



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV AUTOMOBILNÍHO A DOPRAVNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF AUTOMOTIVE ENGINEERING

METANOL JAKO ALTERNATIVNÍ PALIVO

METHANOL AS AN ALTERNATIVE FUEL

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ondřej Balcárek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. Ing. Václav Pištěk, DrSc.

BRNO 2021

Zadaní bakalářské práce

Ústav: Ústav automobilního a dopravního inženýrství
Student: **Ondřej Balcárek**
Studijní program: Strojírenství
Studijní obor: Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce: **prof. Ing. Václav Pištěk, DrSc.**
Akademický rok: 2020/21

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Metanol jako alternativní palivo

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Analýza problematiky metanolu jako alternativního paliva.

Cíle bakalářské práce:

Popsat vlastnosti a možnosti využití metanolu jako paliva a současně suroviny pro chemický průmysl.
Soustředit aktuální data o výrobě a spotřebě metanolu v celosvětovém měřítku.
Zhodnotit potenciál a perspektivy metanolu v období přechodu na obnovitelné zdroje energie.

Seznam doporučené literatury:

ŽIDKOVÁ, Petra. Příručka produkce biopaliv: Handbook of bio fuels production. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2011. ISBN 978-80-248-2476-5.

ZACHAROV, Sergej. Challenges of mass methanol poisoning outbreaks: diagnosis, treatment, and prognosis of long-term health sequelae. Prague: Karolinum Press, 2019. ISBN 978-80-246-4248-2.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Josef Štětina, Ph.D.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato rešeršní bakalářská práce se zabývá problematikou alternativních paliv, konkrétně pak metanolem a jeho produkcí. Cílem bylo popsat vlastnosti a možnosti využití metanolu nejen jako paliva, ale i jako suroviny pro chemický průmysl. Informace byly získávány převážně ze zahraničních publikací a článků. V závěru je zhodnoceno využití a potenciál metanolu v období přechodu na obnovitelné zdroje energie.

KLÍČOVÁ SLOVA

metanol, spalovací motor, palivo, palivový článek, surovina, chemický průmysl, alternativní palivo

ABSTRACT

This Bachelor thesis is a topic review of problematics of alternative fuel solutions, in particular of methanol and its production. The aim was to describe properties and possibilities of use of methanol, not only as fuel, but also as a raw material in chemical industry. The information was obtained mainly from English-written sources. Finally, in conclusion part, use and potential of methanol in period of transition to renewable sources is being reviewed.

KEYWORDS

methanol, internal combustion engine, fuel, fuel cell, raw material, chemical industry, alternative fuel

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

BALCÁREK, O. *Metanol jako alternativní palivo*. Brno, 2021. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav automobilního a dopravního inženýrství. 40 s. Vedoucí práce Václav Píštěk.



ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že tato práce je mým původním dílem, zpracoval jsem ji samostatně pod vedením prof. Ing. Václava Píštěka, DrSc. a s použitím informačních zdrojů uvedených v seznamu.

V Brně dne 20. května 2021

.....

Ondřej Balcárek

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych rád poděkoval svému vedoucímu bakalářské práce panu prof. Ing. Václavu Píštěkovi, DrSc. za jeho čas, ochotu, cenné rady a odborné vedení při vypracovávání této práce.

OBSAH

Úvod	10
1 Historie metanolu	11
2 Vlastnosti metanolu	12
3 Výroba metanolu	14
3.1 Výroba z fosilních paliv	14
3.1.1 Syntézní plyn ze zemního plynu.....	15
3.1.2 Syntézní plyn z uhlí	17
3.2 Výroba z biomasy	18
3.3 Výroba recyklací CO ₂	19
4 Využití a spotřeba metanolu.....	21
4.1 Metanol jako palivo	22
4.1.1 Historie v USA	22
4.1.2 Historie v Evropě.....	23
4.1.3 Historie v Číně.....	23
4.1.4 Zážehové motory	24
4.1.5 Vznětové motory	26
4.1.6 Přímé metanolové palivové články (DMFC).....	29
4.2 Metanol jako surovina pro chemický průmysl	31
4.2.1 Formaldehyd.....	31
4.2.2 Olefiny (Alkeny)	32
4.2.3 Metyl-terc-butyléter (MTBE).....	32
4.2.4 Kyselina octová	33
Závěr	34
Seznam použitých zkratek a symbolů.....	41

ÚVOD

Žijeme v době, kdy si mnoho z nás ani nedovede představit život bez dopravních prostředků poháněných spalovacími motory. Využíváme je téměř denně. Převážně se jimi do práce, za zábavou nebo za rodinou. Každý den je jimi dopravováno zboží do prodejen, či přímo k zákazníkům. Neustále je tak spalováno obrovské množství fosilních paliv.

Také proto jsou alternativní paliva často diskutovaným tématem. Není se také čemu divit, jelikož stav životního prostředí je značně narušen množstvím škodlivin produkovaných převážně z fosilních paliv. Velkou část těchto škodlivin tvoří skleníkové plyny, které mají za následek globální oteplování. Mezi skleníkové plyny se řadí oxid uhličitý (CO_2), metan, oxid dusný a fluorované plyny [1]. Největší negativní vliv na přírodní prostředí má právě oxid uhličitý. Ten je z velké části tvořen při spalování fosilních paliv nejen v dopravních prostředcích, ale také v továrnách a elektrárnách. Řešení tohoto problému se nachází pravděpodobně v energii produkované z obnovitelných zdrojů a paliv. Obnovitelnými zdroji se rozumí takové, jež nevyužívají fosilní zdroje energie. Řadí se mezi ně například větrná, sluneční, geotermální, vodní a další typy přírodních zdrojů energie.

Metanol je jedním z perspektivních kandidátů. Využití metanolu není omezeno pouze na paliva, ale má velice široké využití také v oblasti chemického průmyslu. Můžeme jej v podstatě považovat za nejužitečnější chemický produkt. Velikou výhodou metanolu je jeho možnost být vyráběn obnovitelnou cestou, ať už se jedná o výrobu z biomasy, nebo pomocí recyklace CO_2 z ovzduší.

1 HISTORIE METANOLU

Metanol byl využíván již starými Egypťany, kteří žili v období 3000 až 300 let před Kristem. Vyráběli jej pyrolýzou dřeva, tedy spalováním bez přístupu vzduchu a byl používán při balzamování mumií. Roku 1661 Robert Boyle při destilaci dřeva zimostrázu, latinsky zvaného buxus, připravil čistý metanol a pojmenoval ho spiritus buxi, tedy duch zimostrázu. Metanol však nenašel využití, a tak na určitou dobu upadl v zapomnění. Znovu byl objeven až na počátku 19. století Phillipem Taylorem. Elementární složení metanolu popsali Jean Baptiste Dumas a Eugene Peligot roku 1834 [2]. Metanol se tehdy vyráběl destruktivní destilací dřeva jako vedlejší produkt. Z jedné tuny dřeva vedle dalších produktů vzniklo asi jen 10-20 litrů metanolu. V té době se využíval ke svícení, vaření a vytápění, byl však později nahrazen petrolejem, který byl levnější. Následně poptávka po metanolu rostla, převážně ze strany chemického průmyslu, avšak dřevo bylo stále jeho jediným zdrojem [3].

Až roku 1923 Němci Matthias Pier a Alwin Mittasch vynalezli moderní způsob výroby čistého metanolu ze syntézního plynu, směsi oxidu uhelnatého a vodíku, a ten jim byl roku 1926 patentován. Během 2. světové války se metanol ve Střední Evropě používal kvůli nedostatku benzínu i jako palivo do automobilů [2], [4]. Společnost Imperial Chemical Industries (ICI) roku 1966 komerčně představila nový způsob výroby metanolu syntézou za nízkého tlaku. Nízkých tlaků mohlo být využito díky vysoké čistotě syntézního plynu. Proces využíval aktivnějších katalyzátorů Cu/ZnO, probíhal za teploty 250-300 °C a tlaku 100 atm, což odpovídá přibližně 10 MPa. Tento objev tak ukončil vysokotlakou výrobu metanolu, která vyžadovala náročnější a nákladnější podmínky. Zanedlouho firma Lurgi spustila svůj proces výroby s ještě nižšími operačními teplotami v rozmezí 230-250 °C a tlaky od 4 do 5 MPa. V uplynulých desetiletích docházelo převážně ke zlepšování procesu syntézy metanolu z oxidu uhlíku a vodíku [3].

V dnešní době je přibližně 90 % metanolu vyrobeno ze zemního plynu. Proces je složen ze tří jednoduchých kroků. Tím prvním je produkce syntézního plynu, následuje jeho přeměna na surový metanol, který je dál destilován, aby dosáhl požadované čistoty. Dalšími produkty k výrobě jsou uhlí a biomasa. V podstatě se jedná o stejný princip jako u výroby ze zemního plynu, jen syntézní plyn je získán zplyněním uhlí či biomasy. Vzhledem k problémům dnešní doby, kdy se potýkáme s velkým množstvím odpadů a skleníkových plynů, by mohl být metanol vyrobený z biomasy řešením pro snížení produkce emisí [5]. Existuje zde však i další způsob výroby a tím je udržitelná neutrální metoda, která je založena na recyklaci oxidu uhličitého, zachytávaného buď z přírodního nebo průmyslového zdroje a následně transformovaného na metanol [6].

2 VLASTNOSTI METANOLU

Metanol, též známý jako metylalkohol, či dříve dřevný líh, patří mezi primární alkoholy obsahující jednu hydroxylovou skupinu. Má mnoho využití například jako rozpouštědlo nebo surovina k výrobě formaldehydu a dalších látek, pro jeho vysokou schopnost přenosu energie se stále častěji začíná využívat jako čisté palivo [7], [8]. Při pokojové teplotě je to bezbarvá, vysoce hořlavá, těkavá kapalina s alkoholovým zápachem, kterou si lze lehce splést s ethanolem. Pro člověka je metanol oproti ethanolu silně toxický, avšak pro životní prostředí jej nepovažujeme jako škodlivý. Je neomezeně mísitelný s vodou a biologicky odbouratelný. Jeho chemický vzorec je CH_3OH [9]. Vybrané fyzikální a chemické vlastnosti čistého metanolu jsou uvedeny níže v Tab. 1.

Tab. 1 Vlastnosti metanolu [3], [10]

Další názvy	Methylalkohol, dřevěný líh, karbinol
Chemický vzorec	CH_3OH
Molární hmotnost	32,04 g/mol
Chemické složení (hmotnostní)	
Uhlík	37,5 %
Vodík	12,5 %
Kyslík	50 %
Skupenství	Kapalné při 20 °C
Zápach	Štiplavý, alkoholový
Teplota tání	-98 °C
Teplota varu	64,7 °C
Teplota vzplanutí	9,7 °C (uzavřený kelímek)
Mez výbušnosti ve vzduchu	6-36 %
Relativní hustota	810 kg/m ³
Teplota samovznícení (101,3 kPa)	455 °C
Energetický obsah	22687,04 kJ/kg 726,65 kJ/mol
Oktanové číslo	119
Cetanové číslo	3

Pro člověka požití pouhých 25-90 ml metanolu může být bez včasné léčby smrtelné. U benzínu je toto kritické množství vyšší, přibližně 120-300 ml [3]. V České republice byly od dob druhé světové války případy otravy metanolem velice vzácné. Až do roku 2012, kdy vzešly do povědomí široké veřejnosti, a to díky metanolové aféře. Za vznikem této aféry stála dvojice podnikatelů z Moravskoslezského kraje. Dvojice nelegálně pančovala alkohol metanolem za vidinou zisku, jelikož běžně užívaný netoxický ethanol má mnohem vyšší cenu. Směs byla míchána v různých poměrech metanol/ethanol (20/80, 50/50, ...). Celkem bylo otráveno metanolem 121 lidí. Z toho téměř 50 osob zemřelo a řada dalších utrpěla trvalé poškození zraku [11]. Příznaky otravy alkoholem jsou již zmíněné zrakové problémy nebo mezi méně vážné se řadí slabost, závratě, bolesti hlavy, nevolnost a zvracení a také dýchací obtíže. V krajních případech může dojít k již zmíněné smrti či kómě [3].

