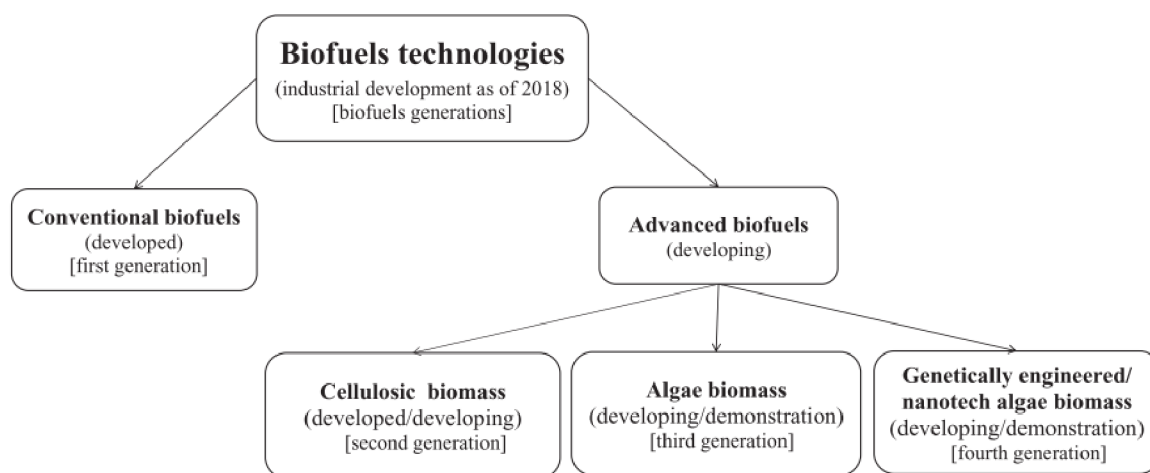
Technologii biopaliv lze definovat jako sekvenci procesů vedoucích k produkci různých typů biopaliv. Procesy výroby biopaliv jsou na přírodní nebo chemické bázi, v průmyslové nebo pilotního fázi projektu, vedoucí ke konečné výrobě biopaliv. Biopalivové suroviny jsou všechny rostlinné materiály vhodné pro zpracování a přeměnu na biopaliva pomocí různých procesů.

Z pohledu průmyslového rozvoje a přítomnosti na trhu lze suroviny, procesy a technologie biopaliv klasifikovat jako „rozvinuté“ (s dobře zavedenými trhy), „rozvíjející se“ (s narůstajícími podíly na trhu) nebo „výzkumné“ (pilotní projekty nebo potenciálního budoucí vývoj). Vzhledem k vysoké variabilitě vstupních surovin dostupných pro výrobu biopaliv se stávající technologie a procesy biopaliv v průběhu času rozšířily, čímž se v této oblasti vytvořila široká síť výrobních příležitostí a inovačního potenciálu.

Obecně lze technologie biopaliv rozdělit na „konvenční“ a „pokročilá“ biopaliva (obr. 1.1.). Konvenční biopaliva (nazývaná také „biopaliva první generace“) označují bioetanol a bionaftu generovanou z potravinářských plodin. Pokročilá biopaliva (zahrnující druhou, třetí a čtvrtou generaci biopaliv) jsou definována jako paliva z nepotravinářských/

nekonsumovaných udržitelně pěstovaných surovin a zemědělských (komunálních) odpadů. Potřeba pokročilých biopaliv vycházela z obavy o konkurenci mezi přírodními zdroji (např. vodou, energií, půdou) mezi výrobou paliv a potravin (Rathmann et al. 2010; Harvey & Pilgrim 2011; Ajanovic 2011). Pokročilá biopaliva tedy nemohou vytvářet žádnou konkurenci s produkcí potravinářských plodin, zatímco musí splňovat vyšší požadavky na udržitelnost, např. přispívat ke snížení emisí skleníkových plynů větším procentem než konvenční biopaliva (Ziolkowska 2020).

Obrázek 1.1. Technologie biopaliv s odpovídajícími fázemi vývoje (Ziolkowska 2020).



Označování „generací“ biopaliv je přímo spojeno se specifickou technologií a surovinou používanou pro výrobu biopaliv. Týká se to také časových vývojových trendů v průběhu let a složitosti trhu s biopalivy s rostoucím počtem potenciálních surovin, které mají být použity pro výrobu biopaliv.

Biopaliva první generace se vyrábějí z potravinářských plodin:

- Bionafta extrahovaná z olejin/rostlinných materiálů (v chemickém procesu transesterifikace a esterifikace) a
- Bioetanol extrahovaný z rostlin/rostlinných materiálů obsahujících cukr a přeměněný na palivo v procesu fermentace.

Biopaliva druhé generace se vyrábějí z nepotravinářských plodin (např. rostlinného odpadu, dřeva, energetických plodin vysazených speciálně pro výrobu biopaliv) nebo odpadů (použité oleje, odpady z domácností, zbytky ze zemědělské výroby) (Karmee 2016).

Biopaliva třetí generace jsou založena na zlepšení produkce biomasy, přičemž řasy jsou hlavní surovinou, která tuto skupinu představuje dodnes.

Cílem biopaliv čtvrté generace je poskytnout udržitelnější výrobní možnosti kombinováním výroby biopaliv se zachycením a uchováváním CO₂ s procesem spalování

kyslíkových paliv nebo použitím genetického inženýrství nebo nanotechnologií (Ziolkowska 2020). Souhrnně jsou procesy výroby biopaliv v tab. 1.3.

Tabulka 1.3. Přehled procesů výroby biopaliv (Demirbas 2009; Liew et al. 2014).

| Vstupní surovina | Produkční proces | Získané biopalivo |
|--|--------------------------------|---|
| Potravinářský olej | Transesterifikace | Bionafta |
| Nepotravinářský olej | Transesterifikace | Bionafta |
| Kukuřice, cukrová třtina, pšenice, ječmen atd. | Kvašení | Bioetanol |
| Tekutý hnůj nebo jiná strávená surovina | Anaerobní fermentace | Biomethan |
| Lignocelulózové materiály | Fyzikální konverze | |
| | Dřevěné materiály | Tuhé palivo |
| | Vlákno plantáže | Tuhé palivo |
| | Termochemická konverze | |
| | Zkapalnění | Kapalné palivo (těžký olej) |
| | Pyrolýza | Bio-olej |
| | Zplyňování | F-T nafta, benzín, petrolej, biovodík, biomethan, bioetanol |
| | Přímé spalování | Biovodík, teplo |
| | Biologická přeměna | |
| | Anaerobní fermentace | Biovodík, biomethan |
| | Kvašení | Bioetanol, proteinová chemická látka (aminokyselina) |
| | Hydrolyza | Cukr |
| | Extrakce rozpouštědlem | Primární a sekundární metabolity |
| Superkritická konverze | Celulóza, hemicelulóza, lignin | |
| Potravinová biomasa | Kvašení | Bioetanol |
| Řasy a mikrobiální druhy | Získ olejů a transesterifikace | Bionafta |

1.3.3 Konvenční paliva a biopaliva

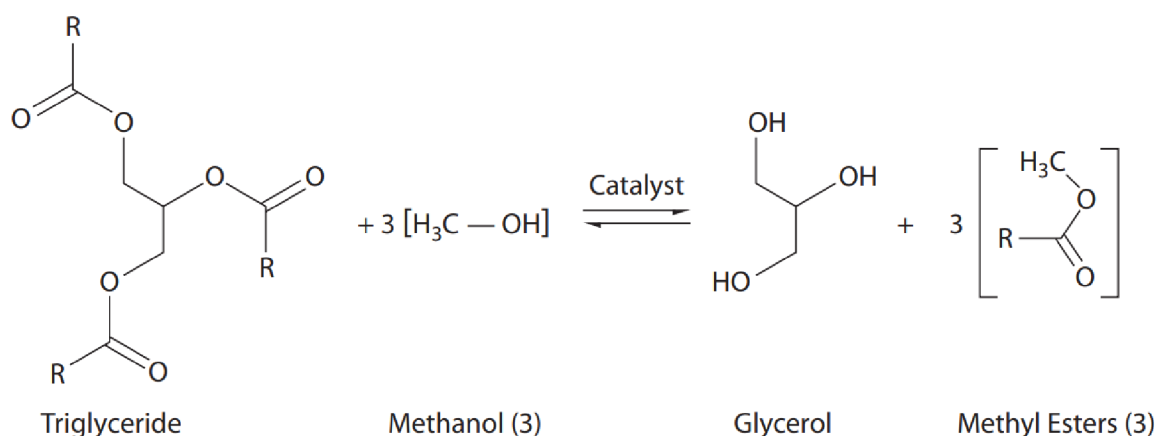
Konvenční paliva jsou fosilní paliva vyráběná z ropy a patří mezi ně benzín a nafta. Konvenční biopaliva jsou vyráběná z potravinářských plodin, jako je cukr nebo škrob a z rostlinných olejů. Vyrábějí se ze vstupních plodin, které využívají půdu a lze je používat pro potraviny a krmiva (Evropský parlament a Evropská rada 2009a).

1.3.3.1 Nafta a bionafta

Motorová nafta je nejpoužívanějším motorovým palivem v České republice. Složení motorové nafty mimo jiné závisí na složení zpracovávané ropy a technologickém uspořádání a podmínkách procesů konkrétní rafinérie. Kvalitativní požadavky na motorové nafty jsou zakotveny v normě ČSN EN 590 (ÚNMZ 2018a). Motorové nafty distribuované na českém trhu obsahují určitý podíl biosložky. Nejběžnější biosložkou přidávanou do motorové nafty jsou metylestery mastných kyselin (MEŘO/FAME) označované jako bionafta.

Pro výrobu FAME se používají rostlinné oleje (řepkový, sójový, palmový, slunečnicový aj.), použité přírodní oleje a tuky, a tuky živočišné. Základní surovinou pro výrobu FAME v ČR, jakož i v ostatních státech EU, je řepkový olej, vyráběný z řepky olejné, pro jejíž pěstování má ČR optimální klimatické podmínky a je tradičním producentem této komodity (Souček 2009). Nejběžněji používanou metodou pro výrobu bionafty z oleje je metoda transesterifikace (Gürü et al. 2009; Simsek & Uslu 2020) znázorněná na obr. 1.2.

Obrázek 1.2. Transesterifikace triglyceridů alkoholem (Ahmad 2013).



Transesterifikace jsou obecně založeny na chemických, fyzikálních a enzymatických metodách. Fyzikální proces je ekonomicky neuskutečnitelný kvůli vysoké spotřebě energie, zatímco chemický proces má vysokou účinnost reakce, ale je charakterizován komplikovaným reakčním krokem a tvorbou odpadní vody. Ve srovnání má enzymatický proces využívající imobilizovaný enzym mnoho výhod, včetně nízké spotřeby energie, zjednodušeného následného zpracování a výroby glycerolu o vysoké čistotě. Enzymatický proces však nebyl komercializován kvůli jeho pomalé rychlosti reakce a nákladným nákladům na enzymy (Jang et al. 2012).

Výroba bionafty probíhá v několika krocích. Nejprve se surový živočišný tuk nebo rostlinný olej zahřeje, aby se odstranily nežádoucí reagenty. Extrahovaný olej má obvykle vysoký obsah volných mastných kyselin, fosfolipidů a kovů (vápník, hořčík a sodík). Olej se nejprve filtruje přes oxid křemičitý v tlakovém listovém filtru, aby se fosfolipidy a kovy odstranily. Po jejich odstranění se za vysokého vakua při vysokoteplotním procesu

odstraňují volné mastné kyseliny. Následně přečištěný rostlinný olej (příp. živočišné tuky) a alkoholy s krátkým řetězcem (methanol nebo ethanol) podléhají transesterifikační reakci v přítomnosti kyseliny, báze, nebo heterogenních katalyzátorů. Získá se směs surové bionafty a glycerinu. Nakonec se čisté palivo bionafty získá po opakovaném mytí a sušení (Ge et al. 2017).

Používání jedlých rostlinných olejů, jako jsou oleje z řepky označované jako suroviny první generace, s sebou nese konflikt mezi využíváním na palivo a na potraviny. Proto je použití nepotravinářských rostlinných olejů a tuků vhodnější, jelikož zde nevzniká konflikt (Bhuiya et al. 2014).

Výběr vhodné suroviny je zásadní otázkou k zajištění nízkých výrobních nákladů na bionaftu. Surovina by měla splňovat dva požadavky na výrobu, což jsou nízké výrobní náklady a možnost výroby ve velkém měřítku. Obecně jde o nepotravinářský rostlinný olej (jatropha, čirok), odpad nebo recyklovaný olej (olej na vaření, olej na smažení, olej z výlisků) a živočišné tuky (hovězí loj, vepřové sádlo, žlutý tuk, vedlejší produkty z rybiho oleje). Technicky se proces nemění, oleje a tuky po přečištění (které je ale řádově složitější, jelikož je vstupní surovina odpadní směs z různých procesů) vstupují do reakce s alkoholem za vzniku metylesterů mastných kyselin.

Takto vyrobená bionafta může být poté využita jako palivo. Jelikož se dá bionafta vyrábět z různých olejů a tuků, jeho alifatická část je jiná, a proto může mít i jiné palivové vlastnosti. Příklady různých bionaft s palivářskými veličinami jsou v tab. 1.4.

Tabulka 1.4. Palivové vlastnosti čisté bionafty z různých surovin (Niculescu et al. 2019).

| Vlastnost | Sója | Slunečnice | Lůj | Použitý r. olej | Kukuřice | Jatropha | Palma | Řepka | Rýže |
|--|------|------------|------|-----------------|----------|----------|-------|-------|--------|
| Síra [ppm] | 2 | 2 | 7 | 5 | 4 | 5 | 2 | 4 | - |
| Kin. viskozita [40 °C, mm ² /s] | 4,26 | 4,42 | 4,69 | 4,8 | 4,19 | 4,75 | 4,61 | 4,5 | 4,63 |
| Bod zákalu [°C] | 0 | 2 | 13 | 8 | -3 | 5 | 14 | -3 | - |
| CFPP [°C] | -4 | -2 | 13 | 1 | -8 | - | 9 | -12 | - |
| Bod tuhnutí [°C] | -4 | -2 | 10 | 3 | -2 | 0 | 13 | -10 | 3 |
| Bod vzplanutí [°C] | 159 | 175 | 124 | 161 | 171 | 152 | 163 | 169 | 165 |
| Cetanové číslo | 51,3 | 51,1 | 58,9 | 56,9 | 55,7 | 55,7 | 61,9 | 53,7 | 56,2 |
| Hustota (kg/m ³) | 882 | 878 | 878 | 879 | 883 | 876 | 873 | 879 | - |
| Spalné teplo [MJ/kg] | 37 | 35,3 | 37,2 | 37,6 | 39,9 | 37,7 | 37,3 | 37,6 | 38,725 |

Některé rozdílné vlastnosti bionafty a minerální motorové nafty však mohou způsobovat problémy. Molekuly bionafty obsahují nenasycené vazby, které přispívají ke snížení oxidační stability paliva obsahujícího bionaftu. Dalšími rozdíly mezi bionaftou a motorovou naftou jsou mírně vyšší viskozita a rozdílná rozpustnost vody (Vrtiška 2014).

Jelikož nafta obsahuje delší řetězce nerozvětvených uhlovodíků, mezi které patří i parafinické uhlovodíky, při nízkých teplotách krystalizuje a ucpává se tak filtr nádrže. Dlouhé řetězce metylesterů mastných kyselin, které jsou obsaženy v přidávaných biosložkách, vykazují obdobné chování jako n-parafiny. Mají vysokou teplotu tání, při poklesu teploty tedy krystalizují jako první a na nich pak krystalizují další látky. Z tohoto

důvodu může již malý podíl bionafty ve směsi s motorovou naftou fungovat jako zdroj zárodečných center pro krystalizaci dalších látek. Kvantitativní popis této typické palivové charakteristiky je CFPP – Teplota ztráty filtrovatelnosti, podle které se motorové nafty rozdělují do jednotlivých tříd, jejichž distribuce se řídí klimatickými podmínkami v dané zemi.

V České republice se distribuují motorové nafty třídy B (CFPP je max. 0 °C), které jsou označovány jako letní, třídy D (CFPP je max. -10 °C) určené pro přechodové období, a třídy F (CFPP je max. -20 °C) označované jako zimní. Při velmi nízkých teplotách se mohou používat i motorové nafty pro arktické klima, jejichž hodnota CFPP může dosahovat i teplot nižších než -30 °C (Vrtiška 2014). Aditiva, která upravují fyzikální vlastnosti nafty se dělí na tři skupiny (Vráblík 2016):

- Zlepšovače tekutosti (MDFI – Middle Distillate Flow Improvers), nazývány též jako modifikátory krystalické struktury parafinů, řídící velikost a tvar vylučovaných krystalů, takže namísto plochých objemných krystalů s kosočtverečnou mřížkou se vylučují drobné krystaly v krychlové krystalické struktuře, které mají menší sklon ucpávat filtr.
- Přísada působící proti usazování parafinů (WASA – Wax Anti-Settling Additive) disperguje a udržuje ve vznosu drobné krystaly parafinů, které se pak neusazují na dně nádrže. WASA se doporučuje používat v kombinaci s MDFI, neboť tím dochází ke zvýšení účinnosti MDFI, což se pak ve výsledku projeví na snížení celkových nákladů aditivace.
- Zlepšovače tekutosti působící proti usazování parafinů (WAFI – Wax Anti-settling Flow improvers) kombinují účinky předchozích dvou typů, čímž je dosaženo jejich optimální efektivity při zlepšování nízkoteplotních vlastností.

Nízkoteplotní vlastnosti FAME jsou závislé na alifatickém řetězci neboli na použité masné kyselině. CFPP může kolísat mezi -15 °C až 14 °C (Perez et al. 2016; Gouveia et al. 2017).

Bionafta má ve srovnání s motorovou naftou i řadu lepších vlastností (Alptekin et al. 2015; Sanli et al. 2015; Simsek & Ozdalyan 2018; Yesilyurt 2020). Oproti konvenční naftě má vyšší cetanové číslo, méně škodlivých emisí ve výfukových plynech nebo lepší mazivové vlastnosti. Vlastnosti směšného paliva s naftou (B100 – čisté MEŘO, B0 – čistá nafta) jsou v tab. 1.5 (Gharehghani & Pourrahmani 2019; Elkelawy et al. 2019, 2020; Gülüm et al. 2020; Heidari-Maleni et al. 2020; Uslu & Aydın 2020).

Tabulka 1.5. Palivové vlastnosti směsi MEŘO-nafta (Subramaniam et al. 2013).

| Vlastnosti | B0 | B10 | B30 | B50 | B70 | B100 |
|------------------------------|-----|------|------|-----|------|------|
| Kin. viskozita (mPa·s) | 3.2 | 3.44 | 3.84 | 4.1 | 4.53 | 5.1 |
| Hustota (kg/m ³) | 838 | 848 | 861 | 872 | 885 | 897 |
| Bod vzplanutí (°C) | 58 | 69 | 85 | 114 | 145 | 175 |
| Teplota vznícení (°C) | 71 | 83 | 90 | 128 | 157 | 189 |

| | | | | | | |
|--------------------|----|----|----|----|----|----|
| Výhřevnost (MJ/kg) | 43 | 41 | 41 | 41 | 40 | 39 |
| Cetanové číslo | 46 | 47 | 49 | 51 | 53 | 54 |

1.3.3.2 Benzín a bioetanol

Automobilový benzin je po motorové naftě druhým nejpoužívanějším automobilovým palivem v České republice. Kvalitativní požadavky a parametry automobilových benzinů jsou zakotveny v celoevropské normě ISO EN 228 (ÚNMZ 2018b). Motorový benzin distribuovaný na českém trhu obsahuje určitý podíl biosložky. Nejběžnější biosložkou přidávanou do benzínu je bioetanol (Vrtiška 2014).

V klimatických podmínkách střední Evropy jsou hlavní obnovitelné suroviny pro výrobu bioetanolu obiloviny, řepa a brambory. Mezi obiloviny (žito, pšenici, ječmen) lze ještě zařadit kukuřici, pěstovanou v menším množství v jižních oblastech. Možné je i zpracování čiroku, slunečnice a čekanky pro tyto účely. Ovoce připadá v úvahu pro výrobu palivového etanolu jen v případě velkých sklizní nebo jako havarovaná surovina. Protože brambory slouží především k přímé konzumaci a také jako surovina v potravinářském i nepotravinářském průmyslu a mimo to se dlouhodobě velmi špatně skladují, je jejich širší využití jako další zemědělské průmyslové suroviny pro výrobu palivového etanolu sice možné, ale s problémy. Základními průmyslově využitelnými látkami obsaženými ve všech těchto surovinách jsou škrob, sacharóza a další sacharidy, tedy substráty, dobře fermentovatelné na ethanol (Číž 2009).

Stejně jako u bionafty je u výroby bioetanolu konflikt mezi potravinářským a palivářským využitím. Z toho důvodu se uvažuje nad využíváním nepotravinářské biomasy, která nebude v konfliktu mezi produkcí potravin a paliv. Tato biopaliva druhé generace vyráběná z rostlinné biomasy se týká převážně lignocelulóзовých materiálů, protože většinu tvoří levné a běžně dostupné nepotravinářské materiály z rostlin. V současné době však výroba takových paliv není ekonomicky efektivní, jelikož existuje řada technických překážek, které je třeba překonat, než bude možné využít celý jejich potenciál (Eisberg 2006). Rostlinná biomasa představuje jednu z nejhojnějších a málo využívaných biologických zdrojů na planetě a je považována za slibný zdroj materiálu pro paliva a suroviny. Ve své nejzákladnější rostlinné biomase lze jednoduše spálit za účelem výroby tepla a elektřiny. Existuje však velký potenciál při používání rostlinné biomasy k výrobě kapalných biopaliv. Výroba biopaliv ze zemědělských vedlejších produktů však mohla uspokojit pouze část rostoucí poptávky po kapalných palivech. To vyvolalo velký zájem o využití speciálních plodin na biomasu jako suroviny pro výrobu biopaliv (Gomez et al. 2008; Suganya et al. 2016).

Lignocelulóзовá biomasa se skládá primárně z celulózy, hemicelulózy a ligninu. Celulóza je hlavní složkou této biomasy (tvořící asi 45 % suché hmotnosti dřeva) a skládá se z polymeru D-glukózy spojené β -1,4 glykosidickou vazbou tvořící celobiózové molekuly (Chen 2014). Tyto řetězovité polymery jsou spojeny vodíkovou vazbou a van der Waalsovou

silou, ve kterých je jednotka glukózy kompaktně svázána s ostatními a vytvářejí elementární fibrily. Tyto svázané nebo seskupené mikrofibrily se nazývají celulózové fibrily, které jsou potaženy hemicelulózou (Lee et al. 2014). Krystalinita celulózy závisí na této organizované struktuře celulózových fibril. Vzhledem k silné interakci vodíkových vazeb mezi celulózovými vlákny je nerozpustný ve vodě, ale rozpustný ve zředěném kyselém roztoku při vysoké teplotě (Chen 2014; Sharma et al. 2020).

Hemicelulóza je kopolymer složený z různých pentóz a hexóz a uronových kyselin. Běžnými cukry nacházejícími se v hemicelulóze jsou xylóza, arabinóza, manóza nebo galaktóza s 50–200 jednotkami. Hlavní složkou zemědělské biomasy a hemicelulózy z tvrdého dřeva je xylan, zatímco glukomanan je hlavní složkou měkkého dřeva (Bajpai 2016). Vzhledem k přítomnosti pentózových cukrů má hemicelulóza afinitu k vodě a při vysoké koncentraci jsou vodné roztoky viskózní (Chen 2014; Sharma et al. 2020).

Lignin je kopolymer fenylových propionových alkoholových jednotek, tj. p-kumarylalkohol, sinapylalkohol a koniferylalkohol, které jsou navzájem spojeny vazbami uhlík-uhlík (C–C) a ether-uhlík (C–O). Tento typ vazby zvyšuje stabilitu rostlinných buněčných stěn a odolnost proti patogenním infekcím (Mooney et al. 1998). Působí jako fyzická bariéra pro enzymatickou hydrolyzu a mikrobiální degradaci, jelikož je pevně vázána na celulózové fibrily (Bajpai 2016). Enzymatická nebo mikrobiální delignifikace je obtížná, protože deriváty ligninu působí jako toxické sloučeniny pro mikroorganismy a snižují aktivitu hydrolytických enzymů. Umístění ligninu je mezi celulózou a hemicelulózou, které pojí dohromady (Bajpai 2016; Sharma et al. 2020). Detailní struktura jednotlivých částí lignocelulózové biomasy je v tab. 1.6.

Tabulka 1.6. Struktura a chemické složení celulózy, hemicelulózy a ligninu v buněčných stěnách rostlin (Chen 2014).

| | Lignin | Hemicelulóza | Celulóza |
|-----------------------------|--|--|------------------------------------|
| Podjednotky | Guaiacylpropan (G), syringylpropan (S), p-hydroxyfenylpropan (H) | D-xylóza, mannóza, L-arabinóza, galaktóza, kyselina glukuronová | D- glukopyranózové jednotky |
| Vazby mezi podjednotkami | Různé etherové vazby a vazby uhlík-uhlík, převážně β-O-4 etherová vazba | β-1,4-glykosidické vazby v hlavních řetězcích; β-1,2-, β- 1,3-, β-1,6- glykosidické vazby v postranních řetězcích | β-1,4-glykosidické vazby |
| Polymerizace | 4000 | Méně než 200 | Několik stovek až desítek tisíc |
| Polymer | G lignin, GS lignin, GSH lignin | Polyxylóza, galactoglukomanan (Gal-Glu-Man), glukomanan (Glu- Man) | β-glukan |

| | | | |
|------------------------|--|---|--|
| Složení | Amorfni, nehomogenni, nelineární trojrozměrný polymer | Trojrozměrná nehomogenni molekula s malou krystalickou oblastí | Trojrozměrná lineární molekula složená z krystalické oblasti a amorfni oblasti |
| Vazby mezi složkami | Obsahuje chemickou vazbu s hemicelulózou | Obsahuje chemickou vazbu s ligninem | Bez chemické vazby |

Koncentrace jednotlivých složek celulózy se liší podle zemědělských produktů. V tab. 1.7. je složení různých lignocelulózových materiálů.

Tabulka 1.7. Chemické složení vybrané lignocelulózové biomasy (Schmitt et al. 2012; Saini et al. 2015; Kim et al. 2019; Ayodele et al. 2020).

| Typ lignocelulózy | Lignin [%] | Hemicelulóza [%] | Celulóza [%] |
|-----------------------------------|------------|------------------|--------------|
| Listy, stonky a klasy kukuřice | 7–19 | 24–26 | 38–40 |
| Listy a tráva | 43.8 | 10.5 | 15.3 |
| Cukrová třtina | 20–42 | 19–25 | 42–48 |
| Pšeničná sláma | 17–19 | 26–32 | 33–38 |
| Cukernatá sušina čiroku | 14–21 | 18–27 | 34–45 |

Celulóza je obvykle spojena s hemicelulózou za vzniku uzavřeného komplexu celulóza-hemicelulóza. Tento komplex je dále uzavřen ligninem, což znesnadňuje přirozené uvolňování fermentovatelného cukru hydrolýzou. Výzkumné úsilí ve výrobě bioalkoholů druhé generace se proto zaměřilo na použití účinné technologie předúpravy pro přerušení vazeb mezi komplexy lignin-celulóza-hemicelulóza. Účinná metoda předúpravy uvolňuje podstatná množství celulózy a hemicelulózy, která může být hydrolyticky přeměněna na fermentovatelný cukr pomocí vhodných enzymů (Rajendran et al. 2018). Monomerní cukry, jako je glukóza a xylóza, se získávají hydrolýzou celulózy a hemicelulózy (Demirbas 2007). Monomerní cukry vytvořené během hydrolýzy jsou pak přeměněny na bioetanol fermentačním organismem, jako jsou kvasinky (Di Donato et al. 2019). Vysoké výtěžky rozpustných cukrů z lignocelulózové biomasy vyžadují rozsáhlou předúpravu a vysoké dávky enzymů, které značně zvyšují produkční náklady ve srovnání s produkcí ethanolu první generace (Chen et al. 2017; Ma et al. 2019; Ayodele et al. 2020).

Abychom měli přístup k těmto fermentovatelným cukrům z lignocelulózových materiálů, je nutné narušit pevnou strukturu rostlinné biomasy, aby byla přístupná enzymatické hydrolýze, což je hlavním účelem předúpravy (Chen et al. 2017). K uvolnění celulózy z ligninového obalu a k porušení krystalické struktury celulózy pro zpřístupnění následné enzymatické hydrolýze, je zapotřebí účinné předúpravy, která umožní její dokončení s přijatelnými výtěžky a dobou procesu (Kumar & Murthy 2011). Pro efektivní předúpravu musí být podpořena tvorba cukrů, zabránění degradace uhlovodíků a tvorbě inhibičních produktů a proces musí být nákladově efektivní (Kim et al. 2019).

Lignocelulózová předúprava může být provedena pomocí fyzikálních, chemických, fyzikálně-chemických a biologických prostředků. Fyzikální předúprava zahrnuje mechanické interakce a ozařování (Chen et al. 2017). Chemické předúpravy zahrnují kyselou nebo zásaditou předúpravu, ošetření iontovou kapalinou, organickými rozpouštědly, použití siřičitanů, alkalickou mokrou oxidaci, příp. předúpravu ozonem (Chaturvedi & Verma 2013). Fyzikálně-chemická předúprava zahrnuje parní explozi (katalyzovanou a nekatalyzovanou), předúpravu horkou vodou, explozi amoniakových vláken, příp. explozi oxidem uhličitým. Biologické prostředky zahrnují použití mikroorganismů pro předúpravu lignocelulózy. Ukazuje se, že kombinace jednotlivých předúprav, které se zaměřují na konkrétní chemické komponenty v lignocelulóze, jsou perspektivní cestou (Zabed et al. 2016; Ayodele et al. 2020).

Úspěch kvašení závisí na kvalitě této předúpravy. Navíc, parametry, jako je teplota, pH, míchání nebo koncentrace kyslíku musí být monitorovány v průběhu celého procesu kvašení, aby jakákoli odchylka od optimálních podmínek mohla být opravena kontrolním systémem (Faraco 2013).

Po předúpravě jsou následnými kroky hydrolýza a fermentace, které lze provádět samostatně, nebo současně. Během hydrolýzy se polysacharidy rozkládají na jednoduché cukry. Tento proces může být vyvíjen v přítomnosti kyselin, enzymů, nebo obou současně (Loow et al. 2016).

Kyselá hydrolýza probíhá několik hodin k dosažení >90% výtěžku glukózy. Ta zahrnuje organické nebo anorganické kyseliny (jako je kyselina sírová, chlorovodíková, šťavelová, octová nebo uronová). Enzymatická hydrolýza probíhá několik dní k dosažení 75–95% výtěžku glukózy. Tato hydrolýza zahrnuje různé typy enzymů působících na řetězce celulózy a hemicelulózy (Loow et al. 2016). Hydrolýza celulózy probíhá působením celuláz, které se také nazývají celulolytické enzymy, což označuje skupinu enzymů, které přispívají k degradaci celulózy na glukózu. Hydrolýza hemicelulóz probíhá působením hemiceluláz, které se také nazývají hemicelulolytické enzymy (Bhattacharya et al. 2015). Celulázy jsou rozdělené do tří kategorií enzymů. Endoglykanázy, karboxymethylcelulázy a CMCázy jsou enzymy, které náhodně hydrolyzují nekystalické části celulózy a vytvářejí nové neredukující a redukující konce. Exoglykanázy, celobiohydrolázy, CBH nebo Avicelases jsou enzymy, které působí na konce celulóзовých řetězců a nové neredukující a redukující konce za vzniku molekul cellobiózy. β -glykosidázy jsou pak zodpovědné za rozbití cellobiózy a tedy za uvolnění glukózy (Dotsenko et al. 2018; Srivastava et al. 2020).

Pokud je využito enzymatické hydrolýzy, jsou možné různé úrovně integrace procesu (Ojeda et al. 2011):

- Oddělená (nebo sekvenční) hydrolýza a fermentace (SHF).
- Simultánní sacharizace a kofermentace (SSCF).
- Konsolidované biologické zpracování (CBP)

- Simultánní sacharizace a fermentace (SSF).

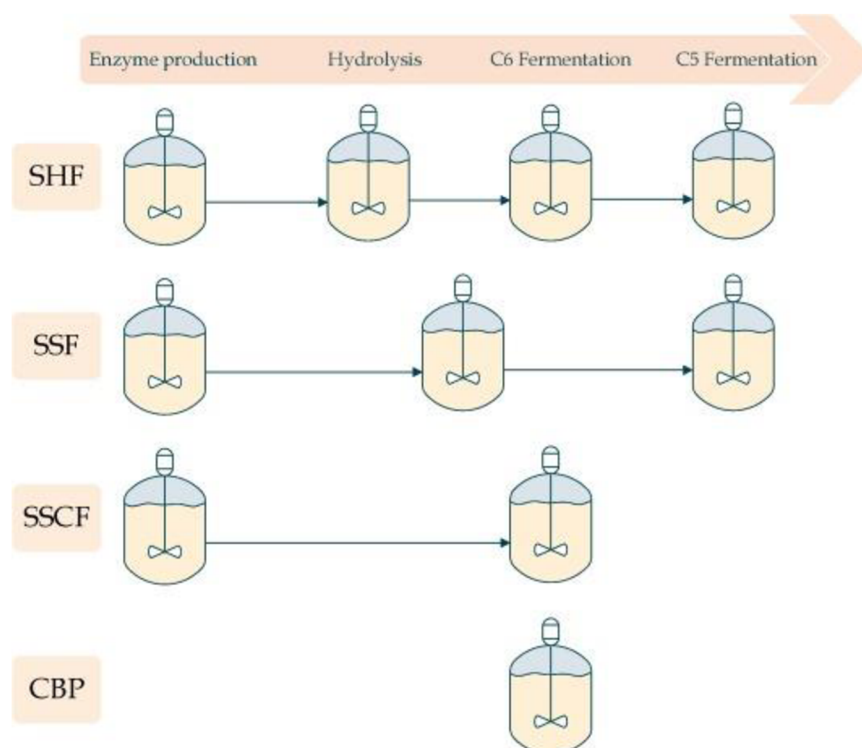
Schematicky jsou jednotlivé fáze zobrazeny na obr. 1.3. Enzymatická hydrolýza je obvykle katalyzována celulázou a fermentace se provádí kvasinkami nebo bakteriemi. Je známo, že cellobióza a glukóza inhibují aktivitu celulázy i při nízkých koncentracích. Účinnost enzymatické hydrolýzy celulózy závisí nejen na přítomnosti všech celulózy složek, ale především na poměru jednotlivých složek.

Když se provádí oddělená hydrolýza a fermentace (SHF), probíhá enzymatická hydrolýza a fermentace ve dvou různých reaktorech. V tomto procesu může být každý krok proveden za optimálních podmínek pH a teploty. Hromadění glukózy a cellobiózy v kroku hydrolýzy však inhibuje aktivitu celuláz.

Při současném procesu sacharifikace a fermentace (SSF) probíhá enzymatická hydrolýza a fermentace ve stejné nádobě, takže glukóza uvolněná působením celuláz je přeměněna přímo na ethanol pomocí fermentujícího mikroorganismu a toto kontinuální odstraňování glukózy z média minimalizuje inhibici produktu. Kromě toho přítomnost ethanolu v kultivačním médiu pomáhá zabránit nežádoucí mikrobiální kontaminaci. Tyto výhody vedou ke zvýšené rychlosti sacharizace ve srovnání se samostatnou hydrolýzou a celková produktivita ethanolu v SSF je výrazně vyšší než v procesu SHF (Wyman & Rittenberg 1996).

Simultánní sacharizace a kofermentace (SSCF) se provádí kombinací enzymatické hydrolýzy celulózy na glukózu procesem a kofermentací pentózových a hexózových cukrů v jedné reakční nádobě (Lynd 1996; Spatari et al. 2010). To snižuje počet potřebných chemických reaktorů odebráním odděleného hydrolyzačního reaktoru a zabraňuje tak problému inhibice produktu spojeného s enzymy (Ojeda et al. 2011).

Obrázek 1.3. Klíčové fermentační strategie pro výrobu bioetanolu (Toor et al. 2020).



Současným trendem je použití enzymatické hydrolýzy, aby se zabránilo nákladným regeneracím a požadavkům na čištění odpadních vod, které vyplývají z použití kyselá hydrolýzy. Enzymatická hydrolýza je atraktivní, protože poskytuje lepší výtěžky než kyselinou katalyzovaná hydrolýza a výrobci enzymů nedávno snížili své náklady pomocí biotechnologií (Ruane et al. 2010). Konverze celulózy a hemicelulózy je katalyzována enzymy celulózy a hemicelulózy.

Existuje omezený počet mikroorganismů, které fermentují uhlovodíky, zejména pak pentózoové a hexózoové cukry, na alkoholy. Mezi hlavní bakteriální kmeny produkující ethanol patří *Clostridium acetobutylicum*, *Klebsiella pneumoniae*, *Leuconostoc mesenteroides*, *Sarcina ventriculi*, *Zymomonas mobilis*. Dále jsou schopni produkovat ethanol některé hub. Mezi ně patří *Aspergillus oryzae*, *Endomyces lactis*, *Kloeckera sp.*, *Kluyveromyces fragilis*, *Mucor sp.*, *Neurospora crassa*, *Rhizopus sp.*, *Saccharomyces beticus*, *S. cerevisiae*, *S. ellipsoideus*, *S. oviformis*, *S. saki* nebo *Trulaporium. cutaneum*.

Hlavními charakteristikami organismu, který se má použít při výrobě ethanolu, je schopnost poskytnout vysoký výtěžek ethanolu, produkovat ho s vysokou produktivitou a vydržet vysokou koncentraci ethanolu. Kromě toho by měl mít organismus schopnost využívat více cukrů a také tolerovat inhibitory, které jsou obvykle přítomny v hydrolyzátu získaném po předúpravě a enzymatické sacharizaci. Měl by také mít schopnost tolerovat teplotu a nízké pH, aby se minimalizovalo riziko kontaminace. Z průmyslového hlediska jsou výhodné kmeny odolné vůči vysokým teplotám, aby se odstranily další kontaminující

mezofilní mikroby zvýšením fermentační teploty, což zase snižuje stupeň sterilizace, a tím se proces stává nákladově efektivnějším.

Kvasinky jsou nejčastěji používaným mikroorganismem pro výrobu ethanolu fermentací díky jejich jedinečným vlastnostem. Jsou schopné rychlého tempu růstu, účinné represe glukózy, efektivní produkce ethanolu a jsou tolerantní vůči environmentálním stresům, jako je vysoká koncentrace ethanolu a nízká hladina kyslíku. *Saccharomyces cerevisiae* je nejvíce upřednostňovaným organismem pro produkci ethanolu z hexóz, zatímco např. *Schizosaccharomyces pombe*, *Kluyveromyces lactis*, *Candida spp.*, *Pichia spp* jsou zase kvasinky používané při fermentaci hexózy, tak pentózy na ethanol.

Kvasinky mohou růst aerobně i anaerobně. Aerobní podmínky zvýhodňují produkci kvasinkových buněk, což není pro producenty etanolu zajímavé. Růst v anaerobních podmínkách je však velmi marginální a hlavní reakcí je přeměna cukru na ethanol za účelem výroby energie. Kvasinky vyžadují pro růst a množení využitelný organický uhlík (cukry), zdroj dusíku a různé organické a anorganické stopové růstové faktory. Během přeměny cukru na ethanol se vytváří energie, kterou buňky využívají pro různé funkce.

Kromě kvasinek je řada bakterií schopna produkce ethanolu, ale většina z nich produkuje další konečné produkty, jako je butanol, isopropylalkohol, kyselina octová, kyselina mravenčí, arabitol, glycerol, aceton, methan apod. Bakterie, které produkují ethanol jako hlavní produkt jsou v tab. 1.8. (Faraco 2013).

Tabulka 1.8. Významné bakterie produkující ethanol (Faraco 2013).

| Bakterie | mmol ethanolu vyprodukovaný za mmol metabolizované glukózy |
|--|---|
| <i>Clostridium sporogenes</i> | Až 4.15 |
| <i>Clostridium indolis</i> | 1.96 |
| <i>Clostridium sphenoides</i> | 1.8 |
| <i>Clostridium sordelli</i> | 1.7 |
| <i>Zymomonas mobilis</i> | 1.9 |
| <i>Zymomonas mobilis ssp. Pomaceas</i> | 1.7 |
| <i>Spirochaeta aurantia</i> | 1.5 |
| <i>Spirochaeta stenostrepta</i> | 0.84 |
| <i>Spirochaeta litoralis</i> | 1.1 |
| <i>Erwinia amylovora</i> | 1.2 |
| <i>Leuconostoc mesenteroides</i> | 1.1 |
| <i>Streptococcus lactis</i> | 1 |
| <i>Sarcina ventriculi</i> | 1 |

Na obr. 1.4. jsou znázorněny katabolické dráhy *Saccharomyces cerevisiae* při využití hlavních hexóz glukózy, galaktózy a manózy a pentóz xylózy a arabinózy pro výrobu ethanolu (Wall et al. 2008).

Z pohledu energetického využití paliva jsou nejdůležitějšími kritérii jeho odolnost proti samovznícení ve směsi se vzduchem (klepání motoru), tj. výše oktanového čísla, výhřevnost,

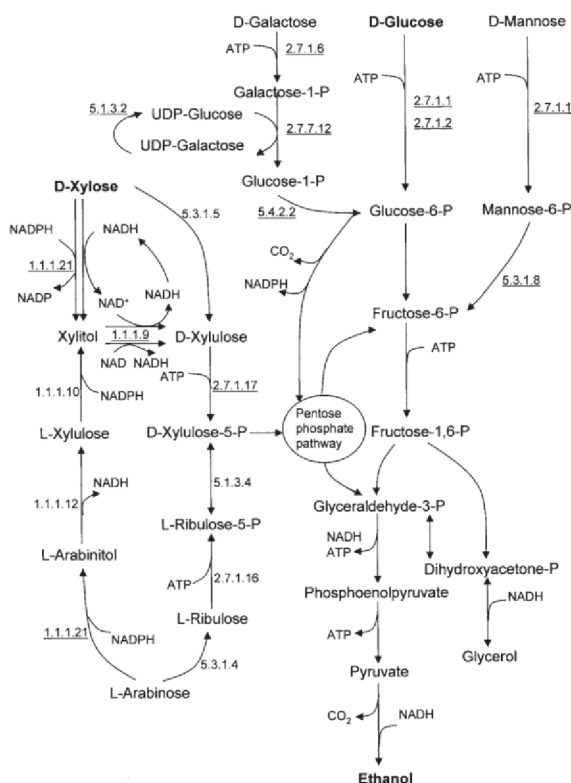
těkavost, čistota a stabilita (Dabelstein et al. 2007). V tab. 1.9. jsou vlastnosti směšného paliva s benzínem (E100 – čistý ethanol, E0 – čistý benzín). Ostatní fyzikálně-chemické vlastnosti ethanolu jsou v tab. 1.9.

Ukazuje se, že přidání bioetanolu k benzínu zvyšuje oktanové číslo, bod vzplanutí a teplotu samovznícení, ale na druhé straně snižuje výhřevnost vyrobené směsi. Paliva smíchaná s bioetanelem mohou vyžadovat určitá přizpůsobení, například postupující načasování zážehu a zvýšení kompresního poměru (Nwufo et al. 2016).

Tabulka 1.9. Palivové vlastnosti směsi ethanol-benzín (Nwufo et al. 2016).

| Vlastnosti | E100 | E90 | E80 | E70 | E60 | E50 | E40 | E30 | E20 | E10 | E0 |
|------------------------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Hustota (kg/m ³) | 794 | 784 | 783.4 | 782.3 | 781.2 | 780.5 | 779.2 | 778.2 | 760.5 | 750.8 | 747.4 |
| Tlak páry (kPa) | 10 | 18 | 24 | 28 | 31 | 34 | 35.6 | 38 | 39 | 39 | 36 |
| Oktanové číslo RON | 111 | 110 | 107 | 105 | 102 | 101 | 98 | 97 | 95 | 94 | 91 |
| Oktanové číslo MON | 92 | 105 | 102.5 | 98.5 | 97 | 94 | 92 | 89 | 87.5 | 86 | 85 |
| Bod vzplanutí (°C) | 13 | 8.5 | 5 | 0 | -1.0 | -5.0 | -13.5 | -15.0 | -20.0 | -40.0 | -65.0 |
| Výhřevnost (MJ/kg) | 30 | 30.1 | 33.83 | 34.51 | 35.84 | 37.16 | 38.5 | 40.48 | 42.08 | 44.22 | 44.4 |
| Teplota vznícení (°C) | 360 | 362 | 350 | 345 | 320 | 294 | 281 | 279 | 260 | 360 | 362 |
| Stech. poměr vzduch/palivo | 9 | 9.53 | 10.11 | 10.68 | 11.25 | 11.83 | 12.4 | 12.98 | 13.55 | 14.12 | 14.7 |

Obrázek 1.4. Hexózoové a pentózoové katabolické dráhy *Saccharomyces cerevisiae* (Wall et al. 2008).



Enzymy kódující geny jsou uvedeny v závorkách následovně: hexokináza (HXK1 / HXK2, 2.7.1.1); glukokináza (GLK1, 2.7.1.2); galaktokináza (GAL1, 2.7.1.6); galaktóza-1-

fosfát uridylyltransferáza (GAL7, 2.7.7.12); UDP-glukóza-4-epimeráza (GAL10, 5.1.3.2); fosfoglukomutáza (GAL5 / PGM2, 5.4.2.2); hexokináza 1 (HXK1, 2.7.1.1); mannóza-6-fosfát izomeráza (PMI40, 5.3.1.8); xylóza reduktáza / aldóza (GRE3 / xyl1, 1.1.1.21); xylitoldehydrogenáza (XYL2 / xyl2, 1.1.1.9); xylulokináza (XKS1 / xyl3, 2.7.1.17); xylózaizomeráza (xylA, 5.3.1.5); arabinitol 4-dehydrogenáza (lad1, 1.1.1.12); L-xylulóza reduktáza (lxr1, 1.1.1.10); L-arabinosová izomeráza (araA, 5.3.1.4); L-ribulokináza (araB, 2.7.1.16); a L-ribulóza-5-fosfát-4-epimeráza (araD, 5.1.3.4) (Wall et al. 2008).

1.3.4 Pokročilá biopaliva

1.3.3.1 Hydrogenovaný rostlinný olej

Při pohledu na bionaftu existují v současné době pouze dva procesy, které dosáhly infrastrukturní zralosti, která umožňuje rozsáhlou produkci. Nejčastěji se používá transesterifikace olejů za použití methanolu, který poskytuje metylestery mastných kyselin. Alternativní technologie je založena na hydrogenačním zpracování, které poskytuje hydrogenovaný rostlinný olej (HVO) (Aatola et al. 2008; Duda et al. 2018). HVO lze vyrábět jak z čerstvých rostlinných olejů, tak z různých surovin, včetně odpadní biomasy, jako jsou použité oleje na vaření, živočišné tuky atd. Totéž platí pro MEŘO, a proto lze obě paliva klasifikovat jako druhou generaci, nekonkurující výrobě potravin (Bezergianni & Dimitriadis 2013; Zöldy & Török 2015). Je však třeba poznamenat, že v současném měřítku výroby jak HVO, tak FAME používají zemní plyn k získání činidel nezbytných pro své procesy (methanol, respektive vodík). Srovnání jejich vlivů na emise CO₂ však ukazuje lépe na HVO (Garraín et al. 2010; Hunicz et al. 2020).

Ještě důležitější pro komerční úspěch je kvalita paliva. HVO se vyrábí hydrogenací výchozí suroviny a další izomerací meziproduktových monoglyceridů, diglyceridů a karboxylových kyselin (Huber et al. 2007), které se provádí v přítomnosti katalyzátoru, např. Pt/HZSM-22/Al₂O₃ (Hancsók et al. 2007 p. 3), zeolitů (Vásquez et al. 2017) nebo NiMo/SiO₂Al₂O₃ (Liu et al. 2011). Chemická struktura HVO poskytuje dobré vlastnosti samovznícení a umožňuje čisté spalování. Oproti tomu u MEŘO se uvádí, že má sklon k tvorbě aldehydů, což přispívá k toxicitě výfukových plynů (Šimáček et al. 2011; Duda et al. 2018). Polární povaha esterů navíc zvyšuje jejich aciditu, což je jeden z důvodů, proč norma ČSN EN 590+A1 omezuje podíl FAME v dieselu na max. 7 % (ÚNMZ 2018a). Navíc MEŘO představuje problémy při skladování, zatímco HVO je stabilní (Makarevičienė et al. 2013; Omari et al. 2017). Stručně řečeno, HVO má ve srovnání s MEŘO mnoho výhod (Hunicz et al. 2020).

Fyzikálně-chemické parametry paliva ovlivňují výkon a emise motoru. Výhřevnost HVO je o 2 % (m/m) vyšší než u nafty, ale její hustota je nižší. V důsledku toho je hustota energie HVO o 5 % (V/V) nižší než u nafty (Rimkus et al. 2019). Vyšší cetanové číslo HVO umožňuje rychlejší zahájení spalování, zejména při nízkém a středním zatížení motoru.

Se zvýšenou teplotou ve válci se při zvýšeném zatížení motoru tento účinek snižuje. Chemické zpoždění zážehu ovlivněné cetanovým číslem se pak stává velmi krátké a začátek spalování je určen časem nezbytným pro to, aby palivový vstřík vytvořil zápalnou směs se vzduchem (Hartikka et al. 2012). Mezi další výhody HVO patří kratší primární spalování, lepší vlastnosti při studeném startu, nižší hlučnost a méně kouře (Bortel et al. 2019). Nicméně kvůli nízké mazivosti může být vhodnější omezit obsah HVO na 50 % při mísení s dieselem (Vo et al. 2018; Hunicz et al. 2020). Další palivové vlastnosti jsou v tab. 1.10.

Podrobnější srovnání HVO s naftou ukazuje, že kapičky paliva HVO pronikají proudem vzduchu snadněji než nafta a vytvářejí homogennější hořlavou směs. Dobré promíchání má za následek menší zpoždění vznícení a lepší rozptýlení reakční směsi ve spalovací komoře (Cheng et al. 2019; Hunicz et al. 2020).

Tabulka 1.10. Palivové vlastnosti HVO, dieselu a jejich směsi (HVO50) (Hunicz et al. 2020).

| Vlastnosti | Jednotka | HVO | HVO50 | Diesel |
|---------------------------------|--------------------|--------|--------|--------|
| Výhřevnost | MJ/kg | 47,194 | 46,685 | 45,894 |
| Ztráta filtrovatelnosti CFPP | °C | -44 | -42 | -22 |
| Bod tuhnutí | °C | -58 | -50 | -39 |
| Dynamická viskozita při 15 °C | mPa · s | 4,014 | 2,689 | 4,44 |
| Dynamická viskozita při 40 °C | mPa · s | 2,198 | 1,611 | 2,412 |
| Kinematická viskozita při 15 °C | mm ² /s | 5,136 | 3,338 | 5,302 |
| Kinematická viskozita při 40 °C | mm ² /s | 2,876 | 2,045 | 2,94 |
| Hustota při 15 °C | g/ml | 0,781 | 0,805 | 0,837 |
| Hustota při 40 °C | g/ml | 0,764 | 0,788 | 0,82 |
| Oxidační stabilita | min | 76,16 | 70,76 | 98 |
| Obsah vody | % | 0,0021 | 0,0022 | 0,0028 |
| Mazivost | µm / 60 °C | 344 | 366 | 406 |
| Bod vzplanutí | °C | 66,3 | 66,7 | 70,5 |
| Síra | mg / kg | <1 | 2,9 | 6,1 |
| Obsah popela | % hm | 0,002 | 0,009 | 0,014 |
| Cetanové číslo | - | 74,5 | 59,9 | 54,1 |

Protože je HVO komerčně dostupné, existuje několik výzkumů hodnotících jeho účinnost a emise u různých typů motorů a vozidel. (Aatola et al. 2008) provedli srovnávací výzkum emisí a účinnosti na common rail ve vysoce výkonném dieselovém motoru s děleným vstříkáváním paliva pro naftu, HVO a 30% směs obou paliv. Při mírném zatížení motoru a nižších otáčkách vedlo HVO ke snížení emisí oxidu uhelnatého (CO) a nespálených uhlovodíků (HC) o 30 % ve srovnání se hodnotou u dieselu. Rovněž došlo k 5% snížení oxidů dusíku (NO_x). (Bohl et al. 2018) také zkoumali účinnost a emise vysokovýkonného dieselového motoru poháněného naftou, HVO a jejich různými směsmi. Při porovnání dvou čistých paliv bylo zjištěno, že jejich rychlost uvolňování tepla je při vysokých zatíženích podobná. Pro podmínky nízkého zatížení však HVO vykazoval dřívější

spalování pilotní dávky, se zhruba stejným načasováním hlavní vysokoteplotní spalovací fáze. Neprokázaly se významné rozdíly v emisích NO_x a pevných částic (PM). Dle dalšího výzkumu se neprokázal ani rozdíl ani počet částic (PN) (Shukla et al. 2018).

1.3.3.2 Methanol

Při výrobě biomethanolu jsou nejvýznamnější dvě technologie konverze: biochemická a termochemická. Biochemická přeměna zahrnuje předúpravu, hydrolýzu a fermentaci (Ricardo Soccol et al. 2011), zatímco při termochemické přeměně zplyňování lignocelulózové biomasy vzniká syntézní plyn (syngas), který je využitý ve Fischer-Tropschově syntéze za vzniku alkoholů (Damartzis & Zabaniotou 2011).

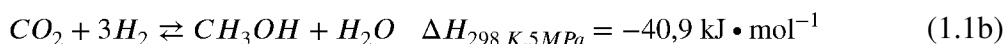
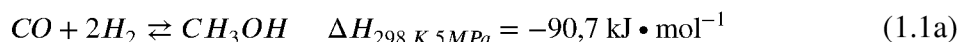
Biomethanol je nejjednodušší z alkoholů a lze vyrobit různými metodami: Přes syngas, bioplyn/biomethan, nebo pomocí biosyntézy. Převládající technologií pro výrobu methanolu je nízkotlaká katalytická reakce syntézního plynu. Syngas obsahuje oxid uhelnatý (~30 obj.%), vodík (25–30 obj.%), oxid uhličitý (20–30 obj.%), metan (~10 obj.%) a ethan (~3 obj.%) (Minteer 2011). Nízký tlak umožňuje provozní podmínky, které podporují přeměnu methanolu a téměř úplně inhibují produkci vedlejších produktů. To vede k vysoké selektivitě >99 % (Spath & Dayton 2003).

Typicky je přes procesem potřeba přečištění a předpřípravu plynu, než je možné syngas katalyticky přeměnit na biometanol. Kromě dehtů a dusíkatých látek se v syntézním plynu jsou nacházejí další nečistoty. Patří mezi ně popel, částice z nespáleného uhlí a také inertní materiály z paliva a nežádoucí plynné produkty vedlejších reakcí. Těmito vedlejšími produkty mohou být NH₃ a plyny z anorganických kyselin, jako H₂S a HCl. Odstranění částic se provádí různými technikami založenými na inerciální separaci, bariérové filtraci a/nebo elektrostatické interakci. Odstraňování dehtů je obvykle spojeno s odstraňováním částic při nízkých teplotách v důsledku jejich kondenzace. Vysoké teploty umožňují nejen fyzické odstranění, ale také tepelné nebo katalytické krakování dehtů. Ostatní sloučeniny lze odstranit absorpcí nebo adsorpcí (Woolcock & Brown 2013; Lücking 2017).

Nejběžnějším katalyzátorem používaným při výrobě nízkotlakého methanolu je katalyzátor měď-oxid zinečnatý s oxidem hlinitým nebo oxidem chromitým (Cu–ZnO–Al₂O₃ / Cu–ZnO–Cr₂O₃) (Lücking 2017). Navzdory těmto široce využívaným katalyzátorům (obzvláště v průmyslu) byly navrženy i další methanolové katalyzátory, mnohé z nich na bázi Cu/ZnO a některé na bázi Cu. Příkladem mohou být Cu/ZnO + prvek (Al, Cr, ...), podpora Cu/ZnO/MO_x katalyzátorů dopováním dalších prvků/sloučenin (Ti, Mn, Rh, B), Cu/Zn/Al/Sc/B/Zr katalyzátor (Watanabe et al. 2004), Cu/Zn/Al/Li katalyzátor, Cu/ZnO/Ga₂O₃ katalyzátor (Fujitani et al. 1993), katalyzátory na bázi Pd, MoS₂ podporovaný na K, Au podporovaný na TiO₂, Fe₂O₃ a ZnO příp. Ru (Hansen & Nielsen 2008). Methanol nicméně nemusí být výsledný produkt konverze syntézního plynu a může

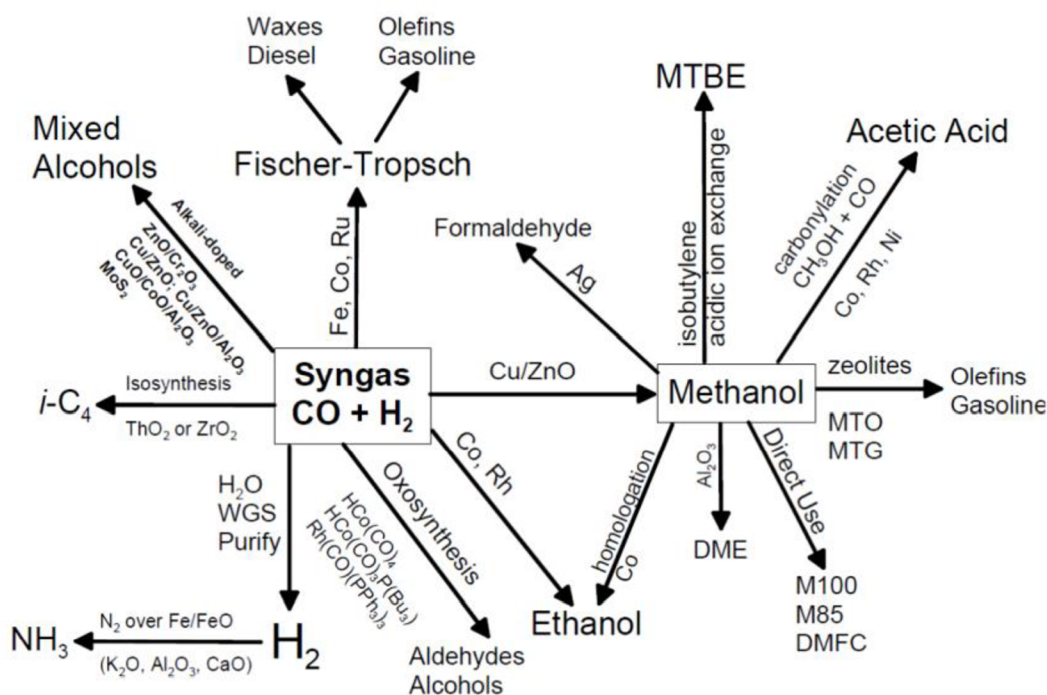
být reaktantem pro další chemické reakce. Příkladem může být schéma na obr. 1.5., příp. výroba butanolu, více popsána v následující kapitole.

Samotné reakce pro výrobu methanolu jsou známy již dlouho. Oxid uhličitý a oxid uhelnatý mohou reagovat s vodíkem za vzniku methanolu s vodou jako vedlejšího produktu. Rovnice (1.1) popisují stechiometrii těchto reakcí a jejich reakční entalpii (Hansen & Nielsen 2008).



