

VLASTNOSTI A ANALÝZA PLYNNÝCH ALTERNATIVNÍCH PALIV II: PALIVA NA BÁZI ZEMNÍHO PLYNU A BIOMETHANU

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

^aÚstav technologie ropy a alternativních paliv,
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha,
^bÚstav plyných a pevných paliv a ochrany ovzduší,
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha,
e-mail: Martin.Stas@vscht.cz

Význam alternativních zdrojů energie neustále roste, a to zejména kvůli neustále se zvyšující spotřebě energie lidstva a taky kvůli snaze nahradit dosavadní zdroje zdroji environmentálně příznivějšími. Tento článek je dalším z připravované série článků zaměřených na přehled technických požadavků a možností zkoušení alternativních paliv plyného, kapalného a tuhého skupenství. Cílem této série článků je poskytnout přehled požadovaných vlastností jednotlivých alternativních paliv, možnosti jejich analýzy a význam jednotlivých analýz. Tento článek je zaměřen na plyná alternativní paliva na bázi zemního plynu a biomethanu.

Klíčová slova: alternativní paliva, plyná paliva, CNG, bio-CNG, LNG, bio-LNG, bioplyn, biomethan, analýza

Došlo 20. 04. 2022, přijato 31. 08. 2022

1. Úvod

Mezi alternativní paliva na bázi methanu patří stlačený zemní plyn (CNG, z angl. *Compressed Natural Gas*) a zkapalněný zemní plyn (LNG, z angl. *Liquidified Natural Gas*). Jak plyne z názvu, tato paliva pochází z fosilního zemního plynu. Těmto palivům jsou příbuzná paliva na bázi biomethanu, která se získávají úpravou bioplynu vyráběného anaerobní fermentací biomasy. Jedná se o stlačený biomethan (bio-CNG) a zkapalněný biomethan (bio-LNG).

Hlavní výhoda alternativních paliv na bázi zemního plynu nebo biomethanu pro pohon motorových vozidel spočívá v jednoduchém složení a v nízkém poměru uhlík vs. vodík (1:4). S tím jsou spojeny nižší emise škodlivin v porovnání s palivy z ropy. Toto se týká nejenom oxidů uhlíku, dusíku a pevných částic, ale i polycyklických aromatických uhlovodíků, aldehydů a aromátů včetně benzenu. U biomethanu je jeho hlavní výhodou oproti zemnímu plynu jeho nefosilní, obnovitelný charakter a s tím spojený vyšší příspěvek k redukci emisí oxidu uhličitého [1].

Zemní plyn lze stlačit anebo zkapalnit a získat tak CNG nebo LNG. Rovněž biomethan získaný přečištěním surového bioplynu lze stlačit anebo zkapalnit a získat tak bio-CNG nebo bio-LNG.

CNG a bio-CNG jsou plyná paliva využitelná ve spalovacích motorech. Pro účely využití v dopravě se zemní plyn, příp. biomethan, v CNG stanicích stlačuje na tlak 250–300 bar a pod tímto tlakem je uchováván v tlakových zásobnících. Následně je pomocí výdejního stojanu a plnicí koncovky přepouštěn do tlakových lahví ve vozidlech, přičemž maximální plnicí tlak je přibližně 200 bar. Jinými slovy CNG a bio-CNG mají asi 200krát menší objem než zemní plyn nebo biomethan. I po stlačení však CNG i bio-CNG zůstávají v plyné formě [2].

V současnosti (duben 2022) je v České republice více než 220 plnicích stanic CNG [3]. Dle vyhlášky

č. 516/2020 Sb. (dále jen vyhláška) a technických pravidel TPG 902 02 musí paliva CNG a bio-CNG souběžně splňovat požadavky norem ČSN 65 6517, ČSN EN 16723-2 a přílohy č. 3 vyhlášky, viz tab. 2 [4]. Tyto požadavky jsou specifikovány v tab. 2 a 3.

LNG a bio-LNG jsou také paliva využitelná ve spalovacích motorech. Zkapalnění se dosáhne zchlazením zemního plynu nebo biomethanu na minus 162 °C [5]. LNG i bio-LNG zaujímají cca 570krát menší objem než zemní plyn [5]. Zkapalněním se tedy objem zemního plynu zmenší téměř třikrát více než při stlačení a vůz na LNG má tedy přibližně třikrát větší dojezd než vozidlo na CNG se stejně velkou nádrží [5].

Tab. 1: Přehled norem, které stanovují požadavky na složení a kvalitu jednotlivých plyných alternativních paliv dle vyhlášky č. 516/2020 Sb.

Tab. 1: Overview of standards defining the requirements on quality and composition of gaseous alternative fuels according to regulation No 516/2020

Palivo	Norma/vyhláška
CNG	ČSN 65 6517
Bio-CNG	ČSN EN 16723-2 příloha 3 vyhlášky č. 516/2020 Sb.
LNG	ČSN EN 16723-2
Bio-LNG	příloha 3 vyhlášky č. 516/2020 Sb.
Biomethan (bioplyn)	ČSN 65 6514 ČSN EN 16723-2

V současnosti jsou v České republice v provozu čtyři čerpací stanice na LNG. Tři z nich provozuje firma GasNet, s.r.o. a jednu firma Spolgas, s.r.o. [6,7]. Dle vyhlášky č. 516/2020 Sb. musí palivo LNG a/nebo bio-LNG souběžně splňovat požadavky normy ČSN EN 16723-2 a přílohy č. 3 vyhlášky [4]. Tyto požadavky jsou specifikovány v tab. 2 a 3.

