

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ENERGETICKÝ ÚSTAV

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
ENERGY INSTITUTE

ALTERNATIVNÍ PALIVA PRO SPALOVACÍ MOTORY PRO KOMERČNÍ AUTOMOBILY

ALTERNATIVE FUEL FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINES FOR COMMERCIAL VEHICLES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

PAVEL SNÁŠEL

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. JOSEF ŠTĚTINA, Ph.D.

BRNO 2008

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Energetický ústav

Akademický rok: 2007/08

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Snášel Pavel

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Strojní inženýrství (2301R016)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Alternativní paliva pro spalovací motory pro komerční automobily

v anglickém jazyce:

Alternative fuel for internal combustion engines for commercial vehicles

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Porovnat vlastnosti paliv a jejich směsí z hlediska použití ve spalovacích motorech a to zejména z hlediska vlivu na tepelné oběhy.

Cíle bakalářské práce:

Porovnat vlastnosti paliv a jejich směsí z hlediska použití ve spalovacích motorech a to zejména z hlediska vlivu na tepelné oběhy a jejich účinnost

Seznam odborné literatury:

Fík J., Zemní plyn, ČSTZ 2006

Vlk F., Alternativní pohony vozidel


Vedoucí bakalářské práce: Ing. Josef Štětina, Ph.D.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2007/08.

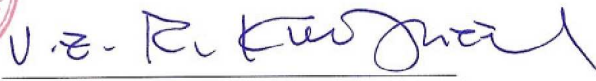
V Brně, dne 2.11.2007

L.S.





doc. Ing. Zdeněk Skála, CSc.
Ředitel ústavu



doc. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc.
Děkan fakulty

Anotace

S vývojem tepelných strojů se postupně prosadila kapalná ropná paliva – benzin a nafta. Protože jsou tato paliva neobnovitelná a jejich užívání je spojováno s řadou ekologických a ekonomických problémů, stojíme před otázkou nahrazení těchto dominantních paliv. Cílem práce je shrnout a porovnat vlastnosti alternativních paliv, zejména jejich výhřevnost, a nastínit předpokládaný vývoj jejich využití v dopravě.

Klíčová slova

Alternativní paliva, výhřevnost, oktanové číslo, cetanové číslo, bionafta, etanol, metanol, LPG, zemní plyn, bioplyn, vodík.

Annotation

The liquid petroleum fuels, gasoline and diesel, have gradually enforced during the development of thermal machines. Because these fuels are non-renewable and their usage is joined with many ecological and economical problems, we face the task how to replace these dominating fuels. The purpose of this thesis is to summarize and compare the properties of alternative fuels, especially their heating value, and sketch the supposed progress of their usage in transportation.

Key words

Alternative fuels, heating value, octane number, cetane number, biodiesel, ethanol, methanol, LPG, natural gas, biogas, hydrogen.

Bibliografická citace

SNÁŠEL, P. *Alternativní paliva pro spalovací motory pro komerční automobily*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2008. 52 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Josef Štětina, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma „Alternativní paliva pro spalovací motory pro komerční automobily“ vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů uvedených na seznamu, který tvoří přílohu této práce.

15. května 2008



.....
Pavel Snášel

Poděkování

*Touto cestou bych chtěl poděkovat Ing. Josefu Štětinovi, Ph.D.
za četné informace, cenné rady, připomínky a ochotu.
Děkuji také mým rodičům za vytrvalou podporu ve studiu.*

OBSAH

ANOTACE	5
PROHLÁŠENÍ	7
PODĚKOVÁNÍ	9
OBSAH	11
ÚVOD	13
1 STRUČNÝ PŘEHLED	13
2 BIONAFTA	14
2.1 VÝROBA BIONAFTY	14
2.2 ŘEPKA OLEJKA	14
2.3 BIONAFTA I. GENERACE.....	16
2.4 BIONAFTA II. GENERACE	17
3. ETANOL A METANOL	18
3.1 ETANOL	18
3.2 VÝROBA ETANOLU	18
3.3 ETBE	19
3.4 FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÉ VLASTNOSTI ETANOLU A ETBE	20
3.5 VÝHODY A NEVÝHODY PŘI POUŽITÍ ETANOLU	21
3.6 METANOL	21
3.7 VÝROBA METANOLU	21
3.8 MTBE	21
3.9 DIMETYLÉTER	22
3.10 FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÉ VLASTNOSTI METANOLU, MTBE A DME	22
3.11 VÝHODY A NEVÝHODY PŘI POUŽITÍ METANOLU.....	23
4 LPG	23
4.1 ZDROJE LPG.....	23
4.2 HISTORIE, ROZŠÍŘENÍ A SOUČASNÁ DOSTUPNOST LPG	24
4.3 FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÉ VLASTNOSTI LPG	24
4.4 EKONOMIKA PROVOZU	27
4.5 EKOLOGIE.....	27
4.6 PŘESTAVBA A POPIS POHONU NA LPG	28
5 ZEMNÍ PLYN	29
5.1 PŮVOD, SLOŽENÍ, ZÁSOBY, TĚŽBA A PŘEPRAVA ZEMNÍHO PLYNU.....	29
5.2 ROZŠÍŘENÍ ZEMNÍHO PLYNU V DOPRAVĚ	30
5.3 FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÉ VLASTNOSTI ZEMNÍHO PLYNU	31
5.4 CNG.....	32
5.5 EKOLOGIE, VÝHODY A NEVÝHODY	33
5.6 LNG.....	34
5.7 FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÉ VLASTNOSTI LNG	34
5.8 POROVNÁNÍ LNG A CNG PRO POUŽITÍ V DOPRAVĚ	34

