

Česká zemědělská univerzita v Praze

Technická fakulta



**Standardizace Fischer-Tropschových produktů
v automobilových benzínech**

Diplomová práce

Vedoucí práce: doc. Ing. Vlastimil Altmann, Ph.D.

Autor práce: Bc. Šárka Výborná

PRAHA 2021

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Technická fakulta

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Šárka Výborná

Procesní inženýrství
Technika a technologie zpracování odpadů

Název práce

Standardizace Fischer-Tropschových produktů v automobilových benzínech

Název anglicky

Standardization of Fischer-Tropsch products into motor gasoline

Cíle práce

Cílem práce je, na základě analýzy kvalitativních parametrů směsného automobilového benzínu s přídavkem Fischer – Tropschových produktů vzniklých z odpadních surovin na bázi lignocelulózy, charakterizovat a určit vhodný směsný poměr přídavku FT produktů do automobilového benzínu bez obsahu biosložky.

Metodika

1. Úvod
2. Současný stav řešené problematiky.
3. Cíl práce a použité metody
4. Vlastní práce – zpracování a vyhodnocení dat z experimentálního měření
5. Diskuse a doporučení pro praxi
6. Závěr
7. Seznam použité literatury

Doporučený rozsah práce

50 – 60 stran

Klíčová slova

palivo, automobilový benzín, alternativní palivo, zplyňování odpadní biomasy, Fischer–Tropschova syntéza

Doporučené zdroje informací

- ALTMANN,V,VACULÍK,P.,MIMRA, M.: (2010). Technika pro zpracování komunálního odpadu, ČZU Praha, Powerprint s.r.o., ISBN 978-80-213-2022-2, 1. vydání, 120 s.
- ERSHOV, Mikhail A., Dmitriy A. POTANIN, Ekaterina V. GRIGORIEVA, Tamer M. M. ABDELLATIEF a Vladimir M. KAPUSTIN. Discovery of a High-Octane Environmental Gasoline Based on the Gasoline Fischer–Tropsch Process. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2020, 34(4), 4221-4229. ISSN 0887-0624.
- ERSHOV, Mikhail, Dmitriy POTANIN, Alyona GUESEVA, Tamer M.M. ABDELLATIEF a Vladimir KAPUSTIN. Novel strategy to develop the technology of high-octane alternative fuel based on low-octane gasoline Fischer-Tropsch process. *Fuel*. 2020, 261 p. ISSN 00162361.
- SCHULZ, Hans, Kenji YAMAJI, Ekaterina V. GRIGORIEVA, Tamer M. M. ABDELLATIEF a Vladimir M. KAPUSTIN. Short history and present trends of Fischer–Tropsch synthesis. *Applied Catalysis A: General*. 1999, 186(1-2), 3-12. ISSN 0926860X.
- TAKESHITA, Takayuki, Kenji YAMAJI, Ekaterina V. GRIGORIEVA, Tamer M. M. ABDELLATIEF a Vladimir M. KAPUSTIN. Important roles of Fischer–Tropsch synfuels in the global energy future. *Energy Policy*. 2008, 36(8), 2773-2784. ISSN 03014215.
- ZHU, Chunxiang, George M. BOLLAS, Alyona GUESEVA, Tamer M.M. ABDELLATIEF a Vladimir KAPUSTIN. Gasoline selective Fischer-Tropsch synthesis in structured bifunctional catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018, 235 p. ISSN 09263373.
-

Předběžný termín obhajoby

2020/2021 LS – TF

Vedoucí práce

doc. Ing. Vlastimil Altmann, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra využití strojů

Elektronicky schváleno dne 11. 1. 2021

doc. Ing. Petr Šařec, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 13. 1. 2021

doc. Ing. Jiří Mašek, Ph.D.

Děkan

V Praze dne 14. 03. 2021

Čestné prohlášení

„Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma: Standardizace Fischer-Tropschových produktů v automobilových benzínech vypracovala samostatně a použil/a jen pramenů, které cituji a uvádím v seznamu použitých zdrojů.

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

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

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

V Praze dne _____

Podpis _____

Poděkování

Tímto bych ráda poděkovala panu doc. Ing. Vlastimilovi Altmanovi, Ph.D. za jeho vstřícnost, trpělivost a jeho odborné vedení. Dále bych touto cestou chtěla poděkovat panu Ing. Aleši Vráblíkovi a panu Ing. Radku Černému za cenné rady a připomínky při zpracování této diplomové práce.

Tato diplomová práce vznikla v rámci projektu COMSYN. Tento projekt byl financován z Rámcového programu EU pro výzkum a inovace Horizont 2020 na základě grantové dohody č. 727476.

Standardizace Fischer-Tropschových produktů v automobilových benzínech

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá možnostmi nahrazení ethanolu 1. generace ve směsném automobilovém benzínu Fischer–Tropschovou frakcí, která vzniká z odpadních surovin na bázi lignocelulózy. K dosažení nastaveného cíle je nutné vytvořit takovou směs FT řezu a automobilového benzínu, aby výsledek odpovídal platné normě pro automobilový benzín ČSN EN 228+A1.

V teoretické části této práce je popsán současný stav řešené problematiky, a to v návaznosti na popis teorií o původu ropy, historie vývoje jejího zpracování a využití. V této části je popsána i legislativní úprava v oblasti motorových a alternativních paliv, a to jak v české, tak v evropské legislativě. Zásadní část rešerše tvoří popis výroby a následného využití paliva na bázi FT syntézy.

V praktické části diplomové práce je vytvořeno několik zkušebních směsí upraveného FT produktu a bezolovnatého automobilového benzínu. Modelové směsi jsou testovány v laboratorních podmínkách a výsledky konfrontovány s relevantními normami. V konečné fázi je zjištěno, že normám odpovídá směs do 3 % obj. FT produktu. Při překročení tohoto objemu by byla pravděpodobně vyžadována úprava spalovacích motorů nebo by bylo nutné využít vhodná aditiva ke zvýšení oktanového čísla. Z environmentálního hlediska se tento objem příměsi jeví jako významný.

Klíčová slova: ropa, automobilový benzín, biopalivo, Fischer-Tropschova syntéza

Standardization of Fischer-Tropsch products into motor gasoline

Summary

The thesis deals with the possibilities of replacing 1st generation ethanol in blended automotive gasoline with Fischer-Tropsch fraction, which is produced from lignocellulose-based waste feedstock. In order to achieve the set goal, it is necessary to create such a mixture of FT cut and automotive gasoline that the result corresponds to the current standard for automotive gasoline CSN EN 228+A1.

In the theoretical part of this thesis, the current state of the problem is described, following the description of theories on the origin of crude oil, the history of its processing and use. In this part, the legislative regulation in the field of motor and alternative fuels, both in Czech and European legislation, is also described. The essential part of the research is a description of the production and subsequent use of fuel based on FT synthesis.

In the practical part of the thesis several test mixtures of modified FT product and unleaded automotive gasoline are created. The model blends are tested under laboratory conditions and the results are confronted with relevant standards. At the final stage, it is found that a blend of up to 3 % vol. FT product. Above this volume, it is likely that combustion engine modifications would be required or the use of octane boosting additives would be necessary. From an environmental point of view, this volume of admixture appears to be significant.

Keywords: petroleum, gasoline, biofuel, Fischer-Tropsch synthesis

Obsah

1	Úvod.....	1
2	Současný stav řešené problematiky	2
2.1	Teorie o vzniku ropy	2
2.2	Složení ropy	3
2.2.1	Hustota ropy	4
2.3	Základní zpracování ropy	5
2.3.1	Atmosférická destilace	6
2.3.2	Štěpné procesy rafinérských produktů	8
2.3.3	Automobilový benzín	10
2.4	Legislativa motorových paliv, biopaliv a alternativních paliv	12
2.4.1	Směrnice Evropského parlamentu a rady a nařízení komise.....	12
2.4.2	Podpora biopaliv.....	14
2.5	Alternativní paliva a biopaliva.....	16
2.6	Typy vybraných biopaliv a alternativních paliv	18
2.7	Fischer-Tropschova syntéze	21
2.7.1	Chemické procesy při Fischer-Tropschově syntéze	22
2.7.2	Proces výroby syntézního plynu.....	25
2.7.3	Reaktory pro FT syntézu	26
2.7.4	Produkty Fischer-Tropschovy syntézy	29
2.7.5	Proces úpravy produktu po FT syntéze	31
3	Cíl a metodika práce	33
3.1	Cíl práce	33
3.2	Metodika práce	33
3.2.1	Přehled použitých chemikálií	34
3.2.2	Příprava směsí FT řezu s automobilovým benzínem.....	34
4	Zpracování a vyhodnocení dat z experimentálního měření	42
4.1	Destilační křivka	42
4.2	Simulovaná vysokoteplotní destilace.....	44
4.3	Ostatní fyzikálně-chemické vlastnosti směsí	45
4.3.1	Index lomu	45
4.3.2	Hustota.....	47
4.3.3	Teplota vylučování parafinů a bod tekutosti	48

4.3.4	Tlak par.....	49
4.3.5	Stanovení barvy	50
4.3.6	PIONA	51
4.3.7	Oktanové číslo	53
4.3.8	Elementární analýza vzorků (C, H, S, N).....	53
5	Diskuse.....	56
6	Závěr.....	58
7	Seznam použité literatury.....	60
	Seznam obrázků.....	64
	Seznam tabulek.....	65
	Seznam použitých zkratk	66

1 Úvod

Ropa vznikla pod povrchem Země před miliony lety, člověk si však uvědomuje její existenci, užitečnost a hodnotu pouze několik málo let. I přesto se na této surovině za tak krátký čas stalo lidstvo závislé. Dnes jsme závislí na ropných produktech nejen v přepravě, vytápění a výrobě elektřiny, ale také v zemědělství a textilním průmyslu, při výrobě plastů, munice a léků a tisíců dalších položek, které každý den považujeme za samozřejmost. Ropa se tvoří geochemickými procesy. Tvoří se tedy neustále, to však ale neznamená, že se každý den tvoří miliony tun ropy. V geologickém čase ropa vzniká v rozmezí několika milionů let, z hlediska lidského času se tudíž jedná o neobnovitelný zdroj. Musíme si tedy položit zásadní otázku, kolik ropy lidstvu ještě zbývá? Na tuto zdánlivě jednoduchou otázku dnes neexistuje jednoznačná odpověď. Existuje řada důvodů například, že jsou stále nacházena nová naleziště, ropní magnáti lžou o stavu svých zásob a také existuje několik skupin teorií o vzniku černého zlata. Můžeme tedy říct, že existují dvě skupiny lidí optimisté a pesimisté. Zatímco podle pesimistických odhadů vystačí lidstvu zásoby ropy pouze na několik desetiletí, optimisté mluví o několika stovkách či tisících let nebo dokonce o tom, že ropa nikdy nedojde. I když se názory liší, vědci se snaží předejít problémům v případě, že by ropa došla a postupně nahrazují ropu jinou surovinou nebo technologií. Příkladem mohou být alternativní biopaliva, není však jednoduché nahradit surovinu, kterou je relativně snadné a levné vyrobit. S tím je spojená i její velká variabilita a různé druhy aplikace.

Využití alternativních paliv je zatím spojeno s řešením dlouhé řady otázek, například jestli existuje dostatečná infrastruktura, jaké jsou konstrukční dopady na vozidlo. Dále se řeší legislativa orientovaná na všechny prvky systému alternativních paliv, včetně nastavení dotační politiky, vytvoření odpovídajících standardů, vyrovnání se s nejrůznějšími lobbistickými tlaky, a především vyšší cenou. Po zkušenostech s první generací biopaliv bylo rozhodnuto, že budoucí přísady do paliva nesmějí pocházet z potravinářských plodin. Odborníci v chemické průmyslu mezitím našli náhražku, která by mohla splnit nařízení o emisních úsporách, tedy obnovitelný zdroj rostlinného původu. Jedná se převážně o zpracovaný odpad z těžby dřeva, jako špičky stromů, kmeny a větve. Nyní se tedy největší důraz klade na již známý postup zplyňování vstupního materiálu na oxid uhelnatý a jeho následné zkapalnění pomocí Fischer-Tropschovy syntézy na syntetická paliva. Zatím tato technologie cenou převyšuje zpracování fosilních paliv, i přesto její rozvoj stále pokračuje, protože v biopalivech je budoucnost.

2 Současný stav řešené problematiky

Obsahem této kapitoly jsou zejména informace o vzniku, složení a zpracování ropy a automobilových benzínů jako takových. V další podkapitole následuje seznam platné evropské a české legislativy pro oblast biopaliv a alternativních paliv. Důležitá je i další podkapitola pojednávající o jednotlivých generacích biopaliv a alternativních paliv. V poslední části je detailněji popsán proces FT syntézy a další související problematika.

2.1 Teorie o vzniku ropy

O vzniku ropy existuje hned řada teorií, avšak pro každou skupinu teorií o vzniku ropy existují argumenty vyvracející jejich správnost. Navzdory obrovským výzkumům a studiím, jsou nejvíce rozšířené dvě teorie; organický a anorganický původ. [1]

Někteří vědci věří, že se ropa podle organické teorie začala formovat již před miliony lety, a to z jednobuněčných organismů, které se vznášejí v oceánech, tedy z planktonu a malých živočichů. Tyto organismy se postupně hromadily na dně oceánů společně s dalším sedimentem. Plankton se poté vlivem tlaku a tepla přeměnil nejprve na kerogen, ten pak na živice a ty následně na ropu a zemní plyn. Postupně ropa migrovala do pórovitějších a prostupnějších hornin, jako je například pískovec, kde se nakonec zachytila. [1, 2]

Anorganický vývoj ropy má dlouhou historii sahající až do počátku ropného průmyslu. Tento vývoj vedl ke vzniku řady variant, z nichž nejdůležitější jsou uvedeny níže:

- 1) Teorie karbidů těžkých kovů – objevitelem této teorie byl ruský vědec D.I. Mendělejev, podle něhož vzniká ropa spontánní chemickou reakcí mezi přehřátou párou a karbidy těžkých kovů, hluboko pod zemským povrchem, za přítomnosti vysokých tlaků. Pro tuto teorii hovoří fakt, že astronomové dokázali přítomnost organických molekul i mimo Zemi, kde žádný organický život nikdy neexistoval. [1,3]
- 2) Mlhovinová hypotéza – v roce 1890 N.V. Sokoloff navrhl teorii kosmického původu ropy, ve které trval na tom, že uhlovodíky v ropě existují již od raného stádia vzniku vesmíru, protože v meteoritu se nachází stopové množství metanu. [1]
- 3) Vulkanická teorie – podle této teorie dochází v oblastech ropných vrtů k vulkanickým erupcím, kdy jsou ve vulkanických plynech přítomny uhlovodíky. [1]

- 4) Odplynění pomocí zemětřesení – teorie je založena na neustálých pohybech zemských desek – podél zlomů, které způsobují odplyňování. Oxid uhličitý rozpuštěný ve vodě hluboko pod zemí tak reaguje s alkalickými kovy za vzniku acetylenu a poté ropy. [1]

2.2 Složení ropy

Ropa je složená ze široké škály uhlovodíků a jiných uhlovodíkových derivátů obsahující různá množství (uvedeno na obrázku 1) síry, dusíku, kyslíku a v malé míře i organické a anorganické soli obsahující kovy, které se mohou velmi lišit svojí těkavostí, měrnou hmotností a viskozitou. Sloučeniny obsahující kov, převážně vanad a nikl, se obvykle vyskytují ve viskóznějších ropách, které následně mohou způsobovat problémy během zpracování suroviny. Různé zdroje ropy vykazují různá složení, avšak hlavní druhy uhlovodíků (alkany, cykloalkany, areny a složitější uhlovodíky jako jsou asfaltény) se nacházejí ve všech zdrojích ropy. [4]

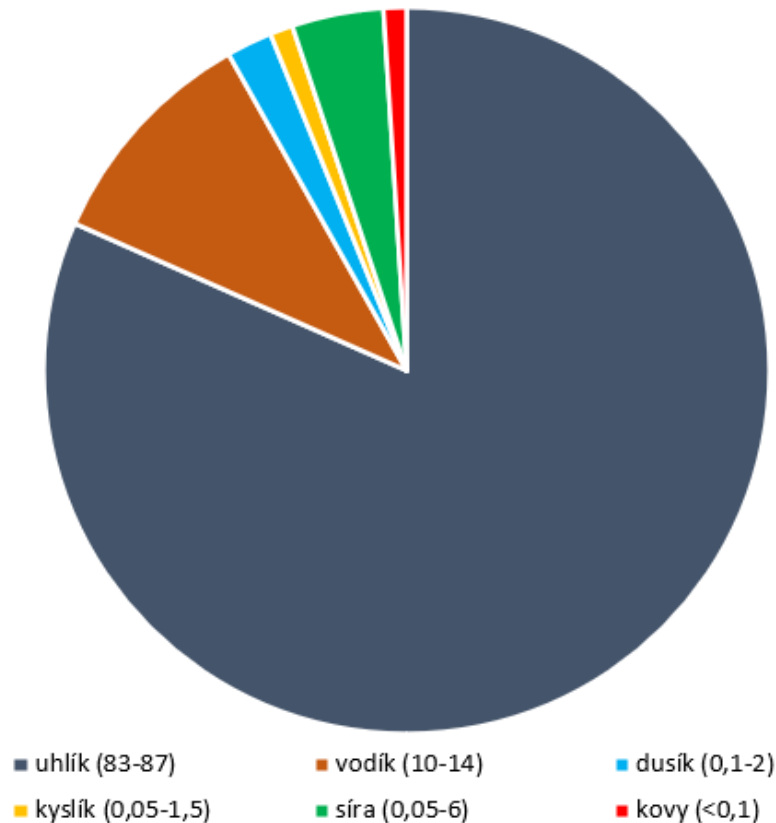
Alkany známé také jako parafíny, jsou nasycené uhlovodíky s přímými nebo rozvětvenými řetězci, které obsahují pouze uhlík a vodík. Obecně se dá říci, že mají od 5 do 40 atomů uhlíku na molekulu, i když ve směsi mohou být přítomna stopová množství kratších nebo delších molekul. Je dáno, že v případě prvních dvaceti nerozvětvených alkanů, se rafinuje pentan až oktan na benzín, nonan až hexadekan na motorovou naftu a letecký petrolej. Alkany s více než 16 atomy uhlíku lze rafinovat na topný olej a mazací olej. Produkty s vyšším počtem uhlovodíků jsou dále zpracovány na hodnotnější produkty. Naopak nejjednodušší alkany ty, které mají čtyři a méně uhlíků, jsou při pokojové teplotě v plynném stavu. [4]

Cykloalkany jsou nasycené uhlovodíky, které mají jeden nebo více uzavřených uhlovodíkových řetězců, ke kterým jsou připojeny atomy vodíků. Cykloalkany mají podobné vlastnosti jako alkany, ale mají vyšší teploty varu a o 2 atomy vodíku méně než vzorec alkanů.

Strukturním jádrem arenů je molekula benzenu, kdy je šest uhlíkových atomů vázáno v rovinném kruhu. Ke každému uhlíku je připojen ve stejné rovině atom vodíku. Každý uhlovodík, který obsahuje alespoň jedno benzenové jádro, se počítá mezi areny bez ohledu na počet, velikost a strukturu substituentů. [4]

Složení ropy se liší zdroj od zdroje, dokonce i základní elementární složení ropy vykazuje malé odchylky v případě, že ropa pochází ze stejného zdroje, pouze je uložena v odlišných ložiskách hornin. [5]

Obrázek 1 - Grafické vyjádření základního složení ropy [%]



Zdroj: [6]

2.2.1 Hustota ropy

Hustota je důležitá vlastnost ropy a látek z ropy. Nejenže umožňuje přepočty váhy a objemu, ale je také nepřímým ukazatelem chemického složení a kvality. Proto se ze všech měření jednodušších vlastností, jako je bod vzplanutí, tlouak par a viskozita, stala hustota jednou z nejdůležitější a často využívaných fyzikálních vlastností používaných v ropném průmyslu. [7]

Z obvyklých jednotek se v americké literatuře používá tzv. gravity měřená ve stupních API (zkratka American Petroleum Institute). Tato hodnota má usnadnit srovnání jednoho uhlovodíku s druhým. Stanovení hustoty API, je měřítkem toho, jak je ropa těžká nebo lehká v porovnání s vodou. Jestliže hustota API je větší než 10, je lehčí a plave na vodě, pokud je menší než 10, je těžší. Hustota API je tedy inverzní míra hustoty ropné kapaliny ve srovnání s hustotou vody. Přestože hustota API je matematicky bezrozměrná veličina, označuje se ve stupních a určování se provádí pomocí hustoměru. Hodnoty hustoty API jsou uvedeny v tabulce 1. [7]

Tabulka 1 - Hodnoty hustoty jednotlivých frakcí [$^{\circ}$ API]

Frakce	Hustota
Benzín	70 - 59,2
Těžký benzín, petrolej	59,2 - 40,7
Těžký petrolej, plynový olej	40,7 - 27,3
Těžké oleje	27,3 - 10,0
Asfalty	10,0 - 0

Zdroj: [8]

Příkladem použití hustoty API v ropném průmyslu je výpočet přibližného počtu barelů na metrickou tunu pro danou ropu.

Mezi základní technologické charakteristiky ropy patří i hustota stanovená při teplotě 20 °C, která se pohybuje mezi 0,61-1,05 g.cm⁻³. Celková hustota ropy je dána proporcemi jednotlivých uhlovodíků ve směsi. Lehké ropy obsahují více uhlovodíků s kratšími řetězci, zatímco těžké ropy obsahují více sloučenin s dlouhými řetězci. Například nejtěžší ropy nelze získávat pomocí tradičních vrtů, ale je nutné ropu dolovat.