Tab. 2: Sledované vlastnosti CNG a bio-CNG pro využití jako motorové palivo dle normy ČSN 65 6517 [8]. Požadavky na CNG, bio-CNG, LNG a bio-LNG dle přílohy č. 3 vyhlášky č. 516/2020 Sb.

Tab. 2: Monitored properties of CNG and bio-CNG to be used as automotive fuel according to the ČSN 65 6517 standard. Requirements on CNG and bio-CNG, LNG and bio-LNG according to appendix 3 of regulation No 516/2020 (Czech Republic)

Vlastnost/parametr	Jednotka	Limity		Norma	Typ metody	Kap.
		min.	max.			
Obsah methanu	% mol.	85	–	ČSN EN ISO 6974-4 ČSN EN ISO 6974-5 ČSN EN ISO 6974-6	GC-TCD	2.1
Wobbého číslo	kWh/m ³	12,7	14,5*	ČSN EN ISO 6976	výpočet ze složení	2.3
Relativní hustota	–	0,56	0,70	ČSN EN ISO 6976	výpočet ze složení	2.4
Celkový obsah síry (před odorizací)	mg/m ³	–	10	–	–	2.2
Obsah vody	mg/kg	–	20	ČSN EN ISO 10101-3	coulometrická. KF titrace	2.5

* (při 101,325 kPa a 15 °C)

Tab. 3: Sledované vlastnosti CNG, bio-CNG, LNG a bio-LNG pro využití jako motorové palivo dle normy ČSN EN 16723-2 [21]

Tab. 3: Monitored properties of CNG and bio-CNG to be used as automotive fuel according to the ČSN EN 16723-2 standard

Vlastnost/parametr	Jednotka	Limity		Norma	Typ metody	Kapitola
		min.	max.			
Celkový obsah těkavého křemíku (jako Si)	mg Si/m ³	–	0,3	ČSN EN ISO 16017-1	GC	2.8
Vodík	% mol.	–	2	ČSN EN ISO 6974-6 ČSN EN ISO 6975	GC-TCD	2.1
Teplota rosného bodu uhlovodíků (od 0,1 do 7 MPa absolutního tlaku)	°C	–	-2	ISO/TR 12148 ISO/TR 11150 ČSN ISO 23874	chlazené zrcátko výpočet ze složení	2.7
Kyslík	% mol.	–	1	ČSN EN ISO 6974-6 ČSN EN ISO 6975	GC-TCD	2.1
Sulfan + karbonsulfid (vyjádřeno jako síra)	mg/m ³	–	5	ČSN EN 19739	GC	2.2
Celkový obsah síry (po odorizaci)	mg/m ³	–	30	ČSN EN 19739	GC	2.2
Metanové číslo	index	65	–	ČSN EN 16726	–	–
Kompresorový olej	–	–	*	ISO 8573-2	–	2.9
Prachové nečistoty	–	–	*	ISO 8573-4	–	–
Aminy	mg/m ³	–	10	DIN VDI 2467-2	HPLC	–
Rosný bod vody při 20 000 kPa	°C	–10 (třída A) –20 (třída B) –30 (třída C)	–	ČSN EN ISO 6327	chlazené zrcátko	2.6

* nejmenší možná technologicky dosažitelná úroveň

Bioplyn je již etablovaným obnovitelným zdrojem energie jak v České republice, tak v Evropské unii nebo jiných zemích. Velkou výhodou výroby a využití bioplynu je možnost zpracování jinak nevyužitelných odpadů. Hlavními surovinami pro výrobu bioplynu jsou totiž exkrementy hospodářských zvířat nebo jiné zemědělské odpady a rovněž cíleně pěstované plodiny. Tyto suroviny se zpracovávají v bioplynových stanicích, kde

jsou na bioplyn přeměňovány v procesu anaerobní fermentace [1]. Takto vyrobený bioplyn lze využívat přímo, tedy bez jakékoliv úpravy, v kogeneračních jednotkách určených na kombinovanou výrobu tepla a elektrické energie. Hlavní nevýhodou tohoto využití jsou velké ztráty tepla v důsledku lokalizace kogeneračních jednotek mimo obydlené oblasti. Další možností je vyčištění

bioplynu na biomethan, a to odstraněním oxidu uhličitého a minoritních složek jako například sulfan a vodní pára. Je nutno zmínit, že energetická účinnost výroby biomethanu z bioplynu je větší než u spalování bioplynu v kogeneračních jednotkách. Takto vyrobený biomethan je čistotou a kvalitou srovnatelný se zemním plynem a může se tak použít jako obnovitelná náhrada zemního plynu. Biomethan lze vtlačet do distribuční sítě zemního plynu anebo jej lze stlačovat nebo zkapařňovat za účelem výroby bio-CNG nebo bio-LNG, jak bylo popsáno dříve [1].

Biomethan určený pro pohon zážehových motorů musí souběžně splňovat požadavky specifikované v normách ČSN 65 6514 a ČSN EN 16723-2. V případě, že biomethan je vtlačěn do sítě zemního plynu, musí splňovat stejné požadavky jako zemní plyn.

Tento článek poskytuje přehled technických požadavků kladených na plynná alternativní paliva jako CNG, bio-CNG, LNG, bio-LNG a biomethan. Hlavní důraz je kladen na přehled analytických zkoušek předepsaných pro tato paliva příslušnými normami uvedenými v tab. 1. U vybraných metod jsou komentovány principy stanovení. V menší míře je zde komentován i význam jednotlivých zkoušek.

2. Alternativní paliva na bázi zemního plynu a biomethanu

Tato kapitola představuje příslušnými normami požadované vlastnosti alternativních paliv na bázi fosilního zemního plynu a biomethanu. Zároveň jsou zde komentovány vybrané analytické zkoušky a jejich význam.

