

**Česká zemědělská univerzita v Praze**

**Technická fakulta**



**Kapalná biopaliva na bázi Fischer-Tropschovy syntézy**

Diplomová práce

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

**Autor: Bc. Jan Jenčík**

**PRAHA 2020**

# ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Technická fakulta

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Jan Jenčík

Procesní inženýrství

Technika a technologie zpracování odpadů

Název práce

Kapalná biopaliva na bázi Fischer-Tropschovy syntézy

Název anglicky

Liquid biofuels based on Fischer-Tropsch synthesis

---

Cíle práce

Cílem práce je stanovit metody a možnosti výroby alternativního paliva na bázi Fischer-Tropschova vosku z odpadních surovin na bázi lignocelulózy. Dále navrhnout samostatné technologické zpracování v rafinářském prostředí a ekonomicky jej posoudit. Součástí je experimentální vyhodnocení parametrů získaného paliva a jeho směsí s konvenčním fosilním palivem.

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
- získat destilační řez z FT produktu odpovídající motorové naftě
- vytvořit směsi s fosilní motorovou naftou včetně vlastního vyhodnocení
- analyticky vyhodnotit produkty katalytického procesu hydroizomerizace
- navrhnout technologii pro výrobu motorové nafty z FT produktů včetně ekonomických ukazatelů

Hypotézy:

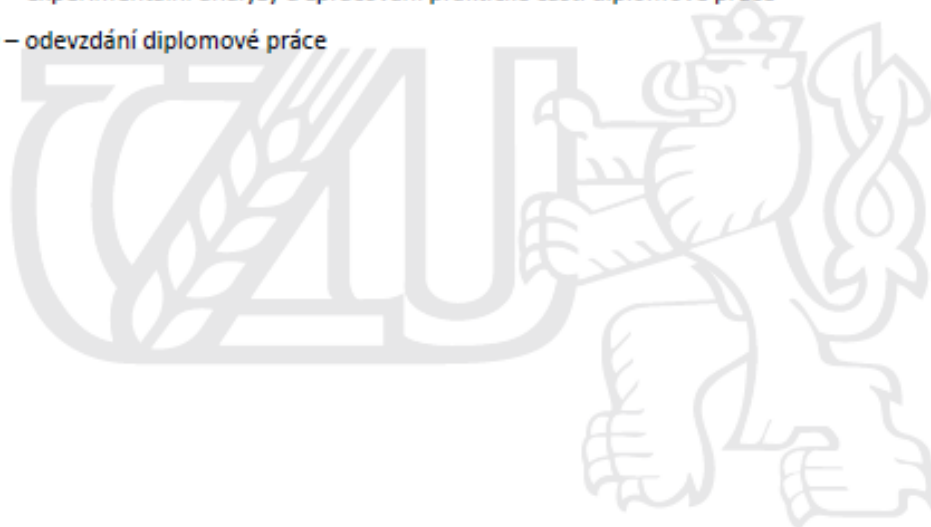
1. Získaná frakce motorové nafty z FT produktů by měla splňovat nízkoteplotní parametry pro mírné klima třídy B.
2. Katalytická hydroizomerizace výševroucích lineárních alkanů vede především k transformaci na rozvětvené izomery.

Harmonogram

LS 2019 – zpracování teoretických východisek

ZS 2019 – experimentální analýzy a zpracování praktické části diplomové práce

LS 2020 – odevzdání diplomové práce



## Doporučený rozsah práce

50

## Klíčová slova

biopalivo, bionafta, alternativní paliva, hydroizomerace, Fisher-Tropschova syntéza, odpadní suroviny

---

## Doporučené zdroje informací

- Ahmad Taghizadeh Damanabi, Fatemeh Bahadori, Improving GTL process by CO<sub>2</sub> utilization in tri-reforming reactor and application of membranes in Fisher Tropsch reactor, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, Volume 21, October 2017, Pages 227-237
- Andrey A.Troshko, Franz Zdravistch, CFD modeling of slurry bubble column reactors for Fisher–Tropsch synthesis, *Chemical Engineering Science*, Volume 64, Issue 5, March 2009, Pages 892-903
- Gladys Jiménez-García, Rafael Maya-Yescas, Differences between Fisher–Tropsch synthesis of either gasoline or diesel based on changes of entropy and free energy, *Fuel*, Volume 149, 1 June 2015, Pages 184-190
- Mohsen Hamidipourab, Jinwen Chen, Faiçal Larachi, CFD study on hydrodynamics in three-phase fluidized beds—Application of turbulence models and experimental validation, *Chemical Engineering Science*, Volume 78, 20 August 2012, Pages 167-180
- Richard Y. Abrokwah, Mahbubur M. Rahman, Vishwanath G. Deshmane, Debasish Kuila, Complete encapsulation of zeolite supported Co based core with silicalite-1 shell to achieve high gasoline selectivity in Fischer-Tropsch synthesis, *Fuel*, Volume 215, 1 March 2018, Pages 226-231
- Suqiao Li, Zhongli Tang, Fujun Zhou, Wenbin Li, Xigang Yuan, Separation of Primary Alcohols and Saturated Alkanes from Fisher–Tropsch Synthesis Product, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Volume 22, Issue 9, September 2014, Pages 980-983
- 

## Předběžný termín obhajoby

2019/2020 LS – TF

## Vedoucí práce

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

## Garantující pracoviště

Katedra chemie

Elektronicky schváleno dne 20. 11. 2019

Ing. Matyáš Orsák, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 10. 2. 2020

doc. Ing. Jiří Mašek, Ph.D.

Děkan

V Praze dne 08. 04. 2020

---

### **Čestné prohlášení**

„Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma: Kapalná biopaliva na bázi Fischer–Tropschovy syntézy vypracoval samostatně a použil jen pramenů, které cituji a uvádím v seznamu použitých zdrojů.

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

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

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

V Praze dne \_\_\_\_\_

Podpis \_\_\_\_\_

## **Poděkování**

Rád bych touto cestou poděkoval panu doc. Ing. Vladimíru Hónigovi, Ph.D. et. Ph.D. za trpělivost a odborné vedení. Dále bych také rád poděkoval panu Ing. Aleši Vráblíkovi a panu Ing. Radku Černému za cenné rady a připomínky poskytnuté při zpracování mé diplomové práce. Dále bych touto cestou chtěl poděkovat celé své rodině za pochopení a podporu při mém vysokoškolském studiu.

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

# Kapalná biopaliva na bázi Fischer-Tropschovy syntézy

## Souhrn

Cílem této závěrečné práce je stanovit metody a možnosti výroby alternativního paliva na bázi Fischer–Tropschovy syntézy. V rešeršní části této práce je popsána problematika výroby a vlastností biopaliv a alternativních paliv. V této části jsou dále popsány vybrané postupy při zpracování ropy, výrobní postupy a vlastnosti fosilní motorové nafty, legislativní nařízení v oblasti biopaliv z pohledu české i evropské legislativy, výrobní postupy a vlastnosti v současnosti vyráběných a užívaných biopaliv. Rešerše obsahuje také jejich vzájemné porovnání.

Praktická část této práce se zabývá problematikou zlepšení nízkoteplotních parametrů Fischer–Tropschova destilačního řezu odpovídající řezu fosilní motorové nafty. Ke splnění těchto cílů byly stanoveny dvě metody. První metodou je katalytická hydroisomerace Fischer–Tropschova destilačního řezu odpovídající řezu fosilní motorové nafty a druhou metodou je míchání směsí Fischer–Tropschova destilačního řezu se standardní fosilní zimní motorovou naftou bez obsahu jiné biosložky. Tato práce potvrzuje isomerační funkci dvou testovaných katalyzátorů a stanovuje maximální směsný poměr míchání 85:15 % obj. standardně nabízené fosilní zimní motorové nafty ku Fischer–Tropschovu destilačnímu řezu obdobného motorové naftě bez upravených nízkoteplotních parametrů. V této práci je také navržena jednotka pro samostatné zpracování Fischer–Tropschových produktů v areálu rafinerie, včetně jejího ekonomického posouzení.

**Klíčová slova:** biopalivo, bionafta, alternativní paliva, hydroizomerace, Fischer-Tropschova syntéza, odpadní suroviny

# Liquid biofuels based on Fischer-Tropsch synthesis

## Summary

The aim of this thesis is to determine methods and possibilities of alternative fuel production based on Fischer–Tropsch synthesis. In the theoretical part of this work is described the issue of production and properties of biofuels and alternative fuels. This part also describes selected processes in oil processing, production processes and properties of fossil diesel fuel, legislative regulations in the field of biofuels from the perspective of Czech and European legislation, production processes and properties of currently produced and used biofuels. The theoretical part also includes their comparison.

The practical part of this thesis deals with the issue of improving the low temperature parameters of the Fischer–Tropsch distillation section corresponding to the fossil diesel fuel. There were two methods to meet these objectives. The first method is the catalytic hydroisomerization of the Fischer–Tropsch distillation fraction corresponding to the fossil diesel fuel, and the second method is the blending of the same Fischer–Tropsch distillation fraction with a standard fossil winter diesel fuel without other bio–component. This thesis confirms the isomerisation function of the two tested catalysts and determines a maximum mixing ratio 85:15 % vol. of the standard fossil winter diesel fuel to Fischer–Tropsch distillation fraction corresponding to the fossil diesel fuel without modified cold flow properties. In this thesis is also designed a unit for stand–alone processing of Fischer–Tropsch products in the refinery complex, including its economic assessment.

**Keywords:** biofuel, biodiesel, alternative fuels, hydroisomerization, Fischer–Tropsch synthesis, waste materials



# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Současný stav řešené problematiky</b>	<b>2</b>
2.1	Ropa a její zpracování	2
2.1.1	Složení ropy	2
2.1.2	Úvodní zpracování ropy	3
2.1.3	Vybrané katalytické procesy-hydrokrakování a hydroisomerace	4
2.1.4	Motorová nafta	10
2.2	Legislativa motorových paliv, biopaliv a alternativních paliv	12
2.2.1	Zákony, vyhlášky, nařízení a normy v České republice	12
2.2.2	Směrnice Evropského parlamentu a rady	13
2.2.3	Bližší informace o legislativě biopaliv	14
2.3	Biopaliva a alternativní paliva	18
2.3.1	Typy biopaliv a alternativních paliv	20
<b>3</b>	<b>Cíl práce a metodika</b>	<b>37</b>
3.1	Přehled použitých chemikálií	38
3.2	Experimentální pokus katalytické hydroisomerace	38
3.3	Příprava směsí FT destilačního řezu s fosilní motorovou naftou bez biosložky	42
3.4	Návrh jednotky na samostatné zpracování FT produktů	47
3.4.1	Jednotka na samostatné zpracování FT produktů	47
3.4.2	Stanovení investičních nákladů	49
3.4.3	Posouzení ekonomické efektivity investice	51
<b>4</b>	<b>Výsledky a jejich vyhodnocení</b>	<b>54</b>
4.1	Katalytická hydroisomerace	54
4.2	Směsi FT dieselové frakce s fosilním palivem	56
4.3	Posouzení ekonomického zhodnocení návrhu jednotky	63
<b>5</b>	<b>Diskuze</b>	<b>64</b>
<b>6</b>	<b>Závěr</b>	<b>66</b>
<b>7</b>	<b>Seznam použitých zdrojů</b>	<b>68</b>
	<b>Seznam obrázků</b>	<b>74</b>
	<b>Seznam tabulek</b>	<b>75</b>
	<b>Seznam použitých zkratk</b>	<b>76</b>

# 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. I přes neustále vyvíjející se technický pokrok nelze bez lidského faktoru stále zabezpečit ty nejjednodušší činnosti, které jsou potřeba k běžnému chodu všech lidských činností. Jedná se nejen o pohyb člověka, ale i o pohyb materiálu. Stále se nepodařilo vynalézt zařízení, které by dokázalo přemístit člověka a materiál do požadované lokace, aniž by nebylo nutné užití vlastních sil nebo využití dopravních prostředků (automobily, vlaky, lodě, letadla, a další pracovní stroje). Zatím všechny tyto dopravní prostředky potřebují určitý zdroj energie, aby mohly vykonávat pohyb pro který byly sestrojeny. V současné době se stále zatím jeví jako nejdostupnější a cenově nejvýhodnější spalovací motor, který je poháněn palivou ropného původu. Zásoba ropy vzhledem k její enormní spotřebě (80 mil. barelů za den), neustále klesá a její poptávka stále narůstá. Následky z jejího využití jsou zejména v podobě zhoršení kvality životního prostředí. Jedná se hlavně o nadměrnou produkci skleníkových plynů z paliv, která nejsou dostatečně zbavena nadměrného obsahu heteroatomů. V segmentu dopravy a v průmyslových odvětvích se stále hledají nové možnosti nejen, jak tuto surovinu nejen nahradit, snížit spotřebu, nebo alespoň zastavit procesy spojené s jejím využitím a tím i zastavit zhoršené podmínky pro život na Zemi. Toto vyvolává řadu otázek, jak tuto v současné době nejpoužívanější surovinu nahradit. Na začátku je stále ještě vznětový spalovací motor nejčastěji používaným pohonem pro dopravní a pracovní prostředky. Motory při svém provozu vypouští výfukové plyny (emisí oxidu uhlíku, dusíku aj.). Důvodem jejich využití je jejich velká variabilita, velký počet kusů, různé aplikace, relativně nízké náklady spojené s výrobou a provozem. Proto není vůbec jednoduché je v relativně krátkém období nahradit zcela jinou alternativní technologií pohonu. Jako nejvíce vhodnou možností se jeví nahrazení současného fosilního zdroje paliva, pro které jsou tyto pohonné jednotky přizpůsobeny. Z tohoto důvodu došlo na přelomu tisíciletí k výrobě biopaliv první generace. V současné době se přechází na biopaliv a alternativních paliv druhé generace. Tyto nové typy paliv druhé generace a jejich směsi se stávajícími fosilními palivy by již tedy měly mít svoje klíčové vlastnosti srovnatelné s fosilními. Pro jejich využití jsou rizikem stále vysoké výrobní náklady, technologické a logistické požadavky na suroviny, a hlavně nedostatek těchto výrobních surovin z dlouhodobého hlediska udržitelnosti. V Evropském společenství se současnosti klade důraz na vývoj technologií pro výrobu biopaliv a alternativních z odpadních materiálů. Nejflexibilněji se jeví modifikace již známého postupu zplyňování vstupního materiálu na oxid uhelnatý a jeho následné zkapalnění pomocí Fischer–Tropschovy syntézy na syntetická paliva.

## 2 Současný stav řešené problematiky

V této kapitole je stručně popsána ropa, vybrané způsoby jejího zpracování procesně obdobné se zpracováním Fischer–Tropschových produktů a motorová nafta. Po této podkapitole následuje výčet platné evropské a české legislativy pro oblast biopaliv a alternativních paliv. Dále jsou zde popsány jednotlivé generace biopaliv a alternativních paliv, jejich vlastnosti a rozdíly. Na konci této kapitoly jsou vyjmenovány stěžejní typy biopaliv a alternativních paliv, včetně popisu výroby a vlastností.

### 2.1 Ropa a její zpracování

Ropa je hořlavá, olejovitá kapalina, která se odčerpává z podzemních ropných ložisek a pórů propustných hornin lokalizovaných 0,6–2,4 km pod povrchem zemské kůry. V současné době se uvažuje o dvou teoriích vzniku ropy, organické teorii a anorganické teorii. Obě teorie jsou podloženy argumenty podporující jejich správnost. V současné době, vědci dávají do popředí spíše organickou teorii. Ropa je hlavní surovina pro výrobu motorové nafty, automobilového benzínu, leteckého petroleje, plyných paliv, topných olejů, mazacích olejů, asfaltových pojiv a také pro výrobu základních agrochemikálií a petrochemických produktů. [1, 2]

#### 2.1.1 Složení ropy

Složení ropy se mění dle stáří a dle naleziště. V ropě se nalézají plynné podíly jako jsou metan, etan, propan, butan, oxid siřičitý, sulfan někdy i dusík a vzácné plyny. Dále kapalně podíly jako jsou nízko a středně vroucí n–alkany, i–alkany, cykloalkany a aromáty v různých kruzích s alkylsubstituenty s různým rozvětvením. Dále se v ropě nachází tuhé podíly rozpuštěné v kapalném podílu. Jedná se o parafíny a cereziny, asfaltické látky. Výše vyjmenované sloučeniny jsou odlišné strukturou, počtem alkylsubstituentů a vlastní velikostí molekul. V ropě se také nachází heteroatomy síry, dusíku a kyslíku. [3]

V ropě jsou dle prvkového složení obsaženy následující prvky: uhlík 84–87 % hm., vodík 11–14 % hm., síra 0,1–4 % hm., dusík 0,01–1,0 % hm. a kyslík 0,05–1,0 % hm. Dále se v ropě nachází organicky vázané kovy, zejména vanad a nikl. Z uvedeného procentuálního zastoupení je patrné, že převážná část molekuly je tvořena uhlovodíkem a jeho modifikací. Zjednodušené frakční složení ropy je uvedeno v tabulce 2.1. Z hlediska frakčního složení ropy, které je zde charakterizováno různými body varu, je ropa směsí frakcí s různými typy uhlovodíků, které ovšem mají stejný bod varu. Některé lehké a střední frakce lze z ropy získat atmosférickou destilací. Nejtěžší frakce nelze oddělit destilací ani za sníženého tlaku blíží se vakuu. Podíl získaných frakcí je s každým typem ropy odlišný. Hustota ropy je dána poměrem lehkých středněvroucích

a těžkých frakcí. S rostoucím obsahem lehkých neboli světlých ropných frakcí vroucích do 370 °C se hustota snižuje a cena takovéto ropy je vyšší než cena ropy obsahující více těžkých frakcí. Pokles na ceně je dán menší výtěžností fosilních paliv. [1] V následující tabulce 2.1 jsou uvedeny obvyklé frakce obsažené v ropě a jejich destilační rozmezí.

**Tab. 2.1** Obvyklé frakce obsažené v ropě a jejich destilační rozmezí

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

Zdroj:[1]

### 2.1.2 Úvodní zpracování ropy

Již v místě těžby se z ropy odstraňuje značná část vody a většina v ní obsažené soli, aby se do rafinerií dopravovala pouze ropa. Ropa se rafinerií dopravuje pomocí ropovodů, lodními tankery nebo pomocí cisteren umístěných na železničních podvozcích. Ropa dopravená do rafinerií obsahuje 0,02–0,2 % obj. vody, přesněji emulgované vody, ve které jsou stále rozpuštěny anorganické soli. [4]

Ještě, než se ropa začne v rafinerii zpracovávat, tak se musí dodatečně odsolit. Ropa se odsoluje z důvodů koroze technologického zařízení pro zpracování ropy; usazenin v potrubí, pecích a ventilech. Může také dojít k ucpání pórů katalyzátorů používaných při zpracování destilačních zbytků. Při procesu 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. Následuje atmosféricko–vakuová destilace odsolené ropy. [1]

Při atmosféricko-vakuové destilaci, se získávají požadované užší frakce s požadovaným rozmezím bodů varu. Základní destilace se dělí na dva stupně. Při atmosférickém stupni (destilace při mírně zvýšeném atmosférickém tlaku, 0,15 MPa) se získávají rafinerské plyny, lehký a těžký benzin, petrolej, plynový olej a mazut. Následně se z mazutu za sníženého tlaku (za vakua, snížený tlak na 2–10 kPa) získává vakuový plynový olej, vakuový destilát I, vakuový destilát II a vakuový zbytek. Frakce motorových paliv primárně vycházejí z atmosférického stupně. Z vakuové destilace lze také produkovat motorová paliva, ale jsou k tomu zapotřebí termické(visbreaking) a katalytické procesy (fluidní katalytické krakování a hydrokrakování). [2]

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 procesu hydrogenace (přesněji hydrodesulfurace), z důvodu požadavku na výrobu nízkosírné motorové nafty, s obsahem síry do  $10 \text{ mg.kg}^{-1}$ . [5]

### 2.1.3 Vybrané katalytické procesy-hydrokrakování a hydroisomerace

V následující kapitole jsou popsány dva katalytické procesy, které jsou též vhodné pro zpracování Fischer-Tropschových produktů. Jedná se o hydrokrakování neboli katalytické štěpení uhlovodíků a hydroisomeraci neboli katalytické rozvětvení lineárních uhlovodíků (n-alkanů).

#### 2.1.3.1 Hydrokrakování

Katalytické hydrokrakování je proces, při kterém se přemění těžké frakce, jako jsou těžké plynové oleje z atmosférické a vakuové destilace ropy, vakuové destiláty, lehké a těžké cirkulační oleje (destiláty) z fluidního katalytického krakování, visbreakingu a koksování a někdy i oleje z deasfaltizace vakuových zbytků. Všechny tyto meziprodukty jsou využitelné nejen pro výrobu motorových paliv a topných olejů ale i petrochemikálií. [1]

Chemický proces katalytického hydrokrakování je oproti termickému krakování daleko lépe říditelný a výtěžky požadovaných produktů větší, a navíc obsahují méně heteroatomů.

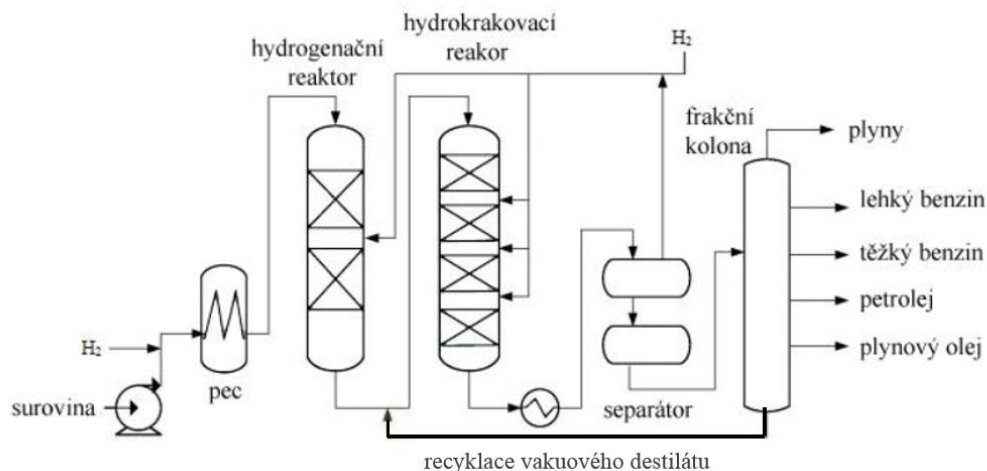
Nejdůležitější chemickou reakcí v procesu hydrokrakování je štěpení vazeb uhlovodíků v místě spojení mezi uhlíky. Následná hydrogenace nenasycených vazeb má za příčinu majoritně vznik alkenů a minoritně aromátů a v poslední řadě izomerů. [3]

Před samotným hydrokrakováním by mělo dojít k vyčistění neboli hydrogenaci od sloučenin heteroatomů ze suroviny, jedná se o uhlovodíkové sloučeniny síry, proces se nazývá hydrodesulfurace (HDS), také dusíku, proces se nazývá hydrodenitrogenace (HDN), kyslíku, proces se nazývá hydrodeoxygenace (HDO) a také by se měly odloučit sloučeniny kovů, tento proces se nazývá hydrodemetalace (HDM). Tyto procesy vyčistění od heteroatomů v surovině jsou důležité z důvodu zachování a udržení funkčnosti po co nejdelší dobu použitých katalyzátorů, protože výše uvedené heteroatomy fungují jako katalytické jedy. [6]

V minulosti se používal jednoreaktorový systém, kdy se katalyzátory pro hydrogenaci a pro hydrokrakování nachází v jednom reaktoru s pevným ložem. V současné době se používá výhodnější dvoureaktorový systém zapojení. Důvodem nevýhodnosti jednoreaktorového systému je řízení procesů hydrogenace a hydrokrakování za téměř stejných podmínek bez možnosti separátní regulace. V případě dvoureaktorového systému se v prvním reaktoru provádí hydrogenace a až ve druhém vlastní hydrokrakování za různých provozních podmínek. Poté následuje rozdělení jednotlivých frakcí ve frakční (destilační) koloně tomuto zařazení se také říká

jednostupňové krakování, zobrazen na Obrázku 2.1, konverze se pohybuje okolo 40–70 % hm. nastříkované suroviny (bez recyklace vakuového destilátu). [1, 3]

**Obr. 2.1** Schéma dvoureaktorové jednotky jednostupňového krakování



*Zdroj:* [5]

V České republice, konkrétně v rafinerii Litvínov, jsou provozovány jednostupňové hydrokrakovací jednotky se jak starší typ jednoreaktorový, tak novější typ dvoureaktorový.

