

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra chemie



Biopaliva jako domácí zdroj energie

Diplomová práce

Autor práce: Bc. Anna Marková

Obor studia: Technologie a využití odpadů

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

© 2018 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci s názvem Biopaliva jako domácí zdroj energie jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autorka uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušila autorská práva třetích osob.

V Praze dne 6. 4. 2018

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala doc. Ing. Vladimíru Hönigovi, Ph.D. za předání cenných informací a vedení diplomové práce.

Biopaliva jako domácí zdroj energie

Souhrn

Bioethanol se pravidelně využívá při výrobě benzínu a motorové nafty, i když v omezeném množství. Používání bioetanolu jako součásti automobilového benzínu je spojeno s vysokými výrobními náklady a technickými problémy. Praktická část se zaměřuje na destilační křivky biobutanolu jako alternativy k bioethanolu. Přidání alkoholu do benzínu způsobuje snížení teploty varu v důsledku tvorby azeotropu. Tento fenomén destilační křivky se nazývá Plato efekt. Další část diplomové práce se věnuje problematice tlaku par. Tlak par, je tlak v takovém systému, ve kterém jsou při určité teplotě plynné a kapalná fáze v rovnováze. Přidáním alkoholů do benzínu se významně ovlivní těkavost výsledné směsi. V rámci experimentu došlo k posouzení tlaku par biobutanolu, stejně jako n-butanolu nebo isobutanolu ve srovnání s bioethanolem. Cílem druhé části experimentu je posoudit vliv množství a typu okysličovadel a složení benzínu. Na základě naměřených údajů je zřejmé, že přidávání alkoholu do benzínu způsobuje komplikace. Účinek biobutanolu, jako možné alternativy, je odlišný od bioetanolu. Je proto nutné vzít v úvahu vliv alkoholu, a to i při nízkých koncentracích odpovídajících limitu podle normy EN 228. Biobutanol ve srovnání s bioethanolem může být použit jako 100% palivo. Pro nízký tlak par v experimentu s palivem je možné zvýšit hodnotu za použití pentanu.

Klíčová slova: biopalivo, bionafta, bioethanol, biobutanol, fermentace, destilace

Biofuels as a local energy source

Summary

Bioethanol is regularly used in the production of petrol and diesel, although in limited quantities. The use of bioethanol as a component of automotive gasoline is associated with high production costs and technical problems. The practical part focuses on the distillation curves of biobutanol as an alternative to bioethanol. The addition of alcohol to gasoline causes a reduction in boiling point due to the formation of azeotrope. This phenomenon of the distillation curve is called the Plato effect. Another part of the diploma thesis deals with the problem of vapor pressure. Vapor pressure is the pressure in a system in which, at a certain temperature, the gas and liquid phases are in equilibrium. Addition of alcohols to petrol significantly affects the volatility of the resulting mixture. In the experiment, the vapor pressure of biobutanol, as well as n-butanol or isobutanol, was assessed against bioethanol. The aim of the second part of the experiment is to assess the effect of the quantity and type of oxidants and the composition of petrol. Based on measured data, it is clear that adding alcohol to gasoline causes complications. The effect of biobutanol as possible alternative is different from bioethanol. It is therefore necessary to take into account the influence of alcohol, even at low concentrations corresponding to the limit according to EN 228. Biobutanol can be used as 100 % fuel compared to bioethanol. For low vapor pressure in the fuel experiment it is possible to increase the value using pentane.

Keywords: biofuel, biodiesel, bioethanol, biobutanol, fermentation, distillation

Obsah

1	Úvod	1
2	Vědecké hypotézy a cíl práce	3
3	Literární rešerše.....	4
3.1	ROPA	4
3.1.1	Vznik ropy	4
3.1.2	Složení ropy	4
3.1.3	Zpracování ropy.....	5
3.2	PALIVA	6
3.2.1	Benzín	6
3.2.2	Složení benzínu.....	7
3.2.3	Požadavky a předpoklady benzínu	7
3.2.4	Druhy benzínu.....	8
3.2.4.1	Automobilový benzín.....	8
3.2.4.2	Letecký benzín	8
3.2.5	Motorová nafta.....	8
3.3	BIOMASA A BIOPALIVA	10
3.3.1	Biomasa	10
3.3.1.1	Biomasa záměrně pěstovaná	10
3.3.1.2	Odpadní biomasa.....	11
3.3.2	Biopaliva	11
3.3.2.1	Druhy biopaliv	12
3.4	ALKOHOLOVÁ PALIVA.....	17
3.4.1	Bioethanol	17
3.4.1.1	Zdroje bioethanolu	18
3.4.1.2	Výroba bioethanolu.....	18
3.4.2	Vlastnosti bioethanolu	22
3.4.2.1	Bioethanol jako složka paliva E85	22
3.4.3	Biobutanol.....	23
3.4.3.1	Zdroje biobutanolu	24
3.4.3.2	Výroba biobutanolu.....	24
3.4.3.3	Lokální výroba biobutanolu	26
3.4.3.4	Isomery biobutanolu.....	28
3.5	LEGISLATIVA	28
3.5.1	Ekologické aspekty a směrnice Evropské Unie v oblasti biopaliv	28
3.5.1.1	Kjótský protokol.....	28

3.5.1.2	Směrnice 2003/30/ES.....	29
3.5.1.3	Směrnice EP a Rady 2003/96/ES, která mění strukturu rámcových předpisů Společenství o zdanění energetických produktů a elektřiny	30
3.5.1.4	Směrnice EP 2009/28/ES o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů (RED směrnice).....	30
3.5.1.5	Směrnice EP a Rady 2009/30/ES o specifikaci benzínu, motorové nafty a plynových olejů (FQD směrnice).....	31
3.5.2	Česká legislativa	31
3.5.2.1	Zákon č. 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší	31
3.5.2.2	Zákon č. 165/2012 Sb., o podporovaných zdrojích energie a o změně některých zákonů	32
3.5.2.3	Nařízení vlády 351/2012 Sb. o kritériích udržitelnosti biopaliv	33
4	MATERIÁL A METODY.....	33
4.1	Destilační zkouška paliv	33
4.1.1	Postup zkoušky	34
4.2	Tlak par.....	35
4.2.1	Tlak par nad kapalinou	36
4.2.2	Postup zkoušky	36
5	Výsledky.....	37
6	Diskuze.....	44
7	Závěr	46

1 Úvod

V současné době se z pohledu dlouhodobě udržitelné dopravy jeví jako největší problém rostoucí spotřeba fosilních paliv a produkce oxidu uhličitého. Složení těchto paliv není možné technologicky upravit tak, aby při spalování produkovaly nižší objem oxidu uhličitého, který je hlavním producentem skleníkového efektu.

Jednou z možností snižování produkce skleníkových plynů je zavádění obnovitelných zdrojů energie v oblasti energetiky a průmyslu. Biopaliva vyráběná z biomasy jsou ve srovnání s fosilními palivy ohleduplná k životnímu prostředí. Spalovací motor při spalování paliva spotřebovává kyslík a produkuje oxid uhličitý. Rostliny při svém vývoji a růstu oxid uhličitý spotřebují a za pomoci fotosyntézy ho přetváří na kyslík. Jde tedy o uzavřený koloběh tvorby a spotřeby kyslíku a oxidu uhličitého. Je proto důležité vyrábět paliva z obnovitelných zdrojů a nebyť tak závislí na docházejících fosilních palivech.

Evropská unie spolupracuje na mezinárodní úrovni v boji proti změnám klimatu podle Kjótského protokolu, podle něž dochází ke snižování emisí skleníkových plynů. Hlavním nástrojem snižování skleníkových plynů je využití obnovitelných zdrojů energie. V odvětví dopravy je možné snížit emise skleníkových plynů, pokud se zvýší podíl biopaliv (Hromádka a kol., 2011). Mezi komercializovaná biopaliva již patří bioethanol a methylester řepkového oleje. Bioethanol se používá pro benzinové a methylester řepkového oleje pro diesellové motory. Methylestery různých olejů (často uváděné jako bionafta) představují 85 % všech vyrobených biopaliv v evropském měřítku (Hönig a Hromádka, 2014). Biopaliva s vyšším podílem bioethanolu snižují emise více než methylestery rostlinných olejů. Biopaliva lze rozdělit podle způsobu získávání ze surovin na první a druhou generaci. Ethanol a methylestery mastných kyselin rostlinných olejů patří k biopalivům první generace. V evropských podmínkách se ethanol vyrábí z pšenice nebo cukrové řepy a methylestery se získávají hlavně z řepky olejky (Sun and Cheng, 2002; Sims et al., 2010). Biopaliva druhé generace se vyrábí odlišně, kdy se ethanol a jiné alkoholy získávají z lignocelulózy rostlin, které nejsou určeny k potravinovému zpracování, nebo z odpadní lignocelulózy (Groot et al., 1992).

Technologie druhé generace biopaliv významně zlepšila udržitelnost díky snížení emisí oxidu uhličitého, pokud je bioethanol vyráběn z lignocelulóзовých materiálů. Biobutanol je alternativou běžně vyráběného a použitého bioethanolu jako složky benzínu. Základní suroviny pro biotechnologickou produkci butanolu jsou stejné jako pro výrobu ethanolu (Tutt et al., 2012). Butanol může být produkován fermentací ze všech lignocelulóзовých materiálů, škrobu

a jednoduchých cukrů za použití mikroorganismů, např. *Clostridium acetobutylicum*, nebo cyanobakterií modrozelených řas, které produkují biobutanol jako isobutanol.

2 Vědecké hypotézy a cíl práce

Hypotézy:

- Nulová hypotéza č. 1: Výroba alkoholových paliv z odpadních materiálů je materiálově i ekonomicky náročnější.
- Nulová hypotéza č. 2: Biobutanol ve formě isobutanolu snižuje ve vysokoprocentních směsích tlak par směsných paliv pod hranici startovatelnosti.

Cíl práce:

- Cílem práce je stanovení metod a možností lokální výroby biopaliv v podmínkách České republiky a experimentálně vyhodnotit parametry směsných paliv.

3 Literární rešerše

3.1 ROPA

Ropa je olejovitá kapalná látka, zbarvená do černé, tmavě hnědé až zelené barvy a je lehčí než voda. Je to základní surovina v petrochemickém průmyslu. Ropa je tvořena směsí uhlovodíků, především alkanů a získává se z podzemních ložisek. Nachází se ve svrchních vrstvách zemské kůry, v sedimentárních pánvích jako jsou kontinentální šelfy, hlubokovodní pánve zahrnující kontinentální svahy i abysál, riftové zóny a pánve horských řetězců. Dříve se ropa nazývala naftou, ovšem dnes se název nafta používá pro označení paliva pro vznětové motory. Ropa a látky vyrobené z ní jsou základním palivem pro dopravu a surovinou pro výrobu plastů. Používá se i k výrobě některých léků a hnojiv. K palivovým účelům se spotřebují zhruba dvě třetiny světové těžby (Ropa, online).

3.1.1 Vznik ropy

Existují dvě základní teorie o vzniku ropy, a to organická a anorganická. Podle organické teorie, která je uznávána většinou vědců, se předpokládá, že ropa vznikla v prehistorických dobách z živočišných a rostlinných zbytků, podrobených rozkladu. Na jejich přeměnách se po stovky milionů let podílely aerobní a později anaerobní mikroorganismy, dále teplota, tlak, radioaktivní záření, katalytický účinek některých hornin atd. Na konci těchto procesů vznikla ropa a zemní plyn. Po dosažení zralosti zdrojové horniny docházelo k migraci těchto látek. Ropa a zemní plyn migrují podél geologických zlomů nebo podél porézních sedimentárních vrstev. Poslední fází je zachycení migrující ropy a zemního plynu v takzvané ropné pasti. Ropnou past tvoří porézní horniny v nadloží a nepropustné horniny po stranách. Zdrojové horniny, migrace, ropné pasti, porézní a těsnící horniny tvoří společně ropný systém. Pokud v sedimentární pánvi existují všechny tyto elementy, dojde ke vzniku naleziště ropy a zemního plynu.

Podle anorganické teorie vznikla ropa reakcemi přehřáté vodní páry s karbidy kovů nebo reakcemi vodíku s oxidem uhelnatým (Blažek a Rábl, 2002).

3.1.2 Složení ropy

Surová ropa je olejovitá kapalina s hustotou pohybující se v rozmezí 800 kg/m³ až výjimečně 1050 kg/m³. Ropa je převážně složená z alkanů, cykloalkanů a arenů. Podle převládajícího typu uhlovodíků se ropa dělí na alkalické, cyklické, aromatické, asfaltické a další typy. Nejrozšířenějším typem je alkalická ropa. Vzájemný podíl uhlovodíků kolísá podle

naleziště. Obsahuje také příměsi kyslíkatých, sirných a dusíkatých organických sloučenin, v doprovodu heterocyklických sloučenin, které v molekulách obsahují kyslík, síru nebo dusík. Obsah síry v molekulách je dán lokalitou výskytu ropy. Ropa obsahuje i rozpuštěné plyny jako propan, butan, CO₂, metan, etan. Obsahuje také pevné látky, a to tuhé uhlovodíky jako například parafíny, cereziny a dále látky asfaltické povahy (Tiskové zprávy Bosch, online).

3.1.3 Zpracování ropy

Ropa se nejčastěji zpracovává v rafineriích, avšak zpracovatelský postup není vždy stejný. Záleží na vlastním složení ropy a také na tom, jaké produkty chceme z ropy získat. Obecně platí, že z vytěžené ropy se nejprve odstraní voda, mechanické nečistoty a provádí se její odsolení. Anorganické soli způsobují korozi a další negativní jevy na technologickém zařízení ke zpracování ropy, proto je nutné jejich odstranění.

Po předchozím mechanickém čištění se ropa dále zpracovává destilací v rektifikačních kolonách, nejčastěji se používá kombinace atmosférické a vakuové destilace. Ropa se nejdříve přehřeje a dopraví se do trubkové pece, kde se dále zahřeje na teplotu do 200 °C. Poté se vstříkuje do předehřívací kolony. Zde se v z ropy oddělí plynné uhlovodíky (C₁ až C₄), což nazýváme uhlovodíkovou frakcí a lehký benzin (C₄–C₈). Tato frakce se nazývá benzinová a je nejcennější, jelikož se používá jako palivo do motorů. Další frakci, vroucí v rozmezí 220 °C až 275 °C označujeme jako petrolejovou. Petrolej se používá jako palivo do turbínových motorů, v omezené míře ke svícení a jako rozpouštědlo. Zahřátím této frakce na vysoké teploty v nepřítomnosti kyslíku a za účasti katalyzátorů, se přeměňuje ve směs uhlovodíků, sloužících jako benzin. Tento proces se nazývá krakování a spočívá v trhání dlouhých uhlíkatých řetězců molekul uhlovodíků na kratší. Vznikají významné alkeny s menším počtem atomů uhlíku, především ethylen a propylen. Následuje další ropná frakce, plynový olej neboli motorová nafta, vroucí v rozmezí 200 °C až 400 °C. Využívá se jako palivo pro diesellové motory, k výrobě mazacích olejů. Tuto frakci lze jako frakci petrolejovou krakovat na benzin. Poslední frakcí je zbytek ropy, vytékající z předehřívací kolony, který se zahřeje na vyšší teplotu do 360 °C. Dále se vstříkuje do atmosférické destilační kolony, kde se ropa rozdělí na jednotlivé frakce za normálního atmosférického tlaku.

Ze spodní části kolony odchází destilační zbytek – mazut. Mazut se po zahřátí na teplotu až 400 °C dělí ve vakuové destilační koloně na vakuový plynový olej, směs lehkých, středních a těžkých olejů a asfalt. Na destilaci ropy navazují další zpracovatelské postupy, mezi které patří hlavně rafinace benzinů a olejů, krakování, reformování benzinů, odparafinování a odasfaltování olejů atd.

Ropné frakce obsahují nežádoucí složky, které zhoršují vlastnosti produktů. Tyto složky se odstraňují při procesu rafinace působením chemických činidel, selektivních rozpouštědel a adsorbentů. Také se často používá metoda katalytické štěpné hydrogenace (Blažek a Rábl, 2002).

3.2 PALIVA

Palivem označujeme látku, která je většinou organického původu a ze které se při jejím spalování uvolňuje tepelná energie. Je to název pro chemický prvek, chemickou látku, nebo jejich směs, u kterých za vhodných podmínek probíhá proces spalování. Během procesu spalování se přeměňuje chemická energie na energii tepelnou, kterou lze dále využít nebo přeměnit na energii mechanickou (Palivo, online).

Jsou známa fosilní paliva, která jsou v dnešní době zastoupena v kapalně fázi ropou, v pevné fázi uhlím a v plynné zemním plynem. Z ropy se pomocí frakční destilace získává automobilový benzin, motorová nafta, petrolej a zkapalněné ropné plyny LPG. Uhlí se využívalo k výrobě zkapalněných paliv zejména v minulosti. Výroba probíhala na principu pyrolýzy a přímém či nepřímém zkapalňováním uhlí. Zemní plyn lze použít v plynném stavu nebo ho lze zkapalnit. Při zkapalnění zemního plynu dojde ke vzniku stejných pohonných hmot, které jsou vyráběny z ropy.

Mimo fosilní paliva existují paliva vyráběná z biomasy. Zpracováním biomasy se získávají látky jako bioethanol, biobutanol, rostlinné oleje a bioplyn (Blažek a Rábl, 2006).

3.2.1 Benzin

Automobilový benzin je kapalná směs, která je z velké části tvořena ropnými uhlovodíky. Bod varu těchto uhlovodíků kolísá od 30 °C až do 210 °C. Benzin přímo získaný z ropy není jako motorové palivo příliš kvalitní. Kvalitu benzínu je nutné zlepšit pomocí reformování. Podstatou je přeměna nerozvětvených nebo málo rozvětvených alkanů na rozvětvené alkany, popřípadě přeměna acyklických uhlovodíků v cyklické. Kvalita benzínu se zvyšuje přidáním některých sloučenin. Dříve to byl především tetraethylplumban neboli tetraethylolovo, které se však přestalo používat, protože patří mezi nebezpečné jedy a znečišťuje životní prostředí sloučeninami oliva obsažených ve výfukových plynech.

