

Česká zemědělská univerzita v Praze

Technická fakulta



Výroba a vlastnosti hydrogenovaného rostlinného oleje

Bakalářská práce

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

Autor: Jan Jenčík

PRAHA 2018

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Jan Jenčík

Technika a technologie zpracování odpadů

Název práce

Výroba a vlastnosti hydrogenovaného rostlinného oleje

Název anglicky

Production and Properties of Hydrotreated Vegetable Oil

Cíle práce

Cílem práce je stanovit metody a možnosti výroby hydrogenovaných rostlinných olejů v podmínkách České republiky a experimentálně vyhodnotit parametry směsných paliv.

Metodika

- prostudovat základní literaturu, normy, internetové odkazy a další prameny
- provést literární rešerši v oblasti biopaliv
- provést vlastní analýzu a uvést nové případné teoretické předpoklady a názory
- experimentálně vyhodnotit parametry hydrogenovaného rostlinného oleje a směsných paliv

Doporučený rozsah práce

30

Klíčová slova

biopalivo, bionafta, hydrogenovaný rostlinný olej, hydrogenace, izomerace

Doporučené zdroje informací

- AATOLA, H., LARMI, M., SARJOVAARA, T., MIKKONEN, S.: Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as a Renewable Diesel Fuel: Trade-off between NO_x, Particulate Emission, and Fuel Consumption of a Heavy Duty Engine, 2008 SAE paper 2008-01-2500.
- ALPTEKIN, E., CANAKCI, M., OZSEZEN, A.N., TURKCAN, A., SANLI, H.: Using waste animal fat based biodiesels-bioethanol-diesel fuel blends in a DI diesel engine, *Fuel* 157 (2015), pp. 245–254.
- ANASTOPOULOS, G., ZANNIKOU, Y., STOURNAS, S., KALLIGEROS, S.: Transesterification of Vegetable Oils with Ethanol and Characterization of the Key Fuel Properties of Ethyl Esters. *Energies* 2 (2009), pp. 362–376.
- BALADINCZ, P., HANCOSK, J.: Fuel from waste animal fats, *Chemical Engineering Journal* 282 (2015), pp. 152–160.
- BANKOVIC-ILIE, I.B., STOJKOVIC, I.J., STAMENKOVIC, O.S., VELJKOVIC, V.B., HUNG, Y.T.: Waste animal fats as feedstocks for biodiesel production, *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 32 (2014), pp. 238–254.
- BROŽ, K., ŠOUREK, B.: *Alternativní zdroje energie*, Vydavatelství ČVUT, Praha, 2003, 213 s. ISBN 80-01-02802-X.
- HÖNIG, V.: *Cvičení z paliv a maziv*. 2013, ČZU v Praze, ISBN 978-80-213-2384-1, 107 s.
- HÖNIG, V.: *Paliva a maziva*. 2013, Paměťový nosič CD, Česká zemědělská univerzita v Praze, ISBN 978-80-213-2432-9, 564 s.
- HÖNIG, V. – LINHART, Z. – ORSÁK, M.: Use of blend of hydrotreated vegetable oil with biobutanol for applications in diesel engines, In: *Proceedings of 14th International Scientific Conference Engineering for Rural Development*. Jelgava (2015), Lotyšsko, pp. 324–329.
- HROMÁDKO, J. – HROMÁDKO, J. – HÖNIG, V. – MILER, P.: *Spalovací motory*. Praha: Grada Publishing, a.s., 2011, 296s. ISBN 978-80-247-3475-0.
-

Předběžný termín obhajoby

2016/17 LS – TF

Vedoucí práce

Ing. Vladimír Hönig, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra chemie

Elektronicky schváleno dne 19. 9. 2016

Ing. Matyáš Orsák, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 23. 1. 2017

prof. Ing. Vladimír Jurča, CSc.

Děkan

V Praze dne 04. 03. 2017

Čestné prohlášení

„Prohlašuji, že jsem diplomovou/bakalářskou práci na téma: Výroba a vlastnosti hydrogenovaného rostlinného oleje vypracoval samostatně a použil jen pramenů, které cituji a uvádím v seznamu použitých zdrojů.

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

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

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

V Praze dne _____

Podpis_____

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval panu doc. Ing. Vladimíru Hönigovi, Ph.D. za nesmírnou trpělivost, odborné vedení, cenné rady a připomínky poskytnuté při zpracování bakalářské práce. Dále bych touto cestou chtěl poděkovat celé své rodině za trpělivost a podporu při mém vysokoškolském studiu.

Výroba a vlastnosti hydrogenovaného rostlinného oleje

Souhrn

Cílem této bakalářské práce je vypracování rešerše z problematiky výroby a vlastností hydrogenovaných rostlinných olejů. V práci jsou také popsány základní postupy při zpracování ropy, výrobní postupy a vlastnosti motorové nafty ropného původu, legislativní nařízení v oblasti biopaliv, jejich dělení, výrobní postupy a vlastnosti dnes vyráběných a užívaných biopaliv pro mísení, nebo nahrazení motorové nafty, ropného původu. Součástí rešerše je i jejich vzájemné srovnání. Dále jsou v práci popsány vybrané metody zkoušek paliv pro vznětové motory. Pomocí těchto metod je následně v praktické části provedeno vyhodnocení naměřených hodnot u jednotlivých připravených vzorků, jak vysokoprocenního HVO, tak jeho směsí s motorovou naftou ropného původu bez obsahu jiné biosložky. Tyto výsledky potvrzují celkově lepší vlastnosti, které jsou udávány, jak výrobcem dodaného HVO použitého při přípravě směsí, tak i vědeckých publikací zaměřených na toto téma.

Klíčová slova: biopalivo, bionafta, hydrogenovaný rostlinný olej, hydrogenace, izomerace

Production and Properties of Hydrotreated Vegetable Oil

Summary

The aim of this bachelor thesis is definition of production and properties of Hydrotreated Vegetable Oils. The work also describes the basic procedures for processing oil, manufacturing processes and properties of diesel fuel derived from oil, legislative regulation in the field of biofuels, their types, manufacturing processes and properties of today manufactured and used biofuels for blending or replacing diesel fuel derived from oil. Part of the research is their comparison. The thesis also describes selected test methods for diesel engines. Usage of these methods, then the practical part of an evaluation of the measured values of the individual samples prepared for high percentage HVO and its mixtures with diesel fuel derived from oil containing no other biofuels. These results generally confirm significantly improved properties indicated by supplier and manufacturer of HVO fuel used in the practical part, as well as scientific publications and focusing the subject.

Keywords: Biofuel, biodiesel, Hydrotreated Vegetable Oil, hydrogenation, isomerization

Obsah

1. Úvod	9
2. Současný stav řešené problematiky.....	10
2.1 Ropa a pohonné hmoty	10
2.1.1 Složení ropy.....	10
2.1.2 Klasifikace ropy	11
2.1.3 Zpracování ropy	12
2.1.4 Motorová nafta	14
2.2 Legislativa motorových paliv a biopaliv	16
2.2.1 Legislativa platná v České republice.....	16
2.2.2 Legislativa Evropské Unie	17
2.2.3 Bližší informace o legislativě biopaliv.....	18
2.3 Biopaliva.....	22
2.4 Syntetická motorová nafta (FT syntéza).....	24
2.5 Rostlinný olej a živočišný tuk	26
2.6 Výroba methylesterů nenasycených mastných kyselin (FAME)	29
2.7 Hydrogenovaný rostlinný olej	32
3. Cíl práce a metodika.....	43
4. Vyhodnocení experimentu	43
5. Diskuse	49
6. Závěr	50
Seznam použitých zdrojů	51
Seznam obrázků	55
Seznam tabulek	56
Seznam použitých zkratk.....	57
PŘÍLOHY	1

1. Úvod

V současném 21. století, kdy pokračuje populační expanze a s ní se i pojí technická vyspělost lidstva, která se vyvíjí stále rychleji než kdykoliv v minulosti, je člověk stále nenahraditelný.

Přes neustále rostoucí technický pokrok, není bez člověka, stále možné zabezpečení sebejednodušších úkonů, které jsou nutné k fungování každé lidské aglomerace. S tím je spojen i jeho pohyb. Stále se nepodařilo vynalézt zařízení, které by zajistilo přemístění člověka a potřebný materiál na místo určení, aniž by musel použít vlastní hnací sílu nebo mechanický prostředek (letadla, vlaky, lodě, automobily a další pracovní stroje). Všechny tyto prostředky potřebují ke svému provozu určitý zdroj energie. Jako nejlevnější zdroj energie stále převažují paliva označená jako fosilní, která jsou vyráběná z ropy. Zásoby ropy se vzhledem k její enormní spotřebě (4000 Mt za rok) ztenčují. Následky z jejího používání o sobě dávají vědět v podobě zhoršení kvality životního prostředí, zejména nadměrnou produkcí skleníkových plynů, ze kterých převažuje oxid uhličitý. Toto vyvolává řadu otázek, jak tuto dnes, již nezastupitelnou surovinu nahradit. V dopravě a v odvětvích pro zpracování ropy, se stále hledají nová řešení, nejen jak tuto surovinu nahradit, ale také snížit, nebo alespoň zastavit procesy spojené se zhoršením podmínek pro život na Zemi. Jako nejběžněji používaný pohon pro dopravní prostředky se používá spalovací motor, zážehový a vznětový, který při svém provozu vypouští značné množství výfukových plynů (emisí oxidu uhlíku, dusíku aj.). Bohužel právě k jejich velkým počtům kusů, aplikacím, variacím, relativně nízké ceně spojené s výrobou a provozem, není vůbec jednoduché je znenadání nahradit zcela jinou alternativní technologií pohonu. Jako nejméně násilnou formou se tedy jeví nahrazení současného fosilního zdroje paliva, pro které jsou pohonné jednotky přizpůsobeny. Tím došlo také na výrobu takzvaných alternativních biopaliv a jejich přidávání do fosilních paliv, jako takzvaných biosložek. Tyto paliva a jejich směsi mají mít svoje klíčové vlastnosti srovnatelné s fosilními. Úskalí ovšem představuje jejich stále vysoké výrobní náklady, technologické a logistické požadavky. V České republice, od konce minulého století převažují pro aplikaci biopaliv ve vznětových motorech biopaliva na bázi methylesterů mastných kyselin, vyráběných z řepkového oleje (MEŘO). V současnosti se objevují nové technologie výroby biopaliv, nebo se modifikují již známé postupy výroby syntetické motorové nafty Fischer - Tropschovou syntézou. Jako nejvhodnější se jeví výroba hydrogenovaného rostlinného oleje (HVO), který má potenciál svými vlastnostmi nahradit nejen methylestery mastných kyselin, ale i samotnou klasickou minerální motorovou naftu.

2. Současný stav řešené problematiky

2.1 Ropa a pohonné hmoty

Ropa je hořlavá, olejovitá kapalina, která se získává z podzemních nalezišť, porů propustných hornin, uložených ve hloubkách 0,6–2,4 km. Z ropy se vyrábí suroviny pro petrochemický průmysl, motorové nafty, automobilový benzín, letecká paliva, plynná paliva, mazací oleje, topné oleje, ropný koks a asfalty. Spekuluje se o dvou teoriích vzniku ropy, organické a anorganické, obě teorie mají argumenty podporující jejich správnost, avšak v dnešní době se upřednostňuje spíše organická teorie. [1]

2.1.1 Složení ropy

Ropa je složena z plynů (metan, etan, propan, butan, oxid siřičitý, sulfan někdy i dusík a vzácné plyny), kapalných látek (n-alkany, izoalkany, cykloalkany, aromáty v různých kruzích s alkylsubstituenty s různým rozvětvením, mohou být přítomny i sloučeniny obsahující síru, dusík, kyslík) a tuhých látek (tuhé uhlovodíky-parafíny a cereziny, asfaltické látky) tyto tuhé látky jsou rozpuštěny v kapalných sloučeninách. Zmíněné typy sloučenin se liší svou velikostí molekuly, strukturou počtem kruhů a alkylsubstituentů. Jejich vzájemný poměr se mění dle stáří a dle naleziště. Obecně platí, že se stoupajícím bodem varu ropné frakce roste složitost směsi. [1]

Dle elementárního složení, je v ropě zastoupen z 84–87 % hm. Uhlík, 11–14 % hm. Vodík, 0,1–4 % hm. Síra, 0,01–1,0 % hm. dusík a 0,05–1,0 % hm. kyslík, také organicky vázané kovy, zejména vanad a nikl. Z výše uvedených procent je jasné, že převážnou část tvoří uhlovodíky a jejich modifikace. V tabulce 2.1 je uvedeno idealizované frakční složení. Dle frakčního složení, je ropa směs látek, které lze předestilovat, mají různou teplotou varu a látek, co předestilovat nelze ani za hlubokého vakua. Některé sloučeniny se destilují za normálního tlaku, jiné lze předestilovat jen za sníženého tlaku. Množství jednotlivých frakcí získaných při destilaci ropy je dáno jejím frakčním složením, které se opět nalezištěm od naleziště liší. Čím větší obsah lehkých, světlých ropných frakcí vroucích do 370 °C, tím mají menší hustotu a jejich cena je vyšší než cena těžkých frakcí z důvodu menší výtěžnosti právě fosilních paliv. [1]

Tab. 2.1 Obvyklé frakce n-alkanů a jejich destilační rozmezí

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

Zdroj:[1]

2.1.2 Klasifikace ropy

Existuje několik metod klasifikace na základě skupin se společnými znaky: původ, stáří, frakční složení, chemické složení a fyzikální vlastnosti. Jenže tyto vlastnosti jednotlivých druhů ropy se vzájemně značně liší, proto není jednoduché ropu přesně charakterizovat.

U každého nového vzorku ropy se provádí podrobný rozbor, ten slouží k odhadu výtěžku a vlastností jednotlivých frakcí získaných průmyslovou destilací ropy a procesů následného zpracování. Stanovují se obsahy plynných uhlovodíků, síry, anorganických solí, vody a určí se hustota, viskozita a bod tuhnutí. Následuje rozdestilování na užší frakce, určí se jejich výtěžek a jejich vybrané vlastnosti (hustota, viskozita, bod tuhnutí, obsah síry a dusíku), u lehčích frakcí obsahy alkanů, alkenů, cykloaromátů, a aromátů. U těžších frakcí obsahy asfaltenů, vanadu a niklu. Za nejjednodušší rozlišovací parametr klasifikace se považuje hustota, protože z její hodnoty lze odhadnout obsah jednotlivých frakcí. Ukázka rozdělení dle API v tabulce 2.2. Hustota ropy se pak velmi často vyjadřuje ve stupních API, které se vypočítají z hustoty dle následující rovnice:

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d} - 131,5 \quad (1.1)$$

Kde d je hustota při 15,6 °C v g.cm⁻³. Pro tuto klasifikaci se pak ropa dělí na lehkou středně těžkou, těžkou a extra těžkou. Různé organizace zabývající se zpracováním ropy mají rozdílné hranice hustoty pro toto dělení. [1]

Tab. 2.2 Klasifikace ropy dle °API

Druh ropy dle CFE ^a	°API	Hustota při 15,6 C (g.cm ⁻³)	Druh ropy dle WEC ^b	°API	Hustota při 15,6 C (g.cm ⁻³)
Lehká	nad 31,1	pod 0,87	Konvenční	nad 25	pod 0,904
Středně těžká	31,1–22,3	0,87–0,92	Středně těžká	20,0–25,0	0,904–0,934
Těžká	22,3–10	0,92–1,00	Těžká	10,0–20,0	0,934–1,00
Extra těžká	pod 10	nad 1,00	Extra těžká	pod 10	nad 1,00
a – kanadská společnost Centre for energy			b – World Energy Council		

Zdroj: [1]

2.1.3 Zpracování ropy

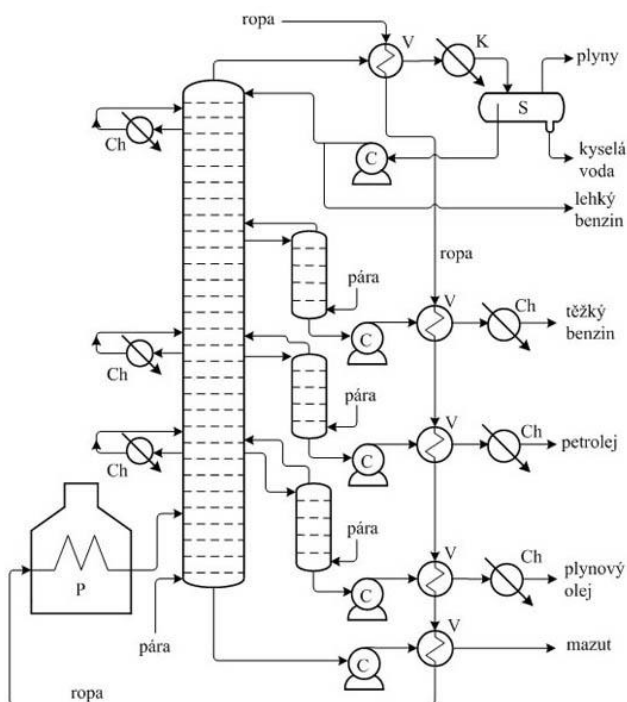
Již v místě těžby se z ropy odstraňuje značná část vody a v ní obsažené soli, aby se do rafinérií dopravovala pouze ropa. Ropa dopravená do rafinérií obsahuje 0,02–0,2 % obj. vody, přesněji emulgované vody, ve které jsou stále rozpuštěny anorganické soli.

V rafinériích se ropa nejdříve odsoluje z důvodů koroze technologického zařízení pro zpracování ropy; usazenin v potrubí, pecích a ventilech; může také dojít k ucpaní pórů katalyzátorů používaných při zpracování destilačních zbytků. Při odsolování se k ropě přidá 3–10 % obj. čerstvé vody, která rozpustí dispergované soli a zároveň se snižuje koncentrace solí v emulgované vodě. Odsolování probíhá při teplotě v rozmezí 90–150 °C. [1]

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

Atmosférické destilace se provádí v destilační koloně běžně o kapacitě 3 mil. tun ropy za rok. Kolona je znázorněna na obrázku 2.1.

Obr. 2.1 Schéma atmosférické destilace ropy (C-čerpadlo, S-separátor, K-kondenzátor, P-trubková pec, V-výměník tepla, Ch-chladič)



Zdroj: [3]

Postup je následující: odsolená ropa se přehřeje ve výměnících tepla na 280–300 °C. Dále se ohřívá v trubkové peci na asi 360 °C vedoucí na nástřikové patro atmosférické kolony, kapalné podíly klesají přes pár destilačních pater do spodní části kolony, kde z nich přehřátá vodní pára vyžene další lehčí podíly. Páry uvolněné na nástřikovém patře a páry ze spodní části kolony stoupají společně nahoru, cestou prochází přes řadu destilačních pater, kde nastane rozdělení na jednotlivé frakce. Lehký benzin (dest. rozm. 30–85 °C), plyny a pára odchází hlavou kolony přes výměník do kondenzátoru, kde zkondenzují. Odtud míří do separátoru, kde se oddělí voda. Lehký benzin z části putuje do zásobních nádrží a z části se vrací zpět do na nejvyšší patro kolony. Jako boční frakce se odebírají plynový olej (dest. rozm. 270–390 °C), petrolej (dest. rozm. 180–270 °C) a těžký benzin (dest. rozm. 85–180 °C). Zde se horkou párou opět vyhánějí těkavé podíly, které se vrací do oběhu kolony spolu s použitou vodní parou, obvykle o patro výš, než je příslušná odebíraná frakce. Oddestilované produkty vedou přes výměníky a chladiče do zásobních nádrží. Ropa nesmí být vystavena teplotám vyšší než 400 °C, aby krom destilace nedošlo i k nechtěnému krakování. Spodem kolony se odtahuje mazut, jež představuje uhlovodíky s bodem varu nad 400 °C. Ten je většinou dále rozdestilován vakuovou destilací.