V jiných rafineriích je možné se setkat s dvoustupňovým hydrokrakováním. V tomto případě je po frakční koloně do systému zařazen navíc další hydrokrakovací reaktor, který zpracování destilační zbytek vzniklý dělením v destilační koloně. Jednotka se tedy skládá ze tří reaktorů. Tento destilační zbytek má velmi nízké koncentrace sulfanu a amoniaku, což umožňuje použití vysoce aktivních katalyzátorů. Zvýšená aktivita katalyzátoru umožňuje dostatečnou konverzi i při nižších reakčních teplotách. [1, 6] Mechanismus katalytického hydrokrakování v jednotce s dvoureaktorovým systémem zapojení je následující:

- 1) surovina s přebytkem vodíku se přehřívá a po ohřevu v peci vstupuje do prvního, hydrogenačního reaktoru;
- 2) zde probíhá hlavně HDS a HDN a částečně hydrogenace aromátů;
- 3) většina krakovacích reakcí pak probíhá ve druhém, hydrokrakovacím reaktoru;
- 4) následuje vysokotlaká separace v separátoru se od produktů odděluje vodík obsahující sulfan a amoniak;
- 5) další plyny jsou odděleny v nízkotlakém separátoru;
- 6) k rozdělení produktů dochází na frakční koloně;
- 7) destilační zbytek se vrací zpět do procesu nebo se využívá jako nástřík pro pyrolýzu. [5]

Ropa a její frakce obsahují obvykle 0,1–4 % hm. síry, která může být přítomna i v elementární podobě, nejčastěji se však vyskytuje vázaná v organických sloučeninách jako jsou

sulfidy a disulfidy, thioly, cyklické thiofeny, benzothiofeny, dibenzothiofeny a [12] jejich alkylderiváty. [3] Při HDS dochází k odstranění síry ve formě H<sub>2</sub>S a vzniku příslušného uhlovodíku.

Dusík je v ropě obsažen v množství 0,1–0,7 % hm. a je vázán převážně ve sloučeninách s pěti a šestičlennými kruhy jako pyrroly, chinoliny či karbazoly. Při destilaci ropy zůstává většina dusíku v těžkých zbytkových frakcích, kde může jeho koncentrace dosahovat hodnot až kolem 1 % hm. Dusík je při hydrokrakování odstraňován v podobě amoniaku. Na rozdíl od HDS neprobíhá HDN heterocyklických sloučenin přímo, ale před rozštěpením C–N vazby je nutné, aby vždy došlo k nasycení heterocyklického kruhu. [7, 8]

Kyslík je v ropě vázán hlavně ve formě mastných a dalších organických kyselin, dále furanů, fenolů, éterů, esterů a peroxidů, které vznikají reakcí se vzduchem během přepravy a skladování. Obsah kyslíku v ropě se obvykle pohybuje od 0,01 do 1 % hm. Během HDO reakcí dochází ke vzniku vody a příslušných uhlovodíků. [9]

### Reakční podmínky

Dle tabulky 2.2 probíhá konvenční hydrokrakování v teplotním rozmezí 350–420 °C a při rozmezí tlaku 10–20 MPa. Ovšem volba vhodných reakčních podmínek je silně závislá typu nastříkované suroviny, požadavcích na finální produkty a na typu použitého katalyzátoru.

Hydrogenační a následná hydrokrakovací reakce se doplňují. Zvýšený parciální tlak vodík podporuje hydrogenaci aromátů a vyšší konverzi suroviny na štěpné produkty. Hydrogenace je vysoce exotermní a produkuje teplo, které se využije pro podporu endotermní hydrokrakování. Lze tedy říct, že hydrokrakování je mírně exotermní. Při zvyšování teploty se všechny reakce urychlují a stoupá konverze suroviny. Nad určitou teplotou však dochází ke krakování žádaných produktů na plyny a k vyšší tvorbě koksových úsad na katalyzátoru, protože i tyto reakce jsou zvyšováním teploty urychlovány. Při zvyšování tlaku se zpomaluje deaktivace katalyzátoru. [1, 4, 10]

**Tab. 2.2** Podmínky hydrokrakování

Veličina	Jedn.	Konvenční hydrokrakování	Mírné hydrokrakování
Tlak	MPa	10-20	5-8
Teplota	°C	350-420	380-430
H <sub>2</sub> /surovina	m <sup>3</sup> .m <sup>-3</sup>	800-2000	400-800
LHSV	hod <sup>-1</sup>	0,2-2	0,2-2
Konverze	%	70-100	20-40

Zdroj: [10]

### 2.1.3.2 Hydrorisomerace

Katalytická hydroisomerace neboli také odparafinování je chemický proces, který zajistí rozvětvení lineárních uhlovodíků. Problematika nízkovroucích uhlovodíků (benzínových frakcí) je již poměrně dobře prokoumána a komerčně využívána pro produkci automobilových benzinů. [11]

Nejvhodněji se jeví aplikace bifunkčních katalyzátorů pro maximalizaci výtěžku izomerů a potlačení krakovacích reakcí. Protože obě tyto reakce jsou katalyzovány popsané v teorii Brønstedovy kyseliny. Optimální katalyzátor by tedy měl vykazovat stejná množství míst kovů a kyselin a tím způsobit rychlý přenos hmoty.

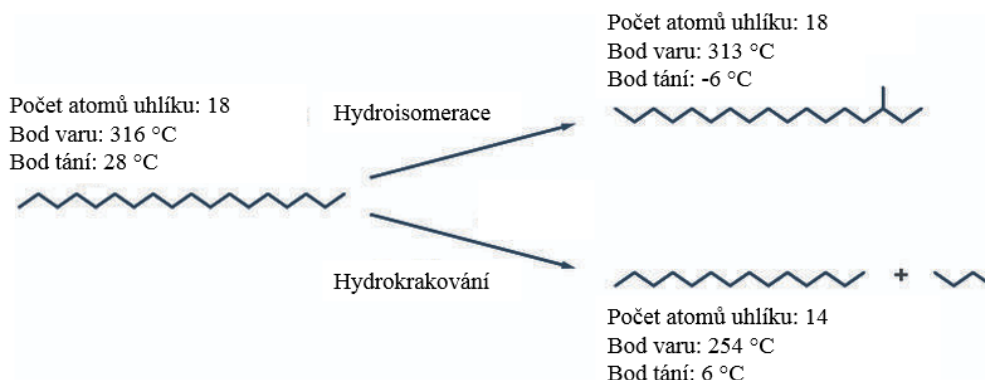
V případě výševroucích uhlovodíků, jedná se převážně o střední destiláty. Tyto frakce jsou kapalné ve specifických teplotních rozsazích, ve kterých mají být použity, tak aby splňovaly stále se zvyšující požadavky na nízkoteplotní parametry reprezentované zkouškou teplotu ztráty filtrovatelnosti (CFPP–Cold Filter Plugging Point). Frakce střední destilátů se používají převážně na výrobu motorových naft. Tato frakce obsahuje určité množství parafinových (voskových) složek neboli n-alkanů. Tyto uhlovodíky se považují za důležitou součást tohoto produktu kvůli jejich vysokému cetanovému číslu. Toto číslo je jeden z nejdůležitějších parametrů u stanovení jakosti motorové nafty. [4]

Snížení obsahu n-alkanů je také nezbytné při výrobě alternativních paliv z biomasy, které obsahují mastné kyseliny. Protože po hydrorafinaci budou obsahovat značné množství voskovitých n-alkanů a dle většinového zastoupení uhlovodíků  $C_{16}$ – $C_{19}$  mohou zůstat pevné i při  $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . [12]

Konvenční katalyzátory pro odparafinování ropných středních destilátů jsou navrženy tak, aby zlepšovaly nízkoteplotní vlastnosti pomocí zkrácení délky řetězce n-alkanů, buďto pouhým krakováním n-alkanů nebo kombinací krakování a izomerací n- a i-alkanů. Rozdíl mezi procesy je nastíněn na následujícím obrázku 2.2. Během kombinace krakování a izomerace se výševroucí uhlovodíky s dlouhým řetězcem se tvoří několik produktů, jako jsou plynné uhlovodíky ( $C_1$ – $C_4$ ), benzínové frakce ( $C_5$ – $C_7$ ), letecký petrolej ( $C_9$ – $C_{16}$ ) a motorová nafta ( $C_{15}$ – $C_{20}$ ). [13]



**Obr. 2.2** Rozdíl katalytického odparafinování krakováním dlouhých *n*-parafinů na kratší nebo pouze rozvětvení pomocí hydroizomerace



Zdroj: [12]

Kvůli vysoké krakovací funkčnosti konvenčních katalyzátorů se větší část zpracovaných uhlovodíků štěpí na lehčí frakce. To způsobuje ztrátu výnosu a problémy se zajištěním dodávky množství motorové nafty s vhodnými parametry v zimním období.

Naproti tomu odparafinování pouze pomocí izomerizace zajišťuje, že počet atomů uhlíku v uhlovodíkových řetězcích zůstává stejný během reakčního procesu probíhajícího přímo uvnitř jedné jednotky pro hydrogenaci a hydrokrakování. Konvenční katalyzátory jsou navrhované pro umístění až na konec katalytického lože. To výrazně zvyšuje výtěžky motorové nafty s vhodnými nízkými teplotními vlastnostmi bez změny výtěžkové struktury. [12]

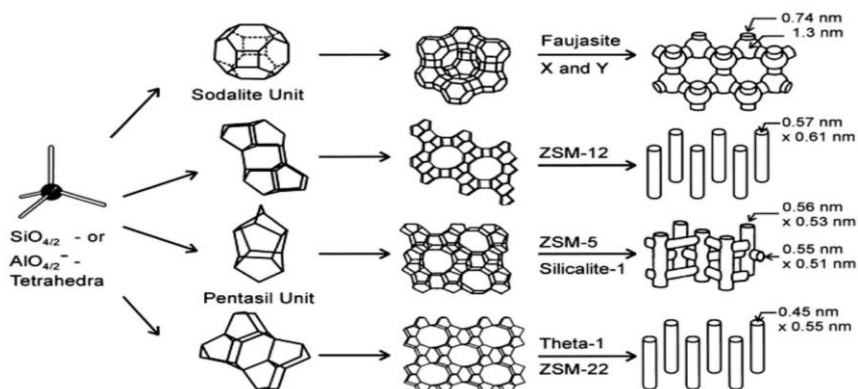
### Katalyzátory

Hydrokrakování a hydroisomerace jsou katalytické procesy probíhající v přítomnosti bifunkčních katalyzátorů v pevném skupenství. Bifunkční katalyzátory jsou tvořeny kyselým nosičem a hydrogenačně–dehydrogenační složkou, reakce funguje na principu Brønstedovy teorie. Kyselým nosičem bývají amfoterní či krystalické zeolity zajišťující krakovací funkci a podporující také izomerační funkci.

Další obecně používané katalytické nosiče jsou ve formách kovových oxidů. Tyto oxidy se dělí dle chování na kyselé ( $\text{SiO}_2$ ), zásadité ( $\text{MgO}$  a amfoterní ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{ZnO}$ )).

Zeolitické nosiče vyobrazené na obrázku 2.3, jsou v porovnání s amorfoterními aktivnější, stabilnější a odolnější proti deaktivaci dusíkatými nebo sirnými sloučeninami. Zeolity mají přesně definovanou rigidní trojrozměrnou strukturou, jejíž základní stavební jednotkou jsou tetraedry hlinito–křemičitanů ( $\text{SiO}_4$  a  $\text{AlO}_4$ ). Například ale nosič na bázi titaničnano–křemičitanu ( $\text{TiO}_2$ – $\text{SiO}_2$ ) vykazuje dobrou termickou a mechanickou stabilitu a poskytuje kyslejší centra. Tato konfigurace podporuje správnou konverzi suroviny. [14]

**Obr. 2.3** Struktury běžných zeolitů včetně mikroporézních systémů a rozměrů



Zdroj: [15]

Hydrogenačně–dehydrogenační funkce je zajištěna vzácnými kovy, nebo sulfidy přechodných kovů. Vzácné kovy mají v porovnání se sulfidy vyšší hydrogenační aktivitu. Jedná se o vzácné kovy jako jsou platina (Pt) nebo palladium (Pd). Tyto vzácné kovy však není vhodné použít pro hydrokrakování surovin obsahujících sírné sloučeniny, neboť síra je významný katalytický jed. [14]

V případě sulfidu přechodných kovů se jedná se hlavně o sulfidy niklu (Ni), wolframu (W), molybdenu (Mo), kobaltu (Co) nebo i jejich vzájemnou kombinací (CoMo, NiMo, NiW). Před začátkem procesu se musí katalyzátory převést na aktivní formu. V případě vzácných kovů se aktivace provádí redukcí vodíkem a v případě sulfidů kovů se musí převést z oxidické formy do aktivní formy sulfidické pomocí síření. K síření se využívá sulfan přítomný v ropné surovině. Ještě častěji se jeho koncentrace uměle navyšuje přidáním vhodné sírné sloučeniny jako je dimetyldisulfid ( $\text{CH}_3\text{SSCH}_3$ ), dimetylsulfid ( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ) nebo n-butylmerkaptan ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ ). [1, 10]

Během štěpných procesů bohužel také dochází k nežádoucím reakcím vedoucím k jejich deaktivaci. Jedná se o tvorbu koksu, kterým se zaplňují póry katalyzátoru a tím se snižuje jeho vlastní aktivita. Z toho důvodu se po určité době (cyklus 2–4 roky) musí katalyzátor vyměnit za nový, nebo se také může reaktivovat.

Pro reaktivaci se využije proces oxidativní regenerace. Během tohoto procesu se koksová úsady spalují a aktivita katalyzátoru se z větší části obnoví. Sulfidy kovů obsažené v katalyzátoru se však při tomto procesu opět přemění na oxidy, proto je nutné opětovným sířením převést zpět na sulfidy. Neustálá kontrola a úprava tlaku, teploty a množství vodíku umožní řádný provoz jednotky bez nutnosti jejího dřívějšího kompletního odstavení způsobení finančních ztrát a následně nutné nákladné výměny nebo méně nákladné a nejisté regenerace zakoksovaného katalyzátoru. [16, 5] Výhodou katalyzátorů na bázi niklu je, že fungují i při nižších reakčních teplotách. Vysokou krakovací aktivitu vykazují hlavně Ni–Re katalyzátory. Možnost snížit

reakční teplotu nutnou ke hydrokrakování a hydroizomeraci je výhodné hlavně z hlediska úspory provozních nákladů díky snížení spotřeby energie. [17]

#### **2.1.4 Motorová nafta**

Motorovou naftu lze charakterizovat jako frakci různých kapalných uhlovodíků s bodem varu v teplotním rozmezí 180–360 °C, jedná se převážně o frakce plynových olejů a petroleje. Směsný poměr výše zmíněných frakcí má z důvodu jejich rozdílného uhlovodíkového složení vliv na užití během čtyř ročních období. Z hlediska vhodného čerpání paliva palivovým čerpadlem motorové jednotky je důležitý teplotou ovlivněný parametr s názvem bod tuhnutí. Bod tuhnutí plynového oleje se pohybuje v oblasti 0 °C nebo i vyšší. Během letního období je převážný podíl směsi letní motorové nafty tvořen plynovým olejem. Co se petroleje týče, bod tuhnutí se pohybuje kolem teploty nižší než -50 °C, a proto tvoří převážný podíl zimní motorové nafty. [2]

Z motorové nafty vyrobené mísením plynových olejů a petroleje z destilace a produktů z katalytických procesů je nutné odstranit příměsi heteroatomů (síra, dusík a kyslík). Pokud má výsledná směs optimální cetanové číslo, a i v dalších parametrech vyhovují normě, není potřeba tyto vlastnosti vylepšovat dodatečnou aditivací. Na rozdíl od petroleje plynový olej obsahuje podstatně více siřných sloučenin, tedy pokud je získán pomocí termického a katalytického krakování vakuových vysokovroucích frakcí ropy. Plynový olej má také nízké hodnoty cetanového čísla a vysoké množství aromátů. Proto se zušlechťí technologickým procesem katalytické hydrogenace, kde se kromě snížení obsahu heteroatomů také převedou aromáty na cykloalkany a cetanové číslo vzroste. [1] Obsah lehkých podílů je určen parametrem bodu vzplanutí a obsah těžkých podílů je také určen z důvodu omezení vzniku úsad ve spalovacím prostoru motoru.

Další možností, jak zušlechtit motorová paliva, je výše zmíněná dodatečná aditivace. Veškerá aditivace se pohybuje v řádech mg. kg<sup>-1</sup>. Při dosažení určitého bodu vyjadřujícího mezní koncentraci, nepovede již vyšší přidavek aditiva k dalšímu zlepšení konkrétní vlastnosti. Efekt přídavku se vůbec neprojeví, nebo povede k opačnému efektu. Tento efekt se dostavuje u všech typů aditiv a mezní koncentrace je odlišná v závislosti na typu paliva, přítomnosti biosložky a typu aditiva. V případě motorové nafty stupují do popředí zejména depresanty neboli nízkoteplotní aditiva. Tyto přísady na zlepšení nízkoteplotních vlastností způsobí snížení teploty filtrovatelnosti (CFPP) paliva. [18]

Depresanty neovlivňují začátek krystalizace jednotlivých uhlovodíků, brání však dalšímu růstu krystalů tím, že se adsorbují na povrchu krystalů. Tím se zabrání formování do krystalické mřížky, a nejen ke zlepšení filtrovatelnosti, a i ke snížení bodu tekutosti paliva.

Nízkoteplotní aditiva se vyznačují dlouhými lineárními řetězci, které obsahují alkyldradikály. Ty jsou na uhlovodíkový řetězec příčně navázány pomocí polárních skupin. Aktivní složky jsou polymerní látky, kopolymery ethyleny a vinylacetátu. Dále mohou být použity také alkoholy, které ovlivňují krystalizaci parafinů a do určité míry způsobují i lepší rozptýlení parafinů v motorové naftě. [19] Depresanty lze rozdělit podle způsobu působení:

- zlepšovače tekutosti* modifikují krystalické struktury parafinů, řídí velikost a tvar vylučovaných krystalů. Namísto plochých objemných krystalů s kosočtverečnou mřížkou se vylučují drobné trojrozměrné krystaly v krychlové soustavě, které mají menší sklon ucpávat filtr;
- přísada působící proti usazování parafinů* rozptýlí a udržuje drobné krystaly parafinů ve vznosu, takže se pak neusazují na dně nádrže. Tato přísada v kombinaci se zlepšovači tekutosti, zvyšuje účinnost přísady zlepšení tekutosti;
- zlepšovače tekutosti působící proti usazování parafinů* kombinují účinky předchozích dvou typů. Tím se dosáhne jejich optimální efektivity při zlepšování nízkoteplotních vlastností. [19]

Jakost jednotlivých typů motorových naft je definována normou pro motorovou naftu s označením ČSN EN 590 (65 6506). Jelikož je tato norma uvedena ve vyhlášce o jakosti a evidenci pohonných hmot. Je tato norma závazná. V této normě jsou jasně definované požadavky na vlastnosti a jsou zde uvedeny jakostní třídění podle ročního období z důvodu požadavků bodu filtrovatelnosti za nízkých teplot. [20] 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 <sup>-3</sup>	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 <sup>-1</sup>	max. 10,0	max. 10,0	max. 10,0	max. 10,0
Viskozita při 40 °C	mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	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: [20]

## **2.2 Legislativa motorových paliv, biopaliv a alternativních paliv**

V následující kapitole je shrnuta platná legislativa týkající se biopaliv a alternativních paliv nejen v rámci České republiky a Evropské unie. Její nařízení a směrnice se postupně implementují do zákonů a nařízení členských zemí Evropské unie.

### **2.2.1 Zákony, vyhlášky, nařízení a normy 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 pro pohonné hmoty**

- 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) vyhláška o jakosti a evidenci pohonných hmot č. 133/2010 Sb.;
- e) předpis č. 165/2012 Sb. Zákona o podporovaných zdrojích energie a o změně některých zákonů;
- f) zákon č. 382/2015 Sb., kterým se mění zákon č. 353/2003 Sb., o spotřebních daních, ve znění pozdějších předpisů, a další související zákony;
- g) Nařízení vlády o kritériích udržitelnosti biopaliv a snižování emisí skleníkových plynů z pohonných hmot č. 189/2018 Sb.

#### **České technické normy**

- a) ČSN EN 590 Motorová paliva–Motorové nafty. Technické požadavky a metody zkoušení;
- 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 Směrnice Evropského parlamentu a rady**

### **2018/2001/ES-Reneable Energy Directive II (RED II)**

ze dne 11. prosince 2018 o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů byla vytvořena za účelem přehlednosti z důvodu již několikrát přepracované směrnice 2009/28/ES (RED I).

Každý členský stát má zajistit od 1. ledna 2021 alespoň 70 % úsporu emisí skleníkových plynů plynoucích z použití kapalných a plyných paliv z obnovitelných zdrojů nebiologického původu používaných v odvětví dopravy. Dále od 1.1.2021 nesmí být podíl energie z obnovitelných zdrojů hrubé konečné spotřebě energie nižší než základní 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 stanovuje, že v rámci 14 % minimálního podílu z konečné spotřeby energie v dopravě každého členského státu, musí podíl pokročilých biopaliv a bioplynu vyrobených ze surovin uvedených v příloze IX části A vyjádřený jako podíl na konečné spotřebě energie v odvětví dopravy představovat v roce 2022 alespoň 0,2 %, v roce 2025 alespoň 1 % a v roce 2030 alespoň 3,5 %. Tyto závazné národní cíle jsou v souladu s cílem, nejméně 32 % podílu energie z obnovitelných zdrojů, na hrubé konečné spotřebě energie v roce 2030 ve Evropské unii. Také jsou zde definována pravidla výpočtu podílů energie z obnovitelných zdrojů v dopravě, s tím jsou spojené zde vyjmenované násobky započítávání energetického obsahu podílu biopaliv vyrobených ze surovin vyjmenovaných v příloze IX. Dále je zde uveden standardizovaný vzorec pro výpočet úspor emisí skleníkových plynů pro paliva vyrobených z biomasy, včetně jejich daných procentuálních vyjádření. [21]

### **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. [22]

## **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. [23]

### **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. Tato změna spočívá v uvádění minimálního podílu biopaliv do volného daňového oběhu. Distributoři čistých a vysokoprocenních biopaliv si již nebudou moci tato biopaliva započítávat.

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 následující 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. 7. 2017 do 31. 12. 2020.

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

Druh biopaliv	Sazba daně z minerálních olejů (resp. vratka daně) v období od 1. 7. 2017 do 31. 12. 2020 (Kč/1 000 l)
SMN B30 (s obsahem MEŘO)	9 265
FAME B100	2190
Rostlinné oleje	1610
Lih v palivu Ethanol E85	12 840 (vratka na lih 10 230)
Ethanol E95	0
„B30“ s HVO	10 950 (vratka na HVO 3 285)
Čisté HVO	0
XTL paliva*	0

\**„minerální oleje vyrobené z nepotravinářských částí biomasy nebo z biologického odpadu, které svým použitím odpovídají minerálním olejům“*

Zdroj: [24, 25]

Přiměřenost podpory bude každoročně vyhodnocována a pravidelně sledována. V případě potřeby budou příslušným způsobem upraveny sazby daně nebo výše vrácené daně. Pokud jsou biopaliva uplatněna v podobě nízkoprocenních 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. [24] Na světovém trhu jsou rostlinné oleje až 3x dražší oproti motorové naftě, proto konkurence biopaliv závisí hlavně na daňovém zvýhodnění. [26]

### **Zákon o ochraně ovzduší č.201/2012Sb.**

Tento zákon je implementací směrnice 2018/2001/ES 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 v průběhu kalendářního roku v příslušných obdobích (leden až březen, leden až červen, leden až září)

- a) 2,9 % objemových z celkového množství motorových benzinů přimíchaných do motorových benzinů;
- b) 4,2 % objemových z celkového množství motorové nafty přimíchaných do motorové nafty.



Dodavatel pohonných hmot je povinen podat celnímu úřadu do 30 dnů po skončení příslušného období oznámení o splnění povinnosti. Do povinného snížení nejsou započítány státní hmotné rezervy uváděné při jejich obměně do volného daňového oběhu na daňovém území ČR.

Dále je zde stanoven postup pro výpočet jistoty, kterou dodavatel pohonných hmot poskytne za dané období na speciální účet celního úřadu.

Jistota je pak vypočtena jako součin množství nedodaného biopaliva definovaných § 19a odst. 1 nebo § 19b odst. 4 v litrech a částky 40 Kč. Jestliže dodavatel pohonných hmot splní povinnost a zajistí minimální množství biopaliv za kalendářní rok, stane se z jistoty vratitelný přeplatek. Celní úřad je povinen tento přeplatek vrátit bez žádosti do 30 dnů od uplynutí lhůty pro podání hlášení. Pokud by dodavatel pohonných hmot nesplnil povinnost zajištění minimálního množství biopaliv za kalendářní rok, ze složené jistoty se zaplatí úhrada splatné pokuty z nedodaného objemu biopaliv.

Níže jsou vyjmenována kritéria pro certifikaci splnění kritérií udržitelnosti. Pouze vyrobená biopaliva, která splnila kritéria udržitelnosti (v %), mohou být započtena do plnění povinností určených tímto zákonem.

#### **Nařízení vlády č 189/2018, o kritériích udržitelnosti biopaliv, úspora skleníkových plynů oproti fosilním palivům**

- a) min. 35 % do 31. 12. 2017;
- b) min 50 % od 1. 1. 2018;
- c) min. 60 % od pro zařízení uvedené do provozu po 5. 10. 2015.