Kvalita motorového benzínu je dána zejména jeho chemickým složením, které ovlivňuje jeho antidetonační vlastnosti. Pro správný výkon motoru je třeba, aby spalování směsi ve válcích probíhalo takovou rychlostí, která umožňuje plynulý přenos tlaku na klesající píst. Pokud má reakce příliš rychlý průběh, hoření přejde v detonaci, tím vznikne nárazová vlna a výkon motoru

se snižuje – motor se klepe. Tento jev je podmíněn řetězovou reakcí probíhající v průběhu hoření. Nejslabší antidetonační vlastnosti mají alkany s přímým řetězcem. Alkany s rozvětveným řetězcem jsou z hlediska antidetonačních vlastností vhodnější. Bylo zjištěno, že největší klepání motoru vyvolává n-heptan, což je uhlovodík s přímým řetězcem tvořený 7 atomy uhlíku. Nejmenší klepání motoru vyvolává uhlovodík isooktan (Blažek a Rábl, 2002). Důležitým měřítkem jakosti benzínu je tzv. oktanové číslo. Vyjadřuje míru odolnosti paliva ve spalovacím motoru proti klepání. Je stanoveno, že n-heptan má oktanové číslo s hodnotou 0 a isooktan s hodnotou 100. U benzínových pump je běžně dostupný benzin s označením Natural 95, kdy číslo 95 vyjadřuje, že tato pohonná hmota má stejnou odolnost vůči klepání jako směs 95 % isooktanu a 5% n-heptanu. Hodnoty oktanových čísel primárních benzínů jsou nízké, pohybují se v rozmezí 30 až 70. Zvyšování oktanového čísla se dá provést několika způsoby:

1. Přidání antidetonačních látek, které působí jako inhibitory řetězových oxidací.
2. Chemická přeměna struktury primárního benzínu reformováním (isomeračními nebo aromatickými procesy). Výsledkem je benzin, který má velké množství alkanů s rozvětveným řetězcem a methylhomologů benzenu.
3. Přidáním látek s vysokým oktanovým číslem, jako např. methanol (Hönig, 2013).

3.2.2 Složení benzínu

Benzin obsahuje n-alkany (normální alkany), nerozvětvené nasycené uhlovodíky s nízkými oktanovými čísly. Dále obsahuje l-alkany (isoalkany), rozvětvené nasycené uhlovodíky s vysokými oktanovými čísly, alkeny (olefiny), což jsou nerozvětvené i rozvětvené uhlovodíky s průměrnými oktanovými čísly. Alkeny představují rizikovou skupinu, jelikož se mohou usazovat v motoru. Další složky představují nafteny, cyklické nasycené uhlovodíky s průměrnými oktanovými čísly a aromáty, cyklické nasycené uhlovodíky, které mají vysoká oktanová čísla. Aromáty mají sklon k tvorbě sazí, jejich obsah v benzínu může být max. 35 % (Hönig, 2013).

3.2.3 Požadavky a předpoklady benzínu

Aby palivo bylo palivem, je nutné, aby dokázalo tvořit zápalnou směs se vzduchem. Dalším důležitým faktorem je dostatečná stabilita neboli chemická stálost během manipulace a skladování v nádržích (Matějovský, 2005). Pokud jsou splněny tyto předpoklady, je možné uvažovat o dalších požadavcích na palivo, jako je vysoká odolnost proti samovznícení a co nejmenší množství nečistot. Všechny tyto požadavky se vzájemně vylučují s posledním požadavkem, kterým je nízká cena (Hromádko, 2011).

Benzin vhodný k využití v automobilovém průmyslu musí splňovat mnoho důležitých požadavků a základních předpokladů, a to:

- Bezproblémové nastartování motoru a rychlého dosažení požadované pracovní teploty při jakýchkoliv klimatických podmínkách.
- Motor musí mít díky danému benzínu dostatečný výkon.
- Optimální spotřeba paliva vzhledem k výkonu a co nejméně vypuštěných emisí do ovzduší.
- Benzin nesmí vytvářet usazeniny v motoru, dále nesmí znečišťovat palivovou soustavu a musí zabraňovat korozi. V současné době je zakázáno vyrábět benziny, které obsahují sloučeniny sodíku, manganu, fosforu nebo železa. Zároveň benzin nesmí obsahovat žádné mechanické nečistoty a nesmí docházet ke srážení vody v motoru, nebo v palivové soustavě (Vlk, 2006).

3.2.4 Druhy benzínu

3.2.4.1 Automobilový benzin

Do této kategorie se zařazují všechny benziny, které se používají jako automobilové palivo. Druhy benzínu dělíme dále podle kvality na:

SUPER – Jedná se o nejrozšířenější typ bezolovnatého benzínu. Nejčastěji bývá označen názvem Natural 95, kde číslo 95 označuje minimální hodnotu oktanového čísla, kterou tento typ benzínu musí obsahovat.

NORMAL – Jde o dříve používaný benzin, který nesl název Natural 91 a jeho oktanové číslo odpovídalo této hodnotě.

SUPER PLUS – Tento typ bezolovnatého automobilového benzínu se dříve označoval jako Natural 98. Taktéž v tomto případě číslovka označuje minimální velikost oktanového čísla.

3.2.4.2 Letecký benzin

Jedná se o jeden ze dvou nejpoužívanějších paliv pro létající stroje. Nejvíce používaným palivem je u letadel letecký petrolej, který pohání proudové motory. Letecký benzin se používá u letadel menších, u kterých se používají pístové motory. Na rozdíl od automobilového benzínu má letecký benzin přísnější nároky na čistotu a je méně těkavý (Hönig, 2013).

3.2.5 Motorová nafta

Motorová nafta je tvořena směsí uhlovodíků s bodem varu v rozmezí 150-360 °C. Složení nafty je ovlivněno složkami obsaženými v ropě, a také použitými technologickými

procesy při zpracování v rafinériích. Požadavky na funkční vlastnosti motorové nafty uvádí norma ČSN EN 590. K regulaci emisí a zamezení zhoršování provozních vlastností je normou umožněno používání vhodných přísad v přiměřeném množství, které nemají vedlejší škodlivé účinky. Motorová nafta může obsahovat kovovou přísadu trikarbonyl mangan, jehož obsažené množství bylo od 1. ledna 2014 sníženo došlo na hodnotu 2mg/l. Dle normy EN 14214: 2012 lze do motorové nafty přimíchávat FAME (Fatty Acid Methyl Esters), jehož množství však nesmí být vyšší než 7 %. Minimální hodnota cetanového čísla nesmí klesnout pod 51 a nejnižší povolená hodnota cetanového indexu je 46. Hustota se pohybuje v rozmezí 820-845 kg/m³ a mezní hodnota polycyklických aromatických uhlovodíků byla omezena na 8 %. Obsah síry nesmí překročit hodnotu 10 mg/kg (ČSN EN 590). Kvalita motorové nafty se hodnotí tzv. cetanovým číslem. Cetanové číslo vyjadřuje míru odolnosti nafty proti tvrdému chodu vznětového motoru. Tvrdý chod motoru je způsoben prodloužením doby od vstřiku paliva do spalovacího válce do okamžiku jeho vznícení. Cetanové číslo odpovídá objemovým % cetanu (hexadekanu) v jeho směsi s 1 -methylnaftalenem, která se chová při spalování ve zkušebním motoru stejně jako zkoumaný vzorek nafty. Bylo stanoveno, že cetan má hodnotu cetanového čísla 100 a 1 -methylnaftalen má hodnotu 0. (Blažek a Rábl, 2002)

Dalším významným parametrem motorové nafty je destilační zkouška. Podle průběhu destilační křivky je možné odhadnout frakční složení tohoto paliva. Na rozdíl od benzínu je u motorové nafty uváděno procento objemu, k jehož předestilování dojde do stanovené teplotní meze. Počátek destilace není běžně předepisován, pouze musí být vyšší než předepsaný bod vzplanutí motorové nafty. Dalším krokem je kontrola předestilovaného množství při 250 °C, jehož hodnota nesmí přesáhnout 65 % objemu zkoušeného vzorku. Pokud je při této teplotě vysoký předestilovaný objem, jedná se o přítomnost lehčích, nízkovroucích frakcí v motorové naftě. V tomto případě se nejčastěji jedná o znečištění organickými rozpouštědly nebo benzinem. Pokud jsou však přítomny tyto látky pouze v nepatrném množství, nemají na tento parametr vliv. Při teplotě 350 °C by mělo být předestilováno minimálně 85 % objemu vzorku a do teploty 360 °C by mělo nastat předestilování 95 % objemu nafty (Zehnálek, 1998).

Při přítomnosti nežádoucích látek s vyšší teplotou varu v motorové naftě je pro předestilování 95% objemu vzorku mnohdy překročena maximální povolená teplota 360 °C. Stejným způsobem nemusí nafta vyhovovat podmínce na předestilování 85% vzorku při 350 °C. U těžkých frakčních podílů motorové nafty dochází k horší atomizaci ve spalovacím prostoru, čímž může nastávat nedokonalé spalování s intenzivnějším vznikem částic a vytvářením usazenin ve spalovacím prostoru, snížení výkonu a vyššímu zředování motorového oleje.

Množství vzduchu pro spalování je u vznětového motoru mimo jiné vázáno na střední bod varu motorové nafty, což je asi 50% bod, při jehož každém nárůstu o 30 °C vzroste nárok na objem vzduchu pro spalování o 12% (Vrtiška a Šimáček, 2014).

3.3 BIOMASA A BIOPALIVA

3.3.1 Biomasa

Biomasa je veškerý materiál rostlinného nebo živočišného původu na Zemi. Představuje výsledek fotosyntetické přeměny solární energie a oxidu uhličitého do chemických a fyzikálních složek rostlinného materiálu. Stává se mechanismem pro uchování energie. Biomasa nabízí různorodost vstupních surovin a univerzální využití v energetice, jako je např. výroba tepla, elektrické energie, dále využití ve spalovacích zařízeních a také na pohon motorových vozidel (Trávníček a kol., 2015). Přeměna biomasy na bioenergií probíhá jako součást přírodního koloběhu uhlíku, při níž nedochází k produkci skleníkových plynů, a proto nijak nepřispívá ke změně klimatu vlivem globálního oteplování.

Na rozdíl od ostatních zdrojů energie má biomasa obrovský teoretický energetický potenciál, který mnohokrát převyšuje současnou spotřebu základní energie. Celosvětový roční růst biomasy odhadujeme na 20.1011 tun/rok a energetický potenciál se pohybuje kolem 3.1012 Joulů. To je téměř desetkrát více než činí roční objem světové produkce ropy a plynu dohromady. Největší nevýhodou je nízká energetická účinnost vzniku biomasy, kdy není k dispozici takové množství volné půdy, aby se mohla stát zdrojem veškeré energie a adekvátní rovnocennou náhradou fosilních paliv.

K získávání energie využíváme dva typy biomasy - záměrně pěstovanou a odpadní.

3.3.1.1 Biomasa záměrně pěstovaná

Pro tento typ biomasy se pěstuje např. cukrová třtina, obilí, brambory, cukrová řepa, jako zdroj bioethanolu. Dále se pěstují olejniny, jako jsou např. řepka, slunečnice a sója, které se využívají hlavně k výrobě methylesteru. Záměrně pěstovanou biomasu můžeme rozdělit do tří skupin:

Fytomasa s vysokým obsahem lignocelulózy

- do této kategorie spadají energetické dřeviny (vrby, topoly, olše, akáty atd.) a obiloviny (pšenice)

Fytomasa s vysokým obsahem škrobu a cukrů

- do této kategorie řadíme plodiny jako brambory, cukrovkovou řepu, obilí - zrna, cukrovou třtinu a kukuřici

Fytomasa olejnatých plodin

- do této kategorie spadá řepka olejka, slunečnice a len (Hromádko a kol., 2010).

3.3.1.2 Odpadní biomasa

U produkce odpadní biomasy je velmi široký a různorodý sortiment vstupních surovin. Může to být kukuřičná, řepková a obilná sláma, lesní nálety, nezkrmitelné zbytky z luk, dále odpady z živočišné výroby, potravinářského průmyslu a komunálního hospodářství, kaly z odpadních vod a veškerý odpad z lesní produkce.

Způsob, jakým bude biomasa využívána k energetickým účelům, závisí na fyzikálních a chemických vlastnostech dané biomasy. Důležitým parametrem je obsah sušiny, který udává, jakým způsobem bude zpracována, zda mokrou nebo suchou metodou (Hromádko a kol., 2010).

3.3.2 Biopaliva

Jednou ze základních charakteristik biopaliva je, že oproti klasickým fosilním palivům jde o „uhlíkově neutrální“ zdroj energie, kdy při jeho spalování nedochází ke zvyšování koncentrace CO₂ v atmosféře. Tato teze je založena na předpokladu, že v rámci produkce a spotřeby biopaliv dochází při spalování alternativních zdrojů k vyprodukování takového množství CO₂, které je rovno množství, které rostliny vstřebaly během svého růstu, z čehož vyplývá, že by do ovzduší neměl být přidán žádný nadbytečný CO₂. Prostřednictvím produkce dalšího množství biopaliv (neboli produkce dalšího množství fotosyntézy je následně vyprodukované CO₂ znovu využito pro růst nových rostlin. Tímto se uzavírá tzv. „cyklus výroby a spotřeby“, tudíž by biopaliva neměla přispívat k negativnímu zvýšení škodlivých emisí CO₂. Pro logické obhájení tohoto argumentu uvažujeme, že spalováním fosilních paliv se do ovzduší uvolňuje CO₂, který byl před miliony let zakonzervován a neměl by být vypouštěn do atmosféry při spalování v motorech (Březina, 2012).

Biopalivem obecně nazýváme takový druh paliva, které bylo cíleně vyrobeno nebo připraveno z biomasy jako zdroj energie. Definice zde zdůrazňují také charakter obnovitelnosti v krátkém časovém horizontu (1-5 let), proti fosilním palivům. Suroviny pro výrobu biopaliv se pěstují, nebo se k tomuto účelu využívají odpadní materiály z živočišné výroby, odpady potravinářské, komunální atd. (Berman Group, 2012).

Biopaliva lze získávat pomocí termo-chemické, bio-chemické, či mechanicko-chemické úpravy (pyrolýza, fermentace, lisování) nebo mechanickou úpravou (drcení). Pokud použijeme biopalivo do benzínu nebo motorové nafty, označujeme jej jako biosložku, neboli biokomponentu (Laurin, 2008). Dle směrnice 2003/30/ES mezi biopaliva řadíme bionaftu, bioethanol, biomethanol, bioplyn, biometylether, bio-ETBE, bio-MTBE, syntetická biopaliva, biovodík a čistý rostlinný olej.

3.3.2.1 Druhy biopaliv

Je známo několik způsobů dělení biopaliv. Základní dělení je dle fyzikálního stavu na pevná, kapalná a plynná, dále biopaliva dělíme podle způsobu použití. Další zařazení biopaliv je klasifikace podle stupně pokroku v procesu výroby. V rámci této klasifikace dělíme biopaliva do tzv. generací, rovněž se používá rozdělení na biopaliva konvenční (biopaliva 1. generace) a moderní (biopaliva 2. a 3. generace), (Weiss a Svobodová, 2014).

Dle skupenství:

Pevná biopaliva

- Dřevo, seno, sláma, brikety, piliny

Plynná biopaliva

- Bioplyn, dřevoplyn, vodík

Kapalná biopaliva

- Zkapalněná plynná biopaliva:
 - Bioplyn a dřevoplyn: Tyto látky se pomocí Fisher-Tropschovy syntézy přeměňují na kapalné uhlovodíky. Výhodou je, že k výrobě dřevoplynu lze použít celou plodinu, což zvyšuje energetický výnos a není nutné pěstovat neekologické monokultury
- **Alkoholová biopaliva:**
 - Bioethanol: Ethanol, který je vyráběný z rostlin obsahujících větší množství škrobu a sacharidů. Nejčastěji se vyrábí z kukuřice, obilí, brambor, cukrové třtiny a cukrové řepy;
 - Biomethanol: Methanol vyrobený z biomasy. Vyznačuje se toxicitou a jeho produkce není příliš ekonomická.
 - Biobutanol: Butanol se vyrábí složitou fermentací biomasy, je také toxický. Používá se do benzinových motorů (Růžička, 2010).

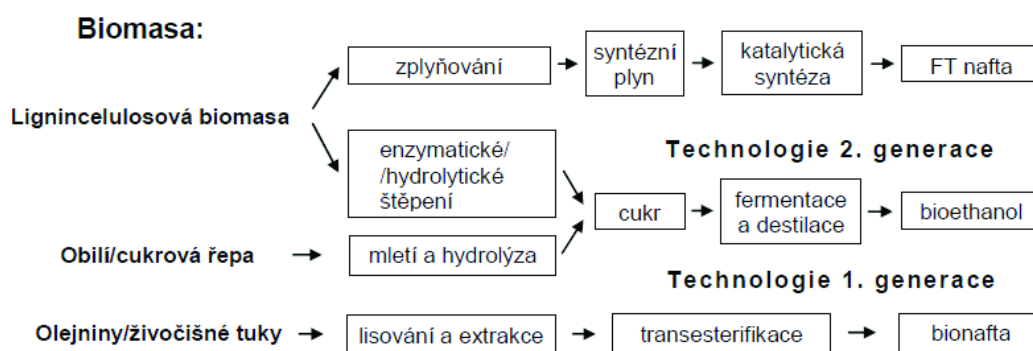
- **Biooleje:**
 - rostlinné oleje;
 - použité oleje;
 - bionafta.

Dle způsobu použití:

- Biokapalina: Je kapalné biopalivo používané pro jiné energetické účely, než je doprava.
- Biopalivo: Je kapalné nebo plynné biopalivo, které je používané pro dopravu a je vyráběné z biomasy (Černoch, 2008).

Dle výrobních surovin:

- Biopaliva 1. generace: biopaliva první generace jsou vyrobená z potravinářské biomasy. Z hlediska vstupní suroviny se jedná o produkt cukrových a škrobových plodin, nebo o produkt z olejových plodin, tedy potřebným meziproduktem jsou zde polysacharidy a olejniny. Zásadní vlastnost těchto plodin je však to, že mají běžné využití v potravinářském průmyslu (Loužek, 2008). Biopaliva první generace jsou tedy paliva, která jsou rostlinného původu, ale jde o plodiny, které mají využití v potravinářství jako zejména řepka olejka, cukrová třtina, sója, kukuřice a téměř všechny další plodiny, ze kterých je možné extrahovat olejovou směs (Hromádko, 2012). Tyto plodiny jsou neefektivněji pěstovány v tropických oblastech, a proto zde dochází k nahrazení přírodních ekosystémů (lesy, pastviny, mokřady) plantážemi bioenergetických plodin (zejména cukrovou třtinou). Mezi negativní dopady na životní prostředí z pěstování těchto plodin patří ztráta biodiverzity, vysoká kyselost půdy, množství a toxicita použitých umělých hnojiv a pesticidů (Hromádko a kol., 2010). Mezi biopaliva první generace patří:
 - methylester řepkového oleje (MEŘO);
 - bioethanol - vyráběný z produktů, které obsahují cukr nebo škrob;
 - bioETBE (bioethyltercbutylether) – vyráběn pomocí adiční reakce bioethanolu s isobutanolem;
 - rostlinný olej – v klimatických podmínkách ČR se jedná zejména o řepkový olej.



Obrázek 3.1. Technologické postupy výroby biopaliv první a druhé generace (Hromádka a kol., 2010).

