



VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE
Fakulta technologie ochrany prostředí

Ústav technologie ropy a petrochemie

Technicko – ekonomická analýza vhodných alternativních paliv v dopravě

1. část *(revidovaná)*

Vypracovali: Prof. Ing. Gustav Šebor, CSc.
Doc. Ing. Milan Pospíšil, CSc.
Ing. Jan Žároveň

Praha, červen 2006

Obsah*1. ČÁST*

1 Úvod.....	6
2 Význam využití alternativních paliv v dopravě a jejich definice.....	8
2.1 Literatura	15
3 Zdroje, výroba a vlastnosti alternativních paliv a problematika jejich využití v dopravě	16
3.1 Bionafta	16
3.1.1 Výroba bionafty.....	16
3.1.2 Zdroje pro výrobu bionafty v ČR.....	20
3.1.3 Fyzikálně – chemické vlastnosti bionafty (FAME)	22
3.1.4 Požadavky na kvalitu bionafty a směsných paliv pro pohon motorových vozidel	22
3.1.5 Způsoby distribuce bionafty	28
3.1.6 Podmínky pro použití bionafty v dopravě.....	29
3.2 Bioetanol	35
3.2.1 Způsoby výroby bioetanolu.....	35
3.2.1.1 Výroba bioetanolu fermentací cukrů.....	35
3.2.1.2 Rafinace a dehydratace bioetanolu.....	42
3.2.1.3 Základní ekonomické aspekty výroby bioetanolu.....	43
3.2.2 Výroba bio-ETBE	44
3.2.3 Zdroje pro výrobu bioetanolu.....	46
3.2.4 Fyzikálně-chemické vlastnosti bioetanolu a bio-ETBE	49
3.2.5 Požadavky na kvalitu bioetanolu a směsných paliv pro pohon motorových vozidel.....	50
3.2.6 Způsoby distribuce bioetanolu	53
3.2.7 Podmínky pro použití bioetanolu v dopravě	54
3.3 Syntetická motorová paliva na bázi technologií GTL/BTL	57
3.3.1 Pyrolýza biomasy	58
3.3.2 Hydrotermické zpracování biomasy.....	60
3.3.3 Výroba syntetické ropy a motorových paliv	62
3.3.3.1 Výroba syntézního plynu ze zemního plynu	62
3.3.3.2 Výroba syntézního plynu z biomasy	65
3.3.3.3 Výroba metanolu	67
3.3.3.4 Výroba MTBE.....	70
3.3.3.5 Výroba dimethyléru (DME)	70
3.3.3.6 Fischer - Tropschova syntéza.....	73
3.3.4 Porovnání fyzikálně – chemických vlastností syntetických paliv a klasických kapalných motorových paliv	77
3.4 LPG	79
3.4.1 Výroba LPG	79

3.4.1.1	Výroba LPG v rámci zpracování zemního plynu.....	79
3.4.1.2	Výroba LPG v ropné rafinérii	81
3.4.2	Zdroje LPG.....	82
3.4.3	Fyzikálně – chemické vlastnosti LPG.....	83
3.4.4	Požadavky na kvalitu LPG pro pohon motorových vozidel	86
3.4.5	Způsoby distribuce LPG.....	90
3.4.5.1	Přeprava LPG	90
3.4.5.2	Čerpací stanice LPG.....	91
3.4.6	Podmínky pro použití LPG v dopravě.....	93
3.4.6.1	Přestavba osobních a lehkých užitkových vozidel na alternativní LPG pohon	94
3.4.6.2	Přestavba nákladních vozidel a autobusů na alternativní LPG pohon	97
3.4.6.3	Podmínky provozu a přestaveb motorových vozidel na alternativní pohon LPG.....	99
3.4.6.4	Vliv LPG na motor a ostatní komponenty vozidel.....	100
3.5	Bioplyn.....	101
3.5.1	Výroba bioplynu.....	101
3.5.1.1	Definice bioplynu a suroviny pro jeho výrobu.....	101
3.5.1.2	Výroba surového bioplynu	102
3.5.1.3	Chemické složení surového bioplynu	106
3.5.1.4	Čištění surového bioplynu.....	109
3.5.2	Zdroje výroby bioplynu v ČR	111
3.5.2.1	Současný stav produkce bioplynu v ČR.....	111
3.5.2.2	Teoretický potenciál výroby bioplynu v ČR.....	112
3.5.3	Fyzikálně – chemické vlastnosti a kvalitativní parametry bioplynu	114
3.5.4	Způsoby distribuce bioplynu	115
3.5.5	Podmínky pro použití bioplynu v dopravě.....	116
3.6	Zemní plyn	116
3.6.1	Zásoby zemního plynu	116
3.6.2	Dálková přeprava zemního plynu	117
3.6.3	Zásobování Evropy zemním plynem.....	117
3.6.4	Zásobování České republiky zemním plynem	118
3.6.5	Zkapalněný zemní plyn	120
3.6.5.1	Zkapalňování, uskladňování, přeprava a distribuce LNG.....	120
3.6.5.2	Zkapalněný zemní plyn pro přímé dodávky koncovým spotřebitelům.....	121
3.6.5.3	Zásobování Evropy zkapalněným zemním plynem	124
3.6.5.4	Zásobování České republiky zkapalněným zemním plynem.....	124
3.6.6	Fyzikálně chemické vlastnosti zemního plynu.....	125
3.6.6.1	Fyzikálně chemické vlastnosti zkapalněného zemního plynu - LNG.....	129
3.6.7	Jakostní standardy zemního plynu	129
3.6.8	Způsoby distribuce zemního plynu	130

3.6.8.1	Přeprava zemního plynu.....	130
3.6.8.2	CNG stanice	130
3.6.8.3	LCNG stanice.....	131
3.6.8.4	LNG stanice.....	132
3.6.9	Podmínky pro použití zemního plynu ve vozidlech.....	133
3.6.9.1	Technologie CNG ve vozidlech	133
3.6.9.2	Technologie LNG ve vozidlech	137
3.6.10	Posouzení stlačeného (CNG) a zkapalněného (LNG) zemního plynu v dopravě.....	137
3.6.10.1	Výhody a nevýhody použití LNG ve srovnání se CNG.....	137
3.6.10.2	CNG	138
3.6.10.3	LNG.....	139
3.7	Vodík.....	142
3.7.1	Zdroje vodíku	142
3.7.2	Výroba vodíku.....	143
3.7.2.1	Elektrolýza vody	144
3.7.2.2	Parní reformování a parciální oxidace zemního plynu.....	144
3.7.2.3	Parciální oxidace ropných frakcí.....	152
3.7.2.4	Zplyňování uhlí	154
3.7.2.5	Výroba vodíku z biomasy	154
3.7.2.6	Výroba vodíku s využitím alternativních zdrojů energie	157
3.7.2.7	Hodnocení technologií výroby vodíku, výroba vodíku v České republice.....	157
3.7.3	Fyzikálně – chemické vlastnosti vodíku	160
3.7.4	Jakostní standardy vodíku	162
3.7.5	Palivové články	163
3.7.5.1	Princip a účinnost palivového článku.....	163
3.7.5.2	Typy palivových článků	166
3.7.6	Způsoby distribuce vodíku	179
3.7.6.1	Skladování vodíku.....	180
3.7.6.2	Doprava vodíku	182
3.7.6.3	Vodíkové čerpací stanice	184
3.7.7	Podmínky pro použití vodíku v dopravě.....	186
3.8	Literatura	192
2. ČÁST		
4	Ekologické aspekty využití alternativních paliv v dopravě.....	206
4.1	Produkce skleníkových plynů, energetická a cenová náročnost alternativních paliv	206
4.2	Výfukové emise regulovaných a neregulovaných škodlivin vznikající při spalování alternativních motorových paliv.....	226
4.3	Předpokládaný technický vývoj a cenové relace pohonných jednotek.....	233
4.4	Literatura	237

5	Současný stav využití alternativních paliv v dopravě ve vybraných evropských zemích a v České republice	238
5.1	Bioetanol a bionafta	238
5.1.1	Přístup vybraných zemí EU k zavádění bioetanolu a bionafty	240
5.1.1.1	Polsko	240
5.1.1.2	Rakousko	241
5.1.1.3	Spolková republika Německo	245
5.1.1.4	Maďarsko	249
5.1.1.5	Slovensko	250
5.1.1.6	Česká republika	255
5.1.1.7	Souhrn poznatků	257
5.2	BTL a GTL	258
5.3	LPG	259
5.3.1	Situace v ČR	262
5.4	Zemní plyn	264
5.4.1	Využití CNG	264
5.4.2	Využití LNG	264
5.4.3	Aktuální stav využití zemního plynu v dopravě ve vybraných evropských zemích	266
5.4.3.1	Itálie	268
5.4.3.2	Německo	268
5.4.3.3	Francie	269
5.4.3.4	Rakousko	269
5.4.3.5	Švýcarsko	270
5.4.3.6	Slovensko	270
5.4.3.7	Česká republika	270
5.5	Bioplyn	271
5.5.1	Přehled využití bioplynu v dopravě v Evropě	271
5.5.1.1	Švédsko	271
5.5.1.2	Švýcarsko	278
5.5.1.3	Francie	279
5.5.1.4	Island	279
5.5.1.5	Česká republika	279
5.6	Vodík	279
5.6.1	Přehled vodíkových projektů	285
5.6.1.1	Německo	285
5.6.1.2	Španělsko	289
5.6.1.3	Švédsko	291
5.6.1.4	Švýcarsko	292
5.6.1.5	Portugalsko	292

5.6.1.6	Lucembursko	293
5.6.1.7	Velká Británie	293
5.6.1.8	Island	294
5.6.1.9	Česká republika	294
6	Podmínky pro uplatnění alternativních paliv z hlediska legislativy Evropské unie a České republiky	297
6.1	Základní legislativa EU	297
6.2	Legislativa EU pro podporu biopaliv	301
6.3	Akční plán EU pro využití biomasy a biopaliv	302
6.4	Základní legislativa České republiky	305
6.4.1	Obecná legislativa k motorovým palivům	305
6.4.2	Legislativa k využití biopaliv v dopravě	307
6.4.3	Legislativa k využití zemního plynu v České republice	314
7	Varianty využití alternativních paliv v dopravě v České republice	316
7.1	Předpokládaná spotřeba kapalných motorových paliv v ČR do r. 2020	316
7.2	Možné varianty řešení spotřeby kapalných biopaliv v ČR	322
7.3	Teoretické možnosti splnění indikativních cílů směrnice 2003/30/EC pro využití kapalných biopaliv v ČR v r. 2010	329
7.4	Možné varianty řešení spotřeby plyných alternativních paliv v ČR do r. 2020	335
8	Ekonomické hodnocení využití alternativních paliv v dopravě v ČR	343
8.1	Předpokládaný vývoj cen fosilních kapalných motorových paliv	343
8.2	Kalkulace ceny MEŘO	348
8.3	Kalkulace ceny etanolu	350
8.4	Kalkulace ceny ETBE	354
8.5	Kalkulace ceny zemního plynu	356
8.6	Variantní výpočty dopadů zavedení biopaliv jako součástí motorových paliv na státní rozpočet ČR	360
8.7	Podpora plynofikace dopravy ze strany státu	374
9	Závěry	376
9.1	Ekologické aspekty využití alternativních paliv	376
9.2	Bioetanol a bionafta	379
9.3	Syntetická paliva vyrobená technologiemi GTL a BTL	384
9.4	LPG	385
9.5	Stlačený zemní plyn (CNG)	386
9.6	Zkapalněný zemní plyn (LNG)	388
9.7	Bioplyn	388
9.8	Vodík	389

1 Úvod

Emise znečišťujících látek do ovzduší působí negativně zejména v přízemní vrstvě, kde silné znečištění má negativní vliv na lidský organismus, ekosystémy i materiály. Působí však také v globálním měřítku na klimatické podmínky Země a na její ozónovou vrstvu. Jedním z významných zdrojů znečištění ovzduší je také silniční doprava. Pohonné hmoty používané v silniční dopravě jsou v současné době vyráběny na bázi fosilních paliv, především ropy.

Podle prognózy IEO (International Energy Outlook) bude v roce 2020 světová spotřeba energie o 50 % vyšší než v roce 2000. Toto předpokládané zvýšení světové spotřeby energie souvisí s očekávaným zvýšením její spotřeby v rozvojových zemích. Pokud se týká ropy, odhaduje se, že její světová těžba by měla kolem roku 2020 vrcholit a potom nastane období, ve kterém již bude trvale klesat. Tato tzv. „třetí ropná krize“ nebude způsobena tím, že by státy OPEC těžbu ropy spekulativně omezovaly, ale skutečným nedostatkem strategické ropné suroviny. Předpokládané zvětšování celosvětové spotřeby energie, stav světových zásob zdrojů fosilního uhlíku a snaha o zlepšení kvality ovzduší jsou příčinou hledání alternativních energetických zdrojů, které by mohly alespoň částečně fosilní zdroje energie nahradit a současně i určitou měrou přispět ke snížení emisní zátěže, především pak snížení emisí skleníkových plynů. I v dopravě se hledá alternativa ke klasickým pohonným hmotám, benzinu a motorové naftě, vyráběným na bázi ropy. V krátkodobém časovém horizontu představují takovou alternativu biopaliva, tj. paliva vyrobená z biomasy, ve střednědobém časovém horizontu zemní plyn a syntetická kapalná paliva vyrobená na bázi zemního plynu (technologie GTL, Gas to Liquids) a konečně v dlouhodobém časovém horizontu syntetická kapalná paliva vyrobená na bázi biomasy (technologie BTL, Biomas to Liquids) a vodík. Alternativou ke klasickým kapalným palivům je i zkvalněný propan-butan (LPG). Surovinou pro výrobu vodíku a syntetických kapalných paliv může být také uhlí (technologie CTL, Coal to Liquids), které by mělo hrát dominantní roli po vyčerpání zásob zemního plynu.

Problematicke využití alternativních pohonných hmot v dopravě je v současné době ve světě věnována intenzivní pozornost. Na tuto problematiku je zaměřena i předkládaná studie „Technicko-ekonomická analýza vhodných alternativních paliv v dopravě v České republice“, která byla vypracována na základě smlouvy o dílo evidenční číslo S-520-229/2005 uzavřené mezi Ministerstvem dopravy ČR a Vysokou školou chemicko-technologickou v Praze dne 2. 11. 2005.

V úvodní kapitole jsou diskutovány význam využití alternativních paliv v dopravě a jejich definice. Dále je pozornost zaměřena na technické aspekty jejich využití v dopravě. Jsou shrnuty zdroje pro výrobu alternativních pohonných hmot, charakterizovány jednotlivé výrobní

technologie a uvedeny jejich fyzikálně-chemické vlastnosti a jakostní standardy, způsoby distribuce, podmínky pro použití ve vozidlech a ekologické aspekty použití. Je rovněž charakterizován současný stav využití alternativních pohonných hmot v dopravě u vybraných zemí Evropské unie včetně České republiky a podmínky pro jejich uplatnění z hlediska legislativy. V neposlední řadě jsou uvedeny varianty využití alternativních paliv v dopravě v České republice a provedeno ekonomické vyhodnocení vybraných variant. Na závěr jsou zmíněny překážky bránící využití alternativních pohonných hmot v dopravě v České republice a způsoby jak je odstranit.

2 Význam využití alternativních paliv v dopravě a jejich definice

Zvyšování životní úrovně obyvatelstva a s ním související průmyslový rozvoj má bohužel za následek zhoršování stavu životního prostředí. K znečišťování ovzduší přispívá vedle průmyslové produkce významně také automobilová doprava a to zejména v městských aglomeracích. Negativní vliv automobilové dopravy na kvalitu ovzduší, který se dříve projevoval především v zimních měsících, lze dnes zaznamenat prakticky po celý rok. V polovině devadesátých let se automobilová doprava v zemích EU podílela 50–60 % na celkových emisích CO a NO_x, v případě emisí těkavých organických látek byl její podíl asi 35 % a na emisích CO₂ asi 17 %. Tyto primární složky výfukových plynů navíc urychlují tvorbu přízemního troposférického ozonu, která je typická zejména pro teplé klimatické podmínky a sluneční záření („letní smog“).

S ohledem na tyto skutečnosti je pochopitelné, že problematice snižování emisí z motorových vozidel je věnována intenzivní pozornost již řadu let. V USA je tato problematika řešena od počátku 70. let ve spolupráci orgánů státní správy s výrobcí motorových vozidel a ropnými společnostmi. Na začátku 90. let vznikl v USA zákon o čistém ovzduší CAA (Clean Air Act) s doplňkem z roku 1991. Cílem tohoto zákona bylo do roku 2000 ve dvou fázích snížit emise CO, uhlovodíků, případně NO_x, o 15–25 % oproti roku 1990, a to vhodnou úpravou kvality motorových paliv. Další etapa snižování emisí z motorových vozidel byla zahájena v USA v roce 2000.

V Evropě se počátek podobné iniciativy datuje do začátku 90. let. Evropská komise pro životní prostředí, průmysl a energii v roce 1991 vyzvala dopisem Evropské asociace výrobců a motorových vozidel (ACEA) a ropných společností (EUROPIA) ke spolupráci na řešení této problematiky. Program s tímto zaměřením pod označením EPEFE (European Programme on Emissions, Fuels and Engines) byl zahájen na konci roku 1992, první experimentální práce v jeho rámci pak v roce 1994. Na základě získaných výsledků byly navrženy emisní limity pro motorová vozidla a následně i požadavky na kvalitu klasických kapalných motorových paliv. V evropských podmínkách proběhlo další zpřísnění požadavků na kvalitu těchto paliv k 1.1.2000. Požadavky na kvalitu automobilového benzínu a motorové nafty platné od tohoto data byly definovány ve směrnici 98/70/EC, kterou společně vydaly Evropská rada (CEU) a Evropský parlament (EP) 13.10.1998. U automobilového benzínu bylo povoleno maximálně 150 mg/kg síry a u motorové nafty pak 350 mg/kg síry.

V roce 1997 byla zahájena druhá fáze výše uvedeného programu EPEFE, která měla připravit podklady pro další zpřísnění požadavků na kvalitu paliv ve vztahu k dosažení požadované kvality ovzduší, které by vstoupily v platnost od 1.1.2005. Pozornost byla z tohoto

pohledu věnována i biopalivům. Došlo k dalšímu a to podstatnému snížení maximálního povoleného obsahu síry v automobilovém benzínu i motorové naftě a to shodně pod 50 mg/kg. U automobilového benzínu byl ještě navržen i maximální povolený obsah aromátů 35 % obj. Očekávalo se, že postupně dojde i ke zpřísnění dalších ukazatelů kvality obou paliv. Dne 11.5.2001 byl přijat Evropskou komisí pro životní prostředí, zdraví a spotřební politiku doplněk k výše zmíněné směrnici 98/70/EC, ve kterém byly potvrzeny požadavky na obsah síry v obou palivech, s tím, že ostatní ukazatele kvality automobilového benzínu i motorové nafty zůstávají zatím beze změny. V tomto doplněku se dále požaduje, aby ve vybraných regionech byly k dispozici také automobilový benzin a motorová nafta s obsahem síry maximálně 10 mg/kg. K dalšímu snížení maximálního povoleného obsahu síry v obou palivech a to pod 10 mg/kg by mělo dojít v souladu s požadavky směrnice 2003/17/EC od 1.1.2009.

Požadavky na kvalitu motorových paliv sledují splnění jednoho z hlavních cílů programu EPEFE, kterým je snížení emisí vybraných škodlivin pocházejících z dopravy v roce 2010, a to o 60–70 % ve srovnání s rokem 1990. Na základě dosavadních poznatků, získaných v rámci řešení tohoto programu a následně zaváděných opatření týkajících se kvality paliv, předpokládá Evropská organizace ropných společností pro životní prostředí, zdraví a bezpečnost (CONCAWE), že v roce 2010 by mohlo být dosaženo v porovnání s rokem 1990 následujícího snížení emisí škodlivin z dopravy: NO_x o 70 %, CO o 75 %, VOC o 80 %, benzenu o 85 % a emisí pevných částic ze vznětových motorů o 75 %. Přitom je předpokládáno zvětšení celkového objemu dopravy v uvedeném období o 30 %. Zvláštní pozornost je věnována ozonu a emisím látek podílejících se na jeho tvorbě, tj. NO_x a VOC. Prvořadá pozornost je samozřejmě věnována emisím CO₂ (směrnice 99/125/EC). Předpokládá se totiž, že v souvislosti s nárůstem silniční dopravy se emise CO₂ v období 1990–2010 zvětší o 50 % a budou činit cca 1 113 mil t. Při snižování emisí CO₂ je za výchozí stav považována průměrná hodnota emisí vozového parku v roce 1995, tj. 186 g CO₂ km⁻¹. V roce 2001 již některá na trh uváděná vozidla emitovala dokonce jen maximálně 120 g CO₂ km⁻¹, což představuje limit, který by měla splňovat vozidla v roce 2012. Na tuto hodnotu jsou emise CO₂ snižovány postupně a to nejprve na hodnotu 170 g CO₂ km⁻¹ v roce 2003, a v roce v roce 2007 by to mělo být na 160 g CO₂ km⁻¹.

V roce 2010 by mělo také dojít u světové populace resp. vegetace ke snížení expozice ozonem v porovnání s rokem 1990 o 63 % resp. 42 %; toto snížení odpovídá dosažení ozónového standardu kvality ovzduší 160 µg·m⁻³ (8-hodinový průměr).

Aby rafinérský průmysl splnil rostoucí poptávku po motorových palivech a současně i stále se zpřísnující požadavky na jejich kvalitu, prošel v posledních letech rozsáhlou restrukturalizací, a to za situace, kdy je v Evropě přebytek zpracovatelských kapacit. Tato skutečnost souvisí se stoupající poptávkou po středních destilátech, zejména motorové naftě, a

naopak poněkud klesající poptávkou po benzínu, a dále s tím, že jsou zpracovávány především lehčí ropy. Za této situace je pochopitelně ekonomická atraktivita investic v rafineriích limitována.

Uvedené problémy rafinérského průmyslu, stav světových zásob ropy a stále rostoucí požadavky na kvalitu ovzduší jsou příčinou toho, že do popředí zájmu státních orgánů i podnikatelské sféry na celém světě se stále více dostává alternativní pohon motorových vozidel. Vedle klasických kapalných paliv jsou jako pohonné hmoty používána jednak biopaliva a také plynná paliva – zemní plyn a propan-butan. Dosud nejvíce využívanými alternativními pohonnými hmotami v automobilové dopravě byla plynná paliva, stlačený zemní plyn (CNG) a především zkapalněný propan-butan (LPG).

Program širšího využití alternativních paliv zahrnuje nejenom jejich použití v dopravě, ale také v energetice při výrobě elektrické energie a tepla. K vytvoření programu pro využívání alternativních paliv vedou státy EU zejména tyto důvody:

- rostoucí celková spotřeba energie včetně energie pro dopravu,
- nedostatečné zásoby ropy v zemích EU,
- obava z rostoucí ceny ropy,
- závislost na dovozu tohoto cenného zdroje fosilního uhlíku, zejména ze zemí středního východu, která by v roce 2020 mohla dosáhnout až 70 %,
- rostoucí emise zejména skleníkových plynů (GHG) ohrožující klimatické podmínky,
- závazky na snižování emisí skleníkových plynů (GHG) vyplývající z Kjótského protokolu.

Pokud se týká sektoru dopravy, jeho závislost na ropě se v zemích EU v současné době pohybuje na úrovni 98 %. V případě biopaliv by se měla stát produkce plodin pro jejich výrobu oblastí, která bude se zvýšeným zájmem podporovaná v rámci společné zemědělské politiky EU z důvodu vytváření nových ekonomických zdrojů a zachování zaměstnanosti v rámci venkovské komunity. Pro tyto účely by v EU mělo být vyčleněno zhruba 10 % zemědělské půdy. Z německých zkušeností např. vyplývá, že 1 t ropného ekvivalentu vyrobeného z biomasy představuje 16 nových pracovních míst.

Evropská komise vypracovala a přijala 7.11.2001 program pro využití alternativních pohonných hmot v dopravě a současně i navrhla tzv. “balíček opatření“, jehož realizace by měla splnění tohoto programu zajistit. Program předpokládá, že do roku 2020 by mělo být nahrazeno 20 % motorových paliv vyráběných na bázi ropné suroviny alternativními palivy, biopalivy, zemním plynem a vodíkem. Představa komise je uvedena v tab. 2.1., ze které vyplývá, že biopaliva by měla nahradit 8 % klasických motorových paliv, benzínu a motorové nafty. S ohledem na menší výhřevnost některých typů biopaliv je jejich podíl definován na bázi

celkového energetického obsahu automobilového benzínu a motorové nafty spotřebovaných pro dopravní účely v daném kalendářním roce.

Tab. 2.1: Zvětšování podílu alternativních paliv na celkové spotřebě motorových paliv v zemích EU do roku 2020

Rok	Biopaliva ^{*)}	Zemní plyn	Vodík	Celkem
2005	2	–	–	2
2010	6	2	–	8
2015	7	5	2	14
2020	8	10	5	23

^{*)} podíl alternativních paliv je definován na bázi celkového energetického obsahu (e.o.) automobilového benzínu a motorové nafty spotřebovaných pro dopravní účely

Z tabulky dále vyplývá, že zvětšování podílu jednotlivých typů alternativních paliv v dopravě by mělo být podle tohoto programu postupné. V prvním období do roku 2010 se počítá s nárůstem využití především biopaliv (bioetanol a metylestery mastných kyselin) a to až na úroveň 6 % podílu klasických kapalných paliv, resp. podílu jejich energetického obsahu (e.o.).

Pro tuto problematiku využití biopaliv v dopravě přijaly Evropský parlament a Evropská rada tzv. Akční plán a dvě směrnice. Jednou z těchto dvou směrnic je směrnice 2003/30/EC o podpoře využívání biopaliv a nebo jiných obnovitelných zdrojů v dopravě a druhou pak směrnice 2003/96/EC týkající se zdanění energetických produktů. Tyto směrnice obsahují regulační a fiskální rámec podpory biopaliv. V akčním plánu je definována strategie pro dosažení plánované náhrady 20 % klasických kapalných motorových paliv alternativními palivy do roku 2020.

Směrnice 2003/30/EC vybízí členské země k zajištění minimálního podílu biopaliv a jiných alternativních pohonných paliv na jejich národních trzích a v tomto ohledu stanoví národní indikativní cíle (priority). Jako referenční hodnota pro tyto cíle byla navržena pro r. 2005 hodnota 2 % (e.o.) v roce 2010 by mělo být dosaženo hodnoty podílu 5,75 % (e.o.) a do roku 2020 by se měl tento podíl zvětšit na 8 % (e.o.).

Směrnice rovněž obsahuje jak definice pojmů biopaliva a biomasa, tak i definice jednotlivých typů biopaliv. Termínem biopaliva jsou míněna kapalná nebo plynná paliva vyrobená z biomasy.

Biomasa je biodegradabilní podíl produktů, odpadů a zbytků ze zemědělské výroby (rostlinného nebo živočišného původu), dřevařského průmyslu a příbuzných odvětví, a dále také biodegradabilní podíl průmyslových a komunálních odpadů.

Bioetanol je etanol vyrobený z biomasy a/nebo z biodegradabilního podílu odpadů, který je používán jako biopalivo.

Bionafta je metylester vyrobený z rostlinného nebo živočišného oleje, resp. tuku, kvalitou odpovídající kvalitě klasické motorové nafty, užívaný jako biopalivo.

Bioplyn je označení pro plynnou pohonnou hmotu vyrobenou z biomasy a/nebo z biodegradabilního podílu odpadů, který je možno vyčistit na kvalitu zemního plynu a použít jako biopalivo, nebo je to označení pro dřevoplyn.

Biometanol je metanol vyrobený z biomasy, který se používá jako biopalivo.

Biodimetyléter je dimetyléter (DME) vyrobený z biomasy, užívaný jako biopalivo.

Bio-ETBE (etyl-terc-butyl-éter) je vyroben na bázi bioetanolu, jehož obsah v bio-ETBE je 47 % obj.

Bio-MTBE (metyl-tercio-butyl-éter) je vyroben na bázi biometanolu, jehož obsah v bio-MTBE je 36 % obj.

Biovodík je vodík vyrobený z biomasy a/nebo z biodegradabilního podílu odpadů, který je používán jako biopalivo.

Jako **čistý rostlinný olej** je označován olej vyrobený z olejnatých rostlin lisováním, extrakcí nebo podobnými postupy, surový nebo rafinovaný, ale chemicky neupravený, jehož kvalita vyhovuje danému typu motoru a požadavkům týkajících se emisí.

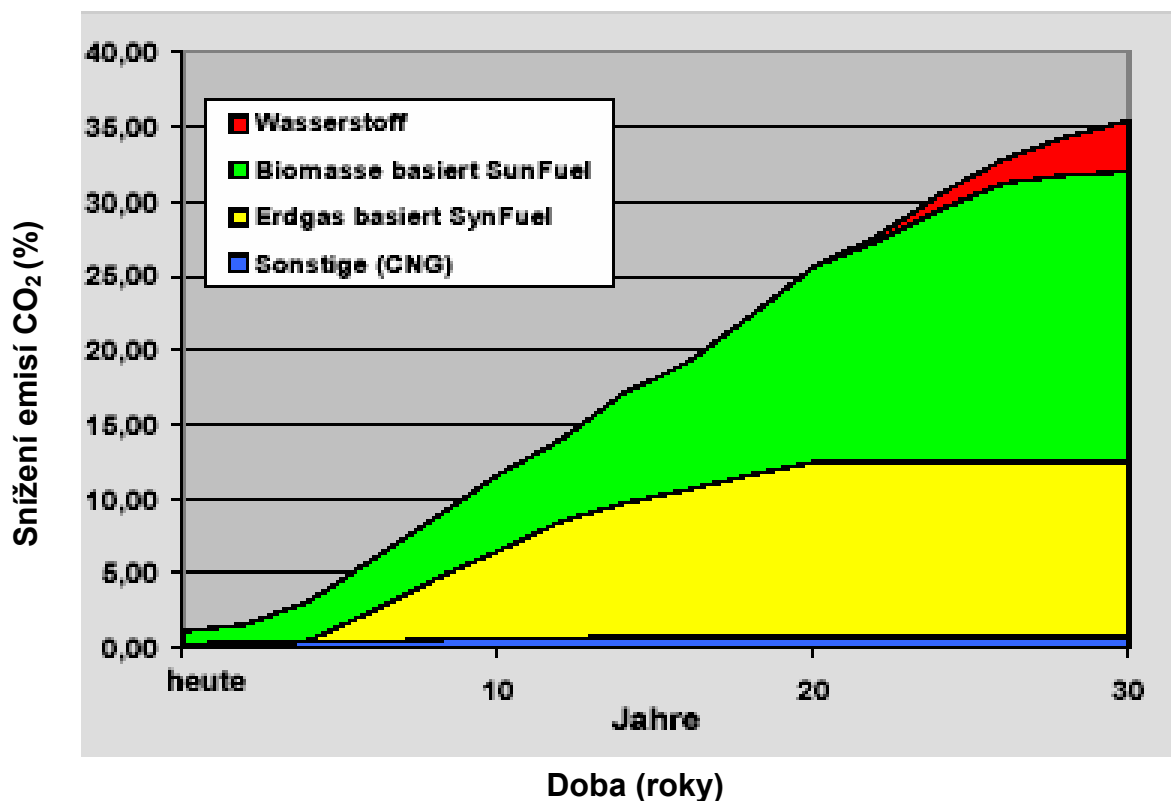
Dalšími typy alternativních paliv, uvažovanými ve střednědobém a dlouhodobém výhledu, jsou **syntetická paliva**. Takto jsou označovány syntetické uhlovodíky a jejich směsi a některé další látky vyrobené z **biomasy (BTL – Biomass to Liquids)** nebo ze **zemního plynu (GTL – Gas to Liquids)**. Jedná se především o motorovou naftu, a dále také metanol a dimetyléter. Metanol může být použit v zážehových i vznětových motorech a dimetyléter pouze ve vznětových motorech.

V období 2010 až 2020 se pak předpokládá významné využití **zemního plynu** jako další alternativní pohonné hmoty v dopravě (v roce 2020 by jeho podíl měl činit až 10 % (e.o.) z celkové spotřeby motorových paliv). Zemní plyn je přírodní směs plynných uhlovodíků s převažujícím podílem metanu a proměnlivým množstvím neuhlovodíkových, především inertních, plynů. V dopravě je zemní plyn využíván jednak ve formě stlačeného zemního plynu

– CNG (**Compressed Natural Gas**), tak ve zkapalněné formě LNG (**Liquefied Natural Gas**). Zemní plyn z plynovodní sítě se pomocí kompresorů v plnicích stanicích stlačuje na tlak 20 až 30 MPa a pod tímto tlakem uskladňuje v tlakových zásobnících. Z tlakových zásobníků se stlačený zemní plyn (CNG) plní prostřednictvím výdejního stojanu do tlakové nádoby ve vozidle. Zkapalněný zemní plyn (LNG) je prakticky čistý metan, zchlazený na teplotu -162 °C při atmosférickém tlaku. Zemní plyn je z hlediska emisí skleníkových plynů výhodnější než současná klasická kapalná motorová paliva a biopaliva. Nezbytným předpokladem pro jeho větší využití je však dostatečně široká nabídka vozů na zemní plyn od výrobců a zejména pak vytvoření potřebné infrastruktury. Jedná se zejména o výstavbu dostatečného množství čerpacích stanic pro CNG nebo LNG.

Využití **vodíku jako alternativní pohonné hmoty v dopravě** ve větší míře se očekává až po roce 2020. Je podmíněno dostatečně širokou nabídkou vyráběných vozidel s přijatelnou cenou a vybudováním distribuční sítě pro toto palivo.

Na obr. 2.1 je pro ilustraci uveden vývoj využití jednotlivých typů alternativních paliv v dopravě, resp. jejich předpokládaný podíl na snižování emisí CO_2 z dopravy podle představ firmy VW.



VODÍK **BTL SYNFOEL** **GTL SYNT.PALIVA NA BÁZI ZEMNÍHO PLYNU** **CNG**

Obr. 2.1: Evropský scénář snižování emisí CO_2 z dopravy a podíl jednotlivých typů alternativních paliv na tomto snižování

Z obrázku je zřejmé, že největšího snížení emisí CO₂ by mělo být dosaženo použitím syntetických paliv a vodíku. Předpokládá se, že syntetická paliva na bázi zemního plynu (technologie GTL), k jejichž širšímu využití by mělo dojít v horizontu pěti let, umožní snížení emisí skleníkových plynů o cca 10 %. Syntetická paliva vyrobená z biomasy (technologie BTL) by pak měly snížit emise CO₂ postupně v průběhu 20 až 30 let až o více než 30 %. Jejich využití je v současné době teprve na počátku. Využití vodíku jako alternativní pohonné hmoty v dopravě by pak mělo umožnit snížení emisí skleníkových plynů o 30 až 35 %.

Pokud se týká dalších alternativních paliv, resp. alternativních technologií je třeba zmínit LPG, resp. vozidla na elektrický pohon a hybridní vozidla.

Směs zkvapalněných uhlovodíkových plynů (LPG), je používán jako pohonná hmota v dopravě již několik desítek let. Je relativně levný a jeho ekologické přednosti oproti klasickým kapalným palivům jsou jeho nespornou výhodou. Lze jej získat ze dvou zdrojů a to ze zemního plynu a z ropných rafinerií (z primárního i sekundárního zpracování ropy). Potenciál ropného LPG je limitován světovými zásobami ropy. Naopak očekávané zvýšení těžby zemního plynu a jeho lepší zpracování by mělo zvýšit dostupnost LPG z tohoto zdroje. To by mělo vést i k následnému mírnému zvýšení jeho využití jako pohonné hmoty v dopravě. Výhodou LPG v porovnání s ostatními alternativními plynnými palivy je i dostatečně rozvinutá infrastruktura veřejných čerpacích stanic.

Vozidla na elektrický pohon jsou komerčně dostupná již řadu let, nicméně se nesetkala s větším zájmem uživatelů. Velikost a cena akumulátorů ve vztahu k obsažené energii jsou příčinou, proč nejsou vyráběna vozidla s dostatečným výkonem a průběhem mezi dobíáním akumulátoru. Nicméně tento typ vozidel má stále prostor pro uplatnění tam, kde je požadována doprava na kratší vzdálenosti, bezhlučnost a žádné emise.

Hybridní vozidla nejsou spojena s alternativním palivem, ale představují jednu z technologií budoucnosti. Pro pohon používají jak klasické palivo, benzin nebo motorovou naftu, tak i elektrický pohon. Kombinace těchto pohonů umožňuje využít jejich přednosti a současně se vyhnout jejich nevýhodám. Hybridní vozidlo má dva motory, spalovací a elektrický, a v závislosti na podmínkách jízdy automaticky přepíná na účinnější, resp. výkonnější typ pohonu. Protože akumulátory lze dobíjet příležitostně za jízdy, jsou podstatně menší a levnější než u vozidla pouze s elektrickým pohonem. Na druhou stranu dva motory a další nezbytné technické vybavení zvětšují hmotnost vozidla a především jeho cenu a brání tak zatím jejich většímu rozšíření. Je zatím obtížné říci, zda zvýšení výrobních kapacit umožní, aby se cena těchto vozidel přiblížila ceně klasických vozidel do té míry, že tento rozdíl bude kompenzován úsporami klasického paliva. Výrobci hybridních vozidel uvádějí, že tato úspora se pohybuje okolo 30 %.

2.1 Literatura

1. Annex - Report on the Auto Oil Programme, Brusel 1996.
2. Supponen M.: "Auto Oil Programme and consequences for 2005", Proc. WRA European Fuels Conf., Taormina, Itálie, duben 2000.
3. White Paper for a „Community Strategy and Action Plan „Energy for the future: Renewable sources of energy“, COM (97) 599 final, Brusel, 26.11. 1997.
4. Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on the quality of petrol and diesel fuels and amending Directive 98/70/EC, COM (2001) 241, Brusel, 11.5. 2001.
5. Šebor G., Pospíšil M., Blažek J., Maxa D., Černý J.: Petroleum and Coal 39, 4 (1997).
6. Heinze P.: Trends in Automotive Emissions Requirements and their fuel/vehicle interactions, 16th World Petrol Congr., Forum No. 10, Calgary, Kanada, červen 2000.
7. Hälsig C.P.: Future refining in Europe to meet ultra - low sulfur specifications, Proc. WRA European Fuels Conf., Taormina, Itálie, duben 2000.
8. White Paper „European transport policy for 2010: time to decide“, COM (2001) 370 final, Brusel, 12.9. 2001.
9. Brun B.: Petroleum refining in Europe – medium and long term challenges, Proc. WRA European Fuels Conf., Taormina, Itálie, duben 2000.
10. Gaffet D.: A deep step in future refinery configuration, 16th World Petrol. Congr., Forum No. 10, Calgary, Kanada, červen 2000.
11. Communication from the Commission to the Council and the European Parliament „The share of renewable energy in the EU“, COM (2004) 366 final, Brusel, 26.5. 2004.
12. Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on the use of biofuels for transport and proposal for a Council Directive – amending Directive 92/81/EEC with regard to the possibility of applying a reduced rate of excise duty on certain mineral oils containing biofuels and on biofuels“ COM (2001) 547 final, Brusel, 7.11. 2001.
13. Steiger W.: VW - Synthetische Kraftstoffe: Strategie für die Zukunft, 2004.
14. Gielen D., Unander F.: Alternative Fuels: An Energy Technology Perspective, IEA/ETO Working Paper, Paříž, březen 2005.
15. Worldwatch Institute for the German Federal Ministry of Food, Agriculture and Consumer Protection (BEMLV), Agency for Technical Cooperation (GTZ), Agency of Renewable Resources (FNR): Biofuels for transport – Global potential and implications for sustainable agriculture and energy in the 21st century, Washington, červen 2006.

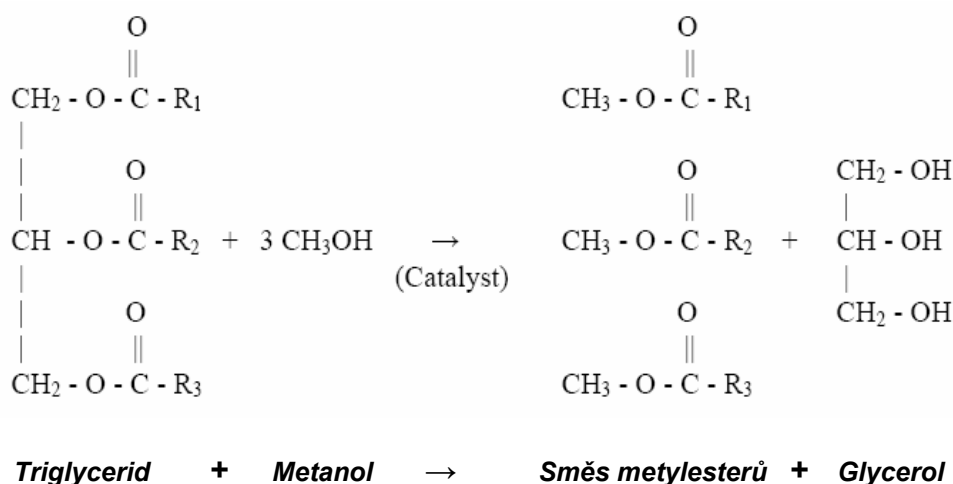
3 Zdroje, výroba a vlastnosti alternativních paliv a problematika jejich využití v dopravě

V této kapitole studie jsou pro jednotlivá alternativní paliva – bionaftu, bioetanol, syntetická paliva BTL/GTL, LPG, bioplyn, zemní plyn a vodík – shrnuty informace o zdrojích a způsobech jejich výroby významných z pohledu ČR, dále jsou zde uvedeny základní fyzikálně-chemické parametry a normované jakostní standardy těchto paliv. Pro jednotlivá alternativní paliva je rovněž zmíněna problematika jejich transportu, skladování a distribuce a na závěr jsou charakterizovány podmínky jejich použití v motorových vozidlech, včetně výčtu možných technických problémů spojených s jejich využíváním jako motorového paliva.

3.1 Bionafta

3.1.1 Výroba bionafty

Termín bionafta byl zaveden pro metylestery (označované jako metylestery mastných kyselin – FAME). Výroba bionafty patří k zavedeným technologiím a předpokládá se, že již nedozná podstatných změn. Její podstatou je transesterifikace v surovině přítomných triglyceridů realizovaná v přítomnosti vhodného katalyzátoru. Reagujícími látkami jsou rostlinný olej získaný z olejnatých rostlin (sója, řepka olejná, slunečnice) nebo živočišný tuk (např. hovězí lůj, drůbeží a vepřové sádlo, rybí tuk) a metanol. Dále lze jako suroviny použít i upotřebené fritovací oleje a tuky. V současné době je 80 % světové roční produkce bionafty realizováno na bázi řepkového oleje. Základní schéma transesterifikační reakce triglyceridů s metanolem je uvedeno na obrázku 3.1.



Obr. 3.1: Základní reakční schéma transesterifikace triglyceridů metanolem

V uvedeném reakčním schématu představují R_1 , R_2 a R_3 dlouhé uhlovodíkové řetězce mastných kyselin se sudým počtem atomů uhlíku v molekule. Jen velmi malý podíl triglyceridů přítomných ve většině rostlinných olejů a živočišných tuků představují triglyceridy odvozené od mastných kyselin s rozvětvenými uhlovodíkovými řetězci. Téměř všechny přítomné triglyceridy jsou odvozeny od mastných kyselin s nerozvětvenými nasycenými, resp. nenasyčenými uhlovodíkovými řetězci se sudým počtem uhlíkových atomů. Zastoupení jednotlivých typů mastných kyselin a délka jejich řetězců jsou určující pro klíčové fyzikální vlastnosti vzniklých metylesterů (tj. bionafty), jako jsou cetanové číslo, tok za nízkých teplot, oxidační stabilita atd. Přehled dominantních mastných kyselin, které tvoří součást triglyceridů v rostlinných olejích, které jsou nejčastěji používány pro výrobu bionafty shrnuje tabulka 3.1.

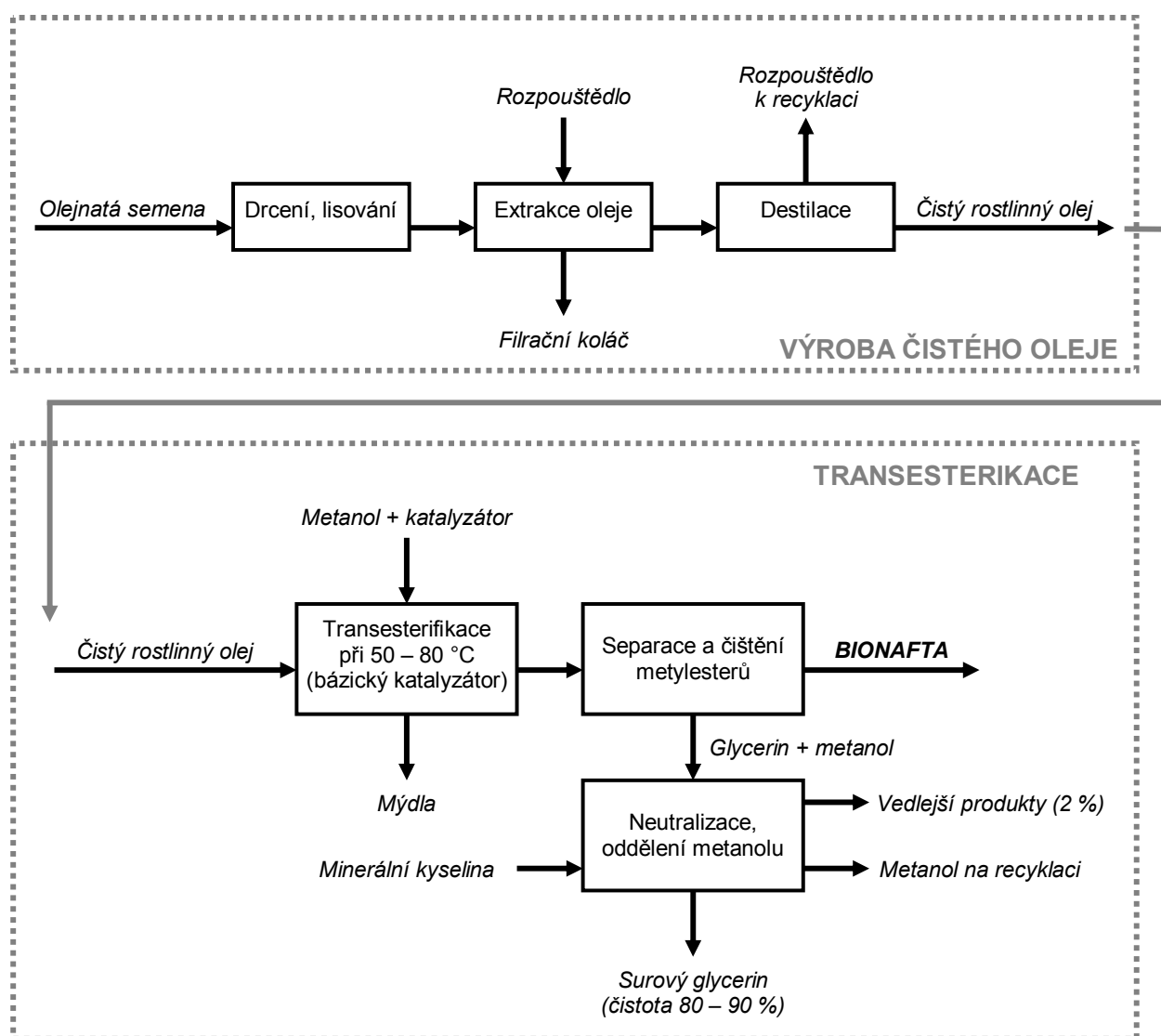
Tab. 3.1: Dominantní mastné kyseliny v triglyceridech v rostlinných olejích používaných pro výrobu bionafty

Počet atomů C v uhlovodíkové m řetězci	Počet dvojných vazeb v uhlovodíkovém řetězci			
	0 (žádná)	1	2	3
12	kys. laurová			
14	kys. myristová			
16	kys. palmitová	kys. palmitoolejová		
18	kys. stearová	kys. olejová	kys. linolová	kys. linolénová
20	kys. arachidová			
22	kys. behenová	kys. eruková		

Jednoduché blokové schéma výroby bionafty je uvedeno na obr. 3.2. Pro získání čistého rostlinného oleje jako suroviny pro výrobu bionafty se používá zavedený postup běžně používaný při výrobě rostlinných olejů v potravinářském průmyslu. Extrakcí, lisováním za studena a nebo kombinací obou způsobů se získá rostlinný olej a následnou destilací se oddělí rozpouštědlo, které se recykluje. Odpadní produkt, filtrační koláč, s vysokým obsahem proteinů lze využít jako krmivo.

Čistý rostlinný olej lze sice teoreticky použít jako palivo v dieselových motorech i přímo bez úpravy jeho chemické struktury a aditivace, problémem jsou ale jeho špatné vlastnosti (vysoká viskozita, špatná termická a hydrolytická stabilita a cetanové číslo jen 33–43 jednotek). Problémy byly zjištěny i při dlouhodobějším používání jeho směsi s motorovou naftou jako paliva ve vznětových motorech. Řešením problémů souvisejících s horší kvalitou rostlinného oleje je proto jeho chemické převedení do formy metylesterů mastných kyselin.

V prvním kroku se v metanolu nejprve rozpustí použitý katalyzátor, kterým je obvykle hydroxid draselný nebo sodný, a směs obou látek je společně s rostlinným olejem dávkována do uzavřeného reaktoru na transesterifikaci. U suroviny je třeba kontrolovat obsah vody a volných mastných kyselin. Jejich větší množství je příčinou tvorby mýdel (saponifikace) a problémů, ke kterým může docházet při oddělování glycerolu z reakční směsi. Transesterifikace je vratná reakce, z důvodu dosažení téměř úplné přeměny triglyceridů na metylestery se používá přebytek metanolu (molární poměr 4–20 : 1), použité množství katalyzátoru se pohybuje v rozmezí 0,3–1,5 % hm. vztaženo na surovinu. Reakční teplota se obvykle pohybuje v rozmezí 50 - 80 °C, reakční doba je od 1 do 8 hodin. Používá se buď vsádkový reaktor (obvykle u jednotek s menší výrobní kapacitou), je ale možno pracovat i kontinuálně při použití míchaných reaktorů nebo reaktorů s pístovým tokem.



Obr. 3.2: Blokové schéma výroby bionafty transesterifikací rostlinných olejů

Transesterifikační reakce je katalyzována z následujících důvodů:

- provedení reakce při nízké teplotě a tlaku,
- dosažení přímé (bez vzniku meziproductů) a dostatečně vysoké konverze (cca 98 %) při relativně kratších reakčních časech.

Po transesterifikaci následuje oddělení glycerolu od metylesterů. Protože jak bionafta, tak glycerol obsahují metanol, je dalším krokem jeho oddestilování. Obě oddělené fáze je nutno před oddestilováním metanolu nejprve zneutralizovat přidáním minerální kyseliny; kyselina neutralizuje přítomný katalyzátor a rozštěpí vzniklá mýdla. Oddělený metanol je recyklován. Na 1 t bionafty (FAME) vzniká asi 100 kg glycerolu. Bionaftu je po odstranění metanolu ještě třeba důkladně promýt teplou vodou a odstranit tak zbytky katalyzátoru a/nebo mýdel a nakonec zbavit vody. Glycerin představuje cenný produkt pro kosmetický průmysl.

Pokud je jako surovina použit olej nebo živočišný tuk s větším obsahem volných mastných kyselin je výrobní schéma bionafty poněkud odlišné od výrobního schématu uvedeného výše. Při větším obsahu těchto kyselin v surovině dochází totiž při použití bazického katalyzátoru, hydroxidu, k jeho reakci s volnými kyselinami za vzniku mýdel a vody. Tím dojde ke snížení koncentrace katalyzátoru v reakční směsi a vzniklá mýdla navíc inhibují oddělení glycerolu od metylesterů a přispívají k tvorbě emulzí při praní vodou. Proto je v tomto případě nutno použít kyselý katalyzátor, kterým je buď kyselina sírová, nebo fosforečná, který zajistí převedení volných mastných kyselin na jejich metylestery. Takto upravená surovina s výrazně sníženým obsahem těchto kyselin pak již může být podrobena transesterifikaci při použití bazického katalyzátoru.

Pro výrobu MEŘO v podmínkách ČR lze aplikovat následující přibližné bilanční schéma:

- výtěžnost oleje při zpracování řepkového semene (% hm.)..... 39
- výtěžnost pokrutin při zpracování řepkového semene (% hm.)..... 59
- množství řepkového oleje pro výrobu 1 t MEŘO při konverzi 98 % (t)..... 1,020
- množství metanolu pro výrobu 1 t MEŘO (t) 0,11
- produkce glycerolu při výrobě 1 t MEŘO (t)..... 0,11

V České republice v roce 2005 vyrábělo MEŘO 14 subjektů s roční kapacitou výroby v rozmezí 2–55 tis. t esterů. Rozhodující výrobní kapacity jsou však soustředěny pouze ve třech zpracovatelských závodech – SETUZA, a.s., závod Olomouc (42 tis. t/r MEŘO), SETUZA, a.s., závod Mydlovary (15 tis. t/r MEŘO) a AGROPODNIK, a.s., Jihlava (55 tis. t/r MEŘO). Celková kapacita výroby MEŘO tak představuje reálné množství zhruba 100 tis. t MEŘO, přičemž se

předpokládá potenciální kapacita až 195 tis. t MEŘO (za předpokladu celoročního třisměnného provozu).

Na stávajících výrobnách MEŘO lze vyrábět také EEŘO, tj. etylestery řepkového oleje náhradou metanolu při transesterifikaci triglyceridů bioetanolem. Ve světě byly v poslední době s kladným výsledkem ověřovány možnosti této náhrady. Provozní pokus výroby etylesterů řepkového oleje (EEŘO) byl s nadějným výsledkem proveden také v České republice ve výrobě v Chrudimi. Získané výsledky potvrdily tuto možnost, je však ještě třeba optimalizovat reakční podmínky této technologie.

Lze konstatovat, že výroba bionafty představuje prověřenou a dobře zvládnutou technologii, která je úspěšně provozována ve velkokapacitním měřítku již řadu let i v podmínkách ČR. V Evropě je hlavní surovinou pro výrobu bionafty řepka olejná. Na 1 t metylesterů řepkového oleje (MEŘO) je potřeba okolo 2,5 t řepky. Současná cena MEŘO se v EU pohybuje okolo 0,5 €/l, resp. 15 €/GJ. Pokud se týká investičních nákladů, při krátkodobé návratnosti se investice u jednotky se vstupní kapacitou 400 MW_{th} pohybují okolo 150 €/kW_{th}. Při dlouhodobé návratnosti lze předpokládat snížení investičních nákladů o cca 30 % a to pro velkokapacitní jednotku se vstupní kapacitou 1 000 MW_{th}.

3.1.2 Zdroje pro výrobu bionafty v ČR

Rozhodujícím zdrojem pro výrobu bionafty v ČR je zemědělská produkce semene řepky olejky. Vývoj osevních ploch pro její pěstování, průměrné výnosy, celkové sklizené množství a množství řepkového semene použité pro výrobu MEŘO shrnuje tabulka 3.2 V tabulce 3.3 je pak prezentována obecná bilance surovinových zdrojů potřebných pro zajištění výroby konkrétního množství MEŘO.

Tab. 3.2: Základní data o pěstování řepky olejky v ČR v období 2000 – 2005 (*data ČSÚ, MPO*)

Ukazatel	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Osevní plocha (tis. ha)	325	340	310	250	260	267
Sklizené množství (tis. t)	840	970	720	400	930	769
Průměrný výnos (t/ha)	2,6	2,8	2,3	1,6	3,6	2,9
Množství řepky pro výrobu MEŘO (tis. t)	165	110	180	180	125	320
• podíl na celkové sklizni z předchozího roku (%)	18	13	19	25	31	34
Výroba MEŘO (tis. t)	62	40	69	70	47	127

Podíl semene řepky olejky určený pro nepotravinářské použití – výrobu MEŘO má rostoucí trend. Na plánovanou produkci 200 tis. t MEŘO bude potřeba zpracovat zhruba

520 tis. t řepkového semene, což představuje zhruba 50–60 % nepotravinářské využití této olejninu za předpokladu, že se její roční sklizeň bude pohybovat na úrovni 900–1 000 tis. t. MZe ČR předpokládá, že půdní fond pro nepotravinářské využití řepky olejky bude v ČR postupně navyšován, v roce 2006 na osevní plochu 320 tis. ha a v roce 2010 až na 400 tis. ha.

Tab. 3.3: Obecná bilance surovinových zdrojů pro zajištění dané produkce MEŘO

Produkce MEŘO (kt)	50	100	150	200	250	300	350	400
<i>Bilance surovin:</i>								
Řepkové semeno (kt)	130	260	390	520	650	780	910	1 040
Řepkový olej (kt)	50	100	150	200	255	305	355	405
Metanol (kt)	6	11	17	22	28	33	39	44
<i>Bilance vedlejších produktů:</i>								
Pokrutiny (kt)	80	155	235	310	390	470	545	625
Glycerin (kt)	6	11	17	22	28	33	39	44
<i>Bilance osevních ploch:</i>								
Osevní plocha (tis. ha) (výnos řepky 1,6 t/ha)	80	160	245	325	405	490	570	650
Osevní plocha (tis. ha) (výnos řepky 2,8 t/ha)	45	95	140	185	230	280	325	370
Osevní plocha (tis. ha) (výnos řepky = 3,5 t/ha)	35	75	110	150	185	220	260	295

Značně rozdílné jsou výnosy této plodiny v závislosti na vývoji počasí během pěstebního období, do budoucna bude preferováno pěstování řepky olejky na půdách uváděných do klidu, kde lze očekávat výnosy nepřekračující 2 t/ha. I v tomto případě, za předpokladu rozšíření osevních ploch, lze předpokládat množství sklizené řepky, z hlediska surovinových zdrojů dostatečné pro bezproblémové zajištění výroby zhruba 250 tis. t MEŘO.

Do budoucna lze očekávat spíše problémy s využitím vedlejšího produktu glycerolu, jehož množství při plánovaném nárůstu výroby MEŘO s největší pravděpodobností překročí hranici využitelnosti v kosmetickém a farmaceutickém průmyslu a bude nutno pro něj najít jiné uplatnění (např. zpracování na paliva). Na tuto situaci je nutno se připravit již s předstihem tak, aby neprodejný glycerin významně nezhoršil ekonomiku výroby MEŘO.

Teoreticky by bylo možné za zdroj výroby bionafty považovat upotřebené rostlinné oleje a tuky ze segmentu veřejného stravování, avšak jejich sběr je v současnosti zcela neorganizovaný a ve statistice ČSÚ o struktuře a množství vyprodukovaných odpadů v ČR v r.

2004 se pro tuto potenciální surovinu pro transesterifikaci uvádí množství pouze 6 tis. tun, což je hodnota z hlediska zajištění potřebných objemů bionafty zcela nevýznamná.

3.1.3 Fyzikálně – chemické vlastnosti bionafty (FAME)

Metylestery mastných kyselin jsou vhodným palivem pro vznětové motory, jejich viskozita, hustota a cetanové jsou podobné jako u klasické minerální motorové nafty. Vlastnosti metylesteru řepkového oleje a klasické motorové nafty jsou pro ilustraci uvedeny v tab. 3.4.

Vysoké cetanové číslo MEŘO dokládá, že MEŘO se dobře vzněcuje, jeho stechiometrické spalování vyžaduje méně vzduchu, nevýhodou je při jeho spalování vznikající specifický zápach. MEŘO má větší viskozitu, rovněž jeho hustota je v porovnání s naftou o něco větší, což částečně kompenzuje jeho menší výhřevnost vztažená na jednotku objemu, která souvisí s velkým obsahem kyslíku. Nevýhodou menšího energetického obsahu vztažené na jednotku objemu je větší spotřeba MEŘO v porovnání s klasickou naftou.

Tab. 3.4: Porovnání některých vlastností MEŘO a klasické motorové nafty

Vlastnosti paliva	Bionafta (FAME)	Motorová nafta
Rel. molekulová hmotnost (g/mol)	~300	170–200
Cetanové číslo	~54	51
Hustota při 15°C (g/cm ³)	0,88	0,84
Výhřevnost (MJ/kg)	37,3	42,7
Výhřevnost (MJ/l)	32,0	35,7
Stechiometrický poměr vzduch/palivo (hm.)	12,3	14,53
Obsah kyslíku (% hm.)	9–11	<0,6
Kinematická viskozita při 20°C (mm ² /s)	7,4	4,0
Bod vzplanutí (°C)	91-135	77

MEŘO má dále vyšší bod vzplanutí, který je důležitý z hlediska bezpečného zacházení s palivem. MEŘO proto vyžaduje ohřev na vyšší teplotu než klasická nafta pro vznik plynné směsi se vzduchem před jejím vznícením ve válci.

Výhodou MEŘO je skutečnost, že má dobré mazací vlastnosti. Z ekologického hlediska je další výhodou bionafty její velmi dobrá biologická odbouratelnost, na druhou stranu to však znamená, že bionafta je méně stabilní, což je její nevýhoda z pohledu skladování.

3.1.4 Požadavky na kvalitu bionafty a směsných paliv pro pohon motorových vozidel

Novelizace jakostního standardu pro motorovou naftu EN 590 zaznamenala v roce 2003 kromě snížení obsahu síry (na stejnou úroveň jako u automobilových benzinů) i další změnu, která umožnila přidavek metylesterů mastných kyselin (FAME) do 5 % obj. do motorové nafty.

Pro stanovení jakostních ukazatelů pro FAME byla vytvořena jakostní norma EN 14 214. FAME je ve směrnici uvažováno i pro samostatné použití, ke kterému musí dát souhlas výrobce vozidla. Použití FAME ve formě přídavku do motorové nafty nezměnilo jakostní požadavky pro motorovou naftu, pouze byly jakostní požadavky rozšířeny o limit pro jeho obsah. V ČR byl v minulosti k dispozici národní standard pro metylester řepkového oleje (druh MEŘO) ČSN 65 6507, ale zavedením EN 14 214 došlo ke zpřísnění požadavků na kvalitu tohoto paliva a ČR plně adoptovala tuto technickou normu. Zpřísnění se týká zejména čistoty paliva, obsahu kontaminantů a oxidační stálosti. Jedná se o požadavky na obsah glycerolu ve volné i vázané formě (glyceridy), přítomnost nenasycených mastných kyselin (jódové číslo), obsah vody, minimální obsah metylesteru, zbytkový obsah metanolu (bod vzplanutí), obsah alkalických kovů (Na, K) a kovů alkalických zemin (Ca, Mg). Obsah kontaminujících látek významně ovlivňuje oxidační stálost tohoto paliva. Jen při dodržení všech jakostních požadavků je možné použít FAME jako komponentu do motorové nafty. Dodržení všech jakostních požadavků pro FAME je podmínkou pro souhlas výrobců automobilů pro jeho přídavek do motorové nafty i pro samostatné použití tohoto paliva a současně pro dodržení záručních podmínek pro automobily. Specifickou záležitostí pro Českou republiku je používání paliva s obsahem 30 % obj. MEŘO. Jakostní požadavky jsou definovány v ČSN 65 6508. Názor výrobců automobilů na použití tohoto paliva není jednoznačný. Požadavky na kvalitu FAME dle normy ČSN EN 14214 shrnuje tab. 3.5. V tab. 3.6 jsou uvedeny požadavky technické normy ČSN EN 590 na klasickou motorovou naftu, která může obsahovat do 5 % obj. FAME. Tab. 3.7 shrnuje požadavky národní technické normy ČSN 65 6508 na tzv. směsné palivo obsahující 31 % hm. MEŘO ve směsi s uhlovodíkovou frakcí. MEŘO použité pro výrobu směsných paliva, musí kvalitou odpovídat normě ČSN EN 14214.

Kvalita vyrobené bionafty (FAME) je ovlivněna především složením mastných kyselin, resp. jejich triglyceridů. Pro kvalitu je dále nezbytné, aby transesterifikace triglyceridů proběhla pokud možno úplně, jinak v reakční směsi zůstávají nezreagované tri-, di- a monoglyceridy. Každá z těchto sloučenin obsahuje neuvolněnou molekulu glycerolu, který je označován jako tzv. vázaný glycerol. Tento vázaný glycerol a volný glycerol přítomný v reakční směsi pak představují celkový glycerol. Výše uvedená norma požaduje, aby obsah glycerolu ve vyrobené bionaftě byl maximálně 0,25 % hm. Norma obsahuje i požadavky na obsah jednotlivých typů glyceridů. Obsah glycerolu ve výchozím rostlinném oleji se pohybuje obvykle okolo cca 10,5 % hm., pro dosažení jeho požadovaného limitního obsahu v bionaftě je proto nutné při transesterifikaci zajistit minimálně 98 %-ní konverzi.

Tab. 3.5: Jakostní požadavky pro bionaftu stanovené normou ČSN EN 14214 (2004)

Ukazatel jakosti	Jednotka	Zkušební metoda	Hodnota specifikace	
			min.	max.
Bod vzplanutí	°C	ČSN EN ISO 2719	120	
Karbonizační zbytek 10 % dest.zbytku	% m/m	ČSN EN ISO 10370		0,30
Popel sulfátový	% m/m	ISO 3987		0,02
Cetanové číslo	--	ČSN EN ISO 5165 (ASTM D 613)	51	
Celkový obsah nečistot	mg/kg	ČSN EN 12662		24
Korozivní působení na Cu 3hod/50 °C	Stupeň	ČSN EN ISO 2160	třída 1	
Obsah síry	mg/kg	ČSN EN 20846		10
Viskozita při 40 °C	mm ² /s	ČSN EN ISO 3104	3,5	5,0
Číslo kyselosti	mg KOH/g	ČSN EN 14104		0,50
Jodové číslo	g I/100g	ČSN EN 14111		120
CFPP – třída B – třída D – třída F	°C	ČSN EN 116		0 -10 -20
Obsah vody	mg/kg	ČSN EN ISO 12937		500
Hustota 15 °C	kg/m ³	ČSN EN ISO 3675 SOP 27	860	900
Alkalické kovy(K + Na)	mg/kg	ČSN EN 14108 ČSN EN 14109		5
Kovy alkalických zemin (Ca + Mg)	mg/kg	pr EN 14538 modif.		5
Obsah esterů mastných kyselin Obsah esteru kyseliny linolenové	% m/m	ČSN EN 14103	96,5	12,0
Volný glycerol	% m/m	ČSN EN 14105 ČSN EN 14106		0,02
Oxidační stálost	hod	ČSN EN 14 112	6	
Celkový glycerol	% m/m	ČSN EN 14105		0,25
Obsah glyceridů – mono- – di- – tri-	% m/m	CSN EN 14105		0,80 0,20 0,20

Tab. 3.6: Jakostní požadavky pro motorové nafty podle ČSN EN 590 (2004)

Ukazatel jakosti	Jednotka	Zkušební metoda	Hodnota specifikace	
			min.	max.
Bod vzplanutí	°C	ČSN EN ISO 2719	>55	
Karbonizační zbytek 10 % destilačního zbytku	% m/m	(ČSN EN ISO 10370)		0,30
Polycyklické aromatické uhlovodíky	% m/m	ČSN EN 12916		11
Popel	% m/m	ČSN EN ISO 6245		0,01
Obsah vody	mg/kg	ČSN EN ISO 12937		200
Celkový obsah nečistot	mg/kg	ČSN EN 12662		24
Korozivní působení na měď 3hod/50 °C	st. koroze	ČSN EN ISO 2160	třída 1	
Obsah síry – nízkosírná paliva – bezsírná paliva	mg/kg	ČSN EN 20846		50 10
Hustota 15°C	kg/m ³	ČSN EN ISO 3675	820	845
Destilační zkouška – při 250 °C predestiluje – při 350 °C predestiluje – 95 % v/v predestiluje při teplotě	% v/v % v/v °C	ČSN ISO 3405	-- 85 --	<65 -- 360
Viskozita při 40°C	mm ² /s	ČSN EN ISO 3104	2,00	4,50
Cetanové číslo		ČSN EN ISO 5165	51	
Oxidační stabilita	g/m ³	ČSN EN ISO 12205		25
Mazivost, korigovaný průměr oděrové plochy (wsd 1,4) při 60 °C	µm	ČSN ISO 12156-1		460
Cetanový index	--	ČSN EN ISO 4264	46	
Oxidační stálost	mg/kg	ČSN EN 12205		25
Obsah FAME	%v/v	ČSN EN 14078		5,0
Filtrovatelnost (CFPP) – třída B – třída D – třída F	°C	ČSN EN 116		0 -10 -20
Bod zákalu (Cloud point) třída F	°C	ČSN EN 23015	--	-8

Tab. 3.7: Jakostní požadavky pro směsné palivo stanovené normou ČSN 65 6508 (2003)

Ukazatel jakosti	Jednotka	Zkušební metoda	Hodnota specifikace	
			min.	max.
Hustota při 15 °C	kg/m ³	ČSN EN ISO 3675	820	880
Kinematická viskozita při 40 °C	mm ² /s	ČSN EN ISO 3104	2,00	4,50
Cetanový Index		ČSN 65 6187	46	
Filtrovatelnost (CFPP) – třída B – třída D – třída F	°C	ČSN 65 6166		0 -10 -20
Destilační zkouška – při 230 °C předestiluje – při 350 °C předestiluje – při 370 °C předestiluje	% v/v	ČSN 65 6124	85 95	85
Bod vzplanutí (PM)	°C	ČSN EN 22719	55	
Obsah vody	mg/kg	ČSN 65 0330		350
Conradsonův karbonizační zbytek (vztaženo na 10 %-ní destil. zbytek)	% m/m	ČSN 65 6210		0,30
Obsah síry	mg/kg	ČSN EN ISO 8754		40
Popel	% m/m	ČSN EN ISO 6245		0,01
Obsah mechanických nečistot	mg/kg	ČSN 65 6080		24
Korozivní působení na měď (3 h při 50 °C)	stupeň koroze	ČSN EN ISO 2160	třída 1	
Číslo kyselosti	mg KOH/g	ČSN ISO 660 ČSN 65 6070		0,25
Obsah metylesterů mastných kyselin řepkového oleje ¹⁾	% m/m	ČSN ISO 6293 ČSN 65 6070 nebo ČSN 58 8763/ ČSN ISO 660	30	36
Výhřevnost (informativně)	MJ/kg	ČSN 65 6169	40,5	

¹⁾ Obsah metylesterů mastných kyselin řepkového oleje je vyjádřený jako metyloleát a je stanoven esterovým číslem

Pokud se týká volného glycerolu, ten zůstává v bionaftě nerozpuštěn a snadno se separuje. V přítomnosti zbytkového metanolu, který působí jako kosolvent, se glycerol v bionaftě částečně rozpouští. Zbytkové množství suspendovaného případně rozpuštěného glycerolu je možné z bionafty odstranit vypráním nejlépe horkou vodou. Přítomnost volného glycerolu v bionaftě má za následek jeho usazování ve skladovacích nádržích, tvorbu viskózních směsí, které mohou ucpávat palivové filtry a může způsobit problémy i při spalování v motoru. Další problematickou příměs z hlediska kvality bionafty představuje voda a sedimenty. Voda, která se v bionaftě rozpouští ve větší míře než v klasické minerální naftě, může být přítomna buď rozpuštěná nebo ve formě emulgovaných kapiček. Bionafta může obsahovat až 1 500 mg/kg

rozpuštěné vody, zatímco norma připouští max. 500 mg/kg. Voda přispívá k růstu mikroorganismů v bionaftě, které podporují tvorbu kyselých kalů ucpávajících palivové filtry. Emulgovaná voda navíc přispívá ke korozi vstřikovacích jednotek

Velmi důležitá je skladovací stabilita bionafty, tj. její odolnost vůči chemickým změnám při jejím dlouhodobém skladování. Stabilitu významně ovlivňuje složení mastných kyselin, resp. jejich metylesterů. Nenasycené metylestery odvozené od nenasyčených kyselin, především kyselin linolové a linoleové se dvěma, resp. třemi dvojnými vazbami jsou velmi citlivé vůči oxidaci. Chemické změny katalyzují některé kovy a světlo. Pokud je přítomna voda, může probíhat i hydrolýza. Chemické změny jsou doprovázeny vznikem hydroperoxidů, které produkují mastné kyseliny s krátkými řetězci, aldehydy a ketony. V přítomnosti vody dochází k hydrolýze esterů za vzniku volných mastných kyselin s dlouhými uhlovodíkovými řetězci. Za určitých podmínek mohou hydroperoxy také polymerovat. Uvedené chemické přeměny jsou vysvětlením toho, že oxidace je spojena se zvýšením kyselosti, viskozity a změnou barvy bionafty ze žluté na hnědou. S ohledem na uvedené skutečnosti je pochopitelné, že hodnocení kvality jak výchozí suroviny, rostlinného oleje nebo živočišného tuku, tak i vyrobené bionafty je třeba věnovat náležitou pozornost.

