

Česká zemědělská univerzita v Praze

Technická fakulta

Analýza kvality motorových paliv

diplomová práce

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

Autor práce: Bc. Jan Černý

PRAHA 2016

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením Ing. Vladimíra Höniga, Ph.D. a použil jen pramenů citovaných v příložené bibliografii.

V Praze dne 20. 2. 2016

.....

podpis

Zde bych chtěl vyjádřit své poděkování panu Ing. Vladimíru Hönigovi, Ph.D. za jeho odborné vedení a trpělivost při sestavování této diplomové práce.

Abstrakt: Cílem této diplomové práce bylo vypracování rešerše z oblasti motorových paliv silničních vozidel. Práce zahrnuje rozdělení současně využívaných paliv ropného původu a biopaliv 1. a 2. generace, popis jejich výrobních postupů a jejich vlastností. Dále se práce zabývá jakostními charakteristikami jednotlivých paliv a současně vlivem přidávaných biopaliv na kvalitu směsných paliv s ropným základem. V práci jsou uvedeny požadavky na vlastnosti jednotlivých paliv, stanovené příslušnými technickými normami, a za účelem ověření významných parametrů jsou popsány metodiky zkoušek paliv pro vznětové motory, z nichž byla pro experimentální část zvolena směsná motorová nafta, u které byly ověřeny vybrané jakostní parametry a naměřené hodnoty u jednotlivých vzorků byly porovnány s požadavky technické normy.

Klíčová slova: benzin, motorová nafta, oktanové číslo, cetanové číslo, výhřevnost, účinnost, odpařivost, hustota, viskozita

Engine Fuel Quality Analysis

Summary: The aim of this dissertation was to develop research in the field of motor fuels for road vehicles. The work includes division currently used fuels from oil and biofuels 1st and 2nd generation, a description of their production processes and their properties. The dissertation deals with the characteristics of the individual fuels and at the same time it explores the influence of biofuels added to the quality of blended fuels with a petroleum base. The work presents the features requirements of individual fuel specified by the relevant technical standards. For the purpose of checking important parameters are described testing methodology fuel for diesel engines, one of which was for the experimental part chosen blended diesel fuel for which were verified selected quality parameters and measurement values for the individual specimens were compared with the requirements of the technical standards.

Key words: gasoline, oil, octane number, cetane number, calorific value, efficiency, evaporating, density, viscosity

Obsah

1	Úvod	1
2	Rozdělení paliv a jejich výroba	3
2.1	Zpracování ropy	3
2.1.1	Rafinace destilačních frakcí	5
2.1.2	Výroba motorové nafty	5
2.2	Výroba biopaliv	7
2.2.1	Výroba methylesterů řepkového oleje	9
2.2.2	Výroba bionafty hydrogenací rostlinných olejů	12
2.2.3	Výroba syntetické nafty z biomasy	13
3	Požadavky na vlastnosti paliv	14
3.1	Posuzování paliv pro vznětové motory	16
3.1.1	Motorová nafta	16
3.1.2	Rostlinné oleje	17
3.1.3	Bionafta	18
3.1.4	Hydrogenovaný rostlinný olej	20
3.1.5	Směsná motorová nafta	21
3.1.5.1	Vliv MEŘO a jejich obsahu v motorové naftě na emise	22
3.1.5.2	Působení směsné motorové nafty na pryže	23
3.1.5.3	Vliv směsné motorové nafty na motorový olej	23
3.1.6	Přidávání bioethanolu do motorové nafty	23
3.1.7	Vliv přídavku bioethanolu v motorové naftě na emise	24
3.1.8	Bioetanol jako palivo E95 pro vznětové motory	24
3.1.9	Dimethyléter jako palivo pro vznětové motory	25
3.1.10	Přísady do paliv pro vznětové motory	26
3.1.10.1	Přísady zvyšující mazivost motorové nafty	27
3.1.10.2	Detergentní přísady	27
3.1.10.3	Protikorozní přísady	27
3.1.10.4	Přísady ke zvýšení cetanového čísla	27
3.1.10.5	Antistatické přísady	28
3.1.10.6	Baktericidní a bakteriostatické přísady	29
3.1.10.7	Deemulgátory	29
3.1.10.8	Přísady ke snížení pěnivosti nafty	29
3.1.10.9	Přísady ke zlepšení nízkoteplotních vlastností nafty	29
3.1.10.10	Přísady zvyšující odolnost proti oxidaci	30
3.1.10.11	Přísady regenerující filtry částic	31
3.1.10.12	Přísady odstraňující zápach nafty	31
3.2	Sledované hodnoty paliv pro vznětové motory	31
3.2.1	Bod vzplanutí	31
3.2.2	Destilační zkouška	32
3.2.3	Cetanové číslo	33
3.2.4	Cetanový index	33
3.2.5	Oxidační stabilita	34
3.2.6	Obsah síry	36
3.2.7	Karbonizační zbytek	37
3.2.8	Viskozita	38
3.2.9	Obsah polycyklických aromatických uhlovodíků	38
3.2.10	Obsah vody	39
3.2.11	Hustota	39
3.2.12	Mazivost	39
3.2.13	Celkový obsah nečistot	40
3.2.14	Chladové parametry	41
3.3	Kontrola kvality motorových paliv	41
4	Cíl práce a metodika	43

4.1	Metody použitých zkoušek	44
4.1.1	Metody měření obsahu vody	44
4.1.2	Metoda zkoušení bodu vzplanutí	44
4.1.3	Metoda pro provedení destilační zkoušky	45
4.1.4	Metoda určení cetanového indexu.....	45
4.1.5	Metoda pro měření kinematické viskozity	46
4.1.6	Metody měření hustoty	46
4.1.7	Metoda měření celkového obsahu nečistot	47
5	<i>Výsledky experimentu.....</i>	48
5.1	Destilační zkouška.....	48
5.2	Stanovení hustoty	50
5.3	Stanovení kinematické viskozity	50
5.4	Cetanový index	51
5.5	Bod vzplanutí.....	51
5.6	Stanovení obsahu vody	52
5.7	Celkový obsah nečistot.....	52
5.8	Vyhodnocení naměřených hodnot a diskuse.....	54
6	<i>Závěr</i>	58
7	<i>Seznam použité literatury.....</i>	61
8	<i>Seznam obrázků.....</i>	67
9	<i>Seznam tabulek.....</i>	67

1 Úvod

Dvacáté století je označováno jako století automobilu, jehož vývoj v tomto století dosáhl zatím neprogresivnějšího růstu. Tento pokrok byl ovlivněn také výsledky v oblasti zdokonalování spalovacích motorů a technologie výroby motorových paliv. První zážehové spalovací motory vznikaly již v průběhu 19. století a jako palivo sloužil především svítiplyn. Motory byly stacionární konstrukce z důvodu používání plynu a zapalování směsí plamenem. Jako další výbušné plyny byly používány dřevoplyn, důlní plyn, vysokopecní a kalový plyn. V roce 1876 byl německým vynálezcem N. A. Ottem představen plynový stacionární motor, jehož konstrukce byla za několik let upravena ke spalování kapalných paliv, což již umožňovalo mobilní využití motoru. V roce 1892 byl Rudolfem Dieselem představen vznětový motor, jehož palivem měl být původně uhelný prach, avšak nakonec to byl ropný destilát. V této době již existovaly i první konstrukce spalovacích motorů využívajících biopaliva, další motor představený Rudolfem Dieselem v roce 1898 byl určen ke spalování oleje z burských oříšků, avšak toto palivo bylo nakonec vytlačeno plynovými oleji. Koncem 19. století se již v některých automobilech začaly častěji objevovat benzinové motory, k čemuž v roce 1893 přispěl Wilhelm Maybach, který zkonstruoval první karburátor. Počátkem 20. století se do benzínu začal přimíchávat líh, který u tehdejších nízkooktanových benzinů také znatelně zvyšoval hodnotu oktanového čísla. Později se také začala věnovat pozornost těkavosti benzínu, a chemické složení benzinů se postupně měnilo s rozvíjejícími se rafinérskými technologiemi. Rostl požadavek na oktanové číslo benzinů, jehož zvyšování pomocí alkoholů již nebylo tak účinné jako v minulosti. Podstatné zvýšení oktanového čísla umožnilo přimíchávání olovnatých sloučenin do benzínu, který byl pak použitelný pro motory s vyšším kompresním poměrem a umožňoval jejich větší měrný výkon. Vývoj kvality benzínu se od sedmdesátých let 20. století postupně čím dál více podroboval ekologickým požadavkům, na jejichž základě bylo složení benzínu legislativně regulováno za účelem dosažení nižšího množství škodlivých složek vznikajících spalováním nebo únikem do ovzduší. Z tohoto důvodu bylo snižováno množství olovnatých sloučenin v benzínu, do kterého se začaly přidávat kyslíkaté sloučeniny. Nakonec bylo používání olovnatého benzínu zakázáno úplně a zaveden byl reformulovaný benzín s méně škodlivými účinky na životní prostředí. [31]

Využívání plynových olejů jako paliva pro vznětové motory se stalo běžným již začátkem 20. století a v roce 1925 se vznětové motory začaly používat u nákladních vozidel. V roce 1936 byla zahájena montáž vznětových motorů i do osobních vozidel a jejich palivem byla již běžně vyráběná motorová nafta s vlastnostmi odpovídajícími již tehdy definovaným požadavkům na její kvalitu. Podobně jako u benzinů byla později i u motorové nafty požadována její ekologizace spočívající především v omezování množství obsažené síry a tím i emisí oxidu siřičitého a snížení kouřivosti motorů. V Evropě je od roku 2008 dodávána motorová nafta s obsahem síry nepřesahujícím 10 ppm. Hlavním zdrojem pro výrobu benzínu a motorové nafty nebyla vždy pouze ropa. Už v 19. století byly prováděny pokusy za účelem získání kapalného paliva z uhlí, což se v roce 1920 nakonec podařilo chemikům Fischerovi a Tropschovi. Z vodíku a oxidu uhelnatého získali směs obsahující hlavně uhlovodíky. Zkapalňování uhlí prodělalo největší rozvoj v předválečném Německu, které již počítalo s nedostatkem ropných zdrojů během nadcházející druhé světové války. V Československu byl pak v průběhu druhé světové války také zprovozněn podnik vyrábějící kapalná paliva z hnědého uhlí, který byl hlavním zdrojem motorových paliv až do roku 1960, kdy byla výroba ukončena a nahrazena zpracováním ropy. [4] V současnosti stále roste spotřeba uhlovodíkových paliv, jejichž složení není možné technologicky upravit tak, aby při spalování produkovaly podstatně nižší objem oxidu uhličitého způsobujícího skleníkový efekt. Z tohoto důvodu se v budoucnu předpokládá zvyšování podílu složek paliv z obnovitelných zdrojů v uhlovodíkových palivech. Do roku 2020 by se alternativní zdroje paliv měly na celkovém objemu energie podílet minimálně dvaceti procenty. To předpokládá zvyšující se obsah přidávané biosložky do uhlovodíkových paliv, což znamená vyšší obsah ethanolu v benzinech, v případě nafty pak methylesterů řepkového oleje, hydrogenovaného rostlinného oleje nebo rozšíření ethanolového paliva pro vznětové motory využívajících i dalších palivových alternativ jako např. dimethylétheru. Současně se do roku 2020 uvažuje o vyšším využití zemního plynu použitého jako zdroje pro výrobu syntetických kapalných paliv i jako přímého paliva. Využití vodíku ve větší míře se předpokládá po roce 2050 za podmínky, že bude dostatek levné elektrické energie nezbytné k výrobě vodíku elektrolýzou vody. Zvyšující se množství automobilů, rostoucí technická úroveň jejich motorizace a zpřísňující se ekologické požadavky přináší v současnosti vyšší nároky na kvalitu motorových paliv, z nichž byla pro ověření některých jakostních parametrů pro tuto práci vybrána motorová nafta s obsahem biopaliv s obchodním označením směsná motorová nafta.

2 Rozdělení paliv a jejich výroba

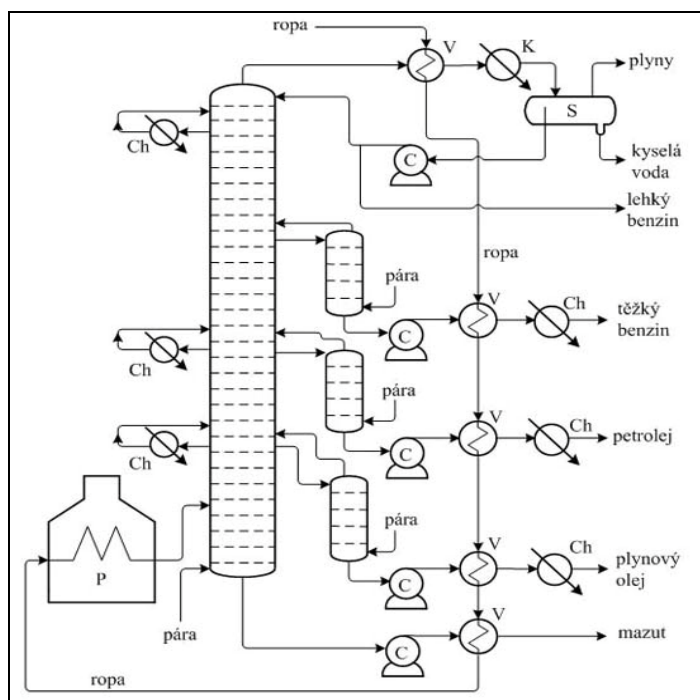
V současnosti jsou pro spalovací motory dostupná fosilní paliva, zastoupená v pevné fázi uhlím, v kapalně fázi ropou a v plynné fázi zemním plynem. Z ropy je frakční destilací jako uhlovodíkové palivo pak získáván automobilový benzín, motorová nafta, petrolej a zkapalněné ropné plyny LPG. Zemní plyn je možné použít v plynném stavu nebo je možné jej zkapalnit a získat stejné pohonné hmoty jako jsou vyráběny z ropy. Uhlí bylo využíváno k výrobě zkapalněných paliv převážně v minulosti, výroba byla zajištěna pyrolýzou a přímým nebo nepřímým zkapalňováním uhlí. Dále jsou k dispozici paliva vyráběná z biomasy, jejímž zpracováním se získávají bioethanol, rostlinné oleje a jejich estery a bioplyn. Zatím jediným palivem, který by v budoucnosti mohl dlouhodobě nahradit uhlovodíková paliva pro pístové spalovací motory je vodík, který je možné vyrobit jak elektrolýzou vody, tak i zpracováním ropy, zemního plynu a biomasy. [4, 18, 31]

2.1 Zpracování ropy

Z ropy se nejprve odstraní voda, mechanické nečistoty a provede se její odsolení. Poté se v jedné nebo více kolonách provádí atmosférická destilace, během které se ropa rozdestiluje na frakce, jejichž uhlovodíky jsou vroucí v určitém tepelném rozmezí, viz obr. 1. Při destilaci je využíváno toho, že se zvyšujícím se počtem atomů uhlíku v molekule uhlovodíků stoupá bod jejich varu.

Ropa se před vstupem do atmosférické kolony přehřívá na 280–300 °C. Toto přehřívání probíhá ve výměnících tepla, v nichž ropa přejímá teplo od destilátů odcházejících z destilační kolony. Dále ropa prochází trubkovou pecí, kde dojde k jejímu ohřátí na přibližně 360 °C a poté pokračuje do nástřikového patra, odkud kapalně podíly přes několik pater stékají do spodní části destilační kolony, kde se z kapaliny za působení přehřáté vodní páry uvolňují lehčí podíly, které stoupají vzhůru destilačními patry, na nástřikovém patře se spojí s již uvolněnými párami a společně poté procházejí řadou destilačních pater, kde se postupně oddělují jednotlivé frakce. Z hlavy destilační kolony je společně s plyny a vodní párou odváděn lehký benzín do výměníku tepla a kondenzátoru, kde dochází ke kondenzaci vodních a benzinových par. Vzniklý kondenzát dále stéká do separátoru, v němž dochází k oddělování vody a jejímu kontinuálnímu odpouštění. Ze separátoru se část lehkého benzínu čerpá do zásobních nádrží a část se zpětně odčerpává do nejvyššího patra destilační kolony. Z horních pater destilační kolony vystupuje těžký benzin, ze středních a dolních pater pak petrolej a plynový olej, z nichž se za působení přehřáté vodní páry ještě uvolňují těkavější složky, které jsou i s použitou vodní parou odváděny zpět do destilační kolony. Zde zpravidla

vstupují o jeden stupeň výše nad patro, z něhož byla předtím odebrána příslušná frakce, jejíž těžší podíly jsou odváděny do výměníku a z něho dále do chladiče a zásobních nádrží. Ropa a její produkty nesmí být vystavena vyšší teplotě než asi 400 °C, protože by kromě destilace docházelo také ke krakování. Z tohoto důvodu na dně atmosférické kolony zůstanou v kapalně formě uhlovodíky s bodem varu vyšším než 400 °C. Jedná se o mazut, který je ze spodní části kolony odčerpán, opět se ohřívá a odvádí se k vakuové destilaci, kde je při sníženém tlaku, v rozmezí 2–10 kPa, rozdestilován ve vakuové koloně s nižším počtem pater oproti atmosférické koloně, avšak s větším průměrem z důvodu většího objemu par během nižšího tlaku.



Obr. 1. Znázornění atmosférické destilace ropy. (C – čerpadlo, S – separátor, K – kondenzátor, P – trubková pec, V – výměník tepla, Ch – chladič) Zdroj: [42]

Při sníženém tlaku je pak bod varu přítomných uhlovodíků nižší a proto je možné při teplotách dosahujících hodnoty 360–400 °C získat destilováním mazutu další frakce, aniž by došlo k jejich termickému rozkladu. Z hlavy vakuové kolony jsou společně s vodní parou odváděny páry vakuového plynového oleje do výměníku, kde mezi nimi a mazutem dochází ke vzájemné tepelné výměně, dále jsou vedeny do kondenzátoru, ve kterém za teploty 30–50°C dochází ke kondenzaci části vody a plynového oleje, jehož určitý zkondenzovaný objem je zpětně vracen do nejvyššího patra vakuové kolony. Nezkondenzované procento, které v malém množství vzniklo při štěpení mazutu je se zbytkem vodní páry odsáváno zpravidla parními ejektory a barometrickými kondenzátory udržujícími tlak v koloně mezi 2 až 10 kPa. Zbytkem vakuové destilace je asphalt, který je odčerpáván ze dna vakuové kolony. [4, 8, 42]

2.1.1 Rafinace destilačních frakcí

Produkty primární destilace ropy určené k výrobě benzínu, petroleje a plynového oleje, obsahují síru ve formě merkaptanů, sulfidů, bisulfidů a thiofenů. Spalování paliv obsahujících sírné sloučeniny způsobuje vznik oxidu siřičitého, jenž je škodlivý pro životní prostředí. Sloučeniny síry rovněž působí jako katalytický jed na katalyzátory použité pro katalytické reakce při výrobě pohonných hmot a současně i na katalyzátory upravující výfukové plyny spalovacích motorů. Z tohoto důvodu se z frakcí, určených k výrobě pohonných hmot, sloučeniny síry nejčastěji odstraňují za využití katalytické hydrogenační rafinace, během které se ze sloučenin dusíku, při současně probíhající hydrodenitrogenační reakci, odstraňuje dusík. Dále nastává deoxidace sloučenin s obsahem kyslíku a hydrogenace přítomných olefinů. Pro odstranění pouze určitých odstranitelných složek je volena selektivní hydrorafinace, která probíhá při mírnějších reakčních podmínkách, pokud mají být odstraněny téměř všechny nežádoucí složky, provádí se hydrotreating jako hydrogenační rafinace probíhající při ostřejších reakčních podmínkách. Během hydrogenační rafinace jsou užívány bifunkční katalyzátory, u nichž je kombinací sulfidů molybdenu, niklu, kobaltu a wolframu zajištěna hydrogenační funkce a štěpná funkce probíhá pomocí nosiče z oxidu hlinitého s nanesenými sulfidy kovů. Pro odstraňování síry jsou hlavně užívány katalyzátory se sulfidy kobaltu a molybdenu, na nichž se také uskutečňuje eliminace dusíku s občas nedostatečným rozsahem. Na katalyzátorech s obsahem kobaltu, niklu a molybdenu se provádí denitrogenace, přičemž je zajištěna i dobrá desulfurace, neboť reakční proces je podmíněn ostřejšími podmínkami, které denitrogenace na rozdíl od desulfurace vyžaduje. V současnosti je pro benzíny a motorové nafty povoleno maximální množství síry do 10 mg.kg^{-1} . Lehké a těžké benzíny se z důvodu ochrany katalyzátorů, použitých při výrobě pohonných hmot, odsiřují pomocí hydrogenační rafinace na množství síry menší než 1 mg.kg^{-1} . Obsah síry v petroleji se upravuje na hodnotu přibližně 10 mg.kg^{-1} , u plynových olejů se odsiřování provádí na obsah síry do 50 mg.kg^{-1} , což je z důvodu, že se petrolej ani plynové oleje zpravidla následně nepodrobují katalytickým procesům. Někdy však bývá u těchto frakcí také prováděna hydrogenační rafinace za účelem snížení množství aromatických uhlovodíků a z tohoto důvodu se provádí odsiřování až na jednotky mg.kg^{-1} . [4, 31]

2.1.2 Výroba motorové nafty

Destilačnímu rozsahu motorové nafty přísluší především uhlovodíky s 10 až 22 atomy uhlíku vroucími v rozmezí teplot $160\text{--}360 \text{ }^\circ\text{C}$. Motorová nafta je většinou vyráběna míšením petroleje, destilujícího v rozmezí teplot $160\text{--}260 \text{ }^\circ\text{C}$, a plynového oleje, který je těžším

produktem destilace, jehož destilační rozmezí se pohybuje mezi teplotami 250–360 °C. Teplota tuhnutí plynového oleje se pohybuje v oblasti 0 °C, případně může být i vyšší. Petrolej tuhne při teplotě nižší než -50 °C a proto tvoří převážný podíl zimního druhu nafty. Plynový olej je naopak hlavním podílem letního druhu motorové nafty. Smíšením petroleje a plynového oleje, získaného destilací ropy a hydrokrakováním, se tak vyrobí nafta, která cetanovým číslem vyhovuje normě a již nepotřebuje následné úpravy ve vztahu k cetanovému číslu. Nízké hodnoty cetanového čísla a vysoké množství aromátů však má plynový olej získaný termickým a katalytickým krakováním vysokovroucích frakcí ropy. Takový plynový olej se v některých případech podrobuje katalytické hydrogenaci za účelem zvýšení cetanového čísla, přičemž dojde k přetvoření části aromátů na cykloalkany. Množství těžkých podílů je určeno intenzitou tvorby úsad ve spalovacím prostoru, lehké podíly jsou obsaženy v závislosti na požadované teplotě vznícení. Z důvodu poměrně značného obsahu sloučenin síry v obou frakcích získaných atmosférickou destilací, z nichž plynový olej je na sirné sloučeniny ještě bohatší než petrolej, je u těchto frakcí nutné provádět hydrogenační odsířování. Při tomto procesu nastane i eliminace obsahu dusíku a kyslíku. Hydrogenace zde probíhá za mírnějších reakčních podmínek, čímž se zabraňuje štěpení molekul a vzniku většího počtu parafinických uhlovodíků, jejichž bod tuhnutí je vysoký. Pro současně vyráběnou bezsirnou naftu s obsahem síry do 10 mg.kg⁻¹, se v některých případech provádí i dvoustupňové hydrogenační odsířování. Důvodem je požadavek na nízký obsah síry a jejich sloučenin v surovinách vstupujících do reakce s novými katalyzátory zajišťující úplné odsíření. [4, 31]

Do motorové nafty jsou běžně přidávány přísady [4]:

- zvyšující cetanové číslo a zlepšující vlastnosti spalování;
- zlepšující mazivost pro snižování opotřebení dávkovacích jednotek;
- odstraňující úsady u ústí vstřikovacích trysek ve formě čistících disperzantů a detergentů;
- snižující pěnovost nafty, která vzniká při tankování;
- zajišťující zvýšení stability nafty, obsahující především nenasycené uhlovodíky, čehož je dosahováno pomocí deaktivátorů kovů a antioxidantů;
- zajišťující ochranu nádrží a kovových ploch motorů proti korozi;
- zlepšující elektrickou vodivost nafty zabraňující tvorbě statické elektřiny;
- vylepšující rozrušení emulze nafty a vody pomocí deemulgátorů.

Emulzní motorová nafta

Jedním z pokusů o snižování spotřeby motorové nafty je míšení nafty s vodou. Navzdory tomu, že emulzní nafta v závislosti na obsahu vody naopak spotřebu zvyšuje o 8–10 % a dále způsobuje pokles výkonu motoru, působí pozitivně v omezení množství pevných částic ve spálených plynech až o 50 %. Obsah vody v palivu zlepšuje průběh spalování a současně snižuje teplotu plamene při hoření směsi, čímž je potlačován obsah oxidů dusíku ve výfukových plynech.

Emulzní motorová nafta (EMN) je ekologické palivo, nazývané též bílá nafta, které je tvořeno motorovou naftou, 9–15 % vody a přísadami. Dále emulzní nafta obsahuje aditiva, která tvoří emulgátory v podobě reakčních produktů mastných kyselin s alkanolaminy, jedním z používaných je trietanolamin. Tyto emulgátory umožňují vznik mléčné emulze z nafty a vody a současně i tvorbu mikroemulze s rozptýlenými kapičkami vody, jejichž velikost nedosahuje délky vlny viditelného světla. Z tohoto důvodu je emulzní nafta průhledná a zpravidla má zanedbatelný rozptyl světla. Emulgátory obsahují shodné složky jako nafta a vzduch, kterými jsou uhlík, vodík, kyslík a dusík. Dalšími aditivami bývají vyšší alkoholy nebo glykoly působící jako stabilizátory při minusových teplotách, během nichž zabraňují tvorbě ledových krystalů v emulzi a nenastává tak její rozklad. Emulzní motorová nafta je vyráběna jako letní se ztrátou filtrovatelnosti při teplotě 0 °C, která je dodávána v období od 15. 4. do 30. 9. Přechodová EMN má ztrátu filtrovatelnosti při teplotě -10 °C a je dodávána od 1. 3. do 14. 4. Zimní EMN ztrácí filtrovatelnost při teplotě -20 °C a je dodávána v období od 16. 11. do 28. 2. Emulzní motorová nafta je určena pro společností s vlastním palivovým hospodářstvím a zásadně se nejedná o vhodné palivo dostupné veřejnosti v síti čerpacích stanic. [31, 40]

2.2 Výroba biopaliv

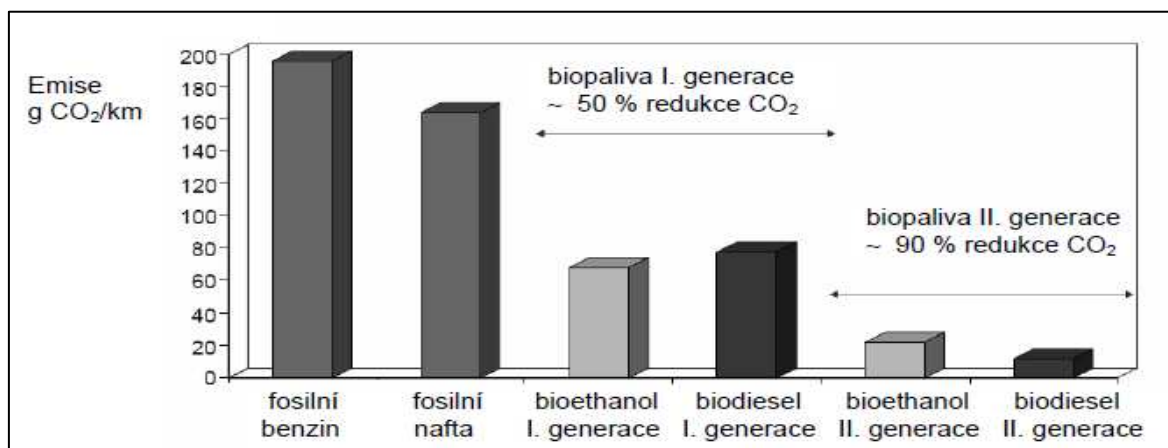
Těžbou a zpracováním biomasy se získávají paliva, která se řadí mezi obnovitelné zdroje energie. Biomasa sloužící jako surovina pro biopaliva první generace je s největší efektivitou pěstována v oblasti tropů s vhodnými klimatickými poměry a úrodnou půdou. Z důvodu nedostatečné ochrany může v těchto oblastech nastávat neuvážené rozšiřování plantáží bioenergetických plodin na úkor přírodních ekosystémů, čímž by se podstatně snížily výhody jejich používání. Zdroj surovin pro běžně vyráběná biopaliva první generace v České republice představuje potravinářská biomasa, zahrnující většinu obilovin, cukrovou řepu, kukuřici, cukrovou třtinu, které obsahují škrob nebo cukr, a dále řepku ozimou. Biopaliva první generace jsou vyráběna jako:

- methylester řepkového oleje (MEŘO);
- bioethanol;
- rostlinný olej;
- bio ethyltercbutyleter (ETBE).

Oproti uhlovodíkovým palivům se během spalování biopaliv uvolňuje takové množství oxidu uhličitého, které rostliny spotřebovávají během svého růstu, čímž se v atmosféře nezvyšuje množství oxidu uhličitého způsobující skleníkový efekt. Výroba biopaliv však představuje energeticky náročný proces a z analýzy životního cyklu je patrné, že biopaliv první generace je dosaženo redukce oxidu uhličitého ve výši přibližně 50 %, zatímco, jak ukazuje obr. 2, výrobou biopaliv druhé generace je možné uspořit více než 90 % tvorby oxidu uhličitého. Pro výrobu biopaliv druhé generace je používán zdroj surovin s obsahem lignocelulózy a již se nevyužívá potravinářských plodin. Surovinami jsou tak tráva, sláma, dřevní štěpka, rychle rostoucí dřeviny, dřevo, rostlinné odpady apod. Mezi běžně vyráběná biopaliva druhé generace je možné zařadit:

- bioethanol získaný lignocelulóзовých surovin;
- biomethanol získaný katalytickou přeměnou syntézního plynu;
- biovodík;
- biodimethylether;
- syntetická motorová nafta získaná Fischer-Tropschovou syntézou.