BIONAFTA

Bionafta je obecný termín označující metylestery mastných kyselin, které se, v případě biopaliv první generace, vyrábějí z rostlinných olejů. V České republice je v souvislosti s výrobou bionafty nejrozšířenější produkt metylester řepkového oleje, označovaný jako MEŘO. Pro použití do klasických vznětových motorů je nutné získaný rostlinný olej upravit tak, aby co nejvíce odpovídal chemickými a fyzikálními vlastnostmi klasické naftě. Výsledný produkt je zpracován esterifikačním procesem, při kterém dochází k mísení rostlinného oleje s methanolem za přítomnosti hydroxidů jako katalyzátorů. Proces, při kterém vzniká methylesterový produkt, se nazývá FAME (z anglického označení „fatty acid methylester“), (Šebor a kol., 2006). Základní surovinou pro toto biopalivo první generace jsou především rostlinné oleje. V České republice se nejčastěji jedná o řepkový olej, tedy o řepku olejků. Dále je možné využít palmový olej, slunečnicový olej, sójový olej i kukuřičný olej (Vitvar, 2013). Výroba začíná extrakcí oleje ze sklizené plodiny, který je následně procesem transesterifikace přeměněn v methylester. Při procesu vznikají jako vedlejší produkty výlisky. Například řepka olejků poskytuje 43 % oleje a celkem 57 % výlisků. Výlisky lze dále využít jako krmivo. V procesu dále vzniká malé množství glycerolu. Výsledným produktem transesterifikace je methylester, kapalina, která má hustotu a viskozitu podobnou naftě, přičemž se liší zejména v teplotě tuhnutí (Stupavský 2008). Pro další zpracování je však důležité odlišnosti od nafty správně identifikovat. Čím nižší je teplota tuhnutí (tzv. cold filter plugging point – CFPP), tím větší problémy s tuhnutím při nízkých teplotách bude bionafta způsobovat (Berman Group, 2012). Methylester může být přimícháván do motorové nafty a je tedy využíván pro splnění povinnosti přimíchávání minimální biopalivové složky do motorové nafty a dále pro výrobu „čistého“ tedy vysokoprocenního biopaliva – bionafty.

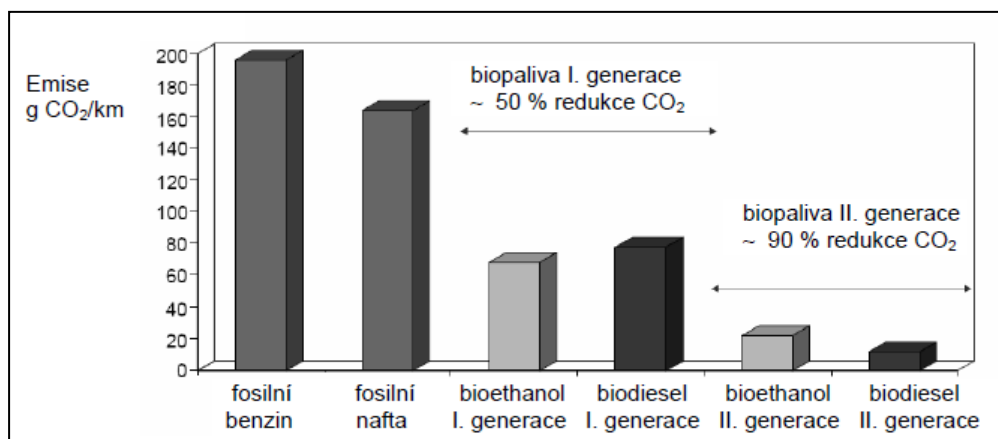
Pro využití bionafty v klasickém vznětovém motoru lze využívat bez zásadních technických konstrukčních úprav ve vozidle maximálně kombinaci s 20 % podílem příměsi bionafty (AFDC Energy, 2008). Jiné zdroje však uvádějí, že i na čistou bionaftu lze při dodržení určitých technologických postupů přejít bez nutnosti zásadních konstrukčních úprav diesellového motoru

Čistá Bionafta – B100

Čistá bionafta se označuje jako B100, což vyjadřuje 100% podíl bionafty v palivu. Čistá bionafta má oproti klasické motorové naftě nižší výhřevnost, a proto dochází k poklesu výkonu a naopak ke zvýšení spotřeby pohonné hmoty. V důsledku toho se uvádí zvýšení spotřeby při využití čisté bionafty až o 10 %. Negativními vlastnostmi je tuhnutí při nízkých teplotách, kdy čistá bionafta zamrzá již při -10 °C a tzv. vysoká obrátkovost paliva, která udává rychlost degradování biosložky. Doporučená doba skladování bionafty se doporučuje max. jeden měsíc, po této době dochází k znehodnocení paliva (Biopaliva frčí, 2015). Tento problém lze odstranit pomocí aditiv (Hutla, 2005). Čistá bionafta při spalovacím procesu lépe hoří, čímž výrazně snižuje kouřivost naftového motoru a především pak emise prachu síry a CO₂. Dostupnost této čisté bionafty B100 je v podmínkách ČR omezená, z důvodu rychlé degradace, která v zamezuje dlouhodobé skladování na klasických čerpacích stanicích. Toto čisté biopalivo je využíváno především v kamionové a autobusové dopravě, případně v průmyslové a zemědělské výrobě, kde existují vlastní čerpací stanice, které umožňují efektivní distribuci zásob.

- 3.4.2.2. Biopaliva 2. generace: biopaliva druhé generace se liší od biopaliv první generace charakterem biomasy, ze které jsou vyráběna. Jde o biomasu, která je považována za zemědělský odpad (seno, sláma, kukuřičné a řepkové zbytky), energetické rostliny (šťovík, čirok, křídlatka atd.) nebo biologický odpad z domácností, možná je také výroba z odpadních živočišných tuků (Hromádka a kol., 2010).

Výraznou pozitivní vlastností biopaliv této generace jsou velmi nízké emise CO₂ v celém životním cyklu, a to až o 90 % proti fosilním palivům.



Obrázek 3.2. Úspora produkce CO₂ u biopaliv první a druhé generace (Hromádko a kol., 2010).

Mezi biopaliva druhé generace řadíme:

- bioethanol – vyráběný z lignocelulosoové biomasy;
- syntetická motorová nafta – produkt Fischerovy-Tropschovy syntézy;
- biomethanol – produkt katalytické konverze syntézního plynu;
- biodimethyleter – produkt katalytické konverze syntézního plynu;
- biovodík – produkt katalytické konverze syntézního plynu.

V současné době je u benzinových motorů připisován největší potenciál bioetanolu, který by byl vyroben z tzv. lignocelulozové biomasy. Jedná se o zpracování různých druhů zemědělského odpadu, jako např. kukuřičná a obilná sláma, piliny, papír. Využit se dají v podstatě všechny odpadní části rostlin, a protože nemají žádné potravinářské využití, předpokládá se zde nízká až téměř nulová cena vstupních surovin. Technologický proces výroby bioetanolu z lignocelulozové biomasy je velice náročný a komplikovaný a jsou zde nutné vyšší vstupní investice. Z komplexního odpadního materiálu, který je kromě celulózy tvořen pevně provázanými částicemi, se musí pomocí hydrolýzy získat jednoduché fermentované cukry (Hromádko a kol., 2009). Uvádí se, že z jedné tuny odpadní lignocelulozové biomasy lze získat maximálně 300 litrů výsledného bioetanolu (Vitvar, 2013). V případě naftového paliva druhé generace, je největší potenciál očekáván od syntetické nafty, vyráběné Fischer-Tropschovou syntézou. Touto metodou se vyrábí syntézní plyn zplyňováním biomasy, získané z energeticky bohatých odpadních produktů. Tento proces zahrnuje několik fází. Mimo výsledný produkt, kterým je kapalné biopalivo, je během procesu vyprodukováno nezanedbatelné množství odpadní vodní páry. Vodní pára může být následně prostřednictvím parních turbín přeměněna na elektrickou energii.

Dále se pro naftová paliva mohou využít živočišné tuky, které jsou získávány především z vepřových nebo hovězích odpadů, produkovaných jako kafilerní tuk. Na rozdíl od rostlinných tuků obsahují tyto tuky větší množství potřebných mastných kyselin. V procesu zpracování je tuk nejdříve nutné vysušit, poté prostřednictvím vysoké teploty a tlaku odstranit nepotřebné látky a následně produkt sterilizovat, ochladit a za sníženého tlaku destilovat. Výsledným produktem je bionafta zvaná AFME (animal fats methyl ester) (Víšek a Pokorný, 2013).

- 3.4.2.3. Biopaliva 3. generace: biopaliva třetí generace jsou biopaliva získaná z plodin, které nekolidují potravinářské výrobě, především jsou to biopaliva vyráběná z mikroorganismů. K tomuto účelu se využívají zejména mořské řasy a sinice. Řasy lze využít jako surovinu pro výrobu vodíku, methanu a biopaliv. Ve srovnání s energetickými plodinami mají řasy mnohonásobně vyšší výtěžnost na jednotku plochy. Planktonní řasy se vyznačují velkou rychlostí růstu a také tím, že je lze využít ke zpracování ve vodě rozpustných organických i anorganických odpadů, které jsou jinak obtížně zpracovatelné (Voříšek, 2009). Pro účely výroby biopaliv třetí generace se objevují i pokusy o pěstování geneticky modifikovaných plodin. Výhodou této generace biopaliv je skutečnost, že by se mělo jednat o produkt, který nezabírá žádnou využitelnou půdu i to, že s technologickým pokrokem by mohlo být dosaženo dostupnosti biopaliv i v oblastech světa, kde je minimum biomasy (Rocha, 2009).

3.4 ALKOHOLOVÁ PALIVA

3.4.1 Bioethanol

Bioethanolem označujeme ethanol, který je vyrobený technologií alkoholového kvašení z biomasy a je dále používán jako palivo. Ethanol přidávaný do automobilových benzinů musí v České republice splňovat kvalitativní požadavky dané normou ČSN EN 15376. Ethanol musí být denaturován a maximální obsah vody musí být do 0,3 % obj. Denaturace se provádí 2 až 4 obj. % benzínu Natural 95. Před denaturací je požadována minimální hodnota obsahu ethanolu 99,7 % obj., která po denaturaci klesne na minimální povolenou hodnotu 95,6 % obj. (Mužíková a kol., 2010)

3.4.1.1 Zdroje bioethanolu

Výroba bioethanolu z potravinářských surovin, jako je např. cukrová třtina nebo obilí, je postupně nahrazována výrobou ze surovin, který v potravinářství využití nemají. V dnešní době lze díky moderním technologiím zpracovat téměř každou biomasu obsahující polysacharidy, včetně slámy, zbytků dřeva nebo starého papíru. Takto vyrobený ethanol označujeme jako bioethanol 2. generace. Výroba ethanolu z dřevního odpadu (lignocelulosa) je za použití výrobní technologie enzymatické hydrolýzy biomasy a následné fermentace sacharidů i cenově výhodná, je téměř o polovinu levnější než výroba ethanolu kvašením cukrové řepy nebo kukuřice (Mužíková a kol, 2010).

3.4.1.2 Výroba bioethanolu

Výroba bioethanolu je založena na procesu kvašení, tj. působení enzymů mikrobiálních buněk daných kvasinek. Tento proces probíhá anaerobně (bez přístupu vzduchu), avšak na počátku fermentace je provzdušnění kvasného media příznivé pro nárůst buněk a jejich aktivitu. Jednoduše zkvasitelné jsou jen sacharidy s 6 uhlíky v molekule, tedy monosacharidy. Ostatní složitější sacharidy musí být před zkvašením působením vlastních enzymů mikroorganismů nebo přidáním kyselin hydrolyzovány na monosacharidy.

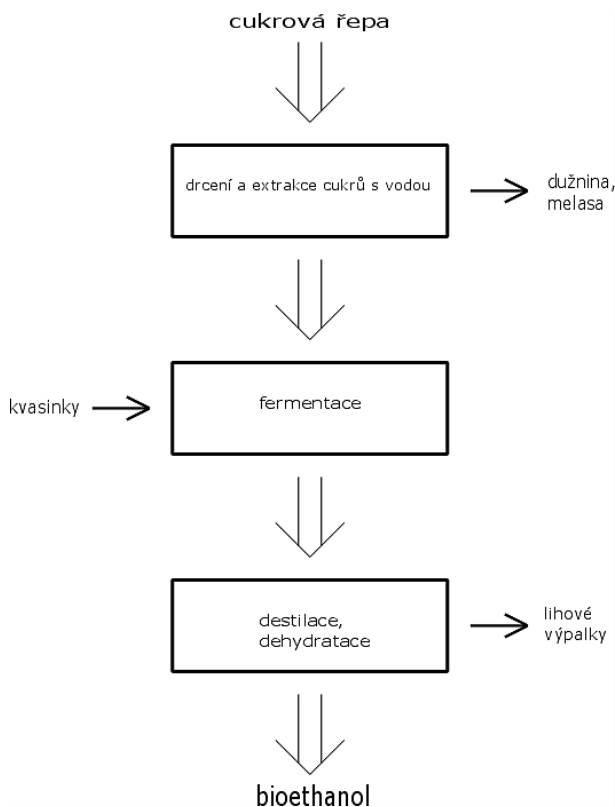
Výrobu ethanolu můžeme rozdělit do tří skupin, podle druhu biomasy, ze které se bioethanol vyrábí:

- výroba bioethanolu z biomasy obsahující monosacharidy (cukrová třtina, cukrová řepa);
- výroba bioethanolu z biomasy obsahující škrob (obiloviny);
- výroba bioethanolu z lignocelulosové biomasy (rychle rostoucí dřeviny, sláma, dřevní štěpky, biologický odpad, papír atd.).

Výroba bioethanolu z biomasy obsahující monosacharidy

Tento druh výroby bioethanolu z cukrové třtiny nebo řepy je nejjednodušší. Obě suroviny obsahují sacharózu, která se přemění na jednodušší cukry, které se dají snadno oddělovat a fermentovat. Před fermentací je surovina nejdříve rozmělněna a cukry se oddělí pomocí vypírky vodou. Odpadním produktem ze zpracování je melasa a dužina. Následujícím krokem je kvašení ve fermentoru. Vzniklé sacharidy se zde zkvašují kvasinkami na bioethanol a oxid uhličitý. Aby kvašení proběhlo správně, je nutné dodržet vhodné podmínky, a to pH (4-6) a teplotu prostředí (27 až 32 °C). Obsah ethanolu v kvasící zápaře musí být alespoň 12 až 13 obj. %. Dalším krokem výroby je proces destilace. Dochází zde k oddělení destilátu, v tomto

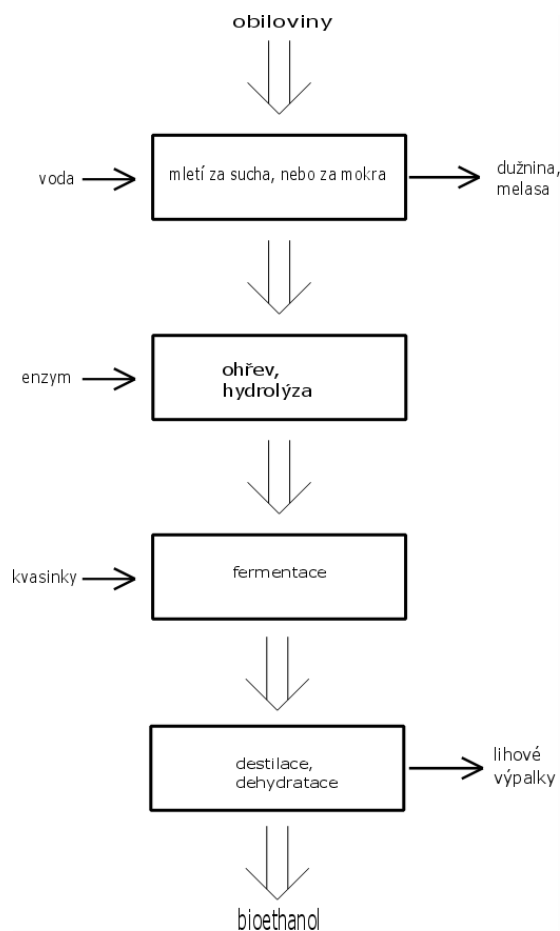
případě ethanolu, a destilačního zbytku. Následuje rafinace, která je zaměřena na odstranění vedlejších nežádoucích produktů fermentace. Výsledkem tohoto procesu je tzv. rafinovaný bioethanol, obsahující maximálně 95,5 % hmotnosti ethanolu a zbytek tvoří voda. Ethanol s vodou tvoří azeotropní směs, kterou již nelze pomocí destilace oddělit. Je tedy nutné použít dalších metod, aby došlo k odvodnění bioethanolu. Nejčastěji se k odvodnění používají molekulární síta, tzv. zeolity (Hromádko a kol., 2011).



Obrázek 3.3. Schéma výroby bioethanolu z biomasy obsahující monosacharidy (Hromádko a kol., 2011).

Výroba bioethanolu z biomasy obsahující škrob

Před samotnou výrobou se nejprve musí provést chemická předúprava, kdy dochází k mletí nebo drcení zrna obilovin. Probíhá buď za mokra nebo za sucha. Surovina se tak zpřístupní pro působení enzymů. Odpadním produktem chemické předúpravy jsou slupky zrn a stébla. Následuje proces přípravy zápar, kdy dochází k bobtnání a zmazovatění zrn škrobu. Pomocí enzymů nebo kyselých hydrolyz je škrob postupně převáděn na zkvasitelnou glukózu. Poté dochází ke kvašení ve fermentoru, které probíhá za podobných podmínek jako u výroby bioethanolu z biomasy obsahující jednoduché cukry. Shodné jsou i konečné úpravy surového bioethanolu, jako destilace a dehydratace (Hromádko a kol., 2011). (Využití bioethanolu jako paliva ve spalovacích motorech)



Obrázek 3.4. Schéma výroby bioethanolu z biomasy obsahující škrob (Hromádko a kol., 2011).