6 BIOPLYN	34
6.1 SLOŽENÍ, VÝROBA A ZDROJE BIOPLYNU	34
6.2 POUŽITÍ BIOPLYNU V DOPRAVĚ, VLASTNOSTI.....	36
6.3 VÝHODY A NEVÝHODY PŘI POUŽITÍ BIOPLYNU	36
7 VODÍK	37
7.1 FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÉ VLASTNOSTI VODÍKU	37
7.2 VÝROBA A ZDROJE VODÍKU	37
7.3 PALIVOVÝ ČLÁNEK	39
7.4 ÚČINNOST PALIVOVÉHO ČLÁNKU A TEPELNÉHO STROJE.....	39
7.5 ALKALICKÉ PALIVOVÉ ČLÁNKY	41
7.6 ČLÁNKY S POLYMERNÍM ELEKTROLYTEM	42
7.7 ČLÁNKY S KYSELINOU FOSFOREČNOU	43
7.8 ČLÁNKY S ROZTAVENÝM KARBONÁTOVÝM ELEKTROLYTEM	43
7.9 PALIVOVÉ ČLÁNKY S TUHÝM OXIDEM	44
7.10 POROVNÁNÍ VODÍKU S KONVENČNÍMI PALIVY	45
8 SOUHRNNÉ POROVNÁNÍ PALIV Z HLEDISKA VÝHŘEVNOSTI	47
ZÁVĚR - ALTERNATIVNÍ PALIVA A BUDOUCNOST.....	47
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	49
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	52

Úvod

Důvodů, proč bychom se měli zabývat alternativními palivy, je mnoho. Hlavním z nich je pravděpodobně fakt, že ropa bude dříve či později vyčerpána a lidstvo tak přijde o možnost vyrábět benzin a naftu – fosilní paliva, bez kterých se v dnešní době neobejde provoz drtivé většiny automobilů. Používání těchto klasických uhlíkových paliv s sebou navíc přináší negativní důsledky z hlediska ekologie. Přestože je kladen značný důraz na kvalitu paliva s cílem snižování emisí a jsou konstruovány automobily s nízkou spotřebou, nejsou tato opatření dostatečně účinná. Může za to zejména čím dál tím vyšší spotřeba energie, rostoucí těžba ropy (která by měla vrcholit v roce 2020) [2] a s tím související již zmíněný nárůst emisí. Silniční doprava tak stále produkuje značné množství látek, které mají neblahý vliv nejen na lidský organismus v přízemní vrstvě, ale i na celkové klima na Zemi v globálním měřítku.

1 Stručný přehled

Nejprve je uveden stručný přehled a význam jednotlivých alternativních paliv, o jejichž využití se nejvíce diskutuje a které budou dále podrobněji popsány:

- Bionafta je metylester vyrobený z rostlinného nebo živočišného oleje, resp. tuku, kvalitou odpovídající klasické motorové naftě, užívaný jako biopalivo.
- Bioetanol je etanol vyrobený z biomasy a nebo z biodegradabilního podílu odpadů.
- Biometanol je metanol vyrobený z biomasy, který se používá jako biopalivo.
- LPG (Liquefied Petroleum Gas) je zkapalněná směs propanu a butanu.
- 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.
- Zemní plyn je přírodní směs plynných uhlovodíků s majoritním podílem metanu
- Biovodík je vodík vyrobený z biomasy a/nebo z biodegradabilního podílu odpadů, který je používán jako biopalivo.

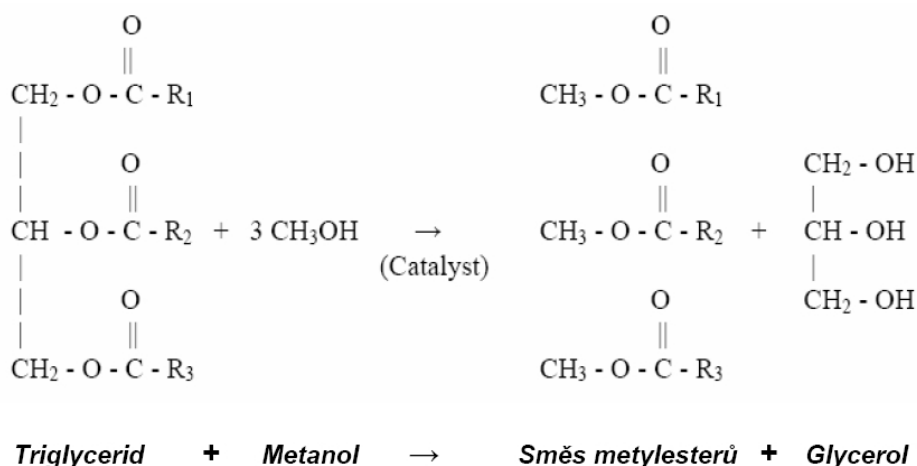
Dále je uveden přehled a definice jednotlivých veličin a vlastností paliv, které budou v rámci jednotlivých paliv nejvíce diskutovány:

- Spalné teplo je záporně vzaté izobaricko-izotermické reakční teplo (má tedy kladnou hodnotu) při dokonalém spálení 1 kg paliva s kyslíkem, jestliže v produktech hoření uvažujeme vodu ve skupenství kapalném (teplota paliva i spalin je rovna referenční teplotě T_0) [3]
- Výhřevnost je záporně vzaté izobaricko-izotermické reakční teplo (má tedy kladnou hodnotu) při dokonalém spálení 1 kg paliva s kyslíkem a uvažování vody v plynném stavu. Je to tedy spalné teplo zmenšené o výparné teplo množství vody obsažené ve spalinách při referenční teplotě T_0 . [3]
- Oktanové číslo paliva je definováno objemové procento izooktanu ve směsi s n-heptanem, vykazující ve zkušebním motoru stejnou odolnost vůči klepání jako zkoušené palivo. Intenzita klepání zkušebního motoru se hodnotí knockmetrem, snímáním teploty pod svíčkou nebo sluchem. Pro hodnocení antidetonační odolnosti benzínu byly zvoleny dva čisté uhlovodíky jako standardy. Čistý n-heptan, který vykazuje velmi malou odolnost vůči klepání, má $OC = 0$, zatímco izooktan má odolnost velkou a jeho $OC = 100$. [4]
- Cetanové číslo je veličina udávající kvalitu motorové nafty z hlediska její vznětové charakteristiky. Udává množství n-hexadekanu (cetanu, $CC = 100$) v objemových procentech ve směsi s aromatickým uhlovodíkem 1-metylnaftalenem ($CC = 0$), která má stejnou vznětovou charakteristiku jako srovnávaný vzorek skutečné pohonné látky (nafty). [10]

2 Bionafta

2.1 Výroba bionafty

Termínem bionafta označujeme metylestery mastných kyselin (laurová, myristová, palmitová, palmitoolejová, stearová, olejová, linolová, linolénová, arachidová [2]). Ve světě bývá označována zkratkou FAME (Fat Acid Methylester, tj. metylestery mastných kyselin [5]). Metylestery jsou produktem esterifikace – reakce triglyceridu s metanolem za působení katalyzátoru. Jako surovinu obsahující triglycerid lze použít upřednostňované rostlinné oleje (řepkový, slunečnicový, sójový, makový, podzemnicový atd.) nebo živočišné tuky. Vedlejším produktem reakce je glycerol (asi 100 kg na 1 t bionafty [5]), který lze dále uplatnit např. v chemickém průmyslu. Reakce výroby bionafty je znázorněna na obrázku 2.1.



Obr. 2.1 - Esterifikace triglyceridů metanolem [2]

2.2 Řepka olejka

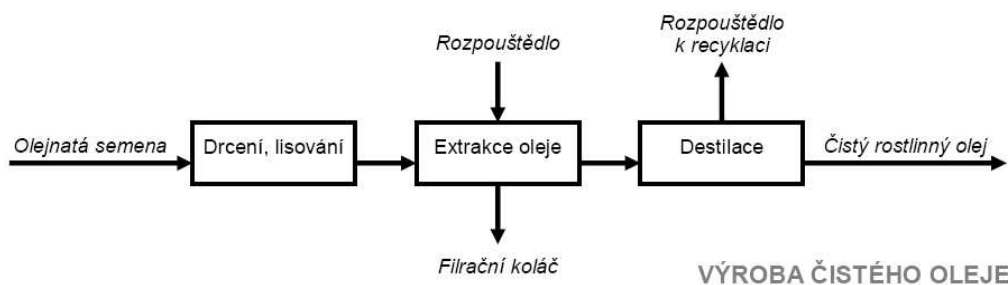
Nejvíce bionafty, až 80 % [2] světové produkce, se vyrábí z řepky olejné. Proto se místo o bionaftě často mluví o MethylEsteru Řepky Olejné – MEŘO. Brukev řepka olejka je jednoletá bylina dorůstající do výšky 60–120 cm [6]. Pěstuje se zejména v mírném klimatickém pásu. Kvete obvykle koncem dubna a začátkem května nápadným jasně žlutým květem. V tomto období poznáme řepkové pole zcela bezpečně, neboť se z něj šíří typické aroma.

Řepka se pěstuje především kvůli řepkovému semenu, které obsahuje značné množství oleje. Proces získávání oleje ze semen olejnin je znázorněn na obrázku 2.3. Lisováním řepkového semene získáme [4]:

- 59% pokrutiny,
- 32% čistého řepkového oleje,
- 6% vody,
- 3% sedimentu



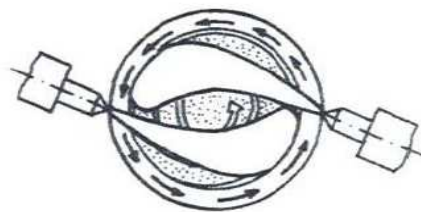
Obr. 2.2 - Květ řepky olejky [7]



Obr. 2.3 - Výroba rostlinného oleje [2]

Pokrutiny (zbytky po lisování) se používají jako bílkovinné krmivo (obsah bílkovin kolem 20 % [7]).

Získaný olej je jedlý a používá se jednak v potravinářském průmyslu, avšak ještě ve větší míře k technickým účelům – v oleochemii, tj. k výrobě bionafty a ekologicky šetrných maziv. Čistý neupravený olej je také možné použít přímo jako palivo např. v motorech vybavených Heronovými písty (písty s dutinou, ve kterých se palivo spaluje v tangenciálním prstenci vzduchu – viz. duotermický motor na obrázku 2.4 [4]). Použití oleje v neupravených dieslových motorech není výhodné vzhledem k jeho špatným vlastnostem (vysoká viskozita, špatná termická a hydrolytická stabilita a cetanové číslo jen 33–43 jednotek [2]). Pro tuto aplikaci je jeho chemická úprava formou esterifikace skutečně nutná.