Podkapitola 2.1 uvádí možnosti stanovení složení paliv na bázi zemního plynu nebo biomethanu plynovou chromatografií. Diskutovány jsou zde možnosti stanovení hlavní složky, tedy methanu, a základních kontaminantů jako jsou oxid uhličitý, dusík, kyslík, vodík a lehké uhlovodíky C₁–C₅ a C₆₊. Metody pro stanovení obsahu sirných sloučenin, vody a dalších normami sledovaných vlastností jsou diskutovány v samostatných podkapitolách této kapitoly.

2.1. Složení zemního plynu

Stanovení složení zemního plynu se provádí plynovou chromatografií (GC). Hlavním zaměřením této podkapitoly je stanovení methanu a hlavních kontaminantů v zemním plynu jako jsou oxid uhličitý, dusík, kyslík, vodík, hélium a lehké uhlovodíky. Jednotlivé postupy GC analýzy těchto složek v zemním plynu nebo biomethanu jsou popsány v souboru norem ČSN EN ISO 6974 (část 1–6) a v normě ČSN EN ISO 6975. Pro přehlednost je souhrn těchto parametrů uveden také v přehledové tab. 4. Sledované parametry spojené se složením těchto paliv jsou pak podrobně uvedeny v tab. 2, 3, 6 a 7.

Norma ČSN 65 6517 stanovuje pro CNG a bio-CNG minimální obsah methanu na 85 mol. %. Příslušná zkouška se provádí plynovou chromatografií dle souboru norem ČSN EN ISO 6974, které jsou diskutovány níže v této kapitole.

Tab. 4: Požadavky na složení plynných paliv na bázi zemního plynu a biomethanu specifikované v uvedeních normách (porovnej s tab. 1)

Tab. 4: Requirements for the composition of gaseous fuels based on natural gas and biomethane specified in the standards (compare with table 1)

Norma ČSN	Parametr
65 6517	obsah methanu, celkový obsah síry (před odorizací), obsah vody
EN 16723-2	obsah vodíku, obsah kyslíku, celkový obsah síry (po odorizaci), suma obsahu síry a karbonylsulfidu, obsah těkavého křemíku
65 6514	obsah methanu, obsah vody, suma obsahu CO ₂ + N ₂ + O ₂ celkový obsah dusíkatých nečistot kromě dusíku, celkový obsah síry

Ze složení zjištěného těmito zkouškami lze výpočtem stanovit další parametry jako Wobbeho číslo (kap. 2.3), relativní hustotu (2.4) a další. Norma dále udává maximální obsahy síry (2.2) a vody (2.5) [8].

Norma ČSN EN 16723-2 stanovuje pro CNG, LNG a jejich bioekvivalenty maximální obsahy vodíku, kyslíku, sirných sloučenin a těkavého křemíku. Obsahy vodíku a kyslíku lze stanovit plynovou chromatografií postupy specifikovanými v normách ČSN EN ISO 6974-6 a 6975, viz níže. Stanovení sirných sloučenin v zemním plynu, příp. biomethanu jsou komentovány v kap. 2.2 a stanovení těkavého křemíku v kap. 2.8.

2.1.1 GC analýza zemního plynu a biomethanu dle souboru norem ČSN EN ISO 6974

Normu ČSN EN ISO 6974 tvoří celkem šest částí, jejichž přehled je uveden v tab. 5. Části 1 až 3 obsahují přehled jednotlivých metod a specifikují výpočet nejistot a dalších analytických parametrů. Části 4 až 6 jsou diskutovány níže.

Tab. 5: Přehled norem specifikujících GC analýzu zemního plynu a biomethanu

Tab. 5: Overview of standards specifying GC analyses of natural gas and biomethane

ČSN EN ISO 6974	Popis/stanovení
část 1–3	přehled metod, obecný popis, výpočet nejistot a analytických parametrů
část 4	CO ₂ , N ₂ , C ₁ –C ₅ a C ₆₊ uhlovodíky dvě kolony, teplotní gradient
část 5	CO ₂ , N ₂ , C ₁ –C ₅ a C ₆₊ uhlovodíky dvě kolony, izotermicky
část 6	H ₂ , He, O ₂ , CO ₂ , N ₂ , C ₁ –C ₅ a C ₆₊ uhlovodíky, tři kolony
6975	H ₂ , He, Ar, O ₂ , CO ₂ , N ₂ , uhlovodíky C ₁ –C ₅ , uhlovodíky C ₆₊ , benzen, toluen

Tab. 6: Sledované vlastnosti bioplynu dle ČSN 65 6514 [17]

Tab. 6: Monitored properties of biogas according to the ČSN 65 6514 standard

Vlastnost/parametr	Jednotka	Limity (typ LH)		Limity (typ H)		Norma	Typ metody	Kapitola
		min.	max.	min.	max.			
Výhřevnost vyjádřena jako Wobbeho číslo nebo obsah metanu (normální referenční podmínky)	MJ/m ³ % obj.	44,7 96	46,4 98	43,9 95	47,3 99	ČSN EN ISO 6976 ČSN EN ISO 15403	výpočet ze složení	2.9
Oktanové číslo motorovou metodou	–	130	–	130	–	ČSN EN ISO 15403	Výpočet ze složení	3.1.1
Rosný bod vody, kde <i>t</i> je nejnižší průměrná měsíční teplota	°C	<i>t</i> -5		<i>t</i> -5		ČSN EN ISO 6327	Chlazené zrcátko	2.6, 3.2
Obsah vody	mg/m ³	–	32	–	32	ČSN EN ISO 10101-1 ČSN EN ISO 10101-2 ČSN EN ISO 10101-3	obecný popis metod volumetrická KF titrace coulometrická KF titrace	2.5
Suma oxidu uhličitého + dusíku + kyslíku z toho kyslík	% obj.	–	4,0 1,0	–	5,0 1,0	ČSN EN ISO 6974-6	GC-TCD	2.1.1
Celkový obsah síry	mg/m ³	–	10	–	10	ČSN EN ISO 19739	GC	2.2
Celkový obsah dusíkatých nečistot kromě dusíku, vyjádřeno jako amoniak	mg/kg	–	20	–	20	ČSN EN ISO 6974 část 1–6	GC	2.1.1
Alkoholy	–	nedetekovatelné		nedetekovatelné		–	–	3.2