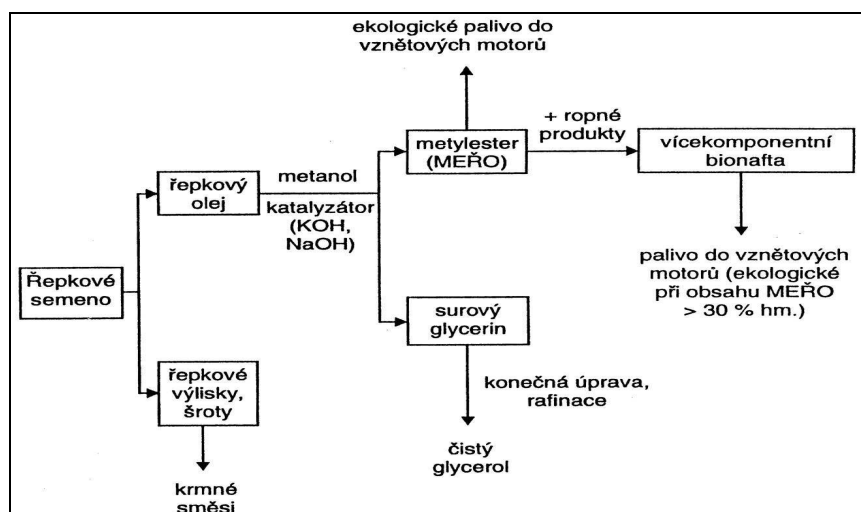
Biomethanol, biovodík i biodimethylether jsou získávány katalytickou přeměnou syntézního plynu. [18, 19]



Obr. 2. Úspora produkce CO₂ u biopaliv první a druhé generace. Zdroj: [19]

2.2.1 Výroba methylesterů řepkového oleje

Základní surovinou je řepkový olej, který je zejména používán v podmínkách České republiky i Evropy, v subtropických a tropických oblastech je využíván palmový olej. Olej je z řepkových semen získáván mechanickým vylisováním nebo může být oddělován chemickou extrakcí rozpouštědla v podobě hexanu, přičemž množství zbytkového oleje představuje asi 1 %. Při lisování je využívána zejména technologie lisování za studena, kdy řepková semena nejsou předehřívána. Odpadem jsou řepkové pokrutiny a řepkové extrahované šrotky se zbytkovým množstvím oleje okolo 2 % (m/m), které jsou využívány jako krmivo. V případě použití organických rozpouštědel k vyluhování oleje ze semen řepky je dosahováno značných výnosů oleje, avšak výlisky není dále možné použít jako krmivo. [18, 15]



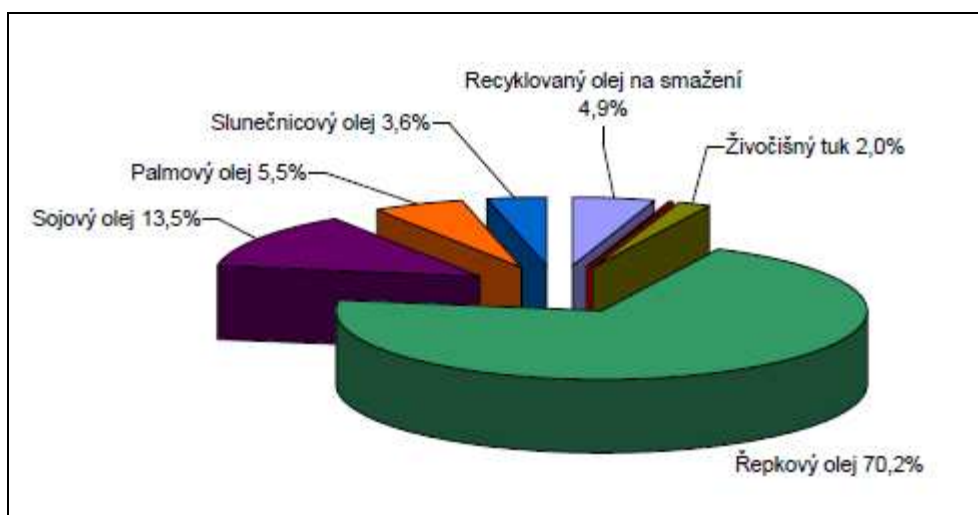
Obr. 3. Schéma postupu výroby methylesterů řepkového oleje. Zdroj: [15]

Rostlinné oleje, jejichž hlavní složkou jsou triglyceridy mastných kyselin, není přímo vhodný pro spalování ve vznětových motorech z důvodu velké viskozity a nízké těkavosti. Z tohoto důvodu se provádí reesterifikace, kterou se získávají chemicky jednodušší methylestery destilující ve vrchní oblasti obvyklé destilační křivky motorové nafty při teplotách 320–350 °C. Před reesterifikací se řepkový olej pomocí enzymů zbavuje fosforu, který je v tomto oleji obsažen ve značném množství, aby byl splněn požadavek na jeho minimální obsah v methylesteru, používaném pro spalování ve vznětovém motoru. Schéma postupu výroby methylesterů znázorňuje obrázek 3. Při procesu reesterifikace dochází k chemické reakci řepkového oleje s methanolem za přítomnosti katalyzátorů v podobě hydroxidů alkalických kovů, kterými bývají hydroxid sodný nebo hydroxid draselný. Reakce se může uskutečňovat i v suchém prostředí, čímž se usnadní čištění získaného methylesteru. Během reesterifikace se na methanol vážou acylové zbytky, které se postupně uvolňují

z triglyceridů. Mimo methylesterů mastných kyselin se jako vedlejší reakční produkty tvoří monoglycerid, diglycerid a glycerin, které se ze získaného methylesteru řepkového oleje musí odstranit společně se zbytky katalyzátoru a nadbytečným methanolem. [31, 15]

Využití odpadních živočišných tuků při výrobě esterů mastných kyselin

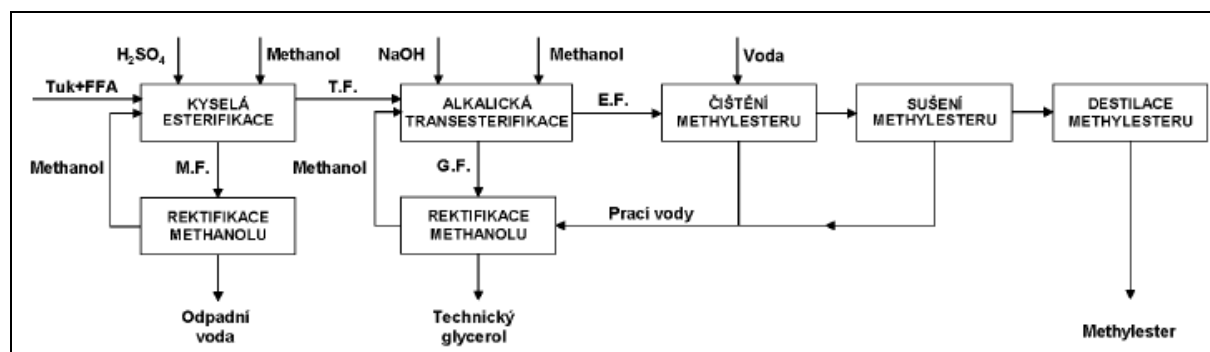
Bionaftu je možné vyrábět i z jiných surovin než je řepkový olej, který je získáván z řepky ozimé, jenž v Evropě nachází příhodné klimatické podmínky pro pěstování. Těmito surovinami mohou být odpadní živočišné tuky, použité kuchyňské nebo nejedlé oleje a množství bionafty vyrobené z těchto surovin představuje asi 2 %. Podíl všech surovin používaných k výrobě bionafty znázorňuje obr. 4. Dalším důvodem pro snahu používat odpadní oleje a tuky je jejich nízká cena, neboť cena olejů a tuků tvoří více než 80 % celkových nákladů vynaložených na výrobu methylesterů. Zdrojem odpadních živočišných tuků jsou kafilerie, kde tento tuk vzniká během zpracování hlavně hovězích a vepřových druhotných produktů, rybí a drůbeží produkty jsou zastoupeny v menším množství. [55]



Obr. 4. Podíl olejů a tuků na výrobě bionafty v Evropě. Zdroj: [55]

Druhotné živočišné produkty se nejprve rozdrtí a dále se při teplotě minimálně 133 °C a tlaku nejméně 0,3 MPa zpracovávají alespoň 20 minut, čímž je zajištěna jejich tepelně tlaková sterilizace. K odstranění vody se sterilizovaný produkt ponechá vyschnout v sušárnách nebo v destruktoech, čímž se získá masokostní kaše. K jejímu rozdělení na živočišnou moučku a tuk se využijí extrakční metody nebo lisování. Odstraňování nečistot a vody z tuků se provádí v dekantérech. V odpadních živočišných tucích se nachází mnohem větší množství volných mastných kyselin než v rostlinných olejích a proto je nutné jejich obsah zmenšit na minimum dříve, než je provedena alkalicky katalyzovaná transesterifikace tuků. Tímto se zabrání tvorbě nežádoucích mýdel, jejichž vznik způsobují alkalické

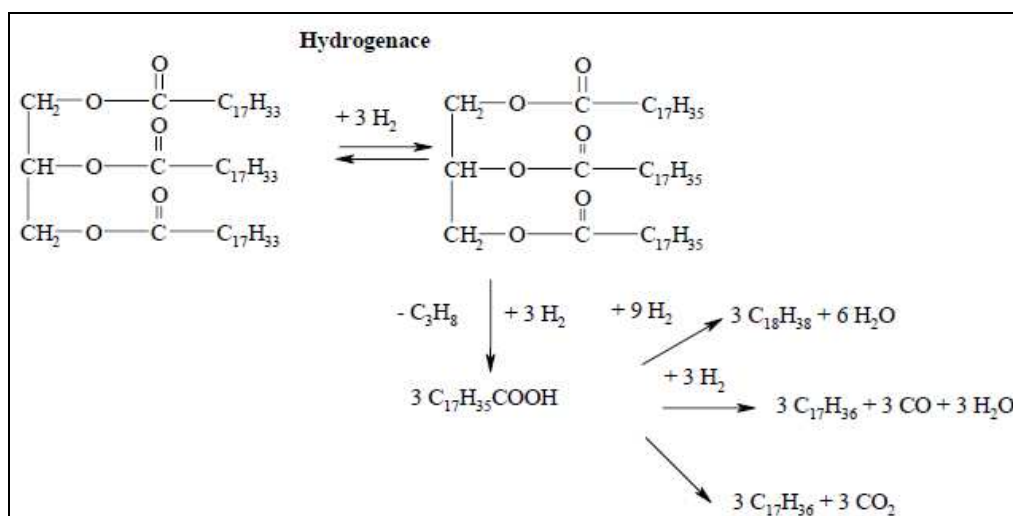
katalyzátory s volnými mastnými kyselinami, které v podobě stabilní emulze znesnadňují oddělování fází, zmenšují výnosnost výroby a zvětšují spotřebu katalyzátoru. Obrázek 5 ukazuje schéma výrobního postupu. V prvním kroku, za přítomnosti značně koncentrované kyseliny sírové jako katalyzátoru, probíhá kyselá katalyzovaná esterifikace methanolem, jejímž působením na volné mastné kyseliny obsažené v tuku, se vytváří methylester a voda. U vytvořené směsi dojde k rozdělení na horní methanolicou fázi, tvořenou kyselou vodou, a na spodní organickou fázi, kterou je směs tuku a methylesterů. Methanolicá fáze je rozdestilováním recyklována na suchý methanol a organická fáze dále prochází alkalickou katalyzovanou transesterifikací, při které se vytváří směs methylesterů s glycerolem. Jedná se o tepelně neutrální heterogenní reakce probíhající za teplot odpovídajících teplotě varu čistého methanolu, kterého je při reakci nadbytek. Používají se vsádkové reaktory, případně stupňovitá soustava vhodně kombinovaných reaktorů bez přídavného ohřívání nebo chlazení. Surový methylester se v dalším kroku vymývá teplou vodou nebo silně naředěnou kyselinou v extraktorech, čímž se odstraní zbytky katalyzátoru, mýdel a glycerolu. K rozdělení získané emulze se využívají separační odstředivé dekantéry, případně gravitační odlučovače. Jednou z možností vysoušení mokrého methylesteru je adiabatická expanze methanolu a vody. Poté se ve filmových odparkách se stíraným či padajícím filmem provádí destilace methylesteru při sníženém tlaku. Z unikajících odpadních par methylesterů se získává jejich kondenzační teplo, které se spotřebovává na výrobu nízkotlaké páry sloužící k ohřevu rektifikační kolony, do které je opět přiváděn nezreagovaný methanol. Během odpařování by pracovní teplota neměla překročit mez, při které se methylestery začínají rozkládat. V rámci snižování výrobních nákladů se zkouší výroba methylesterů s použitím technologie pevných katalyzátorů, které nepřestupují do reakční směsi. Toto zaručuje snažší čištění methylesteru i jednodušší rafinaci glycerolu. [55]



Obr. 5. Schéma postupu výroby methylesteru z odpadních a živočišných tuků. Zdroj: [55]

2.2.2 Výroba bionafty hydrogenací rostlinných olejů

Kromě transesterifikace je možné rostlinné oleje i živočišné tuky zpracovávat procesem hydrogenace, kterým se přemění do formy kapalných alkanů a získá se tak bionafta bez obsahu kyslíku. Odstraněním molekul kyslíku jejich vyloučením v podobě vody a oxidu uhličitého se zlepší oxidační stabilita, která je u metylesterů snižována právě v důsledku přítomných kyslíkových dvojných vazeb. Při hydrogenaci probíhá v rostlinných olejích deoxygenace obsažených triglyceridů za působení kovových katalyzátorů o teplotě 300–370 °C a účinku vodíku o tlaku v rozmezí 2–10 MPa. Vodík se reakcí účastní, přičemž současně z katalyzátoru odstraňuje vodu a tím ho chrání před deaktivací. Pro hydrogenaci smíchaných rostlinných olejů s ropnou frakcí jsou katalyzátory většinou tvořeny aluminou s povlakem sulfidu molybdenu, kobaltu, wolframu a niklu. Při hydrogenaci čistých rostlinných olejů a živočišného tuku je alumina opatřena povlakem platiny, která je však velmi citlivá na nečistoty. Schéma znázorněné na obr. 6 ukazuje nejvýznamější reakce, při nichž u rostlinných olejů dochází k přeměně triacylglycerolů na uhlovodíky během hydrogenace, představují u nenasycených řetězců acylů hydrogenaci jejich dvojných vazeb, hydrodeoxygenaci mastných kyselin, hydrodekarboxylaci, hydrodekarboxylaci a přeměnu triacylglycerolů na diacylglyceroly, mastné kyseliny, propan a monoacylglyceroly. Při hydrodekarboxylaci jsou ve formě oxidu uhličitého odstraněny atomy kyslíku vázané v karboxylové skupině a vytváří se n-alkany obsahující lichý počet atomů uhlíku, zatímco n-alkany, mající sudý počet atomů uhlíku, se vytváří během hydrodeoxygenace, při které jsou atomy kyslíku ve formě vody odstraňovány z karboxylové skupiny. Samotný proces hydrogenace však nezaručuje dobré nízkoteplotní vlastnosti bionafty. Jejich zlepšení je možné dosáhnout vhodně nastavenými reakčními podmínkami a úpravou katalyzátoru. Jinou možností zlepšení nízkoteplotních vlastností je i izomerace bionafty. [54]

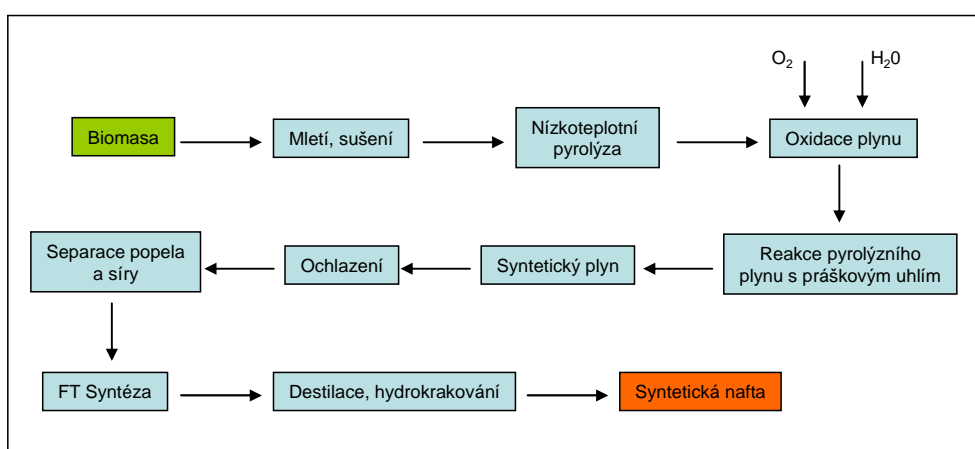


Obr. 6. Schéma hydrogenačního procesu u rostlinných olejů. Zdroj: [54]

2.2.3 Výroba syntetické nafty z biomasy

Počátek výroby syntetických paliv je datován do 30. let 20. století, kdy se motorová paliva začala vyrábět nově vyvinutou Fischer-Tropschovou syntézou (FT), která využívala principu technologie zpracování uhlí jako výchozí suroviny. V současnosti je k výrobě syntetických motorových paliv používán syntézní plyn, který je produktem zplynování biomasy nebo úpravy zemního plynu. Použití biomasy k výrobě syntetických motorových paliv znamená její další možné chemické a energetické uplatnění prostřednictvím FT syntézy. Zemní plyn je pro FT syntézu využíván zejména z důvodu klesajících zásob ropy při zvětšující se světové spotřebě motorových paliv. Proces, kterým se FT syntézou z biomasy vyrábí syntetická paliva, je pojmenován jako biomass to liquids a v současnosti je víceméně stále ve vývojové fázi. Biomasa, zpravidla v podobě slámy nebo dřevní štěpky, se rozdrtí tak, aby velikost částic nepřesáhla 0,25 mm. Takto rozemletá biomasa je uskladněna v silech, odkud se dopravuje do sušárny k odstranění přebytečné vlhkosti, jejíž hodnota nesmí přesáhnout 20 %. V dalším kroku je z biomasy vyráběn syntézní plyn, jehož výroba se skládá ze čtyř stupňů. V prvním stupni je biomasa za přítomnosti kyslíku odplyněna oxidací při nízkoteplotní pyrolýze probíhající za teploty 400 až 500 °C. Tímto je biomasa rozložena na plynný podíl s obsahem dehtu a pevný podíl tvořený uhlíkem. Proces se uskutečňuje v kovové retortě válcového tvaru s hořáky umístěnými v její dolní části, nad kterými jsou upevněny roury se šnekovými dopravníky, kterými přes vzduchotěsné uzávěry prochází dřevní štěpka. Z té se nahříváním uvolňuje plyn s velkým množstvím oxidu uhelnatého, vodíku a menším obsahem methanu, vody a par dehtu. V druhém technologickém stupni je plynný podíl za přítomnosti kyslíku a vodní páry opět oxidován ve vysokoteplotní spalovací komoře při vyšší teplotě, než při které se taví popeloviny. Uhlovodíkové řetězce se při teplotě nad 1400 °C rozkládají na oxid uhelnatý a vodík. Ve třetím stupni je rozemleté uhlí společně s kyslíkem vháněno do horkého plynu ve spalovací komoře, kde nastává endotermická reakce pyrolýzního plynu s práškovým uhlím, během které vzniká surový syntetický plyn. Následně se provádí ochlazení získaného plynu, ze kterého je ve filtrech odprašovače odstraněn popel a ve vodní čističce je zbaven síry. Dále je syntézní plyn využit pro FT syntézu, která je heterogenně katalyzovanou reakcí využívající kovových katalyzátorů na bázi kobaltu a železa, které za vhodných podmínek umožňují štěpení vazeb mezi kyslíkovými a uhlíkovými atomy. Původní katalyzátory na bázi kobaltu pracují za nižších teplot než novější katalyzátory na bázi železa. Molekuly oxidu uhelnatého a vodíku se usazují a hromadí na povrchu těchto katalyzátorů, kde za vyšších teplot a tlaků následně nastává reakce s kovem katalyzátoru za tvorby příslušného tetra karbonylu kobaltu nebo penta karbonylu železa. Karbonyly se však vytváří za nižších teplot,

než při kterých se uskutečňuje FT syntéza. Po adsorpci CO a H₂ na povrchu katalyzátoru je tvorba uhlovodíkového řetězce započata při rozštěpení molekuly CO za vzniku kyslíku a uhlíku, který se váže na vodík. Růst uhlovodíkového řetězce pokračuje při každé nově rozštěpené molekule a zastaví se při úplném pokrytí povrchu katalyzátoru. Kromě uhlovodíků jsou dalším reakčním produktem také kyslíkaté sloučeniny, kterými jsou především alkany, alkeny i primární alkoholy. Mezi nasycenými uhlovodíky mají hlavní zastoupení n-alkany a rozvětvené 2-methylalkany, z alkenů jsou to především alkeny s dvojnou vazbou v první poloze. Získané surové syntetické palivo se čistí a obsažená syntézní voda je oddělena jeho zchlazením. Procesem destilace a hydrokrakování je výroba syntetické nafty ukončena. [48] Schéma výrobního postupu je znázorněno na obr. 7.



Obr. 7. Zjednodušené schéma výroby syntetické nafty z biomasy. Zdroj: [48]

3 Požadavky na vlastnosti paliv

Dobrá kvalita ovzduší je důležitá pro zachování příznivých podmínek pro lidské zdraví. Zejména na obyvatele měst působí škodlivé emise pocházející ze zážehových a vznětových motorů automobilů, jejichž koncentrace v městských aglomeracích neustále roste. Doprava se v Evropské unii podílí na celkové spotřebě energie více než 30 % a tento podíl se stále zvyšuje. Spotřebě paliva je přímo úměrná tvorba oxidu uhličitého, kterým doprava podstatnou měrou zamořuje ovzduší, v čemž je v rámci Evropské unie na druhém místě za energetikou a v České republice doprava zaujímá 3. místo po energetice a průmyslu. V Evropské unii zaujímal v roce 1990 podíl emisí oxidu uhličitého 18,3 % z celkových emisí, zatímco v České republice to bylo jen 4,4 %. Do roku 2003 se tento podíl zvýšil na 22,7 % v Evropské unii a na 10,6 % vzrostl v České republice. V průběhu let 1990 – 2004 se v Evropské unii podařilo snížit tvorbu oxidu uhličitého asi o 5 %, naproti tomu se jeho produkce zvýšila o 26 % v odvětví automobilové dopravy, která je v současnosti původcem nejrychleji vzrůstající

tvorby oxidu uhličitého. Evropská unie je předním aktivním členem snažícím se zabránit klimatickým změnám v důsledku působení skleníkových plynů, což přislíbila v rámci Kjótského protokolu s cílem omezování produkce skleníkových plynů. [19]

Kjótský protokol byl odsouhlasen již v roce 1997, v němž se zúčastněné státy zavázaly do konce roku 2012 omezit produkci skleníkových plynů minimálně o 5,2 % oproti stavu v roce 1990. V dodatku z prosince 2012 bylo odsouhlaseno pokračování tohoto programu pro další období v letech 2013–2020. Některé státy se zavázaly redukcí emisí skleníkových plynů přinejmenším o 18 % pod hodnotu z roku 1990, přičemž 27 členských států Evropské unie se zavázalo, že do roku 2020 omezí produkci skleníkových plynů až o 20 % pod úroveň hodnoty z roku 1990. Představitelé České republiky podepsali Kjótský protokol dne 23. 11. 1998 dle usnesení vlády č. 669/1198 a konečné schválení se uskutečnilo dne 15. 11. 2001. Omezení se vztahují k produkci oxidu uhličitého, oxidu dusného, methanu, polyfluorovodíku, hydrogenovaných fluorovodíků, fluoridu sírového a fluoridu dusitého, který byl ustanoven jako nový skleníkový plyn v rámci druhého kontrolního období. Konečná hodnota emisí, seskupených užitím činitelů globálních radiačních účinností každého plynu, uvažuje odlišný vliv jednotlivých plynů na komplexní změnu zemského klimatického systému. V přepočtu se uplatňuje násobnost škodlivosti jednotlivých plynů ve srovnání s oxidem uhličitým, kdy methan je uváděn jako 21x účinnější skleníkový plyn, oxid dusný 310x a fluorid sírový 23900x účinnější, než oxid uhličitý. [35]

Pro širší využívání biopaliv byla v roce 2003 Evropskou unií přijata směrnice Evropského parlamentu a Rady 2003/30/ES o podpoře využití obnovitelných zdrojů jako zdroje energie v dopravě. Účelem této směrnice je snaha o postupné nahrazování benzínu a nafty v dopravním odvětví jednotlivých členských států s cílem dosáhnout dodržení slibu v souvislosti ochrany klimatu a zavádění biopaliv. Na základě této směrnice bylo povinností členských států Evropské unie zavádět na trh přinejmenším nejnížší možné procento biopaliv, přičemž vztažná hodnota představovala 2 %. V roce 2007 bylo Evropskou komisí navrženo, aby Evropská unie podporovala záměr směřující k omezení produkce skleníkových plynů vyspělými zeměmi do roku 2020, kdy by produkce oxidu uhličitého měla být oproti roku 1990 snížena o 30 %. V roce 2008 byla Evropskou komisí představena další směrnice Evropského parlamentu a Rady o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů, která pro všechny členské státy ustanovila povinnou 10 % hodnotu podílu biopaliv v dopravě. [19]

3.1 Posuzování paliv pro vznětové motory

3.1.1 Motorová nafta

Motorová nafta je tvořena směsí uhlovodíků s bodem varu mezi 150–360 °C. Její složení je kromě jiného ovlivněno jak užívanými technologickými procesy během zpracování v rafinériích, tak i složkami obsaženými ve zpracovávané ropě. Požadavky na funkční vlastnosti motorové nafty uvádí norma ČSN EN 590, ze které jsou v tabulce 1 uvedeny hodnoty důležitých parametrů. Normou ČSN EN 590 je dovoleno používání barviv a značkovacích látek vyjma exaktně určených chemických látek sloužících ke značení středních destilátů, které zahrnují destilátové topné oleje s podstatně nižší spotřební daní. K regulaci emisí a zamezení zhoršování provozních vlastností je normou umožněno používání vhodných přísad v přiměřeném množství, které nemají vedlejší škodlivý účinek. Motorová nafta může obsahovat kovovou přísadu trikarbonyl (methylcyklopentadienyl) mangan, jehož množství bylo od 1. ledna 2011 sníženo na 6 mg.l⁻¹ a od 1. ledna 2014 došlo k omezení manganu na hodnotu 2 mg.l⁻¹. Dle EN 14214:2012 je do motorové nafty možné přimíchávat FAME (Fatty Acid Methyl Esters), jehož množství nesmí být vyšší než 7 %. Minimální hodnota cetanového čísla nesmí klesnout pod 51 jednotek a nejnižší povolená hodnota cetanového indexu je 46 jednotek. Hustota se pohybuje v rozmezí 820–845 mg.kg⁻¹ a mezní hodnota polycyklických aromatických uhlovodíků byla omezena na 8 %. Obsah síry nesmí překročit hodnotu 10 mg.kg⁻¹ [74]

Tab. 1. Technické požadavky na motorovou naftu dle ČSN EN 590. Zdroj: [74]

Vlastnost	Jednotka	Mezní hodnoty	
		min.	max.
Cetanové číslo	-	51,0	-
Cetanový index	-	46,0	-
Hustota při 15 °C	kg.m ⁻³	820,0	845,0
Polycyklické aromatické uhlovodíky	% (m/m)	-	8,0
Obsah síry	mg.kg ⁻¹	-	10,0
Obsah manganu do 31.12.2013 od 1.1.2014 dále	mg.l ⁻¹		6,0 2,0
Bod vzplanutí	°C	nad 55,0	-
Karbonizační zbytek (vztaženo na 10% destilačního zbytku)	% (m/m)	-	0,3
Obsah popela	% (m/m)	-	0,01
Obsah vody	mg.kg ⁻¹	-	200
Celkový obsah nečistot	mg.kg ⁻¹	-	24
Korozivní působení na měď (3 h při 50 °C)	stupeň koroze	třída 1	
Obsah methylesterů mastných kyselin (FAME)	% (V/V)	-	7
Oxidační stabilita	g.m ⁻³	-	25
	h	20	-
Mazivost, korigovaný průměr oděrové plochy (wsd 1,4) při 60 °C	μm	-	460
Viskozita při 40 °C	mm ² .s ⁻¹	2,00	4,50
Destilační zkouška při 250 °C předdestiluje při 350 °C předdestiluje 95% (V/V) předdestiluje při	% (V/V)	85	< 65
	% (V/V)		360
	°C		

Vliv složení motorové nafty na emise

V případě motorové nafty bylo na základě výsledků studie Auto-Oil-Program zjištěno, že při omezení množství síry v palivu, nastane kromě poklesu obsahu oxidu siřičitého také zmenšení obsahu částic ve výfukových plynech. Homologačními zkouškami motorů bylo prokázáno, že až téměř o polovinu klesne obsah částic ve výfukových plynech při spalování motorové nafty obsahující méně než 10 ppm síry oproti použití motorové nafty s obsahem 400 ppm síry. Pokud se zmenší hustota motorové nafty z 850 na 820 kg.m⁻³, dojde k redukci oxidu uhelnatého, uhlovodíků a obsahu částic ve výfukových plynech, na jejichž snížení má také vliv omezení množství polyaromátů při jejich obsahové změně z 6 % na 3 %. Značné omezení emisí oxidu uhelnatého a uhlovodíků nastane též při vzrůstu cetanového čísla o 5 jednotek z jeho hodnoty 50, čímž i nepatrně poklesne množství částic. Největší škodlivost pro životní prostředí je u motorové nafty způsobena velkým obsahem síry, vysokou hustotou, nízkým cetanovým číslem a značným množstvím polyaromatických uhlovodíků. [31]

3.1.2 Rostlinné oleje

Používání rostlinných olejů jako paliva ve vznětových motorech má oproti motorové naftě výhodu v dobré biologické rozložitelnosti těchto olejů a v jejich netoxicitě. Jejich výroba nepředstavuje velkou energetickou zátěž a s ohledem na požární bezpečnost je jistou výhodou také jejich obtížné vzplanutí. V České republice se z důvodu příhodných klimatických podmínek pro pěstování řepky olejky téměř výhradně používá vylisovaný řepkový olej. [12, 27] Mezi základními fyzikálními vlastnostmi řepkového oleje a motorové nafty jsou poměrně významné odlišnosti, které jsou patrné z tabulky 2. Výhřevná hodnota řepkového oleje je nižší než u motorové nafty, u které výhřevnost klesá s objemem přidaných methylesterů tohoto oleje. Z ostatních vlastností, jako je vysoká teplota vznícení a vysoká viskozita, vyplývá, že přímé použití řepkového oleje v běžném vznětovém motoru není jednoduché. Nevýhoda spočívající ve vysoké viskozitě řepkového oleje může být částečně odstraněna ohřátím oleje a dále vhodným přizpůsobením průtočných poměrů vstřikovacích trysek. Těmito úpravami je kompenzován problém tvorby relativně velkých kapek oleje s nízkou odpařivostí vytvářejících karbon během spalování. V důsledku velkého povrchového napětí je střední průměr vstřikovaných kapek rostlinného oleje o 80 % větší než u motorové nafty, což je nutné potlačit přidanými aditivami. [11]

Na rozdíl od motorové nafty se rostlinné oleje dále projevují nízkou oxidační stabilitou, nízkým cetanovým číslem, větší měrnou hmotností, malou odolností proti polymeraci a velkou teplotou tání. Je v nich obsaženo okolo 11 % kyslíku. Provoz vznětového motoru

na rostlinný olej způsobuje značně odlišný stav motorového oleje ve srovnání s provozem na motorovou naftu. Při průniku rostlinného oleje do náplně mazacího oleje dochází k rychlejší ztrátě zásaditosti mazacího oleje a jeho znehodnocování. Polymerace rostlinného oleje, která nastává při vyšších teplotách a během kontaktu s vodou, způsobuje nejprve zahušťování mazacího oleje a následně znemožní jeho čerpatelnost. Z tohoto důvodu je třeba provádět výměnu mazacího oleje v kratších intervalech. Rostlinný olej při provozu vznětového motoru také způsobuje karbonové úsady zalepující zejména vstřikovací trysky a prostory vstřikovacích čerpadel, což se projeví následnou ztrátou funkčnosti motoru. Aby mohl být řepkový olej používán jako palivo ve vznětových motorech přizpůsobených k jeho spalování, musí svými vlastnostmi odpovídat požadavkům stanoveným v ČSN 656516. [24, 27] Tato norma mimo jiné také uvádí, že u řepkového oleje nelze provádět obvyklou destilační zkoušku při atmosférickém tlaku z důvodu jeho možného tepelného rozkladu během této zkoušky, neboť teplota odpařování rostlinných olejů je poměrně vysoká. [24, 67]

Tab. 2. Srovnání důležitých vlastností nafty a rostlinného oleje a jeho methylesterů. Zdroj: [11]

Vlastnost	Motorová nafta	Methylester	Řepkový olej
Kinematická viskozita ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	-25 °C	5 - 30	300
	0 °C	3 - 14	180 - 220
	20 °C	2 - 8	6,3 - 8,1
	100 °C	0,7 - 2	1,7
Výhřevnost hmotnostní ($\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)	42,5	37,1 - 40,7	37,4
Výhřevnost objemová ($\text{MJ} \cdot \text{l}^{-1}$)	35,2	32,7	34,4
Spalné teplo ($\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)	45,3	39,1 - 42,9	39,6
Cetanové číslo	45	54 - 55	35 - 50
Hustota ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	0,8 - 0,86	0,87 - 0,88	0,91 - 0,94
Teplota vzplanutí (°C)	min. 55	130	300 - 330
Teplota tuhnutí (°C)	-12 - 0	-7	-18 - 0
Molekulová hmotnost	200	850 - 900	300

3.1.3 Bionafta

Jedná se o palivo označované jako B100 nebo FAME (Fatty Acid Methyl Esters), které je tvořeno výhradně methylestery mastných kyselin. V České republice jsou ze všech typů FAME téměř výlučně používány methylestery řepkového oleje označené jako MEŘO. Bionafta je čirá kapalina žlutavé barvy neobsahující viditelnou vodu ani mechanické nečistoty. Je neomezeně mísitelná s motorovou naftou. [15, 38] Kvalitativní vlastnosti jsou pro bionaftu definovány v ČSN EN 14214 a bionafta vyráběná v souladu s požadavky této normy téměř vůbec neobsahuje zbytky methanolu, volných kyselin, alkalických katalyzátorů, glyceridů, glycerinu a také fosforu pocházejícího z řepkového oleje. Normou je stanoveno i nižší množství kyselin obsahující tři a více dvojných vazeb. [31] Kvalitativní požadavky na bionaftu jsou uvedeny v tabulce 3.

Tab. 3. Technické požadavky na bionaftu dle ČSN EN 14214+A1. Zdroj: [71]

Vlastnost	Jednotka	Mezní hodnoty		Metoda zkoušení
		min.	max.	
Obsah methylesterů mastných kyselin (FAME)	% (m/m)	96,5	-	EN 14103
Hustota při 15 °C	kg.m ⁻³	860	900	EN ISO 3675, EN ISO 12185
Viskozita při 40 °C	mm ² .s ⁻¹	3,50	5,00	EN ISO 3104
Bod vzplanutí	°C	101	-	EN ISO 2719, EN ISO 3679
Cetanové číslo	-	51,0	-	EN ISO 5165
Koroze na mědi (3 h při 50 °C)	korozní stupeň	třída 1		EN ISO 2160
Oxidační stabilita (při 110 °C)	h	8,0	-	EN 14112, prEN 15751
Obsah vody	mg.kg ⁻¹	-	500	EN ISO 12937
Obsah síry	mg.kg ⁻¹	-	10,0	EN ISO 20846, EN ISO 20884, EN ISO 13032
Obsah sulfátového popela	% (m/m)	-	0,02	ISO 3987
Celkový obsah nečistot	mg.kg ⁻¹	-	24	EN 12662
Volný glycerol	% (m/m)	-	0,02	EN 14105, 14106
Celkový glycerol	% (m/m)	-	0,25	EN 14105
Obsah methanolu	% (m/m)	-	0,20	EN 14110
Obsah monoglyceridů	% (m/m)	-	0,70	EN 14105
Obsah diglyceridů	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Obsah triglyceridů	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Obsah fosforu	mg.kg ⁻¹	-	4,0	EN 14107, EN 16294
Číslo kyselosti	mg KOH/g	-	0,50	EN 14104
Jodové číslo	g jod/100 g	-	120	EN 14111, EN 16300
Methylester kyseliny linolenové	% (m/m)	-	12,0	EN 14103
Methylestery s více nenasycenými vazbami (≥ 4 dvojně vazby)	% (m/m)	-	1,00	EN15779
Kovy I. skupiny (Na + K)	mg.kg ⁻¹	-	5,0	EN 14108, EN 14109, EN 14538
Kovy II. skupiny (Ca + Mg)	mg.kg ⁻¹	-	5,0	EN 14538

Ačkoli technickou normou 14214+A1 nejsou rozlišovány methylestery mastných kyselin (FAME) a methylestery řepkového oleje (MEŘO), mají tato paliva rozdílné účinky na olejovou náplň. Tento různý vliv je dán především vlastnostmi použitých výrobních surovin. Pokud se k výrobě FAME využívá palmový olej, dochází u získaného FAME ke zvýšení obsahu methylesterů nasycených kyselin a tím může docházet k rychlému zanášení filtrů paliva, případně může u paliva nastat ztráta čerpatelnosti v důsledku horších nízkoteplotních vlastností. Při spalování methylesterů získaných ze slunečnicového oleje vznikají pryskyřice, kaly a laky, což je následek nízké oxidační stability tohoto paliva, a dochází ke karbonizaci drážek pro pístní kroužky. Výběr fritovacích olejů, používaných k výrobě FAME, by měl být prováděn pečlivě z důvodu jejich tepelného znehodnocování při přepalování v některých restauracích a stáncích s občerstvením. Oxidační stabilita methylesterů, vyrobených z těchto olejů, které mají víceméně vzhled tekoucího asfaltu, je značně snížena a spojena s intenzivní tvorbou karbonu, pryskyřic, kalů a laků. Tyto nežádoucí účinky jsou ještě vyšší u FAME pocházejících z kafilérních živočišných tuků, u kterých nastává želatinace už při pokojové teplotě, a které intenzivně zanášejí karbonem pístovou skupinu. V současnosti již existují komplexní aditiva, která pomáhají snižovat nežádoucí vliv methylesterů, jedná se především o detergenty a disperganty, dále o

antikorodanty a antioxidanty. Pro zimní provoz tato aditiva obsahují ještě vlivný depresant snižující hodnotu ztráty filtrovatelnosti (CFPP) až na teplotu $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. [12]

Kvalitu bionafty a její působení na motor významně ovlivňuje především obsah vody a volných kyselin. Tyto látky způsobují korozi v palivovém systému a dále napadají materiál ložisek ve formě olova a mědi. Glycerol a viskózní glyceridy obsažené v bionaftě zvětšují sklon k tvorbě karbonu ve vstřikovačích, na nichž vznikají i pryskyřičnaté úsady zapříčiněné dlouhodobým skladování oxidačně nestabilní bionafty. Kovy v podobě draslíku či sodíku, jimiž je bionafta kontaminována z výroby, mohou způsobit snížení životnosti filtrů pevných částic, u kterých nastává dřívější zanesení keramického povrchu filtru větším množstvím částic popela. Toho vzniká asi 14 g na každý 1 ppm kovu přítomného v palivu při ujetí 100.000 km. Bionafta i směsné motorové nafty mají vyšší účinnost rozpouštění nečistoty, což také zvyšuje množství obsažených nečistot. [6]

3.1.4 Hydrogenovaný rostlinný olej

Jedná se o bezsírné uhlovodíkové palivo vyrobené přeměnou rostlinných olejů procesem hydrogenace, jejímž produktem jsou bezkyslíkaté látky zastoupené zejména alkany. Lze jej spalovat samostatně nebo může tvořit až 30 % podíl ve směsné motorové naftě, kde jako přidaná biosložka může plně nahradit metylestery mastných kyselin. Hydrogenovaný rostlinný olej je svým destilačním rozmezím podobný motorové naftě, od které se však značně odlišuje svým zanedbatelným obsahem olefinických a aromatických uhlovodíků, nulovým obsahem síry, minimální produkcí pevných částic a nespálených uhlovodíků, dobrými nízkoteplotními vlastnostmi a především vynikajícím cetanovým číslem. Jeho vysokou hodnotu způsobuje značné množství obsažených alkanů a podle stupně izomerace se pohybuje v rozsahu 55–90 jednotek. Jak ukazuje tabulka 4, ve srovnání s methylestery řepkového oleje mají hydrogenované oleje nižší viskozitu, o 15 % vyšší výhřevnost a také nižší hustotu. Tyto vlastnosti umožňují použít hydrogenované rostlinné oleje i při výrobě prémiových paliv. Spalováním tohoto paliva klesá produkované množství pevných částic o 33 %, dále dochází k omezení oxidu uhelnatého o 24 %, oxidu dusíku o 9 % a nespálených uhlovodíků až o 30 %. Horší mazací vlastnosti hydrogenovaných rostlinných olejů, způsobené absencí aromatických uhlovodíků, je možné vylepšit mazivostní přísadou nebo přidáním malého množství bionafty. Ve srovnání s metylestery mastných kyselin je oxidační stabilita hydrogenovaných rostlinných olejů na lepší úrovni, neboť není ovlivňována kyslíkatými látkami jako v případě metylesterů. [51, 52, 54]

Tab. 4. Srovnání základních vlastností hydrogenovaného oleje a methylesterů řepkového oleje.
Zdroj: [44]

Palivo	Hustota při 15 °C (kg.m ⁻³)	Výhřevnost (MJ.kg ⁻¹)	Viskozita při 40 °C (mm ² .s ⁻¹)	Cetanové číslo
HVO	750	44	2,5 – 3,5	80 – 99
RME	880	37,5	4,5	51

3.1.5 Směsná motorová nafta

Směsná motorová nafta je tvořena minerální naftou pro mírné klima s přidavkem methylesterů mastných kyselin (FAME) v minimálním objemovém množství 30 % a takto získaná směsná motorová nafta je určena pro mírné klima. Označení tohoto paliva je SMN 30 nebo B30. V závislosti na ročním období je směsná motorová nafta dodávána jako:

- třída B se ztrátou filtrovatelnosti při 0 °C, pro období od 15. 4. do 30. 9.;
- třída D s filtrovatelností do -10 °C, pro období od 1. 3. do 14. 4. a od 1. 10. do 15. 11.;
- třída F s filtrovatelností do -20 °C, pro období od 16. 11. do 28. 2.