Kolona na vakuovou destilaci už má menší počet pater, ale její průměr je větší než atmosférická kolona. Z důvodu většího objemu par, při nižším tlaku (tím se sníží i bod varu přítomných frakcí), lze za teplot 360–400 °C vydestilovat z mazutu další frakce, bez termického rozkladu. Proces destilace se celý opakuje, s tím rozdílem, že místo benzínu, hlavou kolony odcházejí páry vakuovaného plynového oleje v destilačním rozmezí 320–390 °C s vodní párou. Boční frakce nezkondenzovaných podílů v malém množství se odsávají, obvykle třístupňovým systémem parních ejektorů a barometrických kondenzátorů, kde kondenzují ve formě olejových destilátů v destilačním rozmezí 390–560 °C. Ve spodní části vakuové kolony se odčerpává vakuový zbytek, nazývaný asfaltem.

Po atmosférické i vakuové destilaci, následuje odsíření jednotlivých frakcí. U petroleje a plynového oleje, je to často jedna z poslední úprav, před vlastním použitím. Pro odsíření se využívá dvoustupňového procesu hydrogenace a hydrokrakování, z důvodu požadavku na výrobu nízkosírné motorové nafty, s obsahem síry do 10 mg.kg⁻¹. [3]

2.1.4 Motorová nafta

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

Motorové nafty vyrobené výše zmíněným smíšením plynového oleje a petroleje z destilace a následným hydrokrakováním, které je potřebné k odsíření a odstranění stopového množství dusíku a kyslíku a vyhovují svým cetanovým číslem normě a není potřeba je aditivovat. Plynový olej (obsahuje podstatně více sirných sloučenin než petrolej) je získaný termickým a katalytickým krakováním vakuových vysokovroucích frakcí ropy, ale má však nízké hodnoty cetanového čísla a vysoké množství aromatů. Proto se ještě navíc musí podrobit katalytické hydrogenaci, kde se její pomocí se převedou aromáty na cykloalkany a cetanové číslo se zvětší. [1, 2] Obsah lehkých podílů je dán požadavkem na bod vzplanutí a obsah těžkých podílů je omezen vznikem úsad ve spalovacím prostoru. Motorová nafta také většinou obsahuje přísady na zlepšení nízkoteplotních a užitečných vlastností paliva. [4]

Norma pro motorovou naftu má označení ČSN EN 590 (65 6506); v ní jsou uvedeny jasně definované požadavky na její vlastnosti a jsou zde uvedeny její jakostní třídění, zejména

podle ročního období (kvůli požadavkům bodu filtrovatelnosti za nízkých teplot). [5] Vybrané ukazatele z ČSN EN 590 v tabulce 2.3.

Tab. 2.3 vybrané parametry motorové nafty dle ČSN EN 590

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

Zdroj: [9]

2.2 Legislativa motorových paliv a biopaliv

2.2.1 Legislativa platná v České republice

Začlenění principů a požadavků uvedených v níže uvedených evropských směrniciích do české legislativy se netýká pouze jednoho zákona, ale několika zákonů a nařízení vlády v polích působnosti více státních orgánů. Tato skutečnost způsobuje roztroušenost a do jisté míry i nejednotnost legislativy. Implementace směrnic se týká zejména níže uvedených zákonů, vyhlášek a nařízení vlády.

Zákony České republiky

- a) zákon o pohonných hmotách č. 311/2006 Sb.;
- b) zákon o ochraně ovzduší č.201/2012Sb.;
- c) zákon o podmínkách provozu vozidel na pozemních komunikacích č. 56/2001 Sb.;
- d) nařízení vlády č. 351/2012 Sb., o kritériích udržitelnosti biopaliv;
- e) vyhláška o jakosti a evidenci pohonných hmot č. 133/2010 Sb.;
- f) předpis č. 165/2012 Sb. Zákona o podporovaných zdrojích energie a o změně některých zákonů;
- g) zákon č. 382/2015 Sb., kterým se mění zákon č. 353/2003 Sb., o spotřebních daních, ve znění pozdějších předpisů, a další související zákony.

České technické normy

- a) ČSN EN 590 Motorové nafty;
- b) ČSN EN 15940 Motorová paliva–Parafinické motorové nafty získané syntézou nebo hydrogenací;
- c) ČSN 65 6500 Podmínky skladování a doporučená doba použitelnosti pohonných hmot;
- d) ČSN EN 14214 Methylestery mastných kyselin (FAME) pro vznětové motory;
- e) ČSN 65 6516 Motorová paliva–Řepkový olej pro spalovací motory na rostlinné oleje;
- f) ČSN 65 6508 Směsné motorové nafty obsahující FAME (MEŘO).

2.2.2 Legislativa Evropské Unie

Směrnice Evropského parlamentu a rady

2009/28/ES (RED-Renewable Energy Directive)

ze dne 23. dubna 2009, o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů a o změně a následném zrušení směrnic 2001/77/ES a 2003/30/ES.

Každý členský stát zajistí, aby se v roce 2020 podíl energie z obnovitelných zdrojů na hrubé konečné spotřebě energie rovnal alespoň jeho celkovému národnímu cíli pro podíl energie z obnovitelných zdrojů v uvedeném roce, jak stanoví třetí sloupec tabulky, v příloze I části A- pro je pro Českou Republiku uvedeno 13%; dále se zde stanovuje cíl 10% tržního podílu pohonných hmot z obnovitelných zdrojů a každý členský stát zajistí, aby podíl energie z obnovitelných zdrojů, ve všech druzích dopravy v roce 2020, činil alespoň 10 % konečné spotřeby energie, v každém z uvedených členských států. Tyto závazné národní cíle jsou v souladu s cílem, nejméně 20 % podílu energie z obnovitelných zdrojů, na hrubé konečné spotřebě energie v roce 2020 ve Společenství. [6]

2009/30/ES (FQD-Fuel Quality Directive)

ze dne 23. dubna 2009, kterou se mění směrnice 98/70/ES, o jakosti paliv, pokud jde o specifikaci benzínu, motorové nafty a plynových olejů, zavedení mechanismu pro sledování a snížení emisí skleníkových plynů, a směrnice Rady 1999/32/ES, o specifikaci paliva používaného plavidly vnitrozemské plavby, a kterou se ruší směrnice 93/12/EHS.

Tato směrnice definuje vztahy k životnímu prostředí a kritéria udržitelnosti jednotlivých biopaliv; dává povinnost dodavatelům pohonných hmot snížit produkci skleníkových plynů do konce roku 2020 až do 10 % v porovnání s rokem 2010 a pro fosilní paliva; dále specifikuje pravidla pro výpočet emisí skleníkových plynů, které vznikají během životního cyklu biopaliva. [7]

2014/94/EU

ze dne 23. dubna 2009, o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů a o změně a následném zrušení směrnic 2001/77/ES a 2003/30/ES.

Touto směrnicí se zřizuje společný rámec opatření pro zavádění infrastruktury pro alternativní paliva v Unii s cílem minimalizovat závislost dopravy na ropě a omezit její dopad na životní prostředí. [8]

Prováděcí rozhodnutí Komise

ze dne 9. 1. 2014, o uznání „režimu obnovitelných naftových paliv z hydrogenovaných rostlinných olejů (HVO) na ověřování souladu s kritérii udržitelnosti pro biopaliva uvedená ve směrnici o obnovitelných zdrojích energie“ za účelem prokazování souladu s kritérii udržitelnosti podle směrnic Evropského parlamentu a Rady 98/70/ES a 2009/28/ES.

2.2.3 Bližší informace o legislativě biopaliv

Evropská státní podpora

Evropská komise ve svém Rozhodnutí ze dne 12. 8. 2015 schválila pokračování podpory čistých a vysokoprocenních biopaliv až do roku 2020. Na rozdíl od podpory, která byla poskytována do konce roku 2015, došlo k několika zásadním změnám. Podpora jednotlivých druhů biopaliv je nižší a nejrozšířenější biopaliva jsou nyní předmětem částečného zdanění. Změna nastala také v započtení plnění povinnosti distributora, že distributoři čistých a vysokoprocenních biopaliv si již nebudou moci tato biopaliva započítávat, která spočívá v uvádění minimálního podílu biopaliv do volného daňového oběhu.

Parlament České republiky přijal zákon č. 382/2015 Sb., kterým se mění zákon č. 353/2003 Sb., o spotřebních daních, ve znění pozdějších předpisů, a další související zákony. Na základě tohoto zákona dochází s účinností od 1. 1. 2016 ke zvýšení sazby daně ze směsné motorové nafty (SMN B30 – tj. nafta s min. 30 % MEŘO), je zavedena daň z metylesterů mastných kyselin (FAME B100 – tj. čistá bionafta) a je snížen nárok na vrácení daně z lihu v palivu Ethanol E85 (tj. benzín se 70–85 % ethanolu). Změna výše podpory, resp. sazeb daně je rozdělena na dvě období: do 30. 6. 2017 a od 1. 7. 2017, přičemž v prvním období je podpora navíc snížena o částku, která má za úkol zpětně kompenzovat nepřiměřenou podporu poskytovanou v druhém pololetí roku 2015. Právě v polovině roku 2015 vypršela platnost původního Víceletého programu podpory dalšího uplatnění biopaliv v dopravě, na jehož základě byla do té doby podpora poskytována, avšak za odlišných podmínek, než umožňuje nová víceletá podpora biopaliv v dopravě.

V tabulce 2.3 jsou uvedeny sazby spotřební daně (včetně výše vrácené spotřební daně) pro jednotlivé druhy čistých a vysokoprocenních biopaliv, podle zákona o spotřebních daních v období od 1. 1. 2016 do 30. 6. 2017.

Tab. 2.3 Sazby spotřební daně a výše vrácené spotřební daně pro jednotlivé druhy vysokoprocentních a čistých biopaliv

Druh biopaliv	Sazba daně z minerálních olejů (resp. vratka daně) v období od 1. 1. 2016 do 30. 6. 2017 (Kč/1 000 l)
SMN B30 (s obsahem MEŘO)	9 265
FAME B100	4 590
Rostlinné oleje	4 590
Líh v palivu Ethanol E85	12 840 (vratka na líh 10 230)
Ethanol E95	0
„B30“ s HVO	10 950 (vratka na HVO 3 285)
Čisté HVO	0

Zdroj: [9]

Přiměřenost podpory bude každoročně vyhodnocována a pravidelně sledována a v případě potřeby budou příslušným způsobem upraveny sazby daně nebo výše vrácené daně. Pokud jsou biopaliva uplatněna v podobě nízkoprocentních příměsí do fosilních paliv (do 10 % ethanolu v benzínu a do 7 % FAME v motorové naftě), podléhají plnému zdanění tak, jak tomu bylo doteď. V souladu s Pokyny pro státní podporu v oblasti životního prostředí a energetiky na období 2014–2020 Evropské komise bude veškerá podpora biopaliv vyrobených z potravinářských surovin (např. řepky, obilovin, cukrovky) ukončena v roce 2020. [9] Na světovém trhu jsou rostlinné oleje až 3x dražší oproti motorové naftě, proto konkurence biopaliv závisí hlavně na daňovém zvýhodnění. [10]

Zákon o ochraně ovzduší č.201/2012Sb.

Tento zákon je implementací směrnice 2009/28/ES o. o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů, kde jsou definována kritéria udržitelnosti a nařízení snižovat emise skleníkových plynů.

Tento zákon pojednává o povinnosti zajistit minimální podíl množství biopaliv v pohonných hmotách za kalendářní rok

- a) 4,1 % obj. z celkového množství aut. benzinů přimíchaných do automobilových benzinů;
- b) 6,0 % obj. z celkového množství mot. nafty přimíchaných do motorové nafty.

Povinnost snižovat emise skleníkových plynů z pohonných hmot na jednotku energie obsaženou v pohonné hmotě v úplném životním cyklu pohonné hmoty tak, aby dosáhl, ve srovnání se základní hodnotou produkce emisí skleníkových plynů pro fosilní pohonné hmoty snížení o

- 2 % do 31. 12. 2014;
- 4 % do 31. 12. 2017;
- 6 % do 31. 12. 2020.

Dodavatel pohonných hmot je povinen každoročně do 15. března podat MŽP a celnímu úřadu takzvanou „Zprávu o emisích“. Údaje uvedené v této zprávě musí být věřeny autorizovanou osobou. Do povinného snížení nejsou započítány státní hmotné rezervy uváděné při jejich obměně do volného daňového oběhu na daňovém území ČR.

Dále jsou zde uvedena kritéria pro certifikaci splnění kritérií udržitelnosti. Pouze biopaliva, která splnila kritéria udržitelnosti, uváděná v %, mohou být započtena do plnění povinností výše uvedených.

Nařízení vlády č 351/2012, o kritériích udržitelnosti biopaliv, úspora GHG oproti fosilním palivům

- a) min. 35 % do 31. 12. 2016;
- b) min 50 % od 1. 1. 2017;
- c) min. 60 % od 1. 1. 2018 – pro jednotky uvedené do provozu od 1. 1. 2017.

Kritéria udržitelnosti

V Evropské unii jsou kritéria udržitelnosti zakotveny ve směrnici 2009/28/ES.

Cílem je vymezení určitých podmínek od produkce biomasy až k výrobě biopaliv. Tyto komplexní podmínky mají zajistit, že přínos biopaliv bude v souladu s cíli úspor emisí skleníkových plynů (GHG- green house gases, hlavní složky: (CO₂),(N₂O) a (CH₄)) a dalšími sociálními požadavky, enviromentálními požadavky na získání surovin a jejich zpětná dohledatelnost. Právě jedním nástrojem pro dodržení kritérií udržitelnosti je certifikace udržitelnosti, kterou jsou členské státy EU povinny začlenit do své legislativy. Při certifikaci se vychází z posouzení komplexního vlivu v kombinaci zemědělství, životního prostředí a energie, tedy zohlednění celého životního cyklu výsledného produktu (LCA–Life Cycle Assessment). Kritéria udržitelnosti biopaliv mají zajistit, aby hlavně při výrobě a distribuci, nebylo vyprodukováno více skleníkových plynů, než kolik jich bude ušetřeno při jejich spotřebě. Posouzení této bilance emisí skleníkových plynů je jedním z nejdůležitějších

kritérií. Právě přesný výpočet úspory skleníkových plynů je nejproblematictější vzhledem k mnoha metodám a postupům výpočtu emisí. Pro stanovení emisí se používají tabulkové hodnoty a pro nové technologie výroby biopaliv (tabulkové hodnoty zatím nejsou stanoveny) se používají skutečné hodnoty, popřípadě kombinace obou hodnot. Největší nepřesnosti výpočtu vznikají při započítání nepřímých emisí ze změn využití půdy a odečítám emisí vzhledem k meziproduktům. [11] Nejpropracovanější je pravděpodobně kalkulátor, který byl sestaven na Imperial College London, kde LCA začíná již kultivací půdy, vlastní pěstování, aplikace hnojiv, sklizeň a zpracování. Kalkulátor ve výsledku vypočítá equivalent CO₂, který zohledňuje všechny skleníkové plyny. [12] Díky tomuto kritériu se však nepřímo podporují evropští producenti surovin a výrobci biopaliv, protože jsou zde započítány například i vyprodukované skleníkové plyny během transportu, tudíž přeprava suroviny nebo biopaliva přes půl světa může mít za následek nesplnění kritérií. Biopaliva jsou ale také jedním z předmětů globálního obchodu, tudíž kritéria musí být v souladu s pravidly WTO (Světová obchodní organizace). Biopaliva nesmí být získány z půdy s vysokou hodnotou biologické rozmanitosti (původní les, rozmanité travní porosty) a vysokým obsahem uhlíku (mokřady, rašeliniště a velkoplošně zalesněné oblasti). Vlivem výroby biopaliv nesmí docházet ke zvýšení cen za potraviny, nebo dokonce využívání dětských pracovních sil, toto se týká spíše rozvojových států. Ovšem vlivem pěstování surovin pro výrobu biopaliv v jedné oblasti se může stát, že dojde k odlesnění jiné oblasti pro pěstování potravinářských surovin. [11]

Distributor paliv, to je ten, kdo provádí předposlední krok z celého životního cyklu biopaliva, obdrží od certifikačního orgánu certifikát o udržitelnosti biopaliva. Naopak pěstitelé biomasy, ze které se biopalivo vyrábí, si mohou sami vystavit samostatné prohlášení pěstitele biomasy o splnění udržitelnosti. Pro lepší přehlednost je na obrázku 2.2 schematicky znázorněny jednotlivé kroky životního cyklu biopaliva i s oblastmi certifikace.

Obr. 2.2 Schématické znázornění životního cyklu biopaliv a jeho certifikace



Zdroj: [11]

- a) certifikát udržitelnosti musí mít každá dodávka biopaliva, který musí obsahovat následující údaje: hodnotu emisí skleníkových plynů v g CO_{2ekv}/MJ; druh, popřípadě zastoupení jednotlivých druhů biomasy použitý při výrobě biopaliva; stát původu biomasy;
- b) roční zpráva o emisích musí obsahovat: celkový objem každého typu dodané pohonné hmoty s udáním místa nákupu včetně původu; množství emisí skleníkových plynů v CO_{2ekv}/MJ v dodané pohonné hmotě i se členěním na jednotlivé typy dodaných pohonných hmot;
- c) Systém kvality musí zahrnout a umožnit: prokázání původu biomasy; zavedení a vykazování systému hmotnostní bilance biopaliv prokazující původ biomasy a splnění kritérií udržitelnosti; tento systém musí být provázaný na jednotlivé certifikáty o shodě s kritérii udržitelnosti. [13]

2.3 Biopaliva

Biopaliva jsou vyráběna z biomasy členěné na generace.

Dle definice dané Směrnicí 2001/77/EC se biomasou rozumí „biologicky rozložitelná část výrobků, odpadů a zbytků ze zemědělství (včetně rostlinných a živočišných látek), lesnictví a souvisejících průmyslových odvětví, a rovněž biologicky rozložitelná část průmyslového a komunálního odpadu.“

Biomasa je tedy organická hmota rostlinného nebo živočišného původu, která je biologicky rozložitelná a může být využita pro spalování či jiné přeměny s následným energetickým využitím. [14]

Požadavky na biopaliva

Nové typy biopaliv doplňující trh s pohonnými hmotami by měly splňovat následující podmínky [15]:

- a) vysoká kvalita a ekologičnost než stávající biopaliva;
- b) možnost použití je ve stávajících motorech bez jakýchkoliv úprav;
- c) používáním by neměl být ovlivněn výkon motoru;
- d) zaručená mísitelnost s ropnými pohonnými hmotami v jakémkoli poměru;
- e) snadná integrace do současného trhu s pohonnými hmotami.

Biopaliva první generace

Tyto biopaliva jsou vyráběny z biomasy vhodné k potravinové produkci, dle analýzy LCA vykazují nízké saldo produkce CO₂ během celého životního cyklu. Biopaliva první generace mají asi 50% potenciál snížení emisí CO₂ ve srovnání s fosilními palivy.

