

VLASTNOSTI A ANALÝZA PLYNNÝCH ALTERNATIVNÍCH PALIV I: VODÍK A ZKAPALNĚNÉ ROPNÉ PLYNY

Martin Staš^a, Jiří Kroufek^a, Tomáš Hlinčík^b, Pavel Šimáček^a

^{a)} Ústav technologie ropy a alternativních paliv, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
Technická 5, 166 28 Praha

^{b)} Ústav plyných a pevných paliv a ochrany ovzduší, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
Technická 5, 166 28 Praha
e-mail: Martin.Stas@vscht.cz

V důsledku postupně se zmenšujících zásob paliv z fosilních zdrojů a také z environmentálních důvodů významně vzrostl a stále ještě roste význam alternativních paliv. Tento článek je prvním z připravované série článků zaměřených na plyná, kapalná a tuhá alternativní paliva. Cílem článků je poskytnout přehled požadovaných vlastností a metod zkoušení jednotlivých alternativních paliv předepsaných příslušnými normami. První článek z připravované série je zaměřen na plyná alternativní paliva na bázi vodíku a zkapalněných ropných plynů.

Klíčová slova: alternativní paliva, plyná paliva, analýza, vodík, LPG

Došlo 23. 03. 2022, přijato 16. 05. 2022

1. Úvod

Dominantními palivy pro pohon automobilů jsou stále automobilový benzín a motorová nafta pocházející z ropy. Tato paliva označujeme jako paliva konvenční. Kromě konvenčních paliv lze pro pohon automobilů a nebo výrobu tepla a elektřiny použít i paliva alternativní [1, 2]. Mezi alternativní paliva patří paliva fosilního nebo

syntetického původu, dále to mohou být obnovitelná alternativní paliva původem z biomasy, tedy biopaliva. Alternativní paliva mohou mít pevné, kapalné nebo plyné skupenství, viz tab. 1.

Smysl využití alternativních paliv místo paliv konvenčních spočívá v úspoře fosilních paliv, ale zejména také ve snaze snižovat negativní vlivy fosilních paliv na životní prostředí.

Tab. 1: Přehled alternativních paliv

Tab. 1: Overview of alternative fuels

| Skupenství | Obecné označení | Popis/specifikace |
|------------|--|---|
| Tuhé | Tuhé alternativní palivo | tuhé palivo z jiného než nebezpečného odpadu |
| | Tuhá biopaliva | sláma, dřevo, pelety, brikety atd. |
| Kapalné | Alkoholy a ethery | metanol, etanol, butanol dimethylether (DME)*, diethylether (DEE), methyl(<i>terc</i> -butyl)ether (MTBE) a ethyl(<i>terc</i> -butyl)ether (ETBE) <i>terc</i> -amyl(methyl)ether (TAME) a <i>terc</i> -amyl(ethyl)ether (TAEE) |
| | Paliva na bázi rostlinných olejů | rostlinné oleje – surové nebo upotřebené methylestery mastných kyselin (FAME) ethylestery mastných kyselin (FAEE) hydrogenované rostlinné oleje (HVO) |
| | Paliva z XTL procesů (syntetická kapalná paliva) | benzín a nafta z Fischer-Tropschovy (FT) syntézy FT vosk** bio-oleje z pyrolýzy biomasy bio-oleje z hydrotermálního zkapalňování biomasy E-paliva vyrobená z CO ₂ a vodíku z obnovitelných zdrojů |
| | Vodík a biovodík | vodíkový plyn fosilního nebo bio-původu |
| Plynné | Paliva na bázi metanu | stlačený zemní plyn (CNG) a zkapalněný zemní plyn (LNG) |
| | Paliva na bázi biometanu (bioplynu) | bio-CNG, bio-LNG |
| | Zkapalněné ropné plyny (LPG/bio-LPG) | uhlovodíkové plyny ze zpracování ropy, příp. z výroby kapalných biopaliv |

* plyn, ** tuhá látka

Vzhledem k politice Evropské unie i dalších významných mimoevropských zemí směřující k výraznému snižování emisí skleníkových plynů lze předpokládat, že význam alternativních paliv bude růst i v budoucnosti. Toto platí zejména pro pokročilá biopaliva, kam řadíme biopaliva druhé a vyšší generace [3,4].

Mezi základní plynná alternativní paliva patří vodík, paliva na bázi methanu a biomethanu, a zkapalněné ropné plyny (LPG, z angl. *liquefied petroleum gases*). Jako alternativní paliva na bázi methanu lze označit stlačený zemní plyn (CNG, z angl. *compressed natural gas*) a zkapalněný zemní plyn (LNG, z angl. *liquefied natural gas*). Mezi paliva na bázi biomethanu pak patří bio-CNG a bio-LNG, které se vyrábí úpravou surového bioplynu vyráběného v bioplynových stanicích anaerobním rozkladem biomasy [5].

Tento článek poskytuje přehled technických požadavků kladených na vybraná plynná alternativní paliva. Hlavní důraz je kladen na přehled analytických zkoušek předepsaných pro tato paliva příslušnými normami. U vybraných metod jsou komentovány jejich základní principy. V menší míře je také diskutován význam jednotlivých zkoušek. Plynná alternativní paliva jsou rozdělena do dvou částí (článků), přičemž tato první část je zaměřena na vodík a zkapalněné ropné plyny.

2. Vodík

Vodík je označován za palivo budoucnosti, protože se jedná o ekologické palivo, jehož spalováním vzniká voda. V současné době se o vodíku uvažuje jako o palivo pro spalovací motory, či jej lze využít jako palivo pro vodíkové palivové články, případně i v jiných aplikacích. Palivové články s proton-výměnnou membránou lze využít pro pohon dopravních prostředků nebo pro aplikace stacionární, které zahrnují výrobu tepla a elektřiny [6].

Vodík lze vyrábět buď elektrolýzou vody, anebo úpravou a separací ze syntézního plynu, což je směs oxidu uhelnatého a vodíku. Jako surovinu pro výrobu syntézního plynu lze využít zemní plyn, uhlí, těžší ropné frakce a biomasu. Jako nejperspektivnější zdroj se jeví zemní plyn, který má nejvýhodnější poměr vodíku a uhlíku ($H/C = 4$). Ze zemního plynu lze syntézní plyn vyrobit např. parním reformováním, parciální oxidací, suchým nebo autotermním reformováním atd. [5, 7].

Kvalitativní požadavky na vodík používaný k přímému spalování v motorech nebo jako palivo v palivových článcích jsou stanoveny několika normami, viz tab. 2.

Vyhláška č. 516/2020 Sb., která definuje požadavky na pohonné hmoty používané v ČR, uvádí, že vodík pro přímé použití nebo používaný ve vodíkových palivových článcích musí splňovat požadavky norem ČSN ISO 14 687, resp. ČSN EN 17124 [8]. Norma ČSN ISO 14687 [9] definuje požadavky pro vodík pro dopravní (mobilní) a stacionární využití včetně využití ve vodíkových palivových článcích s proton-výměnnou membránou. Norma ČSN EN 17124 [10] definuje požadavky na vodík pro vodíkové palivové články využitelné v dopravních aplikacích.

Tab. 2: Přehled ČSN norem definujících požadavky na kvalitu vodíku a LPG (PEMFC = palivové články s proton-výměnnou membránou)

Tab. 2: Overview of ČSN standards defining requirements on hydrogen and LPG (PEMFC = proton-exchange membrane fuel cells)

| Palivo | Norma | Poznámka |
|--------|---------------|--|
| Vodík | ČSN ISO 14687 | dopravní a stacionární aplikace včetně PEMFC |
| | ČSN EN 17124 | PEMFC v dopravě |
| LPG | ČSN EN 589 | pro spalovací motory |
| | ČSN EN 656481 | pro topné účely |

Přípustné hodnoty pro obsah nečistot ve vodíkovém plynu využitelném v palivových článcích pro dopravní aplikace jsou však v obou normách stejné. Kromě toho existují i jiné zahraniční normy definující požadavky na vodíkový plyn, jejichž výčet lze nalézt v práci Beurey a kol. [11]. Sledované parametry ve vodíkovém plynu jsou shrnuty v tab. 3 a 4.