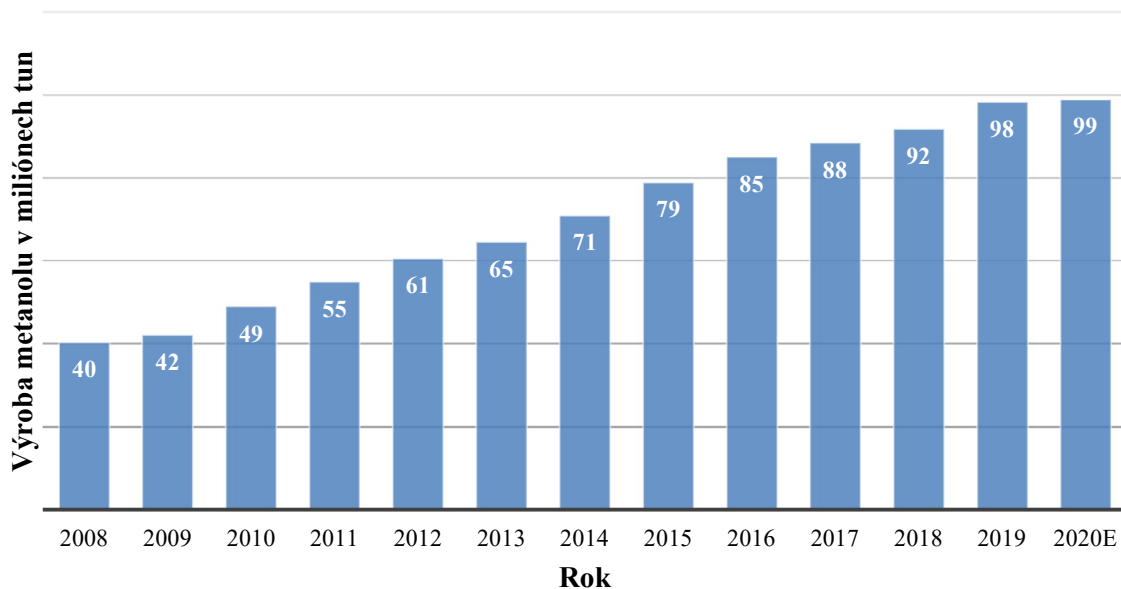
V případě paliv jsou největší rizika spojená s požáry a výbuchy. Při porovnání s benzínem je riziko požáru u metanolu značně sníženo díky jeho vlastnostem. Ke vznícení metanolu je také potřeba 4krát více výparů a pokud k němu již dojde, metanol hoří pomaleji a produkuje několikanásobně méně tepla. Při jeho hoření tak není zasažena taková oblast a díky tomu je nižší pravděpodobnost rozšíření požáru do okolí. Oproti benzínu je tedy metanol v oblasti požárů a výbuchů mnohem bezpečnější [3].

3 VÝROBA METANOLU

Metanol je možno vyrábět z fosilních paliv, bio zdrojů či recyklací oxidu uhličitého. Do fosilních paliv se řadí například zemní plyn nebo uhlí. Z nich se zplyňováním vyrobí syntézní plyn, který se dál zpracovává. Způsoby výroby se stále zkoumají a vylepšují, aby bylo dosaženo co nejefektivnější výroby s nejnižšími možnými náklady a s co nejčistším produktem. Zároveň se hledají způsoby výroby, které by nebyly závislé na fosilních palivech a neměly negativní dopad na životní prostředí [6].

V dřívějších dobách se továrny na výrobu stavěly blízko odběrných míst ve Spojených státech amerických a v Evropě. Postupem času se lokální zásoby zemního plynu začaly v těchto oblastech snižovat a výroba metanolu se zdražovala. Z tohoto důvodu byla výroba přesunuta do oblasti s bohatým nalezištěm zemního plynu. Státy nacházející se na těchto územích jsou například Chile, Trinidad a Tobago, Katar a Saudská Arábie, ty však leží daleko od konzumentů. Metanol tedy musí být přepravován na velké vzdálenosti [3]. Je vyráběn v podstatě po celém světě a existuje více než 90 metanolových továren [6].

Z Graf 1 můžeme vyčíst, že dnes se vyrobí přibližně 100 miliónů tun metanolu ročně, což je dvojnásobek oproti roku 2010. Dá se také předpokládat, že toto číslo bude nadále růst.



Graf 1 Množství vyrobeného metanolu v miliónech tun za rok; data z [12]

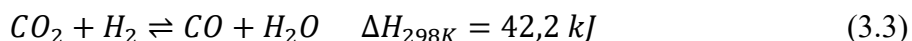
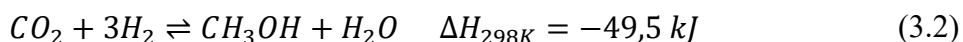
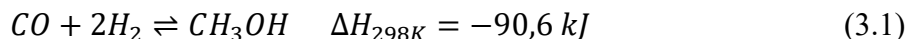
3.1 VÝROBA Z FOSILNÍCH PALIV

Převážná většina metanolu je vyráběna právě ze syntézního plynu pocházejícího z fosilních paliv. Syntézní plyn je směsí vodíku, oxidu uhelnatého a trochy oxidu uhličitého. Postup výroby metanolu ze zemního plynu probíhá ve třech základních krocích:

- Výroba syntézního plynu (vodního plynu)
- Přeměna syntézního plynu na surový metanol

- Destilace surového metanolu k dosažení potřebné čistoty

Surový metanol vzniká katalytickou hydrogenací při tlacích od 5 do 10 MPa za teploty 200-300 °C. Tato reakce je popsána následujícími rovnicemi (3.1-3.3) [5]:



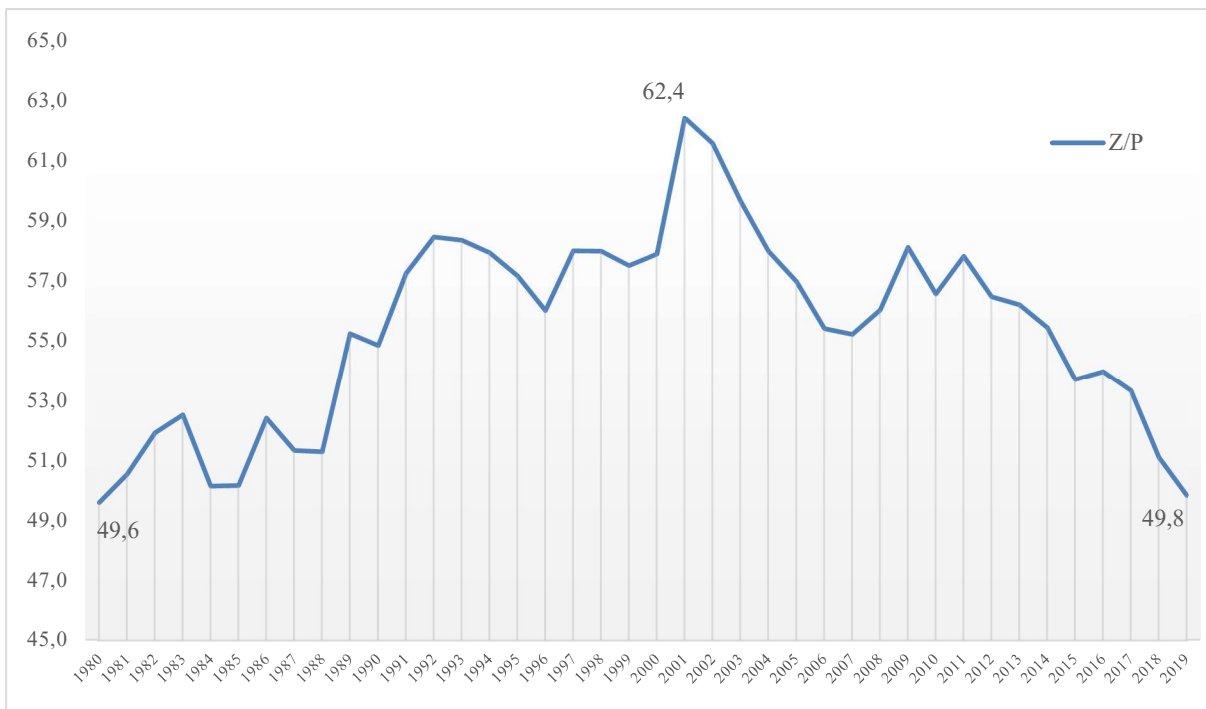
Tyto tři vratné rovnovážné reakce probíhají současně. Běžně se ke zjednodušení analýzy používají pouze dvě z těchto rovnic. Lze si všimnout, že rovnice (3.2) a (3.3) jsou v kombinaci stejné jako rovnice (3.1) [13]. První a druhá reakce jsou exotermické, uvolňuje se tedy teplo do okolí díky poklesu entalpie. To vede ke snižování objemů během procesu. Zvýšením tlaku a snížením teploty podpoříme již probíhající přeměnu, jak popisuje Le Chatelierův princip. Reakce (3.3) je endotermická a soustava pohlcuje teplo z okolí. Jedná se o vratnou posuvnou reakci vodního plynu, která během syntézy metanolu přeměňuje oxid uhličitý na oxid uhelnatý, který následně reaguje s vodíkem za vzniku metanolu [3].

Složení syntézního plynu je charakterizováno stechiometrickým číslem S. Toto číslo je poměrem rozdílu molů vodíku s moly CO₂ ku součtu molů CO₂ s CO [14]. Pro zajištění ideálních podmínek k výrobě metanolu by se S mělo rovnat hodnotě 2, či ji lehce překročit. Pokud číslo S je nižší než 2, značí to nedostatek vodíku v syntézním plynu. Naopak pokud jej překročí, je vodíku nadbytek. Hodnota stechiometrického čísla S je závislá na typu suroviny, ze které je syntézní plyn vyroben. Pokud je vyroben z methanu, který je základní složkou zemního plynu, jsou běžné hodnoty S v rozmezí 2,8-3. Přidáním CO₂ je možné toto číslo snížit na hodnoty blízké číslu 2. Nebo také lze přebytečný vodík využít k výrobě amoniaku. Ideálních hodnot blízkých 2 lze dosáhnout se syntézním plynem vyrobeným například z propanu, butanu či nafty. Níže je uvedena rovnice pro výpočet tohoto stechiometrického čísla [3], [5]:

$$S = \frac{\text{moly } H_2 - \text{moly } CO_2}{\text{moly } CO_2 + \text{moly } CO} \quad (3.4)$$

3.1.1 SYNTÉZNÍ PLYN ZE ZEMNÍHO PLYNU

Zemní plyn je hlavní surovinou pro výrobu syntézního plynu, a tedy i metanolu. Potvrzená světová rezerva zemního plynu k roku 2019 činí 198,8 bilionů metrů kubických. Spotřebováno jej bylo 3,99 bilionů metrů kubických [15]. Při vydělení těchto čísel dostaneme poměr, který odpovídá počtu roků po který, by nám zemní plyn vydržel při konstantní spotřebě. Pro rok 2019 tento poměr činí 49,8 let jak můžeme vidět v Graf 2. Spotřeba však každým rokem roste asi o 2,5 %. Stále však můžeme nacházet nová naleziště zemního plynu, avšak za posledních 10 let je to v průměru nárůst pouze o 1,5 %. Spotřeba tedy roste rychleji, než nalézání nových zdrojů. V Graf 2 lze pozorovat, že do roku 2001 se poměr zásob a produkce zvyšoval, dokud nedosáhl maxima 62,4 let. Následně se trend obrátil a poměr započal cestu směrem dolů. Vzhledem k situaci se zemním plynem by se metanol postupem času mohl začít více vyrábět z obnovitelných zdrojů.



Graf 2 Poměr zásob k produkci zemního plynu mezi roky 1980 až 2019; data z [15]

PARNÍ REFORMACE METHANU

Syntézní plyn je ze zemního plynu možno vyrábět vícero způsoby. Jedním z nich je parní reformace. Jelikož je zemní plyn majoritně tvořen methanem, lze tento způsob také nazývat parní reformací methanu. Součástí procesu parní reformace s katalyzátorem je také posuvná reakce vodního plynu. Reakce probíhá při teplotách 800-1000 °C a 2-3 MPa. Chemickými rovnicemi lze tento způsob výroby syntézního plynu popsat následovně [5], [6], [3], [14]:

parní reformace:



a posuvná reakce vodního plynu:



Při dosažení vyšších teplot a nižších tlaků během procesu dochází k vyšší účinnosti přeměny, protože je potlačena posuvná reakce vodního plynu. Během přeměny je zapotřebí systému dodávat teplo, jelikož jako celek je kombinovaná reformace methanu silně endotermická. Za tímto účelem se běžně spaluje část zemního plynu využívaného jako suroviny [3], [14].

PARCIÁLNÍ OXIDACE METHANU

Méně častým způsobem je parciální oxidace methanu. Během parciální oxidace je k surovině přidáno nedostatečné množství kyslíku tak, aby nedocházelo k úplnému spalování. Během

tohoto procesu lze využít katalyzátoru, avšak proces se obejde i bez něj [3]. Reakce probíhá za vysokých teplot v rozmezí 1200-1500 °C a při tlaku 3-7 MPa [16], [14]. Produktem této reakce je syntézní plyn s ideálním poměrem vodíku a oxidu uhelnatého, a tedy i ideální surovina pro výrobu metanolu. Následná oxidace vodíku a oxidu uhelnatého může zapříčinit reakci při níž, vzniká nežádoucí oxid uhelnatý společně s vodou. Tato reakce je zároveň silně exotermická a uvolňuje tedy mnoho energie ve formě tepla, což snižuje bezpečnost a stechiometrické číslo. Zároveň pokud není odpadní teplo cíleně využito k jiným potřebám, je tento proces velice nevhodný [3], [16].

parciální oxidace:



nežádoucí oxidace CO a H₂:



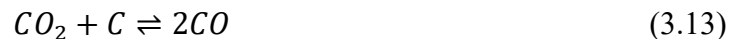
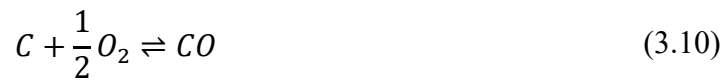
AUTOTERMNÍ REFORMACE

Autotermní reformace je kombinací těchto dříve zmiňovaných dvou způsobů výroby a docílí se spojením endotermické parní reformace a exotermické parciální oxidace. Jedná se o moderní způsob výroby syntézního plynu [14]. Chybějící teplo je tedy jedné reakci při procesu dodáváno z druhé exotermické reakce, která jej uvolňuje. Je tedy dosaženo termodynamické neutrality. Parní reformace a parciální oxidace mohou probíhat zároveň v jednom reaktoru. Kvůli rozdílným potřebám v oblasti tlaku a teploty však probíhají v oddělených krocích. Nejdříve probíhá parní reformace a následně parciální oxidace. Při oxidaci je výhodné využít čistý kyslík, avšak lze jej nahradit vzduchem. Při využití vzduchu se v takto vzniklém syntézním plynu ovšem nachází velké množství dusíku a je potřeba jej z plynu odstranit. Z toho důvodu se tedy k parciální oxidaci využívá právě čistého kyslíku. Ten je však zapotřebí separátně vyrobit [3].