Do surovin pro výrobu biopaliv první generace patří obilí, kukuřice, škrob, cukrová řepa, cukrová třtina, z těchto surovin se pak vyrábí bioethanol, vyrobený z obilí, cukrové řepy, cukrové třtiny, kukuřice, škrobu, rostlinných odpadů kvašením a rafinací, biobutanol vyrobený katalytickou konverzí bioethanolu a BioETBE (bioethyltercbutylether) vyráběn adiční reakcí bioethanolu s izobutanem.

Pro výrobu alternativy za motorovou naftu se používají metylestery mastných kyselin (FAME), vyrobené z oleje vylisovaného z olejnatých rostlin jako je palmový olej, slunečnicový olej a řepkového oleje (MEŘO), v ČR nejvíce používaný. [16, 17]

Biopaliva druhé generace

Tyto biopaliva se vyrábí z nepotravinářské a odpadní biomasy jako je lesní biomasa včetně těžebních zbytků, zemědělský odpad (sláma, seno, kukuřičné, řepkové a jiné zbytky), energetické rostliny (křídlatka, čirok, štovík apod.) dále biologický odpad z domácností, použitý fritovací olej, odpadní živočišný tuk a komunální odpad. Energetické plodiny druhé generace mají transformační potenciál na biopaliva výrazně vyšší, než je u první generace. Technologický proces je však mnohem složitější a náročnější než fermentační výroba ethanolu či esterifikace olejů. Konverzní poměr je obvykle z 5 tun biomasy lze vyrobit jednu tunu biopaliva. Biopaliva druhé generace mají až 90% potenciál snížení emisí CO₂ ve srovnání s fosilními palivy. Dle analýzy LCA biopaliva druhé generace vykazují významný pozitivní rozdíl v saldu produkce CO₂ během svého životního cyklu.

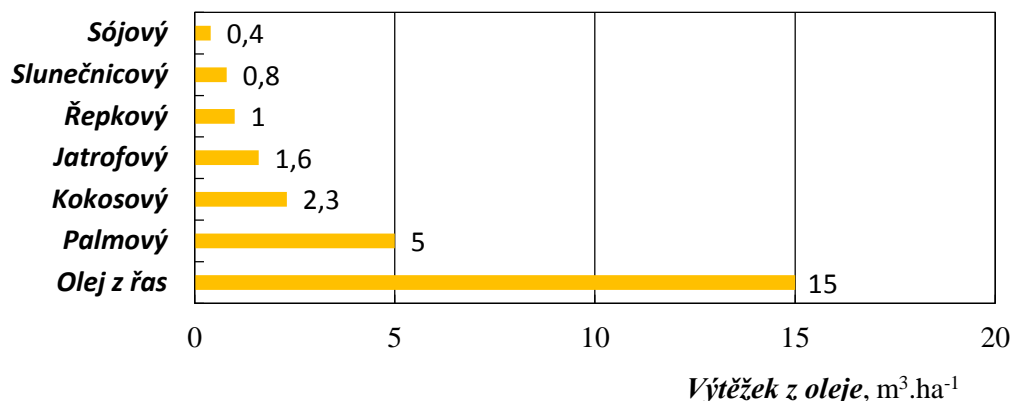
Mezi biopaliva, vyrobená uvedených surovin, patří bioethanol z lignocelulosové biomasy, biomethanol resp. benzin jako produkt katalytické konverze syntézního plynu, biobutanol z bioethanolu a motorová nafta jako syntetický produkt Fischer-Tropschovy syntézy. [17, 16]

Biopaliva třetí generace

Za biopaliva třetí generace považujeme kapalná a plynná biopaliva získaná z plodin, které nepřekáží běžné potravinářské výrobě, a především biopaliva vyráběná z vhodných vodních řas pěstovaných v bioreaktorech. Řasy potřebují jen slunce, teplo, CO₂, živiny a produkují kapičky oleje, které mohou být poměrně snadno přeměněny na palivo. Některé druhy planktonových řas obsahují až 40 % oleje. Výnos z jednoho hektaru může být až 30x

vyšší, než kdyby se použila i ta nejrentabilnější energetická suchozemská rostlina viz. Obrázek 2.3. Mezi výhody pěstování řas patří obrovská růstová rychlost a také jejich užití pro zpracování organických a anorganických odpadů rozpustných ve vodě. [18]

Obr. 2.3 Porovnání výtěžků olejů z různých surovin napříč generacemi biopaliv



Zdroj: [19]

2.4 Syntetická motorová nafta (FT syntéza)

Syntetická motorová nafta je vyráběna Fischer-Tropschovou syntézou, která není nová technologie, ale pochází z 30. let minulého století. Než se zprovoznil ropovod Družba, tak se v ČR pomocí této technologie z uhelné suroviny vyráběla motorová paliva.

Fyzikálně–chemické vlastnosti syntetických a klasických kapalných pohonných hmot jsou srovnatelné, v některých vlastnostech jsou pak syntetická paliva výrazně lepší (cetanové číslo, velmi malý obsah aromátů, neobsahují síru, dusík, těžké kovy asfaltenu a soli).

V současnosti se jako suroviny pro výrobu syntézního plynu, což je surovina pro syntetická motorová paliva, používají zemní plyn (GTL), nebo zplyněná biomasa (BTL). Dříve se jako surovina používal uhelný prach.

GTL (Gas to Liquids)

Tato technologie je v praxi prověřenou variantou výroby pohonných hmot. Její podstatou je chemická přeměna zatím nezužitkovaných zásob zemního plynu na kapalné produkty. Ze zemního plynu se nejprve parciální oxidací zemního plynu kyslíkem (probíhá při teplotě 1300–1500 °C a tlaku až 7 MPa) vyrobí syntézní plyn, který je ve druhém stupni Fischer-Tropschovy syntézy převážně přeměněn na kapalné uhlovodíky. Následuje hydrokrakování na katalyzátoru na bázi kobaltu a železa, na kterém se štěpí uhlovodíky C₂₀ a více, tím se zvýší výtěžek frakcí, při hydrokrakování dochází zároveň k izomeraci, ta zlepšuje

nízkoteplotní parametry produktů. Nakonec se dále upravují běžnými rafinérskými způsoby jako je destilace.

V současné době je do některých nadstandardních paliv přidávána složka GTL, která zvyšuje jejich kvalitu. Z ekonomických důvodů je výroba realizována přímo v místě těžby zemního plynu. S ohledem na tuto skutečnost výroba pro tento typ alternativních paliv ve středoevropském regionu, a tedy ani v ČR nepřipadá v úvahu. Pokud se týká evropských zemí, pak výstavbu GTL závodů lze očekávat v Rusku. [1, 15]

BTL (Biomass to Liquids)

Výroba syntetické motorové nafty z biomasy se liší od GTL vstupní surovinou. Proces je znázorněn schematicky na obrázku 2.4. Dle již aplikované výroby (Sundiesel) probíhá v následujících krocích:

1. Úprava biomasy: Vstupní biomasa, nejvíce ve formě dřevní štěpky nebo slámy, je rozmělněována na částičky o velikosti do cca 250 μm .

2. Sklad biomasy: Rozmělněná biomasa skladována v silech.

3. Sušení biomasy: Rozemletá biomasa musí být před dalším zpracováním zbavena nadbytečné vlhkosti. Maximální povolená vlhkost biomasy je 15–20 %.

4. Carbo-V proces: První část je tvořena nízkoteplotní pyrolýzou, která probíhá při teplotě 400–500 $^{\circ}\text{C}$. Při této teplotě dochází k přeměně makromolekulárních struktur na plynné a kapalné organické produkty a pevný uhlík. Plyn je přiváděn do vysokoteplotní spalovací komory, kde se částečně oxiduje za přítomnosti kyslíku a vodní páry. Při teplotě vyšší než 1400 $^{\circ}\text{C}$ dochází k rozkladu uhlovodíkových řetězců na H_2 a CO . Ve třetím kroku je jemně rozdrčené uhlí ze spodu vyfukováno do spalovací komory. Práškové uhlí endotermicky reaguje s pyrolýzním médiem za vzniku syntézního plynu (směs plynů obsahujících převážně CO a H_2 , dále jsou přítomny CO_2 , CH_4 , H_2O a N_2) o vysoké výhřevnosti. Plyn je následně ochlazován v tepelném výměníku. Odpadní vodní pára je využívána k výrobě elektrické energie. V dalším kroku dochází k separaci nevyužitého popela a čištění syntézního plynu ve vodní čističce, ve které se odstraňuje síra.

5. Elektrárna: Odpadní vodní pára se v parních turbínách transformuje na elektrickou energii.

6. Fischerova-Tropschova syntéza: V této části probíhá samotná FT syntéza za přítomnosti kobaltu jako katalyzátoru. V první fázi dochází k adsorpci oxidu uhelnatého a vodíku na povrch kobaltového katalyzátoru. Vznik molekulového uhlovodíkového řetězce začíná rozštěpením vazby jedné molekuly oxidu uhelnatého na uhlík a kyslík. Uhlík je

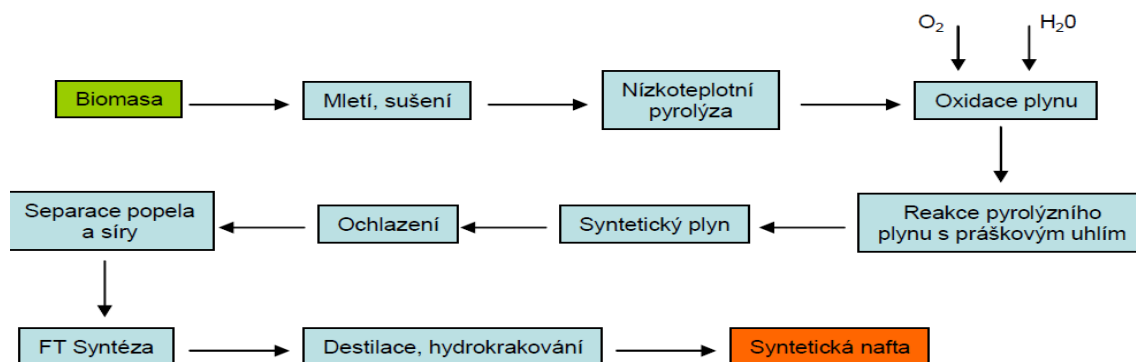
následně vázán na vodík. Molekulový uhlovodíkový řetězec roste s další rozštěpenou molekulou oxidu uhelnatého a končí, až když je pokryt celý povrch katalyzátoru. Obvyklé reakční podmínky při výrobě těžké syntetické ropy jsou teplota v rozmezí 200–250 °C a tlak v rozmezí 2,5–6 MPa.

7. Čištění a zušlechťování: V tomto kroku dochází k čištění surového syntetického paliva, které představuje výsledný produkt mnohastupňového procesu. Ochlazením horkého paliva dochází k odloučení syntézní vody. Následnou destilací a hydrokrakováním vzniká finální syntetické palivo s vysokým cetanovým číslem „Sundiesel“.

8. Skladování Sundieselu: Před transportem je koncentrovaný a nečistot zbavený Sundiesel skladován v nádržích.

Výtěžek takto získané nafty se pohybuje okolo 150 l nafty.t⁻¹ dřeva. [15, 16]

Obr. 2.4 Zjednodušené schéma výroby syntetické nafty z biomasy



Zdroj: [20]

2.5 Rostlinný olej a živočišný tuk

Základní složku olejů a tuků tvoří z 90–98 % hm. triglyceridy, což jsou estery vyšších mastných kyselin + glycerol, dále obsahují malé množství monoglyceridů, diglyceridů, volné mastné kyseliny Od 0,3 % hm. do 30 % hm., rostlinná barviva, slizové složky, malé množství síry pod 0,01 % hm., vody do 0,2 % hm. a filtrovatelných částic. Délka řetězců Mastných kyselin vázané na glycerol může být stejná, nebo se může lišit. Většina přírodních tuků a olejů je ale směs různých triglyceridů od C₉ do C₂₉, nejčastěji pak C₁₅ a C₁₇, proto také mají bod tání a varu, v širokém rozmezí teplot. Složení surovinového oleje, musí odpovídat technologický postup, aby zpracování bylo nejefektivnější a byla zaručena maximální výtěžnost. Jednotlivé průměrné složení vybraných nejpoužívanějších rostlinných olejů, živočišných tuků a odpadních olejů jsou uvedeny v tabulce 2.4. Přesné složení olejů závisí na

klimatických podmínkách pěstování konkrétní odrůdě plodiny, v případě živočišných tuků na druhu zdrojového živočicha. [21] Třetí generace biomasy, oleje z řas také mají velice podobné složení rostlinným olejům. Pro srovnání, olej z řas jménem *Chlorella protothecoides* a *Cladophora fracta* obsahuje 10–12 % hm. triglyceridů nasycených mastných kyselin, 24–34 % hm. mononenasycených mastných kyselin a 50–60 % hm. polynenasycených mastných kyselin.

Tab. 2.4 Jednotlivé průměrné složení vybraných nejpoužívanějších rostlinných olejů, živočišných tuků a odpadních olejů

Složení *	Řepkový olej	Sójový olej	Palmový olej	Kokosový olej	Jatrophový olej	Hovězí lůj	Drůbeží tuk	Vepřové sádlo	Hnědý tuk	Žlutý tuk
počet atomů uhlíku : počet dvojných vazeb	C _{≤10}	0,0	0,0	0,0	16,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	C _{12:0}	0,0	0,1	0,3	46,3	0,0	0,4	0,1	0,0	0,0
	C _{14:0}	0,2	0,3	1,0	17,7	0,7	5,0	1,8	0,2	1,7
	C _{16:0}	4,2	9,9	40,5	8,6	14,7	28,5	22,0	22,8	23,2
	C _{16:1}	0,0	0,5	0,4	0,0	0,6	2,3	2,4	8,4	3,1
	C _{18:0}	1,0	3,6	4,2	2,8	6,7	19,5	16,0	5,2	12,5
	C _{18:1}	58,7	18,7	41,2	6,3	40,8	40,6	45,2	42,3	42,4
	C _{18:2}	23,0	56,3	11,2	1,7	36,0	3,0	10,0	18,6	12,1
	C _{18:3}	10,0	7,5	0,3	0,0	0,1	0,5	0,7	1,0	0,8
	C _{20:0}	0,0	2,1	0,3	0,1	0,2	0,1	0,3	0,0	0,0
	C _{20:1}	1,3	0,2	0,4	0,0	0,0	0,1	1,5	1,5	0,0
	C _{22:0}	0,5	0,4	0,2	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
	C _{20:1}	1,1	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

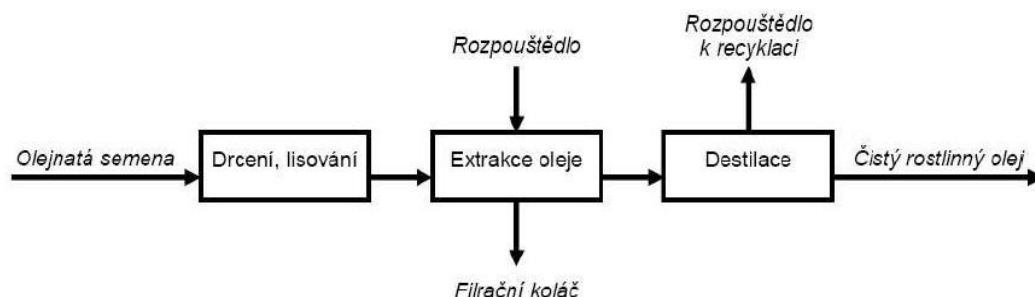
*Jedná se o průměrné obsahy jednotlivých mastných kyselin, které se mohou v závislosti na jejich zdroji lišit

Zdroj: [17]

Za výhody užití rostlinných olejů v porovnání s motorovou naftou můžeme uvažovat dobrou biologickou odbouratelnost, netoxičnost, kvůli vysokému bodu vzplanutí i požární bezpečnost a energeticky i technicky málo náročná výroba pouze lisováním při 40 °C (malá a střední výroba) nebo lisováním při 80–90 °C a následnou chemickou extrakcí hexanem zbytku oleje z výlisků (velkovýroba), výlisky se po pouhém lisování dají přímo zkrmovat dobytčím, takže můžeme mluvit o bezodpadové technologii.

Například z jednoho hektaru řepky olejné se dá získat lisováním cca 1200 litrů oleje. Celosvětová produkce rostlinných olejů činí 200 Mt za rok. [22]

Obr. 2.5 Schéma způsobu získávání oleje



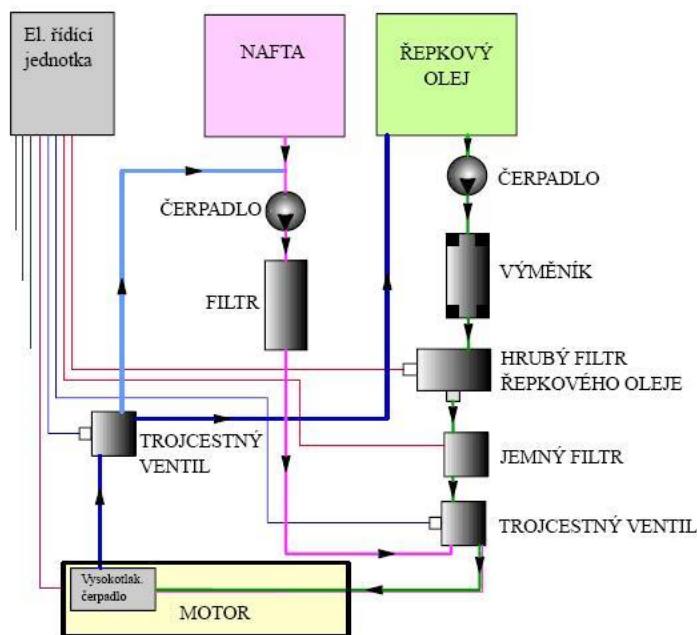
Zdroj: [15]

Živočišný tuk se získává v kafilériích zpracováním vedlejších živočišných produktů, oddělením tuku od masokostní kaše, buď lisováním, nebo extrakčními postupy. Produkce oxidu uhličitého se kompenzuje jeho spotřebou při fotosyntéze probíhající v rostlinách od počátku jejich růstu a doby sklizně. Valná většina výrobců vozidel, používání rostlinných olejů nedovolují a ani neposkytují záruku na závady vzniklé při jeho používání. V ČR se rostlinné oleje jako motorové palivo komerčně neprodávají. Jakožto vhodným řešením problému s horší kvalitou rostlinného oleje se ukázala jeho chemická úprava na metylestery mastných kyselin a později i úprava pomocí hydrogenace [23], tyto metody jsou popsány v kapitolách 2.6 a 2.7. V porovnání s motorovou naftou mají rostlinné oleje vysokou kinematickou viskozitu v rozmezí $35\text{--}40 \text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ při $40 \text{ }^\circ\text{C}$, která neumožní dobré rozprášení oleje vstříkovaného do spalovacího prostoru, vysokou teplotu vzplanutí $246 \text{ }^\circ\text{C}$, vysokou teplotu tání, nízké cetanové číslo 38, vyšší hustotu $915 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, nižší výhřevnost $36 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, obsah přibližně 11 % hm. kyslíku, malou oxidační stabilitu a snadno polymerují, tato skutečnost zkracuje použitelnost jako palivo. [21]

Z výše uvedených důvodů musí být naftové motory pro provoz na rostlinné oleje speciálně upraveny. Olej musí být schopen být čerpán i za nízkých atmosférických teplot, proto se musí vhodně umístit palivová nádrž v palivovém systému. Dále se viskozita oleje snižuje elektrickým topením nebo ohřevem pomocí kapalinového média. Vozidla bývají nejčastěji vybavena dvoupalivovou nádrží, její schéma je znázorněno na obrázku 2.6. Dvoupalivový systém je navržen tak, aby se při studeném startu motoru nejdříve použila motorová nafta a pak, při dosažení provozní teploty oleje v rozmezí $70\text{--}80 \text{ }^\circ\text{C}$, a to hlavně z důvodu dobrého rozprášení oleje ve spalovacím prostoru válce. Olej lze dávkovat také do

speciální komůrky v hlavě válce. Všechny modifikace vstřikování musí být spojeny s vhodným přizpůsobením průtočných poměrů vstřikovacích trysek. Pomocí těchto úprav jsou řešeny problémy s tvorbou relativně velkých kapek oleje (až o 80 % větší než u motorové nafty) s nízkou odpařivostí, což způsobuje nedokonalé spalování a vyšší tvorbu karbonových úsad, to je možné potlačit přidáním aditiv. [24]

Obr. 2.6 Schéma dvoupalivového systému



Zdroj: [25]

Vlastnosti řepkového oleje, pro užití ve spalovacích motorech jsou specifikovány v ČSN 65 6516 „Motorová paliva – Řepkový olej pro spalovací motory na rostlinné oleje – Technické požadavky a metody zkoušení.