2.3 Základní zpracování ropy

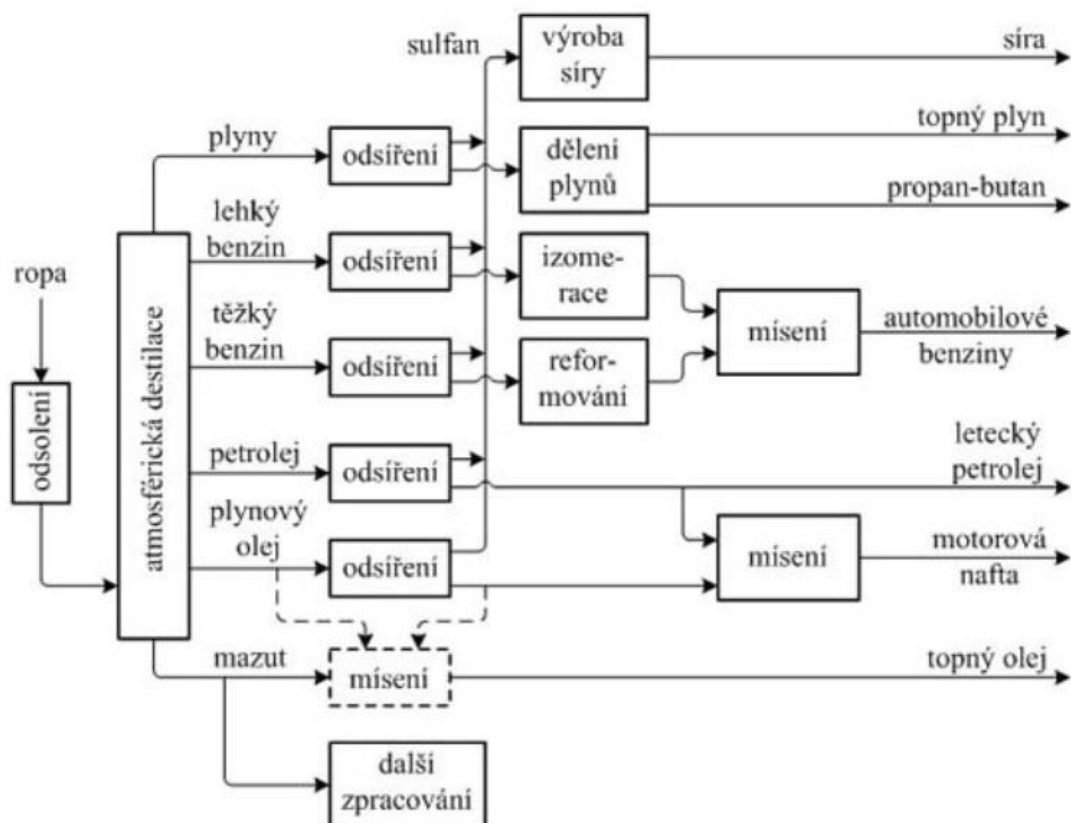
Aby bylo možné ropu po vytěžení dále distribuovat je nutné ropu různými způsoby, podle složení a podle kvality a kvantity, zpracovat. Stručně řečeno, rafinace ropy je oddělení jednotlivých složek uhlovodíků podle jejich bodu varu.

Celý proces lze rozdělit na pět základních oblastí:

- 1) Destilace – oddělení surové ropy v atmosférické nebo vakuové koloně na skupiny uhlovodíkových sloučenin o různém bodu varu.
- 2) Štěpné procesy – změna velikosti nebo struktury uhlovodíkových molekul. Mezi tyto procesy patří termické a katalytické krakování, izomerace, polymerace, alkylace a katalytické reformování.
- 3) Zpracovatelské procesy – zahrnují odstranění nebo separaci aromatických látek, naftenů a nežádoucích látek. Mezi procesy patří chemická a fyzikální separace, např. absorpce, odsolování, sušení, odparafinování, sladění, rafinace rozpouštědly.
- 4) Formování a míchání – tedy kombinování uhlovodíkových frakcí, přísad a dalších složek za účelem výroby produktů se specifickými vlastnostmi.
- 5) Další rafinérské procesy – odstranění kyselé vody, čištění odpadních vod, chlazení, skladování a manipulace s produktem, výroba vodíku. [9]

Na obrázku 2 je znázorněno zjednodušené blokové schéma obvyklého zpracování frakcí z atmosférické destilace. Rafinérie nezpracovávají pouze čistou ropu. Je možné smíchat různé stupně surového oleje a částečně rafinované suroviny, které jsou skladovány v řadě nádrží, aby splňovaly požadavky a normy rafinérií. Všechny produkty musí být však kombinovatelné.

Obrázek 2 - Blokové schéma obvyklého zpracování frakcí



Zdroj: [10]

2.3.1 Atmosférická destilace

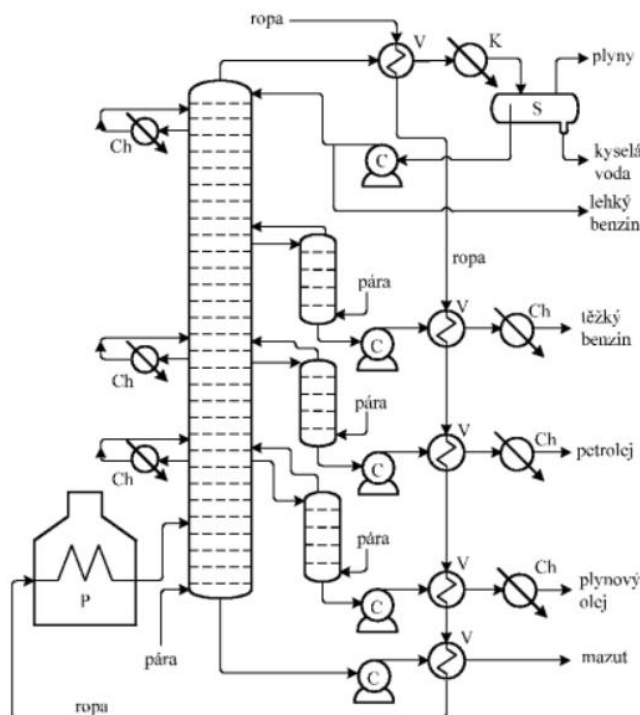
Ropa obsahuje plynné C₁-C₄ uhlovodíky, kapalně uhlovodíky C₅ a vyšší a tuhé uhlovodíky (parafíny, asfalteny). Kromě uhlovodíků obsahuje také sírné, kyslíkaté a dusíkaté sloučeniny. Pro její další využití je třeba tuto bohatou směs rozdělit na užší frakce, k tomu dochází při použití destilace, která se provádí při zvýšeném tlaku cca 0,15 MPa v atmosférické destilační koloně, kde začíná ohřev ve výměnících tepla pomocí předeřátých destilátů odtahových z destilační kolony na 280-300 °C. Schéma celého procesu je znázorněno na obrázku 2. Dále je ohřívána v trubkové peci na 360 °C a přeměrována na nástřikové patro atmosférické kolony. Do spodní části kolony, klesají přes několik destilačních pater kapalně

podíly, kde jsou od nich oddělené pomocí přehřáté vodní páry další lehčí podíly. Na nástřikovém patře se tvoří páry, které stoupají spolu s podíly uvolněnými ve spodní části kolony nahoru, kde projdou několika destilačními patry a rozdělí se na požadované frakce. Hlavou kolony přes výměník tepla do kondenzátoru odchází lehký benzín, vodní pára a plyny, zde zkondenzuje vodní pára a benzínové páry. Ze separátoru se část lehkého benzínu vrací jako zpětný tok na nejvyšší patro kolony a odseparovaná voda je odpouštěna. [10,11]

Znatelnější výtěžek z atmosférické destilace je však v podobě těžkého benzínu, plynového oleje a petroleje. Ty jsou výsledkem boční frakce, kde se pomocí vodní páry vyhánějí těžavější podíly. O jedno patro výše v destilační koloně se hromadí těžké podíly a vodní pára, než se odstraní příslušná frakce. Do zásobních nádrží se vhání přes chladiče a výměníky výrobky zbavené lehčích podílů. Ve spodní části kolony se odebírá mazut. Mazut je možné následně využít při vakuové destilaci a rozdestilovat ho při sníženém tlaku 2 – 10 kPa. Za sníženého tlaku lze dosáhnout snížení bodu varu přítomných sloučenin, takže lze za teplot do 360 – 400 °C vydestilovat z mazutu další frakce. [10]

Mezi zařízení používaná pro destilaci ropy patří trubková pec, destilační kolona, zařízení pro úpravu tlaku, ohřivače, výměníky, chladiče a zařízení pro vytvoření zpětného toku. Příkladem je schéma zařízení pro atmosférickou destilaci, které je zobrazeno na obrázku 3. Na stěnách trubkové pece je žáruvzdorná vyzdívka. Surovina je vyhřívána v trubkovém vedení z oceli. V trubkové peci se spalují plyny nebo kapalná paliva a teplo se do ropy, proudící uvnitř trubek, dodává radiací plamene nebo konvekcí. Trubkové pece mohou mít jednostranný nebo dvoustranný ohřev, někdy se používají bezplamenné hořáky. Destilační kolony jsou válcovitá tělesa, nejčastěji se při zpracování ropy používají patrové kolony, kde každé patro je opatřeno přepadem pro odtok kapaliny z vyššího patra na nižší. Složky lehčích par probublávají vrstvou kapaliny na patře směrem vzhůru. Těžší látky z par kondenzují a kondenzačním teplem se naopak uvolňují těžavější látky. Počet pater, potřebný pro rozdělení dané směsi, závisí na rozdílu bodů varu směsi. Základní podmínkou destilace v koloně je přítomnost dvou fází, kapaliny a par. Kapalina stéká shora dolů a setkává se protiproudě se stoupajícími parami. Tok kapaliny v koloně se vytváří tím, že se část destilátu vrací do kolony, tzv. zpětným tokem. Příkladem destilační kolony je například atmosférická kolona, která pracuje s nepatrně zvýšeným tlakem. Vakuová kolona naopak pracuje za sníženého tlaku 2 - 10 kPa. [8]

Obrázek 3 - Schéma atmosférické destilace ropy (C – čerpadlo, S – separátor, K – kondenzátor, P – trubková pec, V – výměník tepla, Ch – chladič)



Zdroj: [10]

2.3.2 Štěpné procesy rafinérských produktů

Zájem o alternativní paliva a elektromobily stále stoupá, avšak roste také spotřeba ropy, zejména v důsledku rostoucí poptávky po benzínech a středních destilátech, které se používají převážně jako pohonné hmoty. Z toho vyplývá, že největší poptávka je právě po lehkých frakcích, kterých je tedy nedostatek a vzniká tak přebytek těžkých frakcí. Příkladem může být procentuální zastoupení jednotlivých frakcí získaných z atmosférické destilace ruské ropy REB je vidět v tabulce 2. Z velké části převažuje mazut, takový přebytek je možné řešit přeměnou těžkých frakcí na lehké, který se uskutečňuje pomocí štěpných (krakovacích) procesů. [10]

Tabulka 2 - Výtěžek frakcí při atmosférické destilaci ruské ropy REB [hm. %]

Produkt	Výtěžek
Plyny	0,2
Benzín	22,9
Petrolej	13,7
Plynový olej	16,7
LTO	2,7
Mazut	43,7
Celkem	100

Zdroj: [10]

Štěpné procesy lze rozdělit na katalytické krakování, termické krakování a hydrokrakování. Katalytické krakování je nejdůležitější a nejpoužívanější rafinační proces při přeměně těžkých frakcí na cennější benzín a lehké frakce. Termické krakování byl první proces zavedený do rafinérské výroby. Postupem času bylo více nahrazováno katalytickým krakováním. V současné době se termické krakování uplatňuje při štěpení vakuových zbytků pomocí koksování a visbreakingu. [10]

Podstatou je tepelné štěpení výševroucích ropných frakcí při teplotách nad 500 °C v přítomnosti katalyzátoru za vzniku převážně nenasycených a aromatických uhlovodíků, bodem varu náležejících do destilačních křivek benzínu a nafty. [9]

Procesy katalytického krakování, které se dnes používají, se dělí na procesy fluidního katalytického krakování (FCC), které používají fluidní vrstvu katalyzátoru, a procesy termoforového katalytického krakování (TCC), které používají pohyblivé lože katalyzátoru. V současnosti většina procesů katalytického krakování patří mezi procesy FCC. Průběh procesů je podobný, surovina se předeřeje v sérii výměníků teplem z frakční kolony. Smísí se s těžkým cirkulačním olejem a vede se do reaktoru, kde se setká s katalyzátorem. Tím dojde ke krakovací reakci. Co se týče procesů TCC je předeřtá surovina společně s plynovým olejem nastříkovaná do reaktoru naplněného krakovacím katalyzátorem. Při průchodu ložem katalyzátoru se nástřík rozloží na štěpné produkty a koks. Výsledné produkty jsou z reaktoru vedeny na frakcionaci, kde jsou rozděleny na požadované frakce. [9]

Lehké frakce produkované katalytickým krakováním obsahují více alkenů než při produkování termickým krakováním. Stejně tak mají lehké frakce větší poměr H/C než těžké frakce, ze kterých se mají vyrobit. Při hydrokrakování se H/C poměr reakčních produktů zvětšuje dodáváním vodíku, přičemž u katalytických procesů se naopak z reakčních produktů odebírá produkt s velkým obsahem uhlíku, např. koks, který zůstává na povrchu krakovacího katalyzátoru a rychle snižuje jeho aktivitu. Pro udržení této aktivity je zapotřebí spalovat usazený koks. Ve výsledku v jednotce probíhají dva procesy, endotermický tj. krakovací reakce a exotermický tj. regenerační proces. Při tepelné bilanci se využívá regenerační teplo pro ohřátí suroviny na reakční teplotu. [9]

Výhodou katalytického krakování je vznik benzínu, který je podstatně vyváženější po stránce rozložení oktanového čísla než směs primárního destilátu, díky větším oktanovým číslům olefinů v podílu destilujícím do 100 °C. Na druhou stranu je nevýhodou fakt, že se snižuje odolnost proti klepání. [9]

2.3.3 Automobilový benzín

Bezolovnaté automobilové benzíny jsou směsí uhlovodíků vroucích v rozmezí 30 až 215 °C získané z ropy destilací a dalšími zušlechťujícími technologickými postupy. Je složen především z nearomatických uhlovodíků získávaných frakční destilací ropy, s přídavkem isooktanu nebo aromatických uhlovodíků toluenu a benzenu ke zvýšení oktanového čísla a dále mohou obsahovat přísady zvyšující užité vlastnosti jako např. kyslíkaté složky, detergentní, antidetonační, antioxidační aj. přísady. [12]

Základní požadavky na vlastnosti motorového benzínu lze charakterizovat takto:

- má se odpařovat i za nízkých teplot, aby zajistil spuštění motoru i za nepříznivých klimatických podmínek. Odpařování má vzrůstat se stoupající teplotou motoru a sací soustavy, a musí být zajištěno rovnoměrné rozdělení směsi do všech válců,
- nemá obsahovat těžší frakční podíly, které by působily ředění oleje a zvyšovaly škodlivost výfukových plynů,
- musí mít žádoucí spalovací vlastnosti, aby omezil všechny druhy nepravidelného hoření ve spalovacím prostoru,
- aby nepůsobil korozi a měl stálé oktanové číslo, musí obsahovat maximálně 10 mg.kg^{-1} síry, to je také potřebné pro čistotu ovzduší,
- nesmí obsahovat pryskyřice, aby se nezanášel karburátor a ventily a netvořily se úsady v sacím potrubí,
- musí být dokonale stabilní, aby snesl dlouhé skladování bez změny vlastností. [13]

Benzín je směs mnoha různých uhlovodíků, které se liší podle toho, jakým způsobem jsou jejich atomy vodíku a uhlíku navzájem vázány, a tím i podle způsobu, jak reagují při spalování. Uhlovodíky mají také v porovnání s jinými běžnými látkami velkou vnitřní energii, kterou mění spálením na teplo; pokud se dokonale spálí, vznikne z nich vodní pára a kysličník uhličitý, zatím je však dokonale spálit neumíme. Výhoda velké výhřevnosti uhlovodíkových paliv se projevuje pouze na spotřebě paliva, ne však na výkonu motoru z daného objemu válců. Tedy záleží na výhřevnosti směsi paliva se vzduchem, která je prakticky u všech používaných paliv stejná. V tabulce 3 je znázorněno, že alkoholová paliva mají například podstatně menší výhřevnost, potřebují však ke svému spálení mnohem méně vzduchu, takže se rozdíl vyrovná. Velké výparné teplo alkoholových paliv se příznivě projevuje také značným zlepšením plnění válce. To je jednou z příčin používání alkoholových paliv ve speciálních motorech. [13]

Tabulka 3 - Výhřevnost a výparná tepla paliv

Palivo	Výhřevnost [kJ.kg⁻¹]	Směs se vzduchem [kJ.m⁻³]	Výparné teplo [kJ.kg⁻¹]
Benzín	43 680	3 360	315
Benzen	40 320	3 520	395
Ethanol	26 880	3 320	856
Methanol	18 730	3 150	1 090

Zdroj: [13]

Oktanové číslo je jedna ze základních charakteristik automobilových benzínů, vyjadřující odolnost paliva vůči detonačnímu spalování (tzv. klepání) při kompresi ve válci zážehového spalovacího motoru. Oktanové číslo paliva vyjadřuje procentuální obsah isooktanu ve směsi s n-heptanem. Čistý n-heptan má definicí určeno oktanové číslo 0, čistý isooktan 100. K určení oktanového čísla paliva se používají dva různé výkonnostní testy, které představují výkon benzínového produktu za konkrétních testovacích podmínek. Tyto vlastnosti jsou poté porovnány se směsmi různých poměrů standardních referenčních paliv. Obě metody používají stejný standardní testovací motor, provozní podmínky se však liší. [6]

První měřicí metoda dostala název motorová metoda a otáčky při měření byly stanoveny na 900/min, druhý způsob stanovení je výzkumná metoda při 600 otáčkách za minutu. Test motorové metody je přísnější a využívá se pro simulaci jízdních podmínek na dálnici, zatímco výzkumný test se pokouší simulovat jízdní podmínky ve městě. [6]

2.4 Legislativa motorových paliv, biopaliv a alternativních paliv

Ještě před vstupem do Evropské unie, které proběhlo 1. května 2004, musela ČR jako nový členský stát přizpůsobit svůj právní řád. I po vstupu do EU dochází každoročně k přijetí až stovek norem, které ČR implementuje do svého právního řádu. Logicky tak dochází ke změnám i v oblasti pohonných hmot a alternativních paliv. Už v Kjótském protokolu k Rámcové úmluvě OSN o změně klimatu, který byl přijat v prosinci roku 1997 se 39 zemí zavazuje do konce roku 2012 snížit emise skleníkových plynů nejméně o 5,2 % ve srovnání se stavem v roce 1990. Následně bylo stanoveno druhé kontrolní období, a to do roku 2020 snížit emise o 20 % v porovnání s rokem 1990. [14]

Začlenění těchto požadavků se však netýká pouze jednoho zákona, ale několika zákonů a nařízení vlády, tato skutečnost do jisté míry způsobuje nejednotnost dané legislativa, což může způsobovat chybné provádění nařízení. Proto je tato kapitola věnována právě této problematice.

Zákony a technické normy pro pohonné hmoty:

- 1) Zákon č. 48/2020 Sb. o pohonných hmotách a čerpacích stanicích pohonných hmot
- 2) Vyhláška č. 516/2020 Sb. o požadavcích na pohonné hmoty
- 3) Zákon č. 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší
- 4) Vyhláška č. 133/2010 Sb. o jakosti pohonných hmot a o jejich evidenci
- 5) Nařízení vlády č. 189/2018 Sb. o kritériích udržitelnosti biopaliv a snižování emisí skleníkových plynů
- 6) Zákon č. 17/1992 Sb. o životním prostředí
- 7) ČSN EN 228+A1 – Motorová paliva – Bezolovnaté automobilové benzíny. Technické požadavky a metody zkoušení

2.4.1 Směrnice Evropského parlamentu a rady a nařízení komise

Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2009/28/ES

Směrnice ze dne 11. prosince 2009 o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů, byla několikrát podstatně změněna a přepracována z důvodu přehlednosti. Majoritní cílem pro všechny členské státy je dosažení stanovených 32 % obnovitelných zdrojů z konečné spotřeby energie do roku 2030. Alespoň 14 % tohoto podílu musí zaujmout odvětví dopravy. V rámci tohoto podílu musí příspěvek biopaliv a bioplynu představovat v roce 2022 alespoň 0,2 %, v roce 2025 alespoň 1 % a v roce 2030 alespoň 3,5 %. Dále je nutné snížit procento spotřeby biomasy vyrobené z potravinářských a krmných plodin v dopravě a to na 0 %. Úspory emisí

skleníkových plynů plynoucí z použití kapalných a plyných paliv z obnovitelných zdrojů nebiologického původu používaných v odvětví činí ode dne 1. ledna 2021 alespoň 70 %. Dále směrnice uvádí pravidla výpočtu s ohledem na minimální podíly energie z obnovitelných zdrojů v odvětví dopravy a kritéria udržitelnosti a úspor emisí skleníkových plynů pro biopaliva, biokapaliny a paliva z biomasy. [15]

Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2009/30/ES

Směrnice ze dne 23. dubna 2009 stanoví celounijní normy pro benzin a motorovou naftu používané v osobních automobilech, nákladních vozidlech a jiných terénních vozidlech s cílem chránit lidské zdraví a životní prostředí. Požaduje, aby dodavatelé paliv zkrátily životní cyklus emisí skleníkových plynů z dodávaných paliv. Stejně tak má dopad na míchání alternativních paliv nefosilního původu ve směsích benzínu a motorové nafty používaných v silniční dopravě. Země EU mohou uvádět na trh pouze benzin, který je v souladu se specifikacemi směrnice. [16]

Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2014/94/EU

Směrnice ze dne 22. října 2014 o zavádění infrastruktury pro alternativní paliva. Směrnice určuje vnitrostátní rámec politiky pro rozvoj trhu. Dále popisuje, z čeho lze vyrábět syntetická paliva a jaká syntetická paliva jsou zastupitelná a mohou být přimíchávána do fosilních paliv nebo mohou být používána čistá ve všech stávajících nebo budoucích vozidlech. Proto mohou být tato paliva distribuována, skladována a využívána za pomoci stávající infrastruktury. [17]

Nařízení komise (EU) 2016/646

S ohledem na nařízení Evropského parlamentu a Rady ze dne 20. dubna 2016 o schvalování typu motorových vozidel z hlediska emisí z lehkých osobních vozidel a z užitkových vozidel (Euro 6).