Syntéza methanolu, je velmi exotermická reakce a konverze je omezena rovnováhou. Reakce vede ke snížení množství molekul, a proto může být produktivita zvýšena zvýšením tlaku a snížením teploty podle Le Chatelierova principu.

Obrázek 1.5. Příklady použití syntézního plynu a methanolu a jejich konverzních katalyzátorů (Lücking 2017).



Syntéza se obvykle provádí při 200–300 °C a 3,5–10 MPa a vzhledem k omezení rovnováhy je konverze na jeden průchod reaktorem obvykle omezena a řádově 10 % (de Klerk 2014). V důsledku stechiometrie reakcí je ideální hodnota poměru vodíku a oxidu uhelnatého pro syntézu methanolu mírně nad dvěma, což ukazuje na přebytek vodíku (Ley 2000), čímž je dále podpořeno i potlačení vedlejších reakcí (de Klerk 2014).

Vedle zmíněných reakcí produkujících methanol probíhá také tzv. WGS (water-gas shift) reakce (1.2), které dále podporuje produkci methanolu.



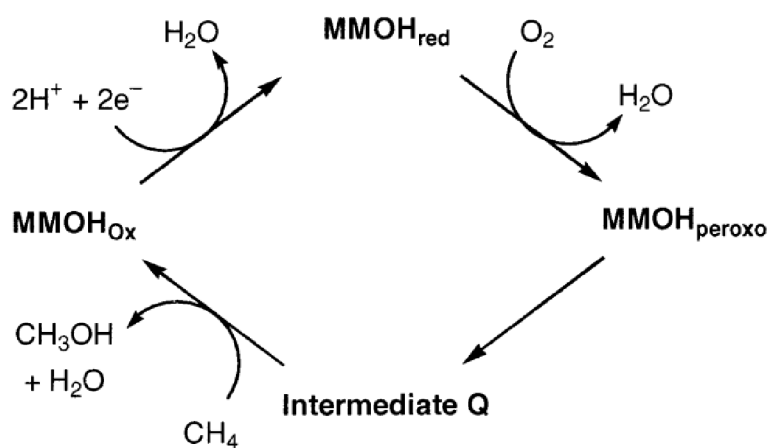
Jiným přístupem výroby methanolu může být využití mikroorganismů. Výroba biomethanolu biologickou cestou využívá buď methanotrofní bakterie, nebo anaerobní metan-oxidující archaea, které využívají methan jako zdroj uhlíku. Prvním krokem jejich využití methanu je jeho selektivní přeměna na methanol. Následné biochemické cesty přeměňují methanol na formaldehyd, který se zase zpracovává na biomasu. Další oxidace formaldehydu na oxid uhličitý poskytuje energii, která je uložena pro pozdější použití jako NADH. Konverze metanu na metanol je katalyzována v aktivním místě metaloenzymu známého jako methan monooxygenáza neboli MMO, mající dvě formy: rozpustná cytoplazmatická forma (sMMO) a membránová forma (pMMO).

Reakce probíhá podle rovnice (1.3), kde je jeden atom z molekuly kyslíku asimilován do vznikajícího alkoholu a druhý do vody (Baik et al. 2003).



Na obr. 1.6. je znázorněné zjednodušené schéma probíhající reakce (1.3). Aktivní místo v sMMO obsahuje dvojmocné centrum přemostěné atomem kyslíku (Fe-O-Fe), zatímco aktivní místo v pMMO využívá měď (Lawton & Rosenzweig 2016).

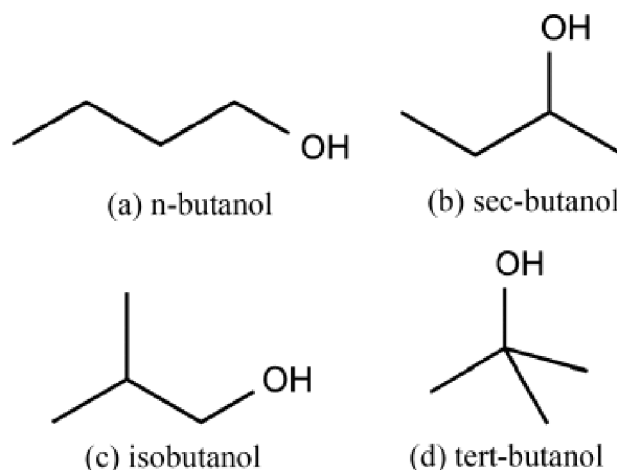
Obrázek 1.6. Schéma enzymatické reakce MMO za vzniku methanolu.



1.3.3.3 Butanol

Butanol má čtyři izomerní struktury v závislosti na poloze hydroxylové (-OH) skupiny na uhlíkovém řetězci: n-butanol (1-butanol), sek-butanol (2-butanol), isobutanol (2-methyl-1-propanol) a terc-butanol (2-methyl-2-propanol). Struktura čtyř butanových izomerů je znázorněna na obr. 1.7. (Mack et al. 2016).

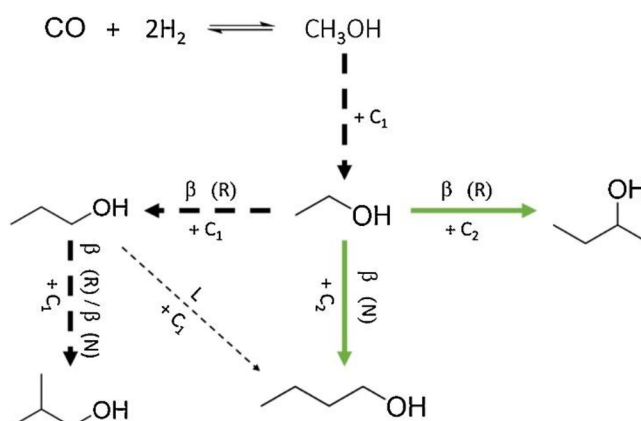
Obrázek 1.7. Struktura izomerů butanolu (Mack et al. 2016).



Butanol, s výjimkou terc-butanolu, může být vyráběn z cukrů fermentací nebo opět katalytickou přeměnou syntézního plynu (Shahbakhti et al. 2010; Christensen et al. 2011). Katalyzátory pro syntézu vyšších alkoholů lze rozdělit do dvou kategorií: Jednou jsou katalyzátory obvykle používané pro syntézu methanolu a rozvětvených alkoholů (zejména isobutanol), jako katalyzátory na bázi Cr/ZnO a katalyzátory na bázi Cu/ZnO (Lücking 2017). Druhým je katalyzátor pro syntézu primárních alkoholů, jako jsou katalyzátory na bázi CuCo (Xu et al. 2009) a katalyzátory na bázi MoS₂ (Xiang et al. 2007; Bao et al. 2008; Surisetty et al. 2010).

Za použití Cs-dopovaného Cu/ZnO/Al₂O₃ katalyzátoru je možné získat v reakci s methanolem směs různých izomerů butanolu dle schématu na obr. 1.8.

Obrázek 1.8. Schéma reakce výroby izomerů butanolu na Cs-dopovaném Cu/ZnO/Al₂O₃ katalyzátoru (Walter et al. 2019).

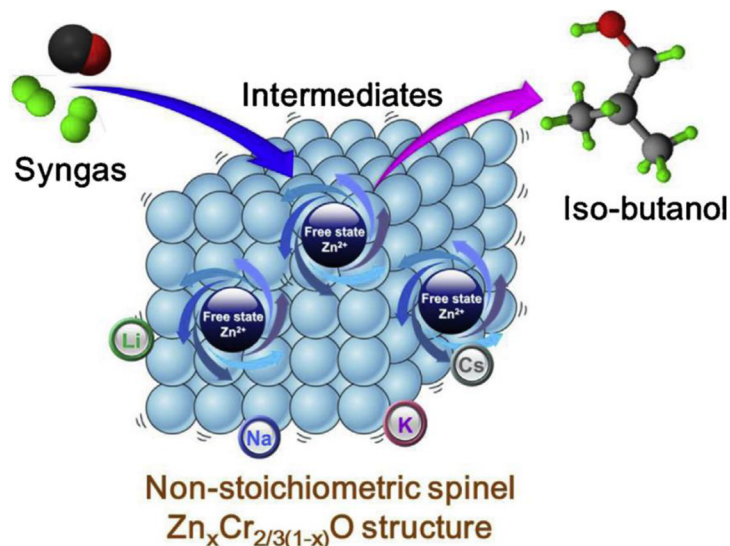


Pokud by bylo cílem získat pouze isobutanol, největší pozornost získaly katalyzátory na bázi Cr/ZnO díky své vyšší aktivitě a selektivitě pro syntézu isobutanolu při vysoké reakční teplotě a tlaku. Cr/ZnO–K katalyzátor je vhodný pro selektivní syntézu isobutanolu ze syngasu zavedením superkritické tekutiny do reakčního systému (Jiang et al. 2001). Experimentálně bylo také použito vnitřně přechodného prvku La v katalyzátoru K-Cu/ZrO₂-La₂O₃, který má za určitých podmínek zlepšuje interakce v katalyzátoru (Wu et

al. 2015). Běžně používané katalyzátory pro tento proces jsou katalyzátory na bázi Cr s některými jinými kovy jako promotory. V případě katalyzátoru Cr/ZnO byl nestabilní stechiometrický spinel $Zn_xCr_{2/3(1-x)}O$ obecně identifikován jako vhodný pro syntézu isobutanolu ze syngasu (obr. 1.9.) (Tan et al. 2015).

Při výrobě butanolu ze zemědělských surovin jsou n-butanol a isobutanol preferovány. Ze všech izomerů byl n-butanol nejčastěji studován jako motorové palivo (Mack et al. 2016), nicméně vývoj procesů k výrobě isobutanolu ze zdrojů biomasy je aktivní oblastí výzkumu a jeho potenciál jakožto pohonné hmoty získává zájem (Atsumi et al. 2008; Higashide et al. 2011; Blombach et al. 2011)

Obrázek 1.9. Přímá syntéza izobutanolu ze syngasu na katalyzátoru na bázi Cr/ZnO (Tan et al. 2015).

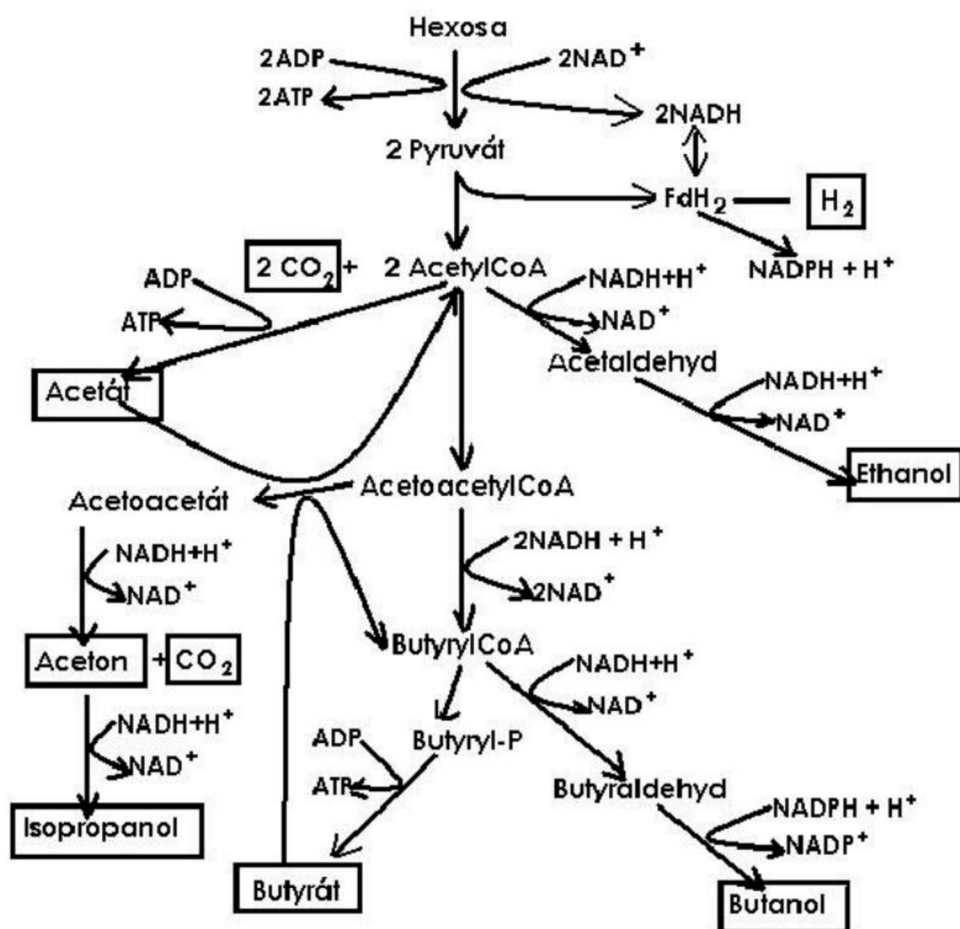


Nejběžnější organismy produkující n-butanol jsou členy rodu *Clostridium* prostřednictvím ABE fermentace. Existuje několik druhů *Clostridium*, které mohou produkovat butanol, včetně *C. acetobutylicum*, *C. saccharoperbutylacetonicum*, *C. beijerinckii*, *C. saccharoacetobutylicum*, *C. cadaveris*, *C. sporogenes*, *C. pasteurianum* a *C. tetanomorphum*. Ukázalo se, že první čtyři druhy produkují nejvyšší objemy butanolu [78].

V první fázi růstu se tvoří kyselina máselná a octová a v druhé fázi rozpouštědla – butanol, aceton a etanol. Zároveň se po celou dobu aktivního růstu a sporulace tvoří i fermentační plyny, oxid uhličitý a vodík, a také další minoritní produkty – kyselina mléčná a acetoin. Přepnutí metabolismu z kyselinotvorné do rozpouštědlotvorné fáze nastává při nahromadění kyselin v kultivačním médiu, doprovázeném poklesem pH. Butanol a aceton se vytváří při simultánní spotřebě sacharidického zdroje uhlíku a vytvořených kyselin máselné a octové; k tvorbě etanolu dochází po celou dobu fermentace pouze ze sacharidů. Biochemické schéma je na obr. 1.10.

V porovnání s ethanolem má butanol vyšší výhřevnost, a kromě palivových aplikací lze butanol použít při výrobě plastů a při extrakci potravinářských příchutí. Lze jej vyrábět z obnovitelných zemědělských zdrojů včetně třtinové melasy, zemědělské biomasy/hydrolyzátu dřeva, kukuřice, odpadu z mlékárenského průmyslu (syrovátkový permeát), pšenice, rýže, žita, kasavového škrobu či slunečnice.

Obrázek 1.10. Zjednodušené schéma metabolické dráhy, vedoucí k tvorbě rozpouštědel (Pataková et al. 2009).



Výhody biobutanolu oproti bioetanolu jsou následující (Šebor et al. 2006a; Mužíková et al. 2009a; Demirbas 2011; Atmanlı et al. 2013, 2015a, 2015b; Hönig 2016; Dukulis et al. n.d.):

1. Vyšší energetická hustota, až o 30 % vyšší výhřevnost než ethanol, v neupravených pohonných jednotkách to znamená snížení spotřeby paliva, která je v případě bioetanolu vyšší.
2. Benzinové motory mohou spalovat směsi benzínu s butanolem vytvořené v jakémkoliv poměru obou složek, ale může být používán také samostatně jako pohonné palivo v motorech s vnitřním spalováním.

3. V případě, že by směs měla vyhovovat podmínkám ČSN EN 228 „Motorová paliva – Bezolovnaté automobilové benziny – Technické požadavky a metody zkoušení“, která připouští obsah kyslíku v benzínu max. do 2,7 % hm., bylo by možné do benzínu přimíchat až 11,7 % obj. butanolu, do budoucna až 16 % obj., a to bez modifikace motoru. V případě přimíchávání ethanolu se jedná pouze o max. 5 % obj.
4. Není tolik hygroskopický jako ethanol, je tedy i méně korozivní pro kovové nádrže a potrubí, ani nevzniká separovaná fáze vody s butanolem (chová se tedy obdobně jako ethery MTBE či ETBE). Může být dopravován běžnými a již existujícími produktovody, cisternami a distribuován jen částečně upravenými čerpacími stanicemi, což prakticky vylučuje dopravu ethanolu ve stávajících zařízeních.
5. Z hlediska manipulace bezpečnější než palivo s bioethanolem díky nižší tenzi par.
6. Svými vlastnostmi se přibližuje k benzínu více než ethanol.
7. Podílí se téměř z 95 % na energii biopaliva oproti bioethanolu ze 75 %.
8. Až 20% směs butanol-diesel může být použita v motorech vyrobených pro spalování 100 % motorové nafty, avšak výsledky habilitační práce prokazují možnost využití až 30 % obj.
9. Pro palivové směsi s vysokým podílem butanolu a nízkým podílem benzínu jsou potřebné technické změny původního benzinového palivového systému vozidla méně rozsáhlé než v případě směsi s vysokým obsahem ethanolu.

Výhody biobutanolu oproti benzínu (Šnita 2005; Mariano et al. 2009, 2010; Hönic 2016):

1. Neprodukuje SO_x a CO, produkované CO_2 a H_2O se vrací do ovzduší, ze kterého byly zpracovávány rostlinami přijaty v době vegetace.
2. Z hlediska manipulace bezpečnější než běžné benziny díky nižší tenzi par (méně se odpařuje zvláště v letním období).
3. Butanol zamrzá až při -89°C .
4. Je dobře biologicky odbouratelný a nepředstavuje ohrožení půdy ani vody.

Nevýhody biobutanolu oproti bioethanolu (Brož et al. 2003; Stupavský 2008; Hönic 2016):

1. Rozsah výroby biobutanolu fermentačním procesem je limitován biologickým omezením. Butanol i při nízké koncentraci 1,5 až 2 % v roztoku inhibuje růst a činnost mikroorganismů a celý fermentační proces zastavuje, ethanol působí negativně na kvasné mikroorganismy až při koncentraci 15–16 % ve fermentované směsi.
2. Nižší oktanové číslo v porovnání s ethanolem, motor spalující palivo s nižším oktanovým číslem je náchylnější ke klepání a má nižší účinnost. Tento fakt by mohl pro určité konfigurace rafinérských výrob vyvolat požadavek na úpravu složení

benzinového poolu, především omezení přídavku olefinů a větší tlak na mísení isoalkanických frakcí s nízkou citlivostí paliva (tedy rozdílu OČVM – OČMM).

3. Nižší tlak par butanolu se může projevit problémy se startovatelností při nižších teplotách.

Nevýhody biobutanolu oproti benzínu (Hönig 2016):

1. Butanol je méně výhřevný než benzin ($33,1 \text{ MJ.kg}^{-1}$ vs $43,3 \text{ MJ.kg}^{-1}$).
2. Jako motorové palivo (bez úprav palivového systému) je vhodný zejména pro teplejší oblasti s ohledem na nižší tlak par.
3. Butanol má vyšší viskozitu v porovnání s uhlovodíky i nižšími alkoholy, která by se mohla negativně projevit u směsných paliv s vyšším obsahem butanolu větším odporem vůči čerpání paliva a tím i větším namáháním palivového čerpadla (spíše v zimních podmínkách při teplotách pod bodem mrazu).
4. Nízký tlak par a nedostatečné vypařování během studených startů v chladném počasí.108
5. Butanol má vyšší výparné teplo.
6. Butanol může způsobit korozi některých součástí, zejména palivového příslušenství motoru, což je možné zmírnit přidáním inhibitoru koroze.
7. Butanol je agresivní vůči některým plastům a pryži.
8. V současné době není vyráběno ani výrobcem schválené žádné vozidlo pro pohon na 100% butanol.

1.3.3.4 Propanol

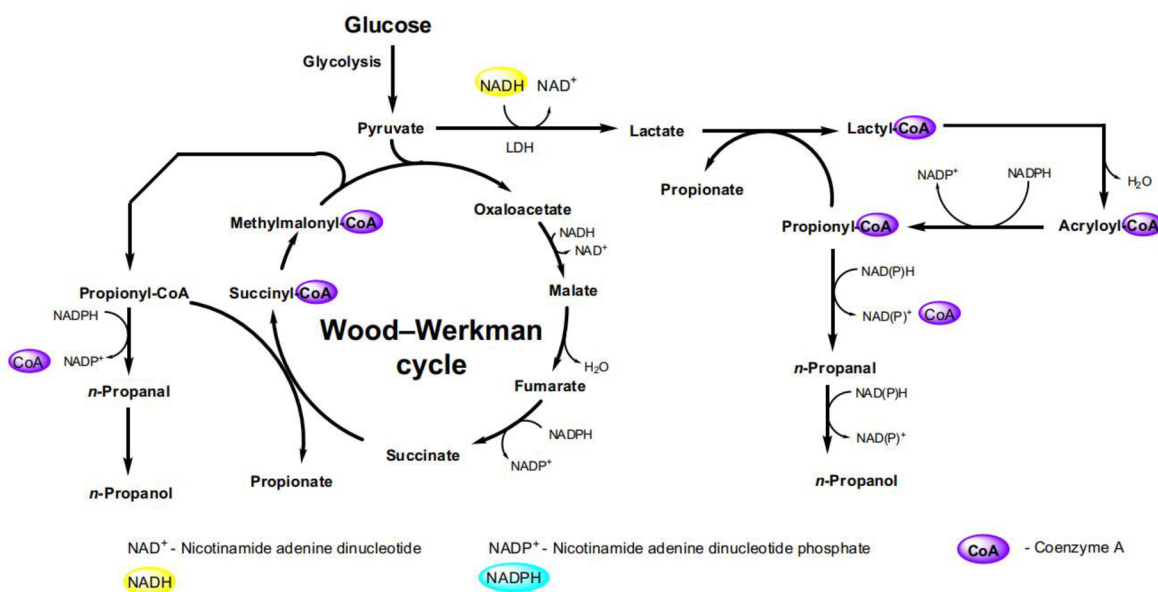
Propanol má dva izomery: 1-propanol (n-propanol) a 2-propanol (isopropanol). Obě sloučeniny se široce používají jako rozpouštědla a jako meziprodukty při výrobě různých esterů a amidů. Isopropanol se také používá jako dezinfekční prostředek ve farmaceutických výrobcích nebo jako nemrznoucí směs. V současné době je hlavní aplikací propanolu syntéza propylenu, který je důležitým stavebním kamenem v chemickém průmyslu (Walther & François 2016). Propanol jako biopalivo nezískal velkou pozornost, zejména kvůli jeho výrobním nákladům ve srovnání s benzínem a jeho energetická hustota není o mnoho vyšší než u etanolu a je mnohem nižší ve srovnání s butanolem. Pravděpodobně nejvhodnějším způsobem použití propanolu jako paliva by byly směsi alkoholu, jako je fermentace isopropanolu, butanolu a ethanolu (Scully & Orlygsson 2019).

Existuje několik biologických cest pro produkci n-propanolu. Produkce pomocí Wood-Werkmanovy cesty a akrylátové dráhy je znázorněna na obr. 1.11.

Isopropanol může být produkována redukcí produkovaného acetonu fermentací aceton-butanol-ethanolového kvašení (ABE). Některé druhy *Clostridium*, které vystupují v ABE fermentaci, mohou přeměnit aceton na isopropanol, ale výtěžky jsou obvykle mnohem nižší

ve srovnání s butanolem (George et al. 1983). *Propionibacterium* a mnoho druhů *Clostridium* produkují kyselinu propionovou jako hlavní konečný produkt a mohou za specifických podmínek produkovat propanol Wood-Werkmanovým cyklem (Allen et al. 1964; Wood 1981). *Clostridium propionicum* může také produkovat propanol ze serinu, alaninu, laktátu a ethanolu akrylátovou cestou. Degradace těchto sloučenin anaerobně obvykle vede k hromadění acetátu, propionátu a CO₂ jako hlavních produktů, ale také v menší míře propanolu (Tholozan et al. 1992).

Obrázek 1.11. Výroba n-propanolu pomocí Wood-Werkmanova cyklu a akrylátové dráhy.



Existuje několik geneticky modifikovaných bakterií, které byly modifikovány za účelem produkce propanolu. Příklady zahrnují vložení primární/sekundární alkoholdehydrogenázy z *Clostridium beijerinckii* do *Clostridium acetobutylicum*, ačkoli má tento enzym zvýšenou aktivitu a afinitu k acetonu, který redukuje aceton na isopropanol (Collas et al. 2012; Dusséaux et al. 2013). Nakonec existuje několik syntetických drah, které mohou produkovat n-propanol, včetně treoninové dráhy (Atsumi & Liao 2008), citramalátové dráhy (Xu et al. 2004), sukcinátové dráhy (Srirangan et al. 2013) a 1,2-propanediolové dráhy (Jain & Yan 2011; Scully & Orlygsson 2019).

1.3.3.5 Palivářské vlastnosti alkoholů

V tab. 1.11. jsou vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti C₁ – C₄ alkoholů s ohledem na palivářské vlastnosti.

Tabulka 1.11. Fyzikálně-chemické vlastnosti alkoholů (Prezelj 1987; Dean & Lange 1999; Ley 2000; Šebor et al. 2006b; Mackay et al. 2006; Cooney et al. 2009;

Andersen et al. 2010; Chen et al. 2010; Coronado et al. 2012; Wallner et al. 2013; Hönig et al. 2015a; Shell Chemicals 2016; Awad et al. 2018; Rumble et al. 2019).

| Parametr | Jednotka | Methanol | Ethanol | n-propanol | i-propanol | n-butanol | sec-butanol | i-butanol | t-butanol |
|--------------------------|-------------------|----------|---------|------------|------------|-----------|-------------|-----------|-----------|
| CAS RN | - | 67-56-1 | 64-17-5 | 71-23-8 | 67-63-0 | 71-36-3 | 78-92-2 | 78-83-1 | 75-65-0 |
| Teplota tání | °C | -97.53 | -114.14 | -124.39 | -87.9 | -88.6 | -88.5 | -101.9 | 25.69 |
| Teplota varu | °C | 64.6 | 78.29 | 97.2 | 82.3 | 117.73 | 99.51 | 107.89 | 82.4 |
| Mol. hmotnost | g/mol | 32.042 | 46.068 | 60.095 | 60.095 | 74.121 | 74.121 | 74.121 | 74.121 |
| Rozpustnost ve vodě | g/l | ∞ | ∞ | ∞ | ∞ | 73 | 185.1 | 89.4 | ∞ |
| Vodný azeotrop | %(m/m) | není | 95.5 | 71.7 | 87.7 | 55.5 | 67.9 | 70 | 88.3 |
| Hustota při 20 °C | kg/m ³ | 791.7 | 787.89 | 803.4 | 784.23 | 807.76 | 805.07 | 800.4 | 784.39 |
| Kin. viskozita při 25 °C | mPa·s | 0.544 | 1.074 | 1.945 | 2.04 | 2.54 | 3.1 | 4 | 4.31 |
| Bod vzplanutí | °C | 8 | 13 | 15 | 12 | 34 | 24 | 28 | 11 |
| Teplota vznícení | °C | 433 | 369 | 380 | 399 | 314 | 406 | 415 | 470 |
| Meze hořlavosti | %(V/V) | 5.5–44 | 3,3-19 | 2.0–12.0 | 2.0–12. | 1.4–11.3 | 1.7–9,8 | 1.7–10.9 | 2.3–8 |
| Výparné teplo | kJ/kg | 1174 | 919 | 680.82 | 664 | 591.64 | 578.83 | 562.75 | 535.78 |
| Výhřevnost | MJ/kg | 21.53 | 29.67 | 33.6 | 33.35 | 36.11 | 35.98 | 36.02 | 35.588 |
| Tlak par (RVP) | kPa | 31,7 | 16,5 | 1.9854 | 4.4136 | 2.2 | 5.3 | 3.3 | 12.2 |
| OČVM | - | 108.7 | 106–130 | 118 | 112 | 98 | 101 | 113 | 105 |
| OČMM | - | 88.6 | 89–103 | 87 | 98 | 78 | 91 | 94 | 89 |
| Obsah kyslíku | %(m/m) | 49.93 | 34.73 | 26.62 | 26.62 | 21.59 | 21.59 | 21.59 | 21.59 |
| Vzduch/palivo při hoření | %(m/m) | 6.5 | 9 | 10.3 | 10.3 | 11.2 | 11.2 | 11.2 | 11.2 |

1.3.3.6 Vodík

Vodík se v současnosti vyrábí z různých zdrojů, včetně fosilních paliv (Zedtwitz et al. 2006; Gradisher et al. 2015), zemního plynu (Lee & Elgowainy 2018; Anzelmo et al. 2018), elektrolýzy vody (Jalili et al. 2021) a biomasy (Pal et al. 2022; Chong et al. 2022). Z publikace "Global Hydrogen Review 2022", kterou vydala Mezinárodní energetická agentura (IEA), můžeme vyčíst současný podíl jednotlivých zdrojů výroby vodíku na světovém trhu v roce 2021 (IEA 2022), který je zobrazen na obrázku 1.12. Nejoblíbenější technikou výroby vodíku je katalytický reforming metanu, jiných uhlovodíků nebo biomasy, který má však několik významných omezení, včetně vysokých nákladů, nízké výtěžnosti a škodlivého dopadu na životní prostředí (Chen et al. 2020). Syntéza vodíku pomocí elektrodissociace vody s využitím obnovitelných zdrojů energie naopak vzbudila velký zájem v souvislosti s čistou energií (Olabi et al. 2021). Tento proces totiž produkuje ultračistý vodík a kyslík s vysokou hustotou a zároveň je šetrný k životnímu prostředí. Proces elektrolýzy a půlčlánkové reakce - reakce vývinu vodíku (HER) na katodě a reakce vývinu kyslíku (OER) na anodě - jsou napájeny elektrickou energií získanou z obnovitelných zdrojů energie, jako jsou solární (Coelho et al. 2010), větrné (Qolipour et al. 2017) atd. a mají nulovou uhlíkovou stopu, což činí tento proces šetrným k životnímu prostředí. Zelený vodík je vodík, který vzniká elektrolýzou vody a je poháněn udržitelným obnovitelným zdrojem energie.

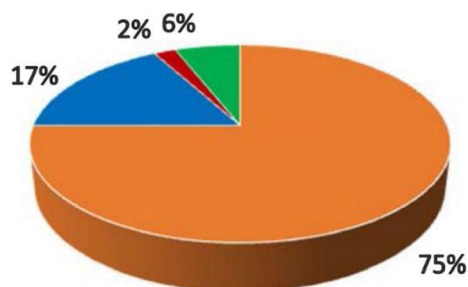
To je demonstrováno v rovnicích (1.5a) až (1.5c), které znázorňují elektrolýzu H_2O na H_2 a O_2 (Mitlitsky et al. 1998; Anwar et al. 2021).



Potenciální hustota energie reakce vodíku s kyslíkem (3660 Wh/Kg- H_2O) je podstatně vyšší než v současnosti dostupné Li-ion baterie (Bruce et al. 2012; Ioroi et al. 2019). A proto se v této oblasti provádí rozsáhlý výzkum (Mitlitsky et al. 1998; Kreysa et al. 2014).

Obrázek 1.12. Podíl jednotlivých zdrojů na celosvětovém trhu s výrobou vodíku (IEA 2022).

Global market share of hydrogen production



- 1. Steam Methane Reforming (SMR)
- 2. Coal Gasification
- 3. Electrolysis
- 4. Other methods (including biomass gasification, pyrolysis, and fermentation)

Zelený vodík lze využít v dopravě, při syntéze zeleného amoniaku, v teplárenství a v plynárenství. Může se také použít jako nosič čisté energie, protože představuje alternativu ke konvenčním palivům (Meda et al. 2023).

1.4 Legislativa Evropské unie

Diskusní dokumenty o strategických změnách a činnostech Společenství jsou zachycovány v Zelených a Bílých knihách. Zelené knihy Evropská komise publikuje pravidelně od roku 1985. Zpravidla v první části popisují stávající stav určité problematiky a dále navrhuji řešení, jak situaci řešit. Zelené knihy mají za úkol nastartovat veřejné diskuse o konkrétních tématech a záměrech Evropské komise ještě předtím, než přistoupí k jejich zpracování do podoby zákona či směrnice. Do těchto diskusí může vstupovat formou

připomínek prakticky kdokoliv. Připomínkování probíhá v určitých časových obdobích (např. po dobu jednoho měsíce), zpravidla na stránkách generálního ředitelství, pod které diskutovaná problematika spadá. Bílé knihy Komise jsou dokumenty, které obsahují návrhy na činnost Společenství v určité oblasti. V některých případech Bílá kniha následuje po vydání Zelené knihy, jejímž cílem je zahájit proces konzultací o daném tématu na evropské úrovni. Po schválení Radou se z Bílé knihy může stát akční program Unie pro danou oblast. Bílá kniha má pro členské státy EU pouze doporučující povahu, je nezávazným (Euroskop 2020a, 2020b).

V roce 1996 byla představena Zelená kniha Energie pro budoucnost: Obnovitelné zdroje energie. Tato zelená kniha představovala první ze dvou fází přístupu k rozvoji strategie zaměřené na zajištění většího využívání obnovitelných zdrojů energie. Stanovení strategie pro obnovitelné zdroje energie bylo stanoveno v Bílé knize Komise „Energetická politika pro Evropskou unii“ a konkrétně zahrnuto do indikativního pracovního programu připojeného k uvedenému dokumentu. Tato zelená kniha popisovala tehdy současnou situaci, výhody využívání obnovitelných zdrojů ve vztahu k cílům Společenství a stanovila základní prvky politické strategie, kterou bylo třeba provádět na úrovni Společenství i na úrovni členských států. Zelená kniha posilovala strategický cíl podpory obnovitelných zdrojů energie jako nedílné součásti energetické politiky a řady dalších politik. Stanovila cíl zdvojnásobit příspěvek obnovitelných zdrojů energie k energetické bilanci Evropské unie do roku 2010 (Evropská komise 1996).

Na tuto Zelenou knihu navazovala Bílá kniha Energie pro budoucnost: Obnovitelné zdroje energie. V zelené knize se Komise snažila získat názory na stanovení orientačního cíle 12 % pro příspěvek obnovitelných zdrojů energie k spotřebě energie v EU do roku 2010. Strategie a akční plán v této bílé knize nastavuje směřování k tomuto cíli. Výpočty zvýšení OZE potřebných pro splnění tohoto cíle byly založeny na Kjótském protokolu (Evropská komise 1997). Bílá kniha očekávala zvýšení emisí CO₂ z dopravy o 50 % mezi roky 1990 a 2010 na celkem 1 113 milionů tun, kde hlavní zodpovědnost byla na silniční dopravě, která přispívala 84 % emisí CO₂. Z ekologického hlediska tedy tato Bílá kniha žádala snížení závislosti dopravního sektoru na ropě používáním alternativních paliv, jako jsou biopaliva (AK ČR 2014).

Za základě bílé knihy byla schválena Směrnice 2001/77/ES, kde byly stanoveny orientační vnitrostátní cíle pro elektřinu vyráběnou z obnovitelných zdrojů. Cíl pro celou Evropskou unii byl do roku 2010 stanoven na 21 % spotřeby elektřiny z obnovitelných zdrojů energie a cíle členských států se pohybovaly od 5,7 % pro Lucembursko do 60 % pro Švédsko (Evropský parlament a Evropská rada 2001).

Dalším krokem bylo zavedení podpory užívání biopaliv nebo jiných obnovitelných pohonných hmot v dopravě. Legislativně byla podpora zakotvena ve Směrnici 2003/30/EC (Evropský parlament a Evropská rada 2003). Cílem Směrnice je podle jejího odstavce 1 "podpora zvýšeného užití biopaliv a ostatních obnovitelných paliv pro dopravní účely

namísto nafty a benzínu za účelem přispění k plnění dalších cílů, jakými jsou závazky v oblasti klimatických změn, zabezpečení dodávek šetrných k životnímu prostředí a podpora obnovitelných zdrojů." Uvedený cíl je výsledkem postupné snahy nahrazovat strategicky významnou surovinu ropu, jejíž světové zásoby se pomalu snižují i vzhledem ke stále obtížnější a dražší těžbě. Realizace výroby biopaliv a jejich uplatňování v oblasti dopravy má dále přispět i k ošetření orné půdy v resortu zemědělství jejím osazením nepotravinářským obilím jako zdrojem biomasy. Směrnice ukládala členským státům zajistit minimální podíl biopaliv a jiných alternativních pohonných hmot na jejich národních trzích dle referenčních hodnot:

- Pro rok 2005 byla referenční hodnota 2 % energetického obsahu.
- Pro rok 2010 byla referenční hodnota 5,75 % energetického obsahu.

Členské státy měly za povinnost uvést v platnost zákony, směrnice a právní předpisy ve shodě s touto Směrnicí a to nejpozději do 31. prosince 2004 a následně podávat každý rok zprávu Evropské komisi o provedených opatřeních (Ministerstvo průmyslu a obchodu 2006).

Na tuto Směrnicí navazuje klimaticko-energetický balíček, což je soubor legislativních předpisů Evropské unie platných od roku 2009, jež mají vést k naplnění cílů Evropské unie v oblasti energetiky a ochrany klimatu do roku 2020 (Evropská komise 2008b):

- 20% zvýšení energetické účinnosti.
- 20% snížení emisí skleníkových plynů.
- 20% podíl obnovitelných zdrojů na celkové spotřebě energie v EU.

Balíček byl schválen Evropským parlamentem a Radou v prosinci 2008 (Evropská komise 2008c).

Čtveřici základních legislativních předpisů Klimaticko-energetického balíčku tvoří:

- Směrnice 2009/29/ES, kterou se mění směrnice 2003/87/ES o obchodování s povolenkami na emise skleníkových plynů.
- Rozhodnutí 406/2009/ES o rozdělení úsilí k dosažení redukčních cílů emisí skleníkových plynů.
- Směrnice 2009/31/ES o zachytávání a ukládání CO₂ do geologického podloží.
- Směrnice 2009/28/ES o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů (dále jen RED).

Požadavky na udržitelnost zahrnují úspory emisí GHG v rámci celého výrobního řetězce, změny ve využití půdy a zásobách uhlíku, ochranu biodiverzity, environmentální požadavky na pěstování plodin a požadavky na sledovatelnost (Evropský parlament a Evropská rada 2009a).

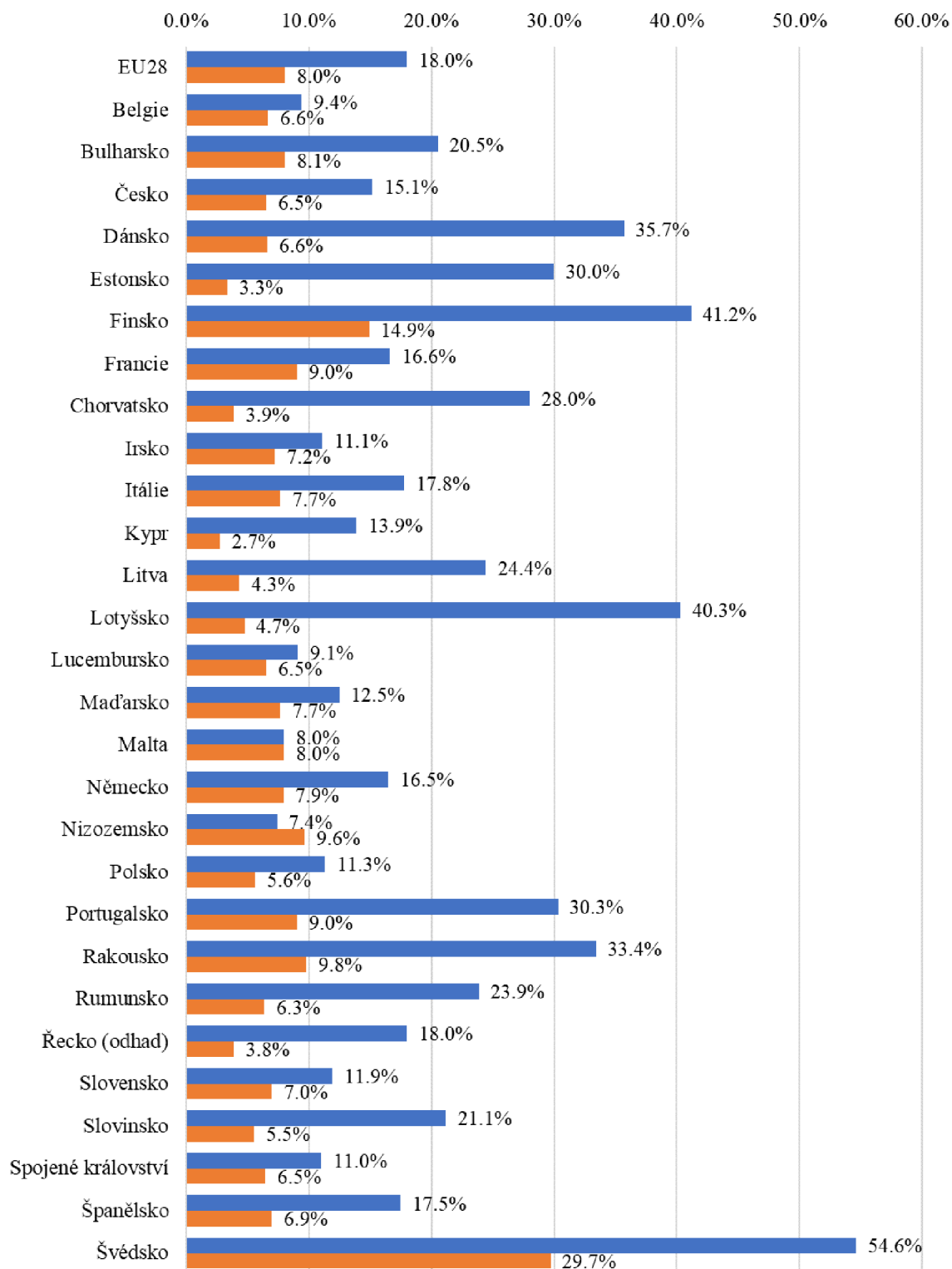
Problematika udržitelnosti biopaliv je řešena také novelou Směrnice o kvalitě paliv 98/70/EC přijatou v roce 2009, ve které jsou stanoveny redukční cíle pro emise CO₂ v rámci celého sektoru dopravy (Evropský parlament a Evropská rada 1998a). Cílovou hodnotou je dosažení 10 % úspor emisí CO₂ v roce 2020 ve srovnání se stavem v roce 2010. Tento cíl je dosažitelný při minimálním podílu 15 % biopaliv a členské státy jsou povinny zavést systém certifikace udržitelnosti biopaliv a biokapalin do své legislativy (Hykyšová 2012). Podíl obnovitelné energie a biopaliv ve Společenství je znázorněn na obr. 1.12.

V listopadu 2016 Evropská komise zveřejnila iniciativu „Clean Energy for all Europeans“. V rámci tohoto balíčku Komise přijala legislativní návrh na přepracování směrnice o obnovitelných zdrojích energie. V souvislosti s postupem spolurozhodování byl v červnu 2018 dohodnut konečný kompromisní text mezi orgány EU. V prosinci 2018 vstoupila v platnost revidovaná Směrnice 2018/2001/EU o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů (dále RED II) (Evropský parlament a Evropská rada 2018).

Ve směrnici RED II byl celkový cíl EU týkající se spotřeby obnovitelných zdrojů energie do roku 2030 zvýšen na 32 %. Původní návrh Komise nezahrnoval dílčí cíl v oblasti dopravy, který zákonodárci zavedli v konečné dohodě: Členské státy musí vyžadovat, aby dodavatelé paliv dodali do roku 2030 minimálně 14 % energie spotřebované v silniční a železniční dopravě ve formě obnovitelné energie.

Směrnice RED stanoví vnitrostátní cíle v oblasti obnovitelné energie pro rok 2020 pro každou zemi, přičemž zohlední její výchozí bod a celkový potenciál pro obnovitelné zdroje energie. Tyto cíle se pohybují od nízkých 10 % na Maltě až po 49 % ve Švédsku.

Obrázek 1.12. Podíl obnovitelné energie v celkové spotřebě (modrá) a v dopravě (oranžová) (Eurostat 2020).



Země EU stanovily, jak plánují splnit tyto cíle do roku 2020 a obecný průběh své politiky v oblasti energie z obnovitelných zdrojů v národních akčních plánech pro energii

z obnovitelných zdrojů. Pokrok směrem k národním cílům se měří každé dva roky, když země EU zveřejní národní zprávy o pokroku v oblasti obnovitelné energie.

RED II definuje řadu kritérií udržitelnosti a emisí skleníkových plynů, které musí biokapaliny používané v dopravě splňovat, aby byly započítány do celkového cíle 14 % a aby byly způsobilé pro finanční podporu ze strany veřejných orgánů. Některá z těchto kritérií jsou stejná jako v původním RED, zatímco jiná jsou nová nebo přeformulovaná. RED II zavádí zejména udržitelnost lesních surovin a kritéria pro skleníkové plyny pro pevná a plyná paliva z biomasy.

Výchozí hodnoty emisí skleníkových plynů a pravidla výpočtu jsou stanoveny v příloze V (pro kapalná biopaliva) a příloze VI (pro tuhou a plynou biomasu pro výrobu energie a tepla). Komise může revidovat a aktualizovat výchozí hodnoty emisí skleníkových plynů, pokud to technologický vývoj vyžaduje.

Rostoucí rozmanitost paliv dostupných na evropském trhu a zároveň povinné přimíchávání biosložek do paliv však znamená, že řidiči, podniky a provozovatelé čerpacích stanic potřebují jasnější informace o palivech prodávaných na čerpacích stanicích. Proto v současné době mají veřejné čerpací stanice v kterémkoli členském státě Evropské unie harmonizované symboly paliva na výdejních stojanech a na palivových tryskách. Stejná harmonizace je rovněž povinná pro nově vyrobená vozidla a štítek s typem paliva bude uveden na uzávěrech palivové nádrže (obr. 1.13. – 1.15.). Značky vycházejí z průmyslových standardů (Evropská komise 2018b).

Tato iniciativa byla přijata na základě článku 7 Směrnice o zavádění infrastruktury pro alternativní paliva z října 2014 (Evropský parlament a Evropská rada 2014) a je v souladu s Akčním plánem pro zavádění infrastruktury pro alternativní paliva, přijatým v listopadu 2017 (Evropský hospodářský a sociální výbor 2017), který stanoví řadu podpůrných akcí s cílem urychlit válcování mimo infrastrukturu, zvýšit investice a zlepšit přijetí ze strany spotřebitelů. Doplňuje rovněž návrhy Junckerovy komise „Evropa v pohybu“ na čistou, bezpečnou a propojenou mobilitu (Evropská komise 2018b).



Obrázek 1.13 Paliva benzínového typu: Označená „E“ uvnitř kruhu: E5, E10 atd. („E“ odpovídá označení specifické biosložky – ethanolu – přítomného v benzínu a číslo udává maximální koncentraci této biosložky v palivu) (Evropská komise 2018a).



Obrázek 1.14. Paliva naftového typu: označená „B“ uvnitř čtverce: B7, B10, XTL atd. („B“ odpovídá označení specifické biosložky – bionafty – přítomné v naftě a číslo udává maximální koncentraci této biosložky v palivu. XTL znamená syntetickou naftu, což znamená, že není vyrobena z ropy) (Evropská komise 2018a).



Obrázek 1.15. Paliva plynného typu s uvedením jejich složení v kosočtverci (Evropská komise 2018a).

1.4.1 Euro normy

Evropské emisní normy definují přijatelné emisní limity pro nová vozidla prodávaná v Evropské unii a členských státech EHP. Emisní normy jsou definovány v řadě směrnic Evropské unie, které stanovují postupné zavádění stále přísnějších norem. Emise z automobilů v Evropě jsou od roku 1970 regulovány normami Evropské hospodářské komise. Omezenými složkami byly nejprve oxid uhelnatý (CO), uhlovodíky (HC) a oxidy dusíku (NO_x). Později k nim byly přidány další sledované parametry jako hmotnost uhlovodíků neobsahujících methan (NMHC), celkový počet částic (PN) apod.

V roce 1992 byl zaveden první emisní standard Euro 1, který se zaměřoval především na hladiny oxidu uhelnatého, a proto byl také používán bezolovnatý benzín. Aby benzínové vozy splňovaly normu Euro 1, musely být vybaveny regulovaným emisním systémem – lambda sondou – a začaly se používat oxidačně-redukční katalyzátory pro dieselové motory. U dieselových motorů byly také sledovány hodnoty emitovaných pevných částic (PM) (Evropská rada 1991a; Jurásek 2019).

Norma Euro 2 přišla v roce 1996. Normy Euro 1 a Euro 2 stále fungovaly s výsledným součtem emisí uhlovodíků a oxidů dusíku, ale od zavedení normy Euro 3 byl limit těchto znečišťujících látek hodnocen samostatně. Směrnice Euro 1 stanovila limit CO pro benzínové a naftové motory na 2,72 g/km a HC + NO_x na 0,9 g/km u benzínových i naftových motorů. V případě dieselových motorů byly sledovány také částice, jejichž mezní množství bylo 0,14 g/km. Teprve při standardu Euro 2, který vstoupil v platnost v lednu 1996, se rozlišovalo mezi zážehovými a vznětovými motory. Kromě množství oxidu uhelnatého měla norma Euro 2 také snížit kombinovaný limit pro uhlovodíky a oxidy dusíku. U benzínových motorů byl limit CO 2,2 g/km, pro hodnoty HC + NO_x byl stanoven limit 0,5 g/km, což je o 0,47 g/km méně než v případě předchozí směrnice Euro 1. Vznětové motory musely splňovat hodnoty 1,0 g/km oxidu uhelnatého, respektive až 0,7 g/km pro kombinaci HC + NO_x. Mezní hodnota pevných částic byla stanovena na 0,08 g/km (Evropský parlament a Evropská rada 1994; Jurásek 2019).

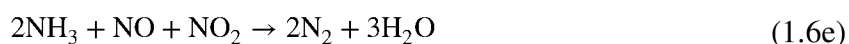
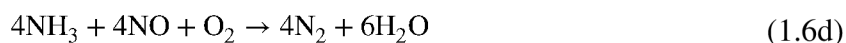
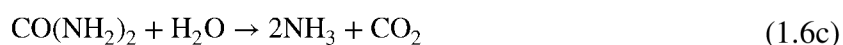
V roce 2000 byla nově zavedena norma Euro 3, ve které byla během testů zrušena zahřívací fáze motoru. Norma Euro 3 také přidala samostatná měření emisí oxidů dusíku u vznětových motorů a samostatná měření emisí uhlovodíků a oxidů dusíku u benzínových motorů. Norma Euro 3 dále stanovila mezní hodnotu CO pro benzínové motory 2,3 g na kilometr, mezní hodnotu uhlovodíků 0,20 g/km a oxidy dusíku 0,15 g/km. U dieselů byly limity NO_x nejprve měřeny samostatně a současně v kombinaci s uhlovodíky. Mezní hodnota pro NO_x byla 0,50 g/km, kombinace HC + NO_x byla 0,56 g/km. Oxid uhelnatý produkovaný spalováním nafty měl limit 0,64 g na kilometr a limit 0,05 g/km pro částice, zejména saze (Evropský parlament a Evropská rada 2000; Jurásek 2019).

V lednu 2005 vstoupila v platnost norma Euro 4, která se společně s následující normou Euro 5 zaměřila především na emise částic a také na emise oxidů dusíku z dieselových motorů. Filtr pevných částic Euro 4, který se již objevil podle normy Euro 3, se také začal rozšiřovat. Protože produkce NO_x je vysoce závislá na teplotě spalování, byla zavedena recirkulace výfukových plynů, aby se snížily emise dusíku. Vrácení výfukových plynů zpět do sání v režimu částečného zatížení motoru výrazně snižuje teplotu spalování a tím i emise NO_x. U benzínových motorů byla produkce znečišťujících látek snížena asi o polovinu, u dieselových motorů se produkce CO snížila z 0,64 na 0,50 g/km a pro kombinaci HC + NO_x z 0,56 na 0,30 g/km. Oxidy dusíku a PM poklesly o polovinu (Evropský parlament a Evropská rada 2005a; Jurásek 2019).

Od září 2009 vstoupil v platnost standard Euro 5, který se dále zaměřuje zejména na redukci částic PM a oxidů dusíku. Ve srovnání se standardem Euro 4 snížil standard Euro 5 oxidy dusíku o 28 %. Díky využívání přímého vstřikování benzínu, který přispívá k tvorbě částic, se tyto emise začaly měřit také v benzínových motorech. U benzínových motorů zůstaly mezní hodnoty stejné, s výjimkou oxidů dusíku, které klesly z 0,08 g/km na 0,06 g/km. Obsah pevných látek benzínových jednotek s přímým vstřikováním musel splňovat mezní hodnoty částic 0,005 g/km. Z těchto důvodů se v případě dieselových motorů začaly ve velkém měřítku zavádět částicové filtry (Evropská rada 2007; Jurásek 2019).

Od září 2014 je v platnosti současná norma Euro 6, která nastavuje požaduje snížení produkce oxidů dusíku o 67 % ve srovnání s Euro 5. Emisní normy pro benzínové a naftové motory se také ještě více přiblížily. Aby dieselové motory splňovaly vůbec požadavek na snížení NO_x 0,08 g/km nebo v kombinaci s HC 0,17 g/km, musí být vybaveny dalším systémem rozkladu oxidů dusíku. K tomuto účelu se začaly používat vstřikovací katalyzátory nebo selektivní katalytická redukce za použití vstřikování redukčního činidla AdBlue (vysoce čistý vodný roztok syntetické močoviny) do výfukových plynů.

V reakci s roztokem močoviny se NO_x přemění na dusík, oxid uhličitý a vodu dle návazných rovnic (1.6) (Evropská komise 2012; Jurásek 2019; Fan et al. 2020).



Nyní je v diskusi zavedení nové emisní normy Euro 7, která by měla být zavedena v roce 2025. Návrh nahrazuje a zjednodušuje dosavadní oddělená emisní pravidla pro osobní automobily a dodávky (Euro 6) a nákladní automobily a autobusy (Euro VI). Pravidla normy Euro 7 sjednocují emisní limity pro všechna motorová vozidla, tj. osobní automobily, dodávky, autobusy a nákladní automobily, do jednoho souboru pravidel. Nová pravidla jsou palivově a technologicky neutrální a stanovují stejné limity bez ohledu na to, zda vozidlo používá benzin, naftu, elektrický pohon nebo alternativní paliva.

Euro normy se nicméně nezabývají pouze osobními auty na spalování a vznětové motory, nicméně všemi vozidly typu M a N (Zákony pro lidi 2001b; Evropský parlament a Evropská rada 2007):

- M: Motorová vozidla, která mají nejméně čtyři kola a používají se pro dopravu osob.
 - Směrnice 91/441/EEC, 94/12/EC, 98/69/EC, 715/2007/EC, 459/2012/EC (Evropská rada 1991a, 2007; Evropský parlament a Evropská rada 1994, 2000, 2005a; Evropská komise 2012).
- N: Motorová vozidla, která mají nejméně čtyři kola a používají se pro dopravu nákladů.
 - N1 Třída I, II: Směrnice 91/441/EEC, 94/12/EC, 98/69/EC, 715/2007/EC, 459/2012/EC (Evropská rada 1993, 2007; Evropský parlament a Evropská rada 1996, 2000, 2005a; Evropská komise 2012)
 - N1 Třída III a N2: Směrnice 91/441/EEC, 94/12/EC, 98/69/EC, 715/2007/EC, 459/2012/EC (Evropská rada 1993, 2007; Evropský parlament a Evropská rada 1996, 2000, 2005a; Evropská komise 2012)
 - N3: 88/77/ECC, 91/542/EEC, 1999/96/EC, 2005/55/EC (Evropský parlament a Evropská rada 1988, 1999, 2005b; Evropská rada 1991b)
- Vysokovýkonné zážehové motory (typicky autobusy):
 - Směrnice 91/441/EEC, 94/12/EC, 1999/96/EC, 2005/55/EC, 2005/55/EC, 595/2009/EC (Evropská rada 1991a; Evropský parlament a Evropská rada 1994, 1998b, 2005b, 2009b)

V tab. 1.12. – 1.21 jsou všechny historické i platné Euro normy pro jednotlivá vozidla. Normy pro osobní a lehká užitková vozidla jsou označeny arabskými číslicemi (např. Euro 6), zatímco normy pro těžká nákladní vozidla jsou označena římskými číslicemi (např. Euro VI).