Zvýšení limitního obsahu FAME nad 5 % obj. bude pravděpodobně vázáno na požadavek výrobců automobilů na splnění emisních limitů EURO IV a EURO V pro osobní a nákladní vozidla. Jak je uvedeno v materiálu ACEA, podmiňuje asociace evropských výrobců automobilů zvýšení limitů nejen splněním uvedených limitů pro emise, ale i dlouhodobými jízdními zkouškami. Současně se upozorňuje na možné problémy u starších typů vozidel. Asociace evropského petrolejářského průmyslu EUROPIA má ke zvýšení limitů biopaliv odmítavé stanovisko. Obě asociace upozorňují na nebezpečí možného snížení oxidační stálosti paliva s obsahem FAME nad 5 % obj. Možným limitem pro obsah FAME je 8 až 10 % obj. Důvodem pro toto zvýšení je skutečnost, že 80 % využívaných biopaliv pro nejbližší období budou představovat FAME.

Vývojem nových standardů pro alternativní paliva se v rámci Evropy zabývá pracovní skupina WG 149 při CEN. V rámci její činnosti je možné v oblasti paliv pro vznětové motory v horizontu následujících pěti let očekávat vydání nových jakostních standardů pro:

- FAEE – etylestery mastných kyselin,
- motorovou naftu s obsahem do 5 % obj. FAEE – revize EN 590,
- alkoholová paliva pro vznětové motory, typy E95 (95 % etanolu) a E15 (15 % etanolu),

Pro období v horizontu do deseti let je pak uvažováno s novými evropskými standardy pro:

- směsnou naftu s obsahem 30 % obj. FAME,
- syntetické palivo GTL (Gas to Liquid),
- syntetické palivo BTL (Biomass to Liquid),

3.1.5 Způsoby distribuce bionafty

Bionafta je významně bezpečnější než klasická motorová nafta. Pro skladování a distribuci bionafty je možné využít stejnou technologii jako pro klasickou motorovou naftu. Palivo je nutno skladovat v suchém a čistém prostředí bez přístupu světla, v ocelových či hliníkových skladovacích nádržích, případně nádržích vyrobených z organických polymerních materiálů (polyetylen polypropylen). Konstrukční materiály by neměly obsahovat olovo, měď, mosaz, cín nebo zinek. V případě čisté bionafty bez přídavku antioxidantů a biocidních aditiv by uskladnění nemělo přesáhnout dobu 3–6 měsíců. Vlivem působení mikroorganismů může číslo kyselosti při dlouhodobém skladování překročit max. přípustnou mez. V případě skladování a distribuce čisté bionafty je nutno rovněž vzít v potaz horší nízkoteplotní vlastnosti v porovnání s klasickou motorovou naftou, které mohou ovlivnit čerpatelnost paliva v zimním období.

S ohledem na nižší oxidační a skladovací stabilitu není možné čistou bionaftu ani jiné motorové palivo obsahující bionaftu dopravovat potrubním systémem a.s. ČEPRO. Není totiž technicky možné zamezit nežádoucí kontaminaci motorové nafty určené pro dlouhodobé uskladnění v rámci nouzových zásob Správy státních hmotných rezerv (Usnesení vlády č. 22 z 5.1.2005). V úvahu tedy přicházejí dvě varianty distribuce směsných paliv s obsahem bionafty, a to doprava vyrobeného paliva přímo z terminálu výrobce do maloobchodní sítě, a nebo doprava obou složek paliva, FAME i motorové nafty, odděleně do skladovacích prostor distribuční společnosti, kde je palivo z obou složek namícháno a následně expedováno do maloobchodní sítě.

V síti čerpacích stanic pohonných hmot lze v rámci systému určeného pro skladování a výdej motorové nafty distribuovat bez omezení pouze palivo s obsahem FAME do 5 % obj., které vyhovuje normě na běžnou motorovou naftu ČSN EN 590. Ostatní směsi bionafty a motorové nafty nebo čistou bionaftu je možné distribuovat a skladovat pouze odděleně od běžné motorové nafty se zvláštním označením výdejních stanic.

Při skladování směsného paliva s obsahem bionafty větším než 5 % obj. je nutno vzít do úvahy fakt, že může docházet k rozsazování směsi vlivem vyšší hustoty bionafty (koncentrování bionafty ve spodní části skladovací nádrže), směsné palivo pak v celém objemu nemusí mít

stejné složení. Před distribucí po déle trvajícím skladování je nutno směsné palivo intenzivně promíchat.

Přeprava bionafty a směsné nafty na pozemních silničních komunikacích a po železnici se řídí předpisy přepravy nebezpečných nákladů ADR/RID.

Systém značení pro přepravu bionafty a směsné nafty v rámci předpisů ADR / RID:

- Třída nebezpečnosti: 3 (hořlavé kapaliny)
- Klasifikační kód - skupina: F1
- Číslo nebezpečnosti látky (Kemlerův kód): 30
- Identifikační číslo látky (UN kód): 1202 (palivo pro vznětové motory s b. vzplanutí 61 – 100 °C)

3.1.6 Podmínky pro použití bionafty v dopravě

V současnosti existují tři možné způsoby použití bionafty jako paliva pro motorová vozidla vybavená vznětovými motory:

- a) ve formě čisté bionafty (100 % FAME) v kvalitě odpovídající ČSN EN 14214,
- b) ve formě tzv. směsného paliva obsahujícího 30 % obj. FAME ve směsi s uhlovodíkovou frakcí, v kvalitě odpovídající technické normě ČSN 65 6508,
- c) ve formě přídatku v množství max. 5 % obj. do běžné motorové nafty, v kvalitě odpovídající technické normě ČSN EN 590. Toto palivo s obsahem MEŘO je považováno za motorovou naftu, bez nutnosti zvláštního označení.

V posledních 10 letech byla prezentována celá řada studií a hodnocení zkušeností získaných při používání čistého FAME a jeho směsí s motorovou naftou jako paliva pro vznětové motory. Je nutno předpokládat, že vyhodnocení dopadů na pohonné jednotky bude nutné hledat především u výrobců pohonných jednotek, resp. motorových vozidel, jejichž stanovisko je v tomto rozhodující a promítá se do základních předpisů o možnosti provozování motorových vozidel s biopalivy, garancí apod.

Základní požadavky vznětových motorů pro používání bionafty, resp. jejich směsí s motorovou naftou – 5 % (B5), 10 % (B10), 20 % (B20) a 30 % (B30) jsou stejné jako pro používání klasické motorové nafty. Některé tyto požadavky jsou však u bionafty obtížně dosažitelné v důsledku jejího odlišného chemického složení. Liší se zejména menší termicko-oxidační stabilitou, mají větší hustotu, větší viskozitou jak při 40 °C, tak zejména při nízkých teplotách. Dále se liší destilační křivkou, rozpustností vody, emulgovatelností, menší výhřevností, zvýšenou rozpouštěcí schopností, sklonem k hydrolýze, hygroskopičností, napadání mikroorganismy, stabilitou při skladování, horšími nízkoteplotními vlastnostmi apod. První provozní zkušenosti s tímto typem paliva v neupravených motorech i v ČR, signalizovaly celou řadu problémů, z nichž je třeba uvést především následující:

- menší snášenlivost s materiály používanými pro těsnění,
- větší náchylnost k tvorbě úsad v motoru,
- zanášení vstřikovacích trysek a tím i zhoršování exhalačních parametrů, zvýšení spotřeby a snížení výkonu motoru,
- ředění motorového oleje a tím nejdříve snížení jeho viskozity s následnou rychlou tvorbou kalů vedoucí k extrémnímu zahuštění oleje,
- nutnost zkrácení výměnných lhůt olejů na polovinu.

Tyto důsledky byly promítnuty do následujících závěrů. Motorová vozidla, ve kterých je možno používat čistou bionaftu (100 % FAME), musí být pro toto palivo speciálně vybavena a výrobce motorového vozidla musí v servisní knížce deklarovat podmínky možnosti použití bionafty jako paliva. Poslední přehledy povolení světových výrobců motorů ukazují, že počet schválení provozu s bionaftou je pro nákladní vozy a autobusy minimální a soustřeďuje se spíše na upravené traktory. MB Chrysler povoluje např. použití bionafty pro určité typy motorů, ale s tím, že výměnu motorových olejů je nutno zkrátit na poloviční proběh oproti povolenému proběhu při použití konvenčního paliva.

Snaha o zmírnění těchto dopadů na pohonné jednotky vedla ke zkoušení směsí bionafty a konvenční motorové nafty v různých poměrech, které například v ČR vedlo k vytvoření a schválení ČSN 65 6508 – Palivo pro vznětové motory s obsahem metylesterů řepkového oleje s minimálním obsahem esterů ve výsledném palivu 30 % hm., a v USA k vytvoření ASTM směsné nafty s obsahem 20 % hm. FAME (B20).

Je však nutno si uvědomit, že používání směsné nafty (B30) musí být schváleno příslušným výrobcem motorového vozidla, obsaženo v zákonu o motorových vozidlech na pozemních komunikacích a vyhlášce MPO ČR o jakosti motorových paliv. Lze předpokládat použití směsných naft s vyšším obsahem bionafty v motorech schválených pro čistou bionaftu. Velmi citlivou záležitostí je garance na bezporuchovou funkci pohonné jednotky.

Je zajímavé, že poslední stanovisko evropských výrobců bionafty sdružených v EBB prezentované na „Stakeholders meeting“ konaném v květnu r. 2005 v Bruselu, obsahuje konstatování, že značný podíl na negativních dopadech používání bionafty a tím vytvoření špatného ohlasu u veřejnosti způsobila nedostatečná kvalita bionafty pocházející z malých výrobních jednotek s ne vždy vhodnou technologií výroby. Důsledkem toho se nenaplnily optimistické prognózy týkající se masového používání FAME.

Jaké jsou tedy výhledové možnosti využívání FAME ve vznětových motorech? Využívání FAME v těchto motorech je stálým předmětem celosvětové diskuze. Např. stanovisko Evropské asociace výrobců motorových vozidel (ACEA) ve World Wide Fuel Charter 98

k tomuto problému uvádí, že používání FAME má celou řadu negativních dopadů pro provoz motorů zejména nových konstrukcí a pro zachování optimální výkonnosti a příznivých ekonomických a ekologických parametrů. Používání čisté bionafty (100 % FAME) nepovoluje a pro některá paliva připouští maximální přídavek 5 % obj. FAME do klasické motorové nafty. Pro čistá paliva v určité jakosti definované ve World Wide Fuel Charter dokonce přidání biopaliva vůbec nepřipouští.

Stanovisko ACEA 2005 bude uvedeno v přehledu nejaktuálnějších stanovisek výrobců motorů k možnosti používání FAME pro vznětové motory a potřebných opatřeních pro stanovení možností plošného využívání směsi B10 a jejího zavedení do nových parametrů EN 590, které bude tlumočeno ve World Wide Fuel Charter 2005. Ta je v současné době ve schvalovacím řízení.

Zásadní je také stanovisko firmy Volkswagen, prezentované na semináři CEC Polska v září 2002. Firma na tomto semináři uvedla následující problémy spojené s používáním FAME, které vyvolaly nepříznivé dopady na pohonné jednotky VW:

- vysoký obsah glycerolu a glyceridů má za následek ucpávání palivových filtrů a korozní působení na neželezné kovy (Cu a Zn),
- nízká oxidační stabilita je příčinou tvorby úsad v motorech, koroze v důsledku vytvoření agresivních oxidačních produktů (kyselina mravenčí, kyselina octová),
- vysoký obsah alkalických kovů (Na, K) a kovů alkalických zemin (Ca, Mg) vede k hygroskopičnosti (tvorba Ca mýdel), tvorbě kalů (Na, K) a k ucpávání filtrů,
- malá stabilita při nízkých teplotách má za následek zhoršenou filtrovatelnost a vede rovněž k ucpávání filtrů,
- vysoký obsah vody je příčinou koroze, ucpávání filtrů a bakteriálního napadení,
- pro růst organismů (bakterie, plísně, houby) je vhodný substrát obsahující mastné kyseliny, P a vodu; zejména při skladování už i malé množství FAME může vyvolat tento problém,
- vysoké číslo kyselosti, které signalizuje přítomnost volných kyselin a jejich korozní působení,
- vysoké jodové číslo souvisí s přítomností mastných nenasycených kyselin s větším počtem dvojných vazeb, což má za následek koksování, vznik kalů v oleji a dochází k ucpávání vstřikovacích trysek,
- vysoký obsah fosforu má nepříznivý dopad na účinnost a životnost oxidačních katalyzátorů,
- nárůst pěnovosti paliva.

Zástupci firmy VW upozornili rovněž na vysokou viskozitu bionafty při nízkých teplotách způsobující následně problémy při dosahování potřebných vysokých vstřikovacích tlaků. Na otázku, proč byl dán souhlas s používáním čisté bionafty v některých VW motorech od roku 1996, odpověděli konstatováním, že zásadní podmínkou byla úprava motorů a hlavně podmínka bezpodmínečného splnění jakostních parametrů dle E-DIN 51 606 dále zpřísněných podnikovým předpisem. Veškeré zkušenosti s materiály, komponentami a testováním motorů byly získány pouze s FAME velmi dobré kvality a z těchto výsledků rezultovalo i dřívější stanovisko firmy. Současné stanovisko firmy k používání bionafty je následující: pro příslušně upravené motory se stanoveným způsobem jejich provozování se povoluje pouze FAME, striktně splňující jakostní požadavky EN 14214. Pro běžný provoz všech vozidel VW se vznětovými motory je možno používat motorovou naftu obsahující maximálně 5 % obj. bionafty, bezpodmínečně v kvalitě dle EN 14214.

Vyhodnocení praktických zkušeností používání bionafty z minulých let jednoznačně potvrdilo, že rozhodnutí o možnosti používání FAME a směsné motorové nafty B30 pro pohon vznětového motoru ovlivňuje především vstřikovací čerpadlo. Jak již bylo uvedeno v předchozím, i zde se vyskytují nežádoucí vlivy na těsnicí materiály, ve srovnání s klasickou motorovou naftou se při nízkých teplotách značně zvýší viskozita na téměř hraniční hodnotu pro provoz vstřikovacích čerpadel. To může vést zejména u rotačních čerpadel k deformacím až překroucení hřídele. Co se týče použitých materiálů, novější typy čerpadel mají již těsnění z polymerů na bázi PTFE, která používání směsných paliv umožňují a firmy, jako např. LUKAS a Bosch, vydaly svá doporučení k možnosti používání FAME a B30. Pro běžná čerpadla starých motorů, pokud jsou vybavena relativně odolným těsněním, tyto firmy povolují naftu s obsahem FAME maximálně 10 % obj. Nezaručují však životnost vstřikovacích čerpadel. Bosch výslovně upozornil na skutečnost, že při odstavení vozidla na delší dobu může dojít k zalepení funkčních dílů, a proto při používání směsné nafty se na tento jev nevztahují žádné záruky.

Novodobé vstřikovací systémy pracují s vysokým vstřikovacím tlakem a recirkulací silně zahřátého paliva (Common rail, Pumpe – Düse). Silně zahřáté palivo má za následek vznik termooxidačních produktů, vedoucích k poruchám v systému. Vzhledem k horší stlačitelnosti FAME je obtížné dosáhnout předepsaných vysokých vstřikovacích tlaků. Odstraňování poruch způsobených zalepováním funkčních dílů čerpadel je velmi obtížné pro špatnou rozpustnost úsad a znamená to obvykle provést nákladnou výměnu celého vstřikovacího systému. Tyto problémy nastávají i u směsí FAME s klasickou naftou, kde kromě stability je velmi důležitá rovněž čistota FAME, především pak obsah částečně nezreagovaných glyceridů a různých chemicky obtížně definovatelných kontaminací pocházejících z výchozího oleje a technologie jeho reesterifikace.

Za klíčové je třeba považovat současné stanovisko Evropské asociace pro výrobu autodílů (CLEPA), které vyjádřila prostřednictvím výrobců vstříkovacích zařízení (Bosch, Delphi, Siemens, VDO, Denso a Stanadyne) sdružených ve FIE (Fuel Injection Equipment). Asociace FIE podporuje možnost používání alternativních paliv pro pohon vznětových motorů v rámci směrnice EC 2003/30/EC. FIE byla aktivní při vypracování a schvalování EN 14214 pro FAME, která reprezentuje „minimum“ požadavků na kvalitu a to jak při použití čisté bionafty, tak i pro směsnou motorovou naftu. Pro zabránění poruch palivových systémů i v případě nafty obsahující FAME do 5 % obj., se kterou FIE souhlasí, musí kvalita FAME i v tomto případě bezpodmínečně těmto požadavkům odpovídat, stejně jako základní nafta a směs požadavkům EN 590. Souhlas byl vysloven na základě zkušeností s používáním MEŘO v Evropě. Není však zatím dostatek zkušeností s ostatními metylestery (sójové, talové, upotřebené fritovací oleje) a tyto musí být ještě získány. U testovaných FAME byla zjištěna dobrá mazivost a hodnota cetanového čísla, ale vliv dalších parametrů na dlouhodobý provoz je ještě třeba prověřit. Za nejzávažnější považuje FIE následující: obsah volného metanolu, vody, volného glycerolu, mono-, di- a triglyceridů, volných mastných kyselin, hladinu mechanických nečistot, obsah alkalických kovů a kovů alkalických zemin a oxidační stabilitu. Nejzávažnější vlastnosti z hlediska poruch vstříkovacích zařízení podle FIE jsou:

- biologická odbouratelnost, která je sice marketingově zdůrazňována jako přednost, ale je velmi nebezpečná pro samotné palivo s hlediska vzniku hutných úsad a kontaminačního znečištění dalšího paliva,
- snížená termicko-oxidační stabilita, která je ve středu zájmu FIE, protože jako produkt stárnutí paliva, je potenciálně nebezpečná pro celý palivový systém a to jako ve vozidle, tak i mimo vozidlo,
- stárnutí je akcelerováno zvýšenou teplotou, přítomností vody, kovových iontů a ostatních nečistot, tvoří se silně korozivní produkty a polymerní úsady.

Byl vypracován podrobný seznam potenciálních problémů pro systémy vstříkování paliva hrozících při použití FAME. Na základě uvedených možných problémů a zkušeností z provozu motorových vozidel s alternativními palivy, zaujala asociace FIE k požadavku EBB na zařazení možnosti přídavku min 10 % obj. FAME do motorové nafty v roce 2010 v rámci novely EN 590 toto stanovisko:

- asociace FIE trvá na svém dřívějším stanovisku z roku 2004, tj. souhlasí s přídavkem maximálně 5 % obj. FAME do motorové nafty,
- v současné době je nedostatek praktických zkušeností se směsí obsahující více než 5 % obj. FAME a bez toho se nelze vyjádřit k možnosti dalšího zvýšení obsahu FAME,

- pokládá proto za velmi předčasné hovořit o zvýšení povoleného přídatku FAME na 10 % obj.

K tomuto stanovisku se připojila i ACEA ve své odpovědi na požadavek změny směrnice EU o jakosti paliv. Současná motorová vozidla se vznětovými motory jsou určena pro palivo obsahující maximálně 5 % obj. bionafty. Toto bylo přijato na základě jednoznačného požadavku asociace výrobců vstříkovačích systémů z června 2004. Revize EN 590 byla provedena v tomtéž roce tak, aby tento přídatok byl umožněn. ACEA žádá, aby pro tuto změnu na trhu paliv byly také upraveny požadavky na monitorovací systém kvality a hlavně na monitorování obsahu FAME v motorové naftě. Asociace není v principu proti projednávání návrhu na přídatok FAME do 10 % obj. Protože však kapacita výroby FAME v Evropě je nedostatečná i pro zajištění plošného přídatku 5 % obj., je obtížné zavést plošný standard pro využití pouze v několika málo zemích. Zavedení 10 %-ního přídatku FAME do motorové nafty vyžaduje spolupráci všech zainteresovaných institucí k realizaci následujících kroků s tím, že zásadní při posuzování možného přijetí nové technické normy musí být stanovisko FIE:

- připravit novou specifikaci v rámci CEN pro palivo B10 a současně revidovat požadované kvalitativní parametry pro FAME dané normou EN 14 214,
- s přípravou specifikace musí být spojeno nezávislé vyhodnocení vlastností směsného paliva B10 při dostatečně dlouhých provozních zkouškách, přičemž kritéria musí být přesně určena (stabilita paliva, jeho snášenlivost s konstrukčními materiály, zachování emisí minimálně pro proběh 100 tis. km) a musí být určeno, jakým způsobem bude veškerá činnost směřovaná k zavedení nového paliva B10 financována,
- členové ACEA by mohli vyžadovat určitý čas pro adaptaci technologie výroby pohonných jednotek určených pro používání B10, tato potřebná doba musí být diskutována jak s ACEA, tak i s CLEPA reprezentovanou výrobcí FIE,
- označení paliva B10 u čerpacích stanic je nutné pro zabránění vzniku poruch u existujících motorových vozidel, která mohou být s tímto typem směsného paliva neslučitelná,
- i nadále musí být u čerpacích stanic prodávána paliva pro současná motorová vozidla odpovídající směrnici EC 98/70.

3.2 Bioetanol

3.2.1 Způsoby výroby bioetanolu

3.2.1.1 Výroba bioetanolu fermentací cukrů

Kvasný neboli fermentační způsob výroby bioetanolu z biomasy je založen na působení enzymů (bílkovinných katalyzátorů) mikrobiální buňky (většinou buněk některých kvasinek) v procesu, kterému se říká lihové kvašení. Jde o proces, který probíhá převážně bez přístupu vzduchu (anaerobně), i když nejde v případě kvasinek o striktně anaerobní podmínky. Mírné provzdušnění kvasného média, hlavně na začátku fermentace, je příznivé pro potřebný nárůst buněk a jejich aktivitu. Enzymové vybavení mikroorganismů určuje tzv. zkvasitelnost sacharidů (cukrů). Přímě zkvasitelné jsou jen monosacharidy, jejichž molekula obsahuje 6 uhlíků, tzv. hexosy. Monosacharidy s 5 uhlíky v molekule (pentosy) nejsou přímo zkvasitelné, i když z nich působením některých mikroorganismů etanol může vzniknout, ale jiným způsobem než při alkoholovém kvašení. Složitější sacharidy (oligosacharidy až polysacharidy) musí být před zkvašením hydrolyzovány na monosacharidy a to buď působením vlastních enzymů mikroorganismů (hydrolytické enzymy, např. amylasy, celulasy, inuliny aj.) nebo se hydrolyza provede přidáním kyseliny. Hovoříme pak o enzymové nebo kyselé hydrolyze. Kvasinky jsou hlavními producenty etanolu v přírodě. Pro průmyslové využití se však využívá jen několik rodů, tzv. pravých kvasinek. Pravými kvasinkami označujeme takové, které se řadí do druhu *Saccharomyces cerevisiae*. Nejlepší kmeny se dnes dodávají na trh jako čisté kvasinkové kultury. Pro výrobu kvasného etanolu tedy přicházejí v úvahu následující sacharidy:

- Monosacharidy – hexosy ($C_6H_{12}O_6$): *glukosa, fruktosa, manna, galaktosa*.
- Disacharidy ($C_{12}H_{22}O_{11}$), které kvasinky mohou z větší části převést na monosacharidy: *sacharosa, maltosa, laktosa, celobiosa*.
- Trisacharidy ($C_{18}H_{32}O_{16}$), které mohou být působením některých enzymů kvasinek rozštěpeny na jednotlivé monosacharidy, resp. na mono- a disacharid. Nejběžnějším trisacharidem je *rafinosa*.

Polysacharidy, škrob (a dextriny), inulin, celulóza ($C_6H_{10}O_5$)_n a hemicelulózy, tj. polysacharidy různého složení obsahující jak hexosy, tak i pentosy, které jsou obsaženy v lignocelulosových materiálech (dřevní hmota) nemohou být přímo lihovarskými kvasinkami zkvašovány, protože nemají k dispozici odpovídající enzymy štěpící tyto substráty na jednoduché, zkvasitelné cukry.

Pro výrobu bioetanolu je tedy obecně vhodná jakákoliv biomasa, která obsahuje dostatečné množství cukrů (cukrová řepa, cukrová třtina) nebo látek, které lze na cukr převést,

jako jsou škrob nebo celulóza. Pokud se týká škrobnatých surovin, patří k nim rostliny jak poskytující hlízy (brambory), tak zrno (pšenice, kukuřice, ječmen, tritikale). Dalšími surovinami pro výrobu bioetanolu jsou polysacharid inulin, který obsahují hlízy topinamburů a čekanky (štěpení inulinu je snadnější než štěpení škrobu). Intenzivní pozornost je ve světě věnována využití biomasy stromů a trav jako surovin pro výrobu bioetanolu. Tato biomasa, která je považována za perspektivní surovinu, je tvořena celulózou a hemicelulózou, které mohou být převedeny na jednoduché cukry, i když podstatně obtížněji než je tomu v případě škrobu.

Vlastní fermentační proces výroby bioetanolu, při kterém jsou zkvasitelné sacharidy transformovány na bioetanol a oxid uhličitý probíhá podle níže uvedené chemické rovnice.



Oxid uhličitý vzniká při kvašení velké množství, je těžší než vzduch a působí dusivě. Ve fermentačních prostorách (pokud se používají ještě otevřené tanky) se proto musí zajistit odpovídající větrání, aby se kvasné plyny v kvasírnách nehromadily. Nejlépe tomu účelu vyhovují uzavřené fermentační tanky s odtahem CO_2 . Plyn lze promývat a zbavit strženého malého množství etanolu. Oxid uhličitý lze použít např. k míchání zápar, přípravě uhličitánů, nebo k přípravě zkapalněného, popřípadě pevného oxidu uhličitého, v kvalitě vhodné pro potravinářský průmysl.

Kvašení by mělo, pokud to je možné, probíhat bez přístupu vzduchu. Jinak mohou kvasinky spotřebovaný kyslík využít pro jiné účely. Všechny nežádoucí mikroorganismy, které ke svému vývoji potřebují kyslík, jsou ve svém vývoji za anaerobních podmínek inhibovány. Alkohol, který je kvasinkami vytvářen, brzdí rozvoj různých mikroorganismů, které kvasící záparu nepříznivě ovlivňují; proto je rychlý začátek kvašení velmi důležitý. Od určité koncentrace již alkohol začíná působit inhibičně i na pravé kvasinky. Pro správný průběh kvašení je třeba udržovat vhodné pH (4–6) a vhodnou teplotu 27–32 °C. Za optimálních podmínek po uplynutí 24–36 hodin kvasného procesu lze ve fermentoru dosáhnout hraniční koncentrace etanolu 12–13 % obj. Tuto hodnotu v běžné technologické praxi nelze překročit, neboť stresový faktor zvaný inhibice produktem fermentační proces zcela zastaví. Cesta ke zvýšení efektivnosti procesu je v dosažení vyšší lihovitosti záparů (v rámci probíhajících výzkumných prací bylo experimentálně dosaženo hodnot až 24 % obj.). Každé zvýšení lihovitosti o 1 % obj. se pozitivně projeví v úspoře tepla potřebného na destilaci a následné zahuštění výpalků ve výši zhruba 10 %.

Zásadním problémem je v neposlední řadě zajistit schopnost udržení fermentace s minimálním výskytem bakteriální kontaminace. Tato schopnost je určována především typem

technologie a volbou ovládnání procesu. Když se však kontaminace vyskytne a její existence se projeví produkcí vlastních metabolitů (kyseliny mléčné), je obvykle nutno kvasný proces ukončit, obsah fermentoru zlikvidovat a provést sanitaci celého zařízení. Nastane-li tato situace v kontinuálním zařízení, znamená to přerušení výroby a daleko větší hmotné ztráty než v případě vsádkové technologie. Jako nejstabilnější se proto jeví varianta vsádková, protože umožňuje v případě potřeby uskutečnit dokonalou sanitaci zařízení po každé šarži.

I při dodržení všech zásad optimálního vedení procesu fermentace však vznikají vždy některé vedlejší produkty, které jednak snižují výtěžek etanolu a za druhé komplikují proces destilačního dělení etanolu. Jedná se o následující látky:

- organické kyseliny,
- glycerol a akrolein,
- vyšší alkoholy s rozmezím bodů varu 80–160 °C (tzv. přiboudlina),
- estery (isoamylacetát),
- ostatní látky (diacetyl, acetoin, 2,3 butandiol, aceton, dietyl sulfid a dimetyl sulfid).

Všechny tyto nežádoucí příměsi je nutno při rafinace z kvasného etanolu účinně odstranit tak, aby vyrobený produkt splňoval všechny potřebné jakostní požadavky na kvalitu pohonné hmoty pro motorová vozidla.

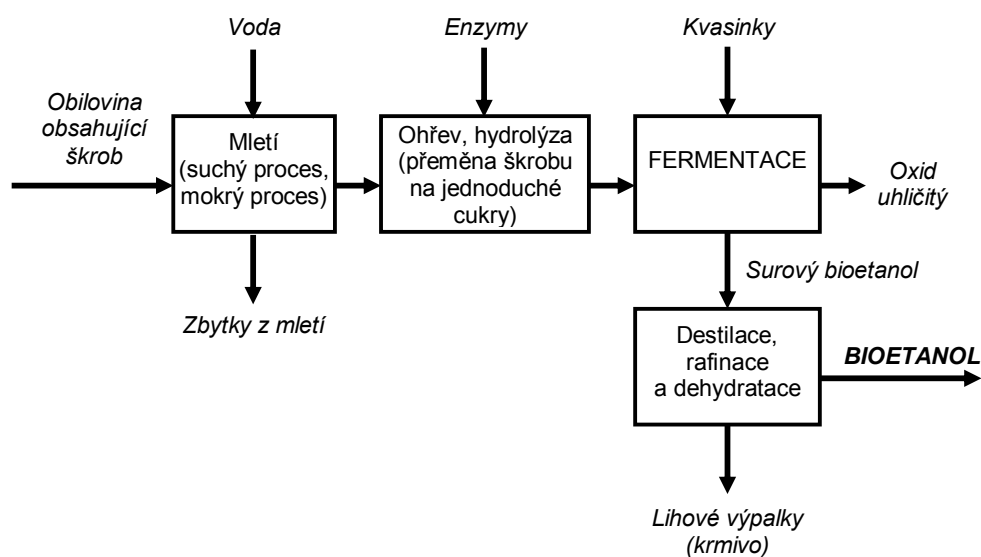
Popsaný obecný způsob fermentace prováděný za účelem výroby etanolu platí pro všechny technologické postupy využívající různé surovinové zdroje. Tyto postupy se liší pouze ve způsobu přípravy zářary a případně ve zpracování produktů kvasného procesu.

Výpalky získávané jako destilační zbytek při oddělování bioetanolu od zkvašené zářary patří k jednomu z nejvýznamnějších odpadů výroby bioetanolu. Je tomu tak nejen kvůli jejich množství, ale i poměrně velkému obsahu organických a anorganických látek, které obsahují. Výpalky se liší podle druhu surovin použitých k výrobě bioetanolu. Při velkotonážní výrobě je třeba kapalně výpalky dále zpracovat, nejlépe zahuštěním a sušením. Zahušťování kapalně fáze je energeticky dosti náročné. Obecně lze počítat, že množství řídkých výpalků je asi 10-násobně větší než množství vyrobeného etanolu. Výpalky by měly podstatně zlepšit rentabilitu výroby bioetanolu. U 1 tuny obilí s 65 % hm. škrobu lze počítat s výtěžkem 400 l bezvodého etanolu a 340 kg suchých výpalků. Z 1 ha plochy (s předpokládaným výnosem 6 t obilí) lze vytěžit 24 hl bezvodého etanolu a 2 t suchých výpalků. Při plánované výrobě bioetanolu v ČR, 2 miliony hl ročně, by vzniklo kolem 170 000 t sušených výpalků, pro které bude třeba zajistit využití. V přepočtu na denní výrobu bude nutné zpracovat 1 500 t obilí, objem vyrobeného etanolu bude činit 6 000 hl a jako vedlejší produkt vznikne zhruba 500 t sušených výpalků.

V podmínkách ČR je v současnosti možné realizovat dva základní technologické postupy výroby bioetanolu vhodného pro pohon motorových vozidel, a to z obilovin a z cukrové řepy. Vzdálenější budoucnost zatím představuje výroba etanolu z lignocelulósové hmoty:

a) Výroba bioetanolu z obilovin

Hlavní lihovarskou surovinou mírného klimatického pásu jsou obiloviny. V USA se zpracovává především kukuřice a pšenice a v Evropě pak pšenice, ječmen a tritikale (kříženec žita a pšenice). Jednoduché blokové schéma výroby bioetanolu z obilovin je uvedeno na obr. 3.3.



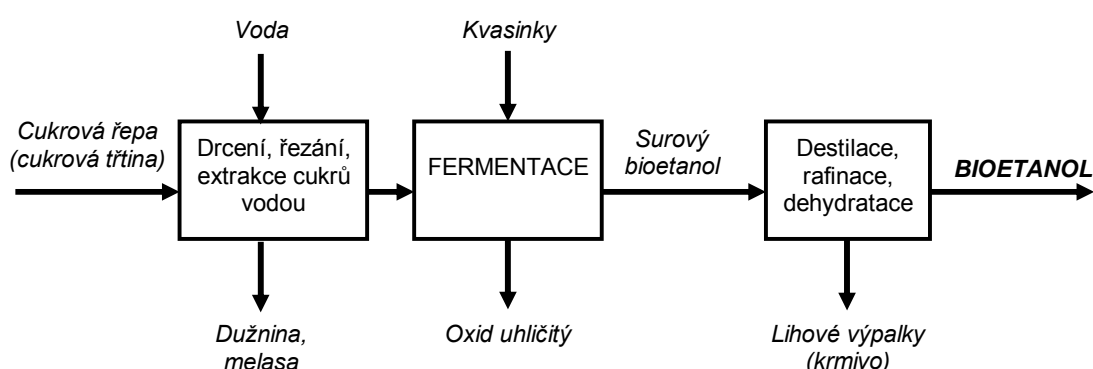
Obr. 3.3: Blokované schéma výroby bioetanolu z obilovin

Při výrobě bioetanolu z obilovin a kukuřice jsou jako surovina použita pouze škrob obsahující zrna, představující pouze malý podíl z celkové rostlinné hmoty. Škrobová zrna je třeba nejprve zpřístupnit působení komplexu enzymů (technické enzymy nebo mikroorganismy obsahující amylolytické enzymy). Prvním krokem je proto mechanická předúprava, mletí nebo drcení, které se provádí buď za mokra, nebo za sucha. Odpadem jsou vláknité slupky zrn a stébla. V dalším stupni následují proces bobtnání a zmazování zrn škrobu, tzv. proces přípravy zářary. Škrob uložený ve škrobových zrnech je postupně převáděn až na zkrasitelný sacharid, převážně glukosu, buď působením enzymů (v současnosti častější způsob s využitím termostabilních štěpících enzymů α -amylas mikrobiálního původu) nebo kyselou hydrolýzou. Následuje vlastní fermentace, kvašení, podle výše uvedeného obecného reakčního schématu. Po skončení fermentace následuje destilační oddělení surového bioetanolu od prokvašené zářary, při které se jako vedlejší produkt získává destilační zbytek – obilné výpalky. Obilné i bramborové výpalky jsou

dobrým krmivem. Kvasinky, které v nich zůstaly, zvětšují obsah bílkovin a zlepšují tak složení aminokyselin.

b) Výroba bioetanolu z cukrové řepy (cukrové třtiny)

Výroba bioetanolu z biomasy obsahující jednoduché cukry představuje relativně méně složitý technologický proces, který nevyžaduje operaci enzymatického štěpení polysacharidů na zkvasitelné jednoduché cukry. V některých evropských zemích se používá jako surovina pro výrobu bioetanolu cukrovka, klíčovou surovinou pro výrobu bioetanolu v Brazílii (tropický a subtropický klimatický pás) je cukrová třtina. Blokové schéma výroby bioetanolu z těchto surovin je uvedeno na obr. 3.4.



Obr. 3.4: Blokové schéma výroby bioetanolu z cukrové řepy nebo cukrové třtiny

Cukrová řepa nebo třtina je rozmělněna, cukry jsou odděleny pomocí vypírky vodou a zkvašeny ve fermentoru na bioetanol působením kvasinek za podmínek obdobných jako v případě výroby bioetanolu z obilovin. Odpadem ze zpracování jsou dužnina a melasa.

Pokud je kladen důraz na výrobu cukru, nepřichází využití cukrovky jako hlavní suroviny pro výrobu bioetanolu v úvahu a pozornost je třeba obrátit na využití vedlejších produktů z výroby cukru. Jedním z nich je melasa. Melasa je tradiční lihovarskou surovinou. Je to hustá sirupovitá tekutina, která vzniká jako odpad cukrovarnického průmyslu po vykrystalování hlavního podílu cukru. Množství melasy závisí na mnoha faktorech (klimatické podmínky, půda, druh cukrovky, technologický postup výroby cukru aj.), obvykle se její množství pohybuje mezi 1–3 % hm. na zpracovávanou řepnou hmotu. V ČR se setkáme prakticky pouze s melasou řepnou, jejími hlavními složkami jsou voda (20 % hm.), sacharidy (50 % hm.) a necukerné látky. Hlavní cukernou složkou je sacharosa (cukr řepný, třtinový), tedy cukr přímo nezkrasitelný. Sacharosa se proto působením zředěných kyselin nebo účinkem enzymu invertasy (sacharasy) v roztoku štěpí na již zkrasitelnou glukosu a fruktosu. Lihovarské kvasinky jsou na tento enzym bohaté.

Nedávno byly v České republice posuzovány další možné suroviny pro výrobu bioetanolu, a to v rámci kombinované výroby cukru a bioetanolu. Záměrem bylo vybrat jako surovinu pro výrobu bioetanolu takový produkt, resp. meziprodukt z výroby cukru, který by měl co nejnižší hodnotu pro cukrovar a přitom by byl dobře zpracovatelný z hlediska výroby bioetanolu. Do výběru se dostaly tři potenciální suroviny, a to surová šťáva, těžká šťáva a sirob B (tj. odtok od mezivarové cukroviny, dříve označovaný též jako černý sirob). Složení i skladovatelnost sirobu B jsou s melasou srovnatelné, čistota a obsah cukru je u něj větší. Díky menšímu obsahu necukrů v sirobu B lze u něj očekávat poněkud rychlejší fermentaci a vyšší výtěžnost bioetanolu. Výtěžky bioetanolu lze ještě zvýšit, pokud se k sirobu B přidá určitá malá část odebírané surové šťávy.

Melasové výpalky mají jiné složení než výpalky obilné. Obsah solí je značně větší a nehodí se proto k přímému zkrmování. Po odstranění solí, hlavně draselných, je možné i tyto výpalky použít jako krmivo. Dnes se většinou používají po zahuštění jako kapalné draselné a nebo po úpravě jako N-P-K hnojivo.

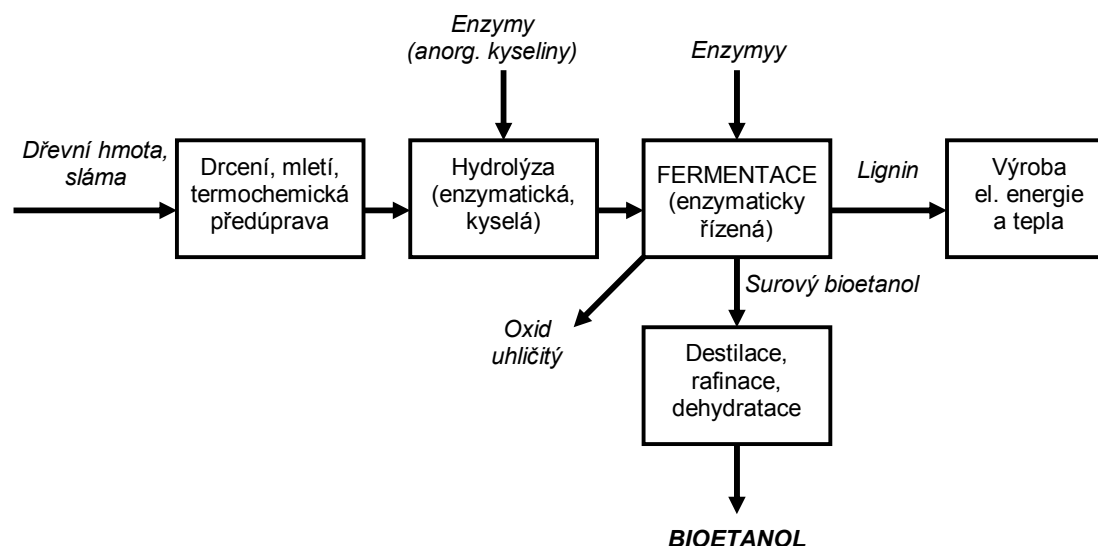
c) Výroba bioetanolu z lignocelulósové hmoty

Mezi vhodné suroviny patří rychle rostoucí energetické plodiny (např. vrba, blahovičnick eukalyptus, atd.), zbytky ze zemědělské produkce (např. sláma, řepné řízky, vylisovaná cukrová třtina, zbytky ze zpracování dřeva a další dřevnaté odpady a organické podíly komunálního pevného odpadu. Technologie výroby bioetanolu z lignocelulósové biomasy je sice technicky realizovatelná, ale poměrně komplikovaná a zatím se komerčně nerozšířila. Jak již bylo uvedeno výše, přeměna lignocelulósové biomasy na jednoduché fermentovatelné cukry je obtížná. V současné době je však možnost výroby bioetanolu z lignocelulósové biomasy předmětem intenzivní výzkumné činnosti a její komerční využití se předpokládá v horizontu 10–15 let. Důvodem zájmu o tuto surovinu je skutečnost, že je k dispozici ve vydatném množství a je levnější než potravinářské plodiny, zejména pokud bychom se zaměřili na různé druhy odpadů. Zpracování lignocelulósové biomasy na bioetanol vykazuje rovněž lepší energetickou bilanci.

Proces konverze lignocelulósové biomasy na bioetanol se od obou výše uvedených technologických procesů liší tím, že je při něm třeba realizovat hydrolýzu lignocelulósové biomasy na jednoduché fermentovatelné cukry, která je mnohem obtížnější než hydrolýza škrobu. Lignocelulósová biomasa obsahuje polymery cukrů nazývané celulóza (40–60 % hm. v sušině) a hemicelulóza (20–40 % hm. v sušině), oba tyto typy složitých polysacharidů lze transformovat na jednoduché cukry. Zbývající část lignocelulósové biomasy tvoří složitý aromatický polymer, lignin (10–15 % hm. v sušině), který je rezistentní

vůči biologické degradaci a nelze jej proto fermentovat. Po oddělení jej lze využít pouze pro výrobu elektrické energie a/nebo tepla.

Pro konverzi fermentovatelných frakcí celulózy a hemicelulózy bylo vyvinuto několik technologických postupů, na obr. 3.5 je uvedeno obecné blokové schéma výroby bioetanolu ze dřeva nebo slámy.



Obr. 3.5: Blokové schéma výroby bioetanolu z lignocelulósové hmoty

Dřevo nebo sláma se nejprve drcením, nebo mletím rozmělní na menší kousky, které se podrobí termochemické předúpravě. Jejím účelem je narušit strukturu celulózy a hemicelulózy a usnadnit tak přístup kyselině nebo enzymům. V dalším kroku probíhá konverze takto předupravené celulózy a hemicelulózy na jednoduché cukry. Nejstarší klasický postup konverze na fermentovatelný materiál představuje kyselá hydrolyza. V prvním stupni dojde působením zředěného roztoku kyseliny (koncentrace cca 0,5 % hm.) při teplotě cca 200 °C k narušení polymerní struktury materiálu. Výsledkem je konverze hemicelulózy na ve vodě rozpustné, přímo fermentovatelné, jednoduché cukry. Celulóza je podstatně odolnější a její konverze vyžaduje proto ostřejší podmínky. V prvním kroku dochází při hydrolyze pouze k otevření její struktury a redukci velikosti řetězců polysacharidů. Následně je ve druhém kroku provedena konverze na přímo fermentovatelnou glukosu použitím vyšší teploty (240 °C) a kyseliny o vyšší koncentraci (2 % hm.). Posledním krokem je rafinace, rektifikace a konečně dehydratace bioetanolu. Pokud se týká ligninu, ten může být oddělen buď v průběhu hydrolyzy nebo fermentace; optimální separace ligninu je předmětem intenzivního výzkumu. Nevýhodou kyselé hydrolyzy je skutečnost, že je nákladná a dosahované výtěžky glukosy lze považovat za limitní.

Druhou možností pro převedení celulózy na jednoduché cukry (glukosu) je použití enzymů, schopných celulózu rozložit. Existuje několik variant procesů kombinujících fáze štěpení (konverze) a vlastní fermentace buď ve dvou samostatných krocích – SHF proces (Separated Hydrolysis and Fermentation) nebo souběžně v jednom reaktoru – SSF proces (Simultaneous Saccharification and Fermentation) nebo SSCF proces (Simultaneous Saccharification Combined with Fermentation). Ve všech uvedených procesech je dosahováno vyšších konverzí celulózy a hemicelulózy na přímo fermentovatelné jednoduché cukry než v případě klasické kyselé hydrolyzy. Vznikající cukry jsou ihned fermentovány, takže při působení enzymů nedochází k problémům souvisejícím s jejich akumulací a inhibicí fermentačního procesu.

Výroba bioetanolu z dřevnatých a lignocelulóзовých surovin není zatím využívána na komerční bázi. Dosud probíhá intenzivní výzkum a vývoj této technologie a to hlavně v USA (NREL – National Renewable Energy Laboratory). Je zaměřen především na snížení nákladů a zvýšení účinnosti procesu.

3.2.1.2 Rafinace a dehydratace bioetanolu

Pokud je vyráběný bioetanol použit jako pohonná hmota, je jeho rafinace zaměřena na odstranění vedlejších produktů fermentace, které mohou nepříznivě působit na součásti palivového systému automobilů a na průběh procesu odvodňování lihu. Jde o kyseliny, aldehydy, ketony a přiboudlinu, jejichž odstranění vyžaduje soustavu dvou destilačních kolon. Celá tato soustava je procesně propojena tak, aby k jejímu provozu postačil jeden zdroj tepla a došlo ke kaskádovému vytápění jedné kolony s druhou. S ohledem na chemické složení destilovaného média se volí protiproudý teplotní spád s nižší teplotou varu zářary a vyšší u rektifikovaného etanolu. Důvodem vytvoření protiproudého teplotního spádu je odstranění možnosti vytváření inkrustací a usazenin v kontaktním ústrojí destilačních kolon, které mohou vznikat tepelnou degradací prokvašené zářary.

Výsledkem rafinace a rektifikace surového bioetanolu je rafinovaný bioetanol, který obsahuje maximálně 95,5 % hm. etanolu, zbytek tvoří voda. To je dáno vlastnostmi směsi etanolu a vody vytvářející při destilačním dělení azeotropická směs (směs o konstantním bodu varu), která nejde tímto způsobem již dále dělit. K dělení azeotropické směsi vody a lihu je nutné použít modifikované metody, z nichž nejznámější je destilační dělení ternární směsi. Podstatou tohoto procesu dosažení posunu azeotropického bodu vlivem třetí látky (benzen, heptan, cyklohexan, n-pentan a další), která po přidání do směsi etanolu a vody neovlivní jakost etanolu, k hodnotě vyšší než zmiňovaných 95,5 % hm. Přestože je tato metoda aplikována již téměř

100 let, je relativně provozně jednoduchá a spolehlivá, jeví se z dnešního pohledu nevýhodnou z hlediska vysoké energetické náročnosti.

Moderní výrobní se orientují na odvodňování etanolu pomocí adsorpce na molekulových sítích, zeolitech, využívající rozdílného průměru molekul etanolu (4,4 Å) a vody (2,8 Å). Tento způsob dělení je dnes již detailně propracován, lze jím vyrobit produkt s obsahem etanolu vyšším než 99,5 % hm. Používají se dvě kolony, na první se zachytí veškerá voda a část etanolu. Po nasycení se přepne odvodňování na druhou kolonu. Kolona se regeneruje propařováním vodní parou a kapalina obsahující zbytkový etanol se po ochlazení vrací do výroby. Jeden cyklus na koloně trvá jen několik minut, zeolity mají životnost kolem jednoho roku.

3.2.1.3 Základní ekonomické aspekty výroby bioetanolu

Na závěr k problematice výroby bioetanolu je třeba poznamenat, že největším problémem jeho palivářské aplikace bude vždy jeho cena, která je určována trhem s motorovými palivy a rozpočtovými pravidly státu. Výrobní cenu bioetanolu samozřejmě ovlivňuje výrobní kapacita jednotky: z 50–80 % se na ní podílí cena výchozí suroviny, asi 25 % tvoří fixní náklady a asi 10 % náklady na energii. Zhodnocení odpadů z výroby bioetanolu může jeho cenu snížit o 15–25 %. Klasická technologie jeho výroby ze zemědělských plodin je propracovaná a nelze již očekávat její zásadní inovaci. V případě výroby etanolu z obilí se očekává, že se ve větší míře uplatní suché mletí vykazující menší energetické nároky než mokré mletí, které v současné době ve světě převládá. Za perspektivní je považována výroba bioetanolu z lignocelulózových surovin, na jejímž budoucím komerčním využití se ve světě intenzivně pracuje. Její komerční využití se předpokládá v horizontu 10–15 let.

Průměrný hektarový výtěžek bioetanolu se pohybuje v rozmezí 21–56 hl v závislosti na typu suroviny, v případě obilných zrn je to asi 28 hl. Vyjádřeno jiným způsobem lze říci, že na pro výrobu 1 t etanolu je potřeba asi 3 t zrn, resp. 2–4 t suché dřevní nebo travní suroviny. Současná cena bioetanolu vyrobeného z cukrové řepy nebo škrob obsahujících plodin je vysoká. V USA (obilí) se pohybuje okolo 20 €/GJ, a v Evropě (cukrová řepa) v rozmezí 15–25 €/GJ, resp. 0,32–0,54 €/l. V případě bioetanolu vyrobeného z lignocelulózové biomasy byl učiněn odhad jeho ceny pro výše popsané moderní postupy a to 5–15 €/GJ, resp. 0,11–0,32 €/l. Při krátkodobé návratnosti se u jednotky se vstupní kapacitou 400 MW_{th} zpracovávající cukr pohybuje odhad investičních nákladů okolo hodnoty 290 €/kW_{th}, což je zhruba dvojnásobek ve srovnání s jednotkou o stejné kapacitě vyrábějící MEŘO. Při dlouhodobé návratnosti lze předpokládat snížení investičních nákladů o cca 40 % a to pro velkokapacitní jednotku se vstupní kapacitou 1 000 MW_{th}. Pokud je jako surovina pro výrobu bioetanolu použito dřevo, jsou

investiční náklady u jednotky se vstupní kapacitou 400 MW_{th} při krátkodobé návratnosti 350 €/kW_{th}.

Závislost bioetanolového řetězce na politické vůli vládnoucí reprezentace a na schopnosti vytvářet zisk za podmínek, jaké může nastavit stát, vybízí k maximální snaze o snížení výrobních nákladů. Tato základní podmínka existence bioetanolového průmyslu je tím, co odlišuje lihovarský průmysl vyrábějící pro účely potravinářské, farmaceutické a technické od rafinérského průmyslu.

3.2.2 Výroba bio-ETBE

Metyl-terc.-butyl eter (MTBE) a etyl-terc.-butyl eter (ETBE) jsou žádanou komponentou automobilových benzinů. Jejich výhodou je větší výhřevnost, menší tlak par, vysoké oktanové číslo a ve srovnání s alkoholy se s benzinem lépe mísí a vzniklá směs je stabilní. Vysoké oktanové číslo éterů umožňuje reformulaci benzínu, tj. snížení obsahu aromátů. Přítomnost éterů v benzínu podporuje jeho dokonalejší spalování, což vede ke snížení emisí uhlovodíků a CO.

Výrobu obou éterů lze provést podobným způsobem, a to reakcí příslušného alkoholu, metanolu nebo etanolu, s nenasyceným plynným uhlovodíkem isobutenem (iso-C₄H₈) v přítomnosti kyselého katalyzátoru. Kapacitu výroby éterů zpravidla limituje disponibilní množství isobutenu, což je i případ České republiky. Zdrojem isobutenu je v České republice tzv. C₄ frakce z pyrolýzy v a.s. CHEMOPETROL Litvínov a plynný produkt z jednotky FCC v rafinérii České rafinérské, a.s., Kralupy n. Vltavou.

C₄ alkeny jsou také jednou ze surovin pro alkylaci, která slouží k výrobě vyhledávané nearomatické středně vroucí vysokooktanové komponenty do automobilových benzinů, po které se podobně jako po éterech poptávka stále zvětšuje. S ohledem na tuto skutečnost se hledají alternativní cesty jak v budoucnu zajistit potřebné množství C₄ alkenů včetně isobutenu. Takovou cestou je jejich výroba ze syntézního plynu vyrobeného na bázi zemního plynu, ropných zbytků, nebo uhlí. Nově jsou dnes intenzivně studovány možnosti výroby syntézního plynu z biomasy a organických podílů tuhého komunálního odpadu. Z tohoto syntézního plynu vyrobený isobuten a metanol je pak rovněž možné označit za biosurovinu, bio-isobuten a bio-metanol.

Syntéza éterů, tj. reakce isobutenu (C₄H₈) a příslušného alkoholu, probíhá v kapalně fázi a v principu nemá žádné omezení, pokud se týká počtu uhlíkových atomů reagujícího alkeny i alkoholu. Jedná se o reakci reakce silně exotermní, která je realizována při nízké reakční teplotě (50-90 °C) v reaktoru s pevným ložem kyselého katalyzátoru (Amberlyst, zeolity ZSM5 a ZSM11). S velikostí a rozvětvením molekuly alkoholu klesá rovnovážná koncentrace éteru v reakční směsi, nejvýhodněji se z tohoto pohledu jeví syntéza MTBE. U nových jednotek

výroby MTBE se dává v současné době přednost technologii založené na katalytické destilaci. U této technologie je uvolněné reakční teplo s výhodou využito pro převedení kapaliny do parní fáze a chemická rovnováha je pozitivně ovlivňována odstraňováním produktu z reakční směsi, což umožňuje dosahovat až 99 %-ní konverzi. Prakticky každá jednotka na výrobu MTBE může však být po určitých úpravách (recirkulace nezreagovaného etanolu, změna nástřikového patra) převedena na výrobu ETBE. Pokud bychom měli posoudit záměnu MTBE za ETBE lze konstatovat následující fakta:

- Ze stechiometrie reakce metanolu a etanolu s isobutenem vyplývá, že výtěžek ETBE je v porovnání s výtěžkem MTBE o 15 % hm. větší.
- Obsah kyslíku v ETBE (15,7 % hm.) je relativně menší než v MTBE (18,2 % hm.), což znamená, že pro splnění maximálního povoleného obsahu kyslíku 2,7 % hm. by bylo možné do benzínu přidat 17,2 % hm. ETBE oproti 14,8 % hm. MTBE (norma ČSN EN 228 ovšem povoluje maximálně 15 % obj.). Oktanové číslo ETBE je nepatrně větší než u MTBE.
- ETBE má vyšší bod varu a nižší tlak par oproti MTBE, což je významné s ohledem na zpříšňující se limity na těkavost automobilových benzínů především v letním období. Za výhodnou se považuje v rafineriích kombinace ETBE s izomerizátem, odpadá tak nutnost snižovat obsah C₅ uhlovodíků v autobenzínu v letním období.
- ETBE je ve srovnání s MTBE je podstatně méně rozpustné ve vodě a rychleji se biologicky rozkládá.

Na druhou stranu použití ETBE v benzínu je spojeno i s určitými problémy:

- Podstatně vyšší nákupní cena etanolu v porovnání s metanolem znamená, že jeho zpracování v rafinerii je možné pouze za cenu finanční podpory státu (dotace, úprava spotřební daně), která eliminuje rozdíl v ceně etanolu a metanolu.
- Riziko vyššího obsahu vody a dusíkatých látek v etanolu přírodního původu ve srovnání s metanolem, jako příčiny rychlejšího stárnutí katalyzátoru v reaktoru.
- Složitá manipulace s etanolem, související se speciálním charakterem této komodity.
- Přítomnost etanolu v ETBE ve vyšší koncentraci oproti metanolu v MTBE, může být zdrojem problémů typických pro etanol-benzínové směsi. Role ETBE jako kosolventu není zatím zcela jasná.

Pokud se týká bioéterů, jak již bylo řečeno výše, v průmyslovém měřítku se zatím vyrábí pouze ETBE. V Evropě ETBE vyrábějí ve větším množství Francie (200 tis. t), Španělsko (180 tis. t) a od loňského roku i Německo (v r. 2005 mělo být v SRN použito 240 tis. t ETBE jako náhrady MTBE). Podle dostupných informací určitými zkušenostmi disponuje i Itálie a lze nalézt i zmínku o úspěšném používání ETBE ve Velké Británii.

Výroba ETBE byla v provozním měřítku testována v r. 1999 a 2001 i na jednotce výroby MTBE v České rafinérské, a.s. Celkem bylo zpracováno 900 t obilného bioetanolu a bylo vyrobeno 1 900 t reakčního produktu s obsahem přes 92 % hm. ETBE a 3–6 % hm. nezreagovaného etanolu. Provozní pokus potvrdil možnost zpracování etanolu na ETBE na jednotce vyrábějící MTBE provozované v rafinerii Kralupy bez významnějších problémů a úprav. Nebyly zjištěny významnější rozdíly ve spotřebě energií. Rovněž použití surového ETBE s obsahem 4 % hm. volného etanolu jako komponenty pro výrobu automobilového benzínu Natural 95 se z hlediska technického potvrdilo jako bezproblémové. V současnosti v České rafinérské, a.s., probíhají intenzivní přípravné práce na převedení celé současné výroby MTBE, tj. ročně zhruba 70 tis. t, na výrobu ETBE, a to od r. 2009.

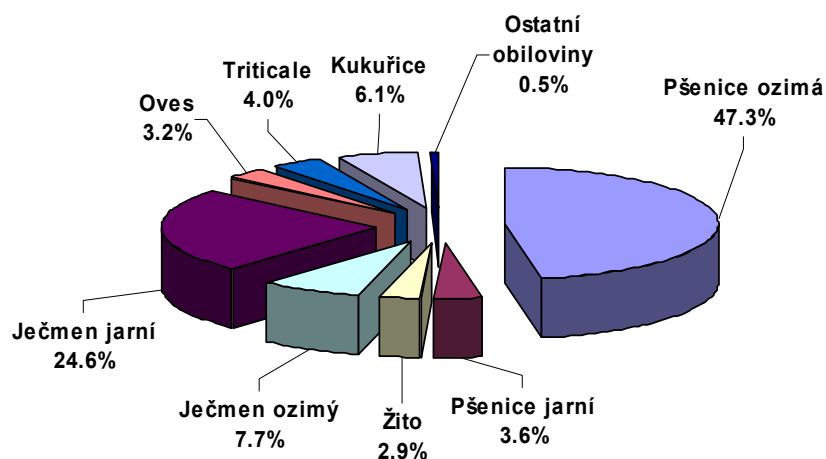
3.2.3 Zdroje pro výrobu bioetanolu

Z hlediska výroby bioetanolu se v ČR předpokládá zejména využití obilovin, zejména s ohledem na jejich nadprodukcii v posledních letech, přičemž nelze očekávat výraznou změnu tohoto trendu ani do budoucna. Přebytky obilovin, je stát nucen vykupovat formou intervenčních nákupů, vyvstávají však poměrně velké problémy s uskladněním. Bilanci výroby, spotřeby a zásob obilovin v ČR od r. 2000 shrnuje tab. 3.8. Na obr. 3.6 je prezentována skladba obilovin.

Tab. 3.8: Bilance výroby, spotřeby a zásob obilovin v ČR ¹⁾

Ukazatel	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Osevní plocha (tis. ha)	1 650	1 630	1 560	1 460	1 610	1 515
Průměrný výnos (t/ha)	3,9	4,5	4,3	4,0	5,5	5,1
Sklizené množství (tis. t)	6 450	7 340	6 770	7 760	8 785	8 080
Počáteční zásoby = kon. zásoby minulý rok (tis. t)	1 250	1 130	1 870	1 370	1 010	1 775
Dovoz celkem (tis. t)	170	110	100	45	65	65
(A) Celková nabídka v daném roce (tis. t)	7 870	8 570	8 740	7 180	9 860	9 920
Domácí spotřeba celkem (tis. t)	6 380	6 610	6 430	5 670	6 195	6 300
<i>z toho – potraviny</i>	<i>2 020</i>	<i>2 030</i>	<i>1 980</i>	<i>1 870</i>	<i>1 950</i>	<i>2 010</i>
<i>– krmiva</i>	<i>4 000</i>	<i>4 230</i>	<i>4 100</i>	<i>3 450</i>	<i>3 890</i>	<i>3 935</i>
<i>– technické užití</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>1</i>	<i>15</i>	<i>6</i>
Vývoz celkem (tis. t)	370	95	940	490	1 150	1 500
Intervenční nákup (tis. t)	100	0	720	0	910	1 000
(B) Celkové užití v daném roce (tis. t)	6 750	6 700	7 370	6 160	8 090	8 500
(A – B) Konečné zásoby (tis. t)	1 130	1 870	1 370	1 010	1 775	1 420
<i>Podíl konečné zásoby / domácí spotřeba (%)</i>	<i>18</i>	<i>28</i>	<i>21</i>	<i>18</i>	<i>29</i>	<i>22,5</i>
<i>Podíl konečné zásoby / celkové užití (%)</i>	<i>17</i>	<i>28</i>	<i>19</i>	<i>16</i>	<i>22</i>	<i>17</i>

¹⁾ Situační a výhledová zpráva – obiloviny, listopad 2006, MZE ČR



Obr. 3.6: Struktura osevu obilovin v r. 2005 (zdroj: ČSÚ)

Z tabulky 3.8 je patrné, že nadprodukce obilí v ČR je značná, je a bude velmi obtížné přebytky umístit na zahraničním trhu. Surovinové zdroje z přebytečných zásob potřebné pro zajištění výroby plánovaných 2 mil hl bioetanolu jsou dostatečné, aniž by došlo k ohrožení dodávek obilnin pro další účely (potravinářství, krmivářství). MZe ČR předpokládá, že pro výrobu bioetanolu bude obilí v r. 2007 pěstováno na výměře cca 150 tis. ha, v r. 2010 již na 200 tis. ha a v období 2015 až 2020 pak dokonce na ploše 250 – 300 tis. ha. Lze tedy konstatovat, že zdroje obilí v ČR pro zajištění výroby bioetanolu jsou více než dostatečné a s rezervou překračují předpokládaný objem výroby 2 mil hl etanolu (bilance viz tab. 3.10)

Výroba bioetanolu z cukrovky je brána jako alternativa do budoucnosti za předpokladu výstavby nového cukrovaru nebo celkové rekonstrukce některého ze stávajících cukrovarů, neboť současné cukrovary nevyhovují buď z hlediska technologického, nebo z hlediska geografického. Výrobu bioetanolu není totiž možné spojit s cukrovarem, který se nachází poblíž obydlené zóny. Bilanci výroby, spotřeby a zásob cukru v ČR shrnuje tabulka 3.9.

Tab. 3.9: Bilance výroby, spotřeby a zásob cukru v ČR (zdroj: MZE ČR)

Ukazatel	2000 /01	2001 /02	2002 /03	2003 /04	2004 /05	2005 /06
Počáteční zásoba (tis. t)	165	105	95	10	45	105
Výroba cukru z řepy (tis. t)	435	490	560	515	560	560
Dovoz celkem (včetně cukru ve výrobcích) (tis. t)	170	155	135	120	240	145
Celková nabídka v daném roce (tis. t)	760	750	780	645	725	710
Domácí spotřeba	450	435	645	400	295	215
Vývoz celkem (včetně cukru ve výrobcích) (tis. t)	215	220	125	175	325	295
Celkové užití v daném roce (tis. t)	655	655	770	575	620	510
Konečné zásoby (tis. t)	105	95	10	70	105	200
Podíl konečné zásoby / domácí spotřeba (%)	23	22	1,5	18	36	93

Přes značný útlum produkce cukrové řepy a výroby cukru v důsledku pevně stanovených kvót EU stále existuje, vzhledem k nadprodukcí cukru v ČR, variantní řešení výroby části bioetanolu z řepného cukru resp. melasy. i s ohledem na fakt, že výroba bioetanolu z cukrové řepy je z ekonomického hlediska v EU preferována před výrobou bioetanolu z obilí. Pro výrobu bioetanolu lze reálně uvažovat s množstvím suroviny ekvivalentním 50 tis. t cukru. Výroba bioetanolu z brambor podle MZe nepřipadá v ČR v úvahu.

Tab. 3.10: Obecná bilance surovinových zdrojů potřebných pro zajištění požadované produkce bioetanolu (EtOH) z obilí a cukrové řepy

Produkce EtOH (mil hl)	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4
Produkce EtOH (kt)	40	80	120	160	200	240	280	315

a) Výroba z obilí

Bilance surovin:

Pšenice (kt)	140	280	415	555	695	835	970	1 110
--------------	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-------

Bilance vedlejších produktů:

Lihovarské výpalky (kt)	45	85	130	175	220	260	305	350
-------------------------	----	----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Bilance osevních ploch:

Osevní plocha (tis. ha) (výnos pšenice 3,5 t/ha)	40	80	120	160	200	240	280	315
Osevní plocha (tis. ha) (výnos pšenice = 5,0 t/ha)	30	55	85	110	140	165	195	220

b) Výroba z cukrové řepy

Bilance surovin:

Cukrovka (16 %) (kt)	535	1 065	1 600	2 130	2 665	3 195	3 730	4 265
Melasa (50 %) (kt)	170	340	510	680	850	1 025	1 195	1 365
Cukr (kt)	85	170	255	340	425	510	595	680

Bilance osevních ploch:

Osevní plocha (tis. ha) (výnos cukr.ř. = 40 t/ha)	15	25	40	55	65	80	95	105
Osevní plocha (tis. ha) (výnos cukr.ř. = 50 t/ha)	10	20	30	45	55	65	75	85

Použité bilanční schéma výroby bioetanolu:

a) Výroba z obilí

Množství pšenice pro výrobu 1 t bioetanolu (t) 3,5

Produkce lihovarských výpalků při výrobě 1 t bioetanolu (t) 1,1

(zdroj: studie EIA týkající se vlivu lihovovarů pro výrobu bioetanolu na životní prostředí)

b) Výroba z cukrové řepy

Množství cukrové řepy (cukernatost 16 %) pro výrobu 1 t bioetanolu (t)13,44

Množství melasy (přepočtený obsah cukru 50 %) pro výrobu 1 t bioetanolu (t)4,3

Množství řepného cukru pro výrobu 1 t bioetanolu (t).....2,15

(zdroj: Kunteová L., Hoffman P, Listy cukrovarnické a řepařské 117 (9-10), 239, 2001)

3.2.4 Fyzikálně-chemické vlastnosti bioetanolu a bio-ETBE

Základní fyzikálně-chemické vlastnosti bioetanolu a z něho odvozeného etyl-terc.-butyl éteru (ETBE) a pro srovnání i automobilového benzínu jsou uvedeny v tab. 3.11. Etanol má vysoké oktanové číslo, vyšší než benzin, a je proto z tohoto pohledu vhodným alternativním palivem pro zážehové motory. Oproti tomu jeho cetanové číslo je nízké, proto se obtížně vzněcují, a je tedy podstatně méně vhodným palivem pro vznětové motory, přestože se o tomto jeho využití stále uvažuje. Tlak par podle Reida, který je mírou těkavosti paliva je u čistého etanolu velmi nízký. Velkým problémem je však chování etanolu ve směsi s benzinem. Alkoholy totiž vytvářejí s přítomnými uhlovodíky azeotropická směs s nižším bodem varu a tedy s vyšším tlakem nasycených par. Aby byly splněny požadavky na limitní tlak par lihofenzinových směsí, musí být v benzinovém základu zmenšen podíl těkavé uhlovodíkové frakce. Větší hustota alkoholů ve srovnání s benzinem nemůže kompenzovat jejich výrazně menší energetický obsah na jednotku objemu, který odpovídá u etanolu cca 2/3 energetického obsahu benzínu. To se promítá do větší spotřeby jejich směsí s benzinem. Etanol samozřejmě vyžaduje při stechiometrickém spalování méně vzduchu než benzin. Největším problémem etanolu je jeho rozpustnost ve vodě a problémy s ní související, jak bude diskutováno dále v rámci vlivu paliva na vozidlo, resp. pohonnou jednotku a infrastrukturu.

Tab. 3.11: Vybrané vlastnosti etanolu, ETBE a klasického automobilového benzínu

Vlastnosti paliva	Etanol	ETBE	Benzin
Rel. molekulová hmotnost (g/mol)	46	102	111
Oktanové číslo RON / MON	109 / 92	118 / 105	96 / 85
Cetanové číslo	11	-	8
Tlak par podle Reida (kPa)	16,5	28,0	75,0
Hustota 15°C (g/cm ³)	0,80	0,74	0,75
Výhřevnost (MJ/kg)	26,4	36,0	41,3
Výhřevnost (MJ/l)	21,2	26,7	31,0
Stechiometrický poměr vzduch/palivo (hm.)	9,0	-	14,7
Bod varu (°C)	78	72	30 – 190
Zápalná teplota (°C)	425		>280
Bod vzplanutí (°C)	12	-19	-35
Meze výbušnosti D / H (% v/v)	3,5 / 15	1,2 / 9,1	1,3 / 7,6

Výhodou ETBE, jak již bylo řečeno výše, je ve srovnání s etanolem jeho větší výhřevnost, menší tlak par a vyšší oktanové číslo. Ve srovnání s alkoholy se s benzinem také lépe mísí a co je důležité, vzniklá směs je stabilní. Vysoké oktanové číslo éterů umožňuje reformulaci benzínu, tj. snížení obsahu aromatů.

3.2.5 Požadavky na kvalitu bioetanolu a směsných paliv pro pohon motorových vozidel

Požadavky na vlastnosti etanolu přidávaného do motorových paliv jsou specifikovány v jakostní normě ČSN 65 6511, připravována je rovněž evropská norma. Porovnání požadavků na kvalitativní parametry etanolu v obou normách je uvedeno v tab. 3.12.

Tab. 3.12: Požadavky na kvalitu etanolu uvedené v ČSN 65 6511 a připravované EN

Ukazatel jakosti	ČSN EN 65 6511	prEN 15376
Vzhled	čirý, bez zákalů a sedlin	čirý, bez zákalů a sedlin
Obsah EtOH před denurací	min. 99,7 % (v/v)	min. 99,7 % (m/m)*)
Obsah vody	max. 0,39 % (v/v)	max. 0,3 % (m/m)
Hustota/20 °C	min. 791 kg/m ³	
Obsah EtOH po denuraci	min. 95,6 % (v/v)	
Obsah volných kyselin / kyselost	max. 50 mg/le	max. 0,007 % (m/m)
Odparek	max. 15 mg/le	max. 10 mg/100 ml
Obsah denaturačního prostředku	2,0–4,0 % (v/v)	

*) včetně metanolu a vyšších alkoholů

Novelizace jakostního standardu pro automobilový benzin ČSN EN 228 v roce 2003 neznamenala z hlediska použití biopaliv žádné změny ve srovnání s předchozím vydáním. Podíl jednotlivých typů kyslíkatých látek, včetně obsahu etanolu, ani požadavek na celkový obsah kyslíku se nezměnil. Ke změně došlo pouze v požadavku na obsah síry a obsah aromátů. Celkový obsah kyslíku je omezen stále na max. 2,7 % hm., obsah etanolu na max. 5 % obj. s konstatováním, že může být nutný přídavek stabilizačního činidla. Étery včetně ETBE mohou být použity až do obsahu 15 % obj. Souhrn jakostních požadavků podle jakostní normy ČSN EN 228 (2004) je uveden v tab. 3.13.

Z provedených analýz současného stavu vyplývá, že s povolenými relativně nízkými obsahy biopaliv tak, jak je uvedeno v jakostních standardech EN 228 a EN 590, bude možné splnit indikativní cíle stanovené pro rok 2010 pouze za předpokladu, že budou společně s těmito standardními motorovými palivy používána rovněž motorová paliva s významně vyššími obsahy biokomponent nebo samotná biopaliva v čisté formě.