Evropské emisní normy existují již od roku 1993, kdy začalo platit Euro 1. Například aby tehdejší vůz se zážehovým motorem splnil Euro 1, potřeboval být vybaven třicestným řízeným katalyzátorem s kyslíkovou sondou. Aby bylo možné odsouhlasit, že vozidlo splňuje normu Euro 6, je nutné ho podrobit několika základním zkouškám. Každá z uvedených zkoušek je podrobně popsána v předpise č. 83 EHK OSN. Splnění nejnáročnějších emisních limitů jednotliví výrobci řeší konstrukčními prvky. Emisní limity, které jsou uvedeny v tabulce 4, jsou již nyní velmi nízké. Plánovaná norma Euro 7 má však tyto limity ještě snížit, a to od roku 2025. Příkladem může být snížení oxidu dusíku na pouhých 30 mg. [18]

Tabulka 4 - Emisní limity EURO 6

Zážehový motor			Vznětový motor		
Emise	Jednotky	EURO 6	Emise	Jednotky	EURO 6
CO	[mg.km ⁻¹]	1000	NO _x	[mg.km ⁻¹]	80
THC		100	HC+NO _x		170
NO _x		60	CO		500
NMHC		68	PM		5.0
PM		5.0			

Zdroj: [19]

Směrnice Komise 2011/63/EU

Kterou se pro účely přizpůsobení technickému pokroku mění směrnice Evropského parlamentu a Rady 98/70/ES o jakosti benzínu a motorové nafty.

2.4.2 Podpora biopaliv

Podpora se poskytuje ve formě daňového zvýhodnění:

- snížení spotřební daně u vysokoprocenních směsí v poměru obsahu biopaliv, a
- osvobození od spotřební daně u čistých biopaliv.

Podporována jsou tato biopaliva: FAME, FAEE, bioethanol využívaný ve vysokoprocenních směsích biopaliv E85 a E95, SMN30 (směsná motorová nafta obsahující 31 % MEŘO, zbytek tvoří fosilní palivo), ETBE, rostlinný olej a bioplyn. Podmínkou podpory je udržitelnost biopaliv, kterou určuje nařízení vlády č. 189/2018 Sb. Biopaliva splňují kritéria udržitelnost pokud, úspora emisí skleníkových plynů vzniklých během úplného životního cyklu biopaliva oproti fosilním pohonným hmotám činí nejméně:

- 35 % do 31. prosince 2017,
- 50 % od 1. ledna 2018,
- 60 % pro biopaliva uvedená do provozu po 5. říjnu 2015. [20]

Hodnota emisí skleníkových plynů vzniklých během úplného životního cyklu referenční fosilní pohonné hmoty činí 83,8 gCO_{2ekv}/MJ. [20]

Biomasa splňující kritéria udržitelnosti nesmí pocházet z půdy, která měla kde dni 1. ledna 2008 nebo později jeden z uvedených statusů a to: les, oblast s vysoce biologicky rozmanitým travním porostem, půda trvale pokrytá nebo nasycená vodou, plocha o rozloze větší než 1 hektar se stromy vyššími než 5 metrů a rašeliniště. [20]

Při posuzování těchto kritérií není možné hodnotit pouze finální fázi jejich spotřeby ve vozidlech, ale celý „životní cyklus“ zahrnující předcházející fáze produkce zdrojů, výroby paliva a jeho distribuce ke spotřebiteli, tak jak je uvedeno v zákoně. Celé toto komplexní posouzení je možné provést řadou analýz, mezi nejlepší současné studie patří „Well-to-Wheels Analysis of Future Automotive Fuels and Powertrains in the European Context“. Celý výzkum pojednává o bilanci tvorby skleníkových plynů pro klasická motorová paliva, alternativní plynná a kapalná paliva. Kvalitní syntetická motorová paliva vyrobená Fischer Tropschovou syntézou ze zemního plynu představují z hlediska skleníkových emisí celkově vyšší zátěž pro životní prostředí než fosilní motorová paliva, ale stále menší v porovnání se syntetickými palivy z uhlí. Naopak varianta výroby z biomasy je velmi výhodná z hlediska úspory skleníkových plynů. [21]

Zákon č. 353/2003 Sb. o spotřebních daních

Zákon o spotřebních daních č. 353/2003 Sb. určuje předmět daně z minerálních olejů. Povinnost daň přiznat a zaplatit vzniká dnem použití nebo prodeje minerálních olejů a jejich směsí. Základem daně je množství minerálních olejů vyjádřené v 1 000 litrech při teplotě 15 °C. Toto pravidlo neplatí pro těžké topné oleje a pro zkapalněné ropné plyny. Sazby daně jsou stanoveny v tabulce 5. [22]

Tabulka 5 - Sazby daně z minerálních olejů

Text	Sazba daně	Jednotky
Motorové benziny, ostatní benziny a letecké pohonné hmoty. Benzinového typu s obsahem olova do 0,013 g.l ⁻¹ .	12 840	[Kč.1000 l ⁻¹]
Motorové benziny, ostatní benziny a letecké pohonné hmoty. Benzinového typu s obsahem olova nad 0,013 g.l ⁻¹ .	13 710	[Kč.1000 l ⁻¹]
Střední oleje a těžké plynové oleje.	9 950	[Kč.1000 l ⁻¹]
Těžké topné oleje.	472	[Kč.t ⁻¹]
Zkapalněné ropné plyny a zkapalněný bioplyn určené pro pohon motorů.	3 933	[Kč.t ⁻¹]
Zkapalněné ropné plyny a zkapalněný bioplyn používané pro výrobu tepla.	0	[Kč.t ⁻¹]

Zdroj: [22]

2.5 Alternativní paliva a biopaliva

Alternativní paliva známá také jako nekonvenční, jsou veškeré materiály nebo látky, které lze použít jako palivo, kromě konvenčních paliv, jako jsou fosilní paliva (ropa, uhlí a zemní plyn). Mezi výjimky patří také uran a umělá radioizotopová paliva, která jsou vyráběná v jaderných reaktorech.

Přesná definice alternativních paliv pro účely směrnice 2014/94/EU se rozumí: „alternativními palivy“ paliva nebo zdroje 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. Patří mezi ně:

- elektřina,
- vodík,
- biopaliva používané pro dopravu vyráběné z biomasy,
- syntetická a parafinická paliva,
- zemní plyn, včetně biomethanu, v plynné formě (stlačený zemní plyn (CNG)) a ve zkapalněné formě (zkapalněný zemní plyn (LNG)), a
- zkapalněný ropný plyn (LPG) [17].

Biomasou se rozumí biologicky rozložitelná část produktů, odpadů a zbytků biologického původu ze zemědělství (včetně rostlinných a živočišných látek), z lesnictví a souvisejících průmyslových odvětví včetně rybolovu a akvakultury, jakož i biologicky rozložitelná část průmyslových a komunálních odpadů. [23]

Existují tři druhy biopaliv: biopaliva první, druhé a třetí generace. Charakterizují je právě zdroje biomasy, jejich omezení jako obnovitelného zdroje a jejich technologický pokrok.

Biopaliva první generace

Mezi biopaliva první generace lze zařadit ethanol a bionaftu, které jsou vyráběné z biomasy. Nejčastěji se jako vstupní surovina používá cukrová třtina nebo rostlinný olej. Mezi méně využívané suroviny patří syrovátka, ječmen, bramborový odpad a cukrová řepa. Biopaliva první generace se vyrábějí pomocí dobře známých technologií a procesů, jako je fermentace, destilace a transesterifikace. Cukry a škroby se fermentují, aby produkovaly především ethanol, a v menším množství butanol a propanol. Další biopalivo první generace je bionafta, kterou lze produkovat z rostlinného nebo živočišného tuku. Proces zpracování je transesterifikace, který umožňuje výměnu alkoholové nebo kyselé části existujícího esteru za jinou za přítomnosti katalyzátoru. Tato biopaliva symbolizují krok k energetické nezávislosti a odstavení fosilních

paliv kvůli energetické náročnosti. Na jedné straně podporují zemědělský průmysl a venkov prostřednictvím zvýšené poptávky po plodinách. Na druhé straně mají také několik nevýhod. Zvyšují ceny potravin a krmiv pro zvířata, protože biomasou jsou potravinářské plodiny. Mohou mít také negativní dopad na biologickou rozmanitost a zvyšují poptávku na vodu. Biomasa pro biopaliva první generace navíc vyžadují k růstu velké množství půdy, což může přinést omezení dalších plodin. Pokud jde o skleníkové plyny, ve srovnání s fosilními palivy, stále produkují vysoké množství, protože vyžadují velké množství energie k růstu, sběru a zpracování. V neposlední řadě jsou tato paliva ekonomicky nevýhodná. [24]

Biopaliva druhé generace

Mezi zdroje biomasy pro biopaliva druhé generace patří dřevo, organický odpad, potravinový odpad a specifické plodiny z biomasy. Dále také rychle rostoucí stromy, jako je například topol. Biomasa projde sérií chemických, termochemických nebo biochemických reakcí, které uvolní cukry, ze kterých je podobným procesem jako u první generace vyroben ethanol. V případě termochemických reakcí vzniká syntézní plyn. Biopaliva druhé generace řeší mnoho otázek spojených s biopalivy první generace. Řeší problém se zvýšenou poptávkou po potravinářských plodinách, přinášejí také vyšší energetické výnosy. Technologie druhé generace výroby biopaliv je poměrně nevyzrálá, takže má stále potenciál snižovat náklady a zvyšovat efektivitu výroby s tím, jak dochází k vědeckému pokroku. Některé zdroje z nepotravinářské biomasy druhé generace však stále konkurují potravinářským plodinám v případě využívání půdy, takže svět tak čeká těžké rozhodování o tom, kterou plodinu pěstovat. Nevýhodou je, že biomasa vyžaduje větší předúpravu, proto tedy vzniká větší spotřeba energie a materiálů. [24]

Biopaliva třetí generace

A konečně biopaliva třetí generace představují nejlepší možnost pro alternativní paliva, protože nekonkurují potravinám. Stále však existují určité ekonomické a proveditelné problémy. Biopaliva třetí generace využívají jako zdroj energie speciálně upravené plodiny, jako jsou řasy. Z těchto řas dále vzniká olej, který poté lze přeměnit na bionaftu, nebo jej lze rafinovat na jiná paliva jako náhradu paliva na bázi ropy. Biopaliva třetí generace převyšují první a druhou generaci svojí energetickou výtěžností, jsou nízkonákladové a zcela z obnovitelných zdrojů energie. Řasy je schopné pěstovat v oblastech, které nejsou vhodné pro plodiny 1. a 2. generace. Stejně tak se sníží spotřeba sladké vody. Je však důležité provést další

výzkum, který by podpořil pěstování a zpracování této biomasy, tak aby celá metoda byla konkurenceschopná vůči dalším palivům na bázi ropy. [24]

2.6 Typy vybraných biopaliv a alternativních paliv

Ethanol a methanol

Základem výroby ethanolu je alkoholové kvašení. Je to převážně anaerobní proces, při kterém z monosacharidů se šesti uhlíkovými atomy vzniká působením enzymů ethanol a oxid uhličitý. Fermentace probíhá při vhodné kyselosti substrátu (pH4 až pH6) a při vhodné teplotě (27-32 °C), také záleží na druhu kvasinek. Po určité době dojde vlivem působení vznikajícího ethanolu na kvasinky k postupnému zastavení fermentace. Tím je dána maximální dosažitelná koncentrace, která je v běžných podmínkách 12-13 % obj. Po fermentaci následuje destilace, při níž se získává kromě ethanolu, vedlejších produktů a vody také značné množství výpalků. [25]

Ethanol je surovinou pro výrobu ETBE, který se přidává jako komponenta do benzínů. Mezi jeho přednosti patří vysoké oktanové číslo, zvyšují se tak jeho antidetonační schopnosti. Napomáhá snížení emisí CO a uhlovodíků oproti čistému benzínu, dále vyšší výhřevnost a nižší tlak par na rozdíl od původního ethanolu. Také se s benzínem lépe mísí. [25]

Ethanol s ETBE mají velmi nízké cetanové číslo, tzn. že se obtížně vzněcují, z toho vyplývá že není vhodný jako příměs motorové nafty, hlavní využití má stále v zážehových motorech, ve kterých ho lze bez úprav na vozidle používat jako příměs benzínu do zhruba 15 %. Limitujícím faktorem je zde však vysoký obsah kyslíku v ethanolu a normami daný maximální obsah kyslíku v benzínové směsi. Výhodou je, že spaluje čistěji než benzín. Norma s označením ČSN EN 228+A1 specifikuje dva druhy bezolovnatého benzínu: jeden druh s maximálním obsahem kyslíku 3,7 % hm. a maximálním obsahem ethanolu 10 % obj. a druh určený pro starší vozidla, která nejsou garantována k použití bezolovnatého benzínu s vysokým obsahem biopaliva, s maximálním obsahem kyslíku 2,7 % hm. a maximálním obsahem ethanolu 5,0 % obj. Parametry u jednotlivých obsahů jsou zobrazeny v tabulkách 6 a 7. Je-li ethanol použitý jako mísící složka, může obsahovat denaturační činidla, je-li to vyžadováno evropskými a národními předpisy. Tato denaturační činidla jsou povolena za předpokladu, že nepůsobí vedlejší účinky na vozidla a palivové distribuční systémy. [26]

Tabulka 6 - Technické požadavky pro bezolovnatý automobilový benzín

Vlastnost	Jednotky	Bezolovnatý automobilový benzín s maximálním obsahem kyslíku 3,7 % hm.		Bezolovnatý automobilový benzín s maximálním obsahem kyslíku 2,7 % hm.	
		Mezní hodnoty		Mezní hodnoty	
		min.	max.	min.	max.
Oktanové číslo výzkumnou metodou OČVM	[-]	95,0	x	95,0	x
Oktanové číslo výzkumnou metodou OČMM	[-]	85,0	x	85,0	x
Hustota (při 15 °C)	[kg.m ⁻³]	720,0	775,0	720,0	775,0
Obsah síry	[mg.kg ⁻¹]	x	10,0	x	10,0
Vzhled	[-]	čirý		čirý	
Oxidační stabilita	[minuta]	360	x	360	x
Uhlovodíkové složení					
- olefiny	[% obj.]	x	18,0	x	18,0
- aromáty		x	35,0	x	35,0
Obsah benzenu	[% obj.]	x	1,0	x	1,0
Obsah kyslíku	[% obj.]	x	3,7	x	2,7
Obsah kyslíkatých látek					
- methanol		x	3,0	x	3,0
- ethanol		x	10,0	x	5,0
- iso-propylalkohol		x	12,0	x	Objem mísení je omezen na maximální obsah kyslíky 2,7 % hm.
- iso-butylalkohol	[% obj.]	x	15,0		
- terc-butylalkohol		x	15,0		
- ethery (5 nebo více C atomů)		x	22,0		
- jiné kyslíkaté látky		x	15,0		

Zdroj: [26]

Limity pro přidávání jiných kyslíkatých látek uvedených v tabulce 6 se nevztahují na jiné uhlovodíky, jako jsou syntetické uhlovodíky a jiné uhlovodíky z obnovitelných zdrojů, protože tyto složky jsou přípustné v jakémkoli poměru za předpokladu, že konečná směs vyhovuje požadavkům normy EN 228. Společné zpracování obnovitelných surovin v rafinériích je povoleno rovněž za předpokladu, že konečné palivo splňuje požadavky normy EN 228. [26]

Pokud se v České republice přidává do automobilových benzinů ethanol, musí jeho kvalita odpovídat normě ČSN EN 15376. Dále je zakázáno používání olovnatých přísad, ale také používání přísad obsahující sloučeniny sodíku a železa. Obsah manganu je limitován na 2 mg.l⁻¹. Požadavky na těkavost benzinů jsou uvedeny v tabulce 6. [26]

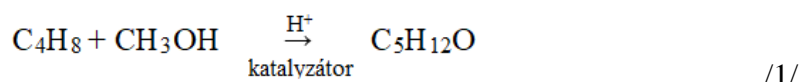
Tabulka 7 - Požadavky na těkavost bezolovnatých automobilových benzinů

Vlastnost	Jednotky	Třída					
		Třída A		Třída C1		Třída D	
		min.	max.	min.	max.	min.	max.
Tlak par (VP)	[kPa]	45,0	60,0	50	80	60,0	90,0
Roční období		1.5. - 30.9.		1.4. - 30.4. a 1.10. - 31.10.		1.11. - 31.3.	

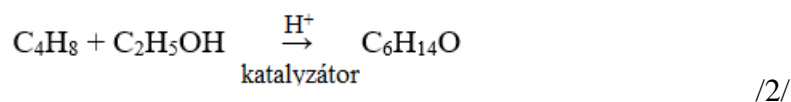
Zdroj: [26]

Methanol byl dříve označován jako dřevní líh, protože vznikal jako vedlejší produkt při výrobě dřevěného uhlí. Význam dřevěného uhlí postupem času poklesl, dnes se nejvíce využívá v dopravě přímo jako palivo, k výrobě paliv (např. FAME, DME) nebo k výrobě aditiv MTBE. MTBE vzniká reakcí isobutenu a methanolu, probíhající na kyselém katalyzátoru už při poměrně nízké teplotě. Výhodou je, že se nemusí používat čistý isobuten, ale mohou být přítomny i další uhlovodíky, protože ty se reakce nezúčastní. MTBE má jako kyslíkatá složka benzínu řadu výhod proti methanolu a lihu. Pokud se místo methanolu použije ethanol, vyrobí se ETBE, který je též vhodnou složkou benzínu a na rozdíl od MTBE je asi ze 47 % složen z kvasného lihu, tj. z obnovitelného zdroje energie. Další výhodou ETBE je menší rozpustnost ve vodě, takže při haváriích spojených s únikem benzínu do půdy je nebezpečí kontaminace spodních vod podstatně menší, než když benzín obsahuje MTBE. Étery vznikají podle těchto rovnic [27, 28]:

1. MTBE:



2. ETBE:



Použije-li se isopenten, vzniká ve směsi s methanolem terc.amyléter (TAME)

Na počátku osmdesátých let se ve světě začal přidávat do benzínu místo tetraethylolova MTBE. Využití MTBE jako oxidantu pohonných hmot se stalo velmi oblíbené pro svou nízkou cenu a výbornou rozpustnost v benzínu. Vedle zvýšení oktanového čísla benzínu zároveň snižuje emise CO a O₃. MTBE bylo důležitým představitelem kyslíkatých složek, které se prosazovaly při mísení benzínu v rámci pokusů o jejich reformulaci v 90. letech minulého století zejména v USA. Cílem reformulace bylo příznivější složení benzínů s ohledem na nižší emise automobilových motorů. Postupem času se však zjistilo, že v některých případech MTBE způsobilo zhoršení kvality pitné vody, protože je velice stabilní a rozpouští se vodě, proto bylo jeho použití výrazně omezeno. [27]

2.7 Fischer-Tropschova syntéza

Fischer-Tropschova syntéza (FT) představuje technologii z roku 1920, s významným uplatněním v době druhé světové války, která je využívána primárně k poskytování syntetického uhlovodíkového paliva, původně z uhlí, později ze zemního plynu a dnes také z biomasy a organického odpadu. Prakticky jakýkoliv zdroj uhlíkové suroviny je možné převést na syntézní plyn. [29]

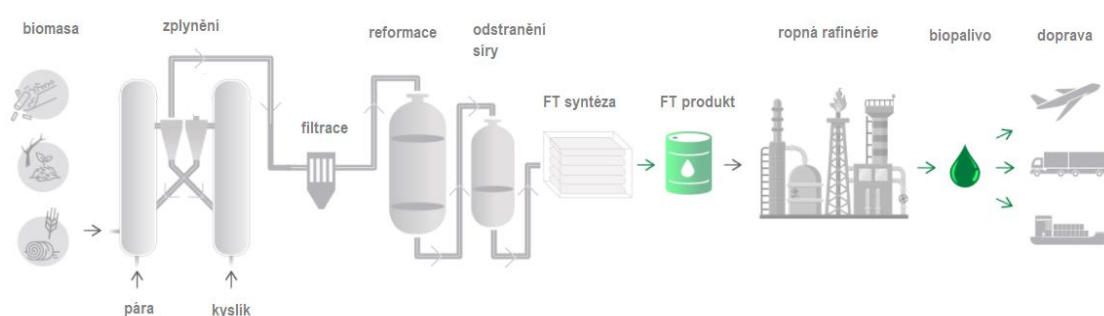
Průmyslová aplikace procesu FT začala v Německu, v provozu bylo devět závodů, a přestože tyto závody po druhé světové válce zanikly, i nadále zájem o FT přetrvával, protože se zdálo, že zásoby ropy jsou velice limitující. Na základě zvyšující se produkce syntézního plynu z metanu byla v padesátých letech minulého století vybudována v Brownsville v Texasu elektrárna, ale prudký nárůst ceny metanu způsobil její odstavení. Díky predikci zvyšování cen ropy, byl ve stejném časovém období zahájen provoz elektrárny v jihoafrickém Sasolbrugu, která využívala pro výrobu syntézního plynu uhlí a od roku 2004 také zemní plyn, avšak nově nalezená ropná pole na Středním východě snížila cenu ropy, a tak zájem o FT z důvodu vyšší ceny téměř vymizel. Jestliže tedy klesá produkce ropy a roste tak její cena, stává se FT technologie atraktivnější. Ruku v ruce s tím souvisí i další faktory, které ovlivňují cenu FT patří samozřejmě i politická situace. Další závody na výrobu FT syntézy jsou Petrosa v Mossel Bay v Jižní Africe nebo rafinérie firmy Shell v Bintulu v Malajsii využívající jako surovinu zemní plyn. [29]

Ve FT komplexu představuje výroba vyčištěného syntézního plynu obvykle 60-70 % kapitálu a provozních nákladů celého závodu. Vzhledem k jeho dostupnosti je pro výrobu syntézního plynu preferován metan před uhlím. Nejenže jsou kapitálové náklady závodu na

přeměnu metanu asi o 30 % nižší, ale proces je i účinnější. Při reformování methanu se asi 20 % uhlíku přemění na CO₂, zatímco při zplyňování uhlí je to asi 50 %, kvůli nižšímu obsahu uhlíku v uhlí. Vzhledem k tomu, že náklady na syntézu jsou vysoké, je důležité, aby bylo maximální množství převedeno na FT syntézu. To vyžaduje, aby složení syntézního plynu odpovídalo celkovému poměru využití reakcí. [29]

Jelikož se následující podkapitoly věnují procesům probíhajícím během výroby biopaliva za pomoci FT syntézy, je na obrázku 4 zobrazeno schéma výroby kapalných paliv z biomasy FT syntézou.

