

Univerzita Pardubice
Dopravní fakulta Jana Pernera

**Stanovení průniku benzínu a biopaliv pro zážehové
motory do mazacího oleje**

Štěpán Hladík

Bakalářská práce

2017

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Štěpán Hladík
Osobní číslo: D13803
Studijní program: B3709 Dopravní technologie a spoje
Studijní obor: Dopravní prostředky: Ochrana životního prostředí v dopravě
Název tématu: Stanovení průniku benzínu a biopaliv pro zážehové motory do mazacího oleje
Zadávající katedra: Katedra dopravních prostředků a diagnostiky

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

Úvod

1. Analyzujte současný stav poznání v oblasti biopaliv pro zážehové motory a jejich environmentálních aspektů
2. Uveďte možnosti průniku paliv pro zážehové motory do mazacího oleje s ohledem na změnu jeho parametrů
3. Uveďte metody (včetně jejich principu), kterými se dá kontaminace motorového oleje benzinem a dalšími biopalivy sledovat
4. Připravte modelové vzorky motorových olejů s přídavkem benzínu, biopaliv a stanovte v nich obsažené koncentrace paliva přístrojem SpectroFDM Q600 Fuel Dilution Meter
5. Proveďte měření vlivu průniku benzínu a biopaliva do motorového oleje na hodnotu bodu vzplanutí stanovenou metodou otevřeného kelímku podle Clevelanda
6. Výsledky vyhodnoťte a interpretujte
7. Závěr

Rozsah grafických prací: podle pokynů vedoucího práce

Rozsah pracovní zprávy: 30-40stran textu a přílohy

Forma zpracování bakalářské práce: tištěná

Seznam odborné literatury:

- 1.SpectroFDM Q600 Fuel Dilution Meter (Fuel Sniffer). [online]. Dostupné z <http://www.spectro.cz/store/spectro-fdm-q600.pdf>
- 2.Černý, J.: Vlastnosti motorových olejů palivo v oleji. [online]. Dostupné z <https://www.oleje.cz/clanek/Vlastnosti-motorovych-oleju—Palivo-v-oleji>
- 3.Stanovení paliva v motorovém oleji metodou infračervené spektrometrie. [on-line]. Dostupné z <http://uen.vscht.cz/files/uzel/0008733/4.%20Stanoven%C3%AD%20paliva%20v%20>
- 4.SEJKOROVÁ, M. Metody tribotechnické diagnostiky. Vysoká škola báňská Technická univerzita Ostrava, Univerzita Pardubice, 2013. ISBN 978-80-248-3280-7.Dostupné z: <http://www.vvvd.cz/doc/cms.library/metody-tribotechnicke-diagnostiky-398.pdf>
- 5.SEJKOROVÁ, M., Hurtová, I., Tesař, M.: Stanovení množství paliva v motorovém oleji přístrojem Fuel dilution Meter: In. Sborník přednášek 22. Ročníku konference Reotrib 2016 Kvalita paliv a maziv. str. 82-89. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. ISBN: 978-80-7080-962-4.
- 6.OPRŠAL, Z. Biopaliva z pohledu ochrany životního prostředí
- 7.HROMÁDKO, Jan, et al. Využití etanolu ve vznětových motorech. Listy cukrovarnické a řepařské, 2009, 125: 1

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Marie Sejkorová, Ph.D.

Katedra dopravních prostředků a diagnostiky

Datum zadání bakalářské práce: 15. února 2017

Termín odevzdání bakalářské práce: 2. června 2017



doc. Ing. Libor Švadlenka, Ph.D.
děkan

L.S.



doc. Ing. Michael Lata, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 15. února 2017

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

Tato bakalářská práce byla realizována s využitím technologií Výukového a výzkumného centra v dopravě.

V Pardubicích dne 29. 5. 2017

Štěpán Hladík

Poděkování

Rád bych poděkoval paní Ing. Marii Sejkorové Ph.D. za cenné informace, odbornou pomoc a za čas, který mi věnovala při vedení této bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat své rodině za podporu během mého studia.

ANOTACE

Bakalářská práce analyzuje současný stav v oblasti biopaliv používaných v zážehových motorech a jejich vliv na životní prostředí. Dále jsou zde popsány možné způsoby průniku paliva do motorového oleje a metody jejich odhalování. V praktické části jsou změřeny koncentrace paliva E85 v oleji a benzínu Natural 95 v oleji přístrojem Spectro FDM Q600 Fuel Sniffer. Přístrojem podle Clevelanda je změřen bod vzplanutí v otevřeném kelímku, a to pro obě paliva v oleji. Získané výsledky jsou statisticky zpracovány a interpretovány.

KLÍČOVÁ SLOVA

Biopaliva, bioetanol, zážehový motor, motorový olej, Fuel Sniffer, bod vzplanutí

TITLE

Determination of the penetration of petrol and biofuels into engine oil for petrol engines

ANNOTATION

The Bachelor Thesis analyzes the current condition of biofuels used in petrol engines and their influence on the environment. The next step describes the possible ways of penetration into engine oil and methods to detecting them. In the practical part are measured concentrations of E85 in oil and petrol Natural 95 in oil by Spectro FDM Q600 Fuel Sniffer. The instrument by Cleveland is measured the flash point in an open crucible for both of fuels in oil. The obtained results are statistically processed and interpreted.

KEY WORDS

Biofuels, bioethanol, petrol engine, engine oil, Fuel Sniffer, flash point,

OBSAH

ÚVOD	10
1 BIOPALIVA PRO ZÁŽEHOVÉ MOTORY	11
1.1 Historie biopaliv	11
1.2 Legislativa	11
1.3 Biopaliva první generace pro zážehové motory	12
1.4 Biopaliva druhé generace pro zážehové motory	13
1.5 Biopaliva třetí generace	13
1.6 Alkoholy	13
1.7 Bioetanol	14
1.7.1 Využití bioetanolu v zážehových motorech	18
1.8 Metanol	19
1.9 Biobutanol	20
1.10 Étery	21
1.10.1 Srovnání MTBE a ETBE	21
1.11 Bioplyn	22
2 MAZÁNÍ MOTORU	23
2.1 Motorový olej	23
2.2 Možnost průniku paliva do motorového oleje	24
2.2.1 Stanovení paliva v motorovém oleji	24
2.2.2 Bod vzplanutí	25
2.2.3 Přístroj Spectro FDM Q600 Fuel Sniffer	26
2.2.4 Plynová chromatografie	27
2.2.5 FTIR spektrometrie	29
3 PRAKTICKÁ ČÁST	31
3.1 Modelové vzorky	31
3.1.1 Stanovení koncentrace paliva přístrojem Spectro FDM Q600 Fuel Sniffer	32
3.1.2 Postup měření	32
3.1.3 Vyhodnocení	33
3.1.4 Validace metody	35
3.2 Stanovení bodu vzplanutí	38
3.2.1 Postup měření	39
3.2.2 Vyhodnocení	40
ZÁVĚR	43
POUŽITÁ LITERATURA	44

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1 Blokové schéma výroby bioetanolu z cukrové řepy [11].....	15
Obrázek 2 Schéma zařízení pro stanovení bodu vzplanutí [25]	26
Obrázek 3 Přístroj Spectro FDM Q600 Fuel Sniffer [vlastní].....	27
Obrázek 4 Schéma chromatografu [vlastní]	28
Obrázek 5 Signál paliva z plynového chromatografu [26].....	29
Obrázek 6 Modelové vzorky oleje s palivem E85 [vlastní].....	31
Obrázek 7 Graf závislosti naměřených koncentrací přístrojem Fuel Sniffer a skutečných koncentrací E85 v oleji [vlastní].....	34
Obrázek 8 Graf závislosti naměřených koncentrací přístrojem Fuel Sniffer a skutečných koncentrací Naturalu 95 v oleji [vlastní]	35
Obrázek 9 Přístroj podle Clevelanda [vlastní].....	39
Obrázek 10 Graf závislosti bodu vzplanutí na skutečných koncentracích E85 v oleji [vlastní]	40
Obrázek 11 Graf závislosti bodu vzplanutí na skutečných koncentracích Naturalu 95 v oleji [vlastní].....	41
Tabulka 1 Vlastnosti etanolu, metanolu a benzínu [8]	14
Tabulka 2 Produkční potenciál výroby bioetanolu z různých surovin [11].....	16
Tabulka 3 Porovnání základních vlastností benzínu a bioetanolu [15]	17
Tabulka 4 Spotřeba paliva a produkce jednotlivých složek emisí za jeden kilometr pro E85 a natural 95 [15]	19
Tabulka 5 Skutečná koncentrace a průměrná koncentrace E85 v oleji naměřená přístrojem Fuel Sniffer [vlastní]	33
Tabulka 6 Skutečná koncentrace a průměrná koncentrace Naturalu 95 v oleji naměřená přístrojem Fuel Sniffer [vlastní]	34
Tabulka 7 Ověření míry správnosti a přesnosti opakovatelnosti stanovení koncentrace paliva E85 v motorovém oleji přístrojem Fuel Sniffer [vlastní].....	36
Tabulka 8 Ověření míry správnosti a přesnosti opakovatelnosti stanovení koncentrace Naturalu 95 v motorovém oleji přístrojem Fuel Sniffer [vlastní].....	37
Tabulka 9 Koncentrace E85 a teplota bodu vzplanutí [vlastní].....	41
Tabulka 10 Koncentrace Naturalu 95 a teplota bodu vzplanutí [vlastní]	42

SEZNAM ZKRATEK

ETBE	Etyl-terc. butyl éter
MTBE	Metyl-tec. butyl éter
FFV	Flexible Fuel Vehicles
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
SAW	Surface Acoustic Wave
RSD	Relativní směrodatná odchylka opakovatelnosti
VVCD	Výukové a výzkumné centrum v dopravě

ÚVOD

Zaváděním biopaliv do zážehových motorů je možné do určité míry nahradit stávající fosilní paliva, která jsou dostupná v omezeném množství, a tím tak snížit závislost na jejich spotřebě. Předností biopaliv je jejich produkce z obnovitelných zdrojů a pozitivní dopad na životní prostředí v podobě nižších emisí produkovaných jejich spalováním.

Spalováním paliva v motoru vozidla může docházet k jeho průniku do oleje. Stav kvality oleje je třeba sledovat, z důvodu zabezpečení dostatečného mazání všech součástí vozidla. V souvislosti s potřebou zajistit v relativně krátkém čase aktuální stav provozovaných olejů, jsou vyvíjeny nové typy přístrojů off-line či on-line senzorů.

V oblasti sledování kontaminace oleje palivem je jedním z relativně nových přístrojů přístroj Spectro FDM Q600 Fuel Sniffer, kterým se měří koncentrace paliva v motorovém oleji. Cílem bakalářské práce je testovat možnost stanovení koncentrace paliva Natural 95 a paliva E85 v motorovém oleji specifikace 15W-40 přístrojem Spectro FDM Q600 Fuel Sniffer. Získané výsledky jsou konfrontovány se závěry uvedenými v diplomové práci Tesaře, ve které testoval identický přístroj pro stanovení koncentrace motorové nafty bez přídavku biokomponenty do motorového oleje specifikace 15W-40. Dalším cílem bakalářské práce je experimentální ověření vlivu průniku paliva E85 a Natural 95 do oleje na hodnotu jeho bodu vzplanutí.

1 BIOPALIVA PRO ZÁŽEHOVÉ MOTORY

Biopaliva jsou obnovitelným energetickým zdrojem, do určité míry pomáhající snižovat závislost států na ropě a za vhodných podmínek mohou snížit objem skleníkových plynů. Biopalivový průmysl v České republice disponuje velkou perspektivou rozvoje. Poskytuje pracovní místa ve výrobě i v navazujících oblastech zemědělství, dopravy a služeb [1].

Pohonné hmoty z biopaliv představují náhradu pohonných hmot vyráběných z ropy, které u zážehových motorů nejčastěji představuje automobilový benzín. Biopaliva jsou dělena podle druhu použité vstupní suroviny pro jejich výrobu, a to na biopaliva první, druhé a třetí generace. Biopaliva spalovaná v zážehových motorech jsou reprezentována alkoholy, étery a bioplynem.

1.1 Historie biopaliv

Nejstarší biopalivo, které je spojeno s počátky automobilizmu je bioetanol. Zemědělská nadprodukce byla zpracovávána v lihovaru na bioetanol a ten se následně používal k pohonu zážehových motorů. V roce 1922 se v Československu začalo používat palivo dynakol, které obsahovalo 50 % kvasného lihu, 30 % benzenu a 20 % benzínu. Povinné mísení lihu s fosilními palivy bylo zavedeno v roce 1932. S rostoucí těžbou ropy, která následovala po druhé světové válce, ustalo využívání bioetanolu v dopravě. Opětovné využívání bioetanolu umožnila ropná krize v sedmdesátých letech 20. století. První bioetanolový program byl zaveden v roce 1970 v Brazílii. Program podpořili výzkumy, které měli zvýšit produkci a snížit výrobní náklady bioetanolu [2].