Obr. 2.4 - Duotermický motor [4]

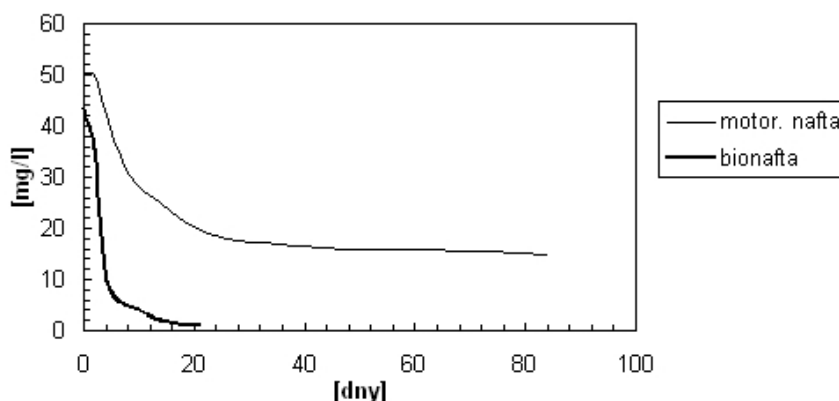
Esterifikací vzniklé MEŘO se svými vlastnostmi více blíží vlastnostem minerální motorové nafty, viz. tabulka 2.1. Poměrně vysoké cetanové číslo je zárukou měkkého chodu vznětového motoru.

Tab. 2.1 - Porovnání vybraných vlastností MEŘO a motorové nafty [2]

Veličina	Jednotky	Bionafta (FAME)	Motorová nafta
Relativní molekulová hmotnost	g.mol ⁻¹	~300	170–200
Cetanové číslo	-	~54	51
Hustota při 15 °C	kg.m ⁻³	880	840
Výhřevnost	MJ.kg ⁻¹	37,3	42,7
Výhřevnost	MJ.l ⁻¹	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 ⁻¹	7,4	4,0
Bod vzplanutí	°C	91–135	77

Ve srovnání s motorovou naftou má MEŘO vyšší hustotu a viskozitu. Důsledkem velkého obsahu kyslíku má menší spotřebu vzduchu při stechiometrickém spalování (menší stechiometrický poměr vzduch/palivo) a nižší výhřevnost, z čehož plyne vyšší spotřeba paliva.

Z vyššího bodu vzplanutí, který se pohybuje v intervalu 91–135 °C [2], vyplývá bezpečnější manipulace s palivem, ale také nutnost ohřevu na vyšší teplotu, aby se palivo vypařilo a mohlo vytvořit plynnou směs se vzduchem. Dalšími výhodami jsou dobré mazací vlastnosti a fakt, že je považována za čistič palivového systému a motoru – dobře uvolňuje a váže na sebe usazený karbon [4]. Bionafta je snadno biologicky odbouratelná, což je z hlediska ekologie přínosem. Dojde-li k nežádoucímu úniku paliva, pak se během 21 dní téměř všechna (98 % [8]) bionafta, na rozdíl od motorové, rozloží. Z hlediska skladování a manipulace však může biologická rozložitelnost způsobovat potíže, neboť přítomnost již poměrně nepatrného množství vody může mít za následek degradaci paliva. Srovnání odbouratelnosti bionafty a minerální motorové nafty je na obrázku 2.5.



Obr. 2.5 - Porovnání kinetiky biologické rozložitelnosti bionafty s motorovou naftou podle testu CEC L-33-A-93 [8]

2.3 Bionafta I. generace

Původně bylo cílem používat čisté MEŘO namísto klasické motorové nafty. Jednalo se tedy o palivo, které bylo možné získat pouze s využitím zemědělské výroby, tedy palivo 100% obnovitelné. Výrobci se ho pokoušeli upravovat pomocí aditiv tak, aby ho bylo možné použít v neupravených vznětových motorech. Palivo, které produkovalo relativně nízké emise (viz. tabulka 2.2), se však neosvědčilo. Bionafta I. generace ve srovnání s klasickou motorovou naftou nedosahovala dobrých vlastností. Co se výkonu týká, měla již zmiňovanou nižší výhřevnost (37,3 MJ oproti 42,7 MJ u klasické motorové nafty). Navíc vykazovala vysokou kouřivost, měla nepříznivý vliv na pryžové části motoru a spotřeba oleje vzrostla až dvojnásobně [4]. Dalším mínusem byl relativně vysoký bod tuhnutí -8 °C [4] a s tím spojené problémy zejména v zimních měsících.

Od používání MEŘO jako čistého paliva se tak začalo upouštět. Naopak se objevila možnost použití směšného paliva, tzv. bionafty II. generace.

Tab. 2.2 - Porovnání emisí motorové nafty a MEŘO [4]

Sledovaná hodnota	Motorová nafta	MEŘO
CO (g/hod)	62	56
CH _x (g/hod)	43	31
NO _x (g/hod)	223	241
SO ₂ (%)	0,15	0,002
kouřivost (stupnice BOSCH)	0,49	0,26

2.4 Bionafta II. generace

Termín bionafta není v tomto případě zcela korektní, neboť nejde o čisté MEŘO, ale o jeho směs s motorovou naftou v určitém poměru. Nicméně toto označení je značně zažité, takže zmiňujeme-li se o bionaftě, máme na mysli směsné palivo. V České republice se můžeme setkat se dvěma typy bionafty – SMN 30, který obsahuje kolem 31 % MEŘO (minimálně 30 % a maximálně 36 % [5]) a SMN 5, který obsahuje 2–5 % MEŘO. Zbylý podíl směsi, jak již bylo řečeno, tvoří motorová nafta, která musí být v dostatečné míře zbavena síry a aromátů, aby se zachovala dobrá biologická rozložitelnost výsledné směsi. Bionafta si tak ve výsledku zachovává vlastnosti majoritně zastoupené minerální motorové nafty a zároveň je šetrnější vůči životnímu prostředí. V naftě přítomné MEŘO svými příznivými mazacími a „čistícími“ účinky přispívá k bezproblémovému chodu a k prodloužení životnosti motoru a palivové soustavy. Přítomnost MEŘO však s sebou přináší i mírné nedostatky – v běžných podmínkách je potřeba počítat s necitelným poklesem výkonu motoru (maximálně do 2 % [4]) a s mírným vzrůstem spotřeby paliva (zhruba o 3 % [4]). Větší problémy však mohou nastat, je-li v bionaftě obsaženo vyšší množství vody, než dovoluje norma (maximálně 500 mg/kg [2]). Dochází pak k růstu mikroorganismů v bionaftě, zvyšování její kyselosti a k tvorbě kalů, které mohou ucpávat palivové filtry. Přítomností vody může dále docházet ke korozi vstříkovačích jednotek.