Obrázek 4 - Schéma procesu výroby FT produktu



Zdroj: [35]

2.7.1 Chemické procesy při Fischer-Tropschově syntéze

V závislosti na reakčních podmínkách lze rozlišit FT syntézu na nízkoteplotní a vysokoteplotní. Nízkoteplotní syntéza (LTFT) je provozována v rozmezí 200-250 °C. Pro tuto aplikaci jsou vhodné jak kobaltové, tak železné katalyzátory. Přičemž kobaltové jsou více využívány pro nižší teploty z teplotního rozsahu. Produktem jsou hlavně vysokomolekulární n-alkany a lineární vosky. Pro tuto syntézu se nejčastěji využívá trubkový reaktor s pevným ložem katalyzátoru nebo reaktor s katalyzátorem v suspenzi, které jsou obvykle účinnější. [30]

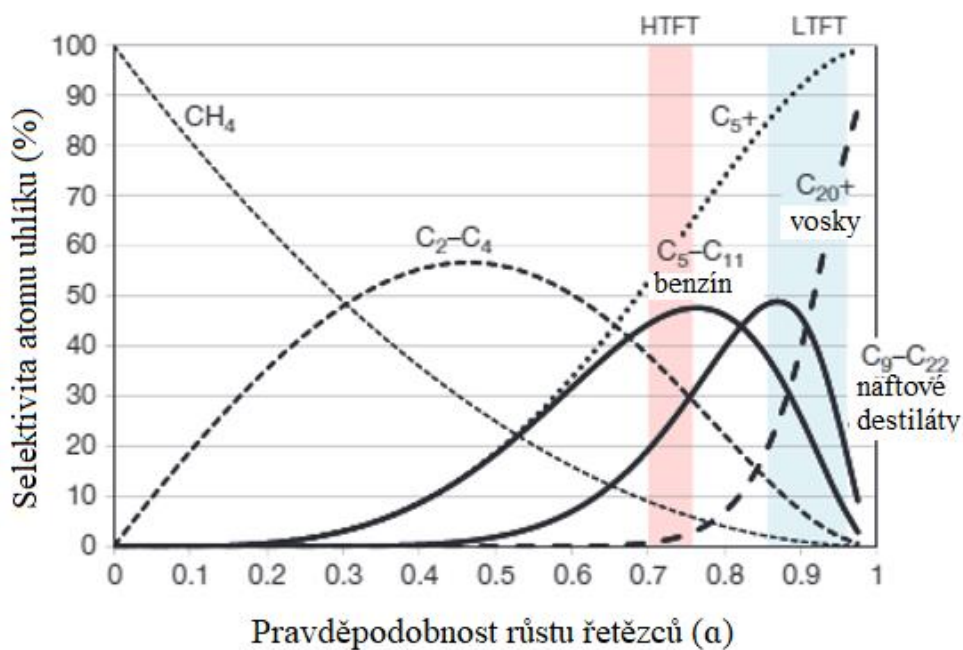
Vysokoteplotní syntéza (HTFT) je charakterizována provozními teplotami okolo 320 - 350 °C s využitím katalyzátoru na bázi železa. Produktem jsou v podstatě pouze nízkomolekulární alkeny ve formě plynné a benzinové frakce při reakčních podmínkách, tím vzniká vzduchotěsný systém bez kapalně fáze. Celý proces probíhá ve fluidních reaktorech a v reaktorech s cirkulujícím katalyzátorem. [30]

FT syntéza je katalytický polymerační proces dějící se na povrchu katalyzátoru, který používá uhlovodíkové monomery vytvořené hydrogenací adsorbovaného CO, za účelem výroby uhlovodíků s dlouhými řetězci a širokou škálou použití. Reakce zahrnují adsorpci a disociaci činidel (CO a H₂) právě na povrchu katalyzátoru a tvorbu iniciátorů řetězce, které

povedou k růstu a ukončení řetězce a následné desorpci konečných produktů. Celkově není jasně dán přesný model pro řízení FT syntézy s cílem vyprodukovat žádané produkty. Avšak do největšího povědomí se dostala metoda s názvem Anderson-Schulz-Flory nazývaný též „ASF-plot“. Zvolený model sleduje pravděpodobnost růstu řetězce α v závislosti na teplotě, výběru katalyzátoru a tlaku. Za ideálních reakčních podmínek se tvoří téměř 50 % hm. lehkých destilátů C_{5-11} , v případě, že se α pohybuje v rozmezí 0,7-0,8 viz obrázek 5. V praxi je však možné obvykle pozorovat odchylky od skutečného spektra produktů FT od ideální modelové situace ASF-plot. Jedná se hlavně o vyšší produkci metanu, a naopak menší produkci etanu.

[30]

Obrázek 5 - Grafické vyjádření pravděpodobnosti růstu řetězce α



Zdroj: [30]

Hlavní reakce Fischer-Tropschovy syntézy:

Požadované produkty:

- | | | |
|-------------|--|-----|
| 1. Alkany | $(2n + 1)H_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$ | /3/ |
| 2. Alkeny | $2nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$ | /4/ |
| 3. Alkoholy | $2nH_2 + nCO \rightarrow C_nH_{2n+2}O + (n - 1)H_2O$ | /5/ |

Vedlejší reakce:

- | | | |
|------------------------|-------------------------------------|-----|
| 4. WGS | $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ | /6/ |
| 5. Boudouardova reakce | $2CO \rightarrow C + CO_2$ | /7/ |
| 6. Tvorba methanu | $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ | /8/ |
-

Reakce probíhající při FT syntéze může být popsána následujícím souborem reakcí shrnutých v rovnicích 3-8. Na začátku procesu vede reakce k tvorbě lineárních alkanů a alkenů, které se používají jako kapalná paliva a vstupní suroviny pro výrobu dalších užitečných chemických látek. FT produkuje také široké spektrum okysličených sloučenin, včetně alkoholů. Vedlejšími reakcemi jsou zaprvé reakce oxidu uhelnatého s vodou, tzv. water gas shift reaction (WGS) a reakce produkující uhlík, který se usazuje na katalyzátoru. Je také důležité vyhnout se tvorbě metanu ($n = 1$), toho lze dosáhnout v případě, že je teplota procesu udržována pod 400 °C, zatímco tlak je udržován v rozmezí 10-40 barů. FT syntéza je vysoce exotermická polymerační reakce. [9, 31, 32]

Velkou výhodou FT syntézy je to, že je to velice čisté palivo, které neobsahuje žádné aromatické látky, sloučeniny síry ani dusíku. V podstatě ve srovnání s frakcemi jako je benzín a nafta, bude frakce z FT syntézy produkovat při spalování podstatně méně polyaromatických uhlovodíků, oxidů síry a oxidů dusíku. Po globálním nátlaku na snižování emisí skleníkových plynů, které také nutí výrobce kapalných paliv dodržovat přísnější emisní normy je jasné, že dopad těchto právních předpisů donutí výrobce, ředit paliva získaná z ropy čistšími uhlovodíky získanými právě z FT syntézy. Nebude tedy překvapením, že technologie FT zaujme viditelné místo ve skladbě zdrojů energie potřebné pro udržitelný globální rozvoj. [33]

2.7.2 Proces výroby syntézního plynu

Celý technologický proces od původního zdroje uhlíku přes syntézní plyn k produktu FTS je pojmenován podle použité vstupní suroviny, proto se používá terminologie „z uhlí na kapalinu“ (CTL), „z plynu na kapalinu“ (GTL) a „z biomasy na kapalinu“ (BTL). Ve všech případech je zdroj uhlíku nejprve přeměněn na syntézní plyn, což je směs CO a H₂. Kombinace uhlí a biomasy v takzvaném procesu CBTL je další možnou cestou, protože koksování směsi biomasy a uhlí je v moderním plynárenském zařízení proveditelné. Tato práce je však více zaměřená na využití čisté biomasy. Mezi biomasu lze řadit především dřevní štěpku, slámu, trávu nebo i tuhý komunální odpad, tedy suroviny, které spadají do druhé generace biopaliv. [34]

Technologie výroby syntézního plynu zahrnuje čtyři hlavní výrobní stupně zplyňování, následuje chlazení, filtrace a čištění syntézního plynu. Před zplyňováním je však nutné provést ještě určitou předúpravu, tak aby se narušila vláknitá struktura, díky ní budou celulózové polymery přístupnější a bude možné rozložit monomery sacharidů. V případě biomasy nazýváme takový produkt lignocelulóza. Pevné vstupní suroviny jako biomasa s obsahem vody 15 až 20 % jsou zplyňovány teplotou 700 – 820 °C a tlakem 0,1 – 0,3 MPa. Proces zplyňování lze realizovat v širokém rozsahu vstupů biomasy o výkonu 30 – 150 MW, díky čemuž je vhodný pro různá místa a různá energeticky náročná odvětví. Obvykle parciální oxidací za účasti určitého množství kyslíku, dodávající teplo pro endotermické zplyňovací reakce a reakce s párou, která funguje jako zplyňovací činidlo (zdroj uhlíku a chladicí kapaliny). Biomasa je dále rozložena na plyn a na pevný podíl s vysokým obsahem uhlíku a popelovin. Pokud je výchozím materiálem zemní plyn, může být také adiabaticky reformován za přítomnosti kyslíku a páry. Procesy zplyňování zahrnují katalytickou reakci oxidu uhelnatého, anebo oxidu uhličitého s vodíkem za vzniku plynů s vysokým obsahem metanu, nejčastěji známé jako methanace. [34]



Zplyňování je komplexní proces, kterého se účastní celá řada reakcí. V obecném pohledu se jedná o čtyři základní pochody: sušení, pyrolýzu, redukci a oxidaci. Tyto procesy mohou probíhat postupně, např. v případě sesuvných generátorů, anebo souběžně v případě fluidních generátorů. První tři procesy, tj. sušení, pyrolýza a redukce, jsou endotermní. Jestliže je teplo získáno částečným spálením paliva v reaktoru hovoříme o přímém zplyňování, pokud je teplo přiváděno z okolního prostředí, jedná se o nepřímé zplyňování. Filtrace plynů po

zplyňování se tradičně provádí při teplotě 350 – 500 °C. Proto musí být plyn po zplynění před filtrací ochlazen a poté znovu zahříván pro reformování. Následně je odstraněna H₂, což je provedeno v absorpčním reaktoru s pevným nebo pohyblivým ložem za použití ZnO, anebo aktivního uhlí jako sorbentu. Množství H₂ musí splňovat požadavky jednotek pro hydrogenační zpracování a hydrokrakování. Po odstranění síry je zplyněný plyn veden na FT syntézu. [25, 34, 35]

2.7.3 Reaktory pro FT syntézu

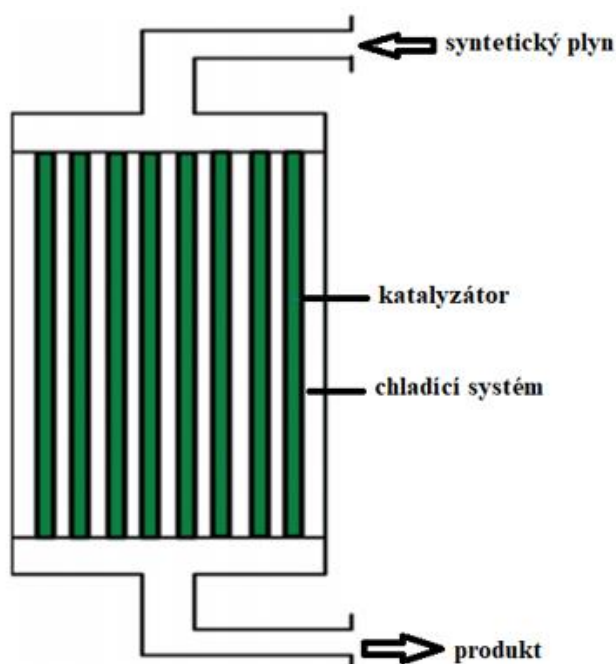
Přivedený zplyněný plyn je vháněn do odpovídajícího reaktoru, který je jedním z nejdůležitějších faktorů ovlivňující produkty FT syntézy jak v případě HTFT, tak i v případě LTFT. Největším problémem při výběru konstrukce reaktoru je vysoká exotermicita reakce FT syntézy, proto je odvod tepla a regulace teploty největší výzvou v konstrukci reaktoru. Je důležité rychle odstranit reakční teplo z částic katalyzátoru, aby se zabránilo přehřátí, které by jinak mělo za následek zvýšenou rychlost deaktivace katalyzátoru. Rychlý odvod tepla se provede pomocí protlačování syntézního plynu při vysokých lineárních rychlostech skrz dlouhý svazek úzkých reaktorových trubek naplněných částicemi katalyzátoru tak aby se dosáhlo lineárního proudění nebo se tak stane pomocí reaktoru s fluidním ložem katalyzátoru. [29]

V současné době lze rozdělit reaktory na:

- multi-tubulární reaktory s pevným katalytickým ložem,
- reaktory s fluidním ložem ve formě suspenze,
- CFB reaktory s cirkulující fluidní vrstvou katalyzátoru,
- FFB reaktory s pevným fluidním ložem,
- reaktor s probubláváním suspenze.

V minulosti se hojně využívaly pouze reaktory s pevným ložem, které se však potýkaly s problémem odvodu tepla tvořeného při FT syntéze. Nejlepší řešením bylo tedy využít několik trubek namísto jedné a nainstalovat mezi ně chladicí systém. Tento systém nazýváme multi-tubulární reaktor. Má pevné katalytické lože uvnitř trubek a syntézní plyn vstupuje do reaktoru z vrchu. Tok syntézního plynu je prováděn v režimu „plug-flow“, současně s tím voda cirkuluje na straně pláště reaktoru, tak aby udržovala konstantní teplotu. Celý systém reaktoru je zobrazen na obrázku 6. Tento reaktor pracuje při teplotě 220 – 260 °C a tlaku 2 – 3 MPa. Jedná se tedy o reaktor určený pro nízkoteplotní FT syntézu. [36]

Obrázek 6 – Schéma multi-tubulárního reaktoru s pevným ložem

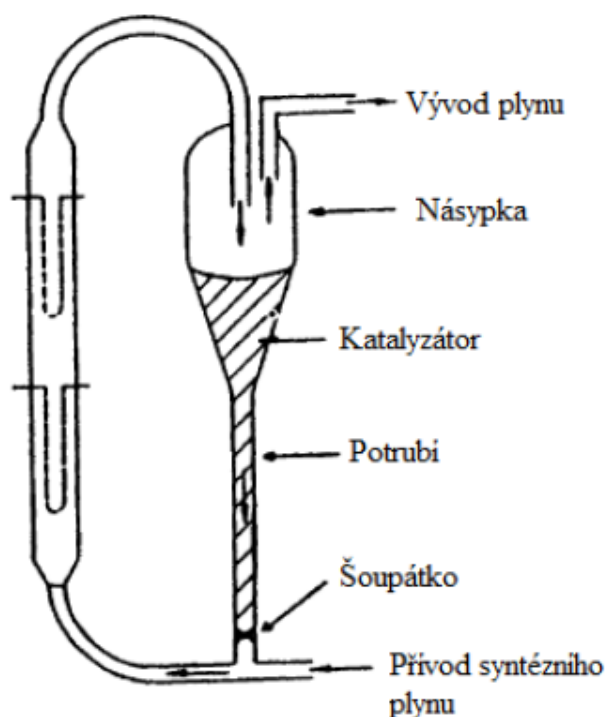


Zdroj: [36]

Reaktory s fluidním ložem ve formě suspenze zahrnují dvě fáze. Syntézní plyn a inertní plyny vstupují spodem do reaktoru, následně se rozdělí na plynou a emulzní fázi, za přítomnosti suspenze katalyzátoru. Katalyzátorovým ložem prochází tepelný výměník, který zajišťuje kontrolu teploty. Plynné produkty jsou pak odváděny vrchem reaktoru. Tento typ reaktoru je určen pro nízkoteplotní syntézu, vyznačují se vynikající výměnou tepla v rámci suspenze. Nevýhodou je pak složitá separace vzniklých parafínů a katalyzátoru. [36]

Dalším typem reaktoru je reaktor CFB, který byl poprvé použit v elektrárně Sasol v jihoafrickém Sasolburgu. Tento reaktor pracuje pod tlakem okolo 2 MPa a teplotě 340 °C. V reaktoru CFB existují dvě fáze fluidního katalyzátoru. V užší části reaktoru, postupuje katalyzátor v pevné fázi směrem dolů, kde je v tzv. reakční zóně smíchám se syntézním plynem a mění tak svou fázi z pevné na plynnou. Směs pak následně stoupá širší trubkou vzhůru. Nevýhodou tohoto reaktoru je proces oddělování produktů od katalyzátoru a jeho velká spotřeba. Schéma CFB reaktoru je na obrázku 7. [36]

Obrázek 7 - Schéma CFB reaktoru s cirkulující fluidní vrstvou

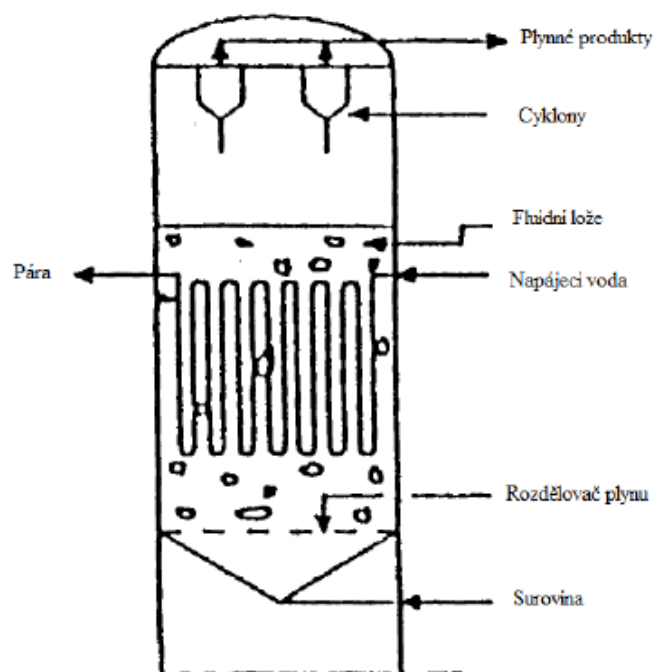


Zdroj: [36]

FFB reaktory pracují s tlakem pod 2 MPa a teplotou 300 °C. Tento typ reaktoru je určen pro vysokoteplotní FT syntézu. Hlavními výhodami oproti CFB reaktoru jsou menší konstrukční náklady až o 40 %, při zachování stejné kapacity. FFB reaktory navíc pracují s nižšími rychlostmi, což snižuje riziko abraze a umožňuje delší dobu provozu mezi pravidelnými odstávkami. Tento typ reaktoru je na obrázku 8. [36]

Pro maximální produkci syntetického benzínu je nejlepší volba právě vysokokapacitní FFB reaktor se železným katalyzátorem. Tento typ reaktoru produkuje přibližně 40 % benzínu, dalších 20 % produkce je propen a buten, který následně projde oligomerizací na rozvětvené okteny. Syntetický benzín má však nízkou oktanovou hodnotu, proto je nutné řez C₅ a C₆ hydrogenovat a izomerizovat a řez C₇ – C₁₀ vyžaduje důkladné reformování, aby se zvýšila oktanová hodnota. Celková složitost výroby syntetického benzínu jí však činí méně atraktivní než volba syntetické nafty. [36]

Obrázek 8 – Schéma FFB reaktoru s fixovaným fluidním ložem katalyzátoru



Zdroj: [36]

Dalším reaktorem je reaktor s probublávanou suspenzí. Byly vyvinuty z důvodu odstranění problémů s multi-tubulárními reaktory s pevným ložem. Ve srovnání s multi-tubulárními reaktory je reaktor se suspenzí levnější a rychleji odvádí teplo, protože je suspenze dobře promíchávána, tím pádem se eliminují výchyly teplot. Tlak v reaktoru se suspenzí je čtyřikrát nižší, což má za následek nižší náklady na kompresi plynu. Výhodou je také nižší spotřeba katalyzátoru. Princip fungování reaktoru je velice podobný multi-tubulárním reaktorům. [36]

2.7.4 Produkty Fischer-Tropschovy syntézy

Jak už bylo řečeno v předchozí kapitole, existují dva hlavní typy produktů, nízko-teplotní FT (LTFT) syntetický produkt a vysoko-teplotní FT (HTFT) syntetický produkt. Nicméně ty nejdůležitější produkty z FT reakce jsou lineární alkeny, alkany, methan a voda, uhlovodíky s rozvětveným řetězcem a také jsou formované kyslíkaté sloučeniny. Syntetická ropa se v několika ohledech podobá surové ropě, ale vykazuje i odlišnosti. Jedna z podstatných odlišností je to, že lze měnit složení syntetické ropy v průběhu FT reakce. Jak syntetická, tak surová ropa mají jedno společné, v surová formě mají nízkou hodnotu a je tedy nutné je následně rafinovat. [34]

Podle použité FT technologie se syntetická ropa objevuje ve třech různých fázích: plynný, kapalný (olej) a pevný, to má hned několik důvodů. Za prvé složení syntetické ropy

závisí na použité FT technologii, což zahrnuje FT katalyzátor, druh reaktoru, provozní podmínky a úroveň katalytické deaktivace. Za druhé, tím že není syntetická ropa geologického původu, je možné složení upravit tzv. na míru. Za třetí se složení produktu mění na základě následných zpracovatelských procesů po FT syntéze. [34]

Složení a počet uhlíku pro vybrané typy syntetických produktů jsou uvedeny v tabulce 8. Toto složení nereprezentuje žádnou specifickou technologii. Kromě obvyklých produktů FT syntézy, jako jsou lineární uhlovodíky, n-alkeny a n-alkany, obsahují syntetické produkty také některé uhlovodíky s rozvětveným řetězcem, převážně monomethylem substituované alkeny a alkany a také některé aromatické látky a okysličovadla. Oxygenáty jsou hlavně alkoholy, aldehydy, ketony a karboxylové kyseliny. Není přesně znám jejich původ vzniku, nelze tedy říct, zdali je možné je považovat za primární produkty FT syntézy nebo zda se objevují až v pozdějších sekundárních procesech. [34]

Tabulka 8 - Složení vybraných syntetických produktů [% hm.]