Tab. 7: Přehled sledovaných vlastností a parametrů pro vybraná plynná paliva

Tab. 7: Overview of monitored properties and parameters for selected gaseous fuels

Palivo	#	Vlastnost/parametr
Bioplyn (biometan)	1	Obsah methanu
	2	Obsah oxidu uhličitého
	3	Obsah dusíku
	4	Obsah kyslíku
	5	Obsah síry
	6	Obsah vody
	7	Wobbeho číslo
	8	Relativní hustota
	9	Obsah dusíkatých nečistot
CNG LNG	1	Obsah metanu
	2	Wobbeho číslo
	3	Relativní hustota
	4	Obsah síry (před odorizací)
	5	Obsah vody
	6	–
	7	–
	8	–
	9	–

Norma ČSN EN ISO 6974-4 [9] specifikuje GC metodu pro kvantitativní stanovení dusíku, oxidu uhličitého a lehkých uhlovodíků C₁–C₅ a C₆₊ v zemním plynu. Metoda je určena pro vzorky zemního plynu s obsahy uvedených látek v rozsahu specifikovaného touto normou; pro methan se jedná o rozsah 75–100 mol. %. Metoda je využitelná pro laboratorní (off-line) aplikace i on-line měření. Jedná se o GC stanovení pomocí dvou náplňových kolon (kratší ~0,5 m a delší ~9 m). Krátká kolona zadržuje C₆₊ uhlovodíky, které z ní eluují při zpětném výplachu kolony (tzv. back-flush modu). Delší kolona se používá k separaci dusíku, oxidu uhličitého a uhlovodíků od methanu po pentan. Jako nosný plyn se používá hélium a jako detektor TCD [9].

Norma ČSN EN ISO 6974-5 [10] specifikuje GC metodu pro kvantitativní stanovení dusíku, oxidu uhličitého a lehkých uhlovodíků v zemním plynu. Metoda je určena pro vzorky zemního plynu s obsahy uvedených látek v rozsahu specifikovaného touto normou (pro metan 34–100 mol. %). Je využitelná pro laboratoře (off-line) i on-line měření. Jedná se o GC kvantitativní stanovení uvedených sloučenin pomocí tří náplňových kolon, které selektivně zachycují C₆₊ uhlovodíky, C₃–C₅ uhlovodíky a dusík, oxid uhličitý, methan a ethan. Vzorek je nejprve separován na dvou nepolárních (mikro)-náplňových, příp. kapilárních PLOT (z angl. *porous layer open tubu-*

lar se stacionární fází ve formě tuhého sorbentu naneseného na stěnách kolony) kolonách. První kolona (kratší) zachytává C_{6+} uhlovodíky, které jsou z ní uvolněné zpětným výplachem (back-flush mód). Druhá (delší) kolona dělí C_3 až C_5 uhlovodíky. Dusík, oxid uhličitý, methan a ethan se rozdělí na třetí koloně. Jako nosný plyn se používá hélium a jako detektor TCD. Separace probíhá za izotermních podmínek [10]. Oba zmíněné postupy (ČSN EN ISO 6974-4 a 5) nelze použít pro stanovení kyslíku, argonu, vodíku a helia [9,10].

Norma ČSN EN ISO 6974-6 [11] popisuje GC metodu pro kvantitativní stanovení vodíku, hélia, kyslíku, dusíku, oxidu uhličitého a uhlovodíků C_1 – C_8 v zemním plynu. Stanovení probíhá pomocí tří GC kolon. První kolona typu PLOT je určena pro separaci oxidu uhličitého a ethanu. Druhá PLOT kolona plněna molekulovými sítí je určena pro separaci permanentních plynů (hélium, vodík, kyslík, dusík a metan). Třetí WCOT kolona (z angl. *wall coated open tubular*) se stacionární fází ve formě tenkého filmu kapaliny naneseného na stěnách kolony) s nepolární stacionární fází je určena pro separaci C_1 – C_8 uhlovodíků. Permanentní plyny jsou detekovány TCD detektorem a C_2 – C_8 uhlovodíky FID detektorem. Součástí měřicího systému jsou dvě pece: 1. pec obsahuje obě PLOT kolony a výustí do TCD detektoru; 2. pec obsahuje WCOT kolonu, která ústí do FID detektoru. Metoda je určena pro vzorky zemního plynu s obsahy uvedených látek v rozsahu specifikovaného touto normou, pro methan se jedná o rozsah 40–100 mol. %. Metoda je využitelná zejména pro laboratorní aplikace [11].

2.1.2 Rozšířená GC analýza zemního plynu a biomethanu dle normy ČSN EN ISO 6975

Norma ČSN EN ISO 6975 popisuje rozšířenou GC analýzu zemního plynu a biomethanu. Stanovení se provádí na jedné chromatografické koloně, která může být náplňová nebo dneska spíše typu PLOT. K detekci se používá TCD a/nebo FID detektor. Methan lze stanovit v koncentracích 50–100 mol. %.