#### **Kritéria udržitelnosti**

Důvod zavedení kritérií udržitelnosti je vymezení určitých podmínek od produkce biomasy až k výrobě biopaliv. Tyto komplexní podmínky mají zabezpečit, že vyrobené biopalivo bude v souladu s cíli úspor emisí skleníkových plynů (GHG–green house gases, hlavní složky: CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O a CH<sub>4</sub>) enviromentálními požadavky na získání surovin, jejich zpětná dohledatelnost a sociálními požadavky. Proces pro dodržení kritérií udržitelnosti, který jsou evropské členské státy povinny zařadit do své legislativy, se nazývá certifikace udržitelnosti. 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 během výroby a distribuci, nebylo vyprodukováno více skleníkových plynů, než kolik jich bude ušetřeno jejich následnou spotřebou. Posouzení této bilance emisí skleníkových plynů je jedním z nejdůležitějších kritérií. Tento přesný výpočet úspory skleníkových plynů je složitý právě z důvodu možnosti užití vícera metod a postupů výpočtu emisí. Pro stanovení emisí se používají tabulkové hodnoty a pro nové technologie výroby

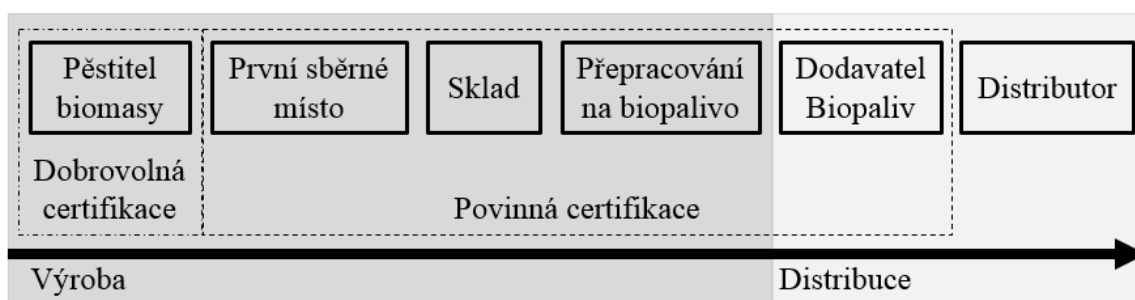
biopaliv se používají skutečné nebo tabulkové hodnoty, popřípadě kombinace obou hodnot. Největší nepřesnosti výpočtu vznikají při započítání nepřímých emisí ze změn využití půdy a odečítám emisí vzhledem k meziproduktům. [27] Nejpropracovanější je pravděpodobně kalkulátor, který byl sestaven na Imperial College London, kde LCA začíná již kultivací půdy, vlastní pěstování, aplikace hnojiv, sklizeň a zpracování. Kalkulátor ve výsledku vypočítá ekvivalent  $\text{CO}_2$ , který zohledňuje všechny skleníkové plyny. [28] 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. [27]

Certifikát o udržitelnosti biopaliva vystaví certifikační orgán distributoru paliv, tedy tomu, kdo provádí předposlední krok z celého životního cyklu biopaliva. Pěstitelé biomasy, ze které je biopalivo vyrobeno, si mohou naopak sami vystavit samostatné prohlášení pěstitele biomasy o splnění udržitelnosti. Na obrázku 2.4 je schematicky znázorněn životní cyklus biopaliva i s oblastmi certifikace.

Kritéria užití certifikace jsou následující:

- 1) *certifikát udržitelnosti* musí mít každá dodávka biopaliva, který musí obsahovat následující údaje: hodnotu emisí skleníkových plynů v  $\text{g CO}_{2\text{ekv.}}\text{MJ}^{-1}$ ; druh, popřípadě zastoupení jednotlivých druhů biomasy použitý při výrobě biopaliva; stát původu biomasy;
- 1) *roční zpráva o emisích* musí obsahovat: celkový objem každého typu dodané pohonné hmoty s udáním místa nákupu včetně původu; množství emisí skleníkových plynů v  $\text{CO}_{2\text{ekv.}}\text{MJ}^{-1}$  v dodané pohonné hmotě i se členěním na jednotlivé typy dodaných pohonných hmot;
- 2) *system 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. [29]

**Obr. 2.4** Schématické znázornění životního cyklu biopaliv a jeho certifikace



Zdroj: [27]

### 2.3 Biopaliva a alternativní paliva

Biopaliva jsou vyráběna z biomasy členěné na generace. V této kapitole jsou nejdříve popsány jednotlivé generace a následně jsou vyjmenovány jednotlivé typy biopaliv a alternativních paliv vhodné pro příměs nebo náhradu za fosilní motorovou naftu.

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. [30]

#### Požadavky na biopaliva

Nové typy biopaliv doplňující trh s pohonnými hmotami by měly splňovat následující kritéria [31]:

- 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;
- f) upřednostňuje se výroba z odpadních zdrojů.

## **Biopaliva první generace**

Tato biopaliva jsou vyráběna z biomasy vhodné k potravinové produkci, dle analýzy LCA vykazují nízké saldo produkce CO<sub>2</sub> během celého životního cyklu. Biopaliva první generace mají asi 50% potenciál snížení emisí CO<sub>2</sub> 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. [32, 33]

## **Biopaliva druhé generace**

Tato 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, šťovík 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 CO<sub>2</sub> ve srovnání s fosilními palivy. Dle analýzy LCA biopaliva druhé generace vykazují významný pozitivní rozdíl v saldu produkce CO<sub>2</sub> během svého životního cyklu.

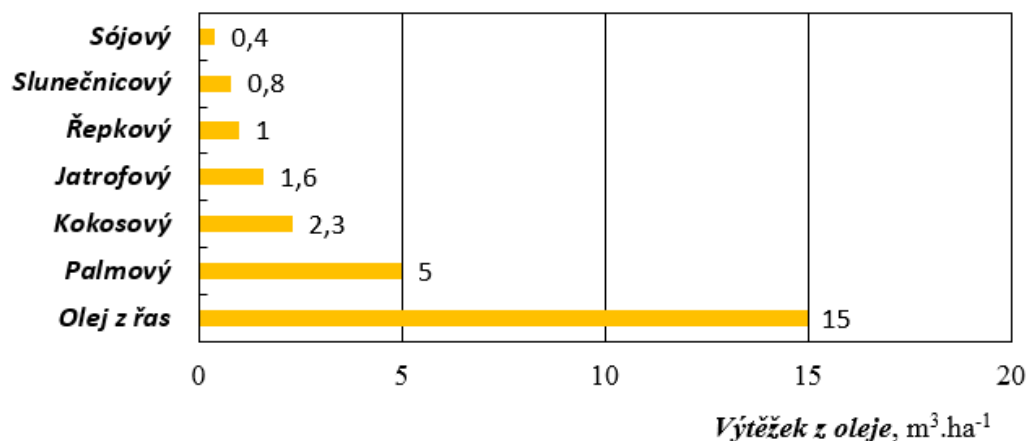
Mezi biopaliva, vyrobená uvedených surovin, patří bioethanol z lignocelulosové biomasy, biomethanol, resp. benzin jako produkt katalytické konverze syntézního plynu, biobutanol z bioethanolu a motorová nafta jako vyrobená hydrogenací nebo transesterifikací nepotravinářských nebo upotřebených kuchyňských olejů. Z pohledu cirkulární ekonomiky se však nejslibněji jeví výroba syntetických paliv vzniklých po zpyrolyzování odpadních plastů na pyrolýzní olej, nebo konverzí syntézního plynu na produkty Fischer–Tropschovy syntézy. [32, 33]

## **Biopaliva třetí generace**

Za biopaliva třetí generace považujeme kapalná a plynná biopaliva získaná z především z olej produkujících vodních řas pěstovaných v bioreaktorech. Řasy potřebují jen slunce, teplo, CO<sub>2</sub>, živiny a produkují kapičky oleje. Olej se zpracuje známými postupy na příslušné 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 2.5. Mezi výhody pěstování řas patří obrovská růstová rychlost a také jejich užití pro zpracování organických a anorganických odpadů rozpustných ve vodě. [34]

**Obr. 2.5** Výtěžky olejů získaných z různých surovin v průřezu generací biopaliv



Zdroj: [35]

### 2.3.1 Typy biopaliv a alternativních paliv

V této kapitole jsou popsány suroviny a metody výroby vybraných biopaliv a alternativních napříč generacemi.

#### 2.3.1.1 Rostlinný olej a živočišný tuk

Základní složku olejů a tuků tvoří z 90–98 % hm. triglyceridy, což jsou estery vyšších mastných kyselin, 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 C<sub>9</sub> do C<sub>29</sub>, nejčastěji pak C<sub>15</sub> a C<sub>17</sub>, 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 a v případě živočišných tuků na druhu zdrojového živočicha. [36] Třetí generace biomasy, tedy 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. mononenasyčených mastných kyselina 50–60 % hm. polynenasycených mastných kyselin.

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

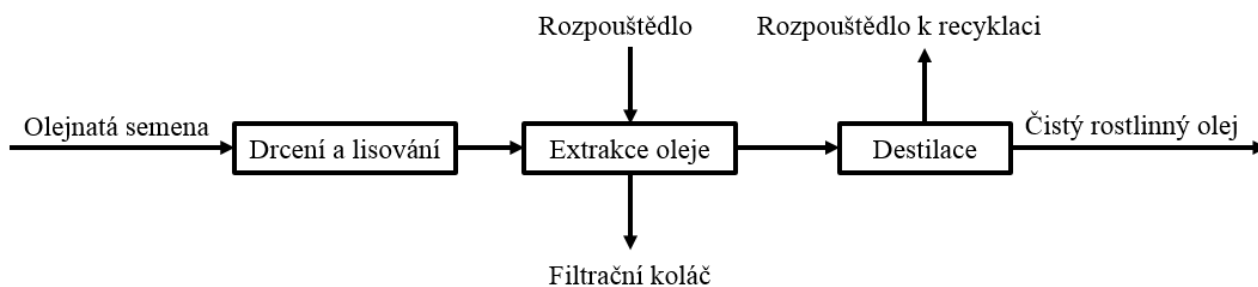
Složení*	Řepkový	Sójový	Palmový	Kokosový	Jatrophový	Hovězí	Drůbeží	Vepřové	Hnědý	Žlutý
	olej	olej	olej	olej	olej	lůj	tuk	sádlo	tuk	tuk
počet atomů uhlíku : počet dvojných vazeb	C <sub>&lt;10</sub>	0,0	0,0	0,0	16,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	C <sub>12:0</sub>	0,0	0,1	0,3	46,3	0,0	0,4	0,1	0,0	0,0
	C <sub>14:0</sub>	0,2	0,3	1,0	17,7	0,7	5,0	1,8	0,2	1,7
	C <sub>16:0</sub>	4,2	9,9	40,5	8,6	14,7	28,5	22,0	22,8	23,2
	C <sub>16:1</sub>	0,0	0,5	0,4	0,0	0,6	2,3	2,4	8,4	3,1
	C <sub>18:0</sub>	1,0	3,6	4,2	2,8	6,7	19,5	16,0	5,2	12,5
	C <sub>18:1</sub>	58,7	18,7	41,2	6,3	40,8	40,6	45,2	42,3	42,4
	C <sub>18:2</sub>	23,0	56,3	11,2	1,7	36,0	3,0	10,0	18,6	12,1
	C <sub>18:3</sub>	10,0	7,5	0,3	0,0	0,1	0,5	0,7	1,0	0,8
	C <sub>20:0</sub>	0,0	2,1	0,3	0,1	0,2	0,1	0,3	0,0	0,0
	C <sub>20:1</sub>	1,3	0,2	0,4	0,0	0,0	0,1	1,5	1,5	0,0
	C <sub>22:0</sub>	0,5	0,4	0,2	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0
	C <sub>20:1</sub>	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: [33]

Nespornou výhodou rostlinných olejů v porovnání s motorovou naftou je dobrá biologickou odbouratelnost a netoxičnost. Vzhledem k vysokému bodu vzplanutí je výhodou i požární bezpečnost. Jako nejpádňější důvod se dá uvažovat málo energeticky i technicky náročná výroba realizována prostým lisováním při 40 °C (malá a střední výroba) nebo lisováním za vyšších teplot, tedy při 80–90 °C. Pro zvýšení výtěžku oleje se používá chemická extrakce hexanem z výlisků (velkovýroba). Výhodou pouhého lisování je možnost přímého zkrmování dobyt看em. Dá se tedy říct, že se jedná o bezodpadovou technologii. Lisováním řepky olejné obsažené na jednom hektaru se dá získat asi 1200 litrů oleje. Z pohledu celosvětové roční produkce rostlinných olejů tedy hovoříme o asi 200 Mt. [37] Na obrázku 2.6 je schéma způsobu získávání surového oleje.

**Obr. 2.6** Schéma způsobu získávání surového oleje



Zdroj: [31]

Valná většina výrobců vozidel nedovoluje použití rostlinného oleje pro provozování standardně vyráběných motorů a ani neposkytují záruku na závady vzniklé při jeho používání. Rostlinné oleje se jako motorové palivo v České republice ani komerčně nenabízí. Vhodnou chemickou úpravou, pro řešení problému s horšími kvalitativními vlastnostmi rostlinného oleje, se ukázala jeho přeměna na metylestery mastných kyselin a později i úprava pomocí hydrogenace [7]. Rostlinné oleje mají kinematickou viskozitu v rozmezí 35–40 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> při 40 °C, tedy vyšší než motorová nafta. Tato skutečnost neumožní dobré rozprášení oleje vstříkovaného do spalovacího prostoru. Dále rostlinné oleje mají vysokou teplotu vzplanutí 246 °C, vysokou teplotu tání, nízké cetanové číslo 38, vyšší hustotu 915 kg.m<sup>-3</sup>, nižší výhřevnost 36 MJ.kg<sup>-1</sup>, obsahují cca 11 % hm. kyslíku, díky tomu mají malou oxidační stabilitu a snadno polymerují. Tato skutečnost zkracuje dobu skladování a tím i dobu použitelnosti jako paliva. [36] 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. [7]

Živočišný tuk je jeden z dalších zdrojů pro výrobu biopaliv. Tuk se získává v kafilériích lisováním nebo extrakčními postupy z odpadních živočišných produktů, kdy se oddělí od masokostní kaše tuk. Živočišný tuk je možný stejně jako rostlinný olej použit k výrobě Methylestery mastných kyselin (AFME–Animal Fat Methyl Ester).

### **2.3.1.2 Methylestery mastných kyselin (FAME)**

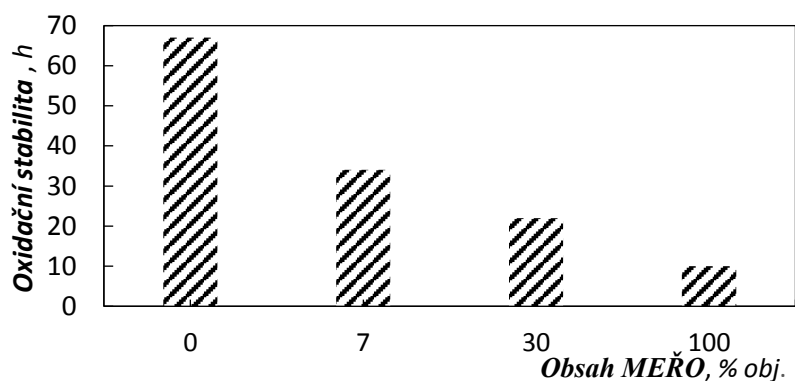
Methylestery mastných kyselin (FAME) se vyrábí z triglyceridů obsažených v rostlinných olejích a živočišných tucích pomocí chemického procesu zvaného transesterifikace. V současné době je nejpoužívanější metodou výroby homogenní katalýza. Během tohoto chemického procesu jsou molekuly mastné kyseliny (triglyceridu) spojené s glycerolem pomocí alkoholu rozrušeny. Rozpojení způsobí vhodný katalyzátor. Rozpojením vznikají estery mastných kyselin s glycerolem, jakožto vedlejším produktem. Glycerol je využíván jako surovina v různých segmentech průmyslu, nejvíce však pro výrobu kosmetických výrobků. Výroba methylesterů je závislá zejména na nákupní ceně olejů a tuků. Tato položka tvoří více jak 80 % celkových výrobních nákladů. Při transesterifikaci olejů a tuků vzniká netoxická kapalina složená z metylesterů nenasycených mastných kyselin C<sub>16</sub>–C<sub>18</sub>. Tato čistá nažloutlá hořlavá kapalina III. bezpečnostní třídy, bez obsahu síry, těžkých kovů, halogenů, polyaromatických látek, mechanických nečistot a viditelné vody. FAME je možné mísit s motorovou naftou se kterou má srovnatelné cetanové číslo. FAME má výborné mazací schopnosti, vynikající biologickou odbouratelnost (do 28 dnů je degradováno 95 % bionafty oproti 40 % ropné nafty) a až o 50 %

nižší kouřivost. Nevýhodné vlastnosti FAME jsou, hygroskopičnost, nižší výhřevnost, agresivita vůči běžným nátěrům a pryžím, a vysoký bod tuhnutí a nízká oxidační stabilita oproti motorové naftě. Palivové směsi s vyšším obsahem FAME jsou citlivé na skladování a manipulaci před a během distribuce, zejména pak na mikrobiologickou kontaminaci, která může významně zhoršit vlastnosti těchto směsných paliv. [38]

Vlastnosti FAME jsou uvedeny v tabulce 2.5 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. Pro tato vysokoprocenní paliva musí být ovšem motorové jednotky vozidel, jako pro rostlinné oleje upraveny.

Směsná motorová nafta má lepší spalovací vlastnosti v běžně vyráběných dieselových motorech oproti čisté bionaftě (B100) a také nevyžaduje úpravu motoru a palivového systému vozidel. [7] Oxidační stabilita je důležitá z důvodu 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: [7]

FAME se nevyrábí pouze pomocí homogenní katalýzy, existují další tři metody výroby, ale ty jsou stále ještě ve fázi výzkumu. Jedná se o následující metody. [39]

- 1) Výroba pomocí heterogenní katalýzy, kde jsou použity speciální katalyzátory, které je možno znovu použít, což u homogenní katalýzy nejde, jedná se o zeolity, oxidy kovů (MgO), oxidy směsných oxidů nebo katalyzátory na bázi organokovových komplexů. Nevýhodou je technologická náročnost procesu a drahá výroba katalyzátorů.



- 2) Výroba pomocí enzymatické katalýzy, která využívá 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. Největší překážkou pro průmyslové použití je cena enzymů a částečná ztráta aktivity v methanolu.
- 3) Výroba 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.

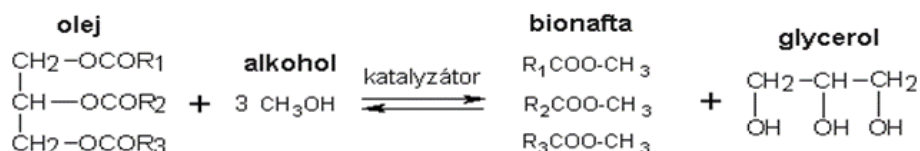
### 2.3.1.3 Výroba FAME z rostlinných olejů

Světová produkce rostlinných olejů je v současné době tvořena z více jak 80 % palmovým olejem, sójovým olejem, řepkovým olejem a slunečnicovým olejem. V Evropské unii, a hlavně v České republice dominuje olej získávaný z řepky olejně, a to asi ze 70 % hm. Olejné plodiny jsou spjaty s vhodnými klimatickými podmínkami pro jejich pěstování. V asijských tropických oblastech dominuje palmový olej a v USA zase sójový olej. Pojmenování výsledných methylesterů je spojeno s druhem plodiny použité pro výrobu: SFME–Sunflower Methyl Ester–methylester slunečnicového oleje, SME–Soya Methyl Ester, RME–Rapeseed Methyl Ester v překladu je to MEŘO (Methlyester řepkového oleje). [33]

Nejběžnější technologie pro výrobu MEŘO z rostlinných olejů je transesterifikace methanolem pomocí homogenní alkalické katalýzy (NaOH, KOH). Chemický proces transesterifikace je uveden na obrázku 2.8. Výrobní proces je uveden na obrázku 2.9.

Nejpodstatnější parametry pro výrobu jsou složení oleje (množství volných mastných kyselin, které je u rostlinných olejů nízké), obsah vody, molární poměr Methanol:olej; (6:1), typ katalyzátoru (NaOH, KOH), jeho množství (katalyzátor : olej; 1 % hm. : 100 % hm.) a intenzita míchání. Teplota při výrobě je v rozmezí 60–70 °C, čas reakce je 60–90 minut. Při následné separaci (nejčastěji pomocí centrifugy) se oddělí MEŘO od glycerolu a vody. Voda se odstraní procesem sušení. [39]

**Obr. 2.8** Zjednodušený chemický proces transesterifikace



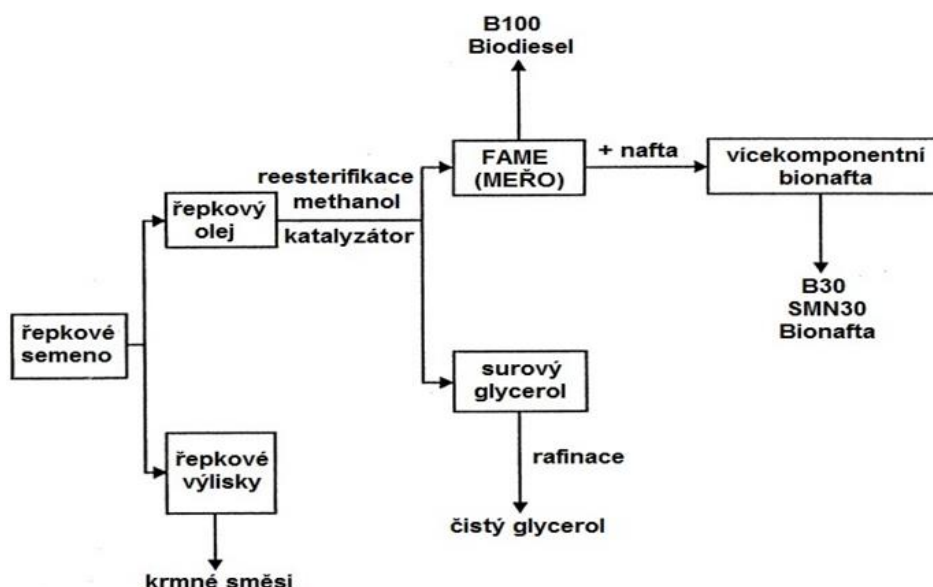
R<sub>1,2,3</sub> jsou hydrofóbní zbytky mastných kyselin

Zdroj: [7]

Nákupní cena rostlinných olejů je vyšší než nákupní cena odpadních živočišných tuků. Avšak odpadní živočišné tuky a upotřebené fritovací (kuchyňské) jsou v současnosti zvýhodněny

evropskou legislativou. Důvod, proč zpracování těchto odpadních látek není průmyslově rozšířeno, je komplikovanost jejich vlastního předčištění a vlivem velké chemické nestejnorodosti směsi takovýchto odpadních olejů a tuků, je i výroba FAME obtížnější.

**Obr. 2.9** Schéma procesu výroby FAME (MEŘO) z neupotřebených rostlinných olejů



Zdroj: [40]

### 2.3.1.4 Hydrogenovaný rostlinný olej

V jedné z prvních studií byla detailně zpracována konverze oleje ze sójových bobů pomocí katalyzátorů Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a Ni–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Reakce probíhaly za tlaku 20 MPa, při teplotě 360 °C. Hydrogenovaný olej je plně kompatibilní se všemi moderními dieselovými motory, používaných v osobních automobilech, autobusech, nákladních autech a u nesilničních strojů. Také je možné distribuovat hydrogenovaný olej pomocí stávající distribuční infrastruktury. [41]

Katalytická hydrogenace je konvenční technologie pro odstranění heteroatomů (S, N, O a kovů) z kapalných ropných meziproductů. Standardní součástí uhlovodíkových řetězců olejů a tuků je kyslík. Analogicky k tomu se právě tato technologie jeví jako vhodná pro výrobu biopaliva zpracováním olejnatých surovin získaných z biomasy jak první, druhé, tak i třetí generace.

Hydrogenace olejů je metoda výroby vysoce kvalitního dieselového bezkyslíkatého paliva o biologickém základu bez ohledu na snížení doby uskladnění, zhoršení palivářských parametrů, bez potřeby úpravy výfukových plynů, nebo zhoršení jejich parametrů. Tomuto typu paliva se neříká Biopalivo, ale nese označení „alternativní palivo“.