Frakce	Uhlíkové rozmezí	Sloučenina	Obsah		
			Fe-HTFT	Fe-LTFT	Co-LTFT
Topný plyn	C ₁	Alkany	12,7	4,3	5,6
	C ₂	Alkeny	5,6	1,0	0,1
		Alkany	4,5	1,0	1,0
LPG	C ₃ -C ₄	Alkeny	21,2	6,0	3,4
		Alkany	3,0	1,8	1,8
Benzín	C ₅ -C ₁₀	Alkeny	25,8	7,7	7,8
		Alkany	4,3	3,3	12,0
		Arom.uhlo.	1,7	0,0	0,0
		Oxygenáty	1,6	1,3	0,2
Destilát	C ₁₁ -C ₂₂	Alkeny	4,8	5,7	1,1
		Alkany	0,9	13,5	20,8
		Arom.uhlo.	0,8	0,0	0,0
		Oxygenáty	0,5	0,3	0,0
Vosky	> C ₂₂	Alkeny	1,6	0,7	0,0
		Alkany	0,4	49,2	44,6
		Arom.uhlo.	0,7	0,0	0,0
		Oxygenáty	0,2	0,0	0,0

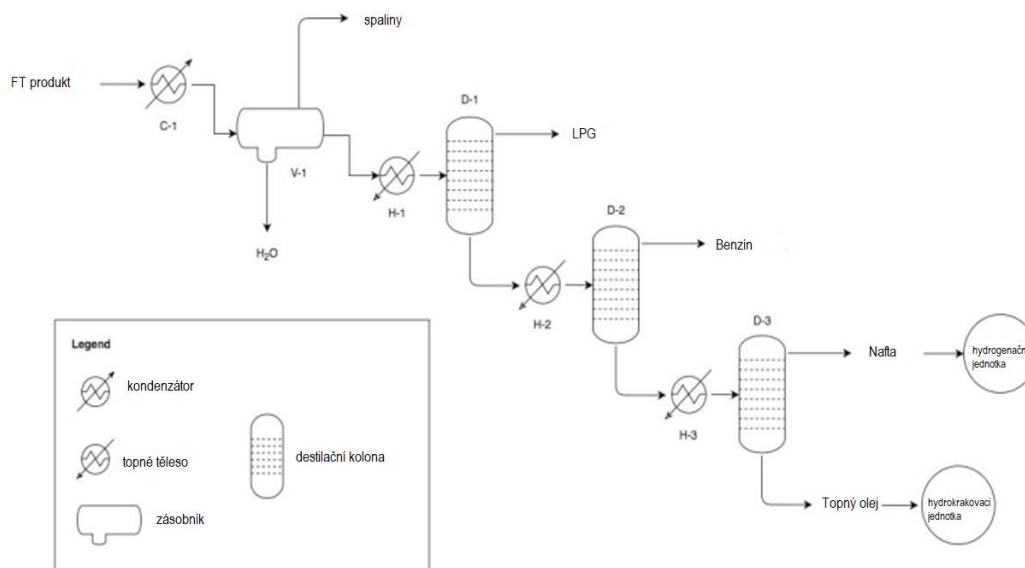
Zdroj: [34]

Nearomatické uhlovodíky jsou primárními produkty FT syntézy, stejně tak alkeny a alkeny. Aromatické uhlovodíky jsou sekundárním produktem, které jsou produkovány při vyšších provozních teplotách, tím pádem LTFT produkty neobsahují téměř žádné aromatické sloučeniny, zatímco HTFT vykazují významné množství těchto aromatických sloučenin. V případě srovnání FT syntéz s rozdílnými katalyzátory, tedy buď s železným, anebo s kobaltovým katalyzátorem za podobných podmínek má syntetický produkt na bázi kobaltu vyšší poměr alkanu k alkenu, protože kobalt je více hydrogenační. V případě oxygenátů, je obtížné je kvantifikovat, a to z toho důvodu, že je nutné samostatně analyzovat olejovou a vodnou fázi. Okysličovačla jsou také reaktivnější a náchylnější k tepelnému rozkladu, což může dále komplikovat jejich identifikaci, proto některé studie oxygenáty záměrně ignorují a zaměřují se výhradně na uhlovodíky. Alkoholy tvoří asi 90 % kyslíkatých látek v LTFT produktech a okolo 40-60 % v HTFT produktech. [34]

2.7.5 Proces úpravy produktu po FT syntéze

Přeměna syntézního plynu není 100 %, protože se obvykle udržuje proces přeměny na střední úrovni, tak aby se maximalizovala produktivita reaktoru a minimalizovala deaktivace katalyzátoru. Při vyšších hodnotách přeměny se stává deaktivace katalyzátoru problémem, je to z toho důvodu, že parciální tlak vodíku je nižší a parciální tlak vody naopak vyšší, což podporuje koksování a oxidaci. Deaktivace katalyzátoru značně ovlivňuje syntézu, ale také výtěžek produktu a rafinaci. V první fázi je proud pocházející z FT syntézy ochlazen z přibližně 200 °C na asi 25 °C, tím se odstraní voda a je odseparován neproměněný syntézní plyn. Poté FT produkty vstupují do destilační sekce pro lepší separaci všech požadovaných produktů. Celý proces je zobrazen na obrázku 9. Účinnost separace syntézního plynu z produktu reaktoru určuje množství inertního materiálu obsaženého v neproměněném syntézním plynu. Plynné produkty jsou separovány od katalyzátorů pomocí speciálních cyklón, následně probíhá proces destilace. [34, 37]

Obrázek 9 - Schéma procesu vytěžení požadovaných produktů



Zdroj: [37]

Motorový benzín je snazší vyrobit s využitím HTFT než z LTFT, stejně tak je lepší vybrat železný katalyzátor než kobaltový a to proto, že je důležité zajistit vysoké oktanové číslo. Alkany musí mít tedy vysoce rozvětvené řetězce. Benzín lze distribuovat pomocí stejné infrastruktury, která se běžně využívá pro surový benzín. Výroba motorových benzínů je více upozaděna a méně výnosná než výroba motorové nafty. [34]

3 Cíl a metodika práce

3.1 Cíl práce

Cílem práce je, na základě analýzy kvalitativních parametrů směsného automobilového benzínu s přídavkem Fischer – Tropschových produktů vzniklých z odpadních surovin na bázi lignocelulózy, charakterizovat a určit vhodný směsný poměr přídavku FT produktů do automobilového benzínu bez obsahu biosložky, tak aby byla splněna stávající platná norma pro automobilový benzín ČSN 228+A1. Po splnění této normy by mohla být FT frakce použita jako biosložka nahrazující stávající ethanol 1. generace.

3.2 Metodika práce

V rešeršní části jsou zachycena legislativní východiska a právní úprava pro oblasti alternativních paliv, biopaliv a normované požadavky na kvalitu automobilového benzínu. Dále rešerše obsahuje relevantní technologie zpracování ropných produktů používaných analogicky ke zpracování biopaliv a alternativních paliv.

V praktické části práce bude prezentována problematika týkající se snahy o optimalizaci nízkoteplotních parametrů získaného Fischer-Tropschova destilačního řezu tak, aby byly srovnatelné s parametry řezu fosilního automobilového benzínu.

Bude vybrána metoda, kdy je zapotřebí vytvoření směsi Fischer-Tropschova destilačního řezu se standardním fosilním automobilovým benzínem bez biosložky, ve vypočítaných poměrech. Následně budou provedeny jednotlivé zkoušky těchto směsí, které odpovídají daným normám ČSN EN. Výsledky zkoušek budou poté porovnány s parametry normy ČSN EN 228+A1. Postup experimentální části bude rozdělen na několik dílčích úkolů:

- zajištění syntetického automobilového benzínu z Fischer-Tropschových produktů a dalších potřebných chemikálií,
- příprava směsi bezolovnatého automobilového benzínu se získaným FT destilačním řezem automobilového benzínu,
- provedení jednotlivých zkoušek v laboratorních podmínkách,
- grafické zpracování hodnot z jednotlivých zkoušek,
- vyhodnocení výsledků zkoušek.

3.2.1 Přehled použitých chemikálií

Jako primární surovina byl použit bezsirný Fischer-Tropschův destilační řez (dále jako FT produkt), a to v rozmezí uhlovodíků C₅-C₁₀ (bodu varu od 30 – 180 °C). K destilaci FT řezu byla použita směs FT produktů od C₅ do C₁₀, a to na laboratorní atmosféricko-vakuové destilační koloně (producent firma PILODIST GmbH – DE). FT produkty pocházejí z finského centra technologického výzkumu VTT a byly vyrobeny konverzí odpadní dřevní hmoty a slámy na syntézní plyn, jehož hlavní složkou je oxid uhelnatý. Dále proběhlo vyčištění syntézního plynu od nežádoucích příměsí síry a dalších heteroatomů prostřednictvím inovativní technologie membránové filtrace. Následovala konverze formou nízkoteplotní Fischer-Tropschovy syntézy v mikrostrukturovaném reaktoru nového typu (producent společnost INERATEC – DE). FT produkt vznikl jako výzkumný vzorek v rámci realizace mezinárodního evropského projektu COMSYN. [35]

Jako sekundární produkt byl použit bezolovnatý automobilový benzín s obsahem kyslíku do 2,7 % hm., dodaný od firmy Unipetrol RPA, s.r.o. Použitý automobilový benzín byl zařazen do zimní třídy těkavosti F/F1.

Další podstatnou chemikálií byl pevný oxid uhličitý použitý při stanovování bodu tekutosti a teploty vylučování parafinů. Pro stanovení oktanového čísla bylo jako referenční palivo využita směs toulenu s isooktanem a n-heptanem. Jako minoritní chemikálie byly použity pro kalibraci a čištění přístrojů:

- diethyleter,
- ethanol,
- pentan,
- 2,2-dimethylbutan,
- cyklopentan,
- toluen.

3.2.2 Příprava směsí FT řezu s automobilovým benzínem

Na základě obsahu kyslíkatých látek a jejich mezních hodnot, které jsou uvedeny v normě ČSN EN 228, bude zvolen objem FT destilačního řezu v automobilovém benzínu, a to přesně 3 %, 5 % a 10 % objemu. Následně byly zvoleny další tři objemy, přesněji 25 %, 50 % a 70 %. Z důvodu omezeného množství FT destilačního řezu, nebylo možné namíchat více směsí FT destilačního řezu a automobilového benzínu.

Pro směsi jednotlivých vzorků bylo určeno následující označení:

BA100: 100 % objemu automobilového benzínu;

FT3: 3 % obj. FT destilačního řezu 97 % obj. automobilového benzínu;

FT5: 5 % obj. FT destilačního řezu 95 % obj. automobilového benzínu;

FT10: 10 % obj. FT destilačního řezu 90 % obj. automobilového benzínu;

FT25: 25 % obj. FT destilačního řezu 25 % obj. automobilového benzínu;

FT50: 50 % obj. FT destilačního řezu 50 % obj. automobilového benzínu;

FT70: 70 % obj. FT destilačního řezu 30 % obj. automobilového benzínu;

FT100: 100 % obj. FT destilačního řezu.

Tabulka 9 - Parametry pro výpočet jednotlivých směsí

BA100	Hodnoty	Jednotky	FT	Hodnoty	Jednotky
m_1	0,743	[kg]	m_2	0,7205	[kg]
V_1	1	[l]	V_2	1	[l]
ρ_1	743,05	[kg.m ⁻³]	ρ_2	720,5	[kg.m ⁻³]

Zdroj: Autor

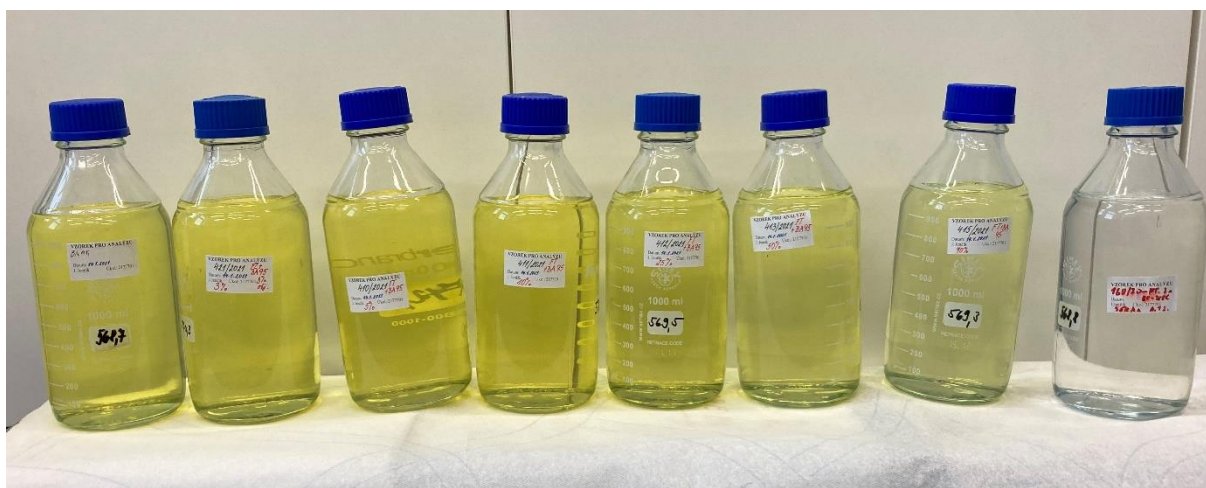
Při stanovení jednotlivých poměrů jsme vycházeli z jednoduchého vzorce pro výpočet hmotnosti.

Tabulka 10 - Přehled výpočtů použitých směsí [g]

Označení směsí	Výpočet	Výsledná hmotnost směsí
FT3	97 % BA → 97.7,4305 = 720,756	742,371
	3 % FT → 3.7,205 = 21,615	
FT5	95 % BA → 95.7,4305 = 705,89	741,915
	5 % FT → 5.7,205 = 36,025	
FT10	90 % BA → 90.7,4305 = 668,745	740,795
	10 % FT → 10.7,205 = 72,05	
FT25	75 % BA → 75.7,4305 = 557,286	737,411
	25 % FT → 25.7,205 = 180,125	
FT50	50 % BA → 50.7,4305 = 371,525	731,775
	50 % FT → 50.7,205 = 360,25	
FT70	30 % BA → 30.7,4305 = 222,915	727,265
	70 % FT → 70.7,205 = 504,35	

Zdroj: Autor

Obrázek 10 – Fotografie připravených směsí, zleva 100 % AB



Zdroj: Autor

Připravené modelové směsi automobilového benzínu byly testovány v rámci metod dle ČSN EN a interních postupů. V následujících tabulkách jsou uvedeny naměřené hodnoty z jednotlivých zkoušek dle ČSN EN 228 a také analýzy, které byly vybrány jako vhodné pro účel této diplomové práce. Jedná se o stanovení hustoty dle ČSN EN ISO 12185, destilační křivky dle ČSN EN 3405, indexu lomu dle ČSN 65 0341, barvy dle ČSN ISO 2049, tlaku par dle ČSN EN 13016-1, bodu zákalu a bodu tekutosti dle ČSN EN ISO 3015 a 3016, detonačních charakteristik motorových paliv dle ČSN EN ISO 5164, uhlovodíkového složení dle ČSN EN ISO 22854 a stanovení obsahu kyslíkatých látek dle ČSN EN ISO 22854. Dále jsou zde stanovené hodnoty z elementárního složení připravených směsí, simulované destilace v souladu s ASTM D 2887 a obsahu parafinů.

U jednotlivých zkoušek bylo zapotřebí věnovat zvláštní pozornost opatřením přijatých k zamezení ztrát těkavých složek vzorku. Proto vzorkování probíhalo velice rychle a při každém delším rozmezí mezi jednotlivými zkouškami, byly vzorky uchovány v lednici.

Destilační křivka

Název normy: Destilační zkouška dle ČSN EN ISO 3405 Ropné výrobky - Stanovení destilační křivky při atmosférickém tlaku.

Při destilační zkoušce se pozvolna odpařovalo ze skleněné destilační baňky 100 ml připraveného vzorku, jehož páry v chladiči kondenzovaly, a vzniklý destilát se jímá do odměrného válce. Přitom se zároveň měřila teplota odcházejících par v hrdle destilační baňky a vydestilované množství. Před začátkem destilace je důležité do destilační baňky vhodit 3 až 4 varné kuličky, aby nedocházelo k přehřátí kapaliny nad bod varu a poté k explozivnímu

varu. Výsledkem zkoušky je stanovení závislosti predestilovaného množství benzínu na teplotě. Norma popisuje laboratorní metodu pro stanovení destilační křivky lehkých a středních destilátů odvozených z ropy a ropných výrobků syntetického nebo biologického původu s počátkem destilace nad 0 °C a s koncem destilace přibližně do 400 °C.

Simulovaná vysokoteplotní destilace

Název normy: Simulovaná vysokoteplotní destilace dle ASTM D2887 Standardní zkušební metoda pro rozdělení rozsahu varu ropných frakcí pomocí plynové chromatografie.

Pro přesnější stanovení distribuce bodů varu benzínových směsí a čistého FT destilačního řezu, byla využita simulovaná vysokoteplotní destilace (SIMDIST). Zkouška funguje na principu plynové chromatografie využívající nepolární chromatografickou kolonu. Provedení celé zkoušky spočívalo v nástřiku vzorku na plynovou chromatografickou kolonu, která dělí uhlovodíky podle jejich bodu varu. Teplota kolony se v průběhu analýzy reprodukovatelným způsobem zvyšovala a zaznamenávala se plocha pod chromatografickou křivkou. Na základě analýzy známé směsi n-alkanů, která pokrývala destilační rozmezí vzorků a byla provedena za stejných podmínek jako vzorky, se z kalibrační křivky přiřadily časové ose teploty varu. Na základě těchto údajů se určila distribuce bodů varu vzorků.

Index lomu

Název normy: Kapalně chemické produkty – stanovení indexu lomu dle ČSN 65 0341.

Metoda spočívala v měření hodnoty indexu lomu světelného paprsku na rozhraní hranol-vzorek. Měřený vzorek se rovnoměrně nanasl na misku s optickým hranolem z umělého safíru a uzavřel se speciálním závěsným krytem, který umožňuje výborný kontakt sonda-vzorek-hranol, a zároveň zamezuje průniku okolního světla do měřicího systému. Jak měřící hranol, tak i závěsný kryt byly vybaveny teplotní korekcí, která monitorovala a regulovala teplotu v systému. Při této zkoušce byla velice důležitá čistota povrchu hranolu přístroje a stejně tak bylo důležité věnovat velkou pozornost aplikaci vzorku na těleso hranolu. Vzorek bylo třeba nabírat ze středu zásobníku, a ne z povrchu, kde mohou být vrstvy s vyšší koncentrací. Celý povrch hranolu bylo nutné pokrýt vzorkem. Před stanovení bylo nutné povrch hranolu refraktometru omýt několika kapkami ethanolu a osušena měkkou buničinou, která nezanechávala vlákna. Hodnota indexu lomu se udává s přesností na pět desetinných míst a vyjadřuje se v bezrozměrných jednotkách.

Hustota

Název normy – Ropa a ropné výrobky – Stanovení hustoty – Metoda oscilační U-trubice dle normy ČSN EN 12185.

Norma popisuje metodu stanovení hustoty ropy a ropných produktů v rozsahu 600 kg/m^3 až $1\,100 \text{ kg/m}^3$. Měření bylo provedeno při teplotě $15 \text{ }^\circ\text{C}$. Podstatou zkoušky bylo zavedení malého množství vzorku cca 4 ml pomocí stříkačky do oscilační U-trubice přesněji křemenné kapiláry tak, aby kapilára neobsahovala žádné vzduchové bubliny. Kapilára se vzorkem neustále kmitá, následně dochází k výpočtu oscilační periody a je automaticky zaznamenána hustota zkušební vzorku.

Teplota vylučování parafinů (TVP)

Název normy – Ropa a ropné výrobky z přírodních nebo syntetických zdrojů – Stanovení bodu zákalu dle ČSN EN ISO 3015.

Tato zkouška slouží ke stanovení teploty, při které se začnou ve vzorku formovat tuhé parafíny. Podle výsledků zkoušky bylo možné usuzovat na použitelnost motorového benzínu při nižších teplotách. Vzorek se stejnoměrně ochlazoval a byl pozorován v pravidelných teplotních intervalech. Teplota, při které je pozorován zákal u dna zkušební nádoby se udává jako TVP.

Čistý vzorek byl nalit do zkušební zkumavky až po rysku. Zkušební zkumavka se těsně uzavřela korkovou zátkou se zasunutým teploměrem a to tak, aby osa teploměru sledovala osu zkumavky a aby se nádobka teploměru dotýkala dna zkušební zkumavky. Izolační kotouč se vložil na dno pláště. Kruhová vložka se upevnila 25 mm ode dna zkušební zkumavky a následně se umístila do pláště. Zkušební zkumavka se nesmí vkládat přímo do chladicího média. Celý postup spočíval v tom, že se zkušební zkumavka postupně přesouvala z jedné chladicí lázně do další. Začíná se v chladicí lázni s nejvyšší teplotou v rozsahu -1 až $+2 \text{ }^\circ\text{C}$, končí se v poslední páté chladicí lázni, a to s rozsahem teplot -69 až $-66 \text{ }^\circ\text{C}$. Po dobu celého procesu se sledovala teplota vzorku, která určuje, kdy je možné zkušební nádobu přesunout, až do doby, kdy byl viditelný zákal vzorku. Oblak parafinových krystalů nebo zákal se ukazuje vždy nejdříve u dna zkušební zkumavky, kde je teplota nejnižší.

Bod tekutosti

Název normy – Ropa a ropné výrobky z přírodních nebo syntetických zdrojů – Stanovení bodu tekutosti dle ČSN EN ISO 3016.

Tato zkouška slouží ke stanovení bodu tekutosti motorových benzínů. Vzorek byl ochlazován předepsanou rychlostí a v intervalech po 3 °C se posuzuje jeho tekutost. Nejnižší teplota, při níž byl ve vzorku ještě pozorován pohyb se zaznamenala jako bod tekutosti. Celý postup zkoušky je obdobný jako při stanovení teploty vylučování parafinů.

Tlak par

Název normy – Kapalně ropné výrobky – Tlak par – Část 1: Stanovení tlaku vzduchem nasycených par (ASVP) a výpočet ekvivalentu tlaku suchých par (DVPE) dle ČSN EN 13016.

Podstatou měření tlaku par bylo zjištění teploty, při které je plynná fáze s fází kapalnou nebo pevnou v rovnováze. Z důvodu vysoké citlivosti měření tlaku par na úbytky odpařováním a na výsledné změny ve složení, bylo nutné věnovat maximální opatrnost při odběru a přípravě vzorků. Proto se také tlak par provádí na vzorku jako první zkouška. Postup zkoušky spočíval v nástřiku ochlazeného vzduchem nasyceného zkušební vzorku o objemu 200 ml do utěsněné termostaticky regulované zkušební komory, tak aby se získal výsledek tlaku vzduchem nasycených par při 37,8 °C. Vnitřní objem komory je pětinašobkem objemu celkového zkušební nástříknutého vzorku. Výsledek je uveden v kPa a vypočítává se použitím následující rovnice pro stanovení ekvivalentu suchých par:

$$DVPE = (0,965 ASVP) - 3,78 \quad /11/$$

kde ASVP je naměřený tlak vzduchem nasycených par. [38]

Výpočet DVPE bylo však možné v našem případě naprogramovat přímo na přístroji.

Barva

Název normy – Ropné výrobky – Stanovení barvy (stupnice ASTM) dle ČSN ISO 2049.