Tabulka 1.12. Evropské emisní normy pro osobní automobily (kategorie M) se vznětovým motorem.

| Norma | Platnost směrnice | CO (g/km) | NO_x (g/km) | HC+NO_x (g/km) | PM (g/km) | PN (#/km) |
|------------------|--------------------------|------------------|------------------------------|---------------------------------|------------------|--------------------|
| Euro 1 | 07/1992 | 2,72 | - | 0,97 | 0,14 | - |
| Euro 2 | 01/1996 | 1,0 | - | 0,7 | 0,08 | - |
| Euro 3 | 01/2000 | 0,64 | 0,5 | 0,56 | 0,05 | - |
| Euro 4 | 01/2005 | 0,5 | 0,25 | 0,3 | 0,025 | - |
| Euro 5a | 09/2009 | 0,5 | 0,18 | 0,23 | 0,005 | - |
| Euro 5b | 09/2011 | 0,5 | 0,18 | 0,23 | 0,0045 | 6·10 ¹¹ |
| Euro 6b | 09/2014 | 0,5 | 0,08 | 0,17 | 0,0045 | 6·10 ¹¹ |
| Euro 6c | - | 0,5 | 0,08 | 0,17 | 0,0045 | 6·10 ¹¹ |
| Euro 6d- Temp | 09/2017 | 0,5 | 0,08 | 0,17 | 0,0045 | 6·10 ¹¹ |
| Euro 6d | 01/2020 | 0,5 | 0,08 | 0,17 | 0,0045 | 6·10 ¹¹ |

Tabulka 1.13. Evropské emisní normy pro osobní automobily (kategorie M) se zážehovým motorem.

| Norma | Platnost směrnice | CO (g/km) | NO_x (g/km) | HC (g/km) | NMHC (g/km) | HC+NO_x (g/km) | PM (g/km) | PN (#/km) |
|------------------|--------------------------|------------------|------------------------------|------------------|--------------------|---------------------------------|------------------|--------------------|
| Euro 1 | 07/1992 | 2,72 | - | - | - | 0,97 | - | - |
| Euro 2 | 01/1996 | 2,2 | - | - | - | 0,5 | - | - |
| Euro 3 | 01/2000 | 2,3 | 0,15 | - | 0,15 | - | - | - |
| Euro 4 | 01/2005 | 1,0 | 0,08 | - | 0,08 | - | - | - |
| Euro 5a | 09/2009 | 1,0 | 0,06 | 0,2 | 0,068 | - | 0,005 | - |
| Euro 5b | 09/2011 | 1,0 | 0,06 | 0,1 | 0,068 | - | 0,0045 | - |
| Euro 6b | 09/2014 | 1,0 | 0,06 | 0,1 | 0,068 | - | 0,0045 | 6·10 ¹¹ |
| Euro 6c | - | 1,0 | 0,06 | 0,1 | 0,068 | - | 0,0045 | 6·10 ¹¹ |
| Euro 6d- Temp | 09/2017 | 1,0 | 0,06 | 0,1 | 0,068 | - | 0,0045 | 6·10 ¹¹ |
| Euro 6d | 01/2020 | 1,0 | 0,06 | 0,1 | 0,068 | - | 0,0045 | 6·10 ¹¹ |

Tabulka 1.14. Návrh evropské emisní normy Euro 7 pro osobní automobily (kategorie M) se zážehovým a vznětovým motorem.

| Norma | Platnost směrnice | CO (g/km) | NO _x (g/km) | HC (g/km) | NMHC (g/km) | PM (g/km) | PN (#/km) | Brzdné PM (g/km) |
|--------|-------------------|-----------|------------------------|-----------|-------------|-----------|--------------------|------------------|
| Euro 7 | 2025 | 0,5 | 0,06 | 0,1 | 0,068 | 0,0045 | 6·10 ¹¹ | 0,007 |

Tabulka 1.15. Evropské emisní normy pro lehká užitková vozidla ≤1305 kg (kategorie N1 třídy I) se vznětovým motorem.

| Norma | Platnost směrnice | CO (g/km) | NO _x (g/km) | HC+NO _x (g/km) | PM (g/km) | PN (#/km) |
|--------------|-------------------|-----------|------------------------|---------------------------|-----------|--------------------|
| Euro 1 | 10/1993 | 2,72 | - | 0,97 | 0,14 | - |
| Euro 2 | 01/1997 | 1,0 | - | 0,7 | 0,08 | - |
| Euro 3 | 01/2000 | 0,64 | 0,5 | 0,56 | 0,05 | - |
| Euro 4 | 01/2005 | 0,5 | 0,25 | 0,3 | 0,025 | - |
| Euro 5a | 09/2009 | 0,5 | 0,18 | 0,23 | 0,005 | - |
| Euro 5b | 09/2011 | 0,5 | 0,18 | 0,23 | 0,0045 | 6·10 ¹¹ |
| Euro 6b | 09/2014 | 0,5 | 0,08 | 0,17 | 0,0045 | 6·10 ¹¹ |
| Euro 6c | - | 0,5 | 0,08 | 0,17 | 0,0045 | 6·10 ¹¹ |
| Euro 6d-Temp | 09/2017 | 0,5 | 0,08 | 0,17 | 0,0045 | 6·10 ¹¹ |
| Euro 6d | 01/2020 | 0,5 | 0,08 | 0,17 | 0,0045 | 6·10 ¹¹ |

Tabulka 1.16. Evropské emisní normy pro lehká užitková vozidla ≤1305 kg (kategorie N1 třídy I) se zážehovým motorem.

| Norma | Platnost směrnice | CO (g/km) | NO _x (g/km) | HC (g/km) | NMHC (g/km) | HC+NO _x (g/km) | PM (g/km) | PN (#/km) |
|--------------|-------------------|-----------|------------------------|-----------|-------------|---------------------------|-----------|--------------------|
| Euro 1 | 10/1993 | 2,72 | - | - | - | 0,97 | - | - |
| Euro 2 | 01/1997 | 2,2 | - | - | - | 0,5 | - | - |
| Euro 3 | 01/2000 | 2,3 | 0,2 | - | 0,15 | - | - | - |
| Euro 4 | 01/2005 | 1,0 | 0,1 | - | 0,08 | - | - | - |
| Euro 5a | 09/2009 | 1,0 | 0,1 | 0,068 | 0,06 | - | 0,005 | - |
| Euro 5b | 09/2011 | 1,0 | 0,1 | 0,068 | 0,06 | - | 0,0045 | - |
| Euro 6b | 09/2014 | 1,0 | 0,1 | 0,068 | 0,06 | - | 0,0045 | 6·10 ¹¹ |
| Euro 6c | - | 1,0 | 0,1 | 0,068 | 0,06 | - | 0,0045 | 6·10 ¹¹ |
| Euro 6d-Temp | 09/2017 | 1,0 | 0,1 | 0,068 | 0,06 | - | 0,0045 | 6·10 ¹¹ |
| Euro 6d | 01/2020 | 1,0 | 0,1 | 0,068 | 0,06 | - | 0,0045 | 6·10 ¹¹ |

Tabulka 1.17. Evropské emisní normy pro lehká užitková vozidla 1305–1760 kg (kategorie N1 třídy II) se vznětovým motorem.

| Norma | Platnost směrnice | CO (g/km) | NO _x (g/km) | HC+NO _x (g/km) | PM (g/km) | PN (#/km) |
|---------|-------------------|-----------|------------------------|---------------------------|-----------|--------------------|
| Euro 1 | 10/1993 | 5,17 | - | 1,4 | 0,19 | - |
| Euro 2 | 01/1998 | 1,25 | - | 1,0 | 0,12 | - |
| Euro 3 | 01/2001 | 0,8 | 0,65 | 0,72 | 0,07 | - |
| Euro 4 | 01/2006 | 0,63 | 0,33 | 0,39 | 0,04 | - |
| Euro 5a | 09/2010 | 0,63 | 0,235 | 0,295 | 0,005 | - |
| Euro 5b | 09/2011 | 0,63 | 0,235 | 0,295 | 0,0045 | 6·10 ¹¹ |

| | | | | | | |
|------------------|---------|------|-------|-------|--------|--------------------|
| Euro 6b | 09/2015 | 0,63 | 0,105 | 0,195 | 0,0045 | 6·10 ¹¹ |
| Euro 6c | - | 0,63 | 0,105 | 0,195 | 0,0045 | 6·10 ¹¹ |
| Euro 6d- Temp | 09/2018 | 0,63 | 0,105 | 0,195 | 0,0045 | 6·10 ¹¹ |
| Euro 6d | 01/2021 | 0,63 | 0,105 | 0,195 | 0,0045 | 6·10 ¹¹ |

Tabulka 1.18. Evropské emisní normy pro lehká užitková vozidla 1305–1760 kg (kategorie N1 třídy II) se zážehovým motorem.

| Norma | Platnost směrnice | CO (g/km) | NO _x (g/km) | HC (g/km) | NMHC (g/km) | HC+NO _x (g/km) | PM (g/km) | PN (#/km) |
|------------------|-------------------|-----------|------------------------|-----------|-------------|---------------------------|-----------|--------------------|
| Euro 1 | 10/1993 | 5,17 | - | - | - | 1,4 | - | - |
| Euro 2 | 01/1998 | 4,0 | - | - | - | 0,6 | - | - |
| Euro 3 | 01/2001 | 4,17 | 0,25 | - | 0,18 | - | - | - |
| Euro 4 | 01/2006 | 1,81 | 0,13 | - | 0,1 | - | - | - |
| Euro 5a | 09/2010 | 1,81 | 0,13 | 0,09 | 0,075 | - | 0,005 | - |
| Euro 5b | 09/2011 | 1,81 | 0,13 | 0,09 | 0,075 | - | 0,0045 | - |
| Euro 6b | 09/2015 | 1,81 | 0,13 | 0,09 | 0,075 | - | 0,0045 | 6·10 ¹¹ |
| Euro 6c | - | 1,81 | 0,13 | 0,09 | 0,075 | - | 0,0045 | 6·10 ¹¹ |
| Euro 6d- Temp | 09/2018 | 1,81 | 0,13 | 0,09 | 0,075 | - | 0,0045 | 6·10 ¹¹ |
| Euro 6d | 01/2021 | 1,81 | 0,13 | 0,09 | 0,075 | - | 0,0045 | 6·10 ¹¹ |

Tabulka 1.19. Evropské emisní normy pro lehká užitková vozidla 1305–1760 kg (kategorie N1 třídy II) se vznětovým motorem.

| Norma | Platnost směrnice | CO (g/km) | NO _x (g/km) | HC+NO _x (g/km) | PM (g/km) | PN (#/km) |
|------------------|-------------------|-----------|------------------------|---------------------------|-----------|--------------------|
| Euro 1 | 10/1993 | 6,9 | - | 1,7 | 0,25 | - |
| Euro 2 | 01/1998 | 1,5 | - | 1,2 | 0,17 | - |
| Euro 3 | 01/2001 | 0,95 | 0,78 | 0,86 | 0,1 | - |
| Euro 4 | 01/2006 | 0,74 | 0,39 | 0,46 | 0,06 | - |
| Euro 5a | 09/2010 | 0,74 | 0,28 | 0,35 | 0,005 | - |
| Euro 5b | 09/2011 | 0,74 | 0,28 | 0,35 | 0,0045 | 6·10 ¹¹ |
| Euro 6b | 09/2015 | 0,74 | 0,125 | 0,215 | 0,0045 | 6·10 ¹¹ |
| Euro 6c | - | 0,74 | 0,125 | 0,215 | 0,0045 | 6·10 ¹¹ |
| Euro 6d- Temp | 09/2018 | 0,74 | 0,125 | 0,215 | 0,0045 | 6·10 ¹¹ |
| Euro 6d | 01/2021 | 0,74 | 0,125 | 0,215 | 0,0045 | 6·10 ¹¹ |

Tabulka 1.20. Evropské emisní normy pro lehká užitková vozidla 1760–3500 kg. (Kategorie N1 třídy III a N2) se zážehovým motorem

| Norma | Platnost směrnice | CO (g/km) | NO _x (g/km) | HC (g/km) | NMHC (g/km) | HC+NO _x (g/km) | PM (g/km) | PN (#/km) |
|---------|-------------------|-----------|------------------------|-----------|-------------|---------------------------|-----------|--------------------|
| Euro 1 | 10/1993 | 6,9 | - | - | - | 1,7 | - | - |
| Euro 2 | 01/1998 | 5,0 | - | - | - | 0,7 | - | - |
| Euro 3 | 01/2001 | 5,22 | 0,29 | - | 0,21 | - | - | - |
| Euro 4 | 01/2006 | 2,27 | 0,16 | - | 0,11 | - | - | - |
| Euro 5a | 09/2010 | 2,27 | 0,16 | 0,108 | 0,082 | - | 0,005* | - |
| Euro 5b | 09/2011 | 2,27 | 0,16 | 0,108 | 0,082 | - | 0,0045* | - |
| Euro 6b | 09/2015 | 2,27 | 0,16 | 0,108 | 0,082 | - | 0,0045* | 6·10 ¹¹ |

| | | | | | | | | |
|------------------|---------|------|------|-------|-------|---|---------|--------------------|
| Euro 6c | - | 2,27 | 0,16 | 0,108 | 0,082 | - | 0,0045* | 6·10 ¹¹ |
| Euro 6d- Temp | 09/2018 | 2,27 | 0,16 | 0,108 | 0,082 | - | 0,0045* | 6·10 ¹¹ |
| Euro 6d | 01/2021 | 2,27 | 0,16 | 0,108 | 0,082 | - | 0,0045* | 6·10 ¹¹ |

Tabulka 1.21. Evropské emisní normy pro kategorii N3.

| Norma | Platnost směrnice | CO (g/kWh) | NO _x (g/kWh) | HC (g/kWh) | PM (g/kWh) |
|----------|----------------------|---------------|----------------------------|---------------|---------------|
| Euro 0 | 1988 | 12,3 | 15,8 | 2,6 | - |
| Euro I | 1992 | 4,9 | 9,0 | 1,23 | 0,4 |
| Euro II | 1995 | 4,0 | 7,0 | 1,1 | 0,15 |
| Euro III | 1999 | 2,1 | 5,0 | 0,66 | 0,1 |
| Euro IV | 2005 | 1,5 | 3,5 | 0,46 | 0,02 |
| Euro V | 2008 | 1,5 | 2,0 | 0,46 | 0,02 |

Tabulka 1.22. Evropské emisní normy pro vysokovýkonné zážehové motory (typicky autobusy).

| Norma | Platnost směrnice | CO (g/kWh) | NO _x (g/kWh) | HC (g/kWh) | NH ₃ (ppm) | PM (g/kWh) | PN (#/kWh) |
|----------------------------------|----------------------|---------------|----------------------------|---------------|--------------------------|---------------|--------------------|
| Euro I | 1992 <85 kW | 4,5 | 8 | 1,1 | | 0,612 | |
| | 1992 >85 kW | 4,5 | 8 | 1,1 | | 0,36 | |
| Euro II | 10/1995 | 4 | 7 | 1,1 | | 0,25 | |
| | 10/1997 | 4 | 7 | 1,1 | | 0,15 | |
| Euro III | 10/1999 ¹ | 1,5 | 2 | 0,25 | | 0,02 | |
| | 10/2000 | 2,1 | 5 | 0,66 | | 0,1 | |
| Euro IV | 10/2005 | 1,5 | 3,5 | 0,46 | | 0,02 | |
| Euro V | 10/2008 | 1,5 | 2 | 0,46 | | 0,02 | |
| Euro VI WHSC ² | 12/2012 | 1,5 | 0,4 | 0,13 | 10 | 0,01 | 8·10 ¹¹ |
| Euro VI WHTC ³ | | 4 | 0,46 | 0,16 | 10 | 0,01 | 6·10 ¹¹ |
| Euro VII WHSC _{cold} | 2025 (návrh) | 3,5 | 0,35 | 0,5 | 6,5 | 0,01 | 8·10 ¹¹ |
| Euro VII WHTC _{hot} | | 0,2 | 0,09 | 0,05 | 6,5 | 0,008 | 2·10 ¹¹ |

¹ Pouze EEV (Enhanced environmentally friendly vehicle) – Dodatečná přísnější emisní norma.

² Celosvětově harmonizovaný neustálený jízdní cyklus.

³ Celosvětově harmonizovaný jízdní cyklus v ustáleném stavu.

1.5 Legislativa v České republice

Pohonné hmoty jsou z hlediska legislativy definované ve sbírce zákonů České republiky zákonem č. 311/2006 Sb. o pohonných hmotách a zákonem č. 48/2020 Sb. kterým se mění zákon č. 311/2006 Sb., ve znění pozdějších předpisů (Zákony pro lidi 2006, 2020). Tento zákon zpracovává požadavky na složení a jakost pohonných hmot a sledování a monitorování složení a jakosti prodáváných pohonných hmot, prodej a výdej pohonných

hmot, registraci distributorů pohonných hmot a evidenci čerpacích a dobíjecích stanic a výdejních jednotek pohonných hmot.

Pohonnou hmotou jsou dle zákona motorový benzin, motorová nafta, směsné palivo a alternativní palivo, pokud jsou určeny k pohonu motoru vozidla nebo zvláštního vozidla. Alternativním palivem je palivo nebo zdroj energie, které slouží alespoň zčásti jako náhrada zdrojů fosilní ropy v dodávkách energie pro dopravu a které mají potenciál přispět k její dekarbonizaci a zvýšit environmentální výkonnost odvětví dopravy; alternativním palivem je zejména biopalivo nebo jiné palivo z obnovitelných zdrojů, syntetické a parafinické palivo, stlačený zemní plyn včetně biometanu, zkapalněný zemní plyn včetně biometanu, zkapalněný ropný plyn, elektřina a vodík.

Dodavatel motorového benzínu nebo motorové nafty je povinen vést evidenci o množství přijatého a vyrobeného motorového benzínu, motorové nafty a jednotlivých druhů biopaliv a směsných paliv s uvedením druhu a podílu biopaliv. Tyto evidence je povinen uzavřít vždy k 31. prosinci a k 31. lednu podat celnímu úřadu hlášení o splnění povinnosti uvedení minimálního množství biopaliv.

Dodavatel motorového benzínu nebo motorové nafty je povinen snižovat emise skleníkových plynů na jednotku energie obsaženou v pohonné hmotě pro dopravní účely a elektřině pro dopravní účely tak, aby každoročně dosáhl, ve srovnání se základní hodnotou produkce emisí skleníkových plynů pro fosilní pohonné hmoty stanovenou prováděcím právním předpisem, snížení:

- 2 % do 31. prosince 2014 a v následujících letech.
- 3,5 % do 31. prosince 2017 a v následujících letech.
- 6 % do 31. prosince 2020 a v následujících letech.

Dodavatel motorového benzínu nebo motorové nafty je povinen zajistit, aby v těchto pohonných hmotách bylo obsaženo i minimální množství biopaliva dle Zákona č. 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší. konkrétně § 19 tohoto zákona definuje povinnost zajistit minimální množství biopaliv za kalendářní rok (Zákony pro lidi 2012a)

- ve výši 4,1 % objemových z celkového množství motorových benzinů přimíchaných do motorových benzinů,
- ve výši 6,0 % objemových z celkového množství motorové nafty přimíchaných do motorové nafty.

Zároveň je povinen zajistit v jednotlivých obdobích kalendářního roku minimální množství biopaliva

- ve výši 2,9 % objemových z celkového množství motorových benzinů přimíchaných do motorových benzinů,
- ve výši 4,2 % objemových z celkového množství motorové nafty přimíchaných do motorové nafty.

Vedle enviromentálního hlediska je přidávání biosložky i strategickým rozhodnutím, jak snížit závislost České republiky na fosilních palivech. Národní akční plán pro obnovitelné zdroje energie (NAP pro OZE) je jedním z těchto kroků, který dne 25. ledna 2016 schválila vláda, připravilo Ministerstvo průmyslu a obchodu ve spolupráci s dalšími resorty a subjekty, mezi nimiž bylo zastoupeno Ministerstvo životního prostředí, Ministerstvo zemědělství, Energetický regulační úřad, Komora OZE a zástupci asociací provozující OZE.

NAP pro OZE vychází ze směrnice Evropského parlamentu a Rady č. 2009/28/ES ze dne 23. dubna 2009 o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů a pro Evropskou unii jako celek z této směrnice vyplývá cíl v roce 2020 dosáhnout 20 % podílu energie z obnovitelných zdrojů a cíl 10 % podílu energie z obnovitelných zdrojů v dopravě (Evropský parlament a Evropská rada 2009a). Pro Českou republiku byl Evropskou Komisí stanoven minimálně 13 % podíl energie z obnovitelných zdrojů na hrubé konečné spotřebě energie. Splnění tohoto cíle musí zároveň zajistit minimálně 10% podíl obnovitelných zdrojů v dopravě.

Legislativně je akční plán ukotven v zákoně č. 165/2012 Sb., o podporovaných zdrojích energie (Zákon pro lidi 2012b). Z důvodu dynamického vývoje obnovitelných zdrojů energie se Česká republika rozhodla přistoupit k pravidelné aktualizaci akčního plánu, aniž by to bylo požadováno zmíněnou směrnicí a tato aktualizace je součástí zákona o podporovaných zdrojích energie.

Zpracovaný Národní akční plán navrhuje (předpokládá) v roce 2020 dosažení 15,3 % podílu energie z obnovitelných zdrojů na hrubé konečné spotřebě energie a 10 % podílu energie z obnovitelných zdrojů na hrubé konečné spotřebě v dopravě (Ministerstvo průmyslu a obchodu 2016a).

1.6 Strategie 2020, 2030 a 2050

Evropská unie přijala mnoho dlouhodobých plánů pro energetickou, enviromentální, ekonomickou a inženýrskou efektivitu pro roky 2020, 2030 a 2050. V těchto cílech si EU vytyčuje ambiciózní plány pro snížení emisí a zvýšení efektivity.

Energetický balíček pro rok 2020 je soubor závazných právních předpisů, které mají zajistit, aby EU splnila své cíle v oblasti klimatu a energetiky pro rok 2020.

Balíček stanovuje tři klíčové cíle (Evropská komise 2008c):

- 20% snížení emisí skleníkových plynů (z úrovní roku 1990).
- 20% energie EU z obnovitelných zdrojů.
- 20% zlepšení energetické účinnosti.

Cíle byly stanoveny v roce 2007 a přijaty v právních předpisech v roce 2009. Jsou také hlavními strategickými cíli Evropy pro rok 2020 pro inteligentní, udržitelný a inkluzivní

růst. Obecně chce EU dosáhnout těchto cílů urychlením investic do opatření na úsporu energie, zjednodušením možnosti změny dodavatele a sledování spotřeby a budováním dobrých vztahů s hlavními externími dodavateli energetických surovin prostřednictvím organizace Energetického společenství.

Energetický balíček pro rok 2030 zahrnuje směr a politické cíle na období od roku 2021 do roku 2030.

Balíček nastavuje tři klíčové cíle pro rok 2030 (Evropská komise 2014):

- Nejméně 40% snížení emisí skleníkových plynů (z úrovně roku 1990).
- Nejméně 32% podíl na obnovitelné energii.
- Nejméně 32,5% zlepšení energetické účinnosti.

Rámec byl přijat Evropskou radou v říjnu 2014. Cíle pro obnovitelné zdroje a energetickou účinnost byly v roce 2018 revidovány směrem nahoru.

První cíl snížení skleníkových plynů umožní EU přiblížit se k uhlíkové neutralitě a plnit své závazky podle Pařížské dohody. Tato dohoda přímo navazuje na Kjótský protokol a formuluje dlouhodobý cíl ochrany klimatu, jímž je přispět k udržení nárůstu průměrné globální teploty výrazně pod hranici 2 °C v porovnání s obdobím před průmyslovou revolucí a usilovat o to, aby nárůst teploty nepřekročil hranici 1,5 °C a přináší významnou změnu, pokud jde o závazky snižování emisí skleníkových plynů. Dohoda totiž ukládá nejen rozvinutým, ale i rozvojovým státům povinnost stanovit si vnitrostátní redukční příspěvky k dosažení cíle Dohody.

K dosažení balíčku pro rok 2030 nastavuje EU následující:

- EU ETS (schéma obchodování s emisními povolenkami) bude muset snížit emise o 43 % (ve srovnání s rokem 2005) – za tímto účelem bude ETS po roce 2020 revidován.
- Odvětví, která nespádají do ETS, budou muset snížit emise o 30 % (ve srovnání s rokem 2005) – to se již promítlo do jednotlivých závazných cílů pro členské státy.

V rámci Zelené dohody pro Evropu si Komise klade za cíl navrhnout odpovědným způsobem další zvýšení cíle EU na nejméně 50 % až k 55 %.

Závazný cíl v oblasti obnovitelné energie pro EU do roku 2030 ve výši nejméně 32 % konečné spotřeby energie. Původní cíl byl ve výši nejméně 27 %, ale ten byl v roce 2018 revidován směrem nahoru.

Poslední cíl se týká energetické účinnosti, který nastavuje minimální zlepšení 32,5 % pro energetickou účinnost, kterého má EU společně dosáhnout v roce 2030. Původní cíl ve výši nejméně 27 % byl v roce 2018 revidován směrem nahoru.

Společný přístup na období do roku 2030 pomáhá zajistit regulační jistotu pro investory a koordinovat úsilí zemí EU. Tento rámec pomáhá řídit pokrok směrem k nízkouhlíkové ekonomice a budovat energetický systém, který (Evropská komise 2014):

- Zajišťuje dostupnou energii pro všechny spotřebitele.
- Zvyšuje bezpečnost dodávek energie do EU.
- Snižuje naši závislost na dovozu energie.
- Vytváří nové příležitosti pro růst a zaměstnanost.
- Přináší přínosy pro životní prostředí a zdraví – např. díky sníženému znečištění ovzduší.

Energetický balíček pro rok 2050 v tuto chvíli cílí na 80-95% pokles produkce GHG ve srovnání s rokem 1990 pomocí dalšího zvyšování energetické účinnosti, obnovitelných zdrojů a ukládání oxidu uhličitého. Realizace této radikální transformace vyžaduje zásadní změny v energetickém systému. Tato úroveň redukce je možná pouze s téměř nulovým zdrojem CO₂. Takové dodávky energie by bylo možné realizovat dalším vývojem a nasazováním technologií, které jsou již dnes komerčně dostupné nebo v pozdním stadiu vývoje, a rozšířením transevropské přenosové soustavy. Předpokládá se (European Climate Foundation 2010 p. 2050):

- Průmyslový konsenzus přijímání těchto technologií.
- Zvýšené úsilí o snižování emisí ve zbytku světa.
- Tržní poptávka po nízkouhlíkových investicích.
- Úpravy cen fosilních paliv.
- Významné rozšíření propojení sítí mezi regiony a napříč regiony v Evropě.
- Průměrná cena uhlíku ve výši nejméně 20–30 EUR za tunu CO₂, ekv.

1.7 Kritéria udržitelnosti

Hlavním kritériem udržitelnosti biopaliv je požadavek na min. 35% úspory emisí skleníkových plynů v celém životním cyklu biopaliva, v porovnání s referenčním fosilním palivem. Od roku 2017 se žádaná redukce emisí skleníkových plynů zvýší na 50 %, u nových zařízení dokonce na 60 % (PETROLmedia s.r.o 2017). Pouze biopaliva splňující kritéria udržitelnosti je možné zohlednit do splnění povinného minimálního podílu biopaliva pro snížení emisí skleníkových plynů z dodaného motorového benzínu nebo motorové nafty dle § 21 a pouze tato biopaliva jsou způsobilá k nižší sazbě spotřební daně z minerálního oleje (pohonných hmot – B100, B30, HVO30, E85) dle zákona č. 353/2003 Sb., o spotřebních daních. Dále dle § 21 musí prodejci a dovozci biomasy, výrobci, dovozci a prodejci kapalných nebo plyných produktů určených k výrobě biopaliv, výrobci, dovozci a prodejci biopaliv a dovozci a prodejci motorového benzínu a motorové nafty s přídavkem biopaliva neuvolněného do volného daňového oběhu v ČR vydávat k jednotlivým dodávkám biomasy, kapalných nebo plyných produktů určených k výrobě biopaliv nebo k dodávkám biopaliv doklady potvrzující splnění kritérií udržitelnosti (Zákony pro lidi 2012a; Ministerstvo životního prostředí 2014b).

Kritéria udržitelnosti definuje nařízení vlády č. 189/2018 Sb. o kritériích udržitelnosti biopaliv a snižování emisí skleníkových plynů z pohonných hmot (Zákony pro lidi 2018). Ke kritériím udržitelnosti se vztahují dvě základní povinnosti. První povinností je prokázání původu biopaliva, kdy se musí doložit, že pěstováním biomasy pro výrobu biopaliva nebyla narušena biodiverzita. Druhou povinností je prokázání určité úspory emisí skleníkových plynů vyprodukovaných během celého životního cyklu biopaliva v porovnání s fosilní alternativou (Ministerstvo životního prostředí 2014b).

Prokázání těchto povinností je prováděno certifikačním schématem, který řídí správce certifikačního schématu ISCC, společnost ISCC System a rozlišuje je na několik variant tohoto schématu. Prvním z nich je ISCC DE, původní schéma, které je nyní určeno zejména pro německý trh, dle kterého však byla v ČR certifikována většina společností začleněných do řetězce výroby biopaliv.

V současné době nachází standard ISCC DE uplatnění hlavně v případě využití odpadů (např. použitého fritovacího oleje) a zbytků (např. obilné slámy) pro výrobu biopaliv, pokud je s biopalivy obchodováno v Německu. Legislativa totiž klade v tomto směru přísnější požadavky na materiály, na které je možné uplatnit tzv. double counting neboli dvojitý započtení pro účely prokázání splnění cíle 10% podílu biopaliv ve všech druzích dopravy v roce 2020.

V červenci roku 2011 bylo Evropskou komisí schváleno certifikační schéma ISCC EU, jež je uznáváno ve všech státech EU. Většina českých firem, původně certifikovaných dle ISCC DE, proto přechází na certifikaci ISCC EU.

Třetím nejrozšířenějším certifikačním schématem v České republice je certifikace dle české legislativy, konkrétně zákona č. 201/2012 Sb. a nařízení vlády č. 351/2012 Sb., která je implementací požadavků zmíněné evropské směrnice (PETROLmedia s.r.o 2017).

1.8 Zákon o odpadech a strategické změny v odpadovém hospodářství

Zákon č. 185/2001 Sb. o odpadech v pozdějším znění zapracovávající do českého právního systému Směrnicí 2008/98/EC upravuje a definuje nakládání s odpady na území České republiky (Zákony pro lidi 2001a; Evropský parlament a Evropská rada 2008). Odpadem je každá movitá věc, které se osoba zbavuje nebo má úmysl nebo povinnost se jí zbavit. Je součástí tzv. Balíčku k oběhovému hospodářství z roku 2015, který má za cíl přechod k oběhovému hospodářství, napomáhá k zajištění udržitelného růstu a posílení konkurenceschopnosti Evropy cestou lepšího využívání zdrojů, snížení závislosti na primárních surovinách a vytvoření nových pracovních míst. Součástí balíčku jsou následující dokumenty (Ministerstvo průmyslu a obchodu 2016b):

- Sdělení Komise COM(2015) 614 Uzavření cyklu — akční plán EU pro oběhové hospodářství.
- Návrh směrnice upravující směrnici 94/62/ES o obalech a obalových odpadech.

- Návrh směrnice upravující směrnici 99/31/ES o skládkování odpadů.
- Návrh směrnice upravující směrnici 2008/98/ES o odpadech.

Z balíčku vyplývají povinnosti do následujících let pro nakládání s odpady:

- Povinné třídění bioodpadu – zavést do 31. 12. 2023.
- Povinné třídění textilu – zavést do 1. ledna 2025.
- Povinné třídění nebezpečných složek komunálních odpadů – zavést do 1. ledna 2025.

V následujících letech bude také zvýšen požadavek na recyklaci komunálních odpadů.

- Rok 2025: 55 %.
- Rok 2030: 60 %.
- Rok 2035: 65 %.

Zároveň bude upravena směrnice o obalech, kde bude pro následující roky také zvýše požadavek na recyklaci:

- Rok 2025: Recyklováno 65 % hmotnosti veškerých obalových odpadů. Navíc bude zavedeno pro konkrétní materiály pevně daný limit:
 - 50 % plastů.
 - 25 % dřeva.
 - 70 % železných kovů.
 - 50 % hliníku.
 - 70 % skla.
 - 75 % papíru a lepenky.
- Rok 2030: Recyklováno 70 % hmotnosti veškerých obalových odpadů. Pro konkrétní materiály pak:
 - 55 % plastů.
 - 30 % dřeva.
 - 80 % železných kovů.
 - 60 % hliníku.
 - 75 % skla.
 - 85 % papíru a lepenky.

Hlavními cíli této strategie je předcházení vzniku odpadů a zvýšení recyklace a materiálového využití odpadů (Ministerstvo životního prostředí 2014a). Organická část z odpadu, jako je papír, lepenka, dřevo apod. (tzv. organická frakce) lze zpracovat stejnými výše zmíněnými postupy na bionaftu, což dále pomůže k přechodu na oběhové hospodářství, pomůže splnit nastavené limity EU a samozřejmě sníží závislost na fosilních palivech (Mahmoodi et al. 2018). Plasty lze pomocí pyrolýzy za přítomnosti katalyzátorů rozložit na různé jednodušší organické sloučeniny, z nichž které mají opět potenciál pro výrobu paliv. Vznikající syntézní plyn může být využitý např. pro výrobu bioalkoholů a lehčí uhlovodíky přímo spaleny pro provoz pyrolýzního reaktoru (Demirbas 2004).

1.9 Daňová politika a spotřební daně

V roce 2008 vláda navrhla Víceletý program podpory dalšího uplatnění biopaliv v dopravě pro období 2009 – 2015, který podporuje snížení emisí skleníkových plynů prostřednictvím zvýšeného užívání vysokoprocentních směsí biopaliv a čistých biopaliv a zajišťuje soulad s orientačními cíli pro užívání biopaliv v dopravě, jak stanovovala směrnice 2003/30/ES o podpoře užívání biopaliv nebo jiných obnovitelných pohonných hmot v dopravě (tj. do roku 2010 nahradit 5,75 % fosilních paliv biopalivy). Očekávaným účinkem opatření bylo rozšíření využití biopaliv a zajištění jejich konkurenceschopnosti vůči fosilním palivům (Evropský parlament a Evropská rada 2003).

Právním základem oznámeného opatření je zákon č. 353/2003 Sb., o spotřebních daních, zákon č. 86/2002 Sb., o ochraně ovzduší, zákon č. 61/1997 Sb., o lihu, vyhláška č. 140/1997 Sb., o kontrole výroby a oběhu lihu, vyhláška č. 141/1997 Sb., o technických požadavcích na výrobu, skladování a zpracování lihu a usnesení vlády č. 164/2008, o víceletém programu podpory dalšího uplatnění biopaliv v dopravě atd. Podpora byla poskytnuta ve formě daňového zvýhodnění:

- Snížení spotřební daně u vysokoprocentních směsí v poměru obsahu biopaliv.
- Osvobození od spotřební daně u čistých biopaliv.

V podpoře byla zahrnuta biopaliva: MEŘO, EEŘO, bioetanol, SMN30, ETBE, rostlinný olej, bioplyn a dále paliva 2. generace. Všechna paliva musí splňovat definici udržitelných biopaliv. Skutečná výše podpory je v tab. 1.23 (Evropská komise 2008a).

Tabulka 1.23. Výše podpory podle podporovaných biopaliv (Evropská komise 2008a).

| Biopalivo | Skutečná výše podpory (Kč/l) | Sazby spotřební daně z fosilních paliv (Kč/l) |
|---------------------------|-------------------------------------|--|
| FAME | 9,95 | 9,95 |
| SMN30 | 3,084 | 6,866 |
| Bioetanol | 11,84 | 11,84 |
| Bioetanol pro výrobu ETBE | 11,84 | 11,84 |
| E85 | 10,064 | 11,84 |
| E95 | 9,95 | 9,95 |
| Čistý rostlinný olej | 9,95 | 9,95 |

Na tuto iniciativu navazuje Víceletý program podpory dalšího uplatnění udržitelných biopaliv v dopravě na období 2015–2020. Nový program detailně popisuje problematiku uplatňování kapalných biopaliv v dopravě po technické i legislativní stránce a představuje rámec, který pro jednotlivé druhy biopaliv stanovuje optimální výši podpory tak, aby nedošlo k její finanční překompensaci. Výše uvedená biopaliva budou i nadále podporována snížením, osvobozením, nebo částečným vrácením spotřební daně z minerálních olejů. Nově je stanoveno zvýšení spotřební daně u dvou druhů biopaliv: o 0,50 Kč/l u čisté bionafty B100 a o 0,20 Kč/l u etanolového paliva E85 (v případě podílu 85 obj. % bioetanolu). Sazby

u ostatních druhů biopaliv zůstávají beze změn (AK ČR 2014) – tab. 1.24. Úroveň podpory je stanovena na základě porovnání nákladů na provoz vozidel využívající fosilní palivo vs. biopalivo.

Podporovaná biopaliva jsou (Hönig et al. 2017):

- MEŘO B100 (čistá bionafta).
- Směsná motorová nafta B30 (směs nafty a min. 30 % FAME).
- Ethanol E85 (směs benzínu a 70–85 % bioetanolu).
- Rostlinné oleje, ethanol E95, bioplyn, pokročilá biopaliva.

Tabulka 1.24. Sazby daně u minerálních olejů (AK ČR 2014).

| Předmět daně | Sazba daně před novelizací (Kč/l) | Sazba daně po novelizaci (Kč/l) |
|---|--|--|
| Motorové benziny (§ 48 odst. 1) | 11,840 | 12,840 |
| Motorová nafta (§ 48 odst. 1) | 9,950 | 10,950 |
| Směsná nafta (§ 48 odst. 5) | 6,866 | 7,665 |
| Směsi a motorové benziny s nízkým přídatkem biopaliva (§ 48 odst. 3, § 48 odst. 6 a 13) | 11,840 | 12,840 |
| Směsi lihu a MO – Ethanol E85 (§ 48 odst. 17) | 11,840 | 12,840 |
| Směsi lihu a MO – Ethanol E95 (§ 48 odst. 18) | 9,950 | 10,950 |

Zmíněná překompensace byla patrná ve druhém pololetí roku 2015 (po skončení platnosti Víceletého programu 1), kdy byla poskytována nepřiměřená podpora podle starých pravidel – tato skutečnost byla předpokládána a Rozhodnutí EK proto uložila přijetí nápravného opatření. Česká republika je povinna průběžně vyhodnocovat přiměřenost podpory a v případě potřeby upravit sazby daně nebo výši vrácené daně. Celkové povolené náklady na realizaci podpory do roku 2020 činí max. 8,7 mld. Kč.

Na základě Rozhodnutí EK došlo ke změnám podpory oproti původnímu znění Víceletého programu 2 (Hönig et al. 2017):

- Úprava výpočtu optimální výše podpory, snížení podpory pro jednotlivá biopaliva a zavedení minimálního zdanění biosložky,
- Čistá a vysokoprocentní biopaliva již nelze započítat do plnění povinnosti distributorů uvádět na trh minimální podíl biopaliv podle zákona o ochraně ovzduší,
- Zavedení mechanismu zpětné kompenzace nepřiměřené podpory z druhého pololetí 2015 navýšením sazeb spotřební daně v prvním 1,5 roce trvání podpory,
- Zahrnutí nových druhů biopaliv: hydrogenovaných rostlinných olejů v čisté podobě a v podobě směsí s motorovou naftou s obsahem HVO ve výši min. 30 %.

Spotřební daň, definovaná Zákonem č. 353/2003 Sb. o spotřebních daních, který mj. upravuje podmínky zdanění výrobků jako jsou minerální oleje nebo líh a způsob barvení,

značkování a skladování minerálních olejů (Zákony pro lidi 2003). Zákonná podpora biopaliv je zde definována ve formě osvobození od daně z minerálních olejů (§ 49). Zde jsou podporována pouze čistá a vysokoprocentní biopaliva, která splňují kritéria udržitelnosti. Podpora je zapotřebí kvůli zachování konkurenceschopnosti, podporu domácího zemědělství, snížení závislosti na dodávaných zdrojích apod. (Hönig et al. 2017).

Jiná paliva nejsou v zákoně není pevně ukotvena, a proto nemají přesně definované daňové zatížení. Přesto můžeme v zahraničí sledovat vzrůstající trend využívání bioetanolu v motorové naftě. Ukazuje se, že např. pro směs E-Diesel 7,7 % (V/V) by musela být podpora cca 3,37 Kč/l (Hönig et al. 2018).

2. Cíl disertační práce

Očekávané cíle disertační práce „Biopaliva II. generace pro pohon spalovacích motorů“ lze shrnout do následujících bodů a hypotéz.

2.1 Cíl disertační práce a výzkumná otázka

Cílem disertační práce je zhodnocení efektivity výrobních procesů biopaliv II. generace pro zážehové motory, vlastní variantní řešení jako optimalizace výrobního procesu a dále palivářské a motorářské hodnocení alkoholů jako paliva. Práce má za cíl navrhnout a ověřit možnost využití vysokoprocentních směsí alkoholů v zážehových motorech. Dále také navrhnout a ověřit možnost vysokoprocentních směsí alkoholů ve vznětových motorech. Využití alkoholů ve vznětových motorech je problematika zcela nová a budou navržena nová směsná paliva jako variantní řešení podporující tzv. ostrovní systémy a cirkulární ekonomiku. Vedle palivářských parametrů bude sledován také vliv na materiály palivového ústrojí a skladovacích nádrží. Součástí práce bude hodnocení z hlediska emisí, výkonů, spotřeby a točivého momentu spalovacích motorů navržených směsných paliv.

2.2 Hypotézy disertační práce

1. Množství alkoholů ve vznětových motorech je signifikantně ovlivněno cetanovým číslem směsi, které je možné zvýšit přidáním aditiv i na úroveň předepsanou normou ČSN EN 590.
2. Alkoholy ve směsných palivech pro vznětové motory zlepšují nízkoteplotní vlastnosti směsných paliv, avšak způsobují rozfázování směsného paliva.

3. Metodika disertační práce

Pro dosažení cílů disertační práce bude použito laboratorního a přístrojového vybavení následujících pracovišť:

1. Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů, Katedra chemie;
2. Česká zemědělská univerzita v Praze, Technická fakulta, Katedra vozidel a pozemní dopravy;
3. Česká zemědělská univerzita v Praze, Technická fakulta, Katedra jakosti a spolehlivosti strojů;
4. SGS Czech Republic, s.r.o.
5. VÚZT, v.v.i.

3.1 Metody měření a měřící zařízení

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

1. ČSN EN 228 Motorová paliva – Bezolovnaté automobilové benziny – Technické požadavky a metody zkoušení (ÚNMZ 2018b).
2. ČSN EN 590+A1 Motorová paliva – Motorové nafty – Technické požadavky a metody zkoušení (ÚNMZ 2018a).
3. ČSN EN 15376 Motorová paliva – Ethanol jako složka automobilových benzinů – Technické požadavky a metody zkoušení (ÚNMZ 2015).

Uvedené rozšířené nejistoty výsledku stanovení palivářských vlastností jsou součinem standardní nejistoty měření a koeficientu rozšíření $k = 2$, což pro normální rozdělení odpovídá pravděpodobnosti pokrytí asi 95 %. Standardní nejistoty měření byly stanoveny v souladu s dokumentem EA-4/02 – Vyjadřování nejistot měření při kalibracích (CAI 2014).

K vyhodnocení experimentů byly použity programy R, Microsoft Excel a Python 3.8. Volba grafického znázornění jednotlivých výsledků měření představuje kombinaci těchto programů s ohledem na přehlednost vyhodnocení.

3.1.1 Oktanové číslo

Vysoké oktanové číslo je nutná vlastnost paliv pro stabilní chod spalování ve vysokotlakých motorech, jelikož zajišťuje optimální účinnost motoru. Zatímco účinnost motoru může být obecně zlepšena zvýšením kompresního poměru – což ale vede i k vyšším požadavkům na oktanové číslo – výroba odpovídajících vysoce oktanových paliv je spojena s vyšší energetickou náročností v rafinérii. Celková optimální účinnost (s přihlédnutím k motoru a rafinérii) je získána u nejpoužívanějších prémiových benzinů s oktanovými čísly

95 až 100 a motorů navržených pro tuto oktanové číslo. Oktanové číslo benzínu se stanoví srovnávacím měřením objemové koncentrace n-heptanu (OČ = 0) a 2,2,4-trimethylpentanu–isooktanu (OČ = 100) (Dabelstein et al. 2007). V praxi se můžeme setkat se dvěma variantami stanovení oktanového čísla – Oktanové číslo výzkumnou metodou a oktanové číslo motorovou metodou.

Stanovení oktanového čísla výzkumnou metodou (OČVM, příp. RON¹) se provádí podle normy ČSN EN ISO 5164 Ropné výrobky – Stanovení detonačních charakteristik motorových paliv – Výzkumná metoda (ÚNMZ 2014a) a měří se ve standardních jednoválcových čtyřtákních zkušebních CFR motorech s Venturiho karburátorem s variabilním kompresním poměrem provozovaným při konstantních otáčkách. Motor musí být opatřený sacím potrubím se směsným ohřivačem, sacím vzduchovým systémem s regulovanou teplotou a vlhkostí zařízení, elektrickým ovládním a vhodnou výfukovou trubicí. Musí být připojen pásem ke speciálnímu elektrickému motoru pohlcujícímu energii, který startuje motor a zároveň pohlcuje energii při konstantních otáčkách, když dochází ke spalování

Tato mezinárodní norma je použitelná pro celý rozsah stupnice od 0 do 120 OČVM, ale pracovní rozsah je 40 až 120 OČVM. Typické testování motorového paliva je v rozmezí 88 OČVM až 101 OČVM. Normu lze použít pro paliva obsahující až 4,0 % (m/m) kyslíku a pro benzín obsahující až 25 % (V/V) ethanolu. Provozní podmínky motoru jsou v tab. 3.1.

Tabulka 3.1. Testovací podmínky pro měření oktanového čísla výzkumnou metodou

| Parametr | Hodnota |
|--|-----------------|
| Otáčky motoru (min-1) | 600 ± 6 |
| Tlak oleje (kPa) | 172–207 |
| Teplota oleje (°C) | 57 ± 8 |
| Teplota chladicího média pláště válce (°C) | 100 ± 1,5 |
| Teplota nasávaného vzduchu (°C) | 38,0 ± 2,8 |
| Teplota vstřikované směsi (°C) | 149 ± 1 |
| Vlhkost nasávaného vzduchu (kg voda/kg vzduch) | 0,00356–0,00712 |

Stanovení oktanového čísla motorovou metodou (OČMM, příp. MON²) se provádí podle normy ČSN EN ISO 5163 Ropné výrobky – Stanovení detonačních charakteristik motorových a leteckých paliv – Motorová metoda (ÚNMZ 2014b) a měří se ve standardních jednoválcových čtyřtákních zkušebních CFR motorech s Venturiho karburátorem s variabilním kompresním poměrem provozovaným při konstantních otáčkách. Motor musí být opatřený sacím potrubím se směsným ohřivačem, sacím vzduchovým systémem s regulovanou teplotou a vlhkostí zařízení, elektrickým ovládním a vhodnou výfukovou trubicí. Musí být připojen pásem ke speciálnímu elektrickému motoru pohlcujícímu

¹ Research octane number

² Motor octane number

energii, který startuje motor a zároveň pohlcuje energii při konstantních otáčkách, když dochází ke spalování

Oktanové číslo motorovou metodou měří palivové charakteristiky motorových paliv v automobilových motorech za těžkých provozních podmínek. Podle této normy se měří také letecké pohonné hmoty v leteckých pístových motorech. Tato mezinárodní norma je použitelná pro celý rozsah stupnice od 0 OČMM do 120 OČMM, ale pracovní rozsah je 40 až 120 OČMM. Typické testování motorového paliva je v rozmezí 80 až 90 OČMM. Typické zkoušky leteckého paliva jsou v rozmezí 98 až 102 OČMM. Normu lze použít pro paliva obsahující až 4,0 % (m/m) kyslíku a pro benzín obsahující až 25 % (V/V) ethanolu. Provozní podmínky motoru jsou v tab. 3.2.

Tabulka 3.2. Testovací podmínky pro měření oktanového čísla motorovou metodou

| Parametr | Hodnota |
|--|-----------------|
| Otáčky motoru (min^{-1}) | 900 ± 9 |
| Tlak oleje (kPa) | 172–207 |
| Teplota oleje ($^{\circ}\text{C}$) | 57 ± 8 |
| Teplota chladičového média pláště válce ($^{\circ}\text{C}$) | $100 \pm 1,5$ |
| Teplota nasávaného vzduchu ($^{\circ}\text{C}$) | $38,0 \pm 2,8$ |
| Teplota vstříkované směsi ($^{\circ}\text{C}$) | 149 ± 1 |
| Vlhkost nasávaného vzduchu (kg voda/kg vzduch) | 0,00356–0,00712 |

V obou případech měření oktanového čísla jsou v normě definovány další provozní kapaliny, aby bylo dosaženo standardizovaného měření.

Primární referenční palivo s oktanovým číslem 100 je 2,2,4-trimethylpentan (isooktan) o minimální čistotě 99,75 % (V/V), obsahující nejvýše 0,10 % (V/V) heptanu a nejvýše 0,5 mg/l olova.

Primární referenční palivo s oktanovým číslem 0 je heptan o minimální čistotě 99,75 % (V/V), obsahující nejvýše 0,10 % (V/V) isooktanu a nejvýše 0,5 mg/l olova.

Směs referenčního 80oktanového paliva je připravená za použití výše zmíněných primárních referenčních paliv isooktanu a heptanu. Tato směs musí obsahovat 80 % (V/V) $\pm 0,1$ % (V/V) isooktanu.

Roztok tetraethylolova obsahující 18,23 % (m/m) $\pm 0,05$ % (m/m) tetraethylolovo, 1,2-dibromethan (10,6 % (m/m)), xylen: (52,5 % (m/m)), heptan: (17,8 % (m/m)) a barvivo, antioxidanty a inertní látky (0,87 % (m/m)). Roztok musí mít relativní hustotu při 15,6 $^{\circ}\text{C}$ /15,6 $^{\circ}\text{C}$ od 0,957 do 0,967.

Směsi primárního referenčního paliva pro jmenovité hodnoty oktanového čísla nad 100 jsou připravené přidáním výše zmíněného zředěného tetraethylolova, do 400 ml objemu isooktanu. Tyto směsi definují stupnici oktanového čísla nad 100.

Výpočet oktanového čísla (oběma metodami) se následně provádí pomocí rovnice (3.1)

$$Y_{ON,S} = Y_{ON,LRF} + \left(\frac{X_{KI,LRF} - X_{KI,S}}{X_{KI,LRF} - X_{KI,HRF}} \right) (Y_{ON,HRF} - Y_{ON,LRF}) \quad (3.1)$$

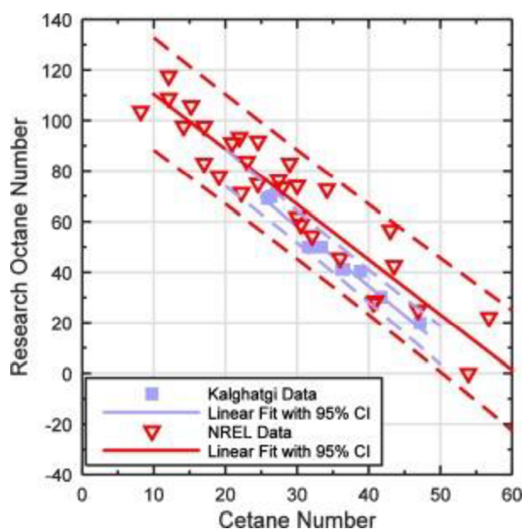
- kde: $Y_{ON,S}$ oktanové číslo vzorku analyzovanou metodou;
 $Y_{ON,LRF}$ oktanové číslo nízkooktanového referenčního paliva;
 $Y_{ON,HRF}$ oktanové číslo vysokooktanového referenčního paliva;
 $X_{KI,S}$ hodnota na knockmetru pro vzorek paliva;
 $X_{KI,LRF}$ hodnota na knockmetru nízkooktanového referenčního paliva;
 $X_{KI,HRF}$ hodnota na knockmetru vysokooktanového referenčního paliva.

3.1.2 Cetanové číslo

Cetanové číslo (CN) je měřítkem kvality spalování dieselových paliv během vznícení. Měří výkon vznícení paliva porovnáním s referenčním palivem při standardizované zkoušce motoru. Jinými slovy, test cetanového čísla vyhodnocuje připravenost paliva k samovznícení při vstříkávání do motoru. Čím vyšší je cetanové číslo, tím kratší je zpoždění zapálení. U bionafty je cetanové číslo přímo spojeno s chemickými vlastnostmi jednotlivých esterů mastných kyselin. V závislosti na míře nenasycení mají tyto dlouhé estery s přímým řetězcem různá cetanová čísla. Cetanové číslo se zvyšuje se zvyšující se délkou nasyceného alkylového řetězce z C₁₂ na C₁₈ (Crocker 2010).

Oktanové a cetanové číslo jsou dva důležité parametry, které obecně popisují zápalné vlastnosti paliva. Oktanové číslo souvisí s odolností paliva proti samovznícení a cetanové číslo popisuje náchylnost paliva ke vznícení (Janecek et al. 2017). Porovnáním těchto dvou veličin pro určité palivo dostáváme lineární vztah se zápornou směrnici – obr. 3.1.

Obrázek 3.1. Cetanové číslo jako funkce oktanového čísla výzkumnou metodou (Janecek et al. 2017).



Stanovení cetanového čísla se provádí podle normy ČSN EN ISO 5165 Ropné výrobky – Stanovení cetanového čísla motorové nafty – Motorová metoda (ÚNMZ 2019a) a měří se ve standardních jednoválcových čtyřtaktových zkušebních motorech s nepřímým vstřikováním s variabilním kompresním poměrem provozovaným při konstantních otáčkách. Motor musí být opatřen standardní klikovou skříní se sestavou palivového čerpadla, válce s předspalovací komorou, chladicím systémem s recirkulačním pláštěm a elektrickým ovládním s vhodným výfukovým potrubím. Motor musí být připojen ke speciálnímu motoru pohlcujícímu elektrickou energii, který pomáhá při nastartování motoru a jako prostředek k pohlcování energie při konstantních otáčkách, když dochází ke spalování.

Tato mezinárodní norma je použitelná pro celý rozsah stupnice od 0 CN do 100 CN, ale typické testování je v rozsahu 30 CN až 65 CN. Provozní podmínky motoru jsou v tab. 3.3.

Tabulka 3.3. Testovací podmínky pro měření oktanového čísla výzkumnou metodou.

| Parametr | Hodnota |
|--|----------|
| Otáčky motoru (min-1) | 900 ± 9 |
| Tlak oleje (kPa) | 172–207 |
| Teplota oleje (°C) | 57 ± 8 |
| Teplota chladicího média pláště válce (°C) | 100 ± 2 |
| Teplota nasávaného vzduchu (°C) | 66 ± 0,5 |
| Průtok injektorem (ml/min) | 13 |

Při měření cetanového čísla jsou v normě definovány další provozní kapaliny, aby bylo dosaženo standardizovaného měření.

Primární referenční palivo s cetanovým číslem 100 je hexadekan s minimální čistotou 99,0 %, stanovené chromatografickou analýzou.

Primární referenční palivo s cetanovým číslem 15 se použije 2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonan s minimální čistotou 98 %, stanovené chromatografickou analýzou. Původně bylo pro měření spodní hranice cetanového čísla používáno 1-methylnaftalenu s cetanovým číslem 0, ale kvůli jeho nestabilitě a vysoké nebezpečnosti byl nahrazen.

Mazací olej klikové skříně motoru, olej třídy SAE 30 musí obsahovat detergentní přísadu a musí mít kinematickou viskozitu 9,3 mm²/s až 12,5 mm²/s při 100 °C a viskózní index nejméně 85. Oleje obsahující zlepšovače viskózního index nelze používat.

Výpočet cetanového čísla se následně provádí pomocí rovnice (3.2)

$$CN_S = CN_{LRF} + \left(\frac{HW_S - HW_{LRF}}{HW_{HRF} - HW_{LRF}} \right) (CN_{HRF} - CN_{LRF}) \quad (3.2)$$

- kde: CN_S cetanové číslo vzorku;
 CN_{LRF} cetanové číslo nízkocetanové referenčního paliva;
 CN_{HRF} cetanové číslo vysokocetanové referenčního paliva;
 HW_S hodnota na cetanmetru pro vzorek paliva;

HW_{LRF} hodnota na cetanmetru nízkocetanové referenčního paliva;

HW_{HRF} hodnota na cetanmetru vysokocetanové referenčního paliva.

3.1.3 Cetanový index

Cetanový index je parametr vypočtený ze středního bodu varu motorové nafty a její hustoty. Nahrazuje do jisté míry cetanové číslo, jehož stanovení na experimentálním motoru je časově náročné a nákladné. Existují dvě normy pro výpočet cetanového indexu. Dvouproměnná a čtyřproměnná metoda. Starší D976 je už zastaralá a neměla by se používat, ale ve Spojených státech je stále vyžadována jako alternativní metodu pro splnění požadavku na aromaticitu pro naftové palivo.

První výpočet probíhá podle normy ASTM D976 - 06(2016) Standard Test Method for Calculated Cetane Index of Distillate Fuels (D02 Committee 2016) – rovnice (3.3a)

Druhý výpočet probíhá podle normy ČSN EN ISO 4264 Ropné výrobky – Výpočet cetanového indexu paliv na bázi středních destilátů rovnicí o čtyřech proměnných (ÚNMZ 2019b) – rovnice (3.3b).

$$CI = 454.74 - 1641.416 \rho + 774.74 \rho^2 - 0.554 T_{50} + 97.803(\log T_{50})^2 \quad (3.3a)$$

$$CI = 45.2 + 0.0892 T_{10N} + (0.131 + 0.901B)T_{50N} + (0.0523 - 0.420B)T_{90N} + 0.00049(T_{10N}^2 - T_{90N}^2) + 107B + 60B^2 \quad (3.3b)$$

kde: CI cetanový index vzorku;
 ρ hustota při 15 °C (kg/m³);
 T_i teplota, při které predestiluje i % (V/V) (°C);
 $T_{10N} \equiv T_{10} - 215$
 $T_{50N} \equiv T_{50} - 260$
 $T_{90N} \equiv T_{90} - 310$
 $B \equiv e^{-0,0035(\rho-850)} - 1$

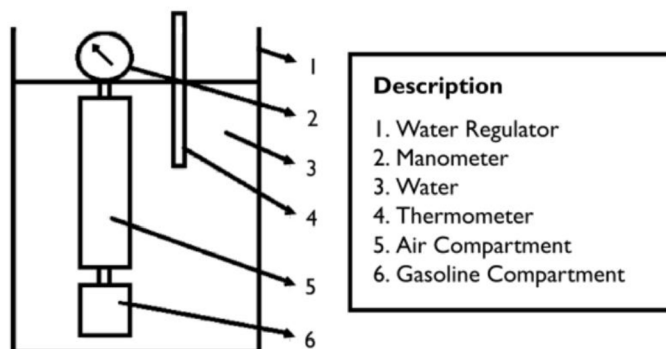
Zjištění cetanového indexu lze také vyčíst z nomogramů, které jsou také součástí ISO normy.

3.1.4 Tlak par podle Reida

Tlak par podle Reida (RVP – Reid vapor pressure) se používá k charakterizaci těkavosti paliv. RVP směsi se experimentálně stanoví podle normy ISO 3007:1999 Petroleum products and crude petroleum – Determination of vapour pressure – Reid method nebo ČSN EN 12 (ČSN 65 6066) Ropné výrobky – Stanovení tlaku nasycených par podle Reida – Mokrý metoda. Vzorek se umístí do nádoby tak, aby poměr objemu páry k objemu kapaliny byl 4:1. Absolutní tlak při 37 °C (100 °F) v nádobě je pak RVP pro směs.

Protože část kapaliny byla odpařena, aby zaplnila parní prostor, kapalina ztratila některé z lehčích složek. Tím se účinně mění složení kapaliny a tím se získá mírně nižší tlak páry než skutečný tlak páry kapaliny v původním složení. RVP směsi je pak o něco nižší než skutečný tlak par směsi při 37,8 °C). Nákres testovacího přístroje je na obr. 3.2.

Obrázek 3.2. Schéma přístroje pro měření tlaku par podle Reida (Murachman et al. 2014).



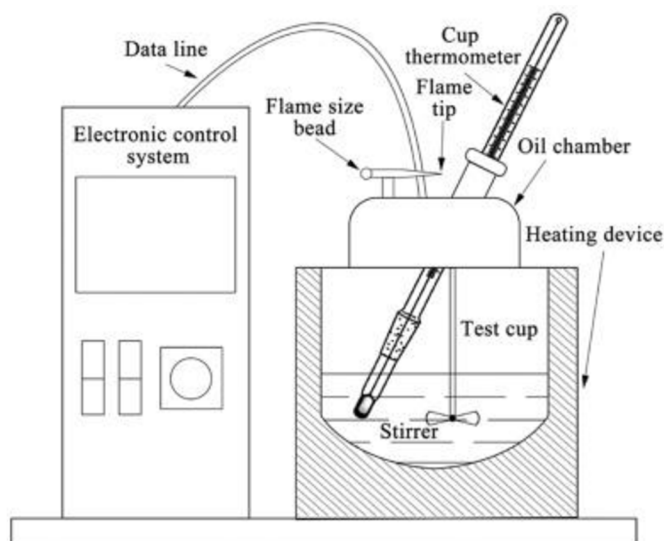
3.1.5 Bod vzplanutí

Bod vzplanutí je nejnižší teplota, při které zdroj zapálení způsobí, že se pára zkoumané kapaliny vznítí a plamen se šíří po povrchu kapaliny. Stanovení bodu vzplanutí se provádí podle normy ČSN EN ISO 2719 Stanovení bodu vzplanutí v uzavřeném kelímku podle Penskyho-Martense (ÚNMZ 2017a). Testovaná kapalina se umístí do testovací kelímku přístroje a zahřívá se tak, aby se za stálého míchání konstantně zvyšovala teplota. Zdroj zážehu je veden otvorem ve víku zkušební nádoby v pravidelných teplotních intervalech se současným přerušением míchání. Schéma tohoto zařízení je na obr. 3.3. Nejnižší teplota, při níž aplikace zdroje zapálení způsobí, že se pára zkušební části vznítí a šíří se po povrchu kapaliny, se zaznamená jako bod vzplanutí při okolním barometrickém tlaku. Tato teplota se pomocí rovnice (3.4) upraví na standardní atmosférický tlak.

$$T_C = T_O + 0,25(101,3 - p) \quad (3.4)$$

kde: T_C bod vzplanutí upravený na standardní atmosférický tlak;
 T_O bod vzplanutí při okolním barometrickém tlaku;
 p je okolní barometrický tlak v kPa;

Obrázek 3.3. Schéma přístroje pro měření bodu vzplanutí v uzavřeném kelímku podle Penskyho-Martense (Yang et al. 2016).