Současné používání třídy B i D se v době od 1. 10. až do 15. 10. povoluje během přechodu na třídu D z třídy B na výdejních stojanech čerpacích stanic a vydávaná motorová nafta musí svým CFPP odpovídat požadavkům třídy B. V případě přecházení na třídu F z třídy D je v době od 16. 11. až do 30. 11. v čerpacích stanicích povoleno vydávání třídy D i F a směsná motorová nafta musí svým CFPP splňovat požadavky třídy D. [64]

Obsah monoglyceridů ve FAME, určeného pro směsnou motorovou naftu, nesmí v období celého roku překročit hodnotu 0,7 % (m/m). Směsná motorová nafta třídy B pro letní období musí obsahovat FAME s bodem zákalu při 5 °C a filtrovatelností do 0 °C. Pro třídu F směsné motorové nafty je třeba zvolit FAME s bodem zákalu nastávajícím při -3 °C a filtrovatelností až do -10 °C. Aby byla dodržena požadovaná oxidační stabilita směsných motorových naft, mělo by být při výrobě FAME i před jeho uskladněním použito přísad na zvýšení oxidační stability úměrné oxidační stabilitě získané použitím 2,6-di-terc-butyl-4-hydroxytoluenu o koncentraci 1000 mg.kg⁻¹. [64, 71]

Ve směsi bionafty s minerální naftou mohou vznikat problémy z důvodu rozdílných vlastností obou složek. Bionafta obsahuje molekuly s nenasycenými vazbami, které způsobují pokles oxidační stability. Ve srovnání s motorovou naftou má bionafta zvýšenou viskozitu a také schopnost pojmout více vody, která má v bionaftě vyšší rozpustnost. Takto rozpuštěná voda způsobuje korozi palivového systému a dále tvoří vhodné podmínky pro vznik mikroorganismů, jejichž působením vznikají kyselé kaly, kterými se znehodnocuje mazací olej a zanáší palivové filtry. [58] Na oxidační stabilitu má vliv i čistota paliva, s jejíž nižší úrovní oxidační stabilita klesá a dochází k vytváření usazenin. Kvalitu směsné motorové nafty

také snižují nežádoucí látky obsažené ve FAME, zastoupené glyceridem, glycerolem, fosforem a stopovým obsahem kovů. [53]

Požadavky na funkční vlastnosti směsné motorové nafty jsou uvedeny v ČSN 65 6508, ze které jsou v tabulce 5 uvedeny její předepsané hodnoty.

Tab. 5. Technické požadavky na směsnou motorovou naftu dle ČSN 656508. Zdroj: [64]

Vlastnost	Jednotka	Mezní hodnoty	
		min.	max.
Obsah FAME	% (V/V)	30,0	
Cetanové číslo		51,0	-
Hustota při 15 °C	kg.m ⁻³	820,0	860,0
Destilační zkouška			
při 250 °C předestiluje	% (V/V)		<65
při 350 °C předestiluje	% (V/V)	85	
95 % (V/V) předestiluje při	°C		360
Polycyklické aromatické uhlovodíky	% (m/m)	-	5,6
Cetanový index		46,0	-
Obsah síry	mg.kg ⁻¹		10,0
Bod vzplanutí	°C	nad 55	-
Karbonizační zbytek	% (m/m)	-	0,30
(vztaženo na 10% destilační zbytek)			
Obsah popela	% (m/m)	-	0,01
Celkový obsah nečistot	mg.kg ⁻¹	-	24
Korozivní působení na měď (3h při 50 °C)	stupeň koroze	třída 1	
Oxidační stabilita	h	20	-
Mazivost, korigovaný průměr oděrové plochy (wsd 1,4) při 60 °C	µm	-	460
Viskozita při 40 °C	mm ² .s ⁻¹	2,00	4,50
Obsah vody	mg.kg ⁻¹		250
Číslo kyselosti	mg KOH.g ⁻¹		0,20
Filtrovatelnost (CFPP)	°C		
třída B			0
třída D			-10
třída F			-20
Bod zákalu (Cloud point)	°C		
třída F (inf.)			-8

3.1.5.1 Vliv MEŘO a jejich obsahu v motorové naftě na emise

Zkouškami provedenými na ČZU v Praze s traktorem Zetor Forterra 8641 bylo zjištěno, že při zvyšování podílu methylesterů řepkového oleje v motorové naftě dochází k poklesu emisí oxidu uhelnatého, oxidu uhličitého, uhlovodíků i obsahu částic. Vyšším obsahem MEŘO v palivu se však ve výfukových plynech zvyšují oxidy dusíku a vzrůstá spotřeba. Zvyšováním podílu MEŘO v motorové naftě bylo při zkouškách na motoru tohoto traktoru zaznamenáno snížení točivého momentu a výkonu, které však nepřekročily 10 %. [45] Při spalování MEŘO nemusí ve srovnání s motorovou naftou vždy docházet ke snížení oxidu uhličitého a uhlovodíků ve výfukových plynech. Jak vyplývá z výsledků zkoušek prováděných na motoru Zetor 7701, emise oxidu uhličitého byly při provozu na MEŘO vyšší, než při spalování motorové nafty a při spalování rostlinného oleje vzrostly emise oxidu uhličitého ještě na vyšší hodnotu než při spalování MEŘO. Podobným způsobem došlo,

ve srovnání s provozem na motorovou naftu, k nárůstu emisí jednoduchých uhlovodíků a oxidů dusíku při spalování MEŘO, a více jak dvojnásobně v případě spalování rostlinného oleje. Při spalování MEŘO a rostlinného oleje tak ve srovnání s provozem na motorovou naftu nastal pokles pouze u emisí oxidu uhelnatého a u kouřivosti. Oproti motorové naftě došlo v případě spalování MEŘO i rostlinného oleje k nepatrnému snížení výkonu motoru. [12]

3.1.5.2 Působení směsné motorové nafty na pryž

Agresivita směsné motorové nafty při působení na pryž je téměř srovnatelná s vlivem motorové nafty. Pokud jsou pro směsnou motorovou naftu použity kvalitní čisté methylestery, nepředstavuje toto palivo vážnější problémy, zejména pokud se respektuje chemická podstata methylesterů způsobující rozdílnost tohoto paliva a motorové nafty. [31]

3.1.5.3 Vliv směsné motorové nafty na motorový olej

Velký procentuální podíl FAME ve směsné motorové naftě může způsobovat rychlejší znehodnocování motorového oleje. Je to způsobeno zejména vyšším bodem varu FAME, který se pohybuje okolo teploty 330 °C, dle [3] je dokonce počáteční bod varu FAME při 354 °C. Kapky paliva s takovou teplotou varu se špatně odpařují, jejich neodpařené zbytky ulpívají na stěnách válců a pronikají přes pístní kroužky do motorového oleje v klikové skříni. Methylestery v motorovém oleji pak nejprve zapříčiňují snížení jeho viskozity, která později však značně vzrůstá v důsledku jeho znehodnocení způsobeného oxidací tepelně zatížených methylesterů. Z tohoto důvodu je žádoucí kratší interval výměn motorového oleje jak při provozu na směsnou motorovou naftu, tak i na bionaftu, kde se účinky FAME projevují ještě znatelněji. V počátečním období po začátku používání motorové nafty s vyšším obsahem FAME je vhodné věnovat pozornost také palivovým filtrům. Vlivem rozpouštěcí schopnosti bionafty dochází k uvolňování úsad vytvořených spalováním motorové nafty, kterými se intenzivněji zanášejí palivové filtry. [3, 6, 58]

3.1.6 Přidávání bioethanolu do motorové nafty

Pokud je do motorové nafty přidáno 5 % bioethanolu, lze ve výfukových plynech dosáhnout významného omezení oxidu uhelnatého, oxidů dusíku, pevných částic a uhlovodíků. Přidáním ještě vyššího obsahu bioethanolu je možné ještě snížit tvorbu oxidu uhličitého, ale již větší množství přidaného bioethanolu snižuje mazivost motorové nafty a ohrožuje mazání vstřikovacího čerpadla. Z hlediska kouřivosti a tvorby uhlíkových emisí má největší účinek 5 % přídavek bioethanolu, jeho vyšší obsah již v tomto směru nezpůsobuje významnější

změnu. Obecně lze v praxi předpokládat přídavky bioetanolu max. 15 % a toto množství by již značně ztěžovalo mazání vstřikovacího čerpadla. Bioethanol je také obtížně mísitelný s motorovou naftou a směs obou paliv nemá ani dobrou stálost. Emulzí těchto paliv lze však dosáhnout snížení tvorby nežádoucích emisí a omezení kouřivosti motoru. Největší vliv na stabilitu směsi má voda obsažená v bioetanolu a teplota, při jejímž poklesu pod 10 °C se jednotlivé fáze od sebe oddělují. Stejný účinek způsobí i jakýkoli obsah vody přítomný v bioetanolu. Separaci jednotlivých složek lze zamezit methylesterem řepkového oleje, který zde působí jako stabilizátor. Pokud by se použila směs s obsahem etanolu, MEŘO a motorové nafty v poměru 90:3:7, dosáhne se vyšší stálosti této směsi, jejíž výhřevnost je pouhých 22,71 MJ.l⁻¹. Ochrana před vzájemným oddělováním jednotlivých složek v důsledku teploty je možné zvýšit i přídavkem kosolventů, z nichž nejvhodnější je ethyl acetát. V případě vody obsažené v etanolu je nejvhodnějším kosolventem tetrahydrofuran. [13, 16, 17]

3.1.7 Vliv přídavku bioetanolu v motorové naftě na emise

Ve srovnání s provozem na motorovou naftu, může být spalováním směsi 95 % motorové nafty s 5 % bioetanolu dosaženo významného snížení tvorby oxidu uhelnatého i zřetelného poklesu hodnoty uhlovodíků, hodnoty oxidů dusíku a oxidu uhličitého by byly sníženy mírně. Klesla by také kouřivost motoru, což s poklesem uhlíkových emisí nastává v důsledku vázaného kyslíku v bioetanolu, čímž se zlepšuje oxidace uhlíku přítomného v palivu. Přidaný bioethanol způsobuje zmenšení teploty během hoření, což ovlivňuje mírné snížení produkce oxidu dusíku. Snížení oxidu uhličitého ve spalínách by bylo následkem menšího hmotnostního podílu uhlíku v bioetanolu, který je přibližně o 35 % nižší než u motorové nafty. [16]

3.1.8 Bioethanol jako palivo E95 pro vznětové motory

Palivo Ethanol E95 je směsí bioethanolu s min. obsahem ethanolu 95,8 % (V/V) a přísad umožňujících získání paliva s požadovanými vlastnostmi. K výrobě paliva Ethanol E95 musí být použit denaturovaný bioethanol dle ČSN EN 15376. Spalování bioethanolu ve vznětových motorech vytváří některé technické potíže způsobené odlišnými vlastnostmi bioethanolu a motorové nafty. [17] Jak je patrné z tabulky 6, nejvýznamnějším nedostatkem bioethanolu je jeho velmi nízké cetanové číslo snižující schopnost vznícení.

Tab. 6. Porovnání základních vlastností ethanolu a motorové nafty. Zdroj: [16]

Vlastnost	Jednotka	Etanol	Motorová nafta
Cetanové číslo	-	8	45-55
Teoretická spotřeba vzduchu	kg/kg paliva	9,00	14,90
Výhřevnost hmotnostní	MJ.kg ⁻¹	26,80	42,50
Výhřevnost objemová	MJ.dm ⁻³	21,17	35,70
Relativní časová spotřeba	kg.h ⁻¹	1,58	1,00

Teplota vznícení je u bioethanolu téměř dvojnásobná ve srovnání s motorovou naftou, proto se pro snazší vznícení používají vhodné palivové přísady a dále je třeba provést konstrukční úpravy motoru spočívající zejména ve zvýšení kompresního poměru. Z důvodu nízké výhřevnosti bioethanolu je nutné také upravit vstřikovací soustavu motoru. Podíl přísad je dále tvořen mazivostními a protikorozními přísadami. Ethanol E95 nesmí obsahovat sloučeniny s obsahem železa, manganu, fosforu a olova, které by mohly poškodit motory a zejména katalyzátory. [17, 65] Požadavky na palivo Ethanol E95 definuje ČSN 656513 s uvedenými hodnotami v tabulce 7.

Tab. 7. Technické požadavky na palivo Ethanol E95 dle ČSN 656513. Zdroj: [65]

Vlastnost	Jednotka	Mezní hodnoty		Metoda zkoušení
		min.	max.	
Obsah ethanolu	% (V/V)	95,8	-	ČSN EN 15721
Obsah methanolu	mg.l ⁻¹	-	100	ČSN EN 15721
Hustota při 20 °C	kg.m ⁻³	-	808,4	ČSN ISO 758, ČSN EN ISO 12185
Celková kyselost jako kyselina octová	% (m/m)	-	0,0025	ČSN EN 15491
Vzhled		čirý a jasný bez nečistot		ČSN EN 228 (vizuální posouzení) ČSN EN 15769
Voda	% (m/m)	-	6,5	ČSN EN 15489
Netěkavý podíl (odparek)	mg.l ⁻¹	-	10	ČSN ISO 759, ČSN EN 15691
Bod vzplanutí v uzavřeném kelímku podle Abela - Penskyho	°C	10	-	ČSN EN 57
Barva podle Hazena	stupeň	-	5	ASTM D 1209
Obsah aldehydu jako acetaldehyd	% (m/m)	-	0,0025	ČSN EN 15721
Obsah esteru jako ethylacetát	% (m/m)	-	0,1	ČSN EN 15721
Obsah olova inf.	mg.l ⁻¹	-	2,5	ČSN EN 237
Obsah fosforu	mg.l ⁻¹	-	0,2	ČSN EN 15487
Obsah chloridů	mg.kg ⁻¹	-	0,1	ČSN EN 15484, ČSN EN 15492
Obsah mědi	mg.kg ⁻¹	-	10	ČSN EN 15488
Obsah síry	mg.kg ⁻¹	-	10	ČSN EN 15485, ČSN EN 15486

3.1.9 Dimethyléter jako palivo pro vznětové motory

Jednou z nadějných možností nahrazení nafty v budoucnosti se jeví použití dimethyléteri. Surovinami pro výrobu tohoto paliva může být zemní plyn nebo biomasa, jejichž přeměnou se získává syntézní plyn, tvořený oxidem uhelnatým a vodíkem, který se různými procesy dále upravuje na dimethyléter. V případě využití biomasy je uváděna přibližná spotřeba 3 tun dřevní hmoty na výrobu jedné tuny výsledného produktu. Jedná se o bezbarvý nejedovatý bezsirný plyn s narkotickými účinky a chloroformovým zápachem. Pro využití ve vznětových

motorech připadá v úvahu jeho zkapalněná forma. Při přechodu z motorové nafty na dimethyléter není nutné u vznětového motoru měnit ani jeho kompresní poměr. Dimethyléter má o několik jednotek vyšší hodnotu cetanového čísla než motorová nafta, oproti které má však nižší výhřevnost. Nevýhodou dimethyléteru je jeho špatná mazivost, která musí být vylepšena mazivostní přísadou, dále má ve srovnání s motorovou naftou asi 30x nižší viskozitu, čímž vyžaduje vynikající těsnost palivového systému. V tabulce 8 jsou porovnány vybrané vlastnosti nafty a dimethyléteru, z nichž nejvýraznější rozdíl je v teplotě varu obou paliv. Bod varu dimethyléteru je $-24,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, proto je nezbytné jej uchovávat v tlakových nádržích, které je možné plnit jen do 80 % jejich objemu z důvodu velké závislosti měrného objemu dimethyléteru na teplotě. V porovnání s naftou je výhodná i nižší teplota zapálení dimethyléteru, na jehož vlastní spalování má velmi příznivý vliv také velké hmotnostní množství obsaženého kyslíku. Působí agresivně na pryže a některé plasty. Dimethyléter během spalování produkuje podstatně méně oxidů dusíku a pevných částic než motorová nafta, při jejímž spalování vzniká naopak méně oxidu uhelnatého než při spalování dimethyléteru. Motory provozované na dimethyléter dosahují srovnatelného výkonu a účinnosti jako v případě spalování motorové nafty. [26]

Tab. 8. Porovnání vybraných vlastností dimethyléteru a motorové nafty. Zdroj: [25, 26]

Parametr	Jednotka	Dimethyléter	Motorová nafta
Chemický vzorec	-	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$	$\text{C}_{15}\text{H}_{28}$
Obsah uhlíku	% hm.	52,2	~ 86,3
Obsah kyslíku	% hm.	34,8	~ 0,004
Bod varu	$^{\circ}\text{C}$	-24,8	180 - 360
Hustota při $20\text{ }^{\circ}\text{C}$	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	665	835
Zápalná teplota	$^{\circ}\text{C}$	240	270
Výhřevnost	$\text{kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$	7,8	11,9
Cetanové číslo	-	57	52
Stechiometrické množství vzduchu	kg/kg	9	~ 14,6

3.1.10 Přísady do paliv pro vznětové motory

Vlastnosti paliv je možné zlepšovat pomocí přísad, kterými lze v určitých případech provést zkvalitnění paliv levněji, než technologickými úpravami při jejich výrobě. Použití přísad je někdy také jediným způsobem k získání lepších či nadstandardních vlastností paliva, pokud toho není možné dosáhnout výrobní technologií. Přísady přidávané již během výroby mohou snižovat náklady na výrobní proces. Přidávání přísad probíhá i během distribuce, či bezprostředně před čerpáním paliva do nádrže vozidla, což umožňuje přímo spotřebiteli přidávat jím zvolené přísady dostupné v drobném balení. [31]

3.1.10.1 Přísady zvyšující mazivost motorové nafty

V minulosti byla dobrá mazivost nafty zajištěna přítomnou sírou, která byla v naftě zastoupena až v desetinách procent. Snižováním obsahu síry v motorové naftě až na jednu tisícinu z původní hodnoty se mazivost snížila natolik, že ji bylo nutné zvyšovat přísadami. Další pokles mazivosti motorové nafty způsobuje také vysoký obsah petroleje a nižší teplota konce destilace. Tento problém nastává zejména u zimní a arktické ekologické nafty. Mazivost je u motorových naft zvyšována přidáváním esterů mastných a karboxylových kyselin v množství 50–300 ppm. Zvýšení mazivosti se také dosahuje methylestery řepkového oleje. [31, 33]

3.1.10.2 Detergentní přísady

Hlavním úkolem detergentních přísad ve vznětovém motoru je omezení úsad vzniklých karbonizací nejméně těkavých složek paliva. Detergenty v podobě disperzantů a povrchově aktivních látek snižují pravděpodobnost zanášení vstřikovacích trysek, ale nemají přímý vliv na vnitřní stabilitu paliva. Methylestery mastných kyselin mohou mít špatnou snášenlivost s některými detergentními přísadami určenými pro motorovou naftu, se kterými mohou vytvářet sraženiny vylučované v podobě úsad. Tento jev může nastat i u nafty obsahující až 5 % přídavek MEŘO a proto je třeba volit vhodný typ aditiv, které by měly být kompatibilní s mazacím olejem motoru a jeho přísadami. Přidávání detergentních přísad má vyšší důležitost v případě směsí motorové nafty s bionaftou, v nichž po spotřebování antioxidantu dochází k oxidaci esterů kyselin tvořících nerozpustné látky způsobujících při vyšších teplotách tvrdé úsady. [31, 33]

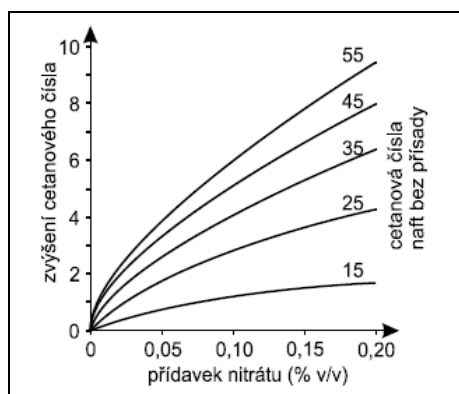
3.1.10.3 Protikorozní přísady

V motorové naftě dochází k odlučování vody značně pomaleji než v benzínu, přídavek MEŘO v motorové naftě pak dobu odlučování vody ještě více prodlužuje. Větší vlhkost motorové nafty pak způsobuje korozi ocelových hydraulických prvků, čemuž samotná nafta ropného původu není schopna zabránit. Proto jsou do nafty přidávány přísady zabírající korozi, které kapičkám vody nedovolí ulpívat na ocelovém povrchu. Molekulárnímu styku kovů s naftou brání také deaktivátory kovů, jenž mají ke kovovým materiálům velkou afinitu. [33]

3.1.10.4 Přísady ke zvýšení cetanového čísla

Stále přísnější limity emisí vznětových motorů způsobují vzrůst požadavků na vyšší hodnoty cetanového čísla. Dearomatizace naft během výroby, kterou je zvyšováno cetanové

číslo je z načně obtížná a je předpoklad rozšíření používání přísad k tomuto účelu. [31] Hodnota cetanového čísla je zvyšována i nasycenými mastnými kyselinami, které se nacházejí ve větším množství v methylesterech živočišných tuků. [55] Přísadami na bázi účinných oxidovadel jsou peroxidy a nitráty, které při svém rozkladu způsobují vznik volných radikálů iniciujících oxidační reakce způsobujících zkrácení prodlevy vznícení. Z těchto přísad se jedná o rozšířený 2-ethylhexylnitrát nebo dodecylnitrát, jejichž účinek má silný vliv pouze do hodnoty 0,3 % přidané dávky, což znázorňuje obr. 8, vyšší přidávané množství již není tak účinné. Účinnost přísad je ovlivněna i uhlovodíkovou strukturou motorové nafty určující hodnotu základního cetanového čísla. Při větším obsahu aromátů, způsobujících nízkou hodnotu cetanového čísla, nejsou tyto přísady příliš účinné. Dalšími typy přísad mohou být polyalkohol mono-nitráty a di-nitráty, jejichž cena je značně vysoká. Proto se používají ve zvláštních případech, např. ke zvyšování původně nízkého cetanového čísla metanolu a lihu, v nichž mají dobrou rozpustnost a umožňují použití těchto alkoholů s upraveným cetanovým číslem na hodnotu 40 jednotek a více k použití ve vznětových motorech. [31, 33]



Obr. 8. Vliv 2-ethylhexyl nitrátu na zvýšení cetanového čísla v různých naftách. Zdroj: [31]

3.1.10.5 Antistatické přísady

Při pohybu paliva s nízkou elektrickou vodivostí hrozí v důsledku výboje statické elektřiny exploze palivových par smíchaných se vzduchem. Snížením obsahu síry v motorové naftě klesla i její elektrická vodivost na hodnotu až o 8 řádů nižší, než je úroveň vody. Pro eliminaci exploze se vodivost nafty během výroby zlepšuje přísadami na bázi nitrátů polymerů, které zvyšují hodnotu vodivosti na 50–450 pS.m⁻¹. Odolnost proti statické elektřině by značně zvyšovaly i siričné sloučeniny v množství 2–5 mg.l⁻¹, avšak tyto přísady již nelze v současnosti do bezsiričné nafty použít. [33]

3.1.10.6 Baktericidní a bakteriostatické přísady

Motorová nafta bez obsahu vody nepředstavuje pro mikroorganismy příznivé prostředí pro jejich přežití. Přítomnost vody s dostatečnou teplotou již však vytváří příhodné podmínky pro růst bakterií, hub, kvasinek a plísní, které napadají hlavně n-alkany a estery bionafty za vzniku slizké hmoty s hydrofilními vlastnostmi způsobující neprůchodnost palivových filtrů. Pro rozmnožování bakterií a jejich růst má vhodné podmínky zejména MEŘO, který představuje riziko biologické kontaminace zejména pro směsnou motorovou naftu. Bakteriálnímu rozkládání paliva je možné čelit baktericidními přísadami likvidujícími rostoucí mikroorganismy v motorové naftě nebo bakteriostatickými přísadami, které mikroorganismům neumožní zahájení jejich růstu. Mezi baktericidní přísady náleží imidazolín, cyklické aminy a chinolín. Bakteriostatické přísady jsou převážně formaldehydové, přísady tvořené amidy nebo estery kyseliny borité, jsou uplatňovány málokdy i přesto, že mají dobrou rozpustnost v uhlovodících a ve vodě. [31, 33]

3.1.10.7 Deemulgátory

Voda, která je ve formě malých kapiček rozptýlena v motorové naftě, způsobuje její nepatrný zákal, k čemuž dochází nejčastěji po opakovaném přečerpávání nafty během distribučního procesu. Detergentními přísadami je stabilita takto rozptýlených kapek vody ještě zvyšována. K rozrušení emulze jsou proto přidávány přísady ve formě alkyloxypolyglykolů anebo arylsulfonátů, které jsou jako deemulgátory účinné již v množství přibližně 10 ppm. Ověření účinnosti může být provedeno přidáním nepatrného objemu vody do nafty a po protřepání směsi se sleduje rychlost oddělování vody. [31]

3.1.10.8 Přísady ke snížení pěnovosti nafty

Náchylnost motorové nafty k pěnění se projevuje zejména při jejím čerpání, přičemž pěnovost bionafty je ještě vyšší, než u motorové nafty. K výraznému omezení pěnovosti jsou v množství 10 až 20 ppm používány přísady silikonových olejů, případně jsou použitelné i přísady nesilikonového charakteru. [31, 33]

3.1.10.9 Přísady ke zlepšení nízkoteplotních vlastností nafty

Při nízkých teplotách se z nafty začínají vylučovat parafiny v podobě krystalů, které nejdříve vytváří zákal, tzv. bod zákalu, a s pokračujícím poklesem teploty jejich rostoucí množství nakonec způsobí neprůchodnost filtru (Cold filter plugging point). Zlepšování zimních vlastností se kromě snížení konce destilace a přídavku petrolejové frakce provádí přísadami měnícími u parafínu jeho krystalickou strukturu. Obvyklými přísadami bývají

kopolymery vinylacetátu a etylenu ovlivňující tvorbu struktury vylučovaných krystalů. Jejich působením vznikají malé trojrozměrné částice v krychlové soustavě a nedochází tak k tvorbě velkých částic plošného tvaru, způsobujících snadné zanesení filtru. Těmito přísadami je možné snížit bod tuhnutí až bezmála o 20 °C a ztrátu filtrovatelnosti o více jak 10 °C, nelze jimi však upravit teplotu počátku vylučování krystalů parafínů ani jejich počet. Mezi teplotou ztráty filtrovatelnosti a bodem zákalu tak dochází ke zvyšování rozdílu, a pokud jeho hodnota překročí 12 °C, dojde u chladnoucí nafty k vyloučení velkého množství parafínů a tím k rychlému zneprůchodnění filtru, což pak nastává při vyšší teplotě než je teplota ztráty filtrovatelnosti. Při rozdílu teplot do 12 °C mezi ztrátou filtrovatelnosti a bodem zákalu, je možné používat palivo až do teploty ztráty filtrovatelnosti. [33]

3.1.10.10 Přísady zvyšující odolnost proti oxidaci

Olefiny z ropného podílu motorové nafty a estery nenasycených mastných kyselin z bionafty jsou nejméně stabilními složkami nafty, které nejrychleji podléhají oxidaci. V současnosti bývá v ropné naftě obsažen podíl frakce z katalytického krakování nebo podíl získaný dalšími nehydrogenačními štěpnými procesy, jejichž odolnost proti oxidaci je možné zvýšit antioxidačními přísadami. Ty mohou být na bázi fenolů a aminů, které již v malém množství podporují rozklad peroxidových radikálů, častými bývají alkyl-p-aminofenoly, alkylfenoly a alkyl-p-fenylendiaminy. Velký význam má používání antioxidačních přísad u bionafty, jejíž oxidační nestabilita je způsobena nenasycenými mastnými kyselinami s až čtyřmi dvojnými vazbami. Přísady použité pro zlepšení oxidační stability ropné nafty jsou u bionafty méně účinné. Používají se proto značně účinnější a dražší práškové přísady typu chinonů, jejichž rozpustnost je obtížná, ale dosahují zvýšení oxidační stálosti směsné motorové nafty až na hodnotu odpovídající ropné motorové naftě. Během skladování bionafty a směsné motorové nafty dochází ke spotřebovávání přidaných antioxidačních přísad. Pokud nedojde k použití ve lhůtě při ještě účinných antioxidantech, je možné tyto nafty aditivovat spotřebitelskými přísadami na bázi stíněného fenolu s dobrou rozpustností a prodloužit jejich oxidační stabilitu. Stabilizace však nezpůsobuje změnu chemického složení methylesterů, které stále obsahují molekuly s dvojnými vazbami, jejichž stabilita je přísadami pouze zvyšována. V důsledku působení zvýšených teplot během dlouhodobého skladování se v motorové naftě vytváří nerozpustné látky v podobě pryskyřic. Ty vznikají činností výchozích látek zastoupených sirnými, kyslíkatými a dusíkatými heterocyklickými sloučeninami, kterými jsou karbazol, pyrol, thiofenol a indolen. Stabilitu lze v tomto případě zvýšit přísadami v podobě terciálních aminů, velmi účinnou sloučeninou je N,N-dimetylcyklohexylamin. [31, 33]

3.1.10.11 Přísady regenerující filtry částic

Filtry pevných částic vznětových motorů jsou během provozu postupně zanášeny sazemí, což se projevuje snižováním výkonu motorů. Proto je u těchto filtrů nutné provádět jejich regeneraci, během které jsou saze z aktivního povrchu katalyzátoru vypáleny různými způsoby, z nichž nejjednodušší je využití přísad umožňujících katalytickou regeneraci. Tu umožní použití přísad obsahujících patřičný kov, které jsou do nafty přidávány v podobě rozpustných organokovových sloučenin, jejichž katalytickým působením klesá u sazí teplota vznícení a zkracuje se doba oxidace. [31] Dnes už je používání přísad s obsahem kovu na bázi železa a céru překonáno jinými metodami a je nízká pravděpodobnost jejich opětovného zavedení ve větším rozsahu. [33]

3.1.10.12 Přísady odstraňující zápach nafty

Některé i hluboce odsířené motorové nafty se projevují dlouhodoběji trvajícím nepříjemným oděrem, který je minimalizován použitím přísad typu deodorantů dodávajících palivu přirozenou vůni. Tyto přísady jsou tvořeny syntetickými estery nebo ketony. Jiné typy přísad jsou založeny na sloučeninách, které pouze neutralizují zápach produkovaný určitými látkami obsaženými v motorové naftě. [31] Od tohoto typu přísad se v současnosti postupně upouští, neboť palivové soustavy vozidel jsou již dokonale těsné a většina hluboko rafinovaných bezsírných naft již neprodukuje tak výrazný zápach. [31, 33]

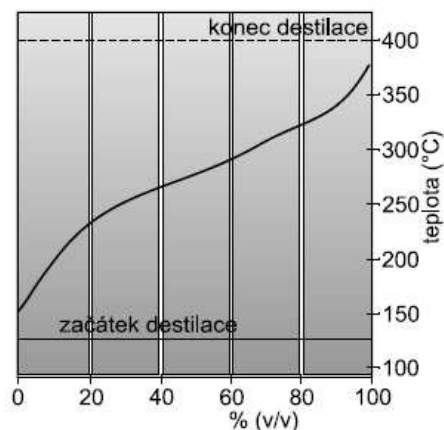
3.2 Sledované hodnoty paliv pro vznětové motory

3.2.1 Bod vzplanutí

Bod vzplanutí je hodnota, která je kontrolována hlavně kvůli požární bezpečnosti. Předepsané minimum pro motorovou naftu je 55 °C, což zařazuje toto palivo do 3. třídy nebezpečnosti. Nižší teplotu bodu vzplanutí způsobuje již poměrně malé množství těkavějších podílů pocházejících zejména z automobilových benzinů, jejichž teplota vzplanutí se pohybuje poměrně hluboko pod bodem mrazu. Pokles teploty bodu vzplanutí u motorové nafty nastává již při obsahu benzínu v rozmezí 0,5 až 1 % a toto množství by nemělo ohrozit funkci motoru. Při podstatně vyšším obsahu benzínu dosahujícím hodnoty až desítek procent, by již docházelo k podstatnému snížení mazivosti a zkrácení životnosti pohyblivých částí v palivovém systému. [58]

3.2.2 Destilační zkouška

Dalším významným parametrem motorové nafty je destilační zkouška. Podle průběhu destilační křivky je možné odhadnout frakční složení tohoto paliva. Ve srovnání s benzinem je u motorové nafty uváděno procento objemu, k jehož předestilování dojde do stanovené teplotní meze. Počátek destilace není zpravidla vůbec předepisován, přičemž však musí být vyšší než předepsaný bod vzplanutí motorové nafty. Dále je kontrolováno předestilované množství při 250 °C, jehož hodnota nesmí přesáhnout 65 % objemu zkoušeného vzorku. V případě, že je při této teplotě velmi vysoký předestilovaný objem, svědčí to o přítomnosti lehčích, níževaroucích frakcí v motorové naftě, která je v tomto případě nejčastěji znečištěna organickými rozpouštědly nebo benzinem. Pokud jsou však přítomny tyto látky pouze v nepatrném množství, nemají na tento parametr vliv. Jak zobrazuje destilační křivka na obr. 9, při teplotě 350 °C by mělo být předestilováno minimálně 85 % objemu vzorku a do teploty 360 °C by mělo nastat předestilování 95 % objemu nafty. [59, 58, 74]



Obr. 9. Destilační křivka motorové nafty. Zdroj: [31]