3.1.2 SYNTÉZNÍ PLYN Z UHLÍ

Historicky první surovinou, z které se vyráběl syntézní plyn, bylo uhlí. I dnes je využíváno v zemích, kde nejsou naleziště zemního plynu, konkrétně pak v Číně a ve státech Jižní Afriky [14]. Uhlí je přeměňováno na plyn procesem zvaným zplyňování, který je kombinací parciální oxidace a parní reformace. Proces je popsán rovnicemi (3.10)-(3.13). Konstrukce zplyňovacího kotle závisí na druhu použitého uhlí [3]. To je rozděleno do několika druhů podle obsahu uhlíku. Nejvyšší kvalitu má antracit, obsahující více než 90 % uhlíku, následuje černé, hnědé uhlí a nejméně kvalitní lignit [17]. Kvůli chemickému složení uhlí je výsledný plyn chudý na vodík a obsahuje mnoho oxidů uhlíku CO a CO₂. Před použitím plynu k výrobě metanolu je tedy potřeba provést posuvnou reakci vodního plynu k navýšení obsahu vodíku a snížit obsah CO₂. Vzhledem k tomu, že v uhlí je obsažena také síra, a při zplyňování se tak vytváří sloučeniny

H₂S, je nutné je odstranit, aby nedošlo k následné otravě katalyzátorů při metanolové syntéze [3].

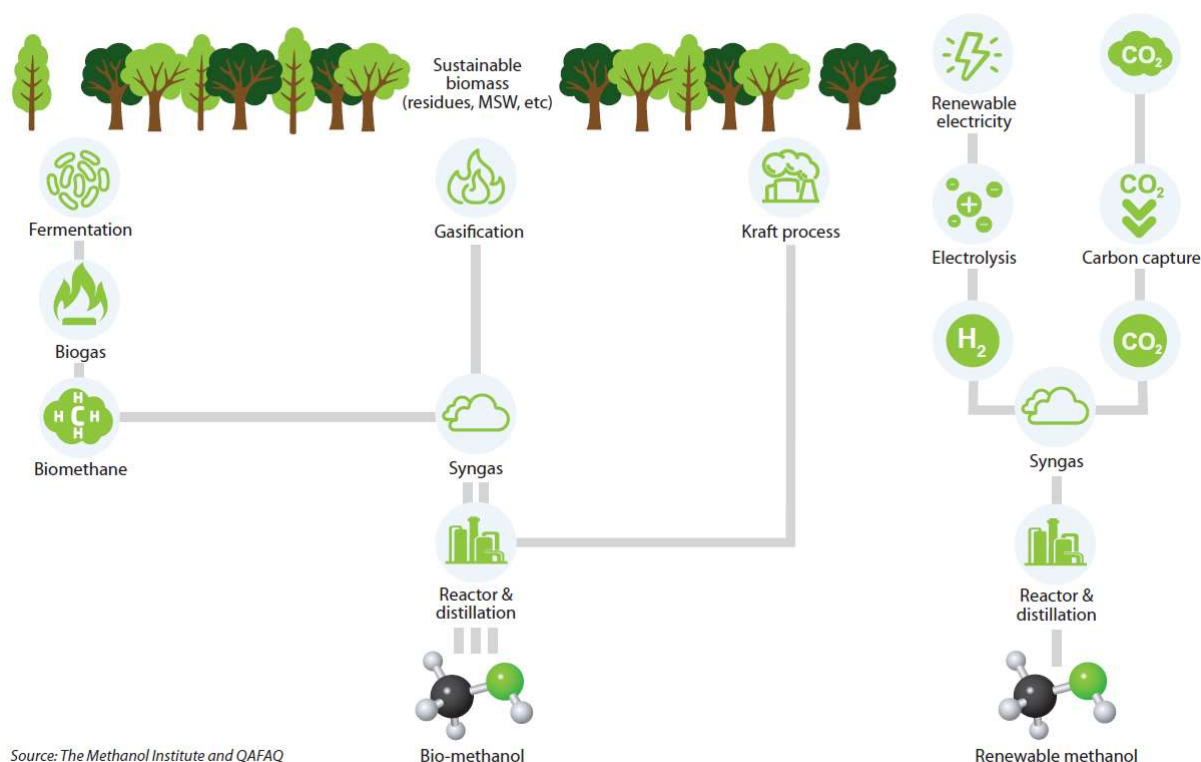


3.2 VÝROBA Z BIOMASY

Jak již bylo v této práci dříve zmíněno, v dnešní době se lidstvo potýká s vážným problémem globálního oteplování planety, způsobeného skleníkovými plyny, které jsou uvolňovány do atmosféry při spalování fosilních paliv, případně produktů z nich. Jelikož jsou fosilní paliva neobnovitelnými zdroji, v budoucnu dojde k jejich vyčerpání. Naproti tomu se biomasa řadí mezi obnovitelné zdroje energie [14]. Do biomasy se řadí vše, co je vyprodukováno nějakou formou života, ať už se jedná o rostliny, zvířata nebo lidstvo. Konkrétně se jedná o dřevo, dřevěný odpad jako třeba piliny, třísky atd., tuhý komunální odpad, živočišný odpad, zemědělské plodiny a jejich zbytky, vodní rostliny a řasy [3], [14]. Metanol vyráběný z biomasy se nazývá biometanol [5]. Na Obr. 3 můžeme vidět schématickou výrobu metanolu z obnovitelných zdrojů, konkrétně z biomasy a CO₂, o kterém pojednává následující kapitola.

Metanol se z biomasy vyrábí obdobně jako v případě uhlí. Základním procesem je zplyňování suroviny. Nejběžnějším postupem je vysušení a pomletí či rozdrcení biomasy na malé kousky nebo prášek. Vlhkost této směsi musí být v rozmezí 15-20 %. Připravená směs se ve zplynovacím kotli mísí pod tlakem s kyslíkem a vodou. Část biomasy je spálena a uvolněné teplo započne proces zplynění [3], [14]. Tím se získá plynná směs obsahující vodík, oxid uhličitý, oxid uhelnatý, vodu, metan a vyšší uhlovodíky [16]. Zplyňování probíhá ve dvou krocích. Prvním je parciální oxidace při teplotách okolo 500 °C a druhým je opět parciální oxidace, nyní však za teplot 1300-1500 °C. Výsledný plynný produkt je potřeba zbavit nežádoucích prvků a sloučenin. Avšak syntézní plyn z uhlí obsahuje mnohem větší množství těchto nežádoucích složek, převážně pak síry. Problémem této metody je usazování dehtů v potrubích, kotlích, filtrech a v dalších částech systému. Při správné volbě podmínek a technologie lze snížit produkci dehtů a zajistit delší funkčnost jednotlivých komponent soustavy [3].

Z ekologického hlediska se jedná o velice výhodný způsob výroby. Avšak k výrobě konečného produktu je zapotřebí obrovské množství biomasy. Ta by musela být svážena z velkých vzdáleností do míst produkce, protože z ekonomických důvodů se metanolové závody staví co největší. Je jich tedy méně, ale každý má vysoké výrobní kapacity. Přeprava by tedy nebyla ekonomicky výhodná a navyšovala by cenu a také spotřebu paliva [3].



Obr. 1 Proces výroby udržitelného metanolu z různých surovin [18]

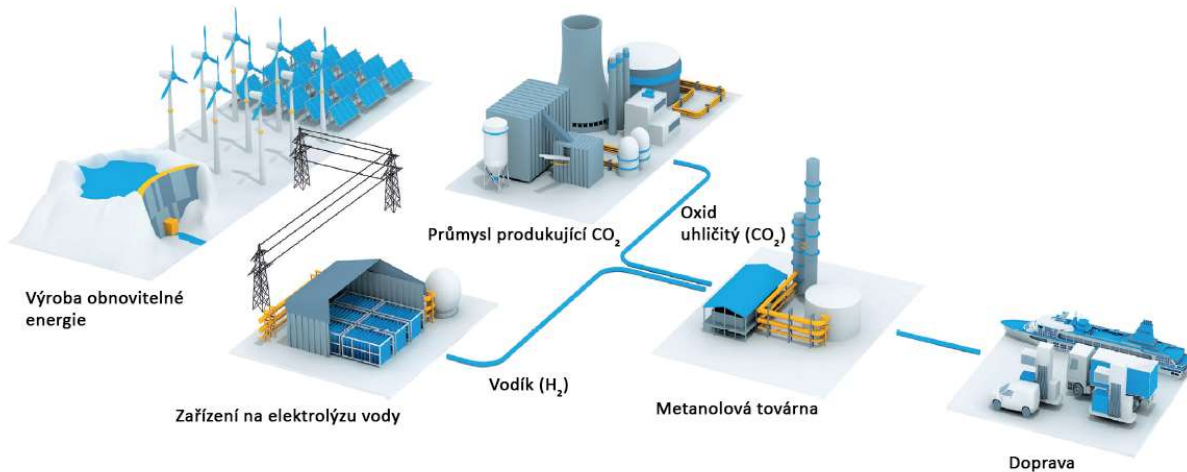
Existují ale státy, kde by v budoucnu metanol z biomasy mohl pokrýt poměrně velkou část spotřeby. Jedná se o státy s velice nízkou hustotou obyvatel. Těmi jsou USA, Austrálie nebo Brazílie. Tyto státy disponují obrovskými plochami, kde lze pěstovat vegetaci určenou k výrobě metanolu. Na druhou stranu v Evropě, kde je poměrně husté osídlení, není moc prostoru pro tyto účely. Metanol z biomasy by pokryl nanejvýš 10-15 % místní spotřeby [3], [14], [16].

3.3 VÝROBA RECYKLACÍ CO₂

V přírodě je oxid uhličitý nepostradatelnou látkou. Je na něm založená fotosyntéza. Rostliny zachycují CO₂ z ovzduší. Ten následně reaguje s vodou za přítomnosti energie ze slunečního záření. Při této reakci dochází k rozpadu CO₂ za vzniku kyslíku a uhlíku. Obě tyto látky jsou velice důležité pro život na této planetě [19]. Uhlík je totiž základním prvkem živých organismů. Za určitých podmínek se tyto organismy přetvoří na fosilní paliva. Tento proces však trvá mnoho miliónů let [3].

Proces výroby metanolu recyklací oxidu uhličitého je založen na hydrogenaci tohoto plynu podle rovnice (3.16). Tento způsob výroby by se dal vzdáleně přirovnat k výše zmíněnému přírodnímu procesu vzniku fosilních paliv. Využití CO₂ jako suroviny přináší také řadu výhod. Oxid uhličitý je levný, hojně zastoupený v přírodě, není toxický, korozivní ani hořlavý. Při jeho přepravě a skladování tedy nehrozí vznícení či vybuchnutí. Při mírném stlačení dojde k jeho zkapalnění, a tak jej lze efektivněji přepravovat [6]. Oxid uhličitý lze získávat přímo z ovzduší kdekoli na světě, nebo z mnoha průmyslových závodů a továren. Druhou látkou potřebnou k hydrogenaci CO₂ je vodík. Ten se vyrábí ve velké míře z neobnovitelných fosilních paliv. Pokud se tedy chceme vyhnout jejich využívání, musíme vodík získávat z jiných zdrojů.

Ideálním zdrojem vodíku je voda. Z ní lze pomocí elektrolýzy, či jiných metod, vodík poměrně snadno získat [3]. K zajištění udržitelné produkce metanolu je zapotřebí využít energii z obnovitelných zdrojů, kterými jsou například větrné, solární či vodní elektrárny [14]. Výsledný produkt tohoto procesu se nenazývá biometanol, jako v případě produkce z biomasy, nýbrž obnovitelný metanol [5]. Na Obr. 2 je vyobrazen koncept výroby obnovitelného metanolu společnosti thyssenkrupp, který je v podstatě totožný se zde zmíněným postupem.