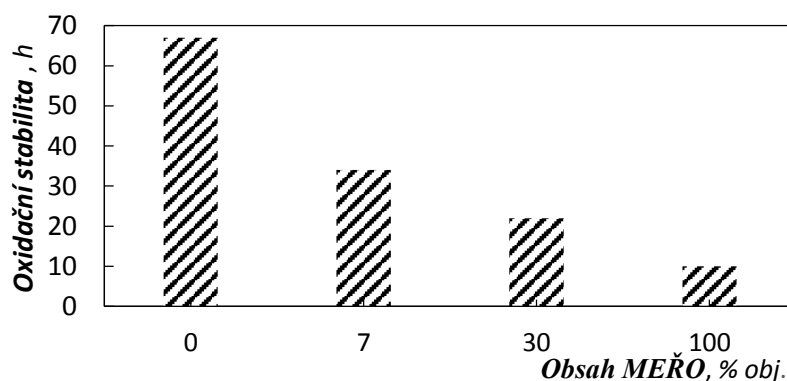
Vybrané palivářské vlastnosti rostlinného oleje s jinými typy biopaliv jsou porovnány v tabulce 2.5 v kapitole 2.7 [23]

2.6 Výroba methylesterů nenasycených mastných kyselin (FAME)

FAME, též označované jako biodiesel nebo bionafta se vyrábí z triglyceridů obsažených v rostlinných olejích a živočišných tucích pomocí chemického procesu zvaného transesterifikace. V současnosti je nejpoužívanější homogenní katalýza. Při této chemické reakci jsou molekuly mastné kyseliny (triglyceridu) spojené s glycerolem pomocí alkoholu rozrušeny, za účasti vhodného katalyzátoru, a tím vznikají estery mastných kyselin s vedlejším produktem, glycerolem, který je dále využit v různých průmyslových odvětvích,

nejvíce však v kosmetickém odvětví. Výroba methylesterů je závislá zejména na ceně olejů a tuků, která tvoří více jak 80 % celkových výrobních nákladů. Rostlinné oleje jsou dražší než odpadní živočišné tuky. Transesterifikací olejů a tuků vzniká netoxická kapalina složená z metylesterů nenasycených mastných kyselin C₁₆₋₁₈, čistá nažloutlá hořlavá kapalina III. bezpečnostní třídy, má srovnatelné cetanové číslo s motorovou naftou, je neomezeně mísitelná s motorovou naftou, bez mechanických nečistot a viditelné vody. Neobsahuje síru, těžké kovy halogeny ani polyaromatické látky. Má vysokou mazací schopnost, vynikající biologickou odbouratelnost (do 28 dnů je degradováno 95 % bionafty oproti 40 % ropné nafty) a až o 50 % nižší kouřivost. Za nevýhody FAME se považuje agresivita vůči běžným nátěrům a pryžím, hygroskopičnost, nižší výhřevnost, chladové parametry a oxidační stabilita oproti motorové naftě. Palivové směsi s vyšším obsahem FAME jsou citlivá na manipulaci během distribuce, zejména pak na mikrobiologickou kontaminaci, která může významně ovlivnit vlastnosti takových paliv. [26] Vlastnosti FAME jsou uvedeny v tabulce 2.5 v kapitole 2.7 ve srovnání s motorovou naftou, SNM30, rostlinným olejem a HVO (hydrotreated vegetable oil- hydrogenovaný rostlinný olej). V současnosti, se smí FAME přimíchávat do motorové nafty dle ČSN EN 590 do 7 % obj., dále do Směsné motorové nafty (SMN30) dle ČSN 65 6508 minimálně 30 % obj. nebo lze použít i B100, což je 100 % obj. FAME podléhající normě EN 14214 +A1. Na taková vysokoprocentní paliva musí být ovšem vozidla uzpůsobena. Směsná motorová nafta má lepší spalovací vlastnosti v sériových dieselových motorech oproti čisté bionaftě (B100) a také nevyžaduje úpravu motoru a palivového systému vozidel. [27, 23, 28] Oxidační parametry jsou velice podstatné z hlediska skladovatelnosti. Na následujícím obrázku 2.7 je znázorněn vliv MEŘO (methylestery řepkového oleje) s aditivem pro prodloužení oxidační stability motorové nafty s přídatkem 7 % obj. a 30 % obj. MEŘO, čisté motorové nafty 0 % obj. MEŘO a 100 % obj. MEŘO.

Obr. 2.7 vliv MEŘO s antiox. aditivem na oxidační stabilitu mot. nafty s i bez biosložky



Zdroj: [23]

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

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

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

Bionaftu lze vyrobit i bez katalyzátoru pouze pomocí methanolu v superkritickém stavu. Tato technologie vyžaduje vysokou teplotu asi 350 °C a tlak 45–65 MPa.

Výhodou, kromě rychlé reakce je i získání relativně čistého glycerolu.

Výroba FAME z rostlinných olejů

V Současnosti je více, jak 80 % světové produkce rostlinných olejů tvořeno palmovým olejem, sójovým olejem, řepkovým olejem a slunečnicovým olejem. Z nichž v tropických oblastech Asie dominuje palmový olej a v USA sójový olej. V Evropské unii a hlavně v ČR dominuje olej získávaný z řepky olejné a to asi ze 70 % hm. To z důvodu vhodných klimatických podmínek pro její pěstování. Dle druhu suroviny se výsledný produkt většinou pojmenuje: SFME– Sunflower Methyl Ester– methylester slunečnicového oleje, SME– Soya Methyl Ester, RME –Rapeseed Methyl Ester v překladu je to MEŘO (Methlyester řepkového oleje).

Obr. 2.8 Zjednodušený chemický proces transesterifikace



R_{1,2,3} jsou hydrofóbní zbytky mastných kyselin

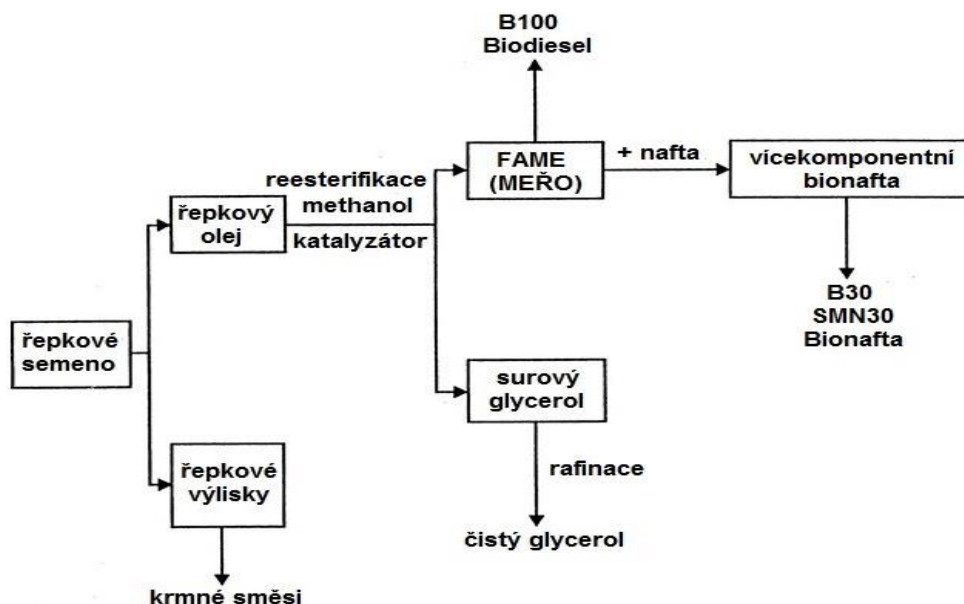
Zdroj: [27]

Rostlinné oleje mají vysoký podíl triglyceridů nenasycených mastných kyselin (kyselina olejová, linolová a linolenová). [23] Nejběžnější technologie pro výrobu MEŘO z rostlinných olejů je transesterifikace methanolem pomocí homogenní alkalické katalýzy (NaOH, KOH).

Nejpodstatnější parametry pro výrobu jsou složení oleje (zvláště pak obsah vody a množství volných mastných kyselin, které je u rostlinných olejů nízké), molární poměr Methanol : olej; (6 : 1), typ katalyzátoru (NaOH, KOH), množství katalyzátoru

(katalyzátor : olej; 1 % hm. : 100 % hm.) a intenzita míchání. Teplota při výrobě se pohybuje nejčastěji v rozmezí 60–70°C, čas reakce je 60–90 minut. Při následné separaci (nejčastěji pomocí centrifugy) se oddělí MEŘO od ostatních produktů jako jsou glycerol a voda, která se odstraní procesem sušení. [27]

Obr. 2.9 Schéma celého procesu výroby FAME z rostlinných olejů, tedy



Zdroj: [25]

2.7 Hydrogenovaný rostlinný olej

První zmínka o přeměně rostlinných olejů na biopalivo pomocí procesu hydrogenace byla zveřejněna v literatuře již v roce 1986. V této studii byla detailně zpracována konverze oleje ze sójových bobů pomocí katalyzátorů Ni/Al₂O₃, v redukované formě a Ni-Mo/Al₂O₃, v sulfidové formě. Reakce probíhaly za tlaku 20 MPa, při teplotě 360 °C. Pomocí Plynové chromatografie, byla dokázána tvorba chemicky ekvivalentních kapalných produktů, s destilačním rozmezím benzínu a nafty. Hydrogenovaný olej je plně kompatibilní se všemi moderními diesellovými motory, používaných v osobních automobilech, autobusech, nákladních autech a u nesilničních strojů. Také je možné distribuovat hydrogenovaný olej pomocí stávající distribuční infrastruktury.

Katalytické hydrokrakování (štěpení vodíkem), dále jen hydrogenace, je jednou z mnoha technologií pro zpracování produktů kapalných produktů, získaných z biomasy jak první, tak i druhé generace, pro výrobu biopaliva. Hydrogenace olejů je moderní metoda výroby vysoce kvalitního diesellového bezkyslíkatého paliva, o biologickém základu, bez ohledu na snížení doby uskladnění, zhoršení palivářských parametrů, bez potřeby úpravy výfukových plynů,

nebo zhoršení jejich parametrů. Tomuto palivu se neříká Biodiesel, ale pojmenovává se, jako FAME. Finální produkt, po dvoustupňové hydrogenaci, nese pojmenování HVO (hydrotreated vegetable oil-hydrogenovaný rostlinný olej), pro odpadní tuky a kuchyňské oleje by byl možná vhodnější název HEFA (hydrotreated esters and fatty acids), tento název se ale komerčně nepoužívá, jako souhrnný název se však ustálil právě název HVO. Existují ještě další, méně známé pojmenování, jako je Green Diesel, obnovitelná nafta, nebo NExBTL, což je obchodní název finské Firmy Neste oil. [29, 19]

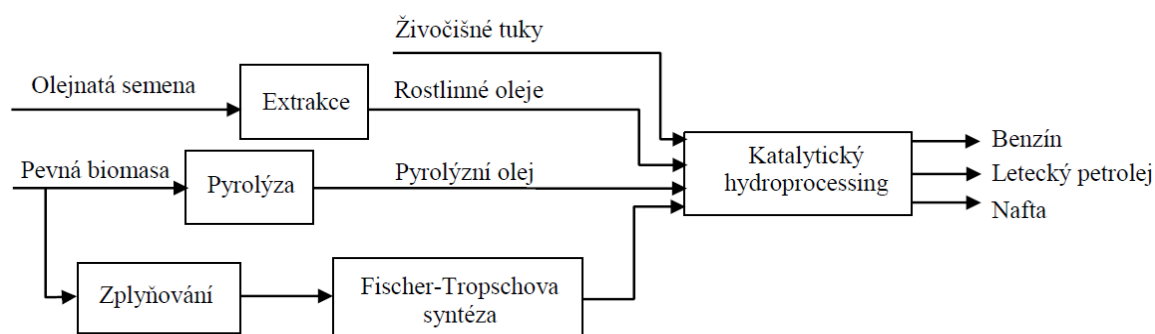
Z rafinérského hlediska je důležité, že většina uhlovodíků vzniklých hydrogenací olejů a tuků spadá do destilačního rozmezí středních destilátů, které jsou tvořeny n-alkany s uhlovodíkovým řetězcem C_{15} – C_{18} (v minerální motorové naftě je každý z nich zastoupen množstvím cca 0,5–2,5 % hm [30]), a jsou tedy vhodné pro výrobu motorové nafty. [19]

Vhodné suroviny

Jako vhodnou surovinu použitou na výrobu lze použít téměř každý rostlinný olej, nebo živočišný tuk, protože obsahují potřebnou složkou, stejnou pro výrobu FAME, dominující triglyceridy, na které jsou navázané delší alkylové řetězce (mastné kyseliny) od C_9 do C_{29} (nejčastěji C_{15} až C_{18}). Přesnější složení olejů je uvedeno v tabulce 2.4 v kapitole 2.5., ty mohou být právě také použity na výrobu středně vroucího produktu, složeného převážně z alkanů. Touto flexibilní technologií lze přeměnit celou škálu surovin z první, druhé i třetí generace biomasy pro výrobu biopaliva (surové rostlinné oleje, odpadní oleje ze smažení potravin, syntézní ropa (produkty Fischer-Tropschovy syntézy), pyrolýzní olej ze dřevní biomasy, živočišné tuky, oleje z mikrořas). Jako potravinářské rostlinné oleje se používají sójový, řepkový, palmový, slunečnicový, arašídový, bavlníkový a kanolový olej, zatímco jako nepotravinářské oleje se používají ricinový, lněný, tungový a jatrofiový olej. Na obrázku 2.11., je schéma toku surovin pro lepší utřídění materiálových a technologických kroků. [31]

V současné době, je v Evropě dominantní využití řepkového oleje, v USA sójového oleje a v Jihovýchodní Asii se využívá palmový olej. Výtěžek olejů z jednotlivých surovin, je uveden na obrázku 2.3. v kapitole 2.3.

Obr. 2.10 Schéma toku surovin pro hydrogenaci



Zdroj: [31]

Výroba

Proces Katalytické hydrogenace je klíčový pro odstranění heteroatomů (S, N, O a kovů) a nasycení alkenů a aromátů. Tento proces umožňuje konverzi triglyceridů a jiných lipidů na n-alkany a izoalkany, s body varu v rozsahu varu středních destilátů. Hydrogenace rostlinných olejů vychází z procesů a katalyzátorů podobným takovým, které se používají pro hydorafinaci ropných frakcí, při výrobě fosilních paliv. Z důvodu vysokého obsahu kyslíku v surovině, je proces zaměřen na katalytickou hydrodeoxygenaci. Vedlejší produkty tvoří pak voda, biopropan, oxid uhelnatý a oxid uhličitý. [32] Ve světě je výroba HVO již součástí komerčního zpracování paliv v klasické rafinérii. Finská společnost Neste Oil (Neste Oyj corporation) je první firma, která začala nabízet HVO, jako komerčně nabízený produkt. Tato společnost má dle plánu z roku 2014, v provozu dvě rafinerie ve Finsku. První rafinerie se čtyřmi výrobními linkami na hydrogenaci rostlinných olejů je ve městě Porvoo a druhou s jednou výrobní linkou má ve městě Naanta. Další výrobní linky jsou v Rotterdamu v Holandsku, od roku 2011 a Singapuru, od roku 2010. Celková roční produkce vyrobeného hydrogenovaného oleje těchto linek činí 2.4 Mt. za rok, což je více, jak polovina roční spotřeby motorové nafty v České republice. Dalšími firmami, které vyrábějí HVO, jsou ENI, Diamond Green Diesel, Renewable Energy Group (REG) Inc., UPM Biofuels, Axens, ConocoPhillips, CLG-ARA a další. [19, 33] Společnost Neste Oil udává, že je schopna z 1191 kg předupraveného surovinového oleje a 42 kg vodíku (H_2), vyrobit 1000 kg paliva HVO, 72 kg propanu, 48 kg oxidu uhličitého (CO_2) a 113 kg odpadní vody. Také tvrdí, že je výroba HVO lacinější než FAME. [32]

Chemické procesy při hydrogenaci

Nákladný proces hydrogenace umožňuje deoxygenaci triglyceridů obsažených v rostlinných olejích a jim podobným surovinám provozovaných při tlacích nejčastěji 2–10

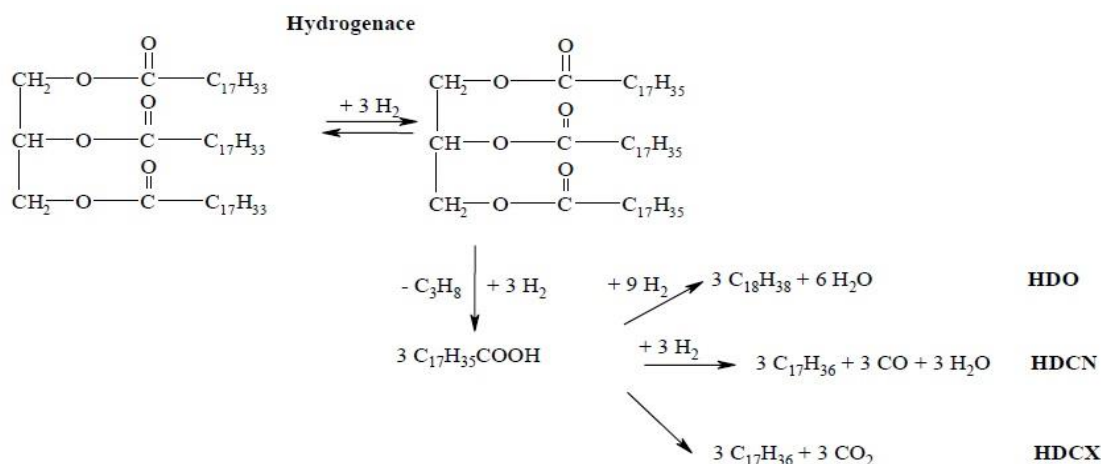
MPa a za relativně mírné teploty 300–370 °C, na Co-Mo, Ni-Mo sulfidových katalyzátorech nebo Pt, Pd katalyzátorech. Hydrogenace je složena z následujících postupných reakcí. Nejdříve se hydrogenují dvojně vazby alkylových řetězců v triglyceridu, následuje štěpení triglyceridu na mastné kyseliny a propan, dále dochází ke konverzi mastných kyselin na uhlovodíky pomocí hydrodeoxygenace, hydrodekarboxylace a případně hydrodekarbonylace. Všechny reakce při hydrogenaci jsou závislé hlavně na použitých surovinách, a dle nich se odvíjí druh použitých katalyzátorů. Pro zlepšení nízkoteplotních vlastností může být na konec procesu výroby zařazena i hydroizomerace a krakování výsledného produktu.