V důsledku přítomnosti nežádoucích látek s vyšší teplotou varu v motorové naftě je pro předestilování 95 % objemu vzorku mnohdy překročena maximální povolená teplota 360 °C. Stejně tak nemusí nafta vyhovovat podmínce na předestilování 85 % vzorku při 350 °C, pokud obsahuje vyšší množství těchto výševaroucích látek, nejčastěji v podobě přídavku olejů. U těžkých frakčních podílů motorové nafty dochází k horší atomizaci ve spalovacím prostoru, čímž může nastávat nedokonalé spalování s intenzivnějším vznikem částic a vytvářením úsad ve spalovacím prostoru, snížení výkonu a vyššímu zředování motorového oleje. Množství vzduchu pro spalování je u vznětového motoru mimo jiné vázáno na střední bod varu motorové nafty, což je asi 50 % bod, při jehož každém nárůstu o 30 °C vzroste nárok na objem vzduchu pro spalování o 12 %. [59, 58, 74]

3.2.3 Cetanové číslo

Cetanové číslo motorové nafty vyjadřuje její reaktivitu, což je vlastnost udávající předpoklady motorové nafty k rychlému odpaření a vznícení ve spalovacím prostoru. Vzhledem k délce doby vstříku a tím i postupnému odpařování motorové nafty, je požadavek na rychlé vznícení krátce po vstříknutí, aby se palivo ve válci nenahromadilo. Při vyšším cetanovém čísle se zkrátí doba prodlevy mezi vstříkem paliva a počátkem jeho vznícení, čímž se během této doby podaří do spalovacího prostoru dopravit méně paliva a nárůst tlaku je pozvolnější. Při krátké prodlevě vznícení však probíhá studené spalování, kdy počátek hoření paliva nastává velice blízko u trysky. Palivo se nestihne dobře promísit se vzduchem a hoření probíhá nedokonale při tvorbě velkého množství sazí. Spotřebu paliva ovlivňuje cetanové číslo jen nepatrně. Pokud by byla hodnota cetanového čísla velmi nízká, mohlo by obzvláště u studeného motoru nastávat nedokonalé spalování a vzrůst spotřeby paliva. Cetanové číslo však velmi ovlivňuje hodnoty emisí oxidu uhelnatého, uhlovodíků i množství pevných částic. V porovnání s oktanovým číslem benzínu nepředstavuje cetanové číslo limitní hodnotu a jeho velikost by neměla být příliš vysoká ani nízká. [18, 31, 59]

Měření cetanového čísla se provádí na jednoválcovém zkušebním motoru s přímým vstříkem paliva při podmínkách stanovených ČSN EN ISO 5165. Při předepsané hodnotě otáček 900 min^{-1} je u zkušebního motoru povolna zvyšován kompresní poměr a hledá se hodnota nejmenšího kompresního poměru, při němž ještě nedochází k nepravidelnému spalování. Cetanové číslo zkoušeného paliva je pak určováno porovnáním doby jeho prodlevy vznícení s prodlevou vznícení směsi cetanu a heptamethylnonanu o známé hodnotě cetanového čísla. [4, 18, 88]

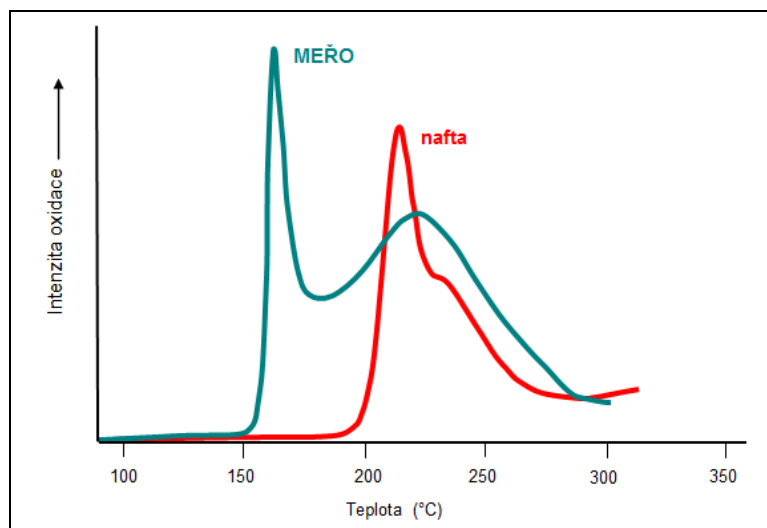
3.2.4 Cetanový index

Cetanový index je určitým způsobem náhradou za cetanové číslo, které se poměrně náročným a drahým způsobem určuje na zkušebním motoru. Používá se v případě nemožnosti provedení motorové zkoušky nebo v případě nedostatečného množství zkoušeného paliva potřebného k motorové zkoušce. Cetanový index je pouze doplňkovou formou vyjádření cetanového čísla a nelze jej použít jako alternativní metodu. Hodnota cetanového indexu je u totožného paliva zpravidla vždy menší o několik jednotek, než je hodnota cetanového čísla. [15, 43, 87]

3.2.5 Oxidační stabilita

Jednou z významných kvalitativních vlastností paliva, popisující jeho sklon ke znehodnocování, je termicko-oxidační stabilita. Toto znehodnocování paliva je způsobeno přítomným kyslíkem rozptýleným v palivu způsobujícím jeho oxidaci. K pozvolné oxidaci paliva dochází již v rafinerii po jeho vyrobení a dále neřízená oxidace pokračuje v průběhu skladování a dopravy paliva až do okamžiku jeho spálení ve válci motoru. Po tuto dobu se mění i teploty působící na palivo, při skladování je palivo vystaveno teplotám do 50 °C a při cirkulaci v palivové soustavě motoru na palivo působí teploty do 120 °C. Oxidace způsobuje fyzikální a chemické změny paliva. Její průběh a rychlost ovlivňuje především vysoká teplota, množství přítomného kyslíku a kovů v podobě mědi a železa působících katalyticky. Při skladování paliva je však vliv vysoké teploty vyloučen a na rychlost oxidace při nízkých teplotách má hlavní vliv působení kyslíku a kovů. Při oxidaci vznikají nízkomolekulární těkavé látky v podobě karboxylových kyselin a aldehydů, současně však v důsledku oxidační polymerace dochází ke vzniku vysokomolekulárních produktů způsobujících nerozpustné úsady. Oxidačními ději vznikají jak vysokomolekulární nerozpustné úsady, kterými se zanášejí palivové filtry a vstřikovací zařízení, tak i kyselá oxidační látky způsobující korozi. [38]

Oxidační stabilita minerální nafty je bez problémů vyřešena náležitě upravenými ropnými frakcemi, což umožňuje její až několikaměsíční skladování. V případě přidávání bionafty do minerální motorové nafty v množství do 7 % (V/V), dle ČSN EN 590, se oxidační stabilita této motorové nafty zhoršila do té míry, že by doba jejího skladování po datu výroby neměla přesáhnout 3 měsíce. Snížení její oxidační stability způsobují zejména methylestery nenasycených mastných kyselin, obsažených v přidávané bionaftě. Tou je u směsné motorové nafty s 30 % (V/V) bionafty zkrácena doba skladování až na 2 měsíce. Samotnou bionaftu je pak možné skladovat maximálně 1 měsíc. [38, 58] Pokud je však motorové palivo uskladněno bez přístupu vzduchu při teplotě od 10 °C do 20 °C a není vystaveno účinkům světla, je možné jej skladovat až 24 měsíců od zakoupení, přičemž se na něj po celou tuto dobu vztahují záruční podmínky stanovené v § 620 odst. 1 občanského zákoníku. [63]

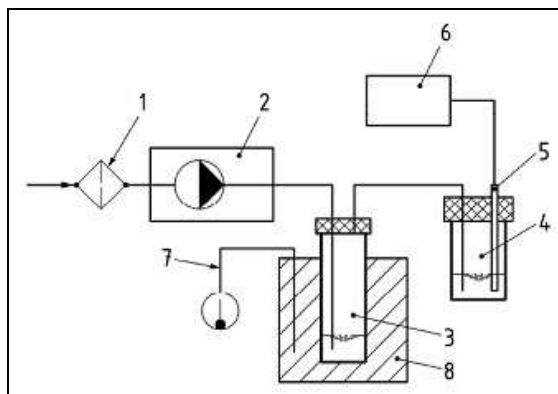


Obr. 10. Porovnání průběhu oxidace MEŘO s motorovou naftou. Zdroj: [6]

Při zvyšování teploty je probíhající oxidace motorové nafty značně odlišná od průběhu oxidace MEŘO, což znázorňuje obrázek 10. U motorové nafty dochází k oxidaci až při vyšších teplotách a s nižší intenzitou než je tomu u MEŘO, jejíž nižší teplotu oxidace způsobují oxidačně nestabilní vazby. První fáze oxidace nastává u MEŘO již při asi 150 °C, kdy jsou oxidačně napadány nestabilní dvojně vazby, zatímco běžné vazby oxidují srovnatelně s motorovou naftou okolo 200 °C. [6]

U směsné motorové nafty nastává nejrychlejší snížení oxidační stability v prvotní fázi jejího uskladnění, což u tohoto paliva představuje období zaručené životnosti. Působení vlhkosti a znečištění tuto oxidační nestabilitu ještě zvyšuje. [1]

Postup měření oxidační stability motorové nafty a směsné motorové nafty je popsán v ČSN EN 15751, která definuje stanovení oxidační stability metodou zrychlené oxidace v zařízení schematicky znázorněném na obrázku 11. Podstatou metody je průchod filtrovaného vzduchu vzorkem ohřátým na 110 °C, přičemž v reakční nádobě dochází k oxidačnímu ději s tvorbou těkavých sloučenin, které jsou se vzduchem vedeny do měřicí cely obsahující destilovanou, případně demineralizovanou vodu a elektrodu měřicí vodivosti. Prudké zvýšení vodivosti roztoku, způsobené rozkladem karboxylových kyselin vytvořených při oxidaci a pohlcených destilovanou vodou, je elektrodou převedeno do měřicího zařízení, které zaznamenává závěr indukční periody. Indukční perioda je doba mezi začátkem měření a okamžikem rychlého nárůstu oxidačních produktů. [72]



Obr. 11. Schéma zkušebního zařízení pro měření oxidační stability. Zdroj: [72]
 1 – filtr vzduchu; 2 – membránové čerpadlo plynu; 3 – reakční nádoba; 4 – měřící cela;
 5 – elektroda; 6 – měřící a záznamový přístroj; 7 – tyristor a kontaktní teploměr;
 8 – topné těleso

3.2.6 Obsah síry

V motorové naftě je možné definovat dva typy sloučenin síry. Jedná se o síru aktivní a pasivní. Aktivní síra vyvolává korozi kovů a proto je třeba ji během výroby z motorové nafty odstranit rafinací. Přítomnost aktivní síry se ověřuje při zkoušce na korozi síru pomocí ponořeného plátku mědi do zkoušeného vzorku nafty při dané teplotě a po stanovené době se ověřuje neporušenost povrchu mědi. Pasivní síra v motorové naftě nepůsobí korozi, při spalování se však transformuje na oxid siřičitý a oxid sírový, které odcházejí společně s výfukovými plyny a vytvořenou vodní parou z motoru. Při kontaktu vodní páry s kovovou plochou o nižší teplotě, dochází ke kondenzaci vodní páry a oba oxidy síry se ve vzniklé vodě rozpouštějí a vytvářejí kyseliny působící silnou korozi. Kromě toho je oxidem sírovým u výfukového plynu zvyšován jeho rosný bod, což způsobuje kondenzaci plynů za teploty, která je pouze o několik stupňů vyšší, než teplota varu vody. [8] V motorové naftě je stejně jako u automobilových benzinů omezen obsah síry na hodnotu 10 mg.kg^{-1} . Důvodem snižování obsahu síry v motorové naftě je především omezení produkce oxidů síry do atmosféry, kde následně způsobují vznik kyselých dešťů. Oxidy síry mají také negativní dopad na zdravotní stav, kdy nepříznivě působí na kůži a oči a může přivodit nemoci dýchacích cest při jejím vdechování. Dále může docházet k nežádoucímu působení na výfukové katalyzátory, pro které představuje síra katalytický jed již při obsahu v rozmezí setin až desetin procenta. Při vyšším obsahu síry v motorové naftě bývá také sulfátovým popelem rychleji zanesen filtr pevných částic. [58]

U motorové nafty a směsné motorové nafty je obsah síry zjišťován metodami dle ČSN EN ISO 20846 a ČSN EN ISO 20884, u motorové nafty dále pak ještě podle ČSN EN ISO 13032. Podstatou zkušební metody pomocí ultrafialové luminiscence dle ČSN EN ISO 20846

je umístění vzorku do UV fluorescenčního detektoru a jeho přesunutí do spalovací trubice s kyslíkovou atmosférou a teplotou až 1100 °C, kde dojde k oxidaci síry na oxid siřičitý. Po odstranění vody vzniklé během spalování, se ultrafialové světlo nechá působit na spálené plyny vzorku, přičemž energie absorbovaná z UV světla je oxidem siřičitým přeměněna na excitovaný oxid siřičitý. Při zpětné změně oxidu siřičitého do stabilního stavu je vyzařovaná fluorescence zachycována trubicí fotonásobiče a získaný signál představuje změřenou síru nacházející se ve vzorku. [81]

Stanovení obsahu síry metodou vlnově disperzní rentgenové fluorescenční spektrometrie dle ČSN EN ISO 20884 se provádí vystavením kvety se zkoušeným vzorkem účinkům vzorku primárního záření emitovaného rentgenovou trubicí. U rentgenového záření je měřena frekvence impulsů rentgenové fluorescence S K-L_{2,3}, případně se měří i počet impulsů vyvolaných rentgenovým zářením pozadí. Vyhodnocením kalibrační křivky, určené pro příslušný rozsah měření, se stanoví množství síry obsažené ve vzorku. [82]

Pro stanovení nízké koncentrace síry je používána metoda energiově disperzní rentgenové fluorescenční spektrometrie, daná ČSN EN ISO 13032, při které se v kelímku umístěný zkoušený vzorek přes průhledné okénko kelímku vystaví působení svazku paprsků vyvolaných zářením rentgenové trubice. Měřena je intenzita záření K-L_{2,3}, charakterizující síru, a jeho nahromaděné množství je porovnáváno s kalibrační křivkou danou normou síry, zahrnující rozsah obsahu síry při zkoušce. [78]

3.2.7 Karbonizační zbytek

Náchylnost motorové nafty k tvorbě karbonu na stěnách spalovacího prostoru je udávána karbonizačním číslem. Tento problém je způsobován zejména podíly, které mají vyšší teplotu varu a nikdy se zcela ve spalovacím prostoru neodpaří. Potom dochází pouze k povrchovému hoření takto zbylých kapek, přičemž na vnitřní objem kapek působí vyšší teplota, ale z důvodu nedostatku kyslíku nemůže zcela shořet. Takto vznikají podmínky pro tvorbu karbonu, které jsou závislé hlavně na velikosti kapek. Se zvyšující se teplotou varu uhlovodíků, kterou mají hlavně olefiny a aromáty, roste tedy náchylnost motorové nafty k vytváření karbonu. Při zkoušce je motorová nafta nejdříve oddestilována na 10 % zbytek, který se poté podrobí samotnému testu. Maximální množství karbonizačního zbytku stanovené Českou technickou normou je 0,3 %. [59]

Pro motorovou naftu i směsnou motorovou naftu je postup určení karbonizačního zbytku definován ČSN EN ISO 10370. Při zkoušce je zvážený vzorek paliva umístěn ve skleněné vialce, která je během doby 15 minut udržována při teplotě 500 °C. Při zahřívání je vialka se vzorkem současně vystavena proudění inertního plynu v podobě dusíku, který

vypuzováním odstraňuje těkavé složky vznikající při probíhajících reakcích. Po ochlazení je vialka se získaným karbonizačním zbytkem zvážena. [92]

3.2.8 Viskozita

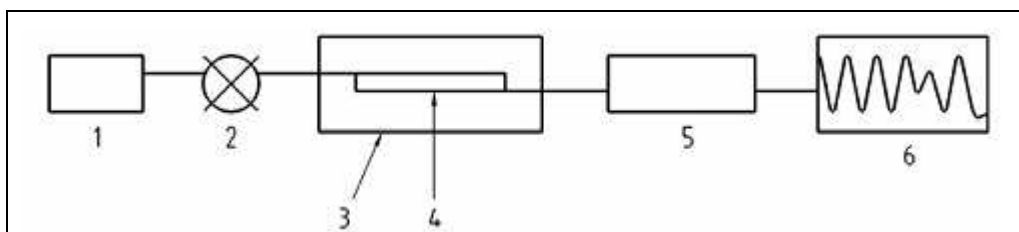
Na rozdíl od benzínu je viskozita motorové nafty důležitým parametrem, který ovlivňuje mazací schopnosti nafty, na nichž závisí životnost vstřikovacích čerpadel a vstřikovačů. U motorových naft v České republice je stanovena minimální viskozita na $2,0 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ při $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Viskozitou je dále ovlivňováno vytváření aerosolu během vstřikování motorové nafty do spalovacího prostoru. Nafty s vysokou viskozitou způsobují vznik velmi zhuštěného aerosolu, při jehož hoření dochází k produkci velkého počtu zuhelnatělých částic, které se dostávají jak do výfuku, tak i do olejové náplně, ve které se značnou částí podílí na celkovém množství karbonu. [59]

3.2.9 Obsah polycyklických aromatických uhlovodíků

Pokud motorová nafta obsahuje větší množství polycyklických aromatických uhlovodíků, vzrůstá také jejich obsah ve výfukových plynech, čímž se zvyšuje působení nežádoucích účinků na zdraví osob. Karcinogenní, teratogenní a mutagenní účinky má např. benzo(a)pyren, který působí značně toxicky na vodní organismy a vzhledem k jeho odolnosti proti rozkladu a značné stabilitě způsobuje dlouhodobě nežádoucí efekt ve vodním prostředí, zvyšuje citlivost kůže a narušuje reprodukční schopnosti. [58]

Postup zkoušky dle ČSN EN 12916 znázorňuje obr. 12. Metoda spočívá v nastříknutí roztoku zkoušeného vzorku rozpuštěného v n-heptanu do kapalinového chromatografu s polární kolonou o nízké afinitě k nearomatickým uhlovodíkům a intenzivní selektivitou k uhlovodíkům aromatickým. Selektivita způsobuje oddělení aromatických uhlovodíků od nearomatických uhlovodíků ve zřetelných pruzích, daných strukturou sloučeniny monoaromatického, diaromatického a tri+aromatického uhlovodíku. Detektor indexu lomu, který zachycuje složky při jejich vymývání z kolony, odesílá elektronický signál do datového procesoru. Ve vzorku jsou poté porovnávány amplitudy signálů aromátů se signály obdrženy z kalibračních standardů za účelem výpočtu hmotnostního zlomku monoaromatického (MAH), diaromatického (DAH) a tri+aromatického uhlovodíku (T+AH) ve vzorku. Hmotnostní zlomek polycyklického aromatického uhlovodíku je dán součtem hmotnostních zlomků diaromatického a tri+aromatického uhlovodíku. Hmotnostní zlomek

celkových aromatických uhlovodíků je dán součtem hmotnostních zlomků MAH, DAH a T+AH. [70]



Obr. 12. Schéma kapalinového chromatografu. 1 – čerpadlo; 2 – vstřikovací zařízení; 3 – termostat; 4 – kolona; 5 – detektor indexu lomu; 6 – systém shromažďování dat. Zdroj: [70]

3.2.10 Obsah vody

Motorová nafta může obsahovat vodu ve formě vody volné, která se jako nerozpustná od nafty odděluje a tvoří viditelnou vrstvu nebo kapky. Tato voda způsobuje korozi palivového systému a zadírání jeho pohyblivých částí. Soustřeďuje se u dna palivových nádrží vlivem její vyšší hustoty. Další formou vody, která je v motorové naftě rozpuštěna, je voda vázaná. Její obsah v naftě je nižší než vody volné a její přítomnost se projevuje mírným zákalem nafty. S klesající teplotou se zmenšuje i rozpustnost vody v naftě. Při teplotách pod bodem mrazu také hrozí zanesení palivového filtru tvořícími se ledovými krystalky. V ČSN EN 590 je stanoven obsah vody max. 200 mg.kg⁻¹. Motorová nafta však nezdědka obsahuje vodu v množství 2000–3000 mg.kg⁻¹ a toto množství způsobuje korozi i pokles mazivosti nafty. [15, 30, 58]

3.2.11 Hustota

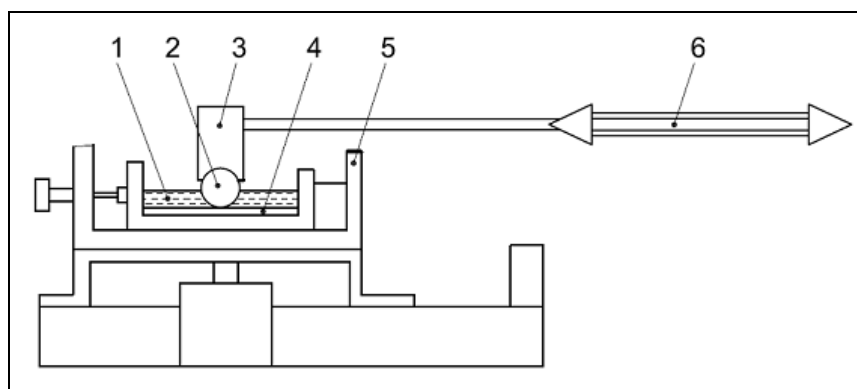
Frakční složení uhlovodíků a jejich druh do určité míry ovlivňuje hustotu motorové nafty. Nízká hustota, podobně jako viskozita, může někdy způsobit nižší mazivost nafty a při vyšší hustotě může dojít k méně kvalitnímu spalování. Hustota motorové nafty je zejména ovlivněna podílem plynového oleje získaného hydrokrakováním. S vyšší hustotou nafty stoupá také hmotnost jednotlivých dávek paliva, čímž se zvyšuje kouřivost a škodlivé emise. [31, 59]

3.2.12 Mazivost

Mazivost je významným parametrem motorové nafty, který má při dopravě paliva ve vznětovém motoru existenční význam pro palivová čerpadla a vstřikovače, jejichž nové konstrukce ve vysokotlakých systémech zvyšují nároky na mazivost paliva.

Podmínky pro zkoušku mazivosti s využitím přístroje konajícím vysokofrekvenční vratný pohyb, jehož schéma ukazuje obrázek 13, jsou pro motorová paliva předepsány ČSN EN ISO

12156-1. Při zkoušce je vzorkem zkoušené nafty naplněn zkušební zásobník, který je udržován při stanovené zkušební teplotě. Ve svisle namontovaném sklíčidle je upevněna ocelová kulička, která je předepsanou silou přitlačována na vodorovnou stacionární ocelovou destičku zcela ponořenou ve zkoušeném vzorku nafty. Přitlačovaná kulička vykonává během zkoušky oscilační pohyb o daném kmitočtu a délce zdvihu. Materiálové vlastnosti ocelové kuličky a destičky, stejně jako teplota, zatížení, frekvence a délka zdvihu jsou předepsány. Velikost opotřebené plochy, vytvořené na zkušební kuličce, se podle teploty a vlhkosti v průběhu zkoušky přepočítají na hodnotu odpovídající běžným okolním podmínkám. Takto opravený průměr opotřebené plochy je měřítkem mazivosti nafty. [75]



Obr. 13. Schéma zkušebního zařízení k ověření mazivosti. 1 – Zkoušený vzorek paliva; 2 - Zkušební kulička; 3 – Sklíčidlo vytvářející přítlak; 4 – Zkušební destička; 5 – Ohřev lázně; 6 – Vratný pohyb. Zdroj: [75]

3.2.13 Celkový obsah nečistot

Významnou vlastností motorové nafty je celkové obsažené množství nečistot. Ty mohou do nafty proniknout z okolního prostředí při jejím skladování či přepravě v podobě křemičitého prachu nebo se může jednat o částice otěru. Nafta čerpaná z výdejního stojanu do nádrže ve vozidle musí v jednom kilogramu obsahovat maximálně 24 mg nečistot, tento požadavek se vztahuje jak na směsnou motorovou naftu, tak i na bionaftu. V důsledku ochrany velmi přesných moderních vstřikovacích systémů motorů byla v rámci celosvětového úsilí na zkoordinování kvality paliv publikována norma ISO 4406:99, o čistotě motorové nafty, ze které byla bez jakýchkoli změn převzata i ČSN ISO 4406. V této normě je čistota nafty stanovena kódovým číslem 18/16/13, nejedná se však o právně závaznou hodnotu a proto tato hodnota není vždy zaručena u paliva odebíraného výdejní pistolí ze stojanu v čerpací stanici. Takto vydávaná nafta je z důvodu optimalizace doby čerpání čištěna filtrem zachycujícím pouze nečistoty větší než 30 μm , případně větší než 60 μm v zimě, a tyto filtry mají hlavně zajistit ochranu objemového měřidla ve výdejním stojanu. Předepsaná hodnota obsahu nečistot 24 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ by však měla zajistit, aby palivový filtr motoru nebyl během

garantované životnosti zcela zanesen. V případě úplně zaneseného filtru by v důsledku vzrůstu tlaku mohlo nastat protržení filtru a proniknutí nečistot do palivového čerpadla redukčních ventilů vstřikovačů atd. Čistota nafty je v palivovém systému motoru tedy dále zajištěna soustavou palivových filtrů a měření kódových čísel naft má smysl provádět na vzorcích paliva odebraných až po jejich průtoku přes palivový filtr. Jedná se tak vlastně o posouzení schopnosti jímat nečistoty palivovým filtrem a zabránění jejich průniku do dalších částí palivového systému. V současnosti prodávaná nafta zpravidla splňuje nároky na čistotu dle ČSN ISO 4406, podle jejíž metodiky jsou kromě mechanických nečistot do výsledku začleněny i drobné částice sazí a různé typy zákalů včetně drobně rozptýlených kapiček vody. [32]

3.2.14 Chladové parametry

Chladové vlastnosti motorových naft jsou charakterizovány teplotami, které jsou definovány jako bod zákalu (Cloud Point), ztráta filtrovatelnosti (Cold Filter Plugging Point) a bod tuhnutí. Vzniku bělavého zákalu, způsobeného vyloučenými parafíny, odpovídá určitá teplota, při které má motorová nafta ještě dobrou čerpatelnost s možností filtrace a vstřikování. Teplota, při které množství parafinických krystalů vytvoří na filtru silnou vrstvu v takové míře, že znemožní průchodu kapalného podílu filtrem, je definována jako teplota filtrovatelnosti, při které nastane zanesení studeného čističe. Tato teplota je nejvýznamnější chladovou vlastností a představuje přibližně teplotu použitelnosti motorové nafty. Bod tuhnutí určuje teplotu, při které motorová nafta vytvoří gelovitou hmotu a nelze ji již ani čerpat. [15]

Metodika provádění zkoušky je pro motorové nafty, směsné motorové nafty i MEŘO předepsána ČSN EN 116. Podstatou metody je nasávání ochlazeného vzorku přes normalizované drátěné sítko do pipety v důsledku působení vakua a opakování tohoto postupu při každém úbytku teploty o 1 °C během kontinuálního snižování teploty vzorku. Zkouška je ukončena v okamžiku zastavení nebo zpomalení průtoku zapříčiněného množstvím vyloučených krystalů parafínu, které způsobí překročení času 60 s, potřebného k naplnění pipety, nebo když nastane další pokles paliva o 1 °C ještě před úplným protečením paliva do zkušební baňky. Teplota takto poslední zahájené filtrace představuje cold filter plugging point, který označuje bod tuhnutí motorové nafty. [68]

3.3 Kontrola kvality motorových paliv

Kvalitu motorových paliv prodávaných v České republice ověřuje Česká obchodní inspekce, která je podřízena Ministerstvu průmyslu a obchodu ČR. Výsledky kontrol

zveřejňuje Česká obchodní inspekce na svých internetových stránkách, odkud byly použity výsledky kontrol motorových paliv provedených v 1. polovině roku 2015, jejichž přehled je zobrazen v tabulce 9 a grafické zpracování ukazuje obr. 14.

V lednu 2015 byly z odebraných zkušebních vzorků všech pohonných hmot zachyceny pouze 3 nevyhovující vzorky motorové nafty nesplňující požadavek na bod vzplanutí. U dvou z těchto vzorků byla naměřena teplota bodu vzplanutí 43 °C a u třetího vzorku 46,5 °C.

V únoru 2015 byly jako nevyhovující zaznamenány pouze 2 vzorky motorové nafty, z nichž v jednom případě nebyl splněn požadavek na bod vzplanutí, v druhém případě byl 48x překročen povolený obsah vody, a dále jeden vzorek paliva Etanol E-85, který nesplňoval požadavek na tlak par.

V březnu 2015 byly shledány nevyhovujícími jen tři vzorky motorové nafty nesplňující jakostní požadavek na bod vzplanutí. U těchto vzorků byla naměřena teplota bodu vzplanutí 29,5 °C, 41 °C a 44 °C.

V dubnu 2015 nevyhověly dva vzorky motorové nafty tím, že jeden z nich s naměřenou teplotou vzplanutí 51,5 °C nesplňoval požadavek na bod vzplanutí a druhý obsahoval 29,5 mg.kg⁻¹ síry. Ze šesti odebraných vzorků směsné motorové nafty nebyl u dvou z nich splněn požadavek na obsah FAME s naměřenými hodnotami 26,5 a 27,7 % (V/V). Methylestery mastných kyselin ve dvou případech nesplnily požadavek na bod vzplanutí, který byl u těchto vzorků naměřen při teplotách 81,0 °C a 87,5 °C. U paliva LPG z 28 odebraných vzorků nevyhovoval požadavkům příslušné technické normy pouze jeden vzorek s nižší hodnotou OČMM o velikosti 86,9 jednotek.

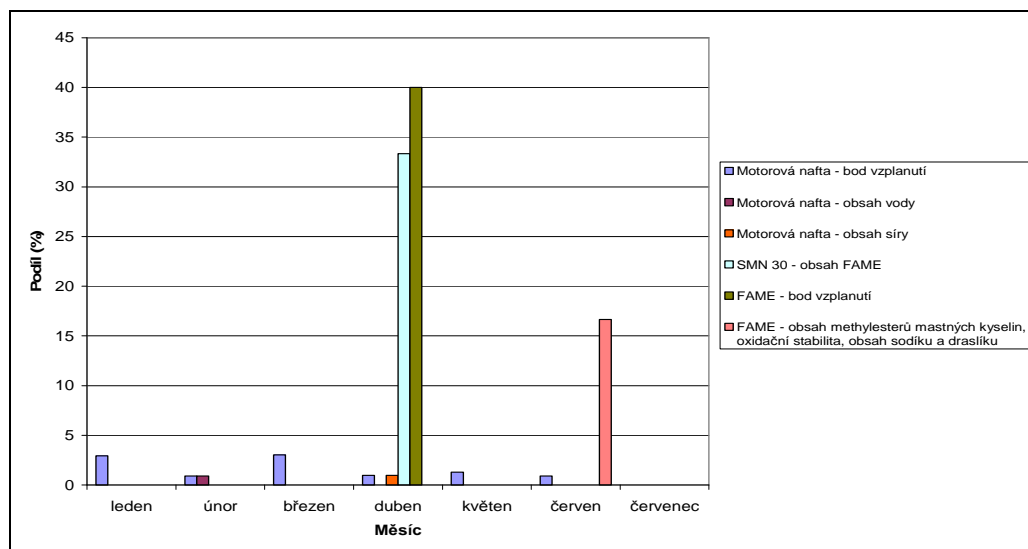
V květnu 2015 ze všech vzorků odebraných pohonných hmot nevyhověl pouze jeden vzorek motorové nafty, u které bylo posuzováno 78 vzorků. Nevyhovující vzorek nesplnil předepsanou teplotu bodu vzplanutí, která u tohoto vzorku nedosahovala ani 20 °C. V tomto případě mohla nafta obsahovat více jak 1 % (V/V) benzínu, čímž byla ohrožena mazivost motorové nafty.

Ze všech odebraných vzorků v měsíci červnu 2015 byly zjištěny dva nevyhovující vzorky u automobilových benzinů, z nichž jeden zkoušený vzorek nesplnil normovanou hodnotu na obsah kyslíkatých látek s naměřenou hodnotou etanolu 6,6 % (V/V) a obsah kyslíku s naměřenou hodnotou 3,32 % (m/m) a druhý zkoušený vzorek nesplnil požadovanou hodnotu tlaku par s naměřenou hodnotou 64,1 kPa. Z odebraných vzorků motorových naft byl nevyhovující pouze jeden vzorek, který s naměřenou teplotou 50,5 °C nesplňoval stanovenou teplotu bodu vzplanutí. Ze šesti odebraných vzorků FAME byl nevyhovující jeden vzorek, který nesplnil najednou několik jakostních požadavků daných odpovídající technickou

normou tím, že s naměřenou hodnotou 92,6 % (m/m) nedosáhl požadované hodnoty na obsah methylesterů mastných kyselin, nevyhověl při zkoušce na oxidační stabilitu a s naměřenou hodnotou 9,1 mg.kg⁻¹ překročil obsah sodíku a draslíku. V červenci 2015 nebyl mezi všemi 228 odebranými vzorky paliv zjištěn žádný nevyhovující vzorek. [7]

Tab. 9. Výsledky kontrol motorových paliv prodáváných v ČR v 1. polovině roku 2015. Zdroj: [7]

Rok 2015	Odebrané vzorky							Nevyhovující vzorky						
	NM	SMN 30	FAME	BA	LPG	CNG	E-85	NM	SMN 30	FAME	BA	LPG	CNG	E-85
leden	102	2	2	92	32	5	0	3	0	0	0	0	0	0
únor	111	11	1	85	24	2	2	2	0	0	0	0	0	1
březen	99	12	1	87	34	4	0	3	0	0	0	0	0	0
duben	105	6	5	87	28	3	1	2	2	2	0	1	0	0
květen	78	6	1	68	10	2	1	1	0	0	0	0	0	0
červen	109	3	6	90	12	2	0	1	0	1	2	0	0	0
červenec	102	6	1	84	30	4	1	0	0	0	0	0	0	0
Celkem	706	46	17	593	170	22	5	12	2	3	2	1	0	1



Obr. 14. Podíl vzorků nevyhovujících daným kritériím na celkovém počtu vzorků jednotlivých paliv pro vznětové motory odebraných v ČR ČOI v období leden – červenec v roce 2015. Zdroj: [7]

Z výsledků kontroly motorových paliv je patrné, že nejčastějším nedostatkem bylo nedodržení předepsané teploty bodu vzplanutí motorové nafty. Tento nedostatek však při velkém odběru zkušebních vzorků nedosáhl hodnoty 5 %. V případě paliv pro vznětové motory byly další ojedinělé nedostatky zjištěny u vzorků směsné motorové nafty a FAME, jejichž odebraný počet je ve srovnání s motorovou naftou nízký.

4 Cíl práce a metodika

Cílem práce je popis v současnosti používaných motorových paliv ropného i neropného původu se zaměřením na jejich vlastnosti a na vybraném typu paliv experimentálně ověřit jejich parametry a kvalitu v souladu s technickými normami.

Hypotéza: U směsné motorové nafty bývá problém s její kvalitou a lze předpokládat, že určitý počet vzorků by mohl vykazovat vyšší podíl nečistot. Stejně tak je možné předpokládat, že některé zkoušené vzorky budou obsahovat větší množství vody, než jaké připouští norma.