Obr. 2 Koncept výroby obnovitelného metanolu společnosti thyssenkrupp [20]

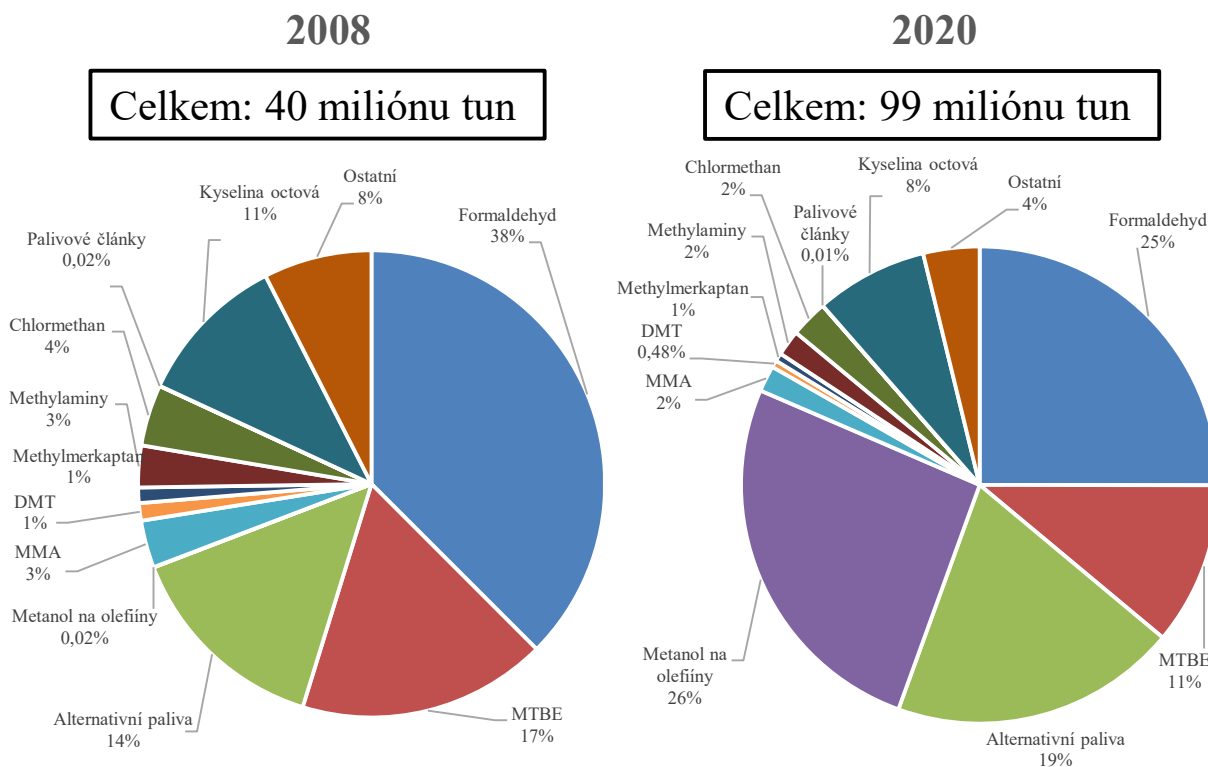
Hydrogenace CO_2 probíhá při teplotě asi $200\text{ }^\circ\text{C}$ a tlacích v rozmezí od 3,5 do 5,4 MPa. Nejlepšími katalyzátory jsou $\text{Cu/Zn/Al}_2\text{O}_3$. Celková reakce je popsána následujícími rovnicemi [6]:



Výroba metanolu z recyklovaného CO_2 nabízí vysoký potenciál na poli obnovitelného paliva. I když je zatím cena paliva z obnovitelného metanolu vyšší než u klasických fosilních paliv, do budoucna lze očekávat vylepšení procesu výroby a snížení ceny výsledného produktu. Automobilka Porsche spolu se Siemens Energy a dalšími partnery v roce 2020 oznámila chystaný projekt „Haru Oni“ na výstavbu závodu vyrábějícího klimaticky neutrální paliva z obnovitelných zdrojů na území Chile. Výroba paliva bude probíhat z obnovitelného metanolu, který bude vyroben z CO_2 a H_2 . Továrna bude poháněna vlastní větrnou turbínou. Prvotní produkce by měla započít roku 2022 s objemem 130 000 litrů e-paliva. Roku 2024 by továrna měla být schopna produkovat okolo 55 miliónů litrů e-paliva ročně a o další dva roky později dokonce desetinásobek oproti roku 2024, konkrétně tedy 550 miliónů litrů. Výhradním odběratelem tohoto paliva bude samo Porsche [21].

4 VYUŽITÍ A SPOTŘEBA METANOLU

Metanol má široké spektrum využití v chemickém průmyslu, ale také jako palivo, díky vysoké schopnosti přenosu energie. Lze jej považovat za nejužitečnější chemický produkt. Množství spotřebovaného a vyrobeného metanolu je úzce spjato. Je vyráběno pouze potřebné množství metanolu k pokrytí poptávky, což můžeme vidět při pohledu na Graf 1, kde je uvedena světová roční výroba a na Graf 3 se světovou roční spotřebou. Metanol má potenciál být stavebním kamenem pro budoucí složitější chemické sloučeniny. Již nyní je využíván k výrobě různých



Graf 3 Porovnání světové roční spotřeby metanolu v letech 2008 a 2020; data z [12]

chemických sloučenin, jako jsou například formaldehyd, metyl-terc-butyléter zkráceně MTBE anebo kyselina octová [6]. Z Graf 3 vidíme, že v roce 2008 při výrobě těchto tří sloučenin bylo využito 66 % z celkové roční spotřeby metanolu. Po dvanácti letech, roku 2020, se tohle poměrové číslo snížilo na 44 % z celkové spotřeby, to však bylo způsobeno obrovským nárůstem spotřeby metanolu k výrobě olefinu neboli alkenu. Avšak celková spotřeba metanolu oproti roku 2008 vzrostla přibližně o 250 %. Z toho vyplývá, že i když formaldehyd, MTBE a kyselina octová zaujímají menší podíl z celkové roční spotřeby, tak množství metanolu využitého k jejich výrobě vzrostlo. Dalšími chemickými produkty z metanolu jsou chlormethany, methylaminy, methyl-methakrylát (MMA), dimethyl-tereftalát (DMT) atd. Tyto produkty jsou dále zpracovávány a vyrábí se z nich věci každodenního použití jako jsou barvy, ředidla, lepidla, různé pěny, kapalina do oštrikovačů, plasty či zdravotní a farmaceutické produkty [22].

4.1 METANOL JAKO PALIVO

V roční spotřebě metanolu alternativní paliva zaujímají 19 % za rok 2020, což odpovídá asi 19 miliónům tun. Oproti tomu roku 2008 to bylo 14 % z celkového množství 40 miliónu tun, tedy 5,6 miliónu tun. Množství metanolu pro alternativní paliva zaznamenalo nárůst 340 % od roku 2008. Je to druhý nejvyšší nárůst po olefinech. Metanol se však jako palivo využíval již v dřívějších dobách. Jeho historické využití je rozděleno do třech kapitol níže podle zeměpisné polohy.

4.1.1 HISTORIE V USA

Během ropné krize v 70. a 80. letech 20. stoléní, díky které začala růst cena ropy, začal západní svět přemýšlet nad tím, jak by mohl být méně závislý na dovozu ropy, převážně z Arabských zemí a zároveň, jak toho dosáhnout při zachování tehdejších cen paliv jako byl benzín a nafta. Pozornost si v té době vysloužilo jediné alternativní palivo a to metanol, který se používal u některých závodních aut. Mohl být vyroben poměrně levně a účinně pomocí obnovitelných zdrojů energie a suroviny na výrobu, zemní plyn a uhlí, byly dokonce lépe dostupné a ve větším množství než ropa [23]. Od roku 1976 se začal metanol využívat také jako aditivum do benzínu k navýšení oktanového čísla, poté co bylo zakázáno do benzínu přidávat olovo [24].

Díky dřívějšímu zájmu o metanol a jeho potenciálu, se převážně na území Kalifornie v letech 1980 až 1990 provádělo několik výzkumných programů, testů a experimentů. Probíhal zde i experiment, který měl za cíl přestavbu běžného benzínového automobilu na automobil poháněný směsí s označením M85, tedy složenou z 85 % metanolem a 15 % benzínem. Vozidla poháněná směsí M85 byla uvedena do provozu, avšak nemohla být poháněna obyčejným benzínem, což byl zásadní problém, jelikož v té době nebylo mnoho čerpacích stanic, kde by uživatelé těchto vozů mohli tankovat. Projekt byl přehodnocen a začala konstrukce tzv. flex-fuel vozidla, které by bylo možno pohánět metanolovým palivem nebo běžným benzínem. Jako každá krize, tak i krize ropná opominula a roku 1986 se cena benzínu a nafty vrátila opět ke svým nízkým hodnotám. Následně byl kalifornský program ukončen se závěrem, že metanolový pohon je technicky dobrým systémem schopným konkurovat běžnému benzínovému motoru a v některých ohledech jej dokonce předčí, například v nižší spotřebě a produkci emisí, avšak frustroval řidiče, kteří se potýkali s nedostatkem čerpacích stanic, což vedlo k negativním ohlasům z jejich strany [24]. Nebyl to však úplný konec zájmu o metanol, v Kalifornii probíhaly výzkumy i po další desetiletí a výsledkem byly zkušenosti v oblasti manipulace a užití metanolu jako paliva nejen pro osobní automobily, ale také i pro autobusy a nákladní vozidla. Během testování se nestaly žádné zdravotní újmy ani bezpečnostní nehody [23].

V návaznosti na pozitivní výsledky testů a experimentů začaly některé automobilky s produkcí vozidel na flexibilní pohon. Počet těchto vozidel dosáhl roku 1997 hranice 21 000 kusů, z větší části užívaných na území Kalifornie, kde v tu dobu bylo něco okolo 100 čerpacích stanic na metanolové palivo. Automobilky nevyráběly pouze osobní automobily s flexibilním pohonem, v provozu byly také stovky dodávek a školních autobusů, jež poháněl metanol. Na vrcholu metanolového projektu, roku 1993, bylo použito více než 36 tisíc tun metanolu jako paliva [24]. Počátkem 21. stoléní byl metanol v USA nahrazen ethanolem pro jeho lepší vlastnosti [25].

4.1.2 HISTORIE V EVROPĚ

Nízko procentní směsi metanolu s benzínem byly poprvé v Evropě využívány v polovině 70. let 20. století v Německu. V těchto letech se převážně využívaly automobily poháněné motory s karburátory, které nebyly schopny využívat palivo s vysokým obsahem kyslíku, tak bylo množství metanolu ve směsích omezeno na pouhých 3 až 5 objemových procent (M3-M5) [26]. Také Evropu zasáhla ropná krize a během pár let se začal metanol objevovat v množství 2 až 3 % ve většině benzínu napříč Evropou [25]. Ve stejnou dobu, kdy probíhaly testy a experimenty v Kalifornii, také Švédsko rozjelo své projekty a výzkumy zaměřené na metanol. Mnoho vozidel bylo předěláno k provozu na palivo M15, tedy 15 % směs metanolu s benzínem a na čistý metanol (M100). Tyto vozidla byly následně provozovány po dlouhou dobu. Zkoumaly se i nové způsoby výroby metanolu. Představen byl také způsob výroby metanolu z lokálních surovin, zejména ze dřeva a lesních zbytků. Ten však nebyl zrealizován, jelikož v té době nebylo cílem najít obnovitelné zdroje, ale zajistit finančně dostupnou alternativu místo drahé ropy [23].

S příchodem 21. století se Evropa začala více zajímat o alternativní paliva, která by zajistila snížení uhlíkové stopy, zejména oxidu uhličitého v atmosféře. V roce 2004 byl zvýšen maximální možný podíl metanolu v benzínu na 3 %, stejně jako tomu bylo v USA. Evropa chtěla stále víc snižovat emise, takže postupem času přicházely další kroky, které toho měly docílit. Návrh představující zvýšení podílu biopaliv za účelem snížení emisí skleníkových plynů o 1 % mezi léty 2011 a 2020 byl představen roku 2007. Následující rok byla schválena novela zaměřující se na biopaliva a obnovitelné zdroje energie. Poté bylo přijato mnoho dalších nařízení s cílem omezit produkci skleníkových plynů a jejich dopad na životní prostředí [24], [25].

4.1.3 HISTORIE V ČÍNĚ

Čína, nejlidnatější stát světa, na počátku 21. století začala řešit problém, který se týkal jejího neustále rostoucího se počtu automobilů. To způsobovalo vzrůstající poptávku po ropě,



Obr. 3 Propagace a používání metanolového paliva na území Číny [26]

kteřou musela dovážet a tím pádem i růst její ceny. Číňané tedy začali hledat lokální alternativu pohonných hmot. Území Číny bylo a je bohatým nalezištěm uhlí. K roku 2001 se na jejím území nacházelo 114 500 milionů tun prokázaných zásob uhlí [27], což bylo kolem 11 % světových zásob. Vzhledem k tomu byl metanol jasnou volbou jako alternativní palivo, jelikož uhlí lze využít k jeho výrobě. Metanol se tedy začal přimíchávat do klasických pohonných hmot. Dnes je Čína největším světovým producentem a konzumentem metanolu. Jeho cena je na území čínských provincií o 30-50 % nižší než cena benzínu. Zároveň náklady na úpravu běžného spalovacího motorů na metanolvý benzín nejsou nikterak vysoké [26].

Propagační program k metanolvým alternativním palivům odstartoval v provincii Shanxi v roce 2002 a představoval palivo M15. Během dvou let se čerpací stanice nabízející palivo M15 rozšířily do více než sedmi měst. Každé město jich muselo mít minimálně 20 z důvodu vytvoření dostatečně husté sítě čerpacích stanic. Čistě metanolvé palivo M100 se začalo využívat v některých městech výše zmíněné provincie již roku 2005. Využívalo se u vozidel taxislužeb a následně u autobusů [26]. Na konci roku 2007 se v Číně nacházelo více než 770 čerpacích stanic s metanolvým palivem a oficiální množství spotřebovaného paliva M15 bylo 0,53 milionů tun [24].