Teplota vzplanutí je také kritériem pro kategorizaci hořlavých látek do tříd nebezpečnosti podle ČSN 65 0201 (BOZP 2020). Třídy jsou v tab. 3.4.

Tabulka 3.4. Třídy nebezpečnosti (BOZP 2020).

| Teplotní třída | Teplota vzplanutí |
|----------------|----------------------|
| I | do 21 °C |
| II | nad 21 °C do 55 °C |
| III | nad 55 °C do 100 °C |
| IV | nad 100 °C do 250 °C |

3.1.6 Teplota vznícení

Teplota vznícení je nejnižší teplota, při které se směs par nebo plynů dané látky se vzduchem vznítí, tedy začne hořet. Stanovení teploty vznícení se provádí podle normy ČSN EN ISO 2592 Ropa a ropné výrobky – Stanovení bodu vzplanutí a bodu hoření – Metoda otevřeného kelímku podle Clevelanda. Zkušební kelímek se naplní na specifikovanou úroveň testovanou kapalinou. Teplota kapaliny se nejprve rychle zvyšuje a jakmile se dosáhne bodu vzplanutí, teplota se zvyšuje pomalu. Ve specifikovaných teplotních intervalech přechází přes zkušební kelímek malý plamen. Jako bod vzplanutí se při okolní barometrické teplotě považuje nejnižší teplota, při které aplikace plamene zapálí páru nad povrchem kapaliny. Aby se stanovil bod hoření, zkouška pokračuje, dokud zkušební plamen nezpůsobí vznícení par nad zkušební částí a hoření po dobu nejméně 5 sekund. Nalezené teploty získané při okolním barometrickém tlaku se pomocí rovnice (3.5) upraví na standardní atmosférický tlak.

$$T_C = T_O + 0,25(101,3 - p) \quad (3.5)$$

kde: T_C Teplota vznícení upravená na standardní atmosférický tlak;

T_O Teplota vznícení při okolním barometrickém tlaku;

p je okolní barometrický tlak v kPa;

Teplota vznícení je zároveň kritériem pro kategorizaci látek do teplotních tříd podle ČSN 33 0371 – tab. 3.5 (BOZP 2020).

Tabulka 3.5. Třídy nebezpečnosti (BOZP 2020).

| Teplotní třída | Teplota vznícení |
|----------------|----------------------|
| T1 | nad 450 °C |
| T2 | nad 300 °C do 450 °C |
| T3 | nad 200 °C do 300 °C |
| T4 | nad 135 °C do 200 °C |
| T5 | nad 100 °C do 135 °C |
| T6 | nad 85 °C do 100 °C |

3.1.7 Meze hořlavosti

Stanovení teploty vznícení se provádí podle normy ČSN EN 1839 ED.2 Stanovení mezi výbušnosti a mezní koncentrace kyslíku pro hořlavé plyny a páry (ÚNMZ 2017b). Experimentální uspořádání se skládá z 300 mm dlouhé válcové trubky s vnitřním průměrem 80 mm, která je umístěna svisle. Trubice je vyrobena ze skla tak, aby bylo možné vizuálně pozorovat chování plamene. Je umístěna uvnitř pece, což umožňuje provádět experimenty při teplotách až 300 °C. Toto uspořádání používá jako zdroj zapálení jiskřící výboj mezi dvěma elektrodami umístěnými 60 mm nad dnem trubice. Doba výboje jiskry je 0,2 s, což dává energii zapálení přibližně 2 J. Je použito vizuální kritérium hořlavosti: K šíření plamene došlo, pokud se plamen odděluje od elektrod a šíří se nejméně 100 mm. Horní mez hořlavosti se považuje za molární koncentraci paliva nehořlavé směsi, pro kterou je hořlavá směs 0,4 mol % chudší, zatímco za dolní mez hořlavosti se považuje molární koncentraci nehořlavé směsi, pro kterou je směs bohatší o 0,2 % (V/V) hořlavá.

3.1.8 Kinematická viskozita

Viskozita je měřítkem odolnosti vůči vnitřnímu toku a je příčinou mazacích vlastností (Treese et al. 2015). Stanovení kinematické viskozity se provádí podle normy ČSN EN ISO 3104 Ropné výrobky - Průhledné a neprůhledné kapaliny - Stanovení kinematické viskozity a výpočet dynamické viskozity (ÚNMZ 1998).

Tato mezinárodní norma specifikuje postup pro stanovení kinematické viskozity u průhledných i neprůhledných kapalných ropných výrobků měřením doby průtoku daného objemu kapaliny způsobeného gravitační silou kalibrovanou skleněnou kapilárou Ubbelohdeho viskozimetru při teplotě 40 °C.

$$\nu = C \cdot t \quad (3.5)$$

kde: ν Kinematická viskozita při 40 °C (mm².s⁻¹);
 C Kalibrační konstanta viskozimetru (mm².s⁻²);
 t průměrná doba průtoku (s).

3.1.9 Ztráta filtrovatelnosti CFPP

Stanovení se provádí podle normy ČSN EN 116 Motorová nafta a topné oleje pro vytápění domácností - Stanovení bodu filtrovatelnosti (CFPP) - Metoda postupného ochlazování (ÚNMZ 2016).

Tato evropská norma specifikuje metodu pro stanovení bodu filtrovatelnosti (CFPP) motorové nafty a topných olejů. Vztahuje na methylestery mastných kyselin (FAME) a na destilátová paliva včetně parafinických paliv pro vznětové motory, která obsahují FAME, aditiva ke zlepšení tekutosti nebo jiná aditiva pro použití ve vznětových motorech. Výsledky získané touto metodou jsou vhodné pro odhad nejnižší teploty, při které bude palivo bez problémů čerpatelné palivovým systémem.

Vzorek se za specifických podmínek ochladí a v intervalech 1 °C je nasáván do pipety za řízeného vakua přes standardizovaný filtr z drátěného pletiva. Zkoušení pokračuje, dokud množství parafinických krystalů, které se oddělily z roztoku zastaví nebo zpomalí toku tak, že doba potřebná k naplnění pipety přesáhne 60 s. Tato teplota je pak zaznamenána jako CFPP.

3.1.10 Bod zákalu

Stanovení se provádí podle normy ČSN EN ISO 3015 Ropa a ropné výrobky z přírodních nebo syntetických zdrojů - Stanovení bodu zákalu (ÚNMZ 2020).

Vzorek je ochlazován při specifické rychlosti snižování teploty a je periodicky kontrolován. Teplota, při které se objeví první zákal na dně testovací nádoby je zaznamenán jako bod zákalu.

3.1.11 Mazivost

Stanovení se provádí podle normy ČSN EN ISO 12156-1 Motorová nafta - Odhad mazivosti za použití přístroje s vysokofrekvenčním vratným pohonem (HFRR) - Část 1: Zkušební metoda (ÚNMZ 2019c).

Vzorek zkoušené tekutiny se umístí do zkušebního zásobníku, který se udržuje na stanovené zkušební teplotě. Pevná ocelová kulička je držena ve svisle namontovaném sklíčidle a tlačena proti vodorovně namontované pevné ocelové desce s působícím zatížením. Při měření se hodnotí třecí síly přenášené mezi tělísky a elektrický kontaktní odpor mezi nimi. Zkušební kulička kmitá při dané frekvenci a délce zdvihu a je nořeno do zkušební kapaliny. Vryp vytvářený na zkušební kouli se bere jako míra mazivosti tekutiny.

3.1.12 Voda v alkoholech

Stanovení vody v alkoholech se provádí klasickou Karl Fischerovou titrační metodou, která používá coulometrickou nebo volumetrickou titraci ke stanovení stopových množství vody ve vzorku.

Analýza spočívá v oxidaci oxidu siřičitého jodem. Při volumetrické metodě se přidává roztok obsahující jód až do okamžiku, kdy se zjistí první známky přebytku jodu. Množství konvertovaného jodu se stanoví z objemu byrety. Při coulometrické titraci je jód, který se účastní reakce, vytvářen přímo v titrační cele elektrochemickou oxidací jodidu. Titrace opět trvá až do okamžiku, kdy se zjistí první stopy nezreagovaného jodu. K výpočtu vytvořeného jodu z množství spotřebované elektrické energie lze použít Faradayův zákon (Mettler-Toledo International Inc. 2020).

3.1.13 Měření emisí

Měření emisí se provádí pomocí emisního analyzátoru VMK. Jedná se o speciální 5složkový emisní analyzátor, určený pro mobilní měření. Přístroj snímá a s frekvencí 1 Hz ukládá okamžité hodnoty emisí CO, CO₂, HC, NO_x a O₂. Emise uhlíkatých složek jsou vyhodnocovány metodou NDIR, pro snímání emisí NO_x a O₂ jsou použity elektrochemické články. Dosahované přesnosti shrnuje tab. 3.6 (Katedra vozidel a pozemní dopravy 2016).

Tabulka 3.6. Přesnost měření emisí pomocí analyzátoru VMK.

| Složka | Rozsah | Rozlišení | Nejistota měření |
|-----------------|--------------|--------------|---|
| CO | 0–10 % vol. | 0,001 % vol. | 0–0,67 %: 0,02 % absolutně 0,67–10 %: 3 % z naměřené hodnoty |
| CO ₂ | 0–16 % vol. | 0,01 % vol. | 0–10 %: 0,3 % absolutně, 10–16 %: 3 % z naměřené hodnoty |
| HC | 0–20 000 ppm | 1 ppm | 10 ppm, 5 % z naměřené hodnoty |
| NO _x | 0–5 000 ppm | 1 ppm | 0–1000 ppm: 25 ppm 1000–4000 ppm: 4 % z naměřené hodnoty |
| O ₂ | 0–22 % vol. | 0,1 % vol. | 0–3 %: 0,1 % 3–21 %: 3 % z naměřené hodnoty |

4. Výsledky

Výsledky disertační práce jsou uvedeny formou souhrnu publikovaných článků v časopisech z vědecké databáze Web of Science a Scopus.

4.1 Fyzikálně-chemické vlastnosti biobutanolu jako pokročilého biopaliva





Biobutanol je obnovitelné, méně znečišťující a potenciálně životaschopné alternativní palivo ke konvenčnímu benzinu. Biobutanol lze vyrábět ze stejných zdrojů jako bioetanol a oproti rozšířenému bioetanolu má mnoho výhod. Tento článek systematicky analyzuje biobutanolové palivo jako alternativu k bioetanolu ve směsi alkoholu a benzinu a jeho fyzikálně-chemické vlastnosti. Na základě provedených analýz bylo zjištěno, že biobutanolové směsi mají vhodnější chování tlaku par bez výskytu azeotropu, netvoří oddělenou fázi při nižší teplotě, mají vyšší energetickou hustotu, ale mírně snižují oktanové číslo a mají vyšší viskozitu. Obecně však má biobutanol mnoho výhodných vlastností, které by mohly umožnit jeho použití v benzinových motorech místo běžně používaného bioethanolu.

Publikováno v časopisu *Materials* s IF 3.748 (2021) ve WoS.

Obergruber, Michal, Vladimír Hönig, Petr Procházka, Viera Kučerová, Martin Kotek, Jiří Bouček, and Jakub Mařík. 2021. "Physicochemical Properties of Biobutanol as an Advanced Biofuel." *Materials* **14** (4): 914. <https://doi.org/10.3390/ma14040914>.

Article

Physicochemical Properties of Biobutanol as an Advanced Biofuel

Michal Obergruber ¹, Vladimír Hönig ^{1,*}, Petr Procházka ², Viera Kučerová ³, Martin Kotek ⁴, Jiří Bouček ⁵ and Jakub Mařík ⁴

¹ Department of Chemistry, Faculty of Agrobiolgy, Food and Natural Resources, Czech University of Life Sciences Prague, Kamýcká 129, 169 21 Prague 6, Czech Republic; obergruber@af.czu.cz

² Department of Economics, Faculty of Economics and Management, Czech University of Life Sciences Prague, Kamýcká 129, 169 21 Prague 6, Czech Republic; pprochazka@pef.czu.cz

³ Department of Chemistry and Chemical Technology, Faculty of Wood Sciences and Technology, Technical University of Zvolen, 960 53 Zvolen, Slovakia; viera.kucerova@tuzvo.sk

⁴ Department of Vehicles and Ground Transport, Faculty of Engineering, Czech University of Life Sciences Prague, Kamýcká 129, 169 21 Prague 6, Czech Republic; kotekm@oikt.czu.cz (M.K.); marikj@tf.czu.cz (J.M.)

⁵ Department of Applied Ecology, Faculty of Environmental Sciences, Czech University of Life Sciences Prague, Kamýcká 129, 165 21 Praha 6, Czech Republic; jboucek@fd.czu.cz

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

Abstract: Biobutanol is a renewable, less polluting, and potentially viable alternative fuel to conventional gasoline. Biobutanol can be produced from same sources as bioethanol, and it has many advantages over the widespread bioethanol. This paper systematically analyzes biobutanol fuel as an alternative to bioethanol in alcohol–gasoline mixtures and the physicochemical properties. Based on the conducted analyses, it was found that biobutanol mixtures have a more suitable behavior of vapor pressure without the occurrence of azeotrope, do not form a separate phase in lower temperature, it has higher energy density, but slightly reduce the octane number and have higher viscosity. However, in general, biobutanol has many advantageous properties that could allow its use in gasoline engines instead of the commonly used bioethanol.

Keywords: butanol; ethanol; biomaterials; alternative fuel; second generation; distillation; octane number; vapor pressure



Citation: Obergruber, M.; Hönig, V.; Procházka, P.; Kučerová, V.; Kotek, M.; Bouček, J.; Mařík, J. Physicochemical Properties of Biobutanol as an Advanced Biofuel. *Materials* **2021**, *14*, 914. <https://doi.org/10.3390/ma14040914>

Academic Editors: Valentina Gargiulo

and José Rodríguez Mirasol

Received: 16 December 2020

Accepted: 11 February 2021

Published: 15 February 2021

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



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The current global situation of depleting oil reserves leads to a society-wide acceptance of the fact that it is necessary to modernize the way of obtaining fuels and energy. Climate change and energy security are at the forefront of nations' interests, influencing social, economic, and political decisions. Therefore, there is a need to focus more on the research and development of innovative energy alternatives that have the potential to prevent problems with global change and energy security [1,2].

Hence, researchers have turned their attention to biofuels, viable alternatives to oil, and other fuel products. Biofuels have a number of benefits that can accelerate the adaptation of biofuels worldwide. This opens up the possibility of sustainable and renewable fuels, lowers the dependence on imported fossil fuels, exhaust less pollutants, like NO_x, CO, CO₂, HC, or PM [3–7], and expands the global market for agricultural products [8,9]. The production of biofuels will also improve the economic position of local workers by creating jobs [10]. Biofuels of the first generation, i.e., bioethanol and biodiesel that are produced from food sources, are currently the most common alternative fuel. Because the source material for these fuels can also be used in the production of food and feed, there is a competitive use for them, which cannot be sustainable in the long run. Therefore, it can affect the reduction of food supply and increase food prices [11,12].

Because to this conflict between food and fuels, attention is beginning to turn to waste biomass, non-food biomass, and waste available as a by-product of other processes that can also be used for energy purposes and do not compete with food sources. By processing them, it is possible to obtain biogas, biodiesel, and bioalcohols of the same quality. This is also the general difference between bioethanol and ethanol, or generally bioalcohol and alcohol. When the compound is derived from, e.g., oil, it is usually referred to simply as “ethanol” or generally “alcohol” and, when it is obtained from biological matter or plant sources, it can be referred as “bioethanol” or generally “bioalcohol”. Otherwise, they both have the same chemical composition and have same physicochemical properties. Fuels that are produced from waste or by-products are not affecting the food supply, together with other positive effects, such as reducing emissions of pollutants, supporting the circular economy, reducing dependence on external sources, and reducing landfilling [13]. These fuels are called biofuels of the second generation.

The biofuels of the second generation that are produced from plant biomass mainly concern lignocellulosic materials, as most are cheap and commonly available nonfood plant materials. Composition (cellulose, hemicellulose, and lignin) of different lignocellulosic materials can be found, for example, in [14]. Cellulose is the main component of this biomass (making up about 45% of the dry weight of wood) and it consists of a polymer of D-glucose linked by a β -1,4-glycosidic bond to form cellobiose molecules [15]. Hemicellulose is a copolymer that is composed of various pentoses and hexoses and uronic acids. Common sugars that are found in hemicellulose are xylose, arabinose, mannose, or galactose, with 50–200 units. Xylan is the main component of agricultural biomass and hardwood hemicellulose, while glucomannan is the main component of softwood [16]. Lignin is a copolymer of phenyl propionic alcohol units, i.e., paracoumaryl alcohol, sinapyl alcohol, and coniferyl alcohol, which are linked to each other by carbon-carbon (C-C) and ether-carbon (C-O) bonds. The location of lignin is between the cellulose and hemicellulose that bind together [16,17]. Other source of organic material can be synthesis gas or syngas. Syngas is produced by the gasification of organic compounds by partial oxidation. Syngas contains ~30% (V/V) of carbon monoxide, 25–30% (V/V) of hydrogen, 20–30% (V/V) of carbon dioxide, ~10% (V/V) of methane, and 3% (V/V) of ethane [18]. Syngas quality largely depends on the composition of feedstock, gasifier type, and the gasifying agents.

Syngas can be transformed to alcohols by several ways. The use of catalysts is one of the categories. These can be generally classified into four categories: Noble metal (rhodium) based catalyst [19], modified methanol synthesis catalysts [20], modified Fischer-Tropsch synthesis catalysts [21], and molybdenum-based catalyst [22]. Luk et al. compiled an overview of the state-of-the-art of this catalyst family [23]. The significant downsides of catalyst synthesis are the cost of metal catalysts, the potential of catalyst poisoning due to inert gases and contaminants (e.g., sulfur), and high operating temperature and pressure [24–26]. Moreover, the synthesis requires consistent gas quality and a H_2/CO ratio to produce the desired products.

Instead of synthesis gas catalysis, another approach can be used. Syngas fermentation is carried out by microbial catalysts that are known as homo-acetogenic, such as *Clostridium ljungdahlii*, *Clostridium carboxidivorans*, *Clostridium autoethanogenum*, *Eubacterium limosum*, *Clostridium ragsdalei*, and *Alkalibaculum bacchi* [27–29]. When compared to chemical catalysts, syngas fermentation has the advantage of high specificity to the substrate, operation at low temperature and pressure, and high tolerance to toxic gases [30,31]. Syngas fermentation is normally operated at ambient pressure, 101 kPa, and 37 °C to favor the microorganism growth condition [31–33]. Syngas fermentation utilizes different H_2/CO ratios that are generated from the gasifier [27,34,35]. The impurities in syngas (NH_3 , H_2S , SO_x , COS, HCN, and HCl) that are generated during gasification are better tolerated by microorganisms than catalysts [34,36,37].

Although the most common biofuel added to gasoline is bioethanol, researchers are increasingly focusing on advanced biofuels and more complex alcohols. One of the

promising advanced biofuels with better fuel properties than ethanol is proved to be butanol [38–47].

Butanol has four isomeric structures depending on the position of the hydroxyl (–OH) group on the carbon chain: n-butanol (1-butanol), s-butanol (2-butanol), i-butanol (2-methyl-1-propanol), and t-butanol (2-methyl-2-propanol).

In the production of butanol from agricultural raw materials, n-butanol and i-butanol are preferred. Out of all the isomers, n-butanol was most often studied as a motor fuel [48]; however, the development of processes for the production of i-butanol from biomass sources is an active area of research and its potential as a fuel is gaining interest [49–51].

The most common n-butanol-producing organisms are members of the genus *Clostridium* by Acetone-Butanol-Ethanol (ABE) fermentation. There are several species of *Clostridium* that can produce butanol, including *C. acetobutylicum*, *C. saccharoperbutylacetonicum*, *C. beijerinckii*, *C. saccharoacetobutylicum*, *C. cadaveris*, *C. sporogenes*, *C. pasteurianum*, and *C. tetanomorphum* [12]. The first four above-mentioned species have been shown to produce the highest volumes of butanol [52]. ABE fermentation converts sugar into butanol, acetone, and ethanol in a ratio of 6:3:1, respectively [53].

The methods of producing any bioalcohol is an important topic in these days. The European Union committed that all engine fuels that are distributed in the EU market will contain a certain share of biocomponent. Gasoline is the second most used motor fuel in the European Union after diesel [54,55], and this ratio is also reflected in the consumption of these biocomponents. The most used biofuel is the biodiesel with 71.98% of total consumption, followed by bioethanol with 21.90%. The quality requirements and parameters of motor gasolines are described in the European standard EN 228 [56]. According to Directive 2009/30/EC [57], Member States shall require suppliers to ensure the placing on the market of gasoline with a maximum oxygen content of 2.7%. Which effectively means 7.3% (V/V) of ethanol but up to 11.7% (V/V) of butanol. At present, ethanol is mixed only at a maximum of 5% (V/V). In 2015, the EU founded a project Horizon 2020 ButaNexT in order to examine the potential of biobutanol, which investigated the possibility of the production and use of the biobutanol in the EU [58].

As already mentioned, butanol has more favorable properties when compared to ethanol. Butanol contains 25% more energy than ethanol, which, in unmodified powertrains, means a reduction in fuel consumption, which is higher in the case of ethanol. Gasoline engines can burn mixtures of gasoline with butanol in any ratio of these two components, but butanol can also be separately used in pure form. It is not as hygroscopic as ethanol, so it is less corrosive to metal tanks and pipes, nor does a separate phase of water with butanol (it behaves similarly to MTBE or ETBE). This property further extends its versatility, because it can be supplied with the currently used fuel pipes while ethanol needs railway transport. In terms of usage, it is safer than ethanol due to lower vapor pressure. The volatility (=Reid vapour pressure) of n-butanol is approx. 7.5 times lesser than ethanol and approx. 32 times lesser than gasoline. During combustion, butanol can emit lower concentrations of SO_x and NO_x. The properties of butanol are closer to gasoline than ethanol and methanol. For high butanol and low gasoline fuel blends, the technical changes that are required to the vehicle's original gasoline fuel system are less extensive than for high ethanol blends. Table 1 provides the different properties of butanol and some conventional fuels [59].

Table 1. Comparison of the properties of butanol isomers with other conventional fuels [59–63].

| Properties | Diesel | Gasoline | Ethanol | n-Butanol | s-Butanol | i-Butanol | t-Butanol |
|---|-----------|-------------|---------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Molecular weight | 198.4 | 111.19 | 46.07 | 74.11 | 74.11 | 74.11 | 74.11 |
| Cetane number | 40–55 | 0–10 | 5–8 | 12.0 | 8.5 | 8.5 | 5.6 |
| Research octane number | 20–30 | 91–99 | 108 | 94 | 101 | 113 | 105 |
| Motor Octane Number | – | 81–89 | 89–103 | 78 | 91 | 94 | 89 |
| Density [g/mL] at 20 °C | 0.82–0.86 | 0.72–0.78 | 0.789 | 0.808 | 0.808 | 0.805 | 0.800 |
| Flash point [°C] | 65–88 | –45 to –38 | 14 | 35 | 34 | 24 | 28 |
| Water solubility at 25 °C [g/L] | 0.01–0.06 | 0.046–0.077 | ∞ | 73 | 185.1 | 89.4 | ∞ |
| Boiling point [°C] | 180–370 | 25–215 | 78.5 | 117.7 | 99.51 | 107.89 | 82.4 |
| Flammability [% (V/V)] | 1.5–7.6 | 0.6–8 | 3.3–19 | 1.4–11.2 | 1.7–9.8 | 1.7–10.9 | 2.3–8 |
| Reid vapor pressure [kPa] | 0.2–0.7 | 75 | 16.5 | 6 | 5.3 | 3.3 | 12.2 |
| Viscosity [mm ² /s] at 25 °C | 1.9–4.1 | 0.4–0.8 | 1.07 | 2.63 | 3.1 | 4 | 4.31 |
| Energy density [MJ/L] | 35.86 | 32 | 25 | 29.2 | 29.06 | 29.00 | 28.48 |

In case of infinity “∞” solubility, it means that alcohol is fully miscible in water.

Based on the discussions above, as a renewable fuel, butanol has great potential for application in compression ignition engines. The aim of the article is to design and verify the possibility of using butanol as a fuel in gasoline engines and, thus, show a more suitable use of biomaterials that are used for fuel production. The comprehensive analysis contains the measurement of the physicochemical properties of fuel mixtures, fuel characteristics, and evaluation of applicability.

2. Materials and Methods

Mixtures with working names were selected in order to determine the effect of n-butanol, i-butanol, and ethanol on gasoline:

- Ex: x% (V/V) ethanol and (100–x)% (V/V) gasoline (e.g., E5).
- BUT x:x% (V/V) n-butanol and (100–x)% (V/V) gasoline (e.g., BUT 5).
- iBUT x:x% (V/V) i-butanol and (100–x)% (V/V) gasoline (e.g., iBUT 5).
- BUT x + MTBE y: x% (V/V) n-butanol, y% (V/V) methyl tert-butyl ether, and (100–x–y)% (V/V) gasoline (e.g., BUT 5 + MTBE 10).
- BUT x + ETBE y: x% (V/V) n-butanol, y% (V/V) ethyl tert-butyl ether, and (100–x–y)% (V/V) gasoline (e.g., BUT 5 + ETBE 10).

Pure gasoline was produced by Unipetrol RPA and it is fully compliant with standard EN 228 for winter class (F1). It contained 32.21% (V/V) of aromatic hydrocarbons, 10.29% (V/V) of olefins, and 0.52% (V/V) of benzene. The water content was 48.00 mg/kg and the oxidative stability exceeded 360 min. Methyl tert-butyl ether (MTBE) AR (Analytical Reagent, High grade of purity) and ethyl tert-butyl ether AR (ETBE) were also produced from Unipetrol RPA. n-Butanol AR, and i-butanol AR were produced by LachNer, s.r.o. The tested ethanol for comparison fully complied with the requirements of EN 15376:2014 standard [64].

The physicochemical properties of alcohol were determined in order to identify the fuel properties of the mixtures. In the evaluation of fuel density, kinematic viscosity, octane number, Reid vapor pressure, water solubility, and distillation curves were measured. These fuel properties were compared for fuels containing volumetric amounts of different alcohols.

An analytical method for the determination of ethanol, i-butanol, and n-butanol in gasoline using Gas Chromatography with Flame-Ionization Detection (GC-FID) was also validated and conducted. Chromatography is a physical method of separation, in which the components that are to be separated are distributed between two phases, one of which is fixed (stationary phase), while the other (the mobile phase) moves in a definite direction. A mobile phase is described as “a fluid that percolates through or along the stationary bed in a definite direction”. It may be a liquid, gas, or supercritical fluid, while the stationary phase may be a solid, a gel, or a liquid. If a liquid, it may be distributed on a solid, which may or may not contribute to the separation process [65].

GC analysis were carried out while using the gas chromatograph Varian 3300 (Varian, Walnut Creek, CA, USA) that was equipped with a fused silica capillary column DB-5 (30 m × 0.25 mm I. D., film thickness 0.25 µm) and a flame ionization detector (FID) where hydrogen (30 mL/min.) in air (300 mL/min.) was used. The column temperature program was 50 °C for 3 min., gradient 8 °C/min., upper isotherm 260 °C for 5 min.; injection port and detector temperature 260 °C, split ratio 1:20, carrier gas nitrogen (flow 1 mL/min.).

The volume percentage was calculated from the measured quantities of the individual substances before mixing. The samples were stored in dark brown glass bottles with a volume of 20 mL. For GC measurement, the test samples were dissolved in isooctane and nonane was added to all samples as an internal standard. The samples were mixed according to the following scheme: 1000 µL of isooctane + 10 µL of gasoline + 10 µL of nonane. The diluted samples with a suitable solvent, in this case isooctane, have improved the separation efficiency of the chromatographic column.

An evaluation was carried out by an internal standard. Hydrocarbon nonane was used as the internal standard. Calibration curves for n-butanol and i-butanol were measured using standard solutions of these substances in isooctane at three concentration levels (in each of the three vials were 1000 µL of isooctane + 2 µL or 5 µL or 10 µL of alcohols + 10 µL of nonane).

All of the parameters were always measured three times and the results represent the average value from three measurements with the expanded uncertainty with 95% confidence interval. The expanded uncertainty U of the measurand was obtained by multiplying the combined standard uncertainty $u(y)$ by a coverage factor k , which gives the best estimate of the value attributable to the measurand. The value of the coverage factor k was chosen to meet the probability of coverage of about 95%, which, for a normal distribution, corresponds to the factor $k = 2$ [66].

The density was determined according to the standard ISO 3675:1998—Crude petroleum and liquid petroleum products—Laboratory determination of density—Hydrometer method [67]. The kinematic viscosity was determined according to the standard ISO 3104:1994 Petroleum products—Transparent and opaque liquids—Determination of kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity [68]. The research octane number was determined according to the standard ISO 5164:2014—Petroleum products—Determination of knock characteristics of motor fuels—Research method [69]. The Reid vapor pressure was determined according to the standard ISO 3007:1999—Petroleum products and crude petroleum—Determination of vapor pressure—Reid method [70]. The water solubility was determined according to the standard ASTM D6422-99—Test Method for Water Tolerance (Phase Separation) of Gasoline-Alcohol Blends [71]. The distillation curve of the mixture was determined according to the standard ISO 3405:2011—Petroleum products—Determination of distillation characteristics at atmospheric pressure [72]. The gas chromatography was performed according to the standard ISO 22854:2016—Liquid petroleum products—Determination of hydrocarbon types and oxygenates in automotive-motor gasoline and in ethanol (E85) automotive fuel—Multidimensional gas chromatography method [73].

Matlab R2015a (MathWorks, Natick, MA, USA) and R 4.0.2 (R Core Team) were used for the statistical evaluation and graphical representation of the results. The data collection software used in GC was Star Chromatography Workstation vs. 4.51 (Varian, Walnut Creek, CA, USA).

3. Results

3.1. Fuel Parameters

Table 2 gives the measured values of the fuel parameters of the mixtures and they represent the average value from three measurements. The density values did not differ in three measurements; the expanded uncertainty of the result determination is $\pm 0.5 \text{ kg/m}^3$ of the result value. The distillation temperatures of the given sample from three measurements differed by less than 2 °C. The extended uncertainty of measurement is $\pm 4 \text{ °C}$ and $\pm 2\%$

(V/V). The Reid vapor pressure values from three measurements did not differ. The extended uncertainty of the result determination is $\pm 1\%$. The kinematic viscosity values from three measurements differed by less than 1 s with the flow through the viscometer, the expanded uncertainty of the result determination is $\pm 1\%$ of the result value. The flash point temperatures from three measurements differed by less than 1 °C. The expanded uncertainty of the result determination is ± 1 °C.

Table 2. Measured parameters of mixtures of n-butanol with gasoline.

| Parameter | Unit | BUT 5 | BUT 30 | BUT 50 | BUT 85 | BUT 100 |
|---------------------------|----------------------------------|--------|--------|--------|--------|---------|
| Density at 15 °C | kg·m ⁻³ | 736.16 | 781.5 | 786.01 | 802.95 | 813.57 |
| Start of distillation | °C | 34 | 33 | 35 | 40 | 117 |
| Evaporated vol. at 70 °C | % (V/V) | 36 | 32 | 22 | * | * |
| Evaporated vol. at 100 °C | % (V/V) | 57 | 55 | 45 | 12 | * |
| Evaporated vol. at 150 °C | % (V/V) | 89 | * | * | * | * |
| End of distillation | °C | 188 | 117 | 117 | 117 | 117 |
| Distillation residue | % (V/V) | 1.2 | 1.8 | 2.3 | 3.2 | 4.5 |
| Reid vapor pressure | kPa | 48.0 | 45.5 | 30.5 | 26.0 | 8.1 |
| Volatility index | – | 725.0 | 679 | 459 | ** | ** |
| Viscosity at 40 °C | mm ² ·s ⁻¹ | 0.67 | 0.86 | 1.02 | 1.69 | 2.43 |
| Flash point | °C | ** | ** | ** | ** | 35 |

* Value does not exist. ** Parameter cannot be evaluated according to valid standards for liquid fuels and petroleum products.

Table 2 shows the influence of butanol on the distillation process and vapor pressure of gasoline. These parameters are reflected in the reduction of the volatility index.

The research octane number of ethanol and butanol from three measurements did not differ. The expanded uncertainty of the result determination is ± 0.4 units of research octane number. The correction factor of 0.2 was subtracted from the results.

With the addition of butanol in gasoline, the density and viscosity increase, and the octane number decreases (Figure 1). From this point of view, for example, a fuel consisting of 85% (V/V) of butanol, which is similar to E85 fuel, does not meet the quality requirements according to prEN 15293, but it complies with the BS EN 15293:2018 standard for E85 [74].

The density of fuel mixtures does not differ much in the whole range of interval. The viscosity of alcohols generally increases with increasing number of carbons and the position of -OH group, which is noticeable on the viscosity trend. Ethanol and i-butanol increase the octane number, but n-butanol decreases the octane number due to its carbon chain structure.

3.2. Distillation Properties

The following results of the experiments provide the operating parameters of individual alternatives with the accuracy that is given in the methodology. Distillation is a primary process widely used in the oil and petrochemical industries to carry out the fractionation of a feed, providing important qualitative and quantitative information on complex mixtures. From the distillation, a curve is obtained, which is the representation of the boiling temperature of the liquid mixture versus the accumulated volume of distillate at a given pressure. In addition to the distillation curve trend, it is also necessary to focus on a few important values.

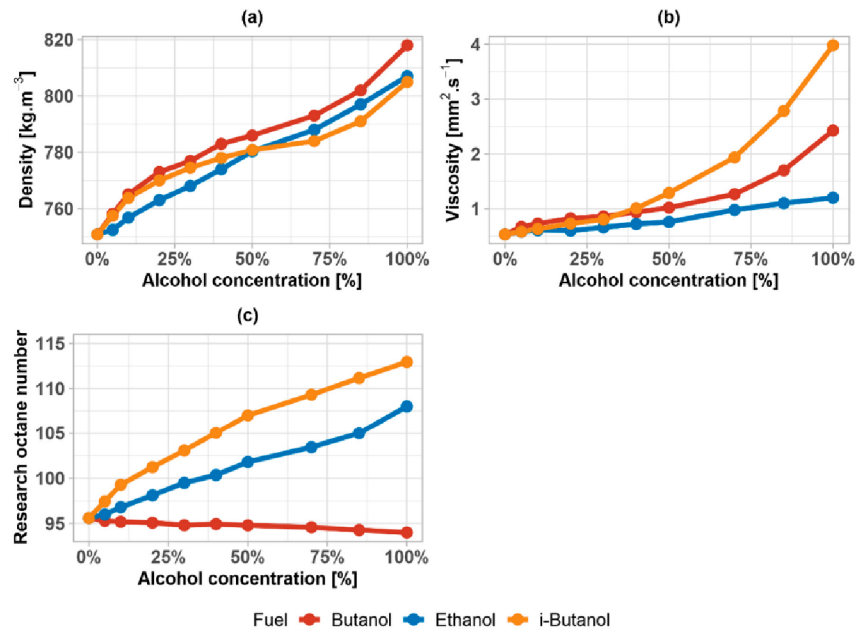


Figure 1. (a) Density of ethanol, n-butanol, and i-butanol gasoline mixtures; (b) viscosity of ethanol, n-butanol, and i-butanol gasoline mixtures; and, (c) research octane number of ethanol, n-butanol, and i-butanol gasoline mixtures.

- Start of distillation:
 - Boiling points of the lightest hydrocarbons.
 - Main cause of fuel losses by evaporation during pumping and storage.
- Ten percent point:
 - The temperature at which 10% of the fuel volume is distilled.
 - Expresses the ability of the fuel in order to generate a sufficient proportion of vapors in cold temperatures. A temperature below 80 °C is stated as satisfactory. It is usually around 65–70 °C for current fuels.
- Fifty percent point:
 - The temperature at which 50% of the fuel volume is distilled.
 - If this point is above 140 °C, the engine reacts slowly to acceleration. It is usually around 95–115 °C for current fuels.
 - This point represents the rate of engine heating, which effects the period of time after starting a cold engine and its thrust and power.
- End of distillation curve:
 - The temperature at which 95% of the fuel volume (or 97% for the fuels with a boiling point higher than 200 °C) is distilled.
 - These hydrocarbons condense on the cylinder wall during combustion in the engine, where they dissolve the oil layer. This effect, which is referred to as oil dilution, is dangerous due to the low “viscosity reserve” of modern oils.
 - The value of this point should not exceed 175–180 °C.
 - Fuel fractions that are above this point have usually the lowest octane number.

- End of distillation temperature:

It is limited to a maximum of 210 °C according to the standard.

Limiting the temperature ensures that all fuel in the engine burns and heavy liquid residues will not dilute the lubricating oil.

Residuals with a boiling point above 200 °C generally do not evaporate, even in a hot engine. They remain in the form of droplets, which only partially burn. The droplets are ejected on the cylinder wall by a vortex in the combustion chamber, dissolves in the oil layer, and thus reduces its viscosity. Heavy end fractions are also involved in the formation of deposits in the combustion chamber, the failure rate of spark plugs, and the formation of resins.

The distillation curves presented in Figure 2 are a function of temperature of the distilled volume and the temperature difference from gasoline on the distilled volume. The values were measured per 5% of evaporated volume for three different alcohol-gasoline mixtures:

- E0 (pure gasoline), E3, E5, E8, E10, E15, E20, and E25.
- BUT 0 (pure gasoline), BUT 3, BUT 5, BUT 8, BUT 10, BUT 15, BUT 20, and BUT 25.
- iBUT 0 (pure gasoline), iBUT 3, iBUT 5, iBUT 8, iBUT 10, iBUT 15, BUT 20, and iBUT 25.

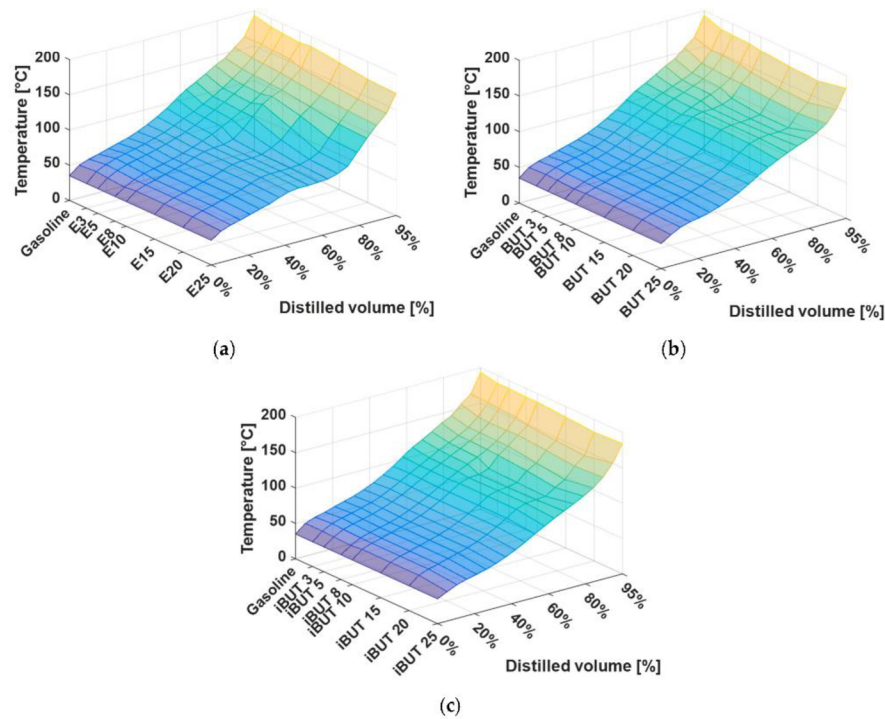


Figure 2. (a) Distillation curve of gasoline ethanol mixture; (b) distillation curve of gasoline butanol mixture; and, (c) distillation curve of gasoline i-butanol mixture.

From the distillation profile, some specific characteristics of gasoline fuel performance could be evaluated.

The plateau regions in 3D surface graphs show the influence of individual alcohol, which is partially caused by the difference in the boiling points of ethanol, n-butanol, and i-butanol against the gasoline. For the ethanol-gasoline mixture is the temperature drop of around 50% to ~80% of the distilled volume. For the butanol-gasoline mixture is the temperature drop around 70% to ~90% of the distilled volume. For the i-butanol-gasoline mixture is the temperature drop around 60% to ~90% of the distilled volume. This drop is also caused by the non-ideality of the liquid, because of the formation of a near-azeotropic mixture. By evaporating the alcohol, the near-azeotropic mixture is removed and the distillation temperature increases toward that of the remaining gasoline hydrocarbons.

Figure 3 shows the differences in the distilled volume at 70 °C (E70), 100 °C (E100), and 150 °C (E150), depending on the volume of added alcohol. All of the alcohols have a boiling point above 70 °C, and only the light components of gasoline are evaporating. As boiling point is increasing (ethanol–78.5 °C, i-butanol–107.89 °C, n-butanol–117.7 °C), the effect and trend on T100, and T150 are affected, respectively.

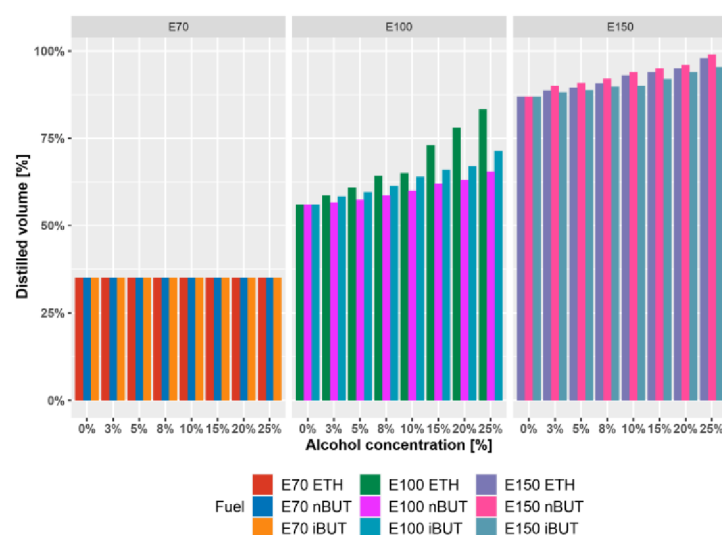


Figure 3. Influence of alcohol content on E70, E100, and E150 of alcohol-gasoline mixture.

Figure 4a,b shows the effect of mixing MTBE and ETBE cosolvents to the analyzed mixtures. These ethers also affect the shape of the distillation curve and they are well recognizable. Ethers affect the middle part of the distillation curve most—around 10–85%. In the case of the combination of 5% (V/V) ethanol and 5% (V/V) ETBE, the effects of these oxygen compounds on the change in the distillation curve profile add up, which does not apply to mixtures with butanol. Changes can be seen in the distillation curve against pure gasoline by the decrease of distillation in a wide range of distilled volume (30–85%) or in a wide range of distillation temperatures (50–150 °C). Higher concentrations of alcohols and ethers (more than 10% (V/V) of each) also cause significant changes in the region of the second half of the distillation curve.

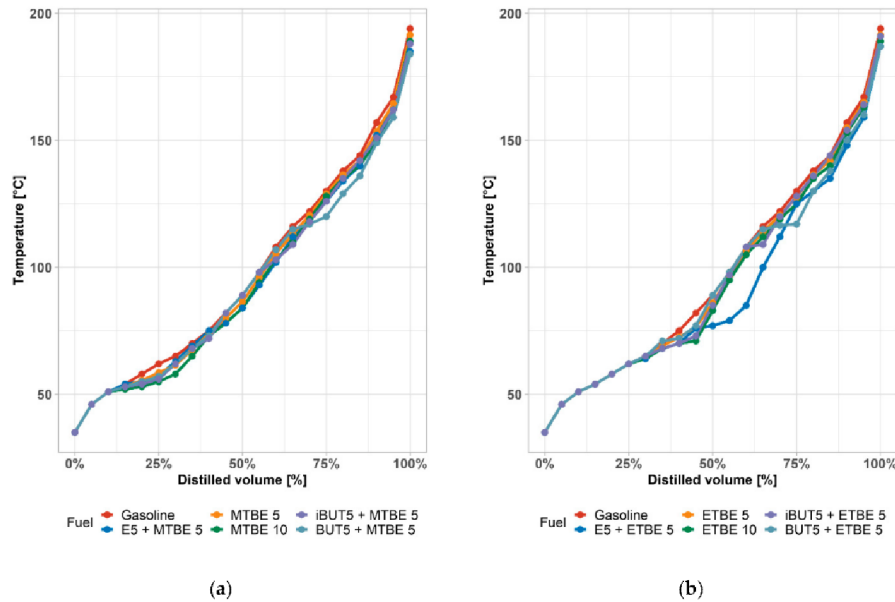


Figure 4. (a) Distillation curves of gasoline containing ethanol, n-butanol, and i-butanol with Methyl tert-butyl ether (MTBE); (b) distillation curves of gasoline containing ethanol, n-butanol, and i-butanol with ethyl tert-butyl ether (ETBE).

3.3. Vapour Pressure

Alcohol–gasoline mixture as compared to pure gasoline generally has lower Reid vapor pressure (RVP—vapor pressure at 37.8 °C (100 °F)). The winter gasoline used in these analyses had an RVP = 87 kPa and summer gasoline had an RVP = 57 kPa. Figure 5 shows the results of the Reid vapor pressure in kPa of the summer and winter gasoline with different alcohol content.

Figure 5 plots the vapor pressure of the winter and summer gasoline differences for the alcohol–gasoline mixtures. Ethanol has a higher influence on RVP against butanol, but overall, the trend is decreasing. However, addition of 5% (V/V) of ethanol to gasoline actually leads to an increase of RVP for both winter and summer gasoline. This is caused by the formation of ethanol azeotrope with aromatic compounds. Butanol, on the other hand, does not form azeotropes much. The RVP of ethanol–gasoline mixture equalizes with pure gasoline around 20–25% (V/V).

Ethanol and butanol both have the same influence in winter mixtures and summer mixtures up to ~75% (V/V) and ~55% respectively. Above these concentrations, the influence is increasing, and RVP is more rapidly decreasing.

Figure 6a depicts the influence of volumetric composition (V ethanol + V n-butanol in gasoline) among alcohol mixtures and gasoline. There is a clear global maximum in 5% (V/V) of ethanol and 95% (V/V) of gasoline, where the aforementioned positive azeotrope is formed. In order to reduce the vapor pressure of the azeotrope in 5% (V/V) ethanol mixture, a small amount of n-butanol can be added so the desirable properties are met. It can obtain approximately the same RVP as pure gasoline by adding butanol to only 5/5% (V/V) mixture. The surface plot also reveals that 5/10% (V/V), 10/5% (V/V), and 2/5% (V/V) mixtures have the same RVP as pure gasoline.

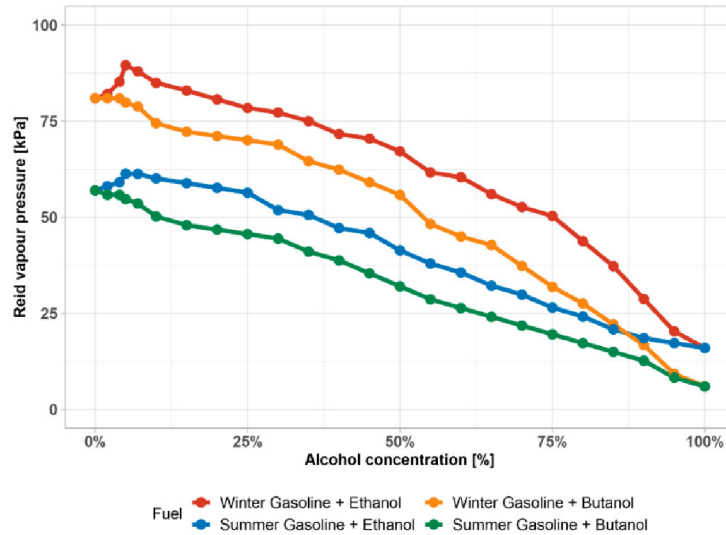


Figure 5. Reid vapor pressure of winter and summer gasoline mixtures, depending on the volume of alcohol added.

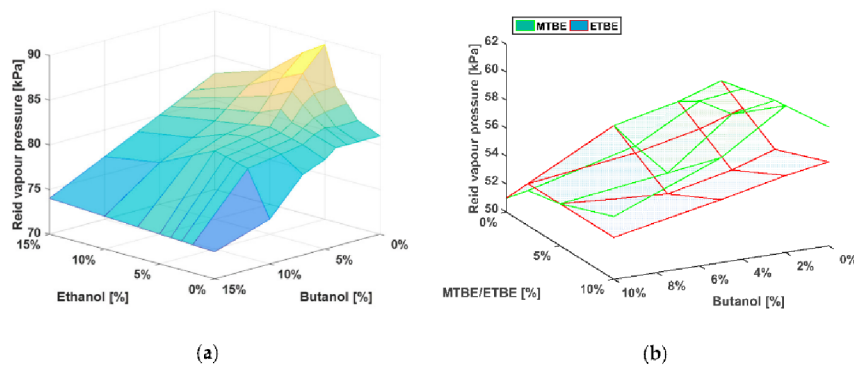


Figure 6. (a) Reid vapor pressure of winter gasoline mixtures depending on the volume and type of added alcohol; (b) Reid vapor pressure of a summer gasoline with n-butanol, MTBE, and ETBE.

Figure 6b depicts the comparison between MTBE and ETBE. ETBE has a more favorable effect on mixtures with butanol, because it has a lower effect on the vapor pressure of mixtures. Even though their mixed vapor pressure is effectively the same as the vapor pressure of pure substances, ETBE reduces the vapor pressure in the whole range of gasoline RVP i.e., 45–90 kPa, the influence of MTBE depends on the initial vapor pressure of the hydrocarbon base. For values that are below 55 kPa, MTBE increases the vapor pressure and, above it, MTBE decreases the vapor pressure. This was also the reason summer gasoline was chosen for the performed analysis.

Figure 6 generally shows that the addition of 5% (V/V) of ethanol in a mixture increases the RVP the most and any change of this composition results in a decrease of

RVP. The rate of RVP decreasing in the analyzed range is actually when both ethanol and n-butanol are added in the same volumetric ratio ~1 kPa per 1% (V/V).

3.4. Water Stability

Hydrocarbons in gasoline are very slightly miscible with water in contrast to alcohols. The mixtures of gasoline with alcohols have a limited ability to retain water in solution or in a stable emulsion. If the amount of water exceeds the water solubility limit, the fuel will be separated into two immiscible phases—aqueous and hydrocarbon. The solubility of water in pure hydrocarbon gasoline varies depending on the content of aromatics in the range of 60–100 mg/kg. Ethanol is completely miscible with water, 1-butanol is only 73 g/L—see Table 1 for the water solubility for all butanol isomers.

The solubility of water in fuel decreases linearly with decreasing temperature. The determination of water solubility according to ASTM D6422 is based on this phenomenon. Water solubility in alcohol–gasoline mixture from three measurements differed by less than 1 °C. The expanded uncertainty of the result determination is ± 1 °C. See the measured solubility in Figure 7.

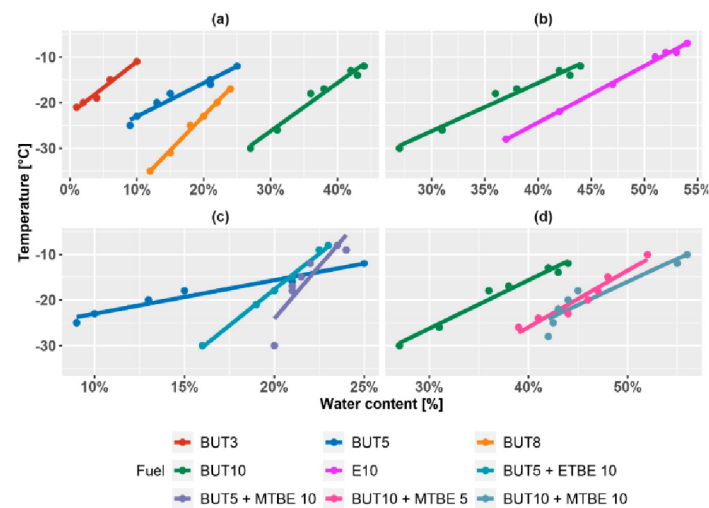


Figure 7. The solubility of water in alcohol-gasoline blends expressed as the temperature of crystallization. (a) Comparison of butanol-gasoline mixture with increasing volume of butanol in mixture; (b) comparison of 10% (V/V) n-butanol and 10% (V/V) ethanol; (c) comparison of 5% (V/V) n-butanol with addition of 10% (V/V) MTBE and 10% (V/V) ETBE; (d) comparison of 10% (V/V) n-butanol with the addition of 5% (V/V) MTBE and 10% (V/V) MTBE.

The results depicted in Figure 7 show a linear relation between temperature and water content. For example, fuel containing 10% (V/V) of butanol can absorb ~2.3 times more water than fuel containing 5% (V/V) of butanol. All of the data points were correlated to a linear function. Table 3 presents the parameters of each correlation.

Increasing the volume of alcohol-gasoline mixture influences the increase of the water solubility in the fuel in a nonlinear way. In Figure 8, see where the dependence of water solubility on temperature and n-butanol content is depicted. This property is shared among all of the alcohol-gasoline blends. The red line approximates the mean trend in one regression curve. The measurements show that the solubility of water in a mixture with 10% (V/V) of butanol at 0 °C is approximately 5400 mg/kg. In the case of a mixture with 10% (V/V) ethanol, it is approximately 5900 mg.kg⁻¹.

Table 3. Parameters A and B of the linear equation $T = Aw + B$ depicted in Figure 7, correlation coefficients, R^2 , and p -value for each fit of water solubility of fuel mixtures.

| Fuel | A | B | R^2 | p -Value |
|------------------|-------|--------|-------|------------------------|
| BUT 3 | 114.5 | −22.5 | 0.966 | 1.90×10^{-3} |
| BUT 5 | 73.1 | −30.3 | 0.951 | 1.17×10^{-4} |
| BUT 8 | 151.3 | −53.1 | 0.993 | 1.02×10^{-5} |
| BUT 10 | 107.8 | −58.9 | 0.984 | 4.26×10^{-14} |
| E10 | 120.8 | −72.6 | 0.984 | 1.06×10^{-8} |
| BUT 5 + MTBE 10 | 315.5 | −80.8 | 0.755 | 6.96×10^{-3} |
| BUT 5 + ETBE 10 | 460.7 | −116.3 | 0.995 | 3.98×10^{-7} |
| BUT 10 + MTBE 5 | 123.8 | −75.5 | 0.930 | 2.83×10^{-4} |
| BUT 10 + MTBE 10 | 101.2 | −66.6 | 0.845 | 2.13×10^{-3} |

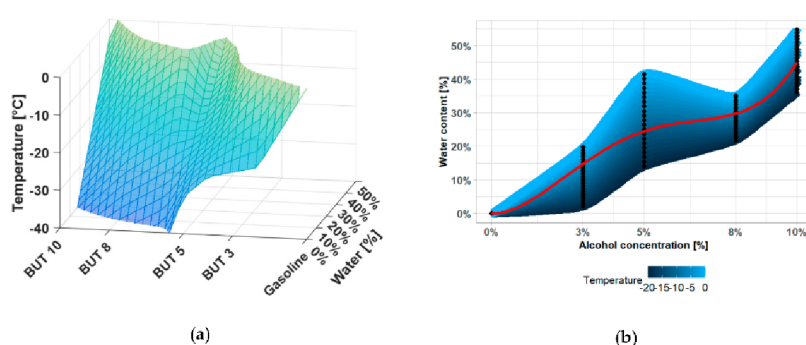


Figure 8. (a) Surface plot of nonlinear relation among the temperature, water content, and n-butanol-gasoline mixture composition; (b) projection of surface plot to two-dimensional (2D) gradient plot of nonlinear relation among the variables.

Ethers in the amounts of 5% and 10% (V/V) alongside 5% and 10% (V/V) of butanol were also measured. The effect of some ethers on the phase stability of the mixtures is also significant. In the case of ETBE, the phase separation was found and, i.e., the precipitation of the aqueous phase in the form of crystals occurred. The presence of MTBE, on the other hand, does not significantly affect the solubility of water in the mixture. Gasoline containing both butanol and ether at the same time behaves similarly to the butanol-gasoline mixture in terms of phase stability. Thus, there was no visible clouding followed by phase separation. If any, the present water precipitated directly in the form of ice crystals.

3.5. Gas Chromatography Analysis

The gas chromatography procedure evaluated both n-butanol and i-butanol while separating the peaks of fractions C_5 , C_6 , and mobile phase (isooctane). The internal standard was correctly selected because the visible peak in the chromatogram was a sufficient distance from the analytes. The selected nonane met this requirement well. The conditions for chromatographic separation were also fulfilled, since both n-butanol and i-butanol were separated from the other parts of the sample. The minimal differences between the retention times of the analytes show a very good reproducibility of the retention time.

Figure 9a–d depict chromatograms of n-butanol-gasoline mixtures BUT 5, BUT 10, BUT 30, and BUT 85, respectively. The interval 0–11 min. in retention time was selected according to the evaluated substances. Other components in the mixture were not relevant for the analysis of the n-butanol and i-butanol. The peak of the isooctane in the solvent was cut off to capture a greater detail of analyzed alcohols.

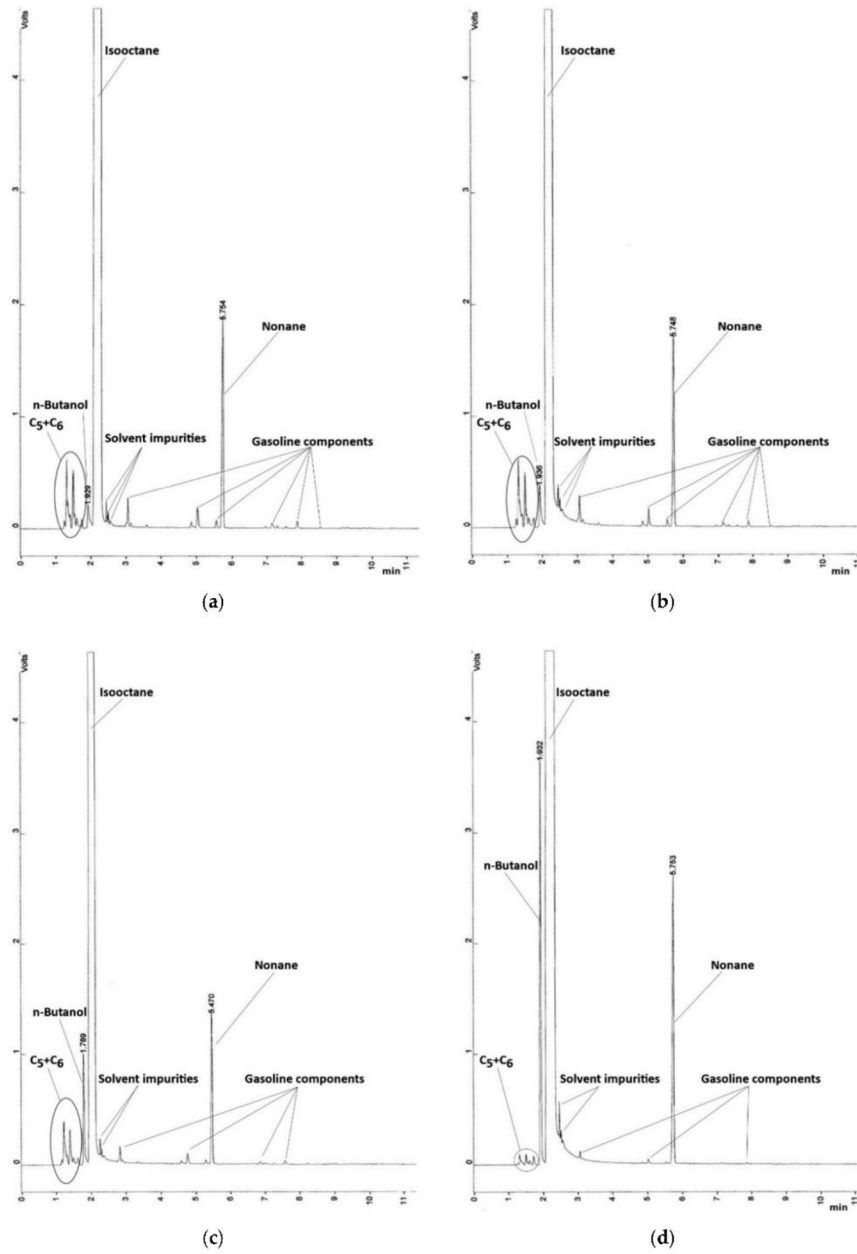


Figure 9. (a) Chromatogram of BUT 5 mixture; (b) chromatogram of BUT 10 mixture; (c) chromatogram of BUT 30 mixture; (d) chromatogram of BUT 85 mixture.