4.1 Metody použitých zkoušek

4.1.1 Metody měření obsahu vody

Postup měření obsahu vody pomocí Coulometrické titrační metody podle Karl Fishera je stanoven v ČSN EN ISO 12937. Podstata metody spočívá v prvotní vizuální kontrole čistoty vzorku, jeho zvážení a v následné coulometrické tvorbě jódu na anodě v titrační baňce coulometrického přístroje Karl Fischera, který ukazuje obr. 15. Nadbytek jódu je pak elektrometricky zaznamenán pomocí detektoru, který poté ukončí titraci. Podle Faradayova zákona je celkový integrovaný proud přímo úměrný objemu vody, přičemž se vychází ze stechiometrické reakce, kdy jeden mol vody reaguje s jedním molem jódu. [77]



Obr. 15. Automatizovaný coulometrický titrační přístroj pro zjištění obsahu vody. Zdroj: autor

Jinou metodou zjišťování obsahu vody může být odstředivková metoda, kterou je možné určit jak obsah vody, tak i možné usazeniny v palivu, tvořené organickými a anorganickými nečistotami nerozpustnými v palivu. Odstředivou silou však nedojde k úplnému oddělení celého obsahu vody z paliva a podstatou této metody je posouzení stupně znečištění paliva. Obsah vody není možné touto metodou zjistit u paliv obsahujících líh. [14]

4.1.2 Metoda zkoušení bodu vzplanutí

Zkouška bodu vzplanutí se dle ČSN EN ISO 2719 provádí v uzavřeném kelímku dle metody Penskyho-Martense. Podstata zkoušky spočívá v ověřování zápalnosti par rovnoměrně zahřívaného analyzovaného vzorku umístěného ve zkušebním kelímku přístroje Penskyho-Martense, přičemž je zajištěno nepřetržité míchání vzorku, které je přerušeno pouze

v okamžiku namíření zapalovacího zařízení do otvoru ve víčku zkušebního kelímku, prováděného ve stejných teplotních intervalech. Nejmenší zjištěná teplota, při které od zapalovacího zařízení vzplanou páry a plamen se rozšíří po hladině zkoušeného vzorku, je považována za bod vzplanutí při okolním atmosférickém tlaku. Rovnicí je pak tato teplota přepočtena na hodnotu standardního atmosférického tlaku. Tato zkouška nachází uplatnění u kapalin, jejichž bod vzplanutí je vyšší než 40 °C. [83]

4.1.3 Metoda pro provedení destilační zkoušky

Destilační zkouška je stanovena ČSN EN ISO 3405. Podstata zkoušky pro motorové nafty spočívá v rovnoměrném ohřívání zkoušeného vzorku o objemu 100 ml, umístěného do destilační baňky, následném zkondenzování par v chladiči, odkud je kondenzát jímán do odměrného válce, přičemž je kontrolována jak hodnota objemu predestilovaného při předepsané teplotě, tak i velikost teploty při předepsané hodnotě predestilovaného objemu. Ohřev destilační baňky je možné provádět plamenem nebo elektricky. [14, 85] Zařízení použité pro destilační zkoušku je patrné z obrázku 16.



Obr. 16. Soustava pro destilační zkoušku. Zdroj: autor

4.1.4 Metoda určení cetanového indexu

Pro výpočet cetanového indexu se používá zjištěná hodnota hustoty motorové nafty při 15 °C, která se zaokrouhlí na nejbližší hodnotu 0,1 kg.m⁻³ a dále teplota, naměřená při predestilování 10 %, 50 % a 90 % objemu vzorku paliva s úpravou na standardní atmosférický tlak. Cetanový index se poté vypočítá podle rovnice (4.1), do které jsou dosazeny změřené hodnoty. [87]

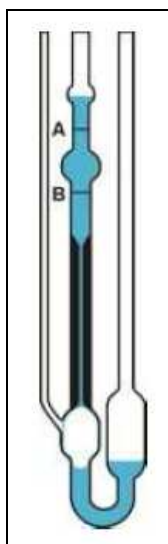
Vzorec pro výpočet cetanového indexu má následující tvar:

$$CI = 45,2 + 0,0892T_{10N} + (0,131 + 0,901B)T_{50N} + (0,0523 - 0,42B)T_{90N} + 0,00049(T_{10N}^2 - T_{90N}^2) + 107B + 60B^2 \quad (4.1)$$

kde: $T_{10N} = T_{10} - 215$; $T_{10}(\text{°C})$ – teplota, při které predestiluje 10% obj. vzorku,
 $T_{50N} = T_{50} - 260$; $T_{50}(\text{°C})$ – teplota, při které predestiluje 50% obj. vzorku,
 $T_{90N} = T_{90} - 310$; $T_{90}(\text{°C})$ – teplota, při které predestiluje 90% obj. vzorku,
 $B = [e^{-3,5DN}]^{-1}$; $DN = d_{15} - 0,85$; d_{15} – hustota v g.cm^{-3} při 15 °C .

4.1.5 Metoda pro měření kinematické viskozity

Metodu pro stanovení kinematické viskozity motorové nafty, MEŘO a směsné motorové nafty, definuje ČSN EN ISO 3104. Podstatou metody je měření času, během kterého přes skleněnou kapiláru viskozimetru při regulované teplotě proteče daný objem kapaliny v důsledku účinku gravitační síly. Vynásobením změřeného času průtoku a kalibrační konstanty viskozimetru se získá hodnota kinematické viskozity. Dynamická viskozita se určí součinem hustoty paliva a získané kinematické viskozity. [84] Na obrázku 17 je znázorněn Ubbelohdeho viskozimetr, použitý ke stanovení kinematické viskozity.



Obr. 17. Ubbelohdeho viskozimetr ke stanovení kinematické viskozity. A, B – rysky pro měření doby průtoku.
Zdroj: [62]

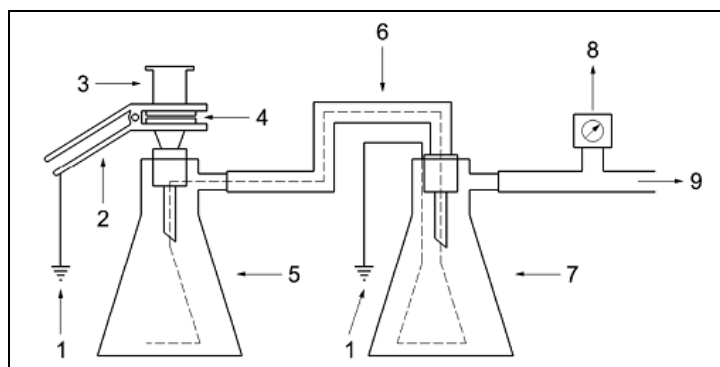
4.1.6 Metody měření hustoty

Postup při stanovení hustoty motorové nafty i směsné motorové nafty je definován v ČSN EN ISO 3675 a v ČSN EN ISO 12185. Podstata metody laboratorního stanovení hustoty pomocí hustoměru, kterou předepisuje ČSN EN ISO 3675, spočívá v umístění zahřátého zkušební vzorku do přibližně stejně vytemperovaného válce hustoměru a ponoření hustoměru do zkoušeného vzorku. Pro zabránění kolísání teploty při zkoušce je vhodné válec s hustoměrem ponořit do lázně s konstantní teplotou. Ze stupnice hustoměru se po ustálení teploty odečte hodnota hustoty zkoušeného vzorku při současném zaznamenání jeho teploty. [86]

Stanovení hustoty vibračním hustoměrem pomocí oscilační U-trubice je uvedeno v ČSN EN ISO 12185 a podstatou metody je měření frekvence oscilační periody vytemperované U-trubice, naplněné 1 ml zkoušeného vzorku. Výpočet hustoty zkoušeného vzorku se provede při užití konstanty U-trubice, předtím určené z naměřené frekvence oscilace U-trubice s kalibrační kapalinou známé hustoty. [76]

4.1.7 Metoda měření celkového obsahu nečistot

Metodika zkoušky měření celkového obsahu nečistot je pro motorovou naftu, směsnou motorovou naftu i pro methylestery mastných kyselin definována v ČSN EN 12662. Sestavu filtračního zařízení ukazuje obrázek 18. Při zkoušce je předem zváženým filtrem s průměrnou porézností 0,7 μm pomocí vakua přefiltrován zkoušený vzorek paliva o známé hmotnosti. Aby bylo možné provést filtraci methylesteru mastných kyselin nebo řepkového oleje, jejichž kinematická viskozita má vyšší hodnotu, musí být zkušební vzorek po zvážení naředěn rozpouštědlem v podobě heptanu. Po přefiltrování vzorku se promyje filtr se zachycenými nečistotami a po vysušení se zváží. Rozdíl hmotnosti filtru představuje hmotnost zachycených nečistot, které v relaci k hmotnosti vzorku představují obsah celkových nečistot v mg.kg^{-1} . [69]



Obr. 18. Filtrační zařízení k měření obsahu nečistot. 1 – uzemnění; 2 – svorka; 3 – nálevka; 4 – držák filtru; 5 – jímací baňka; 6 - vedení podtlaku; 7 – bezpečnostní baňka; 8 – vakuometr; 9 – vedení vývěvy. Zdroj: [69]

5 Výsledky experimentu

K ověření vlastností směsné motorové nafty bylo v rozmezí července až září 2015 odebráno 12 vzorků, místa odběru a datum odebrání uvádí tabulka 10. Zkoušky vzorků byly provedeny v laboratoři Katedry chemie na Fakultě agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů České Zemědělské Univerzity.

Tab. 10. Seznam odebraných vzorků směsné motorové nafty.

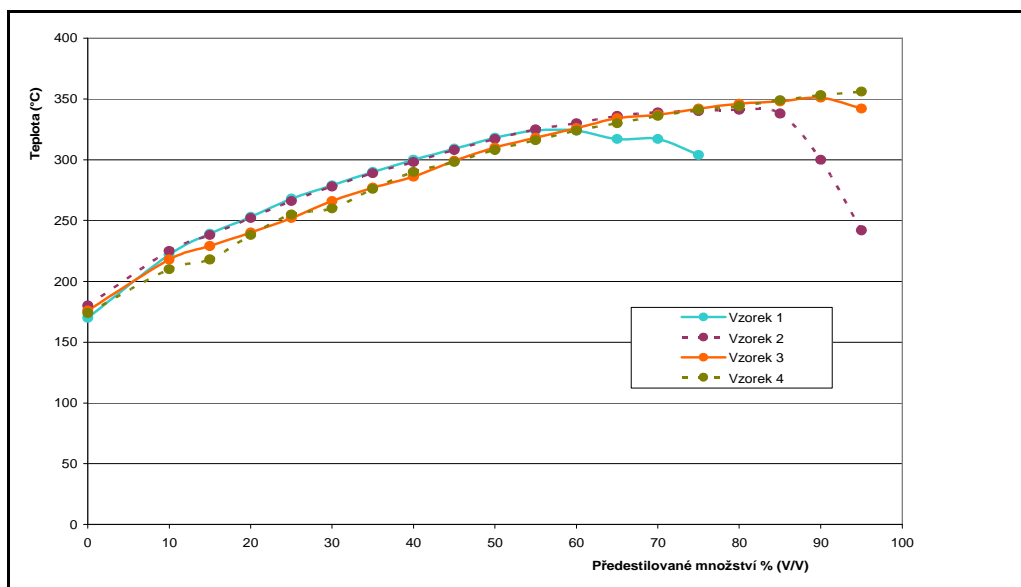
Vzorek	Původ	Datum odebrání
1	Benzina Mělník	10. 7. 2015
2	Benzina Kosmonosy	11. 7. 2015
3	CS P&M Štěrboholy	26. 7. 2015
4	KM - Prona Praha 10	26. 7. 2015
5	ONO Církvice u Kutné Hory	6. 8. 2015
6	Euro Oil Jičín	10. 8. 2015
7	ONO Sukorady u Mladé Boleslavi	10. 8. 2015
8	Euro Oil Mladá Boleslav	12. 8. 2015
9	KarOil Brandýs nad Labem	30. 8. 2015
10	SILMET HP Praha 9 - Vinoř	30. 8. 2015
11	PAPoil Černokostecká, Praha 10	7. 9. 2015
12	PAPoil Brandýs n. Labem	8. 9. 2015

5.1 Destilační zkouška

Zkouška byla provedena metodikou předepsanou v ČSN EN ISO 3405, jako zdroj tepla byl použit plynový kahan. Hodnota atmosférického tlaku během destilačních zkoušek byla 1035 hPa. Výsledky destilační zkoušky jsou uvedeny v tabulce 11. Naměřené průběhy destilací jednotlivých vzorků jsou znázorněny na obr. 13, 14 a 15.

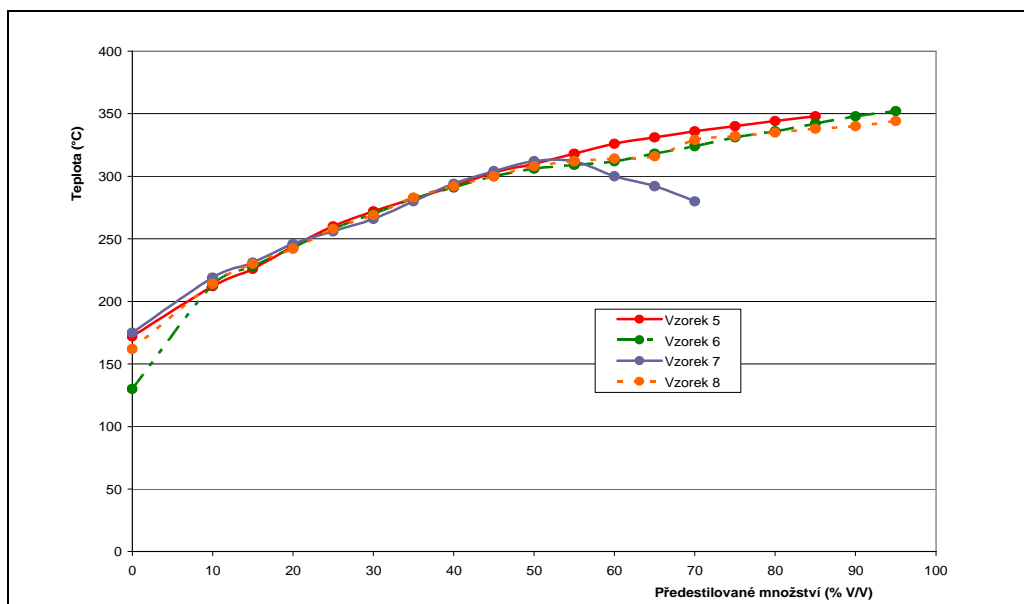
Tab. 11. Předestilované objemy jednotlivých vzorků paliva.

Vzorek	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
při 250 °C předestilovalo % (V/V)	20	20	25	25	25	25	25	25	20	20	25	25
při 350 °C předestilovalo % (V/V)	78	95	90	90	87	95	74	95	56	85	95	83
95 % (V/V) předestilovalo při °C	X	242	342	356	X	352	X	344	X	342	348	X

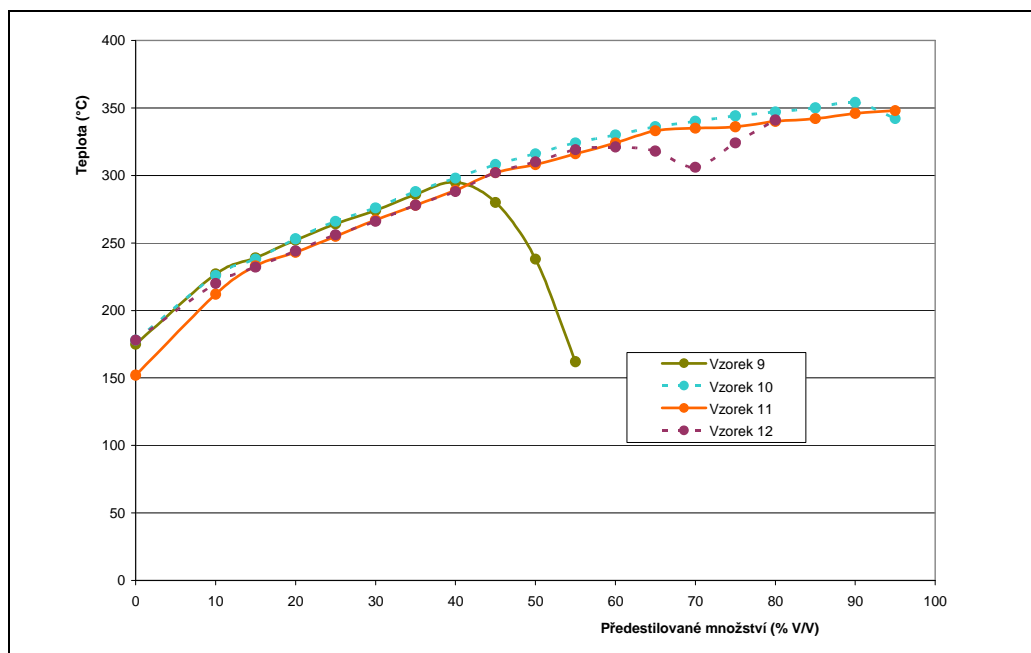


Obr. 19. Průběh destilačních křivek u vzorků 1–4.

Tomuto jakostnímu parametru, předepsanému v ČSN 656508, nevyhověl vzorek č. 1 s předestilovaným objemem 78 ml, vzorek č. 5 s předestilovaným objemem 87 ml, vzorek č. 7 s předestilovaným objemem 74 ml, vzorek č. 9 s předestilovaným objemem 56 ml a vzorek č. 12 s předestilovaným objemem 83 ml. U těchto vzorků nebylo dosaženo předestilování 95 % z celkového destilovaného objemu. Vzorek č. 5 při zkoušce splnil alespoň požadavek na předestilování min. 85 obj. %.



Obr. 20. Průběh destilačních křivek u vzorků 5–8.



Obr. 21. Průběh destilačních křivek u vzorků 9–12.

5.2 Stanovení hustoty

Měření hustoty zkoušených vzorků bylo provedeno skleněným ponorným hustoměrem podle ČSN EN ISO 3675. Teplota vzorků byla během zkoušky ustálena na hodnotě 25 °C a hodnota atmosférického tlaku byla 1035 hPa. U zjištěné hodnoty na stupnici hustoměru byla provedena korekce hustoty výpočtem na hodnotu odpovídající hustotě při 15 °C. Zkouškou bylo ověřeno, že všechny vzorky svou hustotou splňují požadavek ČSN 656508, která pro směsné motorové nafty předepisuje rozmezí hustoty 820–860 kg.m⁻³ při 15 °C. Naměřené hodnoty hustoty uvádí tabulka 12.

Tab. 12. Naměřené hodnoty hustoty po korekci na teplotu při 15 °C.

Vzorek	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Hustota při 15 °C (kg.m ⁻³)	850,88	851,56	848,58	850,57	850,57	850,57	851,56	849,57	851,87	852,56	849,57	850,57

5.3 Stanovení kinematické viskozity

Zkouška byla provedena podle metodiky stanovené ČSN EN ISO 3104 za použití Ubbelohdeho viskozimetru s visící hladinou, umístěného ve svislé poloze v kapalinové lázni vytemperované na teplotu 40 °C. Po ustálení teploty v ponořeném Ubbelohdeho viskozimetru byly vždy zaznamenány 3 časy průtoků každého vzorku. Výsledná hodnota viskozity byla získána součinem průměrné hodnoty dob průtoků a kalibrační konstanty použitého viskozimetru o hodnotě C = 0,04994, podle rovnice:

$$\nu = C \cdot t \quad (5.1)$$

kde: ν kinematická viskozita ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
 C kalibrační konstanta viskozimetru ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$)
 t průměrná hodnota doby průtoku (s)

Zjištěné hodnoty kinematické viskozity všech vzorků vyhovují požadavkům stanoveným v ČSN 656508, která pro tento parametr předepisuje hodnotu v rozmezí 2 až $4,50 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ při $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 13.

Tab. 13. Naměřené hodnoty doby průtoku a vypočtené hodnoty kinematické viskozity.

Vzorek	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
průměrná doba průtoku (s)	62,563	65,613	61,577	61,400	62,613	62,650	62,733	62,910	64,343	64,410	62,363	62,180
kinematická viskozita ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	3,12	3,28	3,08	3,07	3,13	3,13	3,13	3,14	3,21	3,22	3,11	3,11

5.4 Cetanový index

Určení cetanového indexu bylo provedeno dle metodiky stanovené v ČSN EN ISO 4264. Pro jeho výpočet byla použita hodnota hustoty vzorku odpovídající teplotě $15 \text{ }^\circ\text{C}$ a teploty odpovídající předestilovanému objemu 10 % (V/V), 50 % (V/V) a 90 % (V/V) vzorku, které byly přepočteny na standardní atmosférický tlak $101,3 \text{ kPa}$. Dosazením těchto naměřených hodnot do vztahu (4.1) byly zjištěny hodnoty cetanového indexu s výjimkou vzorků č. 1, 5, 7, 9 a 12, u kterých nebylo dosaženo předestilování 90 % objemu vzorku potřebného pro zjištění odpovídající teploty T_{90} . Vypočtené hodnoty cetanového indexu ostatních vzorků vyhovují požadavku stanovenému v ČSN 656508, která předepisuje minimální povolenou hodnotu cetanového čísla 46,0. Přehled vypočtených hodnot cetanového indexu uvádí tabulka 14.

Tab. 14. Hodnoty cetanového indexu jednotlivých vzorků SMN 30.

Vzorek	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Cetanový index	X	51,8	53,8	51,9	X	52,1	X	52,5	X	53,4	52,4	X

X – nebylo možno určit dle platné metodiky výpočtu.

5.5 Bod vzplanutí

Měření bodu vzplanutí bylo prováděno podle metodiky předepsané ČSN EN ISO 2719 za využití zkušebního přístroje s uzavřeným kelímkem dle Penskyho-Martense s elektrickým ohřevem a zapalovacím zařízením se žhavicí spirálkou. Během zkoušky se atmosférický tlak udržoval na hodnotě $101,6 \text{ kPa}$. Naměřené hodnoty bodu vzplanutí byly přepočítány na standardní atmosférický tlak $101,3 \text{ kPa}$ dle rovnice:

$$T_C = T_0 + 0,25 \cdot (101,3 - p), \quad (5.2)$$

kde: T_0 [°C] je teplota bodu vzplanutí při okolním atmosférickém tlaku;
 p [kPa] je zjištěný okolní atmosférický tlak.

Zkouškou bylo zjištěno, že teplota bodu vzplanutí každého vzorku s dostatečnou rezervou převyšuje teplotu 55 °C, která je ČSN EN 590 předepsána jako bod vzplanutí pro směsnou motorovou naftu. Naměřené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 15.

Tab. 15. Zjištěné hodnoty teplot bodu vzplanutí jednotlivých vzorků SMN 30.

Vzorek	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Bod vzplanutí (°C)	81,0	79,0	84,0	82,0	76,0	84,0	82,0	85,0	77,0	86,0	67,0	74,0

5.6 Stanovení obsahu vody

Zkouška byla v souladu s metodikou ČSN EN ISO 12937 provedena za využití Fischerova automatického coulometrického titračního přístroje. Vzorky byly před zkouškou protřepány, v žádném ze vzorků se nevyskytovaly viditelné kapky vody ani mechanické nečistoty. Po protřepání bylo z každého vzorku odebráno do injekční stříkačky zkušební množství o objemu v rozmezí 0,5–1 ml, jehož hmotnost byla zjištěna pomocí laboratorní váhy. Poté byla jehla injekční stříkačky zasunuta do titrační kyvety s analytickým roztokem a celé zvážené zkušební množství bylo vstříknuto do kyvety.

Tab. 16. Obsah vody v jednotlivých vzorcích SMN 30.

Vzorek	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Obsah vody (mg.kg ⁻¹)	217,7	252,5	230,6	340,1	231,1	231,3	314,3	707,3	287,2	232,1	227,9	269,5
% (m/m)	0,041	0,050	0,044	0,077	0,045	0,053	0,053	0,141	0,055	0,044	0,047	0,059
% (V/V)	0,035	0,042	0,037	0,066	0,039	0,045	0,045	0,120	0,047	0,037	0,040	0,050

Zkouškou bylo zjištěno, že 50 % ověřovaných vzorků obsahovalo nadlimitní množství vody, které překračovalo maximální povolenou hodnotu 250 mg.kg⁻¹, stanovenou v ČSN 656508. Naměřené hodnoty uvádí tabulka 16, ve které jsou hodnoty převyšující povolené množství vody barevně zvýrazněny.

5.7 Celkový obsah nečistot

Zkouška byla prováděna v souladu s ČSN EN 12662, která upravuje stanovení celkového obsahu nečistot ve středních destilátech, methylesterech mastných kyselin a v motorových naftách. Ověřované vzorky směsné motorové nafty svou viskozitou nepřesahovaly hodnotu 5 mm².s⁻¹ při 40 °C a proto bylo možné provést přímé přefiltrování jednotlivých vzorků bez nutnosti jejich ředění heptanem. Před filtrací každého vzorku byl filtr nejprve umístěn

do filtračního zařízení, viz obr. 22, kde byl propláchnutý heptanem a po usušení v peci při teplotě 110 °C byl následně zvážen. Po opětovném umístění zváženého filtru do filtračního zařízení bylo provedeno přefiltrování zváženého vzorku s následným propláchnutím nálevky a filtru pomocí heptanu.



Obr. 22. Průběh filtrace vzorku pro stanovení obsahu celkových nečistot. Zdroj: autor

Po filtraci byly filtry umístěny do Petriho misek, s nimiž byly po dobu 2 hodin sušeny v sušící peci. Po usušení byl každý filtr opět zvážen a rozdíl v hmotnosti čistého filtru a filtru, kterým byl přefiltrován zkušební vzorek, představoval hmotnost zachycených nečistot obsažených ve zkušebním vzorku. Přepočtem byl poté stanoven obsah celkových nečistot

$$\text{v mg.kg}^{-1} \text{ dle vztahu: } \mu = \frac{1000 \cdot (m_2 - m_1)}{m_E}, \quad (5.3)$$

kde: m_1 představuje hmotnost filtru v miligramech,

m_2 představuje hmotnost filtru se zachycenými nečistotami v miligramech,

m_E představuje hmotnost zkoušeného vzorku v gramech.

Tab. 17. Hodnoty celkového obsahu nečistot v jednotlivých vzorcích SMN 30.

Vzorek	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Obsah nečistot (mg.kg ⁻¹)	106,6	11,8	83,2	272,8	391,5	213,5	248,8	605,7	224,9	591,7	83,1	71,2

Z naměřených hodnot, které uvádí tabulka 17, je patrné, že pouze vzorek č. 2 s obsahem nečistot 11,8 mg.kg⁻¹ vyhověl požadavku ČSN 656508 a je barevně zvýrazněn. Všechny ostatní vzorky však překračují normou stanovenou hodnotu 24 mg.kg⁻¹, z nichž některé dokonce několikanásobně.

5.8 Vyhodnocení naměřených hodnot a diskuse

Provedenými zkouškami byly zjištěny nedostatky některých vzorků nesplňujících předepsaný průběh destilační křivky, obsah stanoveného množství vody a celkový obsah nečistot. Nepředestilování 95 % objemu paliva u pěti zkoušených vzorků a nedosažení 85 % předestilovaného objemu u čtyř z těchto vzorků, svědčí o možné přítomnosti těžších olejových frakcí s vyšší teplotou varu. Jejich obsah v ověřovaném palivu představuje pravděpodobně účel přimíchat do směsné motorové nafty i složky nepodléhající dani. Na druhou stranu, přítomnost těžších olejových frakcí by se projevila i na výsledných hodnotách kinematické viskozity, které se pohybují přibližně v polovině předepsaného intervalu. Ke zjištění těchto přidaných nepatřičných podílů může sloužit např. účinná metoda plynové chromatografie s plamenově ionizačním detektorem, kterou je možné získat výstup představující simulovanou destilaci. Touto metodou je možné identifikovat podíly s různými body varu až do teploty přibližně 700 °C, čímž je tedy možné odhalit obsažené podíly výševroucích olejových frakcí. [39]

Zjištěná přítomnost vysokého obsahu vody je pravděpodobně způsobena vyšší schopností paliva pohlcovat rozptýlenou a rozpuštěnou vodu. V bionaftě tak může být volná voda obsažena v podobě suspenze tvořené mikroskopickými kapičkami. Tyto nerozpuštěné rozptýlené kapičky vody jsou příznivým prostředím pro mikrobiální růst. Na rozdíl od minerální nafty, ve které mikrobiální růst probíhá v nahromaděné vodě na dně nádrže, nebo ve vrstvě zkondenzované vody na povrchu stěn nádrže a potrubí, dochází ve FAME k mikrobiálnímu růstu v celé palivové fázi. Navíc vodu, vytvářející s FAME suspenzi, není jednoduché z paliva odstranit pouhým odčerpáváním. Tato voda není ani viditelná vzhledem k velmi malým rozměrům jejích kapiček a palivo s přimíchanou bionaftou má stále čirý vzhled. Přesto však, při obsahu FAME v motorové naftě vyšším než 20 %, může být rychlost růstu mikroorganismů snižována v důsledku absorpce vody do FAME. To ale platí jen v případě, pokud přítomná voda nepřesáhne množství, které je FAME schopné absorbovat. Volná voda obsažená v palivu je tedy hlavní příčinou vzniku a růstu mikroorganismů, které v jinak bezvodém palivu nedokážou existovat po delší období. [34]

Jedná se o jednobuněčné organismy o velikosti 0,0005 až 0,00015 mm, jejichž buňky obsahují převážně vodu s podílem 65 až 90 %, dále jsou tvořeny složkami bílkovin, polysacharidů, tuků a vosků. Mikroorganismy vznikající ve vodě, která je ve styku s motorovým palivem, jsou zastoupeny především bakteriemi, plísněmi a kvasinkami, jejichž vzájemný růst v takovém prostředí je podporován metabiózou. Bakterie jsou oproti plísním a kvasinkám nejméně odolné a při absenci vody se v palivu dožívají pouze několika hodin,

zatímco životnost kvasinek může při těchto podmínkách trvat od několika dní až po týdny a doba života plísní může dosáhnout až jednoho měsíce. Bakterie jsou mikroorganismy rozmnožující se především dělením s generační dobou 15 až 30 minut, potřebnou k dalšímu dělení dceřiné buňky od okamžiku jejího vzniku. Jejich délka bývá 1–2 μm a šířka nedosahuje ani 1 μm . U některých kmenů bakterií probíhá dělení také pučením nebo se rozmnožují spájením dvou buněk. Mikroorganismy tvořené kvasinkami mají velikost buňky přibližně 3–15 μm a u převážné části jejich kmenů dochází k rozmnožování pučením, u některých rodů probíhá však i dělením. Pro růst kvasinek je velmi příhodné kyselé prostředí s přítomností sacharidů a proto k jejich růstu na rozhraní fáze palivo-voda dochází pravděpodobně v důsledku jejich využívání sušiny z buněk mrtvých bakterií nebo vlivem vytváření metabolitů bakterií. Plísně jsou mikroorganismy závislé na organické potravě, obsahující velké množství tuků a vosků v buněčné stěně. Vytvářejí strukturu poměrně dlouhých a spletitých mikroskopických vláken o průměru několik mikrometrů. Ve srovnání s kvasinkami a bakteriemi se vyvíjejí poměrně malou rychlostí, ale na rozdíl od kvasinek a bakterií se jejich biomasa dokáže mohutně rozrůstat i navzdory nepříznivým podmínkám. Jejich rozmnožování probíhá tvorbou spor nebo rozrůstáním. K mikrobiálnímu růstu některých druhů plísní a bakterií v palivo-vodné fázi může docházet už při teplotě 5 °C, avšak nejintenzivnější růst nastává v rozmezí teplot od 20 °C do 30 °C. Zpravidla se nejprve vyvíjejí aerobní mikroorganismy, které jsou po spotřebování kyslíku vystřídány růstem anaerobních bakterií okysličujících uhlovodíky a některými jejich kmeny jsou sulfáty redukovány na sulfidy či sulfany. Okysličené sloučeniny v podobě oxidu uhličitého, organických kyselin, esterů a alkoholů, vznikající využitím uhlovodíkové frakce aerobními mikroorganismy, jsou produktem metabolických procesů. Jejich působením roste kyselost vody, čímž stoupá její agresivní působení na kovy. Některé metabolity zhoršují oddělování vody z paliva, čímž se vytváří ještě vhodnější prostředí pro plísně a bakterie a mikrobiální růst se tím urychluje. Kvalita paliva však není ovlivněna na počátku růstu mikroorganismů, ani jejich vyskytujícími se zárodky. Až jejich dlouhodobý vydatný růst společně s množstvím jejich metabolitů, kromě snížení účinnosti paliva oddělovat vodu, způsobuje pokles uhlovodíků s nerozvětveným řetězcem a vzrůst mechanických nečistot. Současně v palivu stoupá obsah pryskyřic a snižuje se teplotní stálost. Kromě příznivých teplotních podmínek a kyselosti prostředí, je rozšiřování mikroorganismů v palivu také umožněno tzv. dýcháním paliva vlivem prázdného prostoru nad jeho hladinou. Výsledkem intenzivního mikrobiálního růstu je zelená nebo hnědá hydratovaná slizovitá hmota vznikající ve vodě, případně na fázovém rozhraní, odkud se pohybem paliva může šířit do palivové fáze, nebo ulpívající v tenké

biovrstvě k povrchu stěn nádrží a potrubí. U palivových filtrů nastává ztráta průtočnosti vlivem rosolovité hmoty tvořené mikroorganismy a jejich metabolity, částicemi prachu a koroze, a pevně vázanou vodou. Kromě toho může nastat mikrobiální růst i ve filtračních vložkách a zejména filtračních odlučovačích, kam jsou části zbytků mikrobiální biomasy zaneseny palivem. Vyklíčené bakteriální spory společně s vodou způsobují vznik mazlavých kalů a prorůstáním mikrobiální hmoty do filtrační tkaniny hrozí její zeslabení a následné protržení. Společným účinkem vody a metabolitů dochází také k mikrobiální korozi, kterou jsou rozrušovány kovové části i kaučuky přírodního nebo syntetického původu. [28]

K předcházení mikrobiálního růstu v motorovém palivu je zapotřebí dodržovat nenáročná preventivní opatření spočívající v pravidelném sledování obsahu vody v palivu a jeho dostatečném odkalování, v pečlivém zajišťování čistoty zásobních nádrží i přepravních cisteren, a v provedení ověřovací zkoušky při podezření na možnost mikrobiální kontaminace. Současně je v rámci sledování mikrobiální kontaminace nutné provádět odběry vzorků, jejichž analýzou lze rozhodnout o stavu zamoření paliva mikroorganismy. Jejich přítomnost se zjišťuje zejména ve volné vodě a její směsi s palivem, odebrané na dně nádrží a odkalovačů, a potvrzuje ji zejména kalná či emulgovaná voda obsahující vločky nebo želatinující kaly. Jinými typickými příznaky, signalizujícími rozvoj mikrobiální kontaminace, je velmi předčasné ucpávání filtračních vložek, sirovodíkový odér, neuspokojivé výsledky zkoušek korozivního působení paliva na měď, zvýšená kyselost odkalené vody a znaky působení koroze na tělesech filtrů a stěnách nádrží. Kromě koroze je pak možné na dnech nádrží pozorovat usazeniny ve formě rosolu nebo s vláknitou strukturou jako projev růstu plísní a kvasinek. Na povrchu filtračních vložek lze pak vidět nános vláknitých či mazlavých usazenin s hnědými, černými a tmavě olivovými skvrnami, které jsou příznačné pro plísně a bakterie. [22]