2.1.3 Alternativní metody

Výše uvedené GC metody jsou přesné a spolehlivé, ale jsou náročnější na vybavení i online provedení a jsou také poměrně nákladné. V literatuře jsou popsány metody hodnocení zemního plynu a biomethanu založené na infračervené spektroskopii [12,13] (FTIR, z angl. Fourier transform infrared spectroscopy), případně Ramanově spektroskopii [12]. Popsané jsou také metody založené na využití elektrochemických senzorů [12,14,15]. Zejména spojení vhodné spektroskopické techniky (FTIR, Raman) s chemometrickým vyhodnocením dat se začíná uplatňovat i v jiných odvětvích analytiky paliv. Toto spojení také může představovat vhodnou alternativu ke konvenčním GC metodám hodnocení paliv na bázi zemního plynu nebo biomethanu. Těmito metodami lze u těchto paliv rychle a jednoduše provádět jak analýzu chemického složení, tak i vybraných vlastností, např. Wobbeho index [13].

2.2. Stanovení sirtých sloučenin v zemním plynu

Stanovení síry a jejich sloučenin ve stlačeném a/nebo zkapalněném zemním plynu lze provést několika metodami.

Pro CNG je normou ČSN 65 6517 stanoven maximální celkový obsah síry před odorizací na 10 mg S/m³ zemního plynu, viz tab. 1. Zkouška se provádí postupem popsáním v normě ČSN EN ISO 6326-3.* Teoreticky lze také použít stanovení popsané v ČSN EN ISO 19739, viz níže.

Pro CNG, LNG, bio-CNG a bio-LNG pak norma ČSN EN 16723-2 stanovuje pro síru a její sloučeniny dva limitní parametry. Prvním je maximální celkový obsah síry po odorizaci, který je stanoven na 30 mg S/m³ zemního plynu. Druhým sledovaným parametrem je maximální celkový obsah sulfanu + karbonylsulfidu (vyjádřeno jako síra), viz tab. 2. Obě zkoušky se provádí dle postupu uvedeného ČSN EN ISO 19739*.

Norma ČSN EN ISO 19739 [16] specifikuje možnosti GC stanovení obsahu sirtých sloučenin (sulfanu, sirouhliku, C_1 – C_4 thiolů, sulfidů a tetrahydrotiofenu) v zemním plynu a/nebo biomethanu. Stanovení je založeno na GC analýze a porovnání retenčních charakteristik s vhodným referenčním plynem. V normě je uvedeno několik různých možností stanovení zahrnujících různé kolony, podmínky separace, detektory atd. Aplikační rozsah pak závisí od konkrétní zvolené metody z metod nabízených normou [16].

* *Poznámka autorů:* Normy ČSN EN 16723-2, ČSN 65 65617 a rovněž také ČSN 65 6514 definují pro stanovení sirtých sloučenin také postupy uvedené v souboru norem ČSN EN ISO 6326 (část 1–3), příp. také ČSN 38 5565-1. Všechny tyto normy byly v roce 2020 zrušeny bez náhrady a nejsou proto komentovány v textu, ani uváděné v přehledových tab. 1–4. Jako alternativu k těmto metodám lze použít některý z postupů uvedených v normě ČSN EN ISO 19739, viz výše.

2.3. Wobbeho číslo

Wobbeho číslo představuje spalné teplo objemové jednotky plynu při určených referenčních podmínkách dělené druhou odmocninou jeho relativní hustoty při stejně určených referenčních podmínkách.

Hodnota Wobbeho čísla je důležitým kvalitativním ukazatelem paliva. Při změně Wobbeho čísla příslušného paliva dochází k ovlivnění výkonu a provozních charakteristik motoru [17]. Dle přílohy č. 3 vyhlášky č. 516/2020 Sb. se hodnota Wobbeho čísla CNG, LNG a jejich bio-ekvivalentů proto musí pohybovat mezi 12,7–15,2 kWh/m³ (při 101,325 kPa a 15 °C). Tento parametr se stanovuje ze složení plynu výpočtem popsáním v ČSN EN ISO 6976.

2.4. Relativní hustota

Relativní hustota neboli hutnota plynu představuje podíl hmotnosti plynu obsaženého v libovolném objemu k hmotnosti suchého vzduchu za standardního složení, který by měl být obsažen ve stejném objemu při stejných

referenčních podmínkách. Relativní hustota zemního plynu se stanovuje ze složení plynu výpočtem popsáním v ČSN EN ISO 6976.

2.5. Obsah vody

Obsah vody v CNG se dle normy ČSN EN ISO 10101-3 stanovuje coulometrickou titrací metodou Karla Fischera (KF). Na rozdíl od klasických KF titrací kapalných vzorků vyžadující titrace vzorků plynných jednotku pro manipulaci s plynnými vzorky. Plyn zde probublává absorpčním roztokem, voda se zachytává a je průběžně dotitrovávána do nulové výchytky elektrometru. Měří se objem prošlého plynu a spotřebované činidlo za stejný čas. U coulometrické KF titrace je činidlo generováno *in-situ*. Metoda je použitelná i pro nízké obsahy vody. Stanovení ruší sulfan a thiole [18].

Obsah vody lze v zemním plynu také stanovit výpočtem na základě Bukacekovy korelace, viz následující kapitola.

2.6. Rosný bod vody

Teplota rosného bodu je velmi důležitým bezpečnostním parametrem zejména pro CNG a bio-CNG určené pro použití ve spalovacích motorech. Tato paliva by se měla vyznačovat co nejnižší hodnotou teploty rosného bodu vody, aby se zamezilo tvorbě kapalné vody v palivových cestách. Přítomnost kapalné vody může zvyšovat riziko koroze palivových cest, a to zejména v přítomnosti dalších látek jako např. sulfan a oxid uhličitý. Teplota rosného bodu palivového plynu musí být proto dostatečně nižší než nejnižší teploty, při kterých budou provozovány plnicí stanice a motorová vozidla [19].