1.2 Legislativa

Prvním dokumentem zabývajícím se problematikou spotřeby fosilních paliv a produkcí oxidu uhličitého, byla bílá kniha s názvem Energetická politika pro Evropskou unii, vydaná v roce 1995. Snížení produkce oxidu uhličitého využitím alternativních paliv, bylo poprvé uvedeno v bílé knize z roku 2001. Přidávání biopaliv do motorových paliv vychází ze směrnic 2003/30/ES, která byla později nahrazena směrnicí 2009/28/ES. Do české legislativy byly tyto směrnice přijaty prostřednictvím zákona o pohonných hmotách č. 311/2006 Sb. a zákonem o ochraně ovzduší č. 86/2002 Sb., který byl poté nahrazen zákonem č. 201/2012 Sb [2, 3].

U automobilových benzínů byl od roku 2008 vyžadován minimální obsah biopaliva daný 4,1 % objemových z celkového množství. V roce 2013 přibyla navíc povinnost snižovat emise skleníkových plynů z pohonných hmot. Nízkoprocentní přídavky biopaliv do automobilových benzínů, byly prováděny rafinériemi a distributory pohonných hmot. Víceletý program podpory dalšího uplatnění biopaliv v dopravě pro období 2009–2015 byl vládou ČR schválen v roce 2008 a podporoval daňovým zvýhodněním vysokoprocentní a čistá biopaliva [3].

Po skončení tohoto programu byla přijata novela zákona o spotřebních daních navazující na víceletý program podpory dalšího uplatnění biopaliv v dopravě pro 2015–2020. Směrnice z roku 2009 byla novelizována směrnicí 2015/1513/ES a do české legislativy začleněna 1. 1. 2017 prostřednictvím novely zákona o ochraně ovzduší. Nová směrnice zpřesňuje některé definice a omezuje využívání biopaliv první generace, které stanovuje na 7 % z celkové spotřeby energie v dopravě. Vedle konečného cíle, kterým je úspora emisí v roce 2020, stanovilo Ministerstvo životního prostředí také průběžný cíl, jímž je úspora 4 % emisí za rok 2017 [3].

1.3 Biopaliva první generace pro zážehové motory

Biopaliva první generace jsou vyráběna ze suroviny, kterou je potravinářská biomasa. Plodinami pro jejich výrobu jsou především cukrová řepa, obiloviny, brambory, kukuřice, a cukrová třtina. Nejefektivnější produkce této biomasy je v tropických oblastech, a to z důvodů vhodnějších přírodních podmínek a orné půdy. Intenzivní pěstování monokultur zemědělských plodin a jejich nahrazení za přírodní ekosystémy, kterými jsou lesy nebo mokřiny, může mít za následek trvalé poškození těchto přírodních ekosystémů. Biopaliva vyrobená z potravinářské biomasy se používají jako nízkoprocentní přídavek do automobilového benzínu nebo jako vysokoprocentní nebo čistá biopaliva [4, 5, 6].

Mezi biopaliva první generace patří následující paliva [5]:

- bioetanol, který je vyroben z produktů obsahující cukr nebo škrob. Plodinami pro jeho výrobu jsou cukrová řepa, kukuřice, cukrová třtina a převážná většina všech druhů obilí,
- ETBE (etyl-terc. butyl éter), který je vyráběn reakcí bioetanolu s isobutanem.

1.4 Biopaliva druhé generace pro zážehové motory

Biopaliva druhé generace se v porovnání s biopalivy první generace odlišují druhem biomasy, která je použita jako surovina pro jejich výrobu. Jsou vyráběna z lignocelulosové biomasy, pro kterou se využívá dřevo, těžební zbytky, seno, sláma, rostlinné odpady a rychle rostoucí dřeviny. Biopaliva druhé generace v dlouhodobém časovém výhledu reprezentují energetický zdroj, který je vhodnější oproti biopalivům první generace [4, 5].

Biopaliva druhé generace zastupují [5]:

- bioetanol z lignocelulosové biomasy,
- biometanol, jenž je produktem katalytické konverze syntézního plynu,
- biobutanol.

1.5 Biopaliva třetí generace

Příkladem rostlin používaných pro produkci biopaliv třetí generace jsou řasy. Řasy lze využít pro výrobu bioetanolu a popis této výroby je uveden v kapitole 1.7. Výhodou řas je jejich rychlý růst a vysoká výtěžnost na jednotku plochy. V dnešní době nejsou biopaliva třetí generace příliš využívána a jejich produkcí se v roce 2012 ve světě zabývala pouze jediná firma. V budoucnu by se však biopaliva třetí generace mohla prosadit [7].

1.6 Alkoholy

Podobných vlastností jako mají konvenční paliva, nabývají alkoholy nižších skupin. K využití alkoholů jako paliva jsou potřeba konstrukční úpravy stávajících spalovacích motorů. Současně s tím je nutné použít aditiva, které zajišťují lepší mazací vlastnosti. Vlivem vysoké antidekonační odolnosti alkoholů lze zvýšit kompresní poměr zážehových motorů. Vysoké výparné teplo zajišťuje lepší plnění válců. Výhřevnost alkoholů je menší než u benzínu, ale ke svému spálení potřebují menší množství vzduchu [8, 9].

V tabulce 1 jsou uvedeny vlastnosti vybraných alkoholů v porovnání s benzinem. Nevýhoda alkoholů je schopnost vázat vodu, která je příčinou koroze. Ve směsném palivu benzin – alkohol dochází k degradaci paliva, kterou způsobuje voda separující frakce benzínu. Snahou o nahrazení většího množství klasických paliv může vzniknout problém s biodiverzitou vlivem pěstování monokultur jako suroviny pro alkoholová paliva [8, 9].

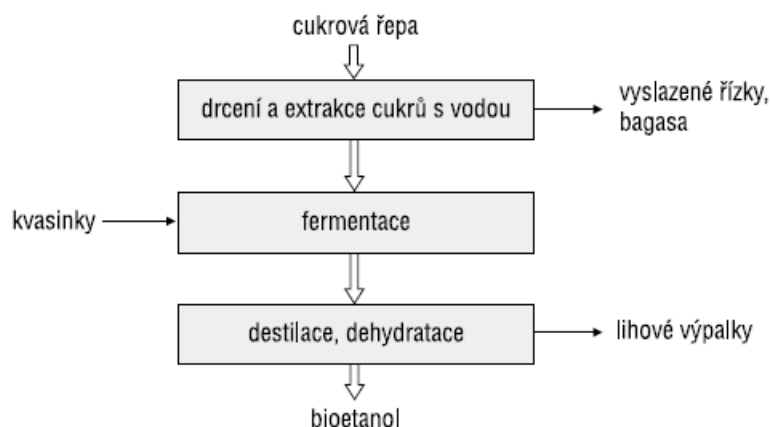
Dalším negativním faktorem je velké množství hnojiv používaných v zemědělství, ovlivňující životní prostředí. Nejvýznamnější zástupci alkoholů využívaných v zážehových motorech jsou etanol produkovaný zemědělstvím a metanol vyráběný z fosilních paliv katalytickou hydrogenací oxidu uhelnatého. Tyto alkoholy jsou celosvětově nejrozšířenější [8, 9].

Tabulka 1 Vlastnosti etanolu, metanolu a benzínu [8]

	Etanol	Metanol	Benzin
Výhřevnost [kJ/kg]	26 880	18 730	43 680
Bod varu [°C]	78,3	64,5	99,2
Oktanové číslo VM	106	105	79-98
Směs paliva se vzduchem[kJ/m ³]	3 320	3 150	3 360
Výparné teplo[kJ/kg]	856	1 090	315

1.7 Bioetanol

Bioetanol lze vyrobit ze surovin, které obsahují jednoduché cukry (sacharidy) nebo z látek, které lze na jednoduchý cukr přeměnit – jedná se např. o škrob a celulózu. Suroviny a jejich produkční potenciál výroby bioetanolu jsou uvedeny v tabulce 2. Sacharidy obsahuje cukrová řepa a cukrová třtina. Škrob je obsažen v obilovinách, bramborách a kukuřici. Z důvodu obsahu sacharidů v cukrové třtině a řepě, které jsou lehce přeměňovány na jednoduché cukry a ty pak snadno fermentovány, je výroba z těchto surovin nejjednodušší. Na obrázku 1 je zobrazeno blokové schéma výroby bioetanolu z cukrové řepy. Nejprve je cukrová řepa nebo třtina rozmělněna a přítomné cukry jsou vypírkou vody odděleny. Vzniká odpad v podobě vyslazených řízků. Následným kvašením ve fermentoru, při kterém je žádoucí vhodné pH a teplota prostředí, jsou sacharidy konvertovány na bioetanol a oxid uhličitý. Dalším krokem v postupu výroby bioetanolu je destilace a rafinace, která odstraňuje vedlejší produkty fermentace, jež by negativně ovlivňovaly palivový systém motoru vozidla. Výsledkem je rafinovaný bioetanol, v němž je obsaženo maximálně 95,5 % hmotnosti etanolu a zbylá část je tvořena vodou, kterou už destilací není možné oddělit. K odvodnění bioetanolu je potřeba použít dalších metod. Obsah vody v bioetanolu je totiž jeho základní kvalitativní parametr [10, 11].



Obrázek 1 Blokové schéma výroby bioetanolu z cukrové řepy [11]

Druhou surovinou pro výrobu bioetanolu je škrob, jenž je polysacharidem a nejdříve je přeměněn na jednoduchý cukr a poté anaerobním kvašením vzniká bioetanol. Třetí výchozí surovinou pro výrobu bioetanolu je celulóza. Suroviny, které obsahují sacharidy nebo škrob, jsou především využívány pro výrobu potravin. Bioetanol vyrobený z těchto surovin je označován jako bioetanol první generace. Plodiny, které obsahují sacharidy, jsou přímo fermentovány a plodiny s převahou škrobu je škrob enzymaticky přeměněn na cukry a poté je dále fermentován. V Evropě jsou nejčastěji používanými plodinami pro výrobu bioetanolu pšenice a cukrová řepa. Největší světový producent cukrové třtiny je Brazílie. Státní orgány v Brazílii ekonomicky podporují výrobu bioetanolu. V porovnání cukrové třtiny s cukrovou řepou, poskytuje cukrová řepa vyšší výnosy, je tolerantnější ke klimatickým změnám a spotřebuje až o 40 % méně vody i hnojiv. V České republice pro výrobu bioetanolu převládá pěstování cukrové řepy, jejíž pomocí se vyprodukuje 77,4 % z celkové produkce bioetanolu. Cukrová řepa oproti pšenici disponuje několika výhodami: dosahuje vyšších výnosů a kratší vegetační doby, je přizpůsobena většímu rozsahu klimatických podmínek a klade nižší požadavky na zavlažování a hnojení. Oproti těmto výhodám je spotřeba cukrové řepy pro výrobu jednoho litru etanolu přibližně třiapůlkrát větší než spotřeba obilí. Spalováním bioetanolu vyrobeného z cukrové řepy dochází ke snížení škodlivin ve výfukových plynech [2, 9, 10, 11, 12].

Tabulka 2 Produkční potenciál výroby bioetanolu z různých surovin [11]

Surovina	Produkční potenciál bioetanolu [l/t]
Cukrová třtina	70
Cukrová řepa	110
Batata	125
Brambory	110
Cassava	180
Kukuřice	360
Rýže	430
Ječmen	250
Pšenice	340
Celulózová biomasa	280

Bioetanol je také možné vyrábět z biomasy obsahující celulózu, která neslouží potravinářským účelům. Hydrolýza lignocelulózové biomasy způsobí její přeměnu na jednoduché cukry. Oproti hydrolýze škrobu je hydrolýza lignocelulózy výrazně složitější. Lignocelulózová biomasa je hojně dostupná a zastupuje tedy perspektivní zdroj pro výrobu etanolu. Zdrojem pro tuto biomasu jsou zemědělské zbytky, dřevo, dřevní a papírový odpad, energetické plodiny. Světovým často se vyskytujícím odpadním materiálem je například rýžová tráva. Energetické plodiny dosahují vysokých výnosů při nízkých nákladech a představují tak nadějnou výchozí surovinu pro výrobu bioetanolu. Výhodné jsou také z hlediska možnosti jejich pěstování na méně kvalitních půdách a jejich celková nízká environmentální zátěž. Lignocelulózová biomasa skýtá tedy velký potenciál produkce bioetanolu. Produktem z této biomasy je biopalivo označované jako bioetanol druhé generace. Bioetanol vyrobený z lignocelulózové biomasy má lepší energetickou bilanci. Zajímavým řešením je výroba bioetanolu z nezemědělských rostlin. Příkladem takové rostliny může být okřehek, jehož vlastnosti se pro výrobu zdají být vhodné. Výtěžnost okřešku je asi 20 %. Výhodou okřešku je jeho nenáročné pěstování a celosvětová rozšířenost. Použitím okřešku pro výrobu bioetanolu lze tuto rostlinu, která je jinak ekonomicky bezcenná ekonomicky zhodnotit. Nový potenciál produkce bioetanolu skýtá jeho výroba z řas. Bioetanol lze získat ze škrobu, jenž řasy shromažďují nebo zpracováním řas na celulosovou biomasu. Bioetanol vyrobený z této suroviny je nazýván bioetanolem třetí generace. Výhodou řas je jejich rychlý růst a při jejich pěstování možnost upínat je na dlouhé dráty. Tyto přednosti způsobují jejich vysoké výnosy při sklizni [2, 5, 11, 13].