Použití bioetanolu ve vyšších koncentracích je možné jen pro speciálně upravená vozidla označovaná FFVs (Flexi Fuel Vehicles), jejichž počet v Evropě není dostatečný, i když se zvyšuje. Z těchto skutečností a rostoucího tlaku na změny jakostních standardů lze odvodit, že by mohlo dojít k revizi směrnice 2003/30/EC a současně k revizi jakostního standardu EN 228 pro automobilové benziny (a obdobně i pro motorovou naftu EN 590).

Tab. 3.13: Jakostní požadavky pro automobilové benziny podle ČSN EN 228 (2004)

Palivo	Ukazatel jakosti	Jednotka	Zkušební metoda	Hodnota specifikace ČSN EN 228	
				min.	max.
BA 91	Oktanové číslo výzkumná metoda	--	ČSN EN 25 164	91	
BA 95	Oktanové číslo výzkumná metoda	--	ČSN EN 25 164	95	
BA 98	Oktanové číslo výzkumná metoda	--	ČSN EN 25 164	98	
BA 91	Oktanové číslo motorová metoda	--	ČSN EN 25163	82	
BA 95	Oktanové číslo motorová metoda	--	ČSN EN 25163	85	
BA 98	Oktanové číslo motorová metoda	--	ČSN EN 25163	88	
Všechny druhy	Obsah olova	mg Pb/dm ³	EN 238		5
BA 91 / 95 / 98	Obsah benzenu	% v/v	EN 237		1
	Oxidační stabilita	min	ČSN EN ISO 7536	360	
	Hustota 15°C	kg/m ³	ČSN EN ISO 3675	720	775
	Obsah síry	mg/kg	ČSN EN ISO 8754		50
	Obsah promytých pryskyřic	mg/100 ml	ČSN EN ISO 6246		5
	Korozivní působení na měď		ČSN EN ISO 2160	třída 1	
	Obsah kyslíku	% m/m	ČSN EN 13132		2,7
	Obsah kyslíkatých látek	% v/v	ČSN EN 13132		
	Metanol				3
	Etanol				5
	Iso-propylalkohol				10
	Iso-butylalkohol				10
	Terc-butylalkohol				7
	Étery (5 nebo více C atomů)				15
	Jiné kyslíkaté látky				10
	Vzhled		vizuálně	bez vody a nečistot	
	Složení uhlovodíků				
BA 91	Olefiny	% v/v	ASTM D 1319		21,0
BA 95 / 98	Olefiny	% v/v	ASTM D 1319		18,0
Všechny druhy	Aromáty	% v/v	ASTM D 1319		35,0
Zima třída D	Destilační zkouška předestilovaný objem při 70 °C 100 °C 150 °C	% v/v	ČSN ISO 3405	22,0 46,0 75,0	50,0 71,0
	konec destilace destilační zbytek	°C % v/v			210 2
Léto třída A	Destilační zkouška předestilovaný objem při 70 °C 100 °C 150 °C	% v/v	ČSN ISO 3405	20,0 46,0 75,0	48,0 71,0
	konec destilace destilační zbytek	°C % v/v			210 2
Léto třída A	Tlak par - DVPE*	kPa	ČSN EN 13016-1 DVPE	45	60
Zima třída D	Tlak par - DVPE*	kPa	ČSN EN 13016-1 DVPE	60	90
Přechodné. období C ₁	Tlak par - DVPE*	kPa	ČSN EN 13016-1 DVPE	50	80

Léto	1.5. – 30.9	třída A
Zima	1.11. – 31.3.	třída D
Přechodné období	1.4. – 30.4. a 1.10. – 31.10	třída C ₁

Je reálné předpokládat, že by v blízké budoucnosti mohlo dojít ke zvýšení limitů pro přídavek etanolu do benzinů na 10 % obj. a současně i ke zvýšení povoleného obsahu kyslíku na 3,7 % hm.

V současné době se v rámci pracovních skupin CEN intenzivně pracuje rovněž na přípravě dalších jakostních standardů pro palivo pro zážehové motory s vysokým obsahem bioetanolu E85 (až 85 % obj. etanolu). Nyní je již k dispozici tzv. forma doporučení (workshop agreement CWA 15293). Jakostní ukazatele pro palivo E85 jsou uvedeny v tab. 3.14 a 3.15. Uvedené palivo je vhodné pro upravená vozidla typu FFV, jejichž rozšíření lze v brzké době očekávat i v Evropě. V současné době má v Evropě nejvíce zkušeností s provozem těchto vozidel především Švédsko.

Tab. 3.14: Jakostní ukazatele pro palivo pro zážehové motory E85 (CWA 15293)

Jakostní ukazatel	Jednotka	Limit		Zkušební metoda
		min.	max	
Oktanové číslo VM		95		EN ISO 5164
Oktanové číslo MM		85		EN ISO 5163
Obsah síry	mg/kg		20*	EN 20846 EN 20884
Oxidační stabilita	min	360		EN ISO 7536
Pryskyřice	mg/100 ml		5	EN ISO 6246
Vzhled		čirý, jasný bez viditelné vody a nečistot		Vizuální
Obsah alkoholů C ₃ -C ₈	% v/v		2,0	EN 13132 EN 1601
Metanol	% v/v		1,0	
Étery s C ₅ a vyšší	% v/v		5,2	
Fosfor	mg/l	pod mezí detekce**		ASTM D 3231
Voda	% v/v		0,3	ASTM D 1064
Obsah anorganických chloridů	mg/l		1	ISO 6227
pHe		6,5	9,0	ASTM D 6423
Koroze na mědi 3h/50 °C		třída 1		EN ISO 2160
Kyselost (jako kys. octová)	% m/m (mg/l)		0,005 (40)	ASTM D 1613

*) závisí na obsahu síry v benzínu, odpovídá obsahu síry v benzínu 50 mg/kg

***) dále nesmí být obsaženy sloučeniny železa, manganu, olova

Tab 3.15: Jakostní ukazatele pro palivo E85, CWA 15293 závislé na klimatických podmínkách

Jakostní ukazatel	Jednotka	Třída A	Třída B	Zkušební metoda
Etanol a vyšší alkoholy	% v/v, min	75	70	EN 1601 EN 13132
Obsah benzínu podle EN 228	% v/v	14-22	14-30	*
Tlak par DVPE	kPa, min kPa, max.	35,0 60,0	50,0 100,0	EN 13016-1
Konec destilace	°C, max.	210	210	EN ISO 3405
Destilační zbytek	% v/v	2	2	EN ISO 3405

*) obsah je 100 minus suma obsahu alkoholů a obsahu vody

Požadavky podle klimatických podmínek:

- třída A květen-září
- třída B říjen-duben

3.2.6 Způsoby distribuce bioetanolu

V případě bioetanolu a motorových paliv tuto komponentu obsahujících je situace týkající se přepravy, skladování a distribuce ještě komplikovanější než v případě bionafty. Ve skladovacích ani přepravních systémech nesmí být přítomna žádná voda. Již malé množství vody má totiž za následek, že směs etanol/benzin se ochotně rozdělí na dvě fáze, přičemž etanol přechází do vodné fáze, čímž dojde k významné změně kvality paliva. Na druhou stranu je třeba poznamenat, že etanol funguje rovněž jako kosolvent, který napomáhá přechodu malých množství vody (<0,05 % hm.) do lihobenzinové směsi. Voda se shromažďuje u dna přepravních systémů, skladovacích nádrží a palivových systémů vozidel. Voda obvykle obsahuje částice rzi a dalších pevných nečistot. Ty jednorázově nepředstavují vážný problém, nicméně opakovaným používáním lihobenzinové směsi se jejich množství v systému zvětšuje a je pak příčinou opakujících se problémů s ucpáváním filtrů a systémů dávkování paliva.

Aby se zabránilo uvedeným problémům s vodou, je nutné vyloučit dopravu paliva potrubními přepravními systémy. Optimální postup distribuce je tedy opět doprava vyrobeného paliva přímo z terminálu výrobce do maloobchodní sítě. Nebo se distribuční společnosti dopraví obě složky, bioetanol i benzin, odděleně a ta pak palivo namíchá a následně je toto palivo dopraveno do maloobchodní sítě. Při tomto míchání je však situace odlišná, než při míchání FAME a motorové nafty. Bioetanol a benzin mají rozdílné vlastnosti, a tak benzin dodávaný distribuční společnosti musí mít „zvláštní specifikaci“, jinými slovy musí mít takové vlastnosti, aby po jeho smíchání s bioetanolem vyrobené palivo splňovalo požadavky normy.

Z technického hlediska je vhodnější variantou využití bioetanolu v automobilových benzinech přídavek ETBE. Použití benzinů obsahujících ETBE v množství povoleném normou (15 % obj.) je bezproblémové a nevyžaduje žádné úpravy infrastruktury. Tyto benziny lze bez problémů i dlouhodobě skladovat. Použití ETBE je výhodné i z ekologického hlediska, protože je podstatně méně rozpustné ve vodě a rychleji se biologicky odbourává než MTBE.

Bioetanol či lihobenzinové směsi je možné přepravovat silničními autocisternami nebo po železnici za stejných podmínek jako běžné automobilové benziny. Předem se však musí ověřit kompatibilita použitých těsnění uzávěrů a ventilů tak, aby se předešlo narušení jejich těsnosti vlivem působení agresivního etanolu a úniku paliva do životního prostředí.

System značení pro přepravu bioetanolu a ETBE v rámci předpisů ADR / RID:

- Třída nebezpečnosti: 3 (hořlavé kapaliny)
- Klasifikační kód – skupina: F1
- Číslo nebezpečnosti látky (Kemlerův kód): 33
- Identifikační číslo látky (UN kód): 1170 (bioetanol), 1179 (ETBE)

3.2.7 Podmínky pro použití bioetanolu v dopravě

Bioetanol je vzhledem ke svým fyzikálně-chemickým vlastnostem primárně předurčen jako palivo pro zážehové motory, a to ve formě jeho směsí s uhlovodíky v širokém rozmezí koncentrací. Paliva s nízkým obsahem etanolu v palivu (do 5 resp. 10 % obj.) nebo paliva s přídavkem ETBE na bázi bioetanolu lze použít k pohonu motorových vozidel s motory konstruovanými pro spalování běžného autobenzínu ropného původu. Použití směsí s větším obsahem etanolu (až 85 % obj.) je možné pouze ve speciálně upravených pohonných jednotkách. Existuje možnost použití etanolu jako paliva i ve vznětových motorech, kdy je stlačená směs vzduchu a par etanolu vzněcována vstříkem malé dávky motorové nafty. Tato aplikace etanolu však zatím naráží na řadu technických problémů a je víceméně stále ještě ve fázi výzkumných prací.

Stejně jako v případě metylesterů mastných kyselin byla i v případě bioetanolu v posledních 10 letech prezentována celá řada zpráv a materiálů obsahujících údaje a zkušenosti získané z používání pohonných směsí obsahujících bioetanol. Ukázalo se však, že tuto problematiku bude ještě nutno pečlivě a nestranně vyhodnotit, protože materiály, zřejmě lobbistických organizací, často obsahují závěry obvykle bez udání dostatečných informací o základních podmínkách testů a dalších údajů, ze kterých byly závěry vytvořeny. Závěry jsou navíc často protichůdné.

Z většiny zpráv zabývajících se směsnými palivy a jejich vlivem na opotřebení vozidel a jejich výkonovou charakteristiku vyplynulo, že výsledky byly velmi rozdílné a byly poplatné použití směsí s různým obsahem alkoholu a vybavení vozidel pro tento druh paliv. Hlavní pozornost byla v poslední době zaměřena na použití benzínů s vysokým obsahem etanolu (>10 % obj.), konkrétně směsí E10, E15 a E85, ve speciálně upravených tzv. „flexible fuel vehicles – FFVs“, vozidlech. Pro FFVs vozidla bylo nutno plně respektovat hlavní rozdíly mezi zážehovými spalovacími motory používajícími jako palivo bioetanol a motory určenými pro klasický benzin:

- vyšší kompresní poměr,
- nové písty a tvar spalovací komory,
- korozivzdorné (např. pocínované) palivové nádrže,
- palivová čerpadla a ostatní části palivové soustavy odolné vůči korozi,
- materiál palivového potrubí, resp. jeho vnitřního povrchu, odolný působení alkoholu,
- vhodné materiály pro ventily,
- zapalovací svíčky s vhodnou termickou odolností,
- vyšší nároky na elektrickou soustavu vozu.

Tyto údaje byly převzaty především z dřívějších brazilských zkušeností a současně bylo konstatováno, že motory vyráběné pro použití vysokého obsahu etanolu ve směsi mají více než 300 dílů rozdílných od motorů poháněných benzinem.

Australská společnost Orbital Engine Company provedla v roce 2004 na 3 pohonných jednotkách rozsáhlé hodnocení vlivu paliva E20 (20 % obj. etanolu). Po 2000 hodinách provozu byly získány následným vyhodnocením tyto poznatky:

- různé části palivového systému na bázi kovů, jako palivové čerpadlo, vstřikovací trysky, kovové části membránového regulátoru a tlakového regulátoru paliva vykazovaly korozi, zmatnění povrchu a důlkovou korozi (pitting),
- kovové díly palivové nádrže, palivové potrubí a PVC ventilové cívky vykazovaly povrchovou a důlkovou (pitting) korozi, dále zakalení povrchů a rovněž filtry z plastů změnily barvu,
- různé části karburátorů a souvisejících komponent u motoru vybaveného karburátorem vykazovaly povrchovou a důlkovou (pitting) korozi rovněž a ztrátu lesku.

Studie zaměřené na hodnocení vlivu různých etanol/benzinových směsí na opotřebení motorů ukázaly, že při používání směsí s nízkým obsahem etanolu je riziko zvýšeného opotřebení malé. Toto konstatování platí pouze pro koncentrace do 10 % obj. etanolu (E10),

protože větší obsah etanolu již způsobuje také snížení výkonu, vyšší spotřebu a urychlené opotřebení částí motoru a palivových soustav, což má dopad i na omezení záruky na motorová vozidla.

Hodnocení vlivu přídavku etanolu do benzínu se věnovala také firma CHEVRON a v roce 2004 zveřejnila následující stanovisko:

- moderní motory vybavené kontrolním systémem motoru řídícím poměr vzduch-palivo mohou používat směsi s dobrou účinností,
- u motorů s karburátory a vstřikovacím systémem, který nemá kontrolu poměru vzduch-palivo může přídavek etanolu vytvářet příliš chudou směs,
- ve srovnání s klasickým palivem, benzinem, směsi etanol/benzin mají vyšší výparné teplo, což zhoršuje chování pohonné jednotky v různých režimech (driveability), a to zejména při nízkých teplotách (studené starty),
- přidáváním alkoholu do benzínu dochází k významnému zvýšení tenze par, dokonce nad hodnoty samotného alkoholu nebo benzínu (tlak par podle Reida pak překračuje povolenou hodnotu), benzín pro přípravu směsi musí mít v tenzi par dostatečnou rezervu,
- směs alkoholu s benzinem nesmí být smíchána s čistým benzinem, který nebyl pro toto míchání upraven, z důvodů zvýšení těkavosti (viz výše),
- v benzinu se při teplotě 21 °C může rozpustit do 150 mg/kg vody, v závislosti na obsahu aromatických uhlovodíků, ve směsi E10 je to však až 7000 mg/kg vody; tato směs je náchylná k oddělování vodní fáze, do které alkohol přechází, což má za následek zhoršení užitečných vlastností paliva,
- oddělená alkoholová/vodní fáze snadno způsobuje korozi některých kovových součástí palivového systému motoru.

Zásadním příspěvkem k dané problematice je stanovisko Evropského sdružení výrobců motorových vozidel (ACEA), které v odpovědi na dotaz Evropské komise týkající se návrhu změny směrnice EU pro motorová paliva sdělilo v květnu tohoto roku následující stanovisko:

- při obsahu etanolu do 5 % obj. je nutno revidovat EC směrnici tak, aby množství biopaliva ve směsích E5 bylo průběžně monitorováno,
- ACEA principiálně neoponuje ověření nových předpisů pro přídavek etanolu do 10 % obj. Upozorňuje ale, že výrobní kapacity bioetanolu v Evropě jsou nedostatečné i pro dosažení jeho 5 %-ního obj. podílu ve všech palivech a je proto nevhodné zavádění nové specifikace, kterou nebude možné plošně využít a bude omezena jen na 3 – 4 státy, což při globalizaci pohybu všech vozidel přes hranice není pro nepřizpůsobené motory možné.

Zavedení 10 %-ního obj. přídatku etanolu do benzínu vyžaduje spolupráci všech zainteresovaných institucí k realizaci následujících kroků:

- CEN – definice nové specifikace paliva E10, revize specifikace na etanol, která platí zatím pouze pro palivo E5,
- přizpůsobení povoleného obsahu kyslíku v palivu a vyjasnění vztahu k současnému použití jiných kyslíkatých sloučenin (2,7 % hm. na 3,7 % hm.)
- nezávislé hodnocení paliva E10 související se specifikací nové EN, hodnotící kritéria je třeba předem definovat (např. vliv na různé materiály, zachování stability emisí nejméně pro proběh 100 tis.km, tolerance vůči vodě, hygroskopické vlastnosti, snášenlivost s různými materiály, dopad obsahu nečistot, obsah organických kyselin, obsah mědi, problém tlaku par atd.), je nezbytné vypracování programu pro zavádění paliva E10 a zejména podíl jednotlivých organizací na něm a způsob jeho financování,
- členové ACEA budou požadovat poskytnutí potřebné doby pro adaptaci současné technologie výroby motorových vozidel na nové palivo E10, délka potřebné doby by měla být s ACEA průběžně diskutována,
- identifikace paliva E10 u čerpacích stanic je nezbytná pro zabránění poškození vozidel existujícího parku, které mohou být nekompatibilní s biopalivem,
- musí pokračovat výroba a prodej motorových paliv dle EC 98/70 pro současný vozový park.

3.3 Syntetická motorová paliva na bázi technologií GTL/BTL

Další typ alternativních paliv představují syntetické kapalné pohonné hmoty, které lze vyrobit společně s některými důležitými chemikáliemi ze zemního plynu, z uhlí nebo z biomasy. Zatímco v případě zemního plynu se jedná o v technologické praxi již prověřenou variantu výroby pohonných hmot, využití biomasy pro tyto účely je považováno za perspektivní a v posledních letech je předmětem intenzivní výzkumné činnosti. Konverzi biomasy na pohonné hmoty lze realizovat různými termochemickými procesy a to buď přímo, nebo nepřímo. V případě zemního plynu a nebo uhlí jako výchozích surovin se jedná o nepřímou přeměnu. V této kapitole jsou stručně charakterizovány technologie výroby syntetických kapalných paliv ze zemního plynu a biomasy.

Mezi přímé postupy konverze biomasy na pohonné hmoty patří tzv. „mžiková pyrolýza“ biomasy poskytující bio-olej, který by mohl mít energetické využití, ale mohl by být i zdrojem některých cenných chemických surovin. Dalším postupem přímé výroby syntetických paliv z biomasy je proces označovaný jako HTU (Hydro Thermal Upgrading), jehož hlavním produktem je multikomponentní uhlovodíková směs podobná ropě, označovaná jako „bio-ropa“

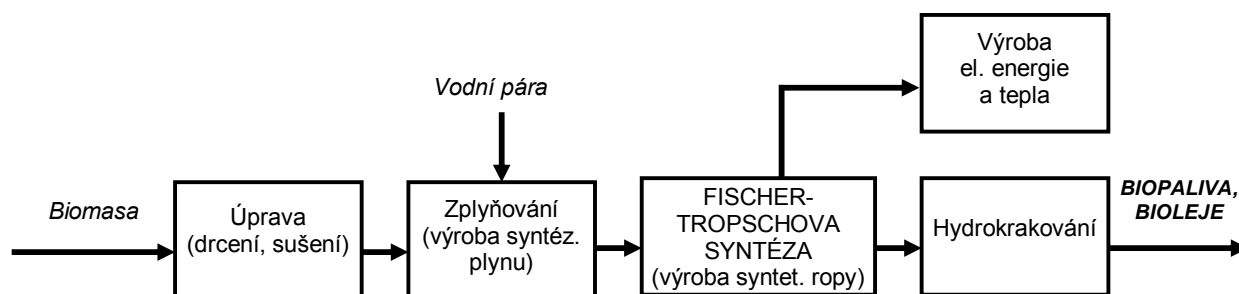
(bio-crude), kterou lze dále zpracovat na různé produkty. Konečně pozornost je věnována i studiu možností přímé přeměny rostlinných olejů katalytickým krakováním, hydrogenační rafinací a hydrokrakováním na motorová paliva, která by bylo možno použít v současných motorech; je potřeba říci, že žádný z těchto tří postupů není dosud komerčně využíván.

Nepřímý postup výroby kapalných paliv a chemikálií ze zemního plynu, resp. biomasy zahrnuje v prvním kroku výrobu syntézního plynu a jeho čištění. Vyčištěný plyn lze pak následně použít pro výrobu motorových paliv, resp. syntetické ropy Fischer – Tropschovu (FT) syntézou a dále i pro výrobu metanolu, dimethyléru, čpavku, případně lehkých alkenů a dalších důležitých petrochemikálií, tj. chemických látek, které jsou zatím vyráběny převážně na bázi ropy. Blokové schéma výroby kapalných paliv z biomasy FT syntézou je uvedeno na obr. 3.7. Syntézní plyn získaný zplyněním biomasy, resp. parním reformováním nebo parciální oxidací zemního plynu lze také použít pro výrobu vodíku a nebo jej konvertovat na metan (SNG). V následujícím textu jsou uvedené varianty zpracování biomasy, resp. zemního plynu na pohonné hmoty a chemikálie stručně charakterizovány.

3.3.1 Pyrolýza biomasy

Pro mžikovou pyrolýzu lze jako surovinu použít jakýkoliv typ biomasy, nicméně upřednostňována je lignocelulózová biomasa. Surovinu je třeba nejprve rozemlít na velikost částic menší než 6 mm a vysušit na obsah vody pod 10 % hm.

Při pyrolýze biomasy prováděné za nepřítomnosti kyslíku probíhá štěpení, krakování chemických vazeb v molekulách přítomných sloučenin při vysokých teplotách a výsledkem je na jedné straně vznik níže molekulárních plynných a kapalných produktů a na druhé straně vznik pevného uhlíkatého produktu, polokoxsu. Množství reakčního produktu a jeho složení závisí na reakční teplotě, rychlosti ohřevu a době zdržení.



Obr. 3.7: Blokové schéma výroby kapalných paliv z biomasy FT syntézou

Je známo několik variant pyrolýzy, které se liší především rychlostí ohřevu a reakční dobou. Pro pomalou pyrolýzu, která se provádí při teplotách okolo 400 °C, je charakteristická

malá rychlost ohřevu a doba zdržení někdy až několik dní. Hlavním produktem pomalé pyrolýzy je polokoks. Standardní pyrolýza se provádí při o něco vyšší teplotě a vznikají při ní plyn, olej a polokoks v přibližně stejném výtěžku. Rychlá pyrolýza probíhá při teplotách 500–650 °C a krátké době zdržení, obvykle 0,5 až 5 s. Za těchto podmínek vznikají plynné produkty, uhlovodíkové páry, kapalný podíl – bio-olej a pevný zbytek.

Mžiková pyrolýza je realizována za ještě vyšších teplot, 700 – 1 000 °C, rychlost ohřevu je extrémně vysoká, a to více než 10 000 °C.s⁻¹, a rychlé je rovněž i ochlazení reakčních produktů. Za těchto podmínek vzniká především kapalný produkt. Pro rychlou pyrolýzu lze použít různé typy reaktorů. Jedním z nich je reaktor s fluidním ložem tvořeným částicemi biomasy a částicemi inertního materiálu, obvykle písku. Reaktor je vyhříván horkým plynem. Jiným typem reaktoru je rotující kónický reaktor s vyhříváními stěnami, v tomto případě není třeba použít nosný plyn, takže reakční produkty jím nejsou naředěny. Krátký ohřev a velmi krátká doba zdržení plynné fáze umožňují dosahovat v případě dřeva jako suroviny výtěžku bio-oleje 75 – 80 % hm. Na druhou stranu velkou nevýhodou této technologie je nutnost rozemlít biomasu na částice menší než 2 mm. To nevyžaduje další z technologie tzv. cyklické pyrolýzy. Lze jí zpracovávat biomasu s velikostí částic až 13 mm a relativně velkým obsahem vody, až 15 % hm. Částice biomasy při ní procházejí postupně několika tepelnými výměníky, reakční produkt je separován v cyklonu. Teplo vzniklé spálením pevného zbytku separovaného z reakčního produktu je využito pro sušení biomasy a ohřev výměníků. Plynná fáze je vedena do chladiče, ve kterém zkondenzuje vzniklý bio-olej tvořící převážnou část reakčního produktu. Plynný produkt je směsí CO, CO₂, CH₄ a vodíku. Může být recyklován a využit pro sušení biomasy a nebo jako nosné medium. Pyrolýzní olej obsahuje řadu cenných látek, které mají neenergetické využití, a to jako suroviny v chemickém průmyslu.

Pokud se týká vlastností bio-oleje, má černou barvu, podstatně větší hustotu (1,2 g/cm³) ve srovnání s ropou, ale menší energetický obsah a to díky vysokému obsahu kyslíku. Spalné teplo oleje se pohybuje v rozmezí 16–19 MJ/kg. Olej má polární charakter a není mísitelný s uhlovodíky, ale je rozpustný ve vodě. Ve srovnání s ropnými produkty má méně dusíku, prakticky neobsahuje síru a kovy a má špatnou termickou stabilitu.

Energetický obsah vztažený na objemovou jednotku je u získaného bio-oleje větší ve srovnání se vstupní surovinou, což vede k úspoře nákladů za dopravu, a mžiková pyrolýza je proto považována za efektivní způsob přeměny biomasy. Výroba energie může být decentralizována, tj. realizována tam, kde je to potřeba. Pokud se týká energetického využití bio-oleje, lze jej použít jako palivo v elektrárnách a může rovněž nahradit klasická fosilní paliva ve stacionárních aplikacích, tj. jako palivo v kotlích a pecích a může rovněž nahradit klasickou motorovou naftu při pohonu stacionárních motorů. Pokud by měl naftu nahradit jako pohonná

hmota v motorových vozidlech, je nutné nejprve podstatně upravit a zlepšit jeho vlastnosti. Je totiž silně kyselý a proto agresivní vůči oceli, a jak již bylo řečeno jeho termicko – oxidační stabilita je špatná. Dále může být využit i jako surovina pro výrobu syntézního plynu, ze kterého pak lze Fischer – Tropschovou syntézou vyrobit syntetickou ropu a tu pak zpracovat na paliva a chemikálie.

Vývojové a výzkumné aktivity v oblasti mžikové pyrolýzy biomasy jsou zaměřeny hlavně na vývoj a další zdokonalování reaktorů, rafinaci a zpracování kapalného produktu a výrobu chemikálií. Ve srovnání se spalováním a zplyňováním biomasy je tato technologie v ranném stadiu vývoje, realizovány jsou zatím pokusné demonstrační jednotky. Energetická účinnost konverze biomasy na bio-olej se pohybuje mezi 60–70 % (vyjádřeno pomocí spalného tepla). Významně se ovšem snižuje, pokud jsou použity pro další úpravu bio-oleje hydrorafinační technologie. Pokud se týká ekonomiky procesu, lze potřebné investiční náklady pouze odhadovat. Při krátkodobé návratnosti se pro jednotku se vstupní kapacitou 400 MW_{th} pohybují odhadované investice na úrovni 350 €/kW_{th}, při začlenění hydrorafinace bio-oleje se zvyšují na 1000 €/kW_{th}. V případě dlouhodobé návratnosti lze předpokládat pokles nákladů o 15–20 %. Výrobní cena bio-oleje je významně ovlivněna náklady potřebnými pro předúpravu suroviny (mletí, sušení). Při ceně suroviny pod 1,9 €/GJ by se výrobní cena mohla pohybovat v rozmezí 75–300 €/t oleje, tj. 18 €/GJ, resp. 0,06–0,25 €/l.

3.3.2 Hydrotermické zpracování biomasy

Během 80. let minulého století pracovala firma Shell na postupu hydrotermického zpracování biomasy, který nese název HTU proces. V tomto procesu je biomasa rozkládána v přítomnosti vody a výsledkem je vznik kapalného produktu podobného ropě, označovaného jako „bio-ropa“ (bio-crude). Při vývoji tohoto procesu byla záměrem konverze biomasy na (motorová) paliva, tj. na produkty s větším energetickým obsahem na jednotku objemu než má výchozí biomasa. Z důvodu špatné ekonomiky byl vývoj procesu zastaven. Práce na něm byly znovu zahájeny na začátku 90. let minulého století společností Biofuel (založenou firmou Shell) a to z důvodu obnoveného zájmu o využití energetického obsahu biomasy.

Výhodou technologie HTU je její velká flexibilita z pohledu zpracovávané suroviny. Jako surovinu lze použít biomasu obsaženou jak v tuhých komunálních odpadech, tak i v zemědělských odpadech. Proces je určen především pro zpracování odpadů z cukrovarů (řízky, kaly). To znamená, že vstupní biomasu není třeba sušit, lze zpracovávat suroviny obsahující 10–30 % hm. vody.

Pokud se týká vlastní technologie, je-li vstupující surovina suchá, musí být nejprve smočena vodou, což je realizováno při teplotě 200–250 °C a tlaku 3 MPa. Přítomnost vody

významně ovlivňuje vlastnosti biomasy i finálních produktů. Po té následuje ohřev suroviny a její vlastní konverze, která se provádí při teplotě 300–350 °C a tlaku 12–18 MPa po dobu 5 až 10 minut (pokusná jednotka v Apeldoornu v Holandsku). Proces je poměrně náročný na spotřebu energie. Vedle hlavního produktu, bio-ropy, vznikající ve výtěžku cca 50 % hm., vznikají plyny (výtěžek 30 % hm.) a dalším vedlejším produktem je voda (výtěžek 15–20 % hm.). Celkově 70–90 % hm. plynu tvoří CO₂, 20–30 % hm. pak vodík, přítomno je také malé množství metanu a CO. Voda obsahuje asi 5 % hm. organických sloučenin a lze jí použít na výrobu bioplynu. Jak bioplyn, tak i plynný produkt z jednotky jsou využity jako palivo v peci.

Bio-ropa je viskózní černá kapalina tvořená multikomponentní uhlovodíkovou směsí, je nemísitelná s vodou, obsah vázaného kyslíku se pohybuje okolo 10–15 % hm., a je podstatně stabilnější než pyrolýzní bio-olej. Obsah dusíku a síry je velmi malý, její výhřevnost se pohybuje v rozmezí 30–36 MJ/kg. Lze ji rozdělit na lehký a těžký podíl. Těžší podíly, které obsahují všechny minerální podíly přítomné ve vyrobené bio-ropě, lze spalovat společně s uhlím v tepelných elektrárnách a lze je rovněž použít pro výrobu chemikálií. Lehčí podíly vyrobené bio-ropy jsou velmi čisté a mohou být použity pro výrobu komponenty do motorové nafty katalytickou hydrorafinací označovanou jako hydrodeoxygenace, která však s ohledem na vysokou spotřebu vodíku výrazně zhoršuje ekonomiku celého procesu.

Zatím je provozována pouze pokusná demonstrační jednotka v Apeldoornu v Holandsku a do konce roku 2006 by měla být uvedena do provozu větší jednotka s kapacitou 3 000 t/rok. Velká komerční jednotka by měla být k dispozici koncem roku 2009. Odhadovaná tepelná účinnost HTU procesu je cca 80 %, začlenění hydrodeoxygenace tuto účinnost samozřejmě výrazně snižuje a to na 60 %.

Při krátkodobé návratnosti se pro jednotku HTU se vstupní kapacitou 400 MWth pohybuje odhad investičních nákladů na úrovni 95 €/kWth, v případě dlouhodobé návratnosti lze očekávat snížení nákladů o 25 % a to u jednotky s kapacitou 1 000 MWth. Začlenění hydrodeoxygenace, které je v případě, že chceme vyrábět komponentu do motorové nafty nezbytné, vzrostou investiční náklady více než pětikrát na 535 €/kWth pro vstupní kapacitu 400 MWth, při dlouhodobé návratnosti lze opět očekávat jejich pokles o cca 25 %. Výrobní cena HTU paliva pro vznětové motory závisí nejen na investičních nákladech, ale je citlivá i na cenu vstupní suroviny. Holandská společnost Biofuel odhadla, že výrobní cena motorové nafty z tohoto procesu by se mohla pohybovat v rozmezí cca 5–7 €/GJ, resp. cca 0,16–0,24 €/l. Očekává se, že její kvalita bude velmi dobrá, cetanové číslo by mělo být vyšší než u klasické motorové nafty. HTU nafta bude mít jinak podobné vlastnosti jako klasická motorová nafta a bude možné ji do ní přidávat v libovolném poměru.

Mezi hydrotermické způsoby zpracování biomasy lze zařadit i výše zmíněné hydrokrakování a hydrogenační rafinaci rostlinných olejů, které jsou ve stádiu výzkumně – vývojových prací.

3.3.3 Výroba syntetické ropy a motorových paliv

Jak již bylo řečeno, prvním stupněm výroby motorových paliv, resp. syntetické ropy a nebo výroby řady významných petrochemikálií, metanolu, dimethyléru, čpavku, případně lehkých alkenů a dalších důležitých petrochemikálií ze zemního plynu a biomasy je výroba syntézního plynu, označovaného také jako synplyn (syngas).

3.3.3.1 Výroba syntézního plynu ze zemního plynu

Pro průmyslovou výrobu syntetické ropy, metanolu, dimethyléru, kyseliny octové, amoniaku a dalších chemických surovin ze zemního plynu je nutné mít k dispozici provozně spolehlivou velkokapacitní výrobu syntézního plynu, tj. směsi H_2 a CO , a ta je investičně náročná. Tak například při výrobě metanolu nebo syntetických kapalných paliv je podíl investic připadající na výrobu syntézních plynů větší než 50–60 % z celkových investičních nákladů. Proto je vhodné, aby instalovaná kapacita výroby syntézních plynů byla co největší. Pro výrobu syntézního plynu se dosud používaly dva technologické postupy a to parní reformování zemního plynu a nebo jeho termická parciální oxidace.

Dosud největší výroba syntézních plynů byla postavena v rafinerii Moosgas v Jižní Africe, ve které se vyrábí ze zemního plynu syntetická ropa. Ve 3 linkách dvoustupňového reformování se vyrobí $880\,000\text{ Nm}^3/\text{h}$ syntézního plynu. Toto množství je ekvivalentní 8 000 t metanolu za den. Ve výrobě metanolu, která byla uvedena do provozu v roce 1997 v Norsku a která má roční instalovanou kapacitu 830 000 t metanolu, se potřebný syntézní plyn vyrábí v jedné lince dvoustupňového reformování. Firma Haldor Topsøe považuje za reálné vyrábět v jedné lince autotermního reformování takové množství syntézního plynu, které by zajistilo výrobu až 10 000 t metanolu za den.

Význam a potřeba syntézního plynu pro výrobu syntetické ropy a výše uvedených chemických surovin stále roste. V první polovině 90. let byl vývoj konverze zemního plynu soustředěn především na procesy parciální oxidace a suchého reformování zemního plynu, protože poskytují syntézní plyn s vyšším obsahem CO než parní reformování. Parciální oxidace má proti parnímu reformování výhodu v menší energetické náročnosti a v tom, že molární poměr $H_2/CO = 2$ je ideální pro syntézu metanolu a FT syntézu. Také procesem suchého reformování, spočívajícím v reakci metanu a oxidu uhličitého, vzniká syntézní plyn s relativně nízkým molárním poměrem H_2/CO vhodným zejména pro výrobu syntetické ropy FT syntézou. Proces

vzbuzuje zájem ekologů s ohledem na skutečnost, že jsou při něm jako vstupní suroviny používány dva plyny, které v atmosféře vyvolávají tzv. skleníkový efekt, a to CH_4 a CO_2 .

a) Parní reformování zemního plynu

Dosud je nejvíce rozšířeno parní reformování ve dvou stupních. V prvním stupni se zemní plyn a pára reformují v trubkovém reaktoru, naplněném Ni katalyzátorem, při teplotě 900–1000 °C a tlacích 1,5–2 MPa. Ve druhém stupni se po přidavku kyslíku zvýší reakční teplota např. na 1 065 °C a bez náplně reformovacího katalyzátoru i na vyšší teplotu, např. 1300 °C.

Důležitým parametrem kvality syntézního plynu je hodnota molárního poměru obou plynů H_2 a CO . Při úpravě poměru H_2/CO na požadovanou hodnotu je nutné podle potřeby zařadit další technologické stupně výroby a upravit reakční podmínky reformování. Ověřeny byly následující možnosti:

- oddělení přebytečného vodíku (membrány, adsorpce na zeolitech, kryogenní dělení),
- recyklace resp. přidavek CO_2 k zemnímu plynu do reformování,
- přidavek CO z jiného zdroje.

Z uvedených možností se nejčastěji uplatňuje recyklace, resp. přidavek CO_2 k zemnímu plynu.

b) Parciální oxidace zemního plynu

Provozně se uplatnila i termická parciální oxidace; jednotky pro parciální oxidaci jsou energeticky soběstačné. Zpracováváný zemní plyn se nemusí odsiřovat. Při procesu se do speciálního hořáku vedou přehřátý zemní plyn, substechiomrické množství přehřátého kyslíku a zpravidla i malé množství vodní páry. Hlavní substechiomrická oxidační reakce produkující CO a H_2 a další simultánní reakce probíhají v turbulentní zóně plamene a dokončují se v prázdném vyzdřeném reaktoru při teplotě 1250 – 1500 °C a době zdržení pod 5 s. Syntézní plyn vyrobený parciální oxidací má vyšší tlak (3 – 8 MPa) a obsahuje více CO než plyn z parního reformování. Hlavní nevýhodou procesu je potřeba čistého kyslíku. Parciální oxidace může ekonomicky soutěžit s parním reformováním jen tehdy, může-li být do jednotky dodáván levný kyslík.

Parciální oxidace metanu může probíhat nejen jako čistě termická, vysokoteplotní reakce, ale i jako heterogenní katalytická reakce. Ačkoliv termická parciální oxidace metanu se již desítky let provozuje jako průmyslový proces, katalytická varianta procesu se dostala do popředí zájmu teprve v posledních letech a v současnosti je ve stadiu extenzivních laboratorních studií. Hlavní předností katalytické parciální oxidace metanu je snížení reakční teploty na 700 – 800 °C. Při kontaktní době několika milisekund je možno na vhodných

katalyzátorech dosáhnout selektivity reakce na CO a H₂ přes 90 % při téměř úplných konverzích metanu.

Proces katalytické parciální oxidace metanu má však i jistá úskalí související s bezpečností provozu. Přivede-li se směs metanu a kyslíku na lože katalyzátoru zahřátého na vysokou teplotu, existuje reálné nebezpečí zpětného prošlehnutí plamene a výbuchu reakční směsi. Toto nebezpečí se ale dá eliminovat vhodnou konstrukcí hořáku.

c) Kombinované postupy výroby syntézního plynu

Široké průmyslové použití má kombinace parního reformování a parciální oxidace. Pro ekonomickou syntézu syntézního plynu z metanu je možno s výhodou kombinovat endotermní reakci parního reformování, popř. endotermní reakci suchého reformování, s vysoce exotermní parciální oxidací metanu. Takové kombinované procesy jsou energeticky soběstačné, neboť reakční teplo reformování je plně kryto teplem z exotermní oxidace metanu. V kombinovaných procesech se dá snadněji regulovat podle potřeby molární poměr H₂/CO u vyráběného syntézního plynu a kromě toho přítomnost vodní páry, resp. CO₂ v reakční směsi snižuje nebezpečí přehřátí reakční směsi a tedy i nebezpečí výbuchu. Kombinace suchého reformování s parciální oxidací metanu na vhodném katalyzátoru (NiO/MgO) při teplotě 790 °C umožňuje dosáhnout až 90 %ní konverzi CH₄ při 98 %ní selektivitě této konverze na H₂ a CO. S ohledem na hodnotu molárního poměru H₂/CO v produkovaném syntézním plynu, která se pohybuje okolo 1,3, je vyrobený plyn vhodný především pro FT syntézu.

Velmi úspěšnou variantu kombinovaných procesů představuje tzv. autotermní reformování. Spojuje procesy parciální oxidace metanu a parního reformování do jednoho vyzdřeného reaktoru, ve kterém se směs zemního plynu, páry a kyslíku nebo vzduchu reformuje na pevně uložené vrstvě katalyzátoru (Ni/MgO/alumina) nebo na katalyzátoru ve fluidní vrstvě (Ni/ α -alumině). Hodnota molárního poměru H₂/CO u vyráběného syntézního plynu závisí jak na množství použitého kyslíku, tak i množství přidávané vodní páry. Autotermní reformování zemního plynu bylo posouzeno jako proces, který by mohl být tandemově integrován s palivovým článkem. Z ekonomického hlediska je autotermní reformování poměrně výhodný proces. Vzhledem k jednoduché konstrukci reaktoru, energetické úspornosti a možnosti zpracovávat i neodsířený plyn, jsou investiční náklady současných autotermních jednotek nižší než u ostatních procesů reformování. Provozní náklady autotermního reformování závisejí především na ceně dodávaného kyslíku. Moderní verze autotermních jednotek se proto snaží dosáhnout vysoké konverze CH₄ při relativně malé spotřebě kyslíku. Napomáhá se tomu předehříváním nastříkovaných surovin na vysoké teploty a také zdokonalenou konstrukcí hořáku (např. Haldor Topsoe). Při průměrných cenách

kyslíku mohou být i provozní náklady stávajících jednotek autotermního reformování srovnatelné s ostatními procesy reformování zemního plynu.

Pokračující vývoj reaktorů pro autotermní reformování zemního plynu přinesl některá nová řešení, která mohou proces ekonomicky ještě více zvýhodnit – např. vysokotlaké reaktory (menší rozměry výrobního zařízení, ekonomická úspora při využití tlakového plynu pro následné syntézy) a především keramické membránové reaktory (při integraci procesu separace kyslíku ze vzduchu a autotermního reformování zemního plynu do jednoho stupně se dosahuje významného snížení nákladů na nákup drahého čistého kyslíku). Vývoj keramických membránových reaktorů se považuje v USA za tak důležitý a perspektivní, že skupina kolem Air Products and Chemicals Inc. získala v roce 1997 od amerického Ministerstva energetiky (US DOE) finanční podporu ve výši 85 mil USD pro svůj osmiletý vývojový program.

3.3.3.2 Výroba syntézního plynu z biomasy

Jako surovinu pro výrobu syntézního plynu lze použít i jakoukoliv lignocelulózovou a celulóзовou biomasu získanou zpracováním zemědělských plodin (sláma, melasa), dále trávu nebo dřevní hmotu. Použit lze rovněž i mokrou biomasu jakou jsou tuhé komunální odpady nebo odpady ze zemědělské výroby, i když v tomto případě je dosahováno nižší tepelné účinnosti.

Zplynění biomasy je proces, při kterém probíhá její parciální oxidace po přidání kyslíku v množství menším než stechiometrickém. Kyslík reaguje s biomasou při vysokých teplotách, okolo 900 °C, reakce je exotermní. Ve variantě tzv. přímého zplyňování biomasy se potřebné teplo získá spálením části biomasy přímo ve zplyňovacím reaktoru, resp. generátoru. Pro zplynění lze použít jak čistý kyslík, tak i vzduch. Výhodou použití čistého kyslíku je skutečnost, že vyrobený syntézní plyn, synplyn, neobsahuje dusík. Na druhou stranu výroba kyslíku je značně nákladná, takže u této varianty jsou větší investiční náklady a spotřeba energie. V procesu nepřímého zplynění je potřebné teplo získáváno spalováním části biomasy nebo vyrobeného synplynu, které probíhá mimo generátor. Výhodou této varianty je, že se při ní nepoužije žádný kyslík a vyrobený synplyn neobsahuje dusík. Naopak její nevýhodou je skutečnost, že z technického hlediska je komplikovaná, zahrnuje více operací a je při ní třeba vyčistit dva plynné proudy.

Pokud se týká zplyňovacích generátorů, lze použít některý ze čtyř typů, a to buď generátor s pevným, pohyblivým, fluidním a nebo unášeným ložem pevné fáze, tj. biomasy. U generátoru s pevným ložem se pracuje při teplotách 700–1 200 °C. Proudění plynné fáze generátorem může být sestupné, vzestupné nebo horizontální a vzájemné uspořádání toků pevné a plynné fáze může být souproude, protiproude a nebo překřížené. Při souproude uspořádání

toků obou fází je produkovaný synplyn relativně čistý, obsahuje méně dehtových podílů oproti protiproudému uspořádání. To je výhodné, protože při něm není třeba dodatečné čistění plynu. Na druhou stranu protiproudé uspořádání je flexibilní z pohledu zpracovávané biomasy a možného zvětšování rozměrů výrobního zařízení. Ve fluidním generátoru je přítomna směs biomasy a horkého inertního materiálu, např. písku, ve fluidním loži, a reakce probíhá v celém jeho objemu. V loži je všude stejná teplota, kterou lze řídit množstvím vzduchu, tj. nastavením poměru vzduchu a biomasy. Flexibilita fluidního generátoru z pohledu zpracovávané biomasy je výrazně větší v porovnání s generátorem s pevným ložem, ale vzniká v něm vždy určité množství dehtu (více než u generátoru se souproudým uspořádáním toků), který je nutné odstranit. U generátoru s unášeným ložem se pracuje při vysokých teplotách, okolo 1 500 °C a vyráběný synplyn neobsahuje dehet. Nevýhodou této varianty je špatná kontrola teploty a vyžadovaná malá velikost částic biomasy. Nejčastěji používaným typem generátoru je generátor s cirkulujícím fluidním ložem, který je možno použít pro široké rozmezí výkonu, od jednoho až do stovek MW_{th}. Pracuje se při atmosférickém tlaku a lze zplyňovat i při použití vzduchu, pro dosažení vysokých konverzí je však nutné zplyňovat kyslíkem.

Výsledkem zplynění biomasy je synplyn, který je směsí hořlavých plynů, především CO a H₂, dále jsou přítomny CO₂, CH₄, H₂O a N₂. Jeho složení závisí na složení vstupní suroviny a reakčních podmínkách. Vedle toho obsahuje ještě řadu nečistot, malé částičky polokoku, chloridy, síru, alkalické kovy, dusíkaté sloučeniny a dehet. Synplyn lze použít jako palivo v kotlích, stacionárních motorech anebo plynových turbinách pro výrobu elektrické energie a/nebo tepla a dále jako surovinu pro chemický průmysl, resp. pro výrobu motorových paliv.

Nečistoty přítomné v synplynu snižují aktivitu katalyzátoru použitého při jeho následném chemickém zpracování a jsou i příčinou koroze výměníků tepla a případně i plynové turbíny, je-li použita. Přítomný dehet rovněž vyvolává korozi a saze vznikající při jeho nedokonalém spalování, resp. produkty polymerace sloučenin v něm přítomných, pak způsobují opotřebení materiálu. Ve většině případů je proto nutno synplyn předem zbavit nežádoucích příměsí.

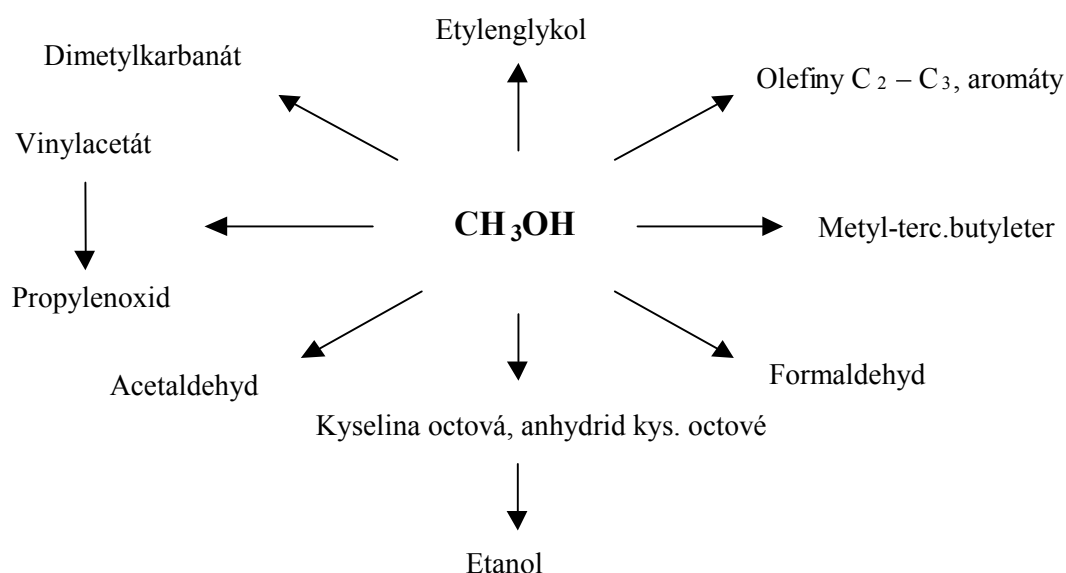
Pokud je synplyn použit jako surovina pro výrobu motorových paliv, resp. syntetické ropy a nebo různých chemikálií je třeba upravit u vyčištěného synplynu jeho složení, tj. upravit poměr CO a H₂. Požadovaná hodnota poměru těchto hlavních složek synplynu je pro různé výroby odlišná. Například pro výrobu metanolu je požadovaná hodnota molárního poměru a H₂/CO rovna 3, v případě Fischer – Tropschovy syntézy pak 2. Synplyn ze zplyňování biomasy však obsahuje vodíku méně. Při úpravě složení synplynu jsou eventuálně přítomné uhlovodíky převedeny reformováním vodní párou na CO a vodík. Poměr obou plynů je pak upraven pomocí reakce vodního plynu (tzv. Water Shift Gas Reaction), tj. reakcí synplynu chudého na vodík s vodní parou při které reaguje CO s vodní párou za vzniku vodíku a CO₂. Oxid uhličitý je

následně oddělen pomocí fyzikální nebo chemické absorpce. Upravený synplyn je stlačen a dopraven do reaktoru pro příslušnou syntézu. Popsaným postupem lze vyrobit také čistý vodík (bio-vodík).

Závěrem je potřeba říci, že výroba synplynu z biomasy na komerční bázi nebyla dosud realizována, v provozu jsou zatím demonstrační jednotky. Aktivity v této oblasti jsou zaměřeny především na optimalizaci reakčních podmínek, minimalizaci potřebného množství kyslíku, dosažení vysokých výtěžků synplynu při maximální konverzi uhlíku a nízkých zbytkových obsazích uhlovodíků v synplynu. Řešeny jsou rovněž problémy spojené s čištěním vyrobeného synplynu za vysokých teplot.

3.3.3.3 Výroba metanolu

Metanol je jednou z nejdůležitějších ve světě vyráběných chemikálií. Patří mezi klíčové suroviny petrochemického průmyslu. V současné době je hlavní surovinou pro jeho výrobu zemní plyn. V roce 1997 bylo 86 % z celosvětové produkce metanolu vyrobeno na bázi této suroviny. 33 % vyrobeného množství metanolu bylo použito v sektoru paliv (výroba MTBE), zbytek pak v chemickém průmyslu. K významným výrobám využívajícím jako surovinu metanol patří výroby formaldehydu, dimethyléteru, metyl-terc.butyléteru, kyseliny octové a dalších důležitých chemických surovin resp. produktů; využití metanolu jako petrochemické suroviny je uvedeno na obr. 3.8.



Obr. 3.8: Využití metanolu jako petrochemické suroviny

Zvýšení spotřeby metanolu se očekává po tom, co se ve větší míře rozšíří výroba etylenu a propylenu na bázi metanolu a výrazný nárůst se očekává za cca 10–15 let, kdy by se měla prosadit výroba elektrické energie v palivových člancích.

V současné době jsou intenzivně studovány možnosti výroby biometanolu na bázi biomasy. Bylo uvedeno, že pro výrobu 1 t metanolu je potřeba něco málo přes 2 t suchého dřeva, což odpovídá výtěžku 550 l metanolu/t dřeva. V případě travní suroviny je výtěžek o něco menší, cca 450 l/t.

Při syntéze metanolu, která je katalyzovanou reakcí probíhají následující základní chemické reakce:



Paralelně s reakcemi (3.2) a (3.3) probíhá i reakce vodního plynu (3.4):



Syntéza metanolu je z technického hlediska jedním z nejlépe propracovaných průmyslových procesů. Velkokapacitní jednotky pro výrobu metanolu otevírají cestu pro jeho následné využití k výrobě motorových paliv a petrochemikálií, především etylénu a propylenu. Výrobu metanolu lze kombinovat i s výrobou elektrické energie. Po kondenzaci a oddělení metanolu lze zbylý synplyn využít k výrobě elektrické energie paroplynovým cyklem, případně pro další syntézy. Kombinovaná výroba metanolu a elektrické energie je považována za perspektivní.

První patent na syntézu metanolu byl udělen v roce 1923 firmě BASF, která také v tomto roce uvedla do provozu první jednotku na výrobu metanolu konverzí syntézního plynu; do té doby byl metanol vyráběn rozkladnou destilací dřeva. Proces firmy BASF představoval vysokotlakou a vysokoteplotní variantu syntézy metanolu. Po roce 1970 se začaly stavět nové výrobní metanolu již jen pro nízkotlakou variantu syntézy metanolu (teplota 220–280 °C, reakční tlak 5–10 MPa, katalyzátor Cu/ZnO/Al₂O₃). U dnešních moderních jednotek se doba životnosti katalyzátoru pohybuje v rozmezí 3–4 let. Při nízkoteplotní syntéze metanolu se jedním průchodem získá jen 4–7 % obj. metanolu, takže zbývající synplyn je nutno recyklovat.

Novou variantou syntézy metanolu je technologie LPMEOHTM (Liquid Phase Methanol Technology), kterou úspěšně realizovala firma Air Products and Chemicals, Inc. Ta přenesla výrobu metanolu ze synplynu z plynné fáze (na pevném loži katalyzátoru) do kapalné fáze a to do tzv. “slurry” reaktoru, tj. reaktoru pracujícího se suspenzí katalyzátoru. (Cu/ZnO/Al₂O₃)

v inertním minerálním oleji. Technologie LPMEOHTM umožňuje vyrábět metanol ze synplynu s různým molárním poměrem H_2/CO , přičemž koncentrace CO v synplynu může být až 50 %, aniž by to ovlivnilo aktivitu katalyzátoru. V suspenzi katalyzátoru je dosahováno vysokých konverzí synplynu, deaktivace katalyzátoru je velmi pomalá a katalyzátor v reaktoru se může vyměňovat on-line. To umožňuje dlouhodobou kontinuální práci jednotky. Aby toto bylo splněno, je třeba, aby synplyn vyrobený zplyněním biomasy byl důkladně vyčištěn. Proces umožňuje dosahovat až 95 %-ní konverzi, jeho hlavní výhodou je vedle vysokého prosazení (výkonu), i kvalita vyráběného metanolu. Klasická syntéza metanolu v plynné fázi ze synplynu bohatého na vodík poskytuje produkt obsahující 4–20 % hm. vody. Metanol z reaktoru pracujícího se suspenzí katalyzátoru má výrazně menší obsah vody a to max. 1 % hm. Variace této nové technologie jsou obdivuhodné. Jestliže se do “slurry” reaktoru přidá ke katalyzátoru pro syntézu metanolu i dehydratační katalyzátor, lze přímo vyrábět dimethyléter. Nově byl vyvinut katalyzátor, který umožňuje konverzi synplynu na dimethyléter a výševroucí kyslíkaté sloučeniny (např. dimetoxymetan), které jsou kapalné, mají vysoké cetanové číslo a osvědčují se jako aditiva do motorové nafty; tato aditiva, např. CetanerTM výrazně redukuje jak emise NO_x , tak i kouřivost dieselových motorů.

První aplikaci využití metanolu pro výrobu motorových paliv představuje technologie výroby automobilového benzínu z metanolu vypracovaná americkou firmou Mobil Oil Corp. V procesu s označením MTG (Methanol to Gasoline) byla jeho konverze na automobilový benzin realizována při použití zeolitového katalyzátoru ZSM-5, synplyn pro výrobu metanolu byl vyráběn ze zemního plynu. V roce 1986 byla na Novém Zélandu uvedena do provozu výrobní o kapacitě 570 000 t benzínu/r. S ohledem na vysoké výrobní náklady byla výroba benzínu v roce 1989 odstavena a v provozu zůstala pouze výroba metanolu.

V bývalém Chemopetrolu Litvínov se v minulosti vyrábělo 100 tis. t metanolu ročně. Výrobní metanolu byla však odstavena v roce 1988. Od té doby se metanol dováží.

Z údajů publikovaných v literatuře je zřejmé, že metanol se v palivářském sektoru dosud používal hlavně pro výrobu MTBE, spotřeba resp. využití metanolu jako paliva byla dosud nízká a stagnovala. Jako palivo byla odzkoušena směs motorové nafty a metanolu obsahující 15 % obj. metanolu, která umožnila snížení nežádoucích emisí škodlivin včetně emisí pevných částic. Další možnost představuje použití směsi metanolu a dimethyléteru, nebo samotného dimethyléteru. Zásadní zlom by mohl nastat, až se prosadí výroba elektrické energie v palivových člancích.

3.3.3.4 Výroba MTBE

Metyl-terc.-butyléter (MTBE) je podobně jako etyl-terc.-butyléter (ETBE) žádanou složkou automobilových benzinů. Jeho výhodou je tak jako v případě ETBE větší výhřevnost, menší tlak par, vysoké oktanové číslo a ve srovnání s metanolem se s benzinem lépe mísí a vzniklá směs je stabilní. Vysoké oktanové číslo MTBE umožňuje reformulaci benzínu, tj. snížení obsahu aromátů. Jeho přítomnost v benzinu podporuje dokonalejší spalování, což vede ke snížení emisí uhlovodíků a CO.

MTBE se vyrábí stejným způsobem jako ETBE, tj. v tomto případě reakcí metanolu s isobutenem v přítomnosti kyselého katalyzátoru, výroba ETBE byla popsána v kap. 3.2.2. Výhodou metanolu oproti etanolu je posun rovnováhy jeho reakce s isobutenem ve prospěch reakčního produktu, což vede k většímu výtěžku MTBE oproti ETBE.

Vedle používaného katechu Amberlyst byly alternativně testovány jako katalyzátory také zeolity ZSM5 a ZSM11. Jejich použití bylo vyhodnoceno jako výhodné s ohledem na jejich větší termickou stabilitu, vysokou selektivitu konverze na MTBE a snadnou regeneraci katalyzátoru a menší problémy s korozi.

U nových jednotek výroby MTBE se dává v současné době přednost technologii založené na katalytické destilaci. U této technologie je uvolněné reakční teplo s výhodou využito pro převedení kapaliny do parní fáze a chemická rovnováha je pozitivně ovlivňována odstraňováním produktu z reakční směsi, což umožňuje dosahovat až 99 %-ní konverzi.

3.3.3.5 Výroba dimethyléru (DME)

Odhaduje se, že světová roční spotřeba dimethyléru (DME) se v současné době pohybuje okolo 150 000 t. Převážná část dimethyléru (90 %) se používá jako hnací plyn při výrobě aerosolových náplní. DME tak nahradil dříve používané a nyní zakázané a pro ozónovou vrstvu nebezpečné freony (chlorfluorované uhlovodíky). DME je výchozí surovinou pro výrobu octanu metylatého a anhydridu kyseliny octové a perspektivní surovinou pro výrobu lehkých alkenů, především etylenu a propylenu. S ohledem na jeho fyzikální vlastnosti a spalovací charakteristiky se v současné době předpokládá, že se DME v blízké době významně uplatní jako palivo v komunální sféře a domácnostech a jako alternativní palivo pro pohon motorových vozidel se vznětovými motory. Problematice využití DME jako pohonné hmoty začala být věnována pozornost teprve nedávno.

DME lze vyrábět z různých surovin, např. ze zemního plynu a biomasy (biodimethyléter). Pro výrobu 1 t DME jsou potřeba 3 t dřeva, což odpovídá výtěžku 500 l DME/1 t dřeva. DME se

v současné době vyrábí katalytickou dehydratací metanolu (pevné katalytické lože), probíhající podle rovnice (3.5):



S přihlédnutím k informacím uvedeným v literatuře a patentech lze o výrobě DME uvést tyto poznatky. Jako katalyzátor dehydratace metanolu na DME je doporučována γ -alumina samotná nebo nasycená kyselinou fosforečnou. Metanol přehřátý na 300 °C se dává do reaktoru naplněného tvarovou aluminou případně zředěnou inertními kuličkami (např. skleněnými – lepší odvod tepla). Reakční směs se odvádí ze spodní části reaktoru při teplotě max. 400 °C. Pracuje se při tlaku např. až 1,7 MPa. Za těchto podmínek lze vyrobit produkt obsahující průměrně 58 % hm. DME, 20 % hm. metanolu a 22 % hm. vody.

V současné době je ve světě provozováno několik nízkokapacitních jednotek vyrábějících DME z čistého metanolu. V SRN dimetyléter vyrábí firma Union Rheinische Braunkohlenwerke A.G., Wesseling. Ve Wesselingu se vyrábělo ve starší výrobě 20 000 t/r DME, nová výroba ročně produkuje 30 000 t DME. V USA vyrábí DME pod obchodní značkou „Dymel“ firma DuPont ve svém závodě Charleston, v západní Virginii; podrobnější údaje o této výrobě dimetyléteru nebyly publikovány. S výrobou DME má rovněž značné zkušenosti firma Mobil. Konverze metanolu na DME byla začleněna do výroby automobilového benzínu z metanolu podle postupu MTG vypracovaného touto firmou.

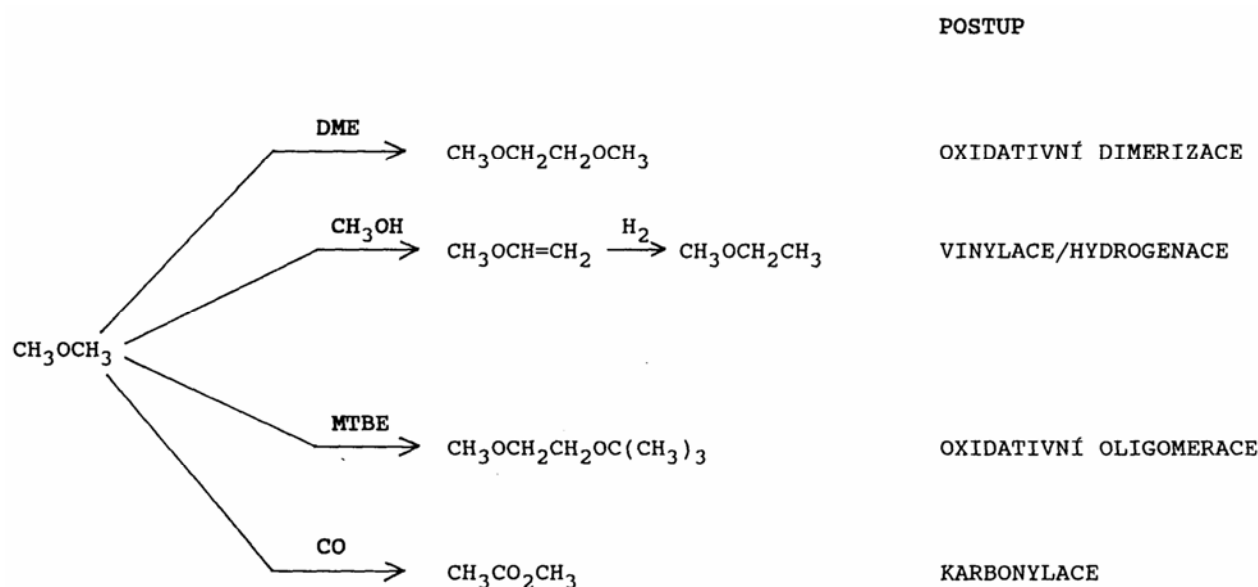
Pro velkokapacitní výrobu DME ze zemního plynu je výhodné integrovat výrobu metanolu a DME do jednoho procesu; toto spojení je výhodné i z hlediska termodynamického. Přímá syntéza DME zahrnuje kromě výše uvedené reakce (3.5) i obě základní reakce výroby metanolu (3.2) a (3.3). Všechny tyto tři reakce, musí probíhat současně, čehož se dosahuje společným nasazením katalyzátoru pro syntézu metanolu a katalyzátoru pro jeho dehydrataci. Ve výrobnách metanolu, ve kterých se metanol vyrábí při nízkém tlaku, DME jako vedlejší produkt neodpadá. Jsou rozpracovány postupy, při kterých se modifikuje výroba metanolu tak, že produktem syntézy je směs DME a metanolu. Aby výtěžek DME byl co největší musí být k dispozici katalyzátor, který je aktivní jak při syntéze metanolu, tak při jeho následné dehydrataci na DME. Na vývoji této technologie pracují různé firmy, jmenovat je třeba především firmy Haldor Topsoe a Air Products and Chemicals. Výrobní zařízení je obdobné jako při výrobě metanolu. Doporučená kapacita výroby DME je 7 000 t/den. Očekávané investiční náklady jsou vyšší než 500 mil USD. Bylo vyčísleno, že investiční náklady by měly být při výrobě DME o 4 – 8 % nižší než při obdobné výrobě metanolu a to proto, že spotřeba energií při výrobě DME je asi o 5 % nižší než při výrobě metanolu.

Pokud se týká výhledu výroby DME, v koncepčních studiích se počítá s tím, že se jeho výroba a spotřeba výrazně zvětší. Očekává se, že DME bude využíván následovně:

- jako náhrada za LPG s ohledem na podobné vlastnosti;
- jako náhrada za motorovou naftu – bylo ověřeno, že tak lze výrazně snížit nežádoucí emise a vyhovět i nejpřísnějším ekologickým požadavkům. Jako motorová paliva se ověřují také směsi DME a metanolu;
- jako petrochemická surovina pro další syntézy.

Firma Haldor Topsoe vypracovala v roce 1995 projekční dokumentaci na výrobu o kapacitě 8 000 t DME /den v jedné lince. Toto množství dimethyléru by umožnilo ekologický provoz asi 40 000 autobusů. Vlastnosti DME jako paliva pro vznětové motory ověřila firma Amoco, která zjistila, že lze snížit nežádoucí emise a vyhovět tak i nejpřísnějším požadavkům platným ve státě Kalifornie, USA, v roce 1998.

Na obr. 3.9 jsou uvedeny další alternativní možnosti využití DME k výrobě kyslíkatých látek, které by měly zlepšit vlastnosti automobilového benzínu. Této problematice se věnuje firma Air Products and Chemicals.



Obr. 3.9: Možnosti využití DME k výrobě kyslíkatých látek

Syntéza DME na bázi biomasy je zatím stále ještě předmětem výzkumné činnosti. Švédská národní energetická agentura uvedla, že cenu DME vyrobeného na bázi biomasy ovlivňují především cena vstupní suroviny a investiční náklady. Investiční náklady potřebné pro jednotku s roční kapacitou 200 tisíc t odhadla na cca 390 milionů €, tj. 2 000 €/t, resp. 0,27 €/l

nebo 14 €/GJ. Protože DME má oproti motorové naftě téměř poloviční výhřevnost, je cena energeticky ekvivalentního množství DME cca 0,50 €.

3.3.3.6 Fischer - Tropschova syntéza

Fischer – Tropschova (FT) syntéza není novou technologií. Byla vyvinuta již ve 30. letech minulého století v Německu a byla založena na uhelné surovině. Z prognóz týkajících se využití jednotlivých zdrojů fosilního uhlíku vyplývá jednoznačný závěr, že v průběhu příštích desetiletí budou úlohu hlavní energetické suroviny postupně přebírat uhlí a zemní plyn, přičemž z ekologických a ekonomických důvodů bude jasně preferován zemní plyn. V současné době došlo k rozšíření surovinové základny o zemní plyn a ve světě jsou provozovány rafinerie vyrábějící syntetickou ropu, motorová paliva a chemikálie ze zemního plynu, resp. z něj vyrobeného syntézního plynu.

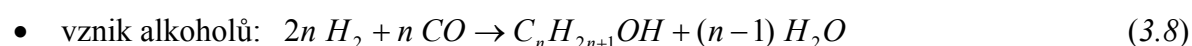
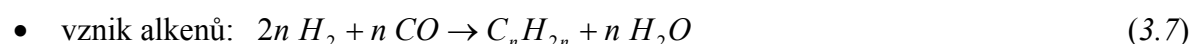
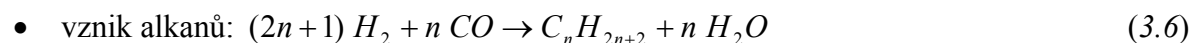
Toto rozšíření surovinové základny FT syntézy souvisí se stále rostoucí světovou spotřebou energie na straně jedné a se snižujícími se světovými zásobami ropy na straně druhé. Řešení tohoto problému na určitou dobu by měl mimo jiné přinést projekt nazývaný GTL (Gas to Liquids). Jeho podstatou je chemická přeměna zatím nezužitkovaných zásob zemního plynu na kapalné produkty a jejich doprava na světové trhy prostřednictvím existující konvenční infrastruktury pro transport ropy, jejíž kapacity by se při poklesu její těžby měly postupně uvolňovat. Pro ekonomickou přeměnu zemního plynu na kapalné produkty jsou již vypracovány různé modifikace Fischer-Tropschovy (FT) syntézy. Odhaduje se, že realizace projektu GTL bude ekonomicky ekvivalentní objevu několika desítek miliard tun nové ropy. V rámci projektu GTL se plánuje výstavba malých a středních konverzních závodů přímo na těžebních polích. Kapalné frakce vyrobené ze zemního plynu se budou nejprve přimíchávat do surové ropy dopravované ropovodem a v pozdějších letech dopravovat uvolněnými ropovody. Kapalné produkty FT syntézy jsou bezsirné, bez dusíku, neobsahují těžké kovy ani asfalteny a soli. Jejich přimícháním do surové ropy se v rafineriích vyrobené produkty podstatně zkvalitní. Předpokládá se, že projekt GTL ovlivní rafinérský a petrochemický průmysl významnějším způsobem než kterákoliv jiná technologie realizovaná v posledních 50 letech.

Velkokapacitní FT syntéza je zatím realizována na bázi klasických fosilních paliv ve třech lokalitách, a to v Jižní Africe v závodech Sasol a v rafinerii Mossref a v Malajsii v rafinerii Bintulu. Zatímco v závodech Sasol se synplyn vyrábí zplyňováním popelnatého hnědého uhlí, v rafineriích Mossref a Bintulu je surovinou pro výrobu synplynu zemní plyn. Průmyslový proces FT syntézy na bázi biomasy je zatím ve stádiu vývoje, při kterém mohou být využity některé zkušenosti získané při jejím provozování v uvedených závodech.

FT syntéza je příkladem heterogenně katalyzované reakce. Jako katalyzátory se používají kovy schopné při vhodných podmínkách štěpit vazbu mezi atomy C a O, tj. kovy na jejichž povrchu dochází k disociativní adsorpci molekul CO. Takovými katalyzátory jsou katalyzátory na bázi železa a kobaltu. Tyto kovy reagují s CO při vyšším tlaku a teplotě za vzniku odpovídajícího karbonylu. Teplota při které dochází ke vzniku karbonylu je ale nižší než teplota při které probíhá FT syntéza. Katalyzátory pro FT syntézu jsou vysoce citlivé vůči otravě sírou, na které se CO silně chemicky sorbuje.

FT syntéza je celkově exotermní reakce, vznikající teplo je potřeba odvádět. Vznikají při ní vedle uhlovodíků ještě kyslíkaté sloučeniny. Hlavními složkami reakčního produktu jsou alkany, alkeny a primární alkoholy. Mezi nasycenými uhlovodíky převládají n-alkany společně s rozvětvenými 2-methylalkany, mezi alkeny pak alkeny s dvojnou vazbou v poloze 1. Jako vedlejší produkt vzniká voda. Složení reakčního produktu závisí na reakčních podmínkách a použitém typu katalyzátoru, resp. reaktoru. S rostoucí reakční teplotou se zvětšuje selektivita reakcí na metan, v produktu se zvětšuje obsah alkenů a naopak vzniká méně kyslíkatých sloučenin. Distribuce uhlíkových atomů ve vznikajících sloučeninách je velmi široká. S ohledem na tuto skutečnost je pochopitelně velké úsilí věnováno vylepšení selektivity FT syntézy s cílem dosáhnout co největších výtěžků žádaných produktů, tj. benzínu, motorové nafty, alkenů, především alkenů C₂ – C₄ a alkoholů.