Tab. 3: Přehled sledovaných vlastností a parametrů pro vybraná plynná paliva [21,22]

Tab. 3: Overview of monitored properties and parameters for selected alternative fuels

| Palivo | Vlastnost/parametr |
|-----------------|---------------------------------------|
| Vodík | Obsah vodíku |
| | Obsah vody |
| | Obsah uhlovodíků (methan a ostatní) |
| | Obsah kyslíku |
| | Obsah helia |
| | Obsah dusíku |
| | Obsah argonu |
| | Obsah oxidů uhlíku |
| | Obsah siričných sloučenin |
| | Obsah formaldehydu |
| | Obsah kyseliny mravenčí |
| | Obsah amoniaku |
| | Velikost a koncentrace pevných částic |
| LPG (motory) | Hustota |
| | Obsah propanu |
| | Obsah dienů |
| | Obsah 1,3-butadienu |
| | Oktanové číslo motorovou metodou |
| | Tlak par |
| | Obsah síry |
| | Sulfan |
| | Korozivní působení na měď |
| | Zbytek po odpaření |
| LPG (topení) | Tlak par |
| | Přítomnost vody |
| | Zápach |
| | Uhlovodíkové složení |
| | Obsah síry |
| | Obsah sulfanu |
| | Amoniak |
| | Olejovitý zbytek |
| | Obsah vody |

Tab. 4: Sledované vlastnosti vodíku pro dopravní a stacionární aplikace včetně využití v palivových článcích pro dopravní aplikace dle ČSN ISO 14 687 [9]

Tab. 4: Monitored properties of hydrogen for mobile and stationary applications including the use in fuel cells for road vehicle applications according to ČSN ISO 14 687

| Parametr | Jednotka | Typ I, II Kat. D * | Kap. |
|--|----------|-----------------------|--------|
| Čistota vodíku min. | mol. % | 99,97 | 2.1 |
| Nevodíkové plyny celkem | μmol/mol | 300 | 2.2.1 |
| Nečistoty – maximální obsah | – | – | |
| Voda | | 5 | 2.2.2 |
| Celkový obsah uhlovodíků kromě methanu | | 2 | 2.2.3 |
| Methan | | 100 | |
| Kyslík | | 5 | 2.2.4 |
| Helium | | 300 | 2.2.5 |
| Dusík | | 300 | |
| Argon | | 300 | 2.2.6 |
| Oxid uhličitý | μmol/mol | 2 | |
| Oxid uhelnatý | | 0,2 | |
| Celkový obsah sirmých sloučenin | | 0,004 | 2.2.7 |
| Formaldehyd | | 0,2 | 2.2.8 |
| Kyselina mravenčí | | 0,2 | 2.2.9 |
| Amoniak | | 0,1 | 2.2.10 |
| Halogenderiváty | | 0,05 | 2.2.11 |
| Maximální koncentrace pevných částic | mg/kg | 1 | – |

* typ I: plyn, typ II: kapalina, kategorie D: pro palivové články s proton-výměnnou membránou pro dopravní aplikace

Celkově lze konstatovat, že analýza vodíkového plynu je velice složitá, jelikož jednotlivé kontaminanty jsou přítomny v nízkých koncentracích a nelze je stanovit jednou analytickou metodou. Na stanovení požadovaných kontaminantů je obvykle potřeba provést přibližně deset různých analýz, které vyžadují několik různých vzorkovacích procedur. Pokrytí všech kontaminantů a jejich stanovení na požadované koncentrační úrovni je tedy časově, instrumentálně a finančně velmi náročné [12].

Většina z uvedených kontaminantů je ve vodíkovém plynu přítomna v koncentracích na úrovni jednotek μmol/mol a méně. Hlavní problém většiny analytických metod pro stanovení kontaminantů ve vodíkovém plynu však nespočívá v samotných metodách. Mnohé z těchto metod mohou teoreticky dosáhnout lepší meze detekce, než požaduje norma ČSN ISO 14687. Kritickou částí je zejména zavedení plynného vzorku do měřicího systému tak, aby byl zajištěn stabilní a přesný průtok plynu bez rizika jeho kontaminace před vstupem do analytického systému [12].

Na stanovení každého ze zmíněných kontaminantů lze použít několik různých metod, jejichž podrobný přehled včetně dosažitelných mezí detekce je uveden v pracích [11–14]. Detailní diskuse těchto metod je vzhledem k jejich velkému počtu mimo rozsah tohoto článku. Větší prostor zde bude věnován pouze plynově chromatografickému stanovení vodíku a vybraných kontaminantů ve vodíkovém plynu, jehož základní principy jsou uvedeny v následující kapitole.

2.1. Analýza vodíku plynovou chromatografií

Při stanovení obsahu vodíku v plynu pomocí plynové chromatografie se jako nosný plyn používá nejčastěji argon nebo případně i dusík [15]. Výhoda těchto plynů spočívá v tom, že jejich tepelná vodivost se od tepelné vodivosti vodíku liší více, než je tomu v případě helia.

Takto pak lze dosáhnout vyšší citlivosti stanovení pomocí tepelně-vodivostního detektoru (TCD), který se pro detekci vodíku používá nejčastěji. Závislost odezvy TCD detektoru na koncentraci vodíku je v případě využití argonu jako nosného plynu lineární v širokém koncentračním rozmezí. Naopak nevýhodou argonu jako nosného plynu je nižší citlivost k ostatním permanentním plynům, jako je např. dusík a kyslík. V případě analýz, kde se kromě samotného vodíku stanovují i jiné permanentní plyny, se tedy někdy využívá vícekanálové detekce. V jednom kanálu je stanovován vodík s využitím argonu jako nosného plynu a TCD detektoru a permanentní plyny, příp. společně s uhlovodíky se stanovují v samostatném kanálu, kde se jako nosný plyn nejčastěji používá helium a k detekci TCD nebo plamenově-ioniizační detektor (FID) [15].

V některých případech lze jako nosný plyn použít směs helia a vodíku (např. 91,5:8,5 %) [15]. Výhodou této konfigurace je možnost citlivého stanovení vodíku a permanentních plynů v jednom kanálu. V tomto systému poskytuje vodík záporný pík, jehož integraci však lze obvykle snadno provést s využitím konvenčního softwarového vybavení. Při zvyšování podílu vodíku v nosném plynu se začíná projevovat nelineární závislost odezvy detektoru na koncentraci vodíku. Samotné helium nelze jako nosný plyn použít, a to zejména z důvodu malého rozdílu v tepelné vodivosti vodíku a helia, což má za následek nedostatečnou citlivost stanovení. Větší problém však spíše představuje nelineární závislost odezvy detektoru na koncentraci stanovovaného vodíku [15].

Analytická kolona používaná pro analýzu vodíku může být buď náplňová anebo kapilární se stacionární fází ve formě tuhého sorbentu – typ PLOT (z angl. *porous layer open tubular*).

2.2. Analýza kontaminantů ve vodíku

Kromě vodíku se ve vodíkovém plynu stanovují i kontaminanty, jejichž seznam je uveden v tab. 3 a 4. Obsah těchto kontaminantů se stanovuje nejčastěji plynovou chromatografií, dále lze také použít různé spektroskopické techniky, kapalinovou chromatografii a jiné techniky. Jak již bylo zmíněno, detailní diskuse ohledně těchto metod je vzhledem k jejich velkému počtu mimo

rozsah tohoto článku. Detailní popis všech těchto metod, včetně dosažitelných mezí detekce, lze nalézt v příslušné odborné literatuře [11–14]. V tab. 5 je uveden pouze jednoduchý přehled metod pro stanovení vodíkových kontaminantů. Větší prostor je zde věnován pouze stanovení

vodíkových kontaminantů metodami plynové chromatografie, a to v kap. 2.2.1. Kap. 2.2.2 a vyšší jsou věnovány stručnému přehledu možností stanovení zvláště pro jednotlivé kontaminanty vodíku.

Tab. 5: Přehled vybraných metod pro stanovení vodíku a kontaminantů ve vodíkovém plynu.