Při stanovení rosného bodu vody v zemním plynu postupem dle ČSN EN ISO 6327 se používají vlhkoměry vybavené zrcátkem, kterými proudí testovaný plyn. Při měření se povrch zrcátka postupně ochlazuje a sleduje se teplota, při které dochází k zarosení zrcátka vlivem kondenzace vlhkosti obsažené v měřeném plynu. Tato teplota odpovídá rosnému bodu vody.

Rosný bod vody lze stanovit i výpočtem ze známého obsahu vody stanoveného titrační Karl Fischerovou metodou, viz 2.5. Výpočet lze provést dle ČSN EN ISO 18453. nebo ČSN EN ISO 6327, kde je popsána Bukacekova korelace pro zemní plyn vyjadřující vztah mezi obsahem vody a rosným bodem vody [20].

2.7. Teplota rosného bodu uhlovodíků

Teplota rosného bodu uhlovodíků je také bezpečnostním ukazatelem paliva. Dosažením požadované teploty rosného bodu uhlovodíků je zajištěno, že v plynovém systému automobilu nebude docházet k nežádoucí kondenzaci přítomných C₂₊ uhlovodíků při ochlazení systému, např. při vypouštění nádrže [21].

Rosný bod uhlovodíků lze stanovit přímo měřením pomocí přístrojů s chlazeným zrcátkem dle ISO/TR 12148 a 11150. Princip stanovení je podobný, jak bylo uvedeno pro stanovení rosného bodu vody v předešlé kapitole. Alternativně lze použít výpočet teploty

rosného bodu uhlovodíků ze známého složení postupem uvedeným v normě ČSN ISO 23874.

2.8. Celkový obsah těkavého křemíku

Celkový obsah organického těkavého křemíku se stanovuje plynovou chromatografií postupem specifikovaným v ČSN EN ISO 16017-1 [22]. Metoda je založena na prosávání plynného vzorku sorpční trubicí, uvolnění sorbovaných látek tepelnou desorpceí a analýze kapilární plynovou chromatografií [22].

Zvýšený obsah křemíku lze očekávat zejména u bioplynu, resp. paliv z něj vyrobených, a to ve formě siloxanů. Siloxany mohou být součástí různých odpadů z domácností, příp. stavebních odpadů anebo se mohou požívat jako pěnidla při fermentaci biomasy. Siloxany nebo jiné organické sloučeniny křemíku jsou v bioplynu, resp. biomethanu obecně nežádoucí, jelikož jejich spálením mohou ve spalovacím prostoru vznikat tuhé úsady [21].

2.9. Další vlastnosti

Z dalších vlastností norma ČSN EN 16723-2 stanovuje požadavky na hodnoty methanového čísla, obsahu kompresorového oleje, mechanických nečistot a aminů.

Methanové číslo pro zemní plyn (biomethan) představuje ekvivalent oktanového čísla pro benziny a udává tedy odolnost plynného paliva proti tzv. klepání motoru. Hodnota methanového čísla vyjadřuje podíl methanu ve směsi methan/vodík vyjádřený formou objemového zlomku se stejnou tendencí ke klepání motoru jako zkoušený plyn [21]. Spolu s výhřevností a Wobbeho číslem se jedná o kritický parametr, který má zásadní vliv na správnou funkci a výkon spalovacího motoru [23].

Mazací olej z kompresorů plnicích stanic, prach a příp. biogenní materiál jsou nežádoucími kontaminanty plynných paliv. Zvýšený obsah těchto složek může zapříčinit tvorbu usazenin, a tím pádem ucpávání palivových cest. Obsah těchto složek je tedy potřeba udržovat na co nejnižší technologicky dosažitelné úrovni pomocí různých filtrů nebo odlučovačů [19,21].

Obsah mazacího oleje lze stanovit postupem v ČSN ISO 8573-2. Olej se zde zachytává vhodným filtrem, z kterého se extrahuje vhodným rozpouštědlem pro potřeby další analýzy.

Obsah aminů se stanovuje dle normy DIN VDI 2467-2 metodou HPLC s fluorescenčním detektorem po derivatizaci vzorku.

3. Biomethan

V této kapitole jsou představeny požadované vlastnosti pro biomethan používaný na výrobu bio-CNG a/nebo bio-LNG pro pohon zážehových motorů. Přestože stlačený biomethan představuje v podstatě bio-CNG, vyhláška 516/2020 Sb. operuje celkem se třemi palivy označenými jako biomethan, bio-CNG a bioplyn, u kterých se hodnotí některé odlišné parametry. Biomethan musí dle vyhlášky souběžně splňovat požadavky dvou norem: ČSN 65 6514 a ČSN EN 16723-2.

Požadavky normy ČSN EN 16723-2 již byly diskutovány v kap. 2. Jak bylo uvedeno výše, vyhláška č. 516/2020 Sb. stanovuje, že kromě požadavků normy ČSN EN 16723-2, musí biomethan rovněž splňovat i požadavky normy ČSN 65 6514, která však předepisuje požadavky na palivo formálně označované jako bioplyn. Norma ČSN 65 6514 rozlišuje dva typy bioplynu, a to typ LH a H. Tyto typy se liší obsahem methanu a sumou obsahu dusíku, kyslíku a oxidu uhličitého. typ LH obsahuje 96–98 a typ H 95–99 obj. % methanu. U typu LH dále suma obsahu dusíku, kyslíku a oxidu uhličitého nepřevyšuje 4 obj. %, kdežto u typu H je to 5 obj. %.