The same measurement was also conducted for mixtures iBUT 5, iBUT 10, iBUT 30, BUT 85, BUT 5 + iBUT 5, and BUT 10 + iBUT 10 with equally conclusive results in the chromatograms. Measured concentration of each alcohol in the mixtures is presented in Table 4.

Table 4. Measured concentrations of n-butanol and i-butanol in gasoline.

| Mixture | Measured Concentration of Alcohol [% (V/V)] | |
|------------------|---|-------|
| BUT 5 | | 6.08 |
| BUT 10 | | 9.50 |
| BUT 30 | | 33.88 |
| BUT 85 | | 82.92 |
| iBUT 5 | | 4.46 |
| iBUT 10 | | 9.76 |
| iBUT 30 | | 34.11 |
| iBUT 85 | | 83.12 |
| BUT 5 + iBUT 5 | 6.73 | 5.11 |
| BUT 10 + iBUT 10 | 8.01 | 7.06 |

4. Discussion

Biobutanol holds particular promise as a liquid transportation fuel, with advantages over bioethanol as part of a wider portfolio of sustainable energy solutions. The experiments showed that the biobutanol is a suitable alternative to widespread bioethanol and, in many properties, exceeds it. The use of both n-butanol and i-butanol in transport is the subject of research by many scientific groups around the world [38,41,43–48,52,59–62,75–78]. This paper contributes to this research by providing a comprehensive view into several aspects of fuel mixtures all together.

It was measured that butanol has a higher kinematic viscosity value than gasoline and ethanol, and the viscosity of the mixtures thus increase with the addition of butanol. The use of butanol in high-percentage mixtures could thus cause greater stress on the fuel system, which is also related to the increased density of the mixtures. Da Silva et al., 2005 [79] analyzed the viscosity of ethanol, MTBE, ETBE mixtures (among others), with two different gasolines with different compositions. The values measured by them were higher (against this paper) by 15–20% for both ethanol–gasoline and n-butanol–gasoline mixture.

The octane number of gasoline–alcohol mixtures is greatly influenced by the octane numbers of the individual alcohols. Butanol was expected to reduce the octane number in gasoline, which was also verified. However, even with high-percentage mixtures of butanol in gasoline, the decrease is not so significant that it could affect the combustion and anti-knock resistance of the fuel, and it essentially respects the requirements that are set by standards. One of the possibilities for influencing the anti-knock properties could be the in situ production of alcohols in gasoline, which could potentially replace ether oxygenates [80] or the use in combination with octane booster additives, for example, MTBE (RON = 118), ETBE (RON = 118), 1,3,5-trimethylbenzene (RON = 137), propylbenzene (RON = 129), m-xylene (RON = 124), etc. [81,82]. Corrubia et al., 2020 [83], Da Silva et al., 2005 [79], or Lapuerta et al., 2017 [84] measured the research octane number for ethanol, n-butanol, and i-butanol. The results of our research complement the results of these authors by analyzing mixtures while using gasoline from Central Europe. The results correspond qualitatively, and the differences are only caused by differences in the gasoline used.

Distillation curves are characterizing the boiling points of individual hydrocarbons and they predict the behavior of the fuel from the injection process to combustion. The addition of an alcohol to gasoline significantly affects the boiling point of mixture. Ethanol mainly affects the first half of the distillation curve and, especially, the temperature T50 (50% of volume is distilled), due to the near-azeotropic behavior. Butanol affects the second half of the distillation curve, which is also reflected in the values of E100 and E150. These are important both in terms of engine operation and in terms of quality

parameters. The amount of distilled volume up to 100 °C that was characterized by the values of E70 and E100 (distilled volume at 70 °C and 100 °C) influences the cold start of the engine. Experiments were also focused on the evaluation of the distillation curve of mixtures in the presence of commonly used cosolvents MTBE and ETBE. Ethers also significantly affected the trend of distillation curves. Cosolvents affect the middle part of the distillation curve the most and, in the case of a joint mixtures of ethers and ethanol, the effects on the curve add up. However, this problem does not apply when ethanol is replaced by butanol in the form of n-butanol or i-butanol. Da Silva et al., 2005 [79] also analyzed the distillation parameters of mixtures and results corresponded qualitatively to the distillation curve found here. The same effect of ethanol azeotrope occurred in 5% (V/V) concentration. Shirazi et al., 2019 [85] analyzed methanol, ethanol, i-butanol, 3-methyl-3-pentanol, and their mixtures. When compared to our results, the distillation temperatures for all blends differ by $\pm 10\%$, which is qualitatively the same result, being affected by a different base gasoline. They concluded the same that the mixtures have satisfactory properties for use in existing spark ignition engines. Andersen et al., 2010 [86] also presented the distillation curves for single-alcohol mixtures in gasoline, containing 5–85% (V/V) of methanol, ethanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol, s-butanol, i-butanol, and t-butanol. Most of the distillation curves have the qualitatively same values and trend for the most important points on the distillation curves (T0, T10, T50, T90). In some cases, T50 were lower than the results in this paper, because of the different base gasoline. Similar results were published also by Amine et al., 2020 [87] (T50 ≈ 75 °C), Castillo-Hernández et al., 2012 [88] (T10 = 46.6 °C and 48.1 °C, T50 = 65.3 °C and 68.7 °C, T90 = 136.5 °C and 142.2 °C), and many more [89–91]. As before, differences in results are there due to different base gasoline being used in individual analyses.

Reid vapor pressure is used to characterize the volatility of gasolines and it is the industry standard measure for vapor pressure. Low RVP fuels are associated with cold start problems and higher soot production, while high RVP fuels are associated with vapor lock [92]. Vapor pressure can be regulated by additives or it is possible to use winter gasoline, which evaporates more than the summer gasoline. Gaspar et al., 2019 [93] analyzed Reid vapor pressure for methanol, ethanol, n-propanol, and i-propanol for various concentrations in gasoline. The results are similar to summer gasoline mixtures analyzed in this paper. The difference can be found in the longer manifestation of azeotrope, where RVP decreases slowly. The influence of azeotrope in ethanol-gasoline mixture is a well-known phenomenon [86,94–97]. The RVP ranges between 52–60 kPa for ethanol-gasoline mixture and 52–20 kPa for n-butanol-gasoline mixture. These results are qualitatively same with same trend. In this paper, RVP ranges between 51–43 kPa for ethanol-gasoline mixture and 51–16 kPa for n-butanol-gasoline mixture. Da Silva et al., 2005 [79] also analyzed RVP of the mixtures and they can be assessed as qualitatively the same for both of the gasolines in the evaluated range—in measured range 0–25% is RVP different at most by 2 kPa (~3.5% difference).

For the usability of the fuel, an analysis of its low-temperature parameters and the ability of water-solubility is also important parameter. The safe water content, which should be dissolved in gasoline containing 5% (V/V) of ethanol under summer and winter conditions, should not exceed 0.02% (m/m). (200 ppm). The negative effect of gasoline-ethanol fuels is that the layers separate, and the alcohol passes into the aqueous phase during separation. Although the solubility of water in gasoline-butanol and gasoline-ethanol mixtures is very similar, ethanol is completely miscible with water, but butanol is only slightly miscible with water. At low temperatures, the mixture gradually becomes cloudy up to the point where water is precipitated to form crystals. Butanol does not pass into the aqueous layer as compared to ethanol. Water solubility was reported also by Mužíková et al. 2012 [98], where the results differ up to $\pm 0.1\%$ (m/m). This topic was also discussed in Gramajo de Doz et al. 2004 [99] for higher temperatures.

An analytical method for the determination of butanol in gasoline using GC-FID was also developed and validated. GC-FID analysis provided characteristic records for

gasoline fractions with different concentration of ethanol, n-butanol, and i-butanol. The analysis correctly detected the presence of components. The use of the GC-FID method for measuring the fuel composition was also used by Yoram Gerchman et al., 2012 [100] or Lin et al., 2014 [101].

Gasoline engines can burn mixtures of gasoline with butanol that formed in any ratio of the two components, but it can also be used separately (100%) as a propellant in internal combustion engines. If the mixture should comply with the conditions of EN 228:2008, allowing for the oxygen content in gasoline up to a maximum of 2.7% (m/m), it would be possible for gasoline to mix up to 11.7% (V/V) of butanol and, in the future, up to 16% (V/V), without engine modification; in the case of ethanol mixing, it is only a maximum of 5% (V/V). Butanol is not as hygroscopic as ethanol, so it is less corrosive to metal tanks and pipes, nor does it create separate water phase (it behaves similarly to MTBE or ETBE ethers). Therefore, it can be transported by conventional and already existing pipelines, tanks, and only distributed by partially modified filling stations, which practically excludes the transport of ethanol in existing facilities. From the point of view of handling, butanol is also safer than ethanol fuel due to lower vapor pressure [39,40,42,43,45,98].

5. Conclusions

This paper investigates various physicochemical properties of n-butanol and i-butanol in comparison with widespread bioethanol. Properties, such as viscosity, density, octane number, vapor pressure, distillation characteristics, or water solubility, were thoroughly discussed. The main discoveries are summarized below:

- Butanol has a higher kinematic viscosity value than gasoline and ethanol. The viscosity of the mixture increases with the addition of butanol.
- The octane number of mixtures is mainly influenced by the octane numbers of the individual alcohols. Butanol reduces the octane number in gasoline, but the decrease is not so significant.
- Ethanol with gasoline creates an azeotrope, which increases the vapor pressure of formed mixture. Such a phenomenon does not occur with butanol.
- Ethers can have a positive effect on the increase of vapor pressure. It was verified that ETBE has more favorable effects than MTBE.
- Ethanol mainly affects the first half of the distillation curve and especially the temperature T50. Butanol mainly affects the second half of the distillation curve, which is also reflected in the values of E100 and E150.
- The solubility of water in butanol and ethanol mixtures is similar. However, butanol is more stable at low temperatures. Water is only slightly soluble in MTBE and ETBE.

Author Contributions: Formal analysis, M.O., V.H., P.P., V.K., M.K., J.B. and J.M.; methodology, M.O., V.H., P.P., V.K., M.K., J.B. and J.M.; visualization, M.O., V.H., P.P., V.K., M.K., J.B. and J.M.; writing—original draft, M.O., V.H., P.P., V.K., M.K., J.B. and J.M.; writing—review & editing, M.O., V.H., P.P., V.K., M.K., J.B. and J.M. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This work was supported by grants of the Grant Agency of Czech University of Life Sciences Prague SGS 2020: 21120/1312/3148—Influence of alcohols on fuel properties of petrol and diesel and Grant Agency of Czech University of Life Sciences Prague GA TF: 201931150/1312/3107—Analysis of non regulated exhaust components of motorcycles and scooters.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Data is contained within the article.

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

References

- Ucal, M.; Xydis, G. Multidirectional Relationship between Energy Resources, Climate Changes and Sustainable Development: Technoeconomic Analysis. *Sustain. Cities Soc.* **2020**, *60*, 102210. [CrossRef]
- Southworth, K. Corporate Voluntary Action: A Valuable but Incomplete Solution to Climate Change and Energy Security Challenges. *Policy Soc.* **2009**, *27*, 329–350. [CrossRef]
- Peterka, B.; Pexa, M.; Mader, D.; Kotek, M. Comparison of Exhaust Emissions and Fuel Consumption of Small Combustion Engine of Portable Generator Operated on Petrol and Biobutanol. *Agronomy Res.* **2017**, *15*, 1162–1169.
- Elfasakhany, A. Investigations on Performance and Pollutant Emissions of Spark-Ignition Engines Fueled with n-Butanol-, Isobutanol-, Ethanol-, Methanol-, and Acetone–Gasoline Blends: A Comparative Study. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *71*, 404–413. [CrossRef]
- Elfasakhany, A. Experimental Study on Emissions and Performance of an Internal Combustion Engine Fueled with Gasoline and Gasoline/n-Butanol Blends. *Energy Convers. Manag.* **2014**, *88*, 277–283. [CrossRef]
- Zhao, L.; Wang, D.; Qi, W. Particulate Matter (PM) Emissions and Performance of Bio-Butanol-Methanol-Gasoline Blends Coupled with Air Dilution in SI Engines. *J. Aerosol Sci.* **2020**, *145*, 105546. [CrossRef]
- Feng, R.; Fu, J.; Yang, J.; Wang, Y.; Li, Y.; Deng, B.; Liu, J.; Zhang, D. Combustion and Emissions Study on Motorcycle Engine Fueled with Butanol-Gasoline Blend. *Renew. Energy.* **2015**, *81*, 113–122. [CrossRef]
- Qureshi, N.; Meagher, M.M.; Huang, J.; Hutkins, R.W. Acetone Butanol Ethanol (ABE) Recovery by Pervaporation Using Silicalite–Silicone Composite Membrane from Fed-Batch Reactor of Clostridium Acetobutylicum. *J. Membr. Sci.* **2001**, *187*, 93–102. [CrossRef]
- Shah, R. A Review on Generation of Liquid Bio-Fuels from Renewable Resources for Energy Security of India. *Indira Manage Rev* **2018**, *12*, 66–75.
- Timilsina, G. Potential Future Impacts of Increased Biofuels Use. Available online: <https://blogs.worldbank.org/developmenttalk/potential-future-impacts-of-increased-biofuels-use> (accessed on 1 January 2021).
- Bórawski, P.; Beldycka-Bórawska, A.; Szymańska, E.J.; Jankowski, K.J.; Dubis, B.; Dunn, J.W. Development of Renewable Energy Sources Market and Biofuels in The European Union. *J. Clean. Prod.* **2019**, *228*, 467–484. [CrossRef]
- Kolesinska, B.; Fraczyk, J.; Binczarski, M.; Modelska, M.; Berłowska, J.; Dziugan, P.; Antolak, H.; Kaminski, Z.J.; Witonska, I.A.; Kregiel, D. Butanol Synthesis Routes for Biofuel Production: Trends and Perspectives. *Materials* **2019**, *12*, 350. [CrossRef] [PubMed]
- Ziolkowska, J.R. Biofuels technologies. In *Biofuels for a More Sustainable Future*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2020; pp. 1–19. ISBN 978-0-12-815581-3.
- Saini, J.K.; Saini, R.; Tewari, L. Lignocellulosic Agriculture Wastes as Biomass Feedstocks for Second-Generation Bioethanol Production: Concepts and Recent Developments. *3 Biotech* **2015**, *5*, 337–353. [CrossRef]
- Chen, H. *Biotechnology of Lignocellulose: Theory and Practice*; Springer Netherlands: Dordrecht, The Netherlands, 2014; ISBN 978-94-007-6897-0.
- Bajpai, P. Structure of Lignocellulosic Biomass. In *Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production*; SpringerBriefs in Molecular Science; Springer Singapore: Singapore, 2016; pp. 7–12. ISBN 978-981-10-0686-9.
- Sharma, B.; Larroche, C.; Dussap, C.-G. Comprehensive Assessment of 2G Bioethanol Production. *Bioresour. Technol.* **2020**, *313*, 123630. [CrossRef]
- Minteer, S.D. 11 - Biochemical production of other bioalcohols: biomethanol, biopropanol, bioglycerol, and bioethylene glycol. In *Handbook of Biofuels Production*; Luque, R., Campelo, J., Clark, J., Eds.; Woodhead Publishing Series in Energy; Woodhead Publishing: Cambridge, UK, 2011; pp. 258–265. ISBN 978-1-84569-679-5.
- Kim, T.-W.; Kim, M.-J.; Chae, H.-J.; Ha, K.-S.; Kim, C.-U. Ordered Mesoporous Carbon Supported Uniform Rhodium Nanoparticles as Catalysts for Higher Alcohol Synthesis from Syngas. *Fuel* **2015**, *160*, 393–403. [CrossRef]
- Slaa, J.C.; van Ommen, J.G.; Ross, J.R.H. The Synthesis of Higher Alcohols Using Modified Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts. *Catalysis Today* **1992**, *15*, 129–148. [CrossRef]
- Zhang, H.; Chu, W.; Xu, H.; Zhou, J. Plasma-Assisted Preparation of Fe–Cu Bimetal Catalyst for Higher Alcohols Synthesis from Carbon Monoxide Hydrogenation. *Fuel* **2010**, *89*, 3127–3131. [CrossRef]
- Aslam, W.; Ahmed, M.H.; Qui, T.; Konarova, M. Syngas to Higher Alcohols Synthesis over 3D Printed KMoCo/ZSM5 Monolith. *Chem. Eng. J. Adv.* **2020**, *3*, 100024. [CrossRef]
- Luk, H.T.; Mondelli, C.; Ferré, D.C.; Stewart, J.A.; Pérez-Ramírez, J. Status and Prospects in Higher Alcohols Synthesis from Syngas. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 1358–1426. [CrossRef] [PubMed]
- Worden, R.M.; Grethlein, A.J.; Jain, M.K.; Datta, R. Production of Butanol and Ethanol from Synthesis Gas via Fermentation. *Fuel* **1991**, *70*, 615–619. [CrossRef]
- Phillips, J.R.; Clausen, E.C.; Gaddy, J.L. Synthesis Gas as Substrate for the Biological Production of Fuels and Chemicals. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **1994**, *45–46*, 145–157. [CrossRef]
- Vega, J.L.; Clausen, E.C.; Gaddy, J.L. Design of Bioreactors for Coal Synthesis Gas Fermentations. *Resour. Conserv. Recycl.* **1990**, *3*, 149–160. [CrossRef]
- Wilkins, M.R.; Atiyeh, H.K. Microbial Production of Ethanol from Carbon Monoxide. *Curr. Opin. Biotechnol.* **2011**, *22*, 326–330. [CrossRef] [PubMed]

28. Benevenuti, C.; Botelho, A.; Ribeiro, R.; Branco, M.; Pereira, A.; Vieira, A.C.; Ferreira, T.; Amaral, P. Experimental Design to Improve Cell Growth and Ethanol Production in Syngas Fermentation by *Clostridium Carboxidivorans*. *Catalysts* **2020**, *10*, 59. [CrossRef]
29. Liberato, V.; Benevenuti, C.; Coelho, F.; Botelho, A.; Amaral, P.; Pereira, N.; Ferreira, T. *Clostridium Sp.* as Bio-Catalyst for Fuels and Chemicals Production in a Biorefinery Context. *Catalysts* **2019**, *9*, 962. [CrossRef]
30. Henstra, A.M.; Sipma, J.; Rinzema, A.; Stams, A.J.M. Microbiology of Synthesis Gas Fermentation for Biofuel Production. *Curr. Opin. Biotechnol.* **2007**, *18*, 200–206. [CrossRef]
31. Munasinghe, P.C.; Khanal, S.K. Biomass-Derived Syngas Fermentation into Biofuels: Opportunities and Challenges. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 5013–5022. [CrossRef]
32. Tirado-Acevedo, O.; Chinn, M.S.; Grunden, A.M. Chapter 2—Production of Biofuels from Synthesis Gas Using Microbial Catalysts. In *Advances in Applied Microbiology*; Academic Press: Cambridge, MA, USA, 2010; Volume 70, pp. 57–92.
33. Abubackar, H.N.; Veiga, M.C.; Kennes, C. Carbon Monoxide Fermentation to Ethanol by *Clostridium Autoethanogenum* in a Bioreactor with No Accumulation of Acetic Acid. *Bioresour. Technol.* **2015**, *186*, 122–127. [CrossRef]
34. Daniell, J.; Köpke, M.; Simpson, S.D. Commercial Biomass Syngas Fermentation. *Energies* **2012**, *5*, 5372–5417. [CrossRef]
35. Liu, K.; Atiyeh, H.K.; Tanner, R.S.; Wilkins, M.R.; Huhnke, R.L. Fermentative Production of Ethanol from Syngas Using Novel Moderately Alkaliphilic Strains of *Alkalibaculum Bacchi*. *Bioresour. Technol.* **2012**, *104*, 336–341. [CrossRef]
36. van Steen, E.; Claeys, M. Fischer-Tropsch Catalysts for the Biomass-to-Liquid (BTL)-Process. *Chem. Technol.* **2008**, *31*, 655–666. [CrossRef]
37. Xu, D.; Tree, D.R.; Lewis, R.S. The Effects of Syngas Impurities on Syngas Fermentation to Liquid Fuels. *Biomass Bioenergy* **2011**, *35*, 2690–2696. [CrossRef]
38. Shapovalov, O.I.; Ashkinazi, L.A. Biobutanol: Biofuel of Second Generation. *Russ. J. Appl. Chem.* **2008**, *81*, 2232–2236. [CrossRef]
39. Dukulis, I.; Pirs, V.; Jesko, Z.; Birkavs, A.; Birzietis, G. Development of Methods for Testing Automobiles Operating on Biofuels. In Proceedings of the 8th International Scientific Conference on Project Management in the Baltic Countries, Riga, Latvia, 25–26 April 2019; University of Latvia: Jelgava, Latvia, 2009; p. 8.
40. Šebor, G.; Pospíšil, M.; Maxa, D. Využití kapalných biopaliv pro pohon motorových vozidel. Available online: <https://biom.cz/cz/knihovna/vyuziti-kapalnych-biopaliv-pro-pohon-motorovych-vozidel> (accessed on 31 July 2020).
41. Mužíková, Z.; Kaňa, J.; Pospíšil, M.; Šebor, G. Fyzikálně-chemické vlastnosti butanol-benzinových směsí. *Chemické listy* **2009**, *106*, 7.
42. Demirbas, A. Competitive Liquid Biofuels from Biomass. *Appl. Energy* **2011**, *88*, 17–28. [CrossRef]
43. Atmanli, A.; Yüksel, B.; Ileri, E. Experimental Investigation of the Effect of Diesel–Cotton Oil–n-Butanol Ternary Blends on Phase Stability, Engine Performance and Exhaust Emission Parameters in a Diesel Engine. *Fuel* **2013**, *109*, 503–511.
44. Atmanli, A.; Ileri, E.; Yüksel, B.; Yilmaz, N. Extensive Analyses of Diesel–Vegetable Oil–n-Butanol Ternary Blends in a Diesel Engine. *Appl. Energy* **2015**, *145*, 155–162. [CrossRef]
45. Atmanli, A.; Ileri, E.; Yüksel, B. Effects of Higher Ratios of N-Butanol Addition to Diesel–Vegetable Oil Blends on Performance and Exhaust Emissions of a Diesel Engine. *J. Energy Inst.* **2015**, *88*, 209–220. [CrossRef]
46. Dernotte, J.; Mounaim-Rousselle, C.; Halter, F.; Seers, P. Evaluation of Butanol–Gasoline Blends in a Port Fuel-Injection, Spark-Ignition Engine. *Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP* **2010**, *65*, 345–351. [CrossRef]
47. Rakopoulos, D.C.; Rakopoulos, C.D.; Giakoumis, E.G.; Dimaratos, A.M.; Kyritsis, D.C. Effects of Butanol–Diesel Fuel Blends on the Performance and Emissions of a High-Speed DI Diesel Engine. *Energy Convers. Manag.* **2010**, *51*, 1989–1997. [CrossRef]
48. Mack, J.H.; Schuler, D.; Butt, R.H.; Dibble, R.W. Experimental Investigation of Butanol Isomer Combustion in Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI) Engines. *Appl. Energy* **2016**, *165*, 612–626. [CrossRef]
49. Higashide, W.; Li, Y.; Yang, Y.; Liao, J.C. Metabolic Engineering of *Clostridium Cellulolyticum* for Production of Isobutanol from Cellulose. *Appl. Environ. Microbiol.* **2011**, *77*, 2727–2733. [CrossRef] [PubMed]
50. Yang, J.; Kim, J.K.; Ahn, J.-O.; Song, Y.-H.; Shin, C.-S.; Park, Y.-C.; Kim, K.H. Isobutanol Production from Empty Fruit Bunches. *Renew. Energy* **2020**, *157*, 1124–1130. [CrossRef]
51. Jung, H.-M.; Lee, J.Y.; Lee, J.-H.; Oh, M.-K. Improved Production of Isobutanol in Pervaporation-Coupled Bioreactor Using Sugarcane Bagasse Hydrolysate in Engineered *Enterobacter Aerogenes*. *Bioresour. Technol.* **2018**, *259*, 373–380. [CrossRef] [PubMed]
52. Mariano, A.P.; Tomasella, R.C.; Martino, C.D.; Morais, E.B.; Filho, R.M.; Seleguim, M.H.R.; Contiero, J.; Tornisiello, S.M.T.; de Angelis, D.D. Aerobic Biodegradation of Butanol and Diesel Oil Blends. *Afr. J. Biotechnol.* **2010**, *9*, 7094–7101. [CrossRef]
53. Huzir, N.M.; Aziz, M.M.A.; Ismail, S.B.; Abdullah, B.; Mahmood, N.A.N.; Umor, N.A.; Syed Muhammad, S.A.F. Agro-Industrial Waste to Biobutanol Production: Eco-Friendly Biofuels for next Generation. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *94*, 476–485. [CrossRef]
54. *FuelsEurope Statistical Report 2018*; FuelsEurope: Brussels, Belgium, 2018.
55. Eurostat Supply, Transformation and Consumption of Renewable Energies. Available online: <http://r6d.cn/bbj0v> (accessed on 4 October 2020).
56. EN 228:2008 - *Automotive Fuels - Unleaded Petrol - Requirements and Test Methods*; European Committee for Standardization: Brussels, Belgium, 2008.

57. The European Parliament. Directive 2009/30/EC of the European Parliament and of the Council of 23 April 2009. *Cjf. J. Eur. Union* **2009**, *L 140*, 88–133.
58. The European Union Next Generation Bio-Butanol I ButaNexT Project I H2020. Available online: <https://cordis.europa.eu/project/id/640462> (accessed on 3 January 2021).
59. Pugazhendhi, A.; Mathimani, T.; Varjani, S.; Rene, E.R.; Kumar, G.; Kim, S.-H.; Ponnusamy, V.K.; Yoon, J.-J. Biobutanol as a Promising Liquid Fuel for the Future - Recent Updates and Perspectives. *Fuel* **2019**, *253*, 637–646. [[CrossRef](#)]
60. Jin, C.; Yao, M.; Liu, H.; Lee, C.F.; Ji, J. Progress in the Production and Application of N-Butanol as a Biofuel. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15*, 4080–4106. [[CrossRef](#)]
61. Bankar, S.B.; Survase, S.A.; Ojamo, H.; Granström, T. Biobutanol: The Outlook of an Academic and Industrialist. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 24734. [[CrossRef](#)]
62. He, Z.; Liu, G.; Li, Z.; Jiang, C.; Qian, Y.; Lu, X. Comparison of Four Butanol Isomers Blended with Diesel on Particulate Matter Emissions in a Common Rail Diesel Engine. *J. Aerosol Sci.* **2019**, *137*, 105434. [[CrossRef](#)]
63. Anderson, J.E.; Kramer, U.; Mueller, S.A.; Wallington, T.J. Octane Numbers of Ethanol- and Methanol-Gasoline Blends Estimated from Molar Concentrations. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 6576–6585. [[CrossRef](#)]
64. EN 15376:2014 - *Automotive Fuels - Ethanol as a Blending Component for Petrol - Requirements and Test Methods*; European Committee for Standardization: Brussels, Belgium, 2014.
65. Ardrey, R.E. *Liquid Chromatography-Mass Spectrometry: An Introduction*; Analytical techniques in the sciences; J. Wiley: New York, NY, USA, 2003; ISBN 978-0-471-49799-8.
66. ISO/IEC Guide 98-3:2008 *Uncertainty of Measurement — Part 3: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM:1995)*; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2008.
67. ISO 3675:1998 - *Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products – Laboratory Determination of Density – Hydrometer Method*, 3rd ed.; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1998.
68. ISO 3104:1994 - *Petroleum Products – Transparent and Opaque Liquids – Determination of Kinematic Viscosity and Calculation of Dynamic Viscosity*; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1994.
69. ISO 5164:2014 - *Petroleum Products – Determination of Knock Characteristics of Motor Fuels – Research Method*; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2014.
70. ISO 3007:1999 - *Petroleum Products and Crude Petroleum – Determination of Vapour Pressure – Reid Method*; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1999.
71. ASTM D6422-99 - *Test Method for Water Tolerance (Phase Separation) of Gasoline-Alcohol Blends*; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 1999.
72. ISO 3405:2011 - *Petroleum Products – Determination of Distillation Characteristics at Atmospheric Pressure*; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2011.
73. ISO 22854:2016 - *Liquid Petroleum Products - Determination of Hydrocarbon Types and Oxygenates in Automotive-Motor Gasoline and in Ethanol (E85) Automotive Fuel - Multidimensional Gas Chromatography Method*; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2016.
74. BS EN 15293:2018 - *Automotive Fuels. Automotive Ethanol (E85) Fuel. Requirements and Test Methods*; British Standards Institution: London, UK, 2018.
75. Sarathy, S.M.; Vranckx, S.; Yasunaga, K.; Mehl, M.; Oßwald, P.; Metcalfe, W.K.; Westbrook, C.K.; Pitz, W.J.; Kohse-Höinghaus, K.; Fernandes, R.X.; et al. A Comprehensive Chemical Kinetic Combustion Model for the Four Butanol Isomers. *Combust. Flame* **2012**, *159*, 2028–2055. [[CrossRef](#)]
76. Shahbakhti, M.; Ghazimirsaeid, A.; Audet, A.; Koch, C.R. Combustion Characteristics of Butanol / n-Heptane Blend Fuels in an HCCI Engine. In Proceedings of the 2010 Combustion Institute—Canadian Section Spring Technical Meeting, Ottawa, ON, Canada, 9–12 May 2010; Carleton University of Ottawa: Ottawa, ON, Canada, 2010.
77. Mariano, A.P.; Tomasella, R.C.; Di Martino, C.; Filho, R.M.; Selegim, M.H.R.; Contiero, J.; de Angelis, D.D. Aerobic Biodegradation of Butanol and Gasoline Blends. *Biomass Bioenergy* **2009**, *33*, 1175–1181. [[CrossRef](#)]
78. Zoldy, M.; Hollo, A.; Thernesz, A. *Butanol as a Diesel Extender Option for Internal Combustion Engines*; SAE Technical Paper No. 2010-01-0481; SAE: Warrendale, PA, USA, 2010; p. 8.
79. da Silva, R.; Cataluña, R.; de Menezes, E.W.; Samios, D.; Piatnicki, C.M.S. Effect of Additives on the Antiknock Properties and Reid Vapor Pressure of Gasoline. *Fuel* **2005**, *84*, 951–959. [[CrossRef](#)]
80. Kokkinos, N.C.; Nikolaou, N.; Psaroudakis, N.; Mertis, K.; Mitkidou, S.; Mitropoulos, A.C. Two-Step Conversion of LLCN Olefins to Strong Anti-Knocking Alcohol Mixtures Catalysed by Rh, Ru/TPPTS Complexes in Aqueous Media. *Catal. Today* **2015**, *247*, 132–138. [[CrossRef](#)]
81. Demirbas, A.; Balubaid, M.A.; Basahel, A.M.; Ahmad, W.; Sheikh, M.H. Octane Rating of Gasoline and Octane Booster Additives. *Pet. Sci. Technol.* **2015**, *33*, 1190–1197. [[CrossRef](#)]
82. Stratiev, D.; Kirilov, K. Opportunities for Gasoline Octane Increase by Use of Iron Containing Octane Booster. *Pet. Coal* **2009**, *51*, 244–248.
83. Corrubia, J.A.; Capece, J.M.; Cernansky, N.P.; Miller, D.L.; Durrett, R.P.; Najt, P.M. RON and MON Chemical Kinetic Modeling Derived Correlations with Ignition Delay Time for Gasoline and Octane Boosting Additives. *Combust. Flame* **2020**, *219*, 359–372. [[CrossRef](#)]

84. Lapuerta, M.; Ballesteros, R.; Barba, J. Strategies to Introduce N-Butanol in Gasoline Blends. *Sustainability* **2017**, *9*, 589. [[CrossRef](#)]
85. Aghahosseini Shirazi, S.; Abdollahipoor, B.; Martinson, J.; Windom, B.; Foust, T.D.; Reardon, K.F. Effects of Dual-Alcohol Gasoline Blends on Physicochemical Properties and Volatility Behavior. *Fuel* **2019**, *252*, 542–552. [[CrossRef](#)]
86. Andersen, V.F.; Anderson, J.E.; Wallington, T.J.; Mueller, S.A.; Nielsen, O.J. Distillation Curves for Alcohol–Gasoline Blends. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 2683–2691. [[CrossRef](#)]
87. Amine, M.; Awad, E.N.; Barakat, Y. Volatility Criteria of Isomerate-Enriched Gasoline-Ethanol Blends. *Egypt. J. Pet.* **2020**, *29*, 227–233. [[CrossRef](#)]
88. Castillo-Hernández, P.; Mendoza-Domínguez, A.; Caballero-Mata, P. Analysis of Physicochemical Properties of Mexican Gasoline and Diesel Reformulated with Ethanol. *Ingeniería, investigación y tecnología* **2012**, *13*, 293–306. [[CrossRef](#)]
89. Aleme, H.G.; Costa, L.M.; Barbeira, P.J.S. Determination of Ethanol and Specific Gravity in Gasoline by Distillation Curves and Multivariate Analysis. *Talanta* **2009**, *78*, 1422–1428. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
90. Aleme, H.G.; Costa, L.M.; Barbeira, P.J.S. Determination of Gasoline Origin by Distillation Curves and Multivariate Analysis. *Fuel* **2008**, *87*, 3664–3668. [[CrossRef](#)]
91. Kosychova, L.; Žukauskaitė, A.; Butkutė, R.; Sinicyna, A.; Narmontas, G.; Kryževičius, Ž.; Dodonova, N.; Jonaitytė, R.; Jotauta, G. Experimental Determination of Distillation Curves of Alcohols/Gasoline Blends as Bio-Fuel for SI Engines. In Proceedings of the 23rd International Scientific-Technical Conference on Transport, Road-Building, Agricultural, Hoisting and Hauling and Military Technics And Technologies (Trans & Motauto '15), Varna, Bulgaria, 24–27 June 2015; Scientific-Technical Union of Mechanical Engineering: Sofia, Bulgaria, 2015; Volume 1.
92. Landera, A.; Mac Dowell, N.; George, A. Development of Robust Models for the Prediction of Reid Vapor Pressure (RVP) in Fuel Blends and Their Application to Oxygenated Biofuels Using the SAFT- γ Approach. *Fuel* **2021**, *283*, 118624. [[CrossRef](#)]
93. Gaspar, D.J.; Phillips, S.D.; Polikarpov, E.; Albrecht, K.O.; Jones, S.B.; George, A.; Landera, A.; Santosa, D.M.; Howe, D.T.; Baldwin, A.G.; et al. Measuring and Predicting the Vapor Pressure of Gasoline Containing Oxygenates. *Fuel* **2019**, *243*, 630–644. [[CrossRef](#)]
94. Mužíková, Z.; Pospíšil, M.; Šebor, G. Volatility and Phase Stability of Petrol Blends with Ethanol. *Fuel* **2009**, *88*, 1351–1356. [[CrossRef](#)]
95. Kumar, S.; Singh, N.; Prasad, R. Anhydrous Ethanol: A Renewable Source of Energy. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2010**, *14*, 1830–1844. [[CrossRef](#)]
96. Rodríguez-Antón, L.M.; Gutiérrez-Martín, F.; Hernández-Campos, M. Physical Properties of Gasoline-ETBE-Isobutanol (in Comparison with Ethanol) Ternary Blends and Their Impact on Regulatory Compliance. *Energy* **2019**, *185*, 68–76. [[CrossRef](#)]
97. Tian, Z.; Zhen, X.; Wang, Y.; Liu, D.; Li, X. Combustion and Emission Characteristics of N-Butanol-Gasoline Blends in SI Direct Injection Gasoline Engine. *Renew. Energy* **2020**, *146*, 267–279. [[CrossRef](#)]
98. Mužíková, Z.; Káňa, J.; Pospíšil, M.; Šebor, G. Physicochemical Properties of Butanol-Gasoline Blends. *Chemické listy* **2012**, *106*.
99. Gramajo de Doz, M.B.; Bonatti, C.M.; Sólamo, H.N. Water Tolerance and Ethanol Concentration in Ethanol-Gasoline Fuels at Three Temperatures. *Energy Fuels* **2004**, *18*, 334–337. [[CrossRef](#)]
100. Yoram Gerchman A Simple Rapid Gas-Chromatography Flame-Ionization-Detector (GC-FID) Method for the Determination of Ethanol from Fermentation Processes. *Afr. J. Biotechnol.* **2012**, *11*. [[CrossRef](#)]
101. Lin, X.; Fan, J.; Wen, Q.; Li, R.; Jin, X.; Wu, J.; Qian, W.; Liu, D.; Xie, J.; Bai, J.; et al. Optimization and Validation of a GC-FID Method for the Determination of Acetone-Butanol-Ethanol Fermentation Products. *J. Chromatogr. Sci.* **2014**, *52*, 264–270. [[CrossRef](#)]

4.2 Lignocelulózový bioetanol a biobutanol jako biosložka do motorové nafty






V tomto článku byly zkoumány palivové vlastnosti směsí motorové nafty a ethanolu a motorové nafty a butanolu v poměru 2,5 % až 30 %. Byly měřeny fyzikálně-chemické vlastnosti směsí, jako je cetanové číslo, cetanový index, hustota, bod vzplanutí, kinematická viskozita, mazivost, CFPP a destilační charakteristiky, a byl vyhodnocen vliv na vlastnosti paliva. Tyto vlastnosti byly porovnány s platnou normou EN 590+A1, aby se vyhodnotila vhodnost směsí pro použití v nemodifikovaných motorech. Bylo zjištěno, že alkoholy jsou vhodným biosložkovým aditivem do motorové nafty. U většiny fyzikálně-chemických vlastností bylo zjištěno, že butanol má při použití ve vznětových motorech vhodnější vlastnosti než etanol. Výsledky ukazují, že pro některé vlastnosti lze směs butanolu a motorové nafty míchat až do poměru 15 %. Ostatní vlastnosti by splňovaly normu vhodnou volbou základní nafty.

Publikováno v časopisu *Materials* s IF 3.748 (2021) ve WoS.

Obergruber, Michal, Vladimír Hönig, Jan Jenčík, Jiří Hájek, Dominik Schlehöfer, and Tomáš Herink. 2021. "Lignocellulosic Bioethanol and Biobutanol as a Biocomponent for Diesel Fuel." *Materials* **14** (19): 5597. <https://doi.org/10.3390/ma14195597>.

Article

Lignocellulosic Bioethanol and Biobutanol as a Biocomponent for Diesel Fuel

Michal Obergruber ¹, Vladimír Hönig ^{1,*}, Jan Jenčík ^{1,2}, Jiří Hájek ^{1,2}, Dominik Schlehöfer ²
and Tomáš Herink ²

¹ Department of Chemistry, Faculty of Agrobiography, Food and Natural Resources, Czech University of Life Sciences Prague, Kamýcká 129, 169 21 Prague, Czech Republic; obergruber@af.czu.cz (M.O.); jencikj@af.czu.cz (J.J.); jirihajek@af.czu.cz (J.H.)

² ORLEN UniCRE a.s., Záluží 1, 436 70 Litvínov, Czech Republic; dominik.schlehofer@orlenunicre.cz (D.S.); tomas.herink@unipetrol.cz (T.H.)

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

Abstract: In this paper, the fuel properties of mixtures of diesel fuel and ethanol and diesel fuel and butanol in the ratio of 2.5% to 30% were investigated. The physicochemical properties of the blends such as the cetane number, cetane index, density, flash point, kinematic viscosity, lubricity, CFPP, and distillation characteristics were measured, and the effect on fuel properties was evaluated. These properties were compared with the current EN 590+A1 standard to evaluate the suitability of the blends for use in unmodified engines. The alcohols were found to be a suitable bio-component diesel fuel additive. For most physicochemical properties, butanol was found to have more suitable properties than ethanol when used in diesel engines. The results show that for some properties, a butanol–diesel fuel mixture can be mixed up to a ratio of 15%. Other properties would meet the standard by a suitable choice of base diesel.

Keywords: butanol; ethanol; biomaterials; alternative fuel; second generation; distillation; cetane number; lubricity; CFPP



Citation: Obergruber, M.; Hönig, V.; Jenčík, J.; Hájek, J.; Schlehöfer, D.; Herink, T. Lignocellulosic Bioethanol and Biobutanol as a Biocomponent for Diesel Fuel. *Materials* **2021**, *14*, 5597. <https://doi.org/10.3390/ma14195597>

Academic Editor: Eulogio Castro

Received: 17 August 2021

Accepted: 23 September 2021

Published: 26 September 2021

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



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Renewable fuels are increasing in the fuel mix every year. The increasing share is driven by economic and political factors as well as oil scarcity. Renewable fuels are seen as one of the options to reduce dependence on oil and contribute to reducing emissions from internal combustion engines [1].

Diesel engines produce different types of emissions. Like petrol engines, they produce CO₂, CO, NO_x, and unburned hydrocarbons (UHC). In addition, they also emit particulate matter (PM_{2.5}) of various sizes and compositions [2]. Based on available data on health effects, these PMs can cause serious health problems. Exposition can cause pulmonary fibrosis [3], lung cancer [4], asthma [5], or DNA mutation [6,7].

Reducing the amount of particulate matter emitted is therefore a major initiative that has strong support from policy makers around the world [8]. The emissions can be lowered by installing filters [9] or by the addition of other compounds that do not produce PM, such as alcohols, including ethanol or butanol [10], or has overall lower emission levels, such as biodiesel (fatty acid methyl ester—FAME) [11].

Yet, biodiesel is currently the most widely used alternative fuel. Currently, the most widely used biodiesel production process is transesterification, which is a chemical reaction between oil or vegetable or animal fat (triglycerides) and alcohol in the presence of a catalyst to produce ethyl esters or methyl esters (biodiesel) and glycerol (byproduct). There are many types of catalytic processes, including alkali-catalyzed transesterification, acid-catalyzed transesterification, acid- and alkali-catalyzed two-step transesterification, enzyme-catalyzed transesterification, or non-catalytic conversion techniques for transesterification, which further determine the quality characteristics of the fuel [12].

The main raw materials for the current production of biodiesel are vegetable oils (olive, sunflower seed, corn, peanut, soybean, rapeseed, corn, palm, etc.) [13], or algae and microalgae (*Chlorella* sp., *Chlamydomonas reinhardtii*, *Dunaliella tertiolecta*, *Bacillariophyceae*, *Chlorophyceae*, *Chrysophyceae*, etc.) [14,15]. Recently, the use of waste cooking (frying) oils has gained much attention as an alternative, environmentally friendly, abundant, and sustainable feedstock for biodiesel production, due to their lower cost, compared to other feedstocks, and the elimination of the negative harmful environmental impacts of dumping waste oils from households and industry down the drain [16].

Because of the above problems with biodiesel, scientists are focusing more on other biofuels that can also be produced from waste and other non-edible materials, such as alcohols. The conventional way to produce alcohol is by chemically converting simple sugars from grains, such as corn or sugar cane. This type of fuel is considered a first generation biofuel [17,18]. A more sustainable method is to use lignocellulosic materials, i.e., materials composed of cellulose, hemicellulose, and lignin. Biofuels made from these materials are considered to be second generation biofuels.

Cellulose, shown in Figure 1, is the main component of biomass (about 45% of the dry weight of wood) and consists of a D-glucose polymer linked by a β -1,4 glycosidic bond to form cellobiose molecules [19]. These polymer chains are linked by hydrogen bonds and van der Waals forces in which the glucose unit is compactly bound to the others to form so-called cellulose fibers. These are wrapped with hemicellulose [20].

The crystallinity of cellulose depends on this ordered structure of cellulose fibers. The strong interaction of hydrogen bonds between the cellulose fibers makes it insoluble in water but soluble in dilute acid solutions at high temperature [19,21].

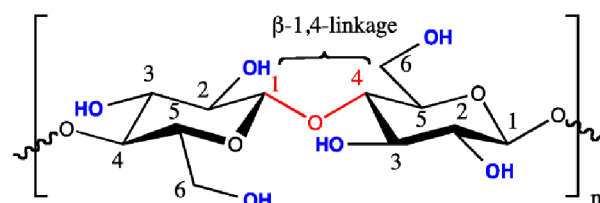


Figure 1. Chemical representation of a single cellulose chain repeat unit depicting two glucose units with a β -1,4-glycosidic linkage [22].

Hemicellulose, shown in Figure 2, is a copolymer composed of various pentoses, hexoses, and uronic acids. Common sugars contained in hemicellulose are xylose, arabinose, mannose, or galactose with 50–200 units. The main component of agricultural biomass and hardwood hemicellulose is xylan, while the main component of softwood is glucomannan [17]. Due to the presence of pentose sugars, hemicellulose has an affinity for water, and at high concentrations, aqueous solutions are viscous [19,21].

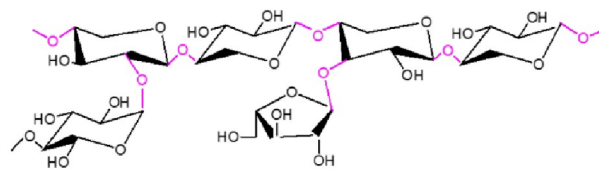


Figure 2. Chemical representation of a hemicellulose chain consisting of xylose and arabinose pentoses [23] (edited).

Lignin is a copolymer of cross-linked polymers of phenolic monomers. i.e., coumaryl alcohol, sinapyl alcohol, and coniferyl alcohol. These phenolic monomers are linked to

each other by carbon–carbon (C–C) and carbon–ether (C–O) bonds [24]. This type of binding increases plant cell wall stability and resistance to pathogenic infections [25]. It acts as a physical barrier against enzymatic hydrolysis and microbial decomposition because it is tightly bound to cellulose fibers [24]. Enzymatic or microbial delignification is difficult because lignin derivatives act as toxic compounds for microorganisms and reduce the activity of hydrolytic enzymes. The location of lignin is between cellulose and hemicellulose, which bind to each other [21,24].

Different lignocellulosic sources have different chemical compositions. Table 1 shows common examples of lignocellulosic materials with approximate proportions of the different biopolymers [26].

Table 1. Composition of various agricultural and other lignocellulosic residues [26].

| Material | Cellulose (C ₆ H ₅ O ₁₀) _n [%] | Hemicellulose (C ₅ H ₈ O ₄) _n [%] | Lignin (C ₃₁ H ₃₄ O ₁₁) _n [%] |
|-----------------------|--|---|---|
| Algae (green) | 20–40 | 20–50 | — |
| Bagasse | 32–48 | 19–24 | 23–32 |
| Barley straw | 31–45 | 27–38 | 14–19 |
| Chemical pulp | 60–80 | 20–30 | 2–10 |
| Coir | 36–43 | 0.15–0.25 | 41–45 |
| Corn stalk | 39–47 | 26–31 | 3–5 |
| Corn stover | 38–40 | 28 | 7–21 |
| Cotton, flax | 80–95 | 5–20 | — |
| Grasses | 25–40 | 25–50 | 10–30 |
| Hardwood barks | 22–40 | 20–38 | 30–55 |
| Hardwoods | 43–47 | 25–35 | 16–24 |
| Newspaper | 40–55 | 25–40 | 18–30 |
| Rice straw | 28–36 | 23–28 | 12–14 |
| Softwood barks | 18–38 | 15–33 | 30–60 |
| Softwoods | 40–44 | 25–29 | 25–31 |
| Sorghum stalks | 27 | 25 | 11 |
| Sorghum straw | 32 | 24 | 13 |
| Sweet sorghum bagasse | 34–45 | 18–28 | 14–22 |
| Wheat straw | 37–41 | 27–32 | 13–15 |

The complex structure of lignocellulosic material makes the processing of fermentable sugars difficult. Prior to fermentation, the tight structure of the plant biomass must be disrupted to make it amenable to enzymatic hydrolysis, which is done by various types of pretreatment [27,28].

Pretreatment of lignocellulose can be carried out by physical, chemical, physico-chemical, and biological agents. Physical pretreatment includes mechanical interactions and irradiation [29]. Chemical pretreatment includes acid or alkaline pretreatment, treatment with ionic liquids, organic solvents, the use of sulphites, alkaline wet oxidation or ozonation [30]. Physicochemical pre-treatment includes steam explosion (catalyzed or uncatalyzed), hot water pre-treatment, ammonia fibers explosion or carbon dioxide explosion [31]. Biological agents include the use of microorganisms to pre-treat lignocellulose. Combinations of individual pretreatments that target specific chemical components of lignocellulose have proven to be a promising path [32].

Pre-treatment is followed by hydrolysis and fermentation, which can take place separately or simultaneously. During hydrolysis, polysaccharides are broken down into simple sugars. This process may take place in the presence of acids, enzymes or both simultaneously [33].

The success of fermentation depends on the quality of the pretreatment. In addition, parameters such as temperature, pH, agitation or oxygen concentration can cause undesirable effects on the metabolism of microorganisms [34].

Microorganisms that are able to ferment pentose or hexose sugars to alcohols are, for example, *Clostridium acetobutylicum*, *Klebsiella pneumoniae*, *Leuconostoc mesenteroides*, *Sarcina*

ventriculi, or *Zymomonas mobilis*. Some species of fungi are also capable of fermentation to form alcohols, including *Aspergillus oryzae*, *Endomyces lactis*, *Kloeckera sp.*, *Kluyveromyces fragilis*, *Mucor sp.*, *Neurospora crassa*, *Rhizopus sp.*, *Saccharomyces beticus*, *S. cerevisiae*, *S. ellipsoideus*, *S. oviformis*, *S. saki*, or *Trulaporium cutaneum* [35].

Due to the aforementioned feedstock implications and subsequent processes that require extensive and costly chemical or physical pretreatment, this has proven to be a major impediment to large-scale fuel production [18,36,37].

The most common biocomponent in diesel fuel in the European Union is a biodiesel. Despite the advantages of using biodiesel, one of the main issues concerning the use of biodiesel is its poor low-temperature flow property, and many researchers have found that adding biodiesel to diesel fuel will increase NO_x emissions [38–44]. For this reason, using the same bioalcohols used in a gasoline engine can be an interesting option. Table 2 shows the fuel properties of winter diesel fuel Class F, FAME Class F, ethanol, and n-butanol.

In addition to suitable fuel properties, it has also been shown that the use of these alcohol blends can suppress soot formation (problem of pure diesel fuel) without significantly increasing NO_x emissions (problem of FAME), eliminating the smoke–NO_x trade-off [45–47].

Table 2. Comparison of the properties of butanol isomers with other conventional fuels [48–59].

| Properties | Diesel Fuel (Class F) | FAME (Class F) | Ethanol | n-Butanol |
|---|-----------------------|----------------|----------|-----------|
| Molecular weight | 198.4 | 242–294 | 46.07 | 74.11 |
| Cetane number | >49 | >51 | 5–8 | 12 |
| Research octane number | 20–30 | — | 108 | 94 |
| Motor octane number | — | 860–900 | 89–103 | 78 |
| Density [kg/m ³] at 20 °C | 820–860 | >101 | 789 | 808 |
| Flash point [°C] | >55 | <–20 | 14 | 35 |
| CFPP [°C] | <–20 | — | <–51 | <–51 |
| Cloud point [°C] | –10 to –34 | — | — | — |
| Lubricity WSD [µm] | <460 | 427–671 | 1057 | 607 |
| Water solubility at 25 °C [g/L] | <0.2 | <0.5 | miscible | 73 |
| Boiling point [°C] | 180–370 | 295–366 | 78.5 | 117.7 |
| Flammability [vol%] | 0.6–7.5 | — | 3.3–19 | 1.4–11.2 |
| Reid vapor pressure [kPa] | 0.2–0.7 | 0.2–0.6 | 16.5 | 6 |
| Viscosity [mm ² /s] at 25 °C | 2–4.5 | 3.5–5 | 1.07 | 2.63 |
| Energy density [MJ/L] | 35.86 | 32.7 | 25 | 29.2 |

Ethanol–diesel fuel blends are commonly used in some countries, sold under commercial names, such as E-diesel (containing about 7–15% ethanol), or O2Diesel™ (consisting of 7.7% vol. ethanol), among others [60]. However, the engine usually has to be modified for these blends.

This article aims to answer what is the maximum permissible level of ethanol and butanol in diesel fuel to ensure that the mixture can be used for unchanged engines, i.e., to meet the EN 590+A1 standard, and also, which alcohol–diesel blend has better fuel properties. This analysis will provide a comprehensive and practical view of these fuel blends in terms of everyday usability.

2. Materials and Methods

To determine the effect of n-butanol and ethanol in diesel fuel, mixtures with working names were selected as follows:

- ETH x: vol% ethanol and (100 – x) vol% diesel fuel (e.g., ETH 5).
- BUT x: vol% n-butanol and (100 – x) vol% diesel fuel (e.g., BUT 5).

Pure diesel fuel was used for the measurements. It complies with the standard EN 590 class F—winter without FAME content (produced by Čepro, a.s.). The water content was 105 mg.kg^{–1}, and the oxidative stability exceeded 20 h. n-Butanol AR (Analytical

Reagent purity) was produced by LachNer, s.r.o. The tested bioethanol for comparison fully complied with the requirements of EN 15376:2014 standard.

To identify the fuel properties of the mixtures, the physicochemical properties were determined. In the evaluation of the fuel, the cetane number, cetane index, density, flash point, kinematic viscosity, lubricity, cold filter plugging point, cloud point, and distillation characteristics were measured. These fuel properties were compared with fuels containing different volumetric amounts of alcohols.

An analytical method for the determination of ethanol and n-butanol in diesel fuel using gas chromatography with flame-ionization detection (GC-FID) was also validated and conducted. GC analyses were carried out, using the gas chromatograph Varian 3300 (Varian, Walnut Creek, CA, U.S.A.), equipped with a fused silica capillary column DB-5 (30 m × 0.25 mm I. D., film thickness 0.25 µm) and a flame ionization detector (FID), where hydrogen (30 mL/min) in air (300 mL/min) was used. The column temperature program was 50 °C for 3 min, at a gradient of 8 °C/min, and upper isotherm of 260 °C for 5 min; the injection port and detector temperature was 260 °C, at a split ratio of 1:20, with carrier gas nitrogen (flow 1 mL/min). The test samples were dissolved in isooctane, and to all samples, nonane was added as an internal standard. Samples were mixed according to the following scheme: 1000 µL of isooctane + 10 µL of diesel fuel + 10 µL of nonane. Diluted samples with a suitable solvent, in this case, isooctane, improved the separation efficiency of the chromatographic column.

All measurements were conducted according to the valid standards; a list of them is provided in Table 3.

Table 3. Standards for the evaluation of the physicochemical properties.

| Property | Standard |
|------------------------------|-----------------------------|
| Diesel fuel | BS EN 590:2013+A1:2017 [61] |
| Cetane number | ISO 5165:2017 [62] |
| Cetane index | ISO 4264:2018 [63] |
| Density | ISO 3675:1998 [64] |
| Flash point | ISO 2719:2016 [65] |
| Kinematic viscosity | ISO 3104:1994 [66] |
| Lubricity | ISO 12156-1:2018 [67] |
| Cold filter plugging point | DIN EN 116 [68] |
| Distillation characteristics | ISO 3405:2011 [69] |
| Gas chromatography | EN 14078:2014 [70] |

All parameters were always measured three times, and the results represent the average value from three measurements with the expanded uncertainty with a 95% confidence interval. The expanded uncertainty U of the measurand was obtained by multiplying the combined standard uncertainty $u(y)$ by a coverage factor k , which provides the best estimate of the value attributable to the measurand. The value of the coverage factor k was chosen to meet the probability of coverage of about 95%, which, for a normal distribution, corresponds to the factor $k = 2$ [71].

Matlab 2015b (MathWorks, Natick, MA, USA) and R 4.0.3 (R Core Team) [72] were used for statistical evaluation and graphical representation of the results. Star Chromatography Workstation vs. 4.51 software (Varian, Walnut Creek, CA, USA) was used for GC data collection.

3. Results

3.1. Fuel Parameters

The cetane number determines the ability of diesel fuel to ignite during compression ignition. Increasing the cetane number shortens the length of the ignition lag time. Decreasing the cetane number results in erratic engine operation and higher noise levels and has a negative effect on emissions, especially during cold starts when the engine does not

generate sufficient heat to burn through the entire fuel charge. The result is increased CO and unburned and partially oxidized hydrocarbons—black smoke. The minimum cold start cetane number limit is 40 units; in the future, it is expected that the cetane number should be at least 56 units. Measurements are made on special diesel measurement engines, where a specific fuel sample is compared with a reference sample, and the ignition pattern is monitored to see if the ignition is the same in both cases when the compression ratio is changed. The reference samples used are cetane (n-hexadecane— $C_{16}H_{34}$) with a cetane number of 100 and 1-methylnaphthalene with a cetane number of 0.

Since the engine test is quite demanding for the cetane number measurement, a cetane index (CI) was later introduced to describe the ignition ability of fuel. The cetane index is determined based on the density (ρ) at 15 °C and distillation (temperature values of 10%, 50% and 90% recovered— T_{10} , T_{50} , and T_{90}), according to the Equation (1) [63]. The cetane index does not come out the same as the cetane number for the same fuel; in practice, it is always several units lower.

$$CI = 45.2 + 0.0892T_{10N} + (0.131 + 0.901B)T_{50N} + (0.0523 - 0.420B)T_{90N} + 0.00049(T_{10N}^2 - T_{50N}^2) + 107B + 60B^2 \quad (1)$$

where $T_{10N} = T_{10} - 215$, $T_{50N} = T_{50} - 260$, $T_{90N} = T_{90} - 310$, $B = [e^{-3.5(\rho - 0.85)}] - 1$

The most important advantage of alcohol-based blends is that they can be used in diesel engines without any modifications. On the other hand, alcohols have a low cetane number, so their addition reduces the overall cetane number of the mixture. Ethanol has a cetane number of 5–8, and butanol, 12. The cetane number can be increased by the correct choice of the base diesel fuel at the refinery or by adding cetane booster additives, such as 2-ethylhexyl nitrate or 2,2-dinitropropane [73,74].

Figure 3a,b shows the change in the cetane number and cetane index as a function of the amount of butanol and ethanol added. The minimum permissible cetane number, according to EN 590, is 51, and the minimum cetane index, according to the same standard, is 46, both shown in purple. The grey area represents a measurement accuracy of $\pm 0.76\%$. The addition of alcohol to diesel fuel results in a significantly lower cetane number. When 5% vol. ethanol or butanol is added to the diesel fuel tested, the cetane number of the fuel tested is already at the limit defined by the standard. There is a statistically significant difference between the cetane number and cetane index (p -value = 0.01053, resp. 0.0323); the data are normally distributed (p -value = 0.59, resp. 0.125). Similar results were found also in [75,76].