Pro vysoké výnosy jsou řasy lepším zdrojem biomasy oproti ostatním rostlinám. Z výzkumů vyplývá, že růst řas lze podpořit přívodem oxidu uhličitého. Tím to způsobem se tak dosáhne přímého snížení jeho produkce [2].

Porovnání základní vlastností benzínu a bioetanolu je uvedeno v tabulce 3. Bioetanol ve srovnání s benzínem disponuje vyšším oktanovým číslem a nízkou výhřevností. Výhřevnost je snižována přítomností kyslíku v palivu. V porovnání s benzínem je výhřevnost bioetanolu o 37 % menší. Při spalování etanolu dochází ke spalování chudé směsi. Proto je nutné upravit množství paliva, které je vstříkované do válce motoru. Tato úprava způsobuje nárůst spotřeby paliva. Vyšší výparné skupenské teplo způsobuje výrazné ochlazení palivové směsi proudící do motoru a tím příznivě ovlivňuje lepší naplnění válců palivovou směsí. Problém nastává při startování motoru za nízkých teplot. Zde se používá pomocné zařízení pro startování nebo je motor startován benzínem. Velkým problémem spalování bioetanolu je obsah vody v palivu. Dokonce i malé množství vody v palivu, může mít za následek rozpad směsi bioetanolu s benzínem na dvě fáze. Bioetanol po rozpadu přechází do vodní fáze a může způsobovat korozi palivových součástí motoru. Tento problém lze omezit přidáním inhibitorů koroze. Bioetanol také negativně působí na pryže a plasty. Další nevýhodou spalování etanolu je vyšší tvorba aldehydů ve výfukových plynech. Jejich koncentraci lze snížit až o 80 % při použití oxidačního katalyzátoru. Výpary bioetanolu negativně ovlivňují lidský organismus. Tento problém nastává především při čerpání pohonných hmot [8, 12, 14].

Tabulka 3 Porovnání základních vlastností benzínu a bioetanolu [15]

Veličina	Benzin	Bioetanol
Hustota (při 15 °C) [kg/m ³]	750	794
Výhřevnost [kWh/kg]	12	7,44
Hmotnostní podíl kyslíku [%]	<2,7	34,7
Oktanové číslo VM	91-100	108
Cetanové číslo		7

Výhodou bioetanolu je lepší prohoření směsi a vznik méně škodlivých emisí. To je způsobeno kyslíkem přítomným v etanolu. Bioetanol poskytuje vyšší výkon a vyšší otáčky motoru. Výhodou v ekonomické oblasti je tvorba pracovních míst v zemědělství pro pěstování vstupní suroviny. Tento fakt je ale relativní z hlediska spotřeby pohonných hmot pro produkci vstupní suroviny [8, 9, 12].

Etanol nebo jeho podíl v palivu snižuje závislost na dovozu ropy a umožňuje ekonomické zhodnocení zemědělských přebytků. Bioetanol je možné použít pro výrobu ETBE. [8, 9, 12].

1.7.1 Využití bioetanolu v zážehových motorech

Klasickým palivem pro zážehové motory je automobilový benzín, což je směs uhlovodíků vroucí od 30 °C do 215 °C získaný destilací z ropy a následnými kvalitou upravujícími technologickými postupy. Bezolovnatý benzín může obsahovat detergentní, antidetonační, antioxidační přísady a kyslíkaté složky, které zvyšují jeho užité vlastnosti. Norma ČSN EN 228 definuje nynější požadavky na kvalitu benzínů pro zážehové motory silničních motorových vozidel [16].

Doposud se podle zákona 180/2007 Sb do automobilových benzínů přidával bioetanol v nízkých koncentracích jako biokomponenta, a to maximálně do 5 obj. %. Takovýmto přidáváním bioetanolu se měnily parametry benzínu jen minimálně a z toho důvodu nebylo potřeba žádných úprav palivového systému motoru. Tento způsob přidávání bioetanolu do paliva však nesplňoval cíl 10% podílu biopaliv v dopravě. Z tohoto důvodu nově Norma ČSN EN 228 povoluje přidávání bioetanolu do benzínu až do výše 10%. Benzín s tímto přídatkem je označován jako E10. Pro současná motorová vozidla nepředstavuje tankování paliva E10 žádný problém. U automobilů s datem výroby do 2000 bude potřeba vyměnit některá pryžová těsnění v palivové soustavě. Zadaný cíl 10% podílu biopaliv lze dosáhnout využitím čistých biopaliv nebo vysokoprocenní směsi biopaliv s fosilními palivy. Příkladem vysokoprocenní směsi pro zážehové motory je palivo E85, které je tvořeno 85 % bioetanolu a 15 % benzínu Natural 95. Poměr těchto paliv se mění v závislosti na ročním období, musí však být zachován minimálně 70% podíl bioetanolu. Vysokoprocenní směsi z důvodu nízké výhřevnosti etanolu nelze spalovat v běžných neupravených motorech. Pro spalování paliva E85 v běžných motorech je potřeba upravit řídicí jednotku motoru, a to prodloužením doby vstříku paliva. Vysokoprocenní směsi lze spalovat ve vozidlech Flexible Fuel Vehicles (FFV). Používání vysokoprocenních bioetanolových směsí je nejrozšířenější v Brazílii, kde vývoj FFV vozidel začal. FFV vozidla dnes vyrábí každý větší výrobce vozidel. Nejvíce FFV vozidel je v provozu v USA a dále v Brazílii. FFV vozidla mohou tankovat benzín, palivo E85 a palivo s podílem bioetanolu až do 85 %. Sonda ve výfukových plynech měří koncentrace kyslíku a na základě tohoto měření, řídicí jednotka získává informace o množství

bioetanolu obsaženého v palivu a seřizuje parametry motoru např. dávkování paliva nebo předstih zážehu [2, 15, 17, 18, 19].

Na Technické fakultě České zemědělské univerzity v Praze bylo palivo E85 zkoušeno. Bylo použito v běžném spalovacím motoru s upravenou řídicí jednotkou. Simulací evropského jízdního cyklu, byl vyhodnocován environmentální přínos tohoto paliva. Výsledkem simulace při použití paliva E85 byl nárůst jeho spotřeby. Vyšší spotřeba je způsobena nižší výhřevností etanolu, který tvoří základ tohoto paliva [15].

Kombinovaný provoz ukázal růst spotřeby paliva o 46,4 %. Nárůst spotřeby je nutné zahrnout při stanovování ceny paliva E85. Přínosem použití paliva E85 byla nižší produkce škodlivých emisí. Při kombinovaném provozu klesla produkce oxidu uhelnatého o 30 %, produkce nespálených uhlovodíků klesla o 21 % a produkce oxidů dusíku klesla o 31 %. Produkce oxidu uhličitého klesla minimálně. Výsledky měření spotřeby paliva a produkce škodlivých složek emisí přepočtené na jeden ujetý kilometr palivem E85 a natural 95 jsou znázorněny v tabulce 4 [15].

Tabulka 4 Spotřeba paliva a produkce jednotlivých složek emisí za jeden kilometr pro E85 a natural 95 [15]

Měrné emise	Městský cyklus	Mimoměstský cyklus	Kombinovaný provoz
Spotřeba paliva E85 [g/km]	92,25	52,62	67,2
Spotřeba paliva natural 95 [g/km]	63,56	35,62	45,9
CO ₂ na palivo E85 [g/km]	218,6	122,8	158,05
CO ₂ na palivo natural 95 [g/km]	225,5	126,7	163,06
CO na palivo E85 [g/km]	0,27	0,26	0,26
CO na palivo natural 95 [g/km]	0,43	0,33	0,37
HC na palivo E85 [mg/km]	2,59	1,49	1,89
HC na palivo natural [mg/km]	3,2	1,86	2,35
NO _x na palivo E85 [mg/km]	17,25	17,42	17,36
NO _x na palivo natural 95 [mg/km]	24,39	25,46	25,07

1.8 Metanol

Metanol je jedovatá čirá kapalina bez zápachu. Dříve byl metanol vedlejším produktem při výrobě dřevěného uhlí. Dnes je vyráběn z biomasy nebo fosilních paliv např. zemního plynu. Výroba metanolu z biomasy je dvojnásobně dražší než jeho výroba ze zemního plynu. Výhodou metanolu je, že neobsahuje síru, což při jeho spalování znamená

velmi malé znečištění ovzduší. Technologie pro výrobu metanolu jsou spolehlivé, v praxi odzkoušené a široce využívané [8, 9].

Metanol lze spalovat jako směs, která je označena M85. Směs obsahuje 85 % metanolu a 15 % benzínu. Metanol vyrobený ze dřeva disponuje nižšími emisemi všech škodlivých látek. V porovnání s ostatními palivy je metanol levnější. Ve srovnání s benzinem disponuje vyšším oktanovým číslem, které zvyšuje kompresy a účinnost motoru. Manipulace s metanolem představuje menší bezpečnostní riziko. Nevýhodou je jeho toxicita. Metanol způsobuje korozi kovových materiálů, negativně působí na plasty a má detergentní vlastnosti. Problémem jsou studené starty jako při použití bioetanolu [8].

1.9 Biobutanol

Biobutanol lze vyrábět stejným způsobem jako bioetanol, tedy fermentací jednoduchých cukrů působením mikroorganismů. V porovnání s bioetanolem je možné biobutanol přidávat do motorového benzínu ve vyšší koncentraci a spalovací motor nevyžaduje žádné úpravy. V případě dodržení požadavku ČSN EN 228, která připouští maximální obsah kyslíku v benzínu do 2,7 %, je možné přidávat do benzínu dvakrát větší objemové množství butanolu než etanolu. Biobutanol může být použit jako samostatné palivo v motorech s vnitřním spalováním. Spalování butanolu a etanolu je spotřebováno menší množství vzduchu než spalováním benzínu, protože tyto dva alkoholy už do spalování kyslík přinášejí. Palivo s butanolem má nižší tenzi par než benzin nebo etanol, a především v létě se méně odpařuje. Z toho důvodu je také manipulace s ním bezpečnější než s benzinem nebo se směsí benzínu s bioetanolem. Naopak v zimních měsících vede nízký tlak par a nedostatečné vypařování k problémům startování motoru. Butanol ve srovnání s etanolem má vyšší výhřevnost, která vede k nižší spotřebě paliva. Naopak v porovnání s benzinem je jeho výhřevnost nižší a tím je spotřeba biobutanolu vyšší než spotřeba benzínu. Butanol má vyšší bod varu a téměř nepohlcuje vodu. Je tedy méně agresivní k většině konstrukčních materiálů. Další jeho výhodou je dobrá biologická odbouratelnost a žádné riziko pro půdy a vody při jeho úniku, z důvodu rychlejšího mikroorganického rozkladu paliva. Nevýhodou je menší oktanové číslo oproti bioetanolu. Výroba je obdobná jako výroba bioetanolu, fermentací jednoduchých cukrů při působení mikroorganismů. Surovinami pro výrobu jsou kukuřice, řepa, cukrová třtina. Energetický zisk z kukuřice zpracované na výrobu butanolu je o 42 % větší než na výrobu bioetanolu. V úvaze je i využití pšenice, kasavy a v budoucnu i odpady slámy, trávy. Cena biobutanolu jako paliva je o 10 Kč/l menší než cena bioetanolu.

Výhodou biobutanolu je jeho možnost dopravy běžnými produktovody a distribuce v částečně upravených čerpacích stanicích [4, 20, 21].

Butanol je velmi bohatý na vodík, čímž může přispět k řešení problematiky výroby a distribuce vodíku v infrastruktuře. Uvažuje se o nahrazení bioetanolu biobutanolem, z důvodů vlastností bioetanolu a problémům s jeho využitím jako paliva v dopravě. Nevýhodou butanolu je jeho vyšší viskozita ve srovnání s benzinem i nižšími alkoholy. Směsná paliva s vyšším obsahem butanolu mohou působit větší odpor vůči čerpání a tím způsobovat větší namáhání palivového čerpadla. [4, 20, 21].