Státní předpisy pro užití vysoko procentních směsí metanolu, konkrétně M85 a M100 byly vydány Ústřední vládou roku 2009. Následoval předpis k palivu M15 [24]. Začátkem roku 2011 čínské Ministerstvo průmyslu a informačních technologií spustilo program aplikace paliv M85 a M100 v zážehových motorech v provinciích Shanghai, Shaanxi a Shanxi na státní úrovni. Díky programu ministerstva byla roční spotřeba metanolu jako paliva přibližně 2,3 milionů tun, což ušetřilo okolo 1,1 milionů tun benzínu [28]. K únoru roku 2020 bylo 26 z 33 čínských provincií zapojeno v programu a mnoho jich má místní předpisy kvality paliva, jak můžeme vidět na Obr. 3. Na trhu jsou k dostání palivové směsi typu M5 až M100 [26].

4.1.4 ZÁŽEHOVÉ MOTORY

U zážehových motorů je směs ve válci zapálená jiskrou. Důležitým údajem paliva je oktanové číslo. To udává, jak moc je palivo odolné proti samovznícení. Z Tab. 1 vyčteme, že kombinované oktanové číslo metanolu je 119. Běžný benzín má oktanové číslo 87 [29], metanol jej tedy má o 32 jednotek vyšší. Díky vysokému oktanovému číslu je metanol vhodný k použití u zážehových motorů buď jako aditivum k benzínu nebo jako čisté metanolvé palivo. Vzhledem k ekologické situaci, kdy se značně omezuje množství produkce skleníkových plynů, dává smysl využívat v zážehových motorech metanol vyrobený z obnovitelných zdrojů energie a odpadních surovin [3].

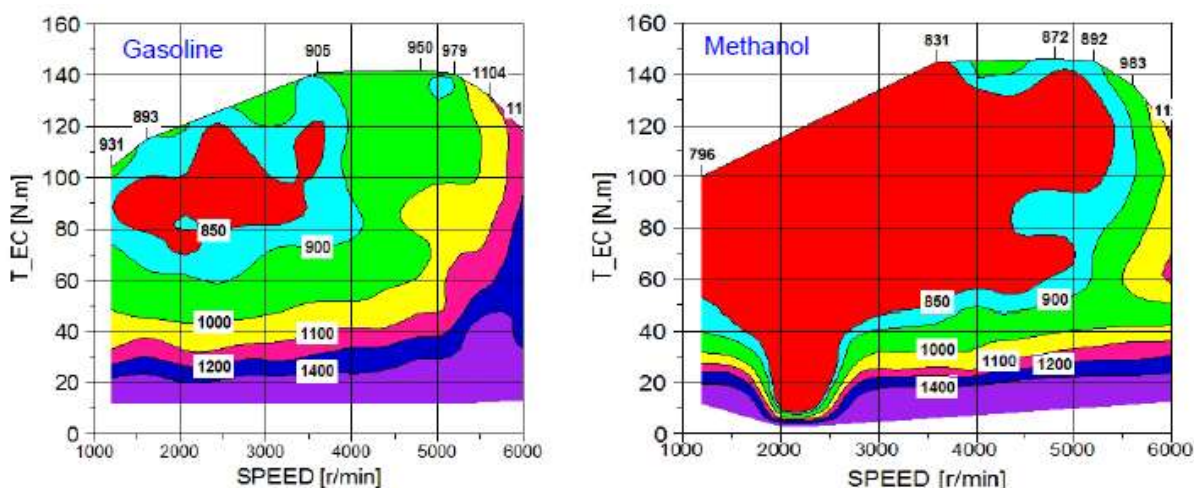
Metanol je jednoduchou chemikálií, kterou lze poměrně snadno vyrobit, zatímco benzín je směs mnoha uhlovodíků a přísad. Na druhou stranu benzín má asi dvakrát vyšší energetickou hustotu, takže množství energie v jednom litru benzínu je rovno energii ve dvou litrech metanolu. Avšak pro dosažení stejného výkonu jako u benzínu není potřeba dvojnásobného množství metanolu. A to to díky jeho vysokému oktanovému číslu. Vyšší oktanové číslo znamená, že je kapalina odolnější vůči samovznícení a je tedy možné dosahovat vyšších kompresních poměrů, a tedy i vyšších účinností motorů. Také rychleji hoří, takže dochází k dokonalejšímu spalování směsi ve válci a dalšího nárůstu účinnosti. Tohoto lze dosáhnout u motorů, které nejsou konstruovány přímo k jeho spalování, takže pokud využijeme motor určený přímo ke spalování metanolu,

dosáhneme ještě lepších výsledků. Běžné spalovací motory se svou účinností pohybují okolo 35 %. Metanolvý spalovací motor je schopen dosáhnout účinnosti 40 % [3].

Tab. 2 Chemické složení metanolu a běžných paliv [30]

Typ paliva	Hmotnostní poměr [%]			
	Uhlík	Vodík	Kyslík	Síra
Metanol	37,5	12,5	50	-
Benzín	85,0	15,0	-	-
Nafta	87,0	12,5	-	0,5

Z chemického složení metanolu a běžných paliv, které udává Tab. 2, lze vidět, že metanol tvoří z 50 % jeho hmotnosti kyslík. To je také důvodem, že stechiometrické množství vzduchu potřebného ke spálení směsi je menší a s tím je spojena i nižší výhřevnost než u běžných paliv [30]. Zároveň má metanol 3,7krát vyšší skupenské teplo varu oproti benzínu. Je tedy schopen přijmout mnohem víc tepla při přechodu z kapalného na plynné skupenství. Z těchto důvodů se blok motoru nezahřívá tolik jako u spalování benzínu a chlazení je možné zajistit systémem vzduchového chlazení namísto těžkého vodního chlazení. Snižuje se tím velikost motoru, a také i jeho hmotnost, což by mělo pozitivní vliv na spotřebu paliva [3]. Čistší spalování metanolu oproti benzínu má za následek nižší produkci skleníkových plynů a dalších látek znečišťujících ovzduší [31]. Graf 4 zobrazuje množství produkce CO_2 v závislosti na otáčkách motorů a kroutícím momentu u benzínu a metanolu.



Graf 4 Porovnání produkce emisí CO_2 benzínového (vlevo) a metanolvého (vpravo) motoru [32]

Metanol má zajisté mnoho pozitiv a výhod, oproti benzínu jsou však zde také různé problémy spojené s jeho užitím jako paliva. Tím je například jeho schopnost způsobovat korozi některých kovů včetně hliníku, zinku a hořčíku. Na ocel ani litinu však negativně nepůsobí. Při jeho užívání je tedy nutné zajistit, aby s těmito materiály nepřišel do kontaktu. To však znamená, že vybudovaná infrastruktura k přepravě, uchovávání a distribuci benzínu není pro metanol úplně vhodná a bylo by zapotřebí mnoha úprav, tedy změny materiálů určitých prvků a komponent.

Působí také jako rozpouštědlo mnoha elastomerů, z kterých se vyrábí například různá těsnění. Je tedy důležité vyhnout se takovým materiálům, na které má metanol negativní vliv a způsobuje jejich degradaci. Dále je potřeba využívat správný olej k zajištění mazání mechanických částí motorů při přechodu na metanolové palivo. Běžné oleje využívané v benzínových agregátech nejsou v tomto případě vhodné a musíme volit speciální. Těch v dnešní době není mnoho a bylo by zapotřebí zahájit jejich vývoj a výrobu. Nepříjemnou vlastností metanolu je, že pokud začne hořet, jeho plamen je skoro neviditelný. To by v určitých případech mohl být velký problém, například u dopravních nehod za slunečného počasí, kdy by osoby zajišťující záchranu nemohly vidět, zda rozlité palivo již hoří nebo že zrovna začalo hořet a měly by utéct z dosahu plamenů. Řešením by mohlo být přidání nějakého chemického prvku či sloučeniny, který by zbarvil plamen. Avšak s největším problémem využívání čistého metanolu jako paliva u spalovacích motorů by se mohli potýkat obyvatelé mírného podnebného pásu a severských zemí, kde při zimních měsících často teplota klesá hluboko pod bod mrazu. Protože pokud teplota klesne jen pod 10 °C, metanol díky svým vlastnostem zůstane kapalinou a nedojde k jeho vznícení [31], [3]. Každý problém má však řešení, tento je možné řešit systémem předehřevu nebo přidáním aditiv, které budou schopny zlepšit vznícení směsi při nízkých teplotách [30].

4.1.5 VZNĚTOVÉ MOTORY

Vznětové motory, hovorově diesely, využívají jako palivo naftu. Při spalování nafty dochází k uvolňování částic do ovzduší, a to je problém hlavně v místech s vysokou koncentrací obyvatel a vozidel. Metanol by mohl tento problém vyřešit, jelikož při jeho spalování se neprodukuje kouř, saze ani pevné částice, které by znečišťovaly ovzduší a zanášely plíce. Také produkce emisí NO_x a CO je u metanolu nižší [3], z důvodu vysokého obsahu kyslíku v něm a vyšší skupenské teploty varu. Díky tomu se blok motorů tolik nezahřívá a dochází i ke zvýšení termální účinnosti. Dále se v naftě nachází síra a po spálení dochází ke vzniku sloučenin SO₂ a SO₃, které jsou zodpovědné za kyselý déšť, zatímco metanol žádnou síru neobsahuje [33].

Dříve byly vznětové motory určeny převážně pro těžká vozidla jako jsou autobusy, traktory, nákladáky, lokomotivy, pracovní stroje nebo lodě. Dnes se již vznětové motory nachází asi v polovině osobních vozidel. Je to převážně z důvodu nižší ceny nafty a nižší spotřeby vznětového motoru. Tyto motory pracují na principu samovznícení stlačené palivové směsi. Pro palivo do těchto motorů není důležité, jak vysoké je oktanové číslo, ale zajímá nás cetanové číslo. To udává tendenci paliva k samovznícení za vysokého tlaku a teploty. Nafta má cetanové číslo v rozmezí 40 až 55, zatímco u metanolu je pouze 3 [34]. Nízké cetanové číslo je výhodné z hlediska přepravy, kdy nehrozí takové nebezpečí samovznícení paliva, ale ve vznětovém motoru způsobuje zpoždění vznícení, a tedy problém dosáhnout plynulého spalování. Také schopnost mazat a viskozita jsou nižší než u nafty a je zapotřebí do metanolu přidávat různá aditiva nebo jej mísit s naftou, abychom se vyhnuli problémům v palivovém systému, pístech nebo čerpadle. Následně se metanol stane vhodným palivem pro užití ve vznětových motorech [33], [35].

PŘÍMÉ VSTŘIKOVÁNÍ METANOLOVÝCH SMĚSÍ

Metanol lze ve vznětových motorech využívat různými způsoby. V tomto případě je využito směsi nafty a metanolu v určitém poměru. Smíchání konvenčního paliva s jinou látkou je

nejjednodušším způsobem vytvoření alternativního paliva. Není ani za potřebí žádných úprav na motoru. Přímým vstřikováním metanolových směsí se rozumí, že metanol a nafta jsou v daném poměru namíchány v palivové nádrži a tato směs se vstřikuje přímo do válce. Množství metanolu v naftě je omezeno na přibližně 10 objemových %. Díky rozdílným vlastnostem dojde při vyšších koncentracích metanolu k rozdělení obou fází v nádrži. Problém mísitelnosti lze vyřešit pouze z části, a to přidáním spouřezpouřtředel nebo pojiv za účelem zvýšení mísitelnosti [33].

V Tab. 3 je uvedeno pár studií zaměřených na porovnání čisté nafty a metanolových směsí a jejich produkci emisí CO, NO_x a uhlovodíků (HC). Ze studií vyplývá, že směsi nafty a metanolu lze využívat jako palivo, avšak výsledky produkce emisí se liší autor od autora a nejsou tedy jednoznačné. V jedné studii rostou, v druhé klesají. Množství produkce škodlivých látek a plynu u vznětových motorů s přímým vstřikováním tedy závisí nejen na použitém druhu paliva, ale i na mnoha dalších aspektech. I když nelze říci, že by metanolové směsi obecně snižovaly produkci emisí u vznětových motorů, můžeme konstatovat nárůst výkonů a kroutícího momentu [33].