Tab. 5: Overview of selected methods for the analysis of hydrogen and contaminants in hydrogen gases

| Analyt | GC | | | | | | | | | | | – | | | |
|-------------------|----|-----|-----|-------|-----|-----|-----|------|-----|------|------|--------|-----|------|----|
| | MS | FID | TCD | PDHID | FPD | SCD | ECD | HPLC | IEC | FTIR | CRDS | OFCEAS | CMH | QCMB | KF |
| Vodík | – | – | ✓ | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| Voda | ✓ | – | – | – | – | – | – | – | – | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ |
| Uhlovodíky | ✓ | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – | ✓ | – | – | – | – | – |
| Kyslík | ✓ | – | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – | ✓ | ✓ | – | – | – |
| Dusík | ✓ | – | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| Argon | ✓ | – | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| Oxidy uhlíku | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | ✓ | ✓ | ✓ | – | – | – |
| Helium | – | – | ✓ | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – | – |
| Formaldehyd | ✓ | – | – | ✓ | – | – | – | ✓ | – | ✓ | ✓ | ✓ | – | – | – |
| Kyselina mravenčí | ✓ | – | – | – | – | – | – | – | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | – | – | – |
| Amoniak | ✓ | – | – | – | – | – | – | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | ✓ | – | – | – |
| Sírné sloučeniny | ✓ | – | – | – | ✓ | ✓ | – | – | – | – | – | ✓ | – | – | – |
| Halogenderiváty | ✓ | – | – | – | – | – | ✓ | – | – | – | ✓ | ✓ | – | – | – |

IEC: iontově-výměnná chromatografie, CRDS: dutinová ring-down spektroskopie (dutinová ring-down spektroskopie), OFCEAS: dutinová absorpční spektrometrie s optickým blokovaním zpětné vazby (optical feedback cavity enhanced absorption spectroscopy), CMH: vlhkoměr s chlazeným zrcátkem (chilled mirror hygrometer), QCMB: křemenné krytalové mikrováhy (quartz crystal microbalance), KF: Karl Fischerova titrace

2.2.1 Analýza kontaminantů ve vodíku plynovou chromatografií

K analýze kontaminantů ve vodíku lze použít plynovou chromatografií v kombinaci s různými detektory, např. s hmotnostním detektorem (GC-MS), plamenově-ionizačním detektorem (GC-FID), tepelně-vodivostním detektorem (GC-TCD), heliovým ionizačním detektorem (GC-PDHID), detektorem elektronového záchytu (GC-ECD), plamenově fotometrickým detektorem (GC-FPD) nebo sírným chemiluminiscenčním detektorem (GC-SCD).

GC-MS. Techniku GC-MS lze použít pro analýzu vybraných kontaminantů v několika modifikacích.

i) Jednou z možností je GC-MS s elektronovou ionizací se selektivním snímáním vybraných iontů. Beurey a kol. [11] prezentovali metodu pro stanovení vody, formaldehydu a amoniaku ve vodíku se selektivním snímáním iontů $m/z = 18$ voda, $m/z = 30$ formaldehyd a $m/z = 17$ amoniak. Dosažené meze detekce byly 0,8 $\mu\text{mol/mol}$ pro vodu a 0,5 a 0,2 $\mu\text{mol/mol}$ pro amoniak a formaldehyd. Hodnoty pro amoniak a formaldehyd jsou vyšší, než požaduje norma ČSN ISO 14 687. Snížení lze dle autorů dosáhnout použitím technik pro zakoncentrování vzorku popsanych v práci Brown a kol. [14].

Arrhnenius a kol. [12] prezentovali GC-MS metodu pro stanovení kyslíku, methanu, argonu, dusíku

a oxidů uhlíku ve vodíku. Pracuje se v režimu selektivního snímání vybraných iontů ($m/z = 32$ kyslík, $m/z = 16$ methan, $m/z = 40$ argon, $m/z = 28$ oxid uhelnatý a dusík, $m/z = 44$ oxid uhličitý). Jako nosný plyn se používá helium a separace probíhá na kapilární Carboxen 1010 PLOT koloně o délce 30 m [12]. V případě zajištění vzorkování a analýzy bez kontaminace vodíkového plynu vzduchem autoři uvádějí mez detekce metody pro kyslík na úrovni 5 $\mu\text{L/L}$. Meze detekce pro methan a oxid uhličitý jsou 2 $\mu\text{L/L}$, pro argon a dusík 100 $\mu\text{L/L}$ [12].

ii) Druhou variantu metody GC-MS pro stanovení vybraných vodíkových kontaminantů představuje GC-MS s elektronovou ionizací s pulzním tryskovým nástřikem. Tato metoda je popsána v americké normě ASTM D7649-19 a lze ji použít pro stanovení argonu, dusíku, kyslíku, oxidu uhličitého a vody ve vodíku. Stanovení se provádí na nepolární koloně se stacionární fází 95 % polydimethylsiloxan/5 % phenyl o rozměrech 30 m \times 0,25 mm \times 0,25 μm . Dosažitelné meze detekce jsou lepší, než požaduje norma ČSN ISO 14687 [11].

iii) Další variantu představuje kombinace metody GC-MS s různými technikami umožňujícími zkoncentrování vzorku vodíkového plynu před analýzou, čímž lze dosáhnout zlepšení dosažitelných detekčních limitů. Přehled technik pro zkoncentrování vzorku je

uveden v práci Beurey a kol. [11] a Brown a kol. [14]. Tímto způsobem lze stanovit např. uhlovodíky, halogenderiváty nebo formaldehyd [11]. Stanovení uhlovodíků technikou GC-MS/FID s využitím zakoncentrování vzorku na sorpčních trubičkách je popsáno v kap. 2.2.3.

GC-FID. FID detektor má v analytice paliv velmi široké využití. V detektoru dochází ke spálení vzorku ve vodíkovém plameni za vzniku nabitých částic, které jsou v prostředí elektrického pole nositelem elektrického proudu. Jedná se o citlivý detektor široce využívaný zejména při analýze uhlovodíkových směsí, jelikož odezva na uhlovodíky je velmi podobná bez ohledu na typ uhlovodíku. FID detektorem však nelze analyzovat – anorganické permanentní plyny. Z vodíkových kontaminantů lze FID detektorem stanovovat lehké uhlovodíky C₁–C₅ s využitím náplňových nebo PLOT kapilárních kolon. Arrhenius a kol. [12] a Brown a kol. [14] prezentovali metodu GC-FID pro stanovení C₃ a vyšších uhlovodíků ve vodíku s využitím zkoncentrování vzorku na sorpčních trubičkách, viz kap. 2.2.3. V kombinaci s methanizerem lze kromě uhlovodíků ve vodíku stanovovat i oxidy uhlíku [11].

GC-TCD. TCD detektor vyhodnocuje rozdíl v tepelné vodivosti mezi nosným plynem se vzorkem a čistým nosným plynem, nejčastěji heliem nebo vodíkem. Detektor je univerzální, ale v porovnání s jinými GC detektory se vyznačuje nižší citlivostí. Technikou GC-TCD lze stanovit několik kontaminantů ve vodíku, např. helium, dusík, kyslík, argon, methan a oxidy uhlíku. Většinu z těchto kontaminantů lze stanovit i jinými GC detektory, se kterými se dosahuje lepších detekčních limitů. Ze zmíněných kontaminantů je však mez detekce vyšší, než je požadováno normou ČSN ISO 14687 pouze pro oxid uhličitý [11]. Problematika GC-TCD stanovení kyslíku bude diskutována v kap. 2.2.4.

GC-ECD. Základem ECD detektoru je β-zářič (⁶³Ni), jenž emituje primární elektrony, které interagují s molekulami nosného plynu za vzniku sekundárních elektronů, které jsou nositelem elektrického proudu. Elektronakceptorní sloučeniny, jako např. halogenidy, případně některé dusíkaté látky a jiné, mají schopnost vázat uvolněné elektrony a snižovat tak intenzitu ionizačního proudu. Tento detektor je tedy selektivní a vyznačuje se velmi vysokou citlivostí. Technikou GC-ECD lze ve vodíku stanovit halogenderiváty. Metoda je popsána v normě ASTM D7676-18 [16]. Mez detekce metody je na úrovni 0,1 nmol/mol [11,16].