Během katalytické hydrogenace tedy probíhají tyto již zmíněné reakce:

- 1) hydrogenace dvojných vazeb v nenasycených řetězcích acylů;
- 2) transformace triacylglycerolů na diacylglyceroly, monoacylglyceroly, propan a mastné kyseliny, ze kterých mohou vzniknout odpovídající alkoholy;
- 3) hydrodeoxygenace (HDO) esterů a mastných kyselin, při této reakci dochází k eliminaci atomů kyslíku z karboxylové skupiny ve formě vody a vzniku n-alkanů se sudým počtem atomů uhlíku;
- 4) hydrodekarbonylace (HDCN), při které dochází k odstranění karbonylové skupiny ve formě oxidu uhelnatého a vzniku n-alkanů s lichým počtem atomů uhlíku. (Zde není jisté, zda je tato reakce zdrojem oxidu uhelnatého, nebo jestli je za jeho vznik spíše zodpovědná sekundární reakce mezi vodní parou, vodíkem a oxidem uhličitým);
- 5) hydrodekarboxylace (HDCX), kdy dochází k odstranění karboxylové skupiny ve formě oxidu uhličitého a vzniku n-alkanů s lichým počtem atomů uhlíku.

Výše uvedené reakce (HDO, HDCX a HDCN) probíhají při rozdílných reakčních rychlostech, ty závisí na reakčních podmínkách a typu užitého katalyzátoru. Pomocí změn reakčních rychlostech jednotlivých typů reakcí, je možné dosáhnout změny poměru hlavních produktů, kterými jsou hlavně uhlovodíkové řetězce alkanů: C₁₅ (n-pentadekan – DCN + HDCX) a C₁₈ (n-oktadekan – HDO). Pro větší přehlednost je na obrázku 2.12 schéma znázorněného chemického procesu hydrogenace jedné molekuly triglyceridu. [19]

Obr. 2.11 Schéma reakčních procesů hydrogenace triglyceridu



Zdroj: [19]

Katalyzátory

Jako se liší každý druh ropy svým složením dle naleziště, tak stejně tak i kapalný produkt, získaný vhodným zpracováním biomasy, má odlišné vlastnosti, obsah heteroatomů, obsah kovů a dalších látek. Toto rozdílné složení ovlivňuje i dílčí procesy, při zpracování. Díky těmto odlišnostem také neexistuje jeden univerzální katalyzátor pro hydrogenaci ropných frakcí a surovin získaných z biomasy. V současnosti také ani není mnoho komerčních, speciálně navržených katalyzátorů pro hydrogenaci kapalných produktů, získaných zpracováním biomasy. Nejvíce se používají komerčně vyráběné katalyzátory, používaných pro hydrorafinaci středních ropných destilátů.

Pro hydrogenační zpracování se používají takzvané bifunkční katalyzátory, ty mají za následek katalýzu hydrogenačních, a i krakovacích nebo izomeračních reakcí. Hydrogenační reakce způsobují aktivní vzácné kovy, jako jsou Mo, Pt a Pd, nebo sulfidy přechodných kovů – Zn, Mn, Sn, Ti, Ni a Co. Krakovací a izomerační reakce probíhají na kyselých centrech, obsažených v jejich nosičích. To mohou být nosiče na bázi oxidu hlinitého (γ - Al_2O_3), jinak známého jako alumina (je nejpoužívanější), na bázi amorfních alumino – silikátů ($\text{SiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$), krystalických zeolitů, nebo vzájemnou kombinací jednotlivých druhů, a nakonec speciální mesoporézní nosiče (MCM), speciální mesoporézní silikátový nosiče (SBA), silikátový mesoporézní nosič (HMS) a speciální mesoporézní zeolitový nosič s optimalizovanou pórozitou a aktivitou (DMS). U nosičů se sledují dva nejdůležitější parametry – kyselost a pórovitost. V průběhu používání katalyzátoru se jeho aktivita snižuje díky tvorbě koksových úsad. Deaktivaci katalyzátoru se ovlivňuje hlavně parciální tlak, a především reakční teplota vodíku. Zvýšená teplota urychluje deaktivaci, a naopak zvýšený

parciální tlak vodíku, snižuje rychlost deaktivace. Katalytická aktivita se může obnovit regenerací. Výhodou katalyzátorů na bázi vzácných kovů, oproti katalyzátorům na bázi sulfidů přechodových kovů, je absence síření, ty jsou účinnější za nižších teplot. Díky tomu nedochází k tak velkému zakoksování. Pokud se použije jiný nosič než alumina, je možné vyhnout se problémům s nestabilitou, způsobenou přítomností vody. Nevýhodou je, že i malé množství nečistot (síra, železo) způsobuje výrazný pokles aktivity a dále jejich vysoké pořizovací a provozní náklady. Tyto katalyzátory jsou tedy vhodné pro hydrogenaci bioolejů s nízkým obsahem síry. Nejvíce používanými jsou bifunkční katalyzátory na bázi sulfidů přechodových kovů, a to především Ni–Mo a Co–Mo na alumině. Aktivnějším je obvykle druhý z uvedených kovů, první kov, se pak nazývá promotor. Přídavek promotorů vede ke zvýšení aktivity katalyzátoru. Také pořadí nanášení kovů má vliv na aktivitu katalyzátoru, například u Co–Mo katalyzátoru je výhodnější, pokud je jako první nanesen molybden.

Bifunkční katalyzátory, na bázi sulfidů přechodových kovů, mají vyšší odolnost vůči nečistotám v surovině a jejich pořizovací a provozní náklady jsou nižší než katalyzátory na bázi vzácných kovů a umožňují společně zpracování ropných látek a rostlinných olejů v již provozovaných rafinériích. Ovšem při hydrodeoxygenaci nízkosírných surovin není sulfidická struktura katalyzátoru stabilní, pokud jsou reakcím podrobeny nízkosírné suroviny. Z tohoto důvodu se musí do suroviny přidat sírná sloučenina, H_2S nebo H_2S generovaný ze sírné sloučeniny, k udržení aktivity katalyzátoru. Sírná sloučenina nezajišťuje pouze aktivitu katalyzátoru, ale také vynahrazuje ztrátu aktivity po vodou vznikající deaktivaci. [31, 3]

V příloze B jsou uvedeny katalyzátory a reakční podmínky hydrogenace biosurovin a jejich směsí se středními destiláty.

Vlastnosti hydrogenovaných olejů

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

Hydrogenovaný olej je 100 % obnovitelný a udržitelný zdroj energie, snižuje emise skleníkových plynů z výfukových zplodin až o 90 %, a je neomezeně mísitelný se stávající minerální motorovou naftou. Je to směs parafinických uhlovodíků s přímým řetězcem (n-alkany), prosté od aromatických uhlovodíků, kyslíku a síry a mají vysoké cetanové číslo (větší než 70 jednotek), zvýšenou oxidační stabilitu způsobenou nepřítomností dvojných vazeb kyslíkatých látek, zanedbatelnou kyselost a zvýšený stupeň nasycení. Jeho nízkoteplotní vlastnosti jsou naprosto nevyhovující. To je dáno vysokým obsahem

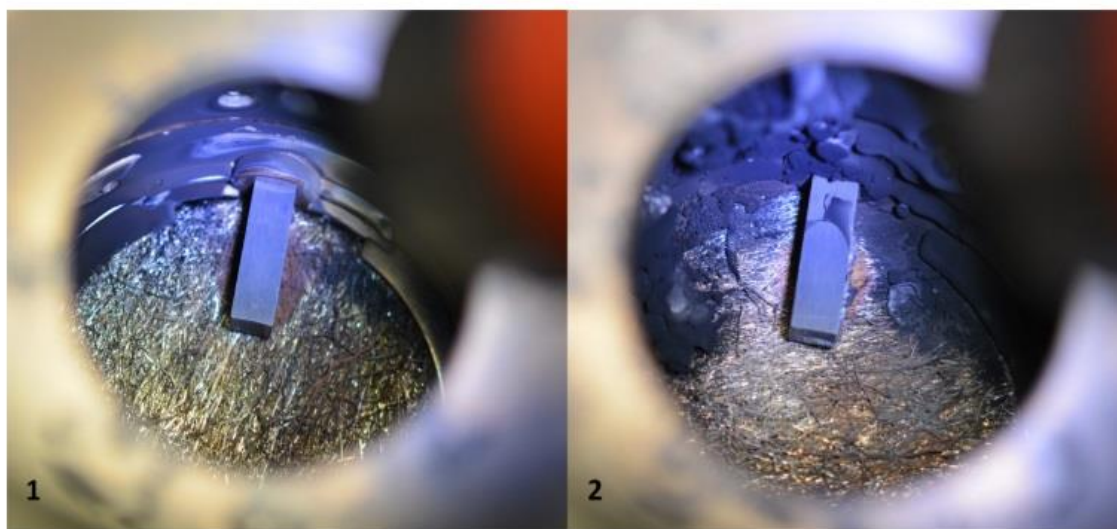
n-heptadekanu a n-oktadekanu, ty mají sice vysoká cetanová čísla (105 a 110 jednotek), ale mají i vysoký bod tání (+19 a +28 °C). Právě pro tuto skutečnost, se do výroby zařazuje druhý stupeň, zvaný hydroizomerace (vznik izoalkanů), po této úpravě již palivo splňuje i normované nízkoteplotní požadavky na použití v arktických podmínkách a při nízkých teplotách pro letectví (CFPP pro letecká biopaliva až -62 °C). Hydrogenované oleje také mohou být upraveny podáním běžně užívaných aditiv pro motorovou naftu. Další vlastnosti jsou velmi podobné syntetické naftě, vyrobené technologií GTL, BTL, díky tomu lze katalytickou hydrogenací také využít pro vylepšení vlastností i jejich meziproductů. Její nespornou výhodou je spolupracování s ropnými surovinami a schopnost zpracovat těžce zpracovatelné odpadní produkty a je bez zápachu. [32]

HVO nemá škodlivé účinky bionafty vyrobené z methylesterů mastných kyselin při spalování, jako jsou zvýšené emise NO_x, tvorba úsad na vnitřních stěnách motoru, ucpání palivových trysek ve formě zapečených polymer. Největší úskalí s dnes běžně používaným způsobem výroby bionafty pomocí transesterifikace, je problém, s nízkou oxidační stabilitou a s tím spojenou tvorbou kyslíkatých látek, které mohou hydrolyzovat, a tak vznikat kyselé produkty, které zkracují dobu skladování, a i intervaly výměny motorového oleje, v důsledku jeho kontaminace bionaftou nebo špatné nízkoteplotními vlastnostmi. Hydrogenovaný olej podléhá standardu jakosti dle normy ČSN EN 15940 Motorová paliva – Parafinické motorové nafty, získané syntézou nebo hydrogenací. Hydrogenovaný olej po izomeraci odpovídá požadavkům normy ČSN EN 590, s výjimkou nižší hustoty. [19, 34]

Použití 100% obj. hydrogenovaného rostlinného oleje umožňuje snížení emisí CO, THC (Total Hydrocarbon emission-celkové uhlovodíkové emise), NO_x, kouřivosti motoru a snížení spotřeby paliva, a to bez změn parametrů motoru nebo jeho ovládacích prvků. S výchozím nastavením časování vstřikovacích trysek v testovacím motoru za použití 100 % obj. HVO v porovnání motorovou naftou dle EN 590, dochází ke snížení o 6 % hm. NO_x, o 31 % hm. THC, o 32 % hm. CO, o 35 % hm. nižší kouřivosti, o 6 % hm. nižší spotřebě paliva. Také dochází ke zvýšení akcelerace i výkonu v závislosti na rychlosti a čase. Studie ukazují, že s optimalizovaným vstřikováním paliva pro parametry HVO, může být dosaženo ještě většího snížení emisí. Také při udržení konstantní spotřeby paliva dojde k ještě vyššímu snížení kouřivosti a NO_x, než při užití motorové nafty, dle EN 590. Na obrázku 2.13 je znázorněno porovnání spalovacích prostorů po 21 hodinovém provozním testu.

V části 1 obrázku 2.13 bylo použito 100 % obj. HVO a části 2 obrázku 2.13 motorová nafta dle EN 590. V části 2 je karbonizace spalovacích prostor viditelná pouhým okem, zatímco v části 1 není karbonizace viditelná. [29, 33]

.Obr. 2.12 Porovnání spalovacích prostor při užití 100 % obj. HVO a NM dle EN 590



Zdroj:[33]

V následující tabulce 2.5 jsou porovnány parametry vybraných biopaliv, které jsou v této práci zmíněny.

Tab. 2.5 porovnání vybraných normovaných palivářských parametrů biopaliv s NM

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

Zdroj: [25]

Oblasti využití

HVO může být použito, jako náhrada minerální motorové nafty, protože jejich chemická konzistence je podobná. HVO může také být smícháno s minerální motorovou naftou, bez jakýchkoliv omezení, nebo se může používat ve 100% koncentraci. Díky svému chemickému složení, ale také může nahradit fosilní surovinu i k jiným účelům, než jen, jako palivo v automobilové dopravě. HVO bylo již použito a testováno i v leteckých motorech, kde bylo i schváleno, jako složka leteckých pohonných hmot normou ASTM, jako nový standard syntetického tryskového biopaliva s názvem HRJ (hydroprocessed renewable jet). Tato norma povoluje míchání biopaliva vyrobeného hydrogenací rostlinných olejů, s tradičním palivem v množství až 50 % obj., pro komerční lety a také i u vojenských letadel.

Dále bylo HVO testováno v turbínách, generátorech, transportních lodích, jachtách a pracovních strojích používaných v dolech a na stavbách. Navíc HVO lze použít v chemickém průmyslu, například, jako surovinu pro výrobu obnovitelných plastů nebo také, jako obnovitelné rozpouštědlo v barvách. [19, 33]

Experimentální hydrogenace řepkového oleje v ČR na pokusné základně v Chemopetrol a.s.

V roce 2007 se uskutečnil experiment hydrogenace řepkového oleje na pokusné základně v Chemopetrol, a.s. Experiment byl proveden v průtočné laboratorní jednotce. Jde o elektricky ohříváný průtočný reaktor (vnitřní průměr reaktoru–17 mm) vybavený měřením regulací základních provozních parametrů jako je průtok kapalin a plynů, teplota a tlak. Lože katalyzátoru bylo navrženo tak, aby bylo dosaženo jeho maximální délky (100 mm) s profilem blízkým k izotermnímu. Reakce byla provedena při přebytku vodíku vůči surovině 1000:1 při tlaku 7 MPa. Z důvodu snadnějšího a vysokého bodu tání suroviny, řepkového oleje, byl zředěn inertním rozpouštědlem, izooktanem v objemovém poměru 1:1. Byly testovány tři komerční hydrorafinační katalyzátory s rozdílným poměrem obsahu Ni-Mo nanesených na Alumině. Katalyzátory byly před experimenty aktivovány sířením 5% roztokem dimetyldisulfidu v isooktanu. Síření bylo prováděno za postupného zvyšování reakčních teplot z 210 na 340 °C po dobu 4 h, tlaku 5 MPa a průtoku vodíku 30 Ndm³.h⁻¹. Po síření následoval vlastní experiment hydrogenace, tlak byl zvýšen na 7 MPa a následoval nástřik zředěného řepkového oleje při průtoků nástřiku 22 g.h⁻¹, prostorová rychlost průtoku

suroviny byla 1 h^{-1} . Pokus s jedním katalyzátorem trval 70–90 h. Během této doby se postupně snižovala teplota po $20 \text{ }^\circ\text{C}$ z $340 \text{ }^\circ\text{C}$ až na $260 \text{ }^\circ\text{C}$. Při dané reakční teplotě odebírány 3 vzorky ve dvouhodinových intervalech. Po vyhodnocení experimentu se došlo k následujícím výsledkům: Pro všechny použité katalyzátory jsou základní vlastnosti a složení produktů po hydrogenaci podobné. Reakční plyn obsahoval propan. Z permanentních plynů bylo stanoveno menší množství oxidu uhelnatého a uhličitého. Vedle vody a plynných produktů také vznikl kapalný organický produkt, jeho charakter závisel na reakční teplotě a použitém katalyzátoru, v rozmezí $260\text{--}300 \text{ }^\circ\text{C}$ byly produkty pouze zakalené, nebo měly heterogenní povahu suspenze bílých krystalů v kapalině, od cca $300 \text{ }^\circ\text{C}$, byly získané produkty čiré bezbarvé kapaliny, s hustotou v rozmezí $730\text{--}750 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Čirý homogenní produkt charakterizuje poměrně jednoduchá směs, obsahující inertní rozpouštědlo (50 % hm.) a hlavní produkty, alkany $\text{C}_{15}\text{--}\text{C}_{18}$. Zastoupení n-alkanů rostlo v dané řadě, převládající uhlovodíkem, byl n-oktadekan. Vybrané vlastnosti n-alkanů byly porovnány v následující tabulce 2.6, s vlastnostmi tradiční motorové nafty, a i s methylestery řepkového oleje MEŘO. [30]

Tab. 2.6 Vybrané vlastnosti dominantních n-alkanů porovnaných spolu s parametry motorové nafty a metylestery řepkového oleje

Produkt	Hustota ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) při teplotě ($^\circ\text{C}$)	Teplota varu ($^\circ\text{C}$)	Cetanové číslo	Bod tání ($^\circ\text{C}$)
n- C_{15}	769 (20)	271	95	10
n- C_{16}	774 (20)	287	100	18
n- C_{17}	775 (20)	302	105	19
n- C_{18}	776 (28)	316	110	28
NM	820 až 845 (15)	180 až 360	51 až 60	0 až -25 (CFPP)
MEŘO	860 až 900 (15)	320 až 350	> 51	-1 až -25 (CFPP)

Zdroj: [30]

Z analýzy heterogenních vzorků byla prokázána přítomnost triglyceridů a volných karboxylových kyselin menší množství mono- a diglyceridů a stopy C_{18} příp. C_{16} alkoholů. V molekulách glyceridů i volných mastných kyselin převládaly nasycené uhlovodíkové řetězce., zatímco v surovině, řepkovém oleji před hydrogenačním štěpením, bylo

obsaženo > 90% nenasycený mastných kyselin. Z toho lze usoudit, že při hydrogenačním štěpení dochází nejdříve k hydrogenaci dvojných vazeb a poté, ke štěpení molekul nasycených mastných triglyceridů. Reakční teplota významně ovlivnila poměr obsahu n-aklanů se sudým a lichým počtem atomů uhlíku, také se zvýšil obsah n-heptadekanu, na úkor n-oktadekanu.

Pro všechny testované katalyzátory, se zanedbatelnými rozdíly, došlo se vzrůstající teplotou, k vzrůstu i tvorbě izoalkanů C₁₆–C₁₈ až 20 % hm., při obsahu 50 % inertního rozpouštědla. Větší obsah izoalkanů je výhodný, protože do jisté míry zlepšuje nízkoteplotní vlastnosti produktu. Závěrem tohoto výrobního pokusu bylo potvrzení možnosti výroby Hydrogenovaného rostlinného oleje a jeho využití, pro výrobu motorové nafty v České republice, avšak bylo doporučeno více upravit nízkoteplotní vlastnosti a oxidační stabilitu.