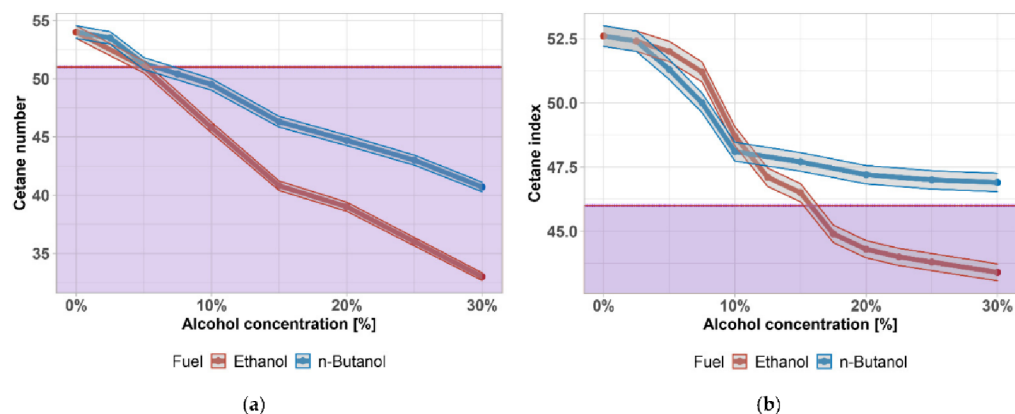


Figure 3. (a) Cetane number of diesel fuel–alcohol mixtures; (b) cetane index of diesel fuel–alcohol mixtures. Purple area highlights exceeding the limit given by the standard.

One of the most frequently monitored quality parameters is also the flash point. In general, it ranks flammable liquids into hazard classes. The minimum admissible value of the flash point of a diesel fuel is 55 °C, which characterizes it as Class II—shown by the purple area. The values of the flash point of pure diesel fuel are usually between 58 °C and 75 °C. The results in Figure 4 show (with ± 1 °C accuracy) that the addition of butanol has a strong decreasing influence on the flash point, depending solely on its content in the diesel fuel. As results show, its value is below the minimum requirement of the EN 590 standard, even at 2.5 vol%. At higher concentrations of butanol, the value corresponds to the flash point of pure butanol. In comparison with ethanol, the temperature drop is even greater, and the mixture does not comply with EN 590. Without any other treatment, n-butanol–diesel fuel mixtures can be classified as Class I-C or Class II, whereas an ethanol–diesel fuel mixture would be classified as Class I-B or Class I-C. The flash point can be increased by the addition of terpineol [77]. This value, however, does not affect the combustion properties within the engine. It affects necessary safety measures related to the manipulation with a fuel. There is a statistically significant difference between flash points (p -value = 0.01379); the data are not normally distributed, so a non-parametric test was used (p -value = 0.000622). The same trend of a significant drop right after the first addition of light alcohol was also found by [78–80].

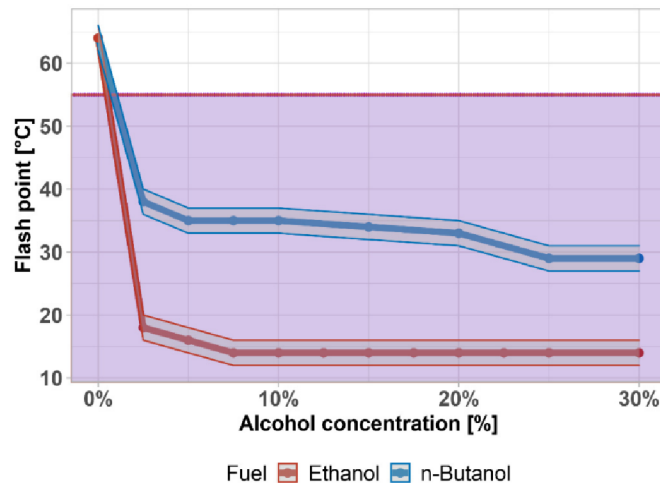


Figure 4. Flash point of diesel fuel–alcohol mixtures. Purple area highlights exceeding the limit given by the standard.

The cold filter plugging point (CFPP) is the temperature at which a layer of solidified paraffin forms a layer so thick that the liquid portion of the diesel no longer passes through the fuel filter sufficiently. When this temperature is reached, although the diesel is pumpable, the engine will shut down. Paraffins (a mixture of n-alkanes) are solids that are normally dissolved in the diesel, but as the temperature drops, they begin to release from the mixture and crystallize back into a solid, making it impossible to transport fuel to the engine. The CFPP temperature is the most important cold-flow parameter and roughly determines the temperature to which the diesel is usable.

The CFPP is measured by the defined cooling of a diesel fuel sample in an apparatus where the diesel fuel is periodically passed through a system of fine sieves. Crystallized paraffins gradually clog the sieves and increase the pressure difference in front of and behind the sieves. The temperature at which a given pressure difference is reached is the

temperature of the CFPP. The cold parameters differentiate the types of diesel fuel and are critical to the use and serviceability of diesel fuel in winter and in arctic climate zones.

The addition of ethanol or n-butanol to diesel fuel has a positive effect on the CFPP as can be seen in Figure 5 together with the ± 1 °C accuracy. The CFPP gradually decreases from Class F to Class 1 (around 2.5%) and Class 2 (around 20%). This means that the fuel is usable, even in arctic climatic zones. There is no statistically significant difference between CFPP (p -value = 0.5271); the data are not normally distributed, so a non-parametric test was used (p -value = 0.0346). The CFPP was also measured by [78] with ~14% lower values, due to the use of arctic diesel fuel as a base.

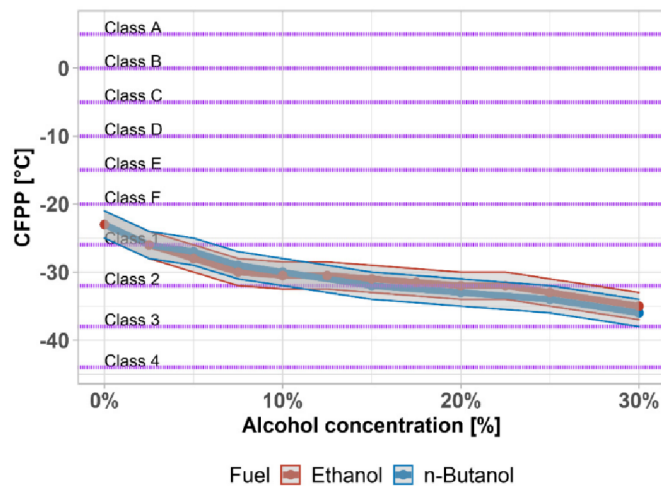


Figure 5. Cold filter plug point of diesel fuel–alcohol mixtures. Purple lines highlight the limit given by the standard.

Density is mainly determined by the aromatic content. It influences the calorific value of the fuel, which is related to the composition and proportion of each hydrocarbon, and it has also commercial importance in fuel supply, where it is used for conversions (mass–volume). The effect of the diesel fuel density on engine performance is due to the fact that the injection pump operates by volume, and therefore, the amount of fuel injected increases with the density. The specific fuel consumption decreases with increasing density. If the density of the diesel fuel is around the lower limit of the standard, there is a risk of damage to the moving parts of the fuel system (together with the lubricity). A lubricating film does not form on the moving parts, and excessive wear occurs. On the other hand, at high density, the mixture formation is impaired, due to insufficient fuel atomization—fuel droplets burn only on the surface, resulting in imperfect combustion. The share of unburned hydrocarbons, soot, and carbon monoxide in emissions then increases, which is reflected during acceleration and in full power mode as increased engine smokiness (black smoke). In addition, the density is also used to calculate the cetane index and can be used to infer the approximate composition of the diesel.

In the case of the density of alcohol–diesel fuel mixtures, there is no rapid decrease with the addition of n-butanol or ethanol (see Figure 6) together with the ± 0.5 kg·m⁻³ accuracy. According to the EN 590, the lowest admissible density is 820 kg·m⁻³ at 15 °C—shown by the purple area. The requirement is met up to the concentration of 20 vol% of ethanol and 25 vol% of n-butanol. There is a statistically significant difference between densities (p -value = 0.00206); the data are normally distributed (p -value = 0.59). The density

of butanol–diesel fuel mixtures was also investigated by [78], who found almost identical results ($\pm 1\%$).

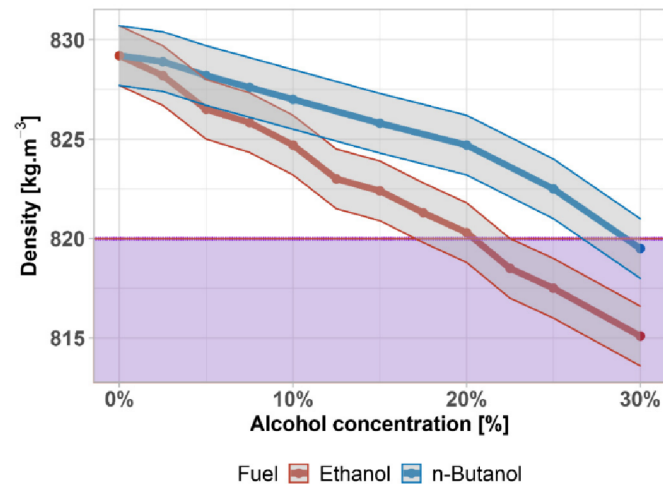


Figure 6. Density of diesel fuel–alcohol mixtures. Purple area highlights exceeding the limit given by the standard.

The kinematic viscosity is a measure of the fluidity of diesel fuel and has some influence on its lubricity (as does density). Diesel with low viscosity does not adhere to the moving parts of the fuel system, reducing lubricity and increasing wear and risk of seizure. Viscosity has a significant effect on the droplet size of the fuel injected into the cylinder. Low viscosity has a positive effect on aerosol formation during diesel fuel injection into the combustion chamber. High viscosity causes imperfect fuel dispersion in the cylinder and can also lead to impaired diesel pumpability and impaired filter passage.

According to the results of kinematic viscosity depicted in Figure 7, the influence of ethanol is very significant, whereas the influence of butanol is much lower. The requirements of EN 590 set the limits between 2.0 and 4.5 mm²·s⁻¹ (the lower limit is shown by the purple area). The viscosity of the n-butanol–diesel fuel mixture meets the limit in the whole tested interval. On the other hand, the addition of ethanol exceeds the limit by around 17.5%. Under this limit, there is a risk of damaging the moving parts of the fuel system, due to loss of the lubricating layer. There is a statistically significant difference between viscosities (p -value = 3×10^{-4}); the data are normally distributed (p -value = 0.410). In comparison to [76,78], kinematic viscosity has same slowly declining trend.

Lubricity is an important property of diesel fuel, which is necessary to ensure the proper functioning of fuel pumps and injectors.

The standard defines the minimum lubricity of diesel fuel as the diameter of the abrasion area, which is created by the friction of a vibrating ball on a metal surface. It is carried out in a special apparatus (high frequency reciprocating rig—HFRR) with the diesel fuel at 60 °C. The better the lubricity of the diesel, the smaller the friction area produced. In modern, sulfur-free diesel, it is increased by an additive, which is simpler than material or design modification.

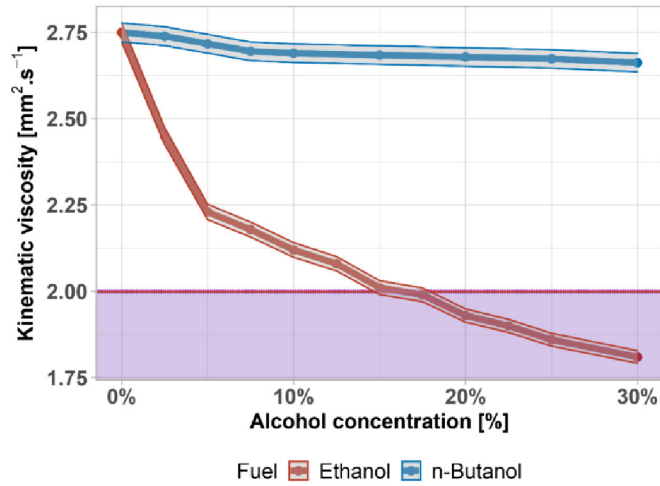


Figure 7. Kinematic viscosity of diesel fuel-alcohol mixtures. Purple area highlights exceeding the limit given by the standard.

According to the standard, the maximum permissible area diameter is 460 μm—shown by the purple area. This limit was exceeded above 25 vol% of n-butanol in diesel fuel (shown in Figure 8 together with the ±1% accuracy). Ethanol keeps the lubricity in almost the same values, much more than n-butanol. Since a lubricating layer is formed on the moving parts, there is no excessive wear. From this point of view, the addition of butanol does not represent any risk. Furthermore, this parameter can also be adjusted with suitable additives. There is a statistically significant difference between lubricities (p -value = 0.02689); the data are normally distributed (p -value = 0.137).

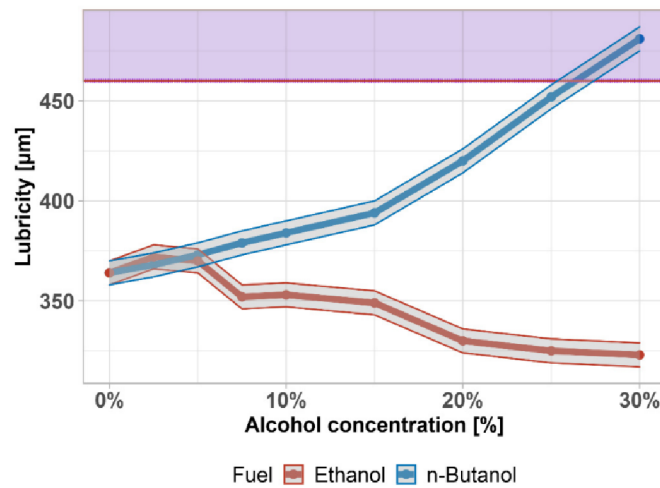


Figure 8. Lubricity of diesel fuel-alcohol mixtures. Purple area highlights exceeding the limit given by the standard.

Almost identical results in butanol–diesel fuel lubricity were found by Kuszewski, (14%) [78]. A decrease in ethanol–diesel fuel lubricity was found also by Kuszewski et al. [81].

A summary of the physicochemical properties of mixtures that still meet the standard is given in Table 4.

Table 4. Mixtures which comply with EN 590 + A1.

| Mixture | Cetane Number | Cetane Index | Flash Point | Density | Kinematic Viscosity | Lubricity |
|-----------|---------------|--------------|-------------|---------|---------------------|-----------|
| Ethanol | ≤5% | ≤15% | <5% | ≤20% | ≤15% | >30% |
| n-Butanol | ≤5% | >30% | <5% | ≤25% | >30% | ≤25% |

As stated, the lubricity of the fuel is, to some extent, dependent on the kinematic viscosity of the fuel and the extent to which the lubricating layer adheres to the lubricated surfaces. For confirmation of this claim, a statistical evaluation of the dependence of lubricity on kinematic viscosity was performed. In order to cover the whole range, the lubricity of pure substances (100% ethanol and n-butanol) was taken from Table 2. Results are shown in Figure 9a,b, and Table 5. The grey area is the 95% confidence interval. The purple area highlights exceeding the limit given by the standard. A strong correlation was found for both alcohols in the whole range of concentrations. Assumptions for linear regression were satisfied (Table 6).

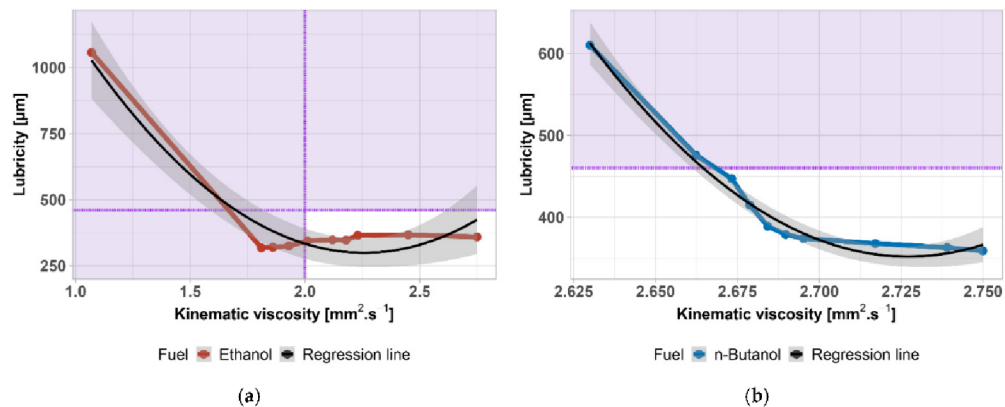


Figure 9. (a) Regression function of ethanol–diesel fuel lubricity as a function of kinematic viscosity; (b) regression function of n-butanol–diesel fuel lubricity as a function of viscosity. Purple area highlights exceeding the limit given by the standard.

Table 5. Parameters of the regression equation $WSD = A + B\mu + C\mu^2$ depicted in Figure 9. Correlation coefficients, R_{adj}^2 , and p -value for both fuel mixtures.

| Fuel | A | B | C | R_{adj}^2 | p -Value |
|-----------|---------|----------|--------|-------------|------------------------|
| Ethanol | 2916.57 | −2313.84 | 512.43 | 0.9238 | 5.071×10^{-5} |
| n-Butanol | 200,024 | −146,405 | 26,838 | 0.9762 | 8.578×10^{-7} |

Table 6. Assumptions tests.

| Dataset | Shapiro–Wilk Normality | Breusch–Pagan Heteroscedasticity |
|-----------|--------------------------------|---------------------------------------|
| Ethanol | W = 0.8855 p-value = 0.1508 | $\chi^2 = 0.1018$ p-value = 0.7496 |
| n-Butanol | W = 0.9345 p-value = 0.4939 | $\chi^2 = 0.3172$ p-value = 0.5733 |

3.2. Distillation Properties

The determination of the distillation curve is a dominant test, which has to be performed when the quality of the diesel fuel is assessed. By constructing a distillation curve, a picture of the predominant fraction is obtained, and the presence of higher or lower boiling fractions can be determined. For the fuel to burn in the cylinder, it needs to be vaporized and mixed with air, i.e., sufficiently fine atomization of the fuel during injection (small droplets have a larger total surface area and a higher evaporation rate), but also, a certain proportion of easily evaporable components, which low-alcohol fuel fulfils. The composition of the fuel should be such that it evaporates sufficiently quickly after injection into the cylinder and, therefore, runs regularly. Diesel fuel has to be sufficiently volatile so that the entire volume of fuel injected is vaporized, ideally starting with the lightest fractions, and at the same time, regularly, so that combustion is uniform. Additionally, fuel should contain heavier components, which will evaporate during the compression stroke when the combustion chamber walls are cooled. If, on the other hand, the diesel fuel contains too many light components, there is a risk of damage to the moving parts of the fuel system. Such diesel has significantly impaired lubricity. A lubricating film does not form on the moving parts and excessive wear occurs, which is not the case with low-percentage diesel–alcohol mixtures.

It can be seen from Figure 10a,b that both ethanol and n-butanol significantly affect the beginning of the distillation curve. Mixtures up to 30 vol% of alcohol ensure the presence of heavier components contained in diesel fuel, which evaporate gradually during the compression stroke, during which the walls of the combustion chamber are cooled. The figures also show that after the distillation of alcohol, the distillation curve continues with the typical trend of diesel fuel distillation.

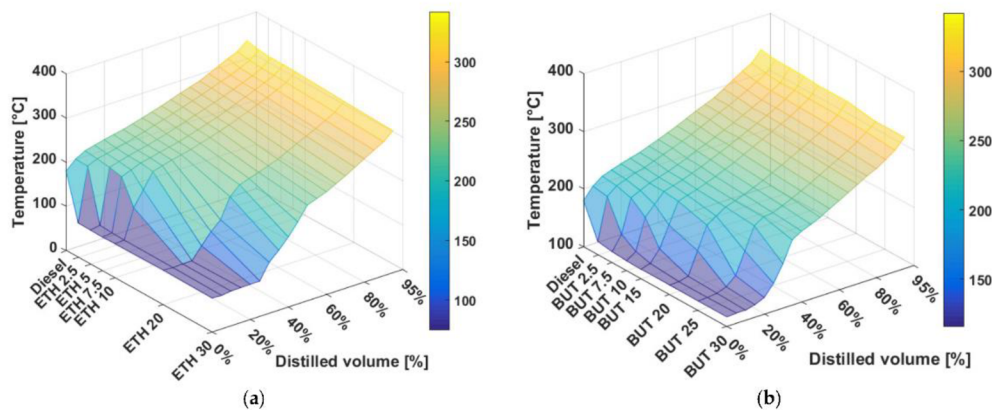


Figure 10. (a) Distillation curve of diesel fuel–ethanol mixtures; (b) distillation curve of diesel fuel–butanol mixtures.

The addition of alcohol in the diesel fuel will ensure a fine atomization of the fuel during injection, as the resulting droplets have a larger total surface area and a higher evaporation rate. Regarding the boiling point of butanol, it should not evaporate too

quickly after injection into the cylinder, and thus, will not produce irregularity of the engine operation.

According to the BS EN 590+A1 standard, at 250 °C, the alcohol has to be distilled at less than 65 vol%, and at 350 °C at least 85 vol%; the temperature at 95 vol% distillation has to be at most 360 °C. This requirement is met for all fuels.

3.3. Gas Chromatography Analysis

There is no standard for the application of alcohols to diesel fuel that allows a more detailed analysis. Therefore, a simple analytical method for the determination of ethanol and butanol in diesel fuel, using GC-FID (gas chromatography with flame ionization detector), was developed and validated.

Gas chromatography can also provide a number of useful indicators about diesel fuel. In addition to information about the distillation profile and the content of individual compounds, it is possible to detect the presence of various impurities, or the presence of ethanol and n-butanol. In Figure 11a,b, chromatograms of 10 vol% mixture of ethanol–diesel fuel and n-butanol–diesel fuel are shown. The diesel components represent hydrocarbons C₁₄, C₁₅, and C₁₆. All chromatograms were terminated after 12 min. In Table 7, precise concentrations of the fuel mixtures are given.

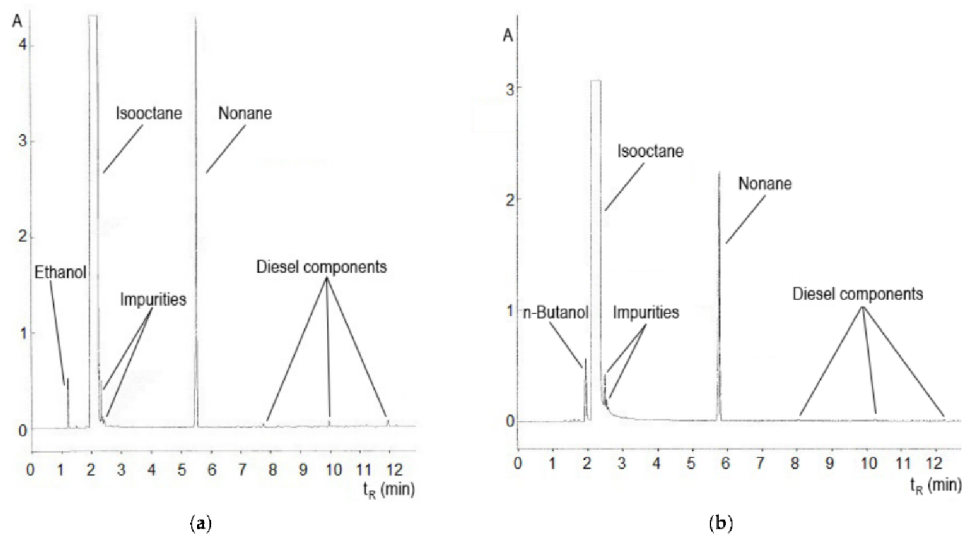


Figure 11. (a) Distillation curve of E10 mixture; (b) distillation curve of BUT10 mixture.

Table 7. Measured concentrations of ethanol and n-butanol in diesel fuel.

| Fuel | The Measured Concentration of Alcohol [vol%] |
|--------|--|
| BUT 5 | 5.28 |
| BUT 10 | 11.83 |
| BUT 20 | 22.54 |
| E10 | 10.72 |

Deviations of the measured values from the reference values may be due to variations in the detector response or sorption of some components of the sample in the injection chamber. Variability of the measured values can be improved by using the auto-sampler and devices with electronic gas flow control.

4. Conclusions

Most of the literature deals mainly with the production process of biobutanol as a potential biofuel for internal combustion engines, but detailed testing of the properties of butanol blends are rather scarce and even more so for use in diesel engines and fuel standards.

With regard to their boiling points, both bioethanol and biobutanol affect the very beginning of the distillation curve of the blended fuel. However, blends of up to 30% alcohol by volume ensure the presence of the heavier components contained in diesel fuel for the proper combustion function of a diesel engine.

With the addition of bioethanol and biobutanol to diesel fuel, the density and viscosity are also reduced. Too low a density and viscosity can adversely affect the loss of the lubricating film necessary to lubricate the moving parts of the fuel system. Biobutanol has a higher viscosity, compared to both hydrocarbons and lower alcohols. While the drop in density corresponds to the density differences between diesel and alcohol, the effect of the hydrocarbon chain is clear from the viscosity drop, and biobutanol favors bioethanol in particular in this parameter. In terms of density, a maximum of 20% vol. bioethanol in the fuel and 25% vol. biobutanol is set as the limit, and in the case of viscosity, up to 15% vol. bioethanol, while biobutanol has almost no effect on the diesel viscosity parameter.

The admixture of biobutanol in diesel fuel has a positive effect on the cold filter plug point (CFPP). Experiences with competing bioethanol have encountered difficulties with the miscibility of the two fuels and the stability of the blends at low temperatures as well as water binding, due to its hygroscopicity. However, there is no problem in the homogeneity of mixtures, even at very low temperatures when adding biobutanol to diesel fuel. Thus, biobutanol is also less corrosive to metal tanks and pipes, and the tested blends are completely stable at low temperatures, compared to bioethanol–diesel fuel.

The addition of biobutanol to diesel also poses less risk of degradation of fuel lubricity, compared to bioethanol. Lubricity in diesel is also largely affected by changes in the kinematic viscosity parameters. However, diesel lubricity was not much exceeded in all tested blends (up to 30%) of biobutanol in diesel. In addition, this parameter can also be adjusted by using suitable additives (also by commercially available additives of biodiesel, where lubricity is above the measurement limit).

The admixture of both bioethanol and biobutanol also has a significant effect on the flash point of diesel fuel, which is categorized as a Class III flammable substance, according to EN 590. The addition of biobutanol at 2.5% and above can characterize the mixture as a hazard Class II combustible (the mixture with bioethanol is a hazard Class I combustible); however, even such a drop in the flash point does not affect the operation of the diesel engine.

Author Contributions: Conceptualization, M.O.; data curation, V.H., J.J. and J.H.; formal analysis, M.O., V.H. and J.H.; funding acquisition, J.J., D.S. and T.H.; investigation, J.H.; methodology, V.H.; project administration, V.H., D.S. and T.H.; software, J.H.; supervision, D.S. and T.H.; validation, M.O.; visualization, M.O.; writing—original draft, M.O., V.H., J.J. and J.H.; writing—review and editing, M.O. and V.H. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This work was supported by the grant of the Grant Agency of Czech University of Life Sciences Prague SGS 2020: 21120/1312/3148—Influence of alcohols on fuel properties of petrol and diesel, and the project Biofuels 2020 supported by the Ministry of Industry and Trade of the Czech Republic, which has been providing institutional support for long-term conceptual development of research organization.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Data are contained within the article.

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

References

1. Jamrozik, A. The Effect of the Alcohol Content in the Fuel Mixture on the Performance and Emissions of a Direct Injection Diesel Engine Fueled with Diesel-Methanol and Diesel-Ethanol Blends. *Energy Convers. Manag.* **2017**, *148*, 461–476. [CrossRef]
2. Zhou, S.; Zhou, J.; Zhu, Y. Chemical Composition and Size Distribution of Particulate Matters from Marine Diesel Engines with Different Fuel Oils. *Fuel* **2019**, *235*, 972–983. [CrossRef]
3. Jeong, J.; Bae, S.; Choi, J. Identification of Toxicity Pathway of Diesel Particulate Matter Using AOP of PPAR γ Inactivation Leading to Pulmonary Fibrosis. *Environ. Int.* **2021**, *147*, 106339. [CrossRef]
4. Chang, P.; Xu, G. A Review of the Health Effects and Exposure-Responsible Relationship of Diesel Particulate Matter for Underground Mines. *Int. J. Min. Sci. Technol.* **2017**, *27*, 831–838. [CrossRef]
5. Douglas, J.A.; Archer, R.S.; Alexander, S.E. Ecological Determinants of Respiratory Health: Examining Associations between Asthma Emergency Department Visits, Diesel Particulate Matter, and Public Parks and Open Space in Los Angeles, California. *Prev. Med. Rep.* **2019**, *14*, 100855. [CrossRef]
6. Millo, F.; Vlachos, T.; Piano, A. Physicochemical and Mutagenic Analysis of Particulate Matter Emissions from an Automotive Diesel Engine Fuelled with Fossil and Biofuel Blends. *Fuel* **2021**, *285*, 119092. [CrossRef]
7. Soriano, J.A.; García-Contreras, R.; de la Fuente, J.; Armas, O.; Orozco-Jiménez, L.Y.; Agudelo, J.R. Genotoxicity and Mutagenicity of Particulate Matter Emitted from Diesel, Gas to Liquid, Biodiesel, and Farnesane Fuels: A Toxicological Risk Assessment. *Fuel* **2020**, *282*, 118763. [CrossRef]
8. European Commission Emissions in the Automotive Sector. Available online: https://ec.europa.eu/growth/sectors/automotive/environment-protection/emissions_en (accessed on 2 August 2020).
9. Tan, P.; Wang, D.; Yao, C.; Zhu, L.; Wang, Y.; Wang, M.; Hu, Z.; Lou, D. Extended Filtration Model for Diesel Particulate Filter Based on Diesel Particulate Matter Morphology Characteristics. *Fuel* **2020**, *277*, 118150. [CrossRef]
10. Kumar, V.; Singh, A.P.; Agarwal, A.K. Gaseous Emissions (Regulated and Unregulated) and Particulate Characteristics of a Medium-Duty CRDI Transportation Diesel Engine Fueled with Diesel-Alcohol Blends. *Fuel* **2020**, *278*, 118269. [CrossRef]
11. Tucki, K.; Orynych, O.; Wasiak, A.; Świć, A.; Mruk, R.; Botwińska, K. Estimation of Carbon Dioxide Emissions from a Diesel Engine Powered by Lignocellulose Derived Fuel for Better Management of Fuel Production. *Energies* **2020**, *13*, 561. [CrossRef]
12. Enweremadu, C.C.; Mbarawa, M.M. Technical Aspects of Production and Analysis of Biodiesel from Used Cooking Oil—A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2009**, *13*, 2205–2224. [CrossRef]
13. Varanda, M.G.; Pinto, G.; Martins, F. Life Cycle Analysis of Biodiesel Production. *Fuel Process. Technol.* **2011**, *92*, 1087–1094. [CrossRef]
14. Kokkinos, N.; Lazaridou, A.; Stamatis, N.; Orfanidis, S.; Mitropoulos, A.; Christoforidis, A.; Nikolaou, N. Biodiesel Production from Selected Microalgae Strains and Determination of Its Properties and Combustion Specific Characteristics. *J. Eng. Sci. Technol. Rev.* **2015**, *8*, 1–6. [CrossRef]
15. Tredici, M.R. Photobiology of Microalgae Mass Cultures: Understanding the Tools for the next Green Revolution. *Biofuels* **2010**, *1*, 143–162. [CrossRef]
16. Poyadji, K.; Stylianou, M.; Agapiou, A.; Kallis, C.; Kokkinos, N. Determination of Quality Properties of Low-Grade Biodiesel and Its Heating Oil Blends. *Environments* **2018**, *5*, 96. [CrossRef]
17. Ahorsu, R.; Medina, F.; Constanti, M. Significance and Challenges of Biomass as a Suitable Feedstock for Bioenergy and Biochemical Production: A Review. *Energies* **2018**, *11*, 3366. [CrossRef]
18. Scully, S.M.; Orlygsson, J. Chapter 5—Biological Production of Alcohols. In *Advanced Bioprocessing for Alternative Fuels, Biobased Chemicals and Bioproducts*; Hosseini, M., Ed.; Woodhead Publishing Series in Energy; Woodhead Publishing: Sawston, UK, 2019; pp. 83–108. ISBN 978-0-12-817941-3.
19. Chen, H. *Biotechnology of Lignocellulose: Theory and Practice*; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 2014; ISBN 978-94-007-6897-0.
20. Lee, H.V.; Hamid, S.B.A.; Zain, S.K. Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose: Structure and Chemical Process. *Sci. World J.* **2014**, *2014*, 1–20. [CrossRef]
21. Sharma, B.; Larroche, C.; Dussap, C.-G. Comprehensive Assessment of 2G Bioethanol Production. *Bioresour. Technol.* **2020**, *313*, 123630. [CrossRef]
22. Sunasee, R.; Hemraz, U. Synthetic Strategies for the Fabrication of Cationic Surface-Modified Cellulose Nanocrystals. *Fibers* **2018**, *6*, 15. [CrossRef]
23. Yang, X.; Zhao, J.; Liang, J.; Zhu, J. Efficient and Selective Catalytic Conversion of Hemicellulose in Rice Straw by Metal Catalyst under Mild Conditions. *Sustainability* **2020**, *12*, 10601. [CrossRef]
24. Bajpai, P. Structure of Lignocellulosic Biomass. In *Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production*; SpringerBriefs in Molecular Science; Springer: Singapore, Singapore, 2016; pp. 7–12. ISBN 978-981-10-0686-9.
25. Lee, M.; Jeon, H.S.; Kim, S.H.; Chung, J.H.; Roppolo, D.; Lee, H.; Cho, H.J.; Tobimatsu, Y.; Ralph, J.; Park, O.K. Lignin-based Barrier Restricts Pathogens to the Infection Site and Confers Resistance in Plants. *EMBO J.* **2019**, *38*, e101948. [CrossRef]
26. Saini, J.K.; Saini, R.; Tewari, L. Lignocellulosic Agricultural Wastes as Biomass Feedstocks for Second-Generation Bioethanol Production: Concepts and Recent Developments. *3 Biotech* **2015**, *5*, 337–353. [CrossRef] [PubMed]
27. Kazimierski, P.; Hercel, P.; Januszewicz, K.; Kardaś, D. Pre-Treatment of Furniture Waste for Smokeless Charcoal Production. *Materials* **2020**, *13*, 3188. [CrossRef] [PubMed]

28. Gałazka, A.; Szadkowski, J. Enzymatic Hydrolysis of Fast-Growing Poplar Wood After Pretreatment by Steam Explosion. *Cellul. Chem. Technol.* **2021**, *55*, 637–647. [[CrossRef](#)]
29. Chen, H.; Liu, J.; Chang, X.; Chen, D.; Xue, Y.; Liu, P.; Lin, H.; Han, S. A Review on the Pretreatment of Lignocellulose for High-Value Chemicals. *Fuel Process. Technol.* **2017**, *160*, 196–206. [[CrossRef](#)]
30. Chaturvedi, V.; Verma, P. An Overview of Key Pretreatment Processes Employed for Bioconversion of Lignocellulosic Biomass into Biofuels and Value Added Products. *3 Biotech* **2013**, *3*, 415–431. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
31. Ayodele, B.V.; Alsaffar, M.A.; Mustapa, S.I. An Overview of Integration Opportunities for Sustainable Bioethanol Production from First- and Second-Generation Sugar-Based Feedstocks. *J. Clean. Prod.* **2020**, *245*, 118857. [[CrossRef](#)]
32. Zabed, H.; Sahu, J.N.; Boyce, A.N.; Faruq, G. Fuel Ethanol Production from Lignocellulosic Biomass: An Overview on Feedstocks and Technological Approaches. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *66*, 751–774. [[CrossRef](#)]
33. Loow, Y.-L.; Wu, T.Y.; Jahim, J.; Mohammad, A.W.; Teoh, W.H. Typical Conversion of Lignocellulosic Biomass into Reducing Sugars Using Dilute Acid Hydrolysis and Alkaline Pretreatment. *Cellulose* **2016**, *23*, 1491–1520. [[CrossRef](#)]
34. Xia, J.; Wang, G.; Fan, M.; Chen, M.; Wang, Z.; Zhuang, Y. Understanding the Scale-up of Fermentation Processes from the Viewpoint of the Flow Field in Bioreactors and the Physiological Response of Strains. *Chin. J. Chem. Eng.* **2021**, *30*, 178–184. [[CrossRef](#)]
35. *Lignocellulose Conversion: Enzymatic and Microbial Tools for Bioethanol Production*; Faraco, V. (Ed.) Springer: Berlin/Heidelberg, Germany; New York, NY, USA, 2013; ISBN 978-3-642-37860-7.
36. Sánchez, Ó.J.; Cardona, C.A. Trends in Biotechnological Production of Fuel Ethanol from Different Feedstocks. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 5270–5295. [[CrossRef](#)]
37. Taylor, M.P.; Eley, K.L.; Martin, S.; Tuffin, M.I.; Burton, S.G.; Cowan, D.A. Thermophilic Ethanologenesis: Future Prospects for Second-Generation Bioethanol Production. *Trends Biotechnol.* **2009**, *27*, 398–405. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
38. Raman, L.A.; Deepanraj, B.; Rajakumar, S.; Sivasubramanian, V. Experimental Investigation on Performance, Combustion and Emission Analysis of a Direct Injection Diesel Engine Fuelled with Rapeseed Oil Biodiesel. *Fuel* **2019**, *246*, 69–74. [[CrossRef](#)]
39. Rakopoulos, D.C.; Rakopoulos, C.D.; Giakoumis, E.G.; Dimaratos, A.M.; Founti, M.A. Comparative Environmental Behavior of Bus Engine Operating on Blends of Diesel Fuel with Four Straight Vegetable Oils of Greek Origin: Sunflower, Cottonseed, Corn and Olive. *Fuel* **2011**, *90*, 3439–3446. [[CrossRef](#)]
40. Özçelik, A.E.; Aydoğan, H.; Acaroğlu, M. Determining the Performance, Emission and Combustion Properties of Camelina Biodiesel Blends. *Energy Convers. Manag.* **2015**, *96*, 47–57. [[CrossRef](#)]
41. Gumus, M.; Kasifoglu, S. Performance and Emission Evaluation of a Compression Ignition Engine Using a Biodiesel (Apricot Seed Kernel Oil Methyl Ester) and Its Blends with Diesel Fuel. *Biomass Bioenergy* **2010**, *34*, 134–139. [[CrossRef](#)]
42. Ge, J.C.; Kim, H.Y.; Yoon, S.K.; Choi, N.J. Reducing Volatile Organic Compound Emissions from Diesel Engines Using Canola Oil Biodiesel Fuel and Blends. *Fuel* **2018**, *218*, 266–274. [[CrossRef](#)]
43. Calder, J.; Roy, M.M.; Wang, W. Performance and Emissions of a Diesel Engine Fueled by Biodiesel-Diesel Blends with Recycled Expanded Polystyrene and Fuel Stabilizing Additive. *Energy* **2018**, *149*, 204–212. [[CrossRef](#)]
44. Ma, Q.; Zhang, Q.; Liang, J.; Yang, C. The Performance and Emissions Characteristics of Diesel/Biodiesel/Alcohol Blends in a Diesel Engine. *Energy Rep.* **2021**, *7*, 1016–1024. [[CrossRef](#)]
45. Rakopoulos, C.D.; Rakopoulos, D.C.; Giakoumis, E.G.; Kyritsis, D.C. The Combustion of N-Butanol/Diesel Fuel Blends and Its Cyclic Variability in a Direct Injection Diesel Engine. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J. Power Energy* **2011**, *225*, 289–308. [[CrossRef](#)]
46. Rakopoulos, D.C.; Rakopoulos, C.D.; Papagiannakis, R.G.; Kyritsis, D.C. Combustion Heat Release Analysis of Ethanol or N-Butanol Diesel Fuel Blends in Heavy-Duty DI Diesel Engine. *Fuel* **2011**, *90*, 1855–1867. [[CrossRef](#)]
47. Yao, M.; Wang, H.; Zheng, Z.; Yue, Y. Experimental Study of N-Butanol Additive and Multi-Injection on HD Diesel Engine Performance and Emissions. *Fuel* **2010**, *89*, 2191–2201. [[CrossRef](#)]
48. Anderson, J.E.; Kramer, U.; Mueller, S.A.; Wallington, T.J. Octane Numbers of Ethanol- and Methanol-Gasoline Blends Estimated from Molar Concentrations. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 6576–6585. [[CrossRef](#)]
49. Bankar, S.B.; Survase, S.A.; Ojamo, H.; Granström, T. Biobutanol: The Outlook of an Academic and Industrialist. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 24734. [[CrossRef](#)]
50. He, Z.; Liu, G.; Li, Z.; Jiang, C.; Qian, Y.; Lu, X. Comparison of Four Butanol Isomers Blended with Diesel on Particulate Matter Emissions in a Common Rail Diesel Engine. *J. Aerosol Sci.* **2019**, *137*, 105434. [[CrossRef](#)]
51. Jin, C.; Yao, M.; Liu, H.; Lee, C.F.; Ji, J. Progress in the Production and Application of N-Butanol as a Biofuel. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2011**, *15*, 4080–4106. [[CrossRef](#)]
52. Lapuerta, M.; García-Contreras, R.; Campos-Fernández, J.; Dorado, M.P. Stability, Lubricity, Viscosity, and Cold-Flow Properties of Alcohol-Diesel Blends. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 4497–4502. [[CrossRef](#)]
53. Mobin, R.; Asiri, A.M. *Industrial Applications of Green Solvents. Volume II*; Materials Science Forum: Millersville, PA, USA, 2019; ISBN 978-1-64490-031-4.
54. Pugazhendhi, A.; Mathimani, T.; Varjani, S.; Rene, E.R.; Kumar, G.; Kim, S.-H.; Ponnusamy, V.K.; Yoon, J.-J. Biobutanol as a Promising Liquid Fuel for the Future—Recent Updates and Perspectives. *Fuel* **2019**, *253*, 637–646. [[CrossRef](#)]
55. Arkoudeas, P.; Karonis, D.; Zannikos, F.; Lois, E. Lubricity Assessment of Gasoline Fuels. *Fuel Process. Technol.* **2014**, *122*, 107–119. [[CrossRef](#)]

56. Neste Corporation Neste Renewable Diesel Handbook. Available online: https://www.neste.com/sites/default/files/attachments/neste_renewable_diesel_handbook.pdf (accessed on 16 May 2021).
57. PREOL a.s. Material Safety Data Sheet FAME. Available online: https://www.preol.cz/data/blob/storage-application_pdf-2016-0920022538-7218-msds-fame-v2r3-260816-en.pdf (accessed on 16 May 2021).
58. Tambunan, A.H.; Nabetani, H. Reactivity of Palm Fatty Acids for the Non-Catalytic Esterification in a Bubble Column Reactor at Atmospheric Pressure. *Procedia Chem.* **2014**, *9*, 182–193. [\[CrossRef\]](#)
59. Wadumesthrige, K.; Ara, M.; Salley, S.O.; Ng, K.Y.S. Investigation of Lubricity Characteristics of Biodiesel in Petroleum and Synthetic Fuel. *Energy Fuels* **2009**, *23*, 2229–2234. [\[CrossRef\]](#)
60. Pradelle, F.A.; Braga, S.L.; Martins, A.R.F.A.; Turkovics, F.; Souza, R.N.C. De Souza Study of Ethanol–Diesel (E-Diesel) Blends Stability Using a Renewable Ternary Additive. In Proceedings of the 23rd ABCM International Congress of Mechanical Engineering, Rio de Janeiro, Brazil, 6–11 December 2015.
61. BS EN 590:2013+A1:2017—Automotive Fuels. Diesel. Requirements and Test Methods; European Committee for Standardization: Brussels, Belgium, 2017.
62. ISO 5165:2017—Petroleum Products—Determination of the Ignition Quality of Diesel Fuels—Cetane Engine Method; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2017.
63. ISO 4264:2018 Petroleum Products—Calculation of Cetane Index of Middle-Distillate Fuels by the Four Variable Equation; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2018.
64. ISO 3675:1998—Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products—Laboratory Determination of Density—Method; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1998.
65. ISO 2719:2016—Determination of Flash Point—Pensky-Martens Closed Cup Method; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2016.
66. ISO 3104:1994—Petroleum Products—Transparent and Opaque Liquids—Determination of Kinematic Viscosity and Calculation of Dynamic Viscosity; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 1994.
67. ISO 12156-1:2018 Diesel Fuel—Assessment of Lubricity Using the High-Frequency Reciprocating Rig (HFRR)—Part 1: Test Method; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2018.
68. DIN EN 116 Diesel and Domestic Heating Fuels—Determination of Cold Filter Plugging Point—Stepwise Cooling Bath Method; Deutsches Institut für Normung: Berlin, Germany, 2018.
69. ISO 3405:2011—Petroleum Products—Determination of Distillation Characteristics at Atmospheric Pressure; International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2011.
70. EN 14078:2014—Liquid Petroleum Products—Determination of Fatty Acid Methyl Ester (FAME) Content in Middle Distillates—Infrared Spectrometry Method; European Committee for Standardization: Brussels, Belgium, 2014.
71. ISO/IEC Guide 98-3:2008 Uncertainty of Measurement—Part 3: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM:1995); International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2008.
72. R Core Team. R: A Language and Environment for Statistical Computing; R Foundation for Statistical Computing: Vienna, Austria, 2020.
73. Hashimoto, K.; Yamada, H.; Ohno, Y.; Arai, M.; Tamura, M. A Study on the Effect of 2, 2-Dinitropropane on Cetane Number. *J. Jpn. Pet. Inst.* **1997**, *40*, 524–528. [\[CrossRef\]](#)
74. Le, M.D.; Matrat, M.; Amara, A.B.; Foucher, F.; Moreau, B.; Yu, Y.; Glaude, P.-A. Experimental and Numerical Investigation of the Promoting Effect of a Cetane Booster in a Low-Octane Gasoline Fuel in a Rapid Compression Machine: A Study of 2-Ethylhexyl Nitrate. *Combust. Flame* **2020**, *222*, 36–47. [\[CrossRef\]](#)
75. Hajba, L.; Eller, Z.; Nagy, E.; Hancsók, J. Properties of Diesel-Alcohol Blends. *Hung. J. Ind. Chem.* **2011**, *39*, 349–352.
76. Brandão, L.F.P.; Suarez, P.A.Z. Study of Kinematic Viscosity, Volatility and Ignition Quality Properties of Butanol/Diesel Blends. *Braz. J. Chem. Eng.* **2018**, *35*, 1405–1414. [\[CrossRef\]](#)
77. Nallusamy, S.; Sendilvelan, S.; Bhaskar, K.; Manikanda Prabu, N. Analysis of Performance, Combustion and Emission Characteristics on Biofuel of Novel Pine Oil. *Rasayan J. Chem.* **2017**. [\[CrossRef\]](#)
78. Kuszewski, H. Physical and Chemical Properties of 1-Butanol–Diesel Fuel Blends. *Energy Fuels* **2018**, *32*, 11619–11631. [\[CrossRef\]](#)
79. Li, D.; Zhen, H.; Xingcai, L.; Wu-gao, Z.; Jian-guang, Y. Physico-Chemical Properties of Ethanol–Diesel Blend Fuel and Its Effect on Performance and Emissions of Diesel Engines. *Renew. Energy* **2005**, *30*, 967–976. [\[CrossRef\]](#)
80. Zoldy, M.; Hollo, A.; Thernesz, A. *Butanol as a Diesel Extender Option for Internal Combustion Engines*; SAE Technical Paper No. 2010-01-0481; SAE: Warrendale, PA, USA, 2010; p. 8.
81. Kuszewski, H.; Jaworski, A.; Mądziel, M. Lubricity of Ethanol–Diesel Fuel Blends—Study with the Four-Ball Machine Method. *Materials* **2021**, *14*, 2492. [\[CrossRef\]](#)

4.3 Hydrogenovaný rostlinný olej jako palivo z odpadních materiálů

Biopaliva se stala nedílnou součástí každodenního života moderní společnosti. Bioetanol a metylestery mastných kyselin jsou běžnou součástí výroby benzínu i motorové nafty. Také tlak na nahrazování fosilních paliv biosložkami neustále roste. Odpadní rostlinné tuky mohou nahradit bionaftu. Jako lepší alternativa se jeví hydrogenovaný rostlinný olej (HVO). Toto palivo má vyšší oxidační stabilitu pro účely skladování, nižší teplotu ztráty filtrovatelnosti pro zimní období, nižší bod varu pro studené starty a další. Byly změřeny viskozita, hustota, bod ucpávání studeného filtru palivové směsi a bod vzplanutí, které potvrdily, že palivo z HVO je natolik blízké normě, že je možné jej používat v motorech bez úprav. Cílem tohoto článku je ukázat vlastnosti různých paliv s příměsí HVO a bez ní a prokázat vhodnost použití HVO ve srovnání s FAME. HVO lze připravit i z odpadních materiálů a nejsou nutné žádné zásadní úpravy stávajících rafinérských zařízení. Při zpracování paliv není zapotřebí žádná technologie ani investiční, ani motorová úprava topných olejů.

Publikováno v časopisu *Catalysts* s IF 4,501 (2021) ve WoS.

Zeman, Petr, Vladimír Hönig, Martin Kotek, Jan Táborský, Michal Obergruber, Jakub Mařík, Veronika Hartová, and Martin Pechout. 2019. "Hydrotreated Vegetable Oil as a Fuel from Waste Materials." *Catalysts* **9** (4): 337. <https://doi.org/10.3390/catal9040337>.

Article

Hydrotreated Vegetable Oil as a Fuel from Waste Materials

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

¹ Faculty of Agrobiological, Food and Natural Resources, Department of Chemistry, Czech University of Life Sciences Prague, Kamyčká 129, Prague 6, 169 21, Czech Republic; pzeman@af.czu.cz (P.Z.); taborsky@af.czu.cz (J.T.); obergruber@af.czu.cz (M.O.)

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

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

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



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

Keywords: biofuel; biodiesel; hydrotreating; hydrocarbon; waste

1. Introduction

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

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

Sustainability criteria in the EU are determined by Directive 2009/28/ES. Among these, we include reducing GHG (greenhouse gas) emissions, optimizing land use and carbon stocks, biodiversity, and

environmental requirements for crop production. To achieve 10% CO₂ savings between 2010 and 2020, a minimum biofuel share of 15% must be reached.

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

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

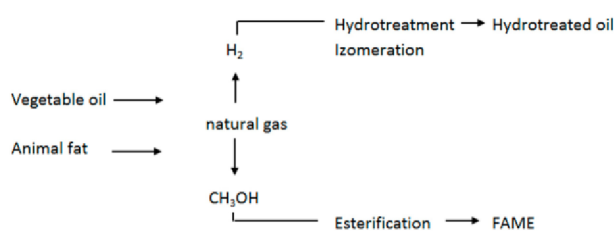


Figure 1. Simplified diagram for the production of hydrotreated oils and fatty acid methyl esters. FAME: fatty acid methyl esters.

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

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

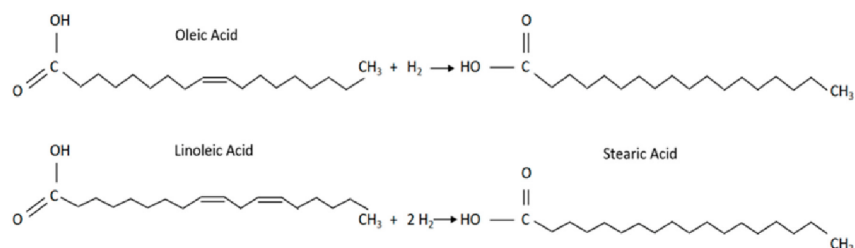


Figure 2. Hydrotreatment of fatty acids.

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

1. reduced to hydrocarbons (n) and water by hydro deoxygenation,
2. subject to decarboxylation, i.e. carbon dioxide CO_2 is cleaved to give $n-1$ hydrocarbons,
3. or decarboxylation is carried out by removing the carbon monoxide (CO) and water molecule to produce an $n-1$ hydrocarbon.

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

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

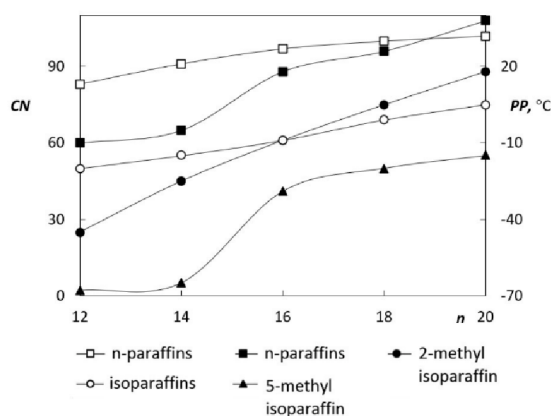


Figure 3. Cetane number and paraffin solidification points depending on carbon number.

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

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

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

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

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

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

2. Results

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

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

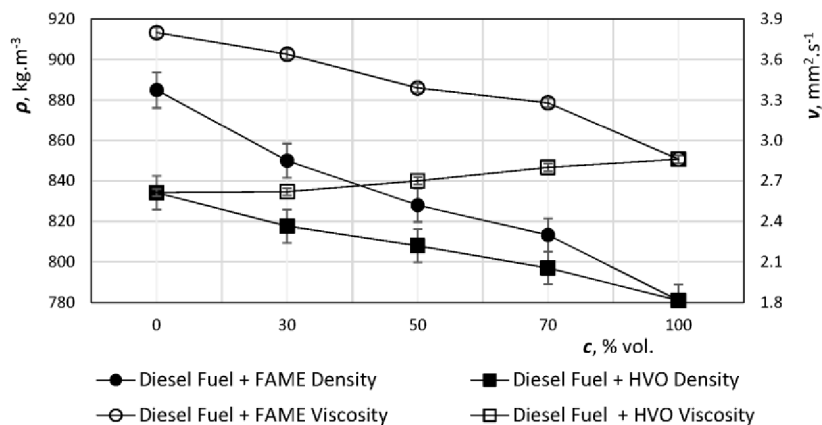


Figure 4. Density and kinematic viscosity of diesel fuel with FAME and hydrotreated vegetable oil (HVO).

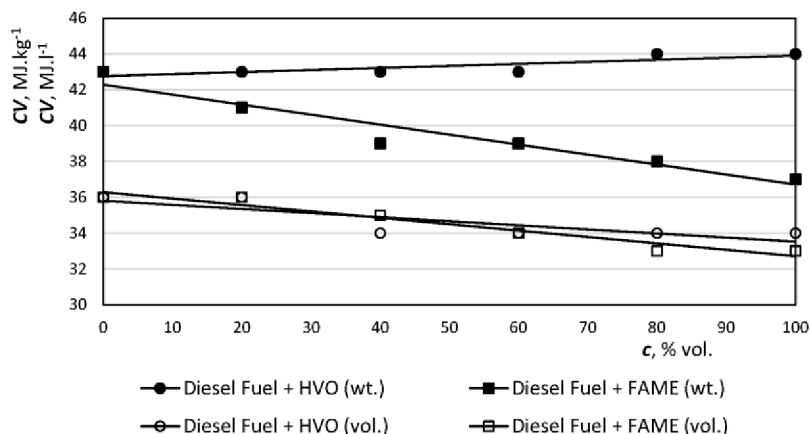


Figure 5. Calorific value of mixed fuels.

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

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

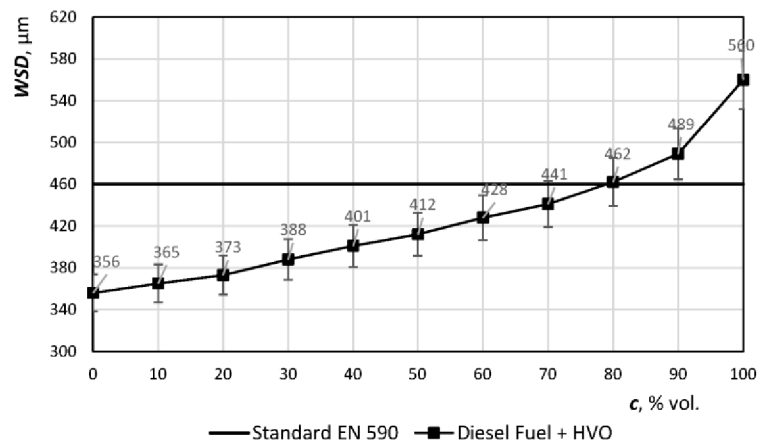


Figure 6. Lubricity of diesel fuel with addition of HVO.

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

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

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

A distillation test to determine the distillation curve is a test that must always be carried out when assessing the quality of fuel. The distillation curve expresses the volume percentage of the fuel that is distilled to a certain distillation temperature. T50 is the temperature at which 50% of the fuel is distilled. At this point the amount of air is bound for perfect combustion. For HVO and diesel, there is no need to worry about combustion air as the temperature in T50 has not increased significantly; the value is shown in Figure 7.

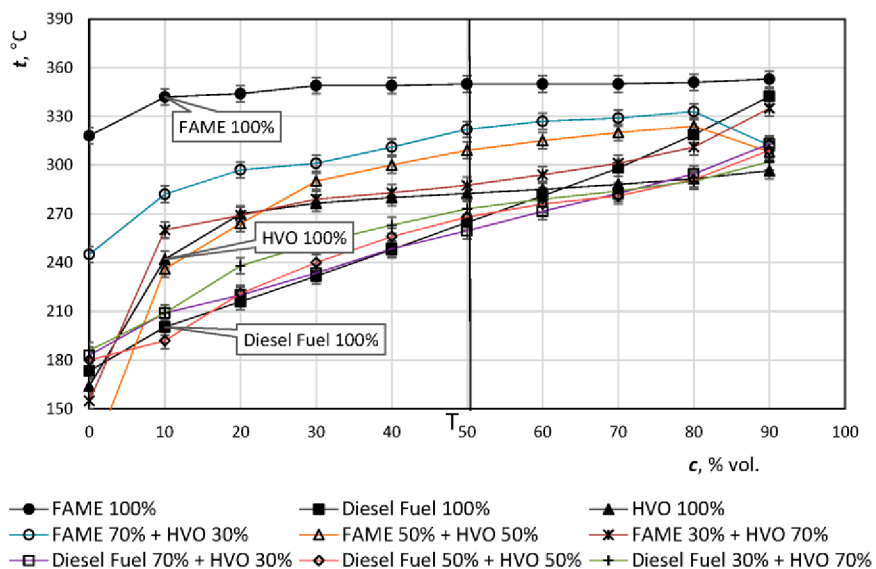


Figure 7. Distillation curves of FAME, diesel fuel, HVO and their mixtures.

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

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

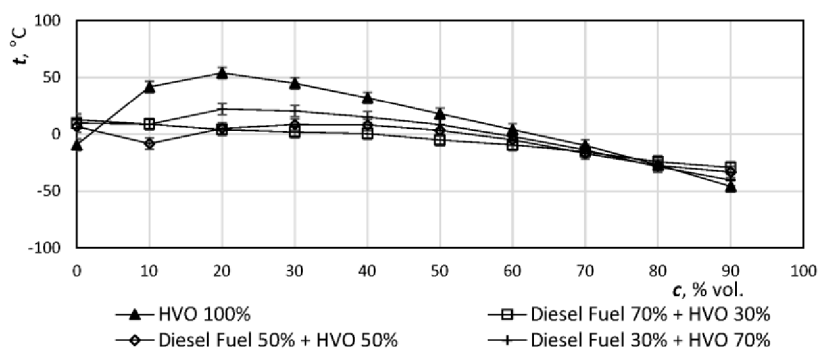


Figure 8. Changes in the mixed fuel distillation curve as compared to pure mineral diesel on the x-axis.