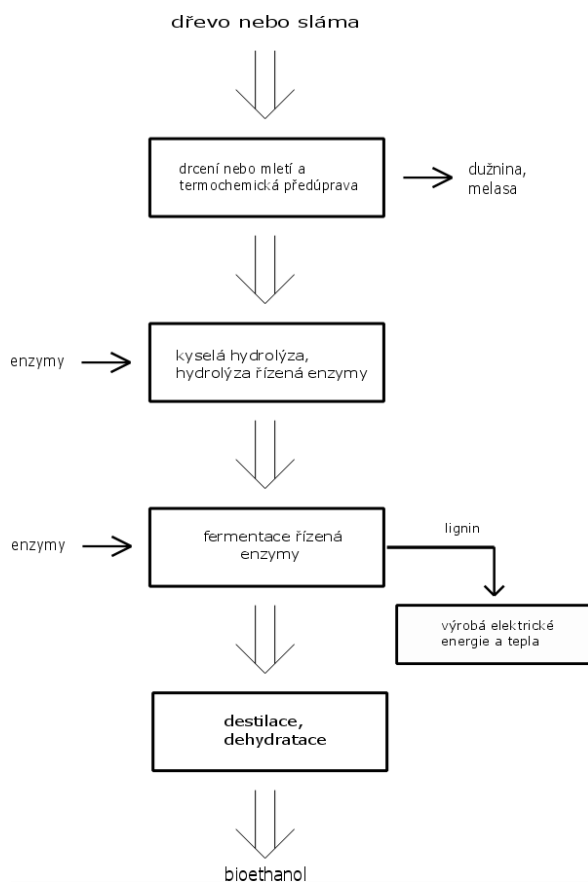
Výroba bioethanolu z lignocelulosové biomasy

Mezi vhodné suroviny pro výrobu bioethanolu tímto způsobem patří rychle rostoucí energetické dřeviny (vrba, blahovičnick, eukalyptus atd.), zbytky ze zemědělské výroby (řepné řízky, sláma, lisovaná cukrová třtina, dřevnaté odpady) a organické podíly z pevného komunálního odpadu. Technologie výroby bioethanolu z lignocelulosové biomasy je poměrně komplikovaná. Její komerční využití se předpokládá v horizontu 10 až 15 let. Tato surovina je pro výrobu bioethanolu zajímavá hlavně kvůli jejímu značnému množství, mnohem nižší ceně než u potravinářských plodin a větší energetické bilanci výsledného bioethanolu. Bylo vyvinuto několik technologických postupů pro konverzi fermentovatelných frakcí celulosy a hemicelulosy. V prvním kroku procesu konverze lignocelulosové biomasy na bioethanol zahrnuje hydrolyzu lignocelulosové biomasy na jednoduché fermentovatelné cukry. Lignocelulosová biomasa obsahuje 40 až 60% celulosy v sušině a 20 až 40% v sušině hemicelulosy, které lze transformovat na jednoduché cukry. Zbývající část biomasy je tvořena složitým aromatickým polymerem ligninem (10-15 hm. % v sušině), který je rezistentní vůči

biodegradaci a nelze jej tedy fermentovat. Lignin lze po oddělení využít pro výrobu tepla a elektrické energie (Pospíšil a kol., 2012).

Sláma a dřevo se nejdříve nadrtí nebo rozmělní na menší kousky, které následně přechází do chemické předúpravy, která usnadní přístup kyselině nebo enzymům. Dále probíhá konverze předupravené celulosy a hemicelulosy na jednoduché cukry. Kyselá hydrolyza biomasy působením zředěného roztoku kyseliny představuje nejstarší postup konverze na fermentovatelný materiál. Při hydrolyze dochází k otevření struktury celulosy a k redukci velikosti řetězců polysacharidů. Následně je provedena konverze na přímo fermentovatelnou glukosu za použití vyšší teploty (240 °C) a kyseliny o vyšší koncentraci. Poslední fází je rafinace, rektifikace a dehydratace bioethanolu. Nevýhodou technologie kyselé hydrolyzy je její značná nákladnost a dosažené výtěžky glukosy se považují za limitní.

Další možností, jak převést celulosu na glukosu je použití enzymů, které jsou schopné celulosu rozložit. Je známo několik variant procesů, kombinujících fáze štěpení a fermentace buď ve dvou krocích nebo souběžně v jednom reaktoru. V obou případech se dosahuje vyšších konverzí celulosy a hemicelulosy než u klasické kyselé hydrolyzy. Vzniklé enzymy jsou fermentovány hned, a proto nedochází k jejich akumulaci a inhibici fermentačního procesu (Pospíšil a kol., 2012).



Obrázek 3.5. Schéma výroby bioethanolu z lignocelulosové biomasy (Pospíšil a kol., 2012).

3.4.2 Vlastnosti bioethanolu

Bioethanol je možné v libovolném poměru mísit s benzinem. V porovnání s benzinem je výhřevnost bioethanolu přibližně o 40 % menší, a proto je jeho spotřeba vyšší než u benzínu. Bioethanol disponuje vyšším výparným teplem a tím ochlazuje přiváděnou palivovou směs a zajišťuje tak vyšší plnění válců. Na druhou stranu ale zhoršuje spouštění motoru zejména při nízkých teplotách, kdy je jeho odpařování obtížné. Hořlavost paliva roste úměrně s podílem bioethanolu ve směsi. Bioethanol má ve srovnání s benzinem malý tlak par, a to s hodnotou 17 kPa, Oktanové číslo má 108 jednotek a je tedy vyšší než u benzínu (Hromádka a kol., 2011). Po smíchání benzínu Natural 95 s bioethanolem se zvyšuje hodnota oktanového čísla směsi. Při spalování bioethanolu se produkuje méně oxidu uhelnatého, omezují se i nespálené uhlovodíky a oxidy dusíku (Honig a kol., 2008). Hořením směsi během akcelerace motoru se bioethanol spaluje pouze částečně, čímž se oxiduje jen do stádia vytváření aldehydů, případně se může vystupňovat do stádia karboxylových kyselin, kde se tvoří kyselina octová. Ta negativně působí na kompozice výsterek kluzných ložisek, tvořených slitinami hliníku, olova, cínu a mědi, tím se zvyšuje opotřebením motoru. Produkované aldehydy představují škodlivé emise v podobě acetaldehydu a formaldehydu. Také zde dochází k produkci škodlivé látky tvořené peroxyacetylnitrátem, která při koncentraci 60 ppm poškozují životní prostředí a současně přispívá ke skleníkovému efektu (Honig a kol., 2008).

Tabulka 3. 1. Porovnání vlastností bioethanolu s benzinem (Hromádka a kol., 2011).

Vlastnost	Benzin C ₄ -C ₁₂	Bioethanol
Bod varu (°C)	30-215	78,3
Tlak par RVP (kPa)	45-90	17
Výparné teplo (kJ kg ⁻¹)	335	855
Výhřevnost (MJ kg ⁻¹)	44	29

3.4.2.1 Bioethanol jako složka paliva E85

Denaturovaný bioethanol je v současné době v různém množství přidáván do automobilových benzinů. Podle ČSN EN 228 lze přimícháním až 10 obj. % bioethanolu do benzínu vytvořit směs, která je určena pro spalování v běžně používaných zážehových motorech (Hromádka a kol., 2011). Vysokoprocenní přidávání bioethanolu do benzínu se provádí v souladu s ČSN P CEN/TS 15293. Jedná se o směs s názvem Ethanol E85, která je tvořena 85% bioethanolu a 15% benzínu (ČSN P CEN/TS 15293).

Rozdílné chemické vlastnosti bioethanolu a benzínu způsobují, že při jejich míšení dochází k některým problémům, z nichž jsou nejvýznamnější:

- tlak par;
- rozpustnost vody;
- koroze;
- fázová stabilita;
- materiálová kompatibilita (Mužíková a kol., 2010).

Tlak par bioethanolu je nízký, a proto musí být kompenzován frakcí benzínu s dostatečnou těkavostí. Má také nižší těkavost, která způsobuje při teplotě kolem 10 °C nedostatečné minimální požadované hodnoty tlaku par potřebné pro snadné spouštění motoru. Pro chladné období se u paliva požaduje vyšší tlak par v rozmezí 50-100 kPa a naopak pro letní období je u paliva požadován nižší tlak par paliva v rozmezí 35-60 kPa. Proto se u paliva E85 přizpůsobuje obsah bioethanolu roční době a podle požadavků na těkavost se jeho obsah v tomto palivu může různě pohybovat v rozmezí 50-85 obj. %. Pokud je v palivu E85 obsaženo 15 obj. % benzínu, je tlak par směsi dostatečný pouze při teplotě vyšší než 0 °C. Pro bezproblémové spouštění motoru v zimní sezóně je tedy možné k bioethanolu přimíchat až 30% benzínu (Mužíková a kol., 2010).

Přítomný ethanol v palivu E85 umožňuje vyšší solubilitu vody, která se v podobě vodno-ethanolové fáze může oddělit od uhlovodíkové fáze a následně může dojít k její usazení na dně palivové nádrže. Aby se zamezilo vzniku vodno-ethanolové složky, nesmí použitý ethanol obsahovat vodu (Mužíková a kol., 2010).

3.4.3 Biobutanol

Butanol je čtyřuhlíkatý alkohol, který se používá v průmyslu jako ředidlo. Získává se dvoustupňovým kvasným procesem z biomasy pomocí upravených kvasinek *Clostridium tyrobutyricum* a *Clostridium acetobutylicum*. Má o 30 % větší výhřevnost než bioethanol a jen o 5% menší výhřevnost než benzin, se kterým se může mísit v širokém poměru. Molekula butanolu má dvojnásobný počet atomů uhlíku a vodíku než ethanol, což se projevuje vyšší energetickou hustotou a vyšší výhřevností. Svými vlastnostmi se podobá benzínu. Biobutanol lze přimíchat do motorových fosilních paliv v širokém poměru a při jeho spalování v motoru se produkuje podstatně méně SO_x, NO_x nebo CO, než u fosilních paliv. Biobutanol je mnohem bezpečnější z hlediska manipulace, má hodnotu ψ dle Reida 0,33, což je fluidní hodnota odpařování – na rozdíl od benzínu, který má hodnotu ψ 4,5 nebo ethanolem s ψ hodnotou 2,0 (Sladký, 2007). Proto je butanol jako motorové palivo vhodný pro teplejší oblasti. Protože má velmi malé korozivní účinky na nádrže a potrubí, může být dopravován a distribuován běžnými cisternami a čerpacími stanicemi. Není hygroskopický jako ethanol. Butanol má vyšší viskozitu

v porovnání s uhlovodíky i nižšími alkoholy, která by se mohla negativně projevit u směsných paliv s vyšším obsahem butanolu větším odporem vůči čerpání paliva a tím i větším namáháním palivového čerpadla (spíše v zimních podmínkách při teplotách pod bodem mrazu). Také má nízký tlak par a disponuje nedostatečným vypařováním během studených startů v chladném počasí (Hönig a kol., 2015).

Tabulka 3.2. Porovnání parametrů bioethanolu, biobutanolu a benzínu Natural 95 (Hromádko a kol., 2011).

Parametr	Bioethanol	Biobutanol	Natural 95 dle ČSN EN 228
Bod varu (°C)	78	118	30-215
Bod tání (°C)	-114,4	-88,6	-
Hustota při 15°C (kg m ⁻³)	794	809	720-750
Kinem. Viskozita při 20°C (mm ² S ⁻¹)	1,52	3,64	0,4-0,8
Výhřevnost (MJ kg ⁻¹)	21	27	32-33
Výparné teplo (MJ kg ⁻¹)	0,92	0,43	0,36
Směsné oktanové číslo OČVM	106-130	94	95
Směsné oktanové číslo OČMM	89-103	80	85
Tlak podle Reida, RVP (kPa) letní období	16	2	45-60
Tlak podle Reida, RVP (kPa) zimní období	-	-	60-90
Rozpustnost vody v palivu (hm.%)	100	19,6	0,01
Obsah kyslíku (hm.%)	34,7	21,6	max. 2,7

3.4.3.1 Zdroje biobutanolu

K výrobě biobutanolu se používají plodiny s obsahem škrobu zastoupené zejména bramborami, kukuřicí a obilím. Další používanou surovinou je melasa z řepy cukrovky nebo cukrové třtiny. Z méně tradičních zdrojů lze použít jednobuněčné řasy s obsahem škrobu, odpadní glycerol nebo syrovátka. Z hlediska technologie výroby biopaliv druhé generace se pro výrobu biobutanolu mohou využít i suroviny na bázi celulosy, jejichž zdrojem je sláma, dřevěná štěpka, odpadní papír atd. (Patáková a kol., 2010).

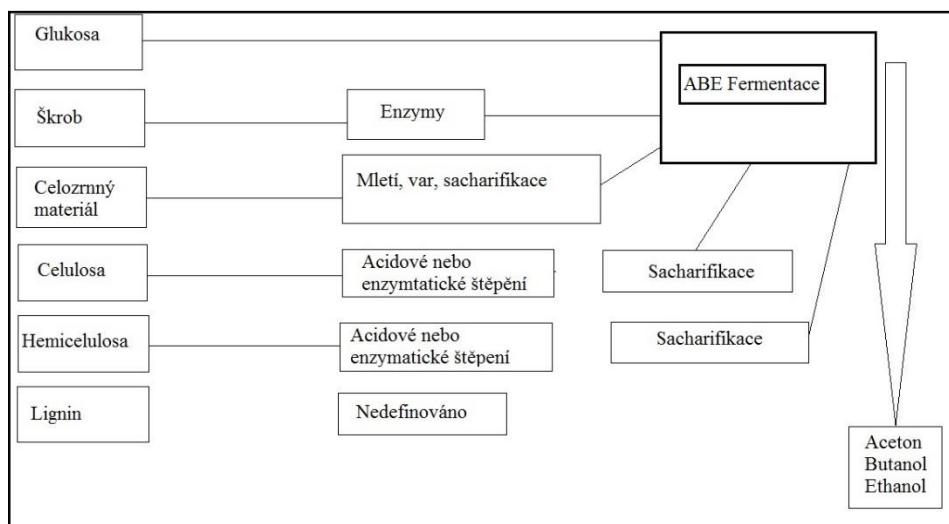
3.4.3.2 Výroba biobutanolu

Biobutanol se začal vyrábět v roce 1916 v Anglii metodou ABE. Tato biotechnologie je založena na fermentaci přímo zkvasitelných jednoduchých cukrů pomocí mikroorganismů *Clostridium acetobutylicum*. Primárním požadovaným produktem byl aceton,

ale na každou objemovou jednotku acetonu vznikly i dvě jednotky butanolu. S rostoucí spotřebou průmyslových ředidel v automobilovém průmyslu se stal hlavním výrobkem butanol a aceton až výrobkem vedlejším. Podíl butanolu je v konečném produktu velmi nízký, většinou kolem 15% a výjimečně kolem 25%. Tento podíl je limitován biologicky, jelikož butanol i při nízké koncentraci 1,5 až 2% inhibuje růst a činnost mikroorganismů a zastavuje tak fermentační proces. Tento způsob výroby postupně upadl.

Nová situace nastala až s objevem mikroorganismů odolnějších na vyšší koncentraci butanolu, které umožňují vyrábět především butanol. Jedná se o nově upravené bakterie *Clostridium tyrobutyricum* a nově vyšlechtěné odrůdy bakterií *Clostridium acetobutylicum*. Tyto bakterie zajišťují produkci butanolu v množství 4,64 g/l/h při výtěžnosti z glukózy 42–45%. To znamená, že jeden mikrob maximalizuje přeměnu glukózy ($C_6H_{12}O_6$) na vodík a kyselinu máselnou a druhý mikrob zajišťuje přeměnu těchto meziproductů na butanol (C_4H_9OH).

Technologické zařízení na výrobu je složité a zásadně se liší od zařízení na výrobu ethanolu. Výroba probíhá kontinuálně ve dvou fermentorech spojených čerpadlem a potrubím. Na fermentory navazuje zařízení pro oddělení butanolu od ostatního materiálu a vody pomocí odstředivek, polopropustných membrán, protiproudého čištění pomocí horkého CO_2 atd. Typický průběh kvašení probíhá dvoufázově. V první fázi se tvoří kyselina máselná a octová, v druhé fázi rozpouštědla, butanol, aceton a v malé míře také etanol. Na konečnou destilaci přichází butanol jen s 10% obsahem vody, což je energeticky výhodné. Výtěžek biobutanolu oproti biotethanolu je až dvojnásobný. Volný vodík, který vzniká v první fázi výroby, může zlepšit energetickou bilanci až o 18 procent (Sladký, 2007). Hlavními problémy, které je třeba překonat, aby výroba butanolu byla rentabilní, je omezení tvorby dalších produktů a zvýšení koncentrace butanolu v kultivačním médiu. Pro zlepšení ekonomických parametrů výroby biobutanolu je vhodné použít in-situ technologie pro kontinuální získávání butanolu, které jsou integrované do vlastního fermentačního procesu. Použitelných je celkem 5 alternativ, a to stripování vzduchem či jiným inertním plynným médiem, adsorpce na vhodný polymerní materiál v pevném loži, extrakce kapalina-kapalina pomocí vhodného média nemísitelného s vodou a netoxického vůči mikroorganismům (n-dekan), pervaporace přes vhodnou polymerní membránu a extrakce rozpouštědlem přes vhodnou polymerní membránu (perstrakce). Perspektivním způsobem získávání surového butanolu je především pervaporace, která může být integrována přímo do fermentoru. Význam této metody v budoucnosti ještě více vzroste v souvislosti s vývojem nových polymerních membrán s větší odolností vůči zanášení a s nízkým odporem vůči transferu hmoty (Pospíšil a kol., 2010).



Obrázek 3.6. Schéma možnosti výroby butanolu (Biobutanol, online).

3.4.3.3 Lokální výroba biobutanolu

Před několika lety se konaly mezinárodní konference, zabývající se problematikou biopaliv: Bioenergy 2008: Challenges and Opportunities a Clostridium 10: The 10th Workshop on the Genetics and Physiology of Acid and Solvent Producing Clostridia. Na první konferenci se řešila problematika produkce bioethanolu, biodieselu a bioplynu, dále reálné možnosti naplnění vytyčené kvóty Evropské unie, a to do roku 2020 nahradit 20% pohonných hmot bioetanollem. Na druhé konferenci probíhalo řešení spuštění průmyslové výroby biobutanolu ve skutečně velkém měřítku. Kromě vědců se této konferenci zúčastnilo i několik firem, zabývajících se výzkumem technologie výroby biobutanolu jako např. americká firma Cobalt Biofuels nebo anglická firma Green Biologics. Hlavní překážkou pro ekonomicky rentabilní výrobu biobutanolu je množství látek produkovaných pomocí bakterií a nízká koncentrace butanolu. Bohužel ani jeden z těchto problémů není jednoduše řešitelný. Klostridia jsou po vývojové stránce velmi staré mikroorganismy a za dobu své existence si vybudovala určitou strategii pro přežití, která je založena na vysokém stupni regulace komplexních metabolických drah, vedoucích k široké diverzifikaci produktů, tvorbě spor a možnosti využívat široké spektrum různých substrátů pro svou výživu. Z hlediska technologie výroby butanolu je výhodou pouze poslední ze jmenovaných fenoménů.