Podstatou zkoušky bylo prohlédnutí vzorku pod zdrojem umělého denního světla a barva se následně porovná s barevnými skleněnými etalony. Zkumavka na vzorek byla naplněna do výšky 50 mm a pozorovala se barva. V našem případě to nebylo nutné, ale v případě, že vzorek není čirý, je možné ho zahřát na teplotu o 6 °C vyšší, než je bod, při kterém zákal zmizí. Následně byly naplněny dvě zkumavky na vzorek a jedna se umístila do komory pro vzorek a druhá do komory pro barevný skleněný etalon kolorimetru. Poté se zapnul zdroj umělého denního světla a ověřilo se, zda intenzita světla procházejícího všemi komorami je stejná, jako když před zdrojem světla nejsou umístěny skleněné etalony. Vzorek směsi ve zkumavce se poté umístil do další komory a opět se porovnávala barva vzorku s barvou

skleněných etalonů. Výsledkem bylo stanovení etalonu, který odpovídá barvě vzorku, podle stupnice ASTM.

Oktanové číslo

Název normy – Ropné výrobky – Stanovení detonačních charakteristik motorových paliv – Výzkumná metoda dle ČSN EN ISO 5164.

Jak již bylo popsáno v kapitole 2.3.3 existují dvě metody pro měření oktanového čísla, pro náš účel byla vybrána výzkumná metoda. Podstatou zkoušky bylo určit oktanové číslo paliva, přesněji tedy objemový procentuální obsah 2,2,4-trimethylpentanu v jeho směsi s n-heptanem. Pro určení oktanového čísla byl využit jednoválcový spalovací zkušební motor Waukesha ASTM CRF-RON s plynule měnitelným kompresním poměrem vybaveným karburátorovou jednotkou a měřičem detonací. Metoda je založena na porovnání odolnosti proti klepání zkoušených vzorků s odolností porovnávacích paliv ve standardních podmínkách zkoušky daných normou.

Po zvýšení kompresního poměru zkoušených vzorků se oktanové číslo určovalo srovnáním jejich tendence ke klepání s intenzitou klepání referenčních paliv, pro něž jsou za standardních podmínek známá oktanová čísla. Následně se nastavila intenzita klepání testovaných vzorků a referenčních paliv, z nichž jedno palivo mělo nižší a druhé vyšší intenzitu klepání, než je intenzita klepání měřených vzorků. Z rozdílu intenzit klepání se pak vypočetla hodnota oktanových čísel pro zkoušené vzorky. Hodnota jednotlivých oktanových čísel se zjišťovala ze vzorce:

$$A = A_1 + \left(\frac{a_1 - a}{a_1 - a_2} \right) * (A_2 - A_1) \quad /12/$$

kde:

A_1 je obsah isooktanu v obj. % v referenčním palivu s nižším OČ tj. způsobuje vyšší klepání než zkoušený vzorek,

A_2 je obsah isooktanu v obj. % v referenčním palivu s vyšším OČ tj. způsobuje nižší klepání než zkoušený vzorek,

a je aritmetický průměr údajů ukazatele klepání pro zkoušený vzorek,

a_1 je aritmetický průměr údajů ukazatele klepání pro referenční palivo A_1 ,

a_2 je aritmetický průměr údajů ukazatele pro referenční palivo A_2 . [39]

Otáčky motoru byly stanovené podle normy na 600 otáček za minutu. Pro získání správných výsledků bylo důležité zajistit i jiné přesně předepsané podmínky. Například vzdálenost zapalovací svíčky, počáteční hodnota předstihu, teplota nasávaného vzduchu, tlak a teplota oleje a ventilová vůle. Výsledné hodnoty oktanových čísel zkoušených směsí jsou zobrazeny na obrázku 23.

4 Zpracování a vyhodnocení dat z experimentálního měření

4.1 Destilační křivka

Pro náš účel byl využit destilační přístroj AD-6 Auto Distillation Tester od firmy TANAKA zobrazený na obrázku 11, na kterém byly provedeny všechny destilační zkoušky. Přístroj je plně automatický, stačí tedy nastavit pouze typ destilovaného vzorku, v našem případě motorový benzín a stisknout tlačítko start.

Obrázek 11 – Fotografie destilačního přístroje AD-6 Auto Distillation Tester



Zdroj: Autor

Tabulka 11 - Souhrn naměřených hodnot z destilační zkoušky [°C]

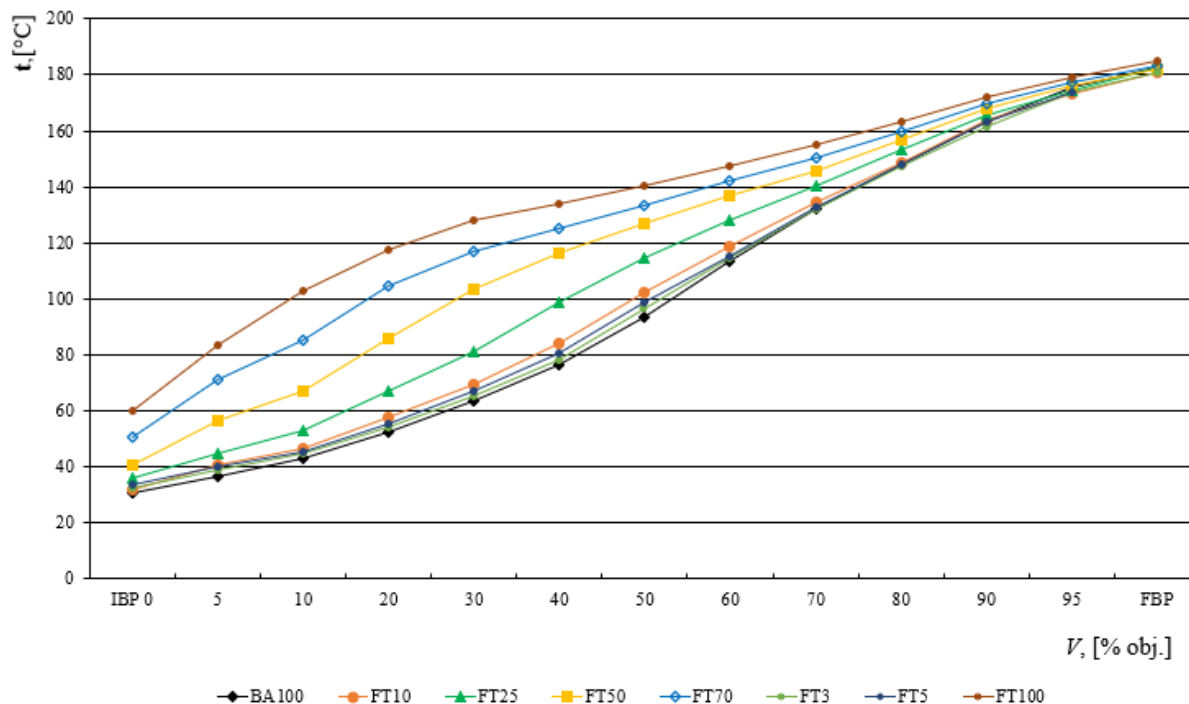
Destilační křivka	BA100	FT3	FT5	FT10	FT25	FT50	FT70	FT100
IBP 0 [% obj.]	30,6	32,5	33,7	31,7	36	40,5	50,7	108,8
5	36,5	39	40,2	40,6	44,9	56,2	71,2	115,6
10	42,7	45	45,6	46,7	52,7	66,9	85	117,7
20	52,6	54,3	55,4	57,5	66,9	85,6	104,8	122,6
30	63,4	65,4	66,9	69,2	81,4	103,3	116,9	127,9
40	76,2	78,4	80,5	83,9	98,6	116,3	125,4	133,8
50	93,3	96,1	98,8	102	114,3	126,7	133,5	140,3
60	113,6	114,5	115,2	118,9	128,3	136,6	142	147,7
70	132,4	132,2	132,7	134,7	140,3	145,4	150,4	155,2
80	148	147,3	147,8	148,6	153,2	157	160	163
90	163,4	161,8	163,4	163,7	165,4	167,7	169,8	172,2
95	175,4	173,9	174	173,4	174,4	176,2	177,5	179
FBP	182,4	180,9	182	180,9	182,4	181,9	183,3	185,2

Destilační křivka	BA100	FT3	FT5	FT10	FT25	FT50	FT70	FT100
Dest. Zbytek [% obj.]	1	1	1	1	1	1	1	1

Zdroj: Autor

Destilační křivky vybraných vzorků získané atmosférickou destilační zkouškou jsou zobrazeny na obrázku 12. Na ose x je znázorněný předdestilovaný objem v % obj., na ose y je uvedena teplota destilace ve °C.

Obrázek 12 - Graf průběhu destilační křivky zkoušených směsí



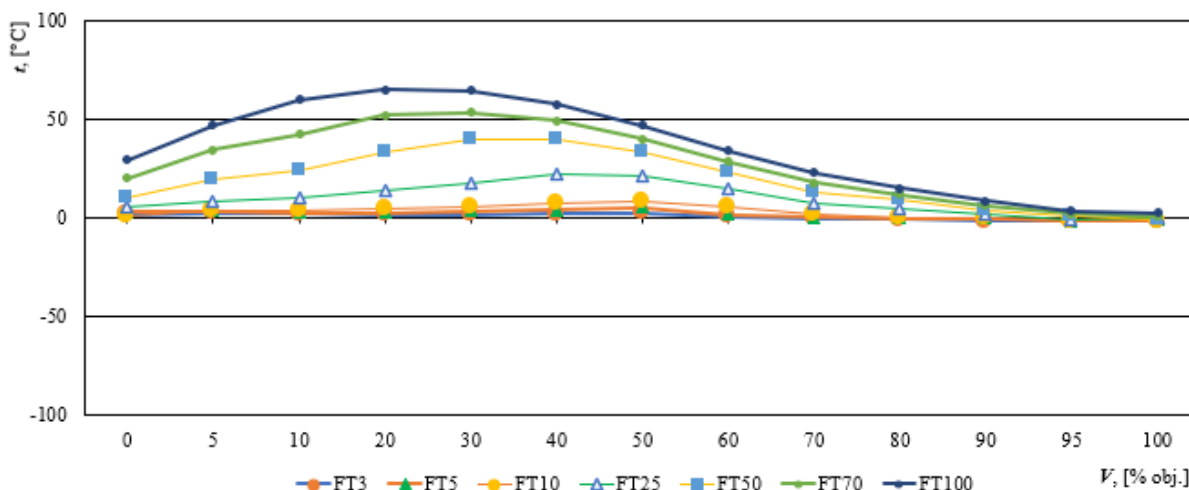
Zdroj: Autor

Z obrázku 12 je patrné, že přidavek FT destilačního řezu výrazně mění počáteční teplotu varu, která ovlivňuje ztráty při manipulaci s palivem. Menší množství FT destilačního řezu obsažené ve směsi, způsobuje strmější destilační křivku, naopak větší koncentrace FT destilačního řezu má velký dopad na změny v první polovině destilační křivky. Důležitá je teplota 10% bodu, která byla zachována v hodnotách mezi 40 až 60 °C, čemuž odpovídají směsi s přidavkem FT destilačního řezu až do výše 25 %. U vyšších přidavků FT destilačního řezu může docházet k zhoršené schopnosti startu studeného motoru. Odpařenému množství při 70 °C normovaného bezolovnatého automobilového benzínu s obsahem kyslíku do 2,7 % hm. třídy těkavosti F/F1, odpovídají vzorky až do výše 25 % přidaného FT destilačního řezu. Dále jsou v normě ČSN EN 228+A1 uvedené mezní hodnoty pro odpařené množství při 100 °C, kterým odpovídají vzorky s maximální přidavkem do 25 % FT destilačního řezu. V případě, že naměřené hodnoty neodpovídají normě, může docházet k pomalému odparu části benzínu a ve

výfuku tak mohou vznikat produkty nedokonalého spalování. Stejně tak je v normě uvedené odpařené množství při 150 °C, těmto hodnotám odpovídají vzorky s maximální přídavkem do 25 % FT destilačního řezu. Konec destilační křivky je u všech vzorků v normě. To by v opačném případě znamenalo, že by docházelo ke kondenzaci uhlovodíků na stěnách válce a mohlo by následovat rozpouštění a ředění vrstvy oleje. Destilační zbytek u všech vzorků odpovídá stanovené normě ČSN EN 228+A1

Na obrázku 13 je zobrazen graf znázorňující odchylky hodnot směsných paliv a FT benzínového řezu od 100% automobilového benzínu. Na ose x je vynesena průběh destilační křivky čistého automobilového benzínu, na svislé ose y jsou vyneseny rozdíly teploty destilace ve °C. V grafu je zřejmé, že největší rozdíl nastává v případě vyšších podílů FT destilačního řezu při teplotě 30 °C. V případě nižších podílů FT destilačního řezu do 10 % je největší odchylka při teplotě 50 °C.

Obrázek 13 - Graf změn v destilační křivce připravených směsí a 100 % FT destilačního řezu ve srovnání s čistým automobilovým benzínem

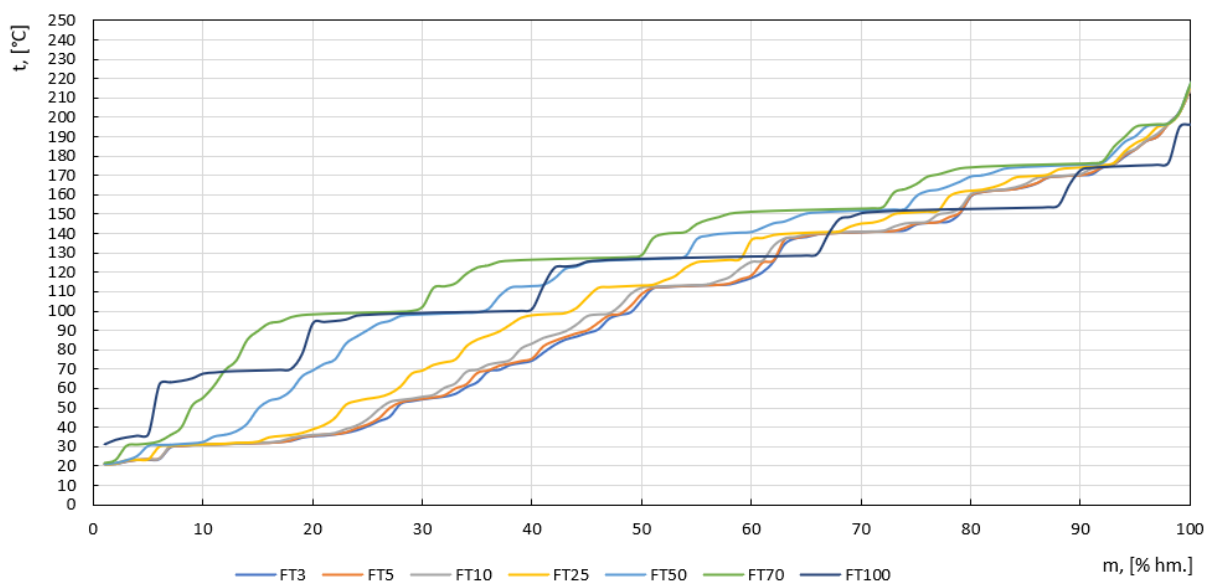


Zdroj: Autor

4.2 Simulovaná vysokoteplotní destilace

Základem zkoušky byl chromatograf HP 7890 firmy Hewlett Packard, nástřikový člen typu split, FID detektor a software pro sběr dat. U této metody je důležité upozornit na to, že výsledky ze simulované destilace zobrazené na obrázku 14 jsou uváděny ve °C vs. % hm., protože výsledky z atmosférické destilační křivky jsou ve °C vs. % obj. Rozdíl je také v množství použitého homogenizovaného vzorku, u metody SIMDIST stačí pouze 100 mg, u klasické destilační zkoušky je zapotřebí 100 ml vzorku. Kvůli těmto rozdílům a také z důvodu, že metoda SIMDIST je přesnější, u všech vzorků klesl IBP a naopak se zvýšil FBP.

Obrázek 14 - Grafické znázornění výsledků z analýzy SIMDIST



Zdroj: Autor

4.3 Ostatní fyzikálně-chemické vlastnosti směsi

V tabulce 12 jsou vypsané naměřené hodnoty z ostatních provedených zkoušek. V normě ČSN EN 228+A1 jsou parametrizovány mezní hodnoty pouze hustoty, síry, tlaku par, oktanového čísla a uhlovodíkového složení. Další měření byla prováděna pro zjištění hodnot nad rámec normovaných parametrů.

Tabulka 12 - Naměřené hodnoty z jednotlivých analýz

Označení	Jednotky	BA100	FT3	FT5	FT10	FT25	FT50	FT70	FT100
Hustota ρ [při 15 °C]	[kg.m ⁻³]	742,2	742,35	742,28	740,94	737,62	731,99	727,36	720,5
Index lomu	[-]	1,42163	1,42265	1,42098	1,41813	1,41515	1,41147	1,40783	1,40297
Barva	[-]	0,8	0,8	0,8	0,7	0,6	0,5	0,3	0,2
TVP	[°C]	-70	-70	-70	-70	-70	-70	-68	-63
Tlak Par	[kPa]	79,1	73,6	68,3	60,8	53	35	21,4	1
Uhlík	[% hm.]	86,7	84,7	86	86	86,5	85,5	86,3	86,5
Vodík	[% hm.]	13,1	13,7	14,1	13,5	13,8	14,5	13,4	13,2
Dusík	[mg.kg ⁻¹]	56,8	53,4	50,7	46,7	38,6	28,3	17,4	0,5
Síra	[mg.kg ⁻¹]	7,9	7,7	6,4	6,1	5,2	4,2	2,4	0,24
Oktanové číslo	[-]	96,1	95,3	93,1	89,5	76,1	60,3	22,4	14,7

Zdroj: Autor

4.3.1 Index lomu

Hodnoty indexu lomu byly stanoven na automatickém refraktometru RFM 970 (společnosti Bellingham + Stanley) zobrazeném na obrázku 15.

Obrázek 15 – Fotografie refraktometru RFM 970



Zdroj: Autor

Na obrázku 16 jsou graficky znázorněny hodnoty indexu lomu. Přidáváním FT destilačního řezu do automobilového benzínu se index lomu snižuje. Zvýšená hodnota vzorku s 3 % FT destilačního řezu se mírně vychyluje od hodnot ostatních vzorků. To však neovlivní celkový výsledek měření, není tedy potřeba měření vzorku opakovat.

Obrázek 16 - Grafické zobrazení indexu lomu připravených vzorků



Zdroj: Autor

4.3.2 Hustota

Hodnoty hustoty byly naměřené pomocí přístroje Density Gravity Meter DA-645, který je zobrazen na obrázku 17.

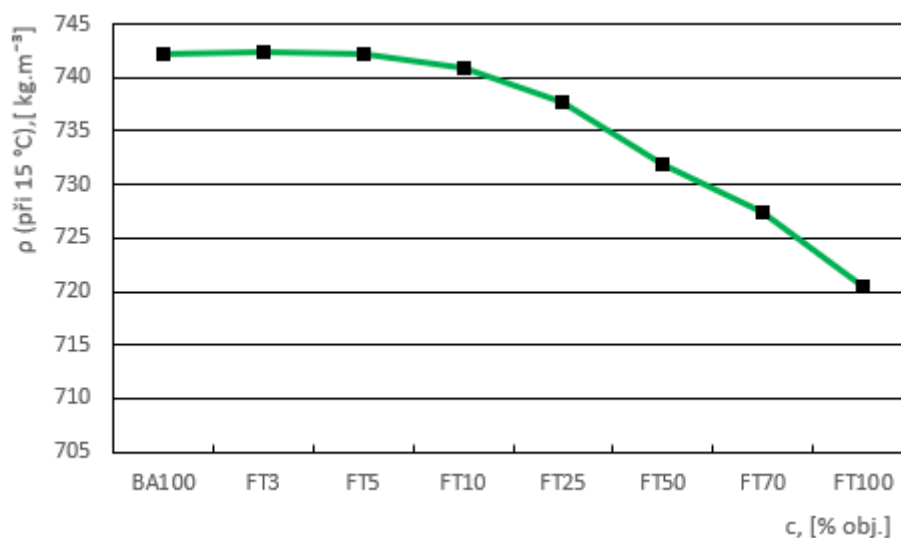
Obrázek 17 – Fotografie hustoměru Density Gravity Meter DA-645



Zdroj: Autor

Z obrázku 18 je zřejmé, že postupným přidáváním FT destilačního řezu do automobilového benzínu, se snižuje hustota směsí, což odpovídá klesajícímu obsahu aromátů. I přesto všechny namíchané vzorky odpovídají normě ČSN EN 228+A1. V případě, že by hustota byla příliš nízká, může to znamenat zhoršení mazivosti, je tedy dobré zachovat určitou stabilitu hustoty, tak aby co nejméně kolísala. Parametr hustoty je také důležitý pro přepočty objemu na hmotnost.