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

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

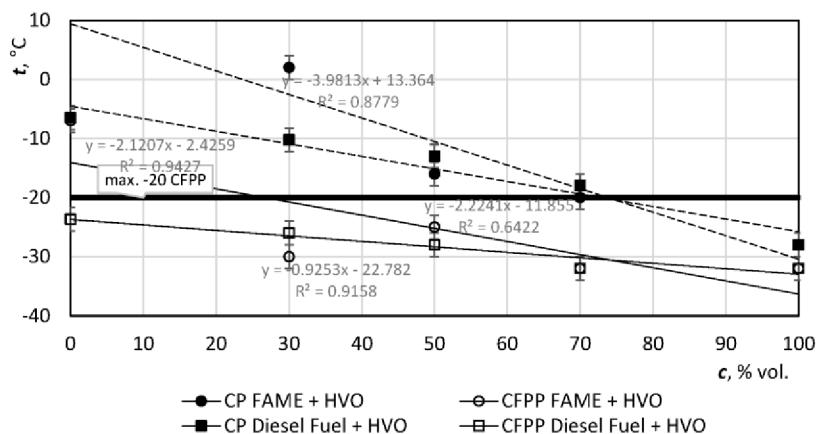


Figure 9. CFPP and cloud point (CP) of mineral diesel fuel with FAME and HVO.

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

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

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

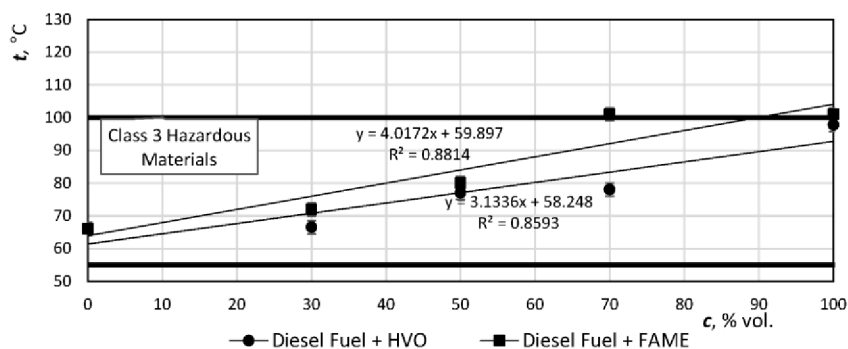


Figure 10. Flash points of diesel fuel with HVO and FAME.

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

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

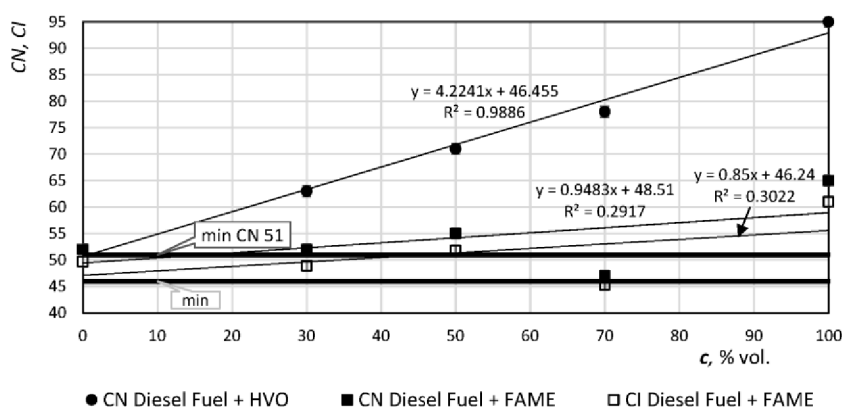


Figure 11. Cetane numbers of diesel fuel with HVO and FAME, cetane index of diesel fuel with FAME.

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

The measurement in this work compared mineral diesel fuel without bio-components, 100% pure HVO and their mixtures. Prepared ratios were based on the possibility of comparison of the results of our own measurements and results of measurements already published in the literature. The individual measurement procedures were performed according to applicable valid standards and were repeated three times to avoid any measurement error. The density measurement results of mixtures with increasing HVO concentration had an expected decreasing trend, which should have a negative effect on the calorific value (energy content per kg). According to the HVO manual, this drop is due to the lower permitted water content and the pure paraffinic character of HVO fuel, which mineral diesel does not have, but due to its higher hydrogen content, HVO has a higher calorific value at lower density.

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

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

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

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

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

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

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

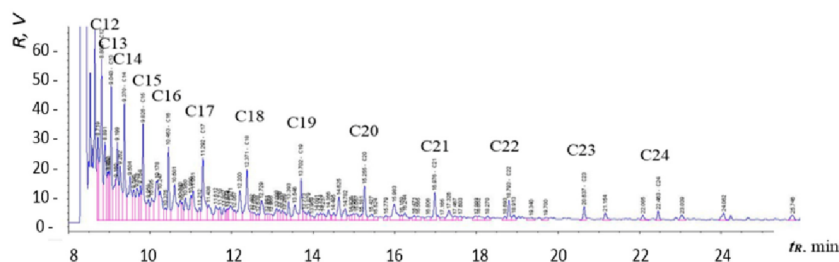


Figure 12. Chromatogram of 100% diesel fuel with identified (labeled) n-alkanes.

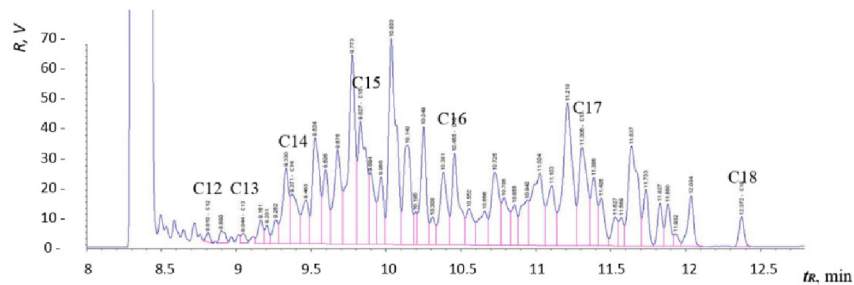


Figure 13. Chromatogram of 100% HVO with identified (labeled) n-alkanes.

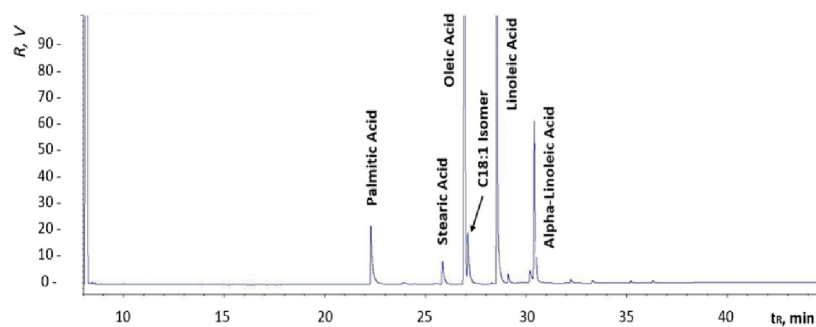


Figure 14. Chromatogram of 100% FAME with identified main components (methyl esters).

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

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

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

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

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

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

As a second analysis, a linear regression analysis was calculated to predict the density of a FAME and HVO mixture based on concentration. A significant regression equation was found ($F(1, 3) = 94.09$,

$p < 0.01$, $N = 20$), with R^2 of 0.9588. The model predicted density in the form of equation (3). Assumptions of linear regression were verified by *gvlma* library. All assumptions were accepted: Global Stats ($p = 0.5035$), Heteroscedasticity ($p = 0.8260$), Skewness ($p = 0.4299$), Kurtosis ($p = 0.1330$), and Link Function ($p = 0.5241$).

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

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

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

3. Discussion

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

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

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

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

In the production of fuels, components with n-hydrocarbons and branched hydrocarbons are suitably combined to achieve suitable fuel properties (cetane number, pour point). Biodiesel produced by the hydrotreating of vegetable oil consists mainly of C_{17} and C_{18} n-hydrocarbons with a high cetane number but with poor low temperature properties due to the melting point between 20 and 28 °C. Improvement of these parameters can be achieved by adding a second proportion of highly isomeric hydrocarbons into the fuel blend.

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

4. Materials and Methods

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

The following tests of blends were carried out:

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

The following samples and their mixtures were analyzed:

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

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

Analytical Standards:

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

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

Table 2. Device parameters and GC analysis conditions.

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

Lubrication was measured on a PCS instrument: HFRR (high frequency reciprocating rig). The PCS instrument uses an electromagnetically vibrating moving body with low amplitude, while simultaneously compressing it against a solid body. The instrument measures the frictional forces

between the bodies and the electrical contact resistance between them. Settings of the instrument are in Table 3.

Table 3. Technical parameters of HFRR.

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

5. Conclusions

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

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

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

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

Author Contributions: P.Z., V.H., M.K., J.T., M.O., J.M., V.H., and M.P. designed methodology; P.Z., V.H., M.K., J.T., M.O., J.M., V.H., and M.P. performed the calculation and analyzed the data; P.Z., V.H., M.K., J.T., M.O., J.M., V.H., and M.P. wrote the paper.

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

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

References

1. European Commission. *Being Wise with Waste: The EU's Approach to Waste Management*; Publications Office of the European Union: Luxembourg, 2010; ISBN 978-92-79-14297-0.

2. Masi, F.; Bresciani, R.; Rizzo, A.; Edathoot, A.; Patwardhan, N.; Panse, D.; Langergraber, G. Green walls for greywater treatment and recycling in dense urban areas: a case-study in Pune. *J. Water Sanit Hyg. Dev.* **2016**, *6*, 342–347. [[CrossRef](#)]
3. Rizzo, A.; Boano, F.; Revelli, R.; Ridolfi, L. Role of water flow in modeling methane emissions from flooded paddy soils. *Adv. Water Resour.* **2013**, *52*, 261–274. [[CrossRef](#)]
4. Kučerová, V.; Lagaňa, R.; Výbohová, E.; Hýrošová, T. The Effect of Chemical Changes during Heat Treatment on the Color and Mechanical Properties of Fir Wood. *BioResources* **2016**, *11*. [[CrossRef](#)]
5. Výbohová, E.; Kučerová, V.; Andor, T.; Balážová, Ž.; Veřková, V. The Effect of Heat Treatment on the Chemical Composition of Ash Wood. *BioResources* **2018**, *13*. [[CrossRef](#)]
6. Clark, J.S.; Procházka, P.; Yiridoe, E.K.; Procházka, K. PVYn and Potato Wart Disease Outbreaks in Prince Edward Island: Policy Response and Analysis. *Can. J. Agr. Sci. Econ.* **2007**, *55*, 527–534. [[CrossRef](#)]
7. Hrečka, R.; Kučerová, V.; Hýrošová, T. Correlations between Oak Wood Properties. *BioResources* **2018**, *13*. [[CrossRef](#)]
8. Hönig, V.; Linhart, Z.; Procházka, P. Biobutanol from local bio-wastes. In *Agrarian Perspectives XXVI. Competitiveness of European Agriculture and Food Sectors, Proceedings of the 26th International Conference, Prague, Czech Republic, 13–15 September 2017*; Czech University of Life Sciences Prague, Faculty of Economics and Management: Prague, Czech Republic, 2017; pp. 102–108.
9. Corral Bobadilla, M.; Lostado Lorza, R.; Escribano García, R.; Somovilla Gómez, F.; Vergara González, E. An Improvement in Biodiesel Production from Waste Cooking Oil by Applying Thought Multi-Response Surface Methodology Using Desirability Functions. *Energies* **2017**, *10*, 130. [[CrossRef](#)]
10. Corral Bobadilla, M.; Fernández Martínez, R.; Lostado Lorza, R.; Somovilla Gómez, F.; Vergara González, E. Optimizing Biodiesel Production from Waste Cooking Oil Using Genetic Algorithm-Based Support Vector Machines. *Energies* **2018**, *11*, 2995. [[CrossRef](#)]
11. Pražňikar, J. Particulate matter time-series and Köppen-Geiger climate classes in North America and Europe. *Atmos. Environ.* **2017**, *150*, 136–145. [[CrossRef](#)]
12. Žibert, J.; Cedilník, J.; Pražňikar, J. Particulate matter (PM10) patterns in Europe: An exploratory data analysis using non-negative matrix factorization. *Atmos. Environ.* **2016**, *132*, 217–228. [[CrossRef](#)]
13. Krause, J.; Špička, J. Economic Analysis of Chemical Industry. *Chemické listy* **2013**, *107*, 573–578.
14. Procházka, P.; Hönig, V. Economic Analysis of Diesel-Fuel Replacement by Crude Palm Oil in Indonesian Power Plants. *Energies* **2018**, *11*, 504. [[CrossRef](#)]
15. Su, C.-H.; Nguyen, H.; Pham, U.; Nguyen, M.; Juan, H.-Y. Biodiesel Production from a Novel Nonedible Feedstock, Soursop (*Annona muricata* L.) Seed Oil. *Energies* **2018**, *11*, 2562. [[CrossRef](#)]
16. Aatola, H.; Larmi, M.; Sarjovaara, T.; Mikkonen, S. Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as a Renewable Diesel Fuel: Trade-off between NO_x, Particulate Emission, and Fuel Consumption of a Heavy Duty Engine. *SAE Int. J. Engines* **2008**, *1*, 1251–1262. [[CrossRef](#)]
17. Sugiyama, K.; Goto, I.; Kitano, K.; Mogi, K.; Honkanen, M. Effects of Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as Renewable Diesel Fuel on Combustion and Exhaust Emissions in Diesel Engine. *SAE Int. J. Engines* **2011**, *5*, 205–217. [[CrossRef](#)]
18. Pešek, M.; Samková, E.; Špička, J. Fatty acids and composition of their important groups in milk fat of Czech Pied cattle. *Czech J. Anim. Sci.* **2011**, *51*, 181–188. [[CrossRef](#)]
19. Ali, M.F.; El Ali, B.M.; Speight, J.G. *Handbook of Industrial Chemistry: Organic Chemicals*; McGraw-Hill handbooks; McGraw-Hill: New York, NY, USA, 2005; ISBN 978-0-07-141037-3.
20. Ancheyta, J.; Trejo, F.; Rana, M. *Asphaltenes: Chemical Transformation during Hydroprocessing of Heavy Oils*; Chemical Industries; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2010; Volume 20101657, ISBN 978-1-4200-6630-2.
21. Sotelo-Boyas, R.; Trejo-Zarraga, F.; de Jesus Hernandez-Loyo, F. Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels. In *Hydrogenation*; Karam, I., Ed.; InTech: London, UK, 2012; ISBN 978-953-51-0785-9.
22. Kovács, S.; Kasza, T.; Themesz, A.; Horváth, I.W.; Hancsók, J. Fuel production by hydrotreating of triglycerides on NiMo/Al₂O₃/F catalyst. *Chem. Eng. J.* **2011**, *176–177*, 237–243. [[CrossRef](#)]
23. Hönig, V.; Linhart, Z.; Procházka, P. Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) for local bio-wastes. In *Agrarian Perspectives XXVI. Competitiveness of European Agriculture and Food Sectors, Proceedings of the 26th International Conference, Prague, Czech Republic, 13–15 September 2017*; Czech University of Life Sciences Prague, Faculty of Economics and Management: Prague, Czech Republic, 2017; pp. 109–115.

24. EN 15940: Automotive Fuels—Paraffinic Diesel Fuel from Synthesis or Hydrotreatment—Requirements and Test Methods. CEN. Available online: <https://standards.globalspec.com/std/13065707/en-15940> (accessed on 26 February 2019).
25. EN 590. 2013: Automotive fuels—Diesel—Requirements and Test Methods. CEN. Available online: <https://standards.globalspec.com/std/10257634/EN%20590> (accessed on 26 February 2019).
26. ASTM D975: *Standard Specification for Diesel Fuel Oils*; ASTM: West Conshohocken, PA, USA, 2019.
27. Neste Corporation Neste Renewable Diesel Handbook. Available online: https://www.neste.com/sites/default/files/attachments/neste_renewable_diesel_handbook.pdf (accessed on 27 March 2017).
28. Nasikin, M.; Susanto, B.H.; Hirsaman, M.A.; Wijanarko, A. Biogasoline from palm oil by simultaneous cracking and hydrogenation reaction over nimo/zeolite catalyst. *World Appl. Sci. J.* **2008**, *5*, 74–79.
29. Šimáček, P.; Vrtiška, D.; Mužíková, Z.; Pospíšil, M. Motor Fuels Produced by Hydrotreating of Vegetable Oils and Animal Fats (in Czech). *Chem. Listy* **2017**, *111*, 206–212.
30. Hönig, V.; Táborský, J.; Linhart, Z. Use of blend of hydrotreated vegetable oil with biobutanol for applications in diesel engines. In Proceedings of the Engineering for Rural Development, Jelgava, Latvia, 20–22 May 2015; pp. 324–329.
31. Váchová, V.; Vozka, P. Processing of vegetable oils to diesel fuel. *Palíva* **2015**, *7*, 66–73.



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

4.4 Energetická analýza vodíku jako paliva v České republice

Koncept „vodíkového hospodářství“ pochází ze 70. let 20. století. Poprvé byl představen jako reakce na první ropnou krizi. V souvislosti s vodíkovým hospodářstvím je důležité vypočítat, kolik vodíku by bylo potřeba k pohonu všech motorových vozidel v České republice. To je hlavním tématem tohoto článku. K výpočtu množství vodíku jsme použili dvě různé metody. Jedna vychází z termodynamických zákonů a druhá z běžných provozních podmínek. Oba přístupy přinesly srovnatelné výsledky. Bylo zjištěno, že ani při využití veškeré elektřiny vyrobené v České republice v roce 2016 bychom nebyli schopni pokrýt množství energie, které je potřeba k výrobě. Pokrylo by pouze 75 %, resp. 76 % v závislosti na použité metodě výpočtu. Nakonec by Česká republika mohla potřebné množství vodíku nakoupit a stálo by to 11 až 29 miliard eur, což je 6 až 16 % HDP České republiky. Při výpočtech autoři zjistili, že nejvíce paliva se spaluje v osobních automobilech. Proto jsme provedli analýzu citlivosti, abychom zjistili, jak moc by se naše výsledky lišily, kdyby se spotřeba paliva změnila. Ukázalo se, že při zvýšení spotřeby o 1 l na 100 km klesne pokrytí výroby vodíku přibližně o 4 % (opět při využití veškeré elektřiny vyrobené v ČR).

Publikováno v časopisu *Agronomy Research* v databázi Scopus.

Obergruber, Michal & Hönig, Vladimír & Procházka, Petr & Zeman, Petr. (2018). Energy analysis of hydrogen as a fuel in the Czech Republic. *Agronomy Research*. **16**. 188-197. 10.15159/AR.18.015.

Energy analysis of hydrogen as a fuel in the Czech Republic

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

¹Czech University of Life Sciences Prague, Faculty of Agrobiological Sciences, Department of Chemistry, Kamýcká 129, CZ16521 Prague 6, Czech Republic

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

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

*Correspondence: vladimir.honig@vse.cz

Abstract. The concept of ‘hydrogen economy’ dates back to the 1970s. It was first introduced as a response to the first oil crisis. In the context of the hydrogen economy, it is important to calculate how much hydrogen would be needed to power all motor vehicles in the Czech Republic. This is the main topic of this paper. To calculate the amount of hydrogen, we used two different methods. One is based on thermodynamic laws and the other on normal operating conditions. Both approaches yielded comparable results. It was found out that even with the use of all the electricity produced in the Czech Republic in 2016, we would not be able to cover the amount of energy that is required for production. It would cover only 75% resp. 76% depending on the calculation method used. Eventually, the Czech Republic could buy necessary amount of hydrogen and it would cost between 11 and 29 billion euros which is between 6% and 16% of GDP of the Czech Republic. In the calculations, authors found out that most fuel is burnt in the passenger cars. Therefore, we made a sensitivity analysis to find out how much our results would differ if fuel consumption changed. It turns out that with an increase in consumption of 1 l per 100 km, hydrogen production coverage will decrease by about 4% (again with the use of all electricity produced in the Czech Republic).

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

INTRODUCTION

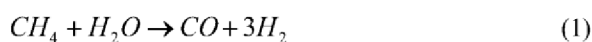
Currently, research and development is focused on wider use of alternative fuels to reduce dependence on lowering oil reserves. Conducted research focuses, for example, on fuels made from plant but also on long-known hydrogen (Hönig et al., 2014). It has been considered as a substitute of fossil fuel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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

MATERIALS AND METHODS

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

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

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

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

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

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

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

Analyzed motor vehicles

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

Table 1. Consumption of motorcycles

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

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

Table 2. Consumption of buses

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

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

Table 3. Consumption of passenger cars

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

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

Table 4. Consumption of utility cars

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

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

Table 5. Consumption of trucks

| Type | Consumption L 100 km ⁻¹ | Representation | km year ⁻¹ | Total consumption of fuel L year ⁻¹ |
|---------------|---------------------------------------|----------------|-----------------------|---|
| Avia | 16.00 | 14.2% | 50,000 | 5.4·10⁸ |
| Tatra | 42.00 | 8.7% | 3,600 | 6.3·10⁷ |
| MAN | 36.00 | 8.5% | 125,000 | 1.8·10⁹ |
| Mercedes-Benz | 27.00 | 8.4% | 125,000 | 1.4·10⁹ |

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

Table 6. Tractor consumption

| Type | Consumption L 100 km ⁻¹ | Representation | Total consumption of fuel L year ⁻¹ |
|-------|---------------------------------------|----------------|---|
| Zetor | 17.50 | 77.70 % | 1·10⁸ |

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

Table 7. Energy density of individual fuels

| Fuel | Energy density MJ L ⁻¹ |
|---|--------------------------------------|
| Gasoline | 32.18 |
| Diesel | 35.86 |
| Hydrogen (6.9·10⁸ Pa, 388K) | 4.50 |

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Table 8. Parameters of Peng-Robinson state equations

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

RESULTS AND DISCUSSION

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

Table 9. Energy required to propulsion vehicles

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

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

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

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

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

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

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

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

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

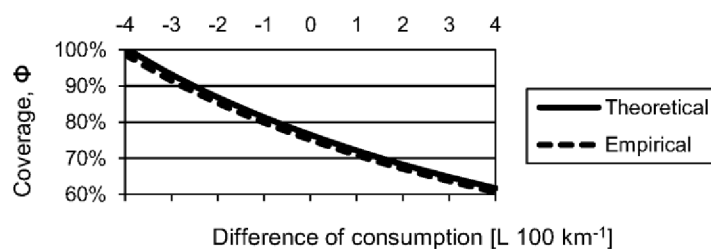


Figure 1. Sensitivity analysis of energy coverage in relation to consumption of passenger cars.

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

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

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

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

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

CONCLUSIONS

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

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

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

REFERENCES

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

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

5. Diskuse

5.1 Výsledky výzkumu

V disertační práci byly detailně prozkoumány alternativní paliva pro pohon spalovacích motorů, jejich fyzikálně-chemické a palivářské vlastnosti a výsledky byly publikovány ve vědeckých časopisech. Závěry získané experimentální činností ve zveřejněných člancích můžeme porovnat s pracemi ostatních autorů, zabývajících se podobnou problematikou.

Pokud bychom se zaměřili nejprve na alkohol-benzínová směsná paliva do zážehových motorů, nejdůležitějšími vlastnostmi jsou výzkumné oktanové číslo, hustota, kinematická viskozita, destilační křivky, případně tlak par dle Reida. Bylo zjištěno že přidáním ethanolu se oktanové číslo zvyšuje z původních 96 až na 108 pro čistý ethanol, což je pozitivní efekt. Oktanové číslo se zvyšuje i přidáním i-butanolu až na 113. Naopak přidáváním n-butanolu dochází k mírnému poklesu na 94. Oktanové číslo směsí bylo změřeno v mnoha člancích, např. (da Silva et al. 2005a; Stratiev & K 2009; Demirbas et al. 2015; Lapuerta et al. 2017; Corrubia et al. 2020). Výsledky našeho výzkumu doplňují výsledky těchto autorů a kvalitativně odpovídají. Rozdíly jsou způsobeny pouze odlišnostmi v použitém benzínu.

Ohledně kinematické viskozity bylo zjištěno, že n-butanol má vyšší hodnotu viskozity než benzin a ethanol, a viskozita směsí se tak s přidavkem butanolu zvyšuje. Použití butanolu ve vysokoprocenních směsích by tak mohlo způsobit větší namáhání palivového systému. V článku (da Silva et al. 2005a) byla také analyzována viskozita směsí ethanolu, MTBE, ETBE (mimo jiné) se dvěma různými benziny s různým složením. Jimi naměřené hodnoty byly vyšší (proti tomuto článku) o 15-20 % jak u směsí ethanolu s benzinem, tak u směsí n-butanolu s benzinem. Rozdíl se dá vysvětlit právě jiným výchozím benzínem.

Dále byly zkoumány destilační vlastnosti směsí benzínu a alkoholů s kosolventy. Přídavek alkoholu do benzínu výrazně ovlivňuje bod varu směsi. Ethanol ovlivňuje především první polovinu destilační křivky a zejména teplotu T50 (destiluje se 50 % objemu), a to v důsledku téměř azeotropního chování. Butanol ovlivňuje druhou polovinu destilační křivky, což se odráží i v hodnotách E100 a E150. Experimenty byly rovněž zaměřeny na vyhodnocení destilační křivky směsí v přítomnosti běžně používaných kosolventů MTBE a ETBE. Také ethery významně ovlivnily průběh destilačních křivek. Kosolventy nejvíce ovlivňují střední část destilační křivky a v případě společné směsi etherů a ethanolu se vlivy na křivku sčítají. Tento problém však neplatí, pokud je ethanol nahrazen butanolem ve formě n-butanolu nebo i-butanolu. V článku (da Silva et al. 2005a) byly rovněž analyzovány destilační parametry směsí a výsledky kvalitativně odpovídaly zde zjištěné destilační křivce. Stejný účinek azeotropu ethanolu se projevil v 5% (V/V) koncentraci. Aghahosseini Shirazi et al. (Aghahosseini Shirazi et al. 2019) analyzovali methanol, ethanol, i-butanol, 3-methyl-3-pentanol a jejich směsi. Při srovnání s našimi výsledky se destilační teploty všech směsí liší o ± 10 %, což je kvalitativně stejný výsledek, který je ovlivněn

odlišným základním benzínem. Došli ke stejnému závěru, že směsi mají uspokojivé vlastnosti pro použití ve stávajících zážehových motorech. Andersen et al. (Andersen et al. 2010) rovněž prezentovali destilační křivky pro jednoalkoholové směsi v benzínu, které obsahují 5-85 % (V/V) methanolu, ethanolu, n-propanolu, i-propanolu, n-butanolu, s-butanolu, i-butanolu a t-butanolu. Většina destilačních křivek má kvalitativně stejné hodnoty a trend pro nejdůležitější body destilačních křivek (T0, T10, T50, T90). V některých případech byly hodnoty T50 nižší než výsledky v této práci, a to z důvodu odlišného základního benzínu. Podobné výsledky publikovali také Amine et al. (Amine et al. 2020) (T50 ≈ 75 °C), Castillo-Hernández et al. (Castillo-Hernández et al. 2012) (T10 = 46,6 °C a 48,1 °C, T50 = 65,3 °C a 68,7 °C, T90 = 136,5 °C a 142,2 °C) a mnoho dalších (Aleme et al. 2008, 2009; Kosychova et al. 2015). Stejně jako dříve jsou zde rozdíly ve výsledcích způsobeny tím, že v jednotlivých analýzách byly použity různé základní benzíny.

Tlak par dle Reida se používá k charakterizaci těkavosti benzínů a je průmyslovým standardem pro měření tlaku par. Gaspar et al. (Gaspar et al. 2019) analyzovali tlak par dle Reida pro methanol, ethanol, n-propanol a i-propanol pro různé koncentrace v benzínu. Výsledky jsou podobné jako u benzinových směsí analyzovaných v tomto článku. Rozdíl lze nalézt v delším projevu azeotropu, kde RVP klesá pomalu. Vliv azeotropu ve směsi ethanolu a benzínu je dobře známý jev. (Mužíková et al. 2009b; Andersen et al. 2010; Kumar et al. 2010; Rodríguez-Antón et al. 2019; Tian et al. 2020). RVP se pohybuje mezi 52-60 kPa pro směs ethanolu a benzínu a 52-20 kPa pro směs n-butanolu a benzínu. Tyto výsledky jsou kvalitativně stejné a mají stejný trend. V tomto článku se RVP pohybuje mezi 51-43 kPa pro směs ethanolu a benzínu a 51-16 kPa pro směs n-butanolu a benzínu. Da Silva et al. (da Silva et al. 2005b) také analyzoval RVP směsí a lze je hodnotit jako kvalitativně stejné pro oba benzíny v hodnoceném rozsahu – v měřeném rozsahu 0-25 % se RVP liší maximálně o 2 kPa (~3,5% rozdíl).

Oproti benzinovým palivům, do dieselového paliva mohou být přimíchávána různá alternativní paliva, jako jsou methylestery mastných kyselin (MEŘO), hydrogenované rostlinné oleje (HVO), nebo také alkoholy. Pro dieselová směsná paliva jsou nejdůležitějšími vlastnostmi cetanové číslo, hustota, filtrovatelnost, kinematická viskozita, případně mazivost. V člancích byly experimenty změřeny vlivy přimíchávání alternativních paliv do dieselu tak, aby bylo zjištěno jejich možné využívání ve vznětových motorech.

Experimenty s HVO ukazují, že proces hydrogenace je alternativou k výrobě biopaliv pro proces esterifikace, aby se eliminovaly nežádoucí účinky spojené s MEŘO, jak je popsáno také v (Aatola et al. 2008) a (Nasikin et al. 2008). Mezi ně patří zejména zvýšený obsah NO_x, emise, problémy se skladováním paliva, opotřebení motorového oleje atd. HVO se také vyznačují vysokým cetanovým číslem, což potvrzují výsledky měření (Aatola et al. 2008). Vlastnosti motorové nafty ve srovnání s HVO byly prakticky stejné, jak dokládá Sugiyama (Sugiyama et al. 2011). Experimenty a prokázaná měření ukazují, že příměsi HVO mají pozitivní vliv na vlastnosti vznětových motorů. Ohledně směsí alkoholů v dieselu,

podrobných testů vlastností ethanolových a butanolových směsí je poměrně málo, a to tím spíše v kontextu palivářské problematiky podle platných norem.

Naměřené hodnoty cetanového čísla a vypočtená hodnota cetanového indexu se zvyšují s obsahem HVO ve směsi minerálních olejů. Hodnoty cetanového čísla a cetanového indexu stanovené v této práci odpovídají již vysokým hodnotám těchto údajů v publikacích Aatola et al. (Aatola et al. 2008), Šimáček et al. (Šimáček et al. 2017), Hönig et al. (Hönig et al. 2015b), Váchová a Vozka (Váchová & Vozka 2015) a příručka HVO (Neste Corporation 2016). Naměřené hodnoty cetanového čísla u alkoholových směsí vykazují horší vlastnosti v porovnání s HVO. Ethanol má cetanové číslo 5-8 a butanol 12. Proto přídavek alkoholu do motorové nafty vede k výrazně nižšímu cetanovému číslu. Po přidání už 5 % obj. ethanolu nebo butanolu do zkoušené motorové nafty je cetanové číslo zkoušeného paliva již na hranici definované normou. Podobné výsledky byly zjištěny také u (Hajba et al. 2011; Brandão & Suarez 2018). Proto je nutné pro využívání alkoholových směsí detailně monitorovat cetanové číslo, případně využít zvyšovače cetanového čísla.

Mazivost je důležitou vlastností motorové nafty, která je nezbytná pro zajištění správné funkce palivových čerpadel a vstřikovačů. Norma definuje minimální mazivost motorové nafty jako průměr otěrové plochy, která vzniká třením vibrující kuličky o kovový povrch. Podle normy je maximální přípustný průměr plochy 460 μm . Tento limit byl překročen nad 25 % obj. n-butanolu v motorové naftě. Ethanol ve směsi naopak udržoval mazivost v téměř stejných hodnotách. Téměř totožné výsledky v mazivosti butanol-dieselového resp. ethanol-dieselového paliva bylo zjištěno v (Kuszevski 2018) resp. (Kuszevski et al. 2021). Z výsledků pro hydrogenované rostlinné oleje vyplývá, že doporučený poměr HVO by měl být přibližně 50 %, aby byl stále v souladu s normami motorové nafty. Tyto výsledky jsou v souladu s (Nasikin et al. 2008).

Podle Šimáčka et al. (Šimáček et al. 2017) má nízká hustota a nízký obsah síry vliv na nižší mazivost, kterou lze zlepšit aplikací běžných mazacích aditiv, jako je tomu u dnešní minerální nafty. Kinematická viskozita všech směsí HVO splňuje standardní parametry. V případě hustoty směsí alkoholu a nafty nedochází k rychlému poklesu s přidavkem n-butanolu nebo ethanolu. Podle normy EN 590 je požadavek na nejnižší přípustnou hodnotu hustoty splněn až do koncentrace 20 % obj. ethanolu a 25 % obj. n-butanolu. Hustotu palivových směsí butanolu a motorové nafty zkoumal také (Kuszevski 2018), který zjistil téměř totožné výsledky (± 1 %).

Dále byl změřen bod filtrovatelnosti pro alkohol-dieselová a HVO-dieselová paliva a bylo zjištěno, že přídavek HVO, ethanolu i n-butanolu do motorové nafty má pozitivní vliv na CFPP. Příručka HVO (Neste Corporation 2016) uvádí CFPP až do -40 °C. Tato hodnota nebyla potvrzena vlastním měřením. Nejnižší naměřená hodnota CFPP byla -36 °C u 100% HVO. To je dokonce o 11 °C méně, než bylo zjištěno ve studii Aatola et al. (Aatola et al. 2008). I přes tento nesoulad mají všechny směsi pozitivní vliv na pokles CFPP a jsou výrazně pod třídou F pro motorovou naftu, tedy CFPP uváděnou normou EN 590 -20 °C.

U alkoholových paliv CFPP postupně klesá od třídy F ke třídě 1 (přibližně 2,5 %) a třídě 2 (přibližně 20 %). To znamená, že palivo je použitelné i v arktických klimatických oblastech. CFPP naměřil také (Kuszeński 2018) s ~14 % nižšími hodnotami, což je způsobeno použitím arktické nafty jako základu.

Naměřená kinematičká viskozita všech směsí HVO splňuje parametry předepsané standardy. Stejně hodnoty se nalézt i v (Parravicini et al. 2021). U alkoholových směsí má naopak ethanol významný vliv, zatímco vliv butanolu je mnohem nižší. Viskozita palivové směsi n-butanolu a motorové nafty splňuje limit v celém testovaném intervalu 0–30 %. Na druhé straně přídavek ethanolu překračuje limit přibližně okolo 17,5 %. Ve srovnání s (Kuszeński 2018; Brandão & Suarez 2018) má kinematičká viskozita stejný pomalu klesající trend.

Vedle trendů přimíchávání alternativních paliv do konvenčních existují i další směry, které si kladou za cíl nahradit fosilní paliva jinou formou energie. Vodíková paliva se stávají stále více skloňované téma, jelikož jde potenciálně o čisté palivo, které bude vyráběno ze slunečního svitu pomocí fotovoltaiky rozkladem vody na vodík a kyslík. Palivo jako takové má velký potenciál doplnit v současné době se rozšiřující elektromobilitu doplněním palivových článků do již existujících technologií a vytvořit tak hybridní pohon baterie-vodík, který by měl vysokou efektivitu a nulové znečištění v místě využití vozidla. Pokud by byl vodík využíván čistý, je potřeba zodpovědět otázku, kolik takového vodíku by bylo potřeba. Na základě výzkumu bylo vypočítáno, že je za potřebí cca $4 \cdot 10^9$ kg nebo 10^8 m³. Všeobecně je nejvíce rozšířeným způsobem výroby vodíku stále ještě parní reforming, který využívá zemní plyn v reakci s vodou za vysokých teplot. Kdyby byl vodík vyráběn tímto způsobem, bylo by potřeba na výrobu vodíku více energie, než je schopna celá Česká republika za rok vyrobit. Ukazuje se, že by bylo vytvořeno jen asi 75 % veškeré poptávky. Jde o srovnávací výsledek, ale dává vhléd do celkové problematiky, jak náročný bude přechod na vodíkovou ekonomiku.

5.1 Zodpovězení hypotéz

Pro zodpovězení hypotéz byly využity výsledky z publikovaných vědeckých článků.

5.1.1 Hypotéza 1

Hypotéza 1: Množství alkoholů ve vznětových motorech je signifikantně ovlivněno cetanovým číslem směsi, které je možné zvýšit přidáním aditiv i na úroveň předepsanou normou ČSN EN 590.

Hypotéza 1 byla přijata.

Na základě naměřených dat bylo zjištěno, že postupné přidávání ethanolu i butanolu snižuje cetanové číslo směsi. 5% směs alkoholu v dieselu snižuje cetanové číslo na hodnotu

51, což je minimální hodnota, která splňuje normu ČSN EN 590. Další přidávání alkoholů snižuje cetanové číslo pod hodnoty požadované normou. Pokles cetanového čísla je přibližně lineární a klesá až k hodnotě 12 pro čistý butanol a 5-8 pro čistý ethanol. Pro vyšší koncentrace alkoholů by bylo nutné použít buď naftu s vyšším cetanovým číslem, aby kompenzovala pokles, nebo přidávat do směsi zvyšovače cetanového čísla, jako např. 2-ethylhexyl nitrát nebo 2,2-dinitropropan. Zde by bylo vhodné provést další výzkum, který by prozkoumal chování vysokoprocetálních směsí alkoholů v naftě za přítomnosti zvyšovačů cetanového čísla, a to hlavně stabilitu směsí a případných bočních reakcí.

5.1.1 Hypotéza 2

Hypotéza 2: Alkoholy ve směsných palivech pro vznětové motory zlepšují nízkoteplotní vlastnosti směsných paliv, avšak způsobují rozfázování směsného paliva.

Hypotéza 2 byla přijata.

Přidáním alkoholů do směsí se zlepšilo CFPP z výchozí zimní nafty na vlastnosti arktické nafty. CFPP pro 2,5% směsi dosahuje kvalit arktické nafty třídy 1, tedy CFPP -25 °C. Pro cca 20% roztok získáváme arktickou naftu třídy 2, tedy CFPP -30 °C. Alkoholy tedy prokazatelně zlepšují nízkoteplotní vlastnosti. Rozfázování bylo pozorováno u vyšších koncentrací, kdy docházelo ke vzniku fázového rozhraní mezi alkoholem a naftou. V běžném režimu využívání vozidel by pak mohlo při delším stání docházet k rozfázování a palivo by mělo nestabilní vlastnosti v závislosti na lokální koncentraci směsi. Aby bylo zabráněno rozfázování, bylo by pro tyto případy vhodné přidání vhodných kosolventů, které zvyšují rozpustnost alkoholů v naftě. Další výzkum v tomto ohledu by byl žádoucí, jelikož alkoholové směsi by za správných mohli být vhodnou alternativou k MEŘO.

6. Závěr

V této disertační práci byly diskutovány různá alternativní paliva pro pohon spalovacích motorů, jako ethanol, izomery butanolu, FAME, HVO, ale i vodík, jakožto palivo do elektrických aut. Byly diskutovány fyzikálně-chemické vlastnosti těchto paliv tak, aby bylo možné zhodnotit jejich využitelnost v reálném prostředí a zjistit tak možnost alespoň částečného nahrazení konvenčních paliv. Všechna měření byla vyhodnocena podle platných norem, tzn. způsoby, které se používají i v průmyslu pro stanovení vlastností. První článek představuje výzkum potenciálu využití biobutanolu jako kapalného paliva v dopravě, jako alternativy k bioetanolu. Biobutanol má oproti bioetanolu několik výhod, včetně vyšší energetické hustoty a nižší rozpustnosti ve vodě, což usnadňuje jeho přepravu a skladování. Výzkum prováděný v tomto článku zkoumá různé aspekty používání biobutanolu jako paliva, včetně jeho vlivu na napětí palivového systému, oktanové číslo a destilační křivky.

Bylo zjištěno, že biobutanol má vyšší hodnotu kinematické viskozity než benzin a ethanol a viskozita palivových směsí se s přidavkem butanolu zvyšuje. To by mohlo potenciálně způsobit větší zatížení palivového systému, zejména při použití vysokoprocenních směsí.

Snížení oktanového čísla způsobené butanolem není natolik významné, aby ovlivnilo spalování a odolnost paliva proti klepání, a palivo stále splňuje požadované normy. Výzkumníci navrhují, že výroba alkoholů v benzínu in situ nebo použití aditiv pro zvýšení oktanového čísla by mohly pomoci zlepšit antidetonační vlastnosti.

Destilační křivky se používají k předpovědi chování paliva od vstříkování až po spalování. Bylo zjištěno, že přidavek alkoholu do benzínu výrazně ovlivňuje bod varu směsi. Etanol ovlivňuje především první polovinu destilační křivky díky svému téměř azeotropnímu chování, zatímco butanol ovlivňuje druhou polovinu křivky, která je důležitá pro provoz motoru a kvalitativní parametry. Rovněž byla ohodnocena destilační křivka směsí v přítomnosti běžně používaných rozpouštědel a bylo zjištěno, že ethery významně ovlivňují střední část destilační křivky. Při použití butanolu místo etanolu to však není problém.

Celkově lze říci, že výzkum prezentovaný v tomto článku přispívá k rozšiřujícímu se souboru poznatků o využití biobutanolu jako paliva v dopravě. Přestože je třeba překonat některé problémy, jako je napětí palivového systému a vliv na destilační křivky, má biobutanol několik výhod, které z něj činí slibnou alternativu bioetanolu jako součást širšího portfolia udržitelných energetických řešení.

Zatímco o procesu výroby biobutanolu jako biopaliva pro spalovací motory existuje rozsáhlá literatura, o vlastnostech butanolvých směsí a jejich vhodnosti pro použití ve vznětových motorech a palivových normách je poměrně málo informací. Následující článek

tedy pojednává právě o využití biobutanolu a bioetanolu jako potenciálních přísad do motorové nafty s cílem snížit emise a zvýšit účinnost paliva.

Byly zkoumány účinky mísení bioetanolu a biobutanolu s motorovou naftou se zaměřením na jejich vliv na klíčové vlastnosti paliva, jako je bod varu, hustota, viskozita, teplota ztráty filtrovatelnosti (CFPP), mazivost a bod vzplanutí. Bylo zjištěno, že bioetanol i biobutanol mají vliv na destilační křivku směšného paliva v důsledku svých bodů varu, nicméně až do poměru směsi s obsahem alkoholu do 30 objemových % nafta splňuje normy pro použití ve vznětových motorech.

Přídavek bioetanolu a biobutanolu do motorové nafty snižuje hustotu a viskozitu paliva. Zatímco pokles hustoty může vést k nepříznivým účinkům, jako je ztráta mazacího filmu nezbytného pro mazání pohyblivých částí palivového systému, přídavek biobutanolu má na rozdíl od bioetanolu pozitivní vliv na CFPP motorové nafty. Zjistilo se také, že biobutanol je méně korozivní pro kovové nádrže a potrubí a testované směsi jsou ve srovnání se směsmi bioetanolu a motorové nafty zcela stabilní při nízkých teplotách.

Z hlediska mazivosti bylo zjištěno, že přídavek biobutanolu představuje menší riziko degradace mazivosti paliva ve srovnání s bioetanelem. Rovněž, že příměs bioetanolu i biobutanolu má významný vliv na bod vzplanutí motorové nafty. Přídavek biobutanolu v množství 2,5 % a více může směs charakterizovat jako hořlavinu II. třídy nebezpečnosti, zatímco směs s bioetanelem je hořlavinou I. třídy nebezpečnosti. Ani takový pokles bodu vzplanutí však nemá vliv na provoz vznětového motoru.

Souhrnně řečeno, přídavek biobutanolu do motorové nafty může přinést výhody v podobě snížení emisí a zvýšení účinnosti paliva, přičemž ve srovnání se směsí bioetanolu s motorovou naftou existuje menší riziko nepříznivých účinků na vlastnosti paliva, jako je mazivost a stabilita při nízkých teplotách. Optimální směšovací poměr závisí na konkrétním použití a normě paliva.

Běžně rozšířený způsob ředění nafty není alkohol, nýbrž methylestery vyšších mastných kyselin neboli MEŘO/FAME. FAME je typ bionafty vyráběný z rostlinných olejů a živočišných tuků. Ačkoli jej lze použít jako přísadu do paliva, není vhodný pro směsi s vyšším podílem kvůli nízké oxidační stabilitě, vyšší teplotě bodu ucpávání studeného filtru, tendenci ke karbonizaci a možné mikrobiální kontaminaci v přítomnosti vody.

Naproti tomu HVO neboli hydrogenovaný rostlinný olej je typ biopaliva s uhlovodíkovým charakterem, který lze přirovnat k vysoce kvalitní naftě, s velmi vysokým cetanovým číslem a velmi nízkým CFPP. HVO nemá nevýhody spojené s FAME a lze jej bez omezení přimíchávat do minerální nafty. Jeho přítomnost ve směsích minerálních olejů zlepšuje výkon motoru, snižuje spotřebu paliva, emise výfukových plynů a CFPP a lze jej použít i v leteckých turbínových motorech.

Přidáním HVO lze dosáhnout snížení emisí NO_x a pevných částic, což má pozitivní dopad na životní prostředí. Jedná se o vhodný způsob, jak dosáhnout emisí pod limity nově zavedených zákazů pro vysoce znečišťující starší diesellová vozidla, například v Německu.

Technologie výroby HVO je flexibilní v tom, že k jeho výrobě lze použít suroviny, a to jak potravinářské, tak odpadní, aniž by se výrazně měnily podmínky hydrogenační úpravy. Navíc lze tuto technologii s drobnými úpravami provozovat přímo ve stávajících rafinériích, což usnadňuje její integraci do stávající infrastruktury.

Celkově je HVO mnohem vhodnější variantou biopaliva než FAME díky svým lepším vlastnostem a kompatibilitě s tradiční naftou. HVO má potenciál výrazně snížit emise a zlepšit výkon motoru, což z něj činí slibnou alternativu k fosilním palivům.

Poslední článek diskutuje možnost pohonu všech motorových vozidel v České republice vodíkovým palivem. Množství vodíku potřebné k dosažení tohoto cíle v současné době zdaleka přesahuje výrobní kapacity České republiky. To znamená, že k uskutečnění tohoto přechodu by bylo zapotřebí značných investic do infrastruktury pro výrobu vodíku.

V článku je diskutována energetická náročnost takovéto výroby ve vztahu k množství celkově vyprodukované elektřiny v České republice. Tento scénář by však stále nestačil k uspokojení požadované poptávky po vodíku. Další možností by byl dovoz vodíku z jiných zemí. Tato zjištění podtrhují významné problémy, kterým čelí široké zavedení vodíkového paliva v dopravě. Navzdory četným výhodám vodíkového paliva, jako je snížení emisí skleníkových plynů a zvýšení energetické bezpečnosti, představují vysoké výrobní náklady a omezená dostupnost vodíkové infrastruktury významné překážky pro jeho zavedení.

Dále je zdůrazněna rozhodující role osobních automobilů v celkové spotřebě energie v České republice. Z výsledků vyplývá, že úsilí o podporu zavádění vodíkového paliva by se mělo zaměřit na segment osobních automobilů, který má nejvyšší energetickou náročnost. Citlivostní analýza ukazuje, že i malé změny ve spotřebě paliva mohou mít významný dopad na poptávku po vodíku. To podtrhuje význam podpory vozidel s nízkou spotřebou paliva a snižování spotřeby energie v odvětví dopravy.

Lze říci, že ačkoli je vodíkové palivo slibná a udržitelná alternativa k fosilním palivům, jeho široké zavedení čelí značným výzvám. Česká republika, stejně jako mnoho dalších zemí, bude muset pro uskutečnění tohoto přechodu investovat značné prostředky do vodíkové infrastruktury a výrobních kapacit. Kromě toho bude pro snížení celkové poptávky po vodíku rozhodující úsilí o podporu energetické účinnosti a snížení spotřeby paliv v dopravě.

Závěrem lze říci, že alternativní paliva, jako jsou HVO, FAME, bioetanol, biobutanol a bionafta, byla představena jako potenciální náhrada tradičních benzinů a motorové nafty. Používání těchto alternativních paliv má potenciál snížit emise skleníkových plynů, snížit závislost na fosilních palivech a zlepšit kvalitu ovzduší.

Bylo zjištěno, že HVO je díky svému vysokému cetanovému číslu a nízkému CFPP lepším biopalivem ve srovnání s FAME. Lze jej používat v leteckých turbínových motorech a neomezeně míchat s naftou. Biobutanol má naproti tomu vyšší energetický obsah a nižší tlak par než ethanol, což z něj činí slibnou přísadu do paliva. Lze jej také mísit s benzínem bez nutnosti úprav motoru. Jeho výrobní náklady jsou však v současné době vyšší než

náklady na ethanol. Zatímco používání bioalkoholů může snížit emise skleníkových plynů, jejich výroba z potravinářských plodin vyvolává obavy ohledně potravinové bezpečnosti a využití půdy. V důsledku toho bylo vyvinuto úsilí o vývoj bioalkoholů z nepotravinářských surovin, jako je celulósová biomasa.

Celkově má zavedení alternativních paliv, jako jsou HVO, FAME, biobutanol, bioetanol a bionafta, potenciál změnit odvětví dopravy a snížit jeho dopad na životní prostředí. Jejich přijetí a široké využití však závisí na různých faktorech, jako jsou výrobní náklady, dostupnost infrastruktury a vládní politiky. Budoucí výzkumné a vývojové úsilí by se mělo zaměřit na zlepšení účinnosti výroby a snížení nákladů na tato alternativní paliva, aby bylo možné jejich rozsáhlé zavedení.

7. Zdroje

- Aatola H, Larmi M, Sarjovaara T, Mikkonen S. 2008. Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as a Renewable Diesel Fuel: Trade-off between NO_x, Particulate Emission, and Fuel Consumption of a Heavy Duty Engine. *SAE International Journal of Engines* **1**:1251–1262.
- Aghahosseini Shirazi S, Abdollahipoor B, Martinson J, Windom B, Foust TD, Reardon KF. 2019. Effects of dual-alcohol gasoline blends on physiochemical properties and volatility behavior. *Fuel* **252**:542–552.
- Ahmad M. 2013. Practical handbook on biodiesel production and properties. Available from <https://www.taylorfrancis.com/books/e/9781466507449> (accessed August 1, 2020).
- Ajanovic A. 2011. Biofuels versus food production: Does biofuels production increase food prices? *Energy* **36**:2070–2076.
- AK ČR. 2014. Víceletý program podpory dalšího uplatnění udržitelných biopaliv v dopravě na období 2015 - 2020. Available from <http://www.akcr.cz/txt/vicelety-program-podpory-dalsiho-uplatneni-udrzitelnych-biopaliv-v-doprave-na-obdobi-2015-2020> (accessed July 30, 2020).
- Aleme HG, Costa LM, Barbeira PJS. 2008. Determination of gasoline origin by distillation curves and multivariate analysis. *Fuel* **87**:3664–3668.
- Aleme HG, Costa LM, Barbeira PJS. 2009. Determination of ethanol and specific gravity in gasoline by distillation curves and multivariate analysis. *Talanta* **78**:1422–1428.
- Allen SHG, Kellermeyer RW, Stjernholm RL, Wood HG. 1964. Purification and Properties of Enzymes Involved in the Propionic Acid Fermentation. *Journal of Bacteriology* **87**:171–187. American Society for Microbiology Journals.
- Alptekin E, Canakci M, Ozsezen AN, Turkcan A, Sanli H. 2015. Using waste animal fat based biodiesels–bioethanol–diesel fuel blends in a DI diesel engine. *Fuel* **157**:245–254.
- Amine M, Awad EN, Barakat Y. 2020. Volatility criteria of isomerate-enriched gasoline-ethanol blends. *Egyptian Journal of Petroleum* **29**:227–233.
- Andersen VF, Anderson JE, Wallington TJ, Mueller SA, Nielsen OJ. 2010. Vapor Pressures of Alcohol–Gasoline Blends. *Energy & Fuels* **24**:3647–3654.
- Anwar S, Khan F, Zhang Y, Djire A. 2021. Recent development in electrocatalysts for hydrogen production through water electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* **46**:32284–32317.
- Anzelmo B, Wilcox J, Liguori S. 2018. Hydrogen production via natural gas steam reforming in a Pd-Au membrane reactor. Comparison between methane and natural gas steam reforming reactions. *Journal of Membrane Science* **568**:113–120.
- Atmanlı A, Ileri E, Yüksel B. 2015a. Effects of higher ratios of n-butanol addition to diesel–vegetable oil blends on performance and exhaust emissions of a diesel engine. *Journal of the Energy Institute* **88**:209–220. Elsevier.

- Atmanlı A, Ileri E, Yüksel B, Yilmaz N. 2015b. Extensive analyses of diesel–vegetable oil–n-butanol ternary blends in a diesel engine. *Applied Energy* **145**:155–162. Elsevier.
- Atmanlı A, Yüksel B, Ileri E. 2013. Experimental investigation of the effect of diesel–cotton oil–n-butanol ternary blends on phase stability, engine performance and exhaust emission parameters in a diesel engine. *Fuel* **109**:503–511. Elsevier.
- Atsumi S, Hanai T, Liao JC. 2008. Non-fermentative pathways for synthesis of branched-chain higher alcohols as biofuels. *Nature* **451**:86–89.
- Atsumi S, Liao JC. 2008. Directed evolution of *Methanococcus jannaschii* citramalate synthase for biosynthesis of 1-propanol and 1-butanol by *Escherichia coli*. *Applied and Environmental Microbiology* **74**:7802–7808.
- Awad OI, Mamat R, Ibrahim TK, Hammid AT, Yusri IM, Hamidi MA, Humada AM, Yusop AF. 2018. Overview of the oxygenated fuels in spark ignition engine: Environmental and performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **91**:394–408.
- Ayodele BV, Alsaffar MA, Mustapa SI. 2020. An overview of integration opportunities for sustainable bioethanol production from first- and second-generation sugar-based feedstocks. *Journal of Cleaner Production* **245**:118857.
- Baik M-H, Newcomb M, Friesner RA, Lippard SJ. 2003. Mechanistic Studies on the Hydroxylation of Methane by Methane Monooxygenase. *Chemical Reviews* **103**:2385–2420.
- Bajpai P. 2016. Structure of Lignocellulosic Biomass. Pages 7–12 Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Biofuel Production. Springer Singapore, Singapore. Available from http://link.springer.com/10.1007/978-981-10-0687-6_2 (accessed July 24, 2020).
- Bao J, Fu Y-L, Bian G-Z. 2008. Sol–gel Preparation of K–Co–Mo Catalyst and its Application in Mixed Alcohol Synthesis from CO Hydrogenation. *Catalysis Letters* **121**:151–157.
- Bezergianni S, Dimitriadis A. 2013. Comparison between different types of renewable diesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **21**:110–116.
- Bhattacharya AS, Bhattacharya A, Pletschke BI. 2015. Synergism of fungal and bacterial cellulases and hemicellulases: a novel perspective for enhanced bio-ethanol production. *Biotechnology Letters* **37**:1117–1129.
- Bhuiya MMK, Rasul MG, Khan MMK, Ashwath N, Azad AK, Hazrat MA. 2014. Second Generation Biodiesel: Potential Alternative to-edible Oil-derived Biodiesel. *Energy Procedia* **61**:1969–1972.
- Biom CZ. 2011. Krmný št'ovik. *Biom.cz* **13**. Available from <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/krmny-stovik>.
- Blombach B, Riester T, Wieschalka S, Ziert C, Youn J-W, Wendisch VF, Eikmanns BJ. 2011. *Corynebacterium glutamicum* Tailored for Efficient Isobutanol Production. *Applied and Environmental Microbiology* **77**:3300–3310. American Society for Microbiology.

- Bohl T, Smallbone A, Tian G, Roskilly AP. 2018. Particulate number and NO trade-off comparisons between HVO and mineral diesel in HD applications. *Fuel* **215**:90–101.
- Bonechi C, Consumi M, Donati A, Leone G, Magnani A, Tamasi G, Rossi C. 2017. Biomass. Pages 3–42 *Bioenergy Systems for the Future*. Elsevier. Available from <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081010310000016> (accessed July 29, 2020).
- Bortel I, Vávra J, Takáts M. 2019. Effect of HVO fuel mixtures on emissions and performance of a passenger car size diesel engine. *Renewable Energy* **140**:680–691.
- BOZP. 2020. Hořlavé a vysoce hořlavé látky. Rozdíly, bod vzplanutí a vznícení | CRDR. Available from <https://www.bozp.cz/aktuality/horlave-a-vysoce-horlave-latky/> (accessed July 26, 2020).
- Brandão LFP, Suarez P a. Z. 2018. Study of Kinematic Viscosity, Volatility and Ignition Quality Properties of Butanol/diesel Blends. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **35**:1405–1414. Brazilian Society of Chemical Engineering.
- Brar SK, Dhillon GS, Soccol CR, editors. 2014. *Biotransformation of waste biomass into high value biochemicals*. Springer, New York, NY.
- Brož K, Šourek B, České vysoké učení technické v Praze, Strojní fakulta. 2003. *Alternativní zdroje energie*. Vydavatelství ČVUT, Praha.
- Bruce PG, Freunberger SA, Hardwick LJ, Tarascon J-M. 2012. Li–O₂ and Li–S batteries with high energy storage. *Nature Materials* **11**:19–29.
- CAI. 2014. EA – 4/02 M:2013 Vyjádření nejistoty měření při kalibraci. Český institut pro akreditaci. Available from https://www.cai.cz/wp-content/uploads/2019/02/01_08-P001_EA_04_02_M_201404301.pdf (accessed July 30, 2020).
- Castillo-Hernández P, Mendoza-Domínguez A, Caballero-Mata P. 2012. Analysis of Physicochemical Properties of Mexican Gasoline and Diesel Reformulated with Ethanol. *Ingeniería, investigación y tecnología* **13**:293–306.
- Celjak I, Boháč J. 2008. Využití biomasy rychle rostoucích dřevin v energetice sídel. *Biom.cz* **10**. Available from <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyuziti-biomasy-rychle-rostoucich-drevin-v-energetice-sidel>.
- Ceriþc E. 2012. *Crude Oil , Processes and Products*. Emir Ceric.
- Chaturvedi V, Verma P. 2013. An overview of key pretreatment processes employed for bioconversion of lignocellulosic biomass into biofuels and value added products. *3 Biotech* **3**:415–431.
- Chen C-C, Liaw H-J, Shu C-M, Hsieh Y-C. 2010. Autoignition Temperature Data for Methanol, Ethanol, Propanol, 2-Butanol, 1-Butanol, and 2-Methyl-2,4-pentanediol. *Journal of Chemical & Engineering Data* **55**:5059–5064. American Chemical Society.
- Chen H. 2014. *Biotechnology of Lignocellulose: Theory and Practice*. Springer Netherlands, Dordrecht. Available from <http://link.springer.com/10.1007/978-94-007-6898-7> (accessed July 24, 2020).