Při FT syntéze probíhá celá řada reakcí, přičemž jako hlavní jsou označovány následující reakce:



Souhrnně lze uvést, že v současné době se za perspektivní považuje výroba těžké syntetické ropy, která se následně hydrokrakuje na kvalitní motorovou naftu a ostatní motorová paliva, rozpouštědla, tvrdý parafin a některé další produkty. Tuto variantu preferují všechny firmy, které se FT syntézou zabývají (Sasol, TexacoMobil, Chevron, Exxon, Shell, Syntroleum Corp., Syncrude Technology, Rentech Inc. a další). Obvyklé reakční podmínky při výrobě těžké syntetické ropy jsou teplota 200–250 °C a tlak 2,5–6 MPa. Nezreagovaný synplyn může být recyklován, nebo použit ke kombinované výrobě elektrické energie a tepla. Vyrobená syntetická nafta představuje kvalitní motorové palivo, lze ho samozřejmě použít i pro výrobu tepla a

elektrické energie. Oproti tomu benzin z FT syntézy, pro který je charakteristický vysoký obsah n-alkanů a nepřítomnost aromátů, má nízké oktanové číslo a samotný je jako motorové palivo nevhodný. Představuje ale kvalitní surovinu pro pyrolýzu na lehké alkeny.

S ohledem na velmi dobrou kvalitu vyráběných produktů, především motorových paliv, lze předpokládat, že tento postup zahrnující tři integrované výrobní stupně, tj. výrobu syntézního plynu, jeho následnou konverzi na těžkou syntetickou ropu a její hydrokrakování se bude uplatňovat i výhledově.

Firmy angažované v této problematice se shodují v tom, že technická zlepšení vypracovaná v posledních deseti letech v rámci vývoje všech tří stupňů procesu GTL umožnila výrazně zlepšit jeho ekonomiku. Pokud se týká rozložení celkových nákladů výroby syntetické ropy resp. paliv FT syntézou na jednotlivé výrobní stupně procesu GTL, rozhodujícím způsobem se na nich podílí náklady na výrobu syntézního plynu, které činí 50–60 %. Intenzifikace 1. stupně výroby syntetické ropy tedy přinese největší úspory. Je proto pochopitelné, že studiu možností jak snížit náklady na výrobu syntézního plynu je ve světě věnována intenzivní pozornost.

Celkovou ekonomiku procesu GTL pochopitelně významně ovlivňuje řada faktorů, především ceny zemního plynu a ropy, výrobní kapacita závodu a hloubka zpracování produktů. V posledních letech byla ekonomice procesu GTL věnována pozornost a dílčí informace k této problematice lze nalézt v řadě prací. Zvětšení kapacity výrobní linky a tedy i zvýšení výrobní kapacity závodu je pro snížení nákladů na 1 barel (bl) denní produkce považováno za klíčové.

Např. firma Sasol uvedla, že náklady na výstavbu rafinerie, s denní kapacitou 10 tis. bl kapalných produktů, resp. 425 tis. t/r motorových paliv postavené na “zelené louce”, se pohybují včetně nákladů na další úpravu produktů okolo $0,3 \cdot 10^9$ USD. Firma dále uvedla, že náklady na zvýšení kapacity výrobní linky (SSB reaktor) ze 2 tis. na 10 tis. bl/den umožní snížit náklady na 1 bl denní produkce z 50 tis. na 35 tis. USD. Za reálné je dále považováno dosažení výrobní kapacity linky 15 tis. bl, což při použití dvou linek znamená celkovou denní kapacitu 30 tis. bl a další snížení nákladů na 1 bl denní produkce na cca 25 tis. USD. Firma Sasol předpokládá, že se jí podaří snížit tyto náklady ve střednědobém horizontu až na 20 USD/bl/den. Tyto poznatky jsou uplatňovány při výstavbě dvou nových GTL závodů. Jeden s kapacitou 34 tis. bl/den se staví v Escavros, v Nigérii, podle licence firmy Sasol Chevron, založené v roce 2000 firmami Sasol a ChevronTexaco. Do provozu by měl být uveden v tomto roce. Druhý se stejnou kapacitou bude v Ras Laffan, v Kataru a měl by být uveden do provozu ve stejném termínu. Tento závod bude denně produkovat 24 tis. bl motorové nafty, 9 tis. bl benzínu a 1 tis. bl LPG. Investiční náklady se budou pohybovat okolo $1 \cdot 10^9$ USD.

Je ale třeba vzít v úvahu, že zvětšování výrobní kapacity závodu GTL má svá omezení. Při jeho projektování je třeba uvážit při plánování jeho výrobní kapacity, zda bude dlouhodobě k dispozici dostatečné množství zemního plynu. Bylo publikováno, že pro GTL závod s denní kapacitou 50 resp. 10 tis. bl je pro 30 let provozu třeba zajistit asi 5,5 resp. $1,1 \cdot 10^{12}$ Nm³ zemního plynu; avšak pouze 2, resp. 7 % ze světových nalezišť zemního plynu má tuto dostatečnou kapacitu.

Výrobu syntetické ropy, resp. motorových paliv a chemikálií lze realizovat FT syntézou i na bázi biomasy; analogií k označení GTL pro plyn jako surovinu je u biomasy označení BTL (Biomass to Liquids). FT syntéza představuje další variantu energetického i chemického využití biomasy, která je považována za velice perspektivní a v posledních letech je předmětem intenzivního studia. Výrobu syntetického plynu, základní suroviny pro FT syntézu, lze realizovat buď přímo zplyněním biomasy, nebo může být zplyňován pyrolýzou biomasy vyrobený bio-olej, ve kterém je její energetický obsah zkoncentrován a lépe se přepravuje. Pro ilustraci bylo uvedeno, že na 1 t syntetické motorové nafty vyrobené FT syntézou na bázi biomasy, dřeva, je ho potřeba asi 8 t, tj. výtěžek nafty se pohybuje okolo 150 l nafty/t dřeva.

Je však třeba říci, že vývoj FT syntézy na bázi biomasy, proces BTL, je zatím ve stádiu vývoje. Výzkumné a vývojové aktivity jsou zaměřeny především na čištění synplynu pro syntézu a jeho současné využití i pro kombinovanou výrobu elektrické energie a tepla. Tato varianta je považována za perspektivní, vedle výroby obou jmenovaných komodit lze ušetřit náklady potřebné na recyklaci plynu, která odpadá.

Vedle ceny vstupní suroviny ovlivňují výrazně výrobní cenu produktů FT syntézy také investiční náklady. 66 % těchto nákladů je třeba na výrobu a čištění synplynu, 22 % na vlastní syntézu a zbytek pak na zpracování produktů. Při krátkodobé návratnosti byly odhadnuty investiční náklady pro jednotku o vstupní kapacitě 400 MWth s klasickou technologií na cca 720 €/kWth. U dlouhodobé návratnosti by mělo dojít k jejich snížení o 25–35 % pro velkokapacitní jednotku se vstupní kapacitou 1 000 MWth. Cena produkované syntetické nafty by se podle odhadů mohla pohybovat v krátkodobém a střednědobém časovém horizontu okolo 16 €/GJ a nebo dokonce 8–11 €/GJ u trigenerační jednotky (výroba pohonných hmot, elektrické energie a tepla). Při dlouhodobé návratnosti by cena bez trigenerace mohla klesnout na úroveň cca 9 €/GJ.

3.3.4 Porovnání fyzikálně – chemických vlastností syntetických paliv a klasických kapalných motorových paliv

a) Metanol

Vlastnosti metanolu, od něj odvozeného metyl-terc.-butyléteru (MTBE) a pro srovnání i automobilového benzínu jsou uvedeny v tab. 3.16.

Tab. 3.16: Porovnání vybraných vlastností metanolu, MTBE a klasického autobenzínu

Vlastnosti paliva	Metanol	MTBE	Benzin
Rel. molekulová hmotnost (g/mol)	32	88	111
Oktanové číslo (RON)	110	116	97
Oktanové číslo (MON)	92	100	86
Cetanové číslo	5	-	8
Tlak par podle Reida (kPa)	31,7	57,0	75,0
Hustota 15°C (g/cm ³)	0,79	0,74	0,75
Výhřevnost (MJ/kg)	19,8	35,2	41,3
Výhřevnost (MJ/l)	15,6	26,0	31,0
Stechiometrický poměr vzduch/palivo (hm.)	6,5	-	14,7
Bod varu (°C)	65	55,3	30–190

Metanol má vysoké oktanové číslo, vyšší než benzin, a je proto z tohoto pohledu vhodným palivem pro zážehové motory. Oproti tomu jeho cetanové číslo je nízké, proto se obtížně vzněcuje, a je tedy podstatně méně vhodným palivem pro vznětové motory, přestože se o tomto jeho využití stále uvažuje.

Tlak par podle Reida, který je mírou těkavosti paliva je u metanolu velmi nízký. Velkým problémem je však jeho chování ve směsi s benzinem. Metanol podobně jako etanol totiž vytváří s přítomnými uhlovodíky azeotropické směsi s nižším bodem varu a tedy s vyšším tlakem nasycených par. Aby byly splněny požadavky na limitní tlak par, musí být v benzinového poolu zmenšen podíl těkavé uhlovodíkové frakce. Větší hustota metanolu ve srovnání s benzinem nemůže kompenzovat jeho výrazně menší energetický obsah na jednotku objemu, který odpovídá pouze 1/2 energetického obsahu benzínu. To se samozřejmě promítá do větší spotřeby metanolu a jeho směsi s benzinem. Metanol vyžaduje při stechiometrickém spalování méně vzduchu než benzin. Velkou nevýhodou metanolu je skutečnost, že je toxický a jedovatý musí být aditivován, aby ho bylo možné odlišit od ostatních paliv. Při manipulaci s ním je třeba zabránit kontaktu s kůží a očima. Metanol může penetrovat kůží a vstoupit do krevního řečiště.

Výhodou MTBE (viz tab. 3.16), jak již bylo řečeno výše, je ve srovnání s metanolem jeho větší výhřevnost, menší tlak par a vyšší oktanové číslo. Ve srovnání s metanolem se s benzinem také lépe mísí a co je důležité, vzniklá směs je stabilní. Vysoké oktanové číslo éteru umožňuje reformulaci benzínu, tj. snížení obsahu aromátů.

b) Dimetyléter (DME)

Jak vyplývá s vlastností DME, uvedených společně s vlastnostmi klasické motorové nafty v tab. 3.17, představuje DME vhodné palivo pro vznětové motory, především s ohledem na nízkou teplotu samovznícení a dobré cetanové číslo.

Tab. 3.17: Vlastnosti DME, syntetické a klasického motorové nafty (MN)

Vlastnosti paliva	DME	Syntet. MN z FT syntézy	Klasická MN
Molekulová hmotnost (g/mol)	46		170–200
Cetanové číslo	55-60	>74	50
Hustota při 15°C (g/cm ³)	0,67	0,78	0,84
Výhřevnost (MJ/kg)	28,4	44,0	42,7
Výhřevnost (MJ/l)	18,8	34,3	35,7
Stechiometrický poměr vzduch/palivo (hm.)	9,0		14,5
Teplota samovznícení (°C)	235	~250	250
Kinematická viskozita při 20°C (mm ² /s)	<1 (u kap.DME)	3,6	4,0
Bod vzplanutí (°C)	-42	72	77

Cetanové číslo je vyšší než u klasické motorové nafty, což má za následek kratší prodlevu před vznícením směsi DME a vzduchu ve válci a čistší spalování. Další dobrou vlastností tohoto paliva je, že při jeho spalování se netvoří saze a motory jsou méně hlučné. Jeho velkou nevýhodou je ve srovnání s klasickou naftou prakticky pouze poloviční energetický obsah na jednotku objemu.

Fyzikální vlastnosti DME jsou velmi podobné fyzikálním vlastnostem LPG. DME je při normální teplotě plyný a při teplotě 20 °C a tlaku 0,5 MPa dochází k jeho zkapalnění. Za normálního tlaku vře při -25 °C. Je dobře mísitelný s většinou organických rozpouštědel a velmi dobře se rozpouští ve vodě. Výhodou je jeho vysoká čistota, neobsahuje síru, dusík ani kovy.

c) Motorová nafta z FT syntézy

Tato nafta představuje velmi čisté a kvalitní palivo pro vznětové motory (viz. tab. 3.17). Porovnáme-li její vlastnosti s vlastnostmi klasické motorové nafty, můžeme

konstatovat, že má srovnatelný energetický obsah, a podobnou hustotu, viskozitu a bod vzplanutí. Některé její další vlastnosti jsou pak výrazně lepší než odpovídající vlastnosti klasické nafty. Především má výrazně vyšší cetanové číslo, které indikuje snadné vzněcování, dále neobsahuje síru a má velmi malý obsah aromátů, což má za následek čistší spalování. Její výhodou je i skutečnost, že složení a vlastnosti této syntetické motorové nafty lze měnit podle potřeby volbou reakčních podmínek syntézy. Pro zajištění dobré mazací schopnosti a nízkoteplotních vlastností je nutná, podobně jako u klasické nafty, její aditivace.

3.4 LPG

3.4.1 Výroba LPG

Jako LPG byly původně označovány zkapalněné ropné plyny $C_2 - C_5$ (Liquefied Petroleum Gases), v současné době je tak označována směs propan-butan získaná jejich zpracováním. Zkapalněné ropné plyny lze získat ze dvou zdrojů a to ze zemního plynu (zhruba 60 % celkové bilance LPG) a z ropných rafinerií, z primárního i sekundárního zpracování ropy (zhruba 40 % celkové bilance LPG). Kondenzát oddělený ze zemního plynu má podobné složení a vlastnosti jako frakce C_2 až C_6 vydestilovaná v ropných rafineriích z primárního nebo sekundárního zpracování ropy. Zpracovávat obě tyto suroviny jako směs je velmi výhodné. Ropné rafinerie mají o nákup kondenzátu ze zemního plynu rostoucí zájem.

Potenciál ropného LPG je limitován světovými zásobami ropy. Naopak se ale předpokládá zvýšení produkce LPG ze zemního plynu v souvislosti s jeho očekávaným rostoucím využitím. S tím související zvýšení těžby zemního plynu a jeho lepší zpracování by mělo zvýšit dostupnost LPG, což by mělo vést i k následnému mírnému zvýšení jeho využití jako pohonné hmoty v dopravě.

3.4.1.1 Výroba LPG v rámci zpracování zemního plynu

Složení zemního plynu těženého v různých oblastech může být značně rozdílné. V zemním plynu jsou vedle metanu přítomny vyšší alkany, vodní pára, oxid uhličitý (obvykle do 1 % hm., výjimečně až i 90 % hm.), sulfan (výjimečně až 35 % hm.), dusík (obvykle do 2 % hm., výjimečně až 90 % hm.), vodík do 0,5 % hm., helium (ve stopách, výjimečně do 8 % hm.) a neon (ve stopách). V tabulce 3.18 jsou pro ilustraci uvedeny příklady složení zemního plynu.

Před přepravou zemního plynu plynovodem, resp. před jeho použitím jako suroviny v petrochemických a rafinérských procesech je nezbytné z vytěženého zemního plynu odstranit nežádoucí složky a to vodu, sulfan a karbonylsulfid, oxid uhličitý, rtuť, uhlovodíky C_{2+} a další nečistoty. Z hlediska kvality plynu se přitom klade důraz zejména na dvě nečistoty:

- Karbonsulfid (COS), přičemž se požaduje odstranění na minimální zbytkové hodnoty zejména u zkapalněných vyšších uhlovodíků, propanu či LPG, pokud vadí při jejich následném využití, resp. zpracování.
- Rtuť (Hg), která musí být odstraněna zejména z kapalného zemního plynu. Poškozuje hliníkové výměníky v zařízení kryogenního dělení, skladování a dalšího zpracování kapalného zemního plynu.

Tab. 3.18: Příklady složení zemního plynu

Složka	Zemní plyn složení (% hm.)					
	Chudý	Bohatý	Těžený spolu s ropou	Těžený v Le Lacq (Francie)	S obsahem helia Cliffside (USA)	Kostelany (ČR)
Metan	98–99	75–97	20–75	70	66	65,9
Ethan	až 0,5	0,5–18	5–30	3	4	1,2
Propan	0,2	0,2-7	3–30	1,4	1,5	1,2
Butany	-	0,1-2	5–15	0,6	1	1,2
Pentany a vyšší	-	0,1	3–10	0,5	0,5	1,2
Sulfan	+	+	+	15	–	–
Oxid uhličitý	až 0,3	0,1	0,1	10	–	0,7
Dusík	až 0,1	až 0,3	1–18	0,4	25,6	31,2
Helium	+	+	–	–	1,8	0,45
Argon	+	+	–	–	+	0,25

Vybavení rafinerie na zemní plyn určují zejména složení těženého zemního plynu a požadavky na kvalitu a sortiment výrobků. Technologické schéma rafinerie, může být s ohledem na složení zemního plynu rozdílné. Hlavními produkty jsou zemní plyn požadované specifikace a kondenzát zemního plynu obsahující vyšší uhlovodíky.

Dříve většina rafinerií vyráběla jen zemní plyn požadované kvality a kondenzát uhlovodíků. V poslední době zahrnuje technologická konfigurace rafinerie zařízení na výrobu propanu, C₄ frakce a frakce C₅₊. Zemní plyn bez odloučeného kondenzátu se ještě stabilizuje na ethanové koloně, ve které se dále získá etanová frakce. Výroba této frakce byla zavedena především v rafineriích v oblastech, ve kterých jsou v provozu pyrolýzní jednotky, vyrábějící etylen a další pyrolýzní produkty. O etanovou frakci byl a je zájem zejména v USA, kde je etan jednou z hlavních surovin pro tyto jednotky. Také o využití dalších uhlovodíků vydělených z kondenzátu je zájem. Platí to především pro LPG.

Rafinace zemního plynu je vícestupňová. Dále jsou uvedeny technologické stupně, které se do výrobního schématu rafinerie obvykle začleňují v závislosti na jeho kvalitě a požadavcích na kvalitu a sortiment výrobků:

- filtrace, oddělení mechanických nečistot,
- odvodnění,
- vypírka H_2S a CO_2 , odstranění dalších sirných sloučenin,
- oddělení kapalného kondenzátu obsahujícího uhlovodíky C_2-C_6 ,
- výroba etanové frakce,
- oddělení dusíku, pokud je obsažen ve větším množství,
- výroba propanu, n-butanu a izobutanu,
- výroba C_5 frakce,
- výroba C_6 frakce,
- výroba uhlovodíkových směsí podle požadavků odběratele,
- komprese plynu,
- oddělení stopových látek zejména rtuti, arsenu apod.

3.4.1.2 Výroba LPG v ropné rafinérii

Při destilaci ropy a stabilizaci benzinů se uvolňují plyny obsahující hlavně C_1 až C_4 uhlovodíky. Tyto uhlovodíky vznikají ve velkém množství také při termickém a katalytickém krakování a hydrokrakování ropných frakcí. Plyny odebrané z výše uvedených procesů se zpracovávají obvykle společně na jednotkách dělení rafinérských plynů. Podle původu ropy a způsobu jejího zpracování je výtěžek v rafinérii cca 2–3 % z hmotnosti zpracovávané ropy, z toho zhruba 2/3 připadají na butan a 1/3 na propan.

Na typické jednotce dělení rafinérských plynů se postupuje následovně. Uhlovodíkové plyny odebírané z různých rafinérských procesů se spojí, zkomprimují se na tlak cca 1,4 MPa a poté jsou vedeny do absorberu (deetanizér), ve kterém se pomocí vhodné málo těžké ropné frakce (většinou těžký benzin) z plynů oddělí C_3 až C_6 uhlovodíky. V typické absorpční koloně se zachytí cca 90 % obj. C_3 uhlovodíků a prakticky všechny C_4 a vyšší uhlovodíky. Ve stripovací části absorberu se z bohatého absorbentu vyháň stržený metan a etan tím, že se do vařáku kolony přivádí horká pára. Vrchem absorberu odchází plyn, skládající se hlavně z metanu a etanu, který se následně odsiřuje.

Spodem absorberu odchází absorpční činidlo obsahující C_3 až C_6 uhlovodíky (tzv. bohatý absorbent). Absorpční kapalina se vede do debutanizéru, ve kterém se z ní vydestilují C_3 a C_4 uhlovodíky. Tyto uhlovodíky se následně zkondenzují, odsíří a poté se vedou do depropanizéru, kde se rozdělí na propan a butany. Spodem debutanizéru se odebírá kapalná frakce obsahující pentany a těžší uhlovodíky zachycené v absorberu. Kapalný podíl se vede do destilační kolony, ve které se z absorbentu vydestiluje lehký benzin obsahující převážně pentany a hexany. Takto

zregenerované absorpční činidlo (tzv. chudý absorbent) se znovu nastříkuje do absorpční kolony. Butany se v některých případech dále dělí na n-butan a izobutan. Separované C₃ a C₄ uhlovodíky se používají buď samostatně, nebo ve směsi, jako propan-butanová směs – LPG.

Uhlovodíkové plyny vznikající při termickém krakování, resp. koksování výševroucích ropných frakcí jsou převážně nenasycené. Fluidní katalytické krakování (FCC) ropných frakcí na kyselých katalyzátorech na benzin je také významným zdrojem lehkých nasycených (izobutan, butan a propan) a hlavně nenasycených uhlovodíků (propylen, izobutan a buteny). Plyny z FCC proto nelze považovat za vhodnou složku LPG pro pohon motorových vozidel. Zcela odlišné složení mají plyny získané hydrokrakováním ropných frakcí. Obsahují žádoucí nasycené uhlovodíky propan a především C₄ uhlovodíky v nichž dominuje isobutan. Pro dělení těchto uhlovodíků se používá nízkoteplotní rektifikace a další metody. Jednotlivé postupy se liší především získávanými frakcemi a jejich čistotou. Dělená směs plynů se ochladí na teplotu cca - 65 °C. Protože rozdíl bodů varu propylenu a propanu přítomných v separované C₃ frakci je pouze 3,2 °C, musí mít propanová rektifikační kolona použitá pro jejich rozdělení 100–200 pater. Uhlovodíky obsažené v oddělené C₄ frakci mají blízké body varu, a proto je nelze dělit rektifikací. Postup dělení této frakce závisí na jejím složení. Pokud obsahuje i 1,3-butadien, vede se nejprve do extraktoru, ve kterém se protiproudí extrakční destilací s vhodným rozpouštědlem izoluje tento dien. Po té je ze zbylé směsi uhlovodíků (tzv. rafinát I) izolován izobuten, nejčastěji reakcí s metanolem, kdy se tímto způsobem vyrábí MTBE (viz kap 3.2.2). Směs po odstranění 1,3-butadienu a izobutenu obsahuje butany a buteny (tzv. rafinát II). Tato směs se používá jako topný plyn, v omezené míře se z ní někdy izolují n-buteny.

3.4.2 Zdroje LPG

Zdroje LPG připadající v úvahu v podmínkách ČR zahrnují jednak produkci tuzemských rafinérských a petrochemických výroby a dále dovozy ze zahraničí. Vývoj bilance zdrojů LPG v ČR v posledních letech shrnuje tabulka 3.19. (statistika ČSÚ).

Domácí produkce zahrnuje výrobu LPG v rafinériích České rafinérské, a.s. v Kralupech nad Vltavou a v Litvínově, dále v rafinérii PARAMO, a.s. a v petrochemickém kombinátu CHEMOPETROL, a.s., Litvínov (provoz pyrolýzy). Část vyrobeného LPG se spotřebuje v petrochemických výrobních při pyrolýze na etylen a propylen, část LPG je exportována (Polsko, Rakousko). Na volný trh se tak v ČR dostává z domácí produkce menší část LPG, v posledních letech dokonce bilance vycházejí záporně (viz tab. 3.19). Rozhodujícím zdrojem LPG v ČR jsou proto dovozy ze zahraničí. Přehled zemí s největším podílem na dovozech LPG do ČR uvádí tabulka 3.20.

Tab. 3.19: Vývoj bilance zdrojů LPG v ČR v období 2000–2005

	Množství LPG (kt/rok)					
	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Výroba v ČR	153	190	157	179	213	227
Spotřeba v petrochemii	57	73	66	73	110	106
Vývoz z ČR	16	32	42	47	68	95
Na trhu v ČR z tuzemska	80	85	49	59	35	26
Dovoz do ČR	129	115	120	115	136	127
Celkem na trhu v ČR	209	200	169	174	171	153

Tab. 3.20: Přehled zemí s největším podílem dovozu LPG do ČR

Exportér	Vývoj dovozů LPG do ČR (kt/rok)					
	2000	2001	2002	2003	2004	2005
Německo	39	29	20	22	33	37
Kazachstán		23	27	28	23	28
Rusko	43	18	16	14	16	18
Chorvatsko	8	18	32	23	14	12
Polsko	12	5	3	2	16	11
Itálie	1	1		5	9	7
Maďarsko	5	6	6	9	11	3
Ostatní	21	5	16	12	14	11
Dovozy celkem	129	115	120	115	136	127

Situace se příliš nezmění ani v budoucnosti, nelze totiž předpokládat zvyšování množství ropy zpracovávané v českých rafinériích. Závislost na dovozech LPG je teoreticky možné částečně eliminovat pouze snížením vývozu, případně snížením množství LPG, které je používáno jako žádaná surovina pro pyrolýzu na lehké olefiny, a jeho náhradou za střední destiláty, které však dlouhodobě představují v Evropě nedostatkový rafinérský produkt.

3.4.3 Fyzikálně – chemické vlastnosti LPG

Pojem zkapalněné ropné plyny zahrnuje čisté uhlovodíky převážně se třemi a čtyřmi atomy uhlíku v molekule nebo jejich směsi. Jejich základními složkami jsou nasycené uhlovodíky – propan, n-butan a isobutan. Dále bývají součástí těchto topných směsí lehčí složky (etan a metan), těžší složky (zejména n-pentan a isopentan) a nenasycené C₃ a C₄ uhlovodíky – propen, 1-buten, 2-buten (ve formě cis- a trans- izomerů), isobuten a butadieny (ve formě 1,2- a 1,3- izomerů).

Z fyzikálně-chemického hlediska je možno zkapalněné uhlovodíkové plyny charakterizovat jako bezbarvou, extrémně těkající hořlavou a výbušnou kapalinu, specifického zápachu (vlivem odorizace sirnými látkami), s bodem vzplanutí pod 0 °C. LPG zkapalněním zmenšuje svůj objem cca 260x, uchovává se pod tlakem v tlakových nádobách. Fyzikálně-chemické vlastnosti plynné a kapalně fáze LPG jsou rozdílné. Přehled vybraných fyzikálně-chemických vlastností LPG shrnuje tabulka 3.21

Energetický obsah LPG lze vyjádřit ve formě ekvivalentního množství ostatních paliv resp. elektrické energie:

$$1 \text{ kg LPG} = 1,14 \text{ kg motorové nafty} = 1,3 \text{ m}^3 \text{ zemního plynu} = 10,8 \text{ kWh el. energie}$$

Páry LPG jsou až dvojnásobně těžší než vzduch, mohou se proto kumulovat v níže položených místech s rizikem vzniku požáru (tvorba výbušné směsi). Podle ČSN 65 0201 „Hořlavé kapaliny – Provozovny a sklady“, je LPG v kapalně fázi zařazen do I. třídy nebezpečnosti. LPG může rovněž akumulovat statickou elektřinu s nebezpečím vzniku elektrického výboje. Podle ČSN 33 0371 „Nevýbušná elektrická zařízení – Výbušné směsi – Klasifikace a metody zkoušek“, je LPG zařazen do teplotní třídy T1 a skupiny výbušnosti IIA.

LPG není toxický, avšak páry LPG mohou působit narkoticky, způsobovat bolesti hlavy, žaludeční nevolnost, podráždění očí a dýchacích cest. Hygienické limity LPG (propanu, butanu) v ovzduší pracovišť sice nejsou v NV č. 178/2001 Sb. stanoveny, ale z hlediska nejvyšších přípustných koncentrací v pracovním ovzduší (NPK-N) by lidský organismus neměl být po delší dobu vystaven vyšším koncentracím než 1800 mg/m³ (8 h vážený průměr = TWA) resp. při krátkodobé expozici 2 250 mg/kg (10 min referenční perioda = MAK).

Při expanzi kapalněho LPG do prostoru s atmosférickým tlakem dochází v důsledku odpařování k silnému ochlazení kapaliny (až na teploty okolo -45 °C), proto při styku zkapalněného plynu s pokožkou hrozí vznik omrzlin.

Tab. 3.21: Vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti propanu a n-butanu

Parametr	Rozměr	Propan	n-Butan
Chemické označení	---	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
Molární hmotnost	g.mol ⁻¹	44,094	58,120
Hustota kapalné fáze při 15 °C	kg.dm ⁻³	0,508	0,585
Hustota kapalné fáze při 20 °C	kg.dm ⁻³	0,498	0,578
Hustota plynné fáze při 0 °C a 0,1MPa	kg.m ³	2,019	2,590
Hutnota plynné fáze (vzduch = 1)	-	1,562	2,091
Obsah uhlíku	% hm.	82,72	82,66
Obsah vodíku	% hm.	18,28	17,34
Výparné teplo (0,1 MPa, bod varu)	kJ.kg ⁻¹	444,05	387,791
Bod varu	°C	-42,6	-0,5
	K	230,56	272,66
Bod tání	°C	-190,2	-135,0
	K	83,3	138,2
Kritická teplota	°C	96,74	152,04
	K	369,90	425,20
Kritický tlak	MPa	4,256	3,800
Kritický objem	cm ³ .mol ⁻¹ ₁	200,00	255,00
Objem plynu, který vznikne odpařením:			
1 kg kapalné fáze při 0 °C a 101,325 kPa	m ³	0,496	0,368
1 kg kapalné fáze při +20 °C a 101,325 kPa	m ³	0,553	0,395
Měrné skupenské teplo při konstantním tlaku a 0 °C	kJ.kg ⁻¹	2,411	2,299
Spalné teplo	MJ.kmol ⁻¹ ₁	2221,5	2880,4
Spalné teplo (kapalná fáze)	MJ.kg ⁻¹	50,43	51,75
Spalné teplo (plynná fáze)	MJ.m ⁻³	101,82	134,02
Výhřevnost	MJ.kmol ⁻¹ ₁	2054,6	2660,5
Výhřevnost (kapalná fáze)	MJ.kg ⁻¹	46,34	47,70
Výhřevnost (plynná fáze)	MJ.m ⁻³	93,57	123,55
Meze výbušnosti se vzduchem při 0,1 MPa	% obj.	2,1 – 9,4	1,9 – 8,4
Meze výbušnosti s kyslíkem při 0,1 MPa	% obj.	2,3 – 55,0	1,8 – 49,0
Zápalná teplota (vzduch)	°C	510 – 580	475 – 550
Zápalná teplota (kyslík)	°C	490 – 570	460 – 550
Maximální teplota spalování se vzduchem	°C	1925	1897
Maximální teplota spalování s kyslíkem	°C	2850	2960
Teplota počátku termického rozkladu	°C	425 – 460	400 – 435
Maximální rychlost hoření se vzduchem	m.s ⁻¹	0,38	0,37
Maximální rychlost hoření s kyslíkem	m.s ⁻¹	4,5	3,7
Stechiometrická potřeba vzduchu při 0 °C a 0,1 MPa	m ³ .m ⁻³	23,821	30,967
	m ³ .kg ⁻³	12,146	11,979
Stechiometrická potřeba kyslíku při 0 °C a 0,1 MPa	m ³ .m ⁻³	5,00	6,50
	m ³ .kg ⁻³	2,55	2,51
Objemový poměr – plynná fáze/kapalná fáze	-	264	223
Objem vlhkých spalin při 0 °C a 0,1 MPa	m ³ .m ⁻³	26,24	34,71
Objem suchých spalin při 0 °C a 0,1	m ³ .m ⁻³	22,30	29,68
Rosný bod spalin	°C	55	55
Maximální objem CO ₂ v suchých spalinách	obj. %	13,8	14,1
Wobbeho číslo	-	19,295	22,130

3.4.4 Požadavky na kvalitu LPG pro pohon motorových vozidel

Pro pohon motorových vozidel provozovaných na pozemních komunikacích v ČR je dovoleno používat pouze plynné palivo v kvalitě odpovídající normě ČSN EN 589 : 2004. Požadavky této normy na LPG jsou shrnuty v tabulce 3.22.

Důležitým kvalitativním parametrem LPG pro pohon vozidel je odolnost vůči detonačnímu spalování vyjádřená jako oktanové číslo stanovené tzv. motorovou metodou (OČMM). Oktanové číslo se narozdíl od automobilových benzinů neměří na zkušebním motoru, ale je stanoveno výpočtem ze složení LPG. Oktanové číslo OČMM obecně vypovídá o kvalitě motorového paliva při zatížení motoru v dynamických režimech (akcelerace, decelerace) a je velmi citlivé na přítomnost nenasycených uhlovodíků v palivu, které antidetonační vlastnosti paliva zhoršují. Hodnoty OČMM pro jednotlivé složky LPG, které slouží k výpočtu celkového oktanového čísla OČMM LPG jsou prezentovány v tabulce 3.23. Tyto hodnoty jsou uvedeny v příloze B normy ČSN EN 589.

Tab. 3.22: Kvalitativní parametry LPG stanovené normou ČSN EN 589 : 2004

Kvalitativní parametr	Limitní hodnoty		Zkouší se podle
	min.	max.	
Oktanové číslo OČMM	89		příloha B normy
Obsah dienů (jako 1,3-butadien) (% mol)		0,5	EN 27941
Celkový obsah síry (po odorizaci) (mg/kg)		50	EN 24260, ASTM D6667 ASTM D3246-96
Sulfan	negativní		EN ISO 8819
Koroze na mědi (1 h při 40 °C) (stupeň koroze)	třída 1		EN ISO 6251
Olejovitý zbytek (mg/kg)		100	EN ISO 13757
Tlak par při 40 °C (manometrický) (kPa)		1550	EN ISO 4256, EN ISO 8973, příloha C normy
Tlak par min. 150 kPa (manometrický) při teplotě (°C)			EN ISO 8973, přílohy C a D (vnitřní kontrola) normy
třída A		-10	
třída B		-5	
třída C		0	
třída D		10	
třída E		20	
Obsah vody	při 0 °C žádná voda		článek normy 6.2
Zápach	nepříjemný a typický při 20 % spodní meze výbušnosti		článek 6.3 normy příloha A normy

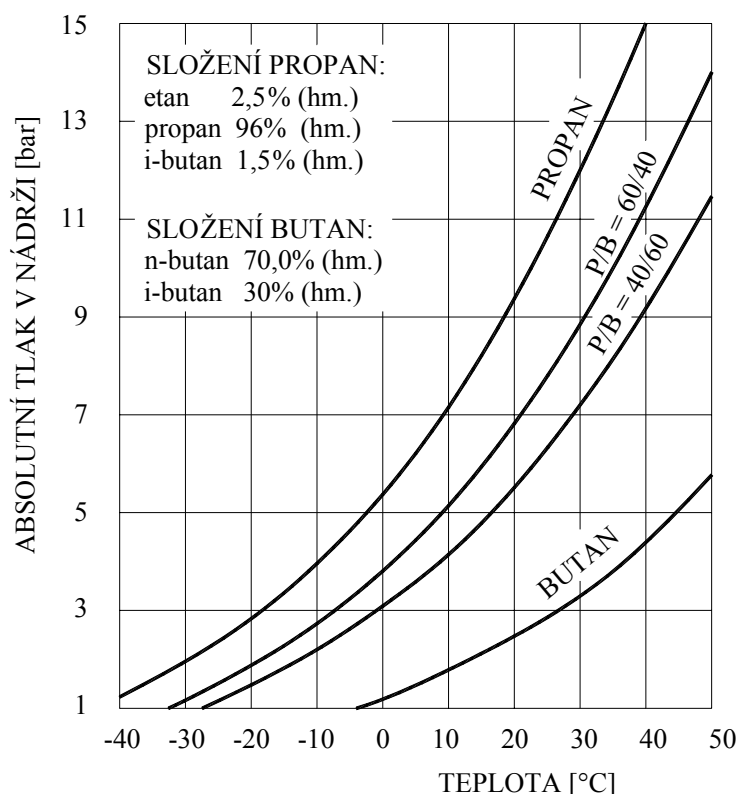
Tabulka 3.23: Hodnoty oktanového čísla OČMM pro jednotlivé složky LPG

Složka LPG	Faktor OČMM pro různá vyjádření složení LPG		
	% mol.	% obj.	% hm.
Propan + etan	95,4	95,9	95,6
n-Butan	89,0	88,9	88,9
Izobutan	97,2	97,1	97,1
Propen	83,9	82,8	83,1
Buteny	75,8	76,8	75,7
C ₅ -uhlovodíky	89,0	88,9	88,9

Z hodnot oktanových čísel uvedených v tabulce 3.23 Je patrné, že pokud je LPG složeno pouze z nasycených uhlovodíků, vždy s velkou rezervou splňuje požadavek na minimální hodnotu OČMM 89 jednotek (při složení 40–60 % hm. propanu, 30–40 % hm. n-butanu a 10–20 % hm. izobutanu se OČMM bude pohybovat v rozmezí 93–94 jednotek). Jsou-li však v LPG přítomny v množství 35 % hm. a vyšším nenasycené uhlovodíky (nejvíce pravděpodobné jsou buteny), pak hodnota oktanového čísla spolehlivě klesá pod min. přípustnou hodnotu 89 jednotek a palivo již nevyhovuje normě. Tato situace nastává v případě, kdy jsou pro výrobu LPG ve větším množství použity uhlovodíkové plyny z krakovacích rafinérských procesů (TC a FCC) nebo pyrolýzy.

Dalším parametrem, který je značně ovlivněn složením, je tlak par. Pro bezproblémové použití LPG zejména v zimních měsících je důležité, aby v plynové soustavě vozidla byl dostatečný přetlak pro zajištění kontinuální dodávky paliva z nádrže do regulačního a dávkovacího členu v motorovém prostoru. Jedná se o nezbytný předpoklad funkce jednodušších systémů zástavby LPG ve vozidlech, která nejsou vybavena elektrickým palivovým čerpadlem. Tlak v nádrži je určen tlakem nasycených par LPG a závisí pouze na složení a teplotě LPG, úroveň naplnění nádrže nemá na tlak žádný vliv. Vhodné složení LPG je dáno především obsahem propanu s bodem varu $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$, který zaručuje, že i při venkovní teplotě $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ dosahuje jeho tlak 0,25 MPa. Naopak butan s bodem varu zhruba $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ vykazuje tlak při teplotách pod bodem mrazu menší než atmosférický (viz obr. 3.10). Pro zajištění dostatečného tlaku LPG v nádrži i v zimním období se proto může složení LPG měnit podle ročního období. Pro klimatické podmínky středního pásma je obvyklé vyrábět letní směs s obsahem cca 40 % propanu a zimní směs obsahující cca 60 % propanu. Národní příloha normy pro ČR však stanovuje požadavky pouze na těkavost LPG v zimním období, tj. od 1.10. do 31.5., kdy platí hodnoty minimálního tlaku par pro druh paliva B (viz tab. 3.22). V ostatním ročním období se teplota odpovídající

min. tlaku par 150 kPa nespecifikuje. Obvyklé složení LPG v různých evropských zemích prezentuje tabulka 3.24.



Obr. 3.10: Závislost tlaku v nádrži na složení a teplotě LPG

Tab. 3.24: Obvyklé složení letních a zimních směsí LPG určených pro pohon vozidel ve vybraných evropských zemích

Země	Složení LPG (poměr propan / butan)	
	Letní směs	Zimní směs
Belgie	30/70	50/50
Německo	převaha propanu	převaha propanu
Finsko	propan	propan
Holandsko	30/70	70/30
Norsko	propan	propan
Rakousko	20/80	80/20
Švédsko, Švýcarsko	propan	propan

Proti zamrznání vody při teplotách pod bodem varu je dovoleno do LPG přidávat metanol v množství do 2000 mg/kg, který vytváří s přítomnou vodou nemrznoucí směs.

Pro použití LPG jako motorového paliva musí být zajištěna podstatně vyšší čistota plynu než je obvyklé pro použití LPG jako topného plynu pro průmysl nebo domácnosti. Technologie výroby LPG jako pohonné hmoty pro spalovací motory musí především zajistit nejmenší možný

zbytkové množství těžko odpařitelných složek (vyšší uhlovodíky), sirných sloučenin a elementární síry. Tento základní požadavek na kvalitu LPG nebyl v minulosti vždy plně respektován, pro výrobu motorového paliva byly záměrně používány suroviny, které obsahovaly velké podíly nenasycených uhlovodíků i sirných sloučenin a výševroucích podílů a byly a stále jsou proto prioritně předurčeny k použití jako topné energetické plyny (jejich kvalitu upravuje norma ČSN 65 6481) s nižší sazbou spotřební daně. V současnosti se problém nekvalitního motorového paliva LPG podařilo výrazně eliminovat, a to především v důsledku systematické kontrolní činnosti České obchodní inspekce.

Obtíže, které se v provozu plynofikovaného vozidla projeví vlivem nekvalitního paliva, lze rozdělit podle příčin do dvou skupin:

a) Problémy spojené s větším obsahem síry v palivu

Tvorba krystalických sirných sloučenin s kovy (sulfidů) zejména při použití měděného palivového potrubí, které se postupně usazují v regulačních členech plynové soustavy a omezují mechanickou funkci těchto systémů. Poškozování těsnosti ventilů v regulátoru tlaku při zachycení krystalků kovových sloučenin síry na sedle ventilu. Zanášení sirných kovových sloučenin do válců motoru spojené s tvorbou svodových úsad na elektrodě zapalovací svíčky s postupným zhoršováním až vynecháváním zapalování směsi.

b) Problémy spojené s přítomností těžko odpařitelných podílů v palivu

Hromadění olejovitých vysokovroucích zbytků v regulačních členech plynové soustavy způsobuje v důsledku zhoršené pohyblivosti mechanických prvků postupné omezování jejich funkce (např. může vést k značnému ochuzení směsi při akceleraci). Zmenšování průtočného profilu plynových armatur a zhoršování pohyblivosti mechanických prvků v regulačních systémech při elektronickém řízení bohatosti směsi jsou příčinou nestálosti seřízení motoru s negativními důsledky na jeho výkonové i emisní parametry. Přítomnost vyšších uhlovodíků aromatického případně olefinického charakteru v LPG může působit agresivně na pryžové či plastové součásti (membrány regulátoru, tlakové hadice a pod.) plynové zástavby vozidla v důsledku vyluhování změkčovadel (křehnutí a únava materiálu).

V minulosti se často stávalo, že u automobilu s LPG plynovou zástavbou po ujetí cca 2 000 km, tj. po spotřebě cca 200 l LPG „horší kvality“, bylo obvykle nutno provést "odkalení" odpařovače a regulátoru tlaku, jinak bylo možno očekávat vážné provozní obtíže. Obdobně u vysokozdvížných vozíků provozovaných na LPG po spotřebě cca 4 000 l paliva bylo nutno palivový systém důkladně vyčistit od úsad a bylo nutno vyměnit všechny pryžové prvky systému, včetně těsnění a membrán. V současné době se zlepšená kvalita paliva

pozitivně projevila na prodloužení servisních intervalů plynového příslušenství na proběh odpovídající obvyklým servisním intervalům, tj. 15 000 km.

Poslední úpravou normy ČSN EN 589 vydanou v r. 2004 se snížil obsah síry na hodnotu stejnou jako v případě klasických kapalných motorových paliv, tj. 50 mg/kg. Ani tato redukce obsahu síry v palivu však není s ohledem na zajištění spolehlivosti provozu vozidel poháněných LPG dostatečná. Poslední návrhy evropské asociace LPG (AEGPL) usilují o další výraznější snížení znečišťujících složek v LPG (návrh Holandska až na 10 mg/kg v případě obsahu síry i těžko odpařitelných podílů). V České republice má největší zkušenosti s LPG jako motorovým palivem Dopravní podnik měst Mostu a Litvínova (DPmML), který v letech 1992–1998 plynifikoval celý provoz autobusové MHD, celkem 95 vozidel. Na základě vlastních zkušeností i s přihlédnutím k doporučení Dopravního podniku Vídeň, který provozuje 550 autobusů na LPG, stanovil DPmML pro dodavatele LPG mnohem přísnější požadavky na max. přípustný obsah nečistot než vyžaduje norma EN 589: celkový obsah síry max. 5 mg/kg, odparek max. 15 mg/kg a obsah C₅ uhlovodíků max. 0,15 % obj. Lze s určitostí předpokládat, že současná evropská norma EN 589 bude v budoucnu revidována a dále zpřísněna.

3.4.5 Způsoby distribuce LPG

3.4.5.1 Přeprava LPG

LPG na cestě z místa svého vzniku (rafinérie, ložisko zemního plynu nebo ropy) ke místu finální spotřeby prochází distribučním řetězcem, kde vedle skladování je v kapalně formě i různým způsobem přepravován. Využívá se při tom výhodná vlastnost LPG, tj. že v malém objemu zkapalněného plynu je obsaženo velké množství energie (zkapalněním LPG zmenšuje cca 260x svůj objem). Účelná, rychlá a racionální přeprava přispívá i ke konkurenční schopnosti v porovnání s ostatními palivy.

K přepravě většího množství LPG po pevnině se převážně používají železniční cisterny s kapacitou 10–50 t. Železniční přeprava nachází využití zejména v případě dovozů ze zahraničí, případně přepravy z rafinérií, do plnění nebo zařízení, vybavených vlečkou a dostatečnými skladovacími kapacitami. Pokud je vybudována hustá kolejová síť je železniční přeprava v cisternách nejehospodárnějším způsobem přepravy. Železniční doprava LPG se uskutečňuje a řídí Řádem pro mezinárodní přepravu nebezpečných věcí RID. Účastníci přepravy nebezpečných věcí musí učinit přiměřená opatření podle povahy a rozsahu předpokládaného nebezpečí tak, aby se zabránilo vzniku škod a zranění a pokud je to nezbytné, aby se minimalizovaly jejich následky. Musí však ve všech případech dodržet ustanovení RID, která platí pro jejich činnost.

České dráhy a.s. uskutečňují přepravy nebezpečných věcí nejen podle podmínek RID, ale i podle Nařízení vlády č. 1/2000 Sb., o přepravním řádu pro veřejnou drážní nákladní dopravu.

Pro přepravu LPG po pozemních komunikacích se používají různé typy autocisteren, cisternových návěsů nebo autocisteren s přívěsem. Užité kapacita autocisteren se pohybuje v rozmezí 8–16 t, jejich akční rádius je hospodárností omezen na cca 200 km. Přeprava LPG na pozemních silničních komunikacích se řídí předpisy přepravy nebezpečných nákladů ADR. Konstrukce, vybavení, zkoušení a revize autocisteren pro přepravu LPG je předmětem řady samostatných technických norem, včetně předpisů ADR.

System značení LPG pro přepravu v rámci předpisů ADR / RID:

- Třída nebezpečnosti: 2 (plyny)
- Klasifikační kód - skupina: 2F (zkapalněné plyny hořlavé)
- Číslo nebezpečnosti látky (Kemlerův kód): 23 (hořlavý plyn pod tlakem)
- Identifikační číslo látky (UN kód): 1965 (LPG), 1978 (propan), 1011 (butan), 1969 (isobutan)

3.4.5.2 Čerpací stanice LPG

Problematika bezpečnosti a spolehlivosti čerpacích stanic vystupuje do popředí s ohledem na rostoucí trend v použití LPG pro pohon motorových vozidel. V současné době není v ČR zpracován komplexní technický předpis k provozování čerpacích stanic pro LPG na úrovni obecně závazného předpisu ani na úrovni národní technické normy. K dispozici jsou technická pravidla COPZ TPG 304 01 „Čerpací stanice propan-butanu pro motorová vozidla“, která stanoví podmínky umístění, provedení a provozu čerpacích stanic LPG. Čerpací stanice LPG se nepovažují za plynárenská zařízení ve smyslu zákona č. 458/2000 Sb., o podmínkách podnikání a o výkonu státní správy v energetických odvětvích a o změně některých zákonů (energetický zákon).

Čerpací stanice LPG pro silniční motorová vozidla jsou zařízení určená k plnění nádrží těchto vozidel zkapalněným plynem. Čerpací stanice se zřizují na volném prostranství tam, kde není ohrožován jejich provoz a současně provozem stanic není ohrožováno nebo neúměrně zatěžováno blízké okolí občanské zástavby, objektů a technických zařízení. Čerpací stanice LPG lze rozdělit na kompaktní čerpací stanice a na stabilní čerpací stanice.

Za kompaktní ČS LPG je považována přemístitelná čerpací stanice se zásobníky s geometrickým obsahem do 5 m³ včetně, umístěná s dopravním a výdejním zařízením na ocelovém rámu. Díky svým kompaktním rozměrům a ochrannému pásmu pouhých pět metrů od obrysu zásobníku nevyžaduje pro svou instalaci velký volný prostor. Nižší pořizovací a

instalační náklady jsou ovšem vyváženy omezenou kapacitou zásobníku, kterou nelze v žádném případě zvětšit.

Za stabilní ČS LPG jsou považovány čerpací stanice se zásobníky s geometrickým obsahem do 100 m³ včetně, s dopravním a výdejním zařízením. Tyto stanice jsou konstruovány s podzemními nebo s nadzemními zásobníky. Výdejní zařízení je vždy mimo prostor zásobníků, je možné instalovat i více výdejních stojanů. Při objemu zásobníků nad 5 m³ je velikost ochranného pásma 10 metrů.

Čerpací stanice LPG se skládá z následujících základních komponent:

- Zásobníky – slouží ke skladování zkapalněného média. Nejčastěji je používána velikost obsahu 4 850 l v nadzemním nebo podzemním provedení. Nádrže smí být plněny do 85 % svého obsahu. Tato hodnota max. plnění je vyznačena červeně na ukazateli stavoznaku.
- Dopravní zařízení – zařízení, kterým se dopravuje LPG ze zásobníku do výdejního zařízení. Tvoří je čerpadlo s elektromotorem, filtr, uzavírací armatury a manometr. Dále zde může být přepouštěcí ventil, zaplavovací sonda, odvzdušňovací a zaplavovací zařízení, pulsní ventil nebo elektroventil.
- Propojovací potrubí – zajišťuje propojení mezi jednotlivými agregáty. Závitové a přírubové spoje musí být těsněny materiály odolávajícím vlivům LPG. Jednotlivé větve potrubí jsou chráněny pojistnými ventily. Pro potrubí se provádí tlaková zkouška potrubí se provádí podle ČSN přetlakem 2,5 MPa.
- Výdejní zařízení – je zařízení k plnění a měření kapalného LPG do nádrže dopravního prostředku. Výdejní stojan je ocelová uzamykatelná skříň o obdélníkové základně, která je osazena uzavíracími ventily, filtrem, odplyňovacím zařízením, měřidlem kapalného LPG, manometrem, vlastním elektrorozvaděčem, stop tlačítkem, výdejní hadicí, lámací nebo trhací spojkou a plnicí hubicí. Délka výdejní hadice nesmí být kratší než 3 m a nemá být delší než 5 m.
- Zabezpečovací prvky – prvky chránící jednotlivé komponenty před poškozením nebo zničením. Tlakové části ČS jsou chráněny pojišťovacími ventily. Zásobník je osazen pojišťovacím ventilem nastaveným na přetlak 1,56 MPa, propojovací potrubí na 1,72 - 2,5 MPa. Pro případ prasknutí potrubí nebo tělesa čerpadla je zabráněno samovolnému úniku PB z nádrže elektroventilem nebo pulsním ventilem. Spuštění čerpadla nasucho zabraňuje zaplavovací sonda, která je v současnosti nahrazována spolehlivějším prvkem nadproudovým spínacím relé nebo je provedena baroskopická blokace. Lámací nebo vytrhávací spojka je osazena na výdejní hadici a zabrání úniku LPG v případě, kdy zákazník popojede s připojenou výdejní hubicí a dojde k přílišnému napnutí hadice. V nejnižším bodě ČS LPG se

umísťuje detektor úniku plynu, který při koncentraci 20 % dolní meze výbušnosti provede akustickou signalizaci a při hodnotě 50 % dolní meze výbušnosti dojde k přerušení dodávky elektrické energie do ČS LPG.

- Elektrorozvaděč – je součástí dodávky ČS LPG, jeho umístění je určeno projektovou dokumentací. Na elektrorozvaděč je napojeno čerpadlo, elektroventil, výdejní zařízení a detektor úniku plynu. Osvětlení ČS LPG případně další spotřebiče používané na ČS nejsou zapojeny na tento elektrorozvaděč.

Provozování čerpací stanice LPG je určeno místním provozním řádem, obsahujícím všechny náležitosti. Obsluha ČS LPG musí být starší 18 let, zdravotně způsobilá, prokazatelně proškolená a přezkoušená. Zařízení ČS LPG musí být pravidelně kontrolováno odbornou prohlídkou nejméně 1x za 6 měsíců. Kontrola je zaměřena především na funkčnost stop tlačítka, detektoru úniku plynu, zaplavovací sondy nebo nadproudového relé a ovládacích armatur. Informace o provozu čerpací jsou vedeny v provozním deníku. V něm je pro kontrolu k dispozici základní údaje - zda je dodržován provozní řád a zda jsou prováděny ve stanovených termínech revize elektro, TZ, PZ, hasících přístrojů a provedena metrologie výdejního zařízení kalibrace detekčního systému. Problematiku technického zařízení pro tlakové plnění LPG, jeho provoz, obsluhu, údržbu, provádění revizí a zkoušek ošetřují řada právních předpisů, technických norem a pravidel:

3.4.6 Podmínky pro použití LPG v dopravě

LPG lze použít v pístových spalovacích motorech, které pracují jak vznětovým, tak zážehovým způsobem. Plynové vznětové motory jsou nejčastěji realizovány jako tzv. dvoupalivové motory (viz 3.4.6.2), pracující s plyným palivem jako hlavním a kapalným jako pomocným (vzněcovacím). Jejich vozidlové použití je dnes již výjimkou, nevyhovující z ekologického hlediska, uplatnění nacházejí především ve stacionárních aplikacích.

Nejrozšířenější případy realizace plynových pístových spalovacích motorů představují plynové zážehové motory. Jsou zpravidla vytvořeny jednoduchými přestavbami původně pouze benzinových motorů, jako dvoupalivových systémů s přepínáním mezi benzinem a LPG, nebo vznikají složitější rekonstrukci motorů původně naftových (tj. vznětových) na plynové, jednopalivové, zážehové motory. Konstrukcí speciálně plynových zážehových motorů se ve světě zabývá pouze několik firem.

Současné znalosti o průběhu spalování palivo-vzdušných směsí, o vzniku škodlivin při hoření těchto směsí a o technických opatřeních pro minimalizaci výfukových emisí vedou technická řešení nízkoemisních plynových motorů k typu zážehových motorů a určují obecně

dva možné koncepty. Rozhodnutí o volbě konceptu závisí na původním (tj. nahrazovaném) palivu, na provedení původního motoru i na použitém alternativním palivu:

- a) Seřízení a provoz plynového LPG motoru na směs o stechiometrickém složení, tj. se součinitelem přebytku vzduchu λ (lambda) = 1 ve všech provozních režimech. Regulaci bohatosti směsi zajišťuje elektronický systém, velmi nízké výfukové emise jsou zabezpečeny TWC katalyzátorem ve výfukovém systému motoru. Pro starší vozidla vybavená motory s mechanickým karburátorem se pak nabízí řešení s jednoduchou mechanickou podtlakovou regulací bohatosti směsi. Pro tuto koncepci je LPG velmi vhodným alternativním palivem, které může velmi dobře nahradit benzin a lze je použít pro nepřepřlňované i přepřlňované motory.
- b) Seřízení a provoz plynového motoru na chudou až velmi chudou směs s řízenou bohatostí směsi v závislosti na zatížení motoru, tj. ve volnoběhu $\lambda = 1,00-1,15$ a v režimech plného zatížení pak se součinitelem přebytku vzduchu $\lambda = 1,45-1,55$. Tato varianta plynového zážehového motoru je zpravidla používána při konverzi původně naftového motoru. Pro dosažení potřebných výkonových parametrů jsou plynové motory této koncepce řešeny jako přepřlňované. Pro snížení emisí HC a CO je ve výfukovém systému těchto motoru zařazen oxidační katalyzátor.

3.4.6.1 Přestavba osobních a lehkých užitkových vozidel na alternativní LPG pohon

V případě použití LPG pohonu u osobních a lehkých užitkových vozidel nacházejí největší uplatnění následující technická řešení, ať se již jedná o dodatečnou formu přestavby původního benzinového motoru nebo vozidla s prvovýroby (tzv. OEM vozidla):

a) Mechanicky řízený systém s podtlakovou regulací a centrálním směšovačem

Nejstarší, nejjednodušší a zároveň nejrozšířenější systém, který je určen pro zážehové motory s karburátorem bez katalyzátoru a bez elektronické regulace bohatosti směsi. Systém pracuje na principu mechanické (membránové) regulace bohatosti směsi vzduch / palivo na základě podtlaku v sacím potrubí automobilu. Spojení motorové části vozu a nádrže zajišťuje oplastované měděné potrubí, vedené pod vozem. V motoru přichází kapalný LPG k uzavíracímu elektroventilu s filtrem paliva. Ventil je spojen s regulátorem a zplynovačem (reduktorem), kde dochází ke změně stavu paliva z kapalně fáze na plynnou. Reduktor je vyhříván chladicí kapalinou z okruhu chlazení motoru. Plynná fáze LPG postupuje přes pevně nastavený škrticí prvek do centrálního směšovače, který je vložen mezi vzduchovým filtrem a přívěrou vzduchu (škrticí klapkou). Zde dochází ke správnému míchání směsi vzduch - propan butan. Přepínačem na přístrojové desce lze přepínat mezi oběma palivy –

BA a LPG. Systém je v ČR hojně využíván u karburátorových vozidel Škoda, typových řad 105, 120, Favorit a rovněž vozidel Lada.

b) Elektronicky řízený systém s podtlakovou regulací a centrálním směšovačem

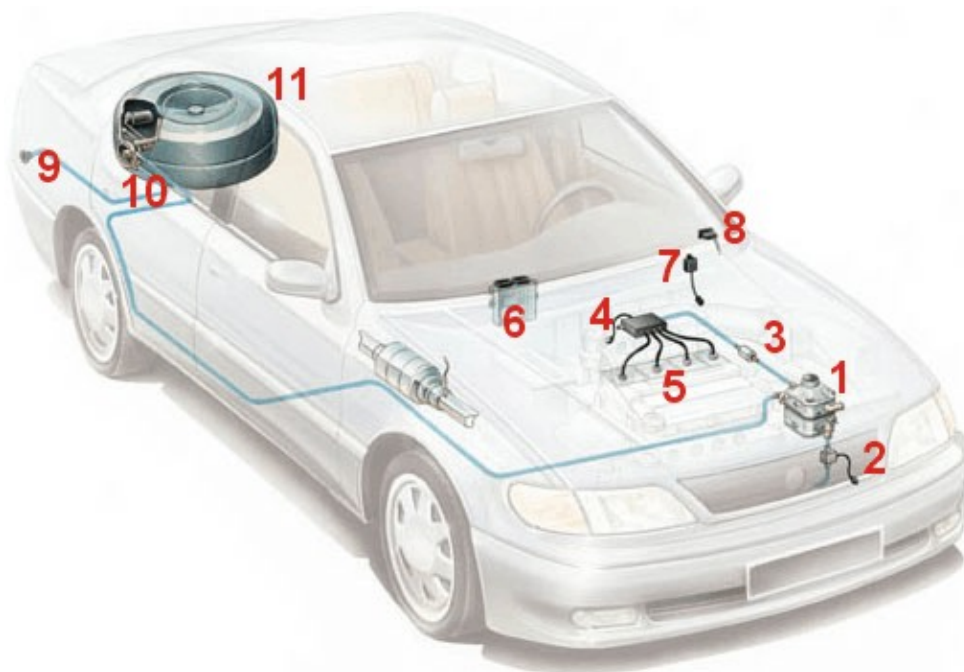
Systém určený pro vozidla vybavená katalyzátorem a elektronicky řízenou přípravou stechiometrické směsi vzduch / palivo (elektronicky řízený karburátor nebo vstřík paliva), který je určen pro zážehové motory s karburátorem bez katalyzátoru a bez elektronické regulace bohatosti směsi. Systém opět využívá regulátor – zplyňovač (reduktor) s regulací přítoku kapalného LPG na základě podtlaku v sacím potrubí automobilu, ale množství plynu proudícího do centrálního směšovače je dále kontinuálně regulováno ventilem s krokovým motůrkem, který je spojen s řídicí jednotkou LPG. Ta ovládá celý systém provozu na LPG. Pro řízení správné dávky paliva mohou být využívána rovněž i některá data z benzinové řídicí jednotky (poloha škrticí klapky, teplota v chladicím okruhu, podtlak v sacím potrubí). Přepínačem na přístrojové desce lze opět přepínat mezi oběma palivy – BA a LPG. Systém je v ČR opět značně rozšířen a je využíván u většiny starších vozidel s jednobodovým či vícebodovým vstříkáváním prakticky všech značek, včetně vozů Škoda Felicia.

c) Systém s elektronicky řízeným vícebodovým kontinuálním vstříkáváním plynu

Vstříkávání plynné fáze LPG do sacího potrubí těsně před sací ventil je dnes jediným možným řešením pro přestavbu současných vozidel na LPG. Ve své nabídce má tento systém již většina výrobců. Příprava plynu před jeho mísením do nasávaného vzduchu je v principu shodná jako u klasického podtlakového systému, tj. je využíván zplyňovač s redukcí tlaku. Dále plyn proudí z reduktoru do tzv. distributoru a odtud je rozváděn k jednotlivým tryskám, které pouze zajišťují vstřík plynu do sacího potrubí. Veškeré dávkovací a regulační funkce obstarává distributor. Trysky mohou být opatřeny beztlakovými ventilkami, které zlepšují přechodovou fázi z volnoběžného režimu do jízdního režimu. Množství dávkovaného LPG je řízeno samostatnou elektronickou řídicí jednotkou na základě signálu lambda sondy katalyzátoru výfukových plynů, přičemž jsou využívány i některé další provozní informace z benzinové řídicí jednotky (tlak v sacím potrubí, otáčky motoru, poloha škrticí klapky, teplota chladicí kapaliny, datové pole předstihu). Tento systém plynové zástavby nelze použít u vozidel nejmodernější konstrukce vyrobených v Evropě po r. 2001, které jsou povinně vybaveny tzv. OBD diagnostikou monitorující, registrující a řídicí veškeré funkce pohonné jednotky a elektronických systémů vozidla. U těchto vozidel není přípustné při alternativním pohonu na LPG systém OBD vyřadit z provozu, např. elektronickou emulací náhradního signálu indikující bezchybnou činnost všech provozních a řídicích systémů vozidla (nutno respektovat předpis OSN EHK 83).

d) Systém s elektronicky řízeným vícebodovým sekvenčním vstřikováním plynu

Jedná se o zatím nejmodernější a nejdokonalejší systém vstřikování plynné fáze paliva. Jako jediný ze systémů pro alternativní pohon plynem je schopen bez následných problémů pracovat ve vozech s řídicími systémy OBDII (USA, Kanada – všechny vozy od roku výroby 2000), či EOBD (Evropa – všechny vozy od roku výroby 2001). Schéma zástavby s elektronicky řízeným vícebodovým sekvenčním vstřikováním plynné fáze LPG je prezentováno na obr. 3.11.



- 1 – **reduktor**: dvoustupňový membránový zplyňovač LPG vyhřívaný chladicí kapalinou z okruhu chlazení motoru regulující tlak plynné fáze na hodnotu 195 – 200 kPa při jmenovitém průtoku kapalného fáze 40 kg/h
- 2 – **čidlo teploty chladicí kapaliny**: poskytuje signál řídicí jednotce
- 3 – **filtr LPG**: pro zachyt pevných částic >80 μm, max. provozní tlak 250 kPa
- 4 – **vstřikovací lišta**: rozvádí plynnou fázi (max. tlak 250 kPa) k jednotlivým vstřikovacím tryskám, zabudovaná snímací čidla pro měření tlaku a teploty plynného LPG
- 5 – **vstřikovací trysky**: přímo elektronicky ovládaný řídicí jednotkou LPG
- 6 – **řídicí jednotka LPG**
- 7 – **snímač tlaku v sání vozidla**: měří rozdíl tlaku vzduchu v sání vozidla a plynu ve vstřikovací liště, poskytuje signál řídicí jednotce
- 8 – **přepínač BA / LPG**: umístěný v zorném poli řidiče, po startu zabezpečuje automatické přepnutí z benzinového na LPG pohon a zpětné přepnutí na benzinový pohon při problémech s LPG pohonem
- 9 – **plnicí hrdlo**
- 10 – **multiventil**: víceúčelový ventil pevně spojený s nádrží. Jeho součástmi jsou stavoznak (tlakoměr) a plynotěsná schránka. Multiventil zajišťuje funkce provozní (odebírání LPG z nádrže, její plnění, stavoznak ukazuje stav paliva v nádrži) a bezpečnostní (zastavení toku paliva při poruše zařízení, vypouštění LPG při přetlaku vyšším než 2,5 MPa do prostoru pod vozidlem)
- 11 – **nádrž**: pevně zabudovaná ve vozidle, válcového tvaru, zkoušená na přetlak 3 MPa, nejvyšší provozní přetlak je 2,5 MPa. Nádrž je plněna pouze do 80 %. Obvyklá velikost nádrží je 45 – 60 l.

Obr. 3.11: Schéma plynové zástavby s vícebodovým sekvenčním vstřikováním LPG (LANDIRENZO OMEGAS)

Reduktor – zplyňovač u systémů se sekvenčním vstřikováním pracuje shodně jako u systému kontinuálního vstřiku. Vstřikovací trysky jsou však opatřeny dávkovacími elektrickými ventily, které přímo zajišťují přesné impulsní dávkování plynu do jednotlivých válců. Řídící jednotka plynového zařízení u většiny systémů je řízena impulsy snímanými přímo z benzinových vstřikovacích ventilů, které elektronická LPG jednotka „on-time“ přepočítává na odpovídající dávku plyného paliva. Některé řídicí systémy po zpracování dalších provozních signálů (otáčky, údaj TPS, údaj kyslíkového čidla) umožňují dodatečnou úpravu parametrů dávkování paliva. např. pro doladění volnoběhu, přechodových režimů, max. výkonu či úsporné jízdy.

U vozidlových benzinových motorů staršího data výroby lze při správném seřízení palivového systému na plyné palivo dosáhnout proti benzínu určitého zlepšení, nikoliv však výrazného. Pro novější benzinové motory, vybavené palivovým systémem s řadou opatření na snížení výfukových emisí a řízeným TWC katalyzátorem, nelze bez technicky obdobného palivového systému na plyné palivo, tj. pro seřízení na $\lambda = 1$ s elektronickou regulací bohatosti směsi, se zlepšením (ale i zachováním) ekologických vlastností motoru vůbec kalkulovat. Kvalitní palivový systém pro plyné palivo přitom umožňuje využít předností plynu při tvorbě směsi a následně při jejím hoření ve válci motoru s významným snížením emisí. Při správném seřízení mají plynové zážehové motory proti motorům benzinovým nižší výfukové emise ve všech dnes sledovaných složkách vlivem výhodnějších vlastností plyného paliva především z hlediska lepší homogenity směsi – v takových případech lze tedy o LPG hovořit jako o ekologickém palivu.

3.4.6.2 Přestavba nákladních vozidel a autobusů na alternativní LPG pohon

Při rekonstrukcích naftových vozidlových motorů s přímým vstřikem paliva na motory plynové se obvykle využívají následujících variantních řešení:

- rekonstrukce na jednopalivový plynový zážehový motor – plynový zážehový motor nepřepřlňovaný i přepřlňovaný bývá obvykle vybaven směšovačem v sání motoru, otáčky a výkon motoru se regulují ovládním množství nasávané palivové směsi škrtící klapkou. Motor je vybaven elektrickou zapalovací soupravou, vstřikovače jsou nahrazeny zapalovacími svíčkami. Kompresní poměr motoru bývá snížen úpravou spalovacího prostoru v pistu;
- rekonstrukce na motor plynový se zapalovacím vstřikem nafty – plynový vozidlový motor je zpravidla vybaven směšovačem v sání. Regulace otáček a výkonu motoru může být provedena kvalitativně, kvantitativně nebo kombinací obou způsobů. Náročné požadavky

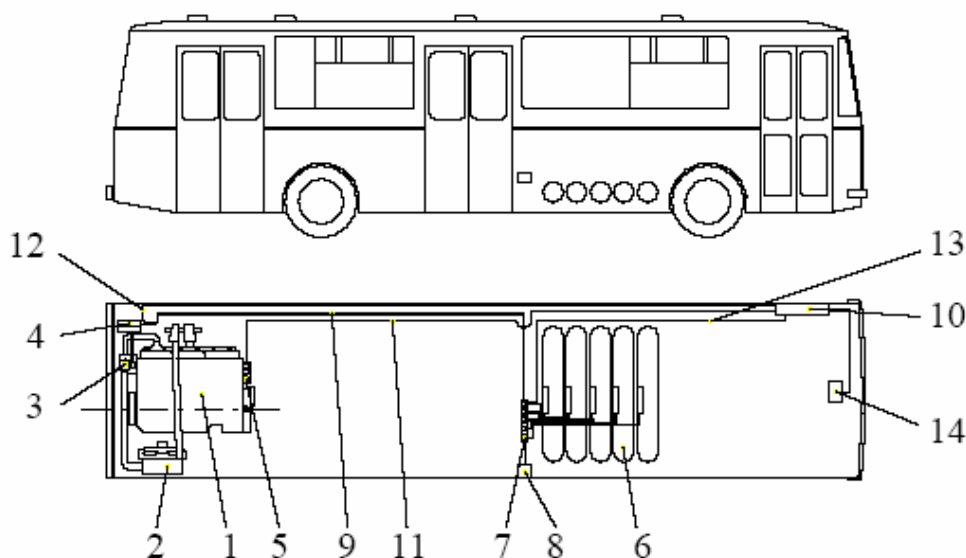
jsou u těchto motorů kladeny na palivové vstřikovací zařízení a na regulační systém odměřující velikost zapalovací dávky nafty a množství plynného paliva;

- rekonstrukce na motor dvoupalivový – vozidlový motor má větší zapalovací dávku nafty a plynným palivem se doplňuje pouze vyšší energetická potřeba v oblasti vyšších výkonů motoru.

Obecně lze konstatovat, že rekonstrukce vznětového motoru na plynový zážehový je složitější než převedení zážehového motoru z provozu na benzin na provoz na plyn. Bývá požadováno, aby motor provozovaný na alternativní palivo měl provozní parametry stejné nebo lepší než původní motor provozovaný na klasické palivo. V mnohých případech dochází po přechodu na alternativní palivo ke změně provozních parametrů. Výkonové parametry motoru provozovaného na alternativní palivo závisí hlavně na energetickém obsahu náplně válců, (tzn. na výhřevnosti paliva, součiniteli přebytku vzduchu a dopravní účinnosti) a na celkové účinnosti motoru. Měrná spotřeba tepla je dána celkovou účinností motoru. Přechodem ze vznětového pracovního oběhu na zážehový, vyžadujícím snížení kompresního poměru, se celková účinnost zpravidla sníží a vzrůstá měrná spotřeba tepla.

Česká republika v minulosti patřila k vůdčím evropským zemím v problematice přestaveb diesellových autobusových motorů na pohon plynnými palivy, včetně LPG. V období do roku 1999 bylo v ČR postupně připraveno a zavedeno do výroby 5 variant přeplňovaných autobusových motorů typu ML 636 PB na LPG s výkony 147–185 kW, s rezervou splňujících emisní limity podle EHK 49 (EURO II). Ve spolupráci TU v Liberci, Krušnohorských strojírén, a.s., Dopravního podniku měst Mostu a Litvínova, výrobce motorů LIAZ, a.s. a výrobce autobusů KAROSA, a.s bylo plynofikováno celkem 89 autobusů v typech B 731 TP, B 731 TR, B 732 TP, B 741 TBP a B 931. Tyto autobusy jsou nasazeny ke každodennímu provozu na linkách MHD v městech Most a Litvínov. Roční proběh všech autobusů v obou provozovnách je cca 3,6 mil km, průměrný roční proběh na 1 autobus se pohybuje v relativně širokém rozsahu, 20–50 tis. km v závislosti na způsobu provozního nasazení. Průměrná spotřeba LPG v celém dopravním podniku je 79 l/100 km. Průměrné vytížení autobusů v provozu se odhaduje na 60 %. Schéma zástavby autobusu MHD KAROSA s pohonem na LPG je uvedeno na obr. 3.12.