Důležitým faktorem, ovlivňujícím ekonomiku celého procesu, je volba vhodné suroviny pro aceton-butanolové kvašení. Velký vliv na ekonomiku celého procesu má samozřejmě cena suroviny, ze které se butanol vyrábí. Jako nejvýhodnější se jeví cukrová třtina a cukrovka, syrovátka a lignocelulosové hydrolyzáty. Pro ČR uvažujeme o surovinách obsahujících škrob,

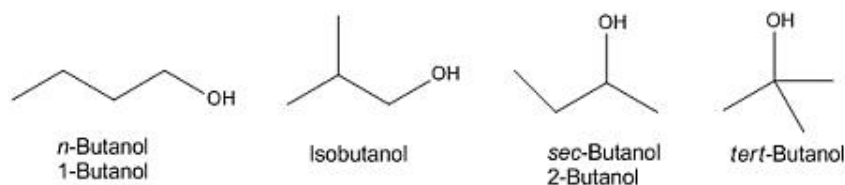
a to kukuřici a obilí. Cena suroviny se podílí na provozních nákladech na výrobu butanolu až z 40%. V současné době je z tradičních surovin nejekonomičtější využití cukrové třtiny. V Evropě, tudíž i v České republice, je pak nejvýhodnější využití cukrové řepy, protože tato plodina vykazuje vyšší účinnost fotosyntézy. Z toho důvodu má obvykle i vyšší hektarový výnos ve srovnání s obilninami, kukuřicí a bramborami. Pěstování cukrové řepy má v České republice dlouhou tradici. Už v roce 1918 byl v tehdejší Československu vyroben cukr v množství, které odpovídalo 15% celosvětové spotřeby. Ve srovnání s obilovinami a bramborami má cukrovka vyšší výtěžnost fotosyntézy, z 1 ha plochy lze získat 2–3× více využitelných sacharidů. Už před několika lety se nad rámec potravinářského využití pěstovala cukrová řepa pro výrobu ethanolu a vodíku. Na biobutanol je v současnosti soustředěna pozornost menších (např. Gevo, Green Biologics, Cobalt Biofuels) i velkých společností jako jsou DuPont nebo British Petrol, kvůli jeho výhodným fyzikálním vlastnostem, umožňujícím přimíchávání do kapalných palivových směsí. Proces výroby aceton-butanol-etanolového (ABE) kvašení byl objeven téměř před 150 lety a po první světové válce se stal po výrobě ethanolu druhou fermentační technologií, využívanou v průmyslovém měřítku. Menší průmyslová výroba byla realizována v druhé polovině 50. let v lihovaru Rájec nad Svitavou a byla v provozu 13 let. Melasa z cukrové třtiny byla poprvé použita při průmyslovém fermentačním procesu výroby butanolu v roce 1936. Při prvních pokusech se sacharóza v melase musela nejprve rozložit na glukosu a fruktosu, jelikož ji bakterie jinak nedokázaly využít. Později však byly izolovány klostridiální kmeny schopné využívat sacharosu bez nutnosti předchozího rozložení. Třtinová i řepná melasa nabídla nové možnosti uspořádání a vedení kultivačního procesu ABE fermentace ve srovnání s původním procesem, vedeným na škrobnatých záparách. S melasovou záparou se lépe pracovalo díky nižší viskozitě. Náklady na surovinu a čištění výrobního zařízení klesly a bylo možné využít vyšší koncentraci substrátu. Výsledky předběžných pokusů s řepnou melasou ukázaly, že melasa je vedle škrobnatých surovin další vhodnou surovinou pro produkci biobutanolu. Melasa je považovaná za odpad a nízká cena odpadu podporuje místní zpracování, protože doprava pro dovoz je drahá. Dále je možné v daných lokalitách využít syrovátky, jako odpad mlékárenského průmyslu. V rámci výroby biopaliv druhé generace je žádoucí využití nepotravinářských plodin a materiálů, které obsahují jako využitelný zdroj sacharidů celulosu, která ale není bakteriemi přímo využitelná. Z toho důvodu je nutné celulosové materiály, po mechanické předúpravě, štěpit na glukosu a další stravitelné sacharidy. Na trhu jsou již dostupné enzymové preparáty s různými celulolytickými aktivitami, které umožňují štěpení předupraveného lignocelulosového materiálu na monosacharidy. Mezi problémy, které brání masivnímu použití celulolytických

enzymů, patří vysoká cena, dále nutnost použití velké dávky enzymatického preparátu, dlouhá doba nutná pro štěpení a existence zpětnovazebné inhibice enzymových aktivit uvolňovanou glukosou. Lignocelulozové hydrolyzáty jsou tedy zdrojem sacharidů pro produkci butanolu, ale spíše pro budoucnost, protože v této oblasti zbývá mnoho problémů k řešení.

Na problematice výroby biobutanolu se intenzivně pracuje a snad se v budoucnosti vyřeší všechny zásadní problémy, které zatím činí průmyslovou produkci butanolu kvasným způsobem nekonkurenceschopnou v porovnání s chemickou výrobou butanolu z ropy (Patáková a kol., 2009).

3.4.3.4 Isomery biobutanolu

Existují čtyři isomery butanolu se stejným chemickým složením, ale s odlišnou strukturou. Prvním z nich n-butanol je isomer s přímým řetězcem, s alkoholem na vnitřním uhlíku je sek-butanol, rozvětvený isomer s alkoholem na koncovém uhlíku se nazývá isobutanol a rozvětvený isomer s alkoholem na vnitřním uhlíku je terc-butanol (Pubchem, online).



Obrázek 3.6. Strukturní vzorce isomerů Butanolu (Biobutanol, online).

3.5 LEGISLATIVA

3.5.1 Ekologické aspekty a směrnice Evropské Unie v oblasti biopaliv

Výstupy politických rozhodnutí na úrovni EU jsou závazné legislativní akty, které definují záměry formou cílů a specifických povinností. Povinnosti, které z aktů vyplývají, jsou adresovány členskými státy Evropské unie. Tyto právní normy zásadně určují postoj legislativy České republiky v oblasti podpory biopaliv.

Mezi nejvýznamnější předpisy EU v oblasti politiky týkající se biopaliv řadíme zejména:

3.5.1.1 Kjótský protokol

Kjótský protokol byl přijat v Kjótu v prosinci 1997 na Třetí konferenci smluvních stran (COP-3). Obsahuje preambuli, 28 článků, 2 přílohy. Jsou zde uvedeny cíle, o kolik mají ekonomicky vyspělé státy snížit emise, a také jsou zde vymezeny způsoby plnění. Smluvní

strany se v Protokolu zavázaly snížit emise skleníkových plynů minimálně o 5,2 % v porovnání k roku 1990 (Berman Group, 2012).

V rámci Protokolu jsou zavedeny tzv. flexibilní mechanismy, které umožňují průmyslově vyspělým státům snížit emise na území jiného státu nebo odkup povolení k možnosti vypouštění skleníkových plynů na území daného státu.

Flexibilní mechanismy:

- obchodování s emisemi (Emission Trading, ET),
- společně zaváděná opatření (Joint Implementation, JI),
- mechanismus čistého rozvoje (Clean Development Mechanism, CDM).

Na Protokol navazovala řada dokumentů, které udávaly, jak naplnit nastavené cíle. Tyto dokumenty stanovené Komisí jsou:

- sdělení COM (1998) 353 – Klimatická změna,
- sdělení COM (1999) 230 – Příprava implementace Kjótského protokolu,
- sdělení COM (1998) 204 – O dopravě a CO₂.

Ve sdělení COM (1998) 204 se předpokládá, že v období let 2000 – 2010 dojde k omezení emisí v důsledku vývoje automobilového průmyslu. Nové technologie v oblasti pohonu vozidel a alternativních paliv budou čím dál tím dostupnější, ale jejich rozšíření bude záviset na míře podpory veřejného sektoru. Toto sdělení dále vyzývá členské státy, aby podporovaly alternativní paliva s využitím ekonomických nástrojů (Berman Group, 2012).

3.5.1.2 Směrnice 2003/30/ES

Tato směrnice představuje první definovaný soubor cílů, kterých má být v rámci podmínek Evropské unie dosaženo. První konkrétní povinnost vyjádřená v tomto předpisu, byla povinnost členských států EU zajistit dosažení prodeje daného minimálního procenta biopaliv z celkového množství prodaných motorových paliv. Na konci roku 2005 měl podíl biopaliv činit minimálně 2% celkového množství pohonných hmot určených pro dopravní účely (Směrnice Rady 2003/30/ES, 2003). Tohoto cíle v roce 2005 nedosáhl žádný členský stát EU. Další milník byl stanoven na rok 2010, kdy měl být podíl biopaliv 5,75%. Referenčního cíle v roce 2010 bylo dosaženo pouze v Německu a Švédsku. Česká republika cíl nesplnila, celkový podíl biopaliv byl 3,8% (čl. 3 odst. 1 této směrnice).

Ze znění článku 2 této směrnice považujeme za biopaliva tyto látky:

- biomethanol (metanol vyrobený z biomasy),
- bioethanol (ethanol vyrobený z biomasy nebo biologického rozkladu odpadů),

- bionafta (metylester vyrobený z rostlinného nebo živočišného oleje),
- biovodík (vodík vyrobený z biomasy nebi biologického rozkladu odpadů)
- syntetická biopaliva (syntetické uhlovodíky nebo směsi syntetických uhlovodíků vyrobené z biomasy),
- ETBE (etyl-tercio-butyl-ether) vyrobený z bioethanolu, pokud je objemové procento biopaliva v bio-ETBE 47%),
- MTBE (metyl-tercio-butyl-ether vyrobený z biomethanolu, pokud je objemové procento biopaliva v bio-MTBE 36%),
- čistý rostlinný olej, který je vyrobený z olejních rostlin lisováním, vyluhováním, surový nebo rafinovaný, avšak chemicky neupravovaný - pokud je jeho využití slučitelné s typem daného motoru a odpovídá požadavkům týkajících se emisí.

3.5.1.3 Směrnice EP a Rady 2003/96/ES, která mění strukturu rámcových předpisů Společenství o zdanění energetických produktů a elektřiny

Tato směrnice definuje dotační nástroje, daňové úlevy a další mechanismy podpory. Z hlediska finanční podpory umožňuje úplné osvobození od daní nebo snížení daňové sazby u vybraných pohonných hmot. V České republice byla od daně osvobozena pouze paliva s bioetanol, která byla testovaná jako pohonné hmoty pro vybraná motorová vozidla v rámci schválených projektů. Rozšíření osvobození biopaliv od daně bylo zajištěno novelou č. 575/2006 (Berman Group, 2012).

3.5.1.4 Směrnice EP 2009/28/ES o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů (RED směrnice)

Tato směrnice stanovila pro členské státy povinnost zajistit, aby byl podíl energie z obnovitelných zdrojů v dopravě v roce 2020 minimálně na hranici 10% konečné spotřeby energie v dopravě (čl. 3. odst. 4. této směrnice). Těchto 10 % podílu obnovitelných zdrojů v dopravě, kterého mají členské státy dosáhnout, může být dosaženo prostřednictvím energie ze všech obnovitelných zdrojů, a nejen prostřednictvím biopaliv. Snahou této směrnice bylo také zabránit tomu, aby podpora biopaliv nebyla z dlouhodobého hlediska samoučelná a nevedla tak k narušování biodiverzity.

Dále byla směrnicí přijata další povinnost týkající se biopaliv uváděných na trh, a to povinnost souladu distribuovaných biopaliv s kritérii udržitelnosti. Pouze biopaliva, která splňují tato přesně definovaná kritéria, mohou být započítávána do splnění 10% podílu. V rámci těchto

kritérií vyplývají povinnosti prokázat původ biopaliva certifikací a prokázat úspory emisí GHG za celý životní cyklus daného biopaliva (Směrnice Rady 2009/28/ES, 2003).

3.5.1.5 Směrnice EP a Rady 2009/30/ES o specifikaci benzínu, motorové nafty a plynových olejů (FQD směrnice)

Tento předpis zavádí povinnost pro dodavatele pohonných hmot, snížit do roku 2020 produkci GHG emisí u dodaných pohonných hmot o 6 %. Daného cíle mohou členské státy dosáhnout pouze využitím biopaliv, která splňují výše uvedená kritéria udržitelnosti. V této souvislosti směrnice uvádí přesná pravidla výpočtu emisí skleníkových plynů, které vznikají během životního cyklu biopaliva. Dodavatelé mají v rámci směrnice povinnost zasílat určeným orgánům členských států zprávu, která musí obsahovat informace o množství dodávaných hmot, o produkci skleníkových plynů z dodaných hmot a informaci o původu a popřípadě místě nákupu pohonných hmot mimo EU (65Směrnice Rady 93/12/EHS, 2009).

3.5.2 Česká legislativa

Implementace požadavků a principů uvedených v těchto směrnících do české legislativy se týká celé řady zákonů v působnosti různých ministerstev.

- Zákon č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší,
- Prováděcí předpis – nařízení vlády č. 351/2012 Sb., o kritériích udržitelnosti biopaliv,
- Zákon č. 311/2006 Sb., o pohonných hmotách,
- Vyhláška č. 133/2010 Sb., o jakosti a evidenci pohonných hmot,
- Zákon č. 353/2003 Sb., o spotřebních daních,
- Zákon č.56/2001 Sb., o podmínkách provozu vozidel na pozemních komunikacích §77, odst. 2,
- Předpis č. 165/2012 Sb. Zákona o podporovaných zdrojích energie a o změně některých zákonů.

3.5.2.1 Zákon č. 201/2012 Sb. o ochraně ovzduší

„Ochranou ovzduší se rozumí předcházení znečišťování ovzduší a snižování úrovně znečišťování tak, aby byla omezena rizika pro lidské zdraví způsobená znečištěním ovzduší, snížení zátěže životního prostředí látkami vnášenými do ovzduší a poškozujícími ekosystémy a vytvoření předpokladů pro regeneraci složek životního prostředí postižených v důsledku znečištění ovzduší.“ (Zákon č. 201/2012 Sb. § 1, odstavec 1)

„(1) Osoba uvádějící motorové benziny nebo motorovou naftu do volného daňového oběhu na daňovém území České republiky pro dopravní účely nebo osoba, která dodává na daňové území České republiky pro dopravní účely motorové benziny nebo motorovou naftu uvedené do volného daňového oběhu v jiném členském státě Evropské unie (dále jen „dodavatel pohonných hmot“), je povinna zajistit, aby v těchto pohonných hmotách, které uvádí do volného daňového oběhu na daňovém území České republiky pro dopravní účely za kalendářní rok nebo které byly uvedeny do volného daňového oběhu v jiném členském státě Evropské unie a jsou dodávány na daňové území České republiky pro dopravní účely za kalendářní rok, bylo obsaženo i minimální množství biopaliva podle jiného právního předpisu upravujícího pohonné hmoty

a) ve výši 4,1 % objemových z celkového množství motorových benzinů přimíchaných do motorových benzinů, b) ve výši 6,0 % objemových z celkového množství motorové nafty přimíchaných do motorové nafty.“ (Zákon č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší § 19)

Tento zákon upravuje přípustné úrovně znečištění a znečišťování ovzduší, způsob posuzování přípustné úrovně znečištění a znečišťování ovzduší a jejich vyhodnocení, nástroje ke snižování znečištění a znečišťování ovzduší, práva a povinnosti osob a působnost orgánů veřejné správy při ochraně ovzduší, práva a povinnosti dodavatelů pohonných hmot a působnost orgánů veřejné správy při sledování a snižování emisí skleníkových plynů z pohonných hmot (Zákon č. 201/2012 Sb. § 1, odstavec 2).

3.5.2.2 Zákon č. 165/2012 Sb., o podporovaných zdrojích energie a o změně některých zákonů

Tento zákon upravuje podporu elektřiny a tepla z obnovitelných zdrojů energie, druhotných energetických zdrojů a vysokoúčinné kombinované výroby elektřiny a tepla, výkon státní správy a práva a povinnosti fyzických a právnických osob s tím spojené, obsah a tvorbu Národního akčního plánu České republiky pro energii z obnovitelných zdrojů, podmínky pro vydávání, evidenci a uznávání záruk původu energie z obnovitelných zdrojů a z vysokoúčinné kombinované výroby elektřiny a tepla, dále podmínky pro vydávání osvědčení o původu elektřiny vyrobené z vysokoúčinné kombinované výroby elektřiny a tepla nebo druhotných zdrojů. Zákon upravuje také financování podpory elektřiny z podporovaných zdrojů a tepla z obnovitelných zdrojů, poskytnutí dotace operátorovi trhu na úhradu těchto nákladů a odvod z elektřiny ze slunečního záření (Zákon č. 165/2012 Sb. § 1, odstavec 1).

3.5.2.3 Nařízení vlády 351/2012 Sb. o kritériích udržitelnosti biopaliv

Toto nařízení stanovuje kritéria udržitelnosti biopaliv, požadavky na systém kvality a systém hmotnostní bilance, náležitosti prohlášení a dílčího prohlášení o shodě s kritérii udržitelnosti a náležitosti samostatného prohlášení pěstitele biomasy včetně náležitostí dokumentace pěstitele biomasy, náležitosti certifikátů, základní hodnotu produkce emisí skleníkových plynů pro fosilní pohonné hmoty a obsahové náležitosti zprávy o emisích. Biopaliva splňují kritéria udržitelnosti, jestliže biomasa použitá při jejich výrobě byla vypěstována v souladu s danými normami a požadavky zemědělské politiky Evropské unie. Dále musí splňovat náležitou úsporu emisí skleníkových plynů a to: 35 % do 31. prosince 2016, 50 % od 1. ledna 2017, 60 % od 1. ledna 2018 v případě biopaliv vyrobených ve stacionárním zdroji, uvedeném do provozu 1. ledna 2017 nebo později (Nařízení vlády 351/2012 Sb. § 1, § 2, odstavce 1, 2 a 3).

4 MATERIÁL A METODY

4.1 Destilační zkouška paliv

Destilační zkouška patří mezi základní metody pro charakterizaci kapalných paliv, která poskytuje informace o rozmezí a průběhu bodů varu a frakčním složení. Výsledkem destilační zkoušky je destilační křivka zaznamenávající se buď v podobě tabulky, nebo v podobě grafu, kde na ose x je znázorněno předestilované množství paliva (% obj.) a na ose y je znázorněna příslušná teplota varu (°C). Na základě destilační zkoušky lze posoudit, o jaký typ paliva se jedná a zda není kontaminováno cizorodou frakcí. Z destilační zkoušky je možné odhadnout i další parametry paliva, jako jsou např. hustota, bod vzplanutí apod.

Přeměna kapaliny na plyn se nazývá varem, který probíhá pouze v bodě varu celého objemu vařené kapaliny. Var nastává tehdy, když se tlak nasycených par rovná okolnímu tlaku. Bod varu závisí na atmosférickém tlaku, což znamená, že normální teploty varu ukazují body varu při normálním tlaku (Mužíková et al., 2010). Složky kapalné směsi je relativně jednoduché rozdělit destilací. Princip destilace je založen na různých bodech varu destilovaných složek. Tendence odpařování se částí směsi nazýváme volatilitou. Destilační křivka charakterizuje volatilitu benzínu v celém rozsahu varu (Melzoch a Rychtera, 2012). Nejsnadněji se odpařující složka je nejvíce volatilní, to znamená nejlehčí. Součást, která se odpaří po dosažení nejvyšší teploty je nejméně těkavá, tedy nejtěžší. Pokud směs dosáhne bodu varu nejlehčí složky a začne se odpařovat, nejtěžší složka zůstává stále v kapalně fázi. Páry těkavých složek opouštějí

destilační kolonu, která opouští své teplo v kondenzátoru, kde se následně kondenzuje zpět do kapalné fáze. Tyto látky se dále zpracovávají jako destilační produkt (Dwivedi et al., 2009). Destilační proces je vysoce energeticky náročný. Téměř veškeré dodané teplo z destilace v kondenzátoru je odstraněno. Z destilační zkoušky, kterou provádíme za účelem posouzení frakčního složení benzínu, získáme destilační křivku. Vyjadřuje procento nebo objem paliva, který se destiluje při určité teplotě. Benzin musí obsahovat lehce odpařitelnou frakci, která zajistí dobrou startovací schopnost studeného motoru bez obsahu frakcí, jejichž teploty varu jsou nad 200 °C, které by se mohly odpařit a mohlo by dojít ke zředění oleje v motoru (Yuksel, Yuksel, 2004, Dukulis et al., 2009; Küüt et al. 2011). Pro zachování kvality benzínu podle evropské normy EN 228 byly stanoveny hodnoty E70, E100 a E150 (odpařené při teplotách 70, 100 a 150 °C).