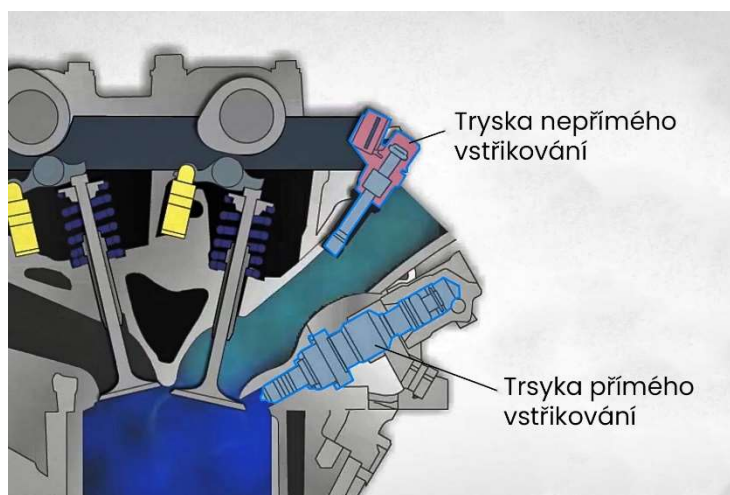
Tab. 3 Výsledky experimentů směsí metanol-nafta [33]

Rok	Autor	Použité palivo	Výsledky
2001	Chao a kol. [35]	D100 D95M5 D92M8 D90M10 D85M15	NO _x (↓), CO (↑), HC (↑) s rostoucím podílem metanolu ve směsi
2004	Huang a kol. [36]	D100 D80M20 D60M40 D40M60	Ke stabilizování směsí nafta-metanol využít isobutanol a kyselina olejová. CO (↓), NO _x (↑) s rostoucím podílem metanolu ve směsi
2009	Canakci a kol. [37]	D100 D95M5 D90M10 D85M15	Vstřikující tlak 18 MPa NO _x (↓), CO (↑), HC (↑), kouř (↑) s rostoucím podílem metanolu ve směsi Vstřikující tlak 20 MPa NO _x (↑), CO (↓), HC (↓), kouř (↓) s rostoucím podílem metanolu ve směsi Vstřikující tlak 22 MPa NO _x (↑), CO (↓), HC (↓), kouř (↓) s rostoucím podílem metanolu ve směsi
2011	Ciniviz a kol. [38]	D100 D95M5 D90M10 D85M15	NO (↑), CO(↓), HC (↓)

D nafta, M metanol; DaMb: Nafta a % (V/V), Metanol b% (V/V)

KOMBINACE PŘÍMÉHO A NEPŘÍMÉHO VSTŘIKOVÁNÍ

U těchto motorů je využito kombinace přímého a nepřímého vstřikování. Tyto motory by se daly nazvat také jako motory s dvojitým vstřikováním. Přímé vstřikování slouží pro přívod nafty do válce. Zatímco nepřímým vstřikováním je dopravován metanol do oblasti sacího kanálu. Směs se tedy vytvoří až ve válci. Přímým vstřikováním se dodává pouze takové množství nafty, aby došlo k zapálení metanolu. Kombinace těchto typů vstřikování zajišťuje možnost dosažení vysokého poměru metanolu vůči naftě. Při maximálním zatížení motorů



Obr. 4 Motor s přímým i nepřímým vstřikováním [39]

může být ve směsi obsaženo 90 objemových % metanolu a při volnoběhu a nízkém zatížení až 50 objemových %. Motor také dosahuje hladšího chodu. Účinnost motoru s dvojitým vstřikováním je srovnatelná s účinností běžného vznětového motoru, díky čistotě spalování u metanolu je však dosaženo nižší produkce emisí, a to zejména NO_x a pevných částic. Protože je využito dvou paliv, je také za potřeby mít ve vozidle dva palivové systémy, což zvyšuje hmotnost, ale hlavně pořizovací cenu a následně také náklady na údržbu a opravy. Z těchto důvodů se s těmito motory v podstatě nesetkáme [25], [33].

EMULZE METANOLU

Kvůli omezené mísitelnosti metanolu a nafty je emulze těchto kapalin cesta k dosažení alternativního paliva s vyšším podílem metanolu. Při testování emulze jako paliva se běžně využívá 10–30 % metanolu [25], [33]. K vytvoření emulze je zapotřebí dalších látek nazývaných obecně tenzidy. Tenzid má za úkol snižovat povrchové napětí mezi dvěma kapalinami, které následně vytvoří stabilní směs nazývanou emulze. Emulzi lze popsat jako směs dvou nemísitelných kapalin tvořenou disperzním prostředím a dispergovanou kapalinou. Dispergovaná látka je převážně ve formě malých kapiček. Emulze můžeme rozdělit do třech skupin právě podle velikosti těchto kapiček na: makro-emulze, mikro-emulze a nano-emulze [40], [41].

Využití emulze jako paliva však není moc výhodné a nesetkáme se s tím. Příčinami jsou například vysoká spotřeba tenzidu, který nepříznivě ovlivňuje výslednou cenu paliva. Dále metanol razantně snižuje cetanové číslo paliva, což vyžaduje změnu časování vstřikování paliva nebo přidání aditiv ke zlepšení vznícení. Při nízkých teplotách dochází k zvýšení viskozity

emulze a ta má tendenci za přítomnosti vody se separovat. V neposlední řadě má emulze nižší energetickou hustotu než nafta, takže by došlo ke snížení výkonů [33], [25].

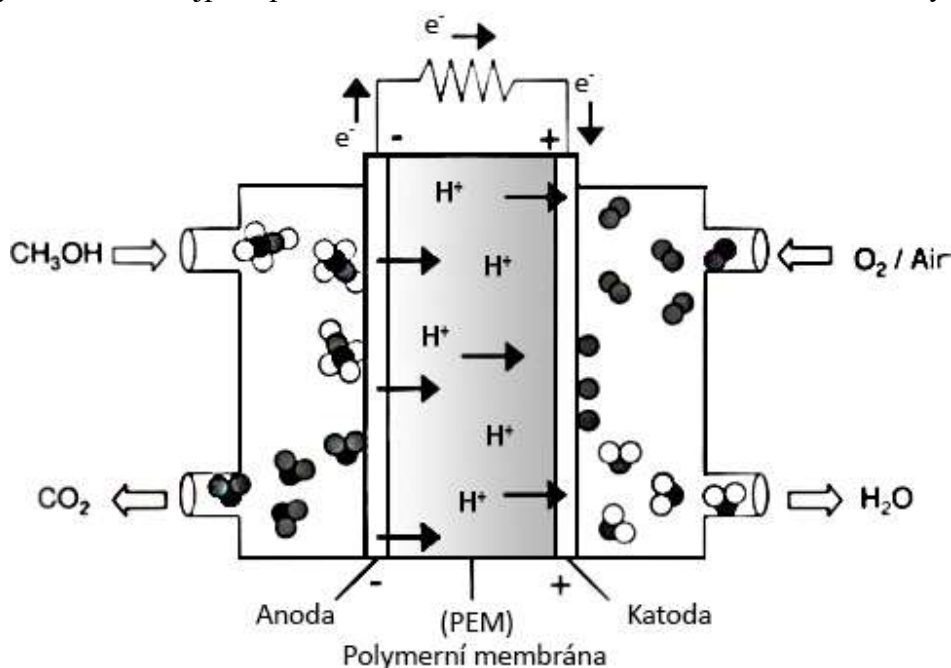
METANOL S ADITIVY NA ZVÝŠENÍ CETANOVÉHO ČÍSLA

Poměrně vysoké zpoždění vznícení metanolu oproti minerální naftě a nekontrolované klepání způsobené rychlejším nárůstem tlaku, je u metanolu zapříčiněno nízkým cetanovým číslem. To lze zvýšit přidáním aditiv k tomu určených, jako jsou například diethylether a alkyl nitrity. Následně je možné využít takovéto palivo v klasickém vznětovém motoru bez jeho rozsáhlejších úprav. Je jen potřeba upravit systém vstřikování k dosažení vyšší průtokové kapacity, a aby byl vhodný pro metanol [25], [33].

První aditiva pro navýšení cetanového čísla, byla použita již roku 1979 v Brazílii, kde byla představena společností Mercedes-Benz u autobusů poháněných etanolem. Prvotní zkušenost s těmito aditivy byla velice pozitivní. K roku 1986 bylo v Brazílii v provozu okolo 1 700 nákladních vozidel využívajících etanol s aditivy ke zvýšení cetanového čísla. Vzhledem ke složení aditiv, které většinou obsahují dusík, přišla obava, zda takovéto paliva nebudou mít mnohem vyšší produkci emisí NO_x . Po provedení testů se zjistilo, že aditiva způsobují mírný nárůst emisí NO_x avšak hodnoty byly stále nižší než při využití nafty [25], [33].

4.1.6 PŘÍMÉ METANOLOVÉ PALIVOVÉ ČLÁNKY (DMFC)

Obecně jsou palivové články zařízení k produkci elektrické energie skrz elektrochemické reakce bez spalování paliva, a tedy bez produkce nečistot a emisí. Jsou složeny z anody, katody a elektrolytu nebo membrány mezi anodovou a katodovou stěnou. Dříve se při použití metanolu v palivových člancích nejprve pomocí reformace oddělil vodík a ten se následně využíval jako



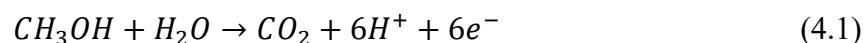
Obr. 5 Přímý metanolvý palivový článek (Direct methanol fuel cell – DMFC) [3]

palivo. Dnes se však již dá metanol použít přímo jako palivo u určitého typu palivových článků. Proto jsou pojmenované jako přímé metanolové palivové články, anglicky též direct methanol fuel cell (DMFC). U DMFC se mezi elektrodami nachází polymerní membrána (PEM). Elektrody jsou propojeny vnějším obvodem, který umožňuje přímou přeměnu volné energie z chemické reakce metanolu a vzduchu na elektrickou energii Obr. 5. Palivové články mají potenciál být užívány jako zdroj energie pro široké množství aplikací [3], [5], [42].

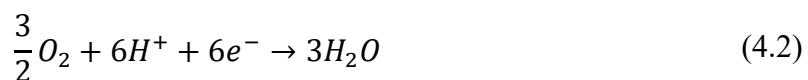
Základní principy palivových článků byly objeveny již roku 1839 Williamem Grovem. Po četných úpravách a vylepšeních provedených mnohými vynálezci byly v 60. letech 20. století palivové články použity při vesmírné průzkumné misi pod záštitou Národního úřadu pro letectví a vesmír (NASA). Avšak kvůli vysokým nákladům spojených s provozem a výrobou a malým možnostem využití ke každodenní potřebě, zájem o palivové články značně poklesl. Zpátky do povědomí se dostaly až teprve nedávno, kdy vzrostl zájem o čistou energii. Dnes se používají například v dopravě nebo také jako záložní generátory [3], [42]. DMFC by také časem mohly nahradit baterie používané v přenosných elektronických zařízeních jako jsou notebooky, mobilní telefony, digitální kamery atd. Energetická hustota přímých metanolových palivových článků je teoreticky až 15krát vyšší než u lithium-iontové baterie [5].

DMFC fungují tak, že směs vody a metanolu je dopravována z nádrže skrz anodový sběrač proudu difuzí na katalytickou vrstvu anody, kde dochází k oxidaci metanolu na CO_2 a uvolnění protonů, elektronů a tepla. Tato reakce je popsána rovnicí (4.1). Oxidace metanolu není přímá a dochází k ní přes mezistupně. Při nichž vznikají sloučeniny jako COH , COOH , CO . Ty se absorbují na platinový katalyzátor a zabraňují další absorpci metanolu. Přidáním Ru na anodový katalyzátor jsou nežádoucí sloučeniny přeměněny na CO_2 . Ten poté uniká ve směru proudu směsi metanolu a vody ven z palivového článku [5], [43]. Vzniklé protony následně prostupují skrz polymerní membránu a volné elektrony postupují vnějším obvodem za produkce elektřiny na katodu, což umožňuje pokračování reakce na straně katody. Na katodě probíhá reakce kyslíků z okolního vzduchu s protony a elektrony za vzniku vody a tepla. Rovnice (4.2) nám popisuje tuto reakci. Sumární reakce celého procesu u DMFC je popsána rovnicí (4.3) [44].

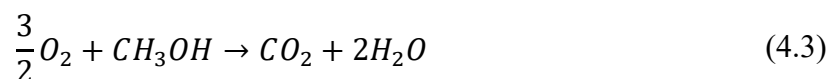
Reakce na anodě:



Reakce na katodě:



Sumární reakce:



V palivových člancích se často jako palivo využívá čistý vodík. Metanol je však jeho skvělým nosičem. V 1 litru metanolu je jej více než v 1 litru čistého vodíku. Konkrétně je v metanolu 98,8 gramů vodíku na litr při pokojové teplotě oproti 70,8 gramům v tekutém vodíku při $-253\text{ }^\circ\text{C}$. Z důvodu potřeby nízké teploty či vysokého tlaku je skladování a přeprava u tekutého vodíku složitější, náročnější, a tedy i nákladnější než u metanolu [3]. Na druhou stranu výhoda

vodíku je v rychlé anodické oxidaci, při které se neucpává katalyzátor a články mají tedy delší životnost. Při oxidaci metanolu na anodě vzniká CO, který se usazuje na katalyzátoru a zabraňuje další reakci a vzniku vodíkových kationů [43]. Vznikající voda na straně katody zase omezuje její výkon v důsledku zaplavení [3]. V porovnání metanolu a čistého vodíku má každý své výhody i nevýhody, avšak z důvodu vyšší bezpečnosti a nižších nároků na skladování má metanol jako palivo v palivových článcích vyšší potenciální využití.

4.2 METANOL JAKO SUROVINA PRO CHEMICKÝ PRŮMYSL

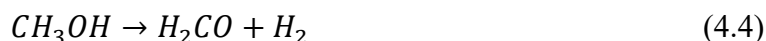
Široká škála využití metanolu v chemickém průmyslu je způsobená jeho snadností být přeměněn na chemické či energetické materiály. Metanolem lze v určitých případech nahradit klasické petrochemické suroviny, jelikož mnoho chemických syntéz může být prováděno jak na běžných petrochemických surovinách, tak také na metanolu. Velké množství petrochemických produktů lze tedy vyrábět z ropy i z metanolu [16].