Obrázek 18 - Grafické znázornění naměřených hodnot hustoty připravených vzorků

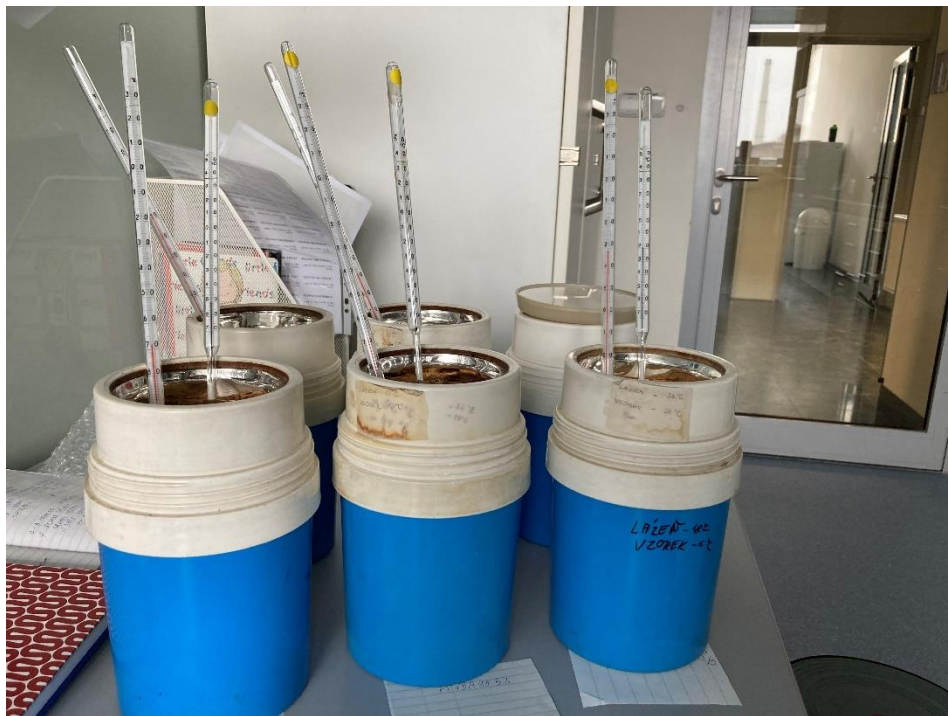


Zdroj: Autor

4.3.3 Teplota vylučování parafinů a bod tekutosti

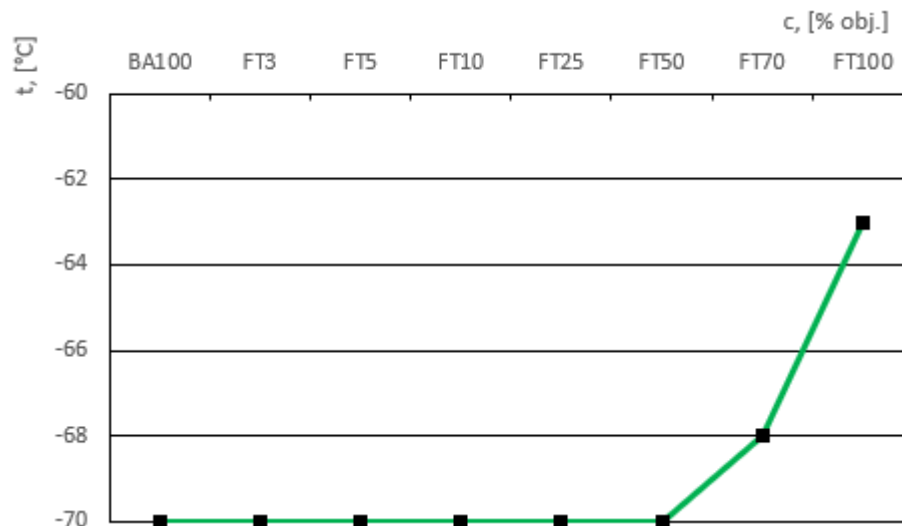
Měření probíhalo v šesti chladících lázních o různých teplotách, které jsou zobrazeny na obrázku 19. Hodnoty obou zkoušených metod jsou stejné, protože v případě, že se vzorek ochladí příliš, začnou se formovat parafíny a další uhlovodíky, které zapříčiní změnu tekutosti vzorku. Z tohoto důvodu jsou výsledné hodnoty uvedeny v jednom grafickém zobrazení na obrázku 20. Dle měření nenastala žádná změna až do koncentrace 70 % FT ve vzorku, až poté se začal objevovat viditelný zákal vzorku při -68 °C, následně měla teplota klesající tendenci.

Obrázek 19 – Fotografie chladících lázní pro metody TVP a bodu tektivosti



Zdroj: Autor

Obrázek 20 - Grafické znázornění teploty TVP zkoušených vzorků



Zdroj: Autor

4.3.4 Tlak par

Tlak par dle Reida se stanovoval na přístroji ERAVAP. Z grafického znázornění tlaku par na obrázku 21 je zřejmé, že s přidávkem FT destilačního řezu do automobilového benzínu se snižuje tlak par, protože se zároveň snižuje i obsažené množství isooktanu a zvyšuje se objem

n-heptanu. Isooktan obsažený v benzínu má větvený řetězec naopak FT destilační řez má lineární řetězec. Lineární uhlovodíky obsažené například v parafínech snižují reaktivitu a výbušnost, naopak se zvyšuje stabilita paliva, protože se méně vypařuje. Tím pádem však vzniká problém se zápalením paliva. Normě ČSN EN 228+A1 odpovídá pouze směs FT3 se 3 % FT destilačního řezu a s 97 % automobilového benzínu. Směs s vyššími teplotami odpařování, tzn. se sníženou těkavostí, by neměla problémy se ztrátami nebo uzávěrou par, ale automobily by hůře startovaly. Dále by se směs hůře zahřívala se zvýšenými usazeninami a docházelo by k nerovnoměrnému rozdělení paliva do válců. Snížení tlaku par by také mohlo vést ke zvýšení emisí výfukových plynů.

Obrázek 21 - Grafické znázornění tlaku par připravených vzorků



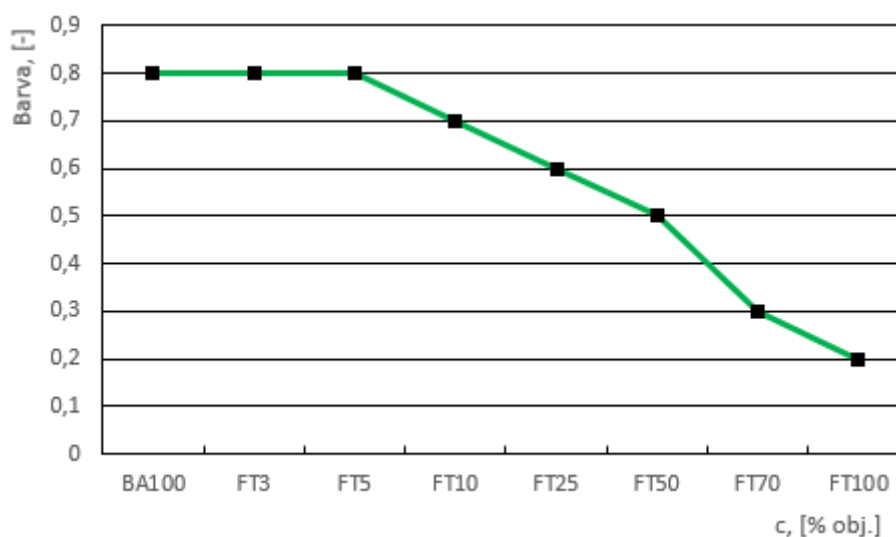
Zdroj: Autor

4.3.5 Stanovení barvy

Pro stanovení barevnosti připravených vzorků byl použit spektrofotometrický kolorimetr PFX880/P od firmy Lovibond. Součástí přístroje byla zkumavka na vzorek z čirého bezbarvého skla. Na obrázku 22 je grafické znázornění výsledných hodnot.

Postupným přidáváním FT destilačního řezu barva vzorků světlá. Podle normy ČSN EN 228+A1 má být vzhled vizuální kontrolou čirý, to lze vidět i na obrázku 10. Všechny připravené vzorky tedy této normě odpovídají.

Obrázek 22 - Grafické znázornění barevnosti zkoušených vzorků



Zdroj: Autor

4.3.6 PIONA

PIONA je analýza, která slouží ke zjištění obsahu parafinů, isoparafinů, olefinů, naftenů a aromátů v benzínových frakcích. Chromatografické stanovení obsahu jednotlivých uhlovodíků probíhalo v plynovém chromatografu Hewlett-Packard 5890 II s FID, vybaveném automatickým dávkovačem a kapilární křemennou kolonou. V koloně docházelo k rozdělení uhlovodíků podle jejich bodu varu a následná identifikace byla provedena na základě srovnání jejich Kovatsova retenčního indexu s referenční databází.

Detekované uhlovodíkové skupiny byly uvedeny jak v hmotnostních, tak i v objemových procentech. Z důvodu srovnání naměřených výsledků s normou ČSN EN 228+A1, byly vybrány výsledky v % obj. Přesné výsledky zkoušky jsou uvedeny v tabulce 13 a zobrazeny graficky na obrázku 23.

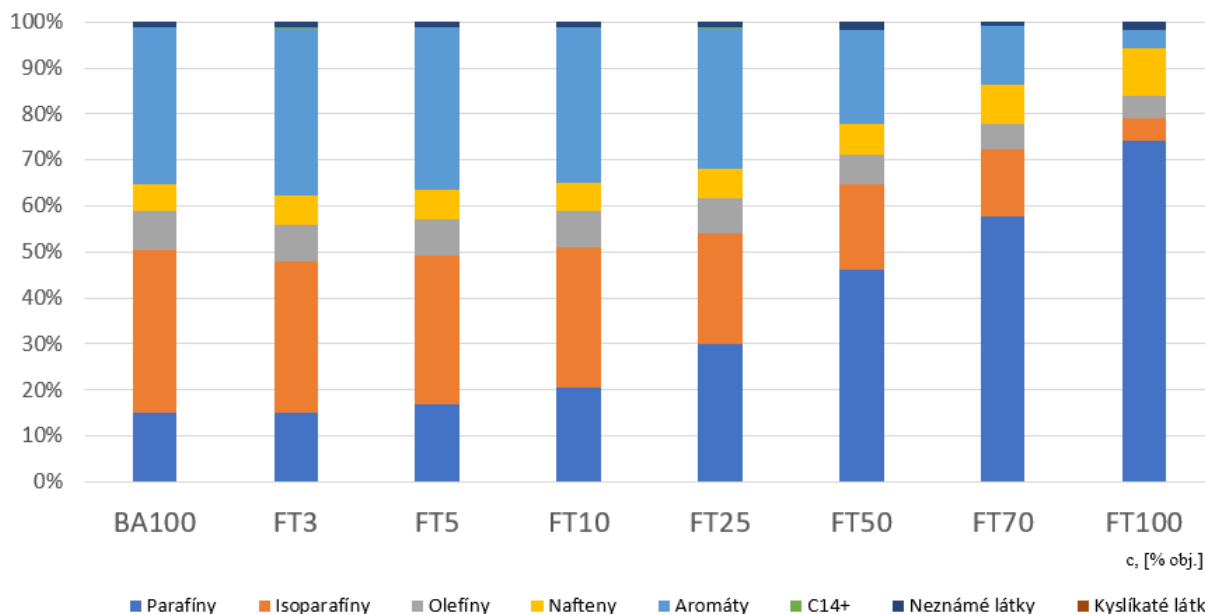
Tabulka 13 – Souhrn naměřených hodnot pomocí PIONA analýzy [% obj.]

Označení	BA100	FT3	FT5	FT10	FT25	FT50	FT70	FT100
Parafíny	15,12	13,96	15,41	19,11	29,87	46,02	57,79	74,27
Isoparafíny	35,23	30,63	29,89	28,34	24,26	18,84	14,64	4,91
Olefiny	8,64	7,44	7,28	7,32	7,66	6,28	5,51	4,82
Nafteny	5,73	5,67	5,84	5,84	6,19	6,70	8,33	10,37
Aromáty	34,15	33,89	32,51	31,44	30,69	20,40	12,83	3,90
Obsah C14+	0,02	0,13	0,11	0,09	0,13	0,12	0,10	0,06
Obsah neznámých látek	1,07	1,12	0,95	0,94	1,20	1,64	0,80	1,67
Obsah kyslíkatých látek	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00

Zdroj: Autor

Objemové procento zastoupení parafinů a isoparafinů odpovídá připraveným směsím. Lineární uhlovodíky, tj. parafíny mají stoupající tendenci, protože právě z nich se skládá FT destilační řez. Rozvětvené uhlovodíky, tj. isoparafíny mají klesající tendenci, protože ty jsou naopak nejvíce zastoupené v čistém automobilovém benzínu. Avšak mezní hodnoty parafinů ani isoparafinů nejsou v normě ČSN EN 228+A1 uvedené. Následují olefiny, které mají v této normě maximální přípustnou hodnotu, a to 18 % obj. Všechny vzorky normě odpovídají. Nafteny nejsou v normě definovány, nicméně rozsah hodnot není až tak značný a má klesající tendenci se zvyšujícím se přidavkem FT destilačního řezu. Jako další je uveden podíl aromátů, které jsou obsaženy v závislosti na technologických proudech použitých pro mísení benzínů, a to až do 35 % obj. Z důvodu, že obsah aromátů klesá s rostoucím obsahem FT destilačního řezu v automobilovém benzínu, tak ani jeden ze zkoušených vzorků nepřesahuje stanovený limit. Obsah C14+ je nízký, a to z toho důvodu, že automobilový benzín i FT destilační řez je tvořen uhlovodíky se čtyřmi až dvanácti atomy uhlíku v molekule. Obsah kyslíkatých látek nesmí v případě methanolu překročit 3 % obj. a v případě ethanolu 5 % obj. Všechny připravené směsi jsou namíchané ze 100 % automobilového benzínu bez přidavku ethanolu nebo methanolu, proto těmto parametrů vyhovují všechny zkoušené vzorky.

Obrázek 23 - Grafické znázornění hodnot z PIONA analýzy zkoušených vzorků [% obj.]



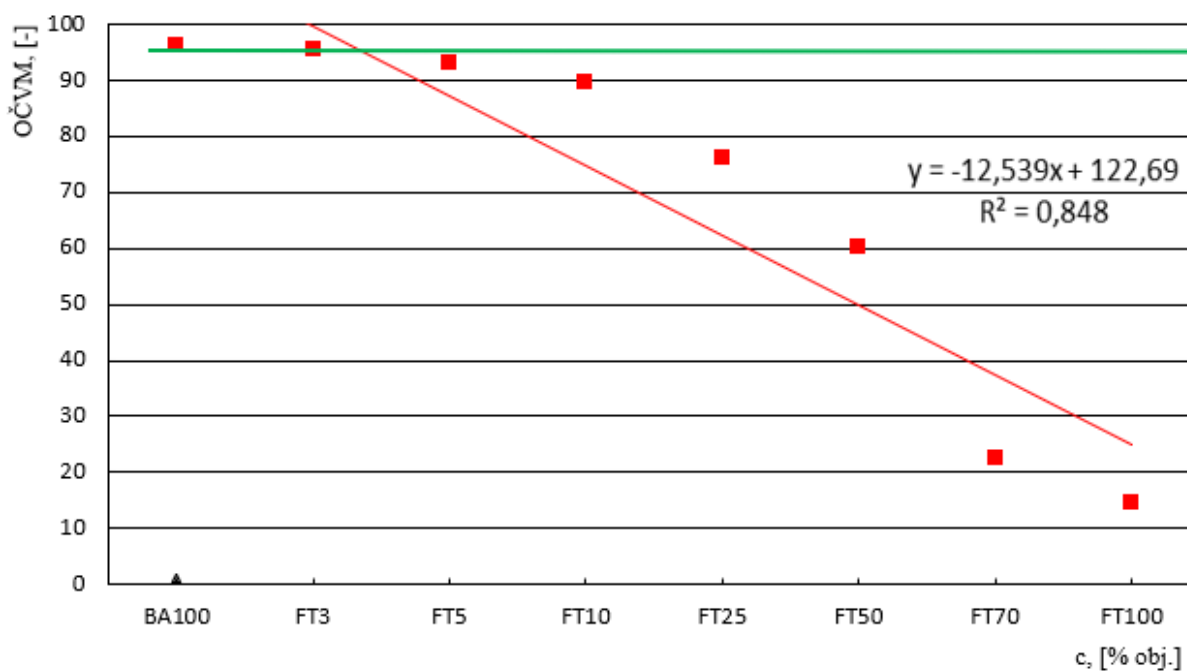
Zdroj: Autor

4.3.7 Oktanové číslo

V grafu na obrázku 24 je znázorněná zelená přímka, která vyjadřuje minimální hodnotu oktanového čísla pro automobilový benzín s maximálním obsahem kyslíku do 2,7 % hm., tj. 95 podle normy ČSN EN 228+A1. Této normě vyhovuje tedy pouze vzorek FT3, který obsahuje 97 % automobilového benzínu a 3 % FT destilačního řezu.

Z lineární spojnice trendu je zřejmé, že oktanové číslo postupným přidáváním FT destilačního řezu do automobilového benzínu klesá. Přesněji oktanové číslo se skládá z určitých objemových procent isooktanu a n-heptanu. V našem případě se tedy například vzorek FT70 skládá z 20 % obj. isooktanu a 80 % obj. n-heptanu. Je to dáno tím, že FT destilační řez obsahuje velké množství lineárních uhlovodíků a neobsahuje skoro žádné isooktany. Na druhé straně automobilový benzín obsahuje velké množství rozvětvených uhlovodíků a malé množství lineárního n-heptanu. Pro správné fungování spalovacích motorů je důležité toto oktanové číslo dodržet, protože jinak klesá odolnost paliva proti samovznícení.

Obrázek 24 - Grafické znázornění hodnot oktanového čísla zkoušených vzorků



Zdroj: Autor

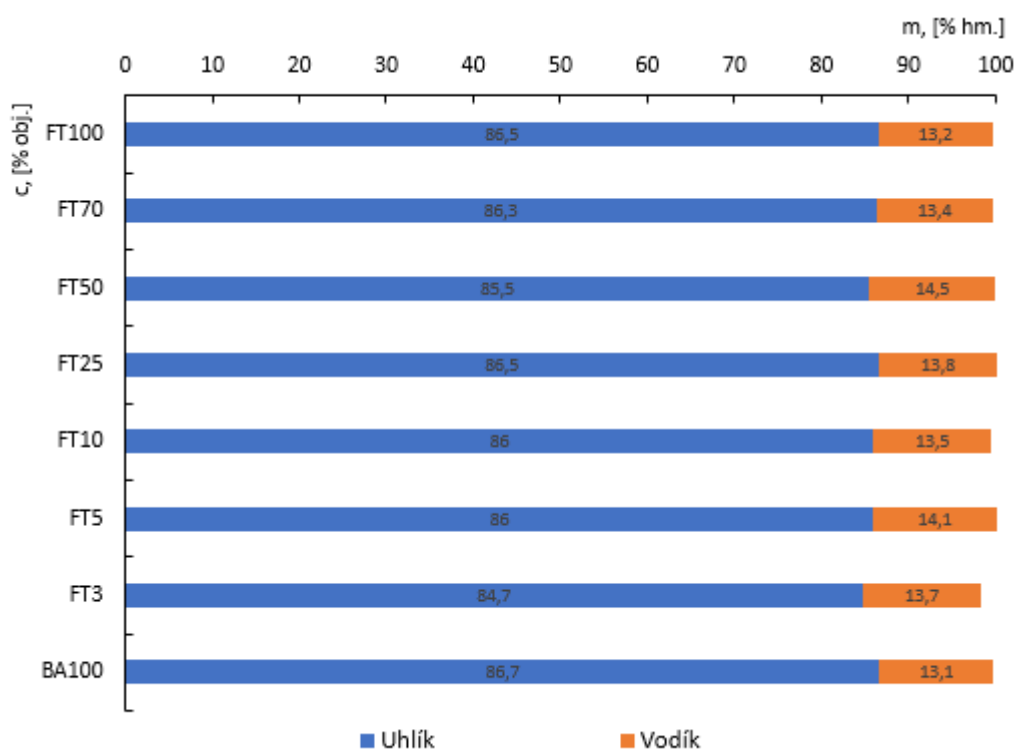
4.3.8 Elementární analýza vzorků (C, H, S, N)

Pro stanovení celkového obsahu uhlíku, vodíku, síry a dusíku byl použit elementární analyzátor FLASH 2000 od firmy Thermo Scientific, který pracuje na principu katalytického spalování vzorku v prostředí kyslíku za vysoké teploty (950 °C). Plynné produkty byly redukovány mědí, Vázaný dusík byl převeden na plynný N₂, vodík na H₂O, celkový uhlík na

CO₂ a síra na SO₂. Tyto složky byly následně separovány na plynové chromatografické koloně a detekovány tepelně vodivostním detektorem. Meze stanovení byly určeny v rozmezí 0,05 až 100 %.

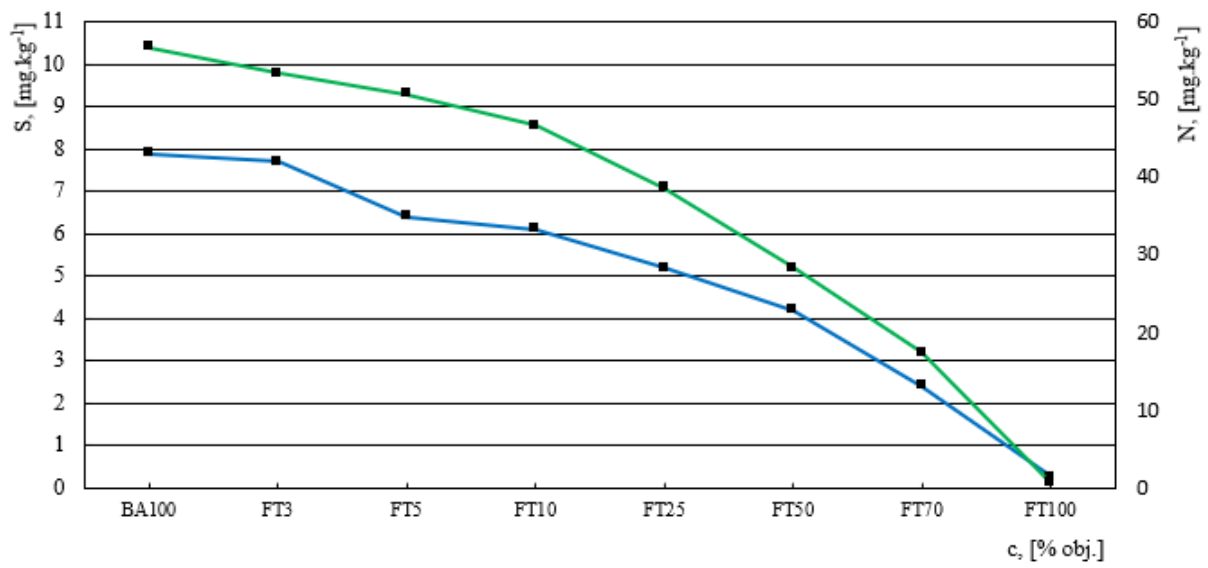
Na obrázku 25 je zobrazený graf prvkové analýzy uhlíku a vodíku, kde na ose x jsou zobrazeny údaje v hmotnostních procentech pro jednotlivé údaje. Změna poměru jednotlivých směsí nemá vliv na prvkové složení. Naopak z grafického znázornění prvkové analýzy síry a dusíku zobrazeného na obrázku 26 je zřejmé, že změnou poměru se mění i poměr složení S a N. Se zvyšujícím se poměrem FT destilačního řezu se snižuje obsah síry i dusíku. Všechny zkoušené vzorky odpovídají mezním hodnotám stanoveným pro obsah síry. V případě, že by došlo k překročení limitu pro obsah síry, mohlo by docházet ke korozi palivového systému a ke zvýšení obsahu škodlivin ve výfukových plynech motoru.