GC-PDHID. Ke stanovení vybraných kontaminantů ve vodíku lze rovněž použít metodu plynové chromatografie s heliovým ionizačním detektorem. Heliový ionizační detektor (PDHID, z angl. *pulse discharge helium detector*) pracuje na principu ionizace analytu fotonu uvolněnými při deexcitaci atomů helia, které jsou nejdříve excitovány vysokonapěťovým výbojem. Fotony uvolněné při následné deexcitaci ionizují analyt. Registrované změny intenzity iontového proudu. Metoda je vhodná pro stanovení jiných nečistot jako např. oxidů uhlíku, formaldehydu, methanu, argonu, kyslíku a dusíku.

Metoda se vyznačuje velmi vysokou citlivostí a dosažitelné meze detekce pro všechny zmíněné analyty jsou lepší, než požaduje norma ČSN ISO 14687 [11].

GC-FPD. FPD detektor je selektivním detektorem, který umožňuje provádět stopovou analýzu sloučenin obsahujících síru nebo fosfor nebo také dusík a některé kovy. Tento detektor je založený na spálení analytu v plameni. Sírné sloučeniny jsou ve vodíkovém plameni přeměněny na excitovanou síru (S₂^{*}), která se do základního stavu vrací vyzářením chemiluminiscenčního záření, jež je odfiltrováno a detekováno. Verze detektoru s pulzním plamenem (PFPD) má přibližně o řád vyšší citlivost. Oba tyto detektory mají nelineární odezvu na síru a tato odezva je závislá na typu sírné sloučeniny.

GC-SCD. SCD detektor je selektivním detektorem pro sloučeniny síry. Princip je založen na spálení analytu za vzniku oxidu siřnatého (SO), který reaguje s ozonem za vzniku excitovaného oxidu siřčitého (SO₂^{*}), ten se do základního stavu vrací vyzářením chemiluminiscenčního záření. Detektor se vyznačuje ještě vyšší citlivostí než FPD nebo PFPD detektory a dále má přibližně stejnou odezvu na všechny sírné látky. Toto lze s výhodou využít při stanovení celkového obsahu sírných látek.

2.2.2 Voda

Voda se může nacházet zejména ve vodíkovém plynu z elektrolyzy vody nebo z parního reformování zemního plynu [13]. Přítomnost vody obecně snižuje spalné teplo vodíku a hrozí také riziko její kondenzace, v palivových cestách se dokonce mohou tvořit i nežádoucí krystalky ledu [13].

Z GC metod lze ke stanovení obsahu vody ve vodíku použít metodu plynové chromatografie s hmotnostním detektorem (GC-MS). U tohoto stanovení se využívá elektronové ionizace a pracuje se v režimu selektivního snímání iontu $m/z = 18$. Mez detekce této metody je až 0,8 μmol/mol, což odpovídá požadavkům normy ČSN ISO 14687 [11, 12].

K dalším metodám pro stanovení vody ve vodíkovém plynu patří coulometrická titrace dle Karla Fischera, metoda s vlhkoměrem s chlazeným zrcátkem nebo s křemennými krystalovými mikrovahami, infračervená spektroskopie (FTIR), dutinová ring-down spektrometrie (CRDS) a dutinová absorpční spektrometrie s optickým blokováním zpětné vazby (OFCEAS). Detailní popis všech těchto metod včetně dosažitelných mezí detekce lze nalézt v příslušné odborné literatuře [11–14].

Metody pro stanovení vody a dalších kontaminantů ve vodíku mají obecně velmi vysoké nároky na čistotu dávkovacích cest. Tyto plochy by optimálně měly být zbavené veškerých nečistot a dále je potřeba zabránit kontaminaci vzorku vzdušnou vlhkostí, což je velmi náročné [11, 12].

2.2.3 Uhlovodíky

Norma ČSN ISO 14687 stanovuje limitní obsahy pro uhlovodíky na 2 μmol/mol s výjimkou methanu, pro který stanovuje limit 100 μmol/mol. Uhlovodíky ve vo-

díku lze nejlépe stanovit metodami (i) plynové chromatografie s různými detektory, např. FID, MS, TCD anebo (ii) metodou FTIR. Ke stanovení methanu ve vodíku lze využít metodu plynové chromatografie s heliovým ionizačním detektorem, která je blíže popsána v kap. 2.2.1.

Lehké uhlovodíky $\sim C_1-C_5$ lze stanovit metodou GC-FID s heliem nebo dusíkem jako nosným plynem a kapilární PLOT kolonou. Mez detekce metody se pohybuje až na úrovni jednotek $\mu L/L$. Teoreticky lze použít i TCD detektor a stanovení může být provedeno i ve vícekanálovém uspořádání, jak je uvedeno v kap. 2.1. Těžší uhlovodíky (C_3 a vyšší) lze analyzovat technikou GC-MS/FID v kombinaci se zachytáváním uhlovodíků na sorpčních trubičkách a jejich následným uvolněním tepelnou desorpčí. Hmotnostní detektor se používá k identifikaci a FID ke kvantifikaci. Lze tak dosáhnout mezi detekce až na úrovni $\sim 0,05 \mu L/L$ [12].

2.2.4 Kyslík

Kyslík lze ve vodíku stanovit technikami GC-MS nebo GC-TCD, GC-PDHID, CRDS, OFCEAS, případně i elektrochemicky. Techniku GC-FID použít nelze, jelikož kyslík neposkytuje odezvu na FID detektoru. Při vzorkování a analýze je potřeba zabránit kontaminaci vzorku okolním vzduchem, což je obvykle velmi obtížné [11, 12].

GC-MS a GC-PDHID stanovení kyslíku bylo již popsáno v kap. 2.2.1. Při GC-TCD stanovení kyslíku se používá jako nosný plyn helium. Kromě zabránění kontaminace vzorku vzduchem je problémem této analýzy také volba optimální kolony, jelikož na náplňových kolonách s molekulovými síty kyslík koeluuje s argonem a na Hayesep kolonách s dusíkem [12]. Proto se jako výsledek uvádí v takových případech suma těchto plynů [11, 12, 17]. Detekční limity požadované normou ČSN ISO 14687 tak nejsou dosaženy [12, 17]. Brown a kol. [14] prezentovali GC-TCD stanovení kyslíku s použitím 60 m dlouhé PLOT MS-5 kolony, na které se povedlo úspěšně rozdělit kyslík a argon a dosažené detekční limity byly v souladu s požadavky normy ČSN ISO 14687 [14].

2.2.5 Helium

Helium lze stanovit GC-TCD analýzou s vodíkem nebo argonem jako nosným plynem. Mez detekce metody $\sim 13 \mu mol/mol$ je daleko lepší, než požaduje norma ČSN ISO 14687 ($300 \mu mol/mol$) [11,12].

2.2.6 Dusík, argon, oxidy uhlíku

Dusík, argon a oxidy uhlíku lze stanovit simultánně metodou GC-TCD s heliem jako nosným plynem. U této metody hrozí kontaminace vzorku vzduchem, čímž by došlo k ovlivnění naměřených hodnot zejména pro dusík. Jak již bylo zmíněno v předešlé kapitole, při použití kolon plněných molekulovými síty dochází ke koeluci argonu s kyslíkem a v případě použití Hayesep kolon koeluje s kyslíkem dusík. Dusík, argon a oxidy uhlíku lze dále stanovit metodami GC-MS a GC-PDHID, které již byly diskutovány v kap. 2.2.1.

Ke stanovení oxidů uhlíku lze rovněž použít metody FTIR nebo OFCEAS.

2.2.7 Sírné sloučeniny

Sloučeniny síry působí jako katalytické jedy a jejich přítomnost ve vodíkovém palivu je proto silně nežádoucí. Tomu odpovídá i maximální limitní hodnota specifikovaná normou ČSN ISO 14687, která představuje $0,004 \mu mol/mol$ [13].

Pro stanovení celkového obsahu sírných sloučenin je ideální technika GC-SCD. Dosud jsou známé dva postupy založené na GC-SCD pro stanovení obsahu sírných látek ve vodíku. Jedna je popsána v normě ASTM D7652-11 [18] a další v práci Downey a kol. [19]. Využít lze i techniku GC-FPD se zkoncentrováním vzorku nebo techniku OFCEAS [11].