Byly změřeny a vyhodnoceny následující hodnoty určující kvalitu paliva:

1. Počáteční teplota destilace se pohybuje v rozmezí 30-35 °C, aby se minimalizovaly ztráty při manipulaci s palivem a současně se zlepšila bezpečnost práce.
2. T10 je teplota 10 % destilovaného objemu. Ovlivňuje ochlazování motoru. Je zde snaha snížit teplotu T10 pod 65 °C. Při teplotě 37,8 °C se změří tlak nasycených par, který také charakterizuje schopnost vypařování paliva. V létě je takový tlak 40-70 kPa, v zimě je tlak nasycených výparů benzínu nastaven na 60-90 kPa).
3. T50 je teplota 50 % destilovaného objemu. Tento bod určuje rychlost zahřátí motoru, které následuje po studeném startu, provozní teploty a zrychlení. U moderního benzínu se tato teplota blíží 80 °C.
4. T95 je teplota 95 % destilovaného objemu. Tento bod ovlivňuje účinnost spalování paliva ve válci. U uhlovodíků je teplota bodu varu nad 200 °C, jestliže se objeví jiskra, motor nastartuje, ale úplně nehoří. T95 je tedy asi 180 °C.

4.1.1 Postup zkoušky

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

Destilační zkouška byla provedena v laboratoři na aparatuře s plynovým kahanem, kde z trubice chladiče vytéká kondenzující směs do odměrného válce, kde se měří a zaznamenává objem kondenzátu s přesností 0,5 ml v intervalu 2 min až do té doby, kdy se dvě po sobě následující měření shodují.

Pod baňku byl postaven kahan a zahřívání bylo seřízeno tak, aby 1. kapka z chladiče skápla mezi 10. a 20. minutou od počátku zahřívání. Teplota v okamžiku skápnutí první kapky byla

zaznamenána jako počátek destilace. Konec chladičové trubice se dotýkal stěny odměrného válce. Během destilace byly zapisovány teploty, při nichž se předestilovalo 5, 10, 15...90, 95 ml, ve stupních (°C). Destilační zkoušku byla ukončena po dosažení teploty konce destilace, což je teplota, na níž se rtuťový sloupec teploměru zastaví a začne klesat po oddestilování 95% vzorku.

Byl analyzován vzorek čistého benzínu, který splňuje požadavky normy EN 228 pro zimní období (třída F1). Testovaný benzín obsahoval 32,21 % obj. aromatických uhlovodíků, 10,29% obj. olefinů a 0,52 % obj. benzenu. Obsah vody byl 48,00 mg kg⁻¹ a oxidační stabilita překročila 360,0 minut. Byl použit n-butanol pa (Lachner, Ltd) a isobutanol pa (Lachner, Ltd.).

Zkušební vzorky byly označeny pracovními názvy:

1. ETH pro bioethanol;
2. nBUT pro n-butanol;
3. isoBUT pro isobutanol.

4.2 Tlak par

Proces zkapaňování plynů probíhá opačně než odpařování kapalin. Když je kapalina v částečně naplněné uzavřené nádobě, odpaří se. Odpařování představuje přechod z kapalné na plynnou fázi a probíhá při jakékoliv teplotě.

Rychlost odpařování závisí na:

1. ploše oblasti;
2. teplotě;
3. odstranění páry z povrchu.

Když tlak nad kapalinou stoupá, některé molekuly opět přecházejí do kapalné fáze. Neustále probíhá obousměrný přechod mezi kapalinou a plynem, tzn. odpařování a kondenzace. Stejná míra odpařování a kondenzace vede k rovnovážnému stavu, ve kterém se tlak par rozpouštědla nemění (Pirs and Gailis, 2013). Tlak par (rovnovážný tlak par, tlak nasycených nebo tlak nasycených par) je tlak jednosložkového systému, pokud je daná teplota plynné fáze v rovnováze s kapalnou a pevnou fází. Tenze par je nejvyšší tlak, při kterém může látka existovat v rovnovážném plynném stavu při dané teplotě. Je to také nejnižší tlak, při kterém může látka existovat v tekutém nebo pevném stavu při dané teplotě (Dukulis et al., 2009; Hromádka a kol., 2011; Küüt et al., 2011). Rovnováha tlaku par při konstantní teplotě se stabilizuje, aniž by závisela na množství kapaliny. Jakmile tlak nasycených par dosáhne tlaku plynu v okolí, kapalina začne vřít (Campos et al., 2002; Ezeji et al., 2007; De Wit and Faai, 2010). Jak samotný var, tak i bod varu závisí na vnějším tlaku. Takzvaný normální bod varu

znamená teplotu, při které se tlak rovná tlaku nasycených par 101,325 kPa. Kapalina může být zahřátá na teplotu, při které se tlak nasycených par rovná vnějšímu tlaku, pokud je zachována jeho stálá hodnota. Tato dvojice hodnot teploty a tlaku se nazývá bod varu kapaliny (Patáková a kol., 2010). Běžná teplota varu je teplota kapaliny s daným složením ve fázi rovnováhy s jejími parami při normálním atmosférickém tlaku (101,325 kPa). Lze říci, že tlak par při normálním bodě varu všech látek se rovná 101,325 kPa. Systém kapalných par přijímá teplo zvenčí kvůli udržení izotermických podmínek během vypařování (Hendrich et al., 2005).

4.2.1 Tlak par nad kapalinou

Uvolňování částic z povrchu kapaliny neboli odpařování je proces, který intenzivně probíhá při každé teplotě. Tlak par nad kapalinou je teplotní funkcí. Při vyšší teplotě dochází k tendenci zvyšování tlaku. Teplota, při níž nasycené napětí par dosáhne vnějšího tlaku, se nazývá teplota bodu varu. Bod varu je důležitý fyzikální parametr látky. Závisí na relativní hmotnosti molekul, polaritě látky a možnosti vzniku vodíkových můstků. Takzvaná volatilita látky je spojena s bodem varu (Melzoch a kol., 2010). Tlak par je rovnovážný stav par a kapalných fází při dané teplotě. Interval tlaku par je normou EN 228 nastaven podle klimatických podmínek během roku. Letní benzin má nižší tlak par (45-60 kPa), aby se předešlo ztrátě paliva zvýšeným odpařováním a také ke snížení výskytu parních polštářů. Tlak par zimního benzínu se pohybuje od 60 do 90 kPa. Vyšší tlak par je pro dostatečné odpařování paliva a spolehlivý start při nízkých teplotách nezbytný (Hromádka a kol., 2009). Tlak par paliva úzce souvisí s bodem varu. V čistě uhlovodíkových benzínech má nejvyšší tlak par nízkovroucí butany a pentany. Jeho obsah může spolehlivě regulovat výsledný tlak výparů benzínu přímo během výroby (Hromádka a kol., 2010). Cílem tohoto experimentu je ověřit, zda biobutanol může konkurovat bioethanolu.

4.2.2 Postup zkoušky

Název normy: Tlak par (VP) podle ČSN EN 12 (656066) Ropné výrobky - Stanovení tlaku nasycených par podle Reida. Mokrý metoda.

Tlak par podle Reida je nejvyšší tlak, který je vyvinut parami daného objemu vzorku ve čtyřnásobném objemu vzduchu v předepsaném přístroji za daných podmínek zkoušky. Principem zkoušky je měření tlaku par, vzniklých při teplotě 37,8 °C po opakovaném protřepávání vzorku ve dvoukomorovém přístroji. Přístroj se skládá ze dvou komor, kdy horní komora je vzduchová a dolní palivová. Válcovitá nádoba má objem asi 500 ml a je vybavena manometrem. Obě komory jsou při měření spojeny vhodnou spojkou se závitů a těsněním.

Poměr objemu vzduchové komory s objemem palivové komory je 4: 1. Vzorek v palivové komoře je nasycený vzduchem při teplotě 0-1 °C. Aparatura se ponoří do vodní lázně a nechá se vytemperovat na 37,8 °C. Následně se odčítá tlak nasycených par na manometru.

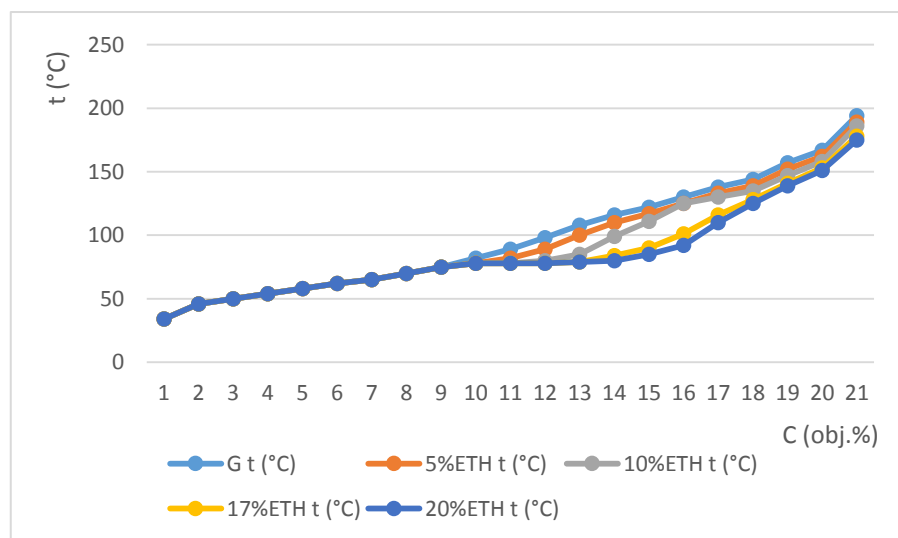
Pro analýzu tlaku par směsí čistého benzínu bez přidaného kyslíku a přísad byl podle normy EN 228 použit pro zimní období benzin označený W a benzin pro letní období, označen, symbolem S. Dále byl použit n-butanol p.a. (Lachner, Ltd), isobutanol p.a. (Lachner, Ltd), n-pentan (Lachner, Ltd) a bezvodý ethanol. Standard Reid podle ASTM D323 tlak par benzinových směsí a vliv alkoholů a etherů.

Zkušební vzorky byly označeny tímto způsobem:

1. ETH pro bioethanol;
2. nBUT pro n-butanol;
3. isoBUT pro isobutanol.

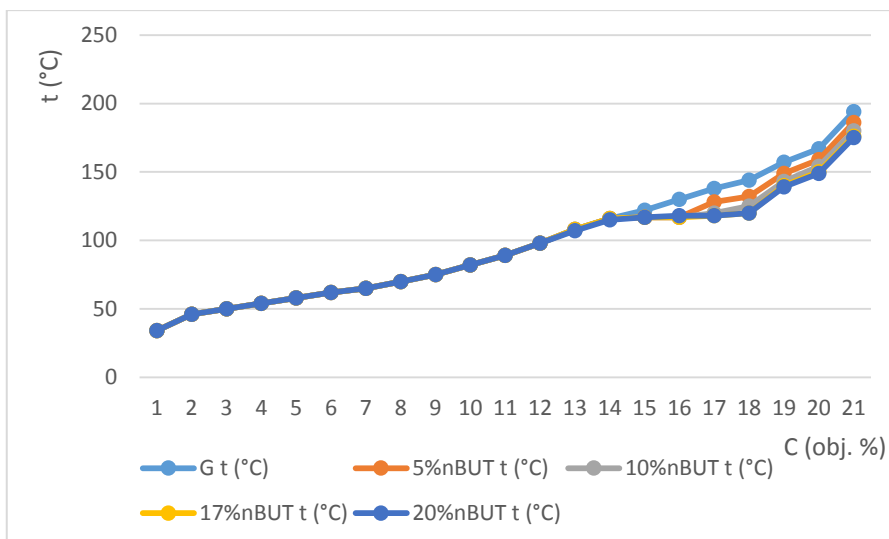
5 Výsledky

Uvedená množství v destilačních křivkách v grafech 1, 2 a 3 odpovídají objemu alkoholů ve směsi. Křivka čistého benzínu bez oxygenátů je označena jako G.



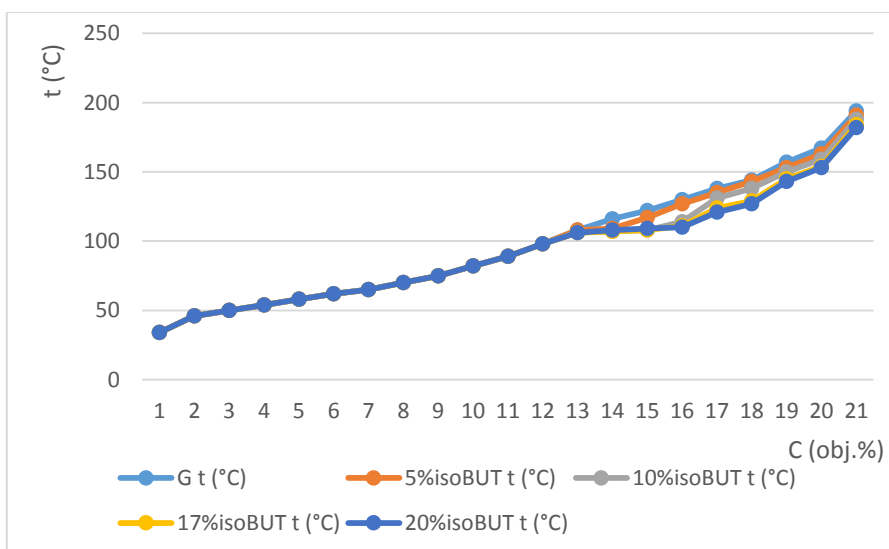
Graf 5.1. Destilační křivka benzínu obsahující ethanol.

Na grafu 1 vidíme, že ethanolová paliva významně ovlivňují až druhou polovinu destilační křivky, a to hlavně od bodu T50.

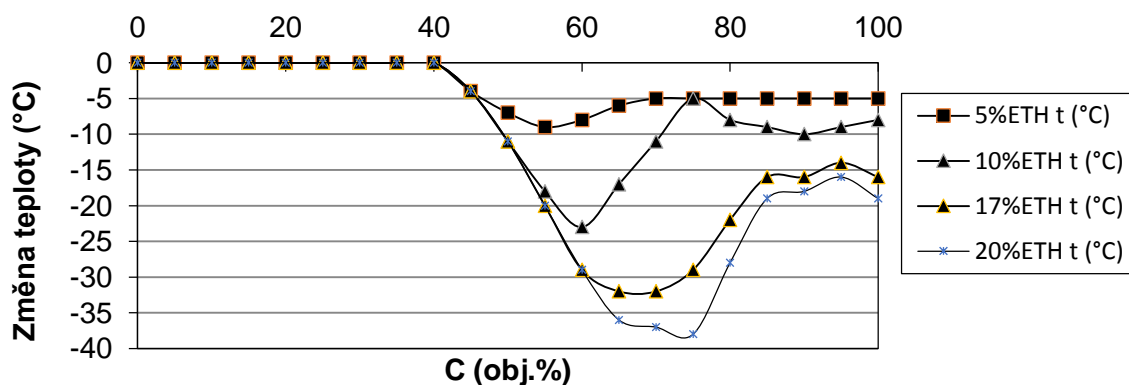


Graf 5.2. Destilační křivka benzínu obsahující n-butanol.

Na grafech 2 a 3 můžeme vidět, že butanolvá paliva ovlivňují pouze třetí třetinu destilační křivky, což považujeme za pozitivní jev. Rozdíl v bodech varu n-butanolu a isobutanolu je zřetelně vidět na tvaru destilačních křivek podle grafů 2 a 3.

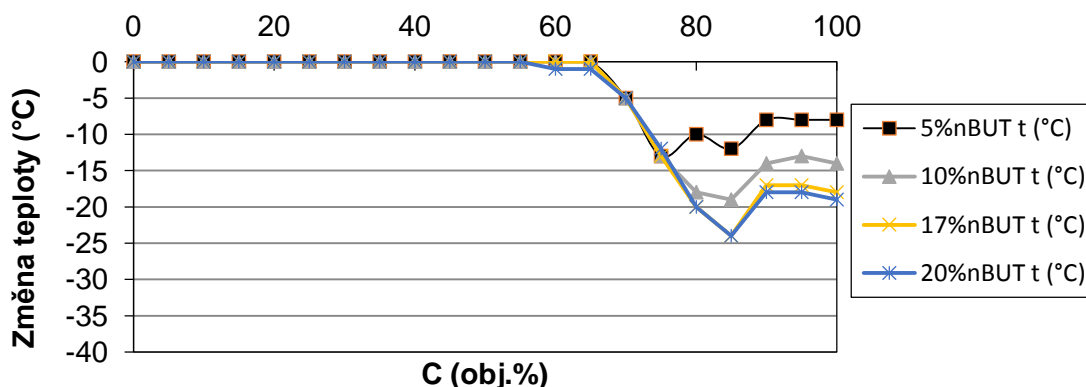


Graf 5.3. Destilační křivka benzínu obsahující isobutanol.



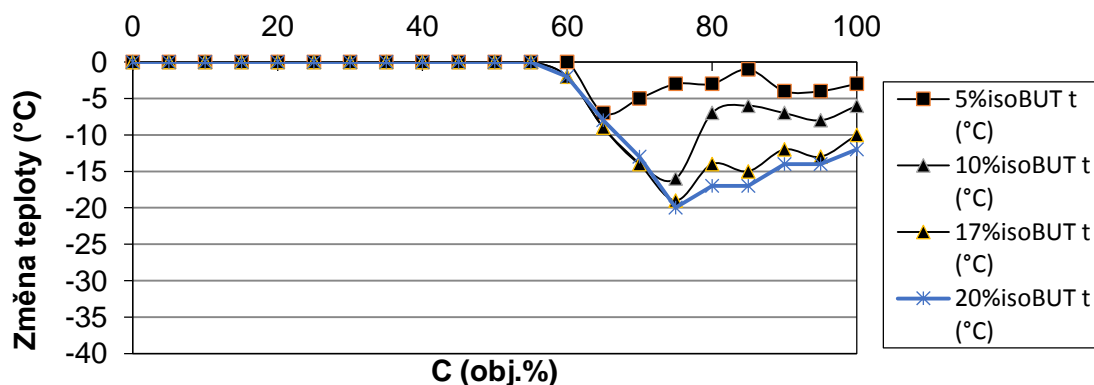
Graf 5.4. Změny destilační křivky benzínu s obsahem bioethanolu ve srovnání s benzinem bez obsahu okysličených látek.

Na grafech 4, 5 a 6 jsou znázorněny změny destilační křivky v porovnání s benzinem bez okysličovacích látek, který je zde zobrazen jako horní vodorovná osa x. Snížení teploty benzínu obsahujícího ethanol je viditelné na druhé polovině grafu 4.