3.1. Složení

Norma ČSN 65 6514 stanovuje pro bioplyn limitní požadavky na obsah methanu, obsah vody, sumu obsahu oxidu uhličitého, dusíku a kyslíku, celkový obsah dusíkatých nečistot kromě dusíku a celkový obsah síry, viz tab. 2, 4 a 5.

Možnosti stanovení následovných vlastností již byly diskutovány v předchozím textu: obsah methanu (kap. 2.1), suma obsahu oxidu uhličitého, dusíku a kyslíku (kap. 2.1.1), celkový obsah dusíkatých nečistot kromě dusíku (2.1.1) a celkový obsah síry (2.2), viz také tab. 4. Tyto analýzy ani jejich význam proto zde již nebudou dále komentovány.

Ze složení bioplynu získaného plynovou chromatografií lze výpočtem určit další parametry jako např. Wobbeho číslo a oktanové číslo motorovou metodou. Možnosti stanovení Wobbeho čísla již byly diskutovány v kap. 2.3. Postup stanovení oktanového čísla motorové metody je diskutován v kap. 3.1.1.

3.1.1 Oktanové číslo motorovou metodou bioplynu

Oktanové číslo motorovou metodou se určí dle postupu v ČSN EN ISO 15403. Jedná se o výpočet z dílčích oktanových faktorů složek a z jejich koncentrací stanovených analýzou. Standardně vyčištěný bioplyn obsahuje pouze methan, oxid uhličitý a dusík, a proto mohou být ostatní složky v tomto vzorci vynechány [17].

3.2. Další stanovované vlastnosti

Z dalších vlastností se u bioplynu stanovuje obsah vody a rosný bod vody. Hranice pro rosný bod vody je stanovena 5 °C pod nejnižší průměrnou denní teplotou naměřenou v dané geografické oblasti v daném měsíci za posledních 30 let. Má se tak zabránit kondenzaci vody a s tím spojenou korozi skladovacího a provozního zařízení [17]. Principy stanovení obsahu vody a rosného bodu vody byly specifikovány v kap. 2.5 a 2.6.

V normě ČSN 65 6514 je dále specifikovaný obsah alkoholů na úrovni „nedetekovatelný“. Alkoholy jako např. methanol nebo glykol mohou způsobit korozi nádrží nebo palivových systémů a na plnicích stanicích se do paliva tyto alkoholy nesmí přidávat. Metoda, kterou by se stanovoval obsah alkoholů v bioplynu, resp. biomethanu, však není v této normě specifikována [17].

4. Závěr

Tento článek poskytuje přehled technických požadavků předepsaných legislativou a příslušnými normami pro motorová paliva na bázi zemního plynu (methanu) a biomethanu. Dále jsou představeny předepsané analytické zkoušky, které slouží ke sledování kvality těchto paliv. V menší míře je rovněž diskutován význam vybraných analytických zkoušek. Zemní plyn lze za účelem využití v automobilové dopravě stlačit nebo zkapalňovat. V prvním případě se získává palivo CNG a ve druhém LNG. Jako zdroj obnovitelného methanu neboli biomethanu lze použít bioplyn, který vzniká anaerobní fermentací zemědělských odpadů příp. jiných surovin v bioplynových stanicích. Získaný bioplyn lze využít ke kombinované výrobě tepla a energie nebo jej lze vyčistit na biomethan, který lze vtlačovat do distribuční sítě zemního plynu anebo využít v automobilové dopravě ve formě bio-CNG a bio-LNG. Obecně lze konstatovat, že analýza paliv na bázi zemního plynu a biomethanu je dobře zvládnuta. K analýze těchto paliv lze použít instrumentální vybavení a analytické metody využívané pro analýzu zemního plynu.

Vlastnosti paliv na bázi zemního plynu a biomethanu úzce souvisí s jejich složením. Z hlediska správného chodu a výkonu spalovacího motoru jsou kritickými parametry zejména výhřevnost, Wobbeho číslo a methanové číslo. Důležitým parametrem je také obsah sulfanu, jehož zvýšený obsah může vést ke korozi součástí motoru, z hlediska emisí je důležitým parametrem zejména celkový obsah síry. Sloučeniny síry jsou v emisích nežádoucí z důvodů environmentálních. Zároveň se jedná také o katalytické jedy. Dalšími kritickými parametry paliv na bázi zemního plynu a biomethanu jsou obsah vody, resp. rosný bod vody [23].

Poděkování

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

Literatura

- Čermáková J., Tenkrát D.: Využití bioplynu a biomethanu. *Paliva* (2010), **2** (2), 36, doi: 10.35933/paliva.2010.02.01.
- Khan M.I., Yasmin T., Shakoar A.: Technical overview of compressed natural gas (CNG) as a transportation fuel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (2015), **51** 785, doi: 10.1016/j.rser.2015.06.053.
- <https://www.cngplus.cz/cerpaci-a-plnicistanice.html>, staženo 14. února 2022.
- 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.