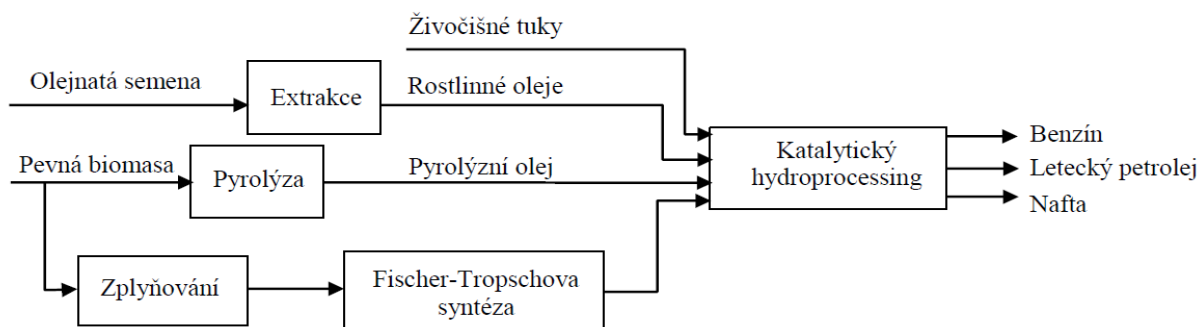
Finální produkt, po dvoustupňové hydrogenaci, nese konkrétní pojmenování HVO (Hydrotreated Vegetable Oil–hydrogenovaný rostlinný olej), pro odpadní tuky a kuchyňské oleje by byl možná vhodnější název HEFA (hydrotreated esters and fatty acids). Tento název se ale

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. [42, 41]

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<sub>15</sub>–C<sub>18</sub> (v minerální motorové naftě je každý z nich zastoupeni v množství cca 0,5–2,5 % hm. [43]) a jsou tedy vhodné pro výrobu motorové nafty. [35]

Touto flexibilní technologií lze nejen přeměnit celou škálu olejnatých surovin z první, druhé i třetí generace biomasy pro výrobu alternativního paliva (surové rostlinné oleje, odpadní oleje ze smažení potravin, živočišných tuků a oleje z mikrořas), ale také ji lze zařadit do technologického řetězce komplexního zpracování a výroby alternativních paliv spolu s produkty Fischer–Tropschovy syntézy a pyrolýzního oleje (dřevní biomasa nebo odpadní plasty), viz obrázek 2.10. Z potravinářských rostlinných olejů se používají sójový, řepkový, palmový, slunečnicový, arašídový, bavlníkový a kanolový olej. Zatímco jako nepotravinářské oleje se používají ricinový, lněný, tungový a jatrophový olej. [16]

**Obr. 2.10** Schéma možnosti využití hydrogenace s dalšími typy technologií



Zdroj: [16]

Jako vhodnou surovinu použitou na výrobu lze tedy 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<sub>9</sub> do C<sub>29</sub> (nejčastěji C<sub>15</sub> až C<sub>18</sub>). Přesnější složení olejů je uvedeno v tabulce 2.5.

V současnosti se v Evropě majoritně zpracovává řepkový olej, v USA sójový olej a ve Jihovýchodní Asii zase palmový olej. 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. Celková roční produkce vyrobeného hydrogenovaného oleje ve Finsku, Singapuru a Rotterdamu činí 2,4 Mt. za rok. [16, 41] Společnost Neste Oil udává, že je schopna z 1191 kg předupraveného surového oleje

a 42 kg vodíku (H<sub>2</sub>) vyrobit 1000 kg paliva HVO, 72 kg propanu, 48 kg oxidu uhličitého (CO<sub>2</sub>) a 113 kg odpadní vody. Také uvádí, že je výroba HVO lacinější než výroba FAME. [44]

### Chemické procesy při hydrogenaci

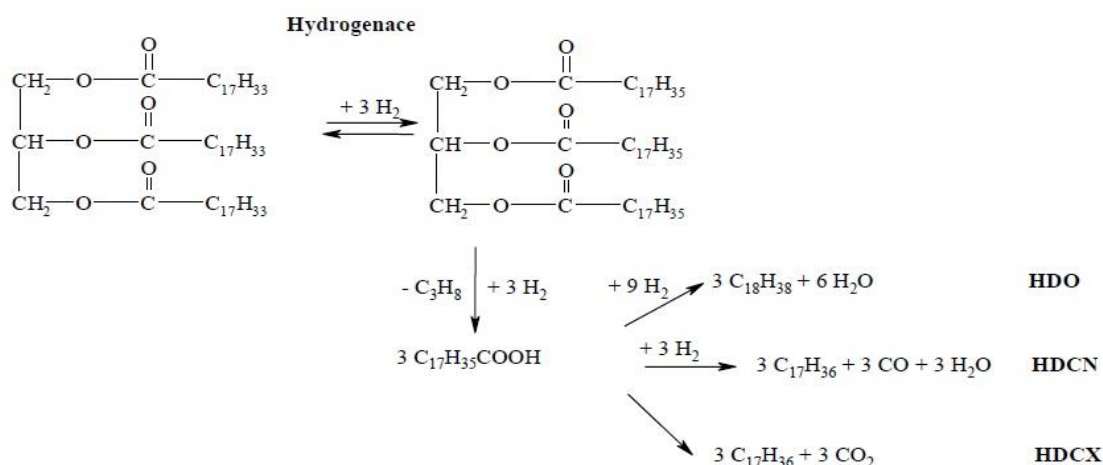
Proces hydrogenace umožňuje právě deoxygenaci triglyceridů a jiných lipidů na n-alkany a i-alkany s body varu v rozsahu varu středních destilátů. Hydrogenace probíhá nejčastěji při tlaku 2–10 MPa a za teploty 300–370 °C, na Co–Mo a Ni–Mo sulfidových katalyzátorech nebo na bezsirných Pt, Pd katalyzátorech. 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: [16]

- 2) *hydrogenace dvojných vazeb* nenasycených alkylových řetězců v triglyceridu; štěpení 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;
- 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 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 C<sub>15</sub> (n-pentadekan), C<sub>17</sub> (n-heptadekan) a C<sub>18</sub> (n-oktadekan). Vedlejší produkty tvoří pak voda, biopropan, oxid uhelnatý a oxid uhličitý. [44]

Pro větší přehlednost je na obrázku 2.11 schéma znázorněného chemického procesu hydrogenace jedné molekuly triglyceridu. [35]

**Obr. 2.11** Schéma reakčních procesů hydrogenace triglyceridu



Zdroj: [35]

### Katalyzátory

Jako se liší každý druh ropy svým složením dle naleziště, tak stejně tak i kapalný produkt, získaný vhodným zpracováním biomasy, má odlišný 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. Mohou se však použít komerčně vyráběné katalyzátory, používaných pro hydrorafinaci středních ropných destilátů. Bifunkční katalyzátory na bázi sulfidů přechodových kovů mají vyšší odolnost vůči nečistotám v surovině. Jejich pořizovací a provozní náklady jsou nižší než katalyzátory na bázi vzácných kovů a umožňují společné zpracování ropných látek a rostlinných olejů v již provozovaných rafinériích. V příloze A jsou uvedeny katalyzátory a reakční podmínky hydrogenace biosurovin a jejich směsí se středními destiláty. [16]

### 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 hydroisomerační stupeň (vznik i–alkanů), po této úpravě již palivo splňuje i normované nízkoteplotní požadavky na použití v arktických podmínkách. Hydrogenované oleje také mohou být do jisté míry upraveny podáním běžně užívaných aditiv pro motorovou naftu. Další vlastnosti jsou velmi podobné syntetické naftě, vyrobené technologií XTL. Díky tomu lze katalytickou hydrogenaci také využít pro vylepšení vlastností i jejich meziproductů. Její nespornou výhodou je spolupracování s ropnými surovinami a schopnost zpracovat těžce zpracovatelné odpadní produkty. [44]

HVO nemá škodlivé účinky bionafty vyrobené z methylesterů mastných kyselin při spalování, jako jsou zvýšené emise  $\text{NO}_x$ , tvorba úsad na vnitřních stěnách motoru, ucpání palivových trysek ve formě zapečených polymer. Největším úskalím 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. [35, 45]

Použití 100 % obj. hydrogenovaného rostlinného oleje umožňuje snížení emisí CO, THC (Total Hydrocarbon emission–celkové uhlovodíkové emise),  $\text{NO}_x$ , 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.  $\text{NO}_x$ , 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  $\text{NO}_x$  než při užití motorové nafty dle ČSN EN 590. [42, 41]

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 <sup>-3</sup>	765	800	860	900	910	925	820	860	820	845
Kin. viskozita při 40 °C	mm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>	2	4,5	3,5	5	36	36	2	4,5	2	4,5
Výhřevnost	MJ.kg <sup>-1</sup>	cca 44,1	-	cca 37,2	-	36	-	40,5	-	cca 42,6	-
Bod vzplanutí	°C	55	-	101	-	300	-	55	-	55	-
Oxidační stabilita při 110 °C	h	20 (2% FAME)	-	8	-	6	-	-	-	20	-
Mazivost HFRR při 60 °C CFPP	µm °C	- <-40	460 -20	-	460 -20	-	-18	-	-20	-	460 -20
Cetanové číslo	-	70	-	51	-	38	-	51	-	51	-

Zdroj: [40]

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 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 letadla a také i pro vojenská letadla. [41]

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. [35]

### 2.3.1.5 Alternativní palivo vyrobené Fischer–Tropschovou syntézou

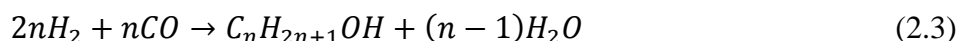
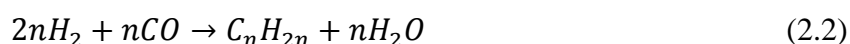
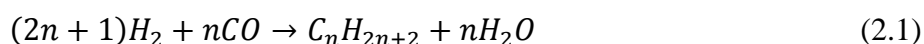
Syntetická motorová nafta je vyráběna Fischer–Tropschovou syntézou. Nejedná se o novou technologii. Tato technologie pochází z 30. let minulého století. Než se zprovoznil ropovod Družba, tak se v ČR pomocí této technologie z uhelné suroviny vyráběla motorová paliva.

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

V současnosti se jako suroviny pro výrobu syntézního plynu ( $\text{CO}+\text{H}_2$ ) [46], což je surovina pro výrobu syntetický motorových kapalných paliv. Obecně o technologii výroby syntetických paliv touto cestou mluvíme jako o (XTL). Následně se dle zdroje vstupní suroviny nahrazuje „X“ za první písmeno daného zdroje: pro zemní plyn (GTL), nebo zplyněná biomasa (BTL). Dříve se jako surovina používal uhelný prach (CTL). [47, 4]

#### Chemické procesy při Fischer–Tropschově syntéze

Fischerova–Tropschova syntéza je katalyzovaný polymerizační proces dějící na povrchu katalyzátoru, který používá uhlovodíkové monomery vytvořené hydrogenací adsorbovaného CO za účelem výroby uhlovodíků s dlouhými řetězci a širokou škálou použití. [48] Je to tedy proces, během kterého se převede katalytickou reakcí oxid uhelnatý a vodík na směs látek tvořenou převážně n–alkany (lineárními uhlovodíky) dle vztahu (2.1), olefiny dle vztahu (2.2) a v menším rozsahu i alkoholy dle vztahu (2.3). Popis reakcí probíhajících při Fischer–Tropschově syntéze je následující: [49]



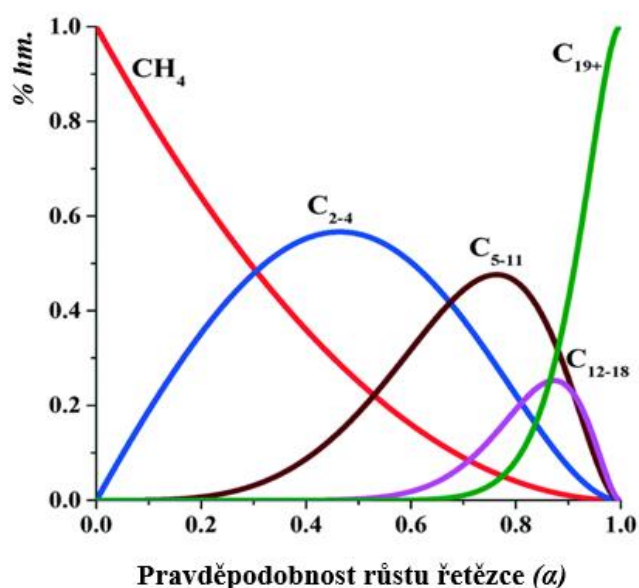
Produkty FT syntézy v porovnání s konvenčním zpracováním ropy neobsahují soli, těžké kovy, sírné, dusíkaté a ani aromatické sloučeniny. Díky tomuto má tato technologie ambice stát se vhodnou technologií pro zpracování biomasy. Nevýhodou jsou ovšem vyšší provozní náklady v porovnání s náklady na zpracování ropy. [47]

Pro řízení Fischer–Tropschovy syntézy s cílením na produkci žádaných produktů existují různé modely. Nejrozšířenější a také nejjednodušší je matematicky popsán distribuční model polymerace s názvem Anderson–Schulz–Flory nazývaný též „ASF–plot“. V tomto distribučním modelu je FT syntéza modelována jako adiční polymerační reakce s pravděpodobností růstu řetězce  $\alpha$ . Výsledná distribuce produktu se znázorňuje jako graf logaritmické molární frakce ku růstu uhlovodíkového řetězce a má lineární závislost. [49]



Pravděpodobnost růstu řetězce  $\alpha$  se snižuje se vzrůstající teplotou. Kromě teploty mezi další faktory ovlivnění patří výběr katalyzátoru, poměr  $H_2:CO$  a tlak. Podle distribučního modelu je funkce pravděpodobnosti růstu řetězce na povrchu katalyzátoru závislá na distribuci uhlíkového čísla. Za ideálních reakčních podmínek se tvoří víc jak 40 % hm. středních destilátů  $C_{12}$  až  $C_{19}$ , v případě, že se  $\alpha$  pohybuje mezi hodnotami 0,9–1 viz obrázek 2.12. [50]

**Obr. 2.12** Graf závislosti množství a typu produktů na pravděpodobnosti růstu řetězce



Zdroj: [51]

Nicméně v praxi jsou pozorovány odchylky od takovéto závislosti zcela běžně. Jedná se o produkci methanu, který je tvořen ve větším množství. Zatímco ethan/ethen je tvořen v menším množství.

Fischer–Tropschova syntéza se v současné době provozuje ve dvou režimech. Jsou to režimy nízkoteplotní (LTFT) a vysokoteplotní (HTFT). Tyto režimy se od sebe liší reakčními podmínkami. [52]

- 6) *Vysokoteplotní syntéza (HTFT)* probíhá nejčastěji v rozmezí teplot 300–350 °C a tlacích 2,5–4,5 MPa. Jsou zde využity katalyzátory na bázi železa (Fe) produkující převážně lehké produkty. Tyto plynné a benzinové frakce obsahují velké množství kyslíkatých derivátů uhlovodíků. Pro vysokoteplotní syntézu se používají fluidních reaktory a reaktory s cirkulujícím katalyzátorem.
- 7) *Nízkoteplotní FT syntéza (LTFT)* nejčastěji probíhá v rozmezí teplot 200–240 °C a tlaku 2,5 MPa. V tomto případě jsou použity katalyzátory na bázi kobaltu (Co) nebo železo (Fe). Tyto podmínky zapříčiní vznik produktů s majoritním zastoupením n–alkanů s dlouhými lineárními řetězci. [3]

Pro výrobu kapalných paliv pro vznětové motory je tedy nízkoteplotní FT syntéza vhodnější. Nízkoteplotní syntéza se provádí nejčastěji v trubkových reaktorech s pevným katalytickým ložem, nebo v reaktorech s katalyzátorem v suspenzi.

### Vlastnosti produktů nízkoteplotní Fischer–Tropschovy syntézy

Procentuální zastoupení produktů se může lišit v závislosti na reakční teplotě, tlaku, typu použitého katalyzátoru.

Rozdíl ve složení primárního produktu nízkoteplotní FT syntézy při použití železných (Fe) akobaltových (Co) katalyzátorů je v následující tabulce 2.6.

**Tab. 2.6** Složení LTFT produktů

Komponenty	Obsah [% hm]	
	Fe	Co
Methan	4,3	5,6
Ethylen	1	0,1
Ethan	1,0	1,0
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> alkeny	6,0	3,4
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> alkany	1,8	1,8
C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> alkeny	7,7	7,8
C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> alkany	3,3	12,0
C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub> kyslíkaté sloučeniny	1,3	0,2
C <sub>11</sub> -C <sub>22</sub> alkeny	5,7	1,1
C <sub>11</sub> -C <sub>22</sub> alkany	13,5	20,8
C <sub>11</sub> -C <sub>22</sub> kyslíkaté sloučeniny	0,3	0,0
C <sub>22+</sub> alkeny	0,7	0,0
C <sub>22+</sub> alkany	49,2	44,6
Alkoholy (rozpuštěné ve vodě)	3,9	1,4
Karboxylové kyseliny (ve vodě)	0,3	0,2

Zdroj: [47]

Při použití katalyzátoru na bázi kobaltu (Co) obsahuje produkt více methanu, méně alkenů a méně kyslíkatých sloučenin. To je způsobeno vyšší hydrogenační aktivitou kobaltového katalyzátoru. [47, 53]

Nízkoteplotní FT syntéza (LTFT) produkuje dva typy majoritních produktů. Rozdíl mezi nimi je ve frakčním složení a ve skupenství v běžných pokojových podmínkách a atmosférického tlaku. Sekundární produkty jsou plyny a voda. Voda může obsahovat rozpuštěné alkoholy. Sekundární produkty je důležité oddělit od hlavních produktů z důvodu dalšího zpracování. [52]

Lehčí podíl, pojmenovaný jako olej, je obvykle kapalný a je tvořen uhlovodíky vroucími do cca 370 °C. Těžší podíl, pojmenovaný jako vosk, je obvykle pevný, je tvořen hlavně vysokomolekulárními n-alkany. [47] Typické frakční složení oleje a vosku vyrobené nízkoteplotní FT syntézou je uvedeno následující tabulce 2.7.

**Tab. 2.7** Typické frakční složení oleje a vosku vyrobených pomocí LTFT

Destilační rozmezí [°C]	Obsah [% obj.]	
	Olej	Vosk
30-160	44	3
160-270	43	4
270-370	13	25
370-500	0	40
>500	0	28

Zdroj: [47]

Primární kapalné produkty LTFT je možné po dalším zpracování využít k produkci motorových paliv. Vzhledem k složení produktů, které obsahují dlouhé lineární alkany a alkeny a málo aromátů, jsou z hlediska automobilových paliv vhodnější k produkci kvalitní motorové nafty než motorového benzínu. Vhodným procesem ke zpracování vosků za účelem snížení molekulové hmotnosti a zlepšení nízkoteplotních vlastností je fluidní katalytické krakování nebo katalytické hydrokrakování. [14] Po úpravě selektivní hydroizomerací lze vosky využít jako vysoce kvalitní mazací oleje. [15]

### **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. Tento plyn je pomocí Fischer–Tropschovy syntézy přeměněn převážně na kapalně uhlovodíky. Po FT syntéze obvykle následuje hydrokrakování pomocí bifunkčního katalyzátoru, na kterém se štěpí uhlovodíky C<sub>20</sub> a vyšší, tím se zvýší výtěžek frakcí, při hydrokrakování dochází zároveň k mírné izomeraci. Isomerace zlepšuje nízkoteplotní parametry produktů. Nakonec se dále upravují běžnými rafinérskými způsoby jako je destilace. [23]

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 zatím ani v ČR nepřipadá v úvahu. Pokud se týká evropských zemí, pak výstavbu GTL závodů lze očekávat v Rusku. [9, 54]. Mezi současně velmi intenzivně zkoumané možnosti patří využití odpadního CO<sub>2</sub>. Tato technologie se jeví jako nejúčinnější cesta k dosažení uhlíkově neutrálních kapalných paliv. [55]

## **BTL (Biomass to Liquids)**

Výroba syntetické motorové nafty z biomasy se liší od GTL původem vstupní suroviny. Použití biomasy napříč generacemi má za cíl nejen snížit spotřebu fosilních zdrojů, ale také zredukovat množství nevyužité odpadní biomasy a zredukovat nevyužité produkty ze současných technologicky méně náročných procesů zpracování. Jedná se hlavně o proces kompostování, kdy je kladen velký důraz na kvalitu výsledného produktu (přítomnost těžkých kovů), výroba energetické štěrky pro spalování v elektrárnách.

Celý proces výroby kapalných paliv z biomasy za použití Fischer–Tropschovy syntézy je níže popsán na již používané technologii schematicky znázorněné na obrázku 2.13. Dle již aplikované výroby (Sundiesel [56]) probíhá v následujících krocích:

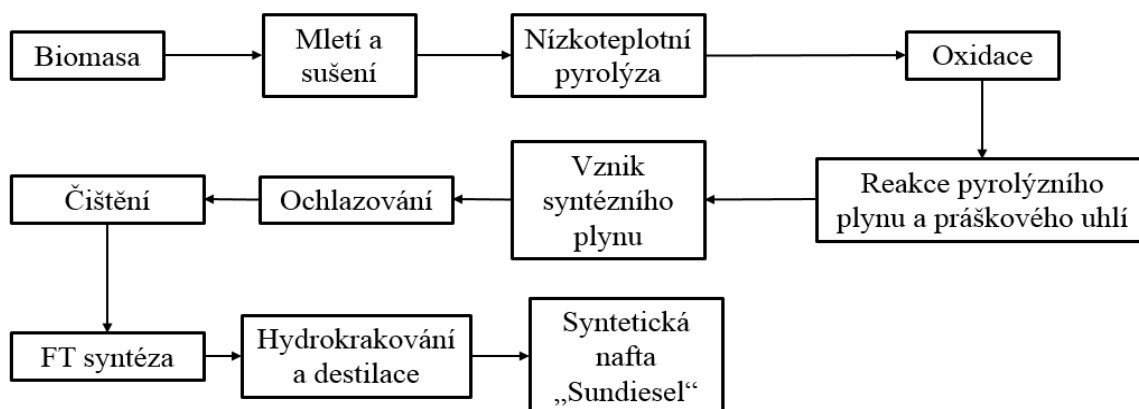
- 1) *Úprava biomasy:* Vstupní biomasa, nejvíce ve formě dřevní štěrky nebo slámy, je rozmělněna na částičky o velikosti do cca 250  $\mu\text{m}$ .
- 2) *Sklad biomasy:* Rozmělněná biomasa skladována v silech.
- 3) *Sušení biomasy:* Rozemletá biomasa musí být před dalším zpracováním zbavena nadbytečné vlhkosti. Maximální povolená vlhkost biomasy je 15–20 %.
- 4) *Pyrolýzní proces:* V tomto kroku je použita nízkoteplotní pyrolýza, 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. Na těkavé látky se v tomto stupni přemění asi 70–75 % vstupního materiálu. Pyrolýzní plyn s podílem plynného dehtu 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  $\text{H}_2$  a  $\text{CO}$ . Aby byl proces účinný, tak je v tomto kroku také jemně rozdrčená stabilizovaná biomasa (práškové uhlí), vzniklá během nízkoteplotní pyrolýzy, je ze spodu vefukována do spalovací komory. Práškové uhlí vzniklé z biomasy endotermicky reaguje s pyrolýzním médiem za vzniku syntézního plynu (směs plynů obsahujících převážně  $\text{CO}$  a  $\text{H}_2$ , dále jsou přítomny  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{N}_2$ ) o vysoké výhřevnosti.
- 5) *Proces čištění:* Plyn bez dehtové složky je následně ochlazován v tepelném výměníku. Odpadní vodní pára je technologicky využívána. V dalším kroku dochází k separaci nevyužitého popela a jeho navrácení do pyrolýzního procesu. Následuje čištění syntézního plynu ve vodní čističce, ve které se odstraňuje síra.
- 6) *Elektrárna:* Odpadní vodní pára se v parních turbínách transformuje na elektrickou energii a je také využita k vysoušení vstupního materiálu.
- 7) *Fischerova–Tropschova syntéza:* Probíhá za při teplotě v 200–250  $^{\circ}\text{C}$ , tlaku 2,5–6 MPa a přítomnosti kobaltového katalyzátoru. Nejdříve dochází k adsorpci oxidu uhelnatého

a vodíku na povrchu katalyzátoru. Vznik uhlovodíkového řetězce začíná, když dojde k rozštěpení vazby molekuly oxidu uhelnatého na uhlík a kyslík. Uhlík se následně naváže na vodík. Uhlovodíkový řetězec postupně narůstá s další rozštěpenou molekulou oxidu uhelnatého. Když je pokryt celý povrch katalyzátoru, proces končí.

- 8) *Čištění a zušlechťování:* V tomto kroku dochází k čištění surového Fischer–Tropschova produktu (dále jen FT produkty), který představuje výsledný produkt mnohastupňového procesu. Ochlazením horkého FT produktu dochází ke kondenzaci všech uhlovodíkových složek včetně syntézní vody. Z tohoto FT produktu se musí dojít k odloučení syntézní vody. Následnou destilací a hydrokrakováním vzniká finální syntetické kapalné alternativní palivo s vysokým cetanovým číslem.
- 9) *Skladování Produktu:* Před transportem je čistý a nečistot zbavený diesellový destilační řez „Sundiesel“ skladován v nádržích.

Výtěžek takto získané nafty se pohybuje okolo 85 kg z 1 t dřevního odpadu. [57]

**Obr. 2.13** Zjednodušené schéma výroby syntetické nafty z biomasy



Zdroj: [54]

### 3 Cíl práce a metodika

Cílem práce je stanovit metody a možnosti výroby alternativního paliva na bázi Fischer–Tropschovy syntézy. Dále navrhnout samostatné technologické zpracování v rafinérském prostředí a ekonomicky jej posoudit. Součástí je experimentální vyhodnocení parametrů získaného paliva a jeho směsí s konvenčním fosilním palivem.

Metodika v této práci byla sestavena z těchto dílčích úkolů:

- získání destilačního řezu z Fischer–Tropschových produktů odpovídající motorové naftě;
- provedení experimentu katalytické hydroisomerace;
- příprava směsí získaného FT destilačního řezu s fosilní zimní motorovou naftou;
- návrh jednotky na samostatné zpracování FT produktů a jeho ekonomického zhodnocení;
- vyhodnocení výsledků obou možností výroby alternativního paliva.