4.2.1 FORMALDEHYD

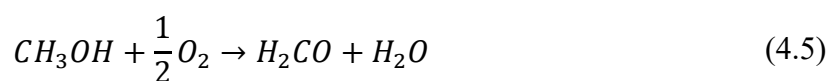
Celková světová roční spotřeba metanolu je značnou částí tvořena metanolem použitým k výrobě formaldehydu. Formaldehyd je jedovatým plynem a nejjednodušším aldehydem významným svou reaktivitou s chemickým vzorcem CH₂O. Jedno z mnoha využití formaldehydu je jako složka k výrobě reaktoplastů a plastů [5], [16]. Do reaktoplastů patří například pryskyřice. Ty jsou nejčastěji využívány jako surovina k produkci lepidel v dřevařském průmyslu [3]. Dále jsou z formaldehydu vyráběny vysoce výkonné plasty a různá vlákna či je využíván při zpracování nejrůznějších chemikálií atd. [5]. Stavební, automobilový a nábytkářský průmysl jsou největšími konzumenty produktů z formaldehydu. Kvůli své nestálosti nemůže být formaldehyd jednoduše přepravován na velké vzdálenosti. Produkce formaldehydu tak často probíhá velice blízko konzumentů. Z tohoto důvodu v podstatě neexistuje celosvětový obchod s formaldehydem i když je tak hojně využíván [16].

První komerční produkce formaldehydu byla započatá v Německu roku 1888. Formaldehyd byl vyráběn katalýzou parciální oxidace metanolu se vzduchem a měděným katalyzátorem za atmosférického tlaku. Postupem času byla měď jako katalyzátor nahrazena stříbrem, což vedlo ke zvýšení množství vyprodukovaného formaldehydu ze stejného množství metanolu. Reakce vzniku formaldehydu z metanolu dehydrogenací a parciální oxidací na stříbrném katalyzátoru je popsána rovnicemi (4.4) a (4.5) [47].

Dehydrogenace:



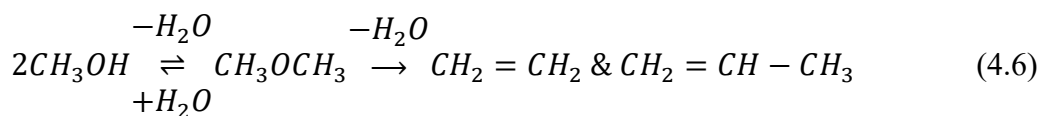
Parciální oxidace:



4.2.2 OLEFINY (ALKENY)

Největší část z celkové světové spotřeby metanolu je dnes tvořena metanolem využitým k výrobě alkenů. Z Graf 3 lze vyčíst, že to je 26 %. Tedy přibližně 26 miliónů tun metanolu za rok. K roku 2008 to však bylo pouze 7 000 tun. Při tomto enormním vzestupu za posledních 12 let se dá očekávat další růst díky širokému využití produktů z alkenů. Vzhledem k rostoucí poptávce po alkenech se dá očekávat i další nárůst spotřeby metanolu, ze kterého je lze vyrábět [3].

Proces výroby alkenů z metanolu zkráceně MTO z anglického „methanol to olefin“ byl prvotně vyvíjen s cílem možného využití zdrojů zemního plynu v oblastech vzdálených od hlavních konzumentů, jako je například Nový Zéland. Přeměna metanolu na alkeny je popsána následující rovnicí (4.6) [3]:



Z metanolů je nejprve dehydratací vytvořen dimethylether (DME) a ten je opětovnou dehydratací přeměněn na nenasycené uhlovodíky, tedy alkeny. Hlavními alkeny získanými touto přeměnou jsou ethen ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) a propen ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$). Doprovodnými produkty jsou buten, vyšší alkeny, alkany a areny [3].

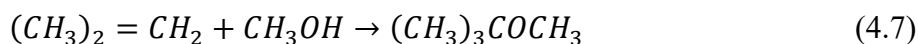
Ethen ani propen nejsou koncovými produkty. Ethen je surovinou pro výrobu polyethylenu a jiných polymerů. Je také využíván při produkci jiných průmyslových chemikálií jako jsou například ethylenoxid, ethylenglykol a ethylendichlorid. Polymery z ethenu mají široké využití v mnoha odvětvích. Jsou z nich vyráběny koše, nádoby, přepravky, láhve, potrubí, izolace dokonce i dlaždice a podlahy do budov. To byl však jen krátký výčet možností jejich využití. Chemikálie z ethenu lze využívat jako nemrznoucí směsi, rozpouštědla atd. Někdy se také ethen využívá při pěstování ovoce a zeleniny ve sklenících k jejich rychlejšímu dozrání [45].

Propen může být petrochemickým produktem, ale také přírodním. Je produkován a emitován určitými druhy vegetace. Vzniká také při spalování paliva v motoru či při kouření cigaret. Propen je využíván jako meziprodukt pro další chemické látky. Vyrábí se z něj polypropylen, propylenoxid a z chemikálií akrylonitril a kyselina akrylová [45]. Nejvýznamnějším je polypropylen. Mnoho materiálů a drahých polymerů je jim možno nahradit, a ten tak zažívá rozmach zejména na poli automobilového průmyslu [3].

4.2.3 METYL-TERC-BUTYLÉTER (MTBE)

Dalším častým produktem z metanolu je metyl-terc-butyléter zkráceně MTBE. Jedná se o bezbarvou kapalinu se specifickým zápachem [16]. Jeho oktanové číslo je 117. Je tedy majoritně využíván jako aditivum do benzínu právě z důvodu navýšení oktanového čísla celé směsi [46]. Je využíván také k výrobě methakroleinu, kyseliny methakrylové nebo isoprenu [47].

Vyráběn je reakcí metanolu s izobutenem a kyselými měniči iontů za nízkých teplot do 100 °C při tlaku 2 MPa. Rovnici (4.7) je popsána tato reakce [46].

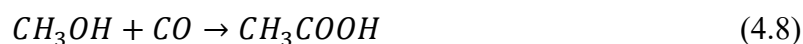


MTBE má poměrně vysokou rozpustnost ve vodě a díky své těkavosti je ve velké míře schopen se dostávat do ovzduší. To představuje velké riziko, jelikož je zařazen na seznam potenciálních karcinogenních látek. V přírodě nedochází k jeho snadnému rozkladu. Pokud tedy dojde k jeho úniku do životního prostředí, může být ohrožena kvalita podzemní vody [46]. Během 90. let 20. století byla zjištěna kontaminace podzemních vod napříč Spojenými státy. A to v důsledku nedostatečných regulací předepisujících, jak skladovat MTBE. Na základě toho byl MTBE jako přísada do benzínu zakázán v mnoha amerických státech, jako třeba v Kalifornii a New Yorku [3], [16].

4.2.4 KYSELINA OCTOVÁ

Kyselina octová je jedním z nejdůležitějších alifatických meziproductů. Řadí se mezi nejdéle používanou karboxylovou kyselinu [16]. K roku 2020 se jí z metanolu vyrobilo okolo 8 milionů tun. Jedná se o bezbarvou tekutinu, která je hlavní složkou octu, s kyselou chutí a štiplavým zápachem. Využívána je k výrobě vinylacetátu, ethyl-chloracetátu, anhydridu kyseliny octové a kyseliny tereftalové. Z vinylacetátu jsou vyrobeny latexové pryskyřice k výrobě barev, lepidla a látky k úpravě textilu [28], [47].

Kyselina octová byla dříve vyráběna hlavně z acetaldehydu. Dnes je vyráběna nejčastěji karbonylací metanolu buď za vysokého tlaku či za nízkého tlaku [28]. Přeměna je popsána rovnicí (4.8) [47].



ZÁVĚR

Zajištění obnovitelných zdrojů energie je jedním z klíčových a zároveň velice složitých kroků celého lidstva. Negativní projevy enormního spalování a využívání fosilních paliv se začínají projevovat již na viditelné a vnímatelné úrovni pro každého z nás. Jedná se o tání ledovců a tím spojené zvyšování vodních hladin, vysoké teploty a extrémní sucha následované přívalovými dešti a povodněmi. To je jen pár důsledků způsobených vyšším množstvím skleníkových plynů v atmosféře. Tento problém by mohl najít řešení pomocí metanolu, konkrétně obnovitelného metanolu, či biometanolu.

Biometanol je vyráběn z biomasy. Nevýhodou tohoto procesu je velká spotřeba biomasy, a tedy nutnost ji přepravovat na velké vzdálenosti napříč státy. Avšak díky možnosti využití pevných odpadů by tento způsob výroby mohl částečně pomoci i s řešením problémů v této oblasti. Produkce biometanolu by mohla doplňovat více perspektivní produkci obnovitelného metanolu. Ten je zjednodušeně vyráběn z CO_2 obsaženého v atmosféře a H_2 vyráběným z vody za pomoci obnovitelného zdroje energie. Takto vyrobený metanol je v podstatě uhlíkově neutrální.

Jak je již v této práci zmíněno, metanol můžeme řadit mezi nejvýznamnější a nejuniverzálnější chemickou sloučeninu. Metanol a jeho produkty lze využít v mnoha odvětvích, ať už jde o dopravu, stavebnictví, či dokonce potravinářství. Vzhledem k jeho vlastnostem, v mnoha ohledech podobným benzínu, by metanolová paliva mohla využívat současné infrastruktury jen s drobnými úpravami. To by značně urychlilo jeho implementaci jako nového druhu paliva oproti jiným alternativám. Také běžné spalovací motory by vyžadovaly jen drobné či dokonce žádné úpravy. Dnes jsou v rozmachu vozidla na elektrický pohon. Ty však do budoucna mohou provázet problémy s nedostatkem vzácných kovů potřebných k výrobě baterií. Taktéž je těžké si představit například velké kontejnerové lodě poháněné elektřinou nebo jiná těžká vozidla, či letadla. Naproti tomu čistý metanol, či paliva na jeho bázi je již nyní možné využívat i v některých velkých dieselových agregátech apod. Metanol je také jedním z nejlepších nositelů vodíku, který z něj lze separovat a využívat také jako obnovitelné palivo.

Problém s nedostatkem vzácných kovů potřebných k výrobě baterií by se mohl dotknout i různých druhů tzv. bezdrátových zařízení. Ať už se jedná o mobilní telefony, notebooky, vrtačky, robotické vysavače atd. DMFC tedy přímé metanolové palivové články mají potenciál k nahrazení dnešních li-ion baterií. Bude však potřeba tuto technologii dále zkoumat, vyvíjet a testovat, abychom dosáhli požadovaných výsledků a velikostí u těchto palivových článků.

Za nevýhodu metanolu může být považována jeho toxicita vůči lidskému organismu. Při vdechnutí či požití množství 25-90 ml může dojít v krajním případě až ke smrti. Je však potřeba brát v potaz, že stejné či obdobné vlastnosti má také benzín, nafta a další paliva. Nebezpečné množství požitého metanolu je asi 3krát nižší než například u benzínu. Ovšem již v dnešní době je metanol součástí například přípravků na mytí oken u vozidel nebo složkou nemrznoucích směsí a žádné výrazné zdravotní problémy u širší populace nebyly zaznamenány. I když je pro člověka metanol silně toxický, pokud je uvolněn do přírodního prostředí, dochází celkem rychle k jeho rozpadu a přestává být škodlivým. Tato vlastnost je přívětivá v případě, že by došlo k nějakým nechtěným a nečekaným únikům či nehodám spojených právě s metanolem.

Na základě všech těchto informací o vlastnostech a možnostech využití metanolů, můžeme konstatovat, že metanol je více než vhodný být v budoucnosti využíván jako primární zdroj energie.