Případné výhody a nevýhody použití bionafty ve výsledku ovlivňuje také stav motoru a palivového systému daného automobilu. Tabulka 2.3 shrnuje výhody a nevýhody při použití bionafty jak v novém, tak ve starém motoru.

Tab. 2.3 - Porovnání výhod a nevýhod při použití bionafty [4]

Nový motor	
Výhody	Nevýhody
<ul style="list-style-type: none"> • udržuje čistý palivový systém • nízké emise – menší zátěž katalyzátoru • vysoká mazací schopnost – nižší opotřebování vstříkovačích čerpadla • bod tuhnutí snížen pod hranici –30 °C • zvýšené cetanové číslo (46–56) • snižuje obsah karbonu v motorovém oleji • delší interval výměny palivového filtru, prakticky je interval nekonečný, protože bionafta neobsahuje téměř žádné nečistoty 	<ul style="list-style-type: none"> • schopnost vázat se s vodou, bionafta zhoustne, je nefiltrovatelná a "nemaže" • časem se rozkládá – oxiduje, motor nesmí dlouho stát • údajně "želatinizuje" motorový olej, údajně se zkracuje interval výměny oleje • hlučnější chod v mrazech
Starý motor	
<ul style="list-style-type: none"> • bionafta je detergentem, rozpouští usazeniny v palivové soustavě – čistí 	<ul style="list-style-type: none"> • vlivem detergentu starých agregátů může dojít k "ucpání" paliv. soustavy a následné disfunkci – nutná výměna filtrů • vlivem detergentu rovněž dochází k usazení karbonu v motorovém oleji • nutné odvodnění palivové soustavy a nádrže paliva, protože bionafta reaguje s vodou

3. Etanol a metanol

3.1 Etanol

Využití etanolu jako paliva je známé již dlouhou dobu. První pokusy s benzinem a příměsí etanolu jsou datovány už v roce 1873 [18] ve Francii, kde se v relativně značné míře užívá dodnes. Nejvíce se ho ale používá v Brazílii, kde se poměrně brzy (1975 [19]) začaly uplatňovat upravené zážehové motory, které umožnily spalování palivové směsi s vysokým obsahem bioetanolu (až 95 % [19]). V roce 1994 [19] zde byla zavedena poměrně vysoká daň na vývoz cukru, což mělo za následek větší snahu o jeho uplatnění při výrobě etanolu. Tím byly vytvořeny vhodné podmínky pro širší uplatnění etanolu v dopravě. Brazílii se jeho užíváním podařilo snížit dovoz ropy až o 50 % [18]. Automobily se v Brazílii příliš neupravují, neboť etanol je v benzinech obsažen průměrně ve 26 % [20] a tento podíl si na vozech nevyžaduje zvláštní úpravy. Na vzestupu je v současnosti užívání etanolu jako paliva zejména v USA, kde benzin obsahuje průměrně 10 % [20] etanolu. I v Evropě se etanol používá jako příměs v benzinech nebo přímo jako palivo ve speciálně upravených vozech, a to především v autobusech MHD (např. ve Švédsku, kde ve Stockholmu na etanol jezdí více než 400 [21] autobusů, viz. obrázek 3.1).



Obr. 3.1 - Autobusy Scania poháněné etanolem [21]

U nás se v minulosti používal etanol jako palivo zejména z důvodu nedostatku klasických paliv, a to zejména v období světových válek. Zájem o etanol po 2 světové válce upadl a projevil se znovu až v druhé polovině 90. let [18]. Jeho výroba a užívání v ČR dnes plyne z požadavků EU. Od 1. ledna 2008 [22] se povinně přidávají do benzínu 2 % etanolu a tento obsah se má v budoucnu plánovaně zvyšovat.

3.2 Výroba etanolu

Základem výroby etanolu je alkoholové kvašení (fermentace). Je to převážně anaerobní proces, při kterém z hexosy (monosacharid se 6 uhlíky v molekule, např. glukosa, fruktosa, manosa, galaktosa [2]) vzniká působením enzymů etanol a oxid uhličitý, který lze dále využít např. v potravinářství. Enzymy (bílkovinné katalyzátory [2]) jsou produktem mikroorganismů – nejčastěji některého druhu kvasinek. Fermentace probíhá při vhodné kyselosti substrátu (pH4 až pH6 [2]) a při vhodné teplotě (27–32 °C [2], záleží i na druhu kvasinek). Kvašení lze popsat rovnicí:

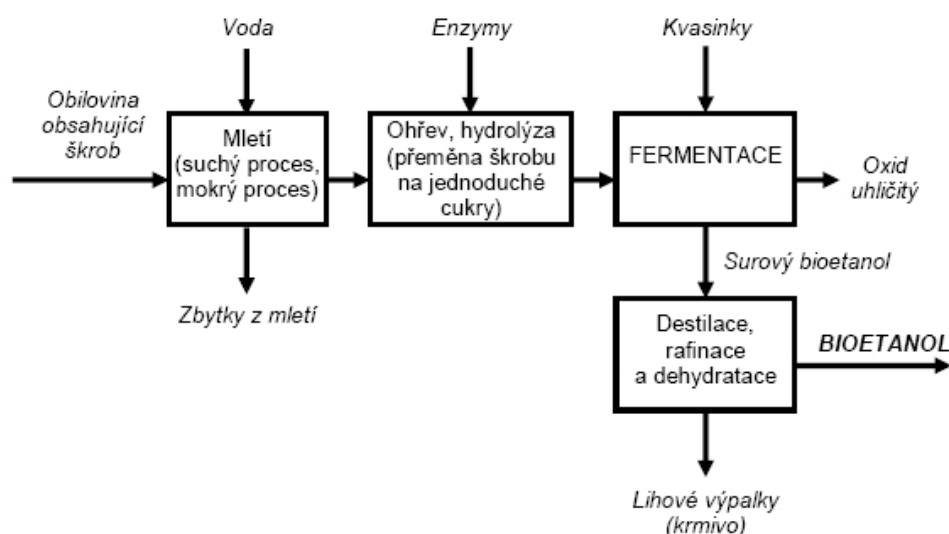


Po určité době (24–36 hodin [2]) dojde vlivem působení vznikajícího etanolu na kvasinky k postupnému zastavení fermentace. Tím je dána maximální dosažitelná koncentrace etanolu, která v běžných podmínkách dosahuje 12–13 % obj. [2]. Po fermentaci následuje destilace, při níž se získává kromě etanolu, vedlejších produktů (organické kyseliny, glycerol, vyšší alkoholy – „přiboudlina“ [2]) a vody také značné množství výpalků. Ty lze podle typu výchozí suroviny (kukuřice, brambory, cukrové řepa) použít např. jako krmivo.

Enzymy kvasinek mohou štěpit disacharidy (sacharosa, maltosa, laktosa, celobiosa [2]) a trisacharidy (např. rafinosa [2]) na dále zkvasitelné monosacharidy. Nemohou ale rozštěpit polysacharidy, škrob, inulin, celulosu či hemicelulosu [2] a tyto látky by tak zůstaly nevyužité. Proto se před samotnou fermentací provádí hydrolýza (termická, enzymatická či kyselá [2]), tj. štěpení látek na monosacharidy. Etanol lze získávat:

- z rostlin obsahujících dostatečné množství sacharidů jako je cukrová řepa nebo cukrová třtina (Brazílie apod.)
- z rostlin s dostatečným obsahem škrobu jako jsou brambory, kukuřice (USA), pšenice, ječmen či tritikale (kříženec žita a pšenice [2])
- z lignocelulózové biomasy – stromů, trav, sena, slámy, ale i z organického podílu komunálního odpadu

Zejména poslední zmíněný způsob se jeví do budoucna perspektivní vzhledem k velmi nízké ceně výchozí suroviny. Komerčně se však zatím příliš nevyužívá, přestože je realizovatelný. Důvodem je značně obtížná hydrolýza lignocelulózové biomasy na zkvasitelné cukry a zatím relativně nízká výtěžnost etanolu. Nejrozšířenější surovinou pro výrobu etanolu tak zůstávají cukerné a škrobné rostliny v závislosti na možnostech daného státu. V ČR se etanol vyrábí z mírné nadprodukce obilí. Potenciální možností je i výroba z cukrové řepy, kterou je za stávajících podmínek (kvóty EU omezující produkci cukru) výhodné namísto výroby cukru použít k výrobě etanolu. Schématický diagram výroby etanolu z obilnin je na obrázku 3.2. Výroba etanolu z cukrové řepy je zcela analogická. Většinou se liší jen tím, že při ní neprobíhá hydrolýza.



Obr. 3.2 – Výroba bioetanolu z obilovin [2]

3.3 ETBE

Etanol je surovinou mj. pro výrobu Etyl-Terc-ButylEteru [2] (ETBE), který se používá jako komponenta do benzinů. Mezi jeho přednosti patří vysoké oktanové číslo, snížení emisí CO a uhlovodíků oproti čistému benzínu, dále vyšší výhřevnost a nižší tlak par na rozdíl od původního etanolu. Také se s benzinem lépe mísí. Vyrábí se reakcí isobutenu C_4H_8 [2] a etanolu.

3.4 Fyzikální a chemické vlastnosti etanolu a ETBE

Vybrané vlastnosti etanolu a ETBE ve srovnání s benzinem jsou uvedeny v tabulce 3.1. Etanol i ETBE mají vyšší oktanové číslo než klasický benzin. Zvyšují tak jeho antidetonační schopnosti. Naproti tomu mají velmi nízké cetanové číslo, tzn. obtížně se vzněcují. Z těchto vlastností už vyplývá, že etanol je více vhodný jako náhrada či příměs benzínu pro zážehové motory než jako náhrada či příměs motorové nafty (o průměrném cetanovém čísle okolo 50 [1]) do vznětového motoru. I přestože lze nízkou vznětlivost a mazací schopnost etanolu zlepšit přísadami a přestože jsou známy způsoby jak využít palivo ve vznětových motorech (do spalovacího motoru se vstřikuje směs nafta-etanol nebo se obě složky vstřikují zvlášť vlastním čerpadlem nebo se nafta vstřikuje do směsi etanolu se vzduchem [23]), etanol se pro pohon vznětových motorů používá jen zřídka. Hlavní využití má stále v zážehových motorech, ve kterých ho lze bez úprav na vozidle používat jako příměs benzínu do zhruba 15% [1]. Limitujícím faktorem je zde zejména vysoký obsah kyslíku v etanolu a normami daný maximální obsah kyslíku v benzinové směsi (2,7 % hm. [2]), který by se měl do budoucna zvyšovat (na 3,7 % hm. [2]). V současnosti tak u nás může obsah etanolu v benzinu činit 5 % [2], v budoucnu až 10 % [2].