2.2.8 Formaldehyd

Formaldehyd je reaktivní látka, jejíž vyšší obsahy mohou vést ke snížení výkonu palivového článku, tyto účinky jsou však vratné. Norma ČSN ISO 14687 stanovuje maximální obsah formaldehydu ve vodíku na $0,01 \mu mol/mol$ [13].

Z GC metod lze pro stanovení formaldehydu ve vodíku použít metody GC-MS nebo GC-PDHID. Při GC-MS analýze formaldehydu ve vodíku se využívá elektronové ionizace, přičemž se selektivně sleduje iont $m/z = 30$. Mez detekce metody je $0,2 \mu mol/mol$, což je řádově horší hodnota, než požaduje norma ČSN ISO 14687. Aby byl v tomto ohledu splněn požadavek této normy, je zapotřebí provést zkoncentrování analytu [11]. Přehled možných způsobů zkoncentrování je uveden v pracích Murugan a Brown [13] a Brown a kol. [14]. GC-PDHID stanovení bylo popsáno v kap. 2.2.1.

Kromě GC metod lze formaldehyd stanovit i metodou vysokoúčinné kapalinové chromatografie s využitím derivatizace s 2,4-dinitrofenylhydrazinem nebo metodami FTIR, CRDS nebo OFCEAS [11–14].

2.2.9 Kyselina mravenčí

Kyselina mravenčí má na palivové články podobný vliv jako formaldehyd. Normou ČSN ISO 14 687 je stanoven maximální obsah kyseliny mravenčí ve vodíku na $0,2 \mu mol/mol$ [13].

Kyselinu mravenčí ve vodíku lze stanovit technikou FTIR postupem popsaným v ASTM D7653-18 [20]. Mez detekce je na úrovni $0,02 \mu mol/mol$, což je lepší hodnota, než požaduje norma ČSN ISO 14687. Jako potenciální techniky ke stanovení se v literatuře uvádí GC-MS, GC-FID, GC-PDHID, CRDS a iontově-výměnné chromatografie. K těmto metodám však zatím nejsou uvedeny žádné další informace [11–14].

2.2.10 Amoniak

Vyšší obsahy mohou způsobit nenávratné nežádoucí změny v palivových člancích. Norma ČSN ISO 14687 stanovuje maximální obsah amoniaku ve vodíku na $0,1 \mu mol/mol$ [13].

Obsah amoniaku ve vodíku lze stanovit metodou GC-MS s elektronovou ionizací při skenování iontu $m/z = 17$. Mez detekce takové metody je však $0,5 \mu\text{mol/mol}$, přičemž norma ČSN ISO 14687 předepisuje obsah amoniaku nižší než $0,1 \mu\text{mol/mol}$. Aby byl tento požadavek splněn, je zapotřebí, stejně jako v případě formaldehydu, provést zkoncentrování analytu [11]. Obsah amoniaku lze dále stanovit metodami FTIR, CRDS nebo iontovou chromatografií [11–14].

2.2.11 Halogenderiváty

Halogenderiváty a sírné sloučeniny mohou působit jako katalytické jedy a jsou proto ve vodíku nežádoucí. Maximální limitní obsah halogenderivátů povolen normou ČSN ISO 14687 je $0,05 \mu\text{mol/mol}$ [13]. Stanovení halogenderivátů ve vodíku je velmi komplikované nejenom z důvodu jejich nízké koncentrace, ale také z důvodu různého charakteru přítomných halogenderivátů. Může se totiž jednat o chlorované nebo fluorované deriváty organického i anorganického původu, jejichž odezva na zvolený detektor může být rozdílná. Norma ASTM D7676-18 [16] popisuje stanovení organických halogenderivátů ve vodíku nebo jiných plyných palivech technikou GC-ECD. Anorganické halogenidy touto metodou stanovit nelze. V literatuře jsou popsány i další metody pro stanovení halogenderivátů ve vodíku, dle našeho názoru však žádná z těchto metod není schopna stanovit celkový obsah organických i anorganických halogenderivátů, jak požaduje norma ČSN ISO 14687.

3. Zkapalněné ropné plyny (LPG)

LPG (liquefied petroleum gas) je vedlejším produktem primárního i sekundárního zpracování ropy. Jedná se o směs uhlovodíkových plynů s dominantním zastoupením C_3 a C_4 uhlovodíků, z čehož je odvozeno starší označení tohoto paliva „propan-butan“. V současné době rovněž existují komerční procesy výroby kapalných biopaliv, které poskytují v určitém množství i tzv. bio-LPG. LPG lze využít jako palivo ve spalovacích motorech a také na topné účely. Jak bylo uvedeno v úvodu, kvalitativní požadavky na LPG jsou specifikovány dvěma základními ČSN normami, viz tab. 1.

Požadavky pro LPG využívané za účelem spalování ve spalovacích motorech ustanovuje norma ČSN EN 589 [21]. Kvalitativní požadavky na zkapalněné ropné plyny používané na topné účely jsou pak specifikovány v normě ČSN 656481 [22]. Tato norma rozlišuje čtyři druhy zkapalněných ropných plynů: (i) směs bohatou na propan ($C_3 \geq 95 \%$), (ii) směs bohatou na butan ($C_4 \geq 90 \%$), (iii) propan-butan (tenze par při $70 \text{ }^\circ\text{C}$ je nejvýše $2,6 \text{ MPa}$) a (iv) průmyslovou topnou směs (tenze par při $70 \text{ }^\circ\text{C}$ je nejvýše $3,1 \text{ MPa}$) [22].

3.1. Složení LPG

Norma ČSN EN 589 předepisuje pro LPG pro spalovací motory limitní hodnoty pro minimální obsah propanu, maximální celkový obsah dienu a maximální obsah 1,3-butadienu, viz tab. 3 a 6. Pro LPG určené pro topné

účely jsou normou ČSN 65 6481 předepsané limitní hodnoty pro uhlovodíkové složení. Kromě celkového obsahu C_2 , C_3 , C_4 a C_{5+} uhlovodíků se zde sleduje celkový obsah nenasycených uhlovodíků. Všechny tyto parametry lze získat níže popsanou analýzou složení. Výčet těchto a dalších sledovaných parametrů lze nalézt v tab. P2 a P5.

Analýza složení LPG se provádí plynovou chromatografií. Jedná se o poměrně snadnou analýzu, jelikož LPG představuje relativně jednoduchou směs s celkovým počtem složek, typicky přibližně 10 až 15. Kromě majoritních C_3 a C_4 uhlovodíků mohou být v malých množstvích zastoupeny také methan, dále C_2 a C_5 uhlovodíky, případně stopy vyšších uhlovodíků. GC metody pro analýzu LPG jsou standardizované, jako příklad lze uvést normy ČSN EN 27941 [23] nebo DIN 51619 [24].

Vzorek LPG se do plynového chromatografu dává v kapalném nebo plyném stavu pomocí speciálního dávkovacího zařízení, avšak pro dávkování plyného vzorku je možné použít i standardní nástřik s děličem toku v kombinaci s použitím plynotěsné stříkačky. Před vlastní analýzou plyného vzorku je nejdříve třeba provést jeho řízené zplynění, jelikož LPG je skladován v tlakových nádobách v kapalném stavu [23].

Analytická kolona pro separaci jednotlivých složek vzorku může být buď (i) náplňová s různými polárními fázemi zakotvenými na Chromosorbu P či jiném vhodném nosiči [23], nebo (ii) kapilární se stacionární fází typu modifikované aluminu (kolony typu PLOT) [25]. Kapilární kolony se zakotvenou kapalnou stacionární fází (kolony typu WCOT) typicky používané pro GC analýzu benzinů nebo středních destilátů nejsou vhodné, jelikož retenční schopnosti plyných uhlovodíků zde není dostatečná [25]. Dnes se spíše preferují kolony kapilární z důvodu jejich lepší separační účinnosti. V případě LPG lze plynovou chromatografií provést tzv. detailní analýzu, tedy kvalitativní i kvantitativní stanovení všech přítomných složek. Jelikož v případě LPG je potřeba rozdělit uhlovodíky s blízkými body varu, v některých případech i izomery typu *cis/trans*, volí se spíše delší kapilární PLOT kolony s větší tloušťkou pevné stacionární fáze, např. $50 \text{ m} \times 5 \mu\text{m}$ [26].