POUŽITÉ INFORMAČNÍ ZDROJE

- [1] Příčiny změny klimatu. *Evropská komise* [online]. Brusel, 2021 [cit. 2021-5-15]. Dostupné z: https://ec.europa.eu/clima/change/causes_cs
- [2] HRIVNA, Luděk a Tomáš GREGOR. Bezpečná výroba a distribuce lihu. In: *Mendelu* [online]. Brno: Mendelova univerzita v Brně, 2012 [cit. 2021-02-23]. Dostupné z: https://web2.mendelu.cz/af_291_projekty/files/11/11-prezentace_hrivna_2.10.2012.pdf
- [3] OLAH, George A., Alain GOEPPERT a G. K. Surya PRAKASH. *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy. Second Edition.* Los Angeles: WILEY-VCH, 2009. ISBN 978-3-527-32422-4.
- [4] HOLEČEK, Václav. Metanol – toxicita a mechanismus účinku. *REVUE České Lékařské Akademie.* Praha, 2013, 2013(9), 14-16. ISSN 1214-8881.
- [5] BASILE, Angelo a Francesco DALENA, ed. *Methanol: Science and Engineering.* Amsterdam: Elsevier, 2017. ISBN 978-0-444-63903-5.
- [6] DALENA, Francesco, Alessandro SENATORE, Marco BASILE, Sarra KNANI, Angelo BASILE a Adolfo IULIANELLI. *Advances in Methanol Production and Utilization, with Particular Emphasis toward Hydrogen Generation via Membrane Reactor Technology. Membranes* [online]. 2018, 8(4) [cit. 2021-03-02]. ISSN 2077-0375. Dostupné z: doi:10.3390/membranes8040098
- [7] VACÍK, Jiří. *Přehled středoškolské chemie.* 3. dopl. vyd., v SPN-pedag. nakl. 1. vyd. Praha: SPN - pedagogické nakladatelství, 1995. ISBN 80-85937-08-5.
- [8] *Methanol. CARBON RECYCLING INTERNATIONAL* [online]. Kopavogur: CARBON RECYCLING INTERNATIONAL, 2021 [cit. 2021-02-19]. Dostupné z: <https://www.carbonrecycling.is/products>
- [9] CHENG, Wu-Hsun a Harold H. KUNG, ed. *Methanol production and use. III. Series.* New York: MARCEL DEKKER, 1994. ISBN 0-8247-9223-8.
- [10] CMACH CHEMIKÁLIE SPOL. S R.O. Bezpečnostní list: METHANOL [online]. In: . 2013 [cit. 2021-03-15]. Dostupné z: https://www.mach-chemikalie.cz/images/download/old_file/258/methanol.pdf
- [11] ZACHAROV, [47] Sergej. *Challenges of mass methanol poisoning outbreaks: diagnosis, treatment, and prognosis of long-term health sequelae.* Prague: Karolinum Press, 2019. ISBN 978-80-246-4248-2.
- [12] *METHANOL PRICE AND SUPPLY/DEMAND. METHANOL INSTITUTE* [online]. Singapur: mmsa, 2020 [cit. 2021-03-22]. Dostupné z: <https://www.methanol.org/methanol-price-supply-demand/>

- [13] SHELDON, Daniel. Methanol Production - A Technical History. Johnson Matthey Technology Review [online]. 2017, **61**(3), 172-182 [cit. 2021-03-29]. ISSN 2056-5135. Dostupné z: doi:10.1595/205651317X695622
- [14] BOZZANO, Giulia a Flavio MANENTI. Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies. Progress in Energy and Combustion Science [online]. 2016, **56**, 71-105 [cit. 2021-03-29]. ISSN 03601285. Dostupné z: doi:10.1016/j.pecs.2016.06.001
- [15] BP. Statistical Review of World Energy - all data, 1965-2019 [online]. In: . London: BP, 2020 [cit. 2021-03-16]. Dostupné z: <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>
- [16] BERTAU, Martin, Ludolf PLASS a Hans-Jürgen WERNICKE, ed. *Methanol: The Basis Chemical and Energy Feedstock of the Future: Asinger's Vision Today*. Berlin: Springer, 2014. ISBN 978-3-642-39708-0.
- [17] TYPY UHLÍ. OKD [online]. Stonava: OKD, 2012 [cit. 2021-5-4]. Dostupné z: <https://www.okd.cz/cs/tezime-uhli/uhli-tradicni-zdroj-energie/typy-uhli>
- [18] HOBSON, Charlie, MÁRQUEZ, Carlos, ed. Renewable Methanol Report. *METHANOL INSTITUTE* [online]. Singapur: METHANOL INSTITUTE, 2018 [cit. 2021-5-5]. Dostupné z: <https://www.methanol.org/wp-content/uploads/2019/01/MethanolReport.pdf>
- [19] JANOUSH, Dalibor. Vliv oxidu uhličitého v ovzduší na růst rostlin. *TŘIPÓL* [online]. TŘIPÓL, 2010 [cit. 2021-5-4]. Dostupné z: <https://www.3pol.cz/cz/rubriky/medicina-a-prirodoveda/834-vliv-oxidu-uhliciteho-v-ovzdusi-na-rust-rostlin>
- [20] Smarter refueling with green methanol. *Thyssenkrupp engineered* [online]. Essen: thyssenkrupp, 2021 [cit. 2021-5-5]. Dostupné z: <https://engineered.thyssenkrupp.com/en/world-environment-day-smarter-refueling-with-green-methanol/>
- [21] Porsche and Siemens Energy, with partners, advance climate-neutral eFuels development. *Porsche newsroom* [online]. Stuttgart, 2020 [cit. 2021-5-5]. Dostupné z: https://newsroom.porsche.com/en_US/company/porsche-siemens-energy-pilot-project-chile-research-development-synthetic-fuels-efuels-23022.html
- [22] About Methanol. Methanex [online]. Vancouver: Methanex, 2020 [cit. 2021-03-25]. Dostupné z: <https://www.methanex.com/about-methanol>
- [23] LANDÄLV, Ingvar. Methanol as a renewable fuel – a knowledge synthesis [online]. In: . Sweden: f3 The Swedish Knowledge Centre for Renewable Transportation Fuels, 2017 [cit. 2021-03-10]. Dostupné z: https://platformduurzamebiobrandstoffen.nl/wp-content/uploads/2017/09/2017_F3_Methanol-as-a-renewable-fuel.pdf
- [24] BROMBERG, L. a W. K. CHENG. Methanol as an alternative transportation fuel in the US: Options for sustainable and/or energy-secure transportation [online]. In: . Cambridge (Massachusetts), 2010 [cit. 2021-03-10]. UT-Battelle Subcontract Number:4000096701. Dostupné z: https://afdc.energy.gov/files/pdfs/mit_methanol_white_paper.pdf

- [25] BECHTOLD, Richard L., Marc B. GOODMAN a Thomas A. TIMBARIO. Use of Methanol as a Transportation Fuel [online]. In: . Dunkirk (Maryland), 2007 [cit. 2021-03-10]. Dostupné z: <http://www.methanol.org/wp-content/uploads/2016/06/Methanol-Use-in-Transportation.pdf>
- [26] KLEIN, Tammy. Methanol: A Future-Proof Fuel [online]. In: . Washington, D.C., 2020 [cit. 2021-03-11]. Dostupné z: <https://www.methanol.org/wp-content/uploads/2020/03/Future-Fuel-Strategies-Methanol-Automotive-Fuel-Primer.pdf>
- [27] World Energy Resources: 2013 Survey [online]. In: . London: World Energy Council, 2013 [cit. 2021-03-14]. ISBN 978 0 946121 29 8. Dostupné z: https://www.worldenergy.org/assets/images/imported/2013/09/Complete_WER_2013_Survey.pdf
- [28] SU, Li-Wang, Xiang-Rong LI a Zuo-Yu SUN. The consumption, production and transportation of methanol in China: A review. *Energy Policy* [online]. 2013, 63, 130-138 [cit. 2021-03-29]. ISSN 03014215. Dostupné z: doi:10.1016/j.enpol.2013.08.031
- [29] BROMBERG, L. a D.R. COHN. Effective Octane And Efficiency Advantages Of Direct Injection Alcohol Engines [online]. In: . Cambridge (Massachusetts): MIT Laboratory for Energy and the Environment, January 6, 2008 [cit. 2021-04-01]. Dostupné z: <https://energy.mit.edu/wp-content/uploads/2008/01/MIT-LFEE-08-001-RP.pdf>
- [30] KOWALEWICZ, A. Methanol as a Fuel for Spark Ignition Engines: A Review and Analysis. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering* [online]. 1993, 207(1), 43-52 [cit. 2021-03-29]. ISSN 0954-4070. Dostupné z: doi:10.1243/PIME_PROC_1993_207_158_02
- [31] SHAH, Purvarag Sumanchandra. Cold starting of methanol-fueled engines using direct fuel injection system [online]. Lubbock, 1992 [cit. 2021-03-29]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/2346/59988>. Diplomová práce. Texas Tech University, Mechanical Engineering.
- [32] KOO, Kam Pui a Harold SUN. Another Look at Methanol as a Low Emission Alternative Fuel Kam Pui Koo,. In: *METHANOL INSTITUTE* [online prezentace]. China: METHANOL INSTITUTE, 2017 [cit. 2021-04-05]. Dostupné z: <http://3xxngg2wmai7100rss2cgkmj-wpengine.netdna-ssl.com/wp-content/uploads/2017/06/Harold-Sun-Global-Methanol-Fuel-Blending-InitiativesNEW.pdf>
- [33] AGARWAL, Avinash Kumar, Anirudh GAUTAM, Nikhil SHARMA a Akhilendra Pratap SINGH. *Methanol and the Alternate Fuel Economy*. Singapur: Springer, 2019. ISBN 978-981-13-3286-9. Dostupné z: doi:10.1007/978-981-13-3287-6
- [34] *Office of Fossil Energy Fuel Cell Program Annual Report*. 2007. Washington, D.C.: U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, 2007.
- [35] CHAO, Mu-Rong, Ta-Chang LIN, How-Ran CHAO, Feng-Hsiang CHANG a Chung-Bang CHEN. Effects of methanol-containing additive on emission characteristics from a heavy-duty diesel engine. *Science of The Total Environment*. 279. 2001, s. 167-179. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/S0048-9697(01)00764-1

- [36] HUANG, ZH, HB LU, DM JIANG, K ZENG, B LIU, JQ ZHANG a XB WANG. Engine performance and emissions of a compression ignition engine operating on the diesel-methanol blends. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering*. 218. 2005, s. 435-447. ISSN 0954-4070. Dostupné z: doi:10.1243/095440704773599944
- [37] CANAKCI, Mustafa, Cenk SAYIN, Ahmet Necati OZSEZEN a Ali TURKCAN. *Effect of Injection Pressure on the Combustion, Performance, and Emission Characteristics of a Diesel Engine Fueled with Methanol-blended Diesel Fuel*. 23. 2009, s. 2908-2920. ISSN 0887-0624. Dostupné z: doi:10.1021/ef900060s
- [38] CINIVIZ, Murat, Hüseyin KÖSE, Eyüb CANLI a Özgür SOLMAZ. An experimental investigation on effects of methanol blended diesel fuels to engine performance and emissions of a diesel engine. *SCIENTIFIC RESEARCH AND ESSAYS* [online]. 2011, **2011**(Vol. 6(15)), 3189-3199 [cit. 2021-04-11]. ISSN 1992-2248. Dostupné z: doi:10.5897/SRE.9000165
- [39] KEN SHAW TOYOTA. Know Your Toyota Mechanical: Direct Injection 4 Stroke Engine (D-4S Injection) [online]. In: . Youtube, 2016 [cit. 2021-04-10]. Dostupné z: https://youtu.be/_KMyfpop9Fs?t=49
- [40] TADROS, Tharwat F. Emulsion Formation, Stability, and Rheology. *Emulsion Formation and Stability* [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2013, 2013-01-29, s. 1-75 [cit. 2021-5-4]. ISBN 9783527647941. Dostupné z: doi:10.1002/9783527647941.ch1
- [41] GHOSH, Anupam a R.V. RAVIKRISHNA. Evaporating spray characteristics of methanol-in-diesel emulsions. *Fuel* [online]. 2021, **290** [cit. 2021-5-4]. ISSN 00162361. Dostupné z: doi:10.1016/j.fuel.2020.119730
- [42] LEE, Sunggyu, James G. SPEIGHT a Sudarshan K. LOYALKA. *Handbook of ALTERNATIVE FUEL TECHNOLOGIES*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press, 2015. ISBN 9781523108114.
- [43] PORŠ, Zdeněk. Palivové články [online]. Řež: Ústav Jaderného Výzkumu Řež, 2002 [cit. 2021-5-4]. Dostupné z: <https://www.cez.cz/edee/content/file/vzdelavani/palivove-clanky.pdf>
- [44] KAMARUDIN, S.K. a N. HASHIM. Materials, morphologies and structures of MEAs in DMFCs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2012, **16**(5), 2494-2515 [cit. 2021-5-4]. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2012.01.073
- [45] PRODUCTS & TECHNOLOGY Olefins: Uses & Benefits. *American Chemistry Council* [online]. Washington, D.C.: American Chemistry Council, 2005-2021 [cit. 2021-5-4]. Dostupné z: <https://www.americanchemistry.com/olefinspanel/Uses-and-Benefits.html>
- [46] MAXA, Daniel. Výroba éterů. *Petroleum* [online]. Praha: VŠCHT PRAHA, 2007-2021 [cit. 2021-5-4]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/zpracovani/zpracovani-ropy-33.aspx>
- [47] SPATH, P. L. a D. C. DAYTON. *Preliminary Screening -- Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for*

Biomass-Derived Syngas [online]. In: . Golden, Colorado: US Department of Energy, 2003 [cit. 2021-5-4]. Dostupné z: [doi:10.2172/15006100](https://doi.org/10.2172/15006100)

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

DMFC	Přímé metanolové palivové články (Direct methanol fuel cells)
DMT	Dimethyl-methakrylát
FFV	Vozidlo s flexibilním pohonem (Flexible-fuel vehicle)
M100	Čisté metanolové palivo
M85	Palivová směs s obsahem 85 % metanolu
M15	Palivová směs s obsahem 15 % metanolu
M5	Palivová směs s obsahem 5 % metanolu
M3	Palivová směs s obsahem 3 % metanolu
MMA	Methyl-methakrylát
MTBE	Methyl-terc-butyléter
MTO	Metanol na olefiny (Methanol to olefins)
PEM	Polymerní elektrolytická membrána
ΔH_{298K} [J]	Změna entalpie (při $t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p=101,325\text{ kPa}$)