[30]

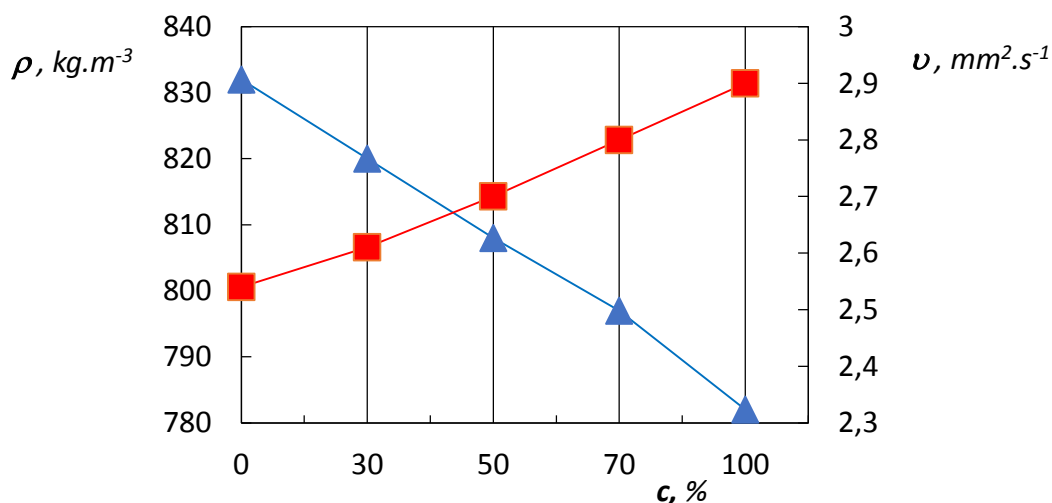
3. Cíl práce a metodika

Cílem práce je stanovit metody a možnosti výroby hydrogenovaných rostlinných olejů v podmínkách České republiky a experimentálně vyhodnotit parametry směsných paliv. Metodiku práce tvoří příloha A.

4. Vyhodnocení experimentu

Hustota je normovaným parametrem pro většinu výrobků z ropy, jako jsou paliva, maziva apod. Z její hodnoty lze blíže charakterizovat ropu a její produkty. Hustota je závislá na teplotě, proto musí být vždy uveden i teplotní údaj. Požadavek normy ČSN EN 590 je 820–845 kg.m⁻³ při 15 °C. Udává hmotnost objemové jednotky (kg.m⁻³). Vstříkovací čerpadlo pracuje objemově a tedy i množství vstříknutého paliva roste, s jeho měrnou hmotností. Hustota paliva má vliv na výkon motoru a nárůst spotřeby. Příliš nízká hustota se může projevit i snížením viskozity a ztrátou mazací vrstvy na pohyblivých součástech. Vysoká hustota pak na zvýšené kouřivosti. Vedle hustoty ovlivňuje velikost kapiček vstříkovaného paliva do spalovacího prostoru, také kinematičká viskozita. Ta charakterizuje vnitřní tření, závislé na přitažlivých silách mezi částicemi. Nízká viskozita je signálem, že by mohla být nedostatečná mazivost, pokud není zlepšena přísadou. Požadavek normy ČSN EN 590 je 2,0–4,5 mm² při 40 °C.

Obr. 4.1 Hustota a kinematičká viskozita motorové nafty, HVO a jejich směsí



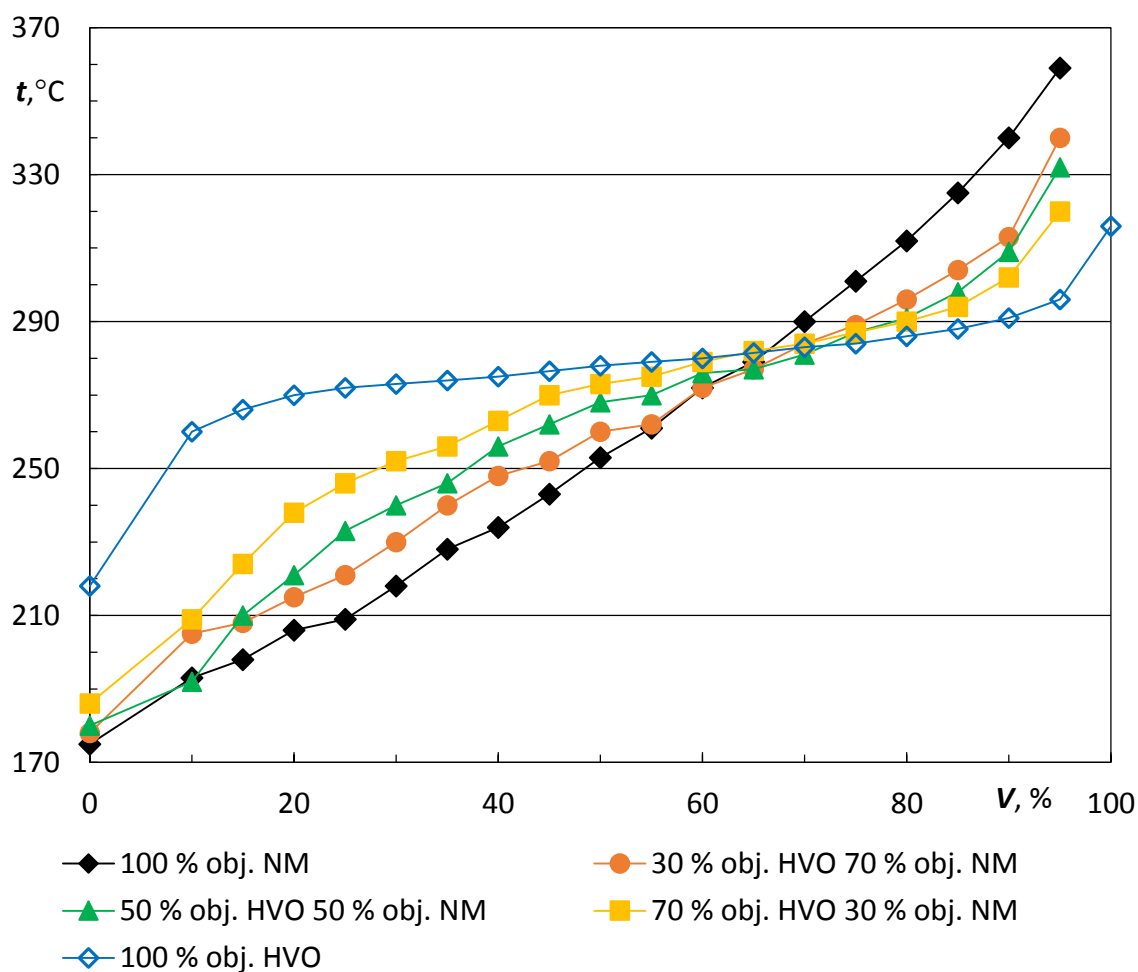
Zdroj: Autor

Na obrázku 4.1 je na vodorovné ose x uveden obsah HVO v % obj., na hlavní ose y je uvedena hustota při 15 °C v kg.m⁻³, na vedlejší ose y je znázorněna kinematičká viskozita při

40°C v $\text{mm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Na obrázku 4.1 je vidět, že hustota s rostoucí koncentrací HVO ve směsi očekávaně klesá. To je dáno menším povoleným obsahem vody a parafinickým charakterem s vyšším obsahem vodíku, než má motorová nafta, ten má za následek vyšší energetický obsah na jednotku hmotnosti. Směs HVO 30 jako jediná splňuje svou limitní hodnotou hustoty požadavky normy, a to bez mazivostních aditiv. vysokoprocenní směsi nespĺnily normované limity. Nízká hustota naopak nabízí možnost přimíchávání HVO do motorových naft s vyšším obsahem těžších frakcí, nebo jejich přimíchání do méně ziskových produktů, jako je například topný olej. Naopak normované limity kinematické viskozity splňují všechny směsi s HVO, tedy není nutná aditivace na zlepšení mazivosti.

Stanovení destilační křivky pomocí destilační zkoušky je test, který je nutné provést vždy při posuzování kvality paliva. Destilační křivka vyjadřuje objemové procento paliva, které se předestiluje do určité teploty destilace. Pomocí destilační zkoušky lze stanovit, v jakém teplotním rozmezí destilují v motorové naftě přítomné uhlovodíky, případně i další složky. Podle ní lze identifikovat nejen přítomnost těžko odpařitelných podílů olejového charakteru, ale i kontaminaci benzinem. Destilační křivka má několik významných bodů. Začátek destilace, který se řídí požadavkem na dostatek zastoupení níževroucích frakčních podílů z důvodu vhodného načasování počátku hoření ve spalovacím prostoru motoru, padesátiprocentního bodu (T50), který představuje hodnotu teploty, při které předestiluje 50 % paliva, označovaná jako „teplota středního bodu varu“, na tento bod je pak vázáno množství vzduchu pro dokonalé spalování. Pokud vzroste o 30°C , vzroste nárok na objem vzduchu pro spalování o 12 %. Z objemu destilujícího do 250°C , se odhaduje velikost podílu petrolejové frakce v naftě. Požadavek normy ČSN EN 590 je do 250°C , max. 65 % předestilovaného objemu a do 350°C min., 85 % předestilovaného objemu. Teplota konce destilace max. 360°C určuje, zda-li palivo neobsahuje vyšší množství výševroucích těžkých frakčních podílů, nejčastěji přísadku v podobě olejů, kdy dochází k horší atomizaci, ve spalovacím prostoru a tím i k nedokonalému spalování.

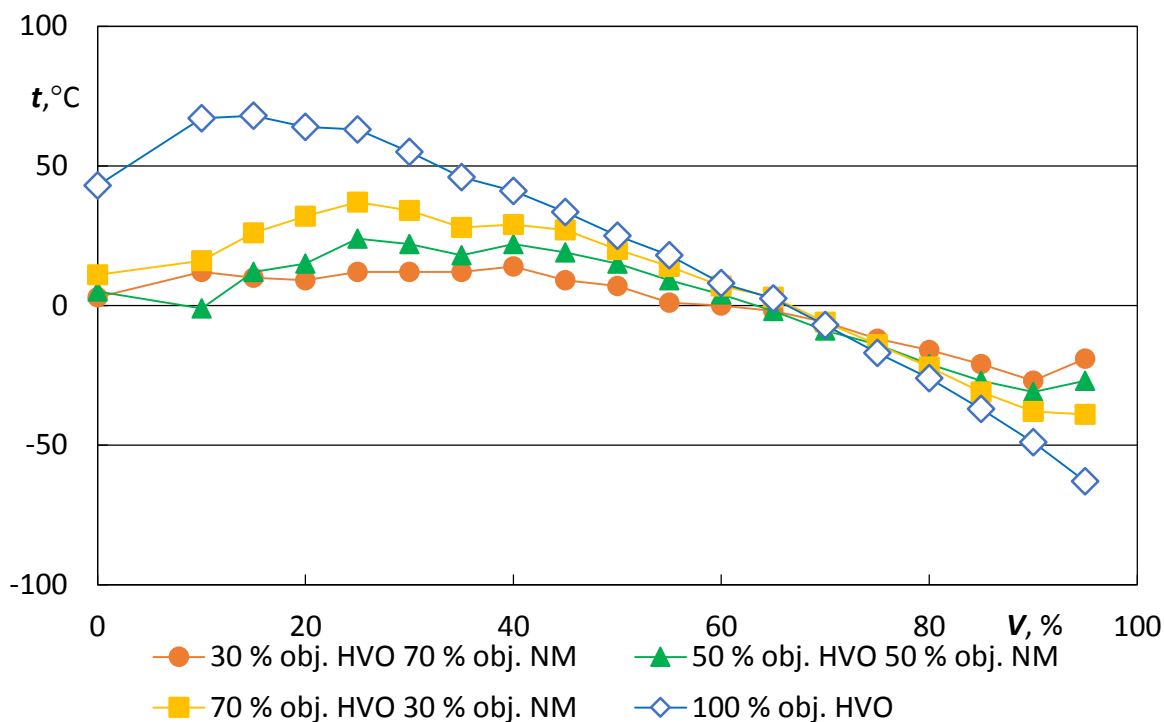
Obr. 4.2 Graf průběhu destilačních křivek motorové nafty, HVO a jejich směsí



Zdroj: Autor

Na obrázku 4.2 jsou znázorněny průběhy jednotlivých destilačních křivek. Na vodorovné ose x je uvedený předestilovaný objem v % obj., na svislé ose y jsou teploty destilace v °C, každá směs má svoji uvedenou značku v legendě grafu. Z obrázku 4.2 je zřejmé, že HVO neovlivňuje začátek destilace nafty. Nehrozí přítomnost „lehkých složek“ takže nemůže hrozit poškození pohyblivých součástí palivové soustavy, jelikož výsledkem jejich přítomnosti je zhoršení mazacích schopností paliva. Přídavek HVO má za následek zploštění destilační křivky. Destilace naznačuje nižší podíl vysokovroucích těžkých frakčních podílů a tím i snížení karbonizačních podílů a snížení výfukových emisí. Při vyšších koncentracích HVO lze očekávat jeho vliv na výkon motoru.

Obr. 4.3 Změny v destilační křivce směsných paliv ve srovnání s čistou minerální motorovou naftou vynesené na ose x



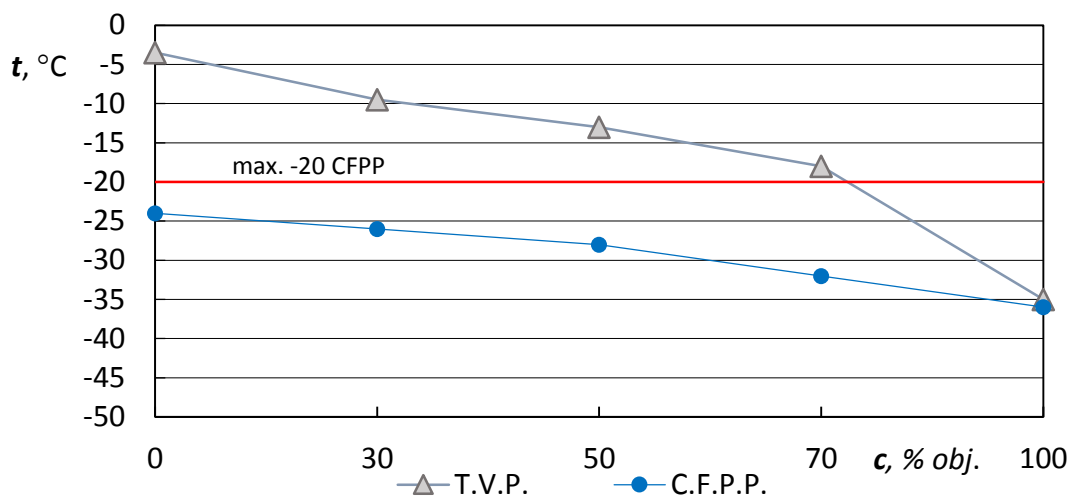
Zdroj: Autor

Obrázek 4.3 znázorňuje rozdíl hodnot vlivem příměsí HVO, na ose x je vynesen průběh destilační křivky čisté minerální motorové nafty, na svislé ose y jsou teploty destilace v °C.

Přidávání HVO do motorové nafty pozitivně ovlivňuje teplotu ztráty filtrovatelnosti (CFPP). Norma ČSN EN 590 stanovuje teplotu -20 °C jako maximální hodnotu pro zimní motorovou naftu třídy F, na obrázku 4.4 je vyznačena červenou čarou.

Bod zákalu (TVP-teplota vylučování parafinů) je teplota, kdy se poprvé začnou vylučovat parafíny z paliva, ovšem není to povinný ukazatel.

Obr. 4.4 CFPP a bod zákalu minerální motorové nafty, HVO a jejich směsí

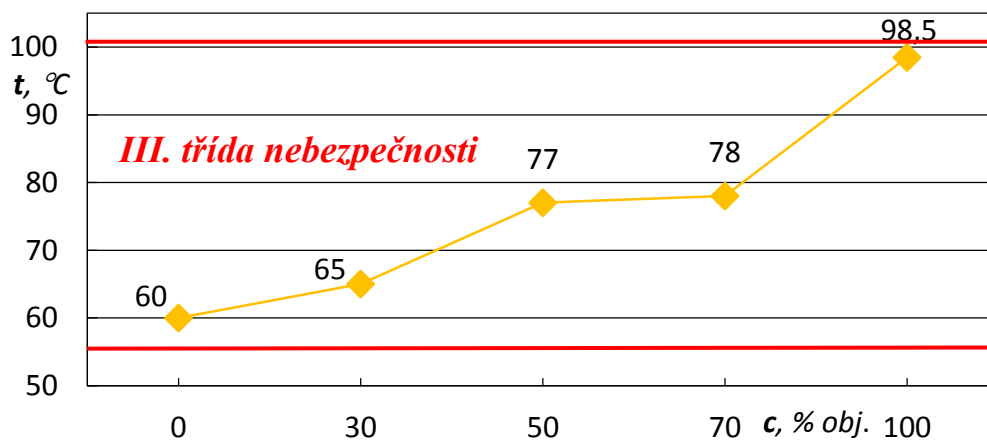


Zdroj: Autor

Obrázek 4.4 znázorňuje poklesy teplot s rostoucím přidavkem HVO. Na ose x je uveden obsah HVO v % obj., na ose y je uvedena teplota ve °C. V případě HVO 100 se hodnota TVP prakticky stejná jako hodnota CFPP. Přidavek HVO do motorové nafty příznivě ovlivňuje nízkoteplotní vlastnosti, které jsou i v případě směsi HVO 30 o 6 stupňů pod hranicí pro zimní motorové nafty třídy F. ČSN EN 590 rovněž stanovuje CFPP pro arktické klima (pro třídu 1 je to -26 °C a pro třídu 2 je to -32 °C), obě tyto hodnoty převyšuje směs HVO 70 a HVO 100.

Bod vzplanutí je nejnižší teplota, při které hořlavá látka za atmosférického tlaku vyvine tolik hořlavých par, že tyto ve směsi se vzduchem při krátkodobém přiblížení přesně definovaného otevřeného plaménku krátce vzplanou, ale dále nehoří. Minimální hodnota bodu vzplanutí dle ČSN EN 590 je 55 °C, to je spodní hranice pro hořlavinu III. třídy.