Další možností je použití v upravených automobilech, které mohou být poháněny benzinem s obsahem etanolu až 85 % (palivo E85 [2]). Úprava takového vozidla spočívá zejména ve vyšším kompresním poměru a přizpůsobeném tvaru spalovací komory [1]. Palivová soustava (čerpadlo, karburátor, palivové potrubí) jsou vyrobeny z nerezavějících materiálů a palivová nádrž je většinou pocínována [1].

Těkavost samotného etanolu (tlak par podle Reida) je značně nižší než u benzínu, avšak v lihobenzinové směsi může etanol s některými uhlovodíky vytvářet azeotropické směsi (tj. směsi o konstantním bodu varu; azeotropickou směs vytváří např. i při výrobě s vodou – destilací pak nelze vodu a etanol zcela oddělit a lze jí dosáhnout maximálně 95,5% čistoty etanolu) s vyšším tlakem par. Aby se tomu zabránilo, tak se z benzínu před smísením odstraňují těkavé frakce.

Měrná výhřevnost etanolu v porovnání s benzinem je značně nižší. Mírně vyšší hustota etanolu oproti benzinu nemůže kompenzovat energetický obsah paliva v jednotce objemu, spíše naopak. Z hodnot v tabulce 3.1 vyplývá, že výhřevnost etanolu a benzínu jsou v poměru zhruba 2:3 [2]. S tímto faktem je spojena i vyšší spotřeba etanolu resp. lihobenzinové směsi.

Díky vyššímu obsahu kyslíku v etanolu jeho spalování vyžaduje méně vzduchu.

Tab. 3.1 – Vybrané vlastnosti etanolu, ETBE a klasického benzínu [2]

Veličina	Jednotky	Etanol	ETBE	Benzin
Relativní molekulová hmotnost	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	46	102	111
OČVM/OČMM	-	109/92	118/105	96/86
Cetanové číslo	-	11	-	8
Tlak par podle Reida	kPa	16,5	28,0	75,0
Hustota při 15°C	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	800	740	750
Výhřevnost	$\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	26,4	36,0	41,3
Výhřevnost	$\text{MJ}\cdot\text{l}^{-1}$	21,2	26,7	31,0
Stech. poměr vzduch/palivo (hm.)	-	9,0	-	14,7
Bod varu	°C	78	72	30–190

3.5 Výhody a nevýhody při použití etanolu

Jak již bylo zmíněno, použitím etanolu vzroste spotřeba. Dále kromě toho, že má etanol sklon napadat kovové části a způsobovat korozi, má detergentní účinky, tzn. může rozpouštět a odstraňovat olej z částí, kde je ho třeba. Má také negativní vliv na plastické hmoty. V praxi je při použití etanolu ve směsi s benzinem značným problémem voda. Její přítomnost může způsobit rozdělení směsi na benzin a na etanol, který následně přechází do vodní fáze [2], čímž dojde k znehodnocení paliva. Etanol má také značně vyšší zápalnou teplotu (benzin 200 °C, etanol 425 °C [1]), což může způsobovat problémy při startech za nízkých teplot.

Mezi hlavní přednosti při použití etanolu patří dokonalejší spalování, vyšší výkon a otáčky motoru a také nižší emise [1]. Znečištění tuhými částicemi, CO a organickými látkami klesají až o 50 % [1], produkce NO_x pak o 25 % [1]. Při spalování etanolu vzniká sice více aldehydů, ale ty lze až z 80 % [1] eliminovat použitím oxidačního katalyzátoru.

3.6 Metanol

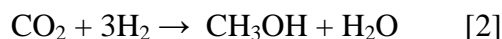
Metanol byl dříve označován jako dřevní líh, protože vznikal jako vedlejší produkt při výrobě dřevěného uhlí. Význam dřevěného uhlí postupem času značně poklesl, zatímco metanol dnes patří k významným chemickým látkám. V dopravě ho lze použít přímo jako palivo, k výrobě paliv (např. MERO, DME apod.) nebo k výrobě aditiv (MTBE).

3.7 Výroba metanolu

Existují dva hlavní způsoby výroby metanolu. První a zároveň nejrozšířenější je výroba ze zemního plynu (takto bylo v roce 1997 vyrobeno až 86 % [1] veškerého metanolu). Druhou možností je výroba z biomasy. Tento způsob je sice opakovatelný a ekologičtější, avšak až dvojnásobně [1] nákladnější.

Pro výrobu metanolu je třeba nejdříve vyrobit syntézní plyn, tzv. synplyn. Ten lze získat ze zemního plynu parním reformováním, parciální oxidací nebo kombinací těchto dvou způsobů [2]. Výroba syntézního plynu z biomasy se provádí jejím zplyňováním. Zplyňování je obecně proces, při kterém reaguje kyslík (v množství menším než stechiometrickém [2]) s biomasou za vysokých teplot (okolo 900 °C [2]). Hlavními složkami výsledného synplynu jsou CO a H₂, dále jsou v něm obsaženy CO₂, CH₄, H₂O, N₂ a také některé nečistoty (např. síra, dehet, částičky polokoksu aj.), které je třeba odstranit v závislosti na tom, k čemu bude získaný synplyn použit.

Vznik metanolu ze synplynu lze popsat následujícími reakcemi:



Tyto reakce probíhají při teplotě 220–280 °C [2] a při tlacích 5–10 MPa [2]. Katalyzátorem reakce může být např. Cu, ZnO či Al₂O₃ [2].