1.10 Étery

Étery jsou uhlovodíkové sloučeniny, které ve své molekule obsahují kyslík. Étery jsou zastoupeny MTBE (metyl-terc-butyl éter) a ETBE (etyl-terc-butyl-éter). Výroba obou éterů je prováděna podobným způsobem. Alkoholy metanol nebo etanol reagují s nenasyceným plynným isobutenem. Reakce probíhá v kapalně fázi za přítomnosti kyselého katalyzátoru. Výhodou éterů je větší výhřevnost, menší tlak par a vysoké oktanové číslo. Vysoké oktanové číslo éterů umožňuje snížení obsahu aromátů v palivu. Étery se lépe mísí s benzinem než alkoholy a jejich směs je stabilní. Étery obsažené v benzínu umožňují dokonalejší spalování paliva a přispívají tak ke snížení emisí uhlovodíků a CO [22, 23].

1.10.1 Srovnání MTBE a ETBE

ETBE má o něco vyšší oktanové číslo než MTBE. Také disponuje vyšším bodem varu a nižším tlakem par, což je důležité pro limity na těkavost automobilových benzinů. Z důvodu menší rozpustnosti ETBE ve vodě oproti MTBE, se ETBE rychleji biologicky rozkládá. Negativní stránku ETBE tvoří vyšší cena bioetanolu oproti metanolu, který je vstupní surovinou pro jeho výrobu. Vyšší obsah vody a dusíkatých látek v etanolu oproti metanolu, může být příčinou rychlejšího stárnutí katalyzátoru. Výtěžek z výroby ETBE je oproti výtěžku MTBE větší. Přidávání ETBE do benzínu je technicky vhodnější variantou využití bioetanolu. Množství 15 obj.% ETBE povolené normou obsažené v benzínu je bezproblémové a nepotřebuje žádné úpravy motoru. Výhodou je také možnost dlouhodobého skladování [23].

1.11 Bioplyn

Bioplyn je složen ze směsi metanu a oxidu uhličitého, obsahující v malém množství vodík, sulfan a dusík. Směs je produkována anaerobní metanovou fragmentací organických látek. Bioplyn dále obsahuje určité množství vody a stopovým množstvím může být zastoupen i amoniak a mastné kyseliny. Obsah metanu v bioplynu je 65-85 % a závisí na něm jeho výhřevnost. Hlavní surovinu pro výrobu bioplynu zastupuje biomasa, která je produkována zemědělstvím. Zdrojem biomasy jsou odpady z živočišné a rostlinné výroby, odpady z údržby zeleně a kaly z čistíren odpadních vod [23, 24].

Výroba bioplynu je prováděna dvěma způsoby. V prvním je bioplyn vyráběn fermentací zbytkové biomasy v bioreaktorech za přítomnosti vody. Druhý způsob produkce bioplynu je ve skládce tuhých odpadů. Vyrobený bioplyn je poté potřeba vyčistit na kvalitu zemního plynu. Kvalita bioplynu pro pohonné hmoty je dosažena odstraněním vody, oxidu uhličitého, sulfanu, vyšších uhlovodíků, organokřemičitých sloučenin, kyslíku a dusíku. Následnou kompresí na tlak 250-300 barů jej lze rychle čerpat a přímo plnit do vozidla. Náklady na kompresi a samotné čištění výrazně zvyšují výrobní náklady a tím i prodejní cenu [23].

Výhoda bioplynu spočívá v nižších emisích. Nevýhodou je nestabilní produkce plynu, jejíž anaerobní fermentační procesy fungují ideálně při teplotě 40 °C. V zimním období je část vyrobeného bioplynu využita na vyhřívání fermentoru [8].

2 MAZÁNÍ MOTORU

Mazání motoru je rozhodující faktor, který ovlivňuje životnost spalovacích motorů a plní důležitou úlohu při detekci jejich chodu. Z tohoto důvodu je významné hodnocení stavu motorového oleje. Olej vytváří na povrchu třecích dvojic tenký olejový film. Tím je docíleno mazání a je zabráněno přímému styku ploch. Snižuje se tak tření a opotřebení součástí [25].

Dalšími funkcemi oleje jsou [25]:

- ochrana proti účinkům tepla, tlaku, koroze a oxidace,
- chlazení motoru odvodem tepla vznikajícího při jeho chodu,
- utěsnění prostoru mezi pístními kroužky a stěnou válce,
- čištění vnitřku motoru odstraňováním produktů termooxidační reakce mezi olejem a palivem a zabránění shromažďování úsad, kalů a karbonu.

2.1 Motorový olej

Olej zajišťuje nepřetržité a intenzivní mazání třecích ploch motoru a tím tak zabraňuje vzniku suchého tření. Suché tření je nežádoucí z důvodu možného zadírání a znehodnocování třecích ploch. Olej může plnit i další funkce jako například chlazení, utěsňování, udržování čistoty motoru, ochrana proti korozi, přenos sil. Dobré mazání ovlivňuje spolehlivost motoru. U dnešních automobilů je paralelním způsobem mazání přiváděn olej hlavním mazacím kanálem a rozváděn do ložisek klikového hřídele. Olej vytváří pevný mazací film z důvodu co nejmenšího tření a následného opotřebení pohyblivých součástí mechanismu. Požadovaný mazací film je potřeba vytvořit během normálních provozních teplot i rychle po spuštění studeného motoru. Při spuštění studeného motoru dochází k meznímu mazání, které způsobuje několikanásobně větší opotřebení pohyblivých součástí než při normálních pracovních teplotách. Olej slouží také pro regulaci teploty. Olej absorbuje teplo v místech jeho tvorby a odvádí ho tepelným výměníkem nebo ho přirozeně rozptyluje. Pokrytím povrchu součástí ochraňuje olej proti korozi. Spalováním paliva vznikají kyselé zplodiny, které mohou způsobovat korozi a olej tyto zplodiny musí být schopen neutralizovat. Složení oleje nesmí ovlivňovat katalyzátor a nesmí napadat těsnící a nekovové materiály [25].

Důležitým požadavkem na olej je jeho čistící funkce tedy detergentní vlastnosti, které ovlivňují čistotu stroje a jeho dlouhodobou životnost. Zabráněním vzniku kalů se docílí stejnoměrným rozptýlením nečistot obsažených v oleji, což je popis disperzních vlastností oleje. Vzniklé kaly musí být na takové úrovni, aby nezhoršovaly výkonové parametry [25].

Po vyčerpání detergentně-disperzních látek musí následovat výměna oleje. Olej pomáhá tlumit hluk a vibrace, což je důležité z hlediska bezpečnosti, ekologie a zdravotně-hygienického. Z důvodu zabránění ztrátám olejové náplně, musí mít olej co nejmenší odparnost [25].

2.2 Možnost průniku paliva do motorového oleje

Kontaminace oleje nespáleným palivem je dost rozšířený problém. Většina výfukových plynů je společně s nespáleným palivem odváděna výfukovým systémem. Nespálené palivo obsažené ve výfukových plynech vzniká v důsledku spalování těžších podílů paliva, to se poté v malém množství dostává kolem pístních kroužků do klikové skříně, kde je v kontaktu s motorovým olejem. Netěsnosti pístních kroužků mají tedy také velký vliv na degradaci a životnost oleje. Vliv na množství paliva, které se kondenzací par dostane do oleje, má také teplota oleje v prostoru klikové hřídeli. Kondenzace par paliva nastává více u studených motorů než u motorů zahřátých na provozní teplotu. Palivo přítomné v oleji ředí olej a snižuje tím tak jeho viskozitu a mazací schopnosti. Nízká viskozita oleje způsobuje tenký mazací film, jenž má malou únosnost. S rostoucím obsahem paliva v oleji klesá viskozita a roste opotřebení motoru. U osobních automobilů se zážehovým motorem může takto proniknout do oleje 1-2 % paliva. Zážehové motory s přímým vstřikováním se s tímto problémem potýkají méně, protože většina spalovacího prostoru je vyplněna vzduchem a jen v blízkosti zapalovací svíčky se nachází bohatá směs, kterou lze velmi dobře zapálit. Z tohoto důvodu proniká méně paliva do motorového oleje [26, 27].

Většina výrobců motorů uvádí maximální přípustné množství paliva v oleji, které je přibližně 4 %. Překročení maximálního přípustného množství paliva většinou znamená poruchu na motoru. Mohou být zakarbonované vstřikovací trysky, jejichž vlivem poté dochází k nedokonalému rozptýlu paliva. Může se také jednat o špatnou funkci vstřikovacího čerpadla nebo defekt těsnících kroužků. Další ale méně častou příčinou může být nekvalitní palivo. Z důvodu špatného destilačního rozmezí, obsahuje palivo těžší látky, které nejsou v motoru dokonale spáleny [26, 27].

2.2.1 Stanovení paliva v motorovém oleji

Mezi hojně využívané metody stanovení paliva v motorovém oleji patří destilace. Další možností pro určení množství paliva v oleji je plynová chromatografie.

Tato analýza je však náročná na přístrojové vybavení a obsluhu chromatografu a z toho důvodu se v běžné praxi využívají jiné metody. Nejčastěji se jedná o stanovení bodu vzplanutí. Požadavkem na nový olej je vysoký bod vzplanutí v rozsahu hodnot 230-240 °C, a tedy nízká odpornost oleje. Palivo přítomné v oleji, poté snižuje jeho bod vzplanutí [26, 27].

Limitní teplota bodu vzplanutí u zážehových motorů je 140-150 °C. Mezi další možnosti sledování průniku paliva do oleje patří v současné době infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací (FTIR spektrometrie) a stanovení viskozity [26, 27]. Na změnu viskozity motorového oleje mají však vliv protichůdné jevy, a proto nelze na základě sledování její změny jednoznačně identifikovat palivo v olejové náplni.

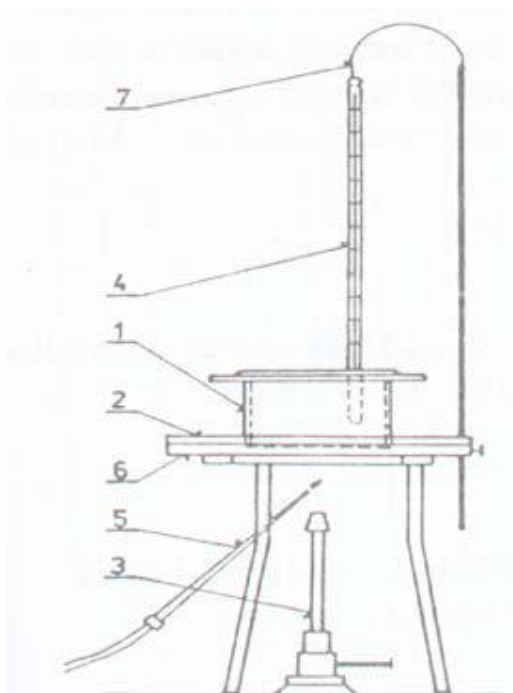
2.2.2 Bod vzplanutí

Zkouška na stanovení bodu vzplanutí v otevřeném kelímku podle Clevelanda se provádí u ropných produktů, které mají teplotu vzplanutí vyšší než 79 °C [25, 26].

Bod vzplanutí představuje teplotu, při které páry vzorku vznikající nad hladinou kapaliny, zahřívající se v předepsaném přístroji viz obrázek 2 a ve směsi se vzduchem po přiblížení zkušebního plamene vzplanou a opět zhasnou [25].

Bod vzplanutí je měřen v °C a vztahuje se na hodnotu tlaku 101,325 kPa. Principem zkoušky je zahřívání vzorku oleje v otevřeném kelímku podle Clevelanda. Přibližně 10 °C pod očekávanou teplotou se zkouší zkušebním plamenem zápalnost par paliva se vzduchem nad hladinou vzorku. Teplota bodu vzplanutí je určena poté co nad hladinou vzorku dojde ke vzplanutí těchto par [25, 26].

Na nový olej je kladen požadavek nízké odparnosti a s tím související vysoký bod vzplanutí v rozmezí teplot 230-240 °C. Snížení bodu vzplanutí dokazuje přítomnost paliva v oleji. Bodem vzplanutí je posuzován olej, zdali vyhovuje podmínkám provozní bezpečnosti. Pro oleje zážehových motorů je kritickou hodnotou bod vzplanutí 140-150 °C. Vyhodnocení bodu vzplanutí pro zážehové motory se v praxi neprovádí. Této metody se využívá pro analýzu olejů ze vznětových motorů [25, 26].



Obrázek 2 Schéma zařízení pro stanovení bodu vzplanutí [25]

2.2.3 Přístroj Spectro FDM Q600 Fuel Sniffer

Přístroj Spectro FDM Q600 Fuel Sniffer představuje další možnost pro stanovení paliva v oleji. Přístroj, jenž je zachycen na obrázku 3, je moderní přenosný přístroj měřící koncentraci par uhlovodíků paliva, které jsou přítomny nad vzorkem. Přístroj je tedy možné použít v polních podmínkách i v laboratoři. Na vývoji přístroje se podílelo námořnictvo Spojených Států, které potřebovalo jednoduše a rychle stanovit ředění oleje palivem. Fuel Sniffer pro měření využívá zabudovaný SAW senzor (Surface Acoustic Wave), snímající povrchové akustické vlny. SAW senzor je složen z piezoelektrického substrátu, do něhož jsou integrovány elektrody. Senzor je potažen polymerem z důvodu zabránění možné kontaminace jeho povrchu výpary paliva. Uvnitř přístroje se nachází čerpadlo, které čerpá výpary přes SAW senzor, jenž změnou frekvence povrchové akustické vlny identifikuje absorbované uhlovodíky. Přístroj je možno kalibrovat jednobodovou kalibrací, protože SAW senzor poskytuje lineární odezvu na koncentraci par nad vzorkem. Fuel Sniffer umožňuje měřit až 10% koncentraci paliva v oleji [27, 28].