Obr. 4.5 Body vzplanutí motorové nafty, HVO a jejich směsí

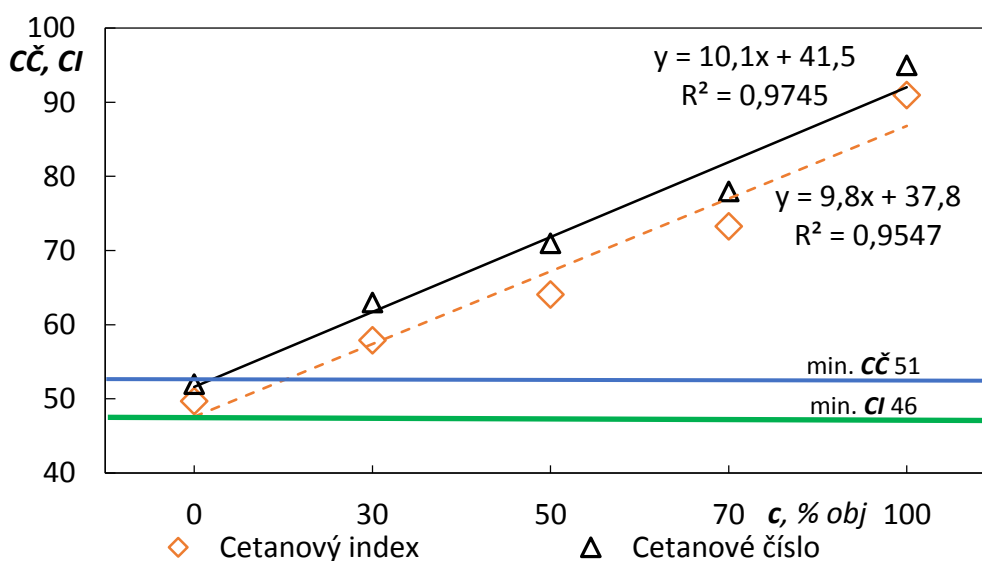


Zdroj: Autor

Na obrázku 4.5 je znázorněn vzrůst teploty bodu vzplanutí s vzrůstajícím obsahem HVO. Na ose x je uveden obsah HVO v % obj., na ose y je uvedena teplota ve °C. Dále je zde vymezeno rozmezí teplot III. třídy nebezpečnosti, ve které se nachází naměřené teploty všech směsí HVO. V případě hodnota bodu vzplanutí však při těchto hodnotách nemá vliv na chod vznětového motoru.

Cetanové číslo udává reaktivitu motorové nafty z hlediska její vznětové charakteristiky. Čím vyšší hodnoty palivo dosahuje, tím je kvalitnější, tzn. čím vyšší je hodnota cetanového čísla, tím je pravidelnější a dokonalejší jeho spalování a současně také chod a hluk motoru. Motory s přímým vstřikováním pak lépe startují, dosahují vyššího výkonu, menší spotřeby a kouřivosti. Z důvodu poměrné náročnosti zkoušky cetanového čísla, byl zaveden jako charakteristika schopnosti vznícení cetanový index, který je možné stanovit na základě výpočtu z výsledků laboratorních zkoušek hustoty a destilace. Dle ČSN EN 590 je hodnota cetanového čísla minimálně 51 jednotek, cetanového indexu pak 46 jednotek.

Obr. 4.6 Hodnoty cetanových čísel a indexů motorové nafty, HVO a jejich směsí



Zdroj: Autor

Na obrázku 4.6 jsou znázorněny spojnice vzrůstajících trendů hodnot cetanového čísla a cetanového indexu se vzrůstajícím obsahem HVO. Na vodorovné ose x je uveden obsah HVO v % obj., na svislé ose y jednotky cetanového čísla a indexu. Limitní hodnota dle ČSN EN 590 pro cetanové číslo je v grafu zvýrazněna vodorovnou modrou čarou, pro cetanový index je 46 zvýrazněna zelenou vodorovnou čarou. Extrapolované cetanové číslo je vysoké z důvodu velmi vysokého obsahu n-parafinů v HVO, hodnota směsi HVO 30 již značí daleko vyšší cetanové číslo než je min. hodnota v ČSN EN 590.

5. Diskuse

Při experimentálním měření, v této práci byla porovnávána minerální motorová nafta bez biosložky 100 % obj. HVO a koncentrace jejich směsí, připravených v poměrech na základě možnosti porovnání výsledků vlastních měření, s již publikovanými výsledky měření v odborné literatuře. Naměřené výsledky směsí, byly současně porovnány s jakostními požadavky dle normy ČSN EN 590, pro motorové nafty, s možností obsahu biosložky FAME do 7 % obj. Postupy jednotlivých měření byly provedeny dle příslušných platných norem a vždy byly opakovány třikrát, pro vyloučení případné chyby měření. Výsledky měření hustoty směsí s rostoucí koncentrací HVO měly očekávanou klesající tendenci, ta by měla mít negativní vliv na výhřevnost (energetický obsah na jednotku hmotnosti). Pouze směs 30 % obj. HVO splnila normu. Dle příručky pro HVO [33], je tento pokles způsoben menším povoleným obsahem vody a čistým parafinickým charakterem paliva HVO, který minerální motorová nafta nemá, avšak díky vyššímu obsahu vodíku, má HVO při menší hustotě vyšší výhřevnost. Dle článku [22] nízká hustota a nízký obsah síry mají vliv na nižší mazivost, ta může být, ale zlepšena aplikací běžných mazivostních aditiv, stejně, jako se děje u dnes standardní, nízkosírné, minerální, motorové nafty. Kinematická viskozita všech směsí HVO splňuje parametry normy. Ze stanovení destilační křivky vyplývá, že přidávkem HVO do minerální motorové nafty, se její průběh zplošťuje. Což dle článku [34] má pozitivní vliv na snížení karbonizačních úsad a výfukových emisí. Příručka pro HVO [33] udává hodnotu CFPP až -40°C . Tato hodnota nebyla vlastním měřením potvrzena. Nejnižší naměřená hodnota CFPP byla -36°C ve 100 % obj. HVO. To je dokonce o 11°C méně, než bylo naměřeno v článku [29]. I při této neshodě mají všechny směsi pozitivní vliv na pokles hodnoty CFPP a jsou výrazně pod hodnou pro motorvé nafty třídy F, CFPP udávané normou ČSN EN 590 max. -20°C . Výsledky měření bodu vzplanutí, mají vzrůstající tendenci, stejně, jako ve všech člancích určených pro srovnání naměřených hodnot. Tato skutečnost má pozitivní vliv na snížení rizika výbuchu paliva při manipulaci a skladování při podmínkách daných normou. Naměřené vysoké hodnoty cetanového čísla a vypočtené hodnoty cetanového indexu rostou s obsahem HVO ve směsi s minerální naftou. Hodnoty cetanového čísla a cetanového indexu, stanovené v této práci, korespondují, s již tak vysokými hodnotami těchto čísel, uváděných v člancích [29, 19, 22,34] a hodnotami příručky pro HVO [33].

6. Závěr

Z důvodu tlaku Evropské unie, na snížení celkového množství skleníkových plynů produkovaných do atmosféry, vznikla potřeba řešení snižování množství skleníkových plynů i v dopravě, jedním z řešení je zvýšení podílu biopaliv v minerální motorové naftě nad 7 % obj. Toho lze v současné době dosáhnout s využitím jiných druhů biopaliv, než jsou methylestery mastných kyselin, které jsou kvůli jejich nežádoucí nízké oxidační stabilitě, potřebné k jejímu dlouhodobému uskladnění, vyšší teplotě ztráty filtrovatelnosti znemožňující zimní provoz, vysokému bodu varu a s tím spojenými špatnými studenými starty s následkem nedokonalého spalování nevhodné.

Daleko kvalitnější biopalivo je právě HVO, jehož uhlovodíkový charakter lze přirovnat k vysoce kvalitní minerální motorové naftě s velice vysokým cetanovým číslem a velice nízkou teplotou ztráty filtrovatelnosti. Jak bylo při vlastním měření potvrzeno, HVO nemá výše zmíněné nedostatky, jako methylestery mastných kyselin. HVO lze bez omezení přimíchávat do minerální motorové nafty. Jeho přítomnost ve směsi s minerální motorovou naftou zlepšuje výkon motoru a snižuje spotřebu paliva, emise výfukových plynů a teplotu ztráty filtrovatelnosti tak, i to že je lze použít i v leteckých turbínových motorech.

Technologie výroby tohoto biopaliva je svým způsobem mezigenerační, neboť lze pro jeho výrobu použít suroviny jak potravinářské, tak odpadní, aniž bychom výrazně měnili podmínky hydrogenace. Ve prospěch této technologie svědčí i skutečnost, že ji lze provozovat, po drobných modifikacích, přímo ve stávajících rafinériích. Jak uvádím ve své práci, experimentální výroba HVO v České republice úspěšně proběhla již v roce 2007. V této době, ale byly už více jak 10 let v provozu výrobní methylesterů nasycených mastných kyselin. HVO nebylo dále dostatečně otestováno a jeho výroba nebyla důsledně zanalyzována. Již v roce 2010 bylo v zahraničí HVO komerčně nabízeno. V České republice, je HVO nabízeno pouze zahraničními výrobci, jako součást dražších prémiových paliv. Evropská komise zařadila HVO do programu podpory vysokoprocenních biopaliv až v roce 2015. Nyní je HVO legislativně upřednostněno tím, že je osvobozeno od spotřební daně. Z mého pohledu, se až nyní stává HVO díky svým vlastnostem a ekonomické podpoře, velmi atraktivním biopalivem i pro český trh s motorovými palivy.

Seznam použitých zdrojů

- [1] BLAŽEK, Josef a Vratislav RÁBL. *Základy zpracování a využití ropy*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-708-0619-2.
- [2] MATĚJOVSKÝ, Vladimír. *Automobilová paliva*. 1. vyd. Praha: Grada, 2005. ISBN 80-247-0350-5.
- [3] Zpracování ropy. *Petroleum.cz* [online]. b.r. [cit. 2017-03-12]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/zpracovani/index.aspx>
- [4] HROMÁDKO, Jan, Jiří HROMÁDKO, Vladimír HÖNIG a Petr MILER. *Spalovací motory: komplexní přehled problematiky pro všechny typy technických automobilních škol*. 1. vyd. Praha: Grada, 2011. ISBN 978-80-247-3475-0.
- [5] Nafta motorová. *Ceproas.cz* [online]. b.r. [cit. 2017-03-12]. Dostupné z: <https://www.ceproas.cz/nafta-motorova>
- [6] ŠTRASBURK. *EVROPSKÝ PARLAMENT A RADA EVROPSKÉ UNIE: SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY 2009/28/ES*. In: . Štrasburk: Úřední věstník Evropské unie, 2009. Dostupné také z: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/HTML/?uri=CELEX:32009L0028&from=EN>
- [7] *EVROPSKÝ PARLAMENT A RADA EVROPSKÉ UNIE: SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY 2009/30/ES*. In: . Štrasburk: Úřední věstník Evropské unie, 2009. Dostupné také z: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009L0030&from=EN>
- [8] : *SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY 2014/94/EU*. In: . Štrasburg: Úřední věstník Evropské unie, 2014. Dostupné také z: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/HTML/?uri=CELEX:32014L0094&from=CS>
- [9] Podpora čistých a vysokoprocenních biopaliv od roku 2016. *Eagri.czeagri.cz* [online]. 2016, s. 1 [cit. 2017-03-11]. Dostupné z: <http://eagri.cz/public/web/mze/zivotni-prostredi/obnovitelne-zdroje-energie/biopaliva/viceleta-podpora-biopaliv-v-doprave/podpora-cistych-a-vysokoprocennich.html>
- [10] VÁŇA, Jaroslav. *Nové cíle při výrobě motorových biopaliv* [online]. In: . 2002 [cit. 2017-03-23]. ISSN 1801-2655.

- [11] HYKYŠOVÁ, Soňa. Kritéria udržitelnosti výroby biopaliv. *Biom.cz* [online]. 2012, , 6 [cit. 2017-03-21]. ISSN 1801-2655. Dostupné z: http://biom.cz/upload/6e01d6d4c4835ec93cda508772f3bf6e/kriteria_udrzitelnosti_vyroby_biopaliv.pdf
- [12] Další vývoj v oblasti kapalných biopaliv: Leoš Gál. *Biom.cz* [online]. b.r. [cit. 2017-03-12]. Dostupné z: <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/dalsi-vyvoj-v-oblasti-kapalnych-biopaliv>
- [13] *Narizení vlády č 351/2012, o kritériích udržitelnosti biopaliv*. In: . b.r.
- [14] JAKUBES, Jaroslav, Helena BELLINGOVÁ a Michal ŠVÁB. *MODERNÍ VYUŽITÍ BIOMASY: TECHNOLOGICKÉ A LOGISTICKÉ MOŽNOSTI* [online]. Česká energetická agentura, 2006 [cit. 2017-03-12]. Dostupné z: <http://www.mpo-efekt.cz/dokument/02.pdf>
- [15] ŠEBOR, Gustav, Milan POSPÍŠIL a Jan ŽÁKOVEC. *Technicko – ekonomická analýza vhodných alternativních paliv v dopravě: 1. část (revidovaná)* [online]. PRAHA, 2006 [cit. 2017-03-13]. Dostupné z: <http://www.kraj-lbc.cz/public/doprava/prezentace07/pdfs/12a.pdf>
- [16] HROMÁDKO, JAN, JIŘÍ HROMÁDKO, PETR MILER, VLADIMÍR HÖNIG a MARTIN CINDR. *TECHNOLOGIE VÝROBY BIOPALIV DRUHÉ GENERACE* [online]. 2010, , 6 [cit. 2017-03-12]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_08_784-790.pdf
- [17] Co jsou to biopaliva první a druhé generace? Jaký je mezi nimi rozdíl?. *Ekoporadny.cz* [online]. b.r. [cit. 2017-03-12]. Dostupné z: <http://www.ekoporadny.cz/faq/co-jsou-to-biopaliva-prvni-a-druhe-generace-jaky-je-mezi-nimi-rozdil.htm>
- [18] Biopaliva třetí generace. *Ropa.cz* [online]. 2012 [cit. 2017-03-13]. Dostupné z: <http://www.ropa.cz/zpravy/biopaliva-treti-generace/>
- [19] VÁCHOVÁ, Veronika a Petr VOSKA. HYDROGENACE ROSTLINNÝCH OLEJŮ NA PALIVA PRO VZNĚTOVÉ MOTORY. *Paliva* [online]. 2015, **7**(2), 8 [cit. 2017-03-02]. Dostupné z: <http://paliva.vscht.cz/download.php?id=141>
- [20] Výroba syntézního plynu z pevné biomasy: Václav Sladký. *Biom.cz* [online]. b.r. [cit. 2017-03-13]. Dostupné z: <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyroba-syntezniho-plynu-z-pevne-biomasy>

- [21] Složení olejů a tuků. *Kfch.upce.cz* [online]. b.r. [cit. 2017-03-15]. Dostupné z: http://kfch.upce.cz/htmls/vedecka_cinnost_bionafta_oleje.htm
- [22] ŠIMÁČEK, PAVEL, DAN VRTIŠKA, ZLATA MUŽÍKOVÁ a MILAN POSPÍŠIL. MOTOROVÁ PALIVA VYRÁBĚNÁ HYDROGENACÍ ROSTLINNÝCH OLEJŮ A ŽIVOČIŠNÝCH TUKŮ. *Chemické listy* [online]. 2017, (111), 7 [cit. 2017-03-30]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2017_03_206-212.pdf
- [23] LAURIN, Josef. Rostlinné oleje jako motorová paliva. *Biom.cz* [online]. 2008, , 1 [cit. 2017-03-15]. ISSN 1801-2655. Dostupné z: <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/roslinne-oleje-jako-motorova-paliva>
- [24] HÖNIG, Vladimír a Jan HROMÁDKO. Possibilities of using vegetable oil to power diesel engines as well as their impact on engine oil. *Agronomy Research* [online]. 2014, **12**(2), 9 [cit. 2017-03-15]. Dostupné z: http://agronomy.emu.ee/vol122/2014_2_3_b5.pdf
- [25] HÖNIG, VLADIMÍR. *Paliva a maziva: E-learningový server ČZU v Praze* [online]. b.r. [cit. 2017-03-30]. ISBN 978-80-213-2432-9. Dostupné z: <https://moodle.czu.cz/mod/folder/view.php?id=192669>
- [26] TŘEBICKÝ, Vladimír. *Kvalita paliv a její předpokládaný vývoj* [online]. techpark, b.r. [cit. 2017-03-24]. Dostupné z: <http://www.tribotechnika.sk/tribotechnika-52014/kvalita-paliv-a-jeji-predpokladany-vyvoj.html>
- [27] Bionafta (FAME) - náhrada za fosilní naftu. [Http://kfch.upce.cz/](http://kfch.upce.cz/) [online]. b.r. [cit. 2017-03-23]. Dostupné z: http://kfch.upce.cz/htmls/vedecka_cinnost_bionafta.htm
- [28] VÍŠEK, LUBOŠ a MICHAL POKORNÝ. VÝROBA ESTERŮ MASTNÝCH KYSELIN (BIONAFTY) Z ODPADNÍCH ŽIVOČIŠNÝCH TUKŮ. *Chemické Listy* [online]. 2013, (107) [cit. 2017-03-23]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2013_06_476-478.pdf
- [29] AATOLA, , Martti LARMI, Teemu SARJOVAARA a Seppo MIKKONEN. Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as a Renewable Diesel Fuel: Trade-off between NOx, Particulate Emission, and Fuel Consumption of a Heavy Duty Engine. *Biofuelstp* [online]. 2008, 2008(01), 12 [cit. 2017-03-02]. Dostupné z: http://www.biofuelstp.eu/downloads/SAE_Study_Hydrotreated_Vegetable_Oil_HVO_as_a_Renewable_Diesel_Fuel.pdf

- [30] ŠIMÁČEK, Pavel, David KUBIČKA, Gustav ŠEBOR a Milan POSPÍŠIL. Využití hydrokrakování rostlinných olejů pro výrobu komponenty do motorové nafty. *APROCHEM* [online]. 2007, , 8 [cit. 2017-03-23]. Dostupné z: http://www.petroleum.cz/upload/aprochem2007_157.pdf
- [31] VOZKA, Petr, Veronika VÁCHOVÁ a Josef BLAŽEK. KATALYZÁTORY PRO HYDROGENACI KAPALNÝCH PRODUKTŮ ZPRACOVÁNÍ BIOMASY. *Paliva* [online]. 2015, 7(3), 7 [cit. 2017-03-02]. Dostupné z: <http://paliva.vscht.cz/download.php?id=140>
- [32] NIKANDER, Sami. *GREENHOUSE GAS AND ENERGY INTENSITY OF PRODUCT CHAIN: CASE TRANSPORT BIOFUEL: Thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in Engineering* [online]. Helsinki, Finland, 2008 [cit. 2017-03-30]. Dostupné z: https://www.neste.com/sites/default/files/attachments/case_study_of_nexbtl_ghg_and_energy_intensity.pdf
- [33] *Neste Renewable Diesel Handbook* [online]. Espoo: Neste Proprietary publication, 2016 [cit. 2017-03-27]. Dostupné z: https://www.neste.com/sites/default/files/attachments/neste_renewable_diesel_handbook.pdf
- [34] HONIG, Vladimir, Zdenek LINHART a Matyas ORSAK. USE OF BLEND OF HYDROTREATED VEGETABLE OIL WITH BIOBUTANOL FOR APPLICATIONS IN DIESEL ENGINES. *ENGINEERING FOR RURAL DEVELOPMENT* [online]. Jelgava, 2015, , 6 [cit. 2017-03-24]. Dostupné z: http://tf.llu.lv/conference/proceedings2015/Papers/053_Honig.pdf