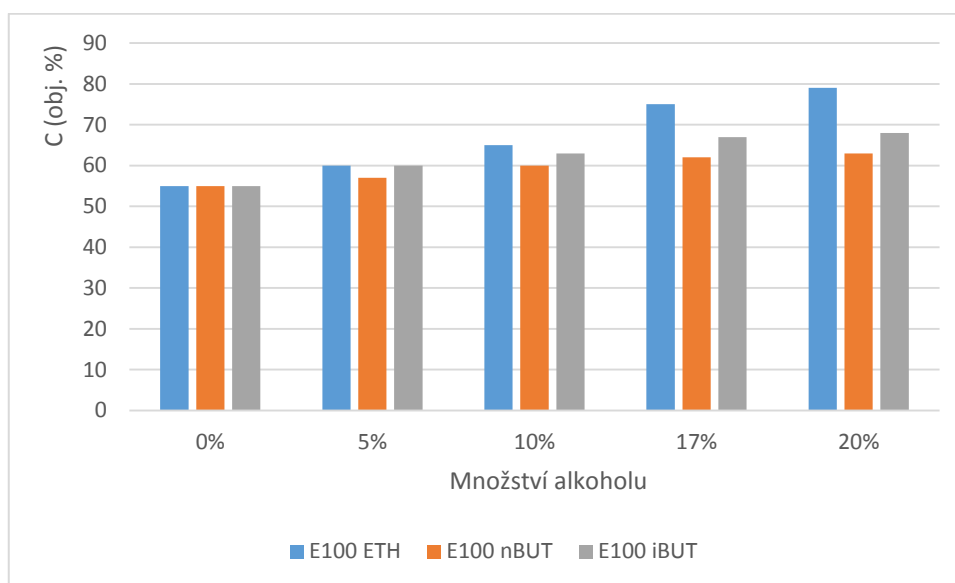
Graf 5.5. Změny destilační křivky benzínu s obsahem n-butanolu ve srovnání s benzinem bez obsahu okysličených látek.

Snížení teploty benzínu obsahujícího butanol je patrné z grafů 5 a 6, kde je tento jev viditelný až v poslední třetině. Významné rozdíly v bodech varu n-butanolu a isobutanolu jsou patrné z různých tvarů destilačních křivek.



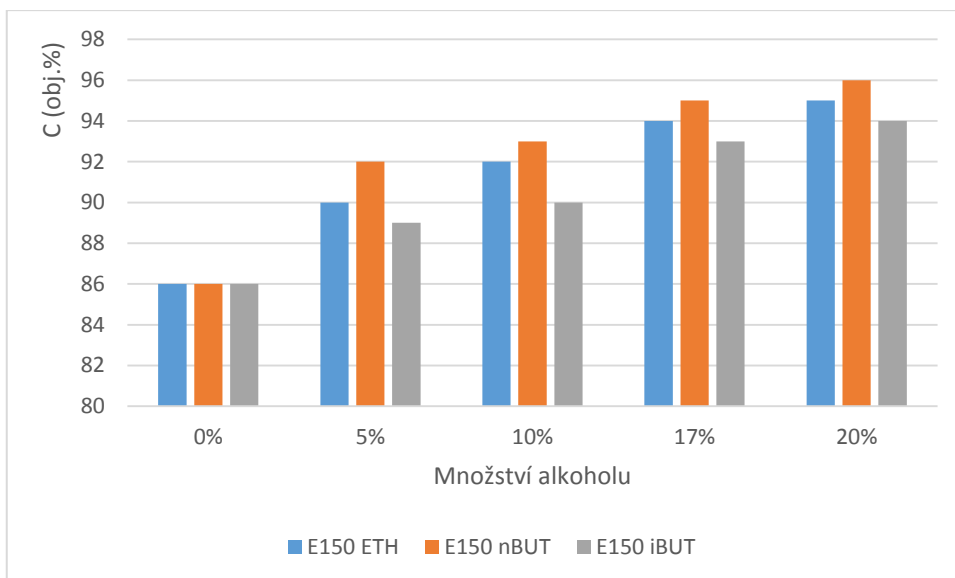
Graf 5.6. Změny destilační křivky benzínu s obsahem isobutanolu ve srovnání s benzinem bez obsahu okysličených látek.

Grafy 7 a 8 zobrazují změnu odpařeného objemu při 100 °C a 150 °C (E100 a E150 podle normy EN 228) v závislosti na přidání alkoholu.



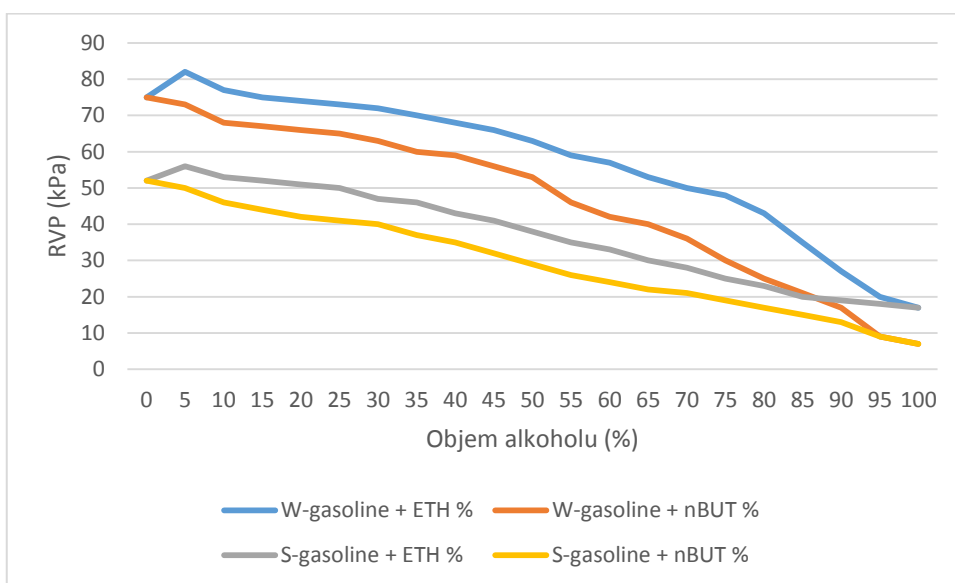
Graf 5.7. Vliv alkoholu na hodnotu E100.

Z grafu 7 je patrné, že hodnota n-butanolu ovlivňuje E100 mnohem méně než isobutanol. Teplota varu n-butanolu je významně ovlivněna hodnotou E150, což můžeme vidět na grafu 8.



Graf 5.8. Vliv alkoholu na hodnotu E150.

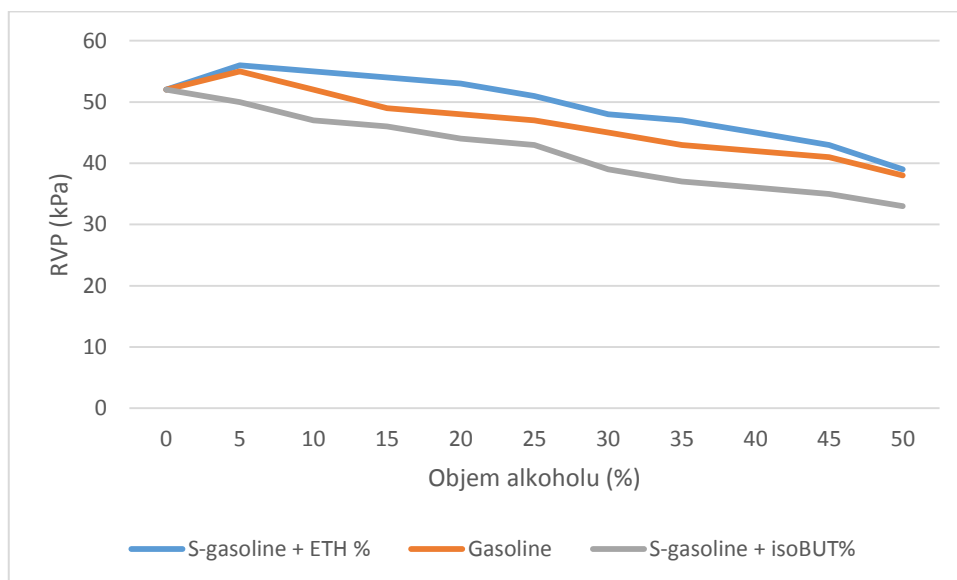
Aplikace n-butanolu a isobutanolu zvyšuje destilovaný objem nad 100 ° C. Tento efekt je vidět na grafech 7 a 8 na hodnotách E100 a E150.



Graf 5.9. Tlak par zimních (W) a letních (S) benzinových směsí v závislosti na množství přidaného alkoholu.

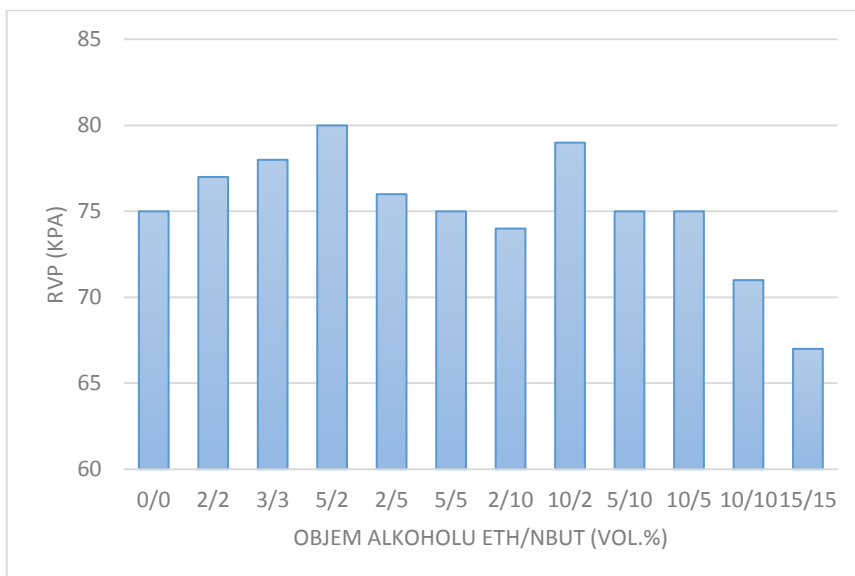
Grafy 9 a 10 zobrazují tlak par zimních a letních benzinových směsí v závislosti na množství přidaného alkoholu. Graf 9 ukazuje, že tlak par benzínu obsahujícího 10% obj. ethanolu odpovídá tlaku par bez přítomnosti ethanolu. Vzniklá směs s 5% objemem má překvapivě vyšší tlak par než původní benzín. Tento jev se projevuje na špičce W - benzinové křivky v intervalu 0-10% objemu alkoholu. Je to negativní jev způsoben tlakem par ethanolu v benzínu. Ethanol

ve skutečnosti vytváří nový azeotrop s minimální teplotu varu, přičemž se zvýší tlak nově vytvořené směsi. Míra změny tlaku par závisí na podílu benzínu a ethanolu ve výsledné směsi. Ethanol přidávaný do benzínu až do 8% objemu zajišťuje maximální nárůst tlaku par. Další zvyšování obsahu ethanolu ve směsi působí na snížení tlaku par. Směs složená z přibližně 20% objemu ethanolu má stejný tlak jako bez přítomnosti ethanolu.



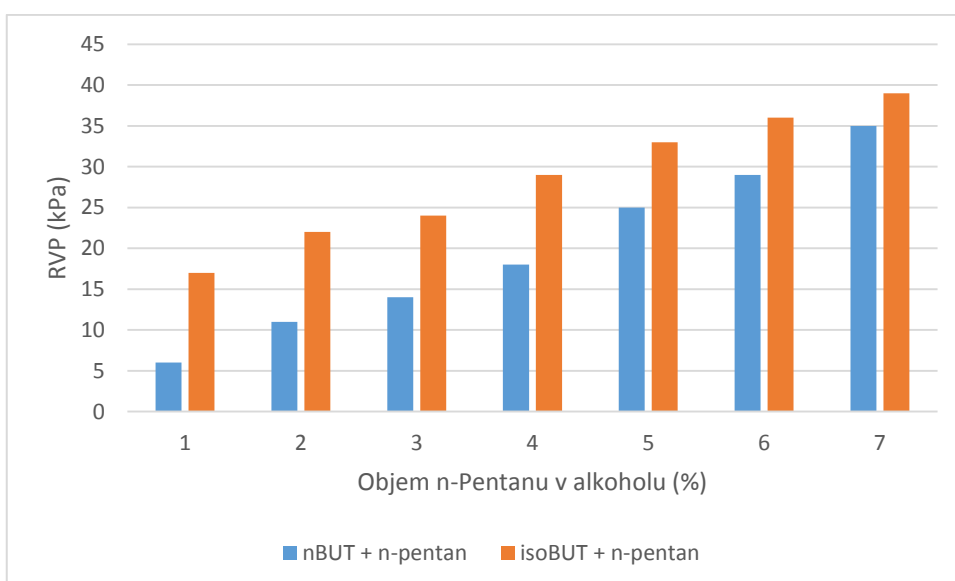
Graf 5.10. Tlak par letních (S) směsí benzínu v závislosti na přidaném isobutanolu.

Působení vlivu n-butanolu a isobutanolu na průběh křivky tlaku par benzínu je velmi podobný. Vliv isobutanolu je uveden samostatně v grafu 10. Tenze par směsí obsahujících až 5% obj. n-butanol a isobutanol je oproti ethanolu celkem nevýznamná. Vyšší koncentrace alkoholů v benzínu vede k nižšímu tlaku par výsledných směsí. Tlak par směsi benzínu s ethanolem může být pozitivně ovlivněn přítomností n-butanolu a isobutanolu (grafy 9 a 10).



Graf 5.11. Tlak par při 37,8 ° C pro zimní směs etanolu / n-butanolu s benzínem.

Graf 11 ukazuje, že v případě 5/10% obj. (ethanol / n-butanol) a 10/5% obj. je tlak par teoreticky stejný. Tlak par benzínu obsahující 5% etanolu je charakteristický vytvořením nového azeotropu s vyšším tlakem par. Přítomnost n-butanolu (také isobutanol na grafu 10) snižuje tlak této směsi benzínu a ethanolu. Tlak par směsi obsahující 10% obj. ethanolu je menší než směs obsahující 5% obj. ethanolu. Pro snížení tlaku par podle směsi 5/10% obj. je požadováno menší množství n-butanolu 10/5% obj. Rozdíly tlaku par směsí obsahujících 5% a 10% obj. ethanolu je také patrný u směsí 5/2% obj. a 10/2% obj.



Graf 12. Tlak par při 37,8 ° C n-butanolu a isobutanolu v závislosti na přidávané hodnotě pentanu.

Tlak par biobutanolu lze zvýšit přidáním n-pentanu. Tuto metodu lze použít pro 100% biobutanolové biopalivo (n-butanol nebo isobutanol), (Graf 12).

6 Diskuze

Z provedené destilační zkoušky vyplývá, že změny destilační křivky benzínu s alkoholy jsou spojeny se změnami dalších parametrů. U grafu 1 byla ethanolem ovlivněna až druhá část destilační křivky a hlavně bod teploty T50. Přičemž ethanol na začátku této destilační křivky kopíruje tvar čistého benzínu. Přidání alkoholu do benzínu způsobuje snížení teploty varu v důsledku tvorby azeotropu. V destilační křivce se zaznamenává jako Plató efekt. Na grafech 2 a 3 si můžeme všimnout, že butanolvá paliva ovlivňují poslední třetinu destilační křivky, což považujeme za pozitivní jev. Na grafech 2 a 3 je i zřetelně vidět rozdíl v bodech varu n-butanolu a isobutanolu na tvaru destilačních křivek. Z výsledků je patrné, že biobutanol může nahrazovat směsi bioethanolu s benzinem, ale parametry se zde liší. Benzinové směsi s biobutanolem ve formě n-butanolu nebo ve formě isobutanolu ovlivňují pouze poslední část destilační křivky s hodnotami E100 a E150 podle EN 228. Tvar destilační křivky ovlivňuje mnoho parametrů a také výkon motoru. Z výsledků vyplývá, že až 20% alkoholů (bioethanol, n-butanol nebo isobutanol) v benzinové směsi by nemělo mít žádný významný dopad na spalování. Grafy 4, 5 a 6 ukazují změny v destilačních křivkách ve srovnání s čistým benzinem. Čistý benzin bez přidaných okysličovacích látek je zde znázorněn jako horní osa x. Přidání alkoholu do benzínu způsobuje snížení teploty varu v důsledku tvorby azeotropu. Bioethanol ovlivňuje především druhou polovinu destilační křivky (grafy 1 a 4) a zejména teplotu T50. Průběh destilační křivky zaznamenává změny, a to takové, že destilační křivka se snižuje v širokém intervalu destilovaného obsahu (10-70% obj.) a v teplotním rozmezí (50-150 °C) ve srovnání s benzinovým základem bez okysličovačů. U těchto látek musíme předpokládat výrazný pokles teploty varu benzínu o min. 5 °C v širokém rozsahu destilace. Vyšší koncentrace alkoholů (více než 10% objemových) způsobují významné změny ve druhé polovině destilační křivky. Pokud je do benzínu přidáván bioethanol, měl by se při výrobě předpokládat nárůst destilovaného objemu při teplotách okolo 70 °C. Aplikace n-butanolu a isobutanolu zvyšuje destilovaný objem nad 100 °C. Tento efekt je vidět na grafech 7 a 8, na hodnotách E100 a E150. Na grafech 9 a 10 je zobrazen tlak par zimních a letních benzinových směsí v závislosti na množství přidaného alkoholu. První graf nám ukazuje, že tlak par benzínu obsahujícího 10% obj. ethanolu odpovídá tlaku par bez přítomnosti ethanolu. Vzniklá směs s 5% objemem má

vyšší tlak par než původní benzin. Tento jev se projevuje na špičce W - benzinové křivky v intervalu 0-10% objemu alkoholu a je to jev negativní, který je zapříčiněn působením ethanolu na tlak par benzinu. Ethanol totiž vytváří nový azeotrop s minimální teplotou varu, přičemž se zvýší tlak nově vytvořené směsi. Míra změny tlaku par tedy závisí na podílu benzinu a ethanolu ve výsledné směsi. Přidaný ethanol do benzinu až do 8% objemu způsobuje maximální nárůst tlaku par. Další zvyšování obsahu ethanolu ve směsi naopak snižuje tlak par. Směs sestávající z cca. 20% objemu ethanolu má stejný tlak jako bez přítomnosti ethanolu.

Tlak par směsi E85 (85% objemových ethanolu) se pohybuje pod dolním limitem 45 kPa pro letní automobilový benzin. Působení n-butanolu a isobutanolu na průběh tlaku par benzinu je velmi podobný. Tlak par směsí obsahujících až 5% obj. n-butanol a isobutanol je oproti ethanolu celkem nevýznamný. Vyšší koncentrace alkoholů v benzínu vede k nižšímu tlaku par výsledných směsí (grafy 9 a 10). S rostoucí teplotou varu uhlovodíku se teplota varu azeotropu zvyšuje. Alkany n-C₄, n-C₅ mají nižší teplotu varu než ethanol. Snížený bod varu azeotropu ethanolu je nižší oproti např. n-oktanu. Tvorba azeotropu s ethanolovými alkany zvyšuje tlak par azeotropu více než ethanol s aromatickými látkami.