Pro potvrzení příznaků výskytu mikrobiálního růstu v palivu je nezbytné provést zkoušku založenou na inkubační metodě, při které jsou mikroorganismy z paliva odděleny odstředivkou nebo filtrací přes membránový ultrafiltr. Takto izolované mikroorganismy by měly být uloženy ve vlhkém prostředí speciální živné půdy v detekční soupravě, sloužící k inkubaci mikroorganismů při teplotě 25 °C až 30 °C, kde je jejich růst sledován. Po uplynutí inkubační doby, která bývá u bakterií zpravidla 48 hodin a u kvasinek a plísní v rozsahu 72 až 96 hodin, se porovnáním jednotlivě rozvinutých typů mikroorganismů s referenční tabulkou určí celkový stupeň kontaminace. Tu je také možné stanovit pouze vzhledově součtem jednotlivě rozvinutých forem mikroorganismů. Z důvodu časové náročnosti této metody je v praxi možné analýzu zaměřit na hrubý souhrn podstatných životaschopných

odrůd bakterií, plísní a kvasinek. Mikrobiální aktivitu lze i rychle ověřit pomocí luminometrické metody určující obsah enzymu adenosin-5-trifosfátu, který je u všech žijících buněk potřebný k základním reakcím jejich metabolismu, a naměřené hodnoty jsou vyjádřeny relativními světelnými jednotkami. [28]

Pokud je potvrzena mikrobiální kontaminace paliva, je důležité takto napadené palivo izolovat, aby nebylo umožněno další šíření růstu mikroorganismů. Stanovení patřičného asanačního přístupu je závislé na úrovni závažnosti mikrobiálního znečištění a na uspořádání samotného konstrukčního celku. K odstranění mikroorganismů v motorových palivech slouží biocidní prostředky, u kterých je vyžadována jejich dobrá rozpustnost ve vodě i v palivu. Pro posouzení přiměřenosti použití biocidu podle jeho rozpustnosti v palivové i vodné fázi je nejdůležitějším kritériem rozdělovací koeficient vyjadřující relaci mezi koncentracemi biocidu ve vodě a v palivu. Při jeho vysoké hodnotě se převážná část biocidu soustřeďuje ve vodě, což je žádoucí z hlediska zničení mikroorganismů. V současnosti jsou nejrozšířenější dva druhy biocidních prostředků. Základem prvního je isothiazolin, který v dipropylénglykolu obsahuje dusičnan a chlorid hořečnatý, druhý vychází z metylén-bis-5-metyl-oxazolidinu. Použití biocidního přípravku v palivu však není účinné, pokud z nádrže s kontaminovaným palivem není odstraněna voda a kaly z jejího dna. Biocidem současně není ani zaručeno, že k růstu mikroorganismů nedojde u dalšího přičerpaného paliva a při vyšším stupni mikrobiální kontaminace by mělo být provedeno vyčištění nádrží, těles filtrů a vyměnění jejich vložek. Až poté je možné použít biocidní přípravek. U velkoobjemových skladovacích nádrží je tak neúčinnějším způsobem asanace jejich pečlivé vyčištění a vysušení. V případě použití biocidu na ošetření paliva s již probíhající tvorbou biomasy, by měla být zvolena šoková dávka biocidu odpovídající jeho maximálně povolené koncentraci v palivu. Ta se liší podle druhu použitého prostředku, např. u biocidu značky Netbiokem SP15 představuje šoková dávka maximálně 500 ppm. Do paliva ošetřeného tímto způsobem je před jeho další distribucí nutné přidat odpovídající množství nekontaminovaného paliva neobsahujícího ani biocidní prostředek, čímž se konečná koncentrace biocidu upraví na hodnotu nepřesahující povolené hodnoty. Při zjištěné přítomnosti mikroorganismů v palivu, kde se však biomasa dosud nevytvořila, by k provedení asanace měla postačovat letální dávka biocidu v množství normálně doporučeném výrobcem. Hodnota dávky se dle přípustné koncentrace příslušného typu biocidu pohybuje v rozmezí 5–50 ppm. Požadovaná čistota paliva však není zaručena jen pouhým přidáním samotného biocidu, kterým se neodstraní biomasa vzniklá odumřelými buňkami mikroorganismů a jejich metabolitů. Ta následně způsobuje zvýšené zanášení palivových filtrů. Proto by palivo po ošetření biocidním prostředkem mělo být

v nádrži ponecháno alespoň 48 hodin, aby se účinně sedimentovaly všechny mrtvé mikroorganismy, které se ve formě organického odpadu společně s vodou odstraní ze dna nádrže. Při asanaci mikrobiálně znečištěného paliva je tedy vhodné nejprve odstranit vodu z nádrže jejím odkalením, odčerpát okolo 70 % objemu napadeného paliva a nahradit jej novým palivem obsahujícím biocid. Po sedimentaci by měla být palivová nádrž odkalena, případně vyprázdněna, vyčištěna a opět naplněna čistým palivem s obsahem biocidního přípravku. Při použití biocidního prostředku je nutné také věnovat pozornost velikosti jeho dávkovaného množství. Při nižších dávkách biocidu nebo jeho menší účinnosti se nemusí podařit vyhubit všechny přítomné mikroorganismy a některé jejích kmeny se mohou nízké koncentraci biocidu přizpůsobit a vytvořit si vůči biocidnímu prostředku rezistenci. K jejímu vzniku nedochází najednou, ale většinou se během určité doby pozvolna vytváří následkem zvyšujících se schopností mikroorganismů snášet rostoucí dávky biocidu až do stádia úplné odolnosti nově vzniklých generací mikroorganismů proti používanému biocidu. [22, 28]

Vysoký naměřený obsah nečistot ve zkoušených vzorcích je způsoben pravděpodobně nedodržením potřebné čistoty nádrží při skladování paliva a jeho dopravě v automobilových cisternách. Lze však i předpokládat, že se také může jednat o částice materiálu z povrchu stěn nádrží, cisteren a potrubí, kterými palivo prochází během distribuční etapy. Následkem pak je intenzivnější zanášení palivových filtračních vložek a při již se vyskytujícím mikrobiálním růstu v palivu tím může být dále podpořen rozvoj těch mikroorganismů, které pro svůj metabolismus využívají látky z obsažených nečistot. Těmi mohou být nečistoty se stopovým množstvím kationtů a životatvorných prvků, zastoupených především železem, dusíkem, sírou, fosforem, vápníkem, hořčíkem, zinkem, křemíkem, mědí a manganem. [22, 28, 34]

6 Závěr

V současnosti jsou nejvíce rozšířena paliva s převažujícím podílem uhlovodíkového základu, do kterého jsou v rámci snahy o snižování produkce oxidu uhličitého přidávány složky biopaliv doposud získávaných převážně z potravinářské biomasy. Do motorové nafty jsou přidávány metylestery mastných kyselin v množství do 7 % (V/V), které zajišťují dobré udržení mazivosti hluboce odsířené nafty. Základním nedostatkem míchání nafty s methylestery mastných kyselin, je pokles oxidační stability, která se dále zhoršuje s rostoucím podílem biosložky. Dobrou myšlenkou je i přidávání 5 % podílu bioethanolu do motorové nafty, čímž lze dosáhnout významějšího poklesu emisí a kouřivosti, přičemž ještě není snížena mazivost motorové nafty. Vyšší podíl bioethanolu však již příznivěji neovlivňuje kouřivost ani tvorbu uhlíkových emisí a naopak značně zhorší mazivost.

V podstatně menší míře jsou zatím využívána paliva s vysokým obsahem biosložky. Z paliv pro vznětové motory to je směsná motorová nafta (SMN 30) obsahující min. 30 % methylesterů mastných kyselin, jejíž doba skladování by neměla přesáhnout 2 měsíce v důsledku zhoršení oxidační stability vlivem přítomných methylesterů. Ty také umožňují vyšší rozpustnost vody, která ve směsné motorové naftě vytváří příhodné podmínky pro vznik a růst mikroorganismů. Kromě methylesterů mastných kyselin může být podíl biosložky v motorové naftě tvořen také hydrogenovaným rostlinným, případně živočišným olejem, který má podobný rozsah destilace jako motorová nafta a dostatečně vysoké cetanové číslo. Oleje rostlinného i živočišného původu, zpracované hydrogenací na bezsírné uhlovodíkové palivo, lze spalovat také samostatně a v budoucnosti je možné očekávat jejich větší rozšíření i jako přidávané biosložky s dobrými nízkoteplotními vlastnostmi, jejímž spalováním vzniká minimum nespálených uhlovodíků a pevných částic. Jejich sníženou mazací schopnost způsobenou nulovým obsahem aromátů by bylo možné korigovat stále přidávaným určitým množstvím FAME. Dalším potenciálně využitelným a v České republice zatím téměř vůbec nepoužívaným palivem pro vznětové motory je palivo s označením E95, které je tvořeno 95 % bioethanolu a 5 % přísad, zajišťujících jeho mazivost a především uspokojivou vznětlivost, neboť pro vznícení bioethanolu je zapotřebí téměř dvojnásobné teploty ve srovnání s motorovou naftou. Z tohoto důvodu je nutné i zvýšení kompresního poměru motoru. Nízká výhřevnost bioethanolu dále vyžaduje zvýšení vstřikovaného množství paliva a tím tedy úpravu vstřikovací soustavy motoru. Dalším palivem, které by v budoucnosti mohlo nahradit motorovou naftu je dimethyléther, který je možné získávat ze zemního plynu nebo z biomasy. Nevýhodou tohoto paliva je složitější zástavba palivové soustavy do vozidla, protože dimethyléther musí být uchováván v tlakových nádržích z důvodu jeho velmi nízké teploty varu.

V České republice je kvalita motorových paliv průběžně sledována Českou obchodní inspekcí. U motorových naft je nejčastějším nedostatkem jejich nízká teplota bodu vzplanutí, jejíž příčinou bývá určitý podíl obsaženého benzinu v motorové naftě, což je následkem nedodržení technologie jejího skladování a distribuce. Nižší teplotou bodu vzplanutí pak vzrůstá riziko požáru během manipulace. Motorové nafty také poměrně často nesplňují požadavky na průběh destilace. Je to způsobeno nižším predestilovaným množstvím při teplotě 350 °C a překročením teploty při predestilování 95 % hm. zkušební vzorku, což je způsobeno obsahem olejových podílů o znatelně vyšší teplotě varu. S vyšší teplotou varu olejových frakcí proniká do olejové náplně více neodpařeného paliva a současně roste potřeba vyššího množství vzduchu, jehož nedostatek je příčinou méně kvalitního spalování

s vyšší produkcí škodlivých emisí a dále je i zdrojem vzniku úsad, které také znehodnocují motorový olej. Zřídka je u motorových naft zjištěn i vyšší obsah síry a nepravidelně dochází i k překročení povoleného obsahu vody, který byl v experimentální části zjištěn i u 50 % zkoušených vzorků směsné motorové nafty s obsahem 30 % FAME, což v tomto případě mohlo být ovlivněno přidáním MEŘO, schopným pojmout více vody než motorová nafta.

Na základě výsledků z prováděných kontrol Českou obchodní inspekcí je možné konstatovat, že jakost biopaliv, používaných jako samostatné palivo nebo ve formě jejich přídatku do uhlovodíkových paliv, není na špatné úrovni a jen zřídka nedosahují předepsaných limitů daných technickými normami. Problémy však nastávají u bionafty, která má značně sníženou oxidační stabilitu a jejíž přidávané podíly významně ovlivňují výslednou oxidační stabilitu zejména směsné motorové nafty a méně pak u motorové nafty. Při provozu strojů na bionaftu dochází k působení bionafty na motorový olej, jehož výměnu je nutné provádět v kratších intervalech stejně jako kontrolu palivových filtrů a dále je třeba dodržovat včasnou obměnu paliva v nádrži. Z těchto důvodů je bionafta dosud používána pouze v uzavřených autoparcích. U směsné motorové nafty s min. obsahem 30 % (V/V) bionafty, nebyly provedenými zkouškami při jejich spalování v motorech zjištěny výrazné nežádoucí účinky na motorový olej, který by však přesto měl být měněn ve zkrácených výměnných lhůtách. Navzdory uspokojujícím výsledkům zkoušek paliva SMN 30, provedených Českou obchodní inspekcí, bylo v rámci ověření parametrů tohoto paliva zjištěno, že ze všech 12 odebraných vzorků paliva byly požadavky normy na množství celkových nečistot splněny pouze u jednoho vzorku. Požadavek normy na obsah vody nebyl splněn u 6 vzorků a při destilační zkoušce bylo zjištěno 5 vzorků, které také nevyhovovaly požadavkům normy. Vzhledem ke zjištěnému množství nevyhovujících vzorků paliva v experimentální části práce a dále i s přihlédnutím k dlouhodobě nízkému množství vzorků paliva FAME a SMN 30, odebíraných Českou obchodní inspekcí, je na místě doporučit zvýšení počtu kontrolovaných vzorků paliva každý měsíc.

V budoucnu je v automobilové dopravě možné očekávat ještě masívnější rozšíření biopaliv jak ve formě jejich vyššího podílu ve směsi, tak i v jejich čisté podobě, jejichž vlastnosti budou u palivových směsí ještě více ovlivňovat jejich výsledné vlastnosti, které však bude možné korigovat opět vyspělejšími palivovými přísadami. I přes toto bude neustále nutné sledovat kvalitu paliv mimo jiné z pohledu ověřování jejich destilačních vlastností, celkového obsahu nečistot a obsahu vody způsobujícího mikrobiální růst, což jsou kvalitativní parametry, kterým značná část ověřovaných vzorků nevyhověla.

Odpovědi na hypotézy:

1. S výjimkou jednoho vzorku byl v ostatních 11 vzorcích směsné motorové nafty naměřen vyšší podíl nečistot, než který připouští ČSN 656508.
2. Překročení povolené hodnoty obsahu vody bylo zjištěno u 6 vzorků paliva SMN 30, což je 50 % množství ze všech zkoušených vzorků.

7 Seznam použité literatury

- [1] AUERSVALD, M., MATĚJOVSKÝ, V.: Závěrečná zpráva II. etapy projektu-Provozní zkoušky směsné motorové nafty SMN 30. Preol [online]. 22. 1. 2010 [cit. 2015-07-14]. Dostupné z: <http://www.preol.cz/admin/files/pdf/Zprava-Preol-II-etapa.pdf>
- [2] AUERSVALD, M., MATĚJOVSKÝ, V.: Závěrečná zpráva III. etapy projektu-Provozní zkoušky směsné motorové nafty SMN 30. Preol [online]. 6. 10. 2010 [cit. 2015-08-10]. Dostupné z: http://www.preol.cz/admin/files/pdf/Zprava-SMN30_3e_zaver-final2.pdf
- [3] BEZPEČNOSTNÍ LIST: BIONAFTA B 100. Paramo [online]. 21. 10. 2013. [cit. 2015-08-25]. Dostupné z: https://eshop.paramo.cz/data/VyrobkovaDokumentace/bl10_bionafta_b100.pdf
- [4] BLAŽEK, J., RÁBL, V.: Základy zpracování a využití ropy. Vydavatelství VŠCHT. Praha 2006. ISBN: 80-7080-619-2. 254 s.
- [5] CZ Biom: Dostatek kvalitních vstupních surovin pro výrobu bioplynu. Biom.cz [online]. 2020-12-18 [cit. 2015-07-01]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/dostatek-kvalitnich-vstupnich-surovin-pro-vyrobu-bioplynu>>. ISSN: 1801-2655.
- [6] ČERNÝ, J.: Bionafta a provoz motorů. Tribotechnika [online]. 2009, č. 1. [cit. 2015-09-07]. ISSN: 1337-0022. Dostupné z: <http://www.tribotechnika.sk/tribotechnika-1-2009/bionafta-a-provoz-motoru.html>
- [7] Česká obchodní inspekce: Tiskové zprávy [online]. [cit. 2015-09-16]. Dostupné z: <http://www.coi.cz/cz/pro-media/tiskove-zpravy>
- [8] DYK, A.: Paliva a maziva pro automobily. SNTL. Praha 1976. ISBN: 04-227-76. 184 s.
- [9] ECO trend. Technologie čištění bioplynu. Ecotrend.cz [online]. 2013. [cit. 2015-07-03]. Dostupné z: <http://www.ecotrend.cz/files/ecotrend/uploads/files/Studie%20prubezna%202013.pdf>
- [10] FIŠER, L. HANZL, T.: Automobily na alternativní pohon, Benzín-plyn (LPG) I. Klub motoristů LPG, Brandýs nad Orlicí 1997. 116 s.
- [11] HÖNIG, V., HROMÁDKO, J.: Possibilities of using vegetable oil to power diesel engines as well as their impact on engine oil. Inflow: Agronomy research [online]. 2014, 12(2) [cit. 2015-04-30]. ISSN: 1406-894X. Dostupné z: http://agronomy.emu.ee/vol122/2014_2_3_b5.pdf
- [12] HÖNIG, V., HROMÁDKO, JAN, HROMÁDKO, JIŘÍ: Problematika využití biopaliv pro aplikace ve vznětových motorech a jejich emisní analýza. Jemná mechanika a optika [online] 2009, roč. 54, č. 11. [cit. 2015-07-02]. ISSN: 0447-6441. Dostupné z: <http://jmo.fzu.cz/2009/Jmo-11-12/JMO-200911-12.pdf>
- [13] HÖNIG, V., MILER, P., HROMÁDKO, J.: Bioetanol jako inspirace do budoucna. Listy cukrovarnické a řepařské [online]. 2008, č. 7-8. [cit. 2015-08-12]. ISSN: 1805-9708. Dostupné z: http://www.cukr-listy.cz/on_line/2008/pdf/203-206.PDF
- [14] HÖNIG, V.: Cvičení z paliv a maziv. Česká zemědělská univerzita v Praze, 2013. ISBN: 978-80-213-2384-1. 107 s.

- [15] HÖNIG, V.: Paliva a maziva. E-learningový server ČZU v Praze, 2013. [online]. [cit. 2015-06-05]. ISBN: 978-80-213-2432-9. *Dostupné z:* <https://moodle.czu.cz/mod/folder/view.php?id=192669>
- [16] HROMÁDKO, Jan, HÖNIG, V., HROMÁDKO, Jiří, MILER, P., SCHWARZKOPF, M.: Využití etanolu ve vznětových motorech. Listy cukrovarnické a řepařské [online]. 2009, č. 1. [cit. 2015-09-01]. ISSN: 1805-9708. *Dostupné z:* http://www.cukr-listy.cz/on_line/2009/pdf/24-27.PDF
- [17] HROMÁDKO, Jan, HROMÁDKO Jiří, MILER, P., ŠTĚRBA, P.: Využití paliva E 95 ve vznětových motorech. Listy cukrovarnické a řepařské [online]. 2011, č. 2. [cit. 2015-08-15]. ISSN: 1805-9708. *Dostupné z:* http://www.cukr-listy.cz/on_line/2011/PDF/63-66.pdf
- [18] HROMÁDKO, Jan, HROMÁDKO, Jiří, HÖNIG, V., MILER, P.: Spalovací motory. Grada Publishing, a.s. Praha 2011. ISBN: 978-80-247-3475-0. 296 s.
- [19] HROMÁDKO, Jan, HROMÁDKO, Jiří, MILER, P., HÖNIG, V., CINDR, M.: Technologie výroby biopaliv druhé generace. Chemické listy [online]. 2010. [cit. 2015-05-27]. ISSN: 1213-7103. *Dostupné z:* http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_08_784-790.pdf
- [20] HROMÁDKO, Jan, HROMÁDKO, Jiří, MILER, P., HÖNIG, V., ŠTĚRBA, P.: Výroba bioetanolu. Listy cukrovarnické a řepařské [online]. 2010. [cit. 2015-06-01]. ISSN: 1805-9708. *Dostupné z:* http://www.cukr-listy.cz/on_line/2010/PDF/267-271.PDF
- [21] HROMÁDKO, Jan, HROMÁDKO, Jiří, MILER, P., HÖNIG, V., ŠTĚRBA, P.: Využití bioethanolu jako paliva ve spalovacích motorech. Chemické listy [online]. 2011. [cit. 2015-05-26]. ISSN: 1213-7103. *Dostupné z:* http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011_02_122-128.pdf
- [22] Implication of biofuels on microbial spoilage and corrosion within the fuel distribution chain and end use. Energy institute [online]. Londýn, 2008. [cit. 2015-12-02]. ISBN: 9780852935149. *Dostupné z:* http://publishing.energyinst.org/_data/assets/file/0006/6576/Pages-from-EI-Literature-review-implications-of-biofuels-on-microbial-spoilage-and-corrosion-within-the-fuel-distribution-chain-and-end-use-May-2008.pdf
- [23] KAJAN, Miroslav: Výroba a využití bioplynu v zemědělství. *Biom.cz* [online]. 2002-11-26 [cit. 2015-06-25]. *Dostupné z:* <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyroba-a-vyuziti-bioplynu-v-zemedelstvi>. ISSN: 1801-2655.
- [24] LAURIN, J., HOLUBEC, R.: Motorová paliva z rostlinných olejů. *Motorová paliva z rostlinných olej* [online]. 16s. [cit. 2015-08-04]. *Dostupné z:* http://www3.fs.cvut.cz/web/fileadmin/documents/12241-BOZEK/publikace/2008/2008_029_01.pdf
- [25] LAURIN, J.: Dimethyléter jako motorové palivo pro vznětové motory. In: Konference Alternativní paliva a doprava. Str. 16-23. Ústav ekonomiky a managementu dopravy a telekomunikací, FD ČVUT Praha, Praha 2007. ISBN 978-80-01-03635. Výzkumné centrum spalovacích motorů a automobilů Josefa Božka [online]. 2008. [cit. 2015-10-28]. *Dostupné z:* http://www3.fs.cvut.cz/web/fileadmin/documents/12241BOZEK/publikace/2007/2007_016_01.pdf
- [26] LAURIN, J.: Étery získávané z biomasy jako alternativní automobilová paliva. *Biom.cz* [online]. 2007-09-12 [cit. 2015-11-01]. ISSN: 1801-2655. *Dostupné z:* <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/etry-ziskavane-z-biomasy-jako-alternativni-automobilova-paliva>
- [27] LAURIN, J: Rostlinné oleje jako motorová paliva. *Biom.cz* [online]. 2008-10-29 [cit. 2015-08-03]. *Dostupné z WWW:* <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/rostlinne-oleje-jako-motorova-paliva>>. ISSN: 1801-2655.

- [28] LIPPAY, J.: Mikrobiální kontaminace motorových paliv. Sborník přednášek 18. ročníku konference Reotrib 2012 - Kvalita paliv a maziv, 23. - 25. 5. 2012, Hotel Diana, Velké Losiny. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2012. 113 s. ISBN: 978-80-7080-812-2.
- [29] MACEK, J., SUK, B.: Spalovací motory I. Vydavatelství ČVUT, Praha 1996. ISBN: 80-01-00919-X. 242s.
- [30] MAREK, V., ŠVEC, Z.: Problémy s provozem automobilů. Tribotechnika [online]. 2012, roč. V., č. 5. [cit. 2015-09-04]. ISSN: 1338-0524. Dostupné z: http://www.tribotechnika.sk/application_data/tribo/uploads/Data/104968117-tribotechnika-5-2012.pdf
- [31] MATĚJOVSKÝ, V.: Automobilová paliva. Grada Publishing, a.s. Praha 2005. ISBN: 80-247-0350-5. 224 s.
- [32] MATĚJOVSKÝ, V.: Nenechte se mystifikovat kódem čistoty nafty! PETROLmedia [online]. 2012-06-11. [cit. 2015-09-08]. Dostupné z: <http://www.petrol.cz/aktuality/archiv/2012/25/nenechte-se-mystifikovat-kodem-cistoty-nafty-938.aspx>
- [33] MATĚJOVSKÝ, V.: Přísady do nafty. PETROLmedia [online] 2012-09-06 [cit. 2015-08-01]. Dostupné z: <http://www.petrol.cz/aktuality/archiv/2012/37/prisady-do-nafty-1589.aspx>
- [34] Microbial growth in diesels and other fuels containing fatty acid methyl esters (FAME). Microbiology technical bulletin, Energy Institute Mikrobiology Committee [online]. Červen 2011. Dostupné z: <https://publishing.energyinst.org/publication/ei-technical-publications/biofuels/microbiology-technical-bulletin-microbial-growth-in-biodiesels-and-other-fuels-containing-fatty-acid-methyl-esters-fame>
- [35] Ministerstvo životního prostředí. Kjótský protokol k Rámcové úmluvě OSN o změně klimatu. Mzp.cz [online]. 2008-2015 [cit. 2015-07-04]. Dostupné z: http://www.mzp.cz/cz/kjotsky_protokol
- [36] MUŽÍKOVÁ, Z., KÁŇA, J., POSPÍŠIL, M., ŠEBOR, G.: Fyzikálně-chemické vlastnosti butanol-benzinových směsí. Chemické listy [online]. 11/2012 [cit. 2015-10-01]. ISSN: 1213-7103. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_11_1049-1053.pdf
- [37] MUŽÍKOVÁ, Z., POSPÍŠIL, M., ŠEBOR, G.: Využití bioethanolu jako pohonné hmoty ve formě paliva E85. Chemické listy [online] 2010. [cit. 2015-06-01]. ISSN: 1213-7103. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_07_677-683.pdf
- [38] MUŽÍKOVÁ, Z.: Oxidační stabilita kapalných motorových paliv a biopaliv. Chemické listy [online]. 2013. [cit. 2015-07-05]. ISSN: 1213-7103. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2013_06_450-455.pdf
- [39] MUŽÍKOVÁ, Z.: Pančování motorové nafty průmyslovými oleji. Techmagazín [online]. 2014. [cit. 2015-11-05]. ISSN: 1804-5413. Dostupné z: <http://www.techmagazin.cz/1532>
- [40] OLDŘICH SVOBODA SVA. Paliva. Sva.cz [online]. 2011-2015 [cit. 2015-05-26]. Dostupné z: <http://www.sva.cz/paliva>
- [41] PATÁKOVÁ, P., POSPÍŠIL, M., LIPOVSKÝ, J., FRIBERT, P., LINHOVÁ, M., TOURE, S.S.M., RYCHTERA, M., MELZOCH, K., ŠEBOR, G.: Možnosti produkce a využití biobutanolu v podmínkách ČR. Chemmagazín [online]. Číslo 5, ročník XX (2010). [cit. 2015-10-02]. ISSN: 1210-7409. Dostupné z: http://www.chemmagazin.cz/userdata/chemmagazin_2010/file/CHEMAGAZIN_XX_5_cl2.pdf
- [42] PETROLEUM. Atmosférická destilace ropy. Petroleum.cz [online]. © 2007-2015 [cit. 2015-05-01]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/zpracovani/zpracovani-ropy-05.aspx>
- [43] PETROLEUM. Cetanový index. Petroleum.cz [online]. 2007-2015. [cit. 2015-07-15]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/slovník.aspx?pid=68>

- [44] PEXA, M., ČEDÍK, J., MAŘÍK, J., HÖNIG, V., HORNÍČKOVÁ, Š., KUBÍN, K.: Comparison of the operating characteristics of the internal combustion engine using rapeseed oil methyl ester and hydrogenated oil. *Agronomy research* [online]. 2015, 13(2). [cit. 2015-10-12]. ISSN: 1406-894X. Dostupné z: http://agronomy.emu.ee/vol132/13_2_39_B5.pdf
- [45] PEXA, M., KUBÍN, K.: Effect of rapeseed methylester on emission production. *Research in Agricultural Engineering* [online] 2014, roč. 60, č. 1. [cit. 2015-07-18]. ISSN: 1805-9376. Dostupné z: <http://www.agriculturejournals.cz/publicFiles/117358.pdf>
- [46] POSPÍŠIL, M., ŠIŠKA, J., ŠEBOR, G.: Biobutanol jako pohonná hmota v dopravě. *Biom.cz* [online]. 2008 [cit. 2015-10-01]. ISSN: 1801-2655. Dostupné z: <http://biom.cz/upload/6e01d6d4c4835ec93cda508772f3bf6e/biobutanol-jako-pohonn-hmota-v-doprav.pdf>
- [47] SLADKÝ, V.: Biobutanol – vhodnější náhrada benzínu. *Biom.cz* [online]. 2007-07-04 [cit. 2015-10-02]. ISSN: 1801-2655. Dostupné z <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/biobutanol-vhodnejsi-nahrada-benzinu>.
- [48] SLADKÝ, V.: Výroba syntézního plynu z pevné biomasy. *Biom.cz* [online]. 2010-12-15 [cit. 2015-06-20]. Dostupné z: <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyroba-syntezniho-plynu-z-pevne-biomasy>. ISSN: 1801-2655.
- [49] ŠTĚRBA, P., KRYŽICKÝ, O.: *Jak na LPG*. Computer Press, Praha 2002. ISBN: 80-7226-734-5. 104 s.
- [50] ŠTĚRBA, P.: *Automobily s pohonem na LPG*. CPress, Brno 2013. ISBN: 978-80-264-0148-3. 168 s.
- [51] TŘEBICKÝ, V.: Kvalita paliv a její předpokládaný vývoj. *Tribotechnika* [online]. Číslo 5/2014, ročník VII. [cit. 2015-08-17]. ISSN: 1337-0022. Dostupné z: <http://www.tribotechnika.sk/tribotechnika-52014/kvalita-paliv-a-jeji-predpokladany-vyvoj.html>
- [52] TŘEBICKÝ, V.: Paliva pro moderní motory. *Tribotechnika* [online]. Číslo 1/2015, ročník VIII. [cit. 2015-09-22]. ISSN: 1337-0022. Dostupné z: <http://www.tribotechnika.sk/tribotechnika-12015/paliva-pro-moderni-motory.html>
- [53] TŘEBICKÝ, V.: Současný stav paliv. *Tribotechnika* [online]. Číslo 6/2012, ročník V. [cit. 2015-11-13]. ISSN: 1337-0022. Dostupné z: <http://www.tribotechnika.sk/tribotechnika-62012/soucasny-stav-paliv.html>
- [54] VÁCHOVÁ, V., VOZKA, P.: Hydrogenace rostlinných olejů na paliva pro vznětové motory. *Paliva* [online]. Číslo 3/2015. [cit. 2015-11-04]. ISSN: 1804-2058. Dostupné z: <http://paliva.vscht.cz/cz/archiv-clanku/detail/28>
- [55] VÍŠEK, L., POKORNÝ, M.: Výroba esterů mastných kyselin (bionafty) z odpadních živočišných tuků. *Chemické listy* [online] 2013. [cit. 2015-06-10]. ISSN: 1213-7103. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2013_06_476-478.pdf
- [56] VOJTÍŠEK, Michal: Dopad spalování rostlinných olejů ve vznětových motorech na výfukové emise. *Biom.cz* [online]. 2011-07-06 [cit. 2015-07-01]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/dopad-spalovani-rostlinnych-oleju-ve-vznetovych-motorech-na-vyfukove-emise>>. ISSN: 1801-2655.
- [57] VRBOVÁ, V., CIAHODNÝ, K., VAGENKNECHTOVÁ, A.: Úprava bioplynu na bioethan. *Paliva* [online]. 2013, roč. 5, č. 4. [cit. 2015-07-03]. ISSN: 1804-2058. Dostupné z: <http://paliva.vscht.cz/cz/archiv-clanku/detail/21>
- [58] VRTIŠKA, D., ŠIMÁČEK, P.: Kvalita paliv pro vznětové motory: Vliv na provoz vozidel a emise polutantů, kontrola jakosti. *Paliva* [online]. 2014, roč. 6, č. 3. [cit. 2015-07-04]. ISSN: 1804-2058. Dostupné z: <http://paliva.vscht.cz/cz/archiv-clanku/detail/24>
- [59] ZEHNÁLEK, J.: *Chemie, paliva, maziva*. Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně, 1998. ISBN: 80-7157-314-0. 179 s.

- [60] ZEMAN, L., TVRZNÍK, P.: Využití vedlejších produktů vznikajících při výrobě bioetanolu. Výzkumný ústav živočišné výroby [online]. 2007. [cit. 2015-05-28]. Dostupné z: <http://www.vuzv.cz/sites/Zeman%20vypalky%282%29.pdf>
- [61] ZEMNÍ PLYN. Co je zemní plyn. Zemní plyn.cz [online]. © 2007 – 2010 [cit. 2015-06-08]. Dostupné z: <http://www.zemniplyn.cz/plyn/#druhy>
- [62] ZNAMENÁČEK, J., JIRÁT, J., NIČ, M.: Měření viskozity – kapilární metoda. Vydavatelství VŠCHT Praha [online]. 2005. [cit. 2016-01-27]. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_es-001/hesla/mereni_viskozity.html

Technické normy

- [63] ČSN 656500. Motorová paliva – Podmínky skladování a doporučená doba použitelnosti. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2011. 8 s. Třídící znak: 656500.
- [64] ČSN 656508. Motorová paliva – Směsné motorové nafty obsahující methylestery mastných kyselin (FAME) – Technické požadavky a metody zkoušení. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2013. 12 s. Třídící znak: 656508.
- [65] ČSN 656513. Motorová paliva – Ethanol E95 pro vznětové motory – Technické požadavky a metody zkoušení. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2009. 12 s. Třídící znak: 656513.
- [66] ČSN 656514. Motorová paliva – Bioplyn pro zážehové motory – Technické požadavky a metody zkoušení. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2007. 12s. Třídící znak: 656514.
- [67] ČSN 656516. Motorová paliva – Řepkový olej pro spalovací motory na rostlinné oleje – Technické požadavky a metody zkoušení. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2013. 16 s. Třídící znak: 656516.
- [68] ČSN EN 116. Motorová nafta a topné oleje pro vytápění domácností-Stanovení filtrovatelnosti CFPP. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1999. 24 s. Třídící znak: 656166.
- [69] ČSN EN 12662. Kapalné ropné výrobky – Stanovení celkového obsahu nečistot ve středních destilátech, motorových naftách a methylesterech mastných kyselin. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2014. 16 s. Třídící znak: 656135.
- [70] ČSN EN 12916. Ropné výrobky – Stanovení aromatických uhlovodíků ve středních destilátech – Vysokoučinná kapalinová chromatografie s refraktometrickou detekcí. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2006. 20 s. Třídící znak: 6656115.
- [71] ČSN EN 14214+A1. Kapalné výrobky – Methylestery mastných kyselin (FAME) pro vznětové motory a topné oleje – Technické požadavky a metody zkoušení. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2014. 24 s. Třídící znak: 656507.
- [72] ČSN EN 15751. Motorová paliva – Methylestery mastných kyselin (FAME) a směsi s motorovou naftou – Stanovení oxidační stability metodou zrychlené oxidace. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2014. 20 s. Třídící znak: 656570.
- [73] ČSN EN 228. Motorová paliva - Bezolovnaté automobilové benziny – Technické požadavky a metody zkoušení. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2013. 24 s. Třídící znak: 656505.