Výroba plynových autobusů s motory typu ML 636 PB v ČR skončila. V současnosti jsou v Evropě komerčně dostupné městské autobusy s LPG pohonem, které vyrábí např. firma MAN.



- 1 - Plynový zážehový přepínaný motor typu ML 636 PB
- 2 - Mezichladič plnicího vzduchu
- 3 - Směšovač s ovládáním a regulací motoru
- 4 - Odpařovač s regulátorem tlaku plynu
- 5 - Elektronický zapalovací systém motoru
- 6 - Tlakové nádrže na LPG (5x120 dm³ objem, plnění 5x90 dm³)
- 7 - Spojovací blok s elektromagnetickými ventily pro odběr LPG
- 8 - Plnicí ventil LPG
- 9 - Přívod LPG k odpařovači
- 10 - Elektronická řídicí jednotka (EŘJ)
- 11 - Elektrický obvod zapalování a EŘJ
- 12, 13 - Elektrické obvody EŘJ - palivový systém
- 14 - Kontrolní a ovládací panel

Obr. 3.12: Schéma LPG plynové zástavby v autobusu MHD

3.4.6.3 Podmínky provozu a přestaveb motorových vozidel na alternativní pohon LPG

Podmínky provozu motorových vozidel s plynovou zástavbou v ČR jsou upraveny zákonem č. 56/2001 Sb., o podmínkách provozu vozidel na pozemních komunikacích, a prováděcími vyhláškami MDS č. 341/2002 Sb., o schvalování technické způsobilosti a o technických podmínkách provozu vozidel na pozemních komunikacích, a č. 302/2001 Sb., o technických prohlídkách a měření emisí vozidel.

Emise škodlivin ve výfukových plynech u vozidel poháněných LPG nesmí překročit hodnoty stanovené vyhláškou MD ČR č. 341/2002 Sb. Vozidlo musí z hlediska obsahu škodlivin ve výfukových plynech splňovat přípustné limity stanovené pro dané vozidlo před jeho úpravou. Tyto limity musí být u dvoupalivových systémů plněny při spalování každého z paliv.

V ČR je možné provádět dodatečnou přestavbu motorových vozidel na alternativní pohon LPG v rámci:

- hromadné typové přestavby vozidel – schvaluje MD ČR pro vybrané typy vozidel na základě kladných výsledků kontroly z pověřených zkušeben či uznání podkladů dovozce od zahraničního výrobce nebo zahraničních zkušeben. V rámci schválené hromadné přestavby typu lze v současnosti v ČR realizovat přestavbu prakticky všech vozidel vyrobených před 1.1.2005;
- malé série hromadné přestavby – rozumí se jí hromadná přestavba, u které celkový počet přestavěných vozidel v průběhu jednoho kalendářního roku nepřesáhne 50 ks, schvaluje MD ČR;
- individuální přestavby pro jednotlivé vozidlo – schvaluje obec s rozšířenou působností nebo magistrát na základě kladných výsledků kontroly ve zkušební stanici pověřené STK.

Všechny hlavní součásti LPG plynového zařízení pro pohon motorových vozidel podléhají homologačnímu procesu podle předpisu OSN EHK R67. Rozsah kontroly provedení montáže LPG zástavby do silničního vozidla stanovují zkušební metodiky MD ČR: ZM-A/19.01 (hromadné přestavby), ZM-A/19.02 a 03 (malé série hromadné přestavby), ZM-A/19.04 (individuální přestavby).

Od 1.1.2005 data vstoupil v ČR v platnost předpis OSN EHK č. 115 významně zpřísnující podmínky realizace a schválení retrofитních systémů plynové zástavby LPG a CNG pro silniční motorová vozidla v provozu (již registrovaná), především z hlediska zajištění kompatibility všech součástí plynového systému, komunikace s původním motor-managementem a bezpodmínečného plnění emisních limitů pro obě paliva, a to vždy pro konkrétní typ (rodinu) vozidel. Předpis má mezinárodní platnost a nahrazuje národní přístupy ke schvalování hromadných přestaveb.

3.4.6.4 Vliv LPG na motor a ostatní komponenty vozidel

U vozidel přestavěných na LPG dochází ke změnám v namáhání určitých komponentů pohonné jednotky, výfukového systému i podvozkových částí vozidla:

a) Více namáhané součásti vozidla

- Zapalovací soustava – vysokonapěťový obvod (zejména zapalovací svíčky a kabely) musí být ve 100% stavu, životnost svíček při provozu na LPG je max. 15 000 km.
- Výfuková soustava – výfukové plyny mají obecně vyšší teplotu a prakticky neobsahují pevné částice a aerosoly uhlíkového a uhlovodíkového charakteru, které se usazují na vnitřních plochách výfukového systému a částečně jej tak chrání proti korozi. Při výlučném nebo převážném provozu na LPG výfuk dříve koroduje.

- Chladicí soustava – pokud není v dobrém stavu a již při provozu na klasické kapalné palivo (benzin, motorovou naftu) pracuje na hranici možností, může vzhledem k vyšší teplotě spalování docházet k přehřívání motoru. Chlazení je však při provozu na LPG podporováno značným úbytkem tepla při zplynování kapalného PB v reduktoru, který je začleněn do chladicí soustavy motoru. Tímto je u vozidel v dobrém technickém stavu zvýšená teplota spalování zcela eliminována.
- Nápravy vozidel – u některých vozidel, zvláště při použití větší plynové nádrže, dochází ke změně rozložení hmotnosti a stabilně vyššímu zatížení zadní nápravy. Z toho vyplývá nižší světlá výška vozu v zadní části a tím snížená průchodnost při jízdě na nerovnostech.

b) Méně namáhané součásti vozidla

- Klikový mechanismus motoru – oktanové číslo LPG je výrazně vyšší než u automobilového benzínu. Chod motoru je proto znatelně měkčí a tišší s pozitivním vlivem na výrazně nižší rázové namáhání všech mechanických dílů motoru.
- Stěny válců, písty a pístní kroužky – LPG nekondenzuje na stěnách válce a nenarušuje mazací olejový film. Ten je na stěnách válců benzinem částečně smýván, a to nejvíce při studených startech, kdy musí být pro klidný běh motoru nasávaná směs obohacena benzinem např. sytičem, a také při režimu plného výkonu. Toto při provozu na LPG nenastává.
- Další třecí plochy motoru – motorový olej je méně znečišťován pevnými karbonovými úsadami, které se při provozu na LPG tvoří zcela minimálně, a tím se prodlužuje potřebná mazací schopnost oleje během jeho životnosti.

3.5 Bioplyn

3.5.1 Výroba bioplynu

3.5.1.1 Definice bioplynu a suroviny pro jeho výrobu

Bioplyn a bioplynové systémy představují energetické zdroje s pozitivními přínosy pro ochranu životního prostředí. Bioplynové systémy ve všech možných uspořádáních pracují jako plně obnovitelné energetické zdroje transformující a využívající solární energii. Termín bioplyn je v současné technické praxi používán pro plyný produkt anaerobní metanové fermentace organických látek, tj. rozkladu bez přístupu vzduchu, uváděné též pod pojmy anaerobní digesce, biometanizace nebo biogasifikace. Názvem bioplyn je pak obecně míněna plyná směs metanu a oxidu uhličitého, která v menší míře obsahuje ještě některé další minoritní složky organického či anorganického charakteru.

Okruh surovin pro výrobu bioplynu je poměrně široký. Významnou surovinu pro výrobu bioplynu představuje zbytková biomasa, které vzniká nejvíce v zemědělství. Jedná se především o odpady z živočišné výroby a zbytky rostlin. Exkrementy hospodářských zvířat je stále obtížnější využívat v rostlinné výrobě jako hnojivo z důvodu zpříšňujících se předpisů i proto, že mnoho velkochovů zvířat bylo vybudováno bez jakékoliv vazby na půdu. Dále jde o zbytky z rostlinné výroby, pro které není další uplatnění, případně o cíleně pěstovanou nepotravinářskou produkci. Důležitým zdrojem biomasy jsou také odpady z údržby zeleně a kaly z čistíren odpadních vod. Dalším významným zdrojem zbytkové biomasy je komunální sféra. Biologický rozložitelný odpad tvoří asi 40 %ní hm. podíl komunálního odpadu. Návrh plánu odpadového hospodářství ČR stanovuje postupné snižování skládkování komunálního odpadu a směrnice Rady 1999/31/EC o skládkování odpadu vyžaduje postupné snižování procenta organických odpadů ukládaných na skládky, což by mělo přispět k rozvoji technologií pro zpracování bioodpadů.

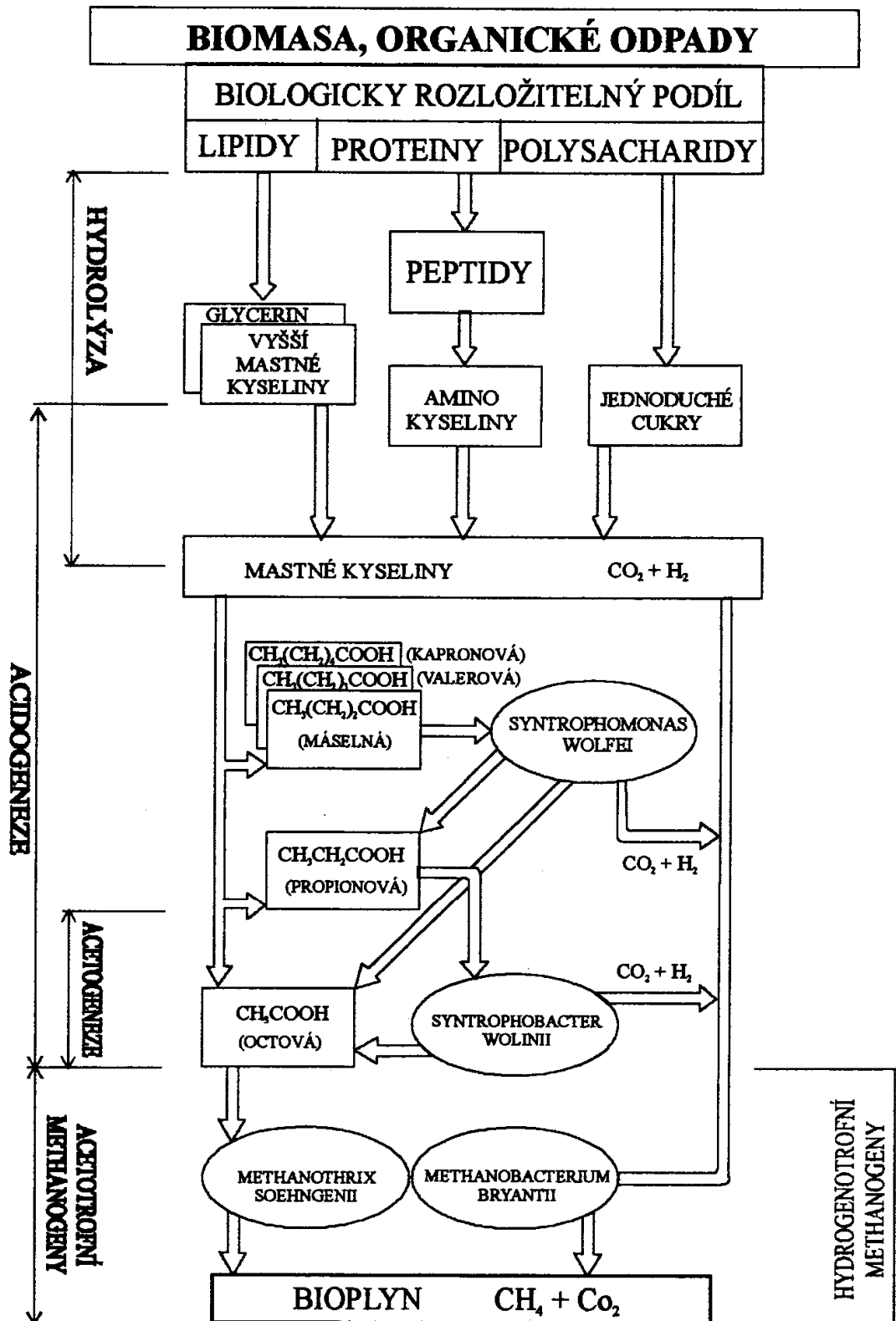
Odpady vhodné pro zpracování anaerobní fermentací vznikají rovněž v průmyslu, zejména potravinářském. Přestože se tyto materiály dají často využít efektivně jiným způsobem (např. jako krmiva či hnojiva), nebo naopak z důvodu obsahu nebezpečných látek znamenají riziko pro následné uplatnění substrátu po fermentaci jako hnojiva, představují určitý potenciál pro zpracování na bioplyn a v některých případech i možný budoucí zdroj příjmů (poplatky za zpracování odpadu). Podobně by mohlo být zajímavé i zpracování kuchyňských odpadů ze stravovacích zařízení, včetně obsahů kuchyňských lapolů a použitých fritovacích olejů. V neposlední řadě je významným zdrojem odpadní biomasy lesnictví.

Odpady z těžby a zpracování dřeva s vysokým obsahem lignocelulózy a sušiny je však vhodnější použít pro přímé spalování nebo kompostování, výhledově pro výrobu etanolu (viz kap. 3.2) a syntézního plynu pro Fischer–Tropschovu syntézu (BTL/GTL technologie, viz kap. 3.3).

3.5.1.2 Výroba surového bioplynu

Metanovou fermentaci je třeba chápat jako soubor na sebe navazujících procesů, v nichž činnost vlastních metanogenů představuje až poslední článek v řetězci biochemické konverze organické hmoty. Primární reakce složitých organických sloučenin přítomných v biomase či bioodpadech, tj. štěpení polysacharidů, hydrolýza triglyceridů i hydrolýza a deaminace peptidů, poskytují hlavně jednoduché cukry a alifatické karbonové kyseliny. Tyto jednodušší organické struktury jsou pak dále zpracovávány společností dalších acidogenních a tzv. syntrofogenních mikroorganismů na kyseliny s kratšími řetězci, alkoholy a plyny zastoupené především oxidem uhličitým a vodíkem. Dvěma hlavními zdroji pro tvorbu metanu jsou kyselina octová, která je zpracovávána na metan tzv. acetotrofními metanogeny, a dále pak také směs vodíku a oxidu uhličitého, která je ještě rychleji konvertována na metan hydrogenotrofními metanogeny. Všechny metan produkující mikroorganismy jsou bez výjimky striktní anaeroby. Čisté

metanogenní kultury netolerují ani velmi malé koncentrace kyslíku, který je pro ně toxickým plynem, často již od koncentrací menších než 0,001 % obj. Vzájemná vazba procesů a produktů při tvorbě bioplynu je uvedena na obr. 3.13.



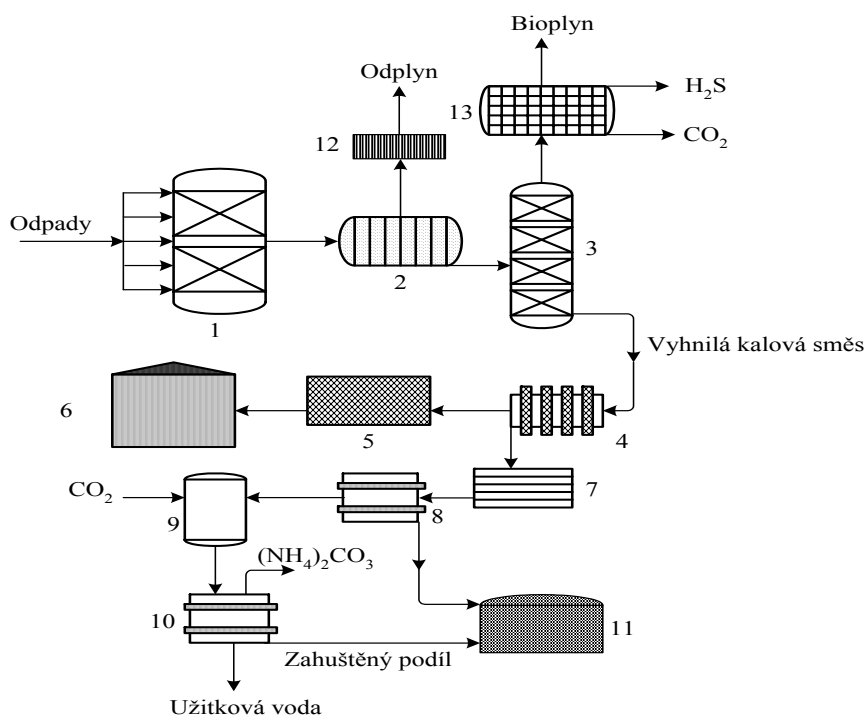
Obr. 3.13: Schéma vzniku bioplynu z biologicky rozložitelných odpadů a biomasy

Způsoby výroby bioplynu lze rozdělit na mokré a tzv. „suché“. V prvním případě se bioplyn vyrábí fermentací zbytkové biomasy za přítomnosti vody v bioreaktorech (fermentorech) resp. ve vyhnívacích nádržích čistíren odpadních vod. Druhý „suchý“ způsob představuje produkce bioplynu ve skládce tuhých odpadů.

a) Anaerobní fermentace v reaktoru

Surovina pro fermentaci musí obsahovat dostatečné množství biologicky rozložitelných látek a vodu obvykle v množství 60 % hm., případně i více. Rozklad organických látek až na bioplyn vyžaduje koordinovanou metabolickou součinnost anaerobních mikroorganismů, při které produkt jedné skupiny mikroorganismů se stává substrátem skupiny druhé. Při řízené fermentaci v bioreaktoru (fermentoru) je třeba zajistit vhodné fyziologické podmínky pro jejich činnost. Mezi nejdůležitější podmínky patří – anaerobní prostředí, složení substrátu a jeho pH (6,5–7,5), fermentační teplota, míchání, živiny

Pro zabezpečení a udržení jednotlivých parametrů existuje v dnešní době celá řada technologických řešení, jejichž výběr záleží na druhu zpracovávaných odpadů, kvalitě požadovaných výstupů a samozřejmě na ekonomických možnostech. Nejčastěji se bioplyn vyrábí při teplotách pohybujících se v mezofilní oblasti (35–42 °C). S termofilní teplotou (52–55 °C) v České republice není dostatek praktických zkušeností; využití produkce bioplynu je v tomto případě dosahováno za cenu dodání většího množství tepla do substrátu a celkový efekt musí být proto realizován maximálním zpětným využitím tohoto tepla soustavou výměníků. Technologie výroby bioplynu mohou pracovat diskontinuálně nebo kontinuálně, v jednom nebo ve dvou stupních. Důležité je míchání náplně reaktoru, složení produkovaného bioplynu pochopitelně závisí na složení fermentované suroviny. Ekonomika provozu je kromě množství a kvality zpracovávaného odpadu výrazně ovlivněna využitím vznikajícího bioplynu a anaerobně stabilizovaného zbytku. Pevné zbytky z výroby bioplynu, které představují asi 50 % hm. původní sušiny, jsou zbaveny pachových látek a používají se jako hnojivo. Základní schéma výroby bioplynu v anaerobním fermentoru je prezentováno na obr. 3.14.



Obr. 3.14: Schéma výroby bioplynu

(1 - homogenizace odpadů, 2 - pasterizace, 3 - fermentační reaktor, 4 - separace vlákniny, 5 - zpracování vlákniny, 6 - výroba kompostu, 7 - oddělení suspenze filtrací, 8 - reverzní osmóza, 9 - separace amoniaku, 10 - reverzní osmóza, 11 - zásobník hnojivého koncentrátu, 12 - biofiltr, 13 - čistění bioplynu)

b) Produkce bioplynu ve skládce odpadů

Bioplyn může samovolně vznikat ve skládkách odpadů, které obsahují biologicky rozložitelné komponenty. I když se jedná principiálně o stejné procesy jako u reaktorové biometanizace, bývá složení skládkových plynů mnohem proměnlivější. Skládkový plyn je termín, který se někdy používá pro všechny plyny, které lze odsát či navzorkovat z tělesa skládky odpadů bez ohledu na to, zda obsahují třeba i jen 1 % obj. metanu nebo až 10 % obj. kyslíku. Kvalitní skládkový plyn se však svým složením může velmi podobat složení reaktorových bioplynů, a to především nízkými obsahy dusíku a velmi nízkými až nulovými obsahy kyslíku s tím, že majoritními složkami jsou metan a oxid uhličitý. Složení skládkového bioplynu závisí na složení odpadů, vlhkosti, hloubce uložení a na procesech vedoucích k jeho vzniku. Může to být aerobní rozklad (na povrchu resp. v malé hloubce) nebo anaerobní rozklad ve větších hloubkách pod povrchem v nepřítomnosti kyslíku.

Podstatně výhodnější podmínky pro řízení průběhu reakcí oproti skládce tuhých komunálních odpadů nabízí samozřejmě výroba bioplynu z komunálního a průmyslového odpadu v reaktoru. Anaerobní fermentace v reaktorech probíhá neporovnatelně rychleji a

umožňuje podstatně efektivněji využívat vzniklý plyn. Zásadním problémem reaktorové digesce je však v některých případech úprava a složení vsázky. Tuhý komunální odpad a zvláště pak odpad neseparovaný, sbíraný pouze v režimu integrálního svozu, obsahuje vysoké podíly biologicky nerozložitelných frakcí – sklo, plasty, kamení, písek či kovy. Mnohé reaktorové technologie pro zpracování komunálních odpadů proto předrazují anaerobní biometanizaci nejrůznější třídící a separační procesy, což samozřejmě zvyšuje výrobní náklady.

3.5.1.3 Chemické složení surového bioplynu

Chemické složení bioplynu závisí jak na složení výchozí suroviny, tak způsobu jeho výroby. Podle úrovně koncentrací, ve kterých jsou jednotlivé složky v bioplynu přítomny, rozlišujeme složky majoritní a minoritní.

a) Majoritní složky bioplynu

Kvalitní bioplyn obsahuje prakticky pouze dvě majoritní složky - metan a oxid uhličitý. Obsah metanu se pohybuje, podle reagujícího substrátu, v poměrně širokém rozmezí 50–85 % obj. Obvykle se do majoritních složek bioplynu ještě zahrnují i další anorganické plyny přítomné na úrovni desetin objemového procenta. Z biologických pochodů může pocházet malé množství elementárního dusíku, oxidu dusného a bioplyn obsahuje i relativně vysoké obsahy sulfanu (H_2S), obvykle v rozmezí 0,1–10 g/m³.

Ve složení majoritních složek bývá často poměrně velký rozdíl mezi reaktorovým a skládkovým bioplynem. Skládka odpadů na rozdíl od reaktoru není tělesem ideálně plynotěsným a difúzní procesy i vlivy měnícího se barometrického tlaku mají téměř vždy za následek, že plyn obsahuje vzduch. Skládkový plyn tedy na rozdíl od plynu reaktorového obsahuje vedle metanu a CO_2 i podíly vzdušného dusíku a může se v něm nalézat i argon (původem rovněž ze vzduchu) a nezreagovaný kyslík. Problémem produkovaného skládkového plynu, je skutečnost, že v průběhu produkce se mění jeho chemické složení.

Obsah metanu v reaktorovém bioplynu je ve stabilizovaném provozu biometanizace parametr stabilní a jeho kolísání o více než 2 % rel. již signalizuje měnící se fermentační podmínky. Ve velké většině případů se obsahy metanu v reaktorovém bioplynu pohybují v užším rozmezí než bylo uvedeno výše a to mezi 60–65 % obj. Zbývající část je tvořena, s výjimkou velmi malého množství minoritních příměsí, oxidem uhličitým. Pokud je obsah metanu v reaktorovém bioplynu pod 55 % obj. je třeba proces prověřit a tím včas odhalit případnou technologickou závadu.

b) Minoritní složky bioplynu

Ve srovnání s majoritními složkami je skladba minoritních komponent bioplynu velice pestrá. Do dnešní doby byla v reaktorových a skládkových bioplynech plynech zjištěna přítomnost stovek a možná i tisíců minoritních složek. Počet spolehlivě a opakovaně identifikovaných složek lze v současnosti odhadnout na 400–500, jejich koncentrace se pohybuje na úrovni stovek mg/m³ a méně.

Minoritní složky vyskytující se v bioplynech můžeme rozdělit na látky, pocházející z rozkladů přírodních materiálů a na látky pocházející z materiálů uměle vyrobených. O původu mnoha chemických individuí, která se ve stopách v bioplynu vyskytují je často velmi obtížné až nemožné rozhodnout. Řada látek, které byly v bioplynu nalezeny, není již "původními" příměsemi nýbrž metabolity, často i vícenásobnými.

Síra je v bioplynu většinou pouze minoritní složkou. Za jistých okolností může být i složkou majoritní a to ve formě sulfanu. V bioplynu byly stanoveny i další formy organicky vázané síry, tyto složky však patří s ohledem na jejich obsah k složkám minoritním. Množství sulfanu, které je v plynu přítomno je přednostně určováno složením vstupní suroviny. Většina síry, jež je jako sulfan převedena v procesu biometanizace do plynu, pochází z redukovaných forem organicky vázané síry, tj. ze sulfidů, resp. disulfidů přítomných ve zpracovávané biomase. Významným zdrojem síry přecházející do plynu však mohou být i anorganické sloučeniny – sírany.

Výrazně nižší koncentrace sulfanu ve skládkových plynech souvisí se složením skládkového odpadu, který obsahuje relativně velká množství kovového, hlavně železného odpadu. Tento kovový odpad je v průběhu tvorby karbonových kyselin v acidogenní fázi intenzivně korodován, přičemž anaerobní prostředí udržuje v kapalné fázi hlavně železnaté ionty. Při podmínkách rozvíjející se metanogeneze, kdy se pH prostředí ustavuje do hodnot 6,5–7,5 (případně i výše), reagují železnaté ionty ze sulfanem vznikajícím při odbourávání organického substrátu za vzniku pevných sulfidů.

Halogenované deriváty uhlovodíků patří mezi nejrozšířenější a také nejvíce sledovaná xenobiotika. V odpadech nejrůznějších typů lze najít velmi pestrou škálu halogenderivátů, z nichž řada podléhá rozkladu v anaerobním prostředí biometanizace. Pocházejí z hnacích náplní sprejů, agregátů chladících zařízení, barev, tmelů, ředidel, lepidel a odpadů z čistíren a prádelen. Z uvedeného výčtu vyplývá, že se s nimi setkáváme častěji u skládkových odpadů než u bioodpadů zpracovávaných fermentací v reaktoru. Hlavními představiteli organohalogenových kontaminantů bioplynu jsou trichlor- a tetrachloretylen. Pokud se týká PVC, bylo zjištěno, že je v procesu biometanizace naprosto inaktivní, tj. není

biochemicky atakován. V skládkovém bioplynu byla naopak zjištěna přítomnost kancerogenního monomeru vinylchloridu, která je odvozována od rozkladu chlorovaných derivátů etylenu.

Přítomnost sloučenin křemíku v bioplynu se začíná v odborné literatuře objevovat zhruba od poloviny 90. let minulého století. Křemík v bioplynech začal být sledován teprve při hledání příčin vzniku nánosů SiO_2 na stěnách spalovacích zařízení. Pozornost byla proto zaměřena na takové látky, které mají prekuzory svého vzniku v široce užívaných materiálech. Těmito materiály jsou bezesporu na prvním místě látky nazývané společným komerčním názvem – silikony, resp. siloxany, které se hojně aplikují v různých mazacích, čistících, avivážních či leštících přípravcích i v kosmetice. Hlavními nositeli organokřemičitých sloučenin, které vstupují do procesů biometanizace, jsou komunální odpadní vody a tuhý komunální odpad.

Základní porovnání složení reaktorového a skládkového bioplynu je uvedeno v tab. 3.25.

Tab. 3.25: Porovnání složení reaktorového a skládkového bioplynu

Složka	Reaktorový bioplyn	Skládkový plyn
Metan	60–65 % obj., výjimečně 58–80 % obj.	50–62 % obj., výjimečně 45–75 % obj.
Kyslík	vždy pod 0,1 % obj.	kvalitní plyn má pod 0,1 % obj., "přečerpaná" skládka 0,5–2 % obj.
Dusík	prakticky žádný (<3 % obj., běžně i $<0,2$ % obj.)	běžně 3–10 % obj., "přečerpané" skládky až 30 % obj.
Sulfan	nízký (100 mg/m^3) – nízkosírné vsázky, vysoký ($4000\text{--}5000 \text{ mg/m}^3$) – odpady proteinového typu, extrémně vysoký (až 80 g/m^3) –v přítomnosti síranů	ideálně i pod $1 \text{ mg H}_2\text{S/m}^3$, běžně $0,5\text{--}20 \text{ mg/m}^3$, mladé části odpadů cca 100 mg/m^3 , vysoký obsah H_2S je jen u odpadů bohatých síranů
Halogenované uhlovodíky	velmi nízké pokud jimi není surovina kontaminována	běžný komunální odpad $20\text{--}50 \text{ mg/m}^3$, staré zátěže až 5000 mg/m^3
Křemík (siloxany)	není podstatný rozdíl	
Uhlovodíky a jejich deriváty (nehalogenované)		skladba minoritních složek je ve skládkovém plynu řádově pestřejší, typickou příměsí jsou ftaláty a produkty jejich metabolismu (původem z měkkého PVC)

3.5.1.4 Čištění surového bioplynu

Obecně lze bioplyn využít všude tam, kde se uplatňuje zemní plyn. Před vlastním použitím je obvykle vyrobený surový bioplyn potřeba vyčistit, tj. zbavit jej nežádoucích složek, především vody, CO₂, H₂S, kyslíku, dusíku, vyšších uhlovodíků, halogenderivátů uhlovodíků a křemíku resp. organokřemičitých sloučenin. Požadavky na úpravu bioplynu jsou samozřejmě dány způsobem jeho použití. Pokud by měl být použit jako pohonná hmota pro motorová vozidla je nutné jej vyčistit na kvalitu zemního plynu a po kompresi jej pak lze přidávat do distribuční sítě zemního plynu, resp. přímo plnit do vozidel. Toto čištění bioplynu je však nákladné a společně s náklady na kompresi významně zvyšuje jeho celkové výrobní náklady a tedy i jeho prodejní, resp. nákupní cenu.

Postupy pro čištění surového bioplynu na kvalitu požadovanou pro pohonnou hmotu v dopravě jsou následující:

- Odstranění vody – surový bioplyn je třeba vysušit a odstranit tak vodu (vlhkost), aby se zabránilo její akumulaci a kondenzaci v potrubí resp. zásobnících a vzniku kyselého korozivního roztoku jsou-li přítomny kyselé plyny. Tímto způsobem lze také snížit rosný bod a zabránit tak kondenzaci vody a jejímu následnému vymražení pokud je bioplyn skladován za zvýšeného tlaku. Voda je obvykle z bioplynu odstraňována společně s dalšími nečistotami.
- Odstranění oxidu uhličitého – je požadováno v případě čištění bioplynu na kvalitu zemního plynu, resp. při jeho použití jako pohonné hmoty v dopravě. Tím se zvýší energetický obsah bioplynu, který je dán obsahem metanu; jeho obsah ve vyčištěném bioplynu by měl být větší než 95 % obj. Pro odstranění oxidu uhličitého ze surového bioplynu jsou v praxi používány čtyři metody: absorpce ve vodě, absorpce v polyetylen-glykoldimetyléteru (Selexol), separace na molekulových sítích (PSA) a membránová separace za vyššího nebo normálního tlaku.
- Odstranění sulfanu – nejčastěji používané metody odstranění sulfanu jsou ty, které se používají již v rámci výroby bioplynu, tj. dávkování vzduchu resp. kyslíku a dávkování chloridu železnatého do fermentované organické hmoty. Biologická desulfurace (oxidace), pro kterou se používají mikroorganismy náležející do společenství Thiobacillus, umožňuje dosáhnout až 95 %-ní desulfurace a snížit tak obsah sulfanu až pod 50 mg/kg. Při dávkování vzduchu je však třeba dbát bezpečnostních opatření (tvorba výbušné směsi metanu se vzduchem). Metoda používající chlorid železnatý (nebo hydroxidy resp. oxidy železa) přidávaný do fermentované organické hmoty nebo přímo do suroviny ve fázi její

homogenizace je velice účinná pro vysoké obsahy sulfanu, neumožňuje ale dosažení extrémně nízkých a konstantních koncentrací. Tato metoda se používá jako první desulfurační stupeň, který musí být doplněn druhým stupněm umožňujícím snížení obsahu sulfanu pod 10 mg/kg.

Použití impregnovaného aktivního uhlí představuje další metodu používanou pro následné odstranění sulfanu z již vyrobeného bioplynu. Uhlí je impregnováno jodidem draselným, v přítomnosti vzduchu, který je k bioplynu přidáván, je sulfan konvertován na vodu a elementární síru, která se adsorbuje na povrchu uhlí. Vypírka sulfanu vodou, polyetylenglykoldimetyléterem, resp. roztokem hydroxidu sodného již byla zmíněna výše v souvislosti s odstraňováním oxidu uhličitého. Při použití obou absorpčních činidel není ovšem selektivní odstraňování sulfanu z hlediska nákladů konkurenceschopné ve srovnání s ostatními metodami desulfurace.

- Odstranění vyšších uhlovodíků a halogenovaných uhlovodíků – se provádí za tlaku na speciálně aktivovaném aktivním uhlí. Malé molekuly látek jako metan, oxid uhličitý, dusík a kyslík adsorbentem procházejí a velké se naopak adsorbují.
- Odstranění organokřemičitých sloučenin – pomocí speciálního absorpčního činidla, které je směsí uhlovodíků se schopností tyto látky absorbovat. Přítomnost siloxanů v bioplynu je nežádoucí, protože při jeho spalování jsou příčinou vzniku oxidu křemičitého, který se ukládá na povrchu různých konstrukčních prvků (hlavy válců, písty, ventily) a vážně je poškozují v důsledku mechanického obrusu.
- Odstranění kyslíku a dusíku – pro jejich odstranění se používá metoda PSA, tj. adsorpce na molekulových sítích, jejíž hlavní nevýhodou je, že je nákladná. Je proto vhodné preventivně sledovat koncentraci kyslíku v produkovaném bioplynu a zachytit tak včas její případný vyšší nárůst.

Příklad stanice pro komplexní čištění bioplynu pro jeho využití jako pohonné hmoty v dopravě prezentuje obr. 3.15.



Obr. 3.15: Příklad stanice pro komplexní čištění surového bioplynu

3.5.2 Zdroje výroby bioplynu v ČR

3.5.2.1 *Současný stav produkce bioplynu v ČR*

Hlavním zdrojem výroby bioplynu v ČR jsou v současné době čistírny odpadních vod. Produkce kalů z ČOV se v posledních letech podle výkazu ČSÚ pohybuje v intervalu 180–210 tis. t stabilizovaných kalů. Množství surových kalů (před stabilizací) se pak pohybuje přibližně v intervalu 260–300 tis. t/r a s tímto množstvím lze kalkulovat pro odhad produkce bioplynu. Z celkového množství čistírenských kalů je většina (asi 80 %) zpracovávána anaerobní stabilizací za vzniku bioplynu. Uvedené množství surových kalů odpovídá produkci přibližně 60–70 mil m³/r. Tento objem surového bioplynu v přepočtu na energetický obsah (1 mil m³ bioplynu = 20 TJ) odpovídá 1,3–1,5 PJ (1 PJ = 10¹⁵J). Na ČOV se bioplyn využívá především jako surovina pro kogenerační jednotky. Bioplyn je tedy na většině ČOV velmi racionálně využíván (výroba elektrické energie + tepla) a umožňuje tak úplnou soběstačnost ČOV pokud jde o teplo a pokrývá 40–70 % potřeby elektrické energie. Takovéto využití bioplynu přímo na místě vzniku je osvědčené a nevyžaduje nákladné odstraňování CO₂ případně dalších složek, které je nutné pro využití bioplynu v dopravních prostředcích. Pro případné využití bioplynu z ČOV pro pohon motorových vozidel proto nejsou zatím žádné volné kapacity.

V současnosti (r. 2005) je v ČR bioplyn vyráběn rovněž fermentací exkrementů hospodářských zvířat v 11 bioplynových stanicích (Třeboň, Kroměříž, Kladruby, Plevnice, Mimoň, Šebetov, Trhový Štěpánov, Jindřichov, Výšovice, Hustopeče, Skalice). Celkově se zde zpracovává asi 4 mil t/r tekutého hnoje (kejdy) a vyrábí se 8,5 mil. m³/r bioplynu (energetický

obsah 0,2 PJ). Veškerý vyrobený bioplyn se spotřebovává v kogeneračních jednotkách pro výrobu elektrické energie a tepla, pro potenciální využití v dopravě již rovněž není volná kapacita.

Určitá část bioplynu ve formě skládkového plynu je v ČR získána na skládkách tuhých komunálních odpadů (TKO). Podle informací Ústavu využití plynu, s.r.o., který se zabývá projekční a dodavatelskou činností v oblastech odplynění skládek, je v současnosti v ČR realizováno jímání skládkového plynu na celkem 13 skládkách TKO (Benátky n. Jizerou, Praha – D. Chabry, Praha – Ďáblice, Zlín – Suchý Důl, Frýdek Místek, Hodonín – Rohatec, Kroměříž, Chvaletice, Michalovice, Teplice – Modlany, České Budějovice – Líšov, Brno – Černovice, Úholičky, Nové Strašecí) s celkovou instalovanou kapacitou čerpacích stanic 11 000 m³/h, tj. roční kapacitou 50 mil m³. Ve všech případech je skládkový plyn spalován v kogeneračních jednotkách.

Lze odhadovat, že současná celková roční produkce surového bioplynu v ČR se pohybuje v rozmezí 100–130 mil m³, s energetickým obsahem 2–2,5 PJ. Toto množství bioplynu v přepočtu na energetický obsah odpovídá 50–60 tis. toe (= tun olejového ekvivalentu; 1 toe = 41,85 MJ). Je však třeba ještě jednou konstatovat, že veškeré množství vyráběného bioplynu se spotřebovává pro energetické účely a nejsou k dispozici volné kapacity pro výrobu bioplynu s cílem jeho použití k pohonu vozidel. V současnosti navíc není v ČR k dispozici funkční zařízení pro čištění bioplynu na kvalitu zemního plynu potřebnou v případě použití bioplynu jako alternativního paliva pro dopravu.

3.5.2.2 Teoretický potenciál výroby bioplynu v ČR

Potenciálním zdrojem pro výrobu bioplynu v ČR jsou živočišný odpad (exkrementy z chovů hospodářských zvířat), fytomasa (odpadní nebo cíleně sklízená rostlinná hmota), bioodpad (bioodbouratelný organický odpad z komunální sféry a z potravinářského a farmaceutického průmyslu), organické kaly z čistíren odpadní vod (ČOV) a neseparovaný tuhý komunální odpad (TKO) obsahující bioodbouratelné organické podíly. Odhad surovinové základny, množství vyrobeného bioplynu, přepočteného energetického obsahu a podílu náhrady pohonných hmot ropného původu je uveden v tab. 3.26. Teoretický potenciál (TP) odpovídá celkovému množství vyprodukovaných odpadů podle počtu obyvatel a stavů chovu hospodářských zvířat v ČR. Dostupný potenciál (DTP) pak zahrnuje zdroje, které lze využít v současnosti technicky dostupnými prostředky.

Tab. 3.26: Odhad ročního potenciálu výroby bioplynu v ČR

		Živočišný odpad	Fytomasa	Bioodpad	Kaly z ČOV	TKO	Celkem
Teoretický potenciál (TP)	Materiál (tis. t)	40 000	6 000	1 000	300	500	47 800
	Bioplyn (mil m ³)	1 050	450	95	90	150	1 835
	Energ. obsah (PJ)	22	10	2	2	2,5	39
	Ropný ekviv. (tis. toe)	525	240	50	45	60	920
Dostupný technický potenciál (DTP)	<i>Podíl na TP</i>	<i>0,3</i>	<i>0,5</i>	<i>0,5</i>	<i>0,8</i>	<i>0,7</i>	
	Materiál (tis. t)	12 000	3 000	500	240	350	16 090
	Bioplyn (mil m ³ /r)	315	225	45	72	105	762
	Energ. obsah (PJ/r)	6,5	5	1	1,5	2	16
	Ropný ekviv. (tis. toe)	160	120	25	35	40	380

Pozn.: podklady pro odhad potenciálu byly čerpany z ČSÚ „Produkce, využití a odstranění odpadů v ČR v r. 2004“, MŽP ČR a specializovaného serveru www.biom.cz
 ČOV = čistírna odpadních vod, TKO = tuhý komunální odpad

Z údajů uvedených v tab. 3.26 je patrné, že významný technický potenciál pro výrobu bioplynu v ČR je skryt ve fermentační zpracování exkrementů hospodářských zvířat a hmoty rostlinného původu ze zemědělství. Do budoucna lze ovšem očekávat snižování stavů hospodářských zvířat i přechod na více ekologické formy chovu zvířat o malém počtu kusů případně chovy s volným ustájením, což značně ztíží shromažďování produkovaného hnoje a jeho dopravu do centrálních velkokapacitních bioplynových stanic (BPS), které jsou z ekonomických důvodů jedině možné pro zajištění výroby bioplynu jako paliva pro motorová vozidla. Spíše bude možné očekávat výstavbu a provozování malých BPS pro uspokojení vlastní energetické spotřeby. Rovněž je nutno připomenout, že při zpracování fytomasy výroba bioplynu není jediným možným řešením, existuje několik konkurenčních způsobů, mezi které lze zahrnout přímé spalování, výrobu bioetanolu a technologie BTL. Dostupný technický potenciál proto může být nižší než uváděných 50 % teoretického potenciálu.

Technický potenciál produkce skládkového plynu uvedený v tab. 3.26 zahrnuje celou kapacitu produkovaného komunálního odpadu (dle údajů ČSÚ pro r. 2004). Ve skutečnosti však nebude reálně možné využít celou tuto uváděnou kapacitu z důvodu, že část komunálního odpadu je likvidována ve spalovnách a tudíž není skládkována, dále, že ne všechny skládky jsou dostatečně technicky vybavené pro účely jímání bioplynu, nemají vhodnou kapacitu či nejsou vhodně umístěny. EU v souvislosti s využitím skládek pro výrobu bioplynu uvádí potenciál pouze 10 % z celkového potenciálu TKO ukládaného na skládky. V souvislosti s trendy

demografického vývoje v ČR a environmentální politikou, že na skládky by měl být výhledově ukládán pouze inertní odpad, nelze do budoucna předpokládat nárůst kapacit získávání skládkového plynu. Skládkový plyn je navíc obtížně transformovatelný do podoby vhodné pro pohon motorových vozidel.

Určitý potenciál pro výrobu bioplynu v ČR rovněž představuje bioodbouratelný komunální a průmyslový odpad. Do této kategorie lze zařadit i organickou část TKO, která by měla být před uložením na skládkách z odpadu separována. Využití bioodpadů pro výrobu bioplynu ovšem nebude možné bez existence funkční infrastruktury jejich sběru a třídění, ta zatím v ČR zcela chybí a prozatím s ní není uvažováno ani v základní environmentální politice státu.

Z pohledu využití bioplynu pro účely dopravy je ovšem třeba zcela vyloučit bioplyn vyráběný z čistírenských kalů, který je prakticky v celém svém objemu spotřebováván pro vlastní energetickou spotřebu ČOV a nejsou k dispozici kapacity pro jeho jiné využití.

Závěrem lze konstatovat, že teoretický celkový roční dostupný technický potenciál výroby bioplynu v ČR může dosáhnout max. úrovně 15 PJ, tj. 360 tis. toe. Současná produkce bioplynu v ČR na úrovni 2–2,5 PJ/r tak odpovídá zhruba 15 % dostupného technického potenciálu. I kdyby se však podařilo realizovat výrobu bioplynu v množství odpovídajícím max. teoretickému energetickému potenciálu, byla by s největší pravděpodobností většina vyrobeného bioplynu využita pro jednodušší výrobu elektrické energie a tepla v kogeneračních jednotkách. Pro pohon motorových vozidel by v přímé konkurenci s levným zemním plynem pravděpodobně našla uplatnění pak pouze velmi malá část produkce bioplynu.

3.5.3 Fyzikálně – chemické vlastnosti a kvalitativní parametry bioplynu

Některé základní fyzikálně-chemické vlastnosti surového (nečištěného) bioplynu významné z hlediska spalovacího procesu jsou uvedeny v tabulce 3.27.

V současnosti nejsou kvalitativní parametry nečištěného bioplynu vzhledem k jeho značně proměnlivému složení a kvalitě ošetřeny žádnou technickou normou či předpisem. Kvalita bioplynu, jako alternativního paliva pro motorová vozidla, musí však v principu odpovídat kvalitě zemního plynu v běžné distribuční síti, do které je bioplyn po vyčištění přiváděn. Z tohoto důvodu proto není nezbytně nutné vytvářet speciální technické normy pro kvalitu bioplynu. Speciální normou pro bioplyn, jako pohonnou hmotu pro motorová vozidla, je pouze švédská norma SS 15 54 38. Tato norma byla přijata s cílem zajistit, aby plnicí zařízení a vybavení vozidel vyvinutá pro provoz na zemní plyn, bylo možno také využívat pro bioplyn. Norma je rozdělena na dvě části (viz tab. 3.28), první je určena pro vozidla bez regulace lambda

(typ A), druhá pro motory s regulací lambda (typ B). Aby bylo možno aplikovat bioplyn pro pohon vozidel, musí být obsah metanu zvýšen na alespoň 96 % obj.

Tab. 3.27: Vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti bioplynu

Parametr	Rozměr	Druh bioplynu		
		Skládkový plyn (Dolní Chabry)	Bioplyn z ČOV	Bioplyn (60% CH ₄ , 38% CO ₂ , 2% ost.)
Hustota	(kg/Nm ³)	1,18	1,12	1,21
Hutnost (vzduch = 1)		0,913	0,866	
Spalné teplo	(MJ/Nm ³)	24,7	26,6	
Výhřevnost ¹⁾	(MJ/Nm ³)	22,2	23,9	21,5
Max. rychlost hoření	(m/s)			0,25
Rosný bod	(°C)			60–160
Teor. spotřeba pro spal. • kyslík • vzduch	(m ³ /m ³)	1,24 5,90	1,32 6,27	5,71

¹⁾ Výhřevnost skládkového plynu se může pohybovat v intervalu 18–22 MJ/m³
výhřevnost fermentačně vyrobeného bioplynu se může pohybovat v intervalu 20–24 MJ/m³

Zdroj: *www.energ.cz ; Wellinger, A., Lindberg, A. Biogas upgrading and utilisation. IEA Bioenergy. Task 24: Energy from biological conversion of organic waste. Winterthur, 2000.*

Tab. 3.28: Požadavky švédské technické normy SS 15 54 38 na kvalitu bioplynu určeného pro pohon motorových vozidel

Parametr	Rozměr	Bioplyn typ A	Bioplyn typ B
Wobbého číslo ¹⁾ , min	(MJ/m ³)	44,7	43,9
Wobbého číslo ¹⁾ , max	(MJ/m ³)	46,8	47,3
Obsah metanu	(% obj.)	97 ± 1	97 ± 2
Obsah vody, max	(mg/Nm ³)	32	32
O ₂ , max	(% obj.)	1,0	1,0
CO ₂ + O ₂ + N ₂ , max	(% obj.)	4,0	5,0
Obsah sulfanu, max	(mg/Nm ³)	23	23
Obsah metanolu	obj. %	0	0
Max. velikost částic	(µm)	5	5

3.5.4 Způsoby distribuce bioplynu

Bioplyn po vyčištění na kvalitu odpovídající kvalitě zemního plynu může být distribuován obvyklým způsobem jako zemní plyn (viz kap. 3.6.8). Surový (nevyčištěný)

bioplyn musí být bezpodmínečně přepravován v separátním potrubních systémech či tlakových nádobách.

3.5.5 Podmínky pro použití bioplynu v dopravě

Základní podmínkou nutnou pro možnost využití bioplynu k pohonu motorových vozidel je dokonalé odstranění všech nežádoucích složek a příměsí tak, aby bioplyn kvalitou odpovídal kvalitě zemního plynu v distribuční síti. Po odorizaci jsou možnosti jeho použití pak stejné jako možnosti použití zemního plynu (viz kap. 3.6.9). Použití surového či částečně vyčištěného bioplynu je možné pouze ve speciálně seřízených spalovacích motorech kogeneračních jednotek za cenu rapidního zkrácení životnosti motoru v důsledku silného korozivního působení spalin na kovové části motoru. Jediným kritériem rozhodujícím o výhodnosti použití bioplynu je vysoká ziskovost provozu kogenerační jednotky, která pokryje potřebné náklady na generální opravu motoru či koupi motoru nového.

3.6 Zemní plyn

3.6.1 Zásoby zemního plynu

Celkové světové zásoby zemního plynu, odhadované na $5,11 \cdot 10^{14} \text{ m}^3$, mají životnost až 200 let. Zásoby zemního plynu lze členit na prokázané (prověřené), pravděpodobné a potenciální.

Prokázané zásoby zemního plynu, které jsou ekonomicky těžitelné při současné technické úrovni, dosáhly na konci dvacátého století objemu $1,64 \cdot 10^{14} \text{ m}^3$ a vydrží při současné těžbě asi do roku 2060. Zhruba 72 % těchto zásob se nachází na pevnině a 28 % v mořských šelfech (mělčinách). Pro dlouhodobou perspektivu využívání zemního plynu však nejsou důležité údaje pouze o jeho zásobách, ale také o jejich životnosti (tzv. statická životnost je poměr aktuálně uváděných zásob k aktuální těžbě vyjádřený v letech).

Pravděpodobné zásoby (dosahují $3,47 \cdot 10^{14} \text{ m}^3$) jsou zásoby objevené na ložiscích, vykazujících velmi vysokou pravděpodobnost, že budou vytěžitelné za ekonomických a technických podmínek podobných těm, které jsou u prověřených zásob. Ložiska nejsou dosud technicky vybavena. Přesun objemu zásob z této do první kategorie v důsledku pokračujícího osvojování ložisek je důvodem stále se zvyšujícího objemu prokazatelných zásob zemního plynu a jejich životnosti. Pro Evropu i Českou republiku je příznivé geografické rozdělení obou kategorií zásob.

Potenciální zásoby jsou tzv. nekonvenční zdroje. Mezi tyto zdroje patří především hydráty metanu, což je pevná substance podobná sněhu, tvořená 20 % metanu s některými

vyššími uhlovodíky (etan, propan) a 80 % vody za vysokých tlaků a nízkých teplot. Hydráty se nacházejí v zemské kůře pod dnem oceánů. Tyto velmi významné zásoby jsou již dlouho známy, problémem je však jejich těžba. Jednou z možností, jejíž výzkum intenzivně probíhá, je tepelný rozklad hydrátů a jejich odtlakování. Moderní metody geologického průzkumu umožňují stále zpřesňovat odhady těchto zásob. V současné době se předpokládá, že zásoby zemního plynu v podobě hydrátů činí cca $2,1 \cdot 10^{16}$ m³, přičemž jejich zásoby jenom na severní polokouli jsou několikanásobně vyšší než v současné době těžitelné zásoby zemního plynu v ropných ložiscích na celém světě. Dalším zdrojem metanu je tzv. Coal Bed Methan (CBM), což je metan, jehož původ je spojován se vznikem černouhelných slojí. Plyn je absorbován v uhelných slojích a je vázán v mikroporézní struktuře uhelné hmoty. Efektivnost získání plynu je odvislá od stupně prouhelnění uhelné hmoty a její dostatečné propustnosti. Těžba CBM je ve většině uhelných pánví světa na úrovni průzkumu a prvotních projektů. Průzkumné práce probíhají i v ČR v severomoravském regionu (důlní a povrchová degazace), kde bylo zjištěno, že uhelná hmota váže až 12,5 m³/t uhlí a ekonomicky zajímavé zásoby se pohybují v rozsahu $0,7-3,7 \cdot 10^{11}$ m³ plynu.

3.6.2 Dálková přeprava zemního plynu

Dálková přeprava je díky vzdálenostem, na které se dnes zemní plyn přepravuje, nejnáročnějším článkem řetězce cesty zemního plynu od ložiska k zákazníkovi. Upravený zemní plyn je možné přepravovat potrubím nebo ve zkapalněném stavu tankery.

Přeprava potrubím. Evropa je dnes protkána hustou sítí dálkových plynovodů. Provozní tlaky v nejnovějších potrubních systémech dosahují až 10 MPa a průměry plynovodů často přesahují jeden metr (např. v ČR je provozováno téměř 400 km o průměru 1400 mm). Plynovody jsou vedeny nejen po souši, mohou být také položeny na mořském dně. Tímto způsobem se např. do Evropy dopravuje zemní plyn z nalezišť v Severním moři nebo Africe.

Přeprava tankery je využívána pro přepravu přes moře na velké vzdálenosti. Např. do Evropy je takto dodáván stlačený zemní plyn (CNG, PNG) a zkapalněný zemní plyn (LNG) z Alžírsko, Nigérie nebo Austrálie. Zemní plyn se na pobřeží stlačí nebo zkapalní (zkapalněním zmenší zemní plyn svůj objem cca 600x) a přečerpá do tankeru. V cílovém terminálu se přečerpá do zásobníků, postupně se odpařuje a dodává do plynovodních systémů.

3.6.3 Zásobování Evropy zemním plynem

Z pohledu zásobování Evropy jsou vedle zásob na území Ruska důležité zásoby v kontinentálním šelfu Severního moře. Zde se nachází cca 80 % evropských zásob zemního plynu

(kromě ložisek na území bývalého Sovětského svazu). Z těchto ložisek byla zahájena těžba v šedesátých letech minulého století a v současné době je zde těženo cca $2 \cdot 10^{11}$ m³ zemního plynu ročně.

Rusko. Zemní plyn je těžen v západosibiřských oblastech Ruska (nejznámější naleziště jsou v Urengojské a Jamburské oblasti) a do Evropy proudí plynovody přes území Polska a Slovenské a České republiky. V České republice je zemní plyn z Ruska označován jako tranzitní zemní plyn. Podle složení patří tranzitní zemní plyn mezi plyny typu H (s vyšším spalným teplem).

Norsko. Zemní plyn těžený v norském sektoru Severního moře proudí na pevninu soustavou podmořských plynovodů, které vedou na území Německa. To je také největším odběratelem norského plynu. Tento plyn patří mezi plyny typu H a na rozdíl od ruského zemního plynu má větší podíl vyšších uhlovodíků a tím i vyšší spalné teplo.

Alžírsko je největším producentem zemního plynu na africkém kontinentu. Do Evropy se zemní plyn dodává buď systémem podzemních plynovodů do Španělska a Itálie nebo ve zkapalněné formě zejména do Španělska, Francie a Itálie. Zemní plyn dodávaný z Alžírsku patří také mezi plyny typu H.

Holandsko je nejvýznamnějším západoevropským dodavatelem zemního plynu. Plyn z ložiska Groningen patří mezi plyny typu L (s nižším spalným teplem).

Pro vývoj zásobování Evropy byla významná první polovina sedmdesátých let minulého století, kdy byla zahájena výstavba dálkových plynovodů z tehdejšího Sovětského svazu do zemí západní Evropy. Přes území Československa tak začal proudit ruský zemní plyn nejprve do Rakouska (v roce 1972) a následně i do SRN (v roce 1973). V současné době jsou uzavřeny tranzitní kontrakty mezi RWE Transgas a společnostmi Gazexport, VNG a Wintershall na jednotlivá období do roku 2008, 2013, 2016, 2020 a 2021.

3.6.4 Zásobování České republiky zemním plynem

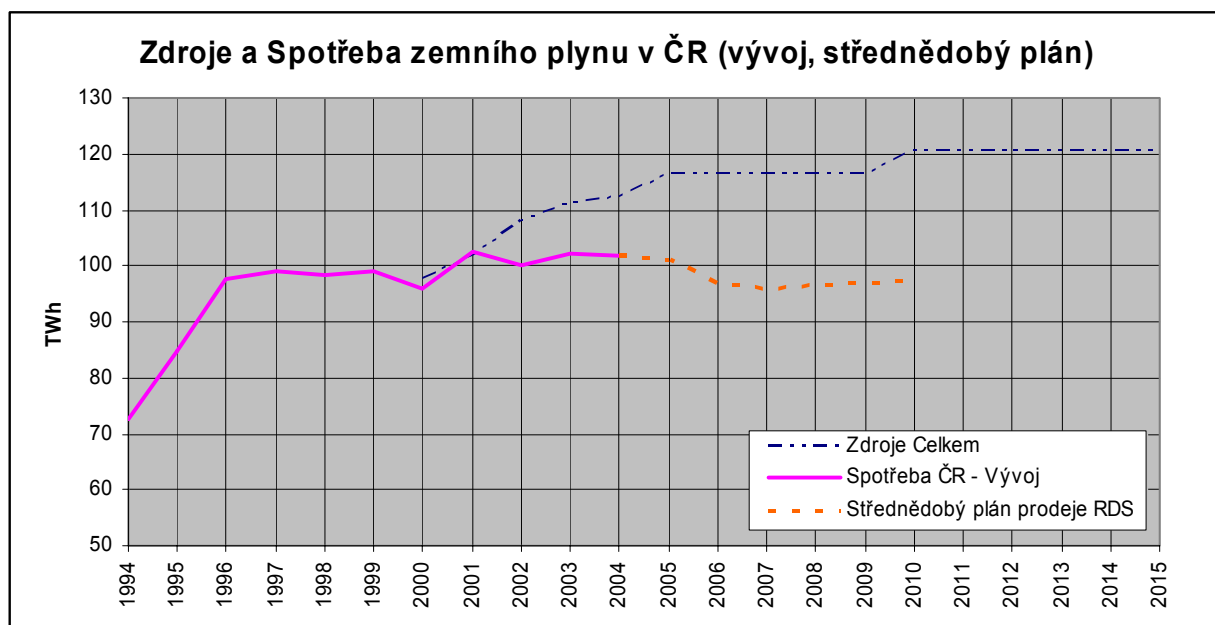
Česká republika nemá žádná významná ložiska zemního plynu. Těžba na jižní Moravě (MND, a.s., Hodonín) se pohybuje pod 100 mil m³ plynu ročně a podílí se tak na celkové spotřebě zhruba jedním procentem. Vytěžený plyn patří mezi plyny typu H a je spotřebován zcela odběrateli Jihomoravské plynárenské, a.s. Těžba probíhá také na území severní Moravy (DPB Paskov). Plyn získávaný při důlní degazaci je spotřebován zcela odběrateli Severomoravské plynárenské, a. s. Plyn získávaný povrchovou degazací, který by vzhledem k

chemickému složení bylo možné využít i v tranzitní soustavě, je také spotřebováván regionálně. Jeho množství se dnes pohybuje v jednotkách milionů m³ ročně.

Hlavními dodavateli zemního plynu do České republiky jsou Rusko a Norsko. Zemní plyn je nakupován na základě dlouhodobých dovozních kontraktů uzavřených ve druhé polovině minulého desetiletí se společností Gazexport a s 6 norskými producenty: Statoil, Norsk Hydro, TotalFinaElf, Mobil Exploration Norway, Norske Conoco a Norsk Agip.

Dodávky zemního plynu z Ruska proudí na naše území přes Slovensko a na naše území vstupují přes předávací stanici Lanžhot. Naproti tomu dodávky norského zemního plynu mohou vstupovat na naše území přes předávací stanici Hora Sv. Kateřiny. V současné době je složení zemních plynů dodávaných od obou hlavních dodavatelů prakticky shodné (i s ohledem na možnost výměny realizovaných dodávek v rámci tranzitních systémů). Garance dodávek vyplývá z dlouhodobého charakteru jednotlivých dovozních kontraktů.

Z následujícího obrázku 3.16 je zřejmý průběh a zajištění zdrojů dováženého plynu do budoucna a dále také vývoj spotřeby zemního plynu v ČR v letech 1994–2004. Strmý nárůst spotřeby v letech 1994–1996 souvisel s dokončením záměny svítiplynu za tranzitní zemní plyn a následným poměrně masivním investičním rozvojem plynofikací na úrovni obcí a měst po vyčlenění regionálních distributorů v roce 1994.



Obr. 3.16: Zdroje a spotřeba zemního plynu v České republice, vývoj, střednědobý plán

(Pozn.: pro přepočítání historických dat objemů zemního plynu v kubických metrech na energetické jednotky byl použit koeficient (ekvivalent spalného tepla) 1 m³ = 10,492 kWh)

Roční spotřeba zemního plynu v ČR se v posledních letech stabilizovala okolo hranice $9,5 \cdot 10^9 \text{ m}^3$. Dlouhodobě se zvyšuje využití zemního plynu pro otop, čímž se tak zvětšuje rozdíl mezi letní a zimní spotřebou, kdy hodnota poměru zimního maxima a letního minima se pro denní odběry blíží hodnotě 8, což představuje jednu z nejvyšších hodnot v Evropě. Vzhledem k tomuto charakteru spotřeby je nutné pokrývat špičkové potřeby denní i hodinové. Z důvodů nerovnoměrnosti rozložení roční spotřeby je pro ČR nutností využívání podzemních zásobníků plynu pro uskladnění nadbytků plynu v letním období a těžbu plynu do sítě v období zimní zvýšené spotřeby. Využívaná uskladňovací kapacita se pohybuje okolo jedné čtvrtiny celkové roční spotřeby zemního plynu. Tento poměr je ve srovnání s Evropou nadprůměrný. Podzemní uskladňování zemního plynu současně přispívá k zajištění vyšší bezpečnosti zásobování příslušných regionů na území ČR, kdy doba možnosti krytí celkové spotřeby zemního plynu v případě přerušení dodávek neklesá v zimním období pod 15 dní.

Současné dodávky zemního plynu do ČR jsou kryty převážně dovozem tranzitního zemního plynu z Ruska a z menší části dovozem zemního plynu ze SRN, odkud je na základě kontraktu s Norskem dodáván zemní plyn, který má identické vlastnosti s tranzitním zemním plynem. Tranzitní zemní plyn má dlouhodobě stálé složení.

3.6.5 Zkapalněný zemní plyn

Zemní plyn lze také využívat ve zkapalněné formě LNG (Liquefied Natural Gas), zejména pro přepravu z míst nalezišť na místa spotřeby a rovněž v dopravě.

3.6.5.1 Zkapalňování, uskladňování, přeprava a distribuce LNG

Přestože zkapalňování, uskladňování i zpětné odpařování zemního plynu představují náročné technologické procesy, patří dnes k běžnému stavu techniky. Doprava zkapalněného zemního plynu prostřednictvím námořní přepravy z rozvojových zemí s bohatými zdroji zemního plynu do průmyslových zemích s vysokým podílem spotřeby zemního plynu je provozována ve větším měřítku od roku 1960.

Surový zemní plyn se po vyčištění od příměsí a nečistot zkapalňuje v soustavě výměníků, které tvoří zkapalňovací kolonu. Plyn se postupně ochlazuje během několika kaskádových chladicích cyklů, až dojde k jeho úplnému zkapalnění. Jednotky pro zkapalňování zemního plynu mají obrovskou spotřebu energie. Po zkapalnění je LNG uskladňován ve velkých kryogenických zásobnících. Na velké vzdálenosti se LNG přepravuje po moři prostřednictvím tankerů (obr. 3.17). V podstatě se jedná o plovoucí skladovací rezervoáry LNG uzpůsobené k převážení zemního plynu za nízké teploty (kolem $-160 \text{ }^\circ\text{C}$) při tlaku, který je mírně vyšší nežli je

atmosférický tlak. K pohonu tankerů je jako palivo využíván zemní plyn získávaný z odparu v LNG nádržích. LNG se do pobřežních terminálů přepravuje v lodích s kapacitou převyšující 100 tis. tun.



Obr.3.17: LNG tanker

3.6.5.2 Zkapalněný zemní plyn pro přímé dodávky koncovým spotřebitelům

Přibližně do konce 20. století se v Evropě veškerý zemní plyn z přijímacích terminálů po stlačení vysokotlakými čerpadly odpařoval a dále rozváděl po celém kontinentu pouze potrubím. Počátek 21. století je zlomovým bodem, kdy v Evropě začíná širší využití zkapalněného zemního plynu pro přímé dodávky koncovým spotřebitelům. USA mají v tomto směru již asi dvacetiletý náskok, který však Evropa rychle dohání. Zkapalněný zemní plyn je možno dodávat do míst která nejsou plynofikována potrubní sítí, pomocí silničních cisteren, jako tomu je u benzínu nebo jiných kapalných paliv, případně propanu-butanu. V přijímacích terminálech (obr. 3.18) se v odpařovačích LNG převádí z kapalné fáze opět do plynného stavu, tak, aby mohl být rozváděn běžnými přepravními plynovody.

Na místě se LNG skladuje v takzvaných satelitních stanicích (obr.3.19) v izolovaném zásobníku a odpařuje v odpařovači teplem okolního vzduchu. Tyto systémy jsou v současné době v Evropě používány ve Španělsku, Portugalsku, Velké Británii, Norsku, Polsku a Rusku v počtu asi 150 jednotek.



Obr.3.18: LNG terminál Sines, Portugalsko



Obr.3.19: LNG satelitní stanice, Norsko



Obr.3.20: Přeprava LNG po silnici v autocisterně

Dopravu zkapalněného zemního plynu pro satelitní stanice je možno realizovat několika způsoby. Jedním je rozvoz z pobřežních terminálů po silnici v autocisternách (obr. 3.20) (Španělsko, Portugalsko, Anglie), dále pobřežní plavbou malými tankery (Norsko, Japonsko) nebo v budoucnosti při větších pravidelných dodávkách cisternovými vlaky. Přeprava po silnici je možná i na velké vzdálenosti napříč kontinentem.

Dalším způsobem získání zkapalněného zemního plynu je jeho zkapalnění přímo na místě spotřeby. Využívá se buď místních zdrojů plynu (obr. 3.21) (Norsko, Polsko), nebo se zkapalňuje zemní plyn přímo z potrubí (v Rusku v St. Petersburgu, v Moskvě, na Ukrajině projekt v přípravě). Ve Spojených státech existují již delší dobu místní stanice na zkapalňování zemního plynu z potrubí, hlavně pro účely krytí špiček spotřeby v zimním období.

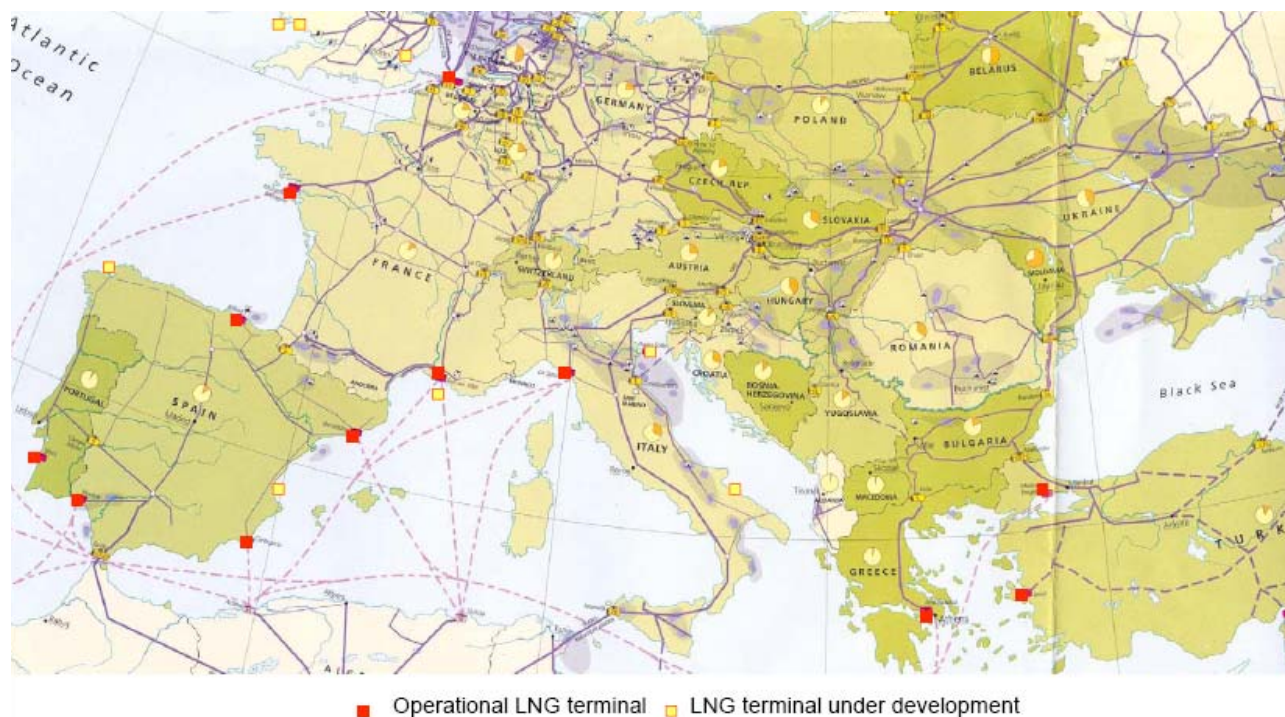


Obr.3.21: Plánovaný systém LNG distribuce v Norsku

3.6.5.3 Zásobování Evropy zkapalněným zemním plynem

V roce 2004 byl LNG ve světě produkován ve 12 zemích, ve kterých bylo v provozu celkem 19 terminálů. Největším vývozce LNG je Katar s kapacitou 9 mil t LNG/rok.

Pro zásobování Evropy jsou nejdůležitější tyto země: Alžírsko, Egypt, Katar, Libye, Malajsie, Nigérie, Oman, Trinidad a Tobago. V roce 2004 bylo v Evropě v provozu 11 terminálů pro import LNG (obr. 3.22.), do konce roku 2010 by mělo být zprovozněno dalších 7 terminálů. Současná kapacita evropských terminálů LNG je téměř $6,3 \cdot 10^{10}$ m³/rok. V roce 2010 díky rozšíření kapacit stávajících zásobníků a vybudování nových terminálů by evropské terminály měly být schopné zajistit dodávku $1,7 \cdot 10^{11}$ m³/rok. V současnosti je největší počet terminálů LNG ve Španělsku, kde jsou v provozu 4 terminály a další 2 by měly být uvedeny do provozu do roku 2010. Španělsko také zaujímá podílem 36 % LNG na celkové spotřebě zemního plynu 1.místo v Evropě, následuje Portugalsko s 20 %, Turecko 12 %, Řecko 12 % a Belgie 10 %.



Obr. 3.22: Evropské LNG terminály (stav v roce 2005)

3.6.5.4 Zásobování České republiky zkapalněným zemním plynem

V podmínkách České republiky má LNG velkou nevýhodu v tom, že u nás není k dispozici zdroj tohoto paliva. I nejbližší velké evropské terminály LNG (Zeebrugge v Belgii, Montoir de Bretagne, Fos-sur-Mer ve Francii, La Spezia v Itálii) jsou od hranic České republiky poměrně vzdáleny. Doprava LNG do ČR z těchto terminálů by byla velmi nákladná. Co se týče

nově budovaných terminálů do roku 2010 (obr. 3.23), jako nejbližší přicházejí do úvahy Wilhelmshaven v Německu, Gdaňsk v Polsku nebo Muggia a Terst v Itálii.



Obr.3.23: Plánované evropské LNG terminály (do roku 2010)

Možný je dovoz LNG v omezeném množství z Polska z nově vybudované zkapalňovací stanice Odolanow (kapacita 50 tun LNG/den). V současnosti se jedná o nejbližší zdroj LNG pro Českou republiku a potenciální zdroj LNG pro případné české pilotní LNG projekty. V Polsku je nyní budována další zkapalňovací stanice o kapacitě 100 tun LNG /den.

Alternativní možností je vybudování zkapalňovací stanice na území ČR a zkapalňování neodorizovaného plynu z tranzitního plynovodu nebo z vysokotlakého potrubí. To by však vzhledem k vysokým nákladům na tuto stanici vyžadovalo, aby v ČR byl dostatečný počet vozidel na LNG (využití LNG pro vytápění jako např. v Norsku vzhledem k vybudované infrastruktuře plynovodů nemá význam). Problém využívání LNG v podmínkách ČR je tedy nutné nejprve pečlivě analyzovat ze všech hledisek (dostupnost paliva v dlouhodobé perspektivě, ekonomické aspekty, technické aspekty atd.) a teprve pak případně přijmout opatření k podpoře rozvoje jeho využívání.

3.6.6 Fyzikálně chemické vlastnosti zemního plynu

Z chemického hlediska je zemní plyn směs plyných uhlovodíků s proměnnou příměsí neuhlovodíkových plynů. Jeho charakteristickým znakem je vysoký obsah metanu CH₄. Zemní

plyny typu H, které jsou využívány ve většině evropských zemí včetně České republiky, obsahují zpravidla více než 90 % obj. metanu a méně než 5 % obj. nehořlavých látek. Zemní plyn je hořlavý, výbušný plyn, bez barvy, bez zápachu a bez chuti. Je nejedovatý, má zanedbatelné toxické vlastnosti. Je lehčí než vzduch.