Obrázek 3 Přístroj Spectro FDM Q600 Fuel Sniffer [vlastní]

2.2.4 Plynová chromatografie

Na chromatografické koloně se rozdělí směs organických látek dle sorpčních sil. Ve srovnání se standardy jsou dané složky rozpoznány pomocí retenčních charakteristik [25].

Chromatografické metody jsou děleny dle separačního principu na [25]:

- adsorpční,
- rozdělovací,
- chemisorpční,
- metody založené na separačním procesu.

Dle uspořádání stacionární fáze [25]:

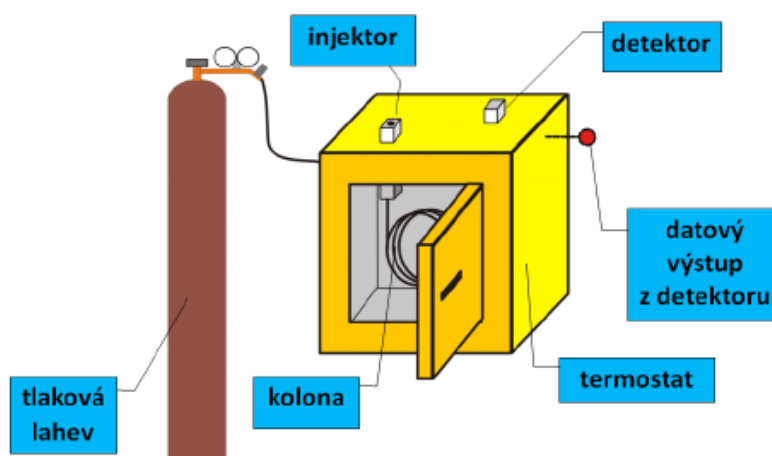
- sloupcová (kolonová) chromatografie: pracuje v uzavřeném systému,
- plošná chromatografie: pracuje v otevřeném systému.

Mobilní fázi v plynové chromatografii je plyn a látky jsou děleny plynným stavu. Kapalným nebo plynným vzorkem, který obsahuje dělené látky je vstříknut do vyhřívaného prostoru. Zde se vzorek okamžitě vypaří a nosným plynem je unášen do chromatografické kolony, která zaujímá své místo v termostatu. Termostat je vyhříván na teplotu blízkou střednímu bodu varu dělených látek. Na počátku kolony jsou dělené látky zachyceny

na stacionární fázi. Stacionární fáze selektivně působí na dílčí separované látky. Jejich vzájemným působením se rozdělují dílčí složky v koloně. Z kolony vystupují nejdříve látky, které se málo zadržují. Tyto látky mají nejkratší eluční čas. Déle vystupují z kolony látky, které jsou silně zadržovány. Některé látky mohou v koloně zůstat. Množství rozdělených složek, které jsou unášeny plynem z kolony, je zaznamenáváno detektorem jako funkce času nebo objemu proteklého nosného plynu [25].

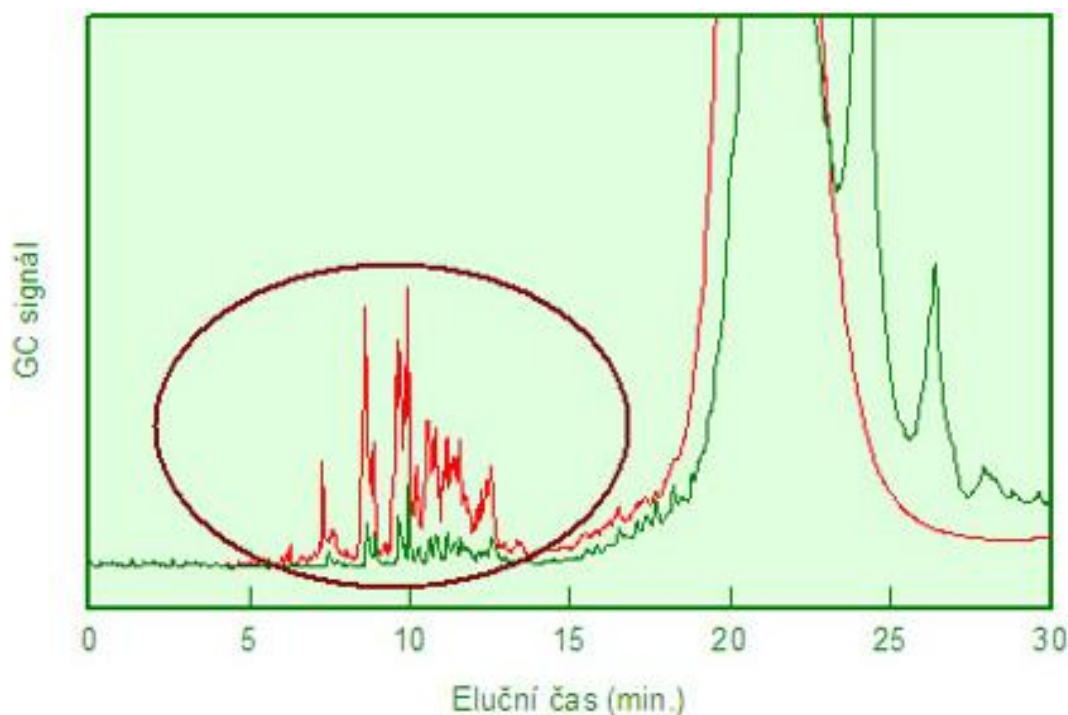
Hlavní části plynového chromatografu jsou zobrazeny na obrázku 4 a jsou jimi:

- chromatografická kolona,
- dávkovací zařízení,
- termostat,
- detektor (FID, katarometr, ECD).



Obrázek 4 Schéma chromatografu [vlastní]

Kvantitativní a kvalitativní vlastnosti vzorku jsou vyhodnocovány na základě retenčních charakteristik. Porovnáním a posouzením shody retenčních charakteristik dané složky se standardy jsou přiřazeny dané látky píku. Porovnáním ploch chromatografických píků určené komponenty a standardu známé koncentrace, je zjištěn obsah dané složky ve směsi. Vliv na kvalitu kvantitativní analýzy má hlavně příprava samotných vzorků. Dále její kvalitu ovlivňuje správná funkce přístroje, zpracování dat a správná volba kalibrační metody. Obrázek 5 zobrazuje signál, který je výsledkem analýzy plynového chromatografu. Vyznačený signál benzínu je dobře oddělen od signálu vlastního oleje a intenzita signálu benzínu je úměrná množství paliva [25, 26].



Obrázek 5 Signál paliva z plynového chromatografu [26]

2.2.5 FTIR spektrometrie

Infračervená spektrometrie měří absorpci infračerveného záření v rozsahu vlnových délek λ 0,78-1000 μm , odpovídající rozsahu vlnočtů $1/\lambda$ 12800-10 cm^{-1} . Tento rozsah je rozdělen na blízkou (13000-4000 cm^{-1}), střední (4000-200 cm^{-1}) a vzdálenou infračervenou oblast (200-10 cm^{-1}). Nejčastěji používanou oblastí je střední oblast. Infračervená spektrometrie funguje na principu absorpce infračerveného záření průchodem vzorku, při které dochází ke změnám energetických stavů molekuly závisících na změnách dipólového momentu molekuly. Výstupem tohoto měření je infračervené spektrum, jež je grafickým zobrazením závislosti energie vyjádřené v procentech transmitance nebo v jednotkách absorpce, na vlnové délce dopadajícího záření [25].

Transmitance (T) neboli propustnost je určena poměrem intenzity záření (I) prošlé vzorkem a intenzity záření (I_0), které vychází ze zdroje [25].

$$T = \frac{I}{I_0} \cdot 100 [\%]$$

Následující vztah popisuje absorbanci (A) [25]:

$$A = -\log \frac{I}{I_0}$$

Vyhledávací programy a digitalizované knihovny infračervených spekter pomáhají odhalit analyzovanou látku [25]. Metodou FTIR spektrometrie analyzoval Tesař ve své diplomové práci [31] připravené vzorky oleje s motorovou naftou v rozsahu 0 až 10 %. FTIR spektrometrií ve spojení se softwarem TQ Analyst vytvořil a testoval kalibrační postup pro stanovení nafty v motorovém oleji za použití regresní metody klasických nejmenších čtverců (CLS) a metody částečných nejmenších čtverců (PLS). Nejlépe se osvědčila metoda PLS. Korelačním koeficientem 1,00000 a chyba kalibrace 0,0049 dokládá správnost zvoleného kalibračního postupu [31].

3 PRAKTICKÁ ČÁST

V praktické části bakalářské práce bylo provedeno experimentální měření koncentrace benzínu Natural 95 a paliva E85 v motorovém oleji specifikace 15W-40 přístrojem Spectro FDM Q600 Fuel Sniffer a ověření vlivu průniku těchto paliv do oleje na jeho bod vzplanutí.

3.1 Modelové vzorky

Měření s přístrojem Fuel Sniffer FDM Q600 a měření bodu vzplanutí předcházela příprava modelových vzorků. Pro přípravu modelových vzorků byl použit minerální olej Econom 154 specifikace 15W-40 vyrobený firmou Valar, benzín Natural 95 a palivo E85. Použitý typ oleje je vhodný pro starší i některé novější naftové a benzínové motory osobních a nákladních automobilů.

Vzorky byly připraveny v závislosti na měřicím rozsahu přístroje, které udává výrobce Spectro FDM Q600 Fuel Sniffer. Připraveny byly dvě sady standardizovaných vzorků. První řada vzorků obsahovala olej Econom 154 15W-40 a palivo E85. Druhá řada vzorků byla připravena z identického oleje a Naturalu 95. Rozsah koncentrací obou paliv v oleji ve modelových vzorcích byl 0,5-10 % hm. Koncentrace 10 % paliva v oleji je maximální koncentrací, kterou je přístroj Fuel Sniffer schopen změřit. Vážení pro účely přípravy modelových vzorků bylo realizováno na laboratorní váze Denver Instrument SI-2002, vážící s přesností na 0,01g. Vzorky byly navažovány do zásobních lahví o objemu 250 ml. S ohledem na správné měření, které vyžaduje přístroj Fuel Sniffer, musela být láhev naplněna do $\frac{3}{4}$ jejího objemu. V případě zásobní láhve s objemem 250 ml se jednalo o naplnění 187,5 ml jejího objemu. Tato podmínka zabraňovala možnému znečištění a poškození senzoru přístroje Fuel Sniffer měřeným vzorkem. Připravené vzorky byly promíchány a ponechány otevřené 4 hodiny k ustálení, aby odpovídaly skutečnému vzorku motorového oleje. Na obrázku 6 jsou zobrazeny připravené modelové vzorky oleje s palivem E85 po čtyřhodinovém ustálení.



Obrázek 6 Modelové vzorky oleje s palivem E85 [vlastní]

Na této řadě vzorků byla zřetelně vidět kontaminace oleje palivem E85, a to zhruba od 5 % paliva v oleji. Od této koncentrace se palivo jasně začalo oddělovat od oleje v podobě žlutobílého zákalu. Zakalení mohl způsobit bioetanol obsažený v palivu E85. Vzorky oleje s benzínem Natural 95 nevykazovaly na pohled žádnou výraznou změnu zbarvení.

3.1.1 Stanovení koncentrace paliva přístrojem Spectro FDM Q600 Fuel Sniffer

Princip měření a popis přístroje je uveden v kapitole 2.2.3. Pro měření byl použit přístroj zobrazený na obrázku 3, jenž je produktem firmy Spectro INC. Přístroj Fuel Sniffer umožňuje další způsob stanovení koncentrace paliva v oleji. Výslednou koncentraci přístroj zobrazuje v procentech.

3.1.2 Postup měření

Samotnému měření předcházelo zapnutí a zahřátí přístroje minimálně po dobu 15 minut kvůli jeho stabilizaci. Během stabilizace přístroje byla seřizena plošina pro umístění vzorku z důvodu správné výšce plošiny s umístěnou lahví a správného uzamčení lahve při měření. Posledním krokem před měřením byla kalibrace přístroje standardem obsahující 5,0 % hmotnosti E85 v motorovém oleji. Pro měření vzorků obsahujících benzín, byl přístroj kalibrován standardem obsahující 5,0 % hmotnosti Naturalu 95 v motorovém oleji.