Obrázek 25 - Grafické znázornění hodnot z prvkové analýzy C a H zkoušených směsí



Zdroj: Autor

Obrázek 26 - Grafické znázornění hodnot prvkové analýzy S a N zkoušených směsí



Zdroj: Autor

5 Diskuse

Praktická část této diplomové práce se zabývá unikátním zjištěním jednotlivých parametrů připravených směsí bezolovnatého automobilového benzínu a FT benzínového řezu v poměrech vhodných k porovnání s normovanými parametry. V žádném z dostupných zdrojů nebyla nalezena realizace obdobných pokusů, jimiž se zabývá tato diplomová práce. Z tohoto důvodu byly výsledky provedených měření u modelových směsí porovnávány pouze s normovanými hodnotami ČSN EN 228+A1 pro automobilový benzín, který může obsahovat ethanol 1. generace.

Stěžejní pro přípravu modelových směsí byl Fischer-Tropschův produkt. Společnost Sasol vyrábí FT produkty pomocí HTFT za přítomnosti železného katalyzátoru a jako vstupní surovinu využívá uhlí. Parametry takto získaného FT produktu jsou uvedeny v článku [41]. Oktanové číslo bezolovnatého FT benzínového řezu je v tomto případě 93 a tlak par až 67 kPa. V současné situaci celosvětového odklonu od fosilních paliv se využití uhlí jako vstupní suroviny nejeví jako optimální. Nehledě na potřebu vyšší teploty a tlaku při HTFT, která ve svém důsledku znamená zvýšenou spotřebu energie a následně vyšší emise CO₂.

Z uvedených důvodů byl pro přípravu směsí využit FT destilační řez připravený pomocí LTFT syntézy za přítomnosti kobaltového katalyzátoru. Zde byla jako vstupní surovina použita odpadní surovina na bázi lignocelulózy. Tento FT destilační řez byl připraven jako výzkumný vzorek v rámci realizace mezinárodního projektu COMSYN. Modelové směsi s tímto FT produktem vykazovaly při měřeních nízkou detonační odolnost a nízký obsah olefinických uhlovodíků. Problém s nízkým oktanovým číslem lze zlepšit aditivami přidávanými do paliva, izomerací, pomocí které je možné zvýšit potřebný objem isoparafínů nebo je možné využít okysličené sloučeniny, mezi které patří například MTBE, ETBE nebo nejvíce používaný ethanol.

Existují studie, např. v článku [42], kde je uvedeno, že pro získání kvalitního benzínu lze frakci C₅-C₆ použít k izomerizaci; frakci C₇-C₁₀ lze použít k reformingu a olefiny C₃-C₄ lze použít k oligomerizaci a alkylaci s následnou hydrogenací. Tento fakt je zmíněn i ve výzkumné studii [43], kde je představena strategie výroby vysokooktanového alternativního paliva na bázi nízkooktanového benzínu FT procesem prostřednictvím dvoustupňového procesu výroby zahrnující izomeraci alkanů a proces methoxylace. Ve studii je popsán proces, kdy je nejprve provedena izomerace ve vsádkovém reaktoru, následně je surovina převedena do dalšího stupně methoxylace, která probíhá v autoklávu. Díky methoxylačnímu procesu obsahuje konečný

produkt vysokooktanové ethery, které umožňují snížit obsah olefinických uhlovodíků. Po otestování vzorku s katalyzátorem na bázi zeolitu je objem lineárních parafínů 56,8 % obj. a isoparafínů 17,6 % obj. V našem případě má 100 % FT destilační řez lineárních parafínů 74,27 % obj. a isoparafínů 4,91 % obj.

Výsledky této práce dokazují, že je možné získaný FT benzínový řez začlenit do výroby a následného komerčního prodeje pohonných hmot bez porušení zákonných a normovaných parametrů do 3 % obj. Tato koncentrace se jeví jako nízká, avšak je důležité zmínit, že stávající norma dovoluje také pouze nízkoprocentní přídavek ethanolu, a to pouze do 5 % obj. Použití FT produktů má v současné době legislativní zvýhodnění. FT Produkty vyrobené z odpadních materiálů mají dle RED II přílohy IXa, zvýhodnění v podobě dvojitého započítání úspory emisí CO₂. [15]

6 Závěr

Jednou z priorit politiky EU je životní prostředí, přičemž vizí do roku 2050 je přeměna EU v ekologické a konkurenceschopné nízkouhlíkové hospodářství účinně využívající zdroje. Politika, strategie a legislativa EU týkající se environmentálních, energetických a klimatických cílů do dalších let směřuje mj. ke snižování celkového množství skleníkových plynů. Na jejich produkci se výraznou měrou podílí doprava a z tohoto pohledu se jako vhodné řešení jeví posun od fosilních paliv k biopalivům a alternativním palivům. Jednou z možných variant je využití produktů na bázi Fischer – Tropšovy syntézy. Tato diplomová práce se zabývá možností vytvořit směs fosilního paliva s přídatkem FT produktu, vzniklého z odpadních surovin na bázi lignocelulózy, které by odpovídalo normě pro automobilový benzín ČSN EN 228+A1. Pokud by vykazovala některá z modelových směsí normované parametry, jevílo by se využití FT produktu na bázi LTFT syntézy z ekologického hlediska výhodnější než použití FT řezu vyrobeného metodou HTFT, která v dnešní době využívá jako vstupní surovinu uhlí, tj. neobnovitelný zdroj.

Pro získání optimální směsi bylo provedeno deset analýz na 8 směsných vzorcích namíchaných podle určených poměrů z FT benzínového řezu a bezolovnatého automobilového benzínu. Naměřené hodnoty byly následně porovnány s platnou normou ČSN EN 228+A1. Zmiňovaná norma obsahuje jakostní standardy požadované vyhláškou č. 516/2020, §3 odst. 1a. V normě nejsou uvedeny mezní hodnoty všech jakostních ukazatelů, které byly v této diplomové práci měřeny. Celkový výsledek je tedy stanoven pouze na základě ukazatelů vyžadovaných normou ČSN EN 228+A1.

Metodou atmosférické destilace bylo zjištěno, že normě odpovídá pouze vzorek obsahující maximálně 25 % obj. FT destilačního řezu. Při vyšších koncentracích FT produktu by mohlo docházet k nedokonalému spalování. Hustota vzorků i po přimíchání větších koncentrací FT destilačního řezu zůstala v mezních hodnotách normy. Další hodnocenou vlastností byl tlak par, kterému odpovídal pouze jeden směsný vzorek třídy těkavosti F/F1, a to do 3 % objemu FT destilačního řezu. Ostatní vzorky byly nevyhovující, protože tlak par byl příliš nízký a v praxi by v důsledku toho, mohlo docházet k problémům se startováním automobilu zejména v zimních měsících. Jednou z mála pozitivních vlastností FT destilačního řezu je obsah síry, který klesl téměř na nulu v případě 100% FT destilačního řezu. To je kladná vlastnost z hlediska ochrany životního prostředí s vlivem na snížení množství SO₂ emitovaného do ovzduší. Dalším sledovaným ukazatelem bylo oktanové číslo. Naměřené mezní hodnoty potvrdily, že jediný vyhovující vzorek je směs do 3 % obj. FT benzínového řezu.

Podle zjištěných výsledků lze usuzovat, že pouze směs do 3 % obj. FT produktu v automobilovém benzínu je použitelná bez toho, aby vznikly problémy při provozu automobilu. Z environmentálního hlediska se jeví i takto nízké procento příměsi jako významné. Ekonomické

hledisko tato práce neřešila. Výzkumy na téma začlenění FT produktů do rafinérského komplexu jsou zatím na úrovni technické připravenosti 7 (TRL 7 – technology readiness level dle EU). Pro komerční aplikaci musí být dosaženo úrovně 9. [44]

7 Seznam použité literatury

- [1] ABBAS, Samar. The non-organic theory of the genesis of petroleum. Bhubaneswar-751004, India, 1996. Thesis. Utkal University and Institute of Physics.
- [2] BERGER, Bill a Kenneth ANDERSON. Modern petroleum: a basic primer of the industry. 3rd ed. USA: PennWell Publishing Company, 1992. ISBN 0-87814-386-6.
- [3] HÖÖK, Mikael, Ugo BARDI, Lianyong FENG a Xiongqi PANG. Development of oil formation theories and their importance for peak oil. Marine and Petroleum Geology [online]. 2010, s. 1995-2004 [cit. 2021-02-13]. ISSN 0264-8172. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264817210001224>
- [4] TISSOT, B.P. a D.H. WELTE. Petroleum Formation and Occurrence. Vydání druhé. Berlín: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1984. ISBN 978-3-642-87815-2.
- [5] Oil, Crude. SULLIVAN, Michael. Encyclopedia of Toxicology [online]. Second Edition. Cambridge: Academic Press, 2005, Pages 292-295 [cit. 2021-02-13]. ISBN 978-0-12-369400-3. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0123694000007079>
- [6] STAUFFER, Eric, Julia DOLAN a Reta NEWMAN. Chapter 7 - Flammable and Combustible Liquids. Fire Debris Analysis [online]. Academic Press, 2008, Pages 199-233 [cit. 2021-02-13]. ISBN 978-0-12-663971-1. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780126639711500117>
- [7] Rudolph Research Analytical [online]. USA, 2021 [cit. 2021-02-13]. Dostupné z: <https://rudolphresearch.com/>
- [8] VESELÝ, Václav. Chémia a technológia ropy. Bratislava: Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, 1963.
- [9] HSU, Chang a Paul ROBINSON. Springer Handbook of Petroleum Technology. USA: Springer International Publishing, 2017. ISBN 978-3-319-49345-9.
- [10] BLAŽEK, Josef a Vratislav RÁBL. Základy zpracování ropy a využití ropy. Druhé, přepracované vydání. Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, 2006. ISBN 80-7080-619-2.
- [11] ROUBÍČEK, Václav a Vratislav RÁBL. Technologie ropy: Alternativní paliva. Ostrava: VŠB - Technická Univerzita Ostrava, 2000. ISBN 80-7078-690-6.
- [12] KAMRIN, M.A. Gasoline. Encyclopedia of Toxicology [online]. Third Edition. USA: Academic Press, 2014, s. 700-701 [cit. 2021-03-13]. ISBN 978-0-12-386455-0. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123864543003912>
- [13] MATĚJOVSKÝ, Vladimír. Automobilová paliva. Praha: Grada Publishing, 2005. ISBN 80-247-0350-5.

- [14] Kjótský protokol k rámcové úmluvě OSN o změně klimatu. In: USA, 1997. Dostupné také z: https://www.mzp.cz/cz/kjotsky_protokol
- [15] Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2018/2001: o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů. In: Štrasburk: Úřední věstník Evropské unie, 2018. Dostupné také z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=CELEX:32018L2001&from=CS>
- [16] Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2009/30/ES. In: Štrasburk: Úřední věstník Evropské unie, 2009. Dostupné také z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009L0030&from=EN>
- [17] Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2014/94/EU: o zavádění infrastruktury pro alternativní paliva. In: Štrasburk: Úřední věstník Evropské unie, 2014. Dostupné také z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=CELEX:32014L0094&from=CS>
- [18] Předpis Evropského hospodářské komise OSN č. 83. In: Ústřední věstník Evropské unie, 2015. Dostupné také z: [https://eurlex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=CELEX:42015X0703\(01\)&from=en](https://eurlex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=CELEX:42015X0703(01)&from=en)
- [19] EU: Cars and Light Trucks. Emission Standards [online]. [cit. 2021-03-02]. Dostupné z: <https://dieselnet.com/standards/eu/ld.php>
- [20] Nařízení vlády č. 189/2018 Sb.: o kritériích udržitelnosti biopaliv. In: Sbírka zákonů.
- [21] ŠEBOR, Gustav, Milan POSPÍŠIL a Jan ŽÁKOVEC. Technicko - ekonomická analýza vhodných alternativních paliv v dopravě: 2. část (revidovaná) [online]. Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, 2006 [cit. 2021-02-13]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/1956167-Technicko-ekonomicka-analyza-vhodnych-alternativnich-paliv-v-doprave.html>
- [22] Zákon č. 353/2003 Sb. o spotřebních daních. In: Sbírka zákonů.
- [23] VOBOŘIL, David. Biomasa: využití, zpracování, výhody a nevýhody, energetické využití v ČR. OEnergetice.cz [online]. 2017 [cit. 2021-03-02]. Dostupné z: <https://oenergetice.cz/obnovitelne-zdroje/biomasa-vyuziti-zpracovani-vyhody-a-nevyhody>
- [24] SAHA, Sampa a Arun SHARMA. Bio-plastics and Biofuel: Is it the Way in Future Development for End Users? Plastics to Energy: Fuel, Chemicals, and Sustainability Implications [online]. Academic Press: William Andrew, 2019, Pages 365-376 [cit. 2021-03-02]. ISBN 978-0-12-813140-4. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128131404000145>
- [25] ŠEBOR, Gustav, Milan POSPÍŠIL a Jan ŽÁKOVEC. Technicko – ekonomická analýza vhodných alternativních paliv v dopravě: 1. část (revidovaná) [online]. Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, 2006 [cit. 2021-02-13]. Dostupné z:

https://biom.cz/upload/6e01d6d4c4835ec93cda508772f3bf6e/technickoekonomicka_analyza_vhodnych_alternativnich_paliv_v_doprave.pdf

[26] ČSN EN 228+A1. Motorová paliva - Bezolovnaté automobilové benziny: Technické požadavky a metody zkoušení. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2018.

[27] VOŠAHLÍKOVÁ, Miluše, Jarmila PAZRALOVÁ a Kateřina DEMNEROVÁ. Přehled remediačních technologií MTBE. In: Chemické listy [online]. Praha: VŠCHT, Ústav biochemie a mikrobiologie, 2004, s. 903-907 [cit. 2021-02-16]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2004_10_03.pdf

[28] KÜMMERER, K. Emerging Contaminants. Treatise on Water Science [online]. Cambridge: Academic Press, 2011, Pages 69-87 [cit. 2021-03-02]. ISBN 978-0-44-453199-5. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978044453199500052X>

[29] DRY, Mark. The Fischer-Tropsch process: 1950-2000. Catalysis Today [online]. USA, 2002, s. 227-241 [cit. 2021-02-16]. ISBN 0920-5861. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586101004539>

[30] REEDIJK, Jan a Kenneth POEPELMEIER. Fischer-Tropsch Synthesis: Catalyst and Chemistry. Comprehensive Inorganic Chemistry II [online]. Oxford, 2013, s. 525-557 [cit. 2021-02-16]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/258685985_Fischer-Tropsch_Synthesis_Catalysts_and_Chemistry

[31] BASU, Prabir. Chapter 11 - Production of Synthetic Fuels and Chemicals from Biomass. Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction [online]. Second Edition. Cambridge: Academic Press, 2013, s. 375-404 [cit. 2021-02-16]. ISBN 978-0-12-396488-5. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123964885000113>

[32] CHOI, Yo, Youn JANG, Hunmin PARK, Won KIM, Young LEE, Sun CHOI a Jae LEE. Carbon dioxide Fischer-Tropsch synthesis: A new path to carbon-neutral fuels. Applied Catalysis B: Environmental [online]. 2017, 202, 605-610 [cit. 2020-04-12]. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.09.072. ISSN 09263373. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337316307603>

[33] SPEIGHT, James G. Gasification of Unconventional Feedstocks [online]. USA: Gulf Professional Publishing, 2014 [cit. 2021-03-02]. ISBN 978-0-12-799911-1. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/book/9780127999111/gasification-of-unconventional-feedstocks>

[34] MAITLIS, Peter a Arno KLERK. Greener Fischer-Tropsch Processes: for Fuels and Feedstocks. Germany: Wiley-VCH Verlag, 2013. ISBN 978-3-527-32945-8.

- [35] COMSYN: NEXT GENERATION BIO-FUEL TECHNOLOGY [online]. Evropská unie, 2020 [cit. 2021-03-13]. Dostupné z: <https://www.comsynproject.eu/>
- [36] SAEIDI, Samrand, Masoud TALEBI a Talebi AMIRI. Progress in Reactors for High-Temperature Fischer–Tropsch Process: Determination Place of Intensifier Reactor Perspective. *International Journal of Chemical Reactor Engineering* [online]. 2014, Pages 639-664 [cit. 2021-03-02]. Dostupné z: <https://core.ac.uk/download/pdf/207359331.pdf>
- [37] TAGOMORI, Isabela S., Pedro R.R. ROCHEDO a Alexandre SZKLO. Techno-economic and georeferenced analysis of forestry residues-based Fischer-Tropsch diesel with carbon capture in Brazil. *Biomass and Bioenergy* [online]. 2019, 123, 134-148 [cit. 2020-04-17]. DOI: 10.1016/j.biombioe.2019.02.018. ISSN 09619534. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953419300881>
- [38] ČSN EN 13016-1 Kapalné ropné výrobky - Tlak par: Stanovení tlaku vzduchem nasycených par a výpočet ekvivalentu tlaku suchých par. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2018.
- [39] ČSN EN ISO 5164: Ropné výrobky - Stanovení detonačních charakteristik motorových paliv. Výzkumná metoda. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2014.
- [40] ERSHOV, Mikhail, Dmitry POTANIN a Ekaterina GRIGORIEVA. Discovery of a High-Octane Environmental Gasoline Based on the Gasoline Fischer-Tropsch Process. *Energy and Fuels*. 2020, 34(4), 4221-4229. Dostupné z: doi:10.1021/acs.energyfuels.0c00009
- [41] KAMARA, Bukirwa a Johan COETZEE. Overview of High-Temperature Fischer–Tropsch Gasoline and Diesel Quality. *Energy and Fuels* [online]. 2009, 23(4), 2242-2247 [cit. 2021-5-13]. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ef800924z>
- [42] GRAEME, Scott a Jay ROSS. Advanced Solutions for Paraffin Isomerization [online]. USA, 2004 [cit. 2021-5-13]. Dostupné z: file:///C:/Users/vybor/Downloads/advanced_solutions_for_paraffins_isomerization-English.pdf. National Petrochemical & Refiners Association.
- [43] GUESEVA, Alyona, Dmitry POTANIN a Mikhail ERSHOV. Novel strategy to develop the technology of high-octane alternative fuel based on low-octane gasoline Fischer-Tropsch process. *Fuel*. 2020. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.110>
- [44] HORIZON 2020: Work Programme 2016-2017. European Commission, 2017. Dostupné také z: <https://ec.europa.eu/info/fundingtenders/opportunities/portal/screen/support/faq/2890>

Seznam obrázků

Obrázek 1 - Grafické vyjádření základního složení ropy [%]	4
Obrázek 2 - Blokové schéma obvyklého zpracování frakcí	6
Obrázek 3 - Schéma atmosférické destilace ropy (C – čerpadlo, S – separátor, K – kondenzátor, P – trubková pec, V – výměník tepla, Ch – chladič)	8
Obrázek 4 - Schéma procesu výroby FT produktu	22
Obrázek 5 - Grafické vyjádření pravděpodobnosti růstu řetězce α	23
Obrázek 6 – Schéma multi-tubulárního reaktoru s pevným ložem	27
Obrázek 7 - Schéma CFB reaktoru s cirkulující fluidní vrstvou	28
Obrázek 8 – Schéma FFB reaktoru s fixovaným fluidním ložem katalyzátoru	29
Obrázek 9 - Schéma procesu vytěžení požadovaných produktů	32
Obrázek 10 – Fotografie připravených směsí, zleva 100 % AB	36
Obrázek 11 – Fotografie destilačního přístroje AD-6 Auto Distillation Tester	42
Obrázek 12 - Graf průběhu destilační křivky zkoušených směsí	43
Obrázek 13 - Graf změn v destilační křivce připravených směsí a 100 % FT destilačního řezu ve srovnání s čistým automobilovým benzínem	44
Obrázek 14 - Grafické znázornění výsledků z analýzy SIMDIST	45
Obrázek 15 – Fotografie refraktometru RFM 970	46
Obrázek 16 - Grafické zobrazení indexu lomu připravených vzorků	46
Obrázek 17 – Fotografie hustoměru Density Gravity Meter DA-645	47
Obrázek 18 - Grafické znázornění naměřených hodnot hustoty připravených vzorků	48
Obrázek 19 – Fotografie chladících lázní pro metody TVP a bodu tekutosti	49
Obrázek 20 - Grafické znázornění teploty TVP zkoušených vzorků	49
Obrázek 21 - Grafické znázornění tlaku par připravených vzorků	50
Obrázek 22 - Grafické znázornění barevnosti zkoušených vzorků	51
Obrázek 23 - Grafické znázornění hodnot z PIONA analýzy zkoušených vzorků [% obj.] ..	52
Obrázek 24 - Grafické znázornění hodnot oktanového čísla zkoušených vzorků	53
Obrázek 25 - Grafické znázornění hodnot z prvkové analýzy C a H zkoušených směsí	54
Obrázek 26 - Grafické znázornění hodnot prvkové analýzy S a N zkoušených směsí	55

Seznam tabulek

Tabulka 1 - Hodnoty hustoty jednotlivých frakcí [°API]	5
Tabulka 2 - Výtěžek frakcí při atmosférické destilaci ruské ropy REB [hm.%]	8
Tabulka 3 - Výhřevnost a výparná tepla paliv	11
Tabulka 4 - Emisní limity EURO 6	14
Tabulka 5 - Sazby daně z minerálních olejů	15
Tabulka 6 - Technické požadavky pro bezolovnatý automobilový benzín	19
Tabulka 7 - Požadavky na těkavost bezolovnatých automobilových benzinů	20
Tabulka 8 - Složení vybraných syntetických produktů [% hm.]	30
Tabulka 9 - Parametry pro výpočet jednotlivých směsí.....	35
Tabulka 10 - Přehled výpočtů použitých směsí [g]	35
Tabulka 11 - Souhrn naměřených hodnot z destilační zkoušky [°C].....	42
Tabulka 12 - Naměřené hodnoty z jednotlivých analýz	45
Tabulka 13 – Souhrn naměřených hodnot pomocí PIONA analýzy [% obj.]	51

Seznam použitých zkratk

API – American Petroleum Institute

ASTM – The American Society for Testing and Materials

CFB – Circulating Fluidized Bed

ČSN – Česká technická norma

DME – Dimethylether

EHK OSN – Evropská hospodářská komise Organizace spojených národů

ETBE – Ethyl Tert Butylether

FAEE – Fatty Acid Ethyl Ester

FAME – Fatty Acid Methyl Ester

FBP – final boiling point

FFB – Fixed Fluidized Bed

FT – Fischer-Tropsch

FID – Flame Ionization Detector

IBP – initial boiling point

ISO – International Organization for Standardization

MTBE – Methyl Tert Butylether

REB – Russian Export Blend

SIMDIST – Simulated Distillation of Petroleum Products