- Chen H, Liu J, Chang X, Chen D, Xue Y, Liu P, Lin H, Han S. 2017. A review on the pretreatment of lignocellulose for high-value chemicals. *Fuel Processing Technology* **160**:196–206.
- Chen L, Qi Z, Zhang S, Su J, Somorjai GA. 2020. Catalytic Hydrogen Production from Methane: A Review on Recent Progress and Prospect. *Catalysts* **10**:858.
- Cheng Q, Tuomo H, Kaario OT, Martti L. 2019. Spray dynamics of HVO and EN590 diesel fuels. *Fuel* **245**:198–211.
- Chong CC, Cheng YW, Ng KH, Vo D-VN, Lam MK, Lim JW. 2022. Bio-hydrogen production from steam reforming of liquid biomass wastes and biomass-derived oxygenates: A review. *Fuel* **311**:122623.
- Christensen E, Yanowitz J, Ratcliff M, McCormick RL. 2011. Renewable Oxygenate Blending Effects on Gasoline Properties. *Energy & Fuels* **25**:4723–4733.
- Číž K. 2009. Někteř zemědělské suroviny a jejich úprava pro výrobu bioetanolu. *Biom.cz* **11**. Available from <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/nektere-zemedelske-suroviny-a-jejich-uprava-pro-vyrobu-bioetanolu>.
- Coelho B, Oliveira AC, Mendes A. 2010. Concentrated solar power for renewable electricity and hydrogen production from water—a review. *Energy & Environmental Science* **3**:1398.
- Collas F, Kuit W, Clément B, Marchal R, López-Contreras AM, Monot F. 2012. Simultaneous production of isopropanol, butanol, ethanol and 2,3-butanediol by *Clostridium acetobutylicum* ATCC 824 engineered strains. *AMB Express* **2**:45.
- Cooney C, Wallner T, McConnell S, Gillen JC, Abell C, Miers SA, Naber JD. 2009. Effects of Blending Gasoline With Ethanol and Butanol on Engine Efficiency and Emissions Using a Direct-Injection, Spark-Ignition Engine. Pages 157–165 ASME 2009 Internal Combustion Engine Division Spring Technical Conference. ASMEDC, Milwaukee, Wisconsin, USA. Available from <https://asmedigitalcollection.asme.org/ICES/proceedings/ICES2009/43406/157/337880> (accessed July 24, 2020).
- Coronado CJR, Carvalho JA, Andrade JC, Cortez EV, Carvalho FS, Santos JC, Mendiburu AZ. 2012. Flammability limits: A review with emphasis on ethanol for aeronautical applications and description of the experimental procedure. *Journal of Hazardous Materials* **241–242**:32–54.
- Corrubia JA, Capece JM, Cernansky NP, Miller DL, Durrett RP, Najt PM. 2020. RON and MON chemical kinetic modeling derived correlations with ignition delay time for gasoline and octane boosting additives. *Combustion and Flame* **219**:359–372.
- Crocker M, editor. 2010. *Thermochemical conversion of biomass to liquid fuels and chemicals*. RSC Publishing, Cambridge.
- D02 Committee. 2016. Test Method for Calculated Cetane Index of Distillate Fuels. ASTM International. Available from <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D976-06R16> (accessed August 2, 2020).

- da Silva R, Cataluña R, Menezes EW de., Samios D, Piatnicki CMS. 2005a. Effect of additives on the antiknock properties and Reid vapor pressure of gasoline. *Fuel* **84**:951–959.
- da Silva R, Cataluña R, Menezes EW de., Samios D, Piatnicki CMS. 2005b. Effect of additives on the antiknock properties and Reid vapor pressure of gasoline. *Fuel* **84**:951–959.
- Dabelstein W, Reglitzky A, Schütze A, Reders K. 2007. Automotive Fuels. Page a16_719.pub2 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany. Available from http://doi.wiley.com/10.1002/14356007.a16_719.pub2 (accessed July 26, 2020).
- Damartzis T, Zabaniotou A. 2011. Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **15**:366–378.
- de Klerk A. 2014. Chapter 12 - Transport Fuel: Biomass-, Coal-, Gas- and Waste-to-Liquids Processes. Pages 245–270 in Letcher TM, editor. *Future Energy* (Second Edition). Elsevier, Boston. Available from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080994246000120> (accessed July 25, 2020).
- Dean JA, Lange NA, editors. 1999. *Lange's handbook of chemistry* 15. ed. McGraw-Hill, New York, NY.
- Demirbas A. 2004. Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **72**:97–102.
- Demirbas A. 2007. Progress and recent trends in biofuels. *Progress in Energy and Combustion Science* **33**:1–18.
- Demirbas A. 2009. Biofuels securing the planet's future energy needs. *Energy Conversion and Management* **50**:2239–2249.
- Demirbas A. 2011. Competitive liquid biofuels from biomass. *Applied Energy* **88**:17–28.
- Demirbas A, Balubaid MA, Basahel AM, Ahmad W, Sheikh MH. 2015. Octane Rating of Gasoline and Octane Booster Additives. *Petroleum Science and Technology* **33**:1190–1197.
- Di Donato P, Finore I, Poli A, Nicolaus B, Lama L. 2019. The production of second generation bioethanol: The biotechnology potential of thermophilic bacteria. *Journal of Cleaner Production* **233**:1410–1417.
- Dotsenko AS, Gusakov AV, Rozhkova AM, Volkov PV, Korotkova OG, Sinitsyn AP. 2018. Enzymatic Hydrolysis of Cellulose Using Mixes of Mutant Forms of Cellulases from *Penicillium verruculosum*. *Moscow University Chemistry Bulletin* **73**:58–62.
- Duda K, Wierzbicki S, Śmieja M, Mikulski M. 2018. Comparison of performance and emissions of a CRDI diesel engine fuelled with biodiesel of different origin. *Fuel* **212**:202–222.

- Dukulis I, Pirs V, Jesko Z, Birkavs A, Birzietis G. (n.d.). Development of Methods for Testing Automobiles Operating on Biofuels. Page 8 Proceedings of the 8th International Scientific Conference. Latvia University of Agriculture.
- Dusséaux S, Croux C, Soucaille P, Meynial-Salles I. 2013. Metabolic engineering of *Clostridium acetobutylicum* ATCC 824 for the high-yield production of a biofuel composed of an isopropanol/butanol/ethanol mixture. *Metabolic Engineering* **18**:1–8.
- Eisberg N. 2006. Harvesting energy. *Chemistry and Industry (London)*:24–25.
- Elkelawy M, Alm-Eldin Bastawissi H, Esmacil KK, Radwan AM, Panchal H, Sadasivuni KK, Ponnamma D, Walvekar R. 2019. Experimental studies on the biodiesel production parameters optimization of sunflower and soybean oil mixture and DI engine combustion, performance, and emission analysis fueled with diesel/biodiesel blends. *Fuel* **255**:115791.
- Elkelawy M, Bastawissi HA-E, Esmacil KK, Radwan AM, Panchal H, Sadasivuni KK, Suresh M, Israr M. 2020. Maximization of biodiesel production from sunflower and soybean oils and prediction of diesel engine performance and emission characteristics through response surface methodology. *Fuel* **266**:117072.
- European Climate Foundation. 2010. Roadmap2050. Available from <https://www.roadmap2050.eu/project/roadmap-2050#> (accessed July 29, 2020).
- Euroskop. 2020a. Bílé knihy. Available from <https://www.euroskop.cz/200/0/clanek/bile-knihy/> (accessed July 30, 2020).
- Euroskop. 2020b. Zelené knihy. Available from <https://www.euroskop.cz/8913/0/clanek/zelene-knihy/> (accessed July 30, 2020).
- Eurostat. 2020. Energy (t_nrg). Available from <https://ec.europa.eu/eurostat/web/energy/data/main-tables> (accessed August 1, 2020).
- Evropská komise. 1996. Energy for the future: Renewable sources of energy. Available from http://aei.pitt.edu/1280/1/renewalbe_energy_gp_COM_96_576.pdf (accessed July 30, 2020).
- Evropská komise. 1997. Energy for the future: Renewable sources of energy. Available from http://aei.pitt.edu/1130/1/energy_white_paper_COM_97_599.pdf (accessed July 30, 2020).
- Evropská komise. 2008a. Víceletý program podpory dalšího uplatnění biopaliv v dopravě. Page 10.
- Evropská komise. 2008b, January 23. Memo on the Renewable Energy and Climate Change Package. Available from https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/MEMO_08_33 (accessed July 29, 2020).
- Evropská komise. 2008c, December 17. Climate change: Commission welcomes final adoption of Europe's climate and energy package. Available from https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/IP_08_1998 (accessed July 29, 2020).

- Evropská komise. 2012. 459/2012/EC - Nařízení komise (EU) č. 459/2012 ze dne 29. května 2012, kterým se mění nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 715/2007 a nařízení Komise (ES) č. 692/2008 z hlediska emisí z lehkých osobních a z užitkových vozidel (Euro 6). Page OJ L. Available from <http://data.europa.eu/eli/reg/2012/459/oj/eng> (accessed July 23, 2020).
- Evropská komise. 2014. 2030 climate & energy framework. Available from https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2030_en (accessed July 29, 2020).
- Evropská komise. 2018a. New EU fuel marking: questions and answers. Available from https://ec.europa.eu/commission/presscorner/detail/en/MEMO_18_6102 (accessed July 23, 2020).
- Evropská komise. 2018b, October 12. New EU fuel labelling: clearer information for consumers and operators. Available from https://ec.europa.eu/ireland/news/new-eu-fuel-labelling-clearer-information-for-consumers-and-operators_en (accessed July 23, 2020).
- Evropská rada. 1991a. 91/441/EEC - Směrnice Rady ze dne 26. června 1991, kterou se mění směrnice 70/220/EHS o sbližování právních předpisů členských států týkajících se opatření proti znečišťování ovzduší emisemi z motorových vozidel. Available from <http://data.europa.eu/eli/dir/1970/220/oj/ces> (accessed July 23, 2020).
- Evropská rada. 1991b. 91/542/EEC - Směrnice Rady 91/542 / EHS ze dne 1. října 1991, kterou se mění směrnice 88/77 / EHS o sbližování právních předpisů členských států týkajících se opatření, která mají být přijata proti emisím plyných znečišťujících látek ze vznětových motorů pro použití ve vozidlech. Available from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A31991L0542> (accessed July 23, 2020).
- Evropská rada. 1993. 93/59/EEC - Směrnice Rady 93/59/EHS ze dne 28. června 1993, kterou se mění směrnice 70/220/EHS o sbližování právních předpisů členských států týkajících se opatření proti znečišťování ovzduší emisemi z motorových vozidel. Available from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/en/ALL/?uri=CELEX%3A31993L0059> (accessed July 23, 2020).
- Evropská rada. 2007. 715/2007/EC - Směrnice Rady ze dne 26. června 1991, kterou se mění směrnice 70/220/EHS o sbližování právních předpisů členských států týkajících se opatření proti znečišťování ovzduší emisemi z motorových vozidel. Available from <http://data.europa.eu/eli/reg/2007/715/oj/ces> (accessed July 23, 2020).
- Evropský hospodářský a sociální výbor. 2017, May 12. Action plan for alternative fuels infrastructure (Communication). Available from <https://www.eesc.europa.eu/en/our-work/opinions-information-reports/opinions/action-plan-alternative-fuels-infrastructure-communication> (accessed July 23, 2020).
- Evropský parlament a Evropská rada. 1988. 88/77/ECC - Směrnice Evropského parlamentu a Rady 1999/96/ES ze dne 13. prosince 1999 o sbližování právních

- předpisů členských států týkajících se opatření proti emisím plyných znečišťujících látek a znečišťujících částic ze vznětových motorů vozidel a emisím plyných znečišťujících látek ze zážehových motorů vozidel poháněných zemním plynem nebo zkapalněným ropným plynem a o změně směrnice Rady 88/77/EHS. Available from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/ALL/?uri=CELEX%3A31999L0096> (accessed July 23, 2020).
- Evropský parlament a Evropská rada. 1994. 94/12/EC - Směrnice Evropského parlamentu a Rady 94/12/ES ze dne 23. března 1994 o opatřeních proti znečišťování ovzduší emisemi z motorových vozidel a o změně směrnice 70/220/EHS. Available from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/en/ALL/?uri=CELEX%3A31994L0012> (accessed July 23, 2020).
- Evropský parlament a Evropská rada. 1996. 96/69/EC - Směrnice Evropského parlamentu a Rady 96/69/ES ze dne 8. října 1996, kterou se mění směrnice 70/220/EHS o sblížení právních předpisů členských států týkajících se opatření proti znečišťování ovzduší emisemi z motorových vozidel. Available from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/en/ALL/?uri=CELEX%3A31996L0069> (accessed July 23, 2020).
- Evropský parlament a Evropská rada. 1998a. 98/70/EC - Jakost benzínu a motorové nafty: síra a olovo. Available from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/LSU/?uri=CELEX:31998L0070> (accessed July 23, 2020).
- Evropský parlament a Evropská rada. 1998b. 1998/69/EC - Směrnice Evropského parlamentu a Rady 1999/96/ES ze dne 13. prosince 1999 o sblížení právních předpisů členských států týkajících se opatření proti emisím plyných znečišťujících látek a znečišťujících částic ze vznětových motorů vozidel a emisím plyných znečišťujících látek ze zážehových motorů vozidel poháněných zemním plynem nebo zkapalněným ropným plynem a o změně směrnice Rady 88/77/EHS. Page 044. Available from <http://data.europa.eu/eli/dir/1999/96/oj/eng> (accessed July 23, 2020).
- Evropský parlament a Evropská rada. 1999. 1999/96/EC - Směrnice Evropského parlamentu a Rady 1999/96/ES ze dne 13. prosince 1999 o sblížení právních předpisů členských států týkajících se opatření proti emisím plyných znečišťujících látek a znečišťujících částic ze vznětových motorů vozidel a emisím plyných znečišťujících látek ze zážehových motorů vozidel poháněných zemním plynem nebo zkapalněným ropným plynem a o změně směrnice Rady 88/77/EHS. Page 044. Available from <http://data.europa.eu/eli/dir/1999/96/oj/eng> (accessed July 23, 2020).
- Evropský parlament a Evropská rada. 2000. 98/69/EC - Směrnice Evropského parlamentu a Rady 98/69/ES ze dne 13. října 1998 o opatřeních proti znečišťování ovzduší emisemi z motorových vozidel a o změně směrnice 70/220/EHS. Available from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32002L0051> (accessed July 23, 2020).

- Evropský parlament a Evropská rada. 2001. Directive 2001/77/EC of the European Parliament and of the Council of 27 September 2001 on the promotion of electricity produced from renewable energy sources in the internal electricity market. Page 283. Available from <http://data.europa.eu/eli/dir/2001/77/oj/eng> (accessed August 2, 2020).
- Evropský parlament a Evropská rada. 2003. 2003/30/EC - Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2003/30/ES ze dne 8. května 2003 o podpoře užívání biopaliv nebo jiných obnovitelných pohonných hmot v dopravě. Available from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/ALL/?uri=CELEX%3A32003L0030> (accessed July 29, 2020).
- Evropský parlament a Evropská rada. 2005a. 98/69/EC - Směrnice Evropského parlamentu a Rady 98/69/ES ze dne 13. října 1998 o opatřeních proti znečišťování ovzduší emisemi z motorových vozidel a o změně směrnice 70/220/EHS. Available from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32002L0051> (accessed July 23, 2020).
- Evropský parlament a Evropská rada. 2005b. 2005/55/EC - Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2005/55/ES ze dne 28. září 2005 o sbližování právních předpisů členských států týkajících se opatření proti emisím plyných znečišťujících látek a znečišťujících částic ze vznětových motorů vozidel a emisím plyných znečišťujících látek ze zážehových motorů vozidel poháněných zemním plynem nebo zkapalněným ropným plynem. Page 275. Available from <http://data.europa.eu/eli/dir/2005/55/oj/eng> (accessed July 23, 2020).
- Evropský parlament a Evropská rada. 2007. 2007/46/EC - Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2007/46/ES ze dne 5. září 2007, kterou se stanoví rámec pro schvalování motorových vozidel a jejich přípojných vozidel, jakož i systémů, konstrukčních částí a samostatných technických celků určených pro tato vozidla (rámcová směrnice) (Text s významem pro EHP). Page 263. Available from <http://data.europa.eu/eli/dir/2007/46/oj/ces> (accessed July 23, 2020).
- Evropský parlament a Evropská rada. 2008. 2008/98/EC - Směrnice Evropského parlamentu a Rady č. 98/2008 ze dne 19. listopadu 2008 o odpadech a o zrušení některých směrnic. Page 312. Available from <http://data.europa.eu/eli/dir/2008/98/oj/eng> (accessed August 2, 2020).
- Evropský parlament a Evropská rada. 2009a. 2009/28/EC - Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2009/28/EC ze dne 23. dubna 2009 o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů a o změně a následném zrušení směrnic 2001/77/EC a 2003/30/EC. Available from <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/ALL/?uri=CELEX%3A32009L0028> (accessed July 23, 2020).
- Evropský parlament a Evropská rada. 2009b. 595/2009/EC - Nařízení Evropského parlamentu a Rady č. 595/2009 ze dne 18. června 2009 o schvalování typu motorových vozidel a motorů z hlediska emisí z těžkých nákladních vozidel (Euro VI) a o změně nařízení (ES) č. 715/2007 a směrnice 2007/46/ES a o zrušení směrnic 80/1269/EHS, 2005/55/ES a 2005/78/ES. Available from <https://eur->

- lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A02009R0595-20200901 (accessed July 23, 2020).
- Evropský parlament a Evropská rada. 2014. 2014/94/EU - Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2014/94/EU ze dne 22. října 2014 o zavádění infrastruktury pro alternativní paliva. Page 307. Available from <http://data.europa.eu/eli/dir/2014/94/oj/eng> (accessed July 23, 2020).
- Evropský parlament a Evropská rada. 2018. 2018/2001/EU - Směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2018/2001 ze dne 11. prosince 2018 o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů. Page 328. Available from <http://data.europa.eu/eli/dir/2018/2001/oj/eng> (accessed July 23, 2020).
- Fan X, Kang S, Li J. 2020. Plasma-enhanced hydrolysis of urea and SCR of NO over V₂O₅-MoO₃/TiO₂: Decrease of reaction temperature and increase of NO conversion. *Fuel* **277**:118–155.
- Faraco V, editor. 2013. Lignocellulose conversion: enzymatic and microbial tools for bioethanol production. Springer, Heidelberg ; New York.
- Fujitani T, Saito M, Kanai Y, Takeuchi M, Moriya K, Watanabe T, Kawai M, Kakumoto T. 1993. Methanol Synthesis from CO₂ and H₂ over Cu/ZnO/Ga₂O₃ Catalyst. *Chemistry Letters* **22**:1079–1080.
- Garraín D, Herrera I, Lago C, Lechón Y, Sáez R. 2010. Renewable Diesel Fuel from Processing of Vegetable Oil in Hydrotreatment Units: Theoretical Compliance with European Directive 2009/28/EC and Ongoing Projects in Spain. *Smart Grid and Renewable Energy* **01**:70–73.
- Gaspar DJ et al. 2019. Measuring and predicting the vapor pressure of gasoline containing oxygenates. *Fuel* **243**:630–644.
- Ge J, Yoon S, Choi N. 2017. Using Canola Oil Biodiesel as an Alternative Fuel in Diesel Engines: A Review. *Applied Sciences* **7**:881.
- George HA, Johnson JL, Moore WEC, Holdeman LV, Chen JS. 1983. Acetone, Isopropanol, and Butanol Production by *Clostridium beijerinckii* (syn. *Clostridium butylicum*) and *Clostridium aurantibutyricum*. *Applied and Environmental Microbiology* **45**:1160–1163. American Society for Microbiology.
- Gharehghani A, Pourrahmani H. 2019. Performance evaluation of diesel engines (PEDE) for a diesel-biodiesel fueled CI engine using nano-particles additive. *Energy Conversion and Management* **198**:111921.
- Gomez LD, Steele-King CG, McQueen-Mason SJ. 2008. Sustainable liquid biofuels from biomass: the writing's on the walls. *New Phytologist* **178**:473–485.
- Gouveia L, Oliveira AC, Congestri R, Bruno L, Soares AT, Menezes RS, Filho NRA, Tzovenis I. 2017. Biodiesel from microalgae. Pages 235–258 *Microalgae-Based Biofuels and Bioproducts*. Elsevier. Available from <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081010235000108> (accessed August 1, 2020).
- Gradisher L, Dutcher B, Fan M. 2015. Catalytic hydrogen production from fossil fuels via the water gas shift reaction. *Applied Energy* **139**:335–349.

- Gülüm M, Yesilyurt MK, Bilgin A. 2020. The modeling and analysis of transesterification reaction conditions in the selection of optimal biodiesel yield and viscosity. *Environmental Science and Pollution Research* **27**:10351–10366.
- Gürü M, Artukoğlu BD, Keskin A, Koca A. 2009. Biodiesel production from waste animal fat and improvement of its characteristics by synthesized nickel and magnesium additive. *Energy Conversion and Management* **50**:498–502.
- Hajba L, Eller Z, Nagy E, Hancsók J. 2011. Properties of diesel-alcohol blends. *Hung J Ind Chem* **39**:349–352.
- Hancsók J, Krár M, Magyar S, Boda L, Holló A, Kalló D. 2007. Investigation of the production of high cetane number bio gas oil from pre-hydrogenated vegetable oils over Pt/HZSM-22/Al₂O₃. *Microporous and Mesoporous Materials* **101**:148–152.
- Hansen JB, Nielsen PEH. 2008. Methanol Synthesis. Pages 2920–2949 *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. American Cancer Society. Available from <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9783527610044.hetc0148> (accessed July 25, 2020).
- Hartikka T, Kuronen M, Kiiski U. 2012. Technical Performance of HVO (Hydrotreated Vegetable Oil) in Diesel Engines. Pages 2012-01–1585. Available from <https://www.sae.org/content/2012-01-1585/> (accessed July 29, 2020).
- Harvey M, Pilgrim S. 2011. The new competition for land: Food, energy, and climate change. *Food Policy* **36**:S40–S51.
- Heidari-Maleni A, Mesri Gundoshmian T, Jahanbakhshi A, Ghobadian B. 2020. Performance improvement and exhaust emissions reduction in diesel engine through the use of graphene quantum dot (GQD) nanoparticles and ethanol-biodiesel blends. *Fuel* **267**:117116.
- Higashide W, Li Y, Yang Y, Liao JC. 2011. Metabolic Engineering of *Clostridium cellulolyticum* for Production of Isobutanol from Cellulose. *Applied and Environmental Microbiology* **77**:2727–2733.
- Hönig V. 2016. Biobutanol jako palivo spalovacích motorů. Habilitační práce. Česká zemědělská univerzita, Praha.
- Hönig V, Kotek M, Orsák M, Hromádka J. 2015a. Využití biobutanolu v zážehových motorech. *Listy cukrovarnické a řepařské* **131**:311–315.
- Hönig V, Obergruber M, Prochazka P, Smrčka L. 2018. Odhad spotřební daně u paliva E-diesel v České republice. *Listy cukrovarnické a řepařské* **134**:411–414.
- Hönig V, Strouhal J, Smrčka L, Linhart Z, Pernica K. 2017. Změny daňové politiky na trhu s bioetanolem. *Listy cukrovarnické a řepařské*:145–148.
- Hönig V, Táborský J, Linhart Z. 2015b. Use of blend of hydrotreated vegetable oil with biobutanol for applications in diesel engines. Pages 324–329 *Engineering For Rural Development*. Jelgava: Latvia University of Agriculture, Latvia. Available from http://www.tf.llu.lv/conference/proceedings2015/Papers/053_Honig.pdf.
- Huber GW, O'Connor P, Corma A. 2007. Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures. *Applied Catalysis A: General* **329**:120–129.

- Hunicz J, Matijošius J, Rimkus A, Kilikevičius A, Kordos P, Mikulski M. 2020. Efficient hydrotreated vegetable oil combustion under partially premixed conditions with heavy exhaust gas recirculation. *Fuel* **268**:117350.
- Hykyšová S. 2012. Kritéria udržitelnosti výroby biopaliv. *Biom.cz* **14**. Available from <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/kriteria-udrizitelnosti-vyroby-biopaliv>.
- IEA. 2022. Global Hydrogen Review 2022. Available from <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2022>.
- Ioroi T, Siroma Z, Yamazaki S, Yasuda K. 2019. Electrocatalysts for PEM Fuel Cells. *Advanced Energy Materials* **9**:1801284.
- Jain R, Yan Y. 2011. Dehydratase mediated 1-propanol production in metabolically engineered *Escherichia coli*. *Microbial Cell Factories* **10**:97.
- Jalili M, Chitsaz A, Holagh SG, Ziyaei M, Rosen MA. 2021. Syngas-fed membrane-based and steam and water-fed electrolysis-based hydrogen production systems: Renewability, sustainability, environmental and economic analyses and optimization. *Journal of Cleaner Production* **326**:129424.
- Jandačka J, Malcho M. 2007. Biomasa ako zdroj energie. Available from https://www.library.sk/ar1-sldk/sk/detail-sldk_un_cat-0027316-Biomasa-ako-zdroj-energie/ (accessed August 1, 2020).
- Janecek D, Rothamer D, Ghandhi J. 2017. Investigation of cetane number and octane number correlation under homogenous-charge compression-ignition engine operation. *Proceedings of the Combustion Institute* **36**:3651–3657.
- Jang MG, Kim DK, Park SC, Lee JS, Kim SW. 2012. Biodiesel production from crude canola oil by two-step enzymatic processes. *Renewable Energy* **42**:99–104.
- Jiang T, Niu Y, Zhong B. 2001. Synthesis of higher alcohols from syngas over Zn–Cr–K catalyst in supercritical fluids. *Fuel Processing Technology* **73**:175–183.
- Jurásek T. 2019. Ohodnocení možnosti snížení emisí z dopravy nahrazením spalovacích motorů za alternativní pohony v lokalitě Uherské Hradiště. Diplomová práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Ostrava. Available from https://dspace.vsb.cz/bitstream/handle/10084/137314/JUR567_HGF_N2102_3904_T005_2019.pdf?sequence=1 (accessed July 23, 2020).
- Kára J. 2001. Využití bioalkoholu. *Biom.cz* **3**. Available from <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyuziti-bioalkoholu>.
- Karmee SK. 2016. Liquid biofuels from food waste: Current trends, prospect and limitation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **53**:945–953.
- Katedra vozidel a pozemní dopravy. 2016. Emise. Available from <https://katedry.czu.cz/kvpd/merici-vybaveni/emise?editmode=0> (accessed August 2, 2020).
- Kim J-Y, Lee HW, Lee SM, Jae J, Park Y-K. 2019. Overview of the recent advances in lignocellulose liquefaction for producing biofuels, bio-based materials and chemicals. *Bioresource Technology* **279**:373–384.
- Kosychova L, Žukauskaitė A, Butkutė R, Sinicyna A, Narmontas G, Kryževičius Ž, Dodonova N, Jonaitytė R, Jotauta G. 2015. Experimental Determination of

- Distillation Curves of Alcohols/gasoline Blends as Bio-fuel for SI Engines. Page 23rd International Scientific-Technical Conference on Transport, Road-Building, Agricultural, Hoisting and Hauling Andmilitary Technics And Technologies (Trans & Motauto '15), Varna, Bulgaria, 24–27 June 2015; Scientific-Technical Union of Mechanical Engineering: Sofia, Bulgaria, 2015; Volume 1. Available from <https://trans-motauto.com/sbornik/2015/1/04.EXPERIMENTAL%20DETERMINATION%20OF%20DISTILLATION%20CURVES%20OF%20ALCOHOLS-GASOLINE%20BLENDS%20AS%20BIO-FUEL%20FOR%20SI%20ENGINES.pdf>.
- Kreysa G, Ota K, Savinell RF, editors. 2014. Encyclopedia of Applied Electrochemistry. Springer New York, New York, NY. Available from <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4419-6996-5> (accessed May 8, 2023).
- Kumar D, Murthy GS. 2011. Impact of pretreatment and downstream processing technologies on economics and energy in cellulosic ethanol production. *Biotechnology for Biofuels* **4**:27.
- Kumar S, Singh N, Prasad R. 2010. Anhydrous ethanol: A renewable source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **14**:1830–1844.
- Kuszewski H. 2018. Physical and Chemical Properties of 1-Butanol–Diesel Fuel Blends. *Energy & Fuels* **32**:11619–11631.
- Kuszewski H, Jaworski A, Mądziel M. 2021. Lubricity of Ethanol–Diesel Fuel Blends—Study with the Four-Ball Machine Method. *Materials* **14**:2492. Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
- Lapuerta M, Ballesteros R, Barba J. 2017. Strategies to Introduce n-Butanol in Gasoline Blends. *Sustainability* **9**:589. Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
- Lawton TJ, Rosenzweig AC. 2016. Biocatalysts for methane conversion: big progress on breaking a small substrate. *Current Opinion in Chemical Biology* **35**:142–149.
- Lee D-Y, Elgowainy A. 2018. By-product hydrogen from steam cracking of natural gas liquids (NGLs): Potential for large-scale hydrogen fuel production, life-cycle air emissions reduction, and economic benefit. *International Journal of Hydrogen Energy* **43**:20143–20160.
- Lee HV, Hamid SBA, Zain SK. 2014. Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose: Structure and Chemical Process. *The Scientific World Journal* **2014**:1–20.
- Ley C, editor. 2000. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1st edition. Wiley. Available from <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/14356007> (accessed July 24, 2020).
- Liew WH, Hassim MH, Ng DKS. 2014. Review of evolution, technology and sustainability assessments of biofuel production. *Journal of Cleaner Production* **71**:11–29.
- Liu Y, Sotelo-Boyás R, Murata K, Minowa T, Sakanishi K. 2011. Hydrotreatment of Vegetable Oils to Produce Bio-Hydrogenated Diesel and Liquefied Petroleum Gas

- Fuel over Catalysts Containing Sulfided Ni–Mo and Solid Acids. *Energy & Fuels* **25**:4675–4685.
- Loow Y-L, Wu TY, Md. Jahim J, Mohammad AW, Teoh WH. 2016. Typical conversion of lignocellulosic biomass into reducing sugars using dilute acid hydrolysis and alkaline pretreatment. *Cellulose* **23**:1491–1520.
- Lücking L. 2017. Methanol Production from Syngas: Process modelling and design utilising biomass gasification and integrating hydrogen supply. Master thesis. Delft University of Technology, Delft, Netherlands. Available from <https://repository.tudelft.nl/islandora/object/uuid%3Ac0c5ebd2-c336-4f2d-85d1-014dae9fdf24> (accessed July 25, 2020).
- Lynd LR. 1996. Overview and evaluation of fuel ethanol from cellulosic biomass: Technology, economics, the environment, and policy. *Annual Review of Energy and the Environment* **21**:403–465.
- Ma J, Shi S, Jia X, Xia F, Ma H, Gao J, Xu J. 2019. Advances in catalytic conversion of lignocellulose to chemicals and liquid fuels. *Journal of Energy Chemistry* **36**:74–86.
- Mack JH, Schuler D, Butt RH, Dibble RW. 2016. Experimental investigation of butanol isomer combustion in Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI) engines. *Applied Energy* **165**:612–626.
- Mackay D, Shiu W-Y, Shiu W-Y, Lee SC. 2006. *Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals*, 0 edition. CRC Press. Available from <https://www.taylorfrancis.com/books/9781420044393> (accessed July 23, 2020).
- Mahmoodi P, Karimi K, Taherzadeh MJ. 2018. Efficient conversion of municipal solid waste to biofuel by simultaneous dilute-acid hydrolysis of starch and pretreatment of lignocelluloses. *Energy Conversion and Management* **166**:569–578.
- Makarevičienė V, Matijošius J, Pukalskas S, Vėgneris R, Kazanceva I, Kazancev K. 2013. The exploitation and environmental characteristics of diesel fuel containing rapeseed butyl esters. *Transport* **28**:158–165.
- Mariano AP, Tomasella RC, Di Martino C, Filho RM, Selegim MHR, Contiero J, de Angelis D de F. 2009. Aerobic biodegradation of butanol and gasoline blends. *Biomass and Bioenergy* **33**:1175–1181.
- Mariano AP, Tomasella RC, Martino CD, Morais EB, Filho RM, Selegim MHR, Contiero J, Tornisielo SMT, Angelis D de F de. 2010. Aerobic biodegradation of butanol and diesel oil blends. *African Journal of Biotechnology* **9**:7094–7101.
- Meda US, Rajyaguru YV, Pandey A. 2023. Generation of green hydrogen using self-sustained regenerative fuel cells: Opportunities and challenges. *International Journal of Hydrogen Energy*:S0360319923016221.
- Mettler-Toledo International Inc. 2020. Karl Fischer titrace pro stanovení obsahu vody. Available from https://www.mt.com/cz/cs/home/library/know-how/lab-analytical-instruments/moisture_determination_by_karl_fischer.html (accessed August 2, 2020).

- Ministerstvo průmyslu a obchodu. 2006. Dlouhodobá strategie využití biopaliv v ČR. Available from <https://www.mpo.cz/cz/energetika/plynarenstvi-a-kapalna-paliva/dlouhodobá-strategie-vyuziti-biopaliv-v-cr--5489/> (accessed July 29, 2020).
- Ministerstvo průmyslu a obchodu. 2016a. Národní akční plán pro obnovitelné zdroje energie. Available from <https://www.mpo.cz/cz/energetika/elektroenergetika/obnovitelne-zdroje/narodni-akcni-plan-pro-obnovitelne-zdroje-energie--169894/> (accessed July 24, 2020).
- Ministerstvo průmyslu a obchodu. 2016b. Balíček k oběhovému hospodářství. Available from <https://www.mpo.cz/cz/stavebnictvi-a-suroviny/strategicke-dokumenty-pro-udrzitelne-stavebnictvi/balicek-k-obehovemu-hospodarstvi--173269/> (accessed August 2, 2020).
- Ministerstvo životního prostředí. 2014a. Odpadové hospodářství. Available from https://www.mzp.cz/cz/odpadove_hospodarstvi (accessed August 2, 2020).
- Ministerstvo životního prostředí. 2014b, April 17. Kritéria udržitelnosti. Available from https://www.mzp.cz/cz/kriteria_udrzitelnosti_ovzdusi (accessed July 23, 2020).
- Minteer SD. 2011. 11 - Biochemical production of other bioalcohols: biomethanol, biopropanol, bioglycerol, and bioethylene glycol. Pages 258–265 in Luque R, Campelo J, Clark J, editors. Handbook of Biofuels Production. Woodhead Publishing. Available from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781845696795500115> (accessed July 25, 2020).
- Mitlitsky F, Myers B, Weisberg AH. 1998. Regenerative Fuel Cell Systems. *Energy & Fuels* **12**:56–71.
- Mooney CA, Mansfield SD, Touhy MG, Saddler JN. 1998. The effect of initial pore volume and lignin content on the enzymatic hydrolysis of softwoods. *Bioresource Technology* **64**:113–119.
- Murachman B, Pranantyo D, Sandjaya Putra E. 2014. Study of Gasohol as Alternative Fuel for Gasoline Substitution: Characteristics and Performances. *International Journal of Renewable Energy Development (IJRED)* **3**:175–183.
- Mužíková Z, Káňa J, Pospíšil M, Šebor G. 2009a. Fyzikálně-chemické vlastnosti butanol-benzínových směsí. *Chemické listy* **106**:7.
- Mužíková Z, Pospíšil M, Šebor G. 2009b. Volatility and phase stability of petrol blends with ethanol. *Fuel* **88**:1351–1356.
- Nasikin M, Susanto BH, Hirsaman MA, Wijanarko A. 2008. Biogasoline from palm oil by simultaneous cracking and hydrogenation reaction over nimo/zeolite catalyst. *World Applied Sciences Journal* **5**:74–79.
- Neste Corporation. 2016, May. Neste Renewable Diesel Handbook. Available from https://www.neste.com/sites/default/files/attachments/neste_renewable_diesel_handbook.pdf (accessed March 27, 2017).
- Niculescu R, Clenci A, Iorga-Siman V. 2019. Review on the Use of Diesel–Biodiesel–Alcohol Blends in Compression Ignition Engines. *Energies* **12**:1194. Multidisciplinary Digital Publishing Institute.

- Nwufo OC, Nwafor OMI, Igbokwe JO. 2016. Effects of blends on the physical properties of bioethanol produced from selected Nigerian crops. *International Journal of Ambient Energy* **37**:10–15.
- oEnergetice.cz. 2015. Zpracování ropy - 1. část - základní zpracování ropy. Available from <https://oenergetice.cz/ropa/zpracovani-ropy-1-cast-zakladni-zpracovani-ropy/> (accessed August 4, 2020).
- Ojeda K, Sánchez E, El-Halwagi M, Kafarov V. 2011. Exergy analysis and process integration of bioethanol production from acid pre-treated biomass: Comparison of SHF, SSF and SSCF pathways. *Chemical Engineering Journal* **176–177**:195–201.
- Olabi AG, Bahri AS, Abdelghafar AA, Baroutaji A, Sayed ET, Alami AH, Rezk H, Abdelkareem MA. 2021. Large-vs-scale hydrogen production and storage technologies: Current status and future directions. *International Journal of Hydrogen Energy* **46**:23498–23528.
- Omari A, Pischinger S, Bhardwaj OP, Holderbaum B, Nuottimäki J, Honkanen M. 2017. Improving Engine Efficiency and Emission Reduction Potential of HVO by Fuel-Specific Engine Calibration in Modern Passenger Car Diesel Applications. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants* **10**:2017-01–2295.
- Pal DB, Singh A, Bhatnagar A. 2022. A review on biomass based hydrogen production technologies. *International Journal of Hydrogen Energy* **47**:1461–1480.
- Parravicini M, Barro C, Boulouchos K. 2021. Experimental characterization of GTL, HVO, and OME based alternative fuels for diesel engines. *Fuel* **292**:120177.
- Patáková P, Lipovský J, Fribert P, Rychtera M, Melzoch K. 2009. Fermentační produkce butanolu - současné reálné možnosti a výhled do budoucnosti. Page APROCHEM 2009. Milovy. Available from http://www.petroleum.cz/upload/aprochem2009_205.pdf (accessed July 31, 2020).
- Perez A, Linsinger TPJ, Institute for Reference Materials and Measurements. 2016. The certification of the cold filter plugging point (CFPP) and the cloud point (CP) in biodiesel from rapeseed: ERM-EF002. Publications Office, Luxembourg. Available from <http://dx.publications.europa.eu/10.2787/434305> (accessed August 1, 2020).
- Petříková V. 2000. Rostliny pro energetické účely. Available from https://www.mpo-efekt.cz/dokument/99_8089.pdf (accessed August 1, 2020).
- Petříková V. 2009. Význam cíleně pěstovaných energetických plodin. *Biom.cz* **11**. Available from <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyznam-cilene-pestovanych-energetickych-plodin>.
- PETROLmedia s.r.o. 2017. Certifikace udržitelnosti biopaliv dle standardu ISCC - Petrol.cz. Available from <http://www.petrol.cz/aktuality/certifikace-udrzitelnosti-biopaliv-dle-standardu-iscc-3097> (accessed July 31, 2020).
- Prezelj M. 1987. Pool octanes via oxygenates. *Hydrocarbon Process.;* (United States) **66:9**. Available from <https://www.osti.gov/biblio/6053887> (accessed July 24, 2020).
- Qolipour M, Mostafaeipour A, Tousei OM. 2017. Techno-economic feasibility of a photovoltaic-wind power plant construction for electric and hydrogen production: A case study. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **78**:113–123.

- Rajendran K, Driellak E, Sudarshan Varma V, Muthusamy S, Kumar G. 2018. Updates on the pretreatment of lignocellulosic feedstocks for bioenergy production—a review. *Biomass Conversion and Biorefinery* **8**:471–483.
- Rathmann R, Szklo A, Schaeffer R. 2010. Land use competition for production of food and liquid biofuels: An analysis of the arguments in the current debate. *Renewable Energy* **35**:14–22.
- Ricardo Soccol C, Faraco V, Karp S, Vandenberghe LPS, Thomaz-Soccol V, Woiciechowski A, Pandey A. 2011. *Lignocellulosic Bioethanol*. Pages 101–122 *Biofuels*. Elsevier. Available from <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978012385099700005X> (accessed July 24, 2020).
- Rimkus A, Žaglinskis J, Stravinskas S, Rapalis P, Matijošius J, Bereczky Á. 2019. Research on the Combustion, Energy and Emission Parameters of Various Concentration Blends of Hydrotreated Vegetable Oil Biofuel and Diesel Fuel in a Compression-Ignition Engine. *Energies* **12**:2978.
- Rodríguez-Antón LM, Gutiérrez-Martín F, Hernández-Campos M. 2019. Physical properties of gasoline-ETBE-isobutanol (in comparison with ethanol) ternary blends and their impact on regulatory compliance. *Energy* **185**:68–76.
- Rumble JR, Lide DR, Bruno TJ. 2019. *CRC handbook of chemistry and physics [2019-2020]: a ready-reference book of chemical and physical data*. Available from <http://hbcponline.com/faces/contents/ContentsSearch.xhtml> (accessed July 23, 2020).
- Saini JK, Saini R, Tewari L. 2015. Lignocellulosic agriculture wastes as biomass feedstocks for second-generation bioethanol production: concepts and recent developments. *3 Biotech* **5**:337–353.
- Sanli H, Canakci M, Alptekin E, Turkcan A, Ozsezen AN. 2015. Effects of waste frying oil based methyl and ethyl ester biodiesel fuels on the performance, combustion and emission characteristics of a DI diesel engine. *Fuel* **159**:179–187.
- Schmitt E, Bura R, Gustafson R, Cooper J, Vajzovic A. 2012. Converting lignocellulosic solid waste into ethanol for the State of Washington: An investigation of treatment technologies and environmental impacts. *Bioresource Technology* **104**:400–409.
- Scully SM, Orlygsson J. 2019. Chapter 5 - Biological Production of Alcohols. Pages 83–108 in Hosseini M, editor. *Advanced Bioprocessing for Alternative Fuels, Biobased Chemicals, and Bioproducts*. Woodhead Publishing. Available from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012817941300005X> (accessed July 31, 2020).
- Šebor G, Pospíšil M, Maxa D. 2006a. Využití kapalných biopaliv pro pohon motorových vozidel. *Biom.cz. CZ Biom - České sdružení pro biomasu*. Available from <https://biom.cz/cz/knihovna/vyuziti-kapalnych-biopaliv-pro-pohon-motorovych-vozidel> (accessed July 31, 2020).
- Šebor G, Pospíšil M, Žákovec J. 2006b. Technicko – ekonomická analýza vhodných alternativních paliv v dopravě. *CZ Biom - České sdružení pro biomasu*. Available

- from <https://biom.cz/cz/knihovna/technicko-ekonomicka-analyza-vhodnych-alternativnich-paliv-v-doprave> (accessed July 24, 2020).
- Šedivý P. 2008. Pěstování energetických plodin na devastovaných půdách. *Biom.cz* **10**. Available from <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/pestovani-energetickych-plodin-na-devastovanych-pudach>.
- Shahbakhti M, Ghazimirsaid A, Audet A, Koch CR. 2010. Combustion characteristics of Butanol / n-Heptane blend fuels in an HCCI engine. Page 2010 Combustion Institute–Canadian Section Spring Technical Meeting, Ottawa, ON, CA, 9–12 May 2010; Carleton University of Ottawa: Ottawa, ON, CA, 2010. Carleton University, Ottawa.
- Sharma B, Larroche C, Dussap C-G. 2020. Comprehensive assessment of 2G bioethanol production. *Bioresource Technology* **313**:123630.
- Shell Chemicals. 2016, March. Isopropyl Alcohol. Available from https://www.shell.com/business-customers/chemicals/our-products/solvents-chemical/alcohols/_jcr_content/par/tabbedcontent/tab/textimage.stream/1460023044637/b0b7ef356c65f2fdd262453bd3eb009011c1bfd0/ipa-s1111-eu.pdf (accessed July 24, 2020).
- Shukla PC, Shamun S, Gren L, Malmborg V, Pagels J, Tuner M. 2018. Investigation of Particle Number Emission Characteristics in a Heavy-Duty Compression Ignition Engine Fueled with Hydrotreated Vegetable Oil (HVO). *SAE International Journal of Fuels and Lubricants* **11**:495–505.
- Šimáček P, Kubička D, Kubičková I, Homola F, Pospíšil M, Chudoba J. 2011. Premium quality renewable diesel fuel by hydroprocessing of sunflower oil. *Fuel* **90**:2473–2479.
- Šimáček P, Vrtiška D, Mužíková Z, Pospíšil M. 2017. Motor Fuels Produced by Hydrotreating of Vegetable Oils and Animal Fats (in Czech). *Chemické listy* **111**:206–212.
- Simsek S, Ozdalyan B. 2018. Improvements to the Composition of Fusel Oil and Analysis of the Effects of Fusel Oil–Gasoline Blends on a Spark-Ignited (SI) Engine’s Performance and Emissions. *Energies* **11**:625. Multidisciplinary Digital Publishing Institute.
- Simsek S, Uslu S. 2020. Comparative evaluation of the influence of waste vegetable oil and waste animal oil-based biodiesel on diesel engine performance and emissions. *Fuel* **280**:118613.
- SMA ČR. 2014. Pěstování rychle rostoucích dřevin. Available from <http://www.smacr.cz/data/soubory-ke-stazeni/RRD.pdf>.
- Šnita D. 2005. *Chemické inženýrství I*. Vydavatelství VŠCHT, Praha.
- Souček J. 2009. Bionafta – perspektivy výroby a spotřeby v ČR. *Paliva*:12.
- Spatari S, Bagley DM, MacLean HL. 2010. Life cycle evaluation of emerging lignocellulosic ethanol conversion technologies. *Bioresource Technology* **101**:654–667.

- Spath PL, Dayton DC. 2003. Preliminary Screening -- Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas. NREL/TP-510-34929. National Renewable Energy Lab., Golden, CO. (US). Available from <https://www.osti.gov/biblio/15006100/> (accessed July 25, 2020).
- Srirangan K, Akawi L, Liu X, Westbrook A, Blondeel EJ, Aucoin MG, Moo-Young M, Chou CP. 2013. Manipulating the sleeping beauty mutase operon for the production of 1-propanol in engineered *Escherichia coli*. *Biotechnology for Biofuels* **6**:139.
- Srivastava N, Srivastava M, Mishra PK, Gupta VK, editors. 2020. *Biofuel Production Technologies: Critical Analysis for Sustainability*. Springer Singapore, Singapore. Available from <http://link.springer.com/10.1007/978-981-13-8637-4> (accessed July 25, 2020).
- Stratiev D, K K. 2009. Opportunities for Gasoline Octane Increase by Use of Iron Containing Octane Booster. *Petroleum and Coal*.
- Stupavský V. 2008. Kapalná biopaliva – cíle a perspektivy. *Biom.cz* **10**. Available from <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/kapalna-biopaliva-cile-a-perspektivy>.
- Subramaniam D, Murugesan A, Avinash A. 2013. An inclusive view on biodiesel production by heterogeneous catalyst and its engine operational characteristics. *Journal of Renewable and Sustainable Energy* **5**:033135.
- Suganya T, Varman M, Masjuki HH, Renganathan S. 2016. Macroalgae and microalgae as a potential source for commercial applications along with biofuels production: A biorefinery approach. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **55**:909–941.
- Sugiyama K, Goto I, Kitano K, Mogi K, Honkanen M. 2011. Effects of Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as Renewable Diesel Fuel on Combustion and Exhaust Emissions in Diesel Engine. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants* **5**:205–217.
- Surisetty VR, Dalai AK, Kozinski J. 2010. Synthesis of higher alcohols from synthesis gas over Co-promoted alkali-modified MoS₂ catalysts supported on MWCNTs. *Applied Catalysis A: General* **385**:153–162.
- Tan L, Yang G, Yoneyama Y, Kou Y, Tan Y, Vitidsant T, Tsubaki N. 2015. Iso-butanol direct synthesis from syngas over the alkali metals modified Cr/ZnO catalysts. *Applied Catalysis A: General* **505**:141–149.
- Tholozan JL, Touzel JP, Samain E, Grivet JP, Prensier G, Albagnac G. 1992. *Clostridium neopropionicum* sp. nov., a strict anaerobic bacterium fermenting ethanol to propionate through acrylate pathway. *Archives of Microbiology* **157**:249–257.
- Tian Z, Zhen X, Wang Y, Liu D, Li X. 2020. Combustion and emission characteristics of n-butanol-gasoline blends in SI direct injection gasoline engine. *Renewable Energy* **146**:267–279.
- Toor M, Kumar SS, Malyan SK, Bishnoi NR, Mathimani T, Rajendran K, Pugazhendhi A. 2020. An overview on bioethanol production from lignocellulosic feedstocks. *Chemosphere* **242**:125080.

- Treese SA, P.E, Pujado PR, Jones DSJ, editors. 2015. Handbook of Petroleum Processing, 2nd edition. Springer International Publishing. Available from <https://www.springer.com/gp/book/9783319145280> (accessed July 29, 2020).
- Trnka J. 2014. Biopaliva frčí (nejen) v Čechách již více než sto let. *Biom.cz* **16**. Available from <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/biopaliva-frci-nejen-v-cechach-jiz-vice-nez-sto-let>.
- ÚNMZ. 1998. ČSN EN ISO 3104 (656216) - Ropné výrobky - Průhledné a neprůhledné kapaliny - Stanovení kinematické viskozity a výpočet dynamické viskozity. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. Available from http://www.technicke-normy-csn.cz/656216-csn-en-iso-3104_4_26430.html (accessed August 2, 2020).
- ÚNMZ. 2014a. ČSN EN ISO 5164 Ropné výrobky - Stanovení detonačních charakteristik motorových paliv - Výzkumná metoda. Norma ČSN EN ISO 5164. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. Available from http://www.technicke-normy-csn.cz/656161-csn-en-iso-5164_4_95985.html (accessed July 26, 2020).
- ÚNMZ. 2014b. ČSN EN ISO 5163 Ropné výrobky - Stanovení detonačních charakteristik motorových a leteckých paliv - Motorová metoda. Norma ČSN EN ISO 5163. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. Available from http://www.technicke-normy-csn.cz/656197-csn-en-iso-5163_4_95986.html (accessed July 26, 2020).
- ÚNMZ. 2015. ČSN EN 15376 Motorová paliva - Ethanol jako složka automobilových benzínů - Technické požadavky a metody zkoušení. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. Available from http://www.technicke-normy-csn.cz/656511-csn-en-15376_4_96823.html (accessed July 30, 2020).
- ÚNMZ. 2016. ČSN EN 116 Motorová nafta a topné oleje pro vytápění domácností - Stanovení bodu filtrovatelnosti (CFPP) - Metoda postupného ochlazování. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. Available from http://www.technicke-normy-csn.cz/656166-csn-en-116_4_99106.html (accessed August 2, 2020).
- ÚNMZ. 2017a. ČSN EN ISO 2719 Stanovení bodu vzplanutí v uzavřeném kelímku podle Penskyho-Martense. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. Available from http://www.technicke-normy-csn.cz/656064-csn-en-iso-2719_4_501747.html (accessed July 26, 2020).
- ÚNMZ. 2017b. ČSN EN 1839 ED.2 Stanovení mezí výbušnosti a mezní koncentrace kyslíku (LOC) pro hořlavé plyny a páry. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. Available from http://www.technicke-normy-csn.cz/389603-csn-en-1839-ed-2_4_502793.html (accessed July 26, 2020).
- ÚNMZ. 2018a. ČSN EN 590+A1 Motorová paliva - Motorové nafty - Technické požadavky a metody zkoušení. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. Available from http://www.technicke-normy-csn.cz/656506-csn-en-590-a1_4_503992.html (accessed July 29, 2020).

- ÚNMZ. 2018b. ČSN EN 228+A1 Motorová paliva - Bezolovnaté automobilové benziny - Technické požadavky a metody zkoušení. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. Available from http://www.technicke-normy-csn.cz/656505-csn-en-228-a1_4_504002.html (accessed July 30, 2020).
- ÚNMZ. 2019a. ČSN EN ISO 5165 Ropné výrobky - Stanovení cetanového čísla motorové nafty - Motorová metoda. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. Available from http://www.technicke-normy-csn.cz/656162-csn-en-iso-5165_4_508257.html (accessed July 31, 2020).
- ÚNMZ. 2019b. ČSN EN ISO 4264 - Ropné výrobky - Výpočet cetanového indexu paliv na bázi středních destilátů rovnici o čtyřech proměnných. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. Available from http://www.technicke-normy-csn.cz/656187-csn-en-iso-4264_4_507047.html (accessed August 2, 2020).
- ÚNMZ. 2019c. ČSN EN ISO 12156-1 Motorová nafta - Odhad mazivosti za použití přístroje s vysokofrekvenčním vratným pohonem (HFRR) - Část 1: Zkušební metoda. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. Available from http://www.technicke-normy-csn.cz/656113-csn-en-iso-12156-1_4_508881.html (accessed August 2, 2020).
- ÚNMZ. 2020. ČSN EN ISO 3015 Ropa a ropné výrobky z přírodních nebo syntetických zdrojů - Stanovení bodu zákal. Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví. Available from http://www.technicke-normy-csn.cz/656160-csn-en-iso-3015_4_509161.html (accessed August 2, 2020).
- Uslu S, Aydın M. 2020. Effect of operating parameters on performance and emissions of a diesel engine fueled with ternary blends of palm oil biodiesel/diethyl ether/diesel by Taguchi method. *Fuel* **275**:117978.
- Vacek Z. 2009. V lihovém opojení aneb Hluboké kořeny paliva E85. Available from <https://veteran.auto.cz/clanek/112/v-lihovem-opojeni-aneb-hlubo-ke-koreny-paliva-e85> (accessed August 1, 2020).
- Váchová V, Vozka P. 2015. Processing of vegetable oils to diesel fuel (in Czech). *Paliva* **7**:66–73.
- Vásquez MC, Silva EE, Castillo EF. 2017. Hydrotreatment of vegetable oils: A review of the technologies and its developments for jet biofuel production. *Biomass and Bioenergy* **105**:197–206.
- Vo C, Charoenphonphanich C, Karin P, Susumu S, Hidenori K. 2018. Effects of variable O₂ concentrations and injection pressures on the combustion and emissions characteristics of the petro-diesel and hydrotreated vegetable oil-based fuels under the simulated diesel engine condition. *Journal of the Energy Institute* **91**:1071–1084.
- Vráblík A. 2016. Vliv doby skladování na účinek aditiv pro úpravu nízkoteplotních vlastností motorové nafty. *Paliva*:84.
- Vrtiška D. 2014. Kvalita paliv pro vznětové motory: vliv na provoz vozidel a emise polutantů, kontrola jakosti. *Paliva*:90.

- Wall, Harwood, Demain, editors. 2008. Bioenergy. American Society of Microbiology. Available from <http://www.asmscience.org/content/book/10.1128/9781555815547> (accessed July 25, 2020).
- Wallner T, Ickes A, Lawyer K. 2013. Analytical Assessment of C2–C8 Alcohols as Spark-Ignition Engine Fuels. Pages 15–26 in SAE-China, FISITA, editors. Proceedings of the FISITA 2012 World Automotive Congress. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. Available from http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-33777-2_2 (accessed July 24, 2020).
- Walter KM, Serrer M-A, Kleist W, Grunwaldt J-D. 2019. Continuous production of higher alcohols from synthesis gas and ethanol using Cs-modified CuO/ZnO/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General* **585**:117150.
- Walther T, François JM. 2016. Microbial production of propanol. *Biotechnology Advances* **34**:984–996.
- Watanabe Y, Umegaki T, Hashimoto M, Omata K, Yamada M. 2004. Optimization of Cu oxide catalysts for methanol synthesis by combinatorial tools using 96 well microplates, artificial neural network and genetic algorithm. *Catalysis Today* **89**:455–464.
- Wood HG. 1981. Metabolic Cycles in the Fermentation by Propionic Acid Bacteria. Pages 255–287 in Estabrook RW, Srere P, editors. *Current Topics in Cellular Regulation*. Academic Press. Available from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780121528188500219> (accessed July 31, 2020).
- Woolcock PJ, Brown RC. 2013. A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas. *Biomass and Bioenergy* **52**:54–84.
- Wu Y, Xie H, Tian S, Tsubaki N, Han Y, Tan Y. 2015. Isobutanol synthesis from syngas over K–Cu/ZrO₂–La₂O₃(x) catalysts: Effect of La-loading. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **396**:254–260.
- Wyman HM, Rittenberg SM. 1996. Talking cure and preverbal period: Developmental facts or genetic fallacies? *Journal of Clinical Psychoanalysis* **5**:1–90.
- Xiang M, Li D, Li W, Zhong B, Sun Y. 2007. Synthesis of higher alcohols from syngas over K/Co/β-Mo₂C catalysts. *Catalysis Communications* **8**:503–507.
- Xu H, Chu W, Shi L, Zhang H, Deng S. 2009. Effect of glow discharge plasma on copper-cobalt-aluminum catalysts for higher alcohols synthesis. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* **37**:212–216.
- Xu H, Zhang Y, Guo X, Ren S, Staempfli AA, Chiao J, Jiang W, Zhao G. 2004. Isoleucine biosynthesis in *Leptospira interrogans* serotype lai strain 56601 proceeds via a threonine-independent pathway. *Journal of Bacteriology* **186**:5400–5409.
- Yang J, Gong A, Li Y, Liu Z, Fang T, Jiang R, Sun H, Qiu L. 2016. The density, viscosity, vapor pressure, melting point and flash point of a liquid propellant: 1-(2-azidoethyl) pyrrolidine. *Fluid Phase Equilibria* **429**:113–118.

- Yesilyurt MK. 2020. The examination of a compression-ignition engine powered by peanut oil biodiesel and diesel fuel in terms of energetic and exergetic performance parameters. *Fuel* **278**:118319.
- Zabed H, Sahu JN, Boyce AN, Faruq G. 2016. Fuel ethanol production from lignocellulosic biomass: An overview on feedstocks and technological approaches. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **66**:751–774.
- Zákony pro lidi. 2001a. 185/2001 Sb. Zákon o odpadech. Available from <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2001-185> (accessed August 2, 2020).
- Zákony pro lidi. 2001b. 56/2001 Sb. Zákon o podmínkách provozu vozidel na pozemních komunikacích. Available from <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2001-56> (accessed July 23, 2020).
- Zákony pro lidi. 2003. 353/2003 Sb. Zákon o spotřebních daních. Available from <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2003-353> (accessed July 23, 2020).
- Zákony pro lidi. 2006. 311/2006 Sb. Zákon o pohonných hmotách. Available from <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2006-311> (accessed July 23, 2020).
- Zákony pro lidi. 2012a. 201/2012 Sb. Zákon o ochraně ovzduší. Available from <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2012-201> (accessed July 23, 2020).
- Zákony pro lidi. 2012b. 165/2012 Sb. Zákon o podporovaných zdrojích energie a o změně některých zákonů. Available from <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2012-165> (accessed July 24, 2020).
- Zákony pro lidi. 2018. 189/2018 Sb. Nařízení vlády o kritériích udržitelnosti biopaliv a snižování emisí skleníkových plynů z pohonných ... Available from <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2018-189> (accessed July 23, 2020).
- Zákony pro lidi. 2020. 48/2020 Sb. Zákon, kterým se mění zákon č. 311/2006 Sb., o pohonných hmotách a čerpacích stanicích pohonných hmo... Available from <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2020-48> (accessed July 23, 2020).
- Zedtwitz P v., Petrasch J, Trommer D, Steinfeld A. 2006. Hydrogen production via the solar thermal decarbonization of fossil fuels. *Solar Energy* **80**:1333–1337.
- Ziolkowska JR. 2020. Biofuels technologies: An overview of feedstocks, processes, and technologies. Pages 1–19 *Biofuels for a More Sustainable Future*. Elsevier. Available from <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128155813000014> (accessed July 29, 2020).
- Zöldy M, Török Á. 2015. Road Transport Liquid Fuel Today and Tomorrow: Literature Overview. *Periodica Polytechnica Transportation Engineering* **43**:172–176.