Seznam obrázků

Obr. 2.1	Schéma atmosférické destilace ropy (C-čerpadlo, S-separátor, K-kondenzátor,)	13
Obr. 2.2	Schématické znázornění životního cyklu biopaliv a jeho certifikace	21
Obr. 2.3	Porovnání výtěžků olejů z různých surovin napříč generacemi biopaliv	24
Obr. 2.4	Zjednodušené schéma výroby syntetické nafty z biomasy	26
Obr. 2.5	Schéma způsobu získávání oleje	28
Obr. 2.6	Schéma dvoupalivového systému	29
Obr. 2.7	vliv MEŘO s antiox. aditivem na oxidační stabilitu mot. nafty s i bez biosložky	30
Obr. 2.8	Zjednodušený chemický proces transesterifikace	31
Obr. 2.9	Schéma celého procesu výroby FAME z rostlinných olejů, tedy MEŘO	32
Obr. 2.10	Schéma toku surovin pro hydrogenaci	34
Obr. 2.11	Schéma reakčních procesů hydrogenace triglyceridu	36
Obr. 2.12	Porovnání spalovacích prostor při užití 100 % obj. HVO a NM dle EN 590	39
Obr. 4.1	Hustota a kinematická viskozita motorové nafty, HVO a jejich směsí	43
Obr. 4.2	Graf průběhu destilačních křivek motorové nafty, HVO a jejich směsí	45
Obr. 4.3	Změny v destilační křivce směsných paliv ve srovnání s čistou minerální motorovou naftou vynesené na ose x	46
Obr. 4.4	CFPP a bod zákalu minerální motorové nafty, HVO a jejich směsí	47
Obr. 4.5	Body vzplanutí motorové nafty, HVO a jejich směsí	47
Obr. 4.6	Hodnoty cetanových čísel a indexů motorové nafty, HVO a jejich směsí	48

Seznam tabulek

Tab. 2.1 Obvyklé frakce n-alkanů a jejich destilační rozmezí.....	11
Tab. 2.2 Klasifikace ropy dle °API.....	12
Tab. 2.3 Sazby spotřební daně a výše vrácené spotřební daně pro jednotlivé druhy vysokoprocentních a čistých biopaliv	19
Tab. 2.4 Jednotlivé průměrné složení vybraných nejpoužívanějších rostlinných olejů, živočišných tuků a odpadních olejů	27
Tab. 2.5 porovnání vybraných normovaných palivářských parametrů biopaliv s NM	39
Tab. 2.6 Vybrané vlastnosti dominantních n-alkanů porovnaných spolu s parametry motorové nafty a metylestery řepkového oleje.....	41

Seznam použitých zkratek

AFME – Animal Fats Methyl Esters

API – American Petroleum Institute

BioETB – bioethyltercbutylether

B30 – minerální motorová nafta s 30 % obj.bionafty

BTL – Biomass To Liquid

CFE – Centre for energy

CFPP – Cold Filter Plugging Point

FT syntéza – Fisher-Tropschova syntéza

FQD – Fuel Quality Directive

FAME – Fatty Acid Methyl Esters

GHG – Green House Gases

GTL – Gas To Liquid

HVO – Hydrotreated Vegetable Oil

LCA – Life Cycle Assessment

MEŘO – methylester řepkového oleje

NM – nafta motorová

RED – Renewable Energy Directive

SMN – směsná motorová nafta

TVP – teplota vylučování parafinů

WEC – World Energy Council

WTO – World Trade Organization

PŘÍLOHY

<u>Příloha A:</u> Metodika práce.....	2
<u>Příloha B:</u> Katalyzátory a reakční podmínky hydrogenace surovin a jejich směsí.....	10

Příloha A: Metodika práce

S přihlédnutím k výše uvedeným možnostem využití hydrogenovaných olejů (dále jen HVO) ve vznětových motorech byly připraveny směsi HVO s motorovou naftou.

Pro laboratorní zkoušky byla použita motorová nafta odpovídající normě ČSN EN 590- bez obsahu FAME, dodaná firmou Čepro, a.s. Testovaný HVO, jakostně odpovídající normě ČSN EN 15940, byl dodán finskou společností Neste Oil.

Pracovní označení připravených směsí je následující:

NM 100: 0 % obj. HVO a 100 % objemu motorové nafty;

HVO 30: 30 % obj. HVO a 70 % motorové nafty;

HVO 50: 50 % obj. HVO a 50 % objemu motorové nafty;

HVO 70: 70 % obj. HVO a 30 % objemu motorové nafty;

HVO 100: 100 % obj. HVO a 0 % objemu motorové nafty.

Obr. A.1 Připravené vzorky motorové nafty, HVO a jejich směsí



Zdroj: Autor

Naměřené hodnoty palivářských parametrů směsí představují vždy průměrnou hodnotu ze tří měření. Následně byl vyhodnocen vliv HVO na parametry motorové nafty. Připravené modelové směsi motorové nafty byly testovány v rámci metod dle ČSN EN 590. Jedná se o stanovení hustoty podle ČSN EN ISO 3675, kinematickou viskozitu při 40 °C dle ČSN EN ISO 3104, destilační zkoušku dle ČSN EN 3405, Bod zákalu podle ČSN EN 23015, teplotu ztráty filtrovatelnosti (CFPP – Cold Filter Plugging Point) dle ČSN EN 116, bod vzplanutí dle ČSN EN ISO 27139, cetanový index podle ČSN EN ISO 4264, cetanové číslo podle ČSN EN ISO 5165.

Hustota paliv

Název normy: Hustota při 15 °C podle ČSN EN ISO 3675 Ropa a kapalné ropné výrobky – Laboratorní stanovení hustoty – Stanovení hustoměrem.

Podstata této laboratorní metody stanovení hustoty je následující. Stanovovaný vzorek se zahřeje na požadovanou teplotu a umístí se do válce hustoměru, který byl též zahřán na přibližně stejnou teplotu. Do zkušebního vzorku se ponoří vhodný hustoměr, jehož teplota byla také regulována a nechá se ustálit. Po dosažení rovnováhy se odečte hodnota ze stupnice hustoměru a zaznamená se teplota zkušebního vzorku. Pro zachování konstantní teploty je vhodné položit válec s hustoměrem do lázně s konstantní teplotou.

Ihned po odečtení hodnoty ze stupnice hustoměru se hustoměr opatrně vyzdvihne mimo kapalinu a zaznamená se jeho teplota s přesností na 0,1 °C. Pokud se tato teplota liší od čtení získaného na začátku zkoušky o více než 0,5 °C, měření hustoměrem a odečítání teploty se opakuje. Odchylka stanovení výsledku je $\pm 0,5 \text{ kg.m}^{-3}$.

Obr. A.2 Aparatura pro stanovení hustoty hustoměrem



Zdroj: Autor

Kinematická viskozita

Název normy: Viskozita při 40 °C podle ČSN EN ISO 3104 – Ropné

výrobky – Průhledné a neprůhledné kapaliny – Stanovení kinematické viskozity a výpočet dynamické viskozity.

Při této metodě se měří doba, za kterou stanovený objem kapaliny proteče působením gravitační síly kapilárou Ubbelohdeho viskozimetru se známou kalibrační konstantou při regulované teplotě, tedy 40 °C. Výsledek stanovení kinematické viskozity je součin naměřené doby průtoku a kalibrační konstanty viskozimetru. Dle požadavku normy se viskozita stanoví dvakrát a následně se vypočítá střední kinematická viskozita v $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Kinematická viskozita se pak vypočte podle vztahu 4.1:

$$\nu = C \cdot t \quad (\text{A.1})$$

kde:

ν je kinematická viskozita při 40 °C ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);

C je kalibrační konstanta viskozimetru ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$);

t je průměrná hodnota času průtoku (s).

Odchylka výsledku stanovení je ± 1 % hodnoty výsledku.

Obr. A.3 Ubbelohdeho viskozimetr pro stanovení kinem. viskozity a otopný ohříváč vody



Zdroj: Autor

Destilační zkouška

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

Podstata této zkoušky spočívá v rovnoměrném ohřívání plamenem zkoušeného vzorku o objemu 100 ml, umístěného v destilační baňce, páry následně zkondenzují v trubici chladiče, odkud je kondenzát vytéká do odměrného válce, zaznamenává se jak objem předestilovaného kondenzátu s přesností na 0,5 ml, tak i hodnota jeho teploty s přesností na 0,5 °C. Při této zkoušce se porovnává hodnota předestilovaného obejmu s předepsanou teplotou pro daný objem.

Obr. A.4 Aparatura pro destilační zkoušku



Zdroj: Autor

Bod zákalu

Název normy: Bod zákalu podle ČSN EN 23015 Ropné výrobky – Stanovení teploty vylučování parafinů.

Podstatou je ochlazování vzorku za stanovených podmínek pomocí ochlazovacího média a odečítání teplot v pravidelných intervalech. Teplota vylučování parafinu (TVP) je taková teplota, při které se v kapalině poprvé vytvoří identifikovatelný zákal z parafinových krystalů u dna zkušební nádoby, který se potvrdí při opakovaném ochlazení. Jako teplota vylučování parafinů se udává s přesností na ± 1 °C.

Ztráta filtrovatelnosti CFPP

Název normy: CFPP (Cold Filter Plugging Point) podle ČSN EN 116 Motorová nafta a topné oleje pro vytápění domácností – Stanovení filtrovatelnosti CFPP.

Parametr CFPP je nejvyšší teplota, při které daný objem paliva ochlazeného za předepsaných podmínek neprojde normalizovaným filtračním zařízením za stanovenou dobu. Zkušební vzorek paliva je ochlazován za stanovených podmínek a nasáván do pipety za řízeného vakua přes normalizovanou drátěnou mřížku. Postup se opakuje při kontinuálním ochlazování paliva vždy při poklesu teploty 1 °C. Zkouška probíhá, dokud množství krystalů parafínu, které se vyloučí z roztoku vzorku, nezpůsobí zastavení nebo zpomalení toku vzorku, nebo pokud čas potřebný k naplnění pipety přesáhne 60 s nebo pokud palivo úplně neproteče do zkušební baňky dříve, než dojde k jeho ochlazení o další 1 °C. Odečtená teplota, poslední zahájené filtrace, se zaznamená jako hodnota CFPP s přesností ± 1 °C.

Obr. .A.5 Přístroj pro měření chladových parametrů TVP a CFPP



Zdroj: Autor

Bod vzplanutí

Název normy: Bod vzplanutí podle ČSN EN ISO 2719 Stanovení bodu vzplanutí v uzavřeném kelímku podle Penskyho-Martense.

Bod vzplanutí, takzvaný flash point, je nejnižší teplota zkušební vzorku přepočtená na standardní atmosférický tlak, při které aplikace zapalovacího zařízení za předepsaných podmínek zkoušky způsobí vzplanutí par nad zkušebním vzorkem a plamen se rozšíří přes

povrch kapaliny a následně okamžitě zhasne. Bod vzplanutí převedený na standardní atmosférický tlak 101,3 kPa, se zaznamená zaokrouhlený na nejbližší 0,5 °C s odchylkou stanovení výsledné hodnoty ± 1 °C.

Bod vzplanutí T_c převedený na standardní atmosférický tlak se vypočítá za použití rovnice 4.2:

$$T_c = T_0 + 0,25 \cdot (101,3 - p) \quad (\text{A.2})$$

kde:

T_0 je bod vzplanutí při atmosférickém tlaku okolí (°C);

p je atmosférický tlak okolí (kPa).

Podle teploty vzplanutí lze pak hořlavé kapaliny rozřadit do tříd nebezpečnosti:

- I. třída nebezpečnosti teplota vzplanutí do 21 °C;
- II. třída nebezpečnosti nad 21 °C do 55 °C;
- III. třída nebezpečnosti nad 55 °C do 100 °C;
- IV. třída nebezpečnosti nad 100 °C do 250 °C.

Obr. A.6 Přístroj pro stanovení bodu vzplanutí v uzavřeném kelímku dle Penskyho-Martense



Zdroj: <http://www.cz.all.biz/>

Cetanové číslo

Název normy: Cetanové číslo podle ČSN EN ISO 5165 Ropné výrobky – Stanovení cetanového čísla motorové nafty – Motorová metoda.

Průtah vznícení je důležitou charakteristikou ovlivňující správnou funkci vznětového motoru. Průtahem vznícení je doba, která uplyne od vstříknutí paliva do válce až do jeho vznícení. Tuto dobu ovlivňuje složení paliva, konstrukce spalovacího prostoru, víření uvnitř

spalovacího prostoru a rozptýlení paliva vstřikovacím zařízením. Veličina, která definuje průtah vznícení, se nazývá cetanové číslo.

Cetanové číslo, stejně jako oktanové číslo (hodnotící parametr pro benziny) je určované na zkušebním motoru. Měření se provádí na čtyřdobém jednoválci s přímým vstřikem paliva. Testovaného palivo se porovnává s porovnávacími palivy, to jsou hexadekan (cetan) s cetanovým číslem 100 a heptamethylnonan s cetanovým číslem 0. Zkoušené palivo se vstříkuje do válce 13° před horní úvratí pístu v kompresním zdvihu a sleduje se začátek vznícení. Poté se palivo nahradí směsí porovnávacích paliv, přičemž se mění jejich poměr, dokud nedojde k detekci vznícení porovnávacího paliva ve stejném okamžiku jako u paliva testovaného. Problém této metody je v přesné detekci začátku vznícení, kterou charakterizuje mírné zvýšení tlaku ve válci. Například cetanové číslo 55 znamená, že se palivo chová ve zkušebním motoru jako směs skládající se z 55 % objemu cetanu a 45 % objemu heptamethylnonanu. Odchyłka výsledku stanovení je ± 1 jednotky cetanového čísla. Testovací podmínky pro měření cetanového čísla jsou uvedeny v tabulce 4.1.

Tab. A.1 Testovací podmínky pro měření cetanového čísla

Parametr	Hodnota
Otáčky motoru (min^{-1})	900 ± 9
Teplota oleje ($^{\circ}\text{C}$)	57 ± 9
Tlak oleje (Psi)	25 ± 30
Teplota chladicí kapaliny ($^{\circ}\text{C}$)	100 ± 2
Průtok injektorem ($\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$)	$13 \pm 0,2$
Předstih a zpoždění	13°

Výpočet cetanového čísla se provádí dle následující rovnice 4.3:

$$CN_S = CN_{LRF} + \left(\frac{HW_S - HW_{LRF}}{HW_{HRF} - HW_{LRF}} \right) \cdot (CN_{HRF} - CN_{LRF}) \quad (\text{A.3})$$

kde:

CN_S je cetanové číslo vzorku;

CN_{LR} je cetanové číslo nízkocetanového referenčního paliva;

CN_{HRF} je cetanové číslo vysokocetanového referenčního paliva;

HW_S je hodnota na cetanmetru pro vzorek paliva;

HW_{LRF} je hodnota na cetanmetru nízkooktanového referenčního paliva;

HW_{HRF} je hodnota na cetanmetru vysokooktanového referenčního paliva.

Cetanový index

Název normy: Cetanový index podle ČSN EN ISO 4264 Ropné výrobky – Výpočet cetanového indexu paliv na bázi středních destilátů rovnicí o čtyřech proměnných.

Cetanový index nahrazuje do jisté míry cetanové číslo, jelikož stanovená experimentálním motorem je nákladná a časově náročná. Pro výpočet je potřeba pomocí normalizovaných zkušebních metod určit hustotu při 15 °C a teploty, při kterých předestiluje 10 %, 50 %, 90 % objemu vzorku paliva s přepočtem na standardní atmosférický tlak. Výpočet se provádí podle následující rovnice 4.4:

$$CI = 45,2 + 0,0892 \cdot T_{10N} + (0,131 + 0,901B) \cdot T_{50N} + (0,0523 - 0,42B) \cdot T_{90N} + 0,00049 \cdot (T_{10N}^2 - T_{90N}^2) + 107B + 60B^2 \quad (\text{A.4})$$

kde:

$$B = [e^{-0,0035D_N}] - 1;$$

$$D_N = d_{15} - 850; \text{ kde } d_{15} \text{ je hustota v g.cm}^{-3} \text{ při } 15 \text{ }^\circ\text{C};$$

$$T_{10N} = T_{10} - 215; \text{ kde teplota } T_{10} \text{ je teplota při které předestiluje } 10 \% \text{ obj. (}^\circ\text{C);}$$

$$T_{50N} = T_{50} - 260; \text{ kde teplota } T_{50} \text{ je teplota při které předestiluje } 50 \% \text{ obj. (}^\circ\text{C);}$$

$$T_{90N} = T_{90} - 310; \text{ kde teplota } T_{90} \text{ je teplota při které předestiluje } 90 \% \text{ obj. (}^\circ\text{C).}$$

Příloha B: Katalyzátory a reakční podmínky hydrogenace samotných biogenních surovin a jejich směsí se středními ropnými destiláty

Katalyzátor	Surovina	Podmínky
Ni ₂ P/silica a Ni ₂ P/HY	sójový olej	t = 370 °C; p = 3 MPa
Ni-Mo/Al ₂ O ₃	n-C ₁₆ , jatrofový olej, 4,6-DMDBT	t = 340 – 360 °C; p = 8 MPa; LHSV = 0,7 – 2,5 h ⁻¹
Ni-Mo/γ-Al ₂ O ₃	plynový olej a rafinovaný palmový olej	t = 310 – 350 °C; p = 3,3 MPa
Ni-Mo/γ-Al ₂ O ₃ Pd/C	palmový olej (tři typy)	t = 400 °C; p = 4 MPa; RT = 3 h
Ni-Mo/Al ₂ O ₃	odpadní oleje a tuky	t = 300 – 400 °C; p = 3,5 MPa; WHSV = 0,7 h ⁻¹
Ni-Mo, Pd, Co-Mo, Ni, Pt a Ru na γ-Al ₂ O ₃	sójový olej	t = 400 °C; p = 9,2 MPa
Pt/zeolit (HY & H-ZSM-5) Ni-Mo/Al ₂ O ₃	řepkový olej	t = 300 – 400 °C; p = 5 - 11 MPa; RT = 3 h
Ni-Mo/Al ₂ O ₃	odpadní oleje a tuky	t = 180 – 360 °C; p = 8,27 - 9,65 MPa; LHSV = 1 h ⁻¹
Co-Mo/Al ₂ O ₃	řepkový olej	t = 310 °C; p = 3,5 MPa; WHSV = 2 h ⁻¹
Ni-Mo, Ni-W a Co-Mo na Al ₂ O ₃	odpadní oleje a tuky	t = 300 – 350 °C; p = 7 MPa; RT = 3 h
Ni-Mo/Al ₂ O ₃	palmový olej	t = 260 – 340 °C; p = 4 – 9 MPa; LHSV = 2 h ⁻¹
Co-Mo/MCM-41	řepkový olej	t = 300, 320 °C; p = 2 – 11 MPa; WHSV = 1 – 4 h ⁻¹
Co-Mo/Al ₂ O ₃	bavlníkový olej s plynovým olejem	t = 305 – 345 °C; p = 3 MPa; WHSV = 5 – 25 h ⁻¹
Ni-Mo/Al ₂ O ₃	řepkový olej	t = 260 – 340 °C; p = 7 MPa; WHSV = 1 h ⁻¹
Pd/mesoporézní C	kyselina stearová	t = 360 °C; p = 1 MPa; WHSV = 0,45 h ⁻¹
Co-Mo/mesoporézní Al ₂ O ₃	řepkový olej	t = 250 – 350 °C; p = 0,7 - 7 MPa; WHSV = 1,5 h ⁻¹
Co-Mo/SBA-15 Co-Mo/HMS Co-Mo/SBA-16 Co-Mo/DMS-1	olivový olej	t = 250 °C; p = 3 MPa
Ni/SiO ₂ Ni-Mo/γ-Al ₂ O ₃	rostlinné oleje	t = 350 – 400 °C; p = 1 – 20 MPa

LHSV (Liquid hourly space velocity) a WHSV (Weight hourly space velocity) je objemová, resp. hmotnostní prostorová rychlost v průtočných reaktorech, RT (Reaction time) je reakční doba při provádění reakcí v autoklávu.

Zdroj: [31]