Zemní plyn H (high – vysoký energetický obsah) je plyn, jehož spalné teplo H^0_s (0°C, 101 325 Pa) leží v rozmezí 40 až 46 MJ.m⁻³ (11,1 až 12,8 kWh.m⁻³). Podíl nehořlavých složek (N₂ + CO₂) je nižší než 5 % obj.

Zemní plyn L (low – nízký energetický obsah) je plyn, jehož spalné teplo H^0_s (0°C, 101 325 Pa) leží v rozmezí 33 až 38 MJ.m⁻³ (9,15 až 10,5 kWh.m⁻³). Podíl nehořlavých složek je obvykle vyšší než 10 % obj.

Složení, spalná tepla a výhřevnosti, zápalná teplota a meze zápalnosti zemního plynu z různých lokalit jsou uvedeny v tab. 3.29 až 3.34. V tab. 3.35 jsou pak uvedeny fyzikálně-chemické vlastnosti zemního plynu distribuovaného v České republice.

Tab. 3.29: Složení vybraných zemních plynů (% obj.) používaných v zemích EU a zemního plynu těženého v ČR (jižní Morava)

Složky zemního plynu	Tranzitní	Norský (Ekofisk)	Alžírský (Hassi R Mel)	Jihomoravský	Holandský (Groningen)
Metan CH ₄	98,39	85,80	86,90	97,70	81,31
Etan C ₂ H ₆	0,44	8,49	9,0	1,20	2,85
Propan C ₃ H ₈	0,16	2,30	2,60	0,50	0,37
Butan C ₄ H ₁₀	0,07	0,70	1,20	-	0,14
Pentan C ₅ H ₁₂	0,03	0,25	-	-	0,09
Dusík N ₂	0,84	0,96	0,30	0,60	14,35
Oxid uhličitý CO ₂	0,07	1,50	-	-	0,89

Tab. 3.30: Hodnoty spalných tepel a výhřevnosti hlavních složek zemního plynu

Složka zemního plynu	Spalné teplo H^0_{si}		Výhřevnost H^0_{ii}	
	[kJ.m ⁻³]	[kWh.m ⁻³]	[kJ.m ⁻³]	[kWh.m ⁻³]
Metan CH ₄	38 819	11,058	35 883	9,965
Etan C ₂ H ₆	70 293	19,520	64 345	17,869
Propan C ₃ H ₈	101 242	28,115	93 215	25,886
n - Butan C ₄ H ₁₀	134 061	37,229	123 810	34,382
Pentan C ₅ H ₁₂	169 190	46,984	156 560	43,477

Tab. 3.31: Hodnoty spalných tepel H_s tranzitního, norského, alžírského a holandského zemního plynu při 0°C a 15°C, 101 325 Pa

Zemní plyn	H_s^0		H_s^{15}	
	[kJ.m ⁻³]	[kWh.m ⁻³]	[kJ.m ⁻³]	[kWh.m ⁻³]
Tranzitní	39 794	11,054	37 724	10,478
Norský	43 823	12,173	41 542	11,539
Alžírský	45 169	12,547	42 818	11,894
Holandský	35 094	9,748	33 267	9,241

Tab. 3.32: Hodnoty výhřevností H_i tranzitního, norského, alžírského a holandského zemního plynu při 0°C a 15°C, 101 325 Pa

Zemní plyn	H_i^0		H_i^{15}	
	[kJ.m ⁻³]	[kWh.m ⁻³]	[kJ.m ⁻³]	[kWh.m ⁻³]
Tranzitní	35 870	9,964	34 003	9,445
Norský	39 653	11,015	37 589	10,441
Alžírský	40 840	11,344	38 714	10,754
Holandský	31 669	8,797	30 020	8,339

Tab. 3.33: Hodnoty mezí zápalnosti tranzitního, norského, alžírského a holandského zemního plynu v závislosti na teplotě, při 101 325 Pa

Zemní plyn	Dolní (L_D) a horní (L_H) meze zápalnosti [% obj.]							
	0 °C		20 °C		50 °C		100 °C	
	L_D	L_H	L_D	L_H	L_D	L_H	L_D	L_H
Tranzitní	5,3	13,3	5,2	13,5	4,9	13,4	4,7	13,6
Norský	4,9	13,0	4,7	13,1	4,6	13,1	4,4	13,3
Alžírský	4,7	12,8	4,6	12,9	4,4	12,9	4,2	13,1
Holandský	5,7	13,2	5,6	13,3	5,4	13,3	5,1	13,5
Zemní plyn	Dolní (L_D) a horní (L_H) meze zápalnosti [% obj.]							
	150 °C		200 °C		250 °C		300 °C	
	L_D	L_H	L_D	L_H	L_D	L_H	L_D	L_H
Tranzitní	4,4	13,9	4,2	14,5	3,9	15,1	3,7	15,7
Norský	4,1	13,6	3,9	14,2	3,6	14,8	3,4	15,3
Alžírský	3,9	13,5	3,7	14,0	3,5	14,6	3,3	15,1
Holandský	4,8	13,9	4,6	14,5	4,2	15,1	4,0	15,7

Tab. 3.34: Přibližné hodnoty zápalných teplot tranzitního, norského, alžírského a holandského zemního plynu ve směsi se vzduchem pro $\lambda = 1$ a tlak 101 325 Pa

Zemní plyn	Zápalná teplota t_z [°C]
Tranzitní	600
Norský	590
Alžírský	580
Holandský	630

Tab. 3.35: Vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti zemního plynu distribuovaného v ČR

Parametr	Rozměr	Hodnota
CH ₄	%	97,99
Vyšší uhlovodíky	%	1,07
CO ₂	%	0,11
N ₂	%	0,83
Celková síra	mg/m ³	0,20
Výhřevnost	MJ/m ³	34,091
Spalné teplo	MJ/m ³ kWh/m ³	37,852 10,514
Hustota	kg/m ³	0,694
Relativní hutnota	-	0,568
Spalovací rychlost, max	cm/s	34
Wobbeho číslo	MJ/m ³	53,6
Meze výbušnosti	%	4,4–15
Bod vzplanutí	°C	152
Bod hoření	°C	650
Teplota vznícení	°C	537–580
Bod tuhnutí	°C	pod -182
Teplota varu	°C	-162
Stechiometrický objem vzduchu ke spalování	m ³	9,51
Stechiometrický objem vlhkých spalin	m ³ /m ³	10,51
Teoretické složení spalin	%	9,53 CO ₂ 18,95 H ₂ O 71,52 N ₂
Max. % CO ₂ v suchých spalinách	%	11,75
Adiabatická spalovací teplota	°C	2 055
Oktanové číslo	-	130

Pozn. Uvedené hodnoty jsou vztaženy na normální podmínky, tlak 101.325 kPa, teplota 15 °C a relativní vlhkost = 0. Hodnoty reálně distribuovaného zemního plynu jsou průměrem dodávek RWE Transgas za I.-III.Q/2005.

3.6.6.1 Fyzikálně chemické vlastnosti zkapalněného zemního plynu - LNG

Zkapalněný zemní plyn je takřka čistý metan, který je zchlazen na $-162\text{ }^{\circ}\text{C}$ při atmosférickém tlaku. Jedná se o namodralou, bezbarvou kapalinu bez zápachu, nekorozivní a netoxickou. Zkapalněný zemní plyn zaujímá zhruba 600 x menší objem než plynný zemní plyn. Hmotnost LNG je oproti vodě méně než poloviční, hustota LNG je $0,4\text{--}0,42\text{ kg/m}^3$. 1 kg LNG má výhřevnost 54,8 MJ, 1 litr LNG pak 22,2 MJ.

3.6.7 Jakostní standardy zemního plynu

Požadovaná jakost je splněna, odpovídá-li stlačený zemní plyn CNG české technické normě ČSN 38 6110 platné od 1.1.1992. Norma platí pro dodávky zemního plynu naftového do rozvodné soustavy a pro dodávky odběratelům ze sítě. Zemní plyn podle této normy obsahuje (% obj.): min. 85 % metanu, může obsahovat až kolem 5 % etanu a 7 % propanu a vyšších uhlovodíků, až 7 % inertních látek a pouze setiny procenta kyslíku. Pokud jde o siričné sloučeniny, norma stanoví max. $7\text{ mg H}_2\text{S/m}^3$ a max. 100 mg/m^3 celkové síry. Zemní plyn dodávaný do sítě musí být zbaven mechanických a kapalných nečistot. Objemová výhřevnost by měla být minimálně $35,7\text{ MJ/m}^3$, rosný bod při tlaku 4 MPa max. $-7\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zemní plyn podle této normy má dále zápalnou teplotu $540\text{ }^{\circ}\text{C}$ a dolní mez výbušnosti 5 % obj. a horní mez výbušnosti 15 % obj. V tab. 3.36 je uvedeno typické složení ruského zemního plynu z předávacích stanic Kapušany a Ruská.

Tab. 3.36: Kvalitativní parametry zemního plynu požadované normou ČSN 38 6110 ve srovnání s parametry tranzitního zemního plynu

Parametr		ČSN 38 6110	Tranzitní zemní plyn
Výhřevnost (MJ/m^3)	min.	35,7	35,9
Složení (% obj.)			
- metan	min.	85	98
- etan	max.	5	1
- propan a vyšší CH	max.	7	< 1
- kyslík	max.	0,02	---
- inerty	max.	7	1 – 2
Obsah sulfanu (g/m^3)	max.	7	---
Obsah celkové síry (mg/m^3)	max.	100	0,2

3.6.8 Způsoby distribuce zemního plynu

3.6.8.1 Přeprava zemního plynu

V současné době se ve světě asi 80 % zemního plynu přepravuje plynovody, zbytek tankery jako zkapalněný plyn. Od zdrojů je zemní plyn přepravován dálkovými a tranzitními plynovody. Evropská soustava těchto plynovodů měří více než půl milionu kilometrů. Pro potřeby České republiky se zemní plyn dopravuje především tranzitním plynovodem z Ruska (cca 75 %), zbytek je dopravován z Norska. Z tranzitního plynovodu se zemní plyn přepravuje systémem dálkových (velmi vysokotlakých, vysokotlakých) a distribučních (středotlakých, nízkotlakých) plynovodů distribučních společností ke spotřebitelům. Plynovody podle maximálního provozního přetlaku rozlišujeme na:

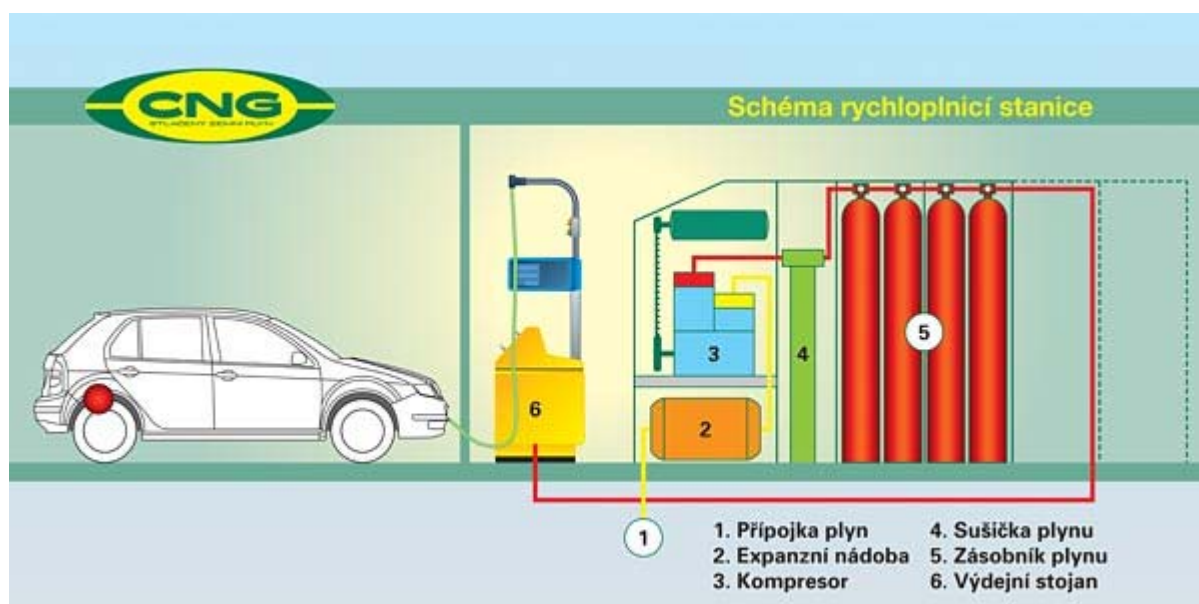
- nízkotlaké (do 5 kPa),
- středotlaké (do 400 kPa),
- vysokotlaké (do 4 MPa),
- velmi vysokotlaké (nad 4 MPa).

3.6.8.2 CNG stanice

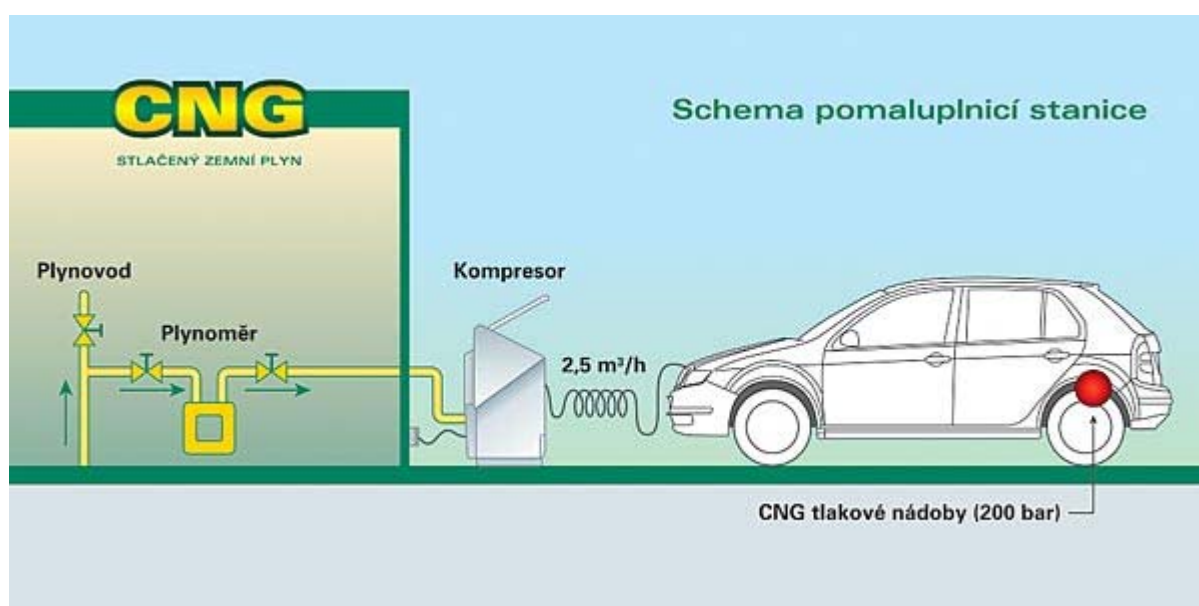
Zemní plyn z plynovodní sítě se v plnicích stanicích zemního plynu pomocí kompresoru stlačuje na tlak 20–30 MPa. Stlačený zemní plyn CNG (Compressed Natural Gas) je skladován v tlakových zásobnících, vzájemně propojených. Vlastní plnění je přepouštění stlačeného zemního plynu z tlakových zásobníků prostřednictvím výdejního stojanu do tlakové nádoby (nádoby) ve vozidle. Plnicí konektor hadice výdejního stojanu se připojí pomocí rychloupínacího systému na plnicí ventil vozidla. Podle způsobu plnění jsou používány dva typy stanic a to pro rychlé obr. 3.24) a pomalé plnění (obr. 3.25).

Stanice pro rychlé plnění. Princip plnění je popsán výše. Doba plnění je srovnatelná s čerpáním kapalných pohonných hmot (3–5 minut).

Stanice pro pomalé plnění. Plnění se provádí přímo pomocí malého kompresoru bez tlakových zásobníků. Plnění trvá 5–8 hodin. Tento typ stanic je vhodný pro rodinné domky a menší firmy.



Obr.3.24: Schéma stanice pro rychlé plnění CNG

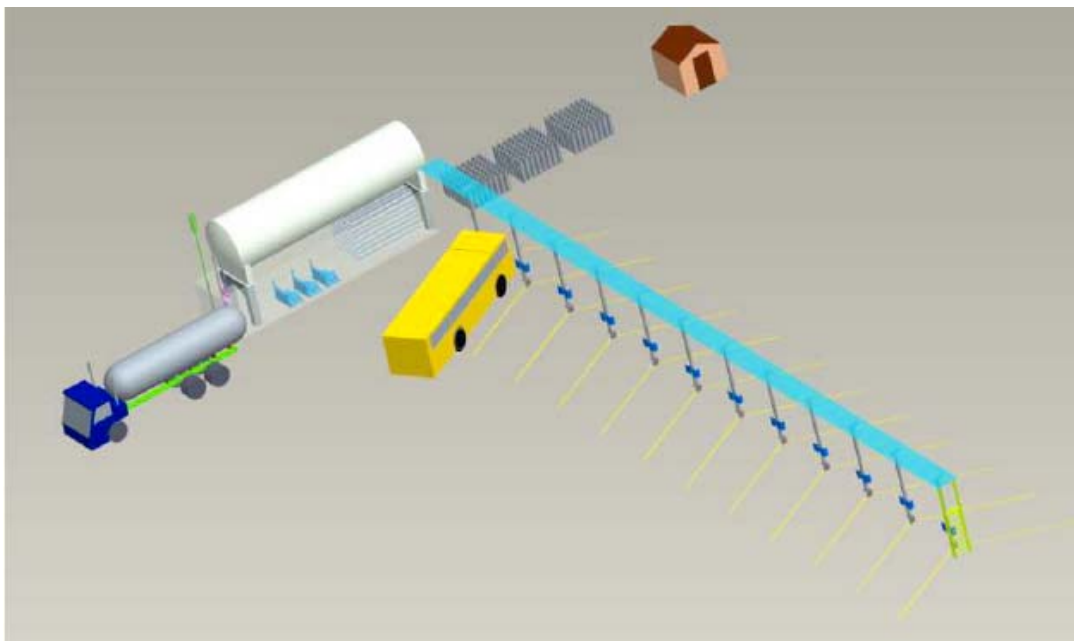


Obr.3.25: Schéma stanice pro pomalé plnění CNG

3.6.8.3 LCNG stanice

Princip LCNG stanice (obr. 3.26) je takový, že dovezený LNG je stlačen vysokotlakým čerpadlem na požadovaný tlak, poté je veden přes odpařovač, kde dochází ke zplynění přívodem tepla z atmosférického vzduchu. Stlačený zemní plyn je uskladňován v tlakových zásobnících CNG a plněn prostřednictvím výdejního stojanu do vozidel.

Výhodou LCNG stanic je jejich nezávislost na plynovodech a tím možnost umístění stanice na nejvýhodnějším místě z hlediska potřeb dopravy. Další výhody oproti CNG stanicím jsou nižší cena stanic a nižší energetické požadavky.



Obr.3.26: Schéma LCNG stanice (Bergen, Norsko)

3.6.8.4 LNG stanice

U LNG stanice (obr. 3.27) probíhá plnění vozidel, určených přímo pro zkapalněný zemní plyn. LNG stanice mohou být stabilní, mobilní nebo přemístitelné. Stabilní plnicí stanice LNG jsou jednoduché konstrukce a skládají se z následujících základních komponent: LNG zásobníku, odstředivého ponorného jednostupňového čerpadla, odpařovače, řídicího a bezpečnostního systému a výdejního stojanu s průtokoměrem. LNG je na stanici dopravován silničními cisternami. Na stanici je LNG z cisterny přepouštěn do zásobníku. V ní je LNG uskladněn při tlaku 0,1 MPa, což odpovídá teplotě $-162\text{ }^{\circ}\text{C}$. Investiční i provozní náklady LNG stanice jsou nižší oproti CNG stanicím stejné kapacity.

Hlavní předností LNG plnicích stanic je, že mohou být umístěny kdekoli, protože nejsou závislé na dodávkách zemního plynu potrubím. Dalšími výhodami LNG stanic ve srovnání s CNG stanicemi je jejich menší počet pro dosažení potřebné infrastruktury (díky většímu dojezdu vozidel na LNG) a kratší doba plnění. Nevýhody LNG stanic vyplývají z používání nízkoteplotních technologií – čerpání, skladování LNG, plnění vozidel.



Obr.3.27: LNG stanice (Barcelona, Španělsko)

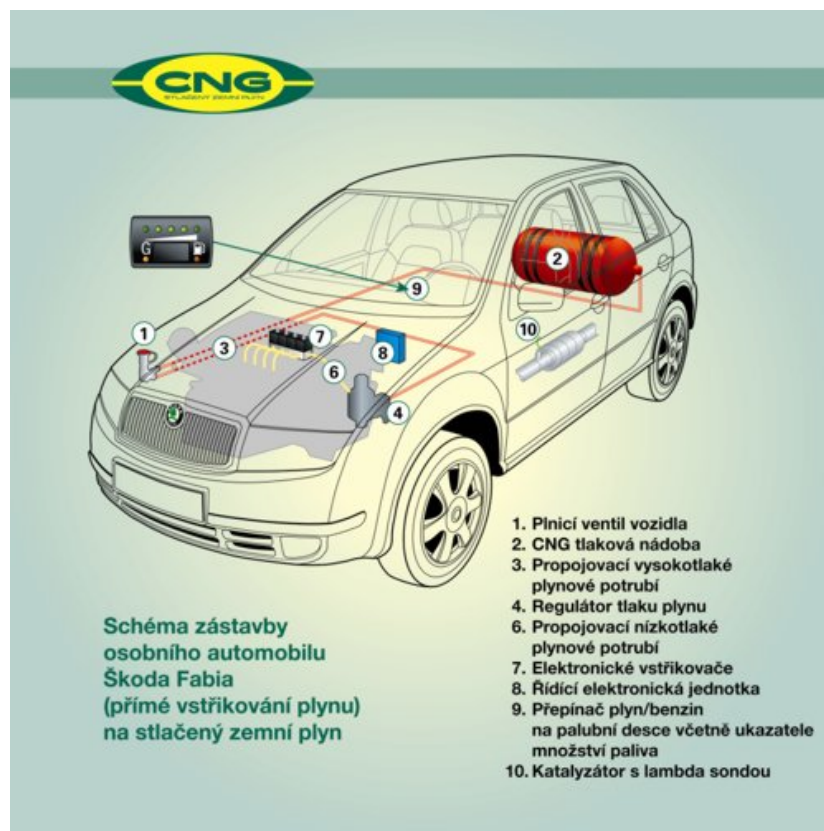
3.6.9 Podmínky pro použití zemního plynu ve vozidlech

Zemní plyn může být užíván jako motorové palivo v klasických benzinových i vznětových motorech. Palivo ve vozidle je uskladněno v zásobnících, konstruovaných buď pro stlačený zemní plyn na vysoký tlak (CNG), nebo pro zkapalněný zemní plyn (LNG). Kromě speciálních zásobníků je dále zapotřebí vstřikovací systém plynu. Kromě možnosti přestavovat existující vozidla jsou na trhu již vozidla s malo- a velkoobjemovými motory speciálně vyráběná s pohonem na zemní plyn.

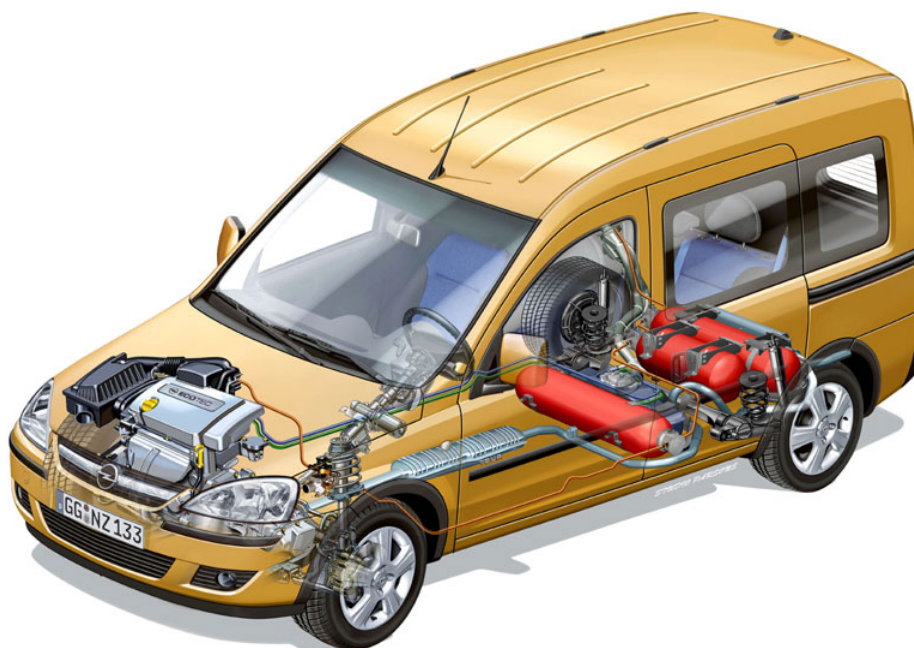
3.6.9.1 Technologie CNG ve vozidlech

Tlakové (20 MPa) plnění vozidel používajících CNG (obr. 3.28 a 3.29) u CNG plnicích stanic se provádí prostřednictvím plnicího ventilu. Palivovou nádrží CNG je plynová tlaková nádoba, většinou ocelová, ale stále více se prosazují i vylehčené nádoby kompozitní. U osobních automobilů bývá tlaková nádoba většinou umístěna v zavazadlovém prostoru vozidla, u autobusů pak v zavazadlovém prostoru nebo na střeše u nízkopodlažních autobusů. Při jízdě se CNG prostřednictvím vysokotlakého plynového potrubí dostává do vysokotlakého regulátoru, kde dochází k redukci tlaku plynu na potřebný provozní tlak. Krokový motorek na základě signálů z řídicí jednotky průběžně upravuje množství plynu do směšovače v optimálním režimu výkonu, spotřeby paliva a množství emisí. Ve směšovači dochází ke smísení paliva – zemního plynu se vzduchem a vytvoření zápalné plyné směsi. Směšovač má stejnou funkci jako karburátor či vstřikování při použití benzínu. Elektronická část plynové zástavby – řídicí jednotka a emulátor (přerušovač vstřiku) slouží k správnému provozu vozidla na zemní plyn, přerušuje vstřikování

benzín a řídí dávkování plynu. U přístrojové desky je umístěn ukazatel množství plynu, u dvoupalivových vozidel včetně přepínače plyn-benzín.



Obr.3.28: Schéma zástavby přestavovaného osobního automobilu na zemní plyn



Obr.3.29: Schéma zástavby sériově vyráběného osobního automobilu na zemní plyn

Plynová soustava CNG vozidla má následující základní komponenty:

1. Plnicí ventil

Slouží k plnění tlakové nádoby vozidla zemním plynem na CNG plnicích stanicích. Plnicí ventil může být umístěn v motorovém prostoru (většinou u přestavovaných automobilů), u čerpacího otvoru klasických paliv nebo samostatně. V praxi jsou používány 2 typy plnění – tzv. „italský“ systém používaný hlavně v Itálii a systém NGV 1 (Natural Gas Vehicle) pro ostatní evropské země.

2. Tlakové nádoby + multiventil

Palivová nádrž zemního plynu má zpravidla objem 70–100 l, je osazena armaturami pro bezpečný a spolehlivý provoz – multiventilem. Ten má jak funkce provozní – uzavírá tlakovou nádobu při vypnutém zapalování, řídí odebírání plynu z nádoby, tak bezpečnostní – v případě poruchy potrubí (poklesu tlaku) automaticky přeruší průtok plynu, vypustí plyn při daném přetlaku, tepelná pojistka odpustí zemní plyn z nádoby v případě požáru. Tlakové nádoby jsou většinou ocelové, na trh však stále více začínají pronikat odlehčené tlakové nádoby z lehkých hliníkových nebo kompozitních materiálů, stejně pevných jako ocel, ale vážících až 3 x méně. U přestavovaných osobních automobilů bývají CNG tlakové nádoby většinou umístěny v zavazadlovém prostoru vozidla, u sériově vyráběných automobilů pod vozidlem nebo v jiných vhodných prostorech. U autobusů jsou zpravidla CNG tlakové nádoby umístěny v zavazadlovém prostoru nebo na střeše (nizkopodlažní autobusy).

3. Propojovací vysokotlaké plynové potrubí

Při plnění přivádí zemní plyn z plnicího ventilu do tlakové nádoby, při plynovém provozu přivádí zemní plyn z tlakové nádoby do regulátoru.

4. Manometr (volitelný)

Ukazuje hodnotu tlaku ve vysokotlaké části plynové zástavby (v tlakové nádobě, propojovacím plynovém potrubí).

5. Regulátor tlaku plynu

Slouží k redukci vysokého tlaku plynu na požadovanou hodnotu. Jeho součástí je rovněž uzavírací ventil. Regulátor je umístěn v motorovém prostoru a je napojen na vnitřní chladicí okruh motoru, z něhož odebírá teplo.

U vozidel s přímým vstřikováním plynu:

6. Elektronické vstřikovače

Zařízení, které řídí vstřikování plynu do sacího potrubí jednotlivých válců. Pracuje sekvenčně, tzn. vstřikuje zemní plyn pro každý válec zvlášť.

7. Palivová lišta

Je součástí vstřikovačů a přivádí zemní plyn od regulátoru tlaku k jednotlivým vstřikovačům.

U vozidel s centrálním směřováním plynu:

6. Krokový motorek

Na základě signálů z řídicí jednotky průběžně upravuje množství plynu do směšovače v optimálním režimu výkonu, spotřeby paliva a množství emisí.

7. Směšovač

Slouží ke smísení paliva – zemního plynu se vzduchem a vytvoření zápalné plynné směsi. Má stejnou funkci jako karburátor či vstřikování při použití benzínu

8. Elektronická řídicí jednotka

Slouží k správnému provozu vozidla na zemní plyn, spolupracuje s benzinovou řídicí jednotkou a řídí dávkování plynu dle jízdních režimů a signálů motoru.

9. Přepínač plyn-benzín včetně ukazatele množství paliva

Je umístěn v zorném poli řidiče u přístrojové desky, u sériových vozidel je její součástí. Přepnutím z benzínu na plyn se přerušuje přívod benzínu, otevírá přívod plynu z regulátoru, zapíná se regulace plynu v závislosti na údajích lambda sondy, uvede se do provozu ukazatel paliva – zemního plynu.

10. Katalyzátor s lambda sondou

Lambda sonda analyzuje složení výfukových plynů, na základě jejich údajů elektronická jednotka řídí dávkování plynu.

3.6.9.2 Technologie LNG ve vozidlech

Nádrže LNG ve vozidlech (obr. 3.30) jsou vybaveny dvouplášťovou nádobou z nerezové oceli o minimální tloušťce 3 mm na vnitřním i vnějším plášti. Mezi oběma plášti je tzv. superizolace, což je navinutá hliníková folie prokládaná sklo–vláknitým papírem a odčerpaná na vysoké vakuum. Nádrž je vybavena armaturami pro plnění, regulaci tlaku, odběr LNG do výměníku tepla, měřením hladiny a tlaku. Nádrže jsou konstruovány na tlak 1,6 MPa. Skutečný provozní tlak se řídí potřebou vstřikovacího zařízení motoru a pohybuje se od 0,3 do 1 MPa. Kromě LNG nádob a odpařovače je technologie LNG obdobná jako u CNG vozidel.



Obr. 3.30: LNG nádrže

3.6.10 Posouzení stlačeného (CNG) a zkapalněného (LNG) zemního plynu v dopravě

V současné době ve světě využívá stlačený zemní plyn více jak 4,5 milionu vozidel, počet vozidel na zkapalněný zemní plyn se pohybuje v řádu tisíců. Proč tomu tak je, když zkapalněný zemní plyn má oproti stlačenému řadu výhod? Nemá zkapalněný zemní plyn do budoucna větší perspektivu? Je nesporným faktem, že v obou případech, jak CNG, tak LNG, se jedná o osvědčené technologie, obě mají své výhody a nevýhody.

3.6.10.1 Výhody a nevýhody použití LNG ve srovnání se CNG

Výhody LNG:

- Větší hustota energie zemního plynu v kapalném stavu oproti stlačenému zemnímu plynu (CNG), což v konečném důsledku znamená zvýšení dojezdu vozidla na srovnatelnou úroveň s klasickými pohonnými hmotami (jedna z hlavních nevýhod CNG). Pro srovnání

1,5 litru LNG energeticky odpovídá 1 litru benzínu, 1,7 litru LNG pak energeticky odpovídá 1 litru nafty.

- Menší objem a hmotnost nádrže pro uskladnění stejného množství plynu. Objem LNG je zhruba 2,5x menší než objem CNG, využívajícího obvyklé tlaky kolem 25 MPa. To znamená, že pro shodný dojezd vozidla může mít nádrž vozidel 2,5 x menší objem a ve vozidle je tedy k dispozici větší užitečný prostor. Zatímco nádrže na LNG jsou konstruovány pro tlak cca 0,8 až 1,6 MPa, musí být tlakové nádrže na CNG konstruovány pro 25 MPa, a jejich vyšší hmotnost snižuje vlastní užitečnou hmotnost vozidla. Hmotnost tlakových nádrží CNG je ve srovnání s nádržemi LNG zhruba 5 x větší pokud jde o nádrže ocelové a zhruba 2x vyšší, pokud se jedná o nádrže z lehkých kompozitních materiálů, které jsou pochopitelně dražší a to i s přihlédnutím k faktu, že naopak nádrže LNG musí být velmi důkladně izolovány.
- Vysoce čisté palivo (téměř 100% metan) vzhledem ke způsobu přípravy LNG,
- Doba plnění LNG je srovnatelná s klasickými palivy, ve srovnání s plněním CNG je kratší.

Nevýhody LNG:

- uchovávání plynu za velmi nízkých teplot,
- samovolný odpar z nádrže při delší odstavce vozidla,
- složitější a nákladnější technologie v porovnání s CNG,
- jiná technologie plnění vozidel a nová rizika při tankování,
- rozvoz LNG (z terminálů nebo zkapalňovacích stanic) zatěžuje silniční dopravu a zvyšuje provozní náklady.

Jestliže z výše uvedeného výčtu převažují výhody použití LNG oproti CNG, je zřejmé, že důvodem malého rozšíření LNG bude zřejmě rozdílná ekonomika přípravy CNG a LNG, a z toho vyplývající cena obou produktů.

3.6.10.2 CNG

Chceme-li vybudovat plnicí stanici na určitý plnicí výkon, je evidentní, že prakticky jedinou hodnotu, kterou můžeme rozumně upravit, abychom omezili kompresní práci (když teplota plynu v plynovodu je během roku prakticky dána teplotou zeminy v hloubce uložení plynovodu) je vstupní tlak plynu do plnicí stanice. Proto je obecně vhodné stavět plnicí stanice v místech, kde je k dispozici co možno nejvyšší tlak v plynovodu. Zde je třeba si ještě uvědomit další souvislosti. Výhoda vyššího vstupního tlaku se projeví (vzhledem k nižšímu kompresnímu

poměru) nižším počtem kompresních stupňů. Vyšší počet stupňů kompresoru, který pochopitelně snižuje celkovou mechanickou účinnost kompresoru, přináší výhodu spočívající v tom, že za každým stupněm komprese lze plyn efektivně ochladit a dostat se tak blíže křivce izotermické komprese, která má nižší nároky na kompresní práci.

3.6.10.3 LNG

Zatímco příprava CNG je relativně jednoduchá, a při již existující husté síti plynovodů v České republice vyžaduje prakticky pouze kompresor, filtraci a sušení, je řetěz LNG složitějším technickým problémem, který zahrnuje přípravu LNG, zkapalňování LNG, dále jeho skladování a dopravu na místa jednotlivých plnicích stanic LNG. Samotnou výrobu LNG je možno realizovat některým z následujících postupů:

- kaskádový postup,
- cyklus se směsným chladivem,
- expanzní cyklus,
- další kombinované postupy zkapalňování.

Těmito postupy zkapalňování je dnes vyráběn a dodáván LNG do velkých evropských terminálů. Problémem zkapalňovacího procesu není jen jeho složitost a energetická náročnost, která se pohybuje od 0,2 kWh/m³ (exportní výroba LNG) přes 0,3-0,6 kWh/m³ (pro špičkové zásobníky) až po 1 kWh/m³ (pro malá zkapalňovací zařízení), ale rovněž i velká investiční náročnost. Pokud je zkapalněný plyn v místě k dispozici, lze v místech terminálů nalézt projekty použití LNG v dopravě. Jedná se např. o rozvoj LNG vozidel zejména v pobřežních oblastech USA, ale např. i v blízkosti LNG terminálů ve Španělsku (Barcelona), Norsku.

V České republice není k dispozici žádný zkapalněný zemní plyn, neboť špičkový zásobník plynu, který by během rychlého poklesu zimních teplot zajistil dodávku zemního plynu ve špičce trvající několik extrémně chladných dní v roce nebyl realizován na bázi zkapalněného zemního plynu. Pro případná vozidla využívající LNG by tedy bylo nutné zkapalněný zemní plyn dovést nebo v České republice vyrobit. V této souvislosti je možno uvést cenové relace platné v SRN. Zde se investiční náklady mezi stanicemi CNG (se vstupním tlakem jen 0,1 MPa) a řetězem LNG (využívajícím pro zkapalňování tlak 4,0 MPa) vyrovnávají až při plnicím výkonu cca 100 mil Nm³/rok. Pokud se týká provozních nákladů, vyrovnají se v SRN tyto náklady (pro stejné tlakové poměry plynu na vstupu do plnicí stanice CNG resp. stanice výroby LNG) při dodávkách plynu v hodnotě 75 mil Nm³/rok ovšem pouze za předpokladu, že pro zkapalňovací proces je využita spalovací turbína. Pokud by byla využita elektrická energie, budou provozní náklady na řetěz LNG vždy vyšší, než provozní náklady na CNG.

Je-li zkapalněný zemní plyn dopraven do Evropy, musí jeho cena (včetně nákladů na jeho zkapalnění) odpovídat ceně plynu dopravovaného dálkovými plynovody z Ruska, Norska či Holandska. Je také pochopitelné, že pokud je LNG k dispozici v lokalitách přijímacích terminálů, může být v blízkosti těchto terminálů výhodné využívat jej přímo (např. v dopravě), neboť plyn je již k dispozici v kapalné formě. Bylo by neekonomické jej napřed převést do plynné formy a následně jej stlačovat. Podobný rozvoj přímého použití LNG v dopravě může být výhodný i v lokalitách s menšími zkapalňovacími zařízeními jako jsou např. špičkové zásobníky zemního plynu.

Budování zkapalňovací stanice v ČR pouze pro užití v automobilové dopravě se nezdá být vhodné také z následujících důvodů:

- Energetická náročnost zkapalňování je oproti přípravě CNG minimálně dvojnásobná a jestliže je dnes relativně hustě plynofikována téměř každá oblast České republiky, nezdá se být výhodné rozvážet LNG paralelně k existujícím či vznikajícím CNG stanicím. Zahraniční ani domácí zdroje totiž zcela zásadně neuvádějí cenu LNG na koncové stanici.
- Investiční náročnost řetězce LNG (úprava, zkapalňování, meziskládka, rozvoz, skladování na stanici) je patrna z výše uvedených skutečností.
- Jako perspektivní paliva pro automobilovou dopravu jsou uvažována také metanol, dimethyléter, motorová paliva ze syntetické ropy vyrobené na bázi zemního plynu a výhledově vodík. Není proto zcela jednoznačné, zda budou výrobci automobilů preferovat právě použití LNG. *Pozn. sériová CNG vozidla již vyrábí a nabízí řada evropských i světových automobilek, LNG vozidla jsou pouze ve fázi prototypů.*
- Použitím LNG pro výrobu CNG do vozidel (z tzv. LCNG stanic) se ztrácí výhody menších i lehčích LNG palivových nádrží.
- Zatímco stanice CNG využívají běžné rozvody zemního plynu a stlačují zemní plyn s odorantem, je LNG díky způsobu své výroby naprosto bez zápachu a dodatečná odorizace dosud nebyla vyřešena. Dalším více nákladem vozidla na LNG proto bude výbava detektory metanu.
- Použití LNG v praxi způsobuje tzv. boil-off effect, který má za následek úniky metanu do ovzduší. Jestliže je totiž LNG skladován v nádrži stojícího vozidla delší dobu než cca 15 dní, dochází přirozeným pronikáním tepla do nádrží k odpařování metanu a k jeho odfuku do atmosféry, neboť nádrže jsou dimenzovány jen na tlak 0,8-1,6 MPa. Přestože odpar metanu z nádrže není velký, LNG vozidla by měla jezdit pokud možno bez delších odstávek z provozu, což v praxi není příliš reálné. Nevyhnutelné odfuky metanu z nádrží vozidel

využívajících LNG mají pochopitelně i bezpečnostní aspekty, které by komplikovaly parkování těchto vozidel např. v podzemních garážích, dílnách apod.

- Je pravda, že u LCNG a LNG stanic neexistuje závislost na plynovodním systému, to je však nahrazeno závislostí všech stanic na centrální zkapalňovací stanici. Argument spolehlivosti může hrát významnou roli při rozhodování, protože většina velkých dopravců klade důraz na spolehlivost zajištění dopravy paliva.

Na závěr je možno konstatovat, že podle odborníků je už dnes zkapalňování a opětovné zplynování suroviny nákladově i energeticky srovnatelné s přepravou plynu potrubím. I tam se spotřebuje energie v kompresorových stanicích a drahá je i samotná stavba a údržba plynovodu. LNG bude mít v budoucnu svůj význam z hlediska diverzifikace zdrojů zemního plynu a má rozhodně perspektivu. Každá varianta (CNG, LNG) má své výhody a nevýhody a záleží na místních podmínkách, která varianta je vhodnější. Z pohledu České republiky má širší využití LNG řadu nevýhod:

- Nejbližší evropské LNG terminály i zkapalňovací stanice jsou poměrně vzdálené, dovoz LNG by se promítl do konečné ceny paliva.
- Vybudování vlastní zkapalňovací stanice na území České republiky je investičně poměrně náročné, její ekonomika závisí na spotřebě LNG, tzn. dostatečném počtu LNG vozidel (využití LNG pro vytápění jako např. v Norsku vzhledem k vybudované infrastruktuře plynovodů v ČR nemá význam).
- V Evropě se sériově nevyrobí LNG automobily.

Z uvedených důvodů a nepředvídatelnosti dalšího vývoje se v krátkém a střednědobém časovém horizontu nejeví použití LNG v ČR vhodným krokem. Pokud se má uplatnit zemní plyn v segmentu dopravy, zdá se být na českém trhu racionální používat již rozpracovanou technologii CNG a postupným zahušťováním sítě stanic CNG vytvořit dostatečnou rozvětvenou infrastrukturu, která je nezbytnou podmínkou dalšího rozvoje zemního plynu v dopravě. Ostatně tuto cestu rozvoje zemního plynu v dopravě (CNG, nikoli LNG) již realizuje převážná většina evropských zemí.

Problematikou stlačeného zemního plynu ve vozidlech se zabývá předpis EHK č. 110, který je přílohou č. 109 tzv. EHK/OSN Dohody 1958. Tento předpis se vztahuje na zkoušení a schvalování:

- - typu konstrukčních částí motorových vozidel používajících stlačený zemní plyn (CNG) ve svém pohonném systému,
- typu vozidel z hlediska montáže homologovaných konstrukčních částí pro použití

stlačeného zemního plynu (CNG) k jejich pohonu.

Předpis stanovuje:

- Definice, postup podání žádosti o homologaci nebo o rozšíření její platnosti při změně typu konstrukční části/vozidla nebo o ukončení platnosti homologace po ukončení výroby typu.
- Postup udělení homologace a způsob označení homologovaného výrobku,
- Požadavky na:
 - přetlakovou zkoušku (zkouška pevnosti),
 - zkoušku na vnější těsnost,
 - zkoušku na vnitřní těsnost,
 - zkoušku odolnosti proti korozi,
 - zkoušku odolnosti proti suchému teplu,
 - zkoušku stárnutí v ozónu,
 - zkoušku cyklováním teploty,
 - zkoušku cyklováním tlaku,
 - zkoušku životnosti (nepřetržitá zkouška),
 - zkoušku na roztržení/destrukci,
 - zkoušku odolnosti vibracím,
 - zkoušku elektronické řídicí jednotky,
 - montáž konstrukčních částí pro CNG na vozidlo.
- Postupy pro řízení a kontrolu shodnosti výroby (COP), postup odběru a hodnocení vzorků, postihy při nedodržení shodnosti.

3.7 Vodík

3.7.1 Zdroje vodíku

Velké ropné společnosti produkující klasická kapalná motorová paliva i výrobci motorových vozidel jsou přesvědčeni, že vodík je palivem budoucnosti. Pro masové využití vodíku v dopravě je ovšem třeba mít k dispozici jeho dostatečný a relativně levný zdroj a vybudovat potřebnou infrastrukturu pro jeho distribuci.

Je třeba říci, že vodík není primárním zdrojem energie pro pohon motorových vozidel, ale jejím nosičem. Pro pohon motorových vozidel jej lze využít dvěma základními způsoby:

- jako palivo ve spalovacích zážehových motorech a to buď samotný, nebo v kombinaci s dalším palivem (metan, benzin),

- jako surovinu pro elektrochemickou oxidaci v palivových článkách generujících elektrickou energii použitou pro pohon motorového vozidla.

Vodík je nejčistším palivem, při jeho spalování vzniká jako vedlejší produkt pouze voda. Z tohoto důvodu je výhodné jej použít přímo jako pohonnou hmotu pro motorová vozidla. Za perspektivní se však považuje především jeho využití v palivových článkách s ohledem na skutečnost, že při generování energie vykazují palivové články podstatně větší energetickou účinnost než motory s vnitřním spalováním. V roce 2000 na konferenci pořádané organizací Greenpeace prohlásil vrcholný představitel společnosti Ford, Bill Ford, že vodík ukončí 100 let trvající panování motorů s vnitřním spalováním.

Předpokládá se, že palivové články by se mohly stát dominujícím způsobem pohonu motorových vozidel v průběhu příštích 20-30 let.

Vodík je nejčastěji se vyskytujícím prvkem nejen na zemi, ale i v celém vesmíru. Pouze 1 % hm. z celkového množství na zemi se vyskytujícího vodíku představuje plynný vodík. Prakticky nevyčerpatelné jsou zásoby vodíku ve vodě, významně je zastoupen i ve fosilních palivech. Za perspektivní surovinu pro výrobu vodíku je považována biomasa.

3.7.2 Výroba vodíku

Z vody se vodík vyrábí elektrolýzou, v případě fosilních paliv pak parním reformováním a parciální oxidací zemního plynu, parciální oxidací ropných zbytků a nebo zplyňováním uhlí.

Ekonomika výrob vodíku však není stejná. Na 1 kWh energie ve vyrobeném plynném vodíku se při elektrolýze vody spotřebuje 1,53 kWh elektrické energie, kdežto při parním reformování zemního plynu jen 1,43 kWh chemické energie zemního plynu. Cena elektrolytického vodíku je proto také čtyřikrát vyšší než cena vodíku vyrobeného chemicky. Z ekonomického hlediska je v současné době za nejvýhodnější způsob výroby vodíku považováno parní reformování zemního plynu, tímto způsobem se vyrábí 90 % z celkového množství vyráběného vodíku. Parním reformováním zemního plynu, podobně jako parciální oxidací ropných zbytků, zemního plynu a nebo uhlí se vyrobí syntézní plyn, obsahující jako hlavní složky vodík a CO, z něho je pak následným čištěním vyroben vodík.

Přehled současného stavu technologie výroby syntézního plynu, resp. vodíku procesy parního reformování, parciální oxidace a autotermního reformování zemního plynu byl uveden v kap. 3.3.1. V této kapitole jsou proto uvedeny některé upřesňující poznatky týkající se čištění vodíku a některých zdokonalení jeho výroby parním reformováním zemního plynu dosažených v posledních letech. Dále je stručně zmíněna i výroba vodíku z dalších surovin, ropných zbytků, uhlí a biomasy, resp. výroba vodíku elektrolýzou vody při využití obnovitelných zdrojů energie.

3.7.2.1 Elektrolyza vody

Elektrolyza je klasickou prověřenou technologií výroby vodíku, při které dochází k disociaci vody účinkem elektrického stejnosměrného proudu procházejícího dvěma kovovými elektrodami ponořenými do vody (elektrolytu). Potřebné minimální napětí je 1,24 V při 25 °C a tlaku 0,1 MPa.

Výsledkem disociace vody je vznik iontů H^+ a OH^- , které jsou přitahovány k opačně nabitým elektrodám. Ionty OH^- putují na kladnou elektrodu, anodu, kde se oxidují (ztrácejí elektrony) podle reakce:



Vodíkové protony H^+ putují k záporné elektrodě, katodě, kde se redukují (přijímají elektrony) podle reakce:



Souhrnným dějem elektrolyzy je tedy rozklad určitého definovaného množství vody spotřebovaným elektrickým proudem na plynný vodík a plynný kyslík podle souhrnné reakce:



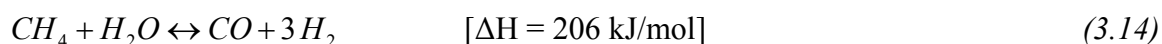
Výrobu vodíku elektrolyzou lze realizovat také při použití elektrické energie vyrobené z obnovitelných zdrojů, tj s využitím solární, nebo větrné energie, případně energie vodních zdrojů (viz kap. 3.7.2.6.). Tyto nové způsoby výroby vodíku jsou však zatím většinou ve fázi výzkumu a vývoje.

3.7.2.2 Parní reformování a parciální oxidace zemního plynu

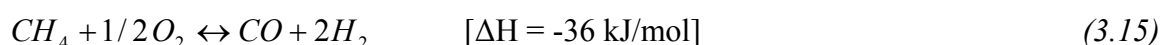
Parní reformování. Z hlediska složení uhlovodíkových surovin je pro výrobu vodíku nejvhodnější zemní plyn, neboť hlavní složka – metan – obsahuje ze všech uhlovodíků nejvíce vodíku. Výrobní náklady vodíku (náklady na surovinu + provozní náklady) ze zemního plynu také vycházejí nejnižší. Ve srovnání s tím jsou výrobní náklady vodíku z uhlí (německé černé uhlí), resp. z kapalných ropných frakcí větší a to o cca 30 %, resp. 36 – 38 %.

Pro konverzi zemního plynu na plyn bohatý vodíkem přicházejí v úvahu čtyři známé chemické reakce:

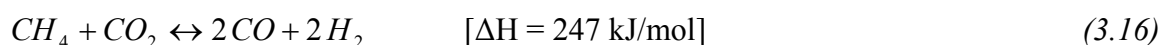
- *parní reformování*



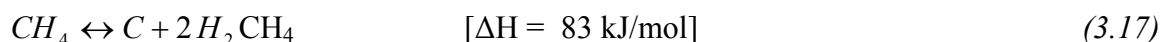
- *parciální oxidace*



- suché reformování



- pyrolýza



Ze stechiometrie uvedených reakcí je zřejmé, že nejvýhodnějším procesem pro výrobu vodíku z metanu je parní reformování. Nejenže poskytuje z jednoho objemu metanu tři objemy vodíku, ale přitom 1/3 vyrobeného vodíku pochází z vody, tj. obnovitelného zdroje. Průmyslové jednotky na výrobu vodíku jsou v naprosté většině založeny na procesu parního reformování.

Také procesem suchého reformování vzniká synplyn s nízkým poměrem H_2/CO vhodným zejména pro Fischer – Tropschovu syntézu kapalných uhlovodíků. Jak již bylo řečeno, proces vzbuzuje také zájem ekologů, protože používá jako vstupní suroviny dva plyny, které v atmosféře vyvolávají tzv. skleníkový efekt. Pro výrobu čistého vodíku se suché reformování nepoužívá. Reakce (3.16) však často slouží v jiných procesech konverze metanu k úpravě obsahu CO v synplynu a k jemné regulaci reakční teploty.

Poslední z uvedených reakcí (3.17) – pyrolýza metanu na uhlík a vodík – je v principu pro výrobu čistého vodíku neobyčejně výhodná. Reakce probíhá v nepřítomnosti kyslíku, takže nevznikají žádné oxidy uhlíku a odpadá tak nákladné čištění produktu (konverze CO, vypírání CO_2 , metanizace). Jediným vedlejším produktem pyrolýzy jsou cenné saze. I když analogická pyrolýza metanu za velmi vysokých teplot na acetylen se už dlouho provozuje jako průmyslový proces (Hüls, DuPont), pyrolýza metanu na uhlík a vodík se teprve v poslední době začíná laboratorně studovat.

Rozporné výsledky přinesly zatím pokusy o plazmovou pyrolýzu a plazmové katalytické reformování metanu. Zkušebními zařízeními byl malý plazmatron s vnějším průměrem 5 cm a výkonem kolem 10 kW, ve kterém se vysokoteplotní ($>2000 \text{ }^\circ\text{C}$) dusíkové plazma s vysokým stupněm ionizace generovalo stabilním elektrickým obloukem (75 A; 120–160 V).

Mnohem lepší výsledky byly získány při katalytickém reformování metanu v témže plazmatronu na katalyzátoru $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ za přítomnosti vzduchu a vodní páry. Výtěžky vodíku byly 90–100 % při specifické spotřebě elektrické energie 45–55 MJ/kg H_2 (bez regenerace tepla). I v tomto případě lze podle vědců očekávat, že zlepšení konstrukce plazmatronu a optimalizace procesu příznivě ovlivní energetickou bilanci procesu.

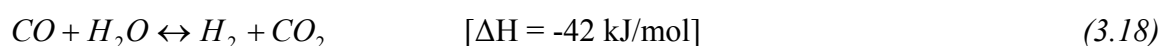
Nadějně výsledky byly také získány při pokusech o katalytické krakování metanu. Čistý metan (zředěný heliem) se při teplotě 823 K na katalyzátoru Ni/SiO_2 štěpí tak, že vodík

představuje jediný plynný produkt reakce, a to při konverzi 35 %. Množství uhlíku usazeného na katalyzátoru odpovídá přesně jak konverzi metanu, tak i stechiometrii vzniklého vodíku.

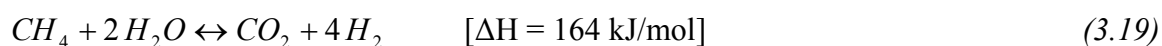
I když laboratorní výsledky ukazují, že štěpení metanu podle reakce (3.17) je schůdné, provozní aplikace procesu nejsou ještě v dohledu.

Vedle procesů, jejichž podstatu charakterizují rovnice (3.14–3.16), se pro konverzi zemního plynu používají i procesy kombinované, popsané v kap. 3.3.1. Mezi nimi zaujímá již několik desetiletí významné místo proces kombinující parní reformování s parciální oxidací (reakce 3.14 + 3.15). Předností tohoto kombinovaného procesu (autotermní reformování) jsou nízké investiční náklady a jednoduchá konstrukce reaktoru. Původně byl proces využíván hlavně pro výrobu amoniaku a metanolu, v poslední době se využívá i při výrobě separátních proudů čistého CO a čistého H₂.

Při parním reformování zemního plynu probíhají dvě konkurenční reakce. Při vysoké teplotě (> 800 °C) převažuje endotermní reakce (3.14). Při nižší teplotě (>550 °C) reaguje vzniklý oxid uhelnatý s vodní parou exotermně podle rovnice (3.18):



Je-li při parním reformování zemního plynu v reakční směsi přebytek vodní páry, probíhá při nižší teplotě v malé míře i reakce (3.19):



kteřá zvyšuje výtěžek vodíku a snižuje obsah CO v synplynu. Zvyšování molárního poměru H₂O/CH₄ nad hodnotu 5 však již složení produktu prakticky neovlivňuje.

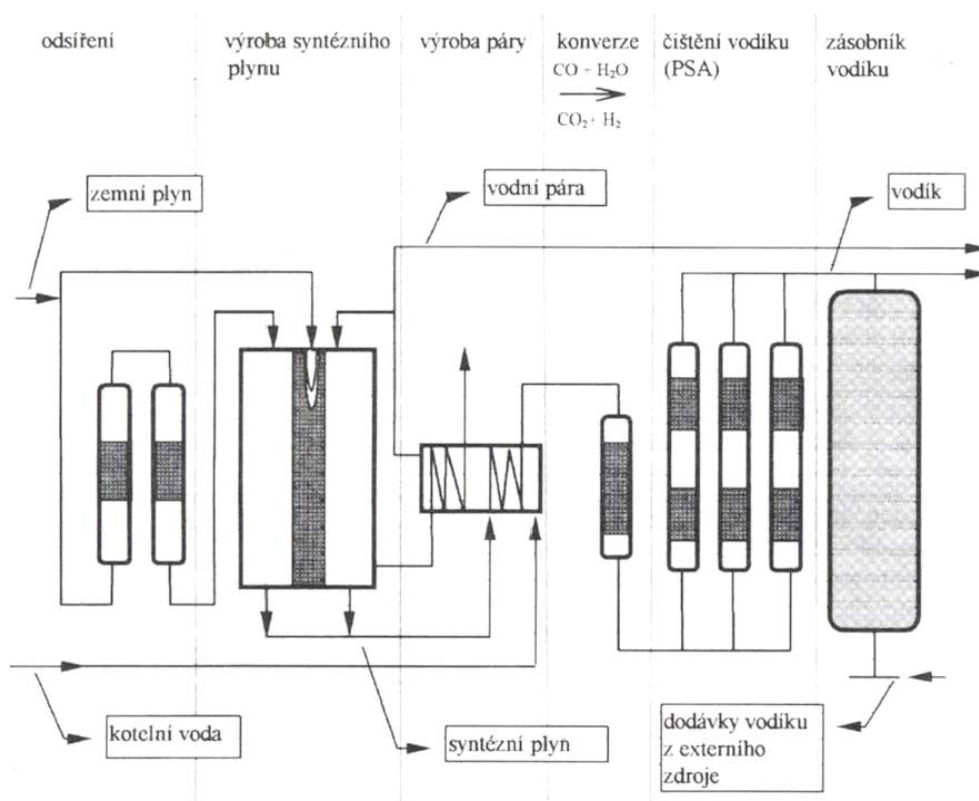
Výroba vodíku parním reformováním metanu ve starších jednotkách zahrnuje tyto technologické stupně:

- *Odsíření zemního plynu* adsorpcí na ZnO (pod 0,1 mg/kg H₂S).
- *Reformování metanu* vodní párou v trubkovém reaktoru na niklovém katalyzátoru při teplotě 800 – 870 °C a tlaku 2,2–2,9 MPa (molární poměr pára/uhlík v nástřiku bývá v rozmezí 3–5). Plyn opouštějící trubky reaktoru má obsahuje okolo (% obj.) 76,7 % H₂, 12 % CO, 10 % CO₂ a 1,3 % CH₄ (v suchém stavu).
- *Konverze CO*. V tomto stupni reaguje CO obsažený v plynu s vodní párou podle rovnice (3.18). Reakce je označovaná jako *Water-gas shift reaction*. Proces konverze se obvykle realizuje ve dvou stupních: *vysokoteplotní konverze CO* (HTS; High Temperature Shift) probíhá na katalyzátoru Fe₃O₄/Cr₂O₃ při teplotě okolo 370 °C, *nízkoteplotní konverze CO* (LTS; Low Temperature Shift) dokončuje reakci (3.18) na katalyzátoru CuO/ZnO/Al₂O₃ při

teplotě 200–215 °C. Odcházející plyn po LTS obsahuje okolo (% obj.) 77 % H₂, 18 % CO₂, 0,3 % CO a 4,7 % CH₄.

- *Vypírání CO₂*. Z plynu se vypírá CO₂ horkým roztokem potaše nebo jinými známými činidly (MEA, DMEA aj.). Po vyprání má produkt obvykle složení (% obj.): 98,2 % H₂, 0,3 % CO, 0,01 % CO₂ a 1,5 % CH₄.
- *Metanizaci*. V posledním stupni čištění produktu se z plynu odstraní zbytky oxidů uhlíku tak, že se hydrogenací na niklovém katalyzátoru převedou na metan. Po tomto stupni obsahuje produkt obvykle (% obj.) 98,2 % H₂ a 1,8 % CH₄.

Technologické schéma moderních jednotek na výrobu vysoce čistého vodíku (> 99%) se od uvedeného sledu technologických stupňů liší hlavně v sekci čištění surového produktu (obr. 3.31). Místo vypírání CO₂ a hydrogenace oxidů uhlíku na metan se zařazuje adsorpční čistící proces označovaný akronymem PSA (z anglického Pressure – Swing Adsorption). Jednotka na výrobu vodíku parním reformováním zemního plynu je pro ilustraci uvedena na obr. 3.32.

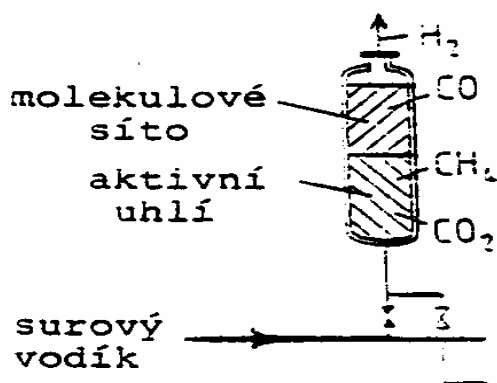


Obr. 3.31: Technologické schéma parního reformování zemního plynu s adsorpčním čištěním vyrobeného syntézního plynu



Obr. 3.32: Jednotka na výrobu vodíku parním reformováním zemního plynu

Adsorpční čištění PSA je založeno na schopnosti vhodných adsorbentů (molekulových sít a aktivního uhlí) adsorbovat větší molekuly jako CO , CO_2 a CH_4 (a také H_2O , N_2 a vyšší uhlovodíky), ale propouštět vodík (obr. 3.33).



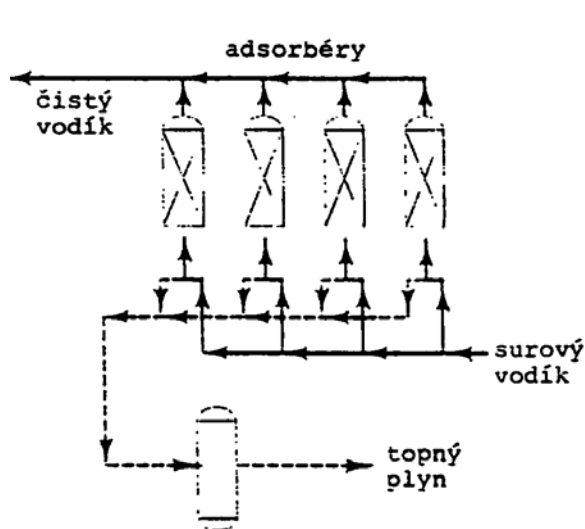
Obr. 3.33: Princip adsorpčního čištění surového vodíku (PSA)

Sekce PSA mají 3 až 12 propojených adsorbérů, které pracují při teplotě okolí v tlakových cyklech. V každém adsorbéru po adsorpci nečistot (při provozním tlaku 2,8 MPa) periodicky následuje fáze postupné uvolnění tlaku (na 0,4 a následně na 0,2 MPa) spojená s desorpcí nečistot do zpětného proudu profukovacího plynu. tento plyn obsahující vedle vodíku i desorbované hořlavé nečistoty jako CO a CH_4 se spaluje v hořácích reformovacího reaktoru,

čímž se kryje až 90 % spotřeby topného plynu. Kolísání tlaku profukovacího plynu se vyhlazuje ve vyrovnávací nádrži. Schéma sekce PSA je na obr. 3.34. Poněvadž cykly adsorpce a desorpce jsou poměrně krátké (3 až 10 minut), složitý systém přepínání ventilů musí být řízen centrálním mikroprocesorem.

V jednotkách vybavených PSA se běžně získává vodík s čistotou nad 99,9 % obj. Pokud je to požadováno, lze tak průmyslově vyrábět vodík s obsahem nečistot pod 1 mg/kg. Výtěžek čistého vodíku ze surového produktu reformování se podle požadavků na čistotu pohybuje od 70 do 90%. V posledních letech naprostá většina nových výroben vodíku zahrnuje sekci PSA. Hlavní výhodou takové sestavy je zjednodušení technologické linky, ze které se vypouští nízkoteplotní konverze CO (LTS), vypírání CO₂ a metanizace oxidů uhlíku. Tím dochází k nemalé úspoře tepelné energie. Sekce PSA může být součástí malých výroben, ale na druhé straně může mít také kapacitu až 2,5 mil Nm³ vodíku/den.

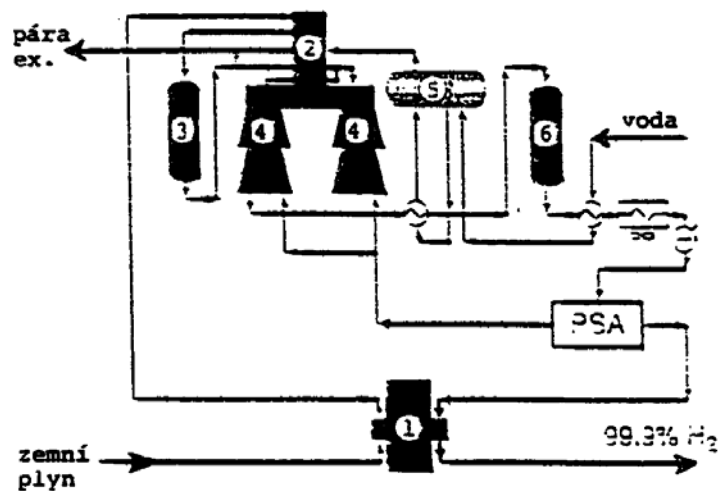
Příkladem moderní velké výroby vodíku je jednotka s denní kapacitou 1,4 mil Nm³ vodíku postavená v roce 1997 ve Venezuele jako joint venture BOC Gases Inc. a Foster Wheeler Power Systems Inc.; technologické schéma této nové jednotky je na obr. 3.35.



Obr. 3.34: Schéma sekce PSA se čtyřmi adsorbéry

Technologie je poměrně jednoduchá: stlačený zemní plyn se po předehřátí na teplotu 370–400 °C v konvekční sekci reformovacího reaktoru vede na odsíření do adsorbéru s náplní ZnO. K odsířenému plynu se přidává vodní pára, taktéž předehřátá v konvekční sekci reaktoru a směs po opětovém předehřátí se vede do trubek s niklovým katalyzátorem v radiační sekci dvoukomorového reaktoru typu TWR (Terrace-Wall Reformer). Plyn opouštějící reformovací reaktor (H₂, CO, CO₂, CH₄) se ochlazuje ve výměníku, který produkuje vysokotlakou páru pro reformování (část vodní páry se exportuje). Plyn s teplotou cca 344 °C se vede do

reaktoru vysokoteplotní konverze CO (HTS), kde na katalyzátoru (Fe_3O_4) probíhá exotermní reakce (3.18), kterou se plyn (zbavený CO) zahřeje na 405 až 420 °C. Teplo plynu se ve výměníku využije k výrobě procesní páry a po ochlazení se proud plynu (surového vodíku) vede do sekce PSA. Čištění surového vodíku probíhá v deseti adsorbérech sestavených do dvou paralelních linek po pěti adsorbérech. V operačních cyklech jsou vždy dva adsorbéry pod pracovním tlakem zapojeny do výrobního proudu a zbývajících osm adsorbérů je v různých stupních desorpce a regenerace. Všechny odplyn se vede přímo do hořáků reaktoru. Podle potřeby se přidává zemní plyn. Vodík z PSA s čistotou 99,9 % obj. se kompresorem stlačuje na 7 MPa a exportuje se do přilehlé rafinérie ke spotřebě.

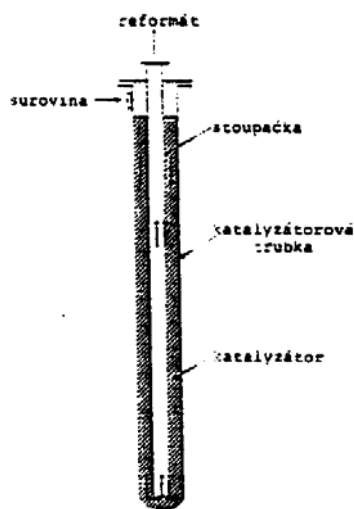


Obr. 3.35: Schéma výroby čistého vodíku parním reformováním zemního plynu (rafinerie Amuay, Venezuela, 1,4 mil Nm³ vodíku/den)

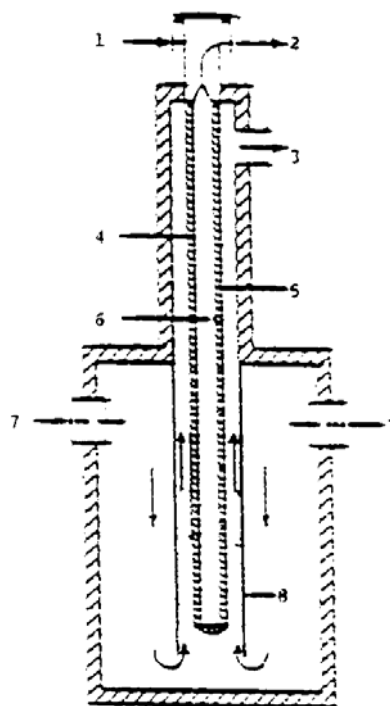
- 1 – kompresor
- 2 – konvekční sekce reaktoru (předehřívání a nástřik páry)
- 3 – čištění zemního plynu (ZnO)
- 4 – radiální komory reformovacího reaktoru
- 5 – parní kotel
- 6 – vysokoteplotní konverze CO (HTS)
- PSA – adsorpční čištění vodíku

Proces parního reformování zaznamenal v posledních létech různá zdokonalení, která se především týkají lepší výměny tepla v reformovacím reaktoru. Například společnost Air Products vyvinula pro výrobu vodíku systém EHTR (Enhanced Heat-Transfer Reforming); společnost Kellogg zase systém KRES (Kellogg Reforming Exchanger System). Tyto systémy nejen vylepšují ekonomiku výroby vodíku, ale současně také významně snižují exhalace oxidů dusíku do atmosféry. Společnost KTI SpA (Kinetics Technology International) po úspěšných poloprovozních zkouškách (v r. 1993) buduje nyní dvě vodíkové jednotky s reaktorem systému HER (Heat Exchanger Reformer). Inovace reaktoru spočívá v tom, že trubky s katalyzátorem

obsahují uvnitř koaxiální prázdnou trubku (stoupačka), kterou se (v protisměru) odvádí reformovaný plyn (obr. 3.36).



Obr. 3.36: Trubka s katalyzátorem systému HER (KTI)



Obr. 3.37: Schéma reformovacího reaktoru HER (KTI)

- | | |
|-------------------------------------|---------------------------|
| 1 – přívod plynu k reformování | 2 – odvod reformátu |
| 3 – odvod spalin do konvekční sekce | 4 – katalyzátorová trubka |
| 5 – lože katalyzátoru | 6 – stoupačka |
| 7 – hořáky | 8 – ochranný rukáv |

Zdokonaluje se tak výměna tepla a eliminuje se příliš vysoká teplota na výstupu z katalyzátorových trubek. V radiační zóně reaktoru HER jsou trubky s katalyzátorem navíc chráněny kovovým rukávem (obr. 3.37). Spaliny z hořáků tak musí proudit nejprve dolů kolem vnější strany rukávů k otevřenému spodnímu konci a potom teprve proudí uvnitř ochranného rukávu směrem vzhůru a ohřívají trubky s katalyzátorem. Teplo spalin na vnější straně rukávu se předává spalinám na vnitřní straně rukávu a odtud teprve přechází do vrstvy katalyzátoru v prostoru mezi dvěma trubkami. Tímto uspořádáním se lépe udržuje optimální teplota na povrchu katalytických trubek a eliminují se nárazy plamene z hořáků na povrchu trubek, což také umožnilo zmenšit rozměry radiační sekce reaktoru.