Pro detekci se používá přednostně plamenově-ionizační detektor, ale použít lze i detektor tepelně-vodivostní. Obsah všech složek ve vzorku se vypočítá s využitím vnitřní normalizace, tzn. na základě znalosti ploch chromatografických pík a relativních faktorů odezvy jednotlivých složek, jak je uvedeno v rovnici (1) [23].

$$w_i = \frac{F_i \cdot A_i}{\sum F_i \cdot A_i} \cdot 100 \quad (1)$$

V této rovnici w_i představuje hmotnostní zlomek složky ve směsi vyjádřený v procentech, F_i je faktor odezvy i -té složky vzorku a A_i je plocha píky příslušné složky. Referenční látka s relativním odezvoým faktorem rovným 1,00 je v tomto případě *n*-butan [23].

Dalšími parametry, které lze stanovit ze složení LPG získaného plynovou chromatografií, jsou oktanové číslo, tlak par a hustota [21].

Tab. 6: Sledované vlastnosti LPG pro využití jako motorové palivo dle normy ČSN EN 589 [21]**Tab. 6:** Monitored properties of LPG for automotive fuel applications according to ČSN EN 589

| Vlastnost/parametr | Jednotka | Limity | | Norma | Metoda | Kap. |
|--|---------------|---|------|--|---|-------|
| | | min. | max. | | | |
| Obsah propanu | % hm. | 20* | – | ČSN EN 27941 DIN 51619 | GC-FID (TCD) | |
| Celkový obsah dienu | | 30** | – | | | |
| Obsah 1,3-butadienu | | – | 0,10 | | | |
| OČMM | – | 89,0 | – | ČSN EN 589-B | výpočet ze složení | |
| Tlak par, manometrický při 40 °C | kPa | – | 1550 | ČSN EN ISO 4256 ČSN EN ISO 8973 | experiment. stanovení výpočet ze složení | 3.1 |
| Tlak par, manometrický min 150 kPa při teplotě | | – | – | | | |
| třída A | | – | -10 | | | |
| třída B | °C | – | -5 | ČSN EN ISO 8973 | výpočet ze složení | |
| třída C | | – | 0 | | | |
| třída D | | – | +10 | | | |
| třída E | | – | +20 | | | |
| Sulfan | – | negativní | | ČSN EN ISO 8819 | změna zbarvení papíru vlhčeného octanem olovnatým | 3.2.1 |
| Celkový obsah síry (po odorizaci) | mg/kg | – | 30 | ČSN EN 17178 ASTM D6667 | UV fluorescence | |
| Koroze na mědi (1 h, 40 °C) | Stupeň koroze | třída 1 | | ČSN EN ISO 6251 | Cu destička | |
| Zbytek po odpaření | mg/kg | – | 60 | ČSN EN 15470 ČSN EN 15471 ČSN EN 16423 | HT-GC gravimetrie on-column GC | 3.3.1 |
| Obsah vody | – | vyhovuje | | ČSN EN 15469 | vizuální posouzení | |
| Zápach | – | nepříjemný a typický při 20 % spodní meze výbušnosti | | ČSN EN 589-A | senzorické posouzení | |

* do 30. 4. 2022

** od 1. 5. 2022

Tab. P7: Sledované vlastnosti propan-butanu (tenze par při 70 °C je nejvýše 2,6 MPa) pro využití na topné účely dle normy ČSN 65 6481 [22]**Tab. P7:** Monitored properties of propane-butane (vapor pressure at 70 °C is not higher than 2.6 MPa) for heating applications according to ČSN 65 6481

| Vlastnost/parametr | Jedn. | propan-butan | | | | Norma | Metoda | Kap. |
|------------------------------------|-------|--------------|------|-----------|------|------------------|------------------|-------|
| | | letní | | zimní | | | | |
| | | min. | max. | min. | max. | | | |
| C ₂ uhlovodíky a inerty | | – | 7,0 | – | 5,0 | | | |
| C ₃ uhlovodíky | | 30,0 | – | 55,0 | – | | | |
| C ₄ uhlovodíky | % hm. | 30,0 | 60,0 | 15,0 | 40,0 | ČSN EN 27941 | GC-FID (TCD) | 3.1 |
| C ₅₊ uhlovodíky | | – | 3,0 | – | 2,0 | | | |
| Nenasycené uhlovodíky | | – | 60,0 | – | 65,0 | | | |
| Obsah celkové síry | mg/kg | – | 100 | – | 100 | ČSN EN 24260 | Wickbold | 3.2.2 |
| Obsah amoniaku | – | Negativní | | Negativní | | ČSN 65 6478 | – | – |
| Olejevité zbytky (odparek) | mg/kg | – | 100 | – | 100 | ČSN EN ISO 13757 | gravimetrie | 3.3.2 |
| Obsah sulfanu | mg/kg | – | 0,2 | – | 0,2 | ČSN 65 6478 | – | – |
| Obsah vody | – | Negativní | | Negativní | | ČSN EN ISO 13758 | zkouška suchosti | 3.3.2 |

Pro LPG pro spalovací motory je předepsaná minimální limitní hodnota pro oktanové číslo motorovou metodou (OČMM) 89 jednotek [21]. Hodnota OČMM se získává výpočtem z dílčích oktanových faktorů složek

a z jejich koncentrací stanovených plynovou chromatografií, viz rovnice 2:

$$OČMM = \sum M_i \cdot C_i \quad (2)$$

V této rovnici C_i představuje podíl příslušné složky ve směsi vyjádřený molárním, objemovým nebo hmotnostním zlomkem; M_i představuje oktanový faktor příslušné složky. Hodnoty oktanových faktorů pro různě vyjádřené složení LPG lze nalézt v normě ČSN EN 589 [21]. Podobným způsobem lze stanovit tlak par i hustotu [21]. Výpočetní faktory pro OČMM, hustota i tlak par jsou uvedeny v příslušných normách.

3.2. Stanovení sirných a dusíkatých sloučenin

Pro LPG určené pro spalovací motory se ze sirných sloučenin sleduje pouze celkový obsah síry a dále se provádí kvalitativní zkouška na přítomnost sulfanu, viz tab. P2 a P5. U LPG pro topné účely se provádí stanovení celkového obsahu síry a dále stanovení sulfanu a amoniaku, viz tab. P2 a P5.

3.2.1 LPG pro spalovací motory

Celkový obsah síry po odorizaci se ve zkapalněných ropných plynech stanovuje analyzátory vybavenými UV fluorescenčními detektory dle postupu v ČSN EN 17178 [27]. Princip stanovení spočívá ve spálení vzorku při teplotě 800–1000 °C. Spalováním vznikají oxidy síry, přičemž za podmínek spalování významně převažuje oxid siřičitý, který je excitován ultrafialovými paprsky a při následné deexcitaci vyzařuje fluorescenční záření. Pro LPG lze touto metodou stanovit síru v koncentracích od 1 do asi 200 mg/kg [27], přičemž obsah síry (po odorizaci) u LPG pro spalovací motory nesmí překročit 30 mg/kg [21]. U LPG pro vytápění je hranice 50 mg/kg pro propan a 100 mg/kg pro butan a propan-butan [22].

LPG pro spalovací motory nesmí obsahovat sulfan ani ve stopovém množství, aby nedocházelo k poškození součástí palivového systému zejména v důsledku korozivních účinků [21, 28]. Splnění tohoto požadavku se ověřuje důkazem sulfanu metodou s octanem olovnatým uvedenou v ČSN EN ISO 8819 [28]. Zplyněný vzorek zde prochází přes papír navlhčený octanem olovnatým a v případě přítomnosti sulfanu dochází ke tvorbě sulfidu olovnatého, což způsobuje změnu zabarvení papírku ze žlutého do černého v závislosti na množství přítomného sulfanu. Touto metodou lze zjistit přítomnost sulfanu v koncentracích vyšších než 4 mg/m³ [28].