V rešeršní části diplomové práce jsou uvedeny vybrané technologie pro zpracování ropných produktů, které je možné analogicky použít ke zpracování biopaliv a alternativních paliv. Dále je zde shrnuta platná legislativa pro oblast biopaliv, alternativních paliv a normované požadavky na jakost motorové nafty.

Praktická část této práce se zabývá problematikou zlepšení nízkoteplotních parametrů získaného Fischer–Tropschova destilačního řezu odpovídající řezu fosilní motorové nafty. Pro splnění těchto cílů byly stanoveny dvě metody. První metodou je katalytická hydroisomerace Fischer–Tropschova destilačního řezu odpovídající řezu fosilní motorové nafty.

Pro tuto první metodu byla stanovena následující hypotéza: Katalytická hydroisomerace výševroucích lineárních alkanů vede především k transformaci na rozvětvené izomery.

Po provedení experimentu katalytické hydroisomerace budou tedy získané produkty porovnány se vstupní surovinou z hlediska procentuálního hmotnostního zastoupení i–alkanů, n–alkanů a krakovaných podílů.

Druhou metodou je míchání směsí Fischer–Tropschova destilačního řezu se standardní fosilní zimní motorovou naftou bez obsahu jiné biosložky.

Pro druhou metodu byla stanovena následující hypotéza: Získaná frakce motorové nafty z FT produktů by měla splňovat nízkoteplotní parametry pro mírné klima třídy B.

Vzniklé směsi budou tedy porovnány s vybranými parametry normy ČSN EN 590 pro fosilní motorové nafty.

Dalším cílem praktické části je návrh samostatného technologického zpracování Fischer–Tropschových produktů v rafinérském prostředí a ekonomicky jej zhodnotit.

### 3.1 Přehled použitých chemikálií

Jako surovina byl použit bezsirný Fischer–Tropschův destilační řez (dále též FT produkt) v rozmezí uhlovodíků C<sub>10</sub>–C<sub>20</sub> (dle bodu varu od 180–360 °C), ozn. též FT100. Tento FT destilační řez vydestilován ze směsi FT produktů od C7 do C86 (oleje a vosku) na laboratorní atmosféricko–vakuové destilační koloně vyrobené německou firmou PILODIST GmbH.

Tyto FT produkty byl vyrobeny finským centrem technologického výzkumu VTT. FT produkty vznikly pomocí konverze odpadní dřevní hmoty a slámy na syntézní plyn, majoritně složený z oxidu uhelnatého. Syntézní plyn byl vyčištěn od nežádoucích příměsí síry a další heteroatomů pomocí inovativní technologie membránové filtrace a následně byl konvertován pomocí nízkoteplotní Fischer–Troschovy syntézy uskutečněné v novém typu mikrostrukturovaného reaktoru dodaného Německou firmou INERATEC. FT produkt je výzkumný vzorek vzniklý v rámci mezinárodního evropského projektu COMSYN. [52] Jedním z cílů tohoto projektu je jakostní standardizace vyvíjených paliv odpovídající normě ČSN EN 15940 a dalších možnostech jejich začlenění do stávající distribuční sítě pohonných hmot.

Během tohoto pokusu byly použity taktéž pomocné chemikálie uvedené v tabulce 3.1.

*Tab. 3.1 Přehled použitých pomocných chemikálií*

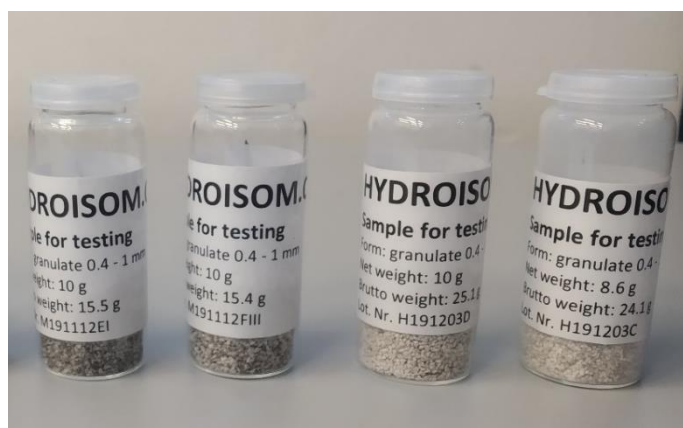
Chemikálie	Výrobce
Vodík 98,5 %	Unipetrol RPA
Dusík 98 %	Unipetrol PRA
Cyklohexan p.a.	Penta, a.s.
Toluen p.a	Penta, a.s.

*Zdroj: Autor*

### 3.2 Experimentální pokus katalytické hydroisomerace

Cílem tohoto pokusu bylo otestovat funkčnost hydroisomerace pomocí bezsirných katalyzátorů s obsahem 0,5 % hm platiny (Pt) na nosičích s různými poměry obsahu SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Na<sub>2</sub>O. Použité přesné poměry zastoupení v jednotlivých nosčích nejsou z důvodu utajené fáze výzkumu publikovány. Během tohoto pokusu byly tedy otestovány 4 rozdílné katalyzátory s označením A,B,C,D jsou zobrazeny na obrázku 3.1. Tyto katalyzátory byly připravené na míru surovině získané z Fischer–Troschova procesu s vysokým obsahem výševroucích n–alkanů. Vzorky hydroisomeračních katalyzátorů dodal komerční výrobce katalyzátorů. Tento pokus byl realizován v laboratořích Unipetrol výzkumně vzdělávacího centra, a.s. (UniCRE).

**Obr. 3.1** Testované katalyzátory

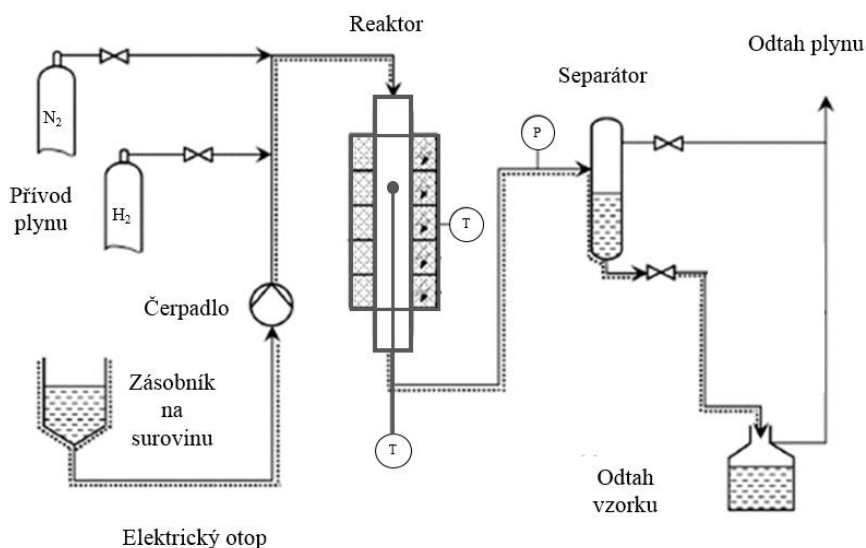


Zdroj: Autor

### Katalytická hydroisomerace

Testování funkčnosti katalytické hydroisomerace bylo provedeno na multi reaktorové testovací jednotce vyrobené francouzskou firmou VINCI Technologies. Jedná se laboratorní jednotku se samostatnými 6-ti průtočnými trubkovými reaktory s pevným katalytickým ložem. Pokus byl proveden na reaktoru č 2. viz obrázek 3.2.

**Obr. 3.2** Schéma reaktoru VINCI France



Zdroj: Autor

Nástřik suroviny byl prováděn pomocí pístového čerpadla ELDEX. Množství protékajícího vodíku bylo řízeno hmotnostně pomocí regulátoru BROOKS. Tlak v reaktoru byl řízen regulátorem tlaku BROOKS. V tabulce 3.2. jsou sepsány parametry VINCI reaktoru č.2. V reaktoru je umístěna termotrubka, do které se zavádí termosonda, použitá termosonda je opatřena jedním měřícím termočlánkem. Ve spodní části reaktoru je umístěna fritra (sítko)



oddělující katalytické lože od výstupu z rektoru. Katalytické lože bylo vyplněné směsí skládající se z testovaného katalyzátoru zředěným SiC. Hlava rektoru je opatřena elektrickým přehřevem.

**Tab. 3.2** Specifikace rektoru č.2 VINCI jednotky

<b>Označení pokusné aparatury</b>	VINCI 2
<b>Max. tlak zkuš./provoz [bar]</b>	200/190
<b>Vnitřní průměr rektoru [mm]</b>	8,5
<b>Průměr termosondy [mm]</b>	1,6
<b>Délka rektoru [mm]</b>	363
<b>Teplotní rozmez: [°C]</b>	0-500
<b>Média</b>	H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub>
<b>Průtok [l.hod<sup>-1</sup>]</b>	2; 100; 30
<b>Chlazení vstup/výstup</b>	ne/ano
<b>Ohřev vstup/výstup</b>	ano/ano
<b>Nástřík [g.hod<sup>-1</sup>]</b>	1-120

*Zdroj: tech. dokumentace multi reaktorové jednotky*

### Aktivace katalyzátoru

Po tlakové zkoušce (6,5 MPa), byla propláchnouta jednotka dusíkem a nastavena na tlak 3 MPa. Následně byla provedena kalibrace průtoku plynu vodíku (5,10,15 NL.hod<sup>-1</sup>), tvající 2 hod. Dále v proudu dusíku (50 NL.hod<sup>-1</sup>) byl reaktor vyhřán na 150 °C (100°C.hod<sup>-1</sup>) poté na 200 °C (15 °C.hod<sup>-1</sup>), tlak 3,5 MPa. Pak byl přepnut dusík za vodík 20NL.hod<sup>-1</sup> a nastavilo se zvyšování teploty v průtoku H<sub>2</sub> až na 400°C rychlostí: do 370°C (100 °C.hod<sup>-1</sup>) do 400 °C (15 °C.hod<sup>-1</sup>). Teplota byla ponechána na 400°C po dobu 4 hodin. Následně byl řízeným procesem reaktor ochlazen na počáteční reakční teplotu (tj. 270 °C). Poté byl zapnut ořev hlavy čerpadla na 80 °C a přehřev hlavy na rektoru na 120°C na celou dobu pokusu. Následně byl zahájen nástřík suroviny FT destilačního řezu (FT100).

### Provoz rektoru

Podmínky experimentu jsou uvedeny v tabulce 3.3. Reprezentativní kapalně a plynné vzorky byly odebírány každých 10 hod. a kapalně mezivzorky každé 2 hod. od změny tlaku a teploty.

**Tab. 3.3** Podmínky experimentu hydroisomerace

<b>Reakční teplota [°C]</b>	270; 280; 290; 300; 320; 330; 340
<b>Tlak [MPa]</b>	3,5; 4,5
<b>Nástřík suroviny [g.hod<sup>-1</sup>]</b>	6
<b>WHSV [h<sup>-1</sup>]</b>	1
<b>Průtok plynu [l.hod<sup>-1</sup>]</b>	10
<b>Ředěn katalyzátoru inertním materiálem [-]</b>	1:2 (SiC 0,2-0,5mm)
<b>Délka pokusu [dny]</b>	cca 6 dní

*Zdroj: Autor*

## Ukončení pokusu

Po odebrání posledního kapalného a plynného reprezentativního vzorku se zaměnil H<sub>2</sub> za N<sub>2</sub> (20 Nl.hod<sup>-1</sup>) snížilo se topení reaktoru na 80 °C, pozvolna se odtlakovala jednotka až na atmosférický tlak. Následně se zaměnila surovina za toluen a se zvýšením nástřiku (20 g.hod<sup>-1</sup>) po dobu 2 hodin. Během tohoto proplachu byl zcela vypnut ohřev. Následně byl zaměněn toluen za cyklohexan (20 g.hod<sup>-1</sup>) po dobu 2 hodin. Po proplachu se reaktor ponechal v proudění N<sub>2</sub> až do vysypání katalyzátoru z reaktoru.

## Vyhodnocení katalytické hydroisomerace

Jednotlivé vzorky, po provedení katalytické hydroisomerace, byly následně analyzovány pomocí plynového chromatografu Agilent 7890 A s FID detektorem, podrobná specifikace přístroje je uvedena v tabulce 3.4.

**Tab. 3.4** Podmínky plynové chromatografie

<b>Přístroj</b>	Plynový chromatograf Agilent 7890 A s FID detektorem
<b>Kolona</b>	HP-PONA 50 m x 200 μm x 0,5 μ
<b>Nosný plyn</b>	N <sub>2</sub>
<b>Teplotní program</b>	35 °C–5 min 35–300 °C–teplotní gradient 5 °C.min <sup>-1</sup> 300 °C–70 min
<b>Injektor</b>	Split 250:1, 250 °C
<b>Detektor</b>	250 °C
<b>Nástřík</b>	H <sub>2</sub> – 30 ml.min <sup>-1</sup> , vzduch–400 ml.min <sup>-1</sup> , N <sub>2</sub> – 5,6888 ml.min <sup>-1</sup> 0,5 μl

*Zdroj: Specifikace chromatografu*

Tyto analýzy měly primárně za cíl kvantitativně určit množství n–alkanů a i–alkanů, případně, dalších vzniklých uhlovodíkových sloučenin a tím blíže definovat podmínky funkčnosti isomerační reakce testovaných katalyzátorů s FT destilačním řezem jako surovinou.

Výsledky byly zpracované do tabulek obsažených v kapitole 4.1.

Pro potřeby výpočtu výtěžkové struktury byl vždy výsledný daný typ uhlovodíku detekovaný plynovým chromatografem s FID sečten do příslušných skupin uhlovodíků a následně sečten dle typu příslušné frakce. V případě výpočtu konverze byl použit vztah (3.1)

$$K = \frac{k_{po} - k_{ref.}}{k_{ref.}} * 100 \quad (3.1)$$

kde:

$K$  je výsledná koncentrace [%];

$k_{ref.}$  je koncentrace v referenčním vzorku [% hm.];

$k_{po}$  je koncentrace ve vzorku vzniklým po reakci [% hm.].

### 3.3 Příprava směsí FT destilačního řezu s fosilní motorovou naftou bez biosložky

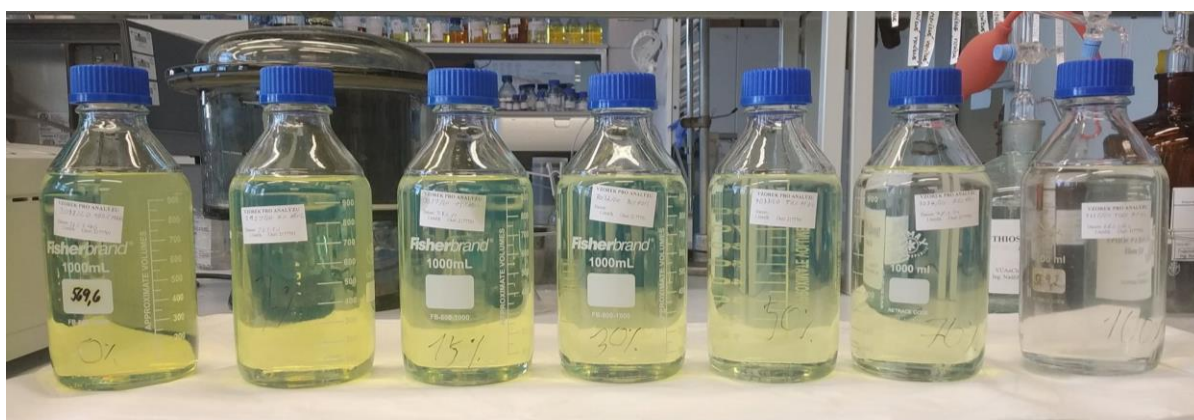
S přihlédnutím k výše uvedené hydroizomerační katalytické reakci vedoucí ke zlepšení nízkoteplotních parametrů FT destilačního řezu (dle bodu varu od 180–360 °C), byla uvažována také možnost využití Fischer–Tropschových produktů ve vznětových motorech ve směsi se zimní motorovou naftou bez biosložky.

Součástí této práce také bylo připravit směsi FT destilačního řezu (ozn. též FT100) se zimní motorovou naftou v různých poměrech objemového mísení viz obrázek 3.3. Tyto poměry jsou níže definovány. Pro laboratorní zkoušky byla použita motorová nafta odpovídající normě ČSN EN 590 bez obsahu FAME, dodaná firmou Čepro, a.s. Příprava směsí byla realizována v laboratořích Unipetrol výzkumně vzdělávacího centra, a.s. (UniCRE).

Pracovní označení připravených směsí je následující:

- NM100:** 100 % objemu motorové nafty;
- FT7:** 7 % obj. FT destilačního řezu 93 % obj. motorové nafty;
- FT15:** 15 % obj. FT destilačního řezu 85 % obj. motorové nafty;
- FT30:** 30 % obj. FT destilačního řezu 70 % obj. motorové nafty;
- FT50:** 50 % obj. FT destilačního řezu a 50 % objemu motorové nafty;
- FT70:** 70 % obj. FT destilačního řezu a 30 % objemu motorové nafty;
- FT100:** 100 % obj. FT destilačního řezu.

*Obr. 3.3 Připravené vzorky (zleva) motorové nafty, jejich směsí a FT destilačního řezu*



*Zdroj: Autor*

Naměřené hodnoty palivářských parametrů směsí představují vždy průměrnou hodnotu ze tří měření. Následně byl vyhodnocen vliv FT destilačního řezu 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 zkouška dle ČSN EN 3405, 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, stanovení síry dle ČSN EN ISO 20846.

### **Hustota**

Název normy: Hustota při 15 °C podle ČSN EN ISO 12185 Ropa a kapalné ropné výrobky–Laboratorní stanovení hustoty–Metoda oscilační U–trubice.

Podstata této laboratorní metody stanovení hustoty je následující. Stanovovaný vzorek se zahřeje na požadovanou teplotu odebere se injekční stříkačkou cca 4ml, vzorek se vstříkne do oscilační U–trubice (křemenné kapiláry) v takovém množství, aby trubice byla celá zaplněná a mohlo tak dojít k výpočtu oscilační periody. Přístroj pak automaticky vyhodnotí vzorek s přesností na čtyři desetinná místa.

Norma definuje metodu stanovení hustoty ropy a ropných produktů v rozsahu 600 kg.m<sup>-3</sup> až 1 100 kg.m<sup>-3</sup>, se kterými může být nakládáno při zkušební teplotě a tlaku jako s jednofázovými kapalinami, za použití hustoměru s oscilační U–trubicí.

Tato norma je použitelná pro kapaliny s libovolným tlakem par, pokud přijatá opatření zajišťují, že v průběhu manipulace se vzorkem a stanovení hustoty zůstane kapalina v jedné fázi, beze ztrát těkavých podílů a následných změn složení a hustoty.

### **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 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. Kinematická viskozita se pak vypočte podle vztahu (3.2):

$$\nu = C \cdot t \quad (3.2)$$

kde:

$\nu$  je kinematická viskozita při 40 °C [mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>];

$C$  je kalibrační konstanta viskozimetru [mm<sup>2</sup>.s<sup>-2</sup>];

$t$  je průměrná hodnota času průtoku [s].

Odchylka výsledku stanovení je  $\pm 1$  % hodnoty výsledku.

## **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 objemu s předepsanou teplotou pro daný objem.

Norma stanovuje laboratorní metodu stanovení destilační křivky ropných lehkých a středněvroucích paliv manuálním postupem a pomocí automatického zařízení. Shodnost výsledků obou metod srovnává a stanovuje jejich strannost.

## **Stanovení filtrovatelnosti na studeném filtru 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 parafinu, 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  $\pm 1$  °C.

## **Bod vzplanutí**

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

Bod vzplanutí, je nejnižší teplota zkušebního 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  $\pm 1$  °C.

Bod vzplanutí  $T_c$  převedený na standardní atmosférický tlak se vypočítá za použití rovnice (3.3):

$$T_c = T_0 + 0,25 \cdot (101,3 - p) \quad (3.3)$$

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.

### 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 na experimentálním motoru je nákladná a časově náročná. Pro výpočet je potřeba pomocí normalizovaných zkušebních metod určit hustotu při 15 °C a teploty, při kterých predestiluje 10 %, 50 %, 90 % objemu vzorku paliva s přepočtem na standardní atmosférický tlak. Výpočet se provádí podle následující rovnice (3.4):

$$CI = 45,2 + 0,0892 \cdot T_{10N} + (0,131 + 0,901B) \cdot T_{50N} + (0,0523 - 0,42B) \cdot T_{90N} + 0,00049 \cdot (T_{10N}^2 - T_{90N}^2) + 107B + 60B^2 \quad (3.4)$$

kde:

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

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

$$T_{10N} = T_{10} - 215; \text{ kde teplota } T_{10} \text{ je teplota při které predestiluje 10 \% obj. [°C];}$$

$$T_{50N} = T_{50} - 260; \text{ kde teplota } T_{50} \text{ je teplota při které predestiluje 50 \% obj. [°C];}$$

$$T_{90N} = T_{90} - 310; \text{ kde teplota } T_{90} \text{ je teplota při které predestiluje 90 \% obj. [°C].}$$

## **Stanovení nízkých obsahů síry**

Název normy: Stanovení nízkých obsahů síry podle ČSN EN ISO 20846 Ropné výrobky–Stanovení obsahu síry v motorových palivech–Metoda ultrafialové fluorescence

Tato norma určuje metodu zkoušení ultrafialové (UV) fluorescence pro stanovení obsahu síry v automobilových benzinech obsahujících kyslík do 3,7 % (m/m), včetně směsí automobilových benzinů s ethanolem až do 10 % (V/V), motorových naft bez i s obsahem methylesterů mastných kyselin (FAME) až do 10 % (V/V). Obsahy síry jsou v rámci této metody detekovatelné v rozsahu od 3 mg.kg<sup>-1</sup> do 500 mg.kg<sup>-1</sup>.

### 3.4 Návrh jednotky na samostatné zpracování FT produktů

Hlavním cílem rafinerií Unipetrolu je splnit směrnici evropské komise o obnovitelné energii II (REDII) a dosáhnout souladu snižování emisí CO<sub>2</sub>, tím, že uskuteční alespoň požadovaný minimální obsah obnovitelných zdrojů v dopravních palivech: „Ve 14 % podílu v dopravě, je i cíl pro pokročilá biopaliva vyráběná ze surovin uvedených v části A přílohy IX, převážně se jedná o odpadní suroviny. Podíl vyspělých biopaliv a bioplynu vyrobených ze surovin uvedených v části A přílohy IX je definován jako podíl konečné spotřeby energie v odvětví dopravy je nejméně 0,2 % v roce 2022, nejméně 1 % v roce 2025 a nejméně 3,5 % v roce 2030.“ [21] Všechna tato procenta jsou po dvojímu započítání za podmínek použití vhodných surovin určených pro jejich výrobu.

#### 3.4.1 Jednotka na samostatné zpracování FT produktů

Návrh této jednotky tedy vychází z předpokladu výroby 6 829 000 tun.rok<sup>-1</sup> pohonných hmot ve výrobních závodech Unipetrolu.

Následující tabulka 3.5 uvádí odpovídající 3 % hm. potřeby zpracování FT produktu v rafinerii a v souladu s požadavky splnění RED II v roce 2025 a do roku 2029, resp. 2030. 3 % hm. z celkové potřeby jsou použity také z důvodu úvahy o dodávce nebo ko-produkcí dalších alternativních paliv, jako je HVO, vodík, bioethanol, biobuthanol a FAME. Zároveň toto procento koresponduje se současným rozmezím vyvíjených technologií komerční výroby FT produktů s výrobní kapacitou v rozmezí 1000–5000 t.rok<sup>-1</sup>. [58]

**Tab. 3.5** Potřebné 3 % hm. množství FT produktů v souladu s REDII

rok	2025	2026	2027	2028	2029
Množství FT potřebného produktu [t.rok <sup>-1</sup> ]	1024	1564	2284	2914	3585

Zdroj: Autor

Současná legislativa stanovuje pokutu ve výši 40 Kč.l<sup>-1</sup> nedodaného obnovitelného paliva a 10 Kč.kg<sup>-1</sup> CO<sub>2</sub> nad limit. V Návrhu jednotky se počítá s následujícím rozložením FT produktů uvedeným v tabulce 3.6.