- [74] ČSN EN 590. Motorová paliva-Motorové nafty-Technické požadavky a metody zkoušení. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2014. 20 s. Třídící znak: 65 6506.
- [75] ČSN EN ISO 12156-1. Motorové palivo - Odhad mazivosti za použití přístroje s vysokofrekvenčním vratným pohonem (HFRR). Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2007. 28 s. Třídící znak: 656113.
- [76] ČSN EN ISO 12185. Ropa a ropné výrobky – Stanovení hustoty – Metoda oscilační U-trubice. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1999. 16 s. Třídící znak: 656012.
- [77] ČSN EN ISO 12937. Ropné výrobky-Stanovení vody-Coulometrická titrační metoda podle Karl Fischera. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2003. 16 s. Třídící znak: 656059.
- [78] ČSN EN ISO 13032. Ropné výrobky – Stanovení nízkých koncentrací síry v motorových palivech – Metoda energiově disperzní rentgenové fluorescenční spektrometrie. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012. 28 s. Třídící znak: 656033.
- [79] ČSN EN ISO 13734. Zemní plyn – Organické sloučeniny používané jako odoranty – Technické požadavky a metody zkoušení. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2014. 16 s. Třídící znak: 385549.
- [80] ČSN EN ISO 15403-1. Zemní plyn – Zemní plyn používaný jako stlačené palivo pro motorová vozidla – stanovení kvality. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2008. 28 s. Třídící znak: 386111.
- [81] ČSN EN ISO 20846. Ropné výrobky – Stanovení obsahu síry v motorových palivech – Metoda ultrafialové fluorescence. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012. 16 s. Třídící znak: 656157.
- [82] ČSN EN ISO 20884. Ropné výrobky – Stanovení obsahu síry v motorových palivech – Vlnově disperzní rentgenová fluorescenční spektrometrie. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2011. 16 s. Třídící znak: 656159.
- [83] ČSN EN ISO 2719. Stanovení bodu vzplanutí v uzavřeném kelímku podle Penskyho-Martense. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2004. 32 s. Třídící znak: 656064.
- [84] ČSN EN ISO 3104. Ropné výrobky – Průhledné a neprůhledné kapaliny – Stanovení kinematické viskozity a výpočet dynamické viskozity. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1997. 20 s. Třídící znak: 656016.
- [85] ČSN EN ISO 3405. Ropné výrobky – Stanovení destilační křivky při atmosférickém tlaku. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2011. 40 s. Třídící znak: 656124.
- [86] ČSN EN ISO 3675. Ropa a kapalné ropné výrobky - Laboratorní stanovení hustoty - Stanovení hustoměrem. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1999. 16 s. Třídící znak: 656011.
- [87] ČSN EN ISO 4264. Ropné výrobky – Výpočet cetanového indexu paliv na bázi středních destilátů rovnicí o čtyřech neznámých. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2008. 12 s. Třídící znak: 656187.
- [88] ČSN EN ISO 5165. Ropné výrobky – Stanovení cetanového čísla motorové nafty – Motorová metoda. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1999. 24 s. Třídící znak: 656162.
- [89] ČSN P CEN/TS 15293. Motorová paliva – Ethanol E 85 – Technické požadavky a metody zkoušení. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2011. 20 s. Třídící znak: 656512.
- [90] ČSN EN 589+A1. Motorová paliva – Zkapalněné ropné plyny (LPG) – Technické požadavky a metody zkoušení. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii

- a státní zkušebnictví, 2012. 20 s. Třídící znak: 656503.
- [91] ČSN EN 15376. Motorová paliva – Ethanol jako složka automobilových benzinů – Technické požadavky a metody zkoušení. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2015. 12 s. Třídící znak: 656511.
- [92] ČSN EN ISO 10370. Ropné výrobky – Stanovení karbonizačního zbytku – Mikrometoda. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2015. 16 s. Třídící znak: 656090.

8 Seznam obrázků

- Obr. 1: Znázornění atmosférické destilace ropy.
- Obr. 2: Úspora produkce CO₂ u biopaliv první a druhé generace.
- Obr. 3: Schéma postupu výroby methylesterů řepkového oleje.
- Obr. 4: Podíl olejů a tuků na výrobě bionafty v Evropě.
- Obr. 5: Schéma postupu výroby methylesteru z odpadních a živočišných tuků.
- Obr. 6: Schéma hydrogenačního procesu u rostlinných olejů.
- Obr. 7: Zjednodušené schéma výroby syntetické nafty z biomasy.
- Obr. 8: Vliv 2-etylhexyl nitrátu na zvýšení cetanového čísla v různých naftách.
- Obr. 9: Destilační křivka motorové nafty.
- Obr. 10: Porovnání průběhu oxidace MERO s motorovou naftou.
- Obr. 11: Schéma zkušebního zařízení pro měření oxidační stability.
- Obr. 12: Schéma kapalinového chromatografu.
- Obr. 13: Schéma zkušebního zařízení k ověření mazivosti.
- Obr. 14: Podíl vzorků nevyhovujících daným kritériím na celkovém počtu vzorků jednotlivých paliv pro vznětové motory odebraných v ČR ČOI v období leden-červenec v roce 2015
- Obr. 15: Automatizovaný coulometrický titrační přístroj pro zjištění obsahu vody.
- Obr. 16: Soustava pro destilační zkoušku.
- Obr. 17: Ubbelohdeho viskozimetr ke stanovení kinematické viskozity.
- Obr. 18: Filtrační zařízení k měření obsahu nečistot.
- Obr. 19: Průběh destilačních křivek u vzorků 1–4.
- Obr. 20: Průběh destilačních křivek u vzorků 5–8.
- Obr. 21: Průběh destilačních křivek u vzorků 9–12.
- Obr. 22: Průběh filtrace vzorku pro stanovení obsahu celkových nečistot.

9 Seznam tabulek

- Tab. 1: Technické požadavky na motorovou naftu dle ČSN EN 590.
- Tab. 2: Srovnání důležitých vlastností nafty a rostlinného oleje a jeho methylesterů.
- Tab. 3: Technické požadavky na bionaftu dle ČSN EN 14214+A1.
- Tab. 4: Srovnání základních vlastností hydrogenovaného oleje a methylesterů řepkového oleje.
- Tab. 5: Technické požadavky na směsnou motorovou naftu dle ČSN 656508.
- Tab. 6: Porovnání základních vlastností ethanolu a motorové nafty.
- Tab. 7: Technické požadavky na palivo Ethanol E95 dle ČSN 656513.
- Tab. 8: Porovnání vybraných vlastností dimethylétheru a motorové nafty.
- Tab. 9: Výsledky kontrol motorových paliv prodávaných v ČR v 1. polovině roku 2015.

- Tab. 10: Seznam odebraných vzorků směsné motorové nafty.
 Tab. 11: Předestilované objemy jednotlivých vzorků paliva.
 Tab. 12: Naměřené hodnoty hustoty po korekci na teplotu při 15 °C.
 Tab. 13: Naměřené hodnoty doby průtoku a vypočtené hodnoty kinematické viskozity.
 Tab. 14: Hodnoty cetanového indexu jednotlivých vzorků SMN 30.
 Tab. 15: Zjištěné hodnoty teplot bodu vzplanutí jednotlivých vzorků SMN 30.
 Tab. 16: Obsah vody v jednotlivých vzorcích SMN 30.
 Tab. 17: Hodnoty celkového obsahu nečistot v jednotlivých vzorcích SMN 30.

Seznam zkratk

CFPP.....	ztráta filtrovatelnosti (Cold Filter Plugging Point)
DAH.....	diaromatický uhlovodík
EMN.....	emulzní motorová nafta
ETBE.....	ethyltercbutyléter
FAME.....	methylestery mastných kyselin (Fatty Acid Methylene Ester)
FT syntéza.....	Fisher – Tropschova syntéza
HVO.....	hydrogenovaný rostlinný olej
LPG.....	zkapalněný ropný plyn (Liquefied Petroleum Gas)
MAH.....	monoaromatický uhlovodík
MEŘO, RME.....	methylester řepkového oleje
MTBE.....	methyltercbutyléter
OČMM.....	oktanové číslo motorovou metodou
OČVM.....	oktanové číslo výzkumnou metodou
SMN.....	směsná motorová nafta
TA+H.....	tri+aromatický uhlovodík
TEO.....	tetraetylolova
TMO.....	tetrametylolova

PŘÍLOHY

Příloha 1: Automobilový benzin 2

1	<i>Výroba automobilového benzínu</i>	2
1.1	Reformování benzinů.....	2
1.2	Katalytické krakování benzinů.....	3
1.3	Izomerace.....	3
1.4	Alkylace	4
1.5	Příspěvky přidávané do benzinů	5
2	<i>Požadavky na vlastnosti automobilových benzinů</i>	6
2.1	Těkavost.....	7
2.2	Hustota	8
2.3	Odolnost proti detonačnímu spalování	8
3	<i>Vysokoprocenní podíly biosložky v benzinech</i>	9
3.1	Bioethanol jako složka paliva E85	9
3.2	Biobutanol jako složka benzínu	11

Příloha 2: LPG, zemní plyn, bioplyn 1

1	<i>Propan – butan (LPG)</i>	1
2	<i>Zemní plyn</i>	2
2.1	Použití zemního plynu k výrobě kapalných paliv	3
2.2	Stlačený zemní plyn (CNG)	4
3	<i>Bioplyn</i>	4

Příloha 3: Bioethanol, Biobutanol 1

1	<i>Bioethanol</i>	1
1.1	Vlastnosti bioetanolu	1
1.2	Bioethanol získávaný z potravinářských surovin.....	2
1.3	Bioethanol získávaný ze surovin s obsahem jednoduchých cukrů	2
1.4	Bioethanol získávaný ze surovin s obsahem škrobu	3
1.5	Výroba bioetanolu z nepotravinářských surovin.....	4
2	<i>Biobutanol</i>	6

Příloha 1: Automobilový benzin

1 Výroba automobilového benzínu

Složení benzinů ovlivňují použité suroviny a technologické procesy rafinérie. Benzin získaný atmosférickou destilací je označován jako benzin primární, případně jako benzin přímé destilace. Po atmosférické destilaci a odsíření prochází automobilový benzin dalšími technologickými úpravami za účelem získání složek majících vysoké oktanové číslo. Lehký benzin, jehož oktanové číslo je střední hodnoty, se v minulosti používal při míchání benzinů, dnešní použití tohoto benzínu pro benziny s vysokým oktanovým číslem je značně omezené. Proto se po odsíření provádí izomerace, čímž vzroste jeho oktanové číslo a s takto zvýšenou hodnotou oktanového čísla je již možné provádět mísení do automobilových benzinů. Oktanové číslo těžkého benzínu, které je velmi malé hodnoty způsobuje, že tento benzin také nelze ihned po frakční destilaci použít jako složku do automobilového benzínu. V tomto případě se těžký benzin po odsíření upravuje katalytickým reformováním za vzniku aromatických uhlovodíků s vysokou hodnotou oktanového čísla a stává se hlavní složkou automobilového benzínu. [4, 31]

Základními rafinérskými procesy zvyšování oktanového čísla benzinů jsou:

- reformování;
- katalytické krakování;
- izomerace;
- alkylace.

1.1 Reformování benzinů

Jedná se o jeden z hlavních rafinérských postupů zvyšování oktanového čísla při výrobě moderních automobilových benzinů. Princip této metody spočívá ve změně struktury uhlovodíků s nízkým oktanovým číslem, jako jsou n-alkany a cyklany, jejichž přeměnou se získají vysokooktanové aromáty. Hodnota oktanového čísla reformátu může být vyšší než 100 jednotek. Vzhledem k tomu, že benzíny mohou obsahovat maximálně 1 % benzenu, je počátek destilace vysokooktanových aromatických složek nacházejících se v reformátu až okolo teploty 110 °C. V současnosti probíhá reformování pouze za účasti katalyzátorů a vodíku, jenž působí proti vzniku koksotvorných reakcí, během katalytického reformování dochází k jeho vzniku a není spotřebováván. Reformování probíhá v rozmezí teplot 490–540 °C, se zvyšující se teplotou roste rychlost všech reakcí. Výtěžku reformátu s vyšším oktanovým číslem je dosahováno za vyšších teplot, současně se však snižuje jeho zisk vlivem

intenzivnějšího krakování. Reformování se zpravidla provádí při tlaku mezi 0,4–2,4 MPa, jeho hodnota nemá vliv na izomeraci. Rychlost reakcí se s rostoucím tlakem zvyšuje. Tvorba koksových usazenin na katalyzátoru se snižuje vysokým parciálním tlakem vodíku, což ale způsobuje posunutí rovnováhy dehydrogenace cykloalkanů proti tvorbě aromatických složek. Pro prodloužení životnosti katalyzátoru se zpravidla aplikuje značný přebytek vodíku. Katalyzátorem jsou obvykle bimetalické katalyzátory s obsahem platiny a rhenia, v některých případech mohou být tvořeny i iridiem, případně cínem. [4, 31]

1.2 Katalytické krakování benzinů

Katalytické krakování nahradilo při výrobě benzinu původně rozšířené termické krakování, které využívá schopnosti molekul uhlovodíků štěpit se na menší části za vyšších teplot nepřesahujících 600 °C. Při termickém krakování se větší molekuly těžších frakcí, s výše položeným bodem varu, termicky štěpí na menší molekuly, jejichž bod varu se nachází v oblasti teploty varu benzinu, který je mezi 30–200 °C. Nežádoucím jevem termického krakování je velké množství vznikajících olefinů, které je třeba z benzinu odstranit. Při katalytickém krakování jsou molekuly výševroucích uhlovodíkových frakcí štěpeny jak tepelně, tak i současně za působení katalyzátoru. Během tohoto procesu se tvoří zejména nenasyčené a aromatické uhlovodíky, jejichž bod varu leží na destilačních křivkách benzinu i nafty, dále vzniká i velké množství lehkých nasycených uhlovodíků. Teplota katalytického krakování se pohybuje v rozmezí 500–550 °C, při jejím překročení nastane překrakování, při němž se benzin krakuje na plyny. S ohledem na termodynamiku je vhodné během procesu udržovat nízký tlak v rozmezí 0,2–0,3 MPa. Pro katalytické krakování jsou jako hlavní surovina použity primární vakuové destiláty s velmi nepatrným množstvím kovů, z ostatních surovin jsou to recyklační oleje již pocházející z katalytického, případně termického krakování, které jsou ve srovnání s primárními destiláty více aromatické a více odolné proti krakování. Benzin zpracovaný katalytickým krakováním obsahuje olefiny s vyšším oktanovým číslem, které destilují v podílu do teploty 100 °C, což způsobuje, že má podél teploty destilace rovnoměrněji rozložené oktanové číslo, než benzin z lehkého primárního destilátu a reformátu. [4, 31]

1.3 Izomerace

V průmyslu zpracovávajícím ropu je proces izomerace používán hlavně pro úpravu primárně destilovaného lehkého benzinu, zpravidla vroucího do teploty 82 °C, při zvětšování hodnoty jeho oktanového čísla. Při izomeraci dochází v molekulách ke změně uspořádání atomů, jejichž počet ani druh se však nemění. Z nízkooktanových n-alkanů, obsahujících

zejména n-pentan, n-hexan i nepříliš rozvětvené C₆ izomery, tak vzniknou uhlovodíky obsahující izopentan a více rozvětvené izomery s vyšším oktanovým číslem, nižším bodem varu a tuhnutí a vyšším tlakem par než mají n-alkany. Při izomeraci je také možné změnou n-butanu získat izobutan, jenž je použitelný k výrobě alkylátu a dále mohou být n-buteny změněny na izobuteny, které jsou vhodné pro výrobu MTBE. Principem izomerace je katalytický proces probíhající za přítomnosti vodíku, proto bývá rovněž označován jako hydroizomerace. V současnosti bývají na hydroizomeraci používány bifunkční katalyzátory, tvořené pevným nosičem s naneseným vzácným kovem. Teplota izomerace se volí co nejnižší, což zajišťuje velké zisky izomerů. Nízká teplota ovšem zaručuje pomalý proces a reagujícím složkám se nepodaří dosáhnout rovnovážného stavu, jehož při vyšší teplotě sice dosáhnou, ale ten je posunutý k vyššímu počtu alkanů. Podle použitého katalyzátoru se liší i teplota izomerace. Mezi hodnotou 130–200 °C se reakční teplota pohybuje při aplikaci katalyzátoru s chlorovanou aluminou, v rozmezí teploty 230–300 °C pak probíhá izomerace s katalyzátory tvořenými zeolity. Význam izomerace lehkých benzinů se zvýšil především ve vztahu se zmenšováním povoleného množství olovnatých sloučenin přidávaných do benzínu a následně jejich úplným zákazem. [4, 31]

1.4 Alkylace

Jedná se o proces, který je opakem krakování a jeho princip spočívá ve slučování lehkých uhlovodíků se třemi a čtyřmi atomy uhlíku v molekule, nacházejících se v unikajících plynech během zpracování ropy, za vzniku vysokooktanových izo-alkanů se sedmi a osmi uhlíky v molekule, jejichž oktanové číslo má hodnotu okolo 100 jednotek. Alkylát se získává při reakci alkenů s alkany, navíc výchozí izobutan a butén se přeměňují na benzin a tím se dosahuje přeměny většího objemu plynných složek na benzin. Alkylací se zvětšuje hodnota oktanového čísla složek benzínu, destilujících při teplotě okolo 100 °C, čímž se zvyšuje i oktanové číslo úplného produktu za podmínky, že se v benzínu nesmí vyskytovat vysoké procento aromátů. Jako katalyzátor je využita kyselina fluorovodíková, s níž alkylace probíhá převážně při teplotě do 38 °C. Rostoucí reakční teplota způsobuje snižování hodnoty oktanového čísla benzínu, nižší teplota reakce naopak jeho vyšší hodnotu. Katalyzátorem může být i kyselina sírová, která však způsobuje větší citlivost procesů na teplotu a proto z důvodu potlačování oxidační reakce probíhá proces při teplotě nižší než 21 °C, čímž se zabraňuje vzniku dehtů a oxidu siřičitého. Výsledné oktanové číslo a tlak par benzínu ovlivňuje doba reakce, která trvá 10–40 minut, zvolená teplota, množstevní poměr kyseliny k surovině a poměr alkenů a izoalkanů, jenž bývá od 5:1 do 15:1. Koncentrace kyseliny ovlivňuje její katalyckou aktivitu a tím také konečnou kvalitu produktu. Pro zachování

kapalného stavu reagujících uhlovodíků během alkylace je během procesu udržován tlak přibližně 1 Mpa. Převaha izoalkanů během alkylace zabraňuje polymerace alkenů, která však v malém množství přesto nastává. Izopentan alkylací neprochází a vmíchává se do benzínu přímo, neboť jeho oktanové číslo má dostatečnou velikost a nízký tlak par. Alkylace je ze všech popsaných technologií nejnákladnější a z tohoto důvodu není ještě využívána ve všech rafinériích. [4, 31]

1.5 Přísady přidávané do benzinů

Pro zvyšování oktanového čísla jsou do benzinů přimíchávány kyslíkaté sloučeniny, které jsou představovány některými alkoholy a étery. Benzin obsahoval lihovou složku již v minulosti, ve třicátých letech minulého století byl v Československu vyráběn benzin obsahující 20 % lihu a dále se používaly i benziny obsahující kromě lihu i benzol. V současnosti jsou alkoholy v benzinech zastoupeny převážně etanolem, v menší míře metanolem a poté i jinými alkoholy. Z éterů se jako složka benzinů hlavně používá metyl-terc-butyléter (MTBE), etyl-terc-butyléter (ETBE) a terc-amyl-metyléter (TAME). Do budoucna se uvažuje o výrobě diizopropyléteru (DIPE). MTBE je výsledkem reakce metanolu s izobutenem za přítomnosti kyselého katalyzátoru, pokud je při tomto procesu metanol nahrazen etanolem, vzniká ETBE, který oproti MTBE obsahuje cca 47 % kvasného lihu. ETBE má i nižší rozpustnost ve vodě, čímž se snižuje nebezpečí znehodnocení spodních vod při úniku benzínu s touto složkou do půdy, než s benzinem s přísadou MTBE. Z důvodu značné solubility MTBE ve vodě a velkého rizika trvalého znečištění podzemních vod, bylo již v některých zemích používání MTBE zakázáno. Pokud se při reakci s metanolem použije izopenten, získá se terc-amyl-metyléter. Na rozdíl od alkoholů není rozpustnost éterů v uhlovodíkových podílech ovlivňována vodou a jejich velké oktanové číslo dává možnost snižovat množství aromátů v obsažených v benzinu. Étery také nezvyšují těkavost benzínu. Navzdory zvyšování oktanového čísla způsobují alkoholy nižší výhřevnost a nárůst spotřeby benzínu. Alkoholy mají i vysoké výparné teplo, což může ztěžovat studené starty za nízkých teplot. Ve směsi benzínu s metanolem a etanolem hrozí při poklesu teploty riziko oddělení fáze tvořené především vodou s alkoholem, kterou není možné spalovat. Toto vylučování vody potlačuje přidávaný kosolvent terc-butanol (TBA). Některé uhlovodíkové složky benzínu tvoří s etanolem a metanolem azeotropické směsi, přestože tlak par těchto alkoholů je nízký. Výsledkem toho je zvýšení tlaku par směsi benzínu s těmito alkoholy. Proto je nezbytné, aby ropný benzin, určený pro míchání s alkoholy, obsahoval butan, který snižuje jeho tlak par. Kyslík obsažený v éterech a alkoholech zajišťuje lepší spalování benzínu, čímž klesá množství CO a ostatních škodlivin ve spalínách. Celkově by však nemělo

množství kyslíku v benzínu překročit 2,7 % (m/m). Přidáváním metanolu a etanolu také roste citlivost benzínu spočívající ve významnějším nárůstu oktanového čísla výzkumnou metodou (OČVM) oproti malému až zanedbatelnému zvýšení oktanového čísla motorovou metodou (OČMM). Přínos alkoholů při zvyšování oktanového čísla současných benzinů až do dnes již běžné hodnoty 100 jednotek však není tak výrazný jako byl v minulosti pro benzíny s podstatně nižší hodnotou oktanového čísla. [4, 31]

K omezení vzniku pryskyřic, vznikajících především během skladování benzínu, se do benzínu přidávají antioxidanty v podobě alkyaminofenolů, alkyfenolů a alkyldiaminobenzeny, jejichž obsah bývá v rozmezí 10–20 mg.kg⁻¹. Na ochranu před účinkem iontů kovů, pocházejících z korozivních částic, které se do benzínu dostaly během výroby, skladování nebo při provozu ve vozidle, se do benzinů přidávají deaktivátory kovů, v množství 2–10 mg.kg⁻¹ bývá přidávána etylendiaminotetraoctová kyselina. Dále jsou do benzinů přidávány polymerní aminy a zvláštní oleje jako detergenty pro čištění spalovacích prostor motorů a palivových cest, a antikoroziční přísady. [4]

2 Požadavky na vlastnosti automobilových benzinů

Benzin je směs uhlovodíků s teplotou varu v rozmezí 30 až 210 °C a jeho vlastnosti upravuje ČSN EN 228. Základní parametry požadované u benzínu jsou zejména dobrá odpařitelnost charakterizovaná destilační křivkou a tlakem par, odolnost proti detonačnímu spalování určená oktanovým číslem benzínu, nízký obsah síry, minimální obsah pryskyřic, nepřítomnost těžších frakčních podílů způsobujících vyšší škodlivost výfukových plynů a ředících olej, vysoká stabilita zaručující uchování vlastností benzínu při dlouhodobém uskladnění a hustota. [29] V současnosti používaný benzin s označením E5, obsahující max. 5 % (V/V) bioethanolu, splňuje požadavek na max. obsah kyslíku 2,7 % (m/m). V rámci snahy o snižování produkce oxidu uhličitého je postupně zaváděn benzin E10 s hmotnostním obsahem kyslíku 3,7 %, do kterého může být přidáno až 10 % (V/V) bioethanolu, případně dalších kyslíkatých látek. [52] Obsah kyslíkatých látek obsažených v benzínu je uveden v tabulce 1.

Tab. 1. Obsah kyslíkatých látek v benzínu dle ČSN EN 228. Zdroj: [73]

Benzin s obsahem kyslíku:	2,7 % (m/m)		3,7 % (m/m)	
Obsah kyslíkatých látek % (V/V)	min.	max.	min.	max.
- methanol	-	3,0	-	3,0
- ethanol	-	5,0	-	10,0
- iso-propylalkohol	Objem mísení je omezen na max. obsah 2,7 % (m/m) kyslíku		-	12,0
- iso-butylalkohol			-	15,0
- terc-butylalkohol			-	15,0
- ethery (5 nebo více C atomů)			-	22,0
- jiné kyslíkaté látky			-	15,0

Vyšší alkoholy a étery, kromě vylepšování rozpustnosti vody v benzínu s obsahem metanolu či etanolu za poklesu teplot, také napomáhají ke zkvalitnění spalování benzínu a tím způsobují nižší produkci zejména oxidu uhelnatého. Dle ČSN EN 228 jsou z kyslíkatých látek pro sledovaný účel použitelné pouze étery s pěti atomy uhlíku a výše. Dále jsou to mono alkoholy a étery, jejichž bod varu nepřesahuje stanovenou teplotu konce destilace benzínu. [31]

2.1 Těkavost

Významným znakem benzínu je jeho dobrá odpařitelnost, která je nezbytná k vytvoření odpovídající směsi benzínu se vzduchem. Tato vlastnost ovlivňuje i možnost spouštění motoru v jak zimním období tak i při vysokých letních teplotách. Intenzita odpařování by se měla zvyšovat s rostoucí teplotou motoru a plicního traktu. K posouzení odpařitelnosti se provádí destilační zkouška, jejímž výsledkem je destilační křivka, znázorňující závislost množství predestilovaného benzínu na teplotě. Nejnižší teplota pro zahájení destilace by měla být taková, aby nedocházelo k přílišným ztrátám odparem během manipulace a skladování, což ovlivňuje i nebezpečí požáru. V zeměpisném pásmu České republiky bývá teplota začátku destilace minimálně 30–35 °C, směrem na sever tato teplota klesá až ke 20 °C a v tropickém pásmu se pohybuje v rozmezí 40–45 °C. Pro ověření startovací schopnosti benzínu je důležitá teplota, při které dojde k predestilování 10 % objemu benzínu a tato teplota by se měla pohybovat mezi 45–60 °C. Během roku se teplota desetiprocentního bodu upravuje, v létě se pohybuje okolo horní a v zimě okolo dolní hranice. Predestilování 50 % objemu benzínu nastává při teplotě, která charakterizuje rychlost zvyšování otáček motoru po přidání paliva a také má vliv na dobu ohřevu motoru po studeném startu. Při vyšší hodnotě této teploty klesá rychlost vzrůstu otáček během akcelerace a roste i spotřeba. Současně dochází i k vyššímu opotřebením stěn válců a pístních kroužků vlivem ředění olejového filmu neodpařenými těžšími podíly benzínu. V důsledku rostoucích nároků na zlepšení těchto vlastností motoru byla teplota padesátiprocentního bodu z původní povolené hodnoty 140 °C snížena na současnou

hodnotu 80–115 °C. Tímto se u nezahřátého motoru omezil obsah nedokonale spáleného benzínu ve výfukových plynech. Teplota předestilování 95 % objemu benzínu určuje jeho nejtěžší podíly a neměla by překročit hodnotu 180 °C. Současně se kontroluje teplota konce destilace, která by neměla být vyšší než 210 °C a při níž by měl být předestilován celý objem zkoušeného benzínu. Uhlovodíky s teplotou varu nad 200 °C se ani u motoru o provozní teplotě nestihnou zcela odpařit, ulpívají na stěnách válců, kde ředí olejový film, s nímž poté pronikají do olejové náplně. Jejich vysoká teplota varu má za následek, že se již neodpaří z olejové náplně a trvale snižují její viskozitu. [18, 29]

2.2 Hustota

Hustota benzínu měla význam především u přípravy směsi v karburátorech, kde bylo ponoření plováku závislé na hustotě paliva, což ovlivňovalo výšku hladiny paliva v plovákové komoře karburátoru. Nejnižší hustota je u alkanických benzinů, která se pohybuje kolem $0,70 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a roste se zvyšujícím se obsahem aromátů a naftenů. [29]

2.3 Odolnost proti detonačnímu spalování

Odolnost proti detonačnímu spalování je jednou z nejvýznamnějších vlastností benzínu, kterou ovlivňuje jeho chemické složení. Je hodnocena oktanovým číslem, které udává v procentech vyjádřený objemový podíl izooktanu ve směsi s n-heptanem, která má ve zkušebním motoru stejnou odolnost proti detonačnímu hoření jako zkoušené palivo. Normální heptan má značnou náchylnost ke klepání a proto mu bylo přiděleno oktanové číslo rovné nule. Naopak oktanové číslo izooktanu má hodnotu 100 vzhledem k jeho velké odolnosti proti klepání. Zkoušení benzinů se provádí na jednoválcovém motoru s proměnným kompresním poměrem od 4,6 do 15:1, který je možné upravovat za chodu. Pro zkoušku je možné použít výzkumnou nebo motorovou metodu, které se od sebe navzájem liší především otáčkami a určitými provozními hodnotami. Výzkumná metoda (VM) se provádí při otáčkách motoru 600 min^{-1} , s předstihem zapalování 13° před horní úvratí a předehřátým vzduchem na teplotu 52 °C. Motorová metoda (MM) je určena otáčkami motoru 900 min^{-1} , proměnlivým předstihem v rozmezí 19–26 °C a předehřátou směsí na teplotu 149 °C. Oktanové číslo získané výzkumnou metodou mívá o několik jednotek vyšší hodnotu, než oktanové číslo zjištěné motorovou metodou. Rozdíl v těchto hodnotách představuje citlivost benzínu na měnící se podmínky provozu. [29]

Nejúčinnějšími přísadami zvyšující oktanové číslo benzinů byly v minulosti látky na bázi olova, které představovaly sloučeniny tetraetylolova (TEO) a tetrametylolova (TMO). Původně přimíchávaná sloučenina tetraetylolova do benzínu však při provozu způsobovala

ve spalovacím prostoru vznik poměrně značného množství vodivých úsad olova a jeho sloučenin s kyslíkem, které zkratovaly elektrody zapalovací svíčky a dále tyto úsady způsobovaly zvětšující se oktanový požadavek motoru. Tento nedostatek byl odstraněn přidáváním organických sloučenin dibrometanu a dichlorethanu, po jejichž spálení zůstal ve válci bróm a chlór. Jejich reakcí s olovem se vytvářely sloučeniny sublimující za teplot 700 až 800 °C a ve formě par opouštěly prostor válce společně s výfukovými plyny. Tetraetylolovo bylo do benzínu přimícháváno v množství mezi 0,2 až 0,8 ‰ a při tomto dávkování na hranici 0,8g Pb.l⁻¹ bylo dosahováno zvětšení oktanového čísla až o 15 jednotek. Složení benzínu též ovlivňovalo účinek tohoto antidetonátoru, při jehož stejném přidaném množství nejvíce zvyšoval oktanové číslo u alkanických benzinů, podstatně menší účinek byl u aromatických benzinů a nejméně působil na růst oktanového čísla u benzínu obsahujícího olefinické uhlovodíky. Teplota varu tetraetylolova je okolo 199 °C, což způsobovalo jeho úplné odpaření v podstatě až v prostoru válce při kompresním zdvihu. Protože se v důsledku pozdějšího odpaření na kapičkách projevovaly dynamické účinky během průchodu sacím potrubím, byly některé válce plněny směsí vzduchu s těmito kapičkami více, než ostatní válce. Docházelo pak k tomu, že válce plněné směsí s menším podílem vysokooktanových složek, tvořených právě neodpařenými kapičkami tetraetylolova, byly více náchylné ke klepání. Odstranění tohoto problému by tehdy vyžadovalo vyšší dávkování sloučeniny tetraetylolova, které je v koncentrovaném stavu prudce jedovaté a i přes jeho velké zředění při tehdejší dávkování do benzínu mělo nepříznivý vliv na životní prostředí a lidské zdraví. Vyřešení přineslo zavedení tetrametylolova, který obsahoval kratší metylskupinu CH₃ místo etylskupiny C₂H₅. Bod varu této sloučeniny byl nižší, okolo 110 °C, což způsobovalo jeho rovnoměrnější distribuci do válců. V důsledku vlivu chemického složení benzínu na účinnost TMO i TEO byly do benzinů přidávány oba antidetonátory v různých poměrech. Obchodní název těchto olovnatých přísad byl etylfluid, který kromě vynašečů olova obsahoval barvivo zdůrazňující značnou jedovatost této přísady a tím i benzínu, v němž se nacházela. [8, 31] Tyto olovnaté přísady současně specifickým způsobem ochraňovaly ventilová sedla před opotřebením. Po roce 2000, kdy byly olovnaté přísady zakázány, se pro motory s netvrzenými ventilovými sedly dodává přísada do benzinů na bázi sodíku a draslíku. [31]

3 Vysokoprocentní podíly biosložky v benzinech

3.1 Bioethanol jako složka paliva E85

Denaturovaný bioethanol je v současnosti v různém množství používán jako složka automobilových benzinů. Podle ČSN EN 228 lze přimícháním až 10 % (V/V) bioethanolu

do benzínu vytvořit směs, která je určena pro spalování v běžně používaných zážehových motorech. [5] Vysokoprocenní přidávání bioethanolu do benzínu se provádí v souladu s ČSN P CEN/TS 15293, která nahradila předchozí ČSN 65 6512. Jedná se o vysokoprocenní směs s názvem Ethanol E 85, která je tvořena 85 % bioethanolu a 15 % benzínu. [89] Požadavky na vlastnosti paliva Ethanol E 85 uvádí tabulka 2.

Tab. 2. Požadavky a metody zkoušení pro palivo Ethanol E 85 dle ČSN P CEN/TS 15293. Zdroj: [89]

Vlastnost	Jednotky	Mezní hodnoty		Metoda zkoušení
		min.	max.	
Hustota (při 15°C)	kg/m ³	760,0	800,0	EN ISO 12185
Oxidační stabilita	min	360	-	EN ISO 7536
Obsah pryskyřic (promyté)	mg/100 ml	-	5	EN ISO 6246
Koroze měděného pásku (3h při 50°C)	klasifikace	třída 1		EN ISO 2160
Celková kyselost (jako kyselina octová)	% (m/m)		0,005	EN 15491
Elektrická vodivost	μS/cm		1,5	EN 15938
Obsah methanolu	% (V/V)	-	1,0	EN 1601
Vyšší nasycené monoalkoholy (C3-C5)	% (V/V)	-	6,0	EN 1601
Ethery (5 nebo více C atomů)	% (V/V)	-	11,0	EN 1601
Obsah vody	% (m/m)	-	0,400	EN 15489, EN 15692
Obsah anorganických chloridů	mg/kg	-	1,2	prEN 15492
Obsah mědi	mg/kg	-	0,10	EN 15488, EN 15837
Obsah fosforu	mg/l	-	0,15	EN 15487, EN 15837
Obsah síry	mg/kg	-	10,0	EN 15485, EN 15486
Obsah síranů	mg/kg	-	4,0	prEN 15492

Rozdílné chemické vlastnosti bioethanolu a benzínu způsobují při jejich míšení některé problémy, z nichž dle [37] jsou nejvýznamnější:

- tlak par,
- rozpustnost vody,
- koroze,
- fázová stabilita,
- materiálová kompatibilita.