3.2.2 LPG pro topné účely

Pro stanovení obsahu síry norma ČSN 656481 předepisuje stanovení Wickboldovou metodou, která je založena na spálení vzorku v kyslíkovo-vodíkovém plameni, převedení vzniklých oxidů síry reakcí s peroxidem vodíku na sírany, které jsou stanovovány titračně, příp. nefelometricky nebo turbidimetricky. Metoda detekce síranů se volí v závislosti od očekávaného množství síry ve vzorku. Tato metoda je popsána v dnes již neplatné normě ČSN EN 24260 [29]. Ke stanovení síry lze samozřejmě použít i metody založené na UV fluorescenci popsané v kap. 3.2.1.

3.3. Další sledované parametry

Z dalších sledovaných parametrů lze uvést korozivní působení na měď, zápach, zbytek po odpaření a obsah vody.

3.3.1 LPG pro spalovací motory

Z výše uvedených vlastností se u LPG pro spalovací motory stanovuje koroze na mědi, zbytek po odpaření, zápach a přítomnost vody [21].

Zbytek po odpaření lze stanovit třemi postupy, které jsou popsány v normách ČSN EN 15470 [30] a ČSN EN 15471 [31] a ČSN EN 16423 [32].

V prvním případě se jedná o stanovení založené na vysokoteplotní plynové chromatografii [30]. Přibližně 50–75 g vzorku se odpaří v malé baňce a získaný odparek se vysuší při 105 °C. Vysušený odparek se pak po naředění vhodným rozpouštědlem analyzuje vysokoteplotní plynovou chromatografií (GC-FID) a obsah organických nečistot se stanoví metodou vnitřního standardu. Plynově chromatografická analýza potenciálně poskytuje možnost určení původu rozpuštěných látek. Tímto postupem lze stanovit rozpuštěné zbytkové látky v koncentračním rozmezí 40 až 100 mg/kg [30].

Norma ČSN EN 15471 specifikuje alternativní metodu stanovení obsahu zbytku po odpaření gravimetrickou metodou [31]. V tomto případě se známé množství přefiltrovaného LPG zkoncentruje odpařením. Získaný odparek se převede do kádinky o objemu 100 mL a odpaří se proudem vzduchu za definované teploty a průtoku vzduchu. Získaný koncentrát se následně zváží. Tímto postupem lze stanovit rozpuštěné zbytkové látky v koncentračním rozmezí 20 až 100 mg/kg [31].

Další alternativní stanovení zbytku po odpaření představuje stanovení plynovou chromatografií s přímým nástřikem kapalného vzorku bez předchozího odpařování popsané v ČSN EN 16423 [32]. Obsah rozpuštěného zbytku se stanoví metodou externí kalibrace. Takto lze stanovit rozpuštěné zbytkové látky v rozmezí koncentrací 10 až 600 mg/kg [32].

Korozivní vlastnosti LPG se testují standardní metodou s měděnou destičkou popsanou v normě ČSN EN ISO 6251 [33]. Princip této metody spočívá ve vyhodnocení změny zabarvení standardizované měděné destičky exponované v analyzovaném palivu za předepsaných podmínek. Vyhodnocení zabarvení destičky a zařazení paliva do příslušné korozní třídy se provádí vizuálně pomocí etalonů [33].

Vyhodnocení **zápachu** komerčního LPG se provádí dle postupu uvedeného v příloze A normy ČSN EN 589. Zkouška se provádí v předepsaném zařízení tak, že se vzorek LPG zcela zplyní a nařídí čistým vzduchem na koncentraci odpovídající 20 % spodní meze výbušnosti. Zápach je pak posuzován alespoň třemi pracovníky. Jedná se o vyhodnocení zápachu LPG bez ohledu na to, jaké složky zápach způsobují [21].

LPG určené pro využití jako automobilové palivo nesmí obsahovat při teplotě 0 °C a tlaku nasycených par volnou vodu. **Přítomnost volné vody** by se mohla projevit zvýšením korozivních účinků paliva, případně by mohlo docházet k separaci vody, k jejímu zamrznutí a ucpání palivových cest [34]. Splnění požadavku na nepřítomnost volné vody se ověřuje vizuálním posouzením dle postupu, který je uveden v ČSN EN 15469 [34]. Dle dané metody je průhledná válcová nádoba naplněna přibližně do poloviny vzorkem LPG a ponechána po dobu nejméně

60 min při teplotě 0 °C. Vzorek zkoušce vyhoví v případě, že po stanovené době nejsou pozorovány částičky ledu, v opačném případě vzorek nevyhověl [34].

3.3.2 LPG pro topné účely

U LPG pro topné účely se sleduje obsah olejovitého zbytku dle ČSN EN ISO 13757 [35]. Jako olejovitý zbytek se označuje materiál, který zůstává po odpaření LPG při teplotě 105 °C. Tento materiál se může za vyšší teploty usazovat v zařízeních, která přichází do styku s LPG. Podstata metody spočívá ve zkoncentrování známého přefiltrovaného množství LPG odpařením, rozpuštění koncentráту v dichlormethanu a odpaření plynu a dichlormethanu na vakuové odparce. Olejovitý podíl po odpaření se následně vysuší v sušárně při 105 °C a po ochlazení se zváží [35].

Obsah vody je ze zkapalněných ropných plynů používaných pro topné účely sledován u propan-butanu. Stanovení se provádí zkouškou suchosti popsanou v normě ČSN EN ISO 13758 [36]. Tato zkouška umožňuje vyhodnotit, zda jsou zkapalněné ropné plyny dostatečně suché na to, aby při redukci tlaku nedocházelo v systému k selhání. Princip metody spočívá v protékání alikvotního podílu vzorku plně otevřeným zkušebním ventilem za vlastního tlaku par vzorku, aby se dosáhlo ochlazování ventilu odpařováním vzorku. Po ochlazení je zkušební ventil uzavřen na malý, předem stanovený otvor a měří se doba, za kterou dojde ke zamrznutí ventilu. Výsledek zkoušky se hodnotí způsobem vyhovuje/nevyhovuje [36].

4. Závěr

Tento článek poskytuje přehled technických požadavků předepsaných legislativou a příslušnými normami pro vodík a zkapalněné topné plyny. Dále jsou představeny předepsané analytické zkoušky, které slouží ke sledování kontroly kvality těchto paliv. Analytické hodnocení zkapalněných ropných plynů je poměrně dobře zvládnuté. Daleko větší problém představuje analytické hodnocení vodíkových plynů. Zde jsou velmi přísné požadavky kladeny zejména na vodíkový plyn jako surovinu pro palivové články s proton-výměnnou membránou. Obecně lze konstatovat, že analýza vodíkového plynu je velmi zdlouhavá a náročná na instrumentální vybavení. Je to způsobeno velkým množstvím sledovaných kontaminantů, které jsou navíc ve většině případů přítomny ve velmi nízkých koncentracích. Pokrytí všech těchto kontaminantů na požadované koncentrační úrovni vyžaduje provedení několika různých analytických metod, které navíc vyžadují různé vzorkovací procedury. Některé ze zmíněných analytických zkoušek nejsou dosud standardizovány. Navíc pro stanovení některých kontaminantů, např. halogenderivátů, nejsou dosud vyvinuty zkoušky, které by obsáhly daný kontaminant ve všech přítomných formách s požadovanými detekčními limity. Další vývoj by měl být směřován ke standardizování jednotlivých zkoušek, ale také především ke zjednodušení celého analytického protokolu. V průmyslových aplikacích by se mělo postupně nahrazovat off-line testování s odběrem vzorku a následným testováním v laboratoři

kontinuálním on-line testováním. Kromě čistého vodíkového plynu by měla být pozornost věnována i směsím vodíku a zemního plynu.

Poděkování

Tento výstup vznikl v rámci projektu Specifického vysokoškolského výzkumu – projekt č. C1_VSCHT_2022_051. Autoři děkují za podporu.

Literatura.