**Tab. 3.6** Výtěžková struktura FT produktů vzniklých v projektu COMSYN

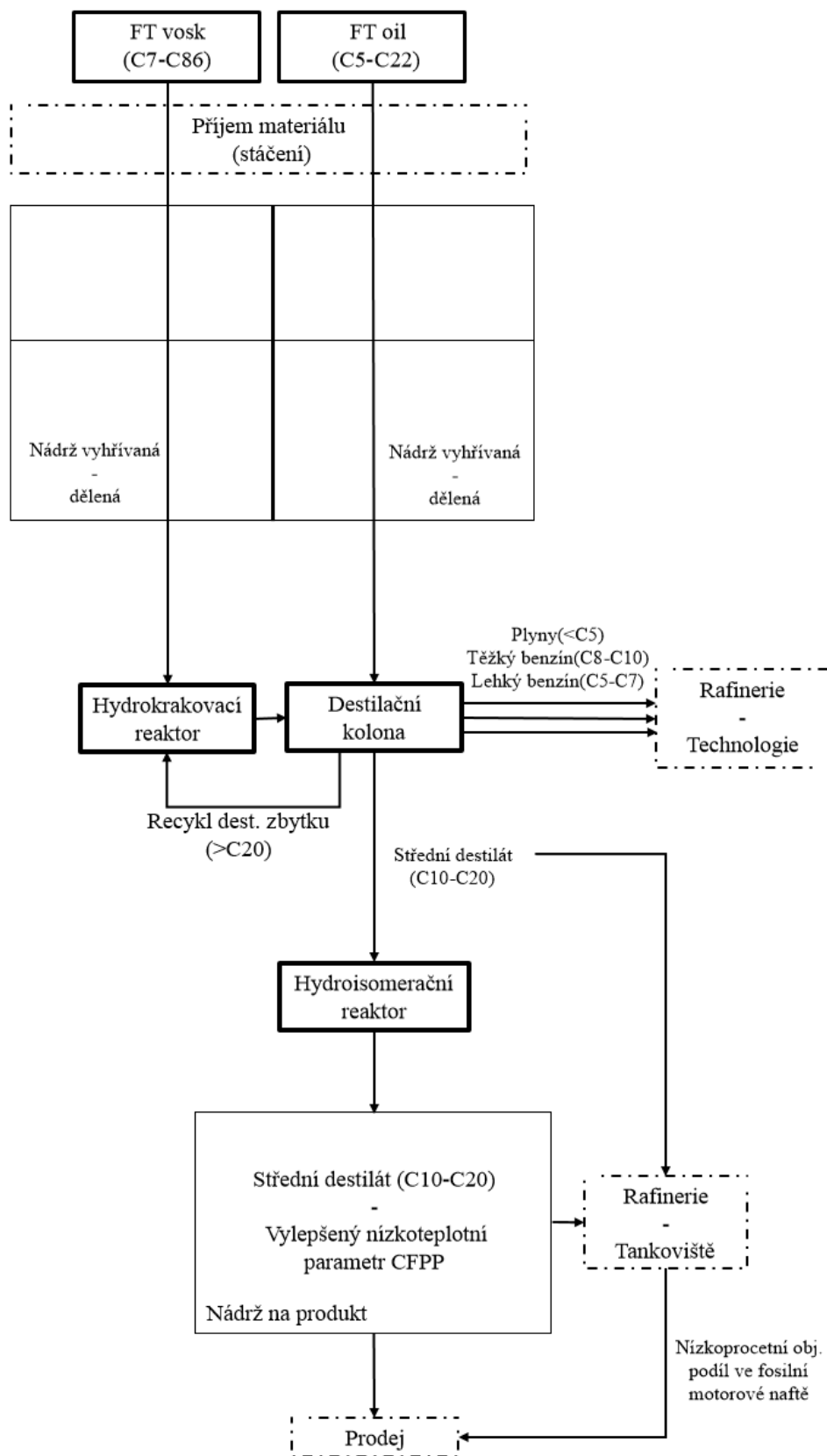
		FT oil (C <sub>5</sub> -C <sub>22</sub> )	FT vosk (C <sub>7</sub> -C <sub>86</sub> )
Celkem	[% hm.]	100	100
Frakce benzínu	[% hm.] (<C <sub>10</sub> )	49	2
Frakce motorové nafty	[% hm.] (C <sub>10</sub> -C <sub>20</sub> )	51	37
Frakce >360 °C	[% hm.] (>C <sub>20</sub> )	0	61

Zdroj: Autor



Na obrázku 3.4 je zobrazeno modelové schéma návrhu provozu jednotky pro pracování FT produktů.

**Obr. 3.4** Modelové schéma návrhu provozu jednotky pro pracování FT produktů



Zdroj: Autor

Výroba je zaměřena hlavně na produkci středních destilátů, tedy alternativně k fosilní motorové naftě. To ovšem neznamená, že by lehké frakce nebyly zužitkovány, vzhledem k jejich minoritnímu zastoupení, se jeví jako nejvhodnější je spolupracovat v technologiích pro zušlechťení fosilních benzinových frakcí, jedná se o isomeraci benzínu ( $C_5-C_7$ ) a kontinuální katalytický reforming ( $C_8-C_{10}$ ).

### **3.4.2 Stanovení investičních nákladů**

#### **Investiční zdroje**

Jako všechno ostatní zařízení provozu bude firma hradit ze svých zdrojů bez využití jakékoliv dotace či úvěru. Investice do technologie, dle kalkulace firmou XY, činí 38 400 000 Kč.

#### **Variabilní náklady**

Variabilní náklady jsou závislé na předpokládaném zpracovávaném objemu FT produktu a vlastním provozu technologie. Do variabilních nákladů spadají náklady na suroviny, spotřebu energie, nákup potřebných technických plynů a manipulaci s přijmutím FT produktem. Tyto položky jsou vypočteny ze závislosti na množství zpracovávaného FT produktu.

Nákup vstupního materiálu, tedy FT produktu, je stanoven na  $1,57 \text{ EUR.kg}^{-1}$  materiálu. Náklady na energie jsou stanoveny dle daných tarifních hodnot areálu rafinérie. Zatížení jednotky se může měnit, je počítáno na cca 300 dní provozu za rok. Součástí těchto nákladů je i další spotřeba energie celkem 2500 kWh., jedná se o osvětlení provozní jednotky a zázemí pro operátory. Cena kWh je stanovena na 4,1 Kč.

Jako doplněk pro manipulaci s IBC kontejnery s FT produkty se využívá jeden vysokozdvíhací vozík. Vozidlo disponuje vznětovým motorem. Cena nafty v se pohybuje kolem  $29,40 \text{ Kč.l}^{-1}$ . Vysokozdvíhací vozík má průměrnou spotřebu  $2 \text{ l.h}^{-1}$ , maximální možná účinnost je až  $9 \text{ t.h}^{-1}$  přepravovaného materiálu na vzdálenosti v prostoru jednotky, z čehož vyplývá využití 606 hodin a náklady na údržbu 50 000 Kč.

#### **Fixní náklady**

Fixní náklady nejsou oproti variabilním nákladům závislé na předpokládaném objemu zpracovávaného materiálu. Součástí fixních nákladů jsou náklady na opravy a údržbu provozu, mzdové náklady, pojištění jednotky, odpisy a ostatní náklady.

Náklady spojené s opravami a údržbou provozní jednotky slouží k zajištění kontinuálního provozu bez větší odstávky, která by znamenala nejen finanční ztrátu, ale také možné rozhození materiálových toků provázaných v technologii výroby paliv v rafinérii. Ročně se platí poplatek 120 000 Kč za údržbu a servis přívodního potrubí a jejich hnacích prvků. Jelikož je tato provozní jednotka nová a spadá pod záruční lhůtu, na něj se náklady na údržbu tedy nevztahují.

Mzdové náklady jsou uvedeny v tabulce 3.7 pro 2 operátory, Strojníka pro manipulačních zařízení, technologa jednotky a laboranta pro rutinní analýzy produktů.

**Tab. 3.7** Tabulka mezd

Pracovní pozice	Měsíční superhrubá mzda [Kč]	Roční superhrubá mzda s odvody SPZP [Kč]
Operátor (2x)	67 000	804 000
Strojník	37 520	450 240
Technolog	46 766	561 192
Laborant	33 500	804 000
<b>Celkem:</b>	<b>184 786</b>	<b>2 619 432</b>

Zdroj: Autor

### Odpisový plán

Investice do technologie samostatného zpracování FT produktů spadá do 3. odpisové skupiny. Zařízení se bude odepisovat rovnoměrně po dobu 10–ti let s bez navýšení v 1. roce.

Odpisový plán investice je shrnut v tabulce 3.8.

**Tab. 3.8** Odpisový plán investice za technologii

Rok	Sazba [%]	Odpis [Kč]	Zůstatková cena [Kč]
2020	5,50	2 112 000	36 288 000
2021	10,50	4 032 000	32 256 000
2022	10,50	4 032 000	28 224 000
2023	10,50	4 032 000	24 192 000
2024	10,50	4 032 000	20 160 000
2025	10,50	4 032 000	16 128 000
2026	10,50	4 032 000	12 096 000
2027	10,50	4 032 000	8 064 000
2028	10,50	4 032 000	4 032 000
2029	10,50	4 032 000	0

Zdroj: Autor

Mezi dalšími položkami fixních nákladů je pojištění, které ročně činí 200 000 Kč a ostatní provozní náklady (OOPP, kancelářské potřeby a spotřební materiál) činí 50 000 Kč.

### Bilance nákladů a výnosů

Bilance výnosů a nákladů viz tabulka 3.9, vychází z faktu dodržení legislativního nařízení Evropské unie a podle plánovaných technologických možností. Důležitou zde hraje faktor pokuty 40 Kč.l<sup>-1</sup> nedodaného obnovitelného paliva. Z této úvahy plyne, že pro rafinerii bude technologie výhodná v moment, pokud budou celkové náklady menší nebo alespoň stejné jako pokuta za nedodané množství biopaliva na trh. Cena za prodej 1l paliva je modelově uvažována na 15 Kč, tedy cenu motorové nafty bez spotřební daně.

## Celkové náklady

Výpočet Celkových nákladů spočívá v součtu všech variabilních a fixních nákladů. Pro tento případ byla ještě navíc k celkovým nákladům přičtena výše ušetřené pokuty za nedodané množství vyrobeného produktu, tedy alternativního paliva. Pokud by tato technologie nebyla vůbec postavena, tak by společnost musela danou částku za nedodané množství paliva zaplatit.

## Výsledek hospodaření

Výsledek hospodaření je rozdíl výnosů z prodeje a celkových nákladů, čistý zisk je zisk snížený o 19 % daně z příjmů. Spotřební daň za vyrobené PHM není započítána, vzhledem ke 100 % zvýhodnění alternativního paliva až do roku 2030.

## Cashflow

Cashflow se v prvním roce vypočítá jako součet zisku a odpisů, od kterých se odečte cena do investovaného vybavení. Pro další roky se Cashflow vypočte jako součet zisku a odpisů.

## Diskontované Cashflow

Diskontované Cashflow se vypočítá jako součet Cashflow s diskontovaným Cashflow z minulého roku, v prvním roce tedy Cashflow 0.

*Tab. 3.9* Bilance výnosů a nákladů

	2025	2026	2027	2028	2029
<b>Výnosy z prodeje [Kč]</b>	<b>15 555 371</b>	<b>23 755 141</b>	<b>34 688 774</b>	<b>44 255 703</b>	<b>54 443 799</b>
Náklad surovin [Kč]	33 433 760	51 057 840	74 557 920	95 120 490	117 018 159
<b>Variabilní náklady</b>					
Náklady na energie [Kč]	1 875 660	2 344 575	3 157 156	4 735 734	5 470 675
Náklady na spotřební plyn	1 872 000	1 965 600	2 003 040	2 021 760	2 040 480
Doprava a manipulace [Kč]	89 200	89 200	89 200	89 200	89 200
<b>Fixní náklady</b>					
Odpisy [Kč]	2 112 000	4 032 000	4 032 000	4 032 000	4 032 000
Údržba a opravy [Kč]	120 000	120 000	120 000	120 000	120 000
Mzdové náklady [Kč]	2 619 432	2 619 432	2 619 432	2 619 432	2 619 432
Pojištění techniky [Kč]	200 000	200 000	200 000	200 000	200 000
Ostatní náklady [Kč]	50 000	50 000	50 000	50 000	50 000
<b>Náklady celkem [Kč]</b>	<b>42 372 052</b>	<b>62 478 647</b>	<b>86 828 748</b>	<b>108 988 616</b>	<b>131 639 946</b>
Množství produktu [kg]	921 915	1 407 888	2 055 888	2 622 888	3 226 703
Množství produktu [l]	1 037 025	1 583 676	2 312 585	2 950 380	3 629 587
<b>Úspora za nezaplacenou pokutu</b>	<b>41 480 990</b>	<b>63 347 042</b>	<b>92 503 397</b>	<b>118 015 208</b>	<b>145 183 465</b>
Rozdíl mezi pokutou a náklady [Kč]	-891 062	868 394	5 674 649	9 026 592	13 543 519
<b>Hospodářský výsledek [Kč]</b>	<b>14 664 309</b>	<b>24 623 535</b>	<b>40 363 422</b>	<b>53 282 295</b>	<b>67 987 318</b>
Daň z příjmů (19 %) [Kč]	2 786 219	4 678 472	7 669 050	10 123 636	12 917 590
<b>Čistý zisk [Kč]</b>	<b>11 878 091</b>	<b>19 945 063</b>	<b>32 694 372</b>	<b>43 158 659</b>	<b>55 069 728</b>
<b>CashFlow [Kč]</b>	<b>-21 623 691</b>	<b>23 977 063</b>	<b>36 726 372</b>	<b>47 190 659</b>	<b>59 101 728</b>
Diskontované CashFlow [Kč]	-21 623 691	2 353 373	39 079 745	86 270 403	145 372 131

Zdroj: Autor

### 3.4.3 Posouzení ekonomické efektivity investice

Následující posouzení bylo provedeno pomocí funkcí v programu Excel.

### Čistá současná hodnota

Čistá současná hodnota (ČSH) je metoda, která vyjadřuje současnou hodnotu budoucích peněžních toků a případného současného výdaje. Používá se jako kritérium pro hodnocení výnosnosti investičních projektů. Úroková diskontní sazba je aktuálně kolem 5 %. ČSH je vyjádřena vztahem (3.5):

$$\check{S}H = \sum_{k=1}^M \frac{CF_k}{(1+i)^k} - PC \quad (3.5)$$

kde:

$M$  je počet let provozu investice [-];

$k$  je počet let [-];

$i$  je úroková sazba [%];

$CF_k$  je CashFlow v  $k$ -tém roce [Kč];

$PC$  je pořizovací cena [Kč].

Čistá současná hodnota investice po 5 letech je 110 650 080 Kč.

### Index rentability

Index rentability je poměr současné hodnoty Cashflow k investičním výdajům. Pokud je index rentability  $>1$ , tak je investice vhodná. Index rentability je vyjádřen vztahem (3.6):

$$IR = \frac{\check{S}H}{PC} \quad (3.6)$$

kde:

$\check{S}H$  je čistá současná hodnota [Kč];

$PC$  je pořizovací cena [Kč].

Index rentability investice je 2,88.

### Doba návratnosti investice

Doba návratnosti investice vyjadřuje čas, za jaké období peněžní příjmy z investice vyrovnají počátečním investičním nákladům. Doba návratnosti se pohybuje mezi prvním a druhým. Doba návratnosti investice je vyjádřena vztahem (3.7):

$$DN_3 = \frac{PC - dCF_2}{\frac{dCF_3 - dCF_2}{12}} \quad (3.7)$$

kde:

$PC$  je pořizovací cena [Kč];

$dCF$  je diskontovaný Cashflow [Kč].

Doba návratnosti investice činí 1,88 roku.

### Vnitřní výnosové procento

Metoda vnitřního výnosového procenta hledá takovou úroveň diskontní míry, která zajistí, že současná hodnota očekávaných peněžních toků bude stejná jako počáteční výdaj na investici.

Vnitřní výnosové procento je vyjádřeno vztahem (3.8):

$$VVP = i_1 + \frac{\dot{c}_{SH_9}}{\dot{c}_{SH_9} + |\dot{c}_{SH_{36}}|} \cdot (i_2 - i_1) \quad (3.8)$$

Pomocí metody iterace bylo stanoveno vnitřní výnosové procento na 64,92 %.

## 4 Výsledky a jejich vyhodnocení

V této kapitole jsou shrnuty výsledky z pokusu katalytické hydroisomerace, výsledky vyhodnocení směsí Fischer–Tropschova destilačního řezu (dle bodu varu od 180–360 °C) s fosilním palivem a v závěru je provedeno posouzení ekonomické efektivity investice.

### 4.1 Katalytická hydroisomerace

Výsledky katalytické hydroisomerace byly zpracovány z pohledu zastoupení uhlovodíků v kapalném produktu ku surovině v procentuálního hmotnostního zastoupení, a poté z pohledu celkové konverze. Ze všech druhů identifikovaných uhlovodíků byly vybrány n–alkany, i–alkany a alkeny. Tyto uhlovodíky pak byly rozřazeny dle rozdělení zastoupení bodu varu ve frakci benzínu a motorové nafty. Jednotlivé druhy uhlovodíků ve vybraných frakcích reprezentují klíčové vlastnosti pro vyhodnocení pokusu. Z každého testu 4 katalyzátorů bylo vybráno 6 vzorků. Tyto vzorky byly následně posouzeny z pohledu procentuálního hmotnostního zastoupení ve frakci motorové nafty. Dále byl pro výběr vzorků klíčový obsah i–alkanů, n–alkanů a krakovaných podílů. V tabulce 4.1 jsou uvedeny pro všechny 4 katalyzátory výsledky 6 vybraných vzorků vzniklých za různých reakčních podmínek. Výtěžek produktů je definován jako hmotnostní procento získaných produktů na výstupu z reaktoru bez zohlednění hmotnosti nekonvertovaného zdroje.

*Tab. 4.1 Zastoupení uhlovodíků v referenčním vzorku a v kapalném produktu*

Kat.		A			B			C			D			
Tlak		3,5	4,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	4,5	3,5	3,5	
Teplota		270	270	290	270	320	330	270	320	330	270	280	290	
Ozn. vzorku		FT100	1,1	1,3	3,2	1,1	5,2	6,2	1,1	5,2	6,2	1,3	2,2	3,2
Zastoupení uhlovodíků v referenčním vzorku a v kapalném produktu [% hm.]														
Frakce benzínová	nC5–nC10	6,10	8,46	8,79	15,60	4,30	5,70	5,60	4,20	5,50	5,37	5,10	7,10	8,00
	iC5–iC10	0,17	28,00	14,10	77,40	12,40	2,50	2,10	11,00	1,70	0,94	6,10	19,70	50,90
	C5=–C10=	1,18	0,13	0,03	0,47	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,05	0,26
	<b>Σ</b>	<b>7,45</b>	<b>36,59</b>	<b>22,92</b>	<b>93,47</b>	<b>16,70</b>	<b>8,20</b>	<b>7,70</b>	<b>15,20</b>	<b>7,21</b>	<b>6,31</b>	<b>11,21</b>	<b>26,85</b>	<b>59,16</b>
Frakce motorové nafty	nC11–nC21	75,7	25,53	34,21	1,26	79,90	84,60	85,60	81,80	83,70	87,90	54,18	23,80	7,80
	iC11–iC21	1,30	32,00	36,00	4,00	2,90	5,80	5,50	2,50	7,50	4,80	27,10	38,28	26,70
	C11=–C21=	12,74	4,22	4,65	1,07	0,05	0,39	0,30	0,03	0,41	0,18	2,91	5,62	4,65
	<b>Σ</b>	<b>89,74</b>	<b>61,75</b>	<b>74,86</b>	<b>6,33</b>	<b>82,85</b>	<b>90,79</b>	<b>91,40</b>	<b>84,33</b>	<b>91,61</b>	<b>92,88</b>	<b>84,19</b>	<b>67,70</b>	<b>39,15</b>

*Zdroj: Autor*

Na základě vyhodnocení tabulky 4.1 byl pak vybrán vzorek od každého katalyzátoru, tedy ten s nejlepším poměrem vzniklých i–alkanů n–alkanů, vzniklých krakovaných podílů a procentuálního hmotnostního zastoupení ve frakci motorové nafty ku referenčnímu vzorku. Vybrané vzorky jsou vyznačeny šedivým podbarvením.

Pro tyto čtyři vybrané vzorky pak byla vypočítána konverze v procentech. Výsledky konverze jsou uvedeny v následující tabulce 4.2.

**Tab. 4.2** Vypočtená konverze vybraných vzorků

<b>Kat.</b>		<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>
<b>Tlak</b>		4,5	3,5	3,5	4,5
<b>Teplota</b>		270	320	320	270
<b>Ozn. vzorku</b>		1,3	5,2	5,2	1,3
<b>Konverze [%]</b>					
<b>Frakce benzínová</b>	nC5-nC10	44,10	-6,56	-9,84	-16,39
	iC5-iC10	8194,12	1370,59	900,00	3488,24
	C5=-C10=	-97,46	-100,00	-99,15	-99,15
<b>Frakce motorové nafty</b>	nC11-nC21	-54,81	11,76	10,57	-28,43
	iC11-iC21	2669,23	346,15	476,92	1984,77
	C11=-C21=	-63,50	-96,94	-96,78	-77,18

*Zdroj: Autor*

Protože se jedná o celkové součty skupin uhlovodíků, nikoliv přesných typů uhlovodíků. Musela být rozlišena kladná (+) a záporná konverze (-). Znaménko (-) znamená, že z celkového původního množství v referenčním vzorku FT100, daná skupina uhlovodíků v součtu ubyly. Znaménko (+) znamená, že z celkového původního množství v referenčního vzorku FT100, daná skupina uhlovodíků v součtu přibyla.

Jako nejvhodnější byl vyhodnocen vzorek katalyzátoru D, provozován při teplotě 270 °C a tlaku 4,5 MPa. Tento katalyzátor nemá sice nejvyšší isomerační schopnost, ale má nevyšší výtěžek v oblasti frakce motorové nafty. oproti katalyzátoru A, má tento katalyzátor nižší schopnost krakování do benzínových frakcí.

Katalyzátor A provozován taktéž při teplotě 270°C. tlaku 4,5 MPa, byl vybrán jako druhý nejvhodnější, z důvodu k téměř 23 % hm. výtěžku benzínových frakcí. Bylo by vhodné tento katalyzátor následně otestovat za nižších reakčních teplot.

Katalyzátory B a C, provozovány při teplotě 320 °C a tlaku 3,5 MPa, nevykazují značné isomerační schopnosti pro oblasti frakcí motorové nafty. Katalyzátor C má isomerační schopnost jen o cca 2 % lepší, jak katalyzátor B. V porovnání s katalyzátory A a D je jejich isomerační schopnost nízká.



## 4.2 Směsi FT dieselové frakce s fosilním palivem

V následující tabulce 4.3 je uveden souhrn naměřených hodnot z jednotlivých zkoušek dle ČSN EN 590 „Motorová paliva–Motorové nafty. Technické požadavky a metody zkoušení“. Zde je důležité zmínit, že vzorek FT100 odpovídá normě ČSN EN 15940 „Motorová paliva–parafinické motorové nafty získané syntézou nebo hydrogenací parafinické motorové nafty“ a v ní uvedené třídě A, tedy parafinické motorové naftě, s vysokým cetanovým číslem.

**Tab. 4.3** Souhrn naměřených hodnot

ozn.	MN100	FT7	FT15	FT30	FT50	FT70	FT100
<b>Destilační křivka [°C]</b>							
<b>0</b>	171	173	175	178	181	185	190
<b>5</b>	194	194	196	197	199	200	204
<b>10</b>	202	202	203	204	205	206	207
<b>20</b>	217	217	217	215	214	213	213
<b>30</b>	232	230	229	227	224	221	219
<b>40</b>	248	245	243	239	234	230	226
<b>50</b>	262	260	257	251	245	240	234
<b>60</b>	277	275	272	265	258	252	243
<b>70</b>	293	290	288	281	273	266	255
<b>80</b>	310	308	306	300	292	283	270
<b>90</b>	334	332	331	325	318	309	292
<b>95</b>	352	350	351	346	341	332	314
<b>100</b>	361	360	357	355	349	342	323
<b>-5</b>	0	7	15	30	50	70	100
<b>Hustota [při 15 °C, kg.m<sup>-3</sup>]</b>							
	833,82	829,11	823,96	813,9	800,63	787,38	767,26
<b>Kinematická viskozita [při 40 °C, mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>]</b>							
	2,53	2,47	2,39	2,27	2,15	2,05	2,01
<b>Bod vzplanutí [°C]</b>							
	79	78	77	75	73	71	77
<b>Síra [mg.kg<sup>-1</sup>]</b>							
	7,7	6,4	6,1	5,2	4,2	2,4	0
<b>CFPP [°C]</b>							
	-28	-20	-20	-17	-14	-12	-8
<b>Cetanový index [-]</b>							
	51,3	53,2	54,4	57,3	61,9	67,2	77,4

*Zdroj: Autor*

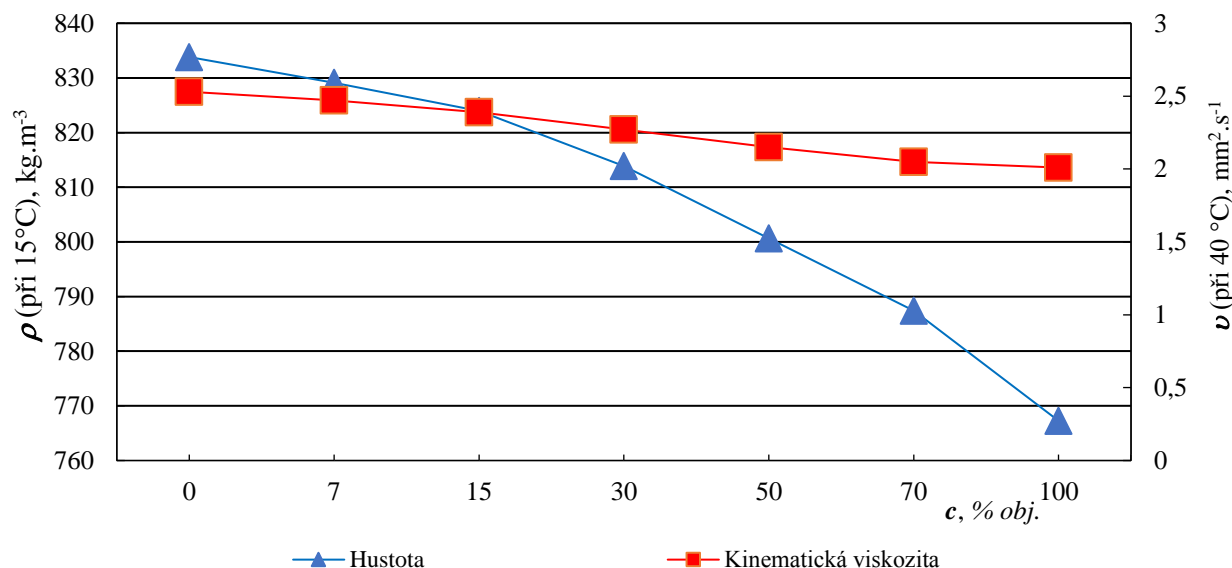
### Hustota a kinematická viskozita

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, a proto musí být vždy uveden i její teplotní údaj. Požadavek normy ČSN EN 590 definován intervalem 820–845 kg.m<sup>-3</sup> při teplotě 15 °C.