Na grafu 11 vidíme, že v případě 5/10% obj. (ethanol / n-butanol) a 10/5 % obj. je tlak par téměř stejný. Pro tlak par benzínu obsahující 5% ethanolu je charakteristické vytvoření nového azeotropu s vyšším tlakem par. Přítomnost n-butanolu a isobutanolu snižuje tlak směsi benzínu a ethanolu. Tlak par směsí obsahující 10% obj. ethanolu je menší než směs obsahující 5 % obj. ethanolu. Pro snížení tlaku par podle směsi 5/10% obj. je požadováno menší množství n-butanolu 10/5% obj. Rozdíly tlaku par směsí obsahujících 5% a 10% obj. ethanolu je také patrný u směsí 5/2% obj. a 10/2% obj. Velmi nízký tlak par čistého biobutanolu vyžaduje zahřátou směs benzínu s butanolem. V opačném případě je pro umožnění studeného startu motoru zapotřebí minimální tlak par 5 kPa, což je nejnižší limit pro start motoru. Tlak par benzínu obsahující vysoký podíl ethanolu, n-butanolu a isobutanolu musí být zvýšen o uhlovodíkovou složku s dostatečně vysokou těkavostí. Požadavek minimální volatility paliva při spuštění motoru při nízké teplotě je v tomto případě splněn. Komponenty s nízkou teplotou varu (uhlovodíky C₃-C₅) benzínu umožňují dobré nastartování motoru. Tyto uhlovodíky se v komerčním benzínu používají zejména kvůli jejich vysokému tlaku par.

Tlak par biobutanolu můžeme zvýšit přidáním n-pentanu. Použije-li se čistý n-butanol nebo isobutanol bez přidání těkavých složek (nebo zvláštního vybavení), bylo by pak velmi obtížné nastartovat motor dle Reidovy metody i při teplotě 37,8 °C.

7 Závěr

Bioethanol se již pravidelně využívá při výrobě benzínu a motorové nafty, i když v omezeném množství. Používání bioethanolu jako součásti automobilového benzínu bylo dříve spojeno s vysokými výrobními náklady, technickými a logistickými problémy. Provedený experiment analyzuje změny destilační křivky biobutanolu a isobutanolu jako alternativy k bioethanolu. Přidání alkoholu do benzínu způsobuje snížení teploty varu v důsledku tvorby azeotropu. Tento fenomén destilační křivky se nazývá Plató efekt. To je důvodem, proč se do paliva často přidávají ethery. Zvláště proto, aby se snížila teplota destilační křivky. Bylo zjištěno, že butanol ovlivňuje destilační křivku benzínu pouze v hodnotách bodu varu. Díky tomu je butanol mísitelný se všemi uvedenými palivovými součástmi bez dalších úprav.

Aplikace obnovitelných biopaliv do motoru automobilů přináší i řadu technických problémů. Alkoholová paliva významně ovlivňují volatilitu jak směrem nahoru, tak směrem dolů. Bioethanol i biobutanol, které přidáváme do benzínu, vyžadují úpravy motoru nebo samotného paliva podle daných specifikací vozidla. Tlak par a destilační křivka ovlivňují jízdní vlastnosti motoru a mimo jiné i únik paliva do vzduchu během distribuce. Z provedeného experimentu vyplývá, že benzinová směs s obsahem ethanolu do 10% obj. vytváří nový azeotrop s minimálním bodem varu. Tento nový azeotrop způsobuje zvyšování tlaku par. U benzinové směsi s butanolem (n-butanol a isobutanol) nemá vznikající azeotrop žádný dopad na parametry benzinové směsi.

Tlak par benzínu s vysokým podílem ethanolu (např. E85), n-butanolu a isobutanolu je třeba zvýšit nízkovroucími benzinovými složkami C_3 – C_5 . Butanol může být také používán jako čisté palivo, pokud se přidá např. n-pentan. Tlak par výsledných směsí musí být monitorován, aby se zabránilo negativnímu dopadu na spouštění motoru, distribuci a skladování paliva. Směsi s vyšším obsahem bioethanolu nebo biobutanolu vyžadují optimalizaci poměru palivo/vzduch, který je ovlivněn obsahem kyslíku v benzínu.

Předností biobutanolu je, že na rozdíl od bioethanolu může být přidáván do motorových benzinů ve vyšší koncentraci, až 10 obj. % a lze jej používat bez nutnosti modifikace motoru. Má až o 30% vyšší energetický obsah v porovnání s bioethanolem. Směsné palivo s 16% obj. biobutanolu má z hlediska dlouhodobého provozu motorových vozidel stejné vlastnosti jako palivo s 10 % bioethanolu. Palivo s biobutanolem je bezpečnější díky nižší tenzi par než běžné benziny. Přídavek butanolu do benzínu, který již obsahuje bioethanol, působí pozitivně z hlediska snížení tlaku par. Za pozitivní lze považovat i zcela minimální vliv vysokých přídatků butanolu na profil destilační křivky. V případě bioethanolu můžeme na destilační

křivce zaznamenat výrazný Plató efekt, který negativně ovlivňuje jízdní vlastnosti. Biobutanol v porovnání s bioethanolem nepřechází do vodní vrstvy. Biobutanol by tak mohl být přepravován stávajícími potrubními systémy. Je rovněž méně agresivní k většině konstrukčních materiálů, včetně plastů. Jako látka přírodního původu je biobutanol dobře biologicky odbouratelný a nepředstavuje ohrožení půdy ani vody. Jistou nevýhodou může být pouze menší oktanové číslo v porovnání s ethanolem, což by mohlo vyvolat požadavek na úpravu složení benzínu. Z palivářského hlediska tedy biobutanol představuje vhodnější alternativu než bioethanol. Efektivní technologie jeho výroby přímou fermentací jednoduchých sacharidů nebo fermentací enzymaticky či hydrolyticky upravených polysacharidů je v současnosti předmětem intenzivních výzkumných prací. Hlavní pozornost se soustřeďuje jak na hledání vhodných mikroorganismů, tak na technologie pro kontinuální získávání butanolu v průběhu fermentačního procesu.

Výroba a využití biobutanolu je pro místní ekonomiku prospěšné. Hlavní výhodou biobutanolu je schopnost přeměny biologického odpadu na produkt. Produkce bioethanolu a biobutanolu z biomasy lignocelulózového odpadu je předmětem výzkumu, protože zatím není úplně rentabilní. Jako výhodná surovina pro výrobu biobutanolu se jeví v podmínkách ČR melasa. Na nedávných jednáních Evropské Unie byla melasa prohlášena za odpad. Mohl by tak být otevřen trh pro výrobu biobutanolu, v rámci technologií výroby biopaliv druhé generace z nepotravinových a nejlépe z odpadních surovin. Místní investice do technologie biobutanolu jsou jistě splatné, protože doba jejich využívání není ničím omezena. Biobutanol nedisponuje žádným nebezpečným environmentálním, energetickým ani biologickým účinkem. Jako určitá omezení pro všechna biopaliva se jeví hlavně dostupnost biomasy a právní definice odpadů.

Seznam použité literatury

Blažek, J. – Rábl, V.: Základy zpracování ropy a ropných frakcí, Vysoká škola Chemicko – technologická v Praze, Fakulta technologie a ochrany prostředí, Praha, 2002.

Blažek, J., Rábl, V.: Základy zpracování a využití ropy. Vydavatelství VŠCHT. Praha 2006. ISBN: 80-7080-619-2.

Campos, E.J., Qureshi, N. and Blashek, H.P. 2002. Production of acetone Butanol ethanol from degermed corn using *Clostridium beijerinckii* BA 101, Applied Biochemistry and Microbiology, pp. 553–556.

Černoch, F., Energetická politika EU: Pozice na půli cesty. Waisová, Š.: Evropská energetická bezpečnost, Aleš Č., Plzeň 2008

De Wit, M. and Faai, A. 2010. European biomass resource potential and costs. Biomass Bioenerg. 34, pp. 188–202.

Dukulis, I., Pirs, V., Jesko, Z., Birkavs, A. and Birzietis, G. 2009. Development of Methodics for Testing Automobiles Operating on Biofuels. In: Proceedings of the 8th International Scientific Conference ‘Engineering for Rural Development’. Latvia University of Agriculture, Jelgava, pp. 148–155

Dwivedi, P., Alavalapati, J.R.R. and Lal, P. 2009. Cellulosic ethanol production in the United States: Conversion technologies, current production status, economics and emerging developments, Energy for Sustainable Development 13, 174–182

Ezeji, T., Qureshi, N. and Blashek, H.P. 2007. Butanol production from agricultural residues: impact of degradation product on *Clostridium beijerinckii* growth and Butanol fermentation. Biotechnology & Bioengineering, Wiley, 1460–1469.

Groot W.J., Lans, R.G.J.M. and Luyben, K.Ch.A.M. 1992. Technologies for Butanol Recovery Integrated with Fermentations, Process Biochemistry 27, 61–75.

Hendrich, L., Hynek, V. and Šípek, M. 2005. Differential Measurement of Permeability of Gases and Organic Vapours through Flat Polymer Membranes, *Chemické listy* 99, 345–350

Hönig, V.: *Cvičení z paliv a maziv*, 2013. Česká zemědělská univerzita v Praze. ISBN 978-80-213-2384-1.

Hönig, V. a Hromádko, J. 2014. Possibilities of using vegetable oil to power diesel engines as well as their impact on engine oil. *Agronomy Research* 12(2), 323–332.

Hönig, V., Kotek, M., Orsák, M., Hromádko, J.: Využití bibutanolu v zážehových motorech. *Listy cukrovarnické a řepařské*. 2015, č. 9-10 Dostupné z: http://www.cukr-listy.cz/on_line/2015/PDF/311-315.pdf

Hönig, V., Miller, P., Hromádko, J.: Bioetanol jako inspirace do budoucna. *Listy cukrovarnické a řepařské* [online]. 2008, č. 7-8. [cit. 2015-08-12]. ISSN: 1805-9708. Dostupné z: http://www.cukr-listy.cz/on_line/2008/pdf/203-206.PDF

Hromádko, J. Hromádko, J. Miler, P. Hönig, V. & Štěrba, P. 2009. Hodnocení životního cyklu fosilních paliv a bioetanolu. *Listy cukrovarnické a řepařské* 125, 320–323.

Hromádko, J., Hromádko, J., Hönig, V., Miller, P.: *Spalovací motory*. Grada Publishing, a.s. Praha 2011. ISBN: 978-80-247-3475-0.

Hromádko, J., *Speciální spalovací motory a alternativní pohony*, Praha: Grada Publishing, 2012, ISBN 978-80-247-4455-1

Hromádko, J., a kol., *Technologie výroby biopaliv druhé generace* [online], 2010, In: *Chemické listy*, 104, 784–790, [cit. 2017-03-15]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_08_784-790.pdf

Kotus, M., Pexa, M. and Kubín, K. 2013. Modelling of non-road transient cycle. *Journal Central European Agriculture* 14(4), 1281–1294

Küüt, A., Ritslaid, K. and Olt, J. 2011. Study of potential uses for farmstead ethanol as motor fuel. *Agronomy Research* 9(1), 125–134

Laurin, J., Rostlinné oleje jako motorová paliva, *Biom.cz* [online], 2008.

Matějovský, V., 2005 *Automobilová paliva*. Praha: Grada, 223 s ISBN 80-247- 0350-5.

Melzoch, K., Rychtera, M. Distillery and production of spirits. <http://www.vscht.cz>. 2. 11. 2014

Melzoch, K., Patáková, Petr., Lipovský, J., Fořtová, J., Rychtera, M., Čížková, H. 2010. Exploitation of food feedstock and waste for production of biobutanol, *Czech Journal of Food Science* 27(4), 276–283.

Mužíková, Z., Pospíšil, M., Šebor, G.: Využití bioethanolu jako pohonné hmoty ve formě paliva E85. *Chemické listy* [online] 2010. [cit. 2015-06-01]. ISSN: 1213-7103. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_07_677-683.pdf

Březina, I., *Zelená apokalypsa*, Praha: Centrum pro ekonomiku a politiku 2012, ISBN 978-80-87806- 76-3

Patáková, P., Lipovský, J., Fribert, P., Rychtera, M., Melzoch, K.,: Fermentační produkce – současné reálné možnosti a výhled do budoucnosti (2010). Dostupné z: http://www.petroleum.cz/upload/aprochem2009_205.pdf

Patáková, P., Pospíšil, M., Lipovský, J., Fribert, P., Linhová, M., Toure, S.S.M., Rychtera, M., Melzoch, K., Šebor, G.: Možnosti produkce a využití biobutanolu v podmínkách ČR. *Chemagazín* [online].

[cit. 20171002]. ISSN: 12107409. Dostupné z: http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin_2010/file/CHEMAGAZIN_XX_5_cl2

Pirs, V., Gailis, M. 2013. Research in use of fuel conversion adapters in automobiles running on bioethanol and gasoline mixtures, *Agronomy Research* 11(1), 205–214.

Pospíšil, M., Šiška, J., Šebor, G.: Biobutanol jako pohonná hmota v dopravě. Dostupné z: <https://biom.cz/upload/6e01d6d4c4835ec93cda508772f3bf6e/biobutanol-jako-pohonn-hmota-v-doprav.pdf>

Rocha, J., Biofuelling the future, New Scientist, 2009

Růžička, T.: Biopaliva, jejich potenciál, pozitiva a negativa [online], Pardubice, 2010 https://dspace.upce.cz/bitstream/10195/36318/1/RuzickaT_Biopaliva%20potencial_ID_2010

Sims, R.E.H., Mabee, W., Saddler, J.N. and Taylor, M. 2010. An overview of second generation biofuel technologies. *Bioresource Technology* 101(6), 1570–1580

Sladký, V.: Biobutanol – vhodnější náhrada benzínu, Dostupné z: www.biom.cz, 4.7.2007.

Sun, Y. & Cheng, J. 2002. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology* 83(1), 1–11

Stupavský, V., Kapalná biopaliva – cíle a perspektivy, 2008. Dostupné z: <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/kapalna-biopaliva-cile-a-perspektivy>

Tutt, M., Kikas, T. & Olt, J. 2012. Influence of different pretreatment methods on bioethanol production from wheat straw. *Agronomy Research* 10(1), 269–276.

Trávníček, P. a kol., Technologie zpracování biomasy za účelem energetického využití, 2015. Dostupné z: http://web2.mendelu.cz/af_291_projekty/files/23/23

Vitvar M., Vyspělá biopaliva v dopravě [online], 2013, [cit. 2017-04-15]

Víšek L., Pokorný M., Výroba esterů mastných kyselin (bionafty) z odpadních živočišných tuků [online], 2013, In: *Chemicke-listy*, 10, 476–478, [cit. 2017-03-15]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2013_06_476-478.pdf

Vlk, F., 2006 Paliva a maziva motorových vozidel. 1. vyd. Brno: František Vlk, 376 s. ISBN 80-239-6461-5.

Voříšek T., 2009: Resuscitace biopaliv - biometanem. In: Biom.cz [online] [cit. 25. 4. 2017].

Dostupné z: <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/resuscitace-biopalivbiometanem>

Vrtiška, D., Šimáček, P.: Kvalita paliv pro vznětové motory: Vliv na provoz vozidel a emise polutantů, kontrola jakosti. Paliva [online]. 2014, roč. 6, č. 3. [cit. 2017- 07-04]. ISSN: 1804-2058. Dostupné z: <http://paliva.vscht.cz/cz/archiv-clanku/detail/24>

Weiss, V., Svobodová J., Biopaliva – jejich výhody a nevýhody, 2014.

http://www.csvs.cz/projekty/2014_veda_pro_zivot/KA3_prilohy/prezentace-k-prednaskam/10_Viktorie%20Weiss,%20Jaroslava%20Svobodoba_Biopaliva.

Yuksel, F., Yuksel, B. 2004. The use of ethanol-gasoline blend as a fuel in an SI engine. Renewable Energy 29, 1181–1191.

Zehnálek, J.: Chemie, paliva, maziva. Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, 1998. ISBN: 80-7157-314-0.

Internetové stránky:

Palivo [online]. [cit. 2017-03-18]. Dostupné z: <http://referaty.aktuality.sk/palivo/referat-29044>

Ropa [online]. [cit. 2017-03-18]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/ropa/>

Tiskové zprávy Bosch [on-line]. Dostupné z: <http://press.bosch.cz>

Biobutanol jako kvalitní náhrada benzínu.

Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/biobutanol-jako-kvalitni-nahrada-benzinu>

Butanol. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1butanol#section=Top>

Biobased butanol info. Dostupné z: <http://www.biobutanol.com/Biobutanol-feedstocks-include-sugars,-starches-and-even-wastes.html>

Biopaliva frčí. Dostupné z: <http://biopalivafrci.cz>

Legislativa

Zákon č. 201/2012 Sb., o ochraně ovzduší ze dne 2. května 2012

Zákon č. 165/2012 Sb., o podporovaných zdrojích energie a o změně některých zákonů ze dne 31. ledna 2012

Zákon č. 351/2012 Sb., o kritériích udržitelnosti biopaliv ze dne 3. října 2012

Právní normy a směrnice

Směrnice EP a Rady 2003/30/ES ze dne 8.5.2003, o podpoře využívání biopaliv nebo jiných obnovitelných paliv pro dopravu

Směrnice EP a Rady 2009/28/ES ze dne 23.4.2009, o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů a o změně a následném zrušení směrnic 2001/77/ES a 2003/30/ES
Směrnice EP a Rady 2009/30/ES ze dne 23.4.2009, kterou se mění směrnice 98/70/ES

Směrnice Rady 2003/96/ES ze dne 27. října 2003, kterou se mění struktura rámcových předpisů Společenství o zdanění energetických produktů a elektřiny

Berman Group, Legislativní rámec a praxe v oblasti biopaliv v EU a USA, 2012.

Dostupné z: http://www.osel.cz/_files/6688_biopaliva%20v%20eu%20a%20usa.pdf

Předpis 575/2006 Sb, Parlament České republiky.

Dostupné z: <https://www.psp.cz/sqw/sbirka.sqw?cz=575&r=2006%CB%83>

Mezinárodní pakty a úmluvy:

UNITED NATIONS, UN: Kyotoprotocol to the UN Framework Convention on ClimateChange, [online], 1998, UNITED NATIONS, [cit. 2015-06-15].

Dostupné z: <http://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.pdf>

Technické normy:

ČSN P CEN/TS 15293 Motorová paliva – Ethanol E 85 – Technické požadavky a metody zkoušení. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2011. 20 s. Třídící znak: 656512.

ČSN EN 590 Motorová paliva-Motorové nafty-Technické požadavky a metody zkoušení. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2014. 20 s. Třídící znak: 65 6506.

ČSN EN ISO 3405 Ropné výrobky – Stanovení destilační křivky při atmosférickém tlaku.

ČSN EN 12 656066 Ropné výrobky - Stanovení tlaku nasycených par podle Reida. Mokrá metoda.