3.8 MTBE

Z metanolu se dále může vyrábět Metyl-Terc-ButylEter (MTBE), a to obdobným způsobem jako se z etanolu vyrábí ETBE – tj. reakcí isobutenu C₄H₈ [2] a příslušného alkoholu, v tomto případě metanolu. MTBE má i velice podobné vlastnosti jako ETBE. Rovněž se používá jako příměs do benzinů, zejména pro svoje vysoké oktanové číslo a nižší emise oproti čistému benzínu. Dále disponuje vyšší výhřevností, nižším tlakem par a lepší mísitelností s benzinem než původní metanol.

3.9 Dimethyléter

Další významnou látkou je dimethyléter (DME). Vyrábí se katalytickou dehydratací metanolu podle následující rovnice:



V současnosti se používá především jako hnací plyn ve sprejích namísto v minulosti používaných nežádoucích freonů. Především díky vysokému cetanovému číslu má také dobré předpoklady využití jako paliva ve vznětových motorech. Fyzikálními vlastnostmi je podobný LPG – za teploty 20 °C je v plynné fázi, ale již při tlaku 0,5 MPa [2] zkapalňuje. Při použití DME místo nafty dochází ke značnému snížení emisí a nevznikají saze. Nevýhodou je jeho nízký téměř poloviční energetický obsah ve srovnání s naftou.

3.10 Fyzikální a chemické vlastnosti metanolu, MTBE a DME

Metanol je bezbarvá, silně jedovatá, těkavá, hořlavá kapalina charakteristického alkoholového zápachu, kterou lze neomezeně mísit s vodou. Zejména kvůli jeho toxickým vlastnostem je třeba značné opatrnosti (mj. se může do krevního oběhu dostat i kontaktem s kůží).

Vybrané vlastnosti metanolu, MTBE, DME a benzínu jsou uvedeny v tabulce 3.2. Oktanové číslo metanolu a MTBE je (podobně jako u etanolu resp. ETBE) vyšší než u klasického benzínu. Naproti tomu cetanové číslo metanolu je velmi nízké. Z těchto vlastností vyplývá, že i metanol je vhodný jako palivo spíše do zážehových než do vznětových motorů. Opět je možné použít čistý metanol (M100 – 100% metanol) či směs o vysokém obsahu metanolu (M85 – 85% metanol) ve speciálně upravených vozidlech nebo směs s nižším obsahem metanolu (např. M15 s obsahem 15 % metanolu).

Metanol stejně jako etanol vytváří s těkavými frakcemi benzínu azeotropické sloučeniny, které zvyšují tlak par směsi benzínu a metanolu. Tyto těkavé frakce je proto třeba z benzínů odstraňovat.

Porovnáním měrných výhřevností a hustot metanolu a benzínu opět zjistíme, že nižší energetický obsah metanolu nemůže být kompenzován jeho vyšší hustotou. Ve výsledku jsou výhřevnosti vztažené na jeden litr metanolu a benzínu v poměru 1:2 [2]. To samozřejmě znamená vyšší spotřebu.

Díky vyššímu obsahu kyslíku v metanolu jeho spalování vyžaduje méně vzduchu.

Tab. 3.2 – Vybrané vlastnosti metanolu, MTBE, DME a klasického benzínu [2]

Veličina	Jednotky	Metanol	MTBE	DME	Benzin
Rel. molekulová hmotnost	g.mol ⁻¹	32	88	46	111
OČVM/OČMM	-	110/92	116/100	-	96/86
Cetanové číslo	-	5	-	55–60	8
Tlak par podle Reida	kPa	31,7	57,0	-	75,0
Hustota při 15°C	kg.m ⁻³	790	740	670	750
Výhřevnost	MJ.kg ⁻¹	19,8	35,2	28,4	41,3
Výhřevnost	MJ.l ⁻¹	15,6	26,0	18,8	31,0
Stech. poměr vzduch/palivo (hm.)	-	6,5	-	9,0	14,7
Bod varu	°C	65	55,3	-	30–190

3.11 Výhody a nevýhody při použití metanolu

Předností metanolu je podobně jako u etanolu snížení emisí při nahrazení benzínu tímto palivem. Emise všech škodlivin klesají v průměru o 20–70 % [1]. Další výhodou je vyšší oktanové číslo, což umožňuje vyšší kompresní poměr a tím i vyšší účinnost. Dále je méně prchavý než benzin a lze ho lépe uhasit.

Mezi nevýhody metanolu patří zejména jeho toxicita. Podobně jako etanol způsobuje korozi kovových materiálů, má detergentní účinky a má také negativní vliv na plastické hmoty. Potíže může způsobit i to, že čistý metanol hoří neviditelným plamenem. Podobně jako etanol má vyšší zápalnou teplotu než benzin a může za nízkých teplot způsobovat potíže při startování. Z ekonomického hlediska je nevýhodou zhruba poloviční energetický obsah a tím až dvojnásobná [1] spotřeba paliva. Také náklady na výrobu metanolu jsou až 2krát vyšší [1] než na výrobu benzínu.

Tab. 3.3 – Vybrané vlastnosti metanolu, etanolu, benzínu a motorové nafty [2]

Veličina	Jednotky	Etanol	Metanol	Benzin	Motorová nafta
OČVM/OČMM	-	109/92	110/92	96/86	-
Cetanové číslo	-	11	5	8	51
Výhřevnost	MJ.kg ⁻¹	26,4	19,8	41,3	42,7
Hustota při 15°C	kg.m ⁻³	800	790	750	840
Bod varu	°C	78	65	30–190	150

4 LPG

4.1 Zdroje LPG

LPG (Liquefied Petroleum Gas [1], tj. zkapalněný ropný plyn) je původně označení pro ropné plyny o dvou až pěti atomech uhlíku v molekule. Dnes se pod termínem LPG myslí propan, butan nebo směs propanu a butanu. Tyto plyny jsou získávány zpracováním právě ropných plynů.

Ropné plyny lze získávat mnoha způsoby. V minulