

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra chemie



**Fakulta agrobiologie,
potravinových a přírodních zdrojů**

**Analýza biopaliv získaných hydrokrakováním produktů Fischer-Tropschovy
syntézy**

Diplomová práce

Bc. Kateřina Michalská

Ochrana a využívání přírodních zdrojů

Ing. Jan Táborský, Ph.D.

© 2023 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci "Analýza biopaliv získaných hydrokrakováním produktů Fischer-Tropschovy syntézy" jsem vypracoval(a) 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 autor(ka) uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

V Praze dne 14.4.2023

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala panu Ing. Janu Táborskému, Ph.D. za odborné vedení a ochotu, kterou mi v průběhu psaní diplomové práce věnoval. Ráda bych také poděkovala panu Ing. Janu Jenčíkovi, který mi poskytl cenné rady, podněty a projevil trpělivost a ochotu při psaní zejména praktické části mé diplomové práce. Dále bych chtěla poděkovat své rodině a všem přátelům, kteří mě při tvorbě této práce podpořili.

Analýza biopaliv získaných hydrokrakováním produktů Fischer-Tropschovy syntézy

Souhrn

Jednou z možností snížení uhlíkové stopy a úniku emisí do ovzduší je využití produktů Fischer-Tropschovy syntézy. Tyto produkty lze integrovat do stávajících rafinérií. Teoretická část této práce se skládá z přehledu současné problematiky. V první části je přiblížena teorie vzniku ropy, jejích vlastností a základních procesů zpracování. Dále je popsány základní legislativa a parametry stanovující jakost motorových paliv. Dále je přiblížen popis možné výroby produktů Fischer-Tropschovy syntézy a jejich standardizací.

V praktické části této práce byl proveden pokus samotného Fischer-Tropschova vosku. Zde bylo pozorováno hydrokrakování druhé olejové frakce, která je významná pro rafinérii Orlen Unipetrol RPA, s.r.o. v Litvínově. Z výsledku je patrné, že Fischer-Tropschovy produkty mohou být stoprocentně samostatně zpracovávány. Dovedou tedy plně nahradit stávající komerční produkty, avšak k dosažení nejvyššího výtěžku frakce motorové nafty musí být teplota snížena ze 350 stupňů celsia na 40 stupňů celsia při stejném tlaku.

Klíčová slova: odpadní lignocelulosové materiály; Fischer-Tropschova syntéza; hydrokrakování; biopaliva; plynová chromatografie

Analysis of biofuels obtained by hydrocracking products of the Fischer-Tropsch synthesis

Summary

One of the options for reducing carbon footprint and emissions into the atmosphere is the use of Fischer-Tropsch synthesis products, which can be integrated into existing refineries. The theoretical part of this thesis consists of an overview of current issues. The first part provides an introduction to the theory of the origin of oil, its properties, and basic processing methods. The basic legislation and parameters determining the quality of motor fuels are described further. Additionally, a description of possible production of Fischer-Tropsch synthesis products and their standardization is provided.

In the practical part of this thesis, an experiment of the Fischer-Tropsch wax was conducted. Hydrocracking of the second oil fraction, which is significant for the Orlen Unipetrol refinery in Litvínov, was observed here. The results indicate that Fischer-Tropsch products can be processed independently, replacing existing commercial products completely. However, to achieve the highest yield of the motor diesel fraction, the temperature must be reduced from 350 degrees Celsius to 40 degrees Celsius at the same pressure.

Keywords: waste of lignocellulosic materials; Fischer-Tropsch synthesis; hydrocracking biofuels; gas chromatography

Obsah

1	Úvod	8
2	Vědecká hypotéza a cíle práce	9
3	Současný stav řešené problematiky	10
3.1	Ropa	10
3.1.1	Vznik.....	10
3.1.2	Vlastnosti ropy	10
3.2	Základní procesy zpracování ropy	11
3.2.1	Atmosférická destilace.....	12
3.2.2	Vakuová destilace	13
3.2.3	Štěpné procesy.....	14
3.2.4	Motorová nafta.....	17
3.2.5	Automobilový benzín	17
4	Legislativa	18
4.1	Směrnice 2018/2001/EU	18
4.2	Zákon č. 311/2006 Sb.: Zákon o pohonných hmotách	19
4.3	Vyhláška č. 133/2010 Sb.: Vyhláška o jakosti a evidenci pohonných hmot ..	19
4.4	ČSN EN 15940: Motorová paliva – Parafinické motorové nafty získané syntézou nebo hydrogenací – Technické požadavky a metody zkoušení	20
4.5	ČSN EN 590: Motorová paliva – Motorové nafty – Technické požadavky a metody zkoušení	20
4.6	ČSN EN 228: Motorová paliva – Bezolovnaté automobilové benziny – Technické požadavky a metody zkoušení	22
4.7	ČSN EN 14214: Motorová paliva – Methylestery mastných kyselin (FAME) pro vznětové motory – Technické požadavky a metody zkoušení	23
4.8	ČSN 65 6508: Motorová paliva – Směsné motorové nafty obsahující FAME (MEŘO) – Technické požadavky a metody zkoušení	23
5	Alternativní paliva	24
5.1	Biopaliva 1. generace	24
5.2	Biopaliva 2. generace	25
5.3	Biopaliva 3. generace	26
6	Zplyňování	26
7	Fischer-Tropschova syntéza	27
7.1	Proces výroby	28
	Nízkoteplotní Fischer-Tropschova syntéza.....	29
	Vysokoteplotní Fischer-Tropschova syntéza	29

7.2	Reaktory FT syntézy	30
7.3	Chemické procesy FT.....	32
7.4	Produkty FT	33
8	Cíl práce a metodika.....	35
8.1	Přehled použitých chemikálií.....	35
8.2	Experimentální pokus katalytického hydrokrakování.....	36
8.2.1	Katalytické hydrokrakování	36
8.2.2	Zahájení pokusu	37
8.2.3	Provoz reaktoru	38
8.2.4	Ukončení pokusu	38
8.3	Vyhodnocení katalytického hydrokrakování	38
8.3.1	Cetanové číslo	38
8.3.2	Bod vzplanutí	39
8.3.3	Kinematická viskozita.....	39
8.3.4	Hustota	39
8.3.5	Simulovaná vysokoteplotní destilace	39
8.3.6	Destilační křivka	39
8.3.7	GC/FID.....	40
8.3.8	GC GC MS.....	40
8.3.9	CFPP	41
8.3.10	Index lomu	41
9	Zpracování a vyhodnocení dat	42
9.1	Katalytické hydrokrakování.....	42
10	Diskuze.....	47
11	Závěr	49
12	Literatura.....	50
13	Seznam obrázků a tabulek.....	53

1 Úvod

Pokud je pro člověka něco lehko dostupné začne si na to snadno zvykat. Tak tomu je i s ropou. Produkty získávané z ropy používáme každý den, ať už jsou to pohonné hmoty nebo igelitový sáček. Takovéto věci se pro nás staly samozřejmostí, proto vznikají obavy z jejího nedostatku. Ropa je vytvářena geochemickými procesy, tedy je tvořena neustále, ale doba tvorby je několik milionů let, proto je označována jako neobnovitelný zdroj. Vzhledem ke klimatické krizi je snaha nahrazovat fosilní paliva obnovitelnými zdroji. Výroba biopaliv z obnovitelných zdrojů je rozdělena na 3 generace. První generace je vyráběna z potravinářské biomasy, což může mít za následek vznik potravinové krize, proto se od výroby této generace ustoupilo a nahradila se generací druhou. Suroviny pro výrobu druhé generace jsou využívány zbytky z lesnického průmyslu nebo například použitý kuchyňský olej. Třetí generace biopaliv je produkována pomocí mořských řas. Praktické využití biopaliv je prozatím nezodpovězenou otázkou. Jejich cena je prozatím příliš vysoká a vyžaduje úpravy motorových vozidel. Ovšem nyní je největší pozornost směřována na již známý proces zplyňování a Fischer-Tropschovu syntézu. Surovinou pro zplyňování je biomasa obsahující uhlík, ta je následně přeměněna na oxid uhličitý a pomocí Fischer-Tropschovy syntézy přeměněna na syntetická paliva.

Většina států je závislá na dovozu ropy z ostatních zemí. Když v roce 2020 začala pandemie koronaviru došlo k rapidnímu poklesu poptávky po barelech ropy, což vyústilo snížením cen pohonných hmot. Naopak tomu bylo po invazi Ruska na Ukrajinu, kdy se ceny paliv začaly opět zvedat, ovšem mnohem více než se dalo čekat. Jelikož je pro většinu zemí Rusko hlavním dodavatelem ropy, zemního plynu a uhlí, cenový růst byl ovlivněn především strachem z omezení dodávek. Reakcí na tyto události je plán REPowerEU. Cílem plánu je eliminovat závislost na fosilních palivech z Ruska a řešit klimatickou krizi. REPowerEU klade důraz na urychlení přechodu na obnovitelné zdroje ve výrobě elektřiny, průmyslu a dopravě. Především v dopravě je v plánu navýšit elektrifikaci a snížit tak emise skleníkových plynů. Evropská Komise stanovila strategický cíl být emisně neutrální do roku 2050, po reakci na válku na Ukrajině a vzniku plánu REPowerEU byl zvýšen tlak na urychlení všech procesů přechodu, které by měli vést k soběstačnosti Evropské Unie.

2 Vědecká hypotéza a cíle práce

Cílem práce bude stanovit chemické složení uhlovodíkových frakcí získaných hydrokrakováním produktů Fischer-Tropschovy syntézy a vyhodnotit možnosti jejich použití jako alternativních motorových paliv. Diplomová práce bude vedena ve spolupráci s firmou ORLEN UniCre a.s., pracoviště Litvínov.

Hypotéza:

- 1) Odpadní materiály s vysokým obsahem lignocelulózy (dřevní štěpka, sláma) lze využít jako výchozí surovinu pro výrobu alternativních motorových paliv na bázi Fischer-Tropschovy syntézy.
- 2) Některé produkty Fischer-Tropschovy syntézy lze dále zpracovávat hydrokrakováním na alternativní motorová paliva.

3 Současný stav řešené problematiky

3.1 Ropa

Tato kapitola je věnována ropě, jejímu vzniku, vlastnostem a základním procesům zpracování ropy. Dále jsou popsány jednotlivé fáze základních procesů, jsou vysvětleny štěpné procesy a dva základní a nejvíce využívané produkty.

3.1.1 Vznik

Existuje několik teorií vzniku ropy, ty jsou však v mnohém odlišné. Je obtížné označit pouze jediný proces vzniku ropy za správný, a to z důvodu podzemní migrace vlivem horotvorných procesů a působení tlaků. Složení ropy, která se nyní nachází v podzemních ložiskách se může lišit od ropy původní. Migrace a procesy působící na ropu mohly způsobovat adsorpci některých látek, štěpení nebo vytěkání lehkých podílů a plynů (Blažek & Rábl 2006).

Vznik ropy se rozděluje do dvou hlavních teorií, a to na organickou a anorganickou. Podle anorganické teorie se předpokládá, že ropa vznikla přeměnou anorganických sloučenin. Zařadit sem můžeme například reakci oxidů uhlíku s vodní parou, období Fischer-Tropschovy syntézy. Tato reakce je také považována za možnou teorii původu ropy, což bylo i experimentálně prokázáno. Další teorie jsou spojovány se sopečnou nebo s kosmickou činností. Teorie kosmické činnosti vychází z faktů, že atmosféra planet je složena z metanu a jeho homologů. Organická teorie vychází z poznatků, že ropa vznikla z odumřelých organismů, žijících ve slaných nebo smíšených vodách, nahromaděných na dně (Blažek & Rábl 2006).

3.1.2 Vlastnosti ropy

Ropa je definována jako tmavá olejovitá kapalina. Ropa je složená z uhlovodíků a heteroatomových molekul, proto patří mezi nejsložitější směs vyskytující se v přírodě. Skládá se z kapalných, plynných a pevných látek. Jako plynné látky jsou v ropě obsaženy metan, etan, propan, butan, CO₂ a sulfan. Uhlovodíky jako jsou n-alkany, aromáty, cykloalkany, izoalkany jsou nejvíce zastoupené kapalné látky v ropě. Pevnou část tvoří asfaltické látky a tuhé uhlovodíky – parafíny a cerezíny. Procentuálně je uhlík v ropě zastoupen z 84–87 % hm a obsahuje 11-14 % hm vodíku. Síru může obsahovat až do 4 % hm. Kyslík a dusík jsou nejmenší složkou ropy a jsou obsaženy až do 1% hm (Blažek & Rábl 2006; Walters 2017).

Nejdůležitější parametr používaný pro klasifikaci ropy je hustota. Hustota ropy se pohybuje v rozmezí 730–1000 kg/m³ při 20°C. Obecně se pro klasifikaci ropy používají stupně API – American Petroleum Institute. Podle API ropu rozdělujeme na lehkou, středně těžkou a těžkou ropu, jak je uvedeno v tabulce níže (Speight 2014).

Tab. 1 - Rozdělení ropy podle API (Blažek a Rábl 2006)

Druh ropy dle CFE	°API	Hustota při 15,6 °C g/cm ³	Druh ropy dle WEC	°API	Hustota při 15,6 °C g/cm ³
Lehká	nad 31,1	pod 0,87	Konvenční	nad 25	Pod 0,904
Středně těžká	31,1 - 22,3	0,87 - 0,92	Středně těžká	20–25	0,904 - 0,934
Těžká	22,3 - 10	0,92 - 1,00	Těžká	10–20	0,934 - 1,00
Extra těžká	pod 10	nad 1,00	Extra těžká	pod 10	nad 1,00

CFE – Centre For Energy

WEC – World Energy Council

Mimo jiné látky může ropa obsahovat také síru. Podle obsahu síry ropu rozdělujeme na: velmi sirsé (obsah S nad 3 % hm.), sirsé (obsah S do 3 % hm.), málo sirsé (obsah S 0,21-0,50 % hm.) a nesirsé, ty obsahují méně než 0,20 % hm (Blažek & Rábl 2006).

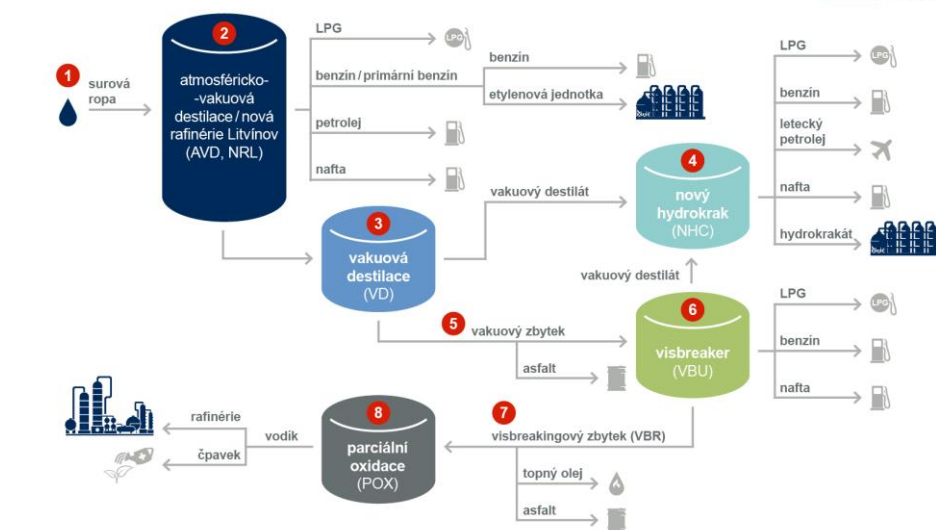
3.2 Základní procesy zpracování ropy

Aby mohla být ropa dále využívána musí se technologicky upravit. Ropa obsahuje spoustu nežádoucích látek, které mohou způsobovat usazeniny, korozi nebo deaktivaci katalyzátoru. Pevné složky obsažené v ropě jsou písek, jí, bahno nebo rez a anorganické soli mohou způsobit vznik usazenin v zařízeních. Sloučeniny naftenátu sodného a vápenatého spolu s anorganickými solemi způsobují silnou korozi. Deaktivaci katalyzátoru způsobují kovy – nikl, vanad, železo, arsen (Hsu & Robinson 2017a).

První proces, kterému surová ropa podléhá, je odsolování. K odsolování ve většině případů dochází na místě těžby. Po tomto procesu je ropa dopravována již s obsahem 0,02 - 0,2 % obj. vody, ve které jsou rozpuštěné soli. Principem je elektrostatické odsolování pomocí elektrostatického separátoru. Teplota během procesu se pohybuje v rozmezí 90–150 °C. Při jednostupňovém odsolování je výtěžnost odstranění solí maximálně 95%, pro vyšší výtěžnost solí se využívá spíše odsolování dvoustupňové (Blažek & Rábl 2006; Budín 2015).

V dalším kroku je ropa destilována při atmosférickém tlaku, kde dochází k rozdestilování na jednotlivé frakce. Ropa se pomocí destilační kolony rozdělí na šest frakcí, a to – plyny, lehký benzin, těžký benzin, petrolej, plynový olej a mazut. Následně jsou frakce samostatně zpracovávány. Mazut je dále zpracováván vakuovou destilací. Na obrázku č.1 je znázorněno blokové schéma zpracování ropy v litvínovské rafinérii (Blažek & Rábl 2006).

RAFINÉRIE LITVÍNOV



LEGENDA:

- 1 Ruská exportní ropa REBCO z ropovodu Družba.
- 2 V jednotce AVD je ropa za zvýšeného tlaku a teploty 350-400 °C rozdělena na užší frakce dle teploty varu. LPG, benzin a nafta se následně hydrogenačně stabilizují.
- 3 Zbytek z AVD se rozdestiluje v jednotce VD za sníženého tlaku 2-10 kPa a při teplotě 360-400 °C.
- 4 Jednotka NHC přeměňuje vysokovroucí, vysokomolekulární frakce ve vakuovém destilátu na hodnotnější produkty.
- 5 Část zbytku z jednotky VD se využívá jako asfalt, druhá část zbytku se zpracovává v jednotce VBU.
- 6 Jednotka VBU přeměňuje část vakuového zbytku na benzin/naftu a další destiláty a snižuje viskozitu zbytku z jednotky VD.
- 7 Část visbreakingového zbytku je využívána jako surovina pro jednotku POX, přebytek je částečně uplatněn v asfaltech (v létě) nebo v topném oleji (v zimě).
- 8 Jednotka POX zplyňuje nejtěžší ropné zbytky; produktem je syntézní plyn (směs H₂ a CO). Ze syntézního plynu se získává čistý vodík pro potřeby rafinérie a výrobu čpavku.

Obr. 1 - Zpracování ropy v rafinérii ORLEN Unipetrol (ORLEN Unipetrol 2021)

3.2.1 Atmosférická destilace

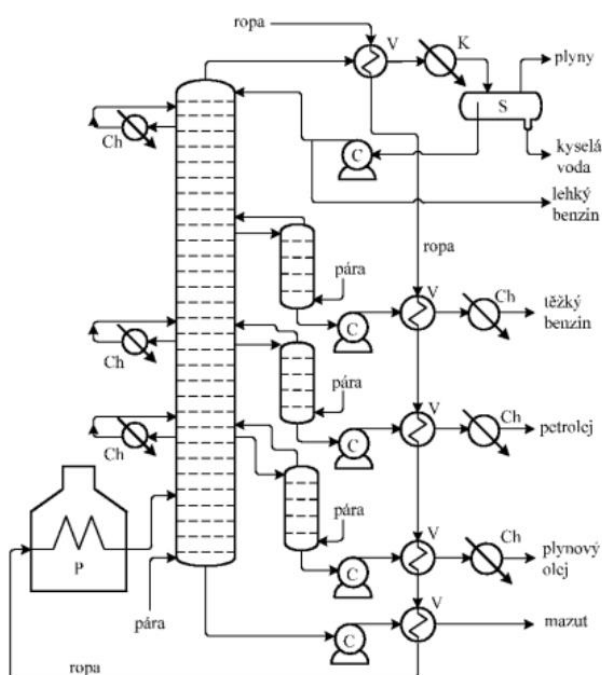
Proces atmosférické destilace dokončuje první fázi rozkladu ropy a je důležitá pro získání hotových produktů. Atmosférická destilace je podstatným krokem v každé rafinérii zpracovávající ropy. Jejím úkolem je rozdělení ropných produktů. Rozdělení na jednotlivé frakce můžeme vidět v tabulce č.2. Atmosférická destilace probíhá za mírně vyššího tlaku 0,15 MPa. Destilační kolona zpracovávající přibližně 3 tuny ropy za rok má na výšku 35 metrů a obsahuje 34 pater (Blažek & Rábl 2006).

Tab. 2 - Frakční rozdělení ropy (Blažek a Rábl 2006)

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

Odsolená ropa je nejdříve přehřívána ve výměnících tepla pomocí destilátů na teplotu 280-300 °C. Následně v trubkové peci zahřáta až na 360 °C a je přiváděna do

nástřikového patra destilační kolony. Do spodní části kolony přes několik pater atmosférické kolony sestupují kapalné podíly, zde dochází k uvolňování dalších lehkých podílů. Na nástřikovém patře se spolu s kapalnými podíly vytváří pára, která se poté rozděluje na jednotlivé frakce. Tyto produkty jsou následně směřovány do horní, spodní a boční kolony. Hlavní výstup z horní části kolony je tvořen lehkým benzinem, vodní párou a plyny, které jsou poté vedeny přes výměník tepla do kondenzátoru. V tomto kondenzátoru dochází k ochlazení a následné kondenzaci benzinových a vodních par. Voda je pravidelně oddělována a odpouštěna v separátoru, zatímco lehký benzin je částečně ukládán do zásobních nádrží a částečně vrácen do horní části kolony. Frakce jako těžký benzin, plynový olej a petrolej jsou odebírány jako boční frakce. Tyto frakce jsou následně zpracovávány pomocí vodní páry, aby se vypudily lehčí podíly. Tyto podíly jsou pak vráceny do destilační kolony o jedno patro výše spolu s párou. Produkty, které byly zbaveny lehčích podílů, jsou ukládány do zásobních nádrží, ale nejprve jsou vedeny přes výměníky tepla a chladiče. Mazut je odváděn ze spodní části destilační kolony a následně zpracován vakuovou destilací na další produkty. Funkce výměníků u destilační kolony je důležitá pro recyklaci tepla, to se využívá při ohřevu ropy nebo výroby vodní páry. Celé schéma atmosférické destilace je znázorněno na obrázku č. 2 (Blažek & Rábl 2006; Hsu & Robinson 2017a).



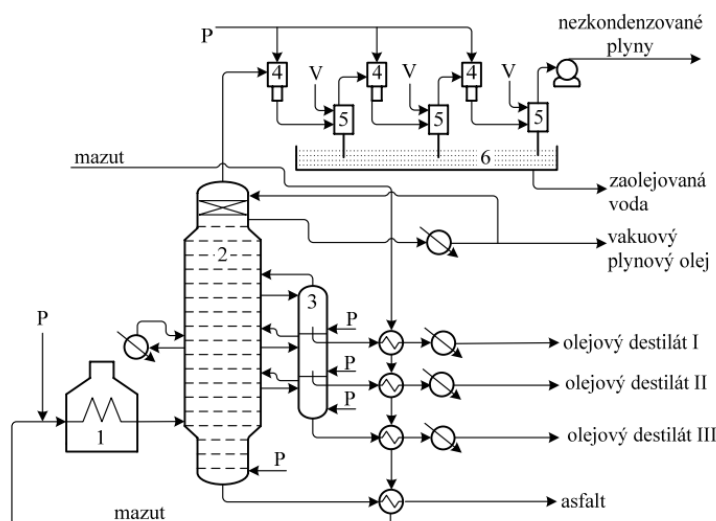
Obr. 3.3-5: Typické schéma atmosférické destilace ropy
(C - čerpadlo, S - separátor, K - kondenzátor, P - trubková pec, V - výměník tepla, Ch - chladič)

Obr. 2 - Schéma atmosférické destilace ropy (Blažek & Rábl 2006)

3.2.2 Vakuová destilace

Vakuovou destilací se dále zpracovává zbytek z atmosférické destilace. Schéma vakuové destilace je zobrazeno na obrázku č. 3 níže. Zbytek z atmosférické destilace je

nazýván mazut, atmosférický zbytek nebo redukováná ropa, ten se pak rozkládá na olejové destiláty a asfalt. Vakuová destilace na rozdíl od atmosférické probíhá za sníženého tlaku 2-10 kPa. Rozměr kolony je také jiný než u atmosférické destilace. Průměr kolony je větší, a to z toho důvodu, že objem par při nižším tlaku je větší než za normálního tlaku. Vakuová kolona je složena pouze z 20 pater. Snížením tlaku na 2-10 kPa dojde také ke snížení bodu varu přítomných látek, tedy lze predestilovat látky do 360-400 °C. Horem destilační kolony odchází páry vakuového plynového oleje s vodní parou, ty dále prochází výměníkem a kondenzátorem, kde dochází nejprve k výměně tepla s mazutem a poté ke kondenzaci části vakuového plynového oleje a vodní páry. Část zkondenzovaného vakuového oleje se vede zpět do nejvyššího patra kolony. Další výstupy jsou tři boční destiláty – plynový destilát I, plynový destilát II, plynový destilát III. Spodem kolony je odváděn asfalt – vakuový zbytek. Vakuové destiláty a vakuový zbytek jsou dále přeměňovány štěpnými procesy na výsledné produkty (Blažek & Rábl 2006; Budín 2015; Hsu & Robinson 2017a).



Obr. 3.3-6: Typické schéma vakuové destilace mazutu
(1 - trubková pec, 2 - vakuová kolona, 3 - boční kolonky, 4 - parní ejektor, 5 - barometrický kondenzátor, 6 - hydraulická uzávěrka, P - pára, V - chladičí voda)

Obr. 3 - Schéma vakuové destilace (Blažek a Rábl 2006)

3.2.3 Štěpné procesy

Z důvodu rostoucí poptávky po benzinech a středních destilátech rapidně roste spotřeba ropy. Jelikož je vysoká poptávka po lehkých frakcích zůstává velké množství těžkých frakcí při zpracování ropy. Těžké frakce je možné přeměnit na lehčí pomocí štěpných procesů. Ty můžeme rozdělit na katalytické, termické procesy a hydrokrakování (Blažek & Rábl 2006).

3.2.3.1 Katalytické krakování

Tento proces byl prvně zaveden v roce 1936. Patří k nejrozšířenějším procesům z hlediska kapacity používaných v rafinériích ropy. Katalytické krakování mimo toho, že

poskytuje vysoké výtěžky benzínu s velmi dobrým oktanovým číslem, tak je také zdrojem lehkých nasycených a nenasycených uhlovodíků. Jako první katalytické jednotky obsahovaly stacionárně uložený katalyzátor na bázi aluminosilikátů. Postupným vývojem a modernizací se nyní využívá fluidní katalytické krakování (FCC) (Blažek & Rábl 2006).

Primární vstupní suroviny se používají vakuové destiláty se stopovým obsahem kovů. Dále se katalytickým krakováním zpracovávají deasfaltizáty, vakuové plynové oleje a koksovací plynové oleje. Tyto suroviny však vyžadují specifické podmínky (Gary 2003; Blažek & Rábl 2006).

Jak již název napovídá, tak hlavní složkou tohoto procesu je katalyzátor. Katalyzátory podporují tvorbu karbokationtů. Jejich základem jsou aluminosilikáty neboli hlinitokřemičitany. Můžeme si je rozdělit podle struktury na amorfní a krystalické aluminosilikáty (zeolity). Krystalické hlinitokřemičitany nebo jejich kombinace s amorfními hlinitokřemičitany se v současné době využívají nejvíce. Amorfní jsou odolnější a levnější než zeolity. Oproti tomu zeolity mají mnoho kladných vlastností (Blažek & Rábl 2006). Všechny probíhající reakce pevných katalyzátorech jsou doprovázeny tvorbou koksu, ten se ukládá na povrchu katalyzátoru a způsobuje tak jeho deaktivaci. Ukládá se na povrchu nebo uvnitř pórů katalyzátoru (A.A.Brillis. & G.Manos. 2001).

Procesy katalytického krakování můžeme rozdělit na používající fluidní vrstvu katalyzátoru – fluidní katalytické krakování (FCC), a na ty využívající pohyblivé lože katalyzátoru – termoforové katalytické krakování (TCC). Oba procesy krakování jsou podobné, surovina se přehřeje ve výměnících tepla pomocí podílů z frakce. Poté se smíchá s cirkulačním olejem a přivede se do reaktoru. V reaktoru dochází ke kontaktu s katalyzátorem a probíhá krakovací reakce. U TCC procesu je surovina nastříkována do reaktoru, který je vyplněn katalyzátorem, zde dochází ke štěpným procesům a vzniku koksu. Spodem reaktoru jsou odvedeny produkty na frakcionaci na finální rozdělení (Blažek & Rábl 2006). U FCC je katalyzátor složen ze směsi amorfních a krystalických struktur křemíku a oxidu hlinitého. Amorfní část dodává katalyzátoru vysokou mechanickou pevnost a zeolity zase vysokou krakovací aktivitu (Gary 2003).

3.2.3.2 Termické krakování

Termickým krakováním se rozumí tepelný rozklad suroviny, který probíhá při teplotě 600°C. Termický rozklad nad 600 °C je poté nazýván jako pyrolýza. Pyrolýzy se využívá především v petrochemii pro výrobu nízkovroucích alkenů. Termické krakování patří mezi nejvýznamnější, využívá se již od 20. let 20. století. Krakování zahrnuje dva procesy: visbreaking a koksování (Blažek & Rábl 2006).

Visbreaking je takzvané mírné termické krakování. Principem je, že se mazut přehřeje na teplotu 440-460°C. Poté se vede do reaktoru, kde probíhají štěpné procesy. Doba pobytu suroviny v reaktoru se pohybuje od 10 do 40 minut. Výstupem z reaktoru je plynový olej, topný olej, benzin a plyny (Blažek & Rábl 2006).

U koksování je mnohem větší výtěžek surovin, které se dále využívají na výrobu paliv. Vzniká zde koks, který se stává hlavním produktem procesu. Koksování rozlišujeme na

pozdržené a fluidní. Surovina u pozdrženého koksování vstupuje do frakční kolony, kde se ohřívá s produkty. Odtud se dále vede do trubkové pece, kde dochází k ohřevu suroviny na 480-510°C. Následně je surovina vedena do koksovacích komor, bývají obvykle dvě. První koksovací komora je produkční a druhá se vyprazdňuje a čistí. Výstupem je plynový olej, benzin a plyny. Při fluidním koksování je surovina přehřátá opět pomocí produktů na teplotu až 370 °C, odtud se nastříkuje do reaktoru. V reaktoru dochází k reakci nastříkované suroviny na fluidizované lože horkého koksu. Teplota během procesu je v rozmezí 510-540 °C a probíhá za atmosférického tlaku. Štěpení a koksování probíhá na horkém koksu, který je přiváděn z ohříváče. Lehčí frakce jsou převedeny v plynném skupenství do frakční kolony. Zde jsou následně rozděleny na jednotlivé frakce – plyny, lehký benzin, těžký benzin, lehký plynový olej a těžký plynový olej (Blažek & Rábl 2006).

3.2.3.3 Hydrokrakování

Hydrokrakování bylo poprvé zavedeno ve 20. století, z počátku byly zpracovávány suroviny jako jsou cyklické oleje, termální a koksárenské plynové oleje a jiné těžké plynové oleje, ty byly přeměňovány především na benzín. Tyto suroviny jsou aromatické povahy a obsahují vysoké koncentrace síry a dusíku. Zvýšenou poptávkou po pohonných hmotách došlo k rozšíření surovin na střední destiláty (Ward 1993).

Hydrokrakování se zakládá na principu rozkladu ropy na lehčí produkty štěpením vazeb C-C pomocí vodíku. Získané produkty z hydrokrakování obsahují jen velmi malé množství heteroatomů, což je výhodou vzhledem ke stále se zpřísňujícím normám. U hydrokrakovacích procesů se využívá tlaku od 5 MPa do 20 MPa, vodík se používá ve velkém přebytku z důvodu zanášení katalyzátorů vzniklým koksem. Suroviny využívající se pro hydrokrakování jsou těžké plynové oleje z atmosférické destilace a vakuové destilace, lehké a těžké cirkulační destiláty, vakuové destiláty. Jako katalyzátory se využívají takzvané bifunkční katalyzátory, ty mají jak krakovací, tak i hydrogenačně-dehydrogenační funkci. Katalyzátory se silnými krakovacími funkcemi mají sklon produkovat produkty s nižší teplotou varu, což je benzín a lehčí materiály. Za to katalyzátory s hydrogenačními funkcemi mají tendenci produkovat produkty s vyšší teplotou varu, což jsou střední destiláty (Ward 1993; Blažek & Rábl 2006).

Hydrogenačně-dehydrogenační funkci zastávají sloučeniny sulfidu – sulfid wolframu, molybdenu, kobaltu a niklu. Krakovací funkci mají katalyzátory využívané u katalytického krakování (Blažek & Rábl 2006; Robinson & Dolbear 2017).

Katalytické hydrokrakování se provádí ve dvou různých reaktorech. Prvním je reaktor s pevným ložem, u toho reaktoru bývá zařazen před hydrokrakovací jednotku „ochranný“ reaktor pro zachycení nežádoucích látek, které snadno podléhají k tvorbě koksu. Druhou možností je reaktor s pohyblivým nebo vroucím ložem. U tohoto typu reaktoru je zespodu odebírán deaktivovaný katalyzátor a následně je nahrazován novým (Blažek & Rábl 2006).

Proces hydrokrakování probíhá na tomto principu – vstupní surovina se přehřeje a následně smísí s vodíkem. Poté se surovina zahřeje v peci na požadovanou teplotu a vede se do „ochranného“ reaktoru, zde dojde k rozkladu nežádoucích látek. Z „ochranného“

reaktoru surovina podléhá štěpicím procesům v hydrokrakovacích jednotkách. Vzniklý kapalný produkt se vede na frakcionační rozdělení, kde se rozdělí na plynné uhlovodíky, benzin, plynový olej a nízkosirný zbytek. U reaktorů s vroucím ložem je proces zpracování podobný. U tohoto reaktoru se surovina nastříkuje spodem, a i deaktivovaný katalyzátor je spodem odstraňován (Blažek & Rábl 2006).

Hydrokrakování můžeme rozdělit na jednostupňové a dvoustupňové. Dvoustupňové hydrokrakování může být členěno v prvním stupni na jednu hydrogenační a jedna hydrokravací jednotka a v druhém stupni hydrokravací, nebo v prvním stupni jedna hydrogenační, následné odstranění sulfanu a amoniaku a v druhém stupni hydrokravací jednotka. Reakce během procesu jsou velmi exotermní, proto se chladí nejčastěji chladným vodíkem (Blažek & Rábl 2006).

3.2.4 Motorová nafta

Motorová nafta je směs uhlovodíků získávaná z ropy. Ropa je dělena na frakce v destilační koloně, nafta vzniká při 150–360 °C. Důležité vlastnosti používání pro kvantifikaci motorové nafty jsou – cetanový index, obsah síry, hustota, viskozita, vlastnosti za studena, bod vzplanutí (Kumar et al. 2022).

Cetanový index definuje kvalitu vznícení paliva a schopnost samovznícení paliva v motoru. Cetanový index nabývá hodnot od 40 až do 55. Pokud je hodnota cetanů vysoká znamená to lepší spalování s menším zpožděným vznícením a lepší výkon. Jak dobře funguje palivo v nízkých teplotách definuje vlastnosti toku za studena. U paliv s nízkou tekutostí při nízkých teplotách dochází k tuhnutí a následně nedochází ke vznícení paliva. Tento parametr je stavován třemi analýzami, a to CFPP – filtrovatelnost, CP – bod zákalu, PP – bod tuhnutí. Bod vzplanutí určuje nejnižší teplotu při, které dojde ke vzplanutí par vzorku. Stanovování bodu vzplanutí je důležité především pro skladování a přepravu paliva. Jak udává norma ASTM D9751 vzplanutí by mělo mít minimálně 50°C. Měření viskozity dieselu se provádí při 40°C. Stanovení viskozity je důležité z toho hlediska, jelikož je to vlastnost, která rozhoduje o správném rozprášení paliva. Pokud je hodnota příliš vysoká vede to ke špatnému rozstříkávání paliva a následně může dojít až k poškození motoru (Kumar et al. 2022).

3.2.5 Automobilový benzín

Označuje se jako směs hořlavých uhlovodíků získaných z rafinace ropy. Benzín je těkavý a hořlavý. Benzíny můžeme rozdělit na automobilové, letecké a technické. Technické benzíny používáme jako benzínová rozpouštědla nebo ředidla. Jeho největší uplatnění je v jako palivo v zážehových motorech. Vzhledem k nynější situaci se znečištěním životního prostředí došlo k úpravám norem. Ty například zakazují obsah tetraethylolova v benzínech, redukují maximální množství síry nebo olefinů a dalších látek. V rafinériích se benzín vyráběn z látek z různých chemických procesů – destilace ropy, izomerace, alkylace, FCC – fluidní katalytické krakování, termické krakování, hydrokrakování, katalytické reformování, katalytické polymerace (Blažek & Rábl 2006; Hsu & Robinson 2017b).

Tlak par, oktanové číslo, obsah síry a stabilita pro skladování to jsou parametry, které jsou sledovány pro správné fungování motoru. OČ neboli oktanové číslo vyjadřuje odolnost směsi paliva ve směsi se vzduchem pro samozápalu při kompresi ve válci motoru. Oktanové číslo může nabývat hodnot od 0-100. Tyto hodnoty byly určeny pomocí dvou uhlovodíků a to izooktanu (OČ = 100) a n-heptanu (OČ = 0). n-Heptan specifikuje látky velmi náchylné ke klepání motoru, zatím co izooktan zastupuje látky, které nejsou téměř náchylné ke klepání motoru. Reideův tlak par udává snadnost startování zážehového motoru s palivem. Hlavní heteoatomy vyskytující se v ropě jsou síra, kyslík a dusík. Obsah síry bývá až 10krát větší než obsah dusíku a kyslíku. Při spalování benzínu v motorech dochází také ke spalování síry, ta se uvolňuje jako SO_x. Tyto látky se mísí s přízemním ozonem a dochází ke vzniku kyselých dešťů. Během skladování benzínu může docházet k jeho znehodnocování a vysrážení nežádoucích látek, proto stanovujeme oxidační stabilitu benzínu. Hodnota oxidační stability by měla být minimálně 360 minut, jak je stanoveno v normě ČSN EN 228 (Blažek & Rábl 2006; Hsu & Robinson 2017b).

4 Legislativa

Kapitola č. 4 je věnována legislativě pohonných hmot v rámci Směrnice Evropské Unie, Zákonu č. 311/2006 Sb. a Vyhlášce č.133/2010 Sb.. Dále jsou vysvětleny normy, kde jsou vyobrazeny klíčové parametry pro jakost paliv.

4.1 Směrnice 2018/2001/EU

V prosinci 2018 byla přijata nová směrnice o energii z obnovitelných zdrojů 2018/2001/EU jako součást balíčku Čistá energie pro všechny Evropany. Cílem této směrnice je udržet EU jako globálního lídra v oblasti obnovitelných zdrojů energie a pomoci jí dosáhnout svých závazků podle Pařížské dohody týkající se snižování emisí. Pařížská dohoda zcela nahradila Kjótský protokol z roku 1997. Cílem Pařížské dohody je dosáhnout do roku 2050 klimatické neutrality (Evropská komise 2018; Consilium Europa 2021).

Tato směrnice stanoví nový závazný cíl pro energii z obnovitelných zdrojů do roku 2030 ve výši alespoň 32 % s možností jeho revidování směrem nahoru do roku 2023. Cíl je pokračováním dřívějšího cíle 20 %, který byl stanoven do roku 2020. Směrnice dále zavádí nová opatření pro různá odvětví hospodářství, zejména v oblasti vytápění a chlazení a dopravy. Tyto opatření zahrnují například zvýšený 14% cíl pro podíl obnovitelných paliv v dopravě do roku 2030. Směrnice také umožňuje občanům hrát aktivní roli v rozvoji obnovitelných zdrojů energie, například tím, že umožní komunitám vlastnit a spotřebovávat obnovitelnou energii. Kromě toho stanoví směrnice posílená kritéria pro zajištění udržitelnosti bioenergie (Evropská komise 2018).

V květnu 2022 byla navržena revize a plán REPowerEU, který se snaží urychlit zavádění a urychluje povolovací procesy pro obnovitelné zdroje energie v Evropské Unii. Tento plán vznikl v návaznosti s ruskou invazí na Ukrajinu. Plán REPowerEU na snížení závislosti na ruských fosilních palivech je založen na diverzifikaci, ukládání energie, zrychlení čisté energie

. Jako krátkodobá opatření má v úmyslu zvýšit produkci biometanu a ušetřit tak za dovoz plynu, urychlit zavádění projektů solární a větrné energie, schválení prvních vodíkových projektů po celé Evropské Unii. Posílení průmyslové dekarbonizace, investice do integrované a přizpůsobené sítě elektrické a plynárenské infrastruktury nebo například zvýšení cíle pro obnovitelné zdroje na 45% pro rok 2030 se řadí mezi střednědobá opatření, která mají být dokončena do roku 2027 (Evropská komise 2022).

4.2 Zákon č. 311/2006 Sb.: Zákon o pohonných hmotách

Zákon o pohonných hmotách a čerpacích stanicích pohonných hmot nabyl účinnosti 1. září 2006. Zákon vymezuje pojmy jako například pohonné hmoty. Termínem pohonné hmoty tento zákon označuje motorovou naftu, motorový benzin, směsné palivo a alternativní palivo. Jako pohonnou hmotou nejsou označovány kapalná aditiva, která jsou povinnou součástí paliv pro správný provoz vozidla (Zákon č. 311/2006). „*Alternativním palivem palivo nebo zdroj energie, které slouží alespoň zčásti jako náhrada zdrojů fosilní ropy v dodávkách energie pro dopravu a které mají potenciál přispět k její dekarbonizaci a zvýšit environmentální výkonnost odvětví dopravy; alternativním palivem je zejména biopalivo nebo jiné palivo z obnovitelných zdrojů, syntetické a parafinické palivo, stlačený zemní plyn včetně biometanu, zkapalněný zemní plyn včetně biometanu, zkapalněný ropný plyn, elektřina a vodík.*“ (Zákon č. 311/2006).

Dále zákon udává provozovatelům čerpacích stanic podávat souhrnnou zprávu o složení jednotlivých druhů a množství prodaných pohonných hmot za předchozí kalendářní rok nejpozději do 28. února. Zákon dále udává povinnost České obchodní inspekci kontrolovat jakost a složení paliv u distributorů, dovozců, provozovatelů čerpacích stanic, ale také kontrolovat i během přepravy. Pokud se provozovatel čerpacích stanic dopustí přestupku například prodá nebo umístí do skladovací nádrže palivo, které neodpovídá požadavkům na pohonné hmoty dopustí se přestupku. Pokud dojde k prodeji motorového benzínu s obsahem olova výše přestupku je zákonem stanovena až na 5 000 000 Kč (Zákon č. 311/2006).

4.3 Vyhláška č. 113/2010 Sb.: Vyhláška o jakosti a evidenci pohonných hmot

Vyhláška č. 113/2010 Sb. vymezuje pojmy, jakost a sledování pohonných hmot. Sledování jakosti probíhá pomocí pravidelných odběrů. Odběry probíhají ve všech fázích – výroba, výdej, skladování a prodej paliva. Všechny odběry vzorků probíhají v souladu s českými státními normami. Při každém odběru se sepisuje protokol o odběru pohonné hmoty, ten musí obsahovat – evidenční číslo protokolu, označení kontrolované osoby, datum, čas a čas odběru vzorku, označení výdejního stojanu, druh pohonné hmoty a další. Analýzy odebraných vzorků provádí akreditované osoby. Dle vyhlášky je sledovaná jakost paliv hodnocena podle norem, například pro motorovou naftu je to norma ČSN EN 590, pro automobilový benzin ČSN EN 228, pro směsná motorová paliva ČSN 65 6508 atd. České státní normy budou v dalších podkapitolách upřesněny (Vyhláška č. 113/2010 Sb.).

4.4 ČSN EN 15940: Motorová paliva – Parafinické motorové nafty získané syntézou nebo hydrogenací – Technické požadavky a metody zkoušení

Tato evropská norma udává metody zkoušení a technické požadavky dodávaných a prodávaných parafinických motorových naft s obsahem do 7 %(V/V) FAME, které byly získány syntézou nebo hydrogenacími procesy. Norma definuje dvě třídy parafinické motorové nafty, a to třída A s vysokým cetanovým číslem a třída B a normálním cetanovým číslem (ČSN EN 15940 2016).

Tab. 3 - Parametry pro parafinické motorové nafty dle ČSN EN 15940 (ČSN EN 15940 2016)

Parametr	Jednotka	Mezní hodnoty třídy A		Mezní hodnoty třídy B	
		min	max	min	max
Cetanové číslo	-	70,0	-	51,0	-
Hustota při 15 °C	kg/m ³	765,0	800,0	780,0	810,0
Bod vzplanutí	°C	nad 55	-	nad 55	-
Viskozita při 40 °C	mm ² /s	2,0	4,5	2,0	4,5
Destilační zkouška					
při 250 °C předestiluje	% (V/V)	-	<65	-	<65
při 350 °C předestiluje	% (V/V)	85,0	-	85,0	-
95 % (V/V) předestiluje při	°C	-	360,0	-	360,0
Mazivost	µm	-	460,0	-	460,0
Obsah FAME	% (V/V)	-	7,0	-	7,0
Obsah manganu	mg/l	-	2,0	-	2,0
Celkový obsah aromátů	% (m/m)	-	1,1	-	1,1
Obsah síry	mg/kg	-	5,0	-	5,0
Karbonizační zbytek	% (m/m)	-	0,3	-	0,3
Obsah popela	% (m/m)	-	0,01	-	0,01
Obsah vody	mg/kg	-	200,0	-	200,0
Celkový obsah nečistot	mg/kg	-	24,0	-	24,0
Korozivní působení na měď	stupeň koroze	třída 1		třída 1	
Oxidační stabilita	g/cm ³	-	25,0	-	25,0
	h	20,0	-	20,0	-

4.5 ČSN EN 590: Motorová paliva – Motorové nafty – Technické požadavky a metody zkoušení

Na českém trhu je k dostání motorová nafta vyráběná a dodávaná v souladu s evropskými normami a s požadavky automobilového průmyslu. Motorové nafty se využívají v motorových vozidlech se vznětovými motory, které jsou vhodné pro užívání motorové nafty s obsahem methylesterů mastných kyselin až do výše 7 %. Česká obchodní inspekce zajišťuje monitoring její kvality a kontrolami dosvědčuje vynikající úroveň jakosti. Norma ČSN

EN 590 udává rozsahy hodnot klíčových parametrů, které jsou závazné a klíčové pro motorové nafty, dále udává metody měření tohoto parametrů (ČAPPO 2021).

Motorová nafta je rozdělena do tří tříd, a to B,D a F. Nafta třídy B je označovaná jako letní nafta, třída F je zimní nafta a třída D je jaro/podzim. Dále máme ještě motorovou naftu třídy 2 pro arktické klima. Arktická nafta se od nafty tř. F v zimní kvalitě liší nižším bodem teploty vylučování parafínů na -22 °C a nižším bodem filtrovatelnosti na -32 °C. Tato nafta umožňuje bezproblémové fungování diesellových motorů v extrémních klimatických podmínkách. V tabulce č. 3 je zobrazen výčet klíčových specifikací pro motorovou naftu dle ČSN EN 590 (ORLEN Unipetrol 2023).

Tab. 4 - Parametry motorové nafty dle ČSN EN 590 (ČSN EN 590 2022)

Specifikace	Jednotky	Třída B	Třída D	Třída F	Třída 2
Časové rozmezí pro expedici		15.4. - 30.9.	1.10. - 15.11.	16.11. - 28.02.	
			1.3. - 14.4.		
Filtrovatelnost (CFPP)	°C	0	-10	-20	
Bod zákalu (CP)	°C	-	-	-	
Hustota při 15 °C	kg/m ³	820–845	820–845	820–845	
Cetanové číslo, min.	-	51	51	51	
Cetanový index, min.	-	46	46	46	
Destilační zkouška					
- při 250 °C předdestiluje	% obj	<65	<65	<65	
- při 350 °C předdestiluje	% obj	85	85	85	
- 95 % (V/V) předdestiluje při °C		360	360	360	
Viskozita při 40 °C	mm ² /s	2 - 4,5	2 - 4,5	2 - 4,5	
Bod vzplanutí	°C	nad 55	nad 55	nad 55	
Obsah síry	mg/kg	10	10	10	
Obsah vody	%	0,02	0,02	0,02	
Celkový obsah nečistot	mg/kg	24	24	24	
Obsah popela	%	0,01	0,01	0,01	
Oxidační stabilita	g/m ³	25	25	25	
	h, min.	20	20	20	
Mazivost	μm	460	460	460	
Obsah FAME	%V/V	7	7	7	
Hustota při 15 °C	kg/m ³				800–840
Cetanové číslo, min.					51
Cetanový index, min.					46
Filtrovatelnost	°C				-32
Bod zákalu	°C				-22
Destilační zkouška					
- při 180 °C předdestiluje	% obj				10
- při 340 °C předdestiluje	% obj				95
Viskozita při 40 °C	mm ² /s				1,5 - 4

4.6 ČSN EN 228: Motorová paliva – Bezolovnaté automobilové benziny – Technické požadavky a metody zkoušení

Norma stanovuje technické požadavky na kvalitu bezolovnatých benzinů pro automobily, dále určuje metody jejich zkoušení. Norma ČSN EN 228 rozlišuje dva druhy bezolovnatých automobilových benzinů – první druh je určen pro starší vozidla, která nejsou schopna používat bezolovnatý benzin s vysokým obsahem biopaliv, s maximálním obsahem kyslíku 2,7% a maximálním obsahem etanolu 5,0%, druhý druh je automobilový benzin s maximálním obsahem kyslíku 3,7% a maximálním přídatkem etanolu 10% (ČAPPO 2021).

Benziny se podle normy dále rozdělují podle obsahu oktanového čísla: Natural 91 s oktanovým číslem 91, v České republice se již neprodává, Natural 95 s oktanovým číslem 95 a Natural 98 Super Plus, tento benzin má oktanové číslo 98. Označení automobilových benzinů se určeno obsahem bioetanolu – E5, E10 a E85. Písmeno E vyjadřuje etanol a číslo za ním vyznačuje maximální procentuální podíl bioetanolu (ČAPPO 2021).

V tabulce č. 2 jsou zobrazeny všechny klíčové parametry jakosti automobilových benzinů dle ČSN EN 228.

Tab. 5 - Parametry automobilového benzínu dle ČSN EN 228 (ČSN EN 228 2018)

		max 3,7 % hm. kyslíku		max. 2,7 % hm. kyslíku	
		BA95		BA 95	
Typ benzínu bezsirný		Super E10		Super E5	
Ukazatel jakosti	jednotky	min.	max.	min	max
Hustota při 15 °C	kg/m ³	720	775	720	775
Tlak par					
- léto	kPa	45	60	45	60
Destilace					
E70°C					
- léto	%V/V	22	50	20	48
E100°C	%V/V	46	72	46	71
E150°C	%V/V	75		75	
Konec destilace	°C		210		210
Destilační zbytek	%V/V		2		2

4.7 ČSN EN 14214: Motorová paliva – Methylestery mastných kyselin (FAME) pro vznětové motory – Technické požadavky a metody zkoušení

Tato norma se vztahuje na výrobu, testování a dodávání methylesterů řepkového oleje (MEŘO), které jsou používány jako palivo pro vznětové motory po dohodě s výrobcem motorů. Tyto methylestery jsou ekologické a biologicky odbouratelné s biologickou odbouratelností větší než 98 % v průběhu 21 dnů. Výroba MEŘO zahrnuje reesterifikaci řepkového oleje s methylalkoholem a mohou být doplněny přísadami pro zlepšení kvality. MEŘO se destilují při teplotách mezi 150 °C až 360 °C. FAME je využíváno jako aditivum do motorových naft. Jako příměs do motorových naft je MEŘO přidáváno maximálně do 7 % objemových (ČAPPO 2021).

4.8 ČSN 65 6508: Motorová paliva – Směsné motorové nafty obsahující FAME (MEŘO) – Technické požadavky a metody zkoušení

Norma ČSN 65 6508 stanovuje požadavky na kvalitu a testovací metody pro směsné motorové nafty obsahující MEŘO, které se vyrábějí, dovážejí, expedují a prodávají v tuzemsku. Směsné motorové nafty se vyrábějí jednoduchým smísením motorové nafty pro mírné klima podle ČSN EN 590 a MEŘO podle ČSN 65 6507 nebo ČSN EN 14 214 (které nahrazují ČSN 65 6507) (ČAPPO 2021).

Často se pro směsné motorové nafty používá nesprávný název "bionafta" (bionafta druhé generace, biodiesel atp.). Nicméně, v souladu s obecně platnou legislativou a názvoslovím se termín "bionafta" používá pouze pro čistý methylester řepkového oleje (resp. Methyl – estery vyšších mastných kyselin) podle ČSN 65 6507, jak v tuzemsku, tak i v zahraničí. Tato norma udává metody zkoušení a požadavky na kvalitu směsné motorové nafty s obsahem biosložky min 30% (ČAPPO 2021).

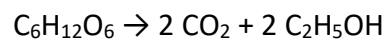
5 Alternativní paliva

5.1 Biopaliva 1. generace

Bioetanol, bionafta nebo bioplyn se řadí do biopaliv 1. generace. Tato biopaliva jsou vyráběná z plodin obsahující vysoký obsah sacharidů jako jsou disacharidy nebo polysacharidy. Používané suroviny můžeme rozdělit do tří kategorií (Naik et al. 2010):

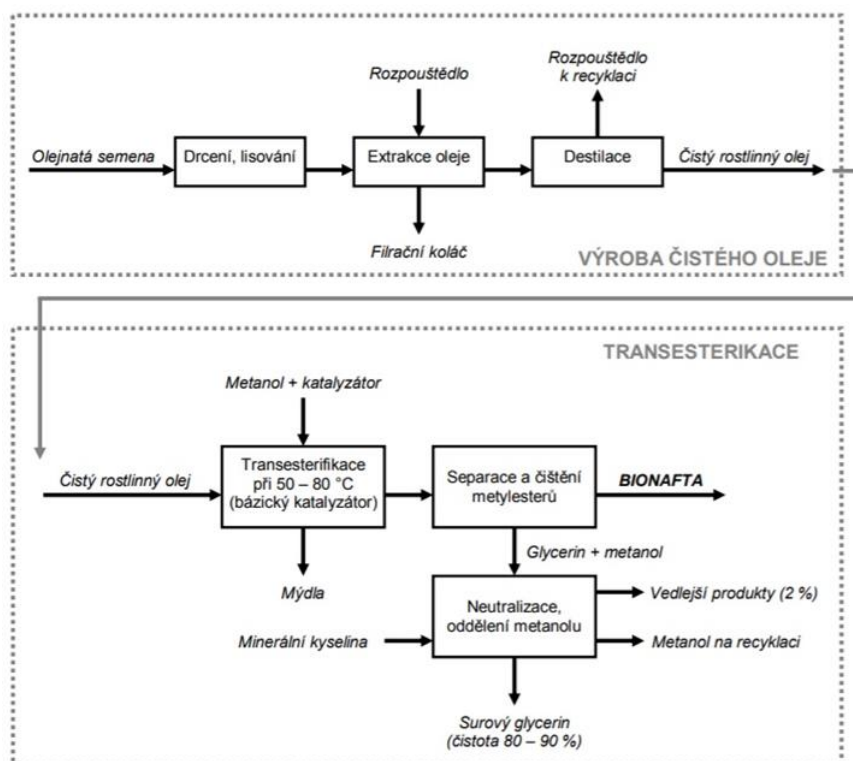
- a) Suroviny obsahující sacharidy: cukrová třtina, cukrová řepa atd.;
- b) Suroviny obsahující polysacharidy: obilí, kukuřice, brambory;
- c) Celulózová biomasa: dřevo a dřevěný odpad, zemědělské zbytky.

Samotná výroba bioetanolu 1. generace začíná úpravou vstupní suroviny, a to drcením a extrakce cukrů nebo mletím. Hned po prvním kroku dojde ke vzniku vedlejších produktů, které jsou dále využívány například na silážování nebo jako hnojivo. Hlavním krokem je samotná fermentace. Ve fermentoru probíhá proces přeměny glukózy na bioetanol a CO₂ (Hromádko et al. 2010b).



Posledním krokem ve výrobě je destilace a dehydratace. Konečný produkt je rafinovaný etanol tvořený 95,5 % etanolem a 4,5% vody. Voda je zde nežádoucí, proto se provádí dehydratace pomocí molekulových sít. Při výrobě ze surovin obsahující polysacharidy dochází k ohřevu plodiny, kde zrna polysacharidu nabobtnají a získají specifickou konzistenci (Hromádko et al. 2010b).

Výroba bionafty začala již před více jak 100 lety, a to díky Rudolfovi Dieselovi. Ten používal rostlinný olej jako pohonné hmoty do motoru. Pro výrobu se dají použít rostlinné oleje, živočišné tuky nebo také nevyužité odpadní oleje. Nejobvyklejší výrobou bionafty je procesem transesterifikace. Na obrázku č. 4 je znázorněno blokové schéma výroby bionafty. U transesterifikace dochází k přeměně olejů s metanolem, který se zde nachází v přebytku, výstupem z reakce je FAME neboli fatty acid methylester a jako vedlejší produkt je zde glycerol (Zhang et al. 2003).



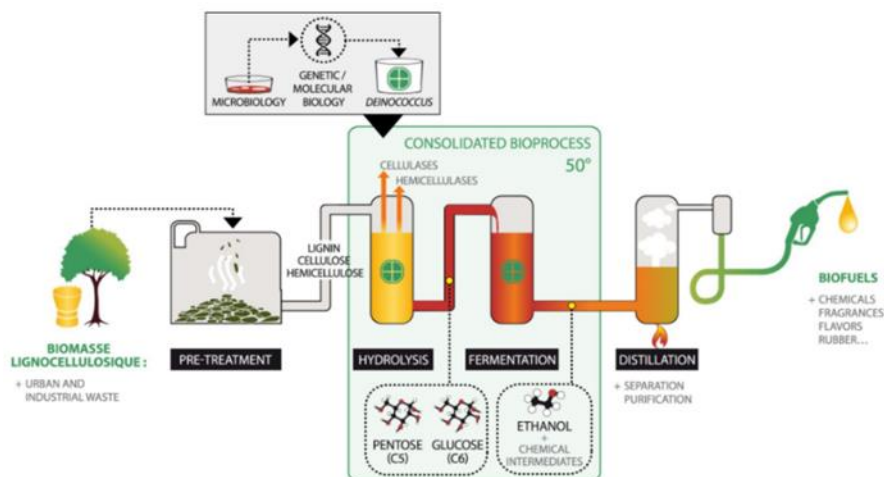
Obr. 4 - Blokové schéma výroby bionafty (Šebor Gustav et al. 2006)

5.2 Biopaliva 2. generace

Rozdílem 1. a 2. generace biopaliv je zásadní ve vstupní surovině. První generace používá především potravinářskou biomasu, což mohlo způsobit vznik potravinové krize. Pro větší produkci biopaliv by došlo by k vytlačení potravin z polí a ovlivnění cen potravin. Proto se pro biopaliva druhé generace používá nepotravinářská biomasa. Do této skupiny se řadí zbytky ze zemědělství, lesnictví, což je například seno, sláma, rostlinné odpady nebo těžební zbytky (ČT24 2008; Hromádko et al. 2010a).

Bioetanol vyráběný z lignocelulóзовé biomasy a syntetickou motorovou naftu vzniklou Fischer-Tropschovou syntézou řadíme mezi biopaliva 2. generace (Hromádko et al. 2010a).

Výroba bioetanolu druhé generace začíná opět předúpravou suroviny, což je zde hlavně dřevěná štěpka nebo sláma. Díky tomuto kroku dochází k narušení struktury suroviny a následnému působení enzymů. Následuje napařování suroviny, kde při 170-200 °C vzniká výluh celulózy. Následně dochází k narušení vodíkových vazeb celulózy, poté je možnost jejího rozložení na cukry rozpustné ve vodě a proces pokračuje do fáze fermentace. Po fermentaci následuje destilace, ze které vychází výsledný produkt bioetanol (Hromádko et al. 2011). Blokové schéma výroby bioetanolu druhé generace znázorňuje obrázek č. 5 (Paul Vande Cruys 2021).



Obr. 5 - Blokové schéma výroby bioetanolu 2. generace (Paul Vande Cruys 2021)

5.3 Biopaliva 3. generace

Třetí generace se opět odlišuje surovinou na vstupu do procesu, používá se řasová biomasa. Řasy mají různé podmínky pro pěstování. Například autotrofní řasy vyžadují anorganické sloučeniny, soli a zdroj světelné energie. Naopak heterotrofní řasy vyžadují organické sloučeniny a živiny jako zdroj energie (Lee & Lavoie 2013; Behera et al. 2015; Chowdhury & Loganathan 2019).

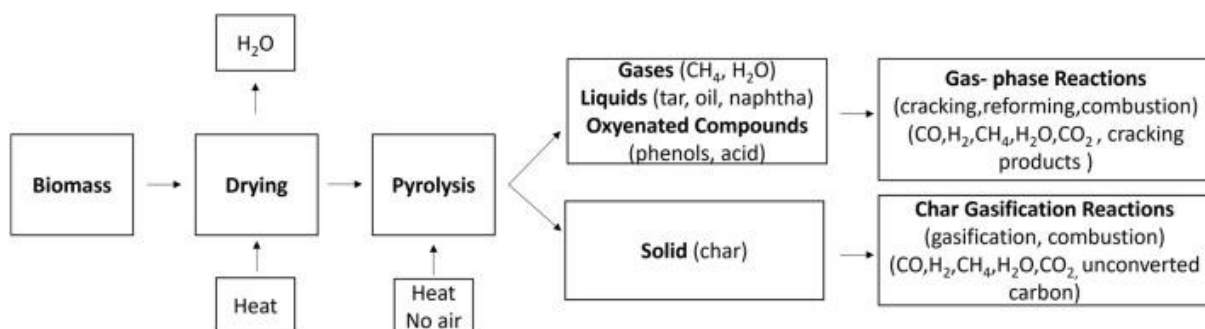
Pěstování biomasy z mikrořas má své výhody a nevýhody. Mezi nevýhody patří vysoké náklady na pěstování a sklizeň. Výhod biomasy z mikrořas je mnoho, například mají schopnost růstu po celý rok, nespotřebuje se mnoho vody při pěstování, nevyžadují žádné herbicidy nebo pesticidy, a mnoho dalších (Behera et al. 2015).

Výroba bionafty z řasové biomasy probíhá v těchto krocích – sklizeň a sušení mikrořas, těžba oleje a transesterifikace. Pro tuto výrobu se používají tyto druhy řas – *Kirchneriella lunaris*, *Ankistrodesmus fusiformis*, *Chlamydocapsa bacillus* a *Ankistrodesmus falcatus*. Sklizeň mikrořas vyžaduje větší energii, než je potřeba na sklizeň makrořas. Sklizeň zahrnuje několik procesů, a to filtraci, flokulaci, centrifugaci, frakcionaci pěny, sedimentaci a další procesy. Aby se zamezilo znehodnocení biomasy následuje další velmi důležitý krok, tím je sušení biomasy. Těžba oleje z biomasy probíhá buďto extrakcí mechanickou nebo na bázi rozpouštědel. Následuje transesterifikace, která probíhá pomocí alkoholu v přebytku, aby reakce byla rovnovážná. Aby vznikla bionafta musí být promývána vodou, aby se odstranil glycerol a metanol (Behera et al. 2015).

6 Zplyňování

Zplyňování je pokládáno za jeden z nejlepších procesů získávání energie z biomasy produkcí syntézního plynu. Je to termochemická přeměna transformující uhlíkatý pevné materiály na plynný produkt také nazývaný syngas. Zplyňování se skládá ze 4 fází, a to sušení, pyrolýza, spalování a redukce. V první fázi dochází k odpařování sloučenin s nízkou teplotou varu při teplotě 100°C. Jedná se o endotermický proces a dochází zde ke snížení vlhkosti

v biomase. Samotná pyrolýza probíhá bez přístupu kyslíku a za teplot 125-500 °C, zde je termochemicky rozložena biomasa na těkavé formy včetně lehkých uhlovodíků, dehtů, pyrolýzní kapaliny, CO a CO₂. Spalování je exotermický proces, v této části dochází ke vstřikování zplyňovacího činidla. Poslední fáze je redukční nebo také bývá nazývána jako zplyňovací zóna. Zde reaguje materiál z procesu spalování s horkými plyny a je přeměněn na syntézní plyn. Obrázek č. 6 znázorňuje možné cesty zplyňování biomasy (Tezer et al. 2022).



Obr. 6 - Možné cesty zplyňování biomasy (Tezer et al. 2022)

Zplyňování může probíhat v různých typech reaktorů. Jako reaktory se používají s pevným ložem, fluidním ložem, reaktory s unášeným tokem nebo plazmové reaktory. K výrobě syngasu se používá oxidační neboli zplyňovací činidlo to reaguje spolu s pevným uhlíkem a těžšími uhlovodíky a převádí je na plyny jako je H₂ a CO. Nejvíce využívané činidlo je pára, ale byly používány i vzduch a kyslík nebo jejich kombinace. Všechny mají určité výhody nebo nevýhody. Zplyňování kyslíkem je často preferované činidlo z toho důvodu, že produkuje syntézní plyn s nejvyšší výhřevností. Zatím co náklady na zplyňování kyslíkem jsou drahé použití vzduchu pro proces není nijak nákladné. Ovšem obsah dusíku ve vzduchu negativně ovlivňuje výhřevnost. Parní zplyňování je nejvíce využívané jelikož produkuje syngas s vysokou výhřevností a má nízké provozní náklady (Tezer et al. 2022).

7 Fischer-Tropschova syntéza

Za vznikem F-T syntézy stojí Franz Fischer a Hans Tropsch z Kaiser Wilhelm Institut für Kohlenforschung v Mülheim. Tito dva němečtí vědci ve 20. století vynalezli syntézu spalování uhlí přeměnou na kapalné uhlovodíky. V roce 1925 byl tento proces patentován. Během druhé světové války došlo k významnému rozšíření F-T syntézy. První závod byl postaven v Německu v roce 1935. Výrobní kapacita kapalných paliv na bázi Fischer-Tropschovy syntézy dosáhla 600 kt/rok a to v 9 závodech. Ovšem v polovině 50. let začala „ropná éra“ a tato proces výroby kapalných uhlovodíků se ukázal jako neekonomický. Jako vstupní surovina pro výrobu syntézního plynu se využívalo uhlí a zemní plyn. Do budoucna se bude využívat biomasa (Guettel et al. 2008).

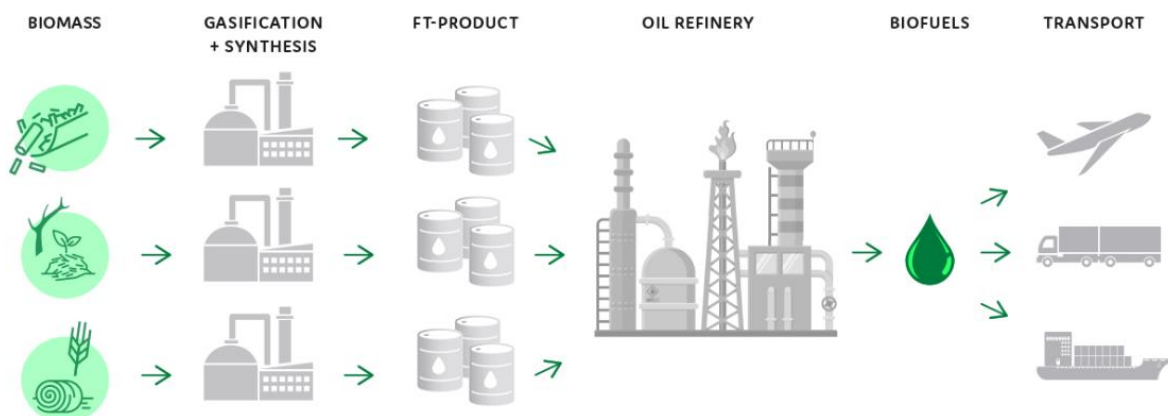
7.1 Proces výroby

Předpokladem je, že přeměna biomasy na kapalná paliva by měla snížit produkci CO₂ do ovzduší. Dále se předpokládá, že veškerý oxid uhličitý v procesu BtL – biomass to liquid, je následně recyklován fotosyntézou. Při použití biomasy jako zdroje pro výrobu 20% celkových kapalných paliv, pak by došlo se snížení emisí CO₂ o 15% (Martinelli et al. 2020a).

Proces Fischer-Tropschovy syntézy zahrnuje tyto čtyři kroky:

1. Přeprava, skladování, manipulace a předúprava biomasy
2. Zplyňování a čištění syntézního plynu
3. Fischer-Tropschova syntéza
4. Rozkladné procesy na výsledné produkty

Vstupní biomasa je v prvním kroku Fischer-Tropschovy syntézy mechanicky upravována. Následně je přeměněna pomocí zplyňovače na syntézní plyn – CO + H₂, Zplyňování probíhá za teploty 700–800 °C a tlaku 1-3 bar. Jako zařízení se používá zplyňovač s dvojitým fluidním ložem. Ve vzniklém plynu jsou obsaženy nečistoty jako jsou dehet, popel, uhlovodíky, amoniak a síru. Jelikož je FT syntéza velmi citlivá na výskyt těchto nečistot je v procesu zařazeno čištění syntézního plynu. Čištění probíhá filtrací při 350–500 °C. Obsažený dehet je složen z lehkých a polyaromatických uhlovodíků, tyto látky musí být přeměny na oxid uhelnatý a vodík. K této přeměně dochází pomocí parního reformování. V tomto kroku je teplota vysoká kolem 900 °C, z toho důvodu, že pokud by teploty byly nižší docházelo by k otrávení katalyzátoru. Vysoké teploty přispívají k tvorbě koksu, tím se částečně zamezuje přidáním malého proudu kyslíku do reaktoru. Další čistící proces syntézního plynu zahrnuje odstranění síry. Síra v plynu je katalytickým jedem, který se odstraňuje na hodnotu 1 ppm v absorpčních reaktorech s pevným nebo pohyblivým ložem. Jako sorbent se využívá ZnO nebo aktivní uhlí. Samotná Fischer-Tropschova syntéza se provádí v katalytickém reaktoru, kde dochází k přeměně syntézního plynu na uhlovodíky. Syntéza probíhá při teplotách 220–350 °C a tlaku 2-3 MPa. Je to exotermní reakce, která probíhá na povrchu katalyzátoru. Posledním krokem je přeměna na finální produkty. Schéma výroby je zpracováno na obrázku č. 7 (Hromádka et al. 2010a; Peer et al. 2013; Comsyn 2022).



Obr. 7 - Schéma procesu Fischer-Tropschovy syntézy (Comsyn 2022)

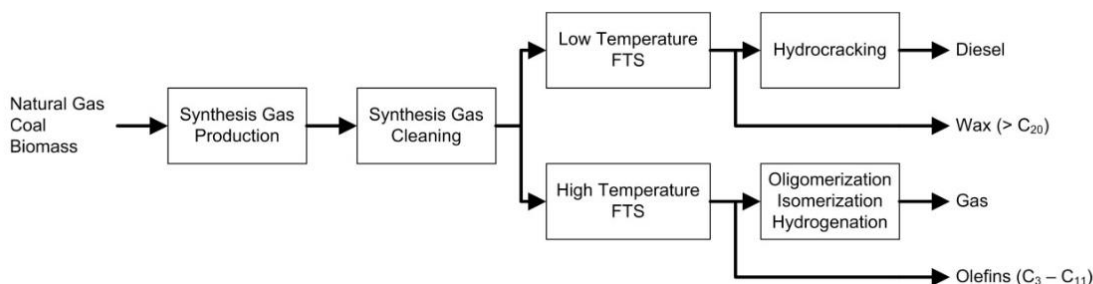
F-T syntéza probíhá dvěma způsoby, a to nízkoteplotní a vysokoteplotní proces. Tyto dva procesy jsou více rozvedeny v textu níže (Hromádko et al. 2010a; Peer et al. 2013; Comsyn 2022).

Nízkoteplotní Fischer-Tropschova syntéza

Proces nízkoteplotní FT syntézy (LTFT) probíhá v rozmezí teplot 200-250 °C a může využívat kobaltové nebo železné katalyzátory. Tento proces vytváří systém plyn-kapalina-pevná látka, který produkuje vosky nebo diesellové frakce. Pro tento proces se využívají reaktory trubkové s pevným ložem nebo více účinné suspenzní reaktory. (van de Loosdrecht et al. 2013).

Vysokoteplotní Fischer-Tropschova syntéza

High Temperature Fischer Tropsch (HTFT) je provozována při teplotách mezi 320 až 350 °C a produkuje produkty v plynné fázi téměř bez kapalné fáze. Proces probíhá v reaktorech s fluidním ložem nebo s cirkulačním ložem. Kobaltové katalyzátory při těchto teplotách produkují především metan, což je nežádoucí, a proto se zde využívají pouze železné katalyzátory. Pro tento proces se používají výhradně tavené Fe katalyzátory, které musí být pevné a odolné kvůli náročnosti procesu. Používají se výhradně tavené Fe katalyzátory, jelikož je zde kladen důraz na pevnost částic vzhledem k mechanické náročnosti procesu. Vysokoteplotní FT syntézou se vyrábí především benzínové frakce jak je jasně vidět na obrázku č. 8 (van de Loosdrecht et al. 2013).



Obr. 8 - Schéma procesu Fischer-Tropsovy syntézy (Guettel et al. 2008)

7.2 Reaktory FT syntézy

Přeměna syntézního plynu na palivo se odehrává v reaktorech. Správná konfigurace reaktoru a parametrů procesu je důležitá pro maximalizaci efektivity a dosažení požadované selektivity produktu. Jelikož FT syntéza je velmi exotermní je důležité dobře zaopatřit odvod tepla. Vysoké reakční teploty způsobují vyšší produkci metanu, ukládání uhlíku a deaktivaci katalyzátoru. Níže jsou popsány používané reaktory pro FT syntézu (Martinelli et al. 2020a).

Reaktory s pevným ložem

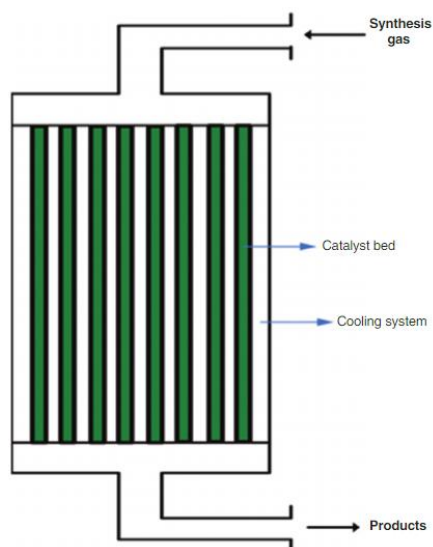
První reaktor v pevném ložem byl zkonstruován v roce 1935. Tento reaktor byl složen ze tří sekcí, které byly vertikálně odděleny plechy a skrz plechy byly horizontálně umístěny chladicí trubky. Volné místo mezi chladicími trubkami a plechy bylo využíváno pro plnění katalyzátorem. Důležitou předností reaktorů s pevným ložem je postradatelnost další sekce separace katalyzátoru. Naopak nevýhodou je odvod vznikajícího tepla při FT syntéze. Vyřešením tohoto problému dalo za vznik dalšímu reaktoru a to multi-trubkovému typu (Saeidi et al. 2014).

SBCR – kalové bublinové kolony

Kölbel a Ackermann vyvinuli v roce 1938 proces nízkoteplotní suspenzní fáze Fischer-Tropschovy syntézy. Tato technologie dosáhla maximální produkce až 11,5 tun uhlovodíků za den. U tohoto typu je syngas přiváděn zespodu do reaktoru, kde se mísí spolu s katalyzátorem. Vzniklé teplo je odvádělo chladicími trubicemi. V bublinové koloně dochází k homogennímu proudění suspenzní kapaliny. Plynná fáze se v homogenním proudění vyskytuje ve formě malých bublinek. Kapalné produkty a katalyzátor jsou odváděny horní částí reaktoru. Z druhé strany je na dno přiváděn čerstvý katalyzátor, což znamená, že reaktor je v souproutém režimu. Hlavní nevýhodou SBCR byla separace produktu od katalyzátoru. Kvůli průniku katalyzátoru docházelo k poklesu aktivity (Saeidi et al. 2014; Martinelli et al. 2020a).

Multi-trubkový reaktor

Tento typ reaktoru je tzv. upgradem reaktoru s pevným ložem. Jelikož hlavní problém u reaktoru s pevným ložem je s odvodem vzniklého tepla. To dalo za vznik novému typu, kdy se použije několik trubek místo jedné a mezi ně se naistaluje chladicí systém. Lože katalyzátoru jsou umístěna uvnitř trubky. Syngas se zde přiváděn shora. Proud syntézního plynu probíhá v režimu pístového toku. Současně dochází k cirkulaci vody v plášti reaktoru. Při tomto procesu dochází k udržení konstantní teploty reaktoru. Reaktor je znázorněn na obrázku č. 9 (Saeidi et al. 2014).



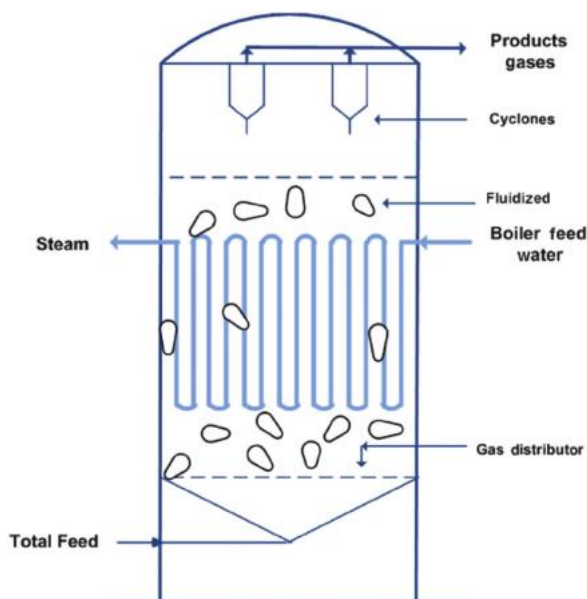
Obr. 9 - Multi-trubkový reaktor (Saeidi et al. 2014)

CFB – Cirkulační fluidní reaktory

Reaktory s fluidním ložem mají velké využití, například při zplyňování uhlík, katalytickém krakování uhlovodíků nebo při Fischer-Tropschově syntéze. V Sasolu dříve využívali cirkulační fluidní reaktory, ty však nahradily reaktory s pevným ložem. Negativem u tohoto reaktoru je nutné k dosažení vysoké produktivity použití vysoké teploty. Tento reaktor pracuje při teplotě 340 °C a tlakem 2MPa. Vysoké teploty vylučují použití běžných katalyzátorů, ty mají velký povrch a docházelo by k otěru vzhledem k podmínkám. Z toho důvodu se používají katalyzátory s nižší povrchovou plochou, která je odolná proti otěru. Reaktor obsahuje dvě fáze katalyzátoru, které se pohybují směrem dolů, kde se míchají se syntézním plynem. Katalyzátor přechází z pevné fáze na plynnou. Následně vzniklá směs je vedena širší trubkou vzhůru (Saeidi et al. 2014; Martinelli et al. 2020a).

FFB – Pevné fluidní reaktory

Reaktory typu FFB pracují při teplotách 300 °C a tlaku nižším než 2 MPa. Tyto reaktory jsou využívány pro vysokoteplotní syntézu Fischer-Tropschova procesu. Oproti reaktorům typu CFB mají FFB reaktory o 40 % nižší náklady na výstavbu. Navzdory stejné kapacitě jsou mnohem menší a mají také nižší spotřebu katalyzátoru. Schéma reaktoru je na obrázku č. 10 (Saeidi et al. 2014) .



Obr. 10 - Reaktor s fixním fluidním ložem (Saeidi et al. 2014)

7.3 Chemické procesy FT

Fischer-Tropschovu syntézu lze popsat jako tvorbu parafinických nebo olefinických řetězců. Hlavní reakce jsou polytermní a vysoce exotermní, tedy produkuje velké množství tepla. Během syntézy dochází ke vzniku alkanů a alkenů. Chemické reakce 1-3, zobrazené níže, znázorňují obecný průběh Fischer-Tropschovy syntézy (Mahmoudi et al. 2017).

- 1) Alkany: $nCO + (2n + 1) H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$
- 2) Alkeny: $nCO + 2nH_2 \rightarrow C_nH_{2n} + nH_2O$
- 3) Alkoholy: $nCO + 2nH_2 \rightarrow C_nH_{2n+1}OH + nH_2O$

Rovnice 1 ukazuje vznik alkanů během procesu. Alkany se řadí mezi nejvýhodnější produkty, jsou to především uhlovodíky s přímým řetězcem. U reakce 2 jsou výstupem alkeny, ty jsou však terciární. Z rovnice 3 je vidět, že přeměna syngasu v menší míře produkuje uhlovodíky obohacené o alkoholové skupiny. Tvorba metanu během procesu je nežádoucí, znázorňuje ji reakce 5. Jeho vyšší tvorba je zapříčiněna zvýšením teploty procesu, tedy řízení teploty reaktoru a odvod tepla exotermické reakce je významným aspektem u F-T reaktoru (van de Loosdrecht et al. 2013; Mahmoudi et al. 2017).

- 4) Tvorba metanu: $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$
- 5) WGS: $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$

Mezi další důležité reakce patří přeměna vodního plynu, u této reakce vzniká H_2O jako vedlejší produkt. Tato reakce se označuje jako WGS – water gas shift reaction. Obecným pravidlem je, pokud je přebytek H_2/CO tvoří se více H_2O jinak dochází ke vzniku CO_2 (van de Loosdrecht et al. 2013; Mahmoudi et al. 2017).

Povaha katalyzátoru je významným parametrem ovlivňující selektivitu a katalytickou aktivitu produktů. Mechanické vlastnosti, interakce kov-nosič, tepelná stabilita a poréznost nosiče mají vliv na samotnou reakci a přenos v procesu. Jako katalyzátory pro FT syntézu jsou nejvíce používány čtyři kovy, a to železo, kobalt, ruthenium, nikl. Ruthenium je nejaktivnějším kovem, ale jeho použití není praktické kvůli jeho vysoké ceně a malému množství (Martinelli et al. 2020b). Nikl též není využíván, a to z příliš velké produkce metanu. Nejpoužívanějšími katalyzátory jsou na bázi železa a kobaltu. Katalyzátory na bázi Fe jsou používány při procesu LTFT. Příprava probíhá precipitačními metodami. Příprava katalyzátorů pro vysokoteplotní procesy probíhá tavením magnetitu spolu s K₂O. Před aplikací jsou Fe katalyzátory redukovány H₂ při teplotě 400°C. Co katalyzátory jsou používány pouze v LTFT procesu, jelikož při vyšších teplotách vzniká nadbytek CH₄. Vysoká cena kobaltu nás nutí minimalizovat množství, ale dosahovat největší dostupné povrchové plochy kovu. Jako stabilní nosiče se používají Al₂O₃, SiO₂ nebo TiO₂ (Dry 2002).

7.4 Produkty FT

Existují dva typy Fischer-Tropschovy syntézy – nízkoteplotní (LTFT) a vysokoteplotní (HTFT), které produkují odpovídající typy syntetických produktů. Hlavními produkty procesu FT jsou lineární alkany a alkeny, voda, metan, uhlovodíky s rozvětvenými řetězci a oxygenáty. Syntetická ropa, stejně jako ropa přírodní, musí být dále zpracována rafinací, aby byla vhodná pro další použití (Klerk & Maitlis 2013).

Na základě použité technologie Fischer-Tropschova procesu se syntetická ropa vyskytuje ve třech skupenstvích: plynné, kapalné a v pevném skupenství. To je možné ze tří důvodů, zaprvé výsledné složení syntetické ropy závisí na technologii, provozních podmínkách procesu, druhu reaktoru a katalyzátoru. Druhým důvodem je negeologický původ syntetické ropy, což umožní přizpůsobení rafinace na výsledné konkrétní produkty. Posledním, třetím důvodem je složení produktu se následně mění a závisí na dalších separačních krocích technologie (Klerk & Maitlis 2013).

Tab. 6 - Obecné složení hlavních průmyslových typů syntetické ropy FT syntézou (Klerk & Maitlis 2013)

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

V tabulce 6 je vyobrazeno typické složení syntetické ropy. Složení a počet uhlovodíkových sloučenin nijak neurčuje danou technologii. Vyjma běžných produktů FT syntetická ropa obsahuje také některé uhlovodíky s rozvětveným řetězcem, především monomethyl- substituované alkany a alkeny, oxygenáty a aromatické uhlovodíky. Ze skupiny kyslíkatých látek je obsažen 1-alkanoly, dále bývají také obsaženy ketony, karboxylové kyseliny a aldehydy. Ve výsledných produktech se vyskytují n-parafíny, n-olefiny. Aromáty jsou vyráběny především vysokoteplotním druhem FT syntézy, proto můžeme vidět, že LTFT neobsahuje takřka žádné aromatické uhlovodíky. Obsažené aromáty jsou převážně monocyklické aromáty ve formě benzenu nebo toluenu. Ovšem dochází k tvorbě i polycyklických aromátů jako je například styren, ty se však tvoří jen ve velmi malých množstvích. Primární produkty kyslíkatých sloučenin jsou již známy, ovšem jako sekundární produkty vznikají estery a ketony, ty vznikají rozkladem karboxylové kyseliny. Syntetická ropa může obsahovat karboxyláty kovů, ty se objevují a základě agresivity karboxylových kyselin což může vést ke korozi zařízení a vyplavování katalyzátoru (Klerk 2008).

8 Cíl práce a metodika

Cílem práce bude stanovit chemické složení uhlovodíkových frakcí získaných hydrokrakováním produktů Fischer-Tropschovy syntézy a vyhodnotit možnosti jejich použití jako alternativních motorových paliv.

Metodika v této práci byla sestavena z těchto dílčích úkolů:

- Hydrokrakování Fischer-Tropschových produktů;
- Vyhodnocení experimentu hydrokrakování s cílem nejvyšší konverze do frakce motorové nafty;
- Komplexní analytické vyhodnocení vzniklých kapalných produktů a jeho charakteristika;

V rešeršní části diplomové práce jsou popsány technologie vhodné pro zpracování ropných produktů, které lze aplikovat i na biopaliva a alternativní paliva. Dále je zde přehled platné legislativy týkající se biopaliv a alternativních paliv a požadavků na kvalitu motorové nafty.

Praktická část práce se zaměřuje na získání Fischer-Tropschova destilačního řezu, aby odpovídal řezu fosilní motorové nafty. Pro dosažení tohoto cíle byla stanovena metoda. První metoda je katalytická hydroisomerace Fischer-Tropschova vosku, která by měla vést k transformaci vysokovroucích lineárních alkanů na středně vroucí linéární alkany, tedy frakci motorové nafty. Po provedení experimentu budou získané produkty porovnány se standardním fosilním produktem obdobné reakce. Cílem práce je porovnat vzniklé produkty s normou pro parafinické motorové nafty.

8.1 Přehled použitých chemikálií

Jako surovina byl použit bezsirný Fischer-Tropschův vosk (dále též FT produkt) v rozmezí uhlovodíků C_5-C_{86} .

FT produkty použité v tomto experimentu byly vyrobeny finským centrem technologického výzkumu VTT. Tyto produkty vznikly konverzí odpadního dřeva a slámy, které byly převedeny na syntézní plyn s převážujícím obsahem oxidu uhelnatého. Syntézní plyn byl očištěn od nežádoucích příměsí síry a dalších heteroatomů pomocí inovativní technologie membránové filtrace a následně byl konvertován pomocí nízkoteplotní Fischer-Tropschovy syntézy realizované v novém typu mikrostrukturovaného reaktoru dodaného německou společností INERATEC. Výsledkem je FT produkt.

Jeden z cílů tohoto projektu je standardizace kvality vyvíjených paliv odpovídajících normě ČSN EN 15940 a dalších možnostech jejich začlenění do stávající distribuční sítě pohonných hmot.

Během pokusu byly upotřebeny pomocné chemikálie:

- Vodík 98,5%
- Dusík 98%
- Cyklohexan p.a.
- Toluen p.a.

8.2 Experimentální pokus katalytického hydrokrakování

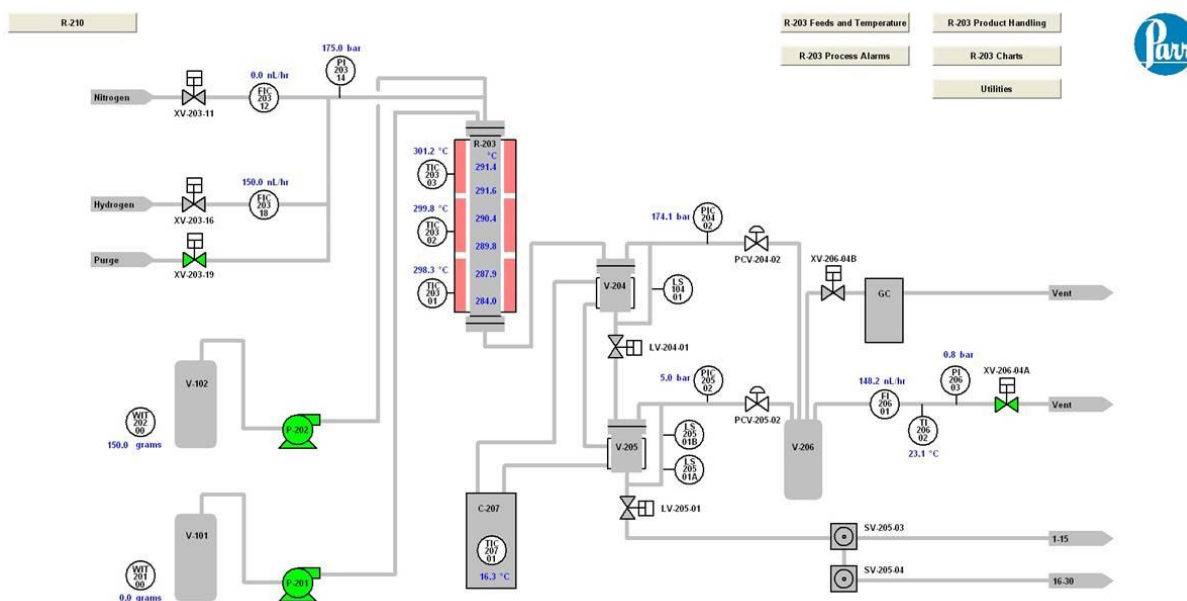
Cílem tohoto experimentálního pokusu bylo ověřit účinnost a dopad komerčního heterogenního katalyzátoru na FT produkty v souvislosti se sirným hydrokrakováním. Kvůli smluvnímu zákazu od výrobce katalyzátoru nebylo možné laboratorně potvrdit jeho přesné složení. V rámci experimentu bylo testováno osm různých teplot při stálém tlaku 14 MPa.

Tyto katalyzátory jsou určeny pro zpracování meziproduktů z termického a štěpného zpracování fosilních paliv. Je předpokládáno, že Fischer-Tropschova surovina bude obsahovat vysoké množství n-alkanů s vysokým bodem varu. Pokus byl proveden v laboratořích Unipetrol Výzkumně-vzdělávacího centra, a.s.. Tato práce se zaměřuje pouze na kapalné produkty. Minoritně vznikající plynné produkty nejsou vzhledem k zadání této práce hodnoceny.

8.2.1 Katalytické hydrokrakování

Provedení testování katalytického hydrokrakování se uskutečnilo na pilotní jednotce vyráběné českou firmou ZVU Engineering. Tato pilotní jednotka je vybavena průtočným trubkovým reaktorem s pevným katalytickým ložem, viz obrázek 11.

Obr. 11 - Schéma HCK reaktoru



Zdroj: Operační systém - Parr

Surovina byla přiváděna nástřikem pomocí pístového čerpadla ELDEX. Množství protékajícího vodíku bylo řízeno hmotnostně pomocí regulátoru BROOKS a tlak v reaktoru byl usměrňován regulátorem tlaku BRONKHORST. Parametry reaktoru jsou podrobně popsány v tabulce 7 V reaktoru je umístěna termotrubka s měřícími termosondami. Katalytické lože, oddělené od výstupu reaktoru fritou, bylo vyplněné směsí testovaného katalyzátoru zředěným SiC. Hlava reaktoru je vybavena elektrickým predehřevem.

Tab. 7 - Specifikace reaktoru R21

Označení pokusné aparatury	R21
Max. tlak zkuš./provoz [bar]	200/190
Vnitřní průměr reaktoru [mm]	30
Průměr termosondy [mm]	4
Délka reaktoru [mm]	920
Teplotní rozmez: [°C]	0-500
Média	H ₂ , N ₂ , CO, CO ₂
Průtok [l.hod⁻¹]	1-6000
Chlazení vstup/výstup	ne/ano
Ohřev vstup/výstup	ano/ano
Nástřik [g.hod⁻¹]	1-250

Zdroj: tech. dokumentace reaktorové jednotky

8.2.2 Zahájení pokusu

Tlak na redukčním ventilu byl nastaven na 18 MPa. Po násypu katalyzátoru se reaktor uzavřel a započalo se proplachem jednotky dusíkem po dobu 30 minut s průtokem 100 NI/hod. Provedla se tlaková zkouška dusíkem po dobu minimálně dvou hodin při tlaku 17 MPa, pokles tlaku během zkoušky nesmí být vyšší než 1 bar/hod.

Následovala kalibrace vstupního ventilu (BRONKHROSTU) průtokem vodíku 100, 150, 200 a 250 NI/hod, při tlaku 14,5 MPa. Po kontrole těsnosti se upravil tlak v několika krocích na 4 MPa a průtok vodíku se ustálil a 200 NI/hod. Před aktivací katalyzátorů byl zapnut ohřev zásobníku a tras na teplotu 80 °C. Následovalo zapnutí ohřevu obou reaktorů na 150 °C rychlostí 20 °C za hodinu. Po dosažení teploty následovala 3hodinová prodleva. Poté se začalo s nástřikem sířící suroviny rychlostí 195 g/hod. Dále byla teplota v reaktorech zvyšována na 240 °C a poté na 250 °C. Jakmile teplota dosáhla 250 °C došlo k zapnutí míchadla solné lázně a uskutečnila se 4hodinová prodleva. Zvyšování teploty na 320 °C probíhalo za nástřiku suroviny a průtoku vodíku. Teplota byla postupně zvyšována až na 345 °C. Po čtyř hodinové prodlevě se snížila teplota reaktorů na 205 °C, kdy došlo k výměně sířícího činidla za II.OF a poklesu nástřiku na 185 g/hod. Následovala úprava průtoku vodíku na 141 NI/hod a ke zvýšení tlaku 14,5 MPa. Teplota se postupně zvedala až na 343 °C. Po dosažení teploty se začalo prát průtokem vodíku 200 NI/hod. Po 72hodinové prodlevě byla

uskutečněna změna suroviny na Fischer-Tropschovy vosky. Následně byly vyzkoušeny jednotlivé reakční teploty uvedené v tabulce 10. Doba provozu byla vždy cca 2 dny.

8.2.3 Provoz reaktoru

V tabulce 8 jsou uvedeny podmínky experimentu. Byly odebírány reprezentativní kapalně a plynné vzorky každých 10 hodin a kapalně mezivzorky každé 2 hodiny po změně tlaku a teploty.

Tab. 8 - Podmínky experimentu hydroisomerace

Reakční teplota [°C]	270; 280; 290; 300; 320; 330; 340
Tlak [MPa]	14
Nástřik suroviny [g.hod ⁻¹]	200
WHSV [h ⁻¹]	1
Průtok plynu [l.hod ⁻¹]	250
Ředěn katalyzátoru inertním materiálem [-]	1:2 (SiC 0,2-0,5mm)
Délka pokusu [dny]	cca 18 dní

Zdroj: Autor

8.2.4 Ukončení pokusu

Po odebírání posledního reprezentativního vzorku kapaliny a plynu byl v reaktoru nahrazen vodík dusíkem (200 NI/hod), teplota reaktoru byla snížena na 80 °C a jednotka byla postupně odvzdušňována až na atmosférický tlak. Poté byla surovina změněna na toluen a nástřik byl zvýšen na 200 g/hod po dobu 24 hodin. Během této fáze byl ohřev zcela vypnut. Následně byl toluen nahrazen cyklohexanem (200 g.hod⁻¹) po dobu 24 hodin. Po této fázi byl reaktor ponechán pod prouděním dusíku až do vysypání katalyzátoru z reaktoru.

8.3 Vyhodnocení katalytického hydrokrakování

8.3.1 Cetanové číslo

Cetanové číslo bylo měřeno dle normy ČSN EN ISO 5165. Cetanovým číslem se označuje vlastnost nafty se po stlačení spontánně vzněcovat. CČ udává množství cetanu (n-hexadekanu) v % objemových ve směsi s isocetanem (2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonanem). Hexadekan má cetanové číslo 100, zatím co isocetan má CČ rovno hodnotě 15. Čím je vyšší hodnota cetanového čísla v palivu, tím je kvalitnější. Takovéto palivo má lepší výkon, snáze startuje, má hladší a tišší chod a výfukové spaliny obsahují méně nežádoucích spalin. Stanovení se uskutečnilo na vznětových motorech firmy PAC Cetane ID510, kde se porovnával zkoušený vzorek s referenčními vzorky a sledoval se průběh vznětu u obou vzorků. Norma ČSN EN 590 je stanovena minimální hodnota CČ na 51.

8.3.2 Bod vzplanutí

Měření bodu vzplanutí bylo vedeno dle normy ČSN EN ISO 2719 na analyzátor bodu vzplanutí PM5 od společnosti Anton Paar. Bod vzplanutí je definován jako nejnižší teplota, při které dojde ke vzplanutí par vzniklých nad zkoušeným vzorkem. Měření probíhalo metodou testování Pensky-Martens s uzavřeným kelímkem. Bod vzplanutí je měřen především z bezpečnostních důvodů, jelikož udává tendenci paliva vytvářet hořlavou směs se vzduchem. Je to důležitý parametr také ohledně skladování hořlavých materiálů.

8.3.3 Kinematická viskozita

Výkon vstřikovacího systému nebo časování vstřiků mechanicky řízených systémů je ovlivňováno hustotou a viskozitou. Viskozita určuje vnitřní tření a závisí na přitažlivých silách mezi částicemi. Kinematická viskozita je definovaná jako podíl dynamické viskozity a hustoty. Pro měření byl použit automatický viskozimetr pro měření kinematické viskozity SVM 2001 firmy Anton Paar. Stanovení kinematické viskozity funguje na principu měření dynamické viskozity v skleněném viskozimetru, kde je umístěna U-trubice, která je vzorkem rozkmitána. V přístroji dojde k přepočtu přes hustotu vzorku a výsledek je zaznamenán jako kinematická viskozita v mm²/s. Analýza byla měřena dle normy ČSN EN ISO 3104.

8.3.4 Hustota

Měření hustoty vzorků probíhalo podle normy ČSN EN 12185. Pro měření by použit přístroj Density Gravity Meter DA-645. Analýza probíhala při teplotě 5 °C u některých těžkavějších vzorků a u vzorků tužších byla hustota měřena při 50 °C. Odečtené hustoty byly následně přepočítány na hustotu při 15 °C. Principem měření hustoty je zavedení malého množství vzorku, bez obsahu vzduchových bublin, do oscilační U-trubice. Dojde k rozkmitání U-trubice, výpočtu oscilační periody a automatickému záznamu hustoty vzorku.

8.3.5 Simulovaná vysokoteplotní destilace

Stanovení simulované destilace je využíváno pro charakterizaci destilačního profilu frakcí v širokém destilačním rozmezí. Analýza spočívá na principu plynové chromatografie s nepolární chromatografickou kolonou u vzorků s koncem destilace nad 400–600°C. Na chromatografické koloně dochází k rozdělení nástřiku vzorku na jednotlivé uhlovodíky podle bodu varu. Výstupem je chromatografická křivka, kde byl zaznamenáván postupný růst teploty. Analýza byla prováděna dle normy ASTM D2887. Analýza proběhla na chromatografu HP 7890 firmy Hewlett Packard s FID detektorem.

8.3.6 Destilační křivka

Principem stanovení destilační křivky je dělení kapalné směsi podle různé teploty bodu varu. To znamená, že těžkavější složka ve vzorku přejde do plynné fáze, kde následně zkondenzuje v chladiči a je jímána do odměrného válce. Takto vzniklá kapalina se nazývá

destilát. Část kapaliny, která zůstala v destilační baňce je nazývána jako destilační zbytek. Destilace vzorku byla měřena na destilační přístroji AD-6 Auto Distillation Tester od firmy TANAKA dle ČSN EN ISO 3405. Norma udává množství vzorku, které je předestilované při teplotě 250°C musí být menší než 65 % obj., při teplotě 350 °C by množství předestilovaného vzorku být 85 % obj.. Dle normy ČSN EN 590 udává teplotu 360 °C, při které musí být předestilováno 95 % obj. vzorku (ČSN EN 590 2022).

8.3.7 GC/FID

Podstatou plynové chromatografie je rozdělení složek mezi stacionární a mobilní fázi. Vzorek se nastříkne do injektoru, kde se odpaří a ve formě plynu je unášen nosným plynem (mobilní fází) do kolony. Na koloně dochází k separaci jednotlivých složek vzorku. Složky jsou vedeny do detektoru, který zaznamenává koncentraci separovaných látek a vynáší je na chromatogram (Zachař & Sýkora 2008). Jako detektor byl použit plamenově-ionizační detektor. Funguje na principu měření elektrické vodivosti vodíkového plamene způsobené přítomností eluovaných organických látek. Analýza byla provedena na plynovém chromatografu Agilent 7890A a plamenově-ionizačním detektorem. Podmínky pro plynový chromatograf jsou sepsány v tabulce č. 11.

Tab. 11 – Specifikace plynového chromatografu Agilent 7890A

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

Zdroj: Autor

8.3.8 GC GC MS

Analytická metoda pro stanovení frakce FT-nafty v naftě byla také validována a provedena pomocí GC×GC-MS TOFMS. Procento plochy píku bylo vypočteno z naměřených množství jednotlivých látek ve výsledných směsích. Vzorek byl rozdělen na jednotlivé složky pomocí dvou kapilárních kolon. První rozměr je nepolární a druhý rozměr je polární kolona. Následná separace probíhala kontinuálním vstřikováním eluentu z první kolony do druhé kolony pomocí tepelného modulátoru. Detekce jednotlivých složek probíhala hmotnostním detektorem, zejména TOFMS analyzátozem doby letu, v plynné fázi ve vakuu. Vzorky byly

skladovány v tmavě hnědých skleněných lahvích o objemu 2 l a k měření nebylo potřeba žádné ředění. Pro měření byl použit LECO PEGASUS® BT 4D GC×GC-TOFMS. Identifikace jednotlivých látek byla provedena porovnáním naměřeného spektra s knihovnou Národního institutu pro standardy a technologie (NIST). Podmínky měření a parametry zařízení jsou uvedeny v tabulce 12.

Tab. 12 – Parametry GC×GC-TOFMS

Machine assembly	LECO PEGASUS® BT 4D GC×GC-TOFMS
Primary column	Rxi-5SilMS, 30m x 0.25mm, d=0.25 μm
Secondary column	Rxi-17SilMS, 1.3m x 0.15mm, d=0.15 μm,
Carrier gas	He, 1 ml/min
Temperature program	40°C (1.5 min), 40–300°C (4°C/min), 300°C (0.5 min)
Injector	20–320°C, 720°C/min, Split 500:1
Sample volume	0.2 μl
Ion Source	250 °C
Modulation period	8 s

Zdroj: Autor

8.3.9 CFPP

Stanovení CFPP bylo provedeno dle normy ČSN EN 116 Motorová nafta a topné oleje pro vytápění domácností. Filtrovatelnost reprezentuje nejvyšší teplotu, při které se daný objem paliva, ochlazený za předepsaných podmínek, nedokáže v stanoveném čase protlačit normalizovaným filtračním zařízením. Při této zkoušce se nejprve ochlazený vzorek paliva nasává za řízeného vakua přes normalizovanou drátěnou mřížku do pipety. Následně se postup opakuje při kontinuálním ochlazování paliva, přičemž teplota se snižuje o 1 °C při každém kroku. Tento proces pokračuje, dokud množství krystalů parafínu, které se vyloučí z roztoku vzorku, nezpůsobí zastavení nebo zpomalení toku nasávaného vzorku, nebo dokud čas potřebný k naplnění pipety nepřesáhne 60 s, nebo pokud palivo neproteče do zkušební baňky dříve, než dojde k jeho ochlazení o další 1 °C. Analýza byla uskutečněna na přístroji od firmy Anamet s.r.o, Analyzátor filtrovatelnosti nafty AirSTAR CFPP.

8.3.10 Index lomu

Index lomu je charakteristickou veličinou látek, je znakem jejich čistoty a pomocí něho lze určit také koncentraci. Principem analýzy bylo měření indexu lomu na základě mezního úhlu lomu. Vzorek byl nadávkován na misku s optickým hranolem a uzavřel se krytem s teplotní korekcí vzorku. U této analýzy je důležité dbát na čistotu povrchu hranolu. Hodnota indexu lomu je vyjadřována v bezrozměrných jednotkách. Měření bylo provedeno na automatickém refraktometru RFM 970 od společnosti Bellingham + Stanley podle normy ČSN 65 0341.

9 Zpracování a vyhodnocení dat

V této kapitole jsou shrnuty výsledky z pokusu katalytického hydrokrakování, výsledky vyhodnocení FT destilačního řezu získaného z kapalného produktu po hydrokrakování podle bodu varu od 180-360 °C. Vzorky mají číselné označení dle hodiny odběru od začátku pokusu – celkový počet 430 hodin, tedy 430 vzorků následně byly vzorky analyzovány na standardní parametry a po ustálení jednotné reakční teploty byly vzorky slity, aby byl vytvořen průměrný vzorek ke každé teplotě.

9.1 Katalytické hydrokrakování

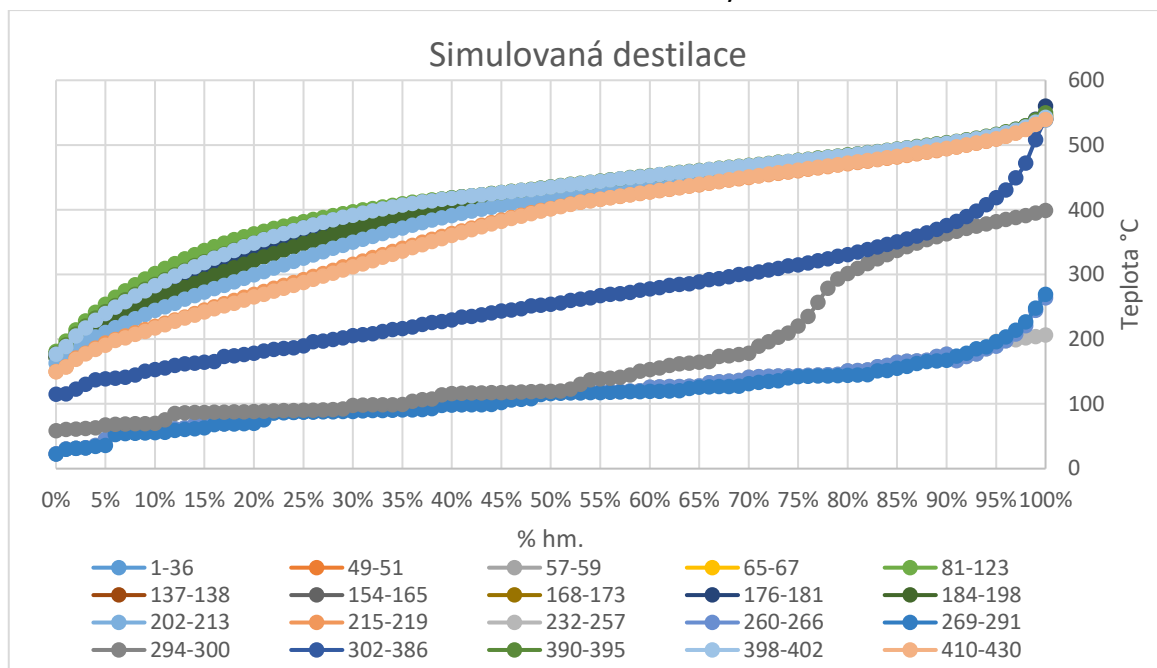
Vlastní pokus hydrokrakování byl rozdělen na 4 fáze:

1. Fáze najíždění reaktoru
2. Fáze stabilizace
3. 3a. test zpracování II. Olejové fosilní frakce,
3b. test zpracování FT vosků,
4. Fáze ukončení pokusu na II. fosilní olejové frakci

Výsledky katalytického hydrokrakování byly nejprve vyhodnoceny podle procentuálního zastoupení uhlovodíků v kapalném produktu ve srovnání se surovinou. Poté byla provedena analýza celkové konverze. Z identifikovaných druhů uhlovodíků byly vybrány n-alkany, i-alkany a alkeny, které byly dále rozděleny podle zastoupení v různých uhlovodíkových skupinách. Tyto uhlovodíky jsou klíčovými faktory pro vyhodnocení úspěšnosti pokusu. Z každé teplotní zkoušky byl vybrán jeden vzorek, který byl rozdělen frakční destilací na benzinovou frakci a frakci motorové nafty. Tyto vzorky byly následně posouzeny z hlediska procentuálního zastoupení ve frakci motorové nafty. Důležitým kritériem pro výběr vzorků byl obsah i-alkanů, n-alkanů a krakovaných podílů.

Tento graf č. 12 zobrazuje výsledky simulované destilace, která je klíčová pro správný výběr frakce. Nejvhodněji komerční katalyzátor krakoval FT vosky do frakce motorové nafty při teplotě 350 °C, ovšem naopak tomu bylo u II. olejové frakce při teplotě 400°C.

Obr. 12 – Graf stanovení simulované destilace odebraných vzorků



Zdroj: Autor

V tabulce 9 jsou uvedeny pro všechny testované teploty výsledky hmotnostní bilance průměrných reprezentativních vzorků. Výtěžek produktů je definován jako hmotnostní procento získaných produktů na výstupu z reaktoru.

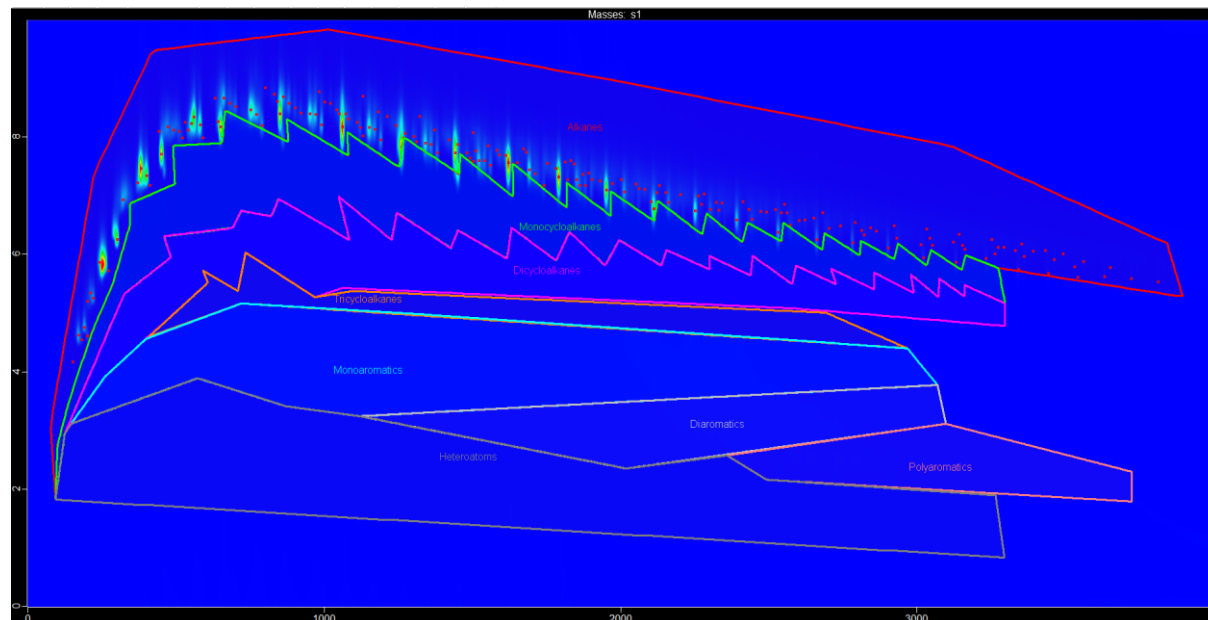
Tab. 9 – Souhrnná tabulka pokusu hydrokrakování

fáze pokusu	1. fáze nájezd	2. fáze: stabilizace						3. fáze- test II. OF					3. fáze- test FT vosky					4. fáze – ukončení II.OF				
		358	370	380	390	395	400	355	370	380	390	400	370	365	360	355	350	350	355	400		
teplota na reaktoru R20 (°C)	120 - 358																					
II. Olejová frakce	1-36	49-51	57-59	65-67	81-123	137-138	154-165	168-173	176-181	184-198	202-213	215-219										
FT vosky													232	260	269	294	302					
Výsledná hmotnostní bilance %hm.																						
benzinová frakce								1	1	1	1	3	93	88	82	63	21	0	1	4		
frakce motorové nafty								24	26	28	33	38	7	12	18	37	71	21	23	37		
frakce > 360 °C								75	73	71	66	59	0	0	0	0	9	79	76	59		

Zdroj: Autor

Následně byly vybrány vzorky s nejlepší konverzí do frakce motorové nafty – pro II. OF 215-219; pro FT vosky 302-386, a následně byly zanalyzovány pomocí GC-GC-MS pro stanovení jednotlivých uhlíkových skupin.

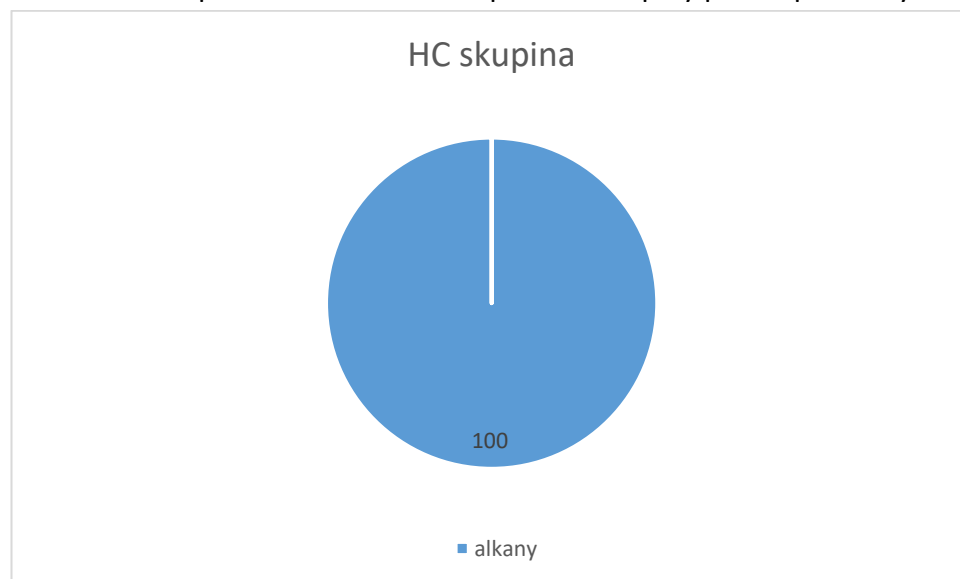
Obr.13 - Chromatogram GC-GC-MS FT vosky



Zdroj: Autor

Na grafu 13 jsou vyobrazeny jednotlivé detekovatelné skupiny uhlovodíků a dále jsou zde bodově vyznačeny jednotlivé uhlovodíky včetně jejich četnosti v 100 % hm. Graf níže nám znázorňuje procentuální zastoupení uhlovodíků ve FT voscích.

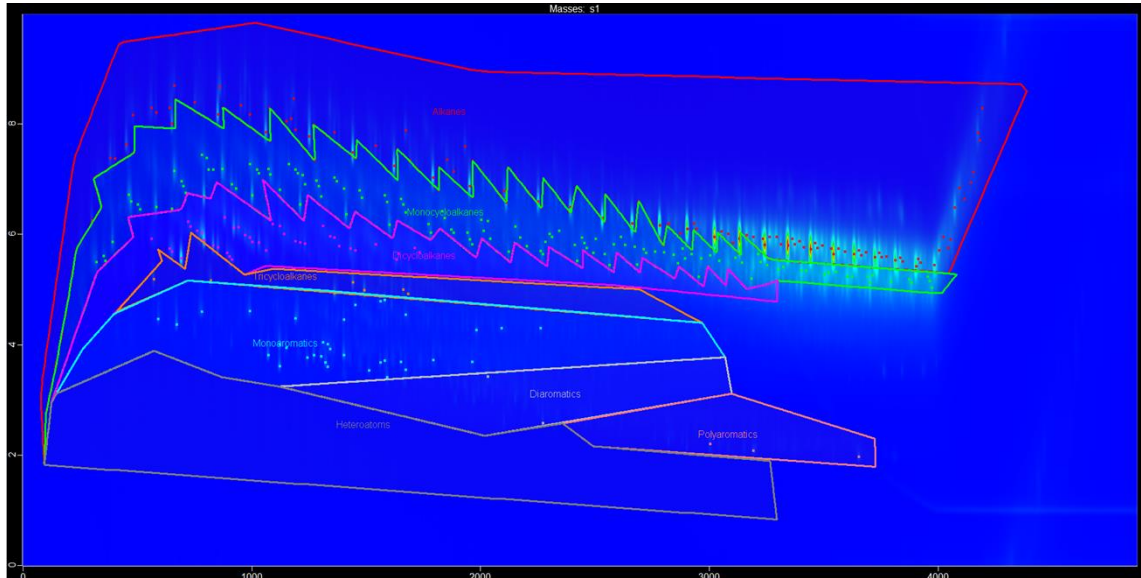
Obr. 14 - Graf procentuálního zastoupení HC skupiny pro FT produkty v %hm.



Zdroj: Autor

Druhým analyzovaným vzorkem byla II. olejová frakce na analyzátoru GC-GC-MS. Níže na grafu 15 jsou vyobrazeny jednotlivé detekované skupiny uhlovodíků a bodově vyznačeny jednotlivé uhlovodíky včetně jejich četnosti v 100 % hm.

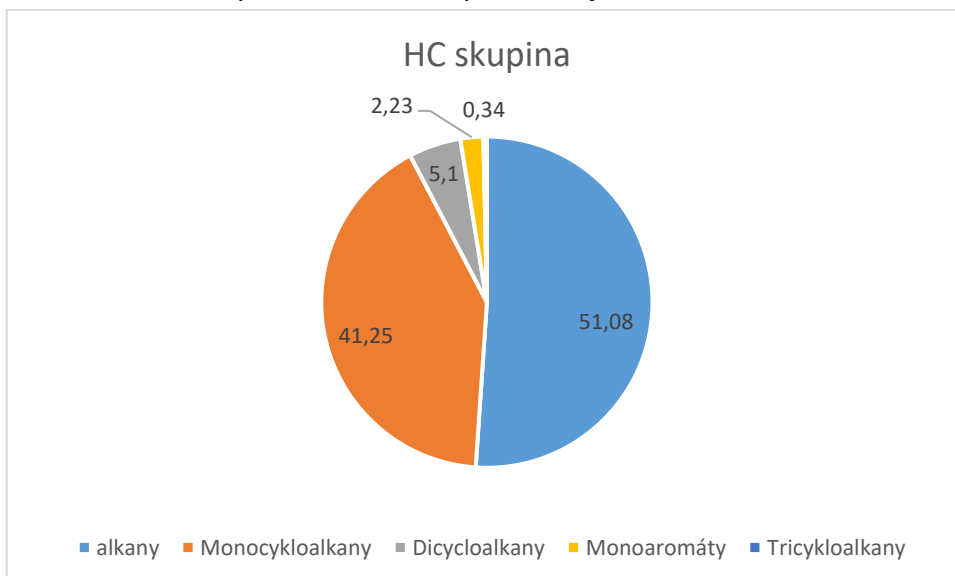
Obr. 15 – Chromatogram GC-GC-MS II. olejové frakce



Zdroj: Autor

U II. olejové frakce, jak můžeme vidět na grafu níže, je mnohem rozmanitější zastoupení jednotlivých uhlovodíkových skupin oproti FT voskům, kde bylo zastoupení pouze ze skupiny alkanů. Nejdominantnější skupinou jsou alkany, naopak nejméně zastoupené jsou tricykloalkany.

Obr. 16 - Graf skupinového složení pro II. Olejovou frakci v % hm.



Zdroj: Autor

Z uvedených výsledků vyplývá, že FT vosky nejsou vhodné pro přímou produkci benzinů vzhledem ke své alkalické povaze, oktanové číslo bude pod normovanou hranicí. Následující tabulka zobrazuje výsledky dieselových řezů z obou zkoušených surovin. Dále jsou vyobrazeny parametry dle ČSN EN 15940 pro parafinické motorové nafty.

Tab. 10 – Analýzy z dieselových řezů

Analýza	HCKF100	FT100	ČSN EN 15940	
			min	max
Destilační křivka [°C]				
0	171	175		
5	194	180		
10	202	180		
20	217	195		
30	232	212		
40	248	230		
50	262	250		
60	277	269		
70	293	289		
80	310	315		
90	334	359		
95	352	382		
100	361	393		
Hustota [při 15 °C, kg.m ³⁻¹]	833,82	771,26	780	810
Kinematická viskozita [při 40 °C, mm ² .s ⁻¹]	3,24	1,94	2,0	4,5
Bod vzplanutí [°C]	64	81	Nad 55	-
Síra [ppm]	8.1	<0	-	5,0
Bod zákalu [°C]	18	-3	-	-
CFPP [°C]	-12	-4	-	-20
Cetanový index [-]	51,3	91,4	-	-
Oxidační stabilita [h]	23,47	21,36	20	-
Obsah vody [mg/kg]	120	80	-	200

Zdroj: Autor

10 Diskuze

Původ a zdroj FT vosku je stejný, proto je možnost porovnávat produkty. Jenčík J. et al. (2021) publikovali ve své práci výsledek měření oktanového čísla na obdobné frakci, která je ovšem získaná pouze atmosféricko-vakuovou destilací nikoli katalytickým zpracováním. U 100 % FT benzinové frakce bylo naměřeno oktanové číslo menší než 15, to je zapříčiněno vysokým obsahem parafinů až 74 % ve vzorku. V případě měření mého vzorku byl zjištěn 100% obsah alkanů, na základě těchto informací lze předpokládat, že oktanové číslo bude mít ještě menší hodnotu. Čím vyšší je obsah parafinů v palivu, tím nižší má oktanové číslo, ale vyšší cetanové číslo. Z grafu č. 13 vyplývá, že Fischer-Tropschovy vosky jsou vhodné pro přímou produkci benzinů vzhledem k vysokému obsahu alkanů. Aby došlo k navýšení oktanového čísla u takového složení paliv muselo by být dále zušlechťováno pomocí procesu izomerace a reformingu.

Katalytické hydrokrakování je proces, který probíhá za vysoké teploty a tlaku. Během procesu dochází ke štěpení vazeb. FT vosk získaný katalytickým hydrokrakováním je složený z 100 % lineárních alkanů, což negativně ovlivňuje nízkoteplotní parametry, ale zvyšuje cetanové číslo. V případě u destilovaných FT vosků je výskyt ve směsi mimo n-alkanů, také výskyt rozvětvených alkanů, tyto uhlovodíky pozitivně zlepšují nízkoteplotní parametry, avšak snižují cetanové číslo. Jenčík (2021) publikoval, že FT 100% frakce má filtrovatelnost -9°C , zatímco u katalyticky hydrokrakovaná frakce klesne hodnota filtrovatelnosti jen na -4°C . Hustota motorové nafty fosilního původu splňuje normu ČSN EN 590 pro fosilní paliva, zatímco produkt hydrokrakování FT vosku má nižší hustotu, kvůli své parafinické povaze, splňuje normu ČSN EN 15940. Nižší hodnota kinematické viskozity u FT 100 následně souvisí i s nižší hodnotou mazivosti paliva. Norma ČSN EN 15940 udává dolní limit bodu vzplanutí nejméně 55°C . Bod vzplanutí u hydrokrakovaného vosku je o 17 jednotek vyšší než HCFC100, pohybuje se vysoko nad normovanými parametry. Obě frakce jsou ve třetí třídě bezpečnosti. Při vyšším bodu vzplanutí je manipulace a nakládání s palivem bezpečnější než při nižších hodnotách. Parametr bodu zákalu je hydrokrakování frakce v kladných hodnotách kvůli vysokému obsahu parafinů. U hydrokrakovaných FT vosků je obsah isoparafinů, ty negativně ovlivňují nízkoteplotní parametry, proto hodnota bodu zákalu klesá k -3°C . Obdobně tomu je i u CFPP, kdy fosilní produkt obsahuje velké množství parafinů z toho důvodu jsou hodnoty CFPP vyšší než u syntetické nafty z FT. Oxidační stabilita se jinak výrazně neliší od normovaného intervalu u obou frakcí, tedy tato hodnota vyhovuje normě. Vyšší obsah vody u HCFC100 je dán vyšším zastoupením heteroatomů – kyslíkem, který vzhledem k povaze reakce k syčení vodíkem dojde k uvolnění atomu kyslíku a sloučené s dvěma atomy vodíku. Naopak u hydrokrakovaného FT vosku dojde během destilace k odvodnění v destilační koloně, proto je hodnota nižší. Parametry destilační křivky nijak extrémně neliší od norem ČSN EN 590 a ČSN EN 15940.

Hypotéza číslo 1. „Odpadní materiály s vysokým obsahem lignocelulózy (dřevní štěpka, sláma) lze využít jako výchozí surovinu pro výrobu alternativních motorových paliv na bázi

Fischer-Tropschovy syntézy.“ je přijata. Vzhledem k potvrzení vysoké konverze do syntetické motorové nafty při použití komerčního katalyzátoru v hydrokrakovací procesu.

Hypotéza číslo 2. „Některé produkty Fischer-Tropschovy syntézy lze dále zpracovávat hydrokrakováním na alternativní motorová paliva.“ je potvrzena. Benzinové frakce získané hydrokrakováním je nutné dále zpracovat na syntetický benzin na syntetický benzin pomocí standardního rafinérského procesu – izomerace a reformingu.

11 Závěr

Vzhledem k závazným cílům a strategiím, které stanovuje Evropská komise vzniká velký tlak na snižování emisí a omezení zpracování fosilních paliv. Sektor dopravy hraje významnou roli při produkci skleníkových plynů a vysokých emisí. Proto je nalezení způsobů snižování environmentálního dopadu dopravy klíčové. Toho lze dosáhnout využitím alternativních paliv, jako jsou biopaliva nebo elektrická energie, a také podporováním využití veřejné dopravy a aktivních možností mobility. Výroba alternativních paliv se jeví jako perspektivní jen v případě, když se jedná o odpadní suroviny nebo jinak nevyužitelné produkty, a to z důvodu, aby nedocházelo k záměrnému odlesňování nebo pěstování plodin bohatých na energii. Nedávné události dali za vznik novému evropskému plánu, který urychluje přechod na obnovitelné zdroje energie skrz všechny odvětví průmyslu, dopravy, ale i domácností.

V rámci diplomové práce bylo vyzkoumáno, že teplota potřebná pro hydrokrakování Fischer-Tropschových produktů na komerčním katalyzátoru je téměř o 50 stupňů celsia nižší než pro standardní fosilní nástřik. Proto je možné uvažovat, nejen o zpracování Fischer-Tropschových produktů v nízkých koncentracích, ale i použití vyšších koncentrací Fischer-Tropschových vosků k dosažení ozelenění rafinérského průmyslu. Tím se mohou splnit očekávání zelené dohody a zpřísnujících se limitů na emise do ovzduší a nižší nákup emisních povolenek.

12 Literatura

- Brillis, A. A., & Manos, G. 2001. Catalyst deactivation during catalytic cracking of n-octane, isooctane and 1-octene over USHY zeolite at mild conditions and short times on stream. In *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 139, pp. 255-262). Elsevier.
- Behera, S., Singh, R., Arora, R., Sharma, N. K., Shukla, M., & Kumar, S. 2015. Scope of algae as third generation biofuels. *Frontiers in bioengineering and biotechnology*, 2, 90.
- Blažek, J., & Rábl, V. 2006. *Základy zpracování a využití ropy*. Vydavatelství VŠCHT.
- Budín, J., 2015. *Zpracování ropy - 1. část - základní zpracování ropy*. OM Solutions s.r.o.
- ČAPPO. 2021. *Normy kvality motorových paliv*. ČAPPO.
- Chowdhury, H., & Loganathan, B. 2019. Third-generation biofuels from microalgae: a review. *Current opinion in green and sustainable chemistry*, 20, 39-44.
- Comsyn., 2022. *Technology | Comsyn*. Comsyn.
- Consilium Europa. 2021. *Pařížská dohoda o změně klimatu*. Brusel.
- ČSN EN 65 6508. 2013. ČSN 65 6508: Motorová paliva – Směsné motorové nafty obsahující FAME (MEŘO) – Technické požadavky a metody zkoušení. Český normalizační institut, Praha.
- ČSN EN 228. 2018. ČSN EN 228: Motorová paliva – Bezolovnaté automobilové benziny – Technické požadavky a metody zkoušení. Český normalizační institut, Praha.
- ČSN EN 590. 2022. ČSN EN 590: Motorová paliva – Motorové nafty – Technické požadavky a metody zkoušení
- ČSN EN 14214. 2014. ČSN EN 14214: Motorová paliva – Methylestery mastných kyselin (FAME) pro vznětové motory – Technické požadavky a metody zkoušení. Český normalizační institut, Praha.
- ČSN EN 15940. 2016. ČSN EN 15940: Motorová paliva – Parafinické motorové nafty získané syntézou nebo hydrogenací – Technické požadavky a metody zkoušení. Český normalizační institut, Praha.
- ČT24 Č., 2008. *Biopaliva mají podíl na potravinové krizi*. Česká televize.
- Dry, M. E. 2002. The fischer-tropsch process: 1950–2000. *Catalysis today*, 71(3-4), 227-241.
- Evropská komise. 2018. *Směrnice o obnovitelné energii*. Brusel.
- Evropská komise. 2022. *REPowerEU: cenově dostupná, bezpečná a udržitelná energie pro Evropu*. Brusel.
- Gary, J. H., Handwerk, G. E., & Kaiser, M. J. 2007. *Petroleum refining: technology and economics*. CRC press.
- Guettel, R., Kunz, U., & Turek, T. 2008. Reactors for Fischer-Tropsch Synthesis. *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, 31(5), 746-754.
- Hromádko, J., Hromádko, J., Miler, P., Hönic, V., & Cindr, M. 2010. Technologies in second-generation biofuel production. *Chemické listy*, 104(8).
- Hromádko, J., Hromádko, J., Miler, P., Hönic, V., & Štěrbá, P. 2010. Výroba bioetanolu. *Listy Cukrovarnické a Reparské*, 126.

- Hromádko, J., Hromádko, J., Miler, P., Hönig, V., & Štěřba, P. 2011. Use of bioethanol in combustion engines. *Chemické listy*, 105(2).
- Hsu, C. S., & Robinson, P. R. 2017. Petroleum Distillation. *Springer Handbook of Petroleum Technology*, 533-550.
- Hsu, C. S., & Robinson, P. R. 2017. Gasoline production and blending. *Springer handbook of petroleum technology*, 551-587.
- Jenčík, J., Hönig, V., Obergruber, M., Hájek, J., Vráblík, A., Černý, R., & Herink, T. 2021. Advanced biofuels based on Fischer–Tropsch synthesis for applications in diesel engines. *Materials*, 14(11), 3077.
- De Klerk, A., & Refining, F. T. University of Pretoria, Pretoria, South Africa, 2008. *Google Scholar There is no corresponding record for this reference.*
- De Klerk, A., & Maitlis, P. M. (Eds.). 2013. *Greener Fischer-Tropsch processes for fuels and feedstocks*. Wiley.
- Kumar, N., Koul, R., & Singh, R. C. 2022. Comparative analysis of ternary blends of renewable diesel, diesel and ethanol with diesel. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 50, 101828.
- Lee, R. A., & Lavoie, J. M. 2013. From first-to third-generation biofuels: challenges of producing a commodity from a biomass of increasing complexity. *Anim Front* 3 (2): 6–11.
- Mahmoudi, H., Mahmoudi, M., Doustdar, O., Jahangiri, H., Tsolakis, A., Gu, S., & LechWyszynski, M. 2017. A review of Fischer Tropsch synthesis process, mechanism, surface chemistry and catalyst formulation. *Biofuels Engineering*, 2(1), 11-31.
- Martinelli, M., Gnanamani, M. K., LeViness, S., Jacobs, G., & Shafer, W. D. 2020. An overview of Fischer-Tropsch Synthesis: XtL processes, catalysts and reactors. *Applied Catalysis A: General*, 608, 117740.
- Martinelli M., Gnanamani M.K., LeViness S., Jacobs G., Shafer W.D. 2020b. An overview of Fischer-Tropsch Synthesis: XtL processes, catalysts and reactors. *Applied Catalysis A: General*, 608, 117740.
- Ministerstvo průmyslu a obchodu. 2006. Zákon č. 311/2006 Sb. Zákon o pohonných hmotách. Česká republika.
- Ministerstvo vnitra České republiky. 2010. Vyhláška č. 133/2010 Sb. o jakosti a evidenci pohonných hmot. Česká republika.
- Naik, S. N., Goud, V. V., Rout, P. K., & Dalai, A. K. 2010. Production of first and second generation biofuels: a comprehensive review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 14(2), 578-597.
- ORLEN Unipetrol. 2021. Proces zpracování ropy v ČR. ORLEN Unipetrol.
- ORLEN Unipetrol. 2023. Motorové nafty třídy B, D, F. ORLEN Unipetrol.
- Peer, V., Najser, J., & Chlond, R. 2013. Syntéza kapalných paliv. *ENERGIE Z BIOMASY XIV*, 64.
- Robinson, P. R., & Dolbear, G. E. 2017. Hydrocracking. *Springer Handbook of Petroleum Technology*, 713-776

- Saeidi, S., Talebi Amiri, M., Saidina Amin, N. A., & Rahimpour, M. R. 2014. Progress in reactors for high-temperature Fischer–Tropsch process: determination place of intensifier reactor perspective. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 12(1), 639-664.
- Speight, J. G. 2014. *The chemistry and technology of petroleum*. CRC press.
- Tezer, Ö., Karabağ, N., Öngen, A., Çolpan, C. Ö., & Ayol, A. 2022. Biomass gasification for sustainable energy production: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Van de Loosdrecht, J., Botes, F. G., Ciobica, I. M., Ferreira, A. C., Gibson, P., Moodley, D. J., ... & Niemantsverdriet, J. W. 2013. Fischer-Tropsch synthesis: catalysts and chemistry. *Surface Inorganic Chemistry and Heterogeneous Catalysis*, 7.
- Ward, J. W. 1993. Hydrocracking processes and catalysts. *Fuel Processing Technology*, 35(1-2), 55-85.
- Zachář, P., & Sýkora, D. 2008. Plynová chromatografie. *VŠCHT*.
- Zhang, Y., Dube, M. A., McLean, D. D. L., & Kates, M. 2003. Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource technology*, 89(1), 1-16.

13 Seznam obrázků a tabulek

Tab. 1 - Rozdělení ropy podle API	str. 12
Tab. 2 - Frakční rozdělení ropy	str. 13
Tab. 3 - Parametry pro parafinické motorové nafty dle ČSN EN 15940.....	str. 21
Tab. 4 - Parametry motorové nafty dle ČSN EN 590.....	str. 22
Tab. 5 - Parametry automobilového benzínu dle ČSN EN 228.....	str. 24
Tab. 6 - Obecné složení hlavních průmyslových typů syntetické ropy FT syntézou.....	str. 34
Tab. 7 - Podmínky experimentu hydroisomerace.....	str. 38
Tab. 8 – Specifikace plynového chromatografu.....	str. 40
Tab. 9 – Parametry GCxGC-TOFMS.....	str. 39
Tab. 10 – Souhrnná tabulka pokusu hydrokrakování.....	str. 42
Tab. 11 – Analýzy z dieselových řezů.....	str. 46
Obr. 1 - Zpracování ropy v rafinérii ORLEN Unipetrol.....	str. 13
Obr. 2 - Schéma atmosférické destilace ropy.....	str. 14
Obr. 3 - Schéma vakuové destilace.....	str. 15
Obr. 4 - Blokové schéma výroby bionafty	str. 25
Obr. 5 - Blokové schéma výroby bioetanolu 2. generace.....	str. 26
Obr. 6 - Možné cesty zplyňování biomasy.....	str. 27
Obr. 7 - Schéma procesu Fischer-Tropschovy syntézy	str. 29
Obr. 8 - Schéma procesu Fischer-Tropschovy syntézy.....	str. 30
Obr. 9 - Multi-trubkový reaktor.....	str. 31
Obr. 10 - Reaktor s fixním fluidním ložem.....	str. 32
Obr. 11 - Schéma HCK reaktoru.....	str. 37
Obr. 12 – Graf stanovení simulované destilace odebraných vzorků.....	str. 43
Obr. 13 – Chromatogram GC-GC-MS FT vosky.....	str. 44
Obr. 14 - Graf procentuálního zastoupení HC skupiny pro FT produkty v %hm.....	str. 44
Obr. 15 – Chromatogram GC-GC-MS II. olejové frakce.....	str. 45
Obr. 16 - Graf skupinového složení pro II. Olejovou frakci v % hm.....	str. 45