V případě použití kalibračního standardu, který by měl jinou koncentraci než požadovaných 5,0 % by došlo k nadhodnocování či podhodnocování naměřených dat, protože přístroj neumožňuje nastavit jinou hodnotu. Přístrojem žádaný kalibrační bod je střední hodnota dynamického rozsahu. Vzorky byly umístěny na plošinu pod SAW senzor. Posunutím páky přístroje bylo zajištěno upnutí a utěsnění lahvičky se vzorkem. Výsledek měření zobrazoval přístroj v procentech paliva s přesností na 0,1 %.

V případě měření vzorků oleje s Naturalem 95 zanechávaly nasávané páry kapalnou stopu na utěšňovacím mechanismu. Po každém měření vzorku musel být tento mechanismus očištěn, aby se zabránilo ovlivňování měření následného vzorku. Po každém měření vzorku bylo také provedeno měření naprázdno, a to z důvodu kontroly vyčištění senzoru přístroje od zbytkových par. Měření koncentrací obou řad vzorků bylo provedeno třikrát a ve vyhodnocení koncentrace paliva v oleji byla uvedena jejich průměrná hodnota.

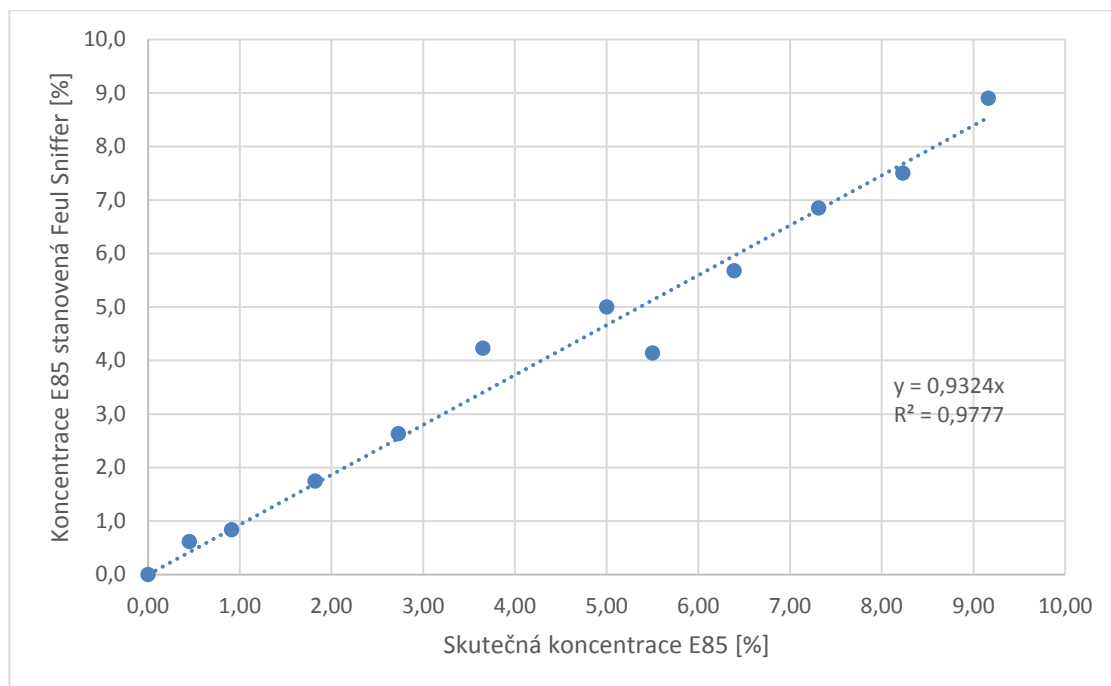
3.1.3 Vyhodnocení

V tabulce 5 jsou uvedeny skutečné hodnoty koncentrací E85 v oleji modelových vzorků a dále koncentrace naměřené přístrojem Fuel Sniffer, kde jednotlivé výsledky jsou průměrem třech opakovaných měření. Na obrázku 7 je vyobrazena závislost hodnot získaných přístrojem Fuel Sniffer v závislosti na skutečných koncentracích paliva E85 v oleji modelových vzorků.

Tabulka 5 Skutečná koncentrace a průměrná koncentrace E85 v oleji naměřená přístrojem Fuel Sniffer [vlastní]

Skutečná koncentrace [%]	Koncentrace naměřená Fuel Sniffer [%]
0,00	0,0
0,45	0,6
0,91	0,8
1,82	1,8
2,73	2,6
3,65	4,2
5,00	5,0
5,50	4,1
6,39	5,7
7,31	6,9
8,23	7,5
9,16	8,9

Z obrázku 7 je patrné, že mezi naměřenými hodnotami obsahu paliva E85 v oleji stanovenými přístrojem Fuel Sniffer a hodnotami skutečnými existuje lineární závislost, kterou lze vyjádřit rovnicí $y=0,9324x$ s korelačním koeficientem $R=0,98$. Závislost s korelačním koeficientem 0,95-0,99 se považuje za velmi silnou. Závislost s korelačním koeficientem 0,80-0,94 je považována za dost silnou a korelační koeficient v rozmezí 0,50-0,79 poukazuje na středně silnou závislost. Je-li hodnota korelačního koeficientu nižší než 0,50 je tato závislost považována za bezvýznamnou [32].



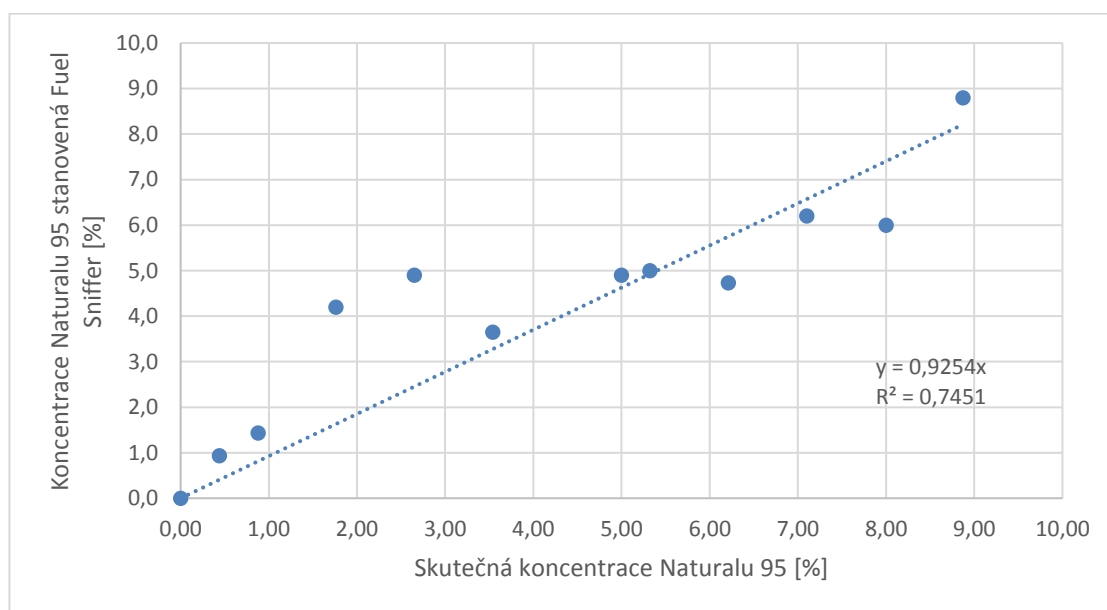
Obrázek 7 Graf závislosti naměřených koncentrací přístrojem Fuel Sniffer a skutečných koncentrací E85 v oleji [vlastní]

V tabulce 6 jsou uvedeny skutečné hodnoty koncentrací paliva Natural 95 v oleji modelových vzorků a dále koncentrace naměřené přístrojem Fuel Sniffer, kde jednotlivé výsledky jsou průměrem třech opakovaných měření. Na obrázku 8 je graf, vyobrazující závislost hodnot získaných přístrojem Fuel Sniffer v závislosti na skutečných koncentracích Naturalu 95 v oleji modelových vzorků.

Tabulka 6 Skutečná koncentrace a průměrná koncentrace Naturalu 95 v oleji naměřená přístrojem Fuel Sniffer [vlastní]

Skutečná koncentrace [%]	Koncentrace naměřená Fuel Sniffer [%]
0,00	0,0
0,44	0,9
0,88	1,4
1,76	4,2
2,65	4,9
3,54	3,7
5,00	4,9
5,32	5,0
6,21	4,7
7,10	6,2
8,00	6,0
8,87	8,8

Z obrázku 8 je patrné, že mezi naměřenými hodnotami obsahu paliva Natural 95 v oleji stanovenými přístrojem Fuel Sniffer a hodnotami skutečnými neexistuje tak těsná závislost jako to bylo v případě stanovení paliva E85 v oleji. Body byla rovněž proložena přímkou s rovnicí $y=0,9254x$, kde po vyjádření korelačního koeficientu $R=0,86$ se jedná o ještě dosti významnou závislost. Naměřené hodnoty koncentrací Natural 95 v oleji se v některých případech výrazně liší. Rozdíl skutečné koncentrace Naturalu 95 v oleji a koncentrace přístrojem Fuel Sniffer činí až +2,44 % hm.



Obrázek 8 Graf závislosti naměřených koncentrací přístrojem Fuel Sniffer a skutečných koncentrací Naturalu 95 v oleji [vlastní]

Z naměřených výsledků vyplývá, že přístroj Fuel Sniffer není vhodné použít pro stanovení koncentrace automobilového benzínu Natural 95 v oleji.

3.1.4 Validace metody

Na základě výsledků měření lze konstatovat, že měření s přístrojem Spectro FDM Q600 Fuel Sniffer je velmi jednoduché a rychlé. Na přesnost měření má vliv pečlivá příprava kalibračního vzorku, která by měla být 5,0 % či se co nejvíce blížit této hodnotě. Dále je důležité před každým měřením provést kontrolu stavu senzoru měřením naprázdno.

Níže je uvedena míra správnosti měření koncentrace paliva v oleji přístrojem Spectro FDM Q600 Fuel Sniffer. Míra správnosti se určuje vícenásobnou analýzou (min. 5krát) certifikovaných referenčních vzorků, případně vzorků s ověřenou hodnotou sledovaných složek a vhodnou maticí, která pokrývá celý měřený rozsah minimálně v třech úrovních [33].

Vzorec pro určení míry správnosti měření [33]:

$$|\bar{x} - x_0| \leq 3 \cdot s_0$$

Míra správnosti měření na přístroji Spectro FDM Q600 Fuel Sniffer byla vypočítána pro standardy s koncentrací E85 v motorovém oleji 0,45; 3,65 a 9,16 % hm. (viz tabulka 7) při pětinasobném opakování pro každý standard. V případě ověření míry správnosti měření koncentrace paliva Natural 95 v oleji se vycházelo se standardů o koncentraci 0,44; 3,54 a 8,87 % hm. (viz tabulka 8).

Správností metody se rozumí, že při dostatečném opakování měření bude průměr korespondovat se skutečností, i když některá z jednotlivých měření mohou být odlehlá [27]. Přesnost měření charakterizuje rozptyl výsledků a podle podmínek stanovení se dělí na opakovatelnost a reprodukovatelnost.

V níže uvedených tabulkách 7 a 8 je popsána opakovatelnost měření, tj. schopnost poskytovat opakovaně vzájemně velmi blízké hodnoty koncentrace paliva E85 a Natural 95 v motorovém oleji stanovené přístrojem Fuel Sniffer jedním pracovníkem v krátkém čase. Opakovatelnost byla počítána jako směrodatná odchylka opakovatelnosti (výběrová směrodatná odchylka) pěti paralelních stanovení koncentrace paliva u třech vzorků (stejných jako v případě určení míry správnosti), které pokrývají celý koncentrační rozsah. Pro názornější vyjádření přesnosti byla vypočítána také RSD (relativní směrodatná odchylka opakovatelnosti) viz tabulka 7 a 8.

Výsledky pro stanovení paliva E85 v oleji:

Tabulka 7 Ověření míry správnosti a přesnosti opakovatelnosti stanovení koncentrace paliva E85 v motorovém oleji přístrojem Fuel Sniffer [vlastní]

veličina	1. standard	5. standard	11. standard
x_0	0,45	3,65	9,16
\bar{x}	0,6	4,2	8,9
s_0	0,50	1,68	0,85
$3s_0$	1,50	5,04	2,55
RSD [%]	82,26	39,92	9,53

x_0 : hodnota koncentrace modelového vzorku, \bar{x} : průměrná hodnota z naměřených hodnot přístrojem Fuel Sniffer, s_0 : výběrová směrodatná odchylka, RSD: relativní směrodatná odchylka opakovatelnosti

Výpočet:

$$1. \text{ standard: } /0.6 - 0.45/ \leq 3. 0,50$$

$$0,15 \leq 1,50$$

$$5. \text{ standard: } /4,2 - 3,65/ \leq 3.1,68$$

$$0,55 \leq 5,04$$

$$11. \text{ standard: } /8,9 - 9.16/ \leq 3. 0,85$$

$$0,26 \leq 2,55$$

Z výše uvedeného výpočtu vyplývá, že podmínka správnosti je splněná, tudíž metoda není zatížená systematickou chybou. Jako přesnou lze označit takovou metodu, která je zatížena jen malou směrodatnou odchylkou měření. Z tabulky 7 vyplývá, že přesnost metody z pohledu opakovatelnosti není uspokojivá, protože relativní směrodatná odchylka se pohybuje od 9,53 % v oblasti stanovení vyšších koncentrací až do 82,26 % v oblasti stanovení nízkých koncentrací paliva E 85 v motorovém oleji.