Například velikost kapiček vstříkovaného paliva do spalovacího prostoru, je ovlivněna nejen hustotou, ale také kinematickou viskozitou. Kinematická viskozita charakterizuje vnitřní tření, závislé na přitažlivých silách mezi jednotlivými částicemi. Nízká kinematická viskozita je signálem, že by mohla být nedostatečná mazivost.

Mazivost může být zlepšena dodatečnou aditivací. Požadavek kinematické viskozity dle normy ČSN EN 590 je v intervalu 2,0–4,5 mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> při teplotě 40 °C. Na obrázku 4.1 je znázorněna hustota a kinematická viskozita motorové nafty, FT dieselového řezu a jejich směsí.

**Obr. 4.1** Hustota a kinematická viskozita motorové nafty, FT dieselového řezu a jejich směsí



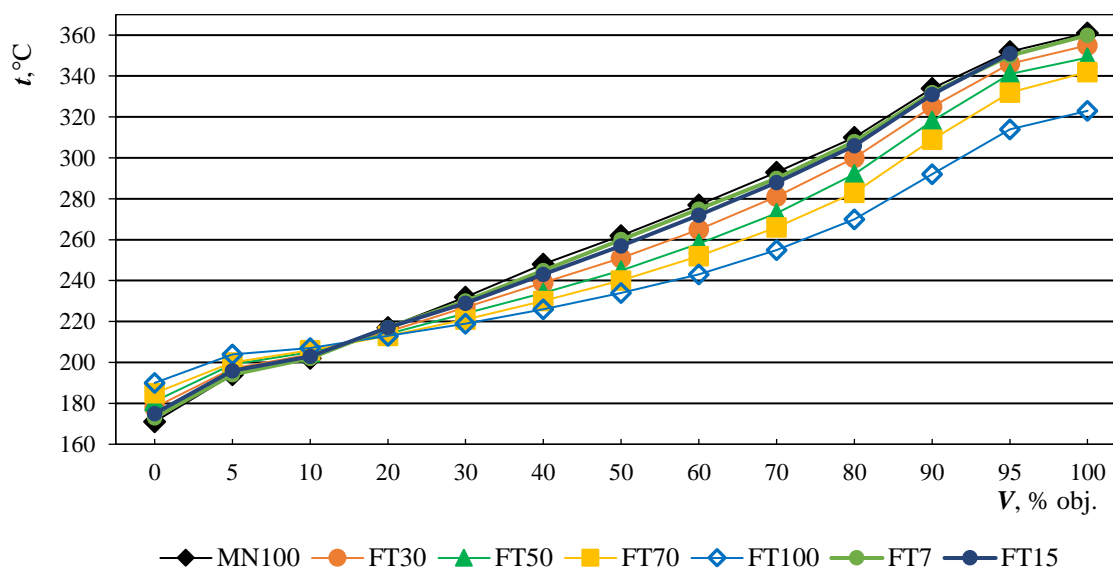
*Zdroj: Autor*

Na obrázku 4.1 je na vodorovné ose x uveden obsah FT destilačního řezu v % obj., na hlavní ose y je uvedena hustota při teplotě 15 °C v kg.m<sup>-3</sup>, na vedlejší ose y je znázorněna kinematická viskozita při teplotě 40°C v mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. Z obrázku 4.1 je patrné, že hustota s rostoucí koncentrací FT destilačního řezu ve směsi klesá. To je dáno parafinickým charakterem FT destilačního řezu s vyšším obsahem vodíku, než má motorová nafta. Směsi FT7 a FT15 splňují svou limitní hodnotou hustoty požadavky normy ČSN EN 590. Výšeprocentní směsi FT30, FT50 a FT70 nespĺnily normované limity. Nízká hustota naopak nabízí možnost přimíchávání FT destilačního řezu do motorových naft s vyšším obsahem těžších frakcí. Naopak normované limity kinematické viskozity nespĺňuje pouze vzorek FT100.

## Destilační křivka

Destilační křivka pomocí je stanovena pomocí normované destilační aparatury. Tento test je stěžejní pro posuzování kvalitativních a kvantitativních parametrů paliva. Destilační křivka určuje objemové procento paliva, které se předestiluje do určité teploty destilace. Pomocí této zkoušky lze určit, teplotní rozmezí uhlovodíkových frakcí obsažené ve vzorku, případně i další složky. Pomocí této zkoušky lze určit nejen kontaminaci níževroucími podíly. Destilační křivka těchto několik důležitých teplot. První teplota se jmenuje začátek destilace, který se řídí požadavkem na dostatek zastoupení níževroucích frakčních podílů z důvodu vhodného načasování počátku hoření ve spalovacím prostoru motoru. Druhá teplota se jmenuje padesátiprocentní bod (T50), který představuje hodnotu teploty, při které předestiluje 50 % obj. paliva, také známá jako „teplota středního bodu varu“, na tento bod je pak vázáno množství vzduchu pro dokonalé spalování. Pokud tento bod vzroste o teplotu 30 °C, vzroste nárok na objem vzduchu pro spalování o 12 %. Další důležitá teplota je 250 °C, při této teplotě může být maximálně 65 % předestilovaného objemu. Předposlední důležitá teplota je 350 °C kdy se musí předestilovat minimálně 85 % předestilovaného objemu. Poslední teplota je teplota konce destilace max. 360 °C, která určuje, zda-li palivo neobsahuje vyšší množství výševroucích těžších frakčních podílů. Při této skutečnosti dochází k horší atomizaci ve spalovacím prostoru a tím, také k nedokonalému spalování. Na obrázku 4.2 je znázorněn graf průběhu destilačních křivek motorové nafty, FT destilačního řezu a jejich směsí.

**Obr. 4.2** Graf průběhu destilačních křivek motorové nafty, FT destilačního řezu a jejich směsí

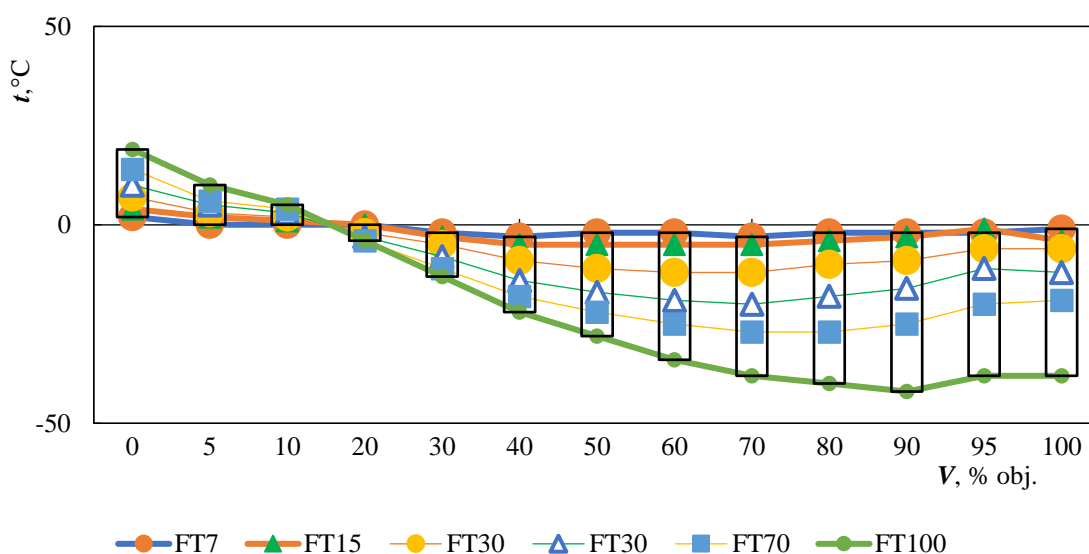


Zdroj: Autor

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 přídavek FT destilačního řezu neovlivňuje výrazně začátek destilace nafty. Tato zkouška potvrzuje nepřítomnost níže vroucích uhlovodíků, takže by nemělo dojít k poškození pohyblivých součástí palivové soustavy. Výsledkem jejich přítomnosti je zhoršení mazacích schopností paliva. Přídavek FT destilačního řezu má za následek větší zakřivení destilační křivky. Na obrázku 4.3 je znázorněna změna v destilační křivce směsných paliv FT destilačního řezu ve srovnání s čistou minerální motorovou naftou

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



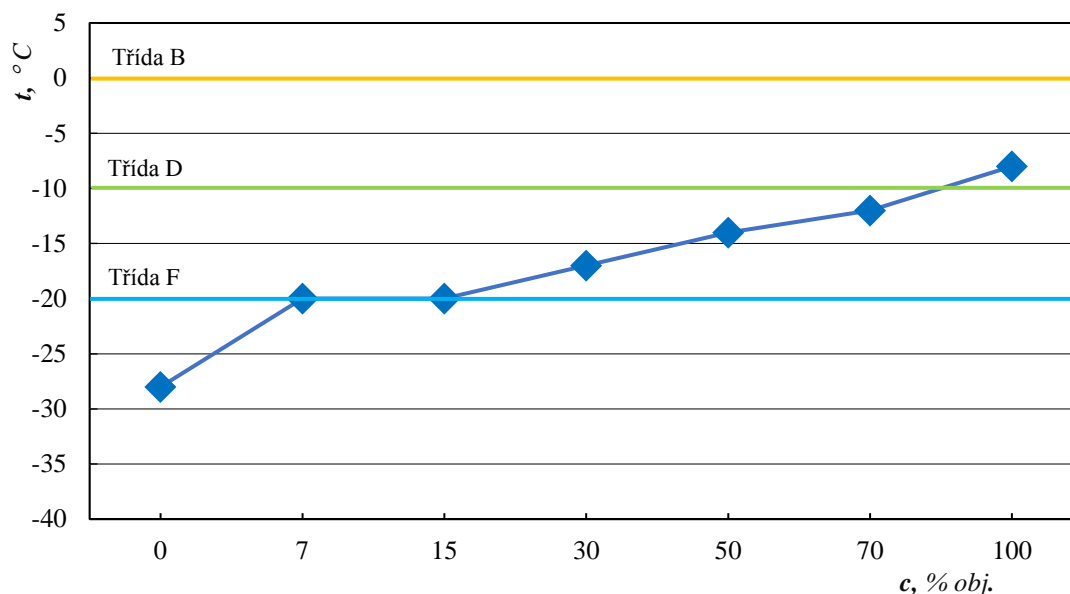
Zdroj: Autor

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

## Stanovení filtrovatelnosti na studeném filtru CFPP

Přidávání FT destilačního řezu do motorové nafty negativně ovlivňuje teplotu ztráty filtrovatelnosti (CFPP). Norma ČSN EN 590 stanovuje teplotu 0 °C jako maximální hodnotu pro letní motorovou naftu, teplotu -10 °C pro přechodovou naftu a teplotu -20 °C pro zimní motorovou naftu třídy F. Na obrázku 4.4 je znázorněn vliv přídatku FT destilačního řezu v závislosti na nízkoteplotní vlastnosti.

**Obr. 4.4** CFPP minerální motorové nafty, FT destilačního řezu a jejich směsí



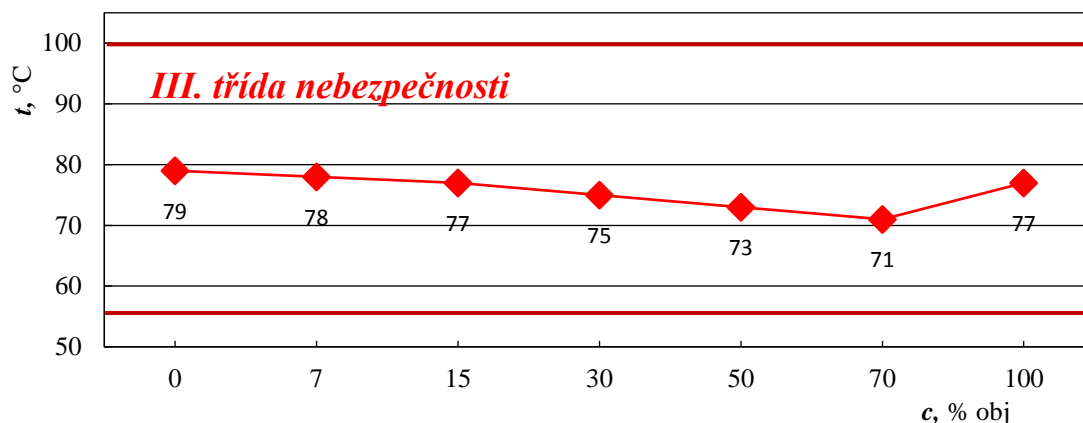
*Zdroj: Autor*

Obrázek 4.4 znázorňuje poklesy teplot s rostoucím přídatkem FT destilačního řezu. Na ose x je uveden obsah FT destilačního řezu v % obj., na ose y je uvedena teplota ve °C. Přídavek FT destilačního řezu do motorové nafty nepříznivě ovlivňuje nízkoteplotní vlastnosti, které jsou v případě směsi FT7 a FT15 na hranici pro zimní motorové nafty třídy F.

## Bod vzplanutí

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. Na obrázku 4.5 jsou znázorněny body vzplanutí motorové nafty, FT destilačního řezu a jejich směsí.

**Obr. 4.5** Body vzplanutí motorové nafty, FT destilačního řezu a jejich směsí



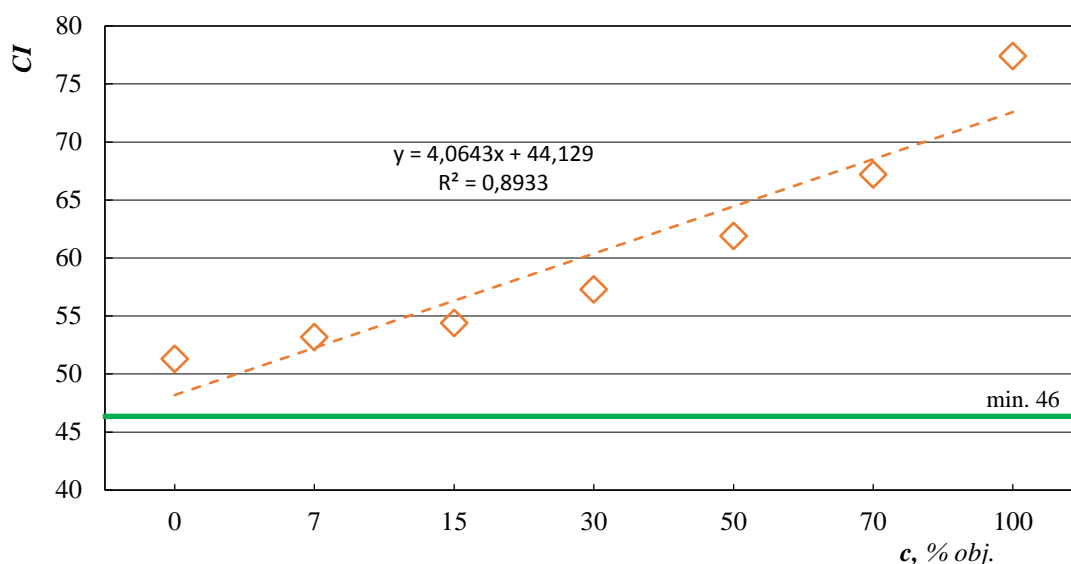
*Zdroj: Autor*

Na obrázku 4.5 je znázorněn pokles teploty bodu vzplanutí s vzrůstajícím obsahem FT destilačního řezu. Na ose x je uveden obsah FT destilačního řezu 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 FT destilačního řezu. Naměřené hodnoty bodu vzplanutí však při těchto hodnotách nemají vliv na chod vznětového motoru, ale pouze poukazují na vyšší bezpečnost při manipulaci.

## Cetanový index

Z důvodu poměrné náročnosti zkoušky cetanového čísla, byl zaveden jako charakteristika schopnosti vznícení cetanový index. Cetanový index, 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. Cetanový index, který je možné stanovit na základě výpočtu z výsledků laboratorních zkoušek hustoty a destilace. Dle ČSN EN 590 je hodnota cetanového indexu pak 46 jednotek. Na obrázku 4.6 jsou znázorněny hodnoty cetanového indexu motorové nafty, FT destilačního řezu a jejich směsí.

**Obr. 4.6** Hodnoty cetanového indexu motorové nafty, FT destilačního řezu a jejich směsí



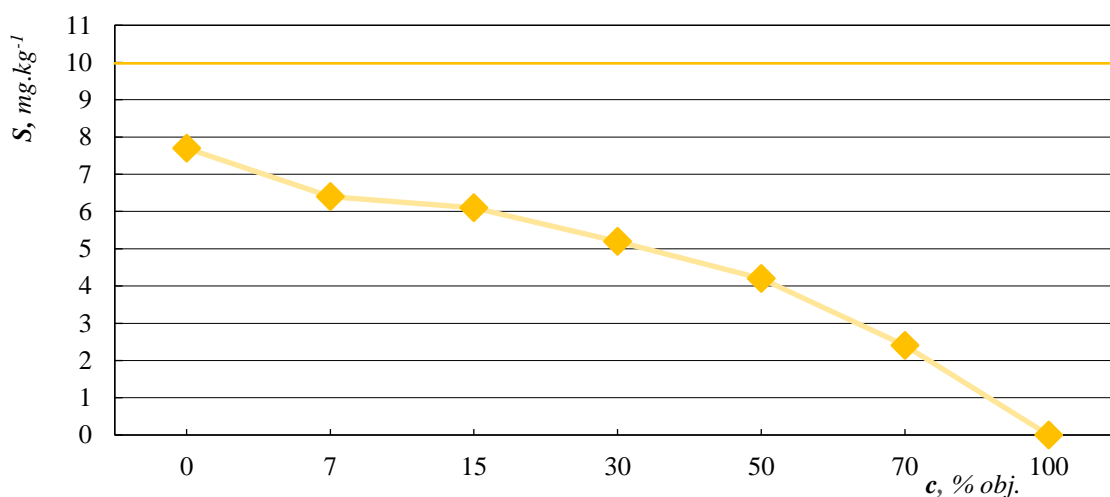
*Zdroj: Autor*

Na obrázku 4.6 je znázorněna spojnice vzrůstajících trendů hodnot cetanového indexu se vzrůstajícím obsahem FT destilačního řezu. Na vodorovné ose x je uveden obsah FT destilačního řezu v % obj., na svislé ose y jednotky cetanového indexu. Limitní hodnota dle ČSN EN 590 pro cetanový index 46 jednotek, v grafu je tato hodnota zvýrazněna vodorovnou zelenou čarou. Extrapolované cetanové číslo je vysoké z důvodu velmi vysokého obsahu n-parafinů v FT destilačním řezu. Již hodnota směsi FT7 má daleko vyšší cetanový index, než je min. hodnota 46 v ČSN EN 590.

## Stanovení obsahu síry

Stanovení obsahu síry je důležité z hlediska dodržení emisních limitů výfukových plynů vypouštěných z pohonných jednotek vznětových motorů. Norma stanovuje limit obsahu síry  $10 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Na obrázku 4.7 jsou znázorněny hodnoty obsahu síry v motorové nafty, FT destilačního řezu a jejich směsí.

**Obr. 4.7** Hodnoty obsahu síry v motorové nafty, FT destilačního řezu a jejich směsí



*Zdroj: Autor*

Na obrázku 4.7 jsou znázorněny naměřené hodnoty obsahu síry ve vzorcích směsných paliv. Na vodorovné ose x je uveden obsah FT destilačního řezu v % obj., na svislé ose y jednotky ppm. Dle očekávání, limitní hodnoty nepřekročila ani jedna ze směsí. Z grafu je možné tedy vyčíst, že její zastoupení síry ve směsi klesá se vzrůstajícím obsahem FT destilačního řezu s přidávkem.

## 4.3 Posouzení ekonomického zhodnocení návrhu jednotky

Z vypočtených hodnot je patrné, že investice je dle všech použitých hodnotících metod ekonomicky výhodná. Čistá současná hodnota investice se po 5 letech pohybuje v kladných číslech. Další metodou je index rentability, který značí, že investice by měla být taky výhodná. V případě doby návratnosti investice bylo vypočteno, že doba návratnosti investice by měla být do 2 let od pořízení. Což je pětina její doby odepisování. Dle poslední uváděné metody vnitřního výnosového procenta se investice považuje za přijatelnou, pokud je jeho hodnota vyšší, než je diskontní sazba. Kritérium této metody pro tuto navrhovanou investici je hodnoceno jako výhodné.



## 5 Diskuze

Praktická část této práce se skládá ze tří souvisejících částí. V první části bylo provedeno a následně bylo vyhodnoceno předběžné testování čtyř katalyzátorů určených pro katalytickou hydroisomeraci Fischer–Tropschova destilačního řezu v rozmezí teploty bodů varu od 180–360 °C označeného jako FT100. V druhé části byly z tohoto vzorku Fischer–Tropschova destilačního řezu připraveny směsi s fosilní motorovou naftou bez biosložky v poměrech vhodných k porovnání s normovanými parametry. Ve třetí části byl pak zpracován návrh modelové jednotky určené pro samostatné zpracování Fischer–Tropschových produktů v areálu rafinerie. Tento návrh byl následně posouzen z hlediska efektivnosti investice.

Pro výběr vhodného vzorku katalyzátoru byl klíčový obsah *i*-alkanů, *n*-alkanů a krakovaných podílů v kapalném produktu v porovnání s referenčním vzorkem. Jako nejvhodnější byl vyhodnocen vzorek katalyzátoru D při testování reakční teploty 270 °C a tlaku 4,5 MPa. Tento katalyzátor sice nemá nejvyšší nárůst obsahu isomerů C<sub>11</sub>–C<sub>21</sub> tedy 27,1 % hm., ale má největší výtěžek frakce motorové nafty a nižší schopnost krakování do benzinových frakcí, kterých bylo vyhodnoceno 11,2 % hm. Jako druhý nejvhodnější byl vyhodnocen katalyzátor A, testován taktéž při stejné teplotě a tlaku. Jako druhý nejvhodnější byl vybrán z důvodu téměř 23 % hm. benzinových frakcí, i když způsobil obsah isomerů C<sub>11</sub>–C<sub>21</sub> 36 % hm. Z hlediska mechanismu isomerace by bylo vhodnější otestovat katalyzátor A za nižších reakčních teplot. Za současných reakčních teplot již došlo ke krakování uhlovodíků, a ne k pouhé isomeraci. Katalyzátory B a C byly testovány při teplotě 320 °C a tlaku 3,5 MPa a nevykazují značné isomerační schopnosti pro oblasti frakcí motorové nafty. Katalyzátor C má isomerační schopnost jen o téměř 2 % lepší jak katalyzátor B, avšak v porovnání s katalyzátory A a D je jejich isomerační schopnost nízká.

Výsledky vyhodnocení samotného vzorku Fischer–Tropschova destilačního řezu v rozmezí bodů varu od 180–360 °C, označeného jako vzorek FT100 a směsných vzorků paliva označených dle přidávaných koncentrací Fischer–Tropschova destilačního řezu, byly porovnány s normovanými hodnotami normy ČSN EN 590 pro motorové nafty. Výsledky vyhodnocení měření hustoty měly očekávanou klesající tendenci. Jen směsi s nízkoprocentním přídatkem Fischer–Tropschova destilačního řezu v rozmezí bodů varu 180–360 °C s označením FT7 a FT15 splnily normovaný parametr, a proto jsou dále uvažovány jako jediné vhodné. Kdyby byly zohledněny parametry hustoty uvedené v normě ČSN EN 15940 Motorová paliva–parafinické motorové nafty, tak by všechny směsi vyhověly. Skutečnost s nižší hustotou je dle literatury [41] způsobena vyšším zastoupením parafinických uhlovodíků. Obsah síry ve směsích s vzrůstajícím přídatkem

Fischer–Tropschova destilačního řezu dle očekávání nepřekročil maximální povolené množství a měl klesající tendenci. Dle článku [37] má nízká hustota a nízký obsah síry vliv na nižší mazivost. Mazivostní aditiva se dnes přidávají do fosilní motorové nafty již standardně právě z důvodu stejného limitního parametru na obsah síry. Naměřená kinematická viskozita a bod vzplanutí u všech směsí se pohybovaly v povolených intervalech normy ČSN EN 590. Oba naměřené parametry měly klesající tendenci. V případě bodu vzplanutí se hodnoty však stále pohybovali o více jak 20 °C nad normovaným požadavkem. Toto má pozitivní vliv na snížení rizika výbuchu paliva při manipulaci a jeho skladování. Vypočítané hodnoty cetanového indexu vzniklých směsí rostou s přidavkem Fischer–Tropschova destilačního řezu a jsou nad limitní normovanou hodnotou. Tato skutečnost pozitivně ovlivní výkonnostní charakteristiku motoru. Dle ČSN EN 590 je limitní nízkoteplotní parametr CFPP pro letní motorovou naftu (třída B) roven 0 °C, pro přechodovou motorovou naftu (třída D) je roven –10 °C a v případě zimní motorové nafty (třída F) je roven –20 °C. Naměřené hodnoty směsných vzorků FT7 a FT15 se rovnaly limitní hodnotě pro třídu F, tudíž vhodnost jejich přimíchávání do zimní motorové nafty je sporná. V případě přimíchávání těchto koncentrací do přechodové motorové nafty (třída D), u které je limitní nízkoteplotní parametr CFPP roven –10 °C, není sporu o jejich vhodnosti. Závěr vyhodnocení vlastností Fischer–Tropschova destilačního řezu v této práci koresponduje s výsledky měření publikovaných v [53] a v [54]. Publikace [54] však uvádí hodnotu naměřeného parametru CFPP parafinické motorové nafty získané technologií BTL již –1 °C, což je o 7 °C horší než u vzorku získaného z Fischer–Tropschových produktů odpovídající motorové naftě označeného jako FT100.