Tlak par bioethanolu je malý a proto musí být kompenzován patřičnou frakcí benzínu s dostatečnou těkavostí. Ve srovnání s methanolem, jehož tlak par je ještě dostačující i při teplotě 0 °C, má samotný bioethanol nižší těkavost, která způsobuje, že při teplotě kolem 10 °C nedosahuje minimální požadované hodnoty tlaku par potřebné pro snadné spouštění motoru. Pro období s nízkými teplotami se u paliva požaduje vyšší tlak par v rozmezí 50–100 kPa a naopak pro letní období s vysokými teplotami je u paliva žádoucí nižší tlak par paliva v rozmezí 35–60 kPa. Z tohoto důvodu se v palivu E85 přizpůsobuje obsah bioethanolu roční době a podle požadavků na těkavost se jeho obsah v tomto palivu může pohybovat v rozmezí 50–85 % (V/V). Pokud je v palivu E85 obsaženo 15 % (V/V)

základového benzínu, je tlak par směsi dostatečný jen při teplotě vyšší než 0 °C, což umožňuje používat toto palivo jen během letní sezóny. Pro zaručení bezproblémového spouštění motoru v zimní sezóně je možné k bioethanolu přimíchávat až 30 % benzínu. Nevýhodou paliva E85 je, že přítomný ethanol umožňuje vyšší solubilitu vody, která se společně s ethanolem v podobě vodno-etanolové fáze může oddělit od uhlovodíkové fáze a následně se usadit u dna palivové nádrže. Aby se snížila možnost vzniku vodno-etanolové složky, nesmí použitý ethanol obsahovat vodu. [37, 89] Se snižující se teplotou a stoupajícím obsahem vody se v palivu Ethanol E85 uhlovodíky obtížněji rozpouští a jejich oddělování nežádoucím způsobem ovlivňuje denuraci a provozní vlastnosti motoru, zejména studené starty. Podle ČSN P CEN-TS 15293 je u třídy D paliva E85 pro zimní období možné přidávat k bioethanolu až 50 % (V/V) benzínu. [89]

Tab. 3. Požadavky na těkavost a obsah alkoholu paliva E85 dle klimatických podmínek. Zdroj: [89]

Vlastnost	Jednotky	Třída A		Třída B		Třída C		Třída D		Metoda zkoušení
		min.	max.	min.	max.	min.	max.	min.	max.	
Tlak par	kPa	35	60	50	80	55	80	60	-	ČSN EN 13016-1
Obsah ethanolu a vyšších nasycených alkoholů	% (V/V)	70	85	70	85	60	85	50	85	ČSN EN 1601

Tabulka 3 uvádí požadavky na těkavost u čtyř tříd paliva E85 v závislosti na geografických a ročních podmínkách. Pro letní sezónu s minimální dobou trvání od 1. května do 30. září je určena třída „A“. Pro zbývající část roku si každý stát volí opět některou ze čtyř tříd tlaku par, případně v závislosti na meteorologických podmínkách je možné stanovit přechodné stupně. [89]

3.2 Biobutanol jako složka benzínu

Butanol je čtvrtým základním alkoholem obsahující čtyři uhlíky, jehož výhřevnost je až o 30 % vyšší než u bioetanolu, čímž se blíží energetickému obsahu benzínu, s nímž je mísitelný ve značném rozsahu. Předpisem ČSN EN 228 je povoleno do benzínu přidávat ethanol až do hodnoty 5 % (V/V), zatímco butanol může být v benzínu zastoupen v množství až 10 % (V/V). Na rozdíl od bioetanolu nejsou podmínky přimíchávání většího podílu biobutanolu do automobilových benzinů dosud upraveny požadavky žádné technické normy. Na rozdíl od etanolu není butanol hygroskopický a jeho mísitelnost s vodou je omezená. Vyšší obsah butanolu v automobilovém benzínu způsobuje v této směsi i větší rozpustnost vody, která je však také závislá na teplotě, při jejímž poklesu se snižuje. Butanol má ve srovnání s etanolem vyšší afinitu k uhlovodíkové složce a tak v případě rozdělení butanol-benzinové směsi na dvě fáze nehrozí riziko přestupu butanolu do oddělené vody. Vyšší rozpustnost vody má za následek vylučování většího množství vody v pevném

skupenství při teplotách pod 0 °C, což může způsobit nepropustnost palivových filtrů zanesených ledovými krystalkami. Tomu lze předcházet přidáním menšího obsahu etanolu představujícího přísadu bránící zamrzání. Hustota biobutanolu, která je ve srovnání s bioetanolem nepatrně vyšší, sice zvyšuje hustotu automobilového benzínu, ale až do přídatku 40 % (V/V) biobutanolu nemá vliv na normou požadované rozmezí hustoty benzínu. Znatelně vyšší viskozitou se biobutanol podobá motorové naftě, čímž může za mrazu omezit dodávku paliva či jeho míchání se vzduchem. Zvýšení viskozity směsi je však zanedbatelné v případě, kdy benzin obsahuje do 10 % (V/V) biobutanolu. [36, 47]

Tlak par čistého butanolu je velmi malý a při jeho obsahu v benzínu v rozmezí od 0 do 10 % (V/V) vytváří s benzinem zanedbatelný azeotrop se vzrůstem tlaku par nejvýše o 1 kPa, dosažený při množství 5 % (V/V) butanolu. Tato hodnota je v porovnání se zvýšením tlaku par ethanolu a benzínu téměř 8x nižší. K poklesu tlaku par benzínu dochází naopak s rostoucím obsahem butanolu, což příznivě ovlivňuje těkavost benzínu při vyšších letních teplotách a benzin tak snadněji splňuje požadavek na tlak par v rozsahu 45–60 kPa. Butanol svou čistotou významně ovlivňuje oxidační stabilitu butanol-benzinové směsi, která se snižuje s množstvím obsažených nečistot v podobě kyseliny máselné, butanal, butylformiátu, isobutanolu apod. [36]

Příloha 2: LPG, zemní plyn, bioplyn

1 Propan – butan (LPG)

Propan – butan se tvoří průběhu zpracování ropy v rafinériích a současně je i druhotným produktem vznikajícím během těžby ropy a zemního plynu. Je tvořen složkami zkapalněných uhlovodíkových plynů, kterými jsou nejtěžavější ropné frakce, lehce zkondenzovatelné složky zemního plynu a těkavé podíly pocházející z procesů hydrokrakování. Převládajícími složkami jsou propan a butan, v případě vyššího obsahu olefinů by klesalo oktanové číslo plynu. Zkapalněné ropné plyny obsahují rozpuštěnou síru a její sloučeniny, které je třeba z těchto plynů téměř zcela odstranit. Odstraňují se i výševroucí podíly, jejichž neodpařené zbytky postupně zanášejí regulační mechanismy v palivových systémech vozidel. Norma ČSN EN 589 definuje pět sezónních druhů LPG označeného písmeny A až E, přičemž poměr propanu a butanu ve směsi závisí na jejich bodech varu. V České republice je v zimní směsi LPG obsaženo přibližně 60 % propanu, a v letní směsi LPG 40 % propanu. [18, 31, 15]

LPG je zkapalněnou směsí uhlovodíkových plynů propanu a butanu, jejichž kapalně formy se dosahuje jejich ochlazením nebo zvýšením tlaku na hodnotu asi 1,5 MPa. Základní vlastnosti propanu a butanu jsou poměrně rozdílné, což ovlivňuje i jejich vzájemný poměr ve směsi LPG. Jedná se zejména o tlak par, jehož hodnota je u propanu vyšší než u butanu, což v důsledku procentuálních změn propanu a butanu způsobuje výrazné změny tlaku. S růstem teploty rychle vzrůstá i tento tlak a dochází ke značným změnám objemu LPG. Z tohoto důvodu může v důsledku stoupající teploty nastat exploze při úplně naplněném zásobníku LPG, který by tak neměl být nikdy při čerpání naplněn. S tlakem par souvisí i bod varu, kterým se oba plyny od sebe liší. U propanu nastává teplota varu při -43 °C , kdežto k teplotě varu butanu dochází až při $-0,5\text{ °C}$. Různé poměry mísení propanu s butanem vycházejí z požadavků na určité množství těkavých složek, čímž se toto palivo přizpůsobuje roční době. Butan s teplotou varu $-0,5\text{ °C}$ má při minusových teplotách nižší tlak par než je hodnota atmosférického tlaku, čímž je srovnatelný s tlakem par benzínu. Z tohoto důvodu je v zimní směsi LPG obsaženo okolo 60 % propanu, jehož nízká teplota varu zajišťuje hodnotu tlaku par 2,5 MPa i při teplotě -20 °C . [10, 31, 49]

Z hlediska posuzování hodnoty oktanového čísla výzkumnou metodou dosahuje oktanové číslo propanu i izobutanu více než 100 jednotek, oktanové číslo butanu má hodnotu 95 jednotek. Podle ČSN EN 589 je však pro LPG stanoveno oktanové číslo motorovou metodou, které se pouze vypočítává z jeho složení, přičemž by mělo minimálně dosahovat hodnoty 89 jednotek. Tento údaj je však získán z normovaných empirických hodnot

použitelných pouze k výpočtu v souladu s ČSN EN 589 a proto je rozdílný od udávaného OČMM, které by u propanu mělo dosahovat hodnoty 100 jednotek, u butanu 92, izobutanu 99 a u butenů pouze asi 80 jednotek. [31] Kvalitativní požadavky na vlastnosti LPG jsou uvedeny v tabulce 1.

Tab. 1. Požadavky na vlastnosti LPG dle ČSN EN 589+A1. Zdroj: [90]

Vlastnost	Jednotka	Mezní hodnoty		Metoda zkoušení
		min.	max.	
Oktanové číslo motorovou metodou (OČMM)		89		EN 589 a Příloha B
Celkový obsah dienů (1,3-butadien včetně)	% (mol/mol)		0,5	EN 27941
Sirovodík		negativní		EN ISO 8819
Celkový obsah síry (po odorizaci)	mg.kg ⁻¹		50	ASTM D 3246, ASTM D 6667
Koroze na měděné destičce (1 h při 40 °C)	stupeň koroze	třída 1		EN ISO 6251
Zbytek po odpaření	mg.kg ⁻¹		60	EN 15470, EN 15471
Tlak par manometrický při 40 °C	kPa		1550	EN ISO 4256, EN ISO 8973
Tlak par manometrický, min. 150 kPa při teplotě - pro třídu A - pro třídu B - pro třídu C - pro třídu D - pro třídu E	°C			EN ISO 8973 a Příloha C
			-10	
			-5	
			0	
			10	
			20	
Obsah vody		vyhovuje		EN 15469
Zápach		nepříjemný a typický při 20% spodní meze výbušnosti		viz 6.3 a Příloha A

2 Zemní plyn

Surový zemní plyn je z hlediska těžebních způsobů získáván buď přímo z ložisek, kterými jsou k těžbě určené plynové vrty, nebo je v rámci druhotné těžby získáván z ložisek sloužících k těžbě ropy, případně je získáván oddělováním od směsi kapalných uhlovodíků při těžbě z kondenzačních vrtů. [15]

Podle složení je vytěžený zemní plyn možné rozdělit na 4 druhy:

- suchý zemní plyn s obsahem methanu v rozmezí 95–98 % a dalším zanedbatelným obsahem vyšších uhlovodíků;
- vlhký zemní plyn obsahující methan a také větší množství vyšších uhlovodíků;
- kyselý zemní plyn se značným množstvím sirovodíku;
- zemní plyn obsahující větší množství inertních plynů, zejména dusík a oxid uhličitý.

V zemním plynu jsou jako vyšší uhlovodíky zastoupeny především nasycené uhlovodíky v podobě ethanu, propanu a butanu, jenž jsou při normálních podmínkách v plynné formě. V zemním plynu z některých nalezišť je obsažen také pentan a vyšší uhlovodíky, jejichž forma je za normálních podmínek kapalná. Tyto uhlovodíky jsou oddělovány ve formě plynového kondenzátu, který je označován jako přírodní benzín.

V současnosti je nejvíce používaný naftový zemní plyn, jenž se vytvářel dohromady s ropou a v případě jejich společné těžby jde obvykle o vlhký zemní plyn. Po vytěžení se z tohoto zemního plynu odstraňuje ropa a tekuté uhlovodíkové kondenzáty. Odloučení kapaliny a plynu může nastat v důsledku mnohem nižšího tlaku, který na směs po vytěžení působí v konvenčním separátoru, do něhož je surovina dopravována. Zde se působením gravitace od lehkých plynů oddělují kapalné látky. Pokud takto nedochází k odlučování plynu, využívá se nejběžněji způsobu využívajícího rozdílné tlaky poudícího plynu v nízkoteplotním separátoru. Pomocí škrcení a následující expanze se z plynu změnou teploty odstraní ropné kondenzáty. Vodní pára a voda se ze zemního plynu odstraňuje vysoušením, pohlcením pomocí dehydratační látky, případně kondenzací. Kapalné uhlovodíky jsou oddělovány frakční destilací při využití jejich různých bodů varu. Síra obsažená v zemním plynu v podobě sirovodíku je odstraňována aminovým slazením, při kterém je plyn obsahující síru dopraven do věže, kde síru absorbuje přítomný amoniakální roztok. [15, 61]

2.1 Použití zemního plynu k výrobě kapalných paliv

Kromě uplatnění zemního plynu jako plynného paliva pro spalovací motory, slouží zemní plyn také k výrobě benzínu, motorové nafty a LPG a tato kapalná paliva mají stejné uplatnění jako paliva získané přímo z ropy. Způsob konverze zemního plynu na kapalná paliva využívá podobného principu, který se používá při nepřímém zkapalňování uhlí. V prvním kroku je při využití parního reformování nebo částečné oxidace uhlovodíků ze zemního plynu vyroben syntézní plyn, ze kterého jsou pak v dalším kroku pomocí Fisher-Tropschovy syntézy získávána kapalná paliva, která jsou pak dále obvyklými způsoby zušlechťována v rafinériích. Při využití technologie Shell Middle Distillate Synthesis je při výrobě syntézního plynu ze zemního plynu použita částečná oxidace kyslíkem, která se uskutečňuje při tlaku dosahujícího 7 MPa a teplotách v rozmezí 1300–1500 °C. Po přeměně syntézního plynu na kapalné uhlovodíky pomocí Fisher-Tropschovy syntézy se u části kapalných uhlovodíků provádí hydrogenace alkenů na alkany a dále rozdestilování na nerozvětvené alkany a parafíny. Další podíl kapalných uhlovodíků pocházejících z Fisher-Tropschovy syntézy je hydrokrakován za přítomnosti katalyzátoru, čímž dochází ke štěpení především uhlovodíků obsahujících dvacet atomů uhlíku i více. Tímto roste výnos frakcí používaných na výrobu

benzinu, petroleje i motorové nafty s dobrými nízkoteplotními vlastnosti získanými izomerací, která probíhá současně s hydrokrakováním. Paliva získaná zkapalněním zemního plynu obsahují především alkany, benzin je vhodný jako surovina k procesu pyrolýzy, petrolej vykazuje skvělé spalovací vlastnosti s využitím jak ve formě paliva ke svícení, tak i jako složky motorové nafty a plynový olej má malou hustotu, vysoké cetanové číslo a téměř nulový obsah síry, dusíku i aromátů. [4]

2.2 Stlačený zemní plyn (CNG)

Významným požadavkem u stlačeného zemního plynu je jeho nízká teplota rosného bodu zabraňující kondenzaci vody. Vzniklá voda může v kapalném i pevném skupenství způsobit neprůchodnost palivového systému a především svou reakcí se sulfanem, oxidem uhličitým a dalšími složkami zemního plynu, vytváří korozivní sloučeniny. Působením těchto korozivních sloučenin v kombinaci s tlakovými cykly může nastat poškození tlakové palivové nádrže. Z tohoto důvodu musí být nejnižší teplota při provozu motorového vozidla a čerpací stanice spolehlivě vyšší než teplota rosného bodu zemního plynu. Pokud je takto omezen vznik vody, nevyžaduje se omezovat koncentraci kyslíku, oxidu uhličitého a sulfanu. Při dodržování správné teploty rosného bodu se do zemního plynu nemusí přidávat ani methanol, který se však v žádném množství nesmí přidávat do zemního plynu na plnicí stanici CNG. Ve stlačeném zemním plynu nesmí být do technicky dosažitelné úrovně obsaženy prachové částice. Pro použití v motorových vozidlech musí být z bezpečnostních důvodů zemní plyn odorizován na hodnotu 3. varovného stupně odorizace. [80]

3 Bioplyn

Surovinami pro výrobu bioplynu jsou exkrementy v podobě hnoje a kejdy pocházející z chovu hospodářských zvířat, odpady z čistíren vod, rostlinné zbytky, bioodpady ze supermarketů a potraviny s prošlou dobou trvanlivosti, bioodpady z domácností a z výrobních provozů a dále také účelově pěstované plodiny jako řepa či kukuřice. [5]

Tyto suroviny jsou rozmělněny a po zředění umístěny do fermentorů, kde se za nepřístupu kyslíku za pomalého promíchávání ohřívají na teplotu 35–42 °C, přičemž začne docházet k rozkládání organické hmoty a tvorbě bioplynu. Ten se shromažďuje v horní části fermentoru, z něhož se odvádí do plynoměru. [23] Pro použití ve spalovacích motorech se bioplyn upravuje čištěním zahrnujícím odstraňování oxidu uhličitého a tím zvýšení obsahu methanu až na hodnotu 95 % z běžně dosahované hodnoty okolo 60 % obsažených v surovém bioplynu. Z bioplynu se odstraňují i další nežádoucí složky jako voda a sulfan. Pro čištění

bioplynu na biomethan se využívá metoda adsorpce na pevných adsorbentech, metoda kryogenní nebo membránové separace, dále to může být metoda fyzikální nebo chemické absorpce. [57]

Kvalitativní požadavky na bioplyn používaný pro zážehové motory v České republice definuje ČSN 656514. Úpravou bioplynu na biomethan je pak použitelnost tohoto paliva podobná jako u zemního plynu a tímto zhodnocením představuje hodnotný obnovitelný zdroj energie. Podobně jako u zemního plynu určeného pro pohon vozidel, je z důvodu zabránění vzniku kondenzované vody ve stlačeném bioplynu ve formě motorového paliva, požadována velice nízká teplota jeho rosného bodu. Pokud je tato teplota dodržována v souladu s požadavky normy není nutné do bioplynu přidávat alkoholy v podobě glykolu a methanolu. [66]

Tab. 2. Požadavky na bioplyn jako paliva pro zážehové motory dle ČSN 656514. Zdroj: [66]

Vlastnost	Jednotka	Požadavky		Požadavky	
		Typ LH		Typ H	
		min.	max.	min.	max.
Výhřevnost	MJ.m ⁻³	44,7	46,4	43,9	47,3
Obsah metanu	% (V/V)	96	98	95	99
Oktanové číslo motorovou metodou	-	130	-	130	-
Rosný bod (t = nejnižší měsíční teplota)	° C	t - 5		t - 5	
Obsah vody	mg.m ⁻³	-	32	-	32
Součet obsahu CO ₂ , O ₂ , N ₂	% (V/V)	-	4,0	-	5,0
z toho O ₂		-	1,0	-	1,0
Celkový obsah síry	mg.m ⁻³	-	10	-	10
Celkový obsah dusíkatých nečistot (mimo N ₂) jako NH ₃	mg.kg ⁻¹	-	20	-	20
Alkoholy	-	nedetekovatelný		nedetekovatelný	

Normou je také omezen celkový obsah síry, není však omezena koncentrace sulfanu vzhledem k regulaci obsažené vody a kyslíku působících jinak korozivní prostředí. Z tabulky 2 je patrné, že označování bioplynu se provádí v závislosti na množství obsaženého methanu. Typ LH obsahuje methan v rozmezí 96 až 98 % (V/V), zatímco Typ H obsahuje 95 až 99 % (V/V) methanu. Odorizace bioplynu je požadována na úroveň odpovídající odorizaci zemního plynu dle ČSN EN ISO 13734. [66] Požadavek určuje, aby bylo možné snadno čichem zaznamenat směs bioplynu se vzduchem při koncentraci představující 20 % dolní mez výbušnosti. [79]

Příloha 3: Bioethanol, Biobutanol

1 Bioethanol

Bioethanol jako přídavek do automobilových benzinů musí v České republice vyhovovat kvalitativním požadavkům daných ČSN EN 15376. Ethanol musí být denaturován a povolen je maximální obsah vody 0,3 % (V/V). Denaturace se provádí 2 až 4 % (V/V) benzínu Natural 95. Před denaturací je požadována minimální hodnota obsahu ethanolu 99,7 % (V/V), která po denuraci klesne na minimální povolenou hodnotu 95,6 % (V/V). [37] Dalšími možnými denaturačními prostředky bez vedlejšího negativního působení na vozidlové systémy jsou ethyl-terc-buthylether, methyl-terc-buthylether, terciární butylalkohol, 2-methyl-1-propanol a 2-propanol. [91]

1.1 Vlastnosti bioetanolu

Příznivou vlastností bioetanolu je, že je možné jej v libovolném poměru mísit s benzinem. Ve srovnání s benzinem je výhřevnost bioethanolu přibližně o 40 % menší a proto je jeho spotřeba vyšší než u benzínu. Vyšší výparné teplo bioethanolu sice ochlazuje přiváděnou palivovou směs a tím zajišťuje vyšší plnění válců, ale zhoršuje spouštění motoru obzvláště při nízkých teplotách, kdy je jeho odpařování obtížné. Přítomnost bioethanolu ovlivňuje hořlavost paliva, která úměrně roste s jeho podílem ve směsi. Čistý bioethanol má oproti benzinu malý tlak par s hodnotou 17 kPa, jeho oktanové číslo dosahující bez úprav 108 jednotek je však vyšší než u benzínu. [15, 21, 37] Po smíchání bioetanolu s benzinem Natural 95 je vysokým oktanovým číslem bioetanolu ovlivňována hodnota oktanového čísla lihobenzínové směsi. Ta se s přidáním 1 % bioetanolu zvyšuje zhruba o 0,24 jednotek. Spalováním bioetanolu se produkuje méně oxidu uhelnatého, omezují se i nespálené uhlovodíky a oxidy dusíku. [13]

Při hoření směsi během akcelerace motoru se část bioetanolu spaluje pouze částečně, čímž nastává jeho oxidace jen do oblasti vytváření aldehydů, případně se může vystupňovat do stadia karboxylových kyselin za tvorby kyseliny octové. Ta nežádoucím účinkem působí na kompozice výsterek kluzných ložisek, tvořených slitinami hliníku, cínu, olova a mědi, čímž zvyšuje opotřebení motoru. Produkované aldehydy, vznikající u motorů spalující lihová paliva, představují současně i škodlivé emise v podobě acetaldehydu v případě spalování etylalkoholu a formaldehydu v případě spalovaného metylalkoholu. Mimoto dochází ještě k produkci škodlivé látky tvořené peroxy-acetylnitrátem, která při koncentraci 60 ppm poškozují rostliny, zdraví organismů a současně přispívá ke skleníkovému efektu. [13] Rozdílné vlastnosti bioethanolu a benzínu ukazuje tabulka 1.

Tab. 1. Srovnání některých vlastností bioethanolu a benzínu. Zdroj: [37]

Vlastnost	Benzin C ₄ – C ₁₂	Ethanol
Bod varu [°C]	30 – 215	78,3
Tlak par RVP [kPa]	45 – 90	17
Výparné teplo [kJ.kg ⁻¹]	335	855
Výhřevnost [MJ.kg ⁻¹]	44	29

1.2 Bioethanol získávaný z potravinářských surovin

Bioethanol vyráběný z potravinářských plodin patří mezi biopaliva první generace. Pro výrobu se využívá cukrová třtina a řepa obsahující sacharózu, která je přeměnitelná na jednoduché cukry s možností snadného oddělení a zkvašování, což velmi zjednodušuje výrobu bioetanolu. Dalšími surovinami jsou brambory, kukuřice a obilniny obsahující polysacharidy v podobě škrobu, který je možné převést na jednoduché cukry. Objemový zisk bioetanolu z hektaru obilí je menší, než u cukrové řepy, která je pěstována v převážné části Evropy. Oproti cukrové třtině je výroba bioetanolu z cukrové řepy také výnosnější a dalšími jejími výhodami jsou nižší nároky na potřebu vody a umělých hnojiv. [20]

Princip výroby bioetanolu spočívá především v procesu alkoholového kvašení, zejména při využití kvasinek typu *Saccharomyces cerevisiae*, které jsou nejvíce používány. Kvašení se uskutečňuje bez přítomnosti vzdušného kyslíku, avšak pro zvýšení počtu buněk a jejich aktivity je vhodné kvasné médium provzdušnit při začátku fermentačního procesu. [15]

1.3 Bioethanol získávaný ze surovin s obsahem jednoduchých cukrů

Bioethanol se nejnárodněji vyrábí z cukrové řepy nebo třtiny, v nichž je obsažena sacharóza. Její změnou se získají jednoduché cukry, které je již možné použít pro kvašení. Složitější sacharidy, na rozdíl od monosacharidů, není možné přímo použít pro kvasný proces. Z tohoto důvodu je nutné provést hydrolyzu na monosacharidy, které se dosáhne přidáním kyseliny nebo pomocí účinku vlastních enzymů mikroorganismů. [15]

Cukrová řepa nebo třtina se nejprve rozmělní za vzniku odpadních vyslazených řízků a vodní vypírkou se oddělí cukry. Poté se ve fermentoru provádí kvašení, při němž se kvasinkami převádí sacharidy na oxid uhličitý a bioethanol. Aby proces kvašení probíhal správně, měla by být teplota prostředí udržována v rozmezí 27–32 °C a hodnota pH by se měla pohybovat v rozmezí mezi 4–6. V kvasící zápaře může alkoholovým kvašením vzniknout mezní koncentrace ethanolu v množství 12–13 % (V/V), pokusně se podařilo získat množství 24 %. Pokud je však překročena povolená koncentrace alkoholu v roztoku, hrozí

riziko rozmnožení bakterií, které způsobují změnu kvašením vzniklého acetaldehydu na kyselinu octovou, čímž by namísto alkoholu vznikl vysokoprocenní ocet. Ethanol má i značně toxický vliv na kvasinky, které by při vyšším obsahu ethanolu byly zničeny i navzdory zabránění množení nežádoucích bakterií. Během kvašení se tvoří značný objem oxidu uhličitého, jenž nachází využití při míchání zápar nebo při výrobě zkapalněného oxidu uhličitého. [15]

Dalším krokem ve výrobě je destilační proces, během něhož se odděluje destilát v podobě ethanolu od destilačního zbytku v podobě obilných výpalků. Rafinací jsou dále odstraněny vedlejší produkty vzniklé během kvašení, jejichž škodlivý vliv by mohl způsobit poškození některých částí palivových systémů. Destilát obsahuje 95,57 % ethanolu a 4,43 % vody, kterou již není možné další destilací oddělit, protože se jedná o azeotropní směs. Odvodnění je možné provést při destilaci navázáním vody na oxid vápenatý, či síran vápenatý, případně absorbcí hygroskopických látek při jejich dlouhodobém působení. Těmito hygroskopickými látkami bývají např. bezvodý síran měďnatý nebo bezvodý uhličitán draselný. Odvodňování je možné provádět také destilováním při nízkém tlaku. Jiným způsobem může být destilování za přítomnosti benzínu nebo benzenu, touto azeotropickou metodou se získává ethanol o čistotě 99,7 %. V současnosti se používají převážně molekulární síta, nazývané též zeolity. Výsledkem je získání ethanolu s čistotou až 99,9 %. [20]

1.4 Bioethanol získávaný ze surovin s obsahem škrobu

Navzdory nižší výnosnosti jsou v podmínkách České republiky využívány především zdroje obilovin oproti ostatním plodinám. Upřednostnění obilovin je dáno hlavně přebytky úrody a zavedenou technologií sklizně. Z tabulky 2 je patrné, že obiloviny navíc poskytují i vyšší výtěžek ethanolu v litrech na tunu.

Na počátku výrobního procesu se nejprve obiloviny mechanicky připraví mletím či rozdrčením zrn za sucha nebo za mokra. Vzniklý odpad představují stébla a vláknité slupky zrn. Touto úpravou se umožní skupině enzymů působit na rozmělněnou hmotu. Další etapou je příprava zápar, během čehož u zrn škrobu nastává bobtnání a zmazovatění. Poté se pomocí kyselé hydrolýzy nebo účinkem enzymů postupně škrob převádí na zkvasitelnou glukózu. Dále ve fermentoru probíhá kvašení při podobných podmínkách, jaké jsou během konverze sacharidů na bioethanol. Stejně tak i destilace a dehydratace odpovídá závěrečným úpravám bioethanolu vyráběného z cukrové řepy a třtiny. [20]

Tab. 2. Produkce ethanolu v závislosti na průměrných výnosech zemědělských plodin. Zdroj: [4]

Plodina	Výnos (t/ha)	Výtěžek ethanolu (l/t)	Produkce ethanolu (t/ha)
Pšenice ozimá	5,5	370	1,6
Cukrovka (bulvy)	40	80	2,6
Brambory (hlízy)	25	100	2,0
Kukuřice (zrno)	4,0	386	1,3
Pšenice	4,5	393	1,4
Ječmen	4,2	368	1,2
Žito	3,6	355	1,0
Oves	3,4	334	0,9

1.5 Výroba bioethanolu z nepotravinářských surovin

Pro výrobu bioethanolu je v tomto případě použita biomasa v podobě lignocelulózových a dřevnatých surovin. Využívají se odpadní složky zemědělské produkce v podobě slámy, vylisované cukrové třtiny a řepných řízků. Další využití nachází rychle rostoucí dřeviny, kterými jsou např. eukalyptus, vrba a blahovičník, piliny a kůra jako odpadní hmota vzniklá při zpracování dřeva a také organické složky v komunálním pevném odpadu, zastoupené např. papírem a lepenkou. Zpracování lignocelulózové biomasy za účelem výroby bioethanolu je technologicky náročné, ale atraktivita této suroviny spočívá v jejím značném množství, které je k dispozici. Další výhodou této suroviny, zejména při získávání z odpadů, je její nižší pořizovací cena ve srovnání s potravinářskými plodinami. Při výrobě bioethanolu se lignocelulózová biomasa nejčastěji hydrolyzuje na jednoduché zkvasitelné cukry, což je značně náročnější, než při hydrolýze škrobu potravinářských surovin pro biopaliva první generace. Jednoduché cukry se získávají konverzí celulózy a hemicelulózy, obsažené v lignocelulózové biomase, přičemž celulóza je zastoupena v množství 40–60 % (m/m) v sušině, a hemicelulóza v množství 20–40 % (m/m) v sušině. [19] Chemické složení některých vhodných lignocelulózových surovin uvádí tabulka 3.

Tab. 3. Biochemické uspořádání surovin vhodných k výrobě bioethanolu. Zdroj: [20]

Výchozí produkt	Listnaté dřeviny			Jehličnany	Trávy
	Akát	Topol	Eukalyptus	Borovice	Rákosové traviny
	obsah (%)				
celulóza	46,61	44,70	49,50	44,55	31,98
-glukan	41,61	44,70	49,50	44,55	31,98
hemicelulóza	17,66	18,55	13,07	21,90	25,19
-xylan	13,86	14,56	10,73	6,30	21,09
-arabian	0,94	0,82	0,31	1,60	2,84
-galaktan	0,93	0,97	0,76	2,56	0,95
-mannan	1,92	2,20	1,27	11,43	0,30
lignin	26,70	26,44	27,71	27,67	18,13
popel	2,15	1,71	1,26	0,32	5,95
kyseliny	4,57	1,48	4,19	2,67	1,21
výhřevnost (GJ.t ⁻¹)	19,50	19,60	19,50	19,60	18,60

Vytěžená biomasa je obvykle v podobě slámy či dřevní štěpky uskladněna v kontejnerech ve výrobním závodě. V dalším kroku se surovina protřídí a oddělí se kusy nadměrné velikosti. Poté se biomasa rozmělní pomocí rozdrčení a mletí, čímž se umožní lepší přístup kyselinám či enzymům do porušené struktury celulózy a hemicelulózy. Během tohoto procesu se prostor nad kontejnery odvětrává pomocí ventilátorů. V následujícím kroku je surovina v rámci napařování přehřívána párou, kterou se současně ze suroviny odstraňuje vázaný vzduch. Při teplotě 170–200 °C se provádí předsacharizace, během které se z biomasy extrahuje celulóza a přidaná kyselina. Během extrahování v celulózním reaktoru, při teplotě v rozmezí 200–300 °C, probíhá za účasti kyselin štěpení vodíkových vazeb mezi dílčími celulóзовými řetězci, čímž se v materiálu poruší jeho polymerní struktura. Tímto dochází k rozložení celulózy na cukry rozpustné ve vodě, které je možné použít pro kvašení stejným způsobem, který je použitý při výrobě bioethanolu první generace. V membránovém filtračním lisu je během přeměny celulózy filtrací oddělován lignin, který je ukládán a odvážen pro další využití v energetice. Z roztoku glukózy jsou detoxikací odstraněny nečistoty znemožňující správný průběh kvašení a poté je roztok přečerpán do nádrží, kde se při teplotě 35 °C uskutečňuje kvasný proces. Ze vzniklé fermentační kaše se v separátoru kvasnic oddělují zbývající kvasnice, které se opět využijí v dalším procesu kvašení, a při následující destilaci se z fermentační kaše odlučuje bioethanol. Zbytkem z destilace jsou lihové výpalky, tvořené kapalnou i pevnou složkou. Tyto výpalky se oddělí dekantací a tekutý podíl výpalků je možné použít pro výrobu bioplynu, zatímco pevný podíl je na odparkách zahušťován a sušen. Po usušení je pak ve formě granulátu využíván jako krmivo. [19, 60]

2 Biobutanol

Zdrojem k výrobě biobutanolu jsou plodiny s obsahem škrobu zastoupené zejména bramborami, kukuřicí a obilím. Dalšími surovinami je melasa z řepy cukrovky nebo cukrové třtiny. Z netradičních zdrojů je možné použít jednobuněčné řasy s obsahem škrobu, odpadní glycerol nebo syrovátka. Z hlediska technologie výroby biopaliv druhé generace je pro výrobu biobutanolu možné využít i suroviny na bázi celulosy, jejichž zdrojem může být sláma, dřevěná štěpka, odpadní papír apod. K výrobě biobutanolu je možné využít běžný proces aceton-butanol-etanolové fermentace, při kterém účinkem kvasinek *Clostridium acetobutylicum* dochází ke kvašení jednoduchých přímo zkvasitelných cukrů. [47] Prvním kvasným produktem jsou kyseliny máselná, octová, propinová a mléčná, které snižují pH fermentačního roztoku, čímž vznikají bakteriální spory. Tímto se v klostridiálních buňkách hromadí polysacharidy a granulosa, přičemž tyto buňky změnou metabolismu ze sacharidů vytváří především aceton a butanol. Nevýhodou tohoto kvasného procesu je malý obsah butanolu ve výsledném produktu, dosahující obvykle hodnoty 15 %, maximálně 25 %. Získání vyššího množství je omezeno účinkem butanolu, který i při malé koncentraci v roztoku způsobuje zpomalení tvorby a působení kvasinek s následným přerušением kvasného procesu. Proto obvyklý obsah butanolu v kvasném roztoku nepřesahuje 1,3 % a je třeba jej kontinuálně oddělovat z roztoku již během výroby, což představuje nejvýznamnější výrobní omezení. [41] Novější technologií fermentačního procesu, využívajícího nově vyšlechtěného druhu kvasinek *Clostridium acetobutylicum* a zcela nového druhu kvasinek *Clostridium tyrobutyricum*, je možné provádět fermentaci roztoků s vyšším obsahem butanolu a dosahovat jeho výtěžnosti až 45 %. Samotná výroba probíhá ve dvou fermentorech, které jsou propojeny potrubím s čerpadlem, další stupeň tvoří odstředivky pro separaci butanolu od většiny vody a dále od ostatních látek v polopropustných membránách, protiproudém čištění horkým oxidem uhličitým apod. Po rozemletí biomasy a její přeměně na kvasně využitelné cukry probíhá v prvním fermentoru kvašení pomocí kvasinek *Clostridium tyrobutyricum* za vzniku kyseliny máselné, která je přečerpána do druhého fermentoru, kde působením stejných kvasinek jako v 1. stupni, dochází ke kvašení kyseliny máselné na butanol, který před konečnou destilací obsahuje pouze 10 % vody. Na rozdíl od aceton-butanol-etanolové fermentace jsou touto novou technologií potlačeny nežádoucí produkty představované kyselinou mléčnou, acetonem, ethanolem, kyselinou propinovou, isopropanolem apod. [46]