1. Bae C., Kim J.: *Alternative fuels for internal combustion engines*. Proceedings of the Combustion Institute (2017), **36** (3), 3389, doi: 10.1016/j.proci.2016.09.009.
2. Martins J., Brito F.: *Alternative fuels for internal combustion engines*. Energies (2020), **13** (16), 4086, doi: 10.3390/en13164086.
3. *RED II and advanced biofuels Recommendations about Annex IX of the Renewable Energy Directive and its implementation at national level*, 2020, dostupné z: [https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/BRIE/2021/662619/EPRS_BRI\(2021\)662619_EN.pdf](https://www.europarl.europa.eu/RegData/etudes/BRIE/2021/662619/EPRS_BRI(2021)662619_EN.pdf), staženo 1. února 2022.
4. *Zelená dohoda pro Evropu*, dostupné z: https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_cs, staženo 31. ledna 2022.
5. Laurin J.: *Plynná motorová paliva pro silniční vozidla v ČR*. Paliva (2014), **6** (3), 73, doi: 10.35933/paliva.2014.03.01.
6. *The Future of Hydrogen: Report prepared by the IEA for the G20, Japan*, 2019, International Energy Agency, dostupné z: <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>, staženo 31. ledna 2022.
7. Hadrava J., Vokatý R., Hlinčík T., Tenkrát D.: *Porovnání kvality vodíku z různých technologií výroby*. Paliva (2013), **5** (3), 79, doi: 10.35933/paliva.2013.03.01.
8. *Vyhláška č. 516/2020 Sb. o požadavcích na pohonné hmoty a provedení některých dalších ustanovení zákona o pohonných hmotách, ze dne 4. prosince 2020*, dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2020-516>, staženo 31. ledna 2022.
9. *ČSN ISO 14687: Kvalita vodíkového paliva - specifikace produktu*.
10. *ČSN EN 17124: Vodíkové palivo - Specifikace produktu a zabezpečení kvality - Aplikace palivových článků s protonvýměnnou membránou (PEM) pro silniční vozidla*.
11. Beurey C., Gozlan B., Carré M., Bacquart T., Morris A., Moore N., Arrhenius K., Meuzelaar H., Persijn S., Rojo A.: *Review and survey of methods for analysis of impurities in hydrogen for fuel cell vehicles according to ISO 14687: 2019*. Frontiers in Energy Research (2021), **8** 391, doi: 10.3389/fenrg.2020.615149.
12. Arrhenius K., Alexandersson A., Yaghooby H., Englebretsson J., Stromberg N. *Analysis of Hydrogen Quality*, 2015, Energiforsk, Sweden, dostupné z:

- <https://energiforskmedia.blob.core.windows.net/media/18581/analysis-of-hydrogen-quality-energiforskrapport-2015-177.pdf>, staženo 31. ledna 2022.
13. Murugan A., Brown A.S.: *Review of purity analysis methods for performing quality assurance of fuel cell hydrogen*. International Journal of Hydrogen Energy (2015), **40** (11), 4219, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.01.041.
 14. Brown A.S., Vargha G.M., Downey M.L., Hart N.J., Ferrier G.G., Hall K.I. *Methods for the analysis of trace-level impurities in hydrogen for fuel cell applications*, 2011, dostupné z: <https://eprintspublications.npl.co.uk/5212/1/AS64.pdf>, staženo 31. ledna 2022.
 15. Toonen A., van Loon R. *Hydrogen Detection with a TCD using Mixed Carrier Gas on the Agilent Micro GC*, 2013, dostupné z: <https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-3199EN.pdf>, staženo 1. února 2022.
 16. *ASTM D7676-18: Standard Practice for Screening Organic Halides Contained in Hydrogen or Other Gaseous Fuels*.
 17. Bacquart T., Perkins M., Ferracci V., Martin N.A., Resner K., Ward M.K., Cassidy N., Hook J.B., Brewer P.J., Irvine J.T.: *Production and stability of low amount fraction of formaldehyde in hydrogen gas standards*. International Journal of Hydrogen Energy (2018), **43** (13), 6711, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.02.026.
 18. *ASTM D7652-11: Standard Test Method for Determination of Trace Hydrogen Sulfide, Carbonyl Sulfide, Methyl Mercaptan, Carbon Disulfide and Total Sulfur in Hydrogen Fuel by Gas Chromatography and Sulfur Chemiluminescence Detection*.
 19. Downey M.L., Murugan A., Bartlett S., Brown A.S.: *A novel method for measuring trace amounts of total sulphur-containing compounds in hydrogen*. Journal of Chromatography A (2015), **1375** 140, doi: 10.1016/j.chroma.2014.11.076.
 20. *ASTM D7653-18: Standard Test Method for Determination of Trace Gaseous Contaminants in Hydrogen Fuel by Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy*.
 21. *ČSN EN 589: Motorová paliva - Zkapalněné ropné plyny (LPG) - Technické požadavky a metody zkoušení*.
 22. *ČSN 65 6481: Zkapalněné ropné plyny - Topné plyny - Propan, butan a jejich směsi - Technické požadavky a metody zkoušení*.
 23. *ČSN EN 27941: Technický propan a butan - Analýza plynovou chromatografií*.
 24. *DIN 51619: Testing of mineral oil hydrocarbons - Determination of the composition of liquid petroleum gases - Gas chromatographic analysis under special consideration of 1,3-butadiene with mass fractions $\leq 0,1$ % (m/m)*.
 25. *Solution for light hydrocarbons and gases: PLOT columns*. 2019, Agilent Technologies. dostupné z: https://www.agilent.com/cs/library/eseminars/public/Agilent_Webinar_April_18_2019_Solutions_for_Light_Hydrocarbons_and_Gases.pdf, staženo 1. února 2022.
 26. *Restek's PLOT Column Family - The Benchmark for Performance!* 2019, dostupné z: <https://www.restek.com/globalassets/pdfs/literature/pcss1163g-unv.pdf>, staženo 1. února 2022.
 27. *ČSN EN 17178: Kapalné ropné výrobky - Stanovení celkového obsahu těkavé síry ve zkapalněných ropných plynech metodou UV fluorescence*.
 28. *ČSN EN ISO 8819: Zkapalněné ropné plyny. Stanovení sirovodíku. Metoda s octanem olovnatým*.
 29. *ČSN EN 24260: Ropné výrobky a uhlovodíky. Stanovení obsahu síry. Metoda spalování podle Wickbolda (ISO 4260:1987)*.
 30. *ČSN EN 15470: Zkapalněné ropné plyny - Stanovení rozpuštěných zbytkových látek - Metoda vysokoteplotní plynové chromatografie*.
 31. *ČSN EN 15471: Zkapalněné ropné plyny - Stanovení rozpuštěných zbytkových látek - Vysokoteplotní gravimetrická metoda*.
 32. *ČSN EN 16423: Zkapalněné ropné plyny - Stanovení rozpuštěných zbytkových látek - Metoda plynové chromatografie s použitím přímého dávkování kapaliny do kolony*.
 33. *ČSN EN ISO 6251: Zkapalněné ropné plyny - Korozivní působení na měď - Zkouška na měděné destičce*.
 34. *ČSN EN 15469: Ropné výrobky - Zkušební metoda pro stanovení volné vody ve zkapalněném ropném plynu vizuální metodou*.
 35. *ČSN EN ISO 13757: Zkapalněné ropné plyny - Stanovení olejovitých zbytků - Vysokoteplotní metoda*.
 36. *ČSN EN ISO 13758: Zkapalněné ropné plyny - Hodnocení suchosti propanu - Metoda podchlazeného ventilu*.

Summary

Properties and Analysis of Gaseous Alternative Fuels I: Hydrogen and liquefied petroleum gases

Martin Staš, Jiří Kroufek, Tomáš Hlinčík,
and Pavel Šimáček

The importance of alternative fuels has increased significantly and continues to grow due to gradually lowering fossil fuel sources as well as environmental reasons. This article is the first in a series of articles focused on gaseous, liquid, and solid alternative fuels. The aim of the articles is to provide an overview of the required properties and testing methods for individual alternative fuels prescribed by the relevant standards. This first article in the forthcoming series focuses on gaseous alternative fuels based on hydrogen and liquefied petroleum gases.