5. Dufek Z., Beneš P., Pospíšil J., Škorpík J., Živec V., Martinka M. Využití LNG v dopravě a energetice a jeho bezpečnost. 2019, Brno: Akademické nakladatelství CERM s.r.o. ISBN: 978-80-7623-016-3
6. <https://lng.cz/novinky/gasnet-zprovoznil-dalsi-lng-plnicky-v-mlade-boleslavi-a-nyranech.html>, staženo 14. února 2022.
7. <https://www.spolgas.cz/>, staženo 14. února 2022.
8. ČSN 65 6517: Motorová paliva - Stlačený zemní plyn - Technické požadavky a metody zkoušení.
9. ČSN EN ISO 6974-4: Zemní plyn - Stanovení složení s definovanou nejistotou pomocí plynové chromatografie - Část 4: Stanovení dusíku, oxidu uhličitého a uhlovodíků C1 až C5 a C6+ pro laboratoře a měřicí systém on-line za použití dvou kolon.
10. ČSN EN ISO 6974-5: Zemní plyn - Stanovení složení a přidružené nejistoty pomocí plynové chromatografie - Část 5: Izotermická metoda pro dusík, oxid uhličitý, uhlovodíky C1 až C5 a uhlovodíky C6+.
11. ČSN EN ISO 6974-6: Zemní plyn - Stanovení složení s definovanou nejistotou pomocí plynové chromatografie - Část 6: Stanovení vodíku, hélia, kyslíku, dusíku, oxidu uhličitého a uhlovodíků C1 až C8 pomocí tří kapilárních kolon.
12. Ferreira B., Andrade J., Paz-Quintás C., López-Mahía P., Muniategui-Lorenzo S.: New Ways for the Advanced Quality Control of Liquefied Natural Gas. *Energies* (2022), **15** (1), 359, doi: 10.3390/en15010359.
13. Ferreira B., Andrade J., López-Mahía P., Muniategui S., Vázquez C., Pérez A., Rey M., Vales C.: Fast quality control of natural gas for commercial supply and transport utilities. *Fuel* (2021), **305** 121500, doi: 10.1016/j.fuel.2021.121500.
14. Sweelssen J., Blokland H., Rajamäki T., Boersma A.: Capacitive and infrared gas sensors for the assessment of the methane number of LNG fuels. *Sensors* (2020), **20** (12), 3345, doi: 10.3390/s20123345.
15. Sweelssen J., Blokland H., Rajamäki T., Sarjonen R., Boersma A.: A versatile capacitive sensing platform for the assessment of the composition in gas mixtures. *Micromachines* (2020), **11** (2), 116, doi: 10.3390/mi11020116.
16. ČSN EN ISO 19739: Zemní plyn - Stanovení sirných sloučenin plynovou chromatografií.
17. ČSN 65 6514: Motorová paliva - Bioplyn pro zážehové motory - Technické požadavky a metody zkoušení.
18. ČSN EN ISO 10101-3: Zemní plyn - Stanovení vody metodou Karl Fischera - Část 3: Coulometrická metoda.
19. ČSN EN ISO 15403-1: Zemní plyn - Zemní plyn používaný jako stlačené palivo pro motorová vozidla - Část 1: Stanovení kvality.
20. ČSN EN ISO 6327: Analýza plynů - Stanovení rosného bodu vody v zemním plynu - Vlhkoměry s chlazeným kondenzačním povrchem.
21. ČSN EN 16723-2: Zemní plyn a biometan pro využití v dopravě a biometan pro vtláčení do plynovodů na zemní plyn - Část 2: Specifikace pohonných hmot.
22. ČSN EN ISO 16017-1: Vnitřní, venkovní a pracovní ovzduší - Odběr vzorku těkavých organických sloučenin sorpčními trubnicemi, tepelná desorpce a analýza kapilární plynovou chromatografií - Část 1: Odběr vzorku prosáváním sorpční trubcí.
23. Technical Statement on Commercial Natural Gas in CNG- and LNGFueled Mobile Heavy-Duty Engine Applications. 2014, dostupné z: <http://www.truckandenginemanufacturers.org/file.asp?A=Y&F=EMA+%2D+Technical+Position+Statement+%2D+Natural+Gas+Fuels%2Epdf&N=EMA+%2D+Technical+Position+Statement+%2D+Natural+Gas+Fuels%2Epdf&C=documents>, staženo 18. srpna 2022.

Summary

Properties and Analysis of Gaseous Alternative Fuels II: Fuels Based on Natural Gas and Biogas

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

The importance of alternative energy sources is constantly growing, especially due to the ever-increasing energy consumption of mankind and due to the effort to replace existing sources with more environmentally friendly ones. This article is another in a series of articles focused on an overview of technical requirements and testing methods for alternative gaseous, liquid, and solid fuels. This series of articles aims to provide an overview of the required properties of individual alternative fuels, the possibilities of their analysis, and the significance of individual analyzes.

This article provides an overview of the technical requirements prescribed by legislation and relevant standards for automotive fuels based on natural gas (fossil methane) and biomethane. Furthermore, prescribed analytical tests are presented, which have been used to monitor the quality of these fuels. To a lesser extent, the importance of selected analytical tests is also discussed. Natural gas can be compressed or liquefied for use in automobile transport. In the first case, CNG fuel is obtained, and in the second, LNG. As a source of renewable methane or biomethane, biogas can be used, which is produced by anaerobic fermentation of agricultural waste or other raw materials in biogas plants. The obtained biogas can be used for the combined production of heat and energy. Alternatively, it can be purified into biomethane, which can be injected into the natural gas distribution network or used in automobile transport in the form of bio-CNG and bio-LNG. In general, it can be stated that

the analysis of fuels based on natural gas and biomethane is well managed. Instrumental equipment and analytical methods used for natural gas analysis can be used to analyze these fuels.

The properties of fuels based on natural gas and biomethane are closely related to their composition. In terms of proper operation and performance of the combustion engine, the lower heating value, Wobbe number, and methane number are critical parameters. An important parameter is also the sulfane content, increased content of which can lead to corrosion of engine components. In terms of emissions, the total sulfur content is an important parameter also. Sulfur compounds are undesirable in emissions for environmental reasons. At the same time, they are also catalytic poisons. Other critical parameters of fuels based on natural gas and bio-methane are the water content or dew point of water.