Parciální (částečná) oxidace zemního plynu má proti parnímu reformování výhodu v menší energetické náročnosti (reakce 3.15 je mírně exotermní) a v tom, že poměr $H_2/CO = 2$ je ideální pro syntézu metanolu a Fischer – Tropšovu syntézu. K výrobě čistého vodíku se parciální oxidace používá spíše ojediněle, a to zejména v těch případech, kdy vstupní surovina obsahuje tolik nečistot (alkenů, sulfanu), že by to ohrozilo funkci katalyzátoru používaného při parním reformování. Jak již bylo řečeno výše, z ekonomického hlediska je nevýhodné, že v procesu je oxidovadlem čistý kyslík.

3.7.2.3 Parciální oxidace ropných frakcí

Parciální oxidace uhlovodíků je poměrně rozšířený způsob výroby syntézních plynů a vodíku. Jako suroviny lze použít jak plynné, tak kapalné suroviny z primárního i sekundárního zpracování ropy. Surovina se zplyňuje vodní parou a kyslíkem při teplotách 1 300 - 1 430 °C. Vysoká teplota a nepřítomnost katalyzátoru umožňuje použít jako surovinu i těžké ropné frakce, mazuty, vakuové zbytky, propanové asfalty, které se vyznačují značnou tvorbou sazí. Protože cena vodíku vyrobeného parciální oxidací je mnohem vyšší než cena vodíku vyrobeného parním reformováním zemního plynu a dokonce i vodíku vyrobeného zplyněním uhlí, jsou jako surovina pro parciální oxidaci používány výhradně zbytkové ropné frakce.

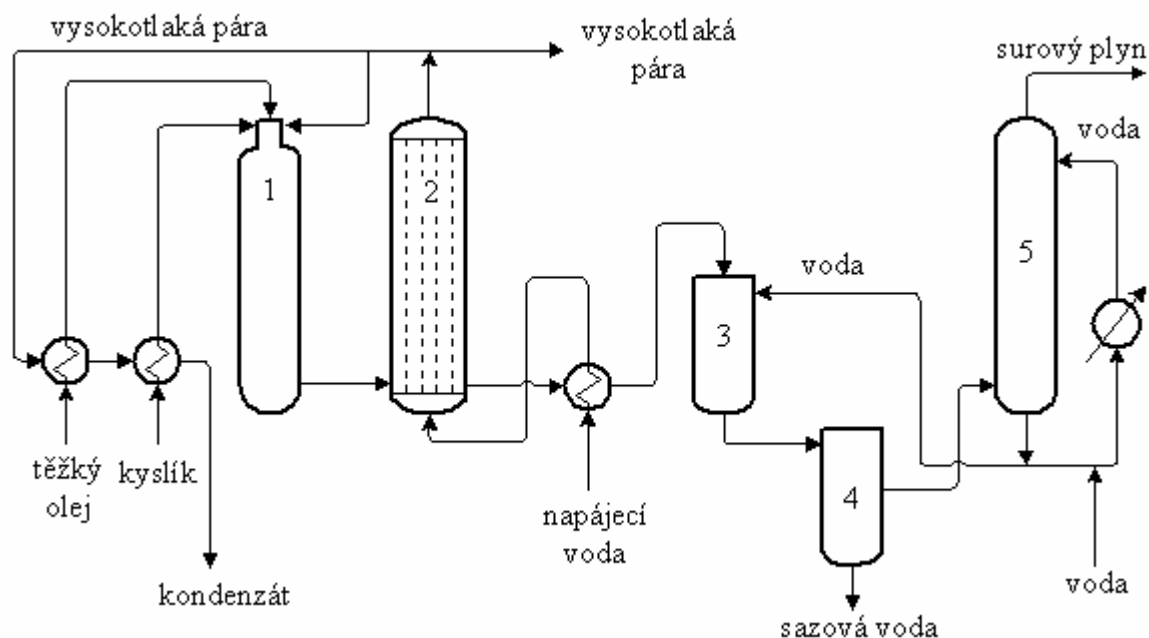
Hlavními reakcemi jsou reakce (3.20) a (3.21). Důležité jsou ale také další reakce (3.22) až (3.26). Celý proces probíhá autotermně, teplo potřebné pro průběh endotermních reakcí (3.23) a (3.25) se dodává exotermními reakcemi, zejména oxidačními reakcemi (3.20) a (3.22).





Všechny výše uvedené reakce jsou vratné. Ve zplyňované surovině přítomné sírné sloučeniny jsou konvertovány na sulfan a karbonylsulfid (COS). Bez ohledu na složení zplyňované suroviny proto vyrobený syntézní plyn obsahuje CO, CO₂, H₂O, H₂, C a výše uvedené sírné sloučeniny. Jako vedlejší produkt vznikají saze, které jsou nežádoucím produktem a velmi komplikují záměr realizovat proces jako katalytický. Množství sazí stoupá se vzrůstající molekulovou hmotností nástřiku. Při zplyňování mazutu jich vzniká cca 3 % hm. na použitou surovinu. Saze vznikají jednak termolýzou suroviny, reakce (3.25), a jednak v důsledku reakce (3.26), probíhající na relativně chladnějších místech (stěny generátoru).

Kyslík potřebný pro parciální oxidaci se většinou vyrábí destilací zkapalněného vzduchu. Z vyrobeného syntézního plynu se vypere sulfan. Oxid uhelnatý lze zkonvertovat vodní parou na vodík a oxid uhličitý, a ten z plynu vyprat např. etanolaminem a zbytky CO a CO₂ po té převést na metan. Konverze CO, vypírka CO₂ a metanizace jsou stejné jako u parního reformingu zemního plynu. Zjednodušené schéma parciální oxidace ropných zbytků je uvedeno na obr. 3.38, příklad složení plynu získaného parciální oxidací mazutu je uveden v tab. 3.37.



Obr. 3.38: Schéma parního reformování zemního plynu

- | | | |
|--------------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| 1 - pec | 2 - kotel na výrobu páry | 3 - vysokoteplotní konvertor CO |
| 4 - nízkoteplotní konvertor CO | 5 - absorbér CO ₂ | 7 - metanizér |
| 6 - desorbér CO ₂ , | | |

Tab. 3.37: Příklad složení plynu z parciální oxidace mazutu (% obj.)

Složka	Surový generátorový plyn	Za vypírkou CO ₂	Za metanizací
H ₂	49,3	98,1	98,1
CH ₄	0,2	0,2	0,8
CO ₂	6,7	0,1	<0,001
CO	46,0	0,4	<0,001
N ₂ + Ar	1,1	1,2	1,2
H ₂ S	0,7	<0,002	<0,002

Oxid uhličitý získaný parciální oxidací a parním reformingem uhlovodíkových surovin se buď vypouští do atmosféry nebo se zkapalňuje, nebo se po důkladném vyčištění převádí do tuhého stavu (suchý led) a používá se k chlazení např. v potravinářském průmyslu.

3.7.2.4 Zplyňování uhlí

Výroba vodíku zplyněním uhlí je obdobná jako jeho výroba parciální oxidací ropných zbytků. Nejprve se zplyněním uhlí kyslíkem nebo vzduchem a vodní párou ve zplyňovacím generátoru vyrobí syntézní plyn. Pro výrobu vodíku se používají čtyři typy zplyňovacích generátorů, a to generátor s pevným, pohyblivým, fluidním a nebo unášeným ložem pevné fáze. Nejvhodnější pro výrobu vodíku je generátor s unášeným ložem pevné fáze (jemně rozemleté uhlí) se souprůdným uspořádáním toků pevné a plynné fáze (vodní pára a kyslík). Tento typ generátoru je vhodný pro různé typy uhlí. Pracuje se při vysokých teplotách, obvykle okolo 1300 °C a krátkých reakčních časech. Vysoká teplota umožňuje dosahovat vysokou konverzi uhlíku. Na druhou stranu pro dosažení vysoké teploty je třeba spálit relativně velké množství uhlí, což vyžaduje i větší množství kyslíku.

Horký syntézní plyn se ochladí a v sekci čištění plynu se filtrací odstraní popel a prachové částice, v pračce sloučeniny chloru a adsorpcí sírné sloučeniny. Po té je v plynu obsažený CO konvertován vodní parou a vyrobený vodík je separován s použitím PSA.

Výroba vodíku s uhlí je zavedenou technologií, ale výrobní cena vodíku je větší ve srovnání s cenou vodíku vyráběného parním reformováním zemního plynu. Nicméně s ohledem na stav světových zásob jednotlivých zdrojů fosilního uhlíku je možno konstatovat, že uhlí je jednoznačně dominujícím a tedy perspektivním zdrojem uhlíku.

3.7.2.5 Výroba vodíku z biomasy

Jako surovinu pro výrobu vodíku lze použít také biomasu. Konverzi biomasy za účelem výroby vodíku lze realizovat termochemicky a nebo biochemicky. Hlavními biochemickými

složkami biomasy jsou celulóza, hemicelulóza a lignin. Celulóza je polymerem C_6 cukrů, hemicelulóza polymerem C_5 a C_6 cukrů a lignin polymerem fenolických sloučenin. Lignin na rozdíl od celulózy a hemicelulózy nelze při biochemické konverzi konvertovat. Všechny tři uvedené složky biomasy lze ale podrobit termochemické konverzi. Z tohoto důvodu je biochemická konverze omezena na biomasu s nízkým obsahem ligninu a to do 10 % hm. Obsah ligninu v různých druzích biomasy se obvykle pohybuje v rozmezí 0–35 % hm.

Zplynění biomasy. Podstatou výroby vodíku termochemickou konverzí biomasy je její zplynění, které již bylo podrobněji diskutováno výše v souvislosti s výrobou motorových paliv technologií BTL (kap. 3.3.2.). Postupy se liší reakčními podmínkami a předúpravou biomasy, resp. následným zpracováním vyrobeného syntézního plynu. Zplynění lze provést při vysokých, středních, nebo nízkých teplotách. Biomasa může být předupravena pyrolýzou nebo sušením, což usnadní její dávkování do zplyňovacího generátoru.

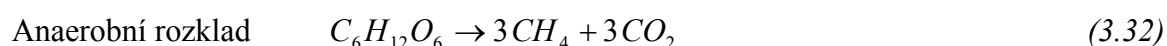
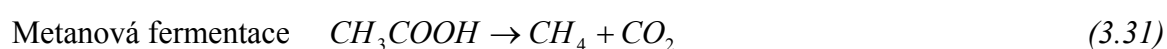
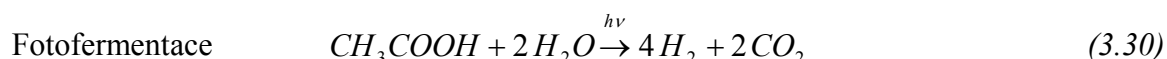
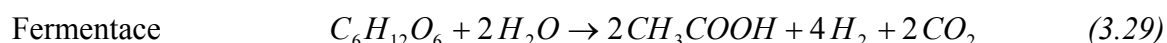
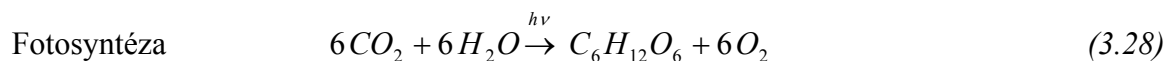
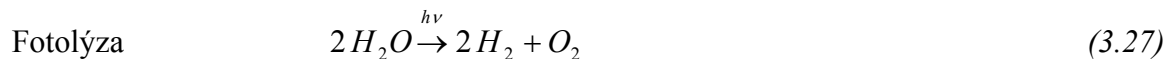
Při výrobě vodíku je třeba vyrobený syntézní plyn dále upravit. Pokud jsou přítomny uhlovodíky C_1 – C_4 , je nutno je konvertovat parním reformováním nebo parciální oxidací na H_2 a CO. Ve všech případech je dále nutné zvýšit obsah vodíku reakcí vodního plynu (Water Shift Gas Reaction), tj. reakcí synplynu, resp. v plynu obsaženého CO s vodní parou při které reaguje za vzniku vodíku a CO_2 . Pak následuje výroba vodíku oddělením oxidu uhličitého a metanizací, nebo čištěním synplynu pomocí PSA. Pokud je použit první způsob, koncentrace jiných plynů než H_2 a CO_2 musí být velmi nízká. Při použití PSA by po reakci vodního plynu měl být obsah H_2 v syntézním plynu větší než 50 % obj. Oba tyto požadavky vylučují použití vzduchu jako zplyňovacího média. Vyrobený vodík je před distribucí komprimován.

Při vysokých teplotách zplynění (>1250 °C) je biomasa kompletně konvertována na syntézní plyn (H_2 , CO, CO_2 a H_2O). Při středních teplotách zplynění (750–950 °C) je dosahováno nižší konverze uhlíku, produktem je směs syntézního plynu a uhlovodíků (C_1 – C_4 a dehty). V obou případech je teplo potřebné pro zplynění biomasy získáno neúplným spálením části suroviny a/nebo produktů. Přímé zplynění biomasy v cirkulujícím fluidním loži vzduchem bylo odzkoušeno v provozním měřítku. Výroba vodíku však vyžaduje použití vyššího tlaku a čistého kyslíku jako zplyňovacího média. Zkušenosti ze zplyněním biomasy za těchto podmínek jsou však zatím jen velmi omezené.

Nízkoteplotní zplynění biomasy (500–700 °C) je realizováno v přítomnosti vody při superkritických podmínkách (20–40 MPa). Proces je vhodný pro zpracování mokrých surovin a je optimalizován za účelem dosažení maximální koncentrace vodíku ve vyráběném plynu, který vedle vodíku obsahuje metan, CO, CO_2 a H_2O a při relativně vyšších teplotách zplyňování i C_1 – C_4 uhlovodíky, dehet a polokoks. Následují, tak jako v předchozích variantách, parní

reformování v plynu obsaženého metanu, další zvýšení obsahu vodíku reakcí vodního plynu, jeho čištění a komprese.

Biochemická konverze biomasy představuje složitý komplex biochemických reakcí, který lze pro modelové sloučeniny zjednodušeně popsat následujícími reakcemi:



Biochemickou konverzi lze realizovat buď přímo, nebo nepřímo. Přímou konverzi představuje biofotolýza spočívající ve štěpení vody pomocí slunečního světla a vhodných mikroorganismů na vodík a kyslík. Mikroorganismy plní funkci katalyzátorů. Voda je nejprve rozštěpena v uzavřeném fotobioreaktoru na protony a kyslík (rovnice 3.33) a enzymaticky katalyzovaná reakce pak následně redukuje protony na vodík (rovnice 3.34). Vhodnými katalyzátory jsou enzymy hydrogenáza a nebo nitrogenáza.



Nevýhodou biofotolýzy je konkurenční produkce obou plynů vyžadující jejich separaci a inhibiční vliv kyslíku na produkci vodíku.

Tyto nevýhody jsou odstraněny při použití nepřímé biochemické konverze biomasy. Ta využívá vhodný meziproduct, mikroorganismus, umožňující oddělenou produkci vodíku a kyslíku. Zahrnuje následující kroky: fotosyntézu (3.28), vznik a kultivaci biomasy obsahující cukry, anaerobní fermentaci (3.29) aktivující hydrogenázu a vedoucí ke vzniku organických kyselin, vodíku a oxidu uhličitého, fotofermentaci (3.30), při které dochází ke konverzi těchto kyselin na vodík a oxid uhličitý a konečně separaci vodíku a oxidu uhličitého vzniklých při anaerobní fermentaci a fotofermentaci. Fotofermentaci (3.30) lze použít pro výrobu vodíku také jako samostatný proces.

Výhodou nepřímé konverze biomasy na vodík, je vysoká selektivita konverze na vodík a skutečnost, že nevznikají CO a uhlovodíky a není třeba separovat vodík a kyslík. Tento způsob výroby vodíku je považován za velice perspektivní.

Biometanizace, tj. anaerobní rozklad (3.32) představuje další způsob biochemické konverze biomasy využitelný pro výrobu vodíku. V první fázi získáme bioplyn, tj. směs CH₄ a CO₂. Obsah vodíku je v dalším kroku zvýšen parním reformováním metanu a reakcí vodního plynu. Následuje čištění vodíku a jeho komprese.

Vývoj postupů biochemické konverze biomasy na vodík jsou s výjimkou biometanizace ve stádiu studia a vývoje v laboratorním, resp. poloprovozním měřítku.

3.7.2.6 *Výroba vodíku s využitím alternativních zdrojů energie*

Jak již bylo uvedeno výše, výrobu vodíku elektrolýzou vody lze realizovat také při použití elektrické energie vyrobené z obnovitelných zdrojů, tj. s využitím solární energie, větrné energie, nebo energie vodních toků. Zatím jsou vyvíjeny postupy, které využívají jako zdroj tepla potřebného pro elektrolýzu vody pouze solární energii.

Známy jsou dvě varianty, termochemická a termická (termolýza). V případě termochemické varianty se jedná o nepřímé dvoustupňové (případně vícestupňové) postupy štěpící vodu. Např. u postupu fy. Westinghouse probíhají následující termochemické cykly. V prvním vysokoteplotním (> 900 °C) probíhá následující reakce:



a ve druhém probíhající při nízké teplotě (25 – 100 °C) pak dochází ke vzniku vodíku podle reakce:



Termolýza představuje variantu klasické elektrolýzy, která se provádí při vysokých teplotách (2500 °C) v parní fázi, což vede ke zvýšení účinnosti procesu. Při tomto postupu je klíčovou operací separace vodíku a kyslíku při vysoké teplotě a problém je zpětná rekombinace vodíku a kyslíku na vodu.

Procesy, ve kterých je solární energie využívána pro výrobu vodíku přímo spočívají ve využití elektrochemických, fotochemických a fotobiologických systémů.

Je však potřeba říci, že ze všech výše uvedených postupů má šanci se v dohledné době výrazněji uplatnit pouze elektrolýza vody, využívající elektrickou energii z obnovitelných zdrojů. U ostatních postupů to zatím, vzdor úsilí vynaloženému na jejich vývoj, nepřichází v úvahu.

3.7.2.7 *Hodnocení technologií výroby vodíku, výroba vodíku v České republice*

Tepelná účinnost výroby vodíku je významně závislá na kapacitě výroby. Nejvyšší účinnost vykazuje velkokapacitní výroba vodíku parním reformováním zemního plynu. Pokles

celkové účinnosti výroby vodíku se zmenšující se výrobní kapacitou souvisí se zvětšujícími se tepelnými ztrátami a snižující se účinností použitých rotačních zařízení. Velkokapacitní výroba také umožňuje lepší integraci jednotlivých výrobních operací, což rovněž vede ke zvýšení celkové účinnosti výroby. Jako příklad lze uvést, že při velkokapacitní výrobě vodíku parním reformováním (100 tis. Nm³/hod) se celková tepelná účinnost pohybuje v rozmezí 80–90 %, zatímco u malokapacitní výroby (1000 Nm³/hod) klesá na 60–70 %. Je tedy výhodné, aby výroba vodíku byla velkokapacitní a centralizovaná. Tak je tomu také při výrobě vodíku jako suroviny pro chemický a rafinérský průmysl.

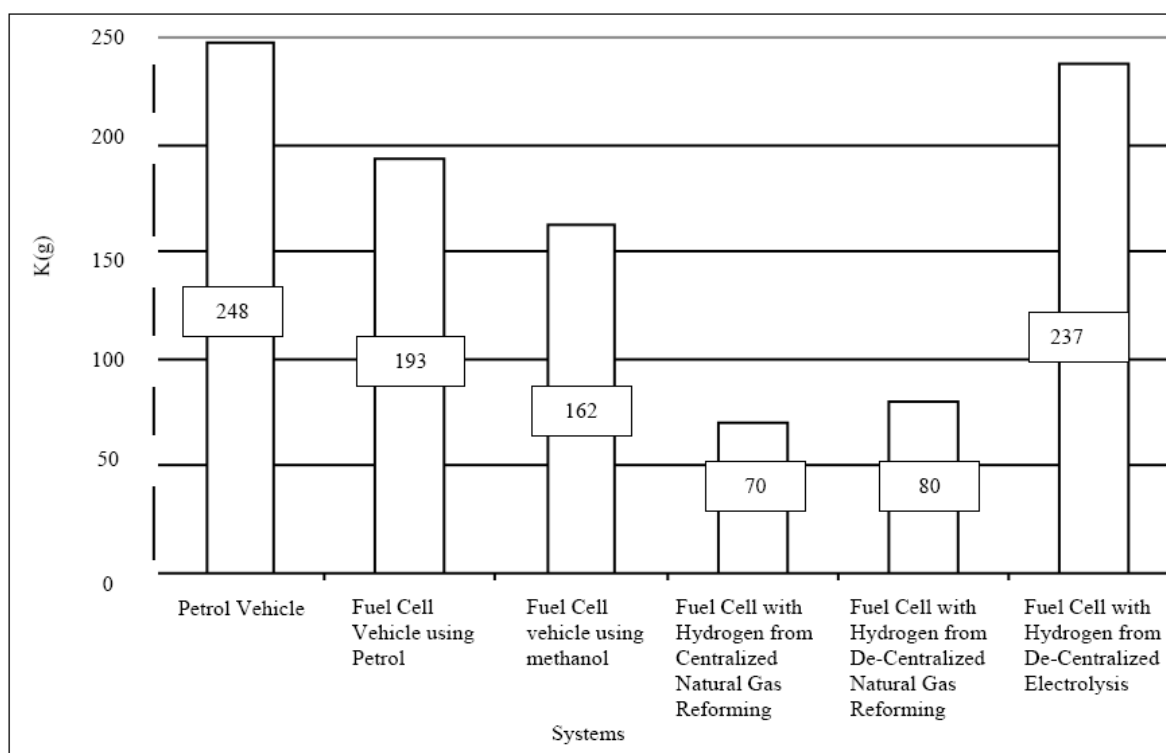
V průběhu rozvoje problematiky využití vodíku v dopravě se očekává, že se požadavky na velikost kapacity jeho výroby budou lišit. Při určitém nárůstu počtu vodíkových vozidel se předpokládá nejprve decentralizovaná výroba s menší kapacitou. Teprve masové rozšíření vozidel a vybudování rozsáhlé sítě vodíkových čerpacích stanic vyvolá potřebu velkokapacitní výroby vodíku.

Přestože je výrobní cena vodíku z velkokapacitní jednotky parního reformování bezkonkurenčně nejnižší je pozornost věnována i vývoji dalších technologií výroby vodíku z fosilních paliv. Vývoj jednotlivých technologií výroby vodíku z biomasy je až na jednu výjimku ve stadiu laboratorních a poloprodučních jednotek. Výjimkou je výroba vodíku založená na kombinaci výroby bioplynu a jeho následném parním reformování, která byla ověřena v Německu a Japonsku v rámci demonstračních projektů zaměřených na využití získaného vodíku v palivových člancích. V dlouhodobém časovém horizontu je za perspektivní považována výroba vodíku s využitím alternativních zdrojů energie a především nízkoteplotním zplyňováním biomasy v přítomnosti vody při superkritických podmínkách; vývoji této technologie je věnována intenzivní pozornost.

Pokud se týká porovnání cen vyráběného vodíku, pak cena vodíku vyráběného velkokapacitním reformováním zemního plynu se pohybuje okolo 6 €/GJ. Pokud by této ceně měla konkurovat cena vodíku vyráběného z biomasy jejím zplyňováním v unášeném nebo cirkulujícím fluidním loži ve velkokapacitním měřítku, musela by se cena biomasy pohybovat pod 2 €/GJ. U malokapacitní výroby vodíku parním reformováním zemního plynu se výrobní cena vodíku zvyšuje na 11 €/GJ. Pokud by měla být malokapacitní výroba vodíku z biomasy konkurence schopná, musela by být cena biomasy nulová, případně nižší, tj. jako surovinou by musela být použita odpadní biomasa s dotací za odběr a zpracování.

Vedle ekonomického hodnocení výroby vodíku je důležité také jejich hodnocení z hlediska zátěže životního prostředí emisemi skleníkových plynů (GHG). Jako příklad lze uvést porovnání emisí skleníkových plynů (Life Cycle Assessment) pro výrobu vodíku v palivovém článku z různých surovin a při použití automobilu Mercedes Benz, třída A, poháněného spalovacím

motorem(benzin), resp. palivovým článkem, který ve všech případech najel 1 000 km; porovnání je uvedeno na obr. 3.39. Obrázek dokumentuje, že velikost emisí GHG podle očekávání závisí na způsobu výroby vodíku. Nejvyšší emise vykazuje benzinový pohon a palivový článek s vodíkem vyráběným elektrolýzou. Největšího snížení emisí GHG bylo dosaženo v případě palivového článku s vodíkem z velkokapacitní (centrální) výroby parním reformováním. Decentralizovaná (malokapacitní) výroba parním reformováním však poskytuje jen o trochu větší emise GHG. Je považována za ekonomicky efektivní výrobu vodíku, kterou bude možno plynule rozšiřovat s postupně narůstajícím počtem vodíkových vozidel. Na vysokých emisí GHG při použití vodíku z elektrolýzy se podílí emise z výroby potřebné elektrické energie, pro kterou byl použit zemní plyn. V případě, že je elektrina vyrobena z obnovitelných zdrojů, klesá hodnota těchto emisí pod 70 kg/1000 km.



Obr. 3.39: Porovnání emisí skleníkových plynů pro výrobu vodíku v palivovém článku z různých surovin (automobil Mercedes Benz, třída A, který ve všech případech najel 1 000 km)

Podobné relativní porovnání (Life Cycle Assessment) bylo provedeno i pro spalovací motor používající jako pohonnou hmotu vodík vyrobený různým způsobem, resp. z různých surovin. Snížení emisí GHG je vztaheno na emise GHG zjištěné při použití benzínu; porovnání je uvedeno v tab. 3.38.

V rafinériích v ČR je vodík vyráběn ve velkokapacitních výrobnách jak parním reformováním zemního plynu (Kralupy n/Vltavou a Pardubice), tak i parciální oxidací ropných

zbytků (Litvínov); veškerý vyráběný vodík je v rafinériích spotřebován. Dalším významným producentem vodíku (parní reformování zemního plynu) v ČR je BorsodChem MCHZ, s.r.o.

3.7.3 Fyzikálně – chemické vlastnosti vodíku

Při manipulaci s vodíkem je třeba brát ohledy na jeho fyzikálně-chemické vlastnosti, které jsou v mnohém ohledu výjimečné. Vodík je nejlehčí ze všech plynů, jeho vybrané fyzikálně – chemické vlastnosti a bezpečnostní charakteristiky jsou uvedeny v tab.3.39.

Vodík má ze všech chemických látek největší obsah energie na jednotku hmotnosti. Spalné teplo vodíku (141,86 MJ/kg) je 2,5x větší než spalné teplo metanu (55,55 MJ/kg). Vzhledem k relativně menšímu obsahu vodíku v metanu je výhřevnost vodíku (120,05 MJ/kg) jen 2,4x větší než výhřevnost metanu (50,07 MJ/kg).

Vodík tvoří výbušnou směs s kyslíkem a se vzduchem v širokém koncentračním rozmezí (4–95 % obj. vodíku v kyslíku, 4–77 % obj. vodíku ve vzduchu). Na vzduchu je lehce zápalný. Důležitým parametrem jsou detonační limity směsí vodíku se vzduchem 18–59 % obj. Detonační rozmezí je mnohem širší než u směsí metanu se vzduchem (6–13 % obj.) a směsí benzinových par se vzduchem (1–3 % obj.). Markantní rozdíly jsou v citlivosti uvedených výbušných směsí k iniciaci. Zatímco výbuch metanové směsi a benzinové směsi potřebuje k iniciaci energii 0,29, resp. 0,24 MJ, k iniciaci výbuchu vodíkové směsi stačí jen 0,02 MJ. Energie exploze vodíkové směsi vyjádřená v ekvivalentu TNT je 24 g TNT/g, tj. více než dvojnásobná ve srovnání s energií exploze metanové směsi (11 g TNT/g).

Výbušné jsou rovněž směsi vodíku s fluorem a chlorem (stačí iniciace světlem). Základním bezpečnostním pravidlem při manipulaci s vodíkem je zabránit vzniku směsi vodíku a vzduchu. V těchto podmínkách jakýkoliv zdroj (otevřený plamen, jiskra, cigareta, elektrostatický výboj, žhavý předmět) bude iniciovat výbuch této směsi. Všude, kde se manipuluje s vodíkem, je nezbytné dodržování příslušných bezpečnostních, technických a protipožárních předpisů. Celá dopravní trasa vodíku od lahve nebo zásobníku až ke spotřebiči musí být těsná, tak aby nemohlo dojít ke vzniku výbušné směsi. V případě zjevných netěsností je nutné okamžitě zastavit výstup vodíku z tlakové lahve či zásobníku, okamžitě vypnout elektrospotřebiče a odstranit zdroje otevřeného ohně, následně zajistit intenzivní větrání. Při opětovném naplnění dopravního potrubí je nutné propláchnout potrubí čistým vodíkem, ve složitých rozvodech použijte nejprve proplach dusíkem a následně vodíkem.

Tab. 3.38: Relativní porovnání emisí GHG pro spalovací motor používající jako pohonnou hmotu vodík vyrobený různým způsobem

Surovina/pohonná hmota	Emise CO ₂ % rel. ^{*)} (Life Cycle Analysis)
Uhlí/stlačený vodík	52 %
Zemní plyn/stlačený vodík	-25 %
Biomasa/stlačený vodík	-75 %
Elektrolýza s využitím solární energie/ stl. vodík	-82 %

^{*)} vztaženo na emise GHG zjištěné při použití benzínu

Tab.3.39: Vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti a bezpečnostní charakteristiky vodíku

Parametr	Hodnota
Chemické označení	H ₂
Molární hmotnost (g·mol ⁻¹)	2,0158
Hustota kapalné fáze při -259,2 °C a 0,1 MPa (kg·m ⁻³)	70,8
Hustota plynné fáze při 20 °C a 0,1 MPa (kg·m ⁻³)	0,0838
Relativní hustota plynné fáze (vzduch = 1)	0,0696
Bod varu (°C)	-252,8
Bod tání (°C)	-259,2
Kritická teplota (°C)	-239,9
Kritický tlak (MPa)	1,29
Specifický objem při 20 °C a 0,1 MPa (m ³ ·kg ⁻¹)	11,9
Specifický objem při -252,8 °C a 0,1 MPa (m ³ ·kg ⁻¹)	0,014
Spalné teplo (kapalná fáze, MJ·kg ⁻¹)	141,86
Spalné teplo (plynná fáze, MJ·m ⁻³)	12,75
Výhřevnost (kapalná fáze, MJ·kg ⁻¹)	120,05
Výhřevnost (plynná fáze, MJ·m ⁻³)	10,79
Dolní mez výbušnosti se vzduchem (% obj.)	4
Horní mez výbušnosti se vzduchem (% obj.)	75
Dolní mez výbušnosti s kyslíkem (% obj.)	4
Horní mez výbušnosti s kyslíkem (% obj.)	95
Teplota samovznícení (°C)	585
Maximální rychlost hoření se vzduchem (m·s ⁻¹)	3,46
Rozpustnost ve vodě při 0 °C a 0,1MPa (mg·l ⁻¹)	1,9
MESG (mezně bezpečnostní spára, mm)	0,28
Barva	Bezbarvý
Zápach	Bez zápachu
UN	1049 Vodík, stlačený
CAS	333-74-0
ES No.	215-605-7
Označení nebezpečnosti	1 F
Teplotní třída	T 1
Skupina výbušnosti	II C

Je také třeba zamezit mechanickému poškození dopravního potrubí vodíku od lahve či zásobníku až ke spotřebiči a zajistit zákaz manipulace nepovoláných osob a přístup těchto osob k dopravním systémům s vodíkem. Vodík má, na rozdíl od ostatních plynů, při obvyklých teplotách záporný Joule-Thomsonův koeficient, a proto se zahřívá při uvolnění tlaku. Je proto nebezpečí, že při náhlé expanzi stlačeného vodíku může dojít k jeho samovolnému vznícení. Pro tyto nebezpečné vlastnosti je třeba při manipulaci se stlačeným vodíkem pracovat s největší opatrností.

Ve skladech a místech skladování vodíku je třeba zajistit stálé větrání. Protože vodík je 14,4 krát lehčí než vzduch, může se při únicích zvyšovat jeho koncentrace ve stropních prostorech, což při vhodné kombinaci se zdrojem iniciace může být příčinou výbuchu. Aby se předešlo těmto situacím, je nutné místnost nebo objekt, ve kterém se vodík používá, vybavit stropním větráním, které zajistí odvod plynu mimo objekt. Pro havarijní případy je vhodné vybavit objekty nuceným větráním v nevybušném provedení.

U tlakových lahví se stlačeným plynem se tlak v lahvi zvyšuje s rostoucí teplotou. Podmínky při skladování a používání lahví a svazků s vodíkem by měly zaručit, aby teplota plynu v tlakové lahvi nepřekročila 50 °C. Pokud jsou lahve vystaveny vysokým teplotám (vysoká teplota prostředí nebo sálavý zdroj tepla), roste výrazně riziko mechanického poškození celého odběrového systému vodíku v důsledku neúměrného zvýšení tlaku (ventil, regulátor, rozvody, koncové odběrové zařízení). Poškození, kterékoliv části dopravního systému vodíku vede k nekontrolovanému úniku vodíku do okolního prostředí. Je důležité, aby v požárních plánech bylo přednostně zajištěno odpojení a následná evakuace tlakových lahví s vodíkem.

Pokud se týká zdravotních účinků, z toxikologického hlediska je vodík fyziologicky netečný plyn, který může jen ve vysokých koncentracích způsobit zadušení tím, že sníží obsah kyslíku ve vdechovaném vzduchu. Vodík je klasifikován jako extrémně hořlavá látka. Z tohoto důvodu nakládání z vodíkem musí respektovat požadavky na bezpečné nakládání, které je specifikováno v bezpečnostním listu, který musí výrobce, dovozce nebo distributor předat zákazníkovi nejpozději při prvním předání látky.

3.7.4 Jakostní standardy vodíku

Vodík je dodáván dle ČSN 65 4435 ve třech hlavních druzích, které se podle obsahu hlavní složky označují následovně: vodík 3.0, vodík 4.0 a vodík 5.0. Obsah příměsí u jednotlivých druhů vodíku je definován v tabulce 3.40. Pro speciální účely je vodík dodáván i o větší čistotě. V průmyslové praxi jsou často používány různé směsi plynů obsahující vodík (argon-vodík, dusík-vodík).

Tab. 3.40: Základní kvalitativní požadavky na vodík podle ČSN 65 4435

Parametr	Znak jakosti		
	3,0	4,0	5,0
Mín. obsah vodíku (% obj.)	99,9	99,99	99,999
Kyslík max. (ml·m ⁻³)	50	5	2
Dusík max. (ml·m ⁻³)	500	55	3
Voda max. (ml·m ⁻³)	100	20	5
Rosný bod (°C)	-42	-55	-66
C _n H _m max. (ml·m ⁻³)	-	-	0,5

Do systému norem ČSN zatím nebyly zahrnuty normy ISO 14687, Hydrogen fuel – Product specification, ISO 13985, Liquid hydrogen – Land vehicle fuel tanks a ISO/DIS Gaseous hydrogen and blends – Land vehicle tanks. V oblasti vodíkové problematiky pracuje Technická komise ISO TC 197 pro standardizaci systémů a zařízení pro výrobu, skladování, dopravu, měření a použití vodíku pro vozidla.

3.7.5 Palivové články

3.7.5.1 Princip a účinnost palivového článku

Pro realizované typy palivových článků (FC, Fuel Cells) zatím stále zůstává jediným praktickým palivem plynný vodík. Ze všech běžných paliv má vodík nejvyšší energetický obsah a je dostupný v potřebné čistotě různými technologickými procesy. Současně s palivem se do FC musí přivádět i oxidační činidlo, kterým je vždy plynný kyslík buď samotný, nebo vzdušný. Palivové články jsou elektrochemická zařízení, která kontinuálně konvertují chemickou energii přiváděného plynného vodíku a kyslíku přímo na energii elektrickou. V těchto zařízeních vodík není termicky spalován, ale elektrochemicky oxidován při současném získávání elektrické energie.

Pochody probíhající v kyslíko-vodíkovém FC jsou v podstatě inverzní k těm, které probíhají při elektrolýze vody. Proces elektrolýzy vody popsany rovnicemi (3.11) a (3.12) (viz kap. 3.7.2.1.) může totiž za jistých okolností probíhat i opačným směrem jako u jiných reverzibilních reakcí. Přivádí-li se kyslík na povrch jedné elektrody a vodík na povrch druhé elektrody a spojí-li se obě elektrody oddělené elektrolytem přes odpor R, pak za vhodných podmínek vzniká elektrický obvod, který může pracovat jako generátor elektrického proudu (kyslíko-vodíkový palivový článek). Na elektrodách přitom probíhají tyto reakce – na kladné elektrodě, anodě, dochází k redukci kyslíku a na záporné elektrodě, katodě, pak probíhá oxidace vodíku. Tyto pochody popisují následující rovnice:





Základní součástí každého FC jsou dvě elektrody oddělené vrstvou elektrolytu. Pro funkci palivového článku je nezbytné, aby obě elektrody byly průlinčité. Jediným „odpadem“ při provozu kyslíko-vodíkového článku je čistá voda.

Účinnost (η) tepelného stroje, tj. poměr vykonané práce k teplu odebranému pracovnímu médiu (plynu nebo páře) v tzv. Carnotově cyklu mezi zdrojem o teplotě T_1 a chladičem o teplotě T_2 , může podle Carnotova vztahu dosáhnout maximálně hodnoty dané následujícím vztahem:

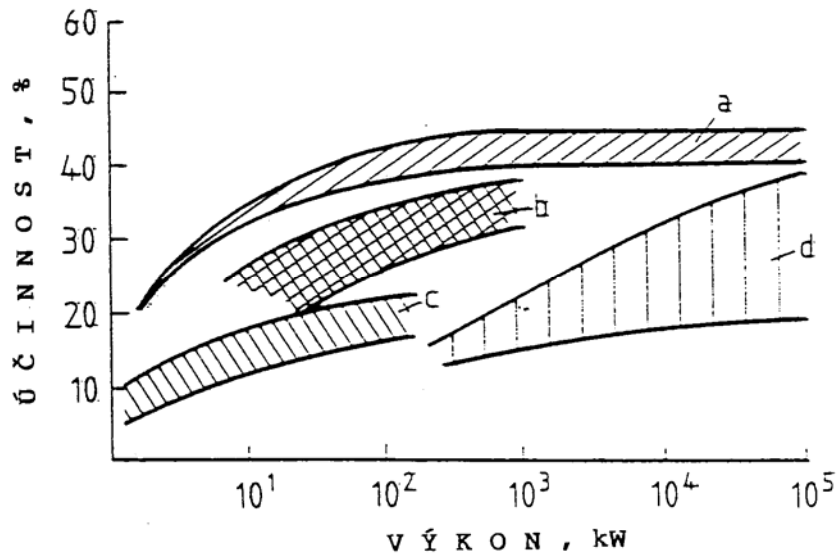
$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

Vzhledem k neidealitě procesu je reálná účinnost např. parních cyklů jen cca 67 % hodnoty vypočtené podle uvedeného Carnotova vztahu. Navíc je teplota T_1 limitována odolností konstrukčních materiálů stroje a teplota T_2 je dána kondenzační teplotou vody. Z těchto důvodů i moderní plynové elektrárny přeměňují výhřevnost zemního plynu na elektrickou energii s účinností pouze kolem 40 %.

Hlavní předností palivových článků je vysoká účinnost, s jakou se výhřevnost vodíku využívá k výrobě elektrické energie. Jak je znázorněno na obr. 3.40, tato účinnost převyšuje účinnost zavedených průmyslových zařízení vyrábějících elektrickou energii spalováním fosilních paliv. Uvedená přednost je principiální, neboť na rozdíl od tepelných strojů, účinnost palivových článků není omezena Carnotovým cyklem. V důsledku toho mají palivové články při nízké teplotě účinnost, která je pro tepelné stroje dosažitelná až při mnohem vyšší pracovní teplotě (obr. 3.41).

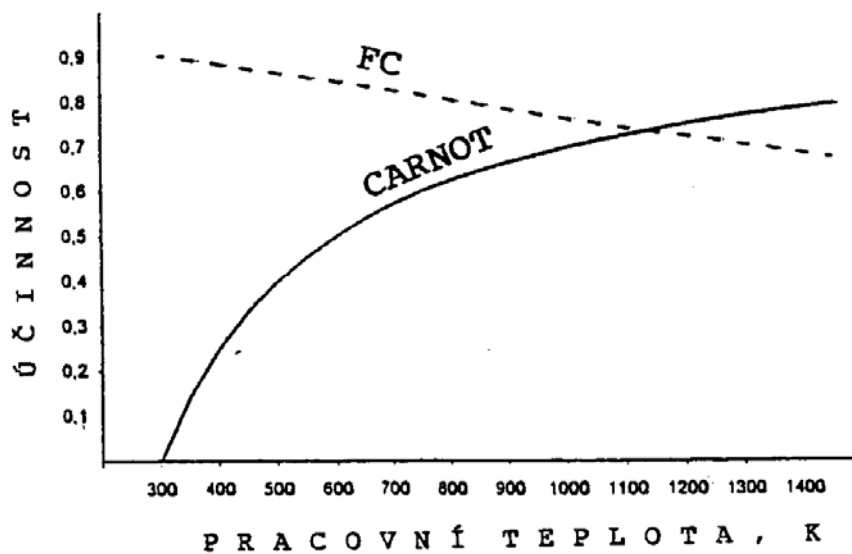
Pro elektrochemickou reakci probíhající v kyslíko-vodíkovém palivovém článku při 25 °C (298,15 K), tj. oxidaci vodíku kyslíkem na kapalnou vodu je hodnota Gibbsovy energie $\Delta G = 237$ kJ/mol a hodnota entalpie reakce $\Delta H = -286$ kJ/mol. Z této, tzv. termodynamické účinnosti vychází, že teoreticky perfektní, termodynamicky reverzibilní kyslíko-vodíkový palivový článek pracující při 25°C bude při napětí mezi elektrodami 1,23 V (maximální dosažitelný potenciál palivového článku) produkovat elektrickou energii odpovídající 83 % spalného tepla vodíku. Tato termodynamická účinnost palivového článku je více než dvakrát vyšší, než se dosahuje v běžných elektrárnách. To je také hlavní důvod, proč se do vývoje palivových článků vkládá již řadu let takové úsilí. Termická účinnost palivového článku η_{FC} může teoreticky dosáhnout maximální hodnoty, která je dána vztahem:

$$\eta_{FC} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$



Obr. 3.40: Porovnání účinnosti různých systémů generování elektrického proudu (účinnost vztažena na výhřevnost paliva)

a – zemní plyn *b* – topný olej
c – dřevo *d* – uhlí



Obr. 3.41: Závislost termodynamické účinnosti palivového článku a tepelného stroje (FC-teoretická účinnost kyslíko-vodíkového článku, CARNOT-účinnost tepelného stroje ($T_2 = 300$ K))

Při provozu palivových článků se vedle přímé výroby elektrické energie uvolňuje i odpadní teplo, které, je-li využito k otápní nebo ke kogeneraci elektrického proudu, může zvýšit celkovou účinnost systému až na 80 %.

Specifickou předností palivových článků je reakce na pokles zatížení – snížili-li se zatížení palivového článku např. na 40 % nominálního výkonu, relativní účinnost systému FC se zvýší o 20 %. Parní a plynové turbíny v takovém případě naopak vykazují pokles relativní účinnosti.

Palivové články mají i jiné výhody: mají málo pohyblivých součástí, jejich provoz je nehlukný, bez nebezpečných odpadů a není provázen emisemi plyných škodlivin. Na rozdíl od galvanických článků, při provozu palivových článků se nespotebovává ani materiál elektrod, ani materiál elektrolytu. Teoreticky může být palivový článek v provozu po libovolnou dobu, pokud je do systému dodáváno palivo a oxidační činidlo. Všeobecně se předpokládá, že v průběhu tohoto století palivové články postupně vytlačí ostatní měniče energie, a to ve spojitosti s očekávaným širším využíváním vodíku jako energetického média.

3.7.5.2 Typy palivových článků

Pro kosmická a podmořská zařízení, pro pozemní dopravu i pro použití jako stacionární zdroje elektrického proudu bylo vyvinuto několik různých typů palivových článků. Všechny pracují na stejném principu – elektrochemické oxidace vodíku. Liší se jednak pracovní teplotou, a dále také chemickou povahou elektrolytu. Podle druhu elektrolytu se rozeznávají následující typy palivové články:

- s polymerním elektrolytem; PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell),
- s alkalickým elektrolytem; AFC (Alkaline Fuel Cell),
- s kyselinou fosforečnou; PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell),
- s taveninou uhličitanů; MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell),
- s tuhým oxidem; SOFC (Solid Oxide Fuel Cell).

Hlavní charakteristiky uvedených typů palivových článků jsou uvedeny v tab. 3.41.

Tabulka 3.41: Hlavní charakteristiky různých typů palivových článků

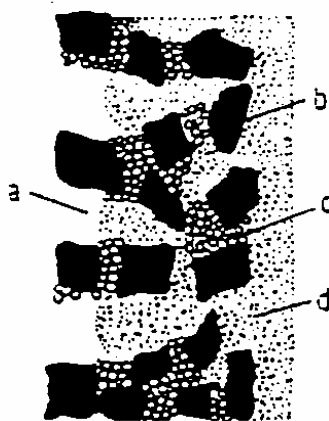
Typ palivového článku	Elektrolyt	Anoda	Katoda	Pracovní teplota (°C)
AFC	KOH (30–85 % hm.)	Pt/Pd Ni	Au/Pt NiO (Li)	60–120 (až 250)
PEMFC	Iontoměničový polymer	Pt/C	Pt/C	50–80
PAFC	H ₃ PO ₄ (100 % hm.)	Pt/C	Pt/C	160–220
MCFC	Li ₂ CO ₃ (62 % hm.) + K ₂ CO ₃ (38 % hm.)	Ni (Cr)	NiO (Li)	600–660
SOFC	ZrO ₂	Ni-ZrO ₂	LaMnO ₃ (Sr)	800–1000

V následujícím textu jsou jednotlivé typy palivových článků stručně charakterizovány.

Alkalické palivové články. Palivové články, které mají alkalický elektrolyt (roztok KOH), se v literatuře označují anglickým akronymem AFC (Alkaline Fuel Cell). Tyto systémy mají nejdelší historii vývoje (od roku 1933) a také první úspěšné aplikace v amerických kosmických programech. Alkalické palivové články pracují dobře i při teplotě pod $100\text{ }^\circ\text{C}$, dávají nejvyšší napětí a mohou být konstruovány z relativně levných materiálů (uhlíkových, polymerních). Výběr katalyzátorů pro alkalické systémy je větší (např. Ni, Ag, oxidy kovů, spinely a vzácné kovy), než pro články s kyselým elektrolytem, které jsou odkázány pouze na kovy platinové skupiny a karbidy wolframu. Pracovní cyklus AFC je relativně dlouhý – až 15 000 hodin.

Porézní elektrody palivových článků musejí být elektricky vodivé a musejí mít velký vnitřní povrch trojné zóny do níž plyn i elektrolyt difundují působením vhodně nastavených tlaků. Porézní struktura elektrody má co nejvíce usnadňovat transport hmoty při přísunu reaktantů a odvodu reakčních produktů, ale nesmí dovést k úplnému průniku reaktantů.

Vhodným materiálem pro porézní elektrody AFC jsou buď kovové prášky (nejčastěji niklové) se specifickým povrchem kolem $100\text{ m}^2/\text{g}$, anebo jemné uhlíkové částice se specifickým povrchem kolem $1000\text{ m}^2/\text{g}$.

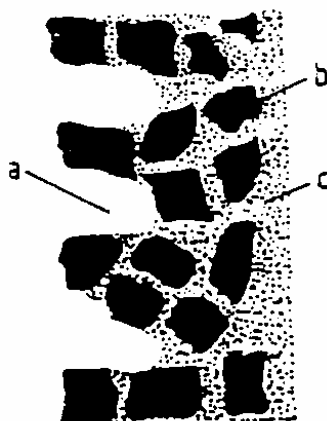


Obr. 3.42: Řez hydrofobní difúzní elektrodou s teflonovým pojivem

a – plyn, b – uhlíková zrna,
c – hydrofobní pojivo d – elektrolyt

Při výrobě porézních elektrod z uhlíkových částic se jako hydrofobní pojivo používá polytetrafluoretylen (PTFE). Pro zvýšení vodivosti bývá do elektrody zalisována síťka z kovových drátků. V řezu takové elektrody (obr. 3.42) lze rozlišit dvě vrstvy: vysoce hydrofobní vrstvu pórů, kterými snadno difunduje plyn a přilehlou tenkou vrstvu pórů zaplavených elektrolytem. Na rozhraní těchto dvou vrstev (kde musí být přítomen katalyzátor) probíhá žádaná elektrochemická reakce. Hydrofobní vrstva zabraňuje elektrolytu penetrovat hlouběji, čímž se

vstupní póry udržují volné pro přísun plynu. Na druhé straně póry zaplavené elektrolytem jsou pro plyn neprůchodné. Elektrody vyrobené sintrací kovových prášků jsou hydrofilní. Jsou těžké, ale mají větší vodivost. Raneyova struktura kovové elektrody vykazuje vysokou katalytickou aktivitu při nízkých teplotách, a to i bez přítomnosti platiny. Sintrovaná elektroda je konstruována tak, že má na straně plynu větší póry než na straně elektrolytu (obr. 3.43). V malých pórech se elektrolyt udržuje kapilárními silami i proti jistému přetlaku plynu.



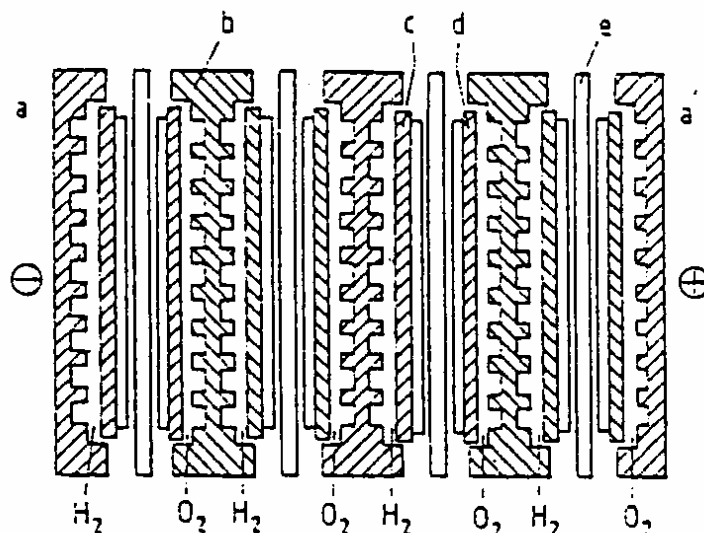
Obr. 3.43: Řez hydrofilní difúzní elektrodou ze sintrovaného kovového prášku
a – plyn b – kovové částice c – elektrolyt

Napětí jednotlivého palivového článku je nízké (<1 V). Proto se články sestavují do baterií potřebných velikostí. Jednotlivé elementy článků se vyrábějí z prefabrikovaných desek propojených kanálky pro cirkulaci reaktantů a elektrolytu. Desky tvořící články a pomocné desky se skládají těsně na sebe a rámem se pevně stahují do baterií s požadovaným výkonem. Sestavení článků může být buď monopolární nebo bipolární.

Pro monopolární sestavu mají jednotlivé elektrody v rozích elektrické konektory a mohou se libovolně spojovat za sebou nebo vedle sebe podle požadavků na proud či napětí baterie. Kvůli vnitřnímu odporu se takto mohou zapojovat jen elektrody s plochou menší než 400 cm².

V bipolárních bateriích jsou anody a katody spojeny přímo prostřednictvím dobře vodivých tzv. bipolárních desek do série pro získání maximálního napětí (obr. 3.44). Bipolární desky obvykle také slouží k přívodu reakčních plynů a (pomocí drážek) k jejich stejnoměrnému rozvedení na celou plochu elektrody.

Bipolární baterie nejsou limitovány velikostí a vodivostí elektrod. V této konfiguraci proud protéká kolmo k povrchu elektrod a odebírá se celou plochou desek. Elektrody proto mohou být zhotoveny i z méně vodivého materiálu jako je uhlík. Dobrý kontakt mezi články se obvykle zabezpečuje mechanickým stlačením všech desek baterie.



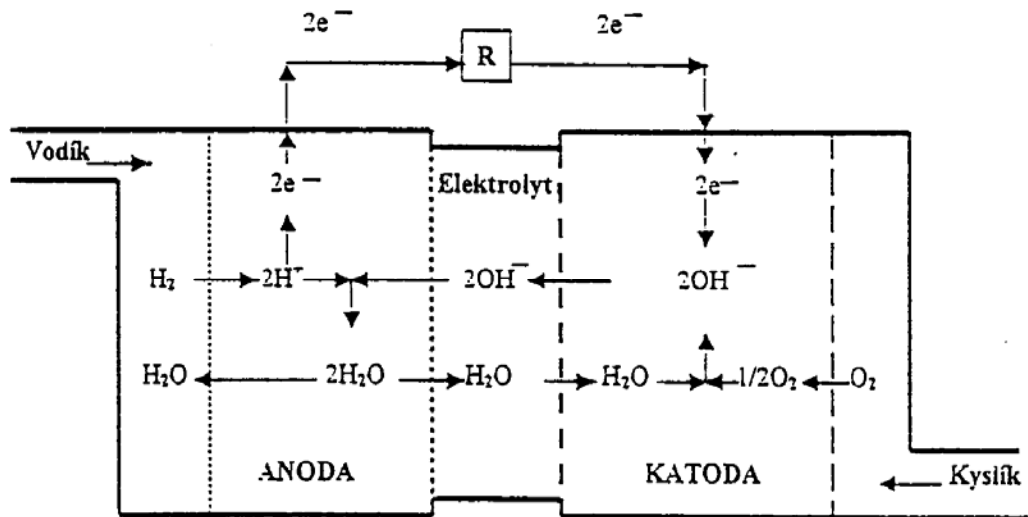
Obr. 3.44: Bipolární spojení kyslíko-vodíkových palivových článků do baterie

a – čelní deska *b* – bipolární deska *c* – anoda,
d – katoda *e* – matrice s elektrolytem

Elektrolytem v AFC člancích je vodný roztok KOH o koncentraci 30–85 % hm. Hlavní nevýhodou těchto systémů je citlivost elektrolytu na obsah CO_2 a jiných kyselých nečistot v reakčních plynech. AFC jsou většinou konstruovány tak, že elektrolyt v systému cirkuluje. To má několik výhod: cirkulující elektrolyt jednak tvoří účinnější bariéru proti pronikání plynu elektrodou, jednak může ze systému vynášet vznikající vodu, popř. i akumulované nečistoty. Vedle toho má cirkulující elektrolyt důležitou roli jako chladicí médium. Reakční teplo a Jouleovo teplo generované uvnitř baterie se musí odvádět, aby se v systému udržela optimální pracovní teplota. Ta je pro články s koncentrovaným elektrolytem (85 % hm. KOH) kolem $260\text{ }^\circ\text{C}$ a pro články s více ředěným elektrolytem (35–45 % hm. KOH) v rozmezí $80\text{--}90\text{ }^\circ\text{C}$.

Jako reakční plyny pro AFC se používají výhradně čistý vodík a čistý kyslík, které nesmějí obsahovat ani stopy CO_2 , aby se v elektrolytu netvořily karbonáty. U některých konstrukcí se proudění plynů ve smyčce kolem elektrod používá k odstraňování reakční vody ze systému. Elektrochemické reakce probíhající v PEMFC jsou naznačeny na obr. 3.45.

Jak je z tohoto obrázku patrné, v člancích s alkalickým elektrolytem reakční voda vzniká uvnitř vodíkové elektrody (anody). V tomto prostoru se proto zvyšuje tenze vodní páry, která pak větší měrou difunduje k plynovému povrchu elektrody. Vodík cirkulující (účinkem tlakové trysky) kolem anody může tuto vodní páru kontinuálně odvádět do chladiče, kde zkondenzuje. Cirkulace kyslíku kolem katody není tak efektivní, protože tenze vodní páry v katodě je nižší než v samotném elektrolytu. Přesto i kyslíková smyčka může přispívat k udržení žádané koncentrace elektrolytu v článku.



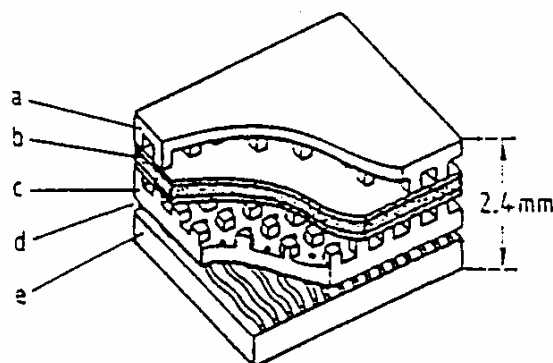
Obr. 3.45: Schéma alkalického palivového článku

Pokud se týká vývoje tohoto typu článků, první dobře fungující alkalický palivový článek s výkonem 5 kW sestrojil před 50 lety Bacon. Přínosem jeho konstrukce bylo jednak použití běžných materiálů a vyloučení drahých katalyzátorů, jednak zvýšení reakčních rychlostí zvýšením pracovní teploty článku na 200 °C. Aby se elektrolyt (40 % hm. KOH) udržel pod bodem varu, pracoval článek pod tlakem 5 MPa. Jako reakční plyny se přiváděly (pod uvedeným tlakem) čistý vodík a čistý kyslík.

Baconův článek byl východiskem vývoje palivových článků pro první kosmické programy USA řízené NASA, tj. pro projekty Apollo a Space Shuttle. Společnost Pratt&Whitney Aircraft, která v letech 1960–1965 dodávala AFC pro moduly Apollo, modifikovala Baconův článek především tak, aby se snížila jeho hmotnost. Tlak v článku byl snížen na 400 kPa a pro udržení výkonu byla pracovní teplota zvýšena na 260 °C (později na 230 °C). Současně byla zlepšena katalytická aktivita sintrovaných niklových elektrod přidávkou platiny. K udržení elektrolytu pod bodem varu bylo nutno zvýšit koncentraci KOH na 85 % hm. Vodík i kyslík byly přiváděny z kryogenních zásobníků. Voda byla odváděna vodíkovou smyčkou, která také sloužila k chlazení článku. Napětí jednotlivého článku bylo 0,85 V při 150 mA/cm². Třicet jedna těchto článků elektricky zapojených do série tvořily baterii. Tři baterie zapojené paralelně tvořily modul označovaný PC 3A-2. Modul měl tvar válce o průměru 57 cm a výšce 112 cm, jehož hmotnost byla 110 kg. První typy modulů měly výkon 1,4 kW při napětí v rozmezí 27–31 V. V lodi Apollo byly tři takové moduly. Vzhledem k určité korozi katody byla životnost prvotních modulů relativně krátká – jen 500 hodin. Později byla životnost prodloužena. V rámci projektu Apollo bylo dodáno přes 90 modulů AFC, z nichž byla větší část použita při devíti cestách k měsíci, při třech expedicích Skylab a při misi Apollo-Sojuz.

Vývoj palivových článků pro programy NASA dále pokračoval ve spolupráci se společností International Fuel Cells (IFC) a vedl k postupnému snižování hmotnosti a objemu článků a zvyšování jejich výkonu. Životnost menších baterií dosáhla až 15 000 hod. Pozoruhodný pokrok byl zaznamenán v miniaturizaci elementů článku. Například během vývoje článků pro Space Shuttle se v 80. letech tloušťka jednoho článku zmenšila z původních 4,5 mm na méně než 2,5 mm (obr. 3.46). Výběrem lehkých materiálů pro elementy článků a optimalizací pracovní teploty (na 150 °C) a tlaku (1,4 MPa) se podařilo společnosti IFC ještě dále snížit hmotnost článku tak, že současné baterie mají specifickou hmotnost 0,56 kg/kW; pro srovnání nejvýkonnější baterie pro Space Shuttle měly specifickou hmotnost kolem 6,5 kg/kW.

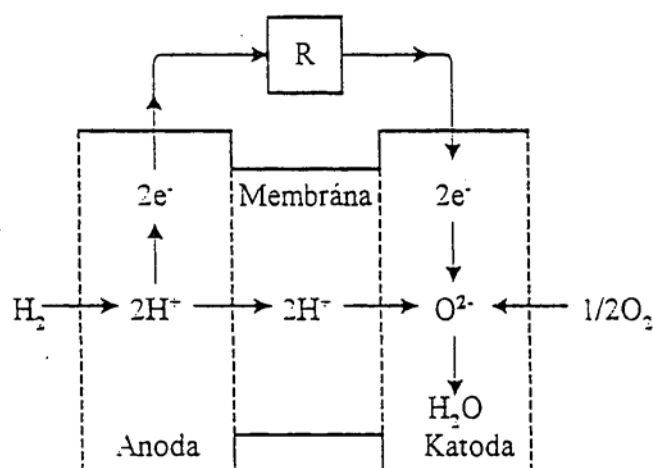
Vývoj AFC byl v roce 1986 oživen evropskými kosmickými projekty Hermes a Columbus. Německá společnost Dornier s podporou European Space Agency vyvinula baterie AFC o výkonu 4 kW a 20 kW s napětím 85-135 V, resp. 150 V. Projekty však nebyly realizovány a další vývoj AFC se začal soustřeďovat spíše na zdroje elektrického proudu pro ponorky a elektromobily.



Obr. 3.46: Uspořádání elementů odlehčeného palivového článku pro Space Shuttle

- a – plastový rozvod kyslíku*
- b – článek (síťka katody/azbestová matrice s elektrolytem/síťka anody)*
- c – plastový rezervoár elektrolytu s děrovaným dnem*
- d – plastový rozvod vodíku*
- e – deska (teflon/azbest) odvádějící vodu*

Palivové články s polymerním elektrolytem (PEMFC). Úlohu elektrolytu v PEMFC plní polymerní iontoměničová membrána obsahující chemicky vázané funkční skupiny $-\text{SO}_3\text{H}$. Tento typ článku se také někdy označuje akronymem PEFC (Polymer Electrolyte Fuel Cell). Membrány v PEMFC snadno propouštějí protony H^+ , ale jsou nepřekonatelnou bariérou pro průnik reakčních plynů. Elektrochemické reakce probíhající v PEMFC jsou naznačeny na obr. 3.47.



Obr. 3.47: Schéma palivového článku s polymerním elektrolytem

Při provozu článku se vodík oxiduje (ztrácí elektrony) v anodě za vzniku protonů H^+ , které jsou transportovány membránou ke katodě. Kyslík přiváděný do katody reaguje s protony podle rovnice:



Jistým problémem při provozu PEMFC je skutečnost, že polymerní membrána propouští nejen protony H^+ , ale účinkem elektroosmotického tlaku i molekuly vody. Bylo zjištěno, že při $100^\circ C$ s každým protonem H^+ pronikají přes membránu až 4 molekuly H_2O . Při nesprávném vodním režimu, např. příliš rychlém odpařování produkované vody, se membrána na straně anody dehydratuje, čímž se snižuje protonová vodivost a tím i výkon článku. Řešením problému je např. vlhčení vodíku přiváděného do anody. Voda produkovaná v katodě musí být odváděna tak rychle, aby se zabránilo zaplavení elektrody.

Nízká reakční teplota v PEMFC se kompenzuje zvýšenými dávkami platiny jak v anodě, tak i v katodě. Je to nutné i z toho důvodu, že vzhledem k tuhému elektrolytu je trojná zóna spíše plošná než trojrozměrná. Na druhé straně polymerní membrána mezi anodou a katodou může být velmi tenká (extrémně až $50 \mu m$), takže se dosahuje vysokých proudových hustot. Výhodná je také skutečnost, že jedinou kapalinou v článku je produkovaná voda, takže odpadají problémy s korozí materiálu.

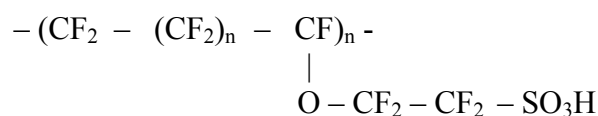
První FC s polymerní membránou byl vyvinut v roce 1963 společností General Motors pro vesmírný program Gemini. Jako elektrolyt sloužila polymerní membrána ze sulfonovaného styren-divinylbenzenového kopolymeru. Modul pro Gemini měl výkon 1 kW při 25 V a obsahoval 32 článků (0,78 V). Pracoval při teplotě $35^\circ C$ s čistým vodíkem a kyslíkem za tlaku 140–200 kPa. U tohoto článku byla membrána stlačena mezi dvě titanové mřížkové elektrody pokryté platinovým katalyzátorem. Voda se odsávala z prostoru katody kloty umístěnými na

kyslíkovém kolektoru proudu. Přes tento kolektor se také odvádělo reakční teplo cirkulujícím chladičem.

V důsledku postupné oxidační degradace polymerní membrány nebyla životnost těchto původních PEMFC velká. Nahrazením polystyrenové matrice strukturou polytrifluorstyrenovou se podařilo zvýšit životnost membrán až pětkrát. Pracovní teplota však stále nemohla překročit 75 °C.

Významným přelomem ve vývoji PEMFC bylo zavedení nových polymerních membrán na bázi teflonu s bočně vázanými perfluorvinyl-polyéterovými segmenty nesoucími vázané iontoměničové skupiny $-\text{SO}_3\text{H}$. Tento polymer s obchodním názvem Nafion[®] (Du Pont) je v PEMFC stabilní do 100 °C a vykazuje vysokou vodivost protonů H^+ . Nové typy baterií PEMFC se vyrábějí slisováním polymerní membrány o tloušťce 0,12 – 0,25 mm mezi obě porézní elektrody při teplotě nad teplotou skelného přechodu polymeru. Tím vzniká intimní kontakt mezi katalytickým povrchem elektrod a povrchem membrány. To také umožnilo snížit původní vysoké dávky katalyzátorů (4 mg Pt/cm²) na nynější 0,13 mg Pt/cm² při zachování výkonu článku.

Další zlepšení polymerního materiálu pro membrány PEMFC přinesl vývoj perfluorovaných polymerů u fy. Dow Chemical Co. Jejich nový polymer má základní strukturu teflonu jako Nafion, ale postranní řetězce nesoucí sulfoskupinu jsou krátké



Tento nový polymer fy. Dow má průměrnou molekulovou hmotnost menší (600–950) než Nafion[®] (1100–1350) a při stejných iontoměničových vlastnostech má lepší mechanickou pevnost a asi jen poloviční náchylnost k hydrataci než Nafion[®]. To znamená, že při srovnatelné protonové vodivosti má membrána fy. Dow nižší permeabilitu pro vodu. Významnou výhodou nového polymeru je vyšší teplota skelného přechodu 165 °C (proti 110 °C u Nafionu[®]).

Podobný typ membrány s komerčním názvem Aciplex[®] vyvinula nedávno také společnost Asahi Chemical Industry. Články s těmito novými polymery mohou pracovat při teplotě nad 100 °C, což významně urychluje elektrodovou kinetiku.

Při provozu PEMFC probíhá konverze chemické energie vodíku na energii elektrickou obvykle s účinností kolem 59 %. Přiváděný vodík nesmí obsahovat CO, který by na platinu v elektrodách působil jako katalytický jed.

V současné době různé firmy vyrábějí malé robustní baterie PEMFC s výkonem do 10 kW hlavně pro vojenské účely a kosmická zařízení. Nejširší pole aplikací se však zřejmě bude

nacházet v dopravě. Zde se uplatňují jako hlavní přednosti PEMFC nízká pracovní teplota, krátký čas náběhu a výkonová pružnost.

Palivové články s kyselinou fosforečnou (PAFC). V podstatě existují dva typy palivových článků s kyselým elektrolytem. První typ – články s tuhým kyselým elektrolytem, kterým je katexová polymerní membrána – byl popsán v předchozí kapitole. Druhým typem jsou palivové články, které mají jako elektrolyt koncentrovanou kyselinu fosforečnou (PAFC). Ve srovnání s ostatními anorganickými kyselinami je koncentrovaná kyselina fosforečná relativně nejstabilnější a dobře snáší operační teploty článku v rozmezí 160–220 °C (kyselina sírová se při vyšších teplotách vodíkem redukuje). Jako elektrolyt se používá 100 % hm. kyselina fosforečná, aby se v článku minimalizovaly problémy s tenzí vodní páry. Čím vyšší je pracovní teplota článku, tím lepším je kyselina fosforečná vodičem protonů. Korozní účiny kyseliny fosforečné při vyšší teplotě byly při vývoji eliminovány tím, že se jako konstrukční materiál článků používá grafit.

Reakce probíhající na elektrodách PAFC jsou stejné jako u článků s polymerním elektrolytem (PEMFC), tj. vodíkové protony vznikající v anodě jsou vedeny elektrolytem ke katodě, kde za příbrání elektronů z obvodu reagují s kyslíkem (podle rovnice 3.39) za vzniku vody.

Elektrolyt je v PAFC imobilizován mezi oběma elektrodami v porézní matici z karbidu křemíku SiC. Tloušťka matrice bývá jen několik desetin mm, aby se maximálně snížil ohmický odpor.

Obě porézní elektrody se původně vyráběly z platinové černi vázané PTFE. Obsah katalyzátoru na těchto elektrodách byl vysoký – kolem 9 mg Pt/cm². Začátkem 90. let byly tyto elektrody vylepšeny vázáním platiny na saze, což umožnilo dramatické snížení obsahu Pt: na anodě na dávku okolo 0,25 mg Pt/cm² a na katodě na dávku okolo 0,50 mg Pt/cm². Na obou elektrodách se katalytické účinky mohou i při tak nízkých dávkách ještě vystupňovat použitím binárních a ternárních platinových slitin.

Při současném stupni vývoje se za optimální pracovní teplotu PAFC považuje teplota okolo 200 °C a tlak až 0,5 MPa (pro plánované bloky PAFC se uvažuje s tlakem až 0,8 MPa).

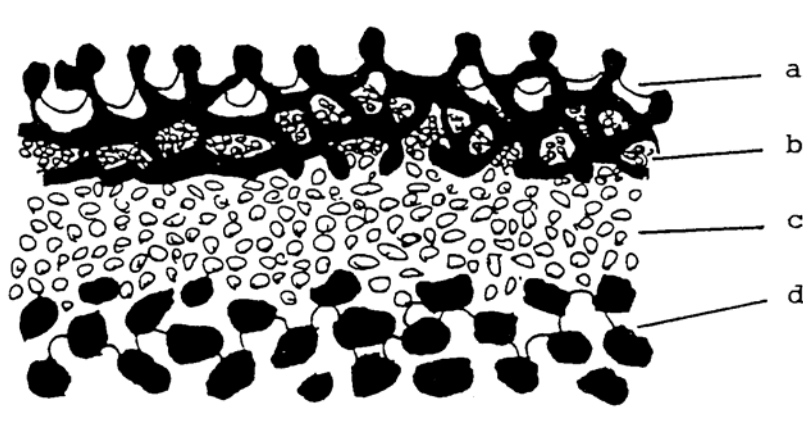
Hlavní výhodou PAFC je jejich vyšší pracovní teplota a skutečnost, že kyselý elektrolyt vypuzuje CO₂. Článek tedy není citlivý na obsah CO₂ v reakčních plynech. Udrží-li se pracovní teplota článku v rozmezí 180–200 °C, nevadí ani zbytkový obsah CO ve vodíku do 2 % obj., neboť při tak vysoké teplotě je adsorpce katalytických jedů na platině jen slabá.

Výkony bipolárních baterií PEFC se mohou realizovat v širokém rozmezí, od 1 kW až do několika MW. Maximální potenciál jednotlivého článku je 0,8 V. To odpovídá maximální možné účinnosti 46,8 %, tj. 7702 kJ/kWh.

Palivové články s roztaveným karbonátovým elektrolytem (MCFC). Elektrolytem v tomto typu palivových článků je roztavená směs alkalických uhličitánů, obvykle LiCO_3 a K_2CO_3 . Tavenina je mezi elektrodami imobilizována v porézní, (až $15 \text{ m}^2/\text{g}$) keramické matici z LiAlO_2 . Pracovní teplota MCFC je mezi $600\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$, kdy alkalické karbonáty tvoří dobře vodivou taveninu, ve které elektrický náboj přenášejí karbonátové ionty CO_3^{2-} .

Anody těchto článků se zhotovují z porézního niklu (dopovaného oxidy chrómu) a katody ze sintrovaného NiO s příměsí Li. Vysoká provozní teplota MCFC zaručuje dostatečnou rychlost elektrodových reakcí, takže není nutná přítomnost drahých platinových katalyzátorů. Na druhé straně vysoká pracovní teplota znemožňuje použití povrchově aktivních látek pro vymezení trojné zóny v elektrodách. Stabilní zóna styku všech tří fází je u MCFC udržována jen rozdílnou velikostí pórů v elektrodách a v matici elektrolytu. Řez porézní strukturou elementů MCFC je schématicky znázorněn na obr. 3.48.