V případě návrhu jednotky na samostatné zpracování FT produktů v areálu rafinerie je z vypočtených výsledků patrné, že investice je dle všech použitých metod výhodná. Závěrem je však nutné konstatovat, že pokud by nebyla započtena úspora za nezaplacenou pokutu (nedodání daného objemu biopaliv nebo alternativních paliv z odpadních surovin na trh), tak by veškeré ukazatele byly negativní a investice by tedy nebyla výhodná.

Hypotéza 1 „Získaná frakce motorové nafty z FT produktů by měla splňovat nízkoteplotní parametry pro mírné klima třídy B.“ je přijata. Naměřené hodnoty nízkoteplotního parametru CFPP vzorku FT100 potvrzují první hypotézu. Získaná FT dieselová frakce, nejen že splňuje nízkoteplotní parametry třídy B, ale dokonce splňuje i třídu D.

Hypotéza 2 „Katalytická hydroizomerace výševroucích lineárních alkanů vede především ke transformaci na rozvětvené izomery.“ je přijata. Katalytická hydroisomerace vede k rozvětvení n–alkanů, ale pouze za správných reakčních podmínek. Při použití vyšších teplot roste pravděpodobnost štěpení.

## 6 Závěr

Z důvodu vzrůstajících nároků Evropské unie na snížení celkového množství skleníkových plynů produkovaných do atmosféry, vznikla potřeba řešení snižování množství skleníkových plynů na celém světě a zejména v dopravě. Jako nejvhodnější řešení v dopravě se jeví zvýšení podílu biopaliv a alternativních paliv, avšak bez nutnosti úprav stávajících spalovacích motorů. Tohoto lze dosáhnout nejen nízkoprocentním podílem přídatku do fosilní motorové nafty, ale také produkcí výšeprocentních až stoprocentních biopaliv a alternativních paliv.

Toto řešení není zcela vhodné v případě methylesterů mastných kyselin a jejich přidání nad 7 % obj. do fosilní motorové nafty. Mezi hlavní důvody patří nízká oxidační stabilita, potřebná k jejímu dlouhodobému uskladnění. Vyšší teplota ztráty filtrovatelnosti, která neumožňuje jejich přidavek v zimním období a způsobuje tak cílené přídatky prodejců pohonných hmot nad povolenou hranici 7 % obj. během zbývajících ročních období. Vysoký bod varu, který je spojen se špatnými studenými starty s následkem nedokonalého spalování ve spalovacím prostoru.

V současné době je možné toto biopalivo nahradit novými druhy biopaliv a alternativními palivy, jako je hydrogenovaný rostlinný olej (HVO) a produkty Fischer–Tropschovy syntézy (FT produkty). Tato alternativní paliva výše uvedenými vlastnostmi nedisponují. V parametrech jako jsou vysoké cetanové číslo a nízký obsah síry, zdaleka převyšují fosilní motorovou naftu.

Z pohledu produkce fosilní motorové nafty s nízkoprocentním přídatkem biopaliva nebo alternativního paliva je možné jejich výrobní procesy již začlenit do současných technologií používaných v rafinerii. Tím se sníží náklady na jejich zpracování, avšak na úkor přídatku bezirného materiálu do sirných ropných produktů. V případě spoluzpracování hydrogenovaného rostlinného oleje se jedná o technologii hydrogenace motorové nafty. V případě zpracování obou Fischer–Tropschových produktů je vhodné zvážit rozdílné technologie, protože tyto produkty se od sebe liší nejen délkou obsažených n–alkanů, ale také jejich rozdílným skupenstvím a tím i manipulovatelností. V případě spoluzpracování Fischer–Tropschových vosků se jedná hlavně o technologii hydrokrakování pro zpracování těžkých ropných frakcí. V případě zpracování Fischer–Tropschova oleje by bylo vhodné zpracovat jej například v redestilační koloně, která je též součástí hydrokrakovací jednotky v rafinerii.

Z pohledu produkce vysokoprocentních až stoprocentních biopaliv a alternativních paliv se ukazuje jako nevhodnější výstavba samostatné technologie. Podmínkou však je, že musí být u zdroje vodíku potřebného pro katalytické procesy. V podmínkách České republiky se tedy jedná o rafinerii. Nespornou výhodou HVO a FT produktů je fakt, že jejich finální úprava, tedy zlepšení nízkoteplotních parametrů, je řešeno pomocí totožného chemického procesu. Jedná se o proces

katalytické hydroisomerace. V rámci této práce, byla testována možnost hydroisomerace FT destilačního řezu obdobného motorové naftě.

Vybraný bezsirný katalyzátor D by mohl být cestou ke komerční produkci stoprocentních alternativních paliv se zušlechtěnými nízkoteplotními parametry natolik, aby splňovaly podmínky nejen pro zimní období, ale i pro arktické klima. V případě absence tohoto katalyzátoru byl v této práci také určen maximální míšící poměr 85:15 % obj. standardně nabízené fosilní zimní motorové nafty ku FT destilačnímu řezu obdobného motorové naftě bez upravených nízkoteplotních parametrů.

V případě návrhu jednotky na samostatné zpracování FT produktů v areálu rafinerie a ekonomického posouzení bylo ověřeno že, výstavba této jednotky bez aktuálního daňového zvýhodnění biopaliv a alternativních paliv, při současných cenách vstupních surovin a produktů, v porovnání s ropou a jejími produkty není výhodná.

## 7 Seznam použitých zdrojů

- [1] HSU, Chang a Paul ROBINSON. *Springer handbook of petroleum technology* [online]. 2nd edition. New York, NY: Springer Berlin Heidelberg, 2017 [cit. 2020-03-30]. ISBN 978-331-9493-459.
- [2] BLAŽEK, Josef a Vratislav RÁBL. *Základy zpracování a využití ropy*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-708-0619-2.
- [3] KAISER, Mark, Arno DE KLERK, James GARY a Glenn HANDWERK. *Petroleum Refining: Technology, Economics, and Markets, Sixth Edition*. 6, ilustrované vydání. CRC Press, 2019, 690 s. ISBN 146656301X. Dostupné také z: [https://books.google.cz/books?id=qlivDwAAQBAJ&dq=Gary,+J.H.,+G.E.+Handwerk,+and+M.J.+Kaiser,+Petroleum+Refining:+Technology+and+Economics.+2007:+CRC+Press.&hl=cs&source=gbs\\_navlinks\\_s](https://books.google.cz/books?id=qlivDwAAQBAJ&dq=Gary,+J.H.,+G.E.+Handwerk,+and+M.J.+Kaiser,+Petroleum+Refining:+Technology+and+Economics.+2007:+CRC+Press.&hl=cs&source=gbs_navlinks_s)
- [4] MATĚJOVSKÝ, Vladimír. *Automobilová paliva*. 1. vyd. Praha: Grada, 2005. ISBN 80-247-0350-5.
- [5] Zpracování ropy. *Petroleum.cz* [online]. b.r. [cit. 2017-03-12]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/zpracovani/index.aspx>
- [6] BRICKER, Maureen, Vasant THAKKAR a John PETRI. Hydrocracking in Petroleum Processing. In: *Handbook of Petroleum Processing* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2015, s. 317-359 [cit. 2020-04-11]. DOI: 10.1007/978-3-319-14529-7\_3. ISBN 978-3-319-14528-0. Dostupné z: [http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-14529-7\\_3](http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-14529-7_3)
- [7] SPEIGHT, J. *The chemistry and technology of petroleum*. 5th ed. Boca Raton: CRC Press, 2014. Chemical industries. ISBN 978-143-9873-892.
- [8] BOUCHY, C., G. HASTOY, E. GUILLON a J. MARTENS. *Fischer-Tropsch Waxes Upgrading via Hydrocracking and Selective Hydroisomerization* [online]. 2009, **64**(1), 91-112 [cit. 2020-03-31]. DOI: 10.2516/ogst/2008047. ISSN 1294-4475. Dostupné z: <http://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr/10.2516/ogst/2008047>
- [9] SOUALAH, A., J.L. LEMBERTON, L. PINARD, M. CHATER, P. MAGNOUX a K. MOLJORD. Hydroisomerization of long-chain n-alkanes on bifunctional Pt/zeolite catalysts: Effect of the zeolite structure on the product selectivity and on the reaction mechanism. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2008, **336**(1-2), 23-28 [cit. 2020-04-08]. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.09.038. ISSN 0926860X. Dostupné z:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X07006060>

- [10] GAMBERT, Rolf. *Catalytic dewaxing* [online]. b.r. [cit. 2020-04-08]. Dostupné z: <https://blog.topsoe.com/maximizing-diesel-yield-with-catalytic-dewaxing>
- [11] MÄKI-ARVELA, Päivi, Taimoor KAKA KHEL, Muhammad AZKAAR, Simon ENGBLOM a Dmitry MURZIN. Catalytic Hydroisomerization of Long-Chain Hydrocarbons for the Production of Fuels. *Catalysts* [online]. 2018, **8**(11) [cit. 2020-04-08]. DOI: 10.3390/catal8110534. ISSN 2073-4344. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2073-4344/8/11/534>
- [12] KARGE, H. a J. WEITKAMP. *Molecular sieves: science and technology*. New York: Springer-Verlag, 2007. ISBN 35-406-4335-4.
- [13] K. P. VEERAPANDIAN, Savita, Nathalie DE GEYTER, Jean-Marc GIRAUDON, Jean-François LAMONIER a Rino MORENT. The Use of Zeolites for VOCs Abatement by Combining Non-Thermal Plasma, Adsorption, and/or Catalysis: A Review. *Catalysts* [online]. 2019, **9**(1) [cit. 2020-04-01]. DOI: 10.3390/catal9010098. ISSN 2073-4344. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/2073-4344/9/1/98>
- [14] AKHMEDOV, Vagif, Soliman AL-KHOWAITER, Eldar AKHMEDOV a Ali SADIKHOV. Low temperature hydrocracking of hydrocarbons on Ni-supported catalysts. *Applied Catalysis A: General* [online]. 1999, **181**(1), 51-61 [cit. 2020-03-31]. DOI: 10.1016/S0926-860X(98)00410-4. ISSN 0926860X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X98004104>
- [15] 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.
- [16] VRÁBLÍK, Aleš, Jana HAMERNÍKOVÁ, Simona WAŇOUSOVÁ, José HIDALGO HERRADOR a Radek ČERNÝ. Vliv doby skladování na účinek aditiv pro úpravu nízkoteplotních vlastností motorové nafty. *Paliva* [online]. b.r. [cit. 2020-04-04]. DOI: 10.35933/paliva.2016.03.02. ISSN 1804-2058. Dostupné z: <http://paliva.vscht.cz/download.php?id=159>
- [17] Nafta motorová. *Ceproas.cz* [online]. b.r. [cit. 2017-03-12]. Dostupné z: <https://www.ceproas.cz/nafta-motorova>
- [18] *Směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2018/2001 ze dne 11. prosince 2018 o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů*. In: . Úřední věstník Evropské unie, b.r., ročník 2018, L 328/82. Dostupné také z: <https://eur-lex.europa.eu/legal->

content/CS/TXT/?uri=CELEX:32018L2001

- [19] *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>
- [20] : *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>
- [21] Podpora čistých a vysokoprocentních 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-vysokoprocentnich.html>
- [22] VÁŇA, Jaroslav. *Nové cíle při výrobě motorových biopaliv* [online]. In: . 2002 [cit. 2017-03-23]. ISSN 1801-2655.
- [23] 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\\_uzr\\_zitelnosti\\_vyroby\\_biopaliv.pdf](http://biom.cz/upload/6e01d6d4c4835ec93cda508772f3bf6e/kriteria_uzr_zitelnosti_vyroby_biopaliv.pdf)
- [24] 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>
- [25] *Narizení vlády č 351/2012, o kritériích udržitelnosti biopaliv*. In: . b.r.
- [26] 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>
- [27] 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>
- [28] Biopaliva třetí generace. *Ropa.cz* [online]. 2012 [cit. 2017-03-13]. Dostupné z: <http://www.ropa.cz/zpravy/biopaliva-treti-generace/>
- [29] 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>

- [30] 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](http://kfch.upce.cz/htmls/vedecka_cinnost_bionafta_oleje.htm)
- [31] 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>
- [32] 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](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2017_03_206-212.pdf)
- [33] 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/rostlinne-oleje-jako-motorova-paliva>
- [34] 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>
- [35] Bionafta (FAME) - náhrada za fosilní naftu. <http://kfch.upce.cz/> [online]. b.r. [cit. 2017-03-23]. Dostupné z: [http://kfch.upce.cz/htmls/vedecka\\_cinnost\\_bionafta.htm](http://kfch.upce.cz/htmls/vedecka_cinnost_bionafta.htm)
- [36] 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>
- [37] *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](https://www.neste.com/sites/default/files/attachments/neste_renewable_diesel_handbook.pdf)
- [38] 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](http://www.petroleum.cz/upload/aprochem2007_157.pdf)
- [39] 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>



- [40] 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](https://www.neste.com/sites/default/files/attachments/case_study_of_nexbtl_ghg_and_energy_intensity.pdf)
- [41] OJEDA, Manuel, Rahul NABAR, Anand NILEKAR, Akio ISHIKAWA, Manos MAVRIKAKIS a Enrique IGLESIA. CO activation pathways and the mechanism of Fischer–Tropsch synthesis. *Journal of Catalysis* [online]. 2010, **272**(2), 287-297 [cit. 2020-04-12]. DOI: 10.1016/j.jcat.2010.04.012. ISSN 00219517. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021951710001399>
- [42] MARION, M-C, F. BERTONCINI, F. HUGUES a A. FORESTIERE. *Comprehensive Characterisation of Products from Cobalt Catalysed FischerTropsch Reaction*. b.r. ISBN 3-936418-57-8.
- [43] MÉNDEZ, César I. a Jorge ANCHEYTA. Kinetic models for Fischer-Tropsch synthesis for the production of clean fuels. *Catalysis Today*. 2020. DOI: 10.1016/j.cattod.2020.02.012. ISSN 09205861. Dostupné také z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092058612030064X>
- [44] KLERK, Arno. *Fischer-Tropsch refining* [online]. [1st. ed.]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2011 [cit. 2020-04-08]. ISBN 35-273-2605-7.
- [45] MAHMOUDI, Hamid, Maedeh MAHMOUDI, Omid DOUSTDAR, Hessam JAHANGIRI, Athanasios TSOLAKIS, Sai GU a Mirosław LECHWYSZYNSKI. A review of Fischer Tropsch synthesis process, mechanism, surface chemistry and catalyst formulation. *Biofuels Engineering* [online]. 2017, **2**(1), 11-31 [cit. 2020-04-17]. DOI: 10.1515/bfuel-2017-0002. ISSN 2084-7181. Dostupné z: <http://www.degruyter.com/view/j/bfuel.2017.2.issue-1/bfuel-2017-0002/bfuel-2017-0002.xml>
- [46] YANG, Haiyan, Chen ZHANG, Peng GAO, Hui WANG, Xiaopeng LI, Liangshu ZHONG, Wei WEI a Yuhan SUN. *A review of the catalytic hydrogenation of carbon dioxide into value-added hydrocarbons* [online]. 2017, **7**(20), 4580-4598 [cit. 2020-04-17]. DOI: 10.1039/C7CY01403A. ISSN 2044-4753. Dostupné z: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C7CY01403A>
- [47] VAN DE LOOSDRECHT, J., F.G. BOTES, I.M. CIOBICA et al. Fischer–Tropsch

- Synthesis: Catalysts and Chemistry. *Comprehensive Inorganic Chemistry II* [online]. Elsevier, 2013, , 525-557 [cit. 2020-04-08]. DOI: 10.1016/B978-0-08-097774-4.00729-4. ISBN 9780080965291. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780080977744007294>
- [48] CHOI, Yo, Youn JANG, Hunmin PARK, Won KIM, Young LEE, Sun CHOI a Jae LEE. Carbon dioxide Fischer-Tropsch synthesis: A new path to carbon-neutral fuels. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2017, **202**, 605-610 [cit. 2020-04-12]. DOI: 10.1016/j.apcatb.2016.09.072. ISSN 09263373. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337316307603>
- [49] NG, Henry, Munidhar BIRUDUGANTI a Kevin STORK. *Comparing the Performance of SunDiesel™ and Conventional Diesel in a Light-Duty Vehicle and Heavy-Duty Engine* [online]. b.r., , - [cit. 2020-04-12]. DOI: 10.4271/2005-01-3776. Dostupné z: <https://www.sae.org/content/2005-01-3776/>
- [50] TAGOMORI, Isabela S., Pedro R.R. ROCHEDO a Alexandre SZKLO. Techno-economic and georeferenced analysis of forestry residues-based Fischer-Tropsch diesel with carbon capture in Brazil. *Biomass and Bioenergy* [online]. 2019, **123**, 134-148 [cit. 2020-04-17]. DOI: 10.1016/j.biombioe.2019.02.018. ISSN 09619534. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953419300881>
- [51] 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>
- [52] *COMSYN project.eu* [online]. b.r. [cit. 2020-04-08]. Dostupné z: <https://www.comsynproject.eu/>
- [53] ASFE- Paraffinic fuels for Europe: about paraffinic fuels. <Http://www.synthetic-fuels.eu/paraffinic-fuels/about-paraffinic-fuels> [online]. b.r. [cit. 2020-04-20]. Dostupné z: [http://www.synthetic-fuels.eu/images/ASFE\\_paper\\_-\\_Paraffinic\\_fuel\\_Emission\\_comparison.pdf](http://www.synthetic-fuels.eu/images/ASFE_paper_-_Paraffinic_fuel_Emission_comparison.pdf)
- [54] RIMKUS, Alfredas, Justas ŽAGLINSKIS, Paulius RAPALIS a Paulius SKAČKAUSKAS. Research on the combustion, energy and emission parameters of diesel fuel and a biomass-to-liquid (BTL) fuel blend in a compression-ignition engine. *Energy Conversion and Management* [online]. 2015, **106**, 1109-1117 [cit. 2020-04-20]. DOI: 10.1016/j.enconman.2015.10.047. ISSN 01968904. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0196890415009693>

## Seznam obrázků

<b>Obr. 2.1</b>	Schéma dvoureaktorové jednotky jednostupňového krakování.....	5
<b>Obr. 2.2</b>	Rozdíl katalytického odparafinování krakováním dlouhých n-parafinů na kratší nebo pouhé rozvětvení pomocí hydroizomerace .....	8
<b>Obr. 2.3</b>	Struktury běžných zeolitů včetně mikroporézních systémů a rozměrů .....	9
<b>Obr. 2.4</b>	Schématické znázornění životního cyklu biopaliv a jeho certifikace .....	18
<b>Obr. 2.5</b>	Výtěžky olejů získaných z různých surovin v průřezu generací biopaliv.....	20
<b>Obr. 2.6</b>	Schéma způsobu získávání surového oleje .....	21
<b>Obr. 2.7</b>	Vliv MEŘO s antiox. aditivem na oxidační stabilitu mot. nafty s i bez biosložky .....	23
<b>Obr. 2.8</b>	Zjednodušený chemický proces transesterifikace .....	24
<b>Obr. 2.9</b>	Schéma procesu výroby FAME (MEŘO) z neupotřebených rostlinných olejů.....	25
<b>Obr. 2.10</b>	Schéma možnosti využití hydrogenace s dalšími typy technologií .....	26
<b>Obr. 2.11</b>	Schéma reakčních procesů hydrogenace triglyceridu .....	28
<b>Obr. 2.12</b>	Graf závislosti množství a typu produktů na pravděpodobnosti růstu řetězce.....	32
<b>Obr. 2.13</b>	Zjednodušené schéma výroby syntetické nafty z biomasy .....	36
<b>Obr. 3.1</b>	Testované katalyzátory.....	39
<b>Obr. 3.2</b>	Schéma rektoru VINCI France.....	39
<b>Obr. 3.3</b>	Připravené vzorky (zleva) motorové nafty, jejich směsí a FT destilačního řezu .....	42
<b>Obr. 3.4</b>	Modelové schéma návrhu provozu jednotky pro pracování FT produktů .....	48
<b>Obr. 4.1</b>	Hustota a kinematičká viskozita motorové nafty, FT dieselového řezu a jejich směsí....	57
<b>Obr. 4.2</b>	Graf průběhu destilačních křivek motorové nafty, FT destilačního řezu a jejich směsí..	58
<b>Obr. 4.3</b>	Změny v destilační křivce směsných paliv FT destilačního řezu ve srovnání s čistou minerální motorovou naftou vynesené na ose x .....	59
<b>Obr. 4.4</b>	CFPP minerální motorové nafty, FT destilačního řezu a jejich směsí .....	60
<b>Obr. 4.5</b>	Body vzplanutí motorové nafty, FT destilačního řezu a jejich směsí.....	61
<b>Obr. 4.6</b>	Hodnoty cetanového indexu motorové nafty, FT destilačního řezu a jejich směsí .....	62
<b>Obr. 4.7</b>	Hodnoty obsahu síry v motorové nafty, FT destilačního řezu a jejich směsí .....	63

## Seznam tabulek

<b>Tab. 2.1</b> Obvyklé frakce obsažené v ropě a jejich destilační rozmezí.....	3
<b>Tab. 2.2</b> Podmínky hydrokrakování .....	6
<b>Tab. 2.3</b> Sazby spotřební daně a výše vrácené spotřební daně pro jednotlivé druhy vysokoprocentních a čistých biopaliv.....	15
<b>Tab. 2.4</b> Jednotlivé průměrné složení vybraných nejpoužívanějších rostlinných olejů, živočišných tuků a odpadních olejů.....	21
<b>Tab. 2.5</b> porovnání vybraných normovaných palivářských parametrů biopaliv s NM.....	30
<b>Tab. 2.6</b> Složení LTFT produktů .....	33
<b>Tab. 2.7</b> Typické frakční složení oleje a vosku vyrobených pomocí LTFT.....	34
<b>Tab. 3.1</b> Přehled použitých pomocných chemikálií .....	38
<b>Tab. 3.2</b> Specifikace reaktoru č.2 VINCI jednotky .....	40
<b>Tab. 3.3</b> Podmínky experimentu hydroisomerace .....	40
<b>Tab. 3.4</b> Podmínky plynové chromatografie .....	41
<b>Tab. 3.5</b> Potřebné 3 % hm. množství FT produktů v souladu s REDII.....	47
<b>Tab. 3.6</b> Výtěžková struktura FT produktů vzniklých v projektu COMSYN .....	47
<b>Tab. 3.7</b> Tabulka mezd .....	50
<b>Tab. 3.8</b> Odpisový plán investice za technologii.....	50
<b>Tab. 3.9</b> Bilance výnosů a nákladů.....	51
<b>Tab. 4.1</b> Zastoupení uhlovodíků v referenčním vzorku a v kapalném produktu.....	54
<b>Tab. 4.2</b> Vypočtená konverze vybraných vzorků .....	55
<b>Tab. 4.3</b> Souhrn naměřených hodnot.....	56

## Seznam použitých zkratek

AFME – Animal Fats Methyl Esters  
API – American Petroleum Institute  
BioETB – bioethyltercbutylether  
B30 – Minerální motorová nafta s 30 % obj.bionafty  
BTX – Biomass To X  
BTL – Biomass To Liquid  
CTL – Coal To Liquid  
CFE – Centre for energy  
CFPP – Cold Filter Plugging Point  
ČSN – Česká státní norma  
FT produkt – Fischer-Tropschův produkt  
FQD – Fuel Quality Directive  
FAME – Fatty Acid Methyl Esters  
GHG – Green House Gases  
GTL – Gas To Liquid  
HDO – Hydrodeoxygenace  
HDS – Hydrodesulfurace  
HTFT – High Temperature Fischer-Tropsch  
HVO – Hydrotreated Vegetable Oil  
LCA – Life Cycle Assessment  
LTFT – Low Temperature Fischer-Tropsch  
MEŘO – methylester řepkového oleje  
NM – nafta motorová  
RED – Renewable Energy Directive  
SMN – směsná motorová nafta  
WEC – World Energy Council  
WTO – World Trade Organization