Výsledky pro stanovení Naturalu 95 v oleji:

Tabulka 8 Ověření míry správnosti a přesnosti opakovatelnosti stanovení koncentrace Naturalu 95 v motorovém oleji přístrojem Fuel Sniffer [vlastní]

veličina	1. standard	5. standard	11. standard
x_0	0,44	3,54	8,87
\bar{x}	0,9	3,7	8,8
s_0	0,16	1,03	0,44
$3s_0$	0,45	3,09	1,32
RSD [%]	16,66	27,84	5,00

x_0 : hodnota koncentrace modelového vzorku, \bar{x} : průměrná hodnota z naměřených hodnot přístrojem Fuel Sniffer, s_0 : výběrová směrodatná odchylka, RSD: relativní směrodatná odchylka opakovatelnosti

Výpočet:

$$1. \text{ standard: } /0.9 - 0.44/ \leq 3. 0,16$$

$$0,46 \leq 0,48$$

$$5. \text{ standard: } /3,7 - 3,54/ \leq 3. 1,03$$

$$0,16 \leq 3,09$$

$$11. \text{ standard: } /8,8 - 8,87/ \leq 3. 0,44$$

$$0,07 \leq 1,32$$

Na základě výpočtů uvedených výše vyplývá, že podmínka správnosti je splněná; metoda není zatížená systematickou chybou. Z tabulky 8 vyplývá, že přesnost metody z pohledu opakovatelnosti je uspokojivá pouze v případě měření koncentrace kolem 9 %, kde je relativní chyba cca 5 %.

Porovnání výsledků měření

Možnost použití přístroje Fuel Sniffer pro stanovení průniku motorové nafty do oleje testoval ve své diplomové práci Tesař [31]. Získané výsledky mezi hodnotami nafty v oleji naměřenými tímto přístrojem a hodnotami skutečnými vykazovaly velmi silnou lineární závislost. V případě testování průniku paliva E85 v oleji, kde výsledky jsou uvedeny v této bakalářské práci, byla zjištěna velmi silná lineární závislost mezi naměřenými hodnotami přístrojem Fuel Sniffer a skutečnými hodnotami. V případě testování paliva Natural 95 byla senzorem zaznamenána pouze silná závislost naměřených hodnot na skutečných hodnotách. U některých testovaných vzorků se naměřená koncentrace Naturalu 95 v oleji přístrojem Fuel Sniffer výrazně lišila od skutečných koncentrací.

3.2 Stanovení bodu vzplanutí

Stanovení bodu vzplanutí bylo realizováno v otevřeném kelímku přístroje podle Clevelanda ČSN 65 6212. Přístroj zachycený na obrázku 9 je složen z kelímku s rukojetí, ohřívací desky, teploměru se stojanem a hořáku. Stanovení bodu vzplanutí bylo provedeno na vzorcích, které byly připraveny pro měření s přístrojem Spectro FDM Q600 Fuel Sniffer. Měření bodu vzplanutí bylo provedeno v laboratoři VVCD Dopravní fakulty Jana Pernera Univerzity Pardubice při 22 °C a standardní hodnotě atmosférického tlaku.



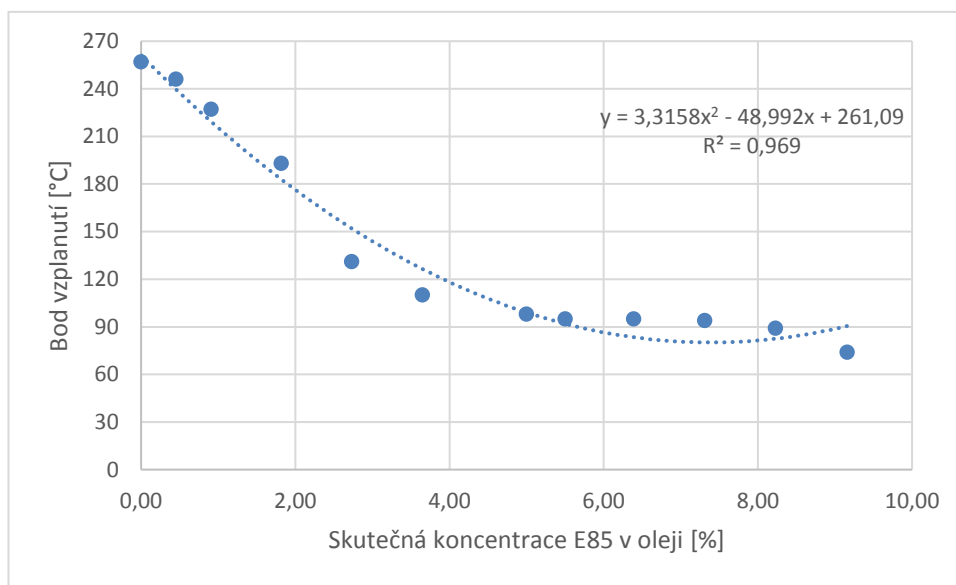
Obrázek 9 Přístroj podle Clevelanda [vlastní]

3.2.1 Postup měření

Kelímek přístroje byl naplněn vzorkem, jehož hladina sahala po rysku na vnitřní straně kelímku. Teploměr byl upevněn do stojanu, tak aby byl zhruba uprostřed kelímku a zároveň byl ve výšce 6 mm ode dne kelímku. Poté byl zapálen zkušební plamen, jehož průměr byl nastaven na 4 mm. Po zapnutí ohřívací desky byla teplota a rychlost zahřívání vzorku řízena reostatem tak, aby byl nárůst teploty v začátku o 15 °C/min. Dosažením teploty přibližně pod 50 °C předpokládaného bodu vzplanutí, byla snížena rychlost zahřívání tak, aby teplota rostla o 5 až 6 °C/min. Přibližně 10 °C pod očekávanou teplotou vzplanutí bylo započato zkoušení zápalnosti par paliva se vzduchem vytvořených nad hladinou vzorku zkušebním plamenem. Zkušební plamen byl veden rovnoměrně přes střed kelímku. Teplota vzplanutí byla odečtena z teploměru tehdy, když po přiblížení zkušebního plamene došlo ke vzplanutí par nad vzorkem. Po stanovení teploty vzplanutí byl vypnut přívod plynu do zkušebního plamene a byla vypnuta ohřívací deska. Kelímek byl odložen z topného místa na podložku ke zchladnutí. Vychladlý vzorek v kelímku byl poté vylit do připravené lahve a kelímek byl pečlivě umyt a zbaven přítomného vzorku. Bod vzplanutí byl proveden dvakrát pro každý vzorek z obou řad připravených vzorků. Tedy pro olej s benzínem a pro olej s E85.

3.2.2 Vyhodnocení

Bod vzplanutí byl stanoven dvakrát pro každý vzorek a z těchto hodnot byla vypočtena průměrná hodnota bodu vzplanutí daného vzorku. Tyto hodnoty bodu vzplanutí závisí na skutečných koncentracích Naturalu 95 nebo E85 v oleji. Obrázek 10 zobrazuje průběh bodu vzplanutí E85 v oleji.



Obrázek 10 Graf závislosti bodu vzplanutí na skutečných koncentracích E85 v oleji [vlastní]

Dvě vzájemně mísitelné kapaliny mohou vytvořit ideální nebo neideální směs. Čím větší je vzájemná odlišnost kapalin, tím větší je odlišnost chování směsi od ideálního modelu. Smícháním uhlovodíku a alkoholu, v tomto případě polárního oleje s palivem E85, vznikají mezi nimi velmi silné interakce z důvodu jejich rozdílné polarity. Stupeň interakce závisí na velikostech molekuly a je tím větší, čím větší je rozdíl molekul dvou látek. Palivo E85 obsahuje mimo převažujícího bioetanolu také nepochopitelně Natural 95 [34, 35].

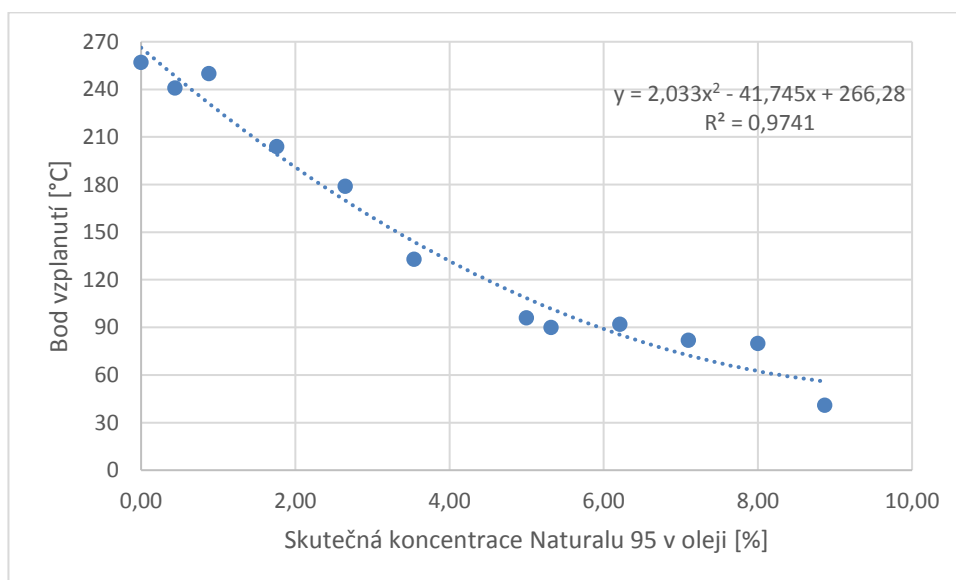
Bioetanol je polární a má malou molekulu, protože obsahuje dva uhlíky. Z tohoto důvodu není závislost bodu vzplanutí na koncentraci paliva E85 v oleji lineární, ale lze ji vyjádřit polynomem druhého stupně viz obrázek 10. Zároveň v tomto případě neplatí obecně udávané pravidlo, že motorový olej v zážehovém motoru by se měl měnit tehdy, když jeho bod vzplanutí dosahuje 140-150 °C, což odpovídá průniku benzínu do oleje v koncentraci 4-5 %.

Dosažením těchto hodnot koncentrací za x do rovnice křivky uvedené na obrázku 11, získáme bod vzplanutí v rozmezí 118-99 °C. Hodnoty bodu vzplanutí v závislosti na koncentraci E85 v oleji jsou uvedeny v tabulce 9.

Tabulka 9 Koncentrace E85 a teplota bodu vzplanutí [vlastní]

Koncentrace E85 [%]	0,00	0,45	0,91	1,82	2,73	3,65	5,00	5,50	6,39	7,31	8,23	9,16
Průměrná teplota bodu vzplanutí [°C]	257	246	227	193	131	110	98	95	95	94	89	74

Natural 95 obsahuje 5-12 uhlíků v molekule a je stejně jako motorový olej nepolární. Vzhledem k tomu, že se v současné době přidává do paliva Natural 95 až 10 % etanolu, který je polární a má malé molekuly, dochází k odpuzujícím interakcím mezi molekulami. Menší molekuly polárního bioetanolu jsou odpuzovány molekulami oleje i benzínu a z toho důvodu jsou tyto menší molekuly snadněji vypařovány. Tím se zvyšuje jejich podíl par nad hladinou vzorku a poté dochází ke snížení bodu vzplanutí [34, 35]. Tento bod vzplanutí je nižší než v případě stanovení bodu vzplanutí benzínu bez biokomponenty a z obrázku 11 je patrné, že ani průběh závislosti mezi sledovanými veličinami není lineární. V tomto případě by se měl motorový olej měnit při dosažení bodu vzplanutí v rozsahu 130-108 °C.



Obrázek 11 Graf závislosti bodu vzplanutí na skutečných koncentracích Naturalu 95 v oleji [vlastní]

V tabulce 10 jsou uvedeny teploty bodu vzplanutí v závislosti na skutečné koncentraci Naturalu 95 v oleji.

Tabulka 10 Koncentrace Naturalu 95 a teplota bodu vzplanutí [vlastní]

Koncentrace Naturalu 95 [%]	0,00	0,44	0,88	1,76	2,65	3,54	5,00	5,32	6,21	7,10	8,00	8,87
Teplota bodu vzplanutí [°C]	257	241	250	204	179	133	96	90	92	82	80	41

Z výsledků prezentovaných v této kapitole vyplývá, že pokud pronikne do motorového oleje palivo, které není výhradně pouze uhlovodíkového složení, tak dochází k různým typům molekulových interakcí, které mají dopad na snížení hodnoty bodu vzplanutí. Nelze potom vycházet z obecně platných doporučení uvedených v literatuře [36], že se má olej měnit při snížení bodu vzplanutí na hodnotu 140-150 °C. Zjištění vyplývající z této práce korespondují i s výsledky uvedenými v diplomové práci Tesaře [31] a v práci Věžníkové [34], kteří testovali závislost bodu vzplanutí na koncentraci čisté nafty v oleji a nafty s přídavkem MEŘO.

ZÁVĚR

Zavedením biopaliv do zážehových motorů, lze nahradit stávající fosilní paliva a snížit tak závislost na jejich spotřebě. Výhodou biopaliv je jejich produkce z obnovitelných zdrojů a možnost využití zemědělských přebytků. Spalováním biopaliv je možné také snížit emise.

Cílem bakalářské práce bylo otestovat možnost stanovení koncentrace paliva Natural 95 a E85 v motorovém oleji přístrojem Spectro FDM Q600 Fuel Sniffer. Získané výsledky byly konfrontovány s daty, které naměřil pro motorovou naftu v oleji s tímto přístrojem v diplomové práci Tesaře. Zároveň byl sledován vliv průniku těchto paliv do oleje na hodnotu bodu vzplanutí v otevřeném kelímku.

Měření přístrojem Spectro FDM Q600 Fuel Sniffer prokázalo velmi silnou lineární závislost mezi naměřenými koncentracemi paliva E85 v oleji 15W-40 a skutečnými hodnotami. V případě testování paliva Natural 95 v oleji tímto přístrojem byla zjištěna ještě dost silná závislost ($R=0,86$) mezi naměřenými hodnotami přístrojem a hodnotami skutečnými. V obou případech byla také ověřována správnost a přesnost tohoto přístroje. Z výsledků testování vyplynulo, že měření nebylo zatíženo systematickou chybou; tj. podmínka správnosti byla splněna. Při testování přesnosti opakovatelnosti měření byla zjištěna ve většině měření velká relativní chyba.

V případě ověřování vlivu průniku paliva E 85 a Natural 95 do motorového oleje na hodnotu jeho bodu vzplanutí, se došlo k výsledkům, že bioetanol má vzhledem ke své molekulové struktuře a polaritě významný vliv na snížení bodu vzplanutí. V těchto případech neplatí obecně v literatuře udávaná doporučení, že motorový olej by se měl měnit při snížení bodu vzplanutí na 140-150 °C, což odpovídá přibližně 4-5 % benzínu bez biokomponenty v motorovém oleji.

Výsledky prezentované v této bakalářské práci mají jak teoretický význam při studiu chování neideálních směsí provozních kapalin, tak praktický význam pro diagnostiku a údržbu dopravních prostředků.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] OPRŠAL, Zdeněk. Biopaliva z pohledu ochrany životního prostředí. *Listy cukrovarnické a řepařské* [online]. 2015, 131(12), 384-386 [cit. 2016-12-28]. Dostupné z: http://www.cukr-listy.cz/on_line/2015/PDF/384-386.pdf
- [2] HROMÁDKO, Jan. Moderní poznatky v oblasti využití bioetanolu. *Listy cukrovarnické a řepařské* [online]. 2014, 130(9-10), 323-327 [cit. 2017-03-16]. Dostupné z: http://www.cukr-listy.cz/on_line/2014/PDF/323-327.pdf
- [3] PRAŽÁK, Václav. *Sborník přednášek 22. ročníku konference REOTRIB 2016 Kvalita paliv a maziv: Fosilní motorová paliva a biopaliva Legislativní změny a jejich dopady*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2016. ISBN 978-80-7080-962-4.
- [4] POSPÍŠIL, Milan, Gustav ŠEBOR, Pavel ŠIMÁČEK a Zlata MUŽÍKOVÁ. Nové trendy výroby biopaliv a jejich využití v dopravě. *Chemické listy* [online]. 2012, (106), 953-960 [cit. 2016-12-30]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_10_953-960.pdf
- [5] HROMÁDKO, Jan, Jiří HROMÁDKO, Petr MILLER, Vladimír HÖNIG a Martin CINDR. Technologie výroby biopaliv druhé generace. *Chemické listy* [online]. 2010, 104, 784-790 [cit. 2017-03-24]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_08_784-790.pdf
- [6] PRAŽÁK, Václav. *Sborník přednášek 21. ročníku konference REOTRIB 2015 Kvalita paliv a maziv: Fosilní motorová paliva a biopaliva*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2015. ISBN 978-80-7080-921-1.
- [7] Biopaliva třetí generace. *Ropa* [online]. 2012 [cit. 2017-05-06]. Dostupné z: <http://www.ropa.cz/zpravy/biopaliva-treti-generace/>
- [8] VLK, František. *Alternativní pohony motorových vozidel*. Brno: Vlk, 2004. ISBN 80-239-1602-5.
- [9] VLK, František. *Paliva a maziva motorových vozidel*. 1. Brno: Vlk, 2006. ISBN 80-239-6461-5.
- [10] KUMBÁR, Vojtěch, Adam POLCAR a Jiří VOTAVA. Fyzikální a mechanické vlastnosti směsí bioetanolu a benzínu. *Listy cukrovarnické řepařské* [online]. 2015, 131(3), 112-116 [cit. 2016-12-28]. Dostupné z: http://www.cukr-listy.cz/on_line/2015/PDF/112-116.pdf
- [11] HROMÁDKO, Jan, Jiří HROMÁDKO, Petr MILLER, Vladimír HÖNIG a Pavel ŠTĚRBA. Výroba bioetanolu. *Listy cukrovarnické a řepařské* [online]. 2010, 126(7-8), 267-271 [cit. 2017-03-28]. Dostupné z: http://www.cukr-listy.cz/on_line/2010/PDF/267-271.PDF

- [12] POLCAR, Adam, Vojtěch KUMBÁR, Jiří ČUPERA a Jiří VOTAVA. Využití lihu jako paliva pro osobní automobily. *Listy cukrovarnické a řepařské* [online]. 2015, 131(5-6), 203-206 [cit. 2017-03-14]. Dostupné z: http://www.cukr-listy.cz/on_line/2015/PDF/203-206.pdf
- [13] SCHOLTZ, Vladimír. Zajímavá alternativa produkce bioetanolu z okřehku. *Listy cukrovarnické a řepařské* [online]. 2010, 126(11), 370 [cit. 2017-03-10]. Dostupné z: http://www.cukr-listy.cz/on_line/2010/PDF/370.PDF
- [14] *Uplatnění motorových biopaliv v dopravě v ČR* [online]. 2006 [cit. 2016-12-28]. Dostupné z: <http://www.enviweb.cz/clanek/zemedelstvi/60263/uplatneni-motorovych-biopaliv-v-doprave-v-cr>
- [15] HROMÁDKO, Jan, Jiří HROMÁDKO, Petr MILER, Vladimír HÖNIG a Pavel ŠTĚRBA. Využití bioethanolu jako paliva ve spalovacích motorech. *Chemické listy* [online]. 2011, 105(2), 122-128 [cit. 2016-12-28]. Dostupné z: http://w.chemicke-listy.cz/docs/full/2011_02_122-128.pdf
- [16] BA 95 Natural. *Unipetrol* [online]. [cit. 2017-04-23]. Dostupné z: <http://www.unipetrol.cz/cs/NabidkaProduktu/RafinerskeProdukty/Motorov aPaliva/Stranky/BA-95-Natural.aspx>
- [17] MILER, Petr, Jan HROMÁDKO, Jiří HROMÁDKO, Vladimír HÖNIG a Michal SCHWARZKOPF. Zhodnocení ekologického potenciálu paliva E85. *Listy cukrovarnické a řepařské* [online]. 2009, 125(5-6), 180-184 [cit. 2017-03-15]. Dostupné z: http://www.cukr-listy.cz/on_line/2009/pdf/180-184.PDF
- [18] Vše o Ethanolu E85. *Flexicar* [online]. [cit. 2017-05-29]. Dostupné z: <http://www.flexcar.cz/vse-o-ethanolu-e85>
- [19] E10 – nový druh paliva i v České republice? *Biopalivafrci* [online]. 2017 [cit. 2017-05-31]. Dostupné z: <http://biopalivafrci.cz/clanky/e10---novy-druh-paliva-i-v-ceske-republice/>
- [20] *Butanol jako motorové palivo* [online]. 2012 [cit. 2016-12-30]. Dostupné z: <http://www.enviweb.cz/clanek/ekoauto/92143/butanol-jako-motorove-palivo>
- [21] HÖNIG, Vladimír, Martin KOTEK, Matyáš ORSÁK a Jan HROMÁDKO. Využití biobutanolu v zážehových motorech. *Listy cukrovarnické a řepařské* [online]. 2015, 131(9-10) [cit. 2017-01-09]. Dostupné z: http://www.cukr-listy.cz/on_line/2015/PDF/311-315.pdf
- [22] PASTOREK, Zdeněk, Jaroslav KÁRA a Petr JEVIČ. *Biomasa: obnovitelný zdroj energie*. Praha: FCC Public, 2004. ISBN 80-86534-06-5.

- [23] ŠEBOR, Gustav, Milan POSPÍŠIL a Jan ŽÁKOVEC. *Technicko-ekonomická analýza vhodných alternativních paliv v dopravě* [online]. 2006 [cit. 2017-02-18]. Dostupné z: http://biom.cz/upload/6e01d6d4c4835ec93cda508772f3bf6e/technickoekonomicka_analyza_vhodnych_alternativnich_paliv_v_doprave.pdf
- [24] ŽÍDEK, Michal. *Energie z biomasy* [online]. 2003, 133-136 [cit. 2017-02-18]. Dostupné z: http://biom.cz/upload/6e01d6d4c4835ec93cda508772f3bf6e/alternativni_v_yuziti_bioplynu.pdf
- [25] SEJKOROVÁ, M. *Metody tribotechnické diagnostiky*. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Univerzita Pardubice, 2013. ISBN 978-80-248-3280-7. Dostupné z: http://www.vvvd.cz/doc/cms_library/metody-tribotechnicke-diagnostiky-398.pdf
- [26] Vlastnosti motorových olejů-Palivo v oleji. *Oleje* [online]. Praha: Černý [cit. 2017-05-31]. Dostupné z: <https://www.oleje.cz/clanek/Vlastnosti-motorovych-oleju---Palivo-v-oleji>
- [27] SEJKOROVÁ, Marie, Ivana HURTOVÁ a Martin TESAŘ. *Sborník přednášek 22. ročníku konference REOTRIB 2016 Kvalita paliv a maziv: Stanovení množství paliva v motorovém oleji přístrojem Fuel Dilution Meter*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2016. ISBN 978-80-7080-962-4
- [28] *SpectroFDM Q600 Fuel Dilution Meter (Fuel Sniffer)* [online]. [cit. 2017-04-13]. Dostupné z: <http://www.spectro.cz/store/spectro-fdm-q600.pdf>
- [29] *Viskozita automobilových motorových olejů* [online]. [cit. 2017-02-18]. Dostupné z: <https://www.oleje.cz/clanek/Viskozita-automobilovych-motorovych-oleju>
- [30] ČERNÝ, Jaroslav. Vlastnosti motorových olejů. *Autoexpert* [online]. 2006, 11(3), 36-37 [cit. 2017-03-22]. Dostupné z: http://www.znalec.tym.cz/03_visk.pdf
- [31] TESAŘ, Martin. *Palivo v olejové náplni*. Pardubice, 2016. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Doprávní fakulta Jana Pernera
- [32] SEJKOROVÁ, MARIE. Stanovení čísla celkové alkality motorového oleje metodou FTIR spektrometrie. *Chem. Listy*, 2013, 107: 643-647.
- [33] MIHALČOVÁ, J., RIMÁR, M. Validácia v tribotechnickej praxi. In: *Sborník přednášek 18. ročníku konference Reotrib 2012 – Kvalita paliv a maziv*. VŠCHT Praha. Praha, 2012. s. 102-108. ISBN: 978-80-7080-812-2
- [34] VĚŽNÍKOVÁ, Hana. Vliv přídavku MEŘO na požárně-technické charakteristiky motorové nafty. In: *Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské - Technické univerzity Ostrava. Řada bezpečnostní inženýrství* [online]. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2010, s. 109-117 [cit. 2017-05-30]. ISSN 1801-1764. Dostupné z: <http://dspace.vsb.cz/bitstream/handle/10084/84559/fbi-2010-01-14.pdf?sequence=2>

- [35] VIDAL, M., W. J. ROGERS a M. S. MANNAN. Prediction of Minimum Flash Point Behaviour for Binary Mixtures. *Process safety and environmental protection* [online]. 2006, 84(1), 1-9 [cit. 2017-05-27].
- [36] GLOS, J. Possibilities of measuring contamination of engine oil. *Intelligent Technologies in Logistics and Mechatronics Systems, ITELMS 2015 - Proceedings of the 10th International Conference*, 2015, 145-148.