Anoda mívá na vnitřní straně vrstvu zvláště úzkých pórů působících jako bariéra proti průniku plynu do elektrolytu (tzv. „bubble barrier“). Velmi jemné póry keramické matrice LiAlO_2 udržují elektrolyt kapilárními silami v potřebné dynamické rovnováze na hranici trojné zóny a znemožňují zaplavení elektrody elektrolytem.



Obr. 3.48: Řez palivovým článkem s roztaveným karbonátovým elektrolytem

a – hrubě porézní sintrovaná vrstva niklové anody

b – vrstva úzkých ($3 - 6 \mu\text{m}$) pórů na vnitřní straně anody (tzv. „bubble barrier“)

c – jemně porézní matrice LiAlO_2 obsahující taveninu karbonátového elektrolytu

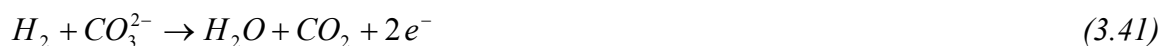
d – porézní katoda z NiO (Li); průměr pórů $7 - 15 \mu\text{m}$

Z chemické podstaty elektrolytu v MCFC vyplývá, že provozu článku samozřejmě nevadí přítomnost CO_2 . Poněvadž elektrický náboj v elektrolytu přenášejí CO_3^{2-} , naopak je

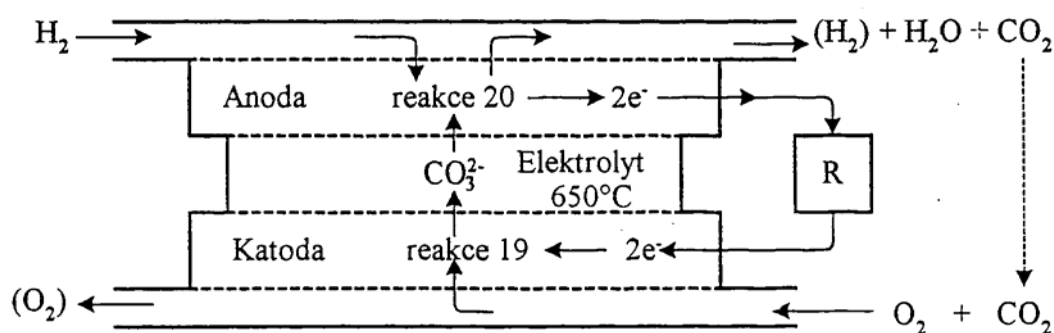
nutné, aby se do katody přiváděl současně s kyslíkem i oxid uhličitý, ze kterého se elektrochemicky generují karbonátové ionty podle reakce:



a vodík přiváděný do anody pak reaguje s těmito karbonátovými ionty podle reakce:



Při tom se uvolňují dva elektrony do obvodu článku. V tomto případě voda vzniká v anodě společně s CO_2 . Vzniklý CO_2 se z odfukovaného anodového plynu vhodným způsobem odděluje a recykluje se zpět do proudu oxidovadla přiváděného ke katodě. Schéma palivového článku s roztaveným karbonátovým elektrolytem je schématicky znázorněna na obr. 3.49.



Obr. 3.49: Schéma palivového článku s roztaveným karbonátovým elektrolytem

Také u MCFC se články skládají pomocí bipolárních desek (na straně anody poniklovaných) do různě velkých baterií. Reakční plyny se do baterií přivádějí a odvádějí buď interními rozvody (otvory v deskách článků), anebo externími rozvody přes vnější boční přípojky ke každé elektrodě.

Necitlivost MCFC k oxidům uhlíku, relativně levný materiál elektrod a vysoká pracovní teplota jsou hlavními přednostmi těchto článků. Nevýhodou jsou problémy s ochranou těsnění článků proti korozi. Vzdor tomu dosáhly MCFC vysokého stupně vývoje.

Významným pokrokem v 80. letech byl vývoj velkoplošných fólií $LiAlO_2$ s tloušťkou kolem 0,5 mm a vysokou homogenitou porozity. Tyto matrice elektrolytu významně snižují ohmický odpor článků. Moderní MCFC pracují v oblasti proudových hustot $100\text{--}200\text{ mA/cm}^2$ s napětím $0,75\text{--}0,95\text{ V}$ na článek. Plocha článku bývá zpravidla $0,75\text{ m}^2$.

Již několik let jsou různé demonstrační jednotky MCFC ověřovány v provozu. Očekává se, že po PAFC, které již prorazily na trh, jsou to právě systémy MCFC, které budou jako druhé komerčně využívány.

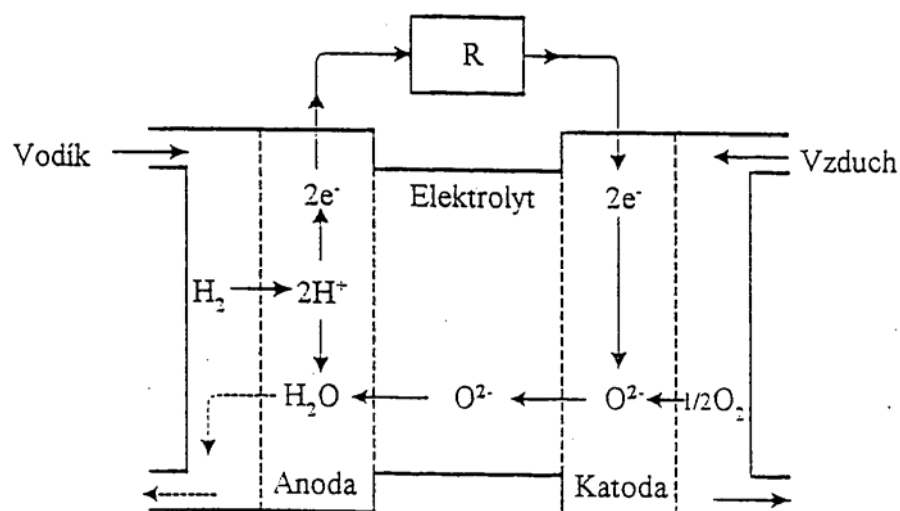
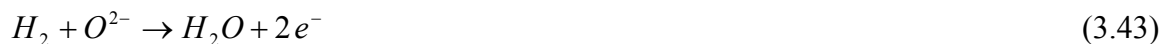
Palivové články s tuhým oxidem (SOFC). Nejvyšší pracovní teplotu, kolem 1000 °C, mají palivové články jejichž elektrolytem je vrstva tuhého oxidu zirkoničitého stabilizovaného Y_2O_3 . Tento elektrolyt, označovaný YSZ (Yttrium oxide – Stabilized Zirconium oxide), vykazuje při uvedené teplotě jistou elektrickou vodivost v tuhé fázi zprostředkovanou kyslíkovými aniony O^{2-} . Poněvadž vodivost tuhého oxidu YSZ při 1000 °C činí jen asi jednu desetinu vodivosti taveniny karbonátů při 650 °C, vrstva tuhého elektrolytu v SOFC musí být velmi tenká ($\leq 50 \mu m$). Ani takto tenká vrstva však nesmí být propustná pro reakční plyny. Vrstva elektrolytu se proto připravuje elektrochemickým napařováním kovového chloridu na porézní podložku a následnou galvanickou oxidací chloridové vrstvy. Takto vznikne uniformní plynotěsná vrstva vodivého oxidu zvolené tloušťky.

Elektrody SOFC jsou kritickým místem článků, neboť musejí odolávat vysoké teplotě a přitom umožňovat extenzivní kontakt dvou tuhých fází (elektroda/elektrolyt) s plynnou fází. Obě elektrody jsou proto vysoce porézní. Niklová anoda má poróznost 20–40 % a skelet ze stabilizovaného ZrO_2 . Materiálem porézní katody je obvykle polovodič $LaMnO_2$ dopovaný Sr. Články se navzájem spojují bipolárně pomocí styčných desek z $LaCrO_3$ dopovaného Mg. Schéma palivového článku s tuhým elektrolytem je schématicky znázorněna na obr. 3.50.

Při použití vodíku a kyslíku jako reakčních plynů probíhá na katodě reakce:

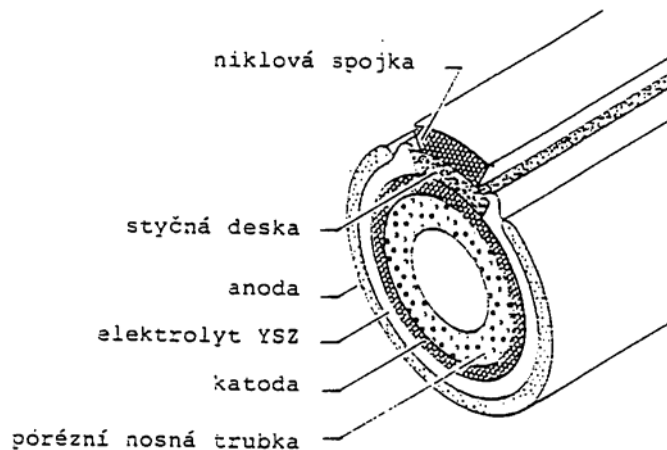


a na anodě reakce:



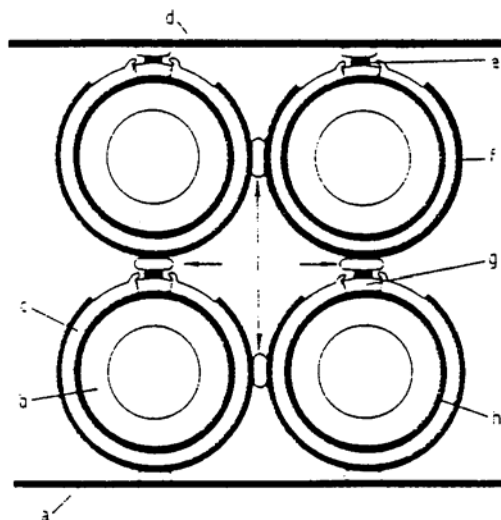
Obr. 3.50: Schéma palivového článku s tuhým elektrolytem

Zvláštností SOFC jsou úspěšné trubkové konstrukce článků. Na obr. 3.51. je např. schéma trubkového článku vyvinutého v roce 1980 u společnosti Westinghouse. Na nosné keramické porézní trubce je navinuta katoda a na ní je vrstva tuhého elektrolytu YSZ. Další vrstva anody tvoří vnější plášť trubky. Oxidační plyn se přivádí vnitřkem trubky, palivo (vodík) se přivádí v souproudu k vnějšímu povrchu trubky, tj. k anodě.



Obr. 3.51: Trubkový palivový článek s tuhým elektrolytem (Westinghouse)

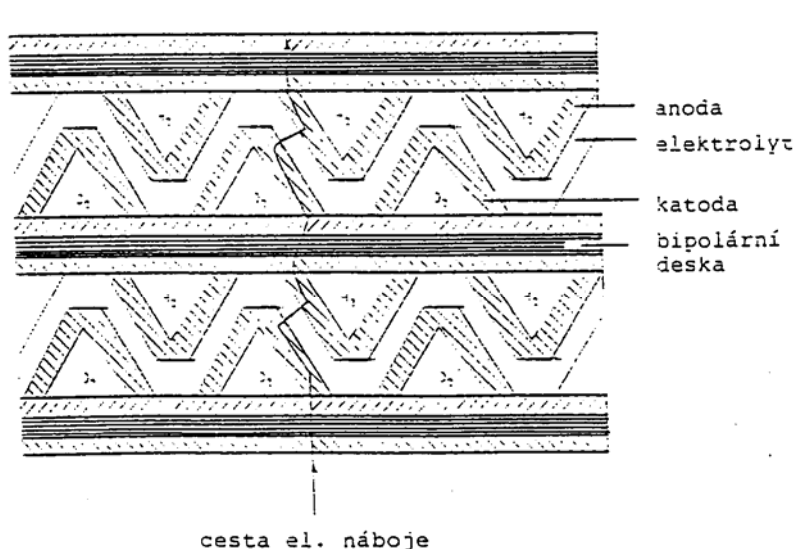
Trubkový článek znázorněný na obr. 3.51 s vnějším průměrem 1,7 cm a délkou 21 cm má výkon cca 12 W. Zatím jsou známy trubkové články s délkou až 100 cm. Způsob sestavování trubkových článků do baterie je znázorněn na obr. 3.52.



Obr. 3.52: Schéma baterie trubkových článků s tuhým elektrolytem (Westinghouse)

- | | | |
|--------------------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| <i>a – anodový konektor</i> | <i>b – porézní nosná trubka</i> | <i>i – niklové pružiny</i> |
| <i>c – vrstva tuhého elektrolytu</i> | <i>d – katodový konektor</i> | |
| <i>e – niklová spojka</i> | <i>f – anoda</i> | |
| <i>g – propojení elektrod</i> | <i>h – katoda</i> | |

V poslední době se však obrací pozornost i na konstrukce planárních SOFC. Úspěšný je např. koncept „monolitních“ SOFC s voštinovou bipolární strukturou (obr. 3.53), neboť v těchto článcích se dosahuje extrémně vysokých proudových hustot.



Obr. 3.53: Schématický řez monolitní strukturou článku SOFC

3.7.6 Způsoby distribuce vodíku

Jedním z významných předpokladů pro masové využití vodíku v dopravě je vyřešení problematiky jeho skladování a dopravy a vybudování sítě čerpacích stanic.

V současné době se téměř všechen průmyslově vyráběný vodík spotřebuje v blízkosti místa výroby jako chemická surovina. Polovinu produkce spotřebují rafinerie, třetinu výroba amoniaku a zbytek se spotřebuje na výrobu metanolu, hydrogenaci nenasycených látek a ostatní chemické výroby. Využívání vodíku buď přímo jako pohonné hmoty, nebo v palivových článcích určených pro pohon motorových vozidel je ve srovnání s výše uvedenými způsoby jeho využití zatím omezené.

Požadavky na dálkovou přepravu vodíku a na skladování velkých množství vodíku nebyly proto v uplynulých letech příliš frekventované. Tato problematika se však nyní intenzivně řeší ve spojitosti s očekávanou budoucí rolí vodíku jako ekologického paliva. Předpokládá se, že náklady na vybudování potřebné infrastruktury budou větší než náklady na vlastní výrobu vodíku. Základní otázkou je zda vodík skladovat a přepravovat v plynné, kapalně a nebo pevné, tzv. vázané formě. Každá z těchto forem vodíku má z hlediska jeho skladování a přepravy své výhody a nevýhody.

3.7.6.1 Skladování vodíku

Kapalný vodík (LH_2). Jak již bylo řečeno, vodík lze zkapalnit ochlazením na teplotu $-252,8^\circ C$. Výroba kapalného vodíku je proto obtížnější než zkapalňování zemního plynu a také energeticky náročnější. Energie potřebná ke zkapalnění vodíku odpovídá asi 1/3 jeho výhřevnosti. Na rozdíl od výroby kapalných vzdušných plynů, jsou výroba a zkapalnění vodíku dva separátní energeticky náročné procesy. Pro zkapalňování vodíku se využívá nejčastěji Claudova procesu, který probíhá ve čtyřech krocích:

- stlačení vodíku a odvedení kompresního tepla,
- předchlazení kapalným dusíkem,
- expanze v expanzní turbíně a s tím spojené ochlazení,
- expanze na Joule- Thomsonově ventilu – další ochlazení a zkapalnění.

Kapalný vodík je přepravován autocisternami (obr. 3.54), jejichž přepravní kapacita se pohybuje obvykle v rozmezí 5 000 až 50 000 litrů, což odpovídá cca desetinásobku transportní kapacity konvenčních 20 MPa bateriových vozů přepravujících plynný vodík (obr.3.55). Kapalný vodík je z cisterny plněn čerpadlem do kryogenního zásobníku. K dispozici jsou zásobníky o skladovací kapacitě 5 000 až 47 000 m³ vodíku. Nestandardní zásobníky mohou mít však značně větší rozměry. Například v roce 2002 byly vyrobeny v České republice dva zásobníky o objemech 110 000 litrů a 360 000 litrů pro evropský raketový program Ariane.



Obr. 3.54: Autocisterna na kapalný vodík



Obr. 3.55: Bateriový vůz pro dopravu vodíku ve svazku tlakových lahví

Manipulace s kapalným vodíkem je dokonale zvládnuta díky vesmírným programům a raketové technice. Například NASA ročně spotřebuje kolem 7 000 t kapalného vodíku. Pro skladování kapalného vodíku se používají velké nádrže do objemu až 5 000 m³ s evakuovaným dvojitým pláštěm vyplněným perlitem nebo jinak speciálně izolovaným (reflexní vrstvou apod.). Ztráty vodíku odparem jsou tím menší (<0,1 %/den), čím větší je objem skladovací nádrže. První taková nádrž na kapalný vodík s kapacitou 2 000 m³ byla postavena v r. 1963 na zkušební střelnici v Nevadě. Velkokapacitní nádrž na 3 800 m³ kapalného vodíku kulového tvaru je v Kennedyho vesmírném středisku na Floridě.

Stlačený vodík. Skladování plynného vodíku je energeticky méně nákladné ve srovnání se skladováním kapalného vodíku. Uvažuje se např. o dlouhodobém skladování vodíku ve vytěžených dolech a podzemních zásobnících po zemním plynu, odkud by pak byl vodík dopravován plynovodem do míst spotřeby. Lepší způsob skladování plynného vodíku je ve vysokotlakých nádržích. Jako zásobníky vodíku se používají standardní ocelové tlakové láhve s objemem 50–70 l, které při tlaku 20 MPa pojmu cca 8,9 Nm³ H₂. Vzhledem k hmotnosti ocelových láhví a obsahu vodíku (1 % hm. vodíku, poměr hmotnosti obalu a náplně 80 : 1) je tento způsob skladování málo ekonomický. Větší kvanta vodíku (700–5 000 m³) se proto přepravují speciálními transportéry v ležatých ocelových nádržích pod tlakem 20 MPa.

V případě vysokých spotřeb vodíku je logisticky výhodnější vodík dodávat ke spotřebě v bateriových vozech, kdy je možné vodík z bateriového vozu přetlačit do tlakového zásobníku, trvale umístěného u spotřebitele. Bateriové vozy jsou vybaveny buď větším množstvím tlakových lahví o standardní velikosti 50 litrů, nebo devíti kusy pevně upevněných dlouhých

ležatých tlakových nádob. Při plnicím tlaku 20 MPa přepraví bateriový vůz cca 4 000 m³ vodíku. Tlakové zásobníky (obr. 3.56) pro skladování vodíku v místě spotřeby jsou standardizované válcové tlakové nádoby o pracovním tlaku 5 MPa, které se umísťují do vertikální nebo horizontální polohy. Zásobníky jsou vyráběny o vodním objemu 25, 50 a 95 m³.



Obr. 3.56: Velkokapacitní tlakové zásobníky

Pro skladování většího množství stlačeného vodíku by mohly přicházet v úvahu i podzemní zásobníky po zemním plynu.

Vázaný vodík. Relativně bezpečné je „ukládání“ vodíku do tzv. chemického zásobníku, tj. do vhodné chemické sloučeniny, která vodík zase snadno uvolňuje. Z tohoto hlediska jsou jako chemické zásobníky vodíku vhodné kovové hydridy a systém metylcyklohexan – toluen. Různé hydridové slitiny jsou již komerčně dostupné a řada firem vyvinula vlastní hydridové zásobníky, především pro praktické aplikace palivových článků. Bližší jsou tyto chemické zásobníky popsány v následující kap. 3.7.7.

3.7.6.2 *Doprava vodíku*

Velkovýrobní vodíku nebudou rozmístěny rovnoměrně, proto se bude uvažovat o dálkovém transportu, možná i transoceánském a transkontinentálním, přičemž druhý by mohl navazovat na první – zkapalněný vodík lze přepravovat buď v kontejnerech, nebo v říčních tankových lodích.

Kontejnerová přeprava malých a středně velkých množství stlačeného anebo zkapalněného (LH₂) vodíku je efektivnější, neboť není vázána jen na splavné řeky, a bude ji

možno kombinovat s železniční a silniční dopravou. Přepavní kontejnery umožní i skladování, resp. vyrovnání bilančních výkyvů mezi výrobou, dopravou a spotřebou. Jejich nevýhodou zůstane výbušnost směsi vodíku se vzduchem, tedy riziko výbuchu při netěsnostech systému a při dopravních nehodách.

Nejlevnějším způsobem dopravy vodíku je samozřejmě doprava potrubními přepravními systémy. Vedle dálkového transportu zkapalněného vodíku se jistě uplatní potrubní rozvod plynného vodíku, tak jak je běžné u zemního plynu. Lze očekávat, zachování principu rozvodu vysoko-, středo-, a nízkotlakými plynovody. Tím by byla zajištěna dosažitelnost vodíku jako nosiče energie jak pro velké, tak pro menší odběratele.

Uvažuje se např. o přepravě vodíku uvolněnými dálkovými plynovody. Způsoby bezpečné přepravy a skladování menších objemů vodíku jsou známy již řadu let. Vyzkoušena je i přeprava vodíku potrubím na střední vzdálenosti. Například po trase Port Artur – Houston (Texas, USA) je přepravován vodík potrubím dlouhým 225 km. Podobnou přepravu vodíku potrubím o průměru 100 mm provozuje ve Francii společnost L'Air Liquide. Potrubní rozvod vodíku o délce přes 200 km existuje také v Německu (Chemische Werke Hüls), a to již od r. 1938. Nicméně je potřeba říci, že síť plynovodů pro dopravu vodíku je často umístěná jen v určitých specifických lokalitách USA i Evropy. Trasy těchto plynovodů spojují relativně krátké vzdálenosti mezi výrobcem vodíku s limitovaným počtem odběratelů. Ve srovnání se sítěmi plynovodů a ropovodů je však z pohledu očekávaného vývoje využití vodíku v dopravě tato síť absolutně nedostatečná.

Způsob přepravy vodíku bude samozřejmě významně záviset na počtu vozidel toto palivo používajících. V krátkodobém časovém horizontu bude proto pravděpodobně z ekonomického hlediska nejvhodnější přepravovat stlačený plynný vodík a to s využitím nákladní automobilové dopravy. V další fázi, kdy dojde k výraznému zvýšení počtu vodíkových vozidel, se předpokládá výstavba decentralizovaných výroben výrobu vodíku parním reformováním zemního plynu nebo jiných vhodných surovin. V dlouhodobém časovém horizontu by pak mělo být konečným řešením vybudování rozsáhlé potrubní přepravní sítě. Plně vybudovaná infrastruktura se sítí čerpacích stanic bude tento způsob přepravy vodíku vyžadovat. Je pochopitelné, že vybudování rozsáhlé potrubní přepravní sítě bude značně nákladné a bude rovněž vyžadovat i vypracování rámcových zásad pro zajištění bezpečnosti. Protože energetický obsah srovnatelného objemu vodíku je třikrát menší než zemního plynu, je doprava vodíku potrubními systémy ve srovnání s dopravou zemního plynu zhruba třikrát dražší. K tomuto zvýšení nákladů je třeba ještě připočítat dodatečné náklady na zajištění bezpečnosti (prevence proti netěsnostem, případně explozi).

3.7.6.3 Vodíkové čerpací stanice

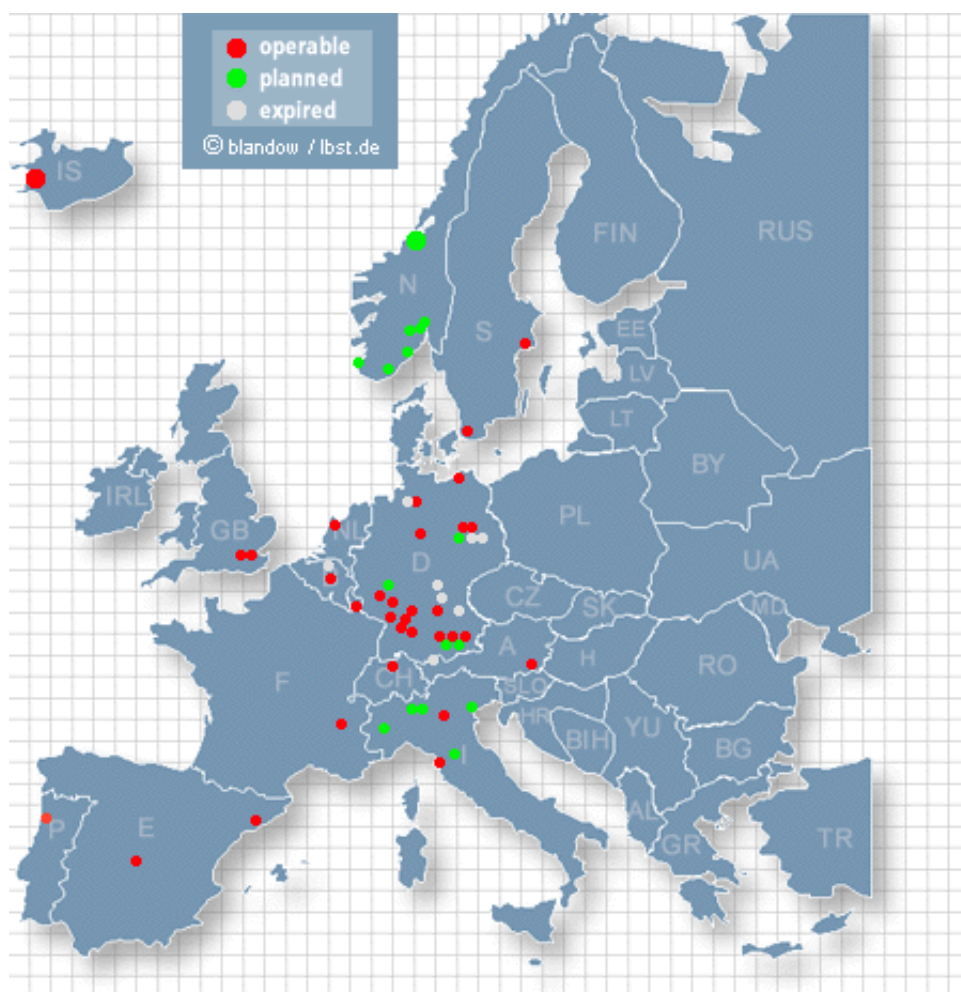
Zásobování sítě vodíkových čerpacích stanic vodíkem umožní jeho velkokapacitní výrobu, která vykazuje nejvyšší účinnost a je ekonomicky nejvýhodnější. Náklady na tuto výrobu jsou v tomto případě prakticky stejné jako u výroby vodíku pro průmyslové účely. Rozdíl je ale v požadavcích na jeho čistotu. U vodíku pro dopravu jsou tyto požadavky podstatně vyšší, než je tomu u většiny jeho průmyslových aplikací.

U programu podpory využití vodíku v dopravě musí být v každém případě hlavní prioritou zajištění nárůstu počtu vodíkových vozidel. Počet těchto vozidel bude totiž samozřejmě mít vliv cenu vodíku i výstavbu čerpacích míst, resp. stanic. Ve studii vypracované firmami Total a Opel (dceřiné společnosti fy. General Motors), se uvádí, že pro přesvědčení automobilistů k přechodu na vodík je třeba, aby 10–15 % z celkového počtu 135 tis. evropských čerpacích stanic bylo vybaveno výdejními vodíkovými stojany. Pro snížení ceny vodíku na přijatelnou úroveň (5 USD/kg) potřebuje každá čerpací stanice minimálně 500 zákazníků (vodíkových vozidel), což by v Evropě znamenalo 6,75 milionů vozidel a 14 109 m³ vodíku, jehož současná roční výroba se v Evropě pohybuje okolo 1·10⁹ m³. Vybavení zmíněných 10–15 % čerpacích evropských stanic výdejními stojany pro vodík by si vyžádalo náklady na úrovni nákladů potřebných pro provoz a údržbu stejného počtu stávajících konvenčních čerpacích stanic po dobu 5 let. Z uvedených skutečností vyplývá, že budování výdejní sítě pro vodík s využitím stávající sítě čerpacích stanic není relativně příliš nákladné. Při těchto úvahách je potřeba připomenout i precedens z minulosti. Již dříve bylo potřeba učinit podobné rozhodnutí a to vybudovat síť dálnic a odpovídající infrastrukturu pro klasická kapalná paliva.

Závěrem pár údajů charakterizujících současný stav výstavby vodíkových stanic. Ke konci roku 2005 bylo ve světě v provozu 72 vodíkových stanic, z toho 31 stanic v Evropě. Do roku 2010 je v Evropě plánováno dalších 14 stanic.

Dále pro úplnost 24 stanic bylo k uvedenému datu v severní Americe, 16 stanic v Asii (z toho 10 v Japonsku) a 1 v Austrálii. Mapa s rozmístěním vodíkových stanic v Evropě je uvedena na obr. 3.57.

Z této mapy vyplývá, že některé provozované stanice byly zrušeny a jiné jsou naopak plánovány. Nejvíce provozovaných stanic má Německo, nejvíce jich plánuje postavit Norsko. Společně s USA a Japonskem patří právě tyto státy, pokud se týká využití vodíku v dopravě k těm nejaktivnějším



Obr. 3.57: Mapa s rozmístěním vodíkových stanic v Evropě



Obr. 3.58: První veřejná vodíková čerpací stanice na světě otevřená v dubnu 2003 na Islandu v Reykjavíku firmou Shell Hydrogen

První veřejnou-vodíkovou čerpací stanicí na světě otevřela v dubnu 2003 v islandském Reykjavíku fa. Shell Hydrogen, společnost s celosvětovou působností ze skupiny Royal Dutch/Shell (obr. 3.58.). Stanice je umístěna vedle stávající čerpací stanice na východě hlavního města Islandu. Její vybudování je významným krokem ke zpřístupnění vodíkového pohonu veřejnosti.

Problematika využití vodíku v dopravě je v současné době ve fázi demonstračních a ověřovacích projektů. Mezi nejvýznamnější evropské projekty patří – Quick Start Initiative, Clean Urban Transport for Europe (CUTE), Clean Energy Partnership (CEP), HYCHAIN Project (Ruhr-Alps-Milan Hydrogen Supply Chain Integrated Project), HyWays – A European Roadmap. Probíhá výstavba nových vodíkových stanic. Jejich provoz je v rámci těchto projektů spjat s provozováním a testováním motorových vozidel. Informace o těchto projektech a tedy i další informace o vodíkových čerpacích stanicích jsou uvedeny v kap. 6.7.

3.7.7 Podmínky pro použití vodíku v dopravě

Vodík lze také spalovat i ve speciálně konstruovaných pístových nebo proudových spalovacích motorech. Principiálně pracují tyto motory stejně jako na dosud používaná paliva, rozdíly jsou však v systému skladování vodíku, přípravě spalovací směsi a řízení vlastního spalovacího procesu. Největší uplatnění tato řešení pravděpodobně najdou v osobních a užitkových automobilech a letadlech. V současné době se hledají konstrukční a materiálová řešení vodíkových pohonných systémů pro tyto aplikace.

Vedle využití vodíku ve spalovacích motorech je za perspektivní považováno především jeho využití v palivových člancích. Ty se uplatňují v kosmickém programu při pohonu raket a raketoplánů a očekává se, že najdou významné uplatnění i pro pohon automobilů, lodí či ponorek.

Využití vodíku jako paliva bude zajímavé pro proudové letecké motory. Ty mají měrnou spotřebu paliva na tunokilometr nebo osobokilometr nejvyšší (přibližně třikrát až pětkrát vyšší proti např. silničním motorovým vozidlům a jejich relativní podíl na ceně přepravy je vysoký. Odhaduje se, že do roku 2030 vzroste cena jejich současného paliva, leteckého petroleje, zhruba pětkrát. Proto se v posledních deseti letech známé letecké konstruktérské firmy (Tupolev, Daimler-Benz Aerospace, Dornier, Airbus Aerospace aj.) a firmy se zkušenostmi v kryogenní technice (např. Linde A. G.) zabývají vývojem motorů, palivových nádrží a letounů poháněných vodíkem. Již v roce 1988 byl testován vodíkový tryskový motor na dopravním letounu TU-154 (vzlétl pod typovým označením TU-155).

Výhodou spalovacích turbín a jimi poháněných turbodmychadlových leteckých motorů je jejich poměrně jednoduchá adaptace na vodík. Spočívá hlavně v úpravě počtu směšovací trysky nebo zkrácení spalovacích komor pro vyšší rychlost hoření vodíku a nutnost jeho dokonalého směšování se spalovacím vzduchem. Větším problémem je konstrukce a umístění palivových nádrží, jejichž provozní teplota musí být -250 °C při provozním tlaku 1,2 MPa. Proto nemohou být v křídlech jako dosud a bude nutno změnit konstrukce letadel. Navíc se palivové systémy musí doplnit o tepelné výměníky–výparníky pro zplynění kapalného vodíku, čímž se patrně (dle dosavadních technologických znalostí) sníží nosnost nebo dolet letadel.

Použití vodíku má řadu výhod. Snižují se provozní náklady, pořizovací cena letadel a energetická náročnost. Např. fa. Lockheed uvádí, že vliv vodíku na vlastnosti letadla se projeví následovně:

- dimenze letadel – menší křídla, větší trup letadla, menší celková hmotnost letadla,
- zvuk – menší hluk, menší nárazová vlna při přechodu do nadzvukové oblasti,
- emise – netvoří se žádný CO, CO₂, menší tvorba NO_x, dvojnásobně větší množství vody,
- energetická náročnost a provozní vlastnosti – větší využití energie, větší rádius vzhledem na větší množství skladované energie ve formě LH₂, delší životnost motoru, menší údržba,
- bezpečnost provozu – stejná jako při použití petroleje.

Úpravy budou vyžadovat také pístové zážehové spalovací motory na vodík, a to konkrétně zajištění optimálních podmínek hoření při tak mimořádné rychlosti hoření a výbušnosti směsi vodíku se vzduchem v koncentracích od 4 do 74 % obj. Bude se muset upravit systém směšování paliva se vzduchem a časování zážehu.

U zážehových motorů vykazuje vodík v porovnání s jinými motorovými palivy následující výrazné odlišnosti:

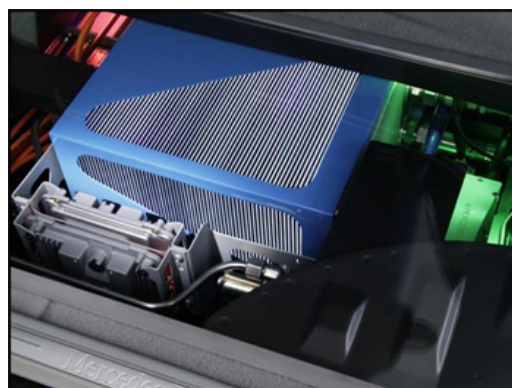
- malou hustotu a malý obsah energie v objemové jednotce (obtížné uskladnění plynného vodíku ve vozidle),
- velmi nízkou teplotu potřebnou pro zkapalnění (problematické uskladnění kapalného vodíku ve vozidle),
- nízkou energii jiskry potřebnou k zapálení směsi vodíku se vzduchem (umožňuje spalování i velmi chudých směsí),
- široké rozmezí zápalnosti směsi vodíku se vzduchem umožňuje spalování i velmi chudých směsí,
- vysoká rychlost hoření palivové směsi a nízká antidetonační odolnost stechiometrické palivové směsi vyžaduje relativně nízký kompresní poměr.

U zážehových motorů používajících jako palivo vodík se nabízí několik koncepčních řešení těchto motorů lišících se hlavně způsobem přípravy palivové směsi vodík – vzduch. Ta ovlivňuje důležité provozní parametry motoru, jako jsou jeho výkon, spotřeba paliva, a množství emisí škodlivin (oxidy dusíku a uhlovodíky pocházející z použitého oleje) vznikajících při spalování směsi. Pro přípravu palivové směsi lze použít některý z následujících způsobů:

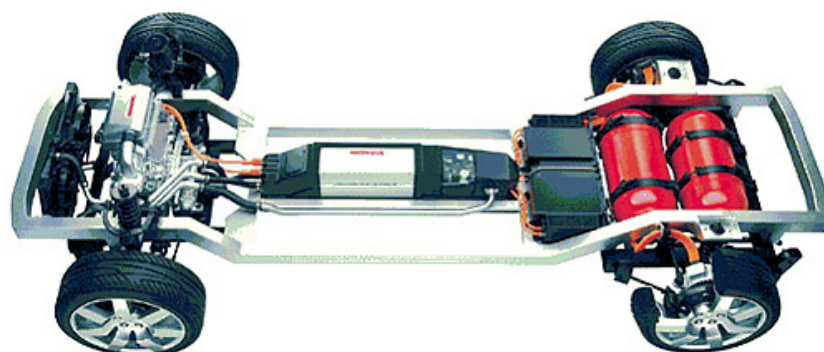
- plynný vodík se přivádí do sání motoru pomocí směšovače,
- stlačený plynný vodík se vefukuje do sání motoru elektricky ovládanými ventily,
- stlačený plynný vodík se vefukuje do válců motoru elektricky ovládanými ventily,
- zkvalněný vodík se vstřikuje do válců motoru elektricky ovládanými ventily.

Při tvorbě palivové směsi v sání motoru před vstupem do válců (ve směšovači) vzniká homogenní směs, ale v důsledku malé hustoty vodíku má náplň válců, zvláště u nepřepřňovaných motorů, nízký energetický obsah a měrný výkon motoru je malý. Další nevýhodou je nebezpečí nežádoucího zapálení směsi s rozšířením plamene do sání motoru. Vhodnějším řešením je nasávání vzduchu a přivádění vodíku přímo do válců motoru buď v plynné fázi vefukovacím ventilem, nebo v kapalně fázi vstřikovacím ventilem. Přivedením vodíku během kompresního zdvihu pístu se dosáhne vyšší energetické náplně válců a vyloučí se nebezpečí zapálení směsi v sání motoru.

Na základě dosavadních získaných poznatků se ukazuje jako vhodná a perspektivní varianta přípravy palivové směsi tvorba velmi chudé směsi vefukováním vodíku do válců přepřňovaného motoru s relativně vysokým kompresním poměrem. Vedle odstranění výše uvedených nevýhod je přínosem spalování velmi chudé palivové směsi malý obsah oxidů dusíku ve vefukových plynech.



Obr. 3.59.: Automobil Mercedes F-Cell, třída B, detail na svazek palivových článků (Ballard PEM), výkon 100 kW, stlačený vodík (demoverze, Ženeva březen 2005)



Obr. 3.60: Automobil Honda, pohled na umístění svazku palivových článků (PEM) a zásobníky na stlačený vodík

Pokud se týká vozidel poháněných elektrickou energií produkovanou palivovými články, jeho klíčovými částmi jsou elektromotor, svazek palivových článků a zásobník vodíku (obr. 3.59 a 3.60).

Problematicke uskladnění vodíku ve vozidle je věnována intenzivní pozornost. Jak u vozidla se zážehovým motorem, tak i s elektromotorem a palivovým článkem se vodík dodává z blízkého zásobníku. Podle způsobu akumulace vodíku se zásobníky člení na tlakové, kryogenní, chemické a adsorpční.

Tlakové zásobníky vodíku. Zásobování stlačeným vodíkem z ocelových láhví je nevyhovující, zvláště pro vývoj mobilních baterií palivových článků. Východisko bylo nalezeno v oblasti kompozitních materiálů. V hliníkových láhvích zpevněných pletivem skleněných vláken může být vodík skladován pod tlakem 24,8 MPa, což poskytuje kapacitu 12 kg vodíku na 1 m³ skladovacího prostoru, resp. v hmotnostním vyjádření 2 % hm vodíku na hmotnost zásobníku.

Metalizované plastové zásobníky zpevněné pletivem uhlíkových vláken snesou tlak až 34,5 MPa. Kapacita těchto zásobníků je větší (15 kg H₂/m³, resp. 5 % hm.), ale stále je ještě vzdálena ideálnímu cíli (62 kg/m³ a 6,5 % hm.).

Nový typ lehkých tlakových zásobníků vyvinula Laurence Livermore National Laboratory. Tyto zásobníky mají plášť s nadmutými bublinami, které se opírají o kompozitní zpevňovací pletivo. Očekává se, že tyto zásobníky budou mít při plnicím tlaku 33,8 MPa kapacitu větší než 12 % hm. vodíku. Pro konstrukce elektromobilů s palivovým článkem na stlačený vodík znamenají tyto lehké plastické zásobníky návrat ke konkurenceschopnosti.

Dnes se v osobních automobilech poháněných zemním plynem místo ocelových tlakových láhví využívají tlakové nádoby z kompozitních materiálů na bázi aramidových nebo uhlíkových vláken a syntetických pryskyřic. Mají při shodném provozním tlaku třetinovou hmotnost, jednodušší konstrukci a nižší cenu. Jejich použití pro stlačený plynný vodík je v principu také možné, ale akční rádius vozidel se oproti použití zkapalněného vodíku sníží.

Kryogenní zásobníky vodíku. Nádrže s kapalným vodíkem se osvědčily již před mnoha lety jako zásobníky energie pro palivové články na vesmírných lodích. Pro elektromobily poháněné baterií palivových článků je kryogenní zásobník s kapalným vodíkem přijatelným řešením. Zásobník je lehký a nemusí být příliš objemný. Z hlediska hmotnosti je tento způsob skladování výhodný, jeho nevýhodou je množství energie potřebné ke zkapalnění vodíku a ztráty odparem při plnění zásobníku a při dlouhé nečinnosti vozidla.

Největší zkušenosti se skladováním a použitím vodíku jako paliva mají firmy angažující se v kosmické technice, např. firma Lockheed Martin vyrábějící raketoplány. Pro užití mimo kosmickou techniku vyvinula a vyrobila roku 1996 německá firma Linde A. G. Kovovou dvouplášťovou nádobu s evakuovaným prostorem mezi stěnami s vnější tepelnou izolací. Předpokládá se, že se k naplnění nádrží kapalným vodíkem buď využijí čerpadla, nebo přepouštění při tlakovém spádu mezi skladovací nádrží a nádrží dopravního prostředku. Prakticky již byl uvedený systém distribuce zvládnut v rámci projektu Solar-Wasserstoff v SRN, kdy trvalo plnění 120 litrové nádrže na kapalný vodík u zkušebního vozu BMW-735 pouhých 5 minut.

Ve fázi výzkumu je zajímavé řešení tlakového kryogenního zásobníku, který může být plněn kapalným vodíkem při teplotě 20 K a přitom snese tlak 24,8 MPa. Takový zásobník může flexibilně akceptovat jak LH₂, tak i stlačený vodík.

Chemické zásobníky. Relativně bezpečné je „ukládání“ vodíku do vhodné chemické sloučeniny, která vodík zase snadno uvolňuje. Z tohoto hlediska jsou jako chemické zásobníky vodíku vhodné kovové hydridy a systém metylcyklohexan – toluen.

Některé kovové slitiny, např. FeTi nebo LaNi₅, pod tlakem reverzibilně absorbují vodík a přecházejí do formy hydridu:



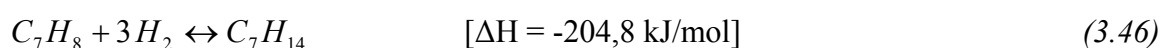
Proces absorpce vodíku ve slitině je exotermní. Zpětné uvolňování vodíku je endotermní. U některých slitin je teplo vybařené při absorpci vodíku značné a může dosáhnout až 30 % spalného tepla absorbovaného vodíku. Toto teplo se musí nejprve ve výměníku odvést a při desorpci vodíku do zásobníku opět vrátit. Pro praktické hydridové zásobníky jsou proto vhodné jen takové slitiny, které mají tak nízké slučovací teplo, že lze rovnováhu reakce řídit při běžné teplotě jen prostým čerpáním vodíku do lože hydridu a jeho zpětným ven z lože.

Na bázi známých slitin fa. Gesellschaft Für Hydrid- und Wassersofftechnik jako jedna z prvních realizovala hydridový zásobník s kapacitou 2000 Nm³ H₂. Kovový absorpční prášek (10 t) je umístěn mezi žebry výměňkových trubek. Teplosměnným médiem je voda. Zásobník pracuje při teplotě 80 °C a tlaku 5 MPa. Absorpční kapacita zásobníku je kolem 1,8 % hm. H₂ (počítáno na hmotnost aktivní slitiny). V poslední době bylo popsáno mnoho dalších slitin, které při tvorbě hydridu mají pro vodík větší absorpční kapacitu.

Hydridové zásobníky mají nezanedbatelné přednosti: v hydridu je vodík uložen s větší hustotou (0,09 g/cm³) než má v kapalně formě (0,07 g/cm³), a to bez potřeby zkapařňovací technologie. Uložení v hydridu je také bezpečnější než skladování v tlakovém nebo kryogenním zásobníku.

Nevýhodou hydridových zásobníků je vysoká cena a také velká hmotnost slitin. Přesto je tento způsob skladování vodíku předmětem intenzivního vývoje. Různé hydridové slitiny jsou již komerčně dostupné a řada firem vyvinula vlastní hydridové zásobníky, především pro praktické aplikace palivových článků.

K chemickým zásobníkům vodíku se může počítat i hydrogenace toluenu na metylcyklohexan (MTH systém):



Jde v podstatě o „uložení“ 6 % hm. vodíku ve stabilní chemické sloučenině – metylcyklohexanu – na libovolně dlouhou dobu, po které lze vodík jednoduchým způsobem (dehydrogenací) a prakticky beze ztrát opět uvolnit.

Systém MTH se původně studoval v rámci projektu EQHHPP (Euro-Quebéc-Hydro-Hydrogen-Pilot-Project) jako možnost přepravy vodíku přes oceán z Kanady do Evropy.

Adsorpční zásobníky. Různé formy uhlíku s velkým povrchem adsorbují vodík, zvláště při nízké teplotě a vysokém tlaku. Speciální formy „superaktivního“ uhlíku používaného jako kryoadsorbentu pohlcují při teplotě pod -100 °C a tlaku 0,4 MPa kolem 7,5 % hm. vodíku.

Při nových výzkumech byl v sařích objeven nepatrný podíl zvláštřních trubičkových formací aktivního uhlíku s nanometrovými průměry. Z extrapolací výsledků adsorpčních pokusů na těchto „nanotubes“ vychází, že mají pro vodík adsorpční kapacitu 5–10 % hm..

Mnohem nadějnější jsou výzkumy prováděné na Northeastern University v Bostonu. Rozkladem směsi etylenu, CO a vodíku na vybraných kovových katalyzátorech při teplotě 500 až 700 °C byla připravena grafitová vlákna, tzv. „nanofibers“, s průměrem 5–100 nm a délkou 5–100 μm. Tato vlákna jsou z grafitových destiček pravidelně orientovaných k ose vlákna a vzdálených od sebe cca 0,34 nm. Na těchto grafitových vláknech se vodík překvapivě snadno adsorbuje při pokojové teplotě a tlaku kolem 12 MPa s kapacitou přes 40 % hm., což je o řád více než např. kapacita absorpce vodíku v kovových hydridech.

Není dosud zcela jasné, proč grafitová vlákna adsorbují tolik vodíku. Zdá se, že jde o zcela nový mechanismus; mezi grafitovými destičkami kondenzuje patrně více vrstev vodíkových molekul (kinetický průměr vodíkové molekuly je 0,29 nm), přičemž se vzdálenosti mezi grafitovými destičkami zvětšují. Při adsorpci vodíku tedy dochází k určitému bobtnání grafitových vláken, takže v každém interplanárním prostoru zkondenzuje až 5 vrstev vodíkových molekul.

Zatím je tento typ adsorpčního zásobníku vodíku v ranném stádiu výzkumu. Potvrdí-li se uvedené laboratorní výsledky, bude otázka skladování vodíku ve vozidlech s palivovými články vyřešena převratným způsobem.

3.8 Literatura

1. Egeback K.E., Henke M., Rehlund B., Wallin M.: Stockholm University, Report no. MTC 5407- 05-2005, „Blending of ethanol in gasoline for spark ignition engines“, Stockholm (2005).
2. National Academy of Science, Report of the Committee to review the R&D strategy for biomass derived ethanol and biodiesel transportation fuels, National Academy Press, Washington 2003.
3. His S.: Biofuels Worldwide, 11 (2004).
4. International Energy Agency: Biofuels for Transport, An International Perspective, s. 27 (2004).
5. Van Thuil E., Roos C.J., Beurskens L.W.M.: „An overview of biofuels technologies, market and policie in Europe“, ECN 7.7449.02.01., Amsterdam, Holandsko, únor 2003.
6. International Energy Agency: Biofuels for Transport, An International Perspective, s. 150 (2004).
7. Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft, Innovation in the production of bioethanol and their implications for energy and greenhouse gas balances, bilanční zpráva, Münster, 2005.
8. Van Thuil E., Van Ree R., de Lange T.J.: „Biofuel production chains“, Utrecht University, Report NNES-2001-00619, Utrecht University, Holandsko prosinec 2003.

9. Van Gerpen J., Shanks B., Prusko R., Clements D., Knot G.: Biodiesel production technology, National Renewable Energy Laboratory Report No.NREL/SR-510-36244, červen 2004.
10. Ma F., Hanna M.A.: Bioresource Technol. 70, 1 (1999).
11. Van Gerpen J.: Biodiesel production and fuel quality, www.uidaho.edu/bioenergy/biodiesel/Ed/publication/01.pdf.
12. Zagonel G.F., Penalta-Zamora P.G., Ramos L.P.: Production of ethyl esters from crude soybean oil: Optimization of reaction yields using a 2 experimental design and development of a new analytical strategy for reaction control, 5th International Biomass Conference, Orlando, USA, 17.-21. 9., 2004.
13. Warabi Y., Kusdiana D., Saka S.: Bioresource Technol. 91, 283 (2004).
14. Kára J.: www.biom.cz.
15. Kosaric N.: Ethanol-potential source of energy and chemical products, in Biotechnology, 2nd Ed. (Rehm H.J., Reed G., Pühler A., Stadler P., eds.), Vol. 6, s. 123, VCH Publisher Inc., Weinheim, New York, 1996.
16. Exner P., Garai J., Melzoch K., Melzochová O., Mráz F., Richtera M., Šitner V.: Lihovarnická příručka, s. 143.
17. International Energy Agency: Biofuels for Transport, An International Perspective, s. 33 (2004).
18. Stell J.M.: Oil Gas J. Jan. 12, 15 (2004).
19. Diviš J.: Moderní trendy ve výrobě etanolu - technologie a ekonomika, sborník semináře „Bioetanol v České republice-legislativa, technologie, ekonomika, odbyt“, Brno, 8.10. 2004.
20. Hoffman P., Kunteová L.: Listy cukrovarnické a řepařské č.9-10, 239 (2001).
21. Hoffman P., Kunteová L.: Listy cukrovarnické a řepařské č.9-10, 276 (2001).
22. Screenath H.K. a spol.: Process Biochemistry 36, 1199 (2001).
23. Hamelinck C.N., Faaij P.C., den Uil H., Boerritger H.: Energy 29, 1743 (2004).
24. California Energy Commission: www.energy.ca.gov/pier/renew/ethanol/ethanol.html.
25. Quirin M., Gärtner S.O., Penny M., Reinhardt G.A.: CO₂ mitigation through biofuels in the transport sector, Report of Institut for Energy and Environmental Research, Heidelberg, srpen 2004.
26. Bi Y., Dalai A.K.: Canadian J. Chem. Eng. 81, 230 (2003).
27. Šebor G.: Pokroky v rafinérském využití zemního plynu. Výzkumná zpráva, VŠCHT Praha, 2004.
28. Hoffman J.A.: Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Prepr. 40, 725 (1995).
29. Boerritger H., den Uil H., Calis H.P.: „Green diesel from biomass via Fischer - Tropch synthesis: new insight in gas cleaning and process design“, Pyrolysis and gasification of biomass and waste, expert meeting, Strasbourg, Francie, 30.9. – 1.10.(2002).

30. Gerhardus U., Hanke J., Hibbel J., Leder N., Poloszyk K., Scheve H., Schmidt V.: Eur. Pat. Appl. Ep 639, 631 (1995).
31. Jung K.: Eur. Pat. Appl. Ep 653, 478 (1995).
32. Enze M., Yuan H. M.: „Recent progress of catalytic materials related to petroleum refining“, Proc. 15th World Petroleum Congress, Vol. 2, s. 673, Peking 1997.
33. Goodwin J.G., Natesakhawat S., Nikopoulos A.A., Kim S.Y.: Catal. Review 44, 287 (2002).
34. Li Y., Huang S., Wu S., Yuan X.: Catalysis Lett. 87, 31 (2003).
35. Kittel H.: Zkušenosti s výrobou ETBE v České rafinérské, a.s., www.crc.cz/cz/odborne_prednasky.aspx.
36. Stericher C., Asselineau L., Forestiere A.: Pure&Appl. Chem. 67, 985 (1995).
37. Faaij A., Hamelinck C., Tijmensen M.: „Long term perspective for production of duele from biomass; integrated assessment and RD&D priorities – Preliminary results, 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry, Sevilla, Španělsko, 2000.
38. www.btgs1.ct.uttwente.nl/eeci/archive/biobase (Biobase Italy, Finland, Greece).
39. www.btgworld.com (Biomass Technology Group, BTG).
40. Ohlström N., Mäkinen T., Laurinko J., Popatří R.: New concepts for biofuels in transportation. Biomass-based methanol production reduced emissions in advanced vehicles. VTT Research report (2001).
41. Williams R.H., Larson E.D., Katofsky R.E., Chen J.: Energy for Sustainable Development 1,18 (1995).
42. Hamelinck C.N., Faaij A.P.C.: J. Power Sources 111, 1 (2002).
43. Wender I.: Fuel Process. Technol. 48, 189 (1996).
44. Nitrogen 11/12, 46, (1994).
45. BASF, US Patents 1, 558, 559 a 1, 569, 775 (1923).
46. Davies P.R., Snowden F.F., Bridger G.W., Huges D.O., Young D.W.: Americký Patent 1, 010, 871 (1966).
47. Sherwin M.S., Frank M.E.: Hydrocarbon Process. 55, 122 (1976).
48. LeeJ.S.: „Methanol Synthesis Technology“, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA 1990.
49. LeeJ.S., Kim J.C., Kim Y.G.: Appl. Catal. 57, 1 (1990).
50. Shen J.: Proc.Symposium on Syngas Conversions (Am. Chem. Soc.), s. 18, Anaheim, CA, USA, prosinec, 1999.
51. ECN 52 (1370), 10 (1989).
52. Debets F.M.H.: Aerosol Rep. 29, 16 (1990). Nunan J.G., Herman R.G., Klier K.: J. Catal. 116, 222 (1989).
53. Shikada T., Fujimoto K., Miyauchi M., Tominaga H.: Appl. Catal. 7, 361 (1983).
54. Chen D., Rebo H.P., Moljord K., Holmen A.: Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 119, Natural Gas Conversion V, s. 521, Elsevier, Amsterdam 1998.

55. Liu Z., Sun Ch., Wang G., Wang Q., Cai G.: Fuel Process. Technol. 70, 161 (2000).
56. Sorenson S.C., Mikkelsen S.E.: SAE Paper 950064 (1995).
57. Kikkawa Y., Aoki I.: Oil Gas J. 6.4., 55 (1998).
58. Shikada T., Ohno Y., Ogawa M., Ono M., Mizuguchi M., Tomura K., Fujimoto K.: Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 119, Natural Gas Conversion V, s. 515, Elsevier, Amsterdam 1998.
59. Harvey H., Blumberg K.: "Alternative Fuels and The Public Good: Trends, Options, and Strategies", Block 3, Forum 18 „GTL, Alternative Fuels and Syngas; The Latest Development in Technology“, Rio de Janeiro, Brazílie, 1.–5. září, 2002.
60. Larson E.D., Yang H.: Energy for Sustainable Development 1,18 (1995).
61. Nitrogen No. 215, 35, (1955).
62. Agee M.A.: Studies in Surface Science and Catalysis, Natural Gas Conversion V, Vol. 119, s. 931. Elsevier, Amsterdam 1998.
63. Jager B.: Studies in Surface Science, Vol. 119, Catalysis, Natural Gas Conversion V, s. 25, Elsevier, Amsterdam 1998.
64. Eisenberg B., Fiato R.A., Mauldin C.H., Say G.R., Soled S.L.: Studies in Surface Science, Vol. 119, Catalysis, Natural Gas Conversion V, s. 943, Elsevier, Amsterdam 1998.
65. Vosloo A.C.: Fuel Process. Technol. 71, 149 (2001).
66. Beroun S., Scholz C., Tuček, G.: Příspěvek plynofikované autobusové dopravy k ozdravení ovzduší ve městech Most a Litvínov, Sborník VIII. mezinárodní konference Euroregionu Čechy – Sasko – Dolní Slezsko, s.5, Most, 2002.
67. Beroun S., Scholz C., Tuček G., Beneš K., Šultys M.: Nízkoemisní plynové přeplňované motory typu ML 636 PB pro autobusy MHD, Sborník 5. mezinárodní konference ekologické městské dopravy, s.13, Karlovy Vary, září 2002.
68. Bartoníček L., Laurin J.: Nízkoemisní autobusové motory na zemní plyn Sborník 5. mezinárodní konference ekologické městské dopravy, s.100, Karlovy Vary, září 2002.
69. LANDIRENZO, Itálie: http://www.landirenzo.com/eng/prodotti/prodotti_icat.html.
70. Beroun S.: Nízkoemisní plynové zážehové motory. Studijní texty k předmětu „Prostředky zvyšování parametrů PSM“, TU Liberec, fakulta strojní, katedra strojů průmyslové dopravy.
71. Česká asociace LPG: <http://www.calpg.cz/>.
72. The European Liquefied Petroleum Gas Association (AEGPL): <http://www.aegpl.com/index-gb.htm>.
73. World LP Gas Association, Statistical Review of Global LP Gas 2005, Paris 2006.
74. The World LP Gas Association: <http://www.worldlpgas.com>.
75. Český statistický úřad: <http://www.czso.cz>.
76. World LP Gas Association, Clearing the Air, A technical Guide on Autogas. Emissions, Test Methods, Standards and Technology, Paris 2002.

77. Bilanční centrum: Vyhodnocení celkové dodávky ze zdrojů zemního plynu v ČR v roce 2005.
78. Chrz V.: LNG technologie, souhrnná zpráva fy. Chart-Ferox, prosinec 2005.
79. Chrz V., Emmer C.: LNG energy path, Sborník konference „Small LNG Stations in Europe“, Oslo, září 2005.
80. Musil L.: Plyn-magazín 1, 7 (2005).
81. Chrz V., Zeman J.: Využití zkapalněného zemního plynu (LNG) v dopravě, Intergas, duben 2004.
82. Chrz V., Zeman J.: Využití LNG pro dopravu v ČR, Podzimní plynárenská konference, Český Krumlov, říjen 2000.
83. Emmer C., Zeman J.: Plyn 82, 127 (2002).
84. Ruml J.: Plyn 82, 130 (2002).
85. Březina P., Žákovec J.: Plyn 82, 136 (2002).
86. Fík J.: Zemní plyn, publikace ČSTZ, Praha 2006.
87. www.igu.org ; www.rwe-transgas.cz ; www.chart-ferox.com ; www.cng.cz ; www.engva.org; www.iangv.org.
88. Straka F.: „Bioplyn a jeho vlivy na životní prostředí“, habilitační práce, VŠCHT Praha 2002.
89. Mužík O., Slejška A.: Možnosti využití anaerobní fermentace pro zpracování zbytkové biomasy, www.biom.cz.
90. Váňa J.: Kofermentace zemědělských, komunálních a průmyslových odpadů při anaerobní digesti kejdy prasat, www.biom.cz.
91. Srivastava V. J., Conrad J. R., Fannin K. J., Isaacson H. R.: Methanogenic Gasification of Wood, Symp. Pap., XIIIth IGT Conf. "Energy from biomass & Wastes", New Orleans, LA, U.S.A, 1989.
92. Archer D.B., Robertson J.A., Peck M.W.: The Microbiology and Biochemistry of Biogas Production from Solid Wastes, v "Landfill Gas and Anaerobic Digestion of Solid Waste", (Proc. Int. Conf., Alston Y.R., Richards G.E., Eds.), s. 393, Chester UK. Publ. Harwell Lab. Oxfordshire 1988.
93. Archer D.B., Kirsop B.H.: The Microbiology and control of anaerobic digestion, v „Anaerobic Digestion: A Waste Treatment Technology“, (Whetley A., Ed.), s. 43, Crit. Rept..Appl. Chem. vol. 31, Elsevier Appl. Sci., London 1990.
94. Kozák J., Faikl Z.: Anaerobní zpracování organických odpadů a výroba bioplynu, www.biom.cz.
95. Kajan M.: Výroba a využití bioplynu v zemědělství, www.biom.cz.
96. Kozák J.: Zkušenosti s výstavbou zemědělských bioplynových stanic, www.biom.cz.
97. Walsh J.J., Conrad E.T.: Waste Man. Res. 6, 26 (1988).
98. Eisenmann R.: Gas, Erdgas 130, 299 (1984).

99. Straka F.: „Tvorba plynu ve skládkách tuhých komunálních odpadů“, Kandidátská disertační práce, VŠCHT Praha 1993.
100. Hagendorf U., Nerger M.: Sondierung und Analytik zum Nachweis Leichtffuechtiger Chlorkohlenwasserstoffe“, 11. Aachener Seminar RWTH,., Aachen, SRN, 19.-20.3, 1987.
101. Deipser A., Stegmann R.: Investigations on the Aerobic and Anaerobic Biodegradation of Volatile VCCs and CFRCs Under Landfill Milien Conditions, Proc. VIth Int. Symp., Sardinia 97, vol. 1, s. 207, S. Margherita di Pula, Sardinia, Itálie, 13.-17.10., 1997.
102. Stoddart J.: Experience with Halogenated Hydrocarbons Removal from Landfill Gas, Proc. VIIth Int. Symp. Sardinia 99, vol. 2, s. 489, S. Margherita di Pula, Sardinia, Itálie, 4.-8.10., 1999.
103. Mersiowsky L, Stegmann R., Ejertsson J. Svensson B.: Long-term Behaviour of PVC Products and Fate of Phtalate Plasticisers under Landfill Conditions, Proc. VIth Int. Symp. Sardinia 99, vol. 1, s.185, S. Margherita di Pula, Sardinia, Itálie, 4.-8.10., 1999.
104. Hrebiková M.: Biodegradační přeměny chlorovaných ethenů v prostředí směsné methanogenní kultury, Disertační práce, VSCHT Praha 1999.
105. Mc Carthy T.M.: Landfill Gas to Electricity: „Trace Component Problems and Solutions, Proc. VIth Int. Symp. Sardinia 97, vol. 2, s. 635, S. Margherita di Pula, Sardinia, Itálie, 13.17.10., 1997.
106. Hagmann N., Heimbrand E., Hentschel P.: Determination of Siloxanes in Biogas from Landfills and Sewage Treatment Plants, Proc. VIIth Int. Symp. Sardinia 99, vol. 2, s. 483, S. Margherita di Pula, Sardinia, Itálie, 4.-8.10., 1999.
107. Wellinger A., Indberg A.: Upgrading and utilisation of biogas, IEA Bioenergy. Task Energy from biological conversion of organic waste. Winterthur, 2000.
108. www.engva.org: Biogas and more, publikováno AEA Technology Environment, Culham, Abingdon, Oxfordshire, Velká Británie, červenec 2001.
109. ACEA Stakeholders meeting on response to the fuel directive proposed changes Brusel, květen 2005.
110. European Commision and Agro-Industrial Resarch Division, Directorate – Generel XII, Science, Research and Development, „Application of biologically derived products as fuels or additives in combustion engines,“, EN 15647, 1994.
111. Chevron, Motor gasoline technical review, 4. Oxygenated gasoline methanol, www.chevron.com/prodserv/fuels/bulletin/motorgas/4_oxygenated-gasoline/pg2.asp.
112. Joseph H., Jr.: Long term experience from dedicated & flex fuel ethanol vehicles in Brazil, Clean Vehicles and Fuels Symposium, Stokholm, 9. listopad 2005.
113. Richard L.: Bioethanol – The Saab Way, Clean Vehicles and Fuels Symposium, Stokholm, 9. listopad 2005.
114. Gielen D., Unander F.: Alternative Fuels: An Energy Technology Perspective, IEA/ETO Working Paper, Paříž, březem 2005.
115. Hodson: Stakeholders meeting-preparation of the review of the fuel quality directive, Brusel, květen 2005.

116. Europa position on the 2005 Fuels Directive Review.
117. Henke J: Is Bio-Ethanol Really an Option for Climate Policy?, Luxemburg 2004.
118. Wilhelm D.J., Simbeck D.R., Karp A.D., Dickenson R.L.: Fuel Process. Technol. 71, 139 (2001).
119. Mc Neillie G.: „Low-Cost Syngas and Its Role in the Gas Industry“, 17th World Petroleum Congress, Block 3, Forum 18 „GTL, Alternative Fuels and Syngas; The Latest Developement in Technology“, Rio de Janeiro, September 1 – 5,2002.
120. Terblanche K.: Hydrocarbon Eng. 2 (2), 2, (1997).
121. Rostrup-Nilsen J.: Proc. 15th World Petrol. Congr. 11(2),s.1,Peking říjen 1997.
122. Woodfin W. T.: Hydrocarbon Eng. 2 (7), 76 (1997).
123. Chondhary V.R., Uphade B.S., Belhekan A.A.: J. Catal. 163, 312 (1996).
124. Chondhary V.R., Uphade B.S., Mamman A.S.: J. Catal. 172, 281 (1997).
125. Wang H.Y., Ruckenstein E.: Catalysis Letters 59, 121 (1999).
126. Korchnak J.D., Dunster M: Patent WO 90/06282 (1990).
127. Lezaun L., Gómez J.p., Blanco M.D., Cabera I., Pena M.A., Fierro J.L.G.: Studies in Surface Science, Vol. 119, Catalysis, Natural Gas Conversion V, s. 729, Elsevier, Amsterdam 1998.
128. Schmidt L.D., Deutschmann O., Gorelski C.T.: Studies in Surface Science, Vol. 119, Catalysis, Natural Gas Conversion V, s. 685, Elsevier, Amsterdam 1998.
129. Alibrando M., Hahm H.S., Wolf E.E.: Catalysis Letters 49, 1 (1997).
130. Borowiecki T. et al.: Przemysl chem. 77(4), 128 (1998).
131. Lywood W.J., Patent AU-A-29806 (1989).
132. Ruckenstein E., Hu Y.H.: Ind. Eng. Chem. Res. 37, 1744 (1998).
133. Christensen T.S., Primdahl I.I.: Hydrocarbon Process. 73(3), 39 (1994).
134. Ostrowski T. et al.: Chem. Ing. Techn. 69 (11), 1024 (1997).
135. Anon.: Europa-Chemie, No. 12, 31 (1997).
136. Chan S.H., Wang H.M.: Int. J. Hydrogen Energy 25, 441 (2000).
137. Udovich C.A.: Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 119, Natural Gas Conversion V, s. 417, Elsevier, Amsterdam 1998.
138. Foster E.P., Tijm P.J.A., Bennet D.L.: Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 119, Natural Gas Conversion V, s. 867, Elsevier, Amsterdam 1998.
139. Shen S., Yu Ch., Dai X., Pan Z., Jiang Q., Zhang Z.: “Fischer-Tropsch Technology Using Two-Stage Reactor for The Catalytic Oxidation of Methane to Synthetic Gas”, Block 3, Forum 18 „GTL, Alternative Fuels and Syngas; The Latest Developement in Technology“, Rio de Janeiro, Brazílie, 1.–5. září, 2002.
140. Kaufmann T.G., Fiato R.A., Lahn G.C.: „Advances in ExxonMobil AGC – 21 gas to liquids technology“, 16th World Petroleum Congress, Forum 3 „Non – conventional natural gas application“, Calgary, Kanada, 11.–15. června, 2000.

141. Wilson G.F., Carr N.L.: Hydrocarbon Eng. duben, 43 (1998).
142. Marriott J.: "Implementation of The Sasol Slurry Phase Distillate Process", Block 3, Forum 3 "Non – Conventional Natural Gas Application", Calgary, Kanada, 11.–15. června, 2000.
143. Cox P.: "Strategies for World Energy", Publication of The 17th World Petroleum Congress, s. 90, The Petroleum Economist Ltd., London 2002.
144. Wells M.: "Strategies for World Energy", Publication of The 17th World Petroleum Congress, s. 100, The Petroleum Economist Ltd., London 2002.
145. Hemnes K., de Groot A., den Uil H.: Bio H₂ – Application potential of biomass related hydrogen production technologies to the Dutch energy infrastructure of 2020 – 2050, Energy Research Centre Report ECN-C-03-028, Utrecht, University, Holandsko duben 2003.
146. Bromberg L. et al.: Energy & Fuels 12, 11 (1998).
147. Zhang T., Amiridis M. D.: Applied Catalysis A167, 161 (1998).
148. Steinberg M., Cheng H.C.: Int. J. Hydrogen Energy 14, 797 (1989).
149. Bailey T.C., Hemmings J.W.: Oil & Gas Journal 16 (March), 64 (1998).
150. Britton R., Kirkpatrick R., Turnbull D.: "Advanced Syngas Technology", 17th World Petroleum Congress, Block 3, Forum 18 „GTL, Alternative Fuels and Syngas; The Latest Developement in Technology“, Rio de Janeiro, September 1 – 5, 2002.
151. Tindall B.M., Crews M.A.: Hydrocarbon Process. 74 (11), 75 (1995).
152. Abdel-Aal H.K.: Int. J. Hydrogen Energy 17, 867 (1992).
153. Gregoire-Padro C.E., Putsche V.: Survey of the Economics of Hydrogen Technologies, Report 9-1-1999, NREL, Golden, Colorado 1999.
154. Ahn Y.K., Fischer W.H.: Int. J. Hydrogen Energy 11, 783 (1986).
155. Calis H.P.A. a spol.: Probabilistic cost analysis of large-scale synthesis gas manufacture from imported biomass, předneseno na Expert meeting on pyrolysis and gasification of biomass and waste, Strasbourg, Francie 30.9. – 1.10. 2002.
156. Hamelinck C.N., Faaij: Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass, Utrecht University, Report NW S-E-2001-49, Utrecht University, Holandsko prosinec 2003.
157. Hallenbeck P.C., Benemann J.R.: Int. J. Hydrogen Energy 27, 1185 (2002).
158. Myake J.: v knize The science of biohydrogen, an energetic view (Ed. Zaborsky O.R.), s. 7, Plenum press, New York 1998.
159. Lettinga G., Van Haandel A.C.: v knize Renewable Energy Sources for Fuels and Electricity (Eds. Johansson T.B., Kelly H., Reddy A.K.N., Williams R.H.), s. 817, Island Press, Washington D.C. 1992.
160. Claassen P.A.M., Van Groenestijn J.W., Hanssen A.J.H., Van Niel E.J.W., Wijffels R.H.: Feasibility of biological hydrogen production from biomass for utilisation in fuel cells, Proc. 1st world conference on biomass for energy and industry, s. 1665, Sevilla, Španělsko 5.-9.6. 2000.

161. Schug C.A.: Int. J. Hydrogen Energy 23, 1113 (1998).
162. Doenitz W., Dietrich G., Erdle E., Streicher R.: Int. J. Hydrogen Energy 13, 283 (1988).
163. Gerboni R., Lavagno E., Salvador E.: Future penetration of hydrogen as an energy carrier, Sixth Framework Programme, Project No. 502687, deliverable No. 4.2-RS 1c, září 2005.
164. Pridmore A., Bristow A.: The role of hydrogen in powering road transport, University of Leeds, Tyndall Centre for Climate Change Research, Working Paper No. 19, 2002.
165. Lipman T.E., DeLucchi M.A.: Int. J. Vehicle Design 17(5/6), 562 (1996).
166. <http://vossost.lit.cz/pk/Vodik.htm>
167. Vodík, publikace České asociace technických plynů, <http://www.capt.cz>.
168. www.h2data.de.
169. Bacon F.T.: J. Electrochem. 126, 70 (1979).
170. Eisman G.A.: J. Power Sources 29, 389 (1990).
171. Geiger S.: Fuel Cell Today, 5.5. 2004.
172. Laurin J.: Vodík-palivo pro motorová vozidla, Sborník přednášek konference Motor Fuels 2002, s. MF-2122, Vyhne, Slovenská republika, červen 2002.
173. Padró C.E.G.: Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Prepr. 44, 353 (1999).
174. Aceves S.M., Berry G.D.: Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Prepr. 44, 570 (1999).
175. Anon.: Int. J. Hydrogen Energy 25, 55 (2000).
176. Scherer G.W.H., Newson E.: Int. J. Hydrogen Energy 23, 19 (1998).
177. Tau C.D., Hidalgo R., Park C., Rodriguez N.M.: Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Prepr. 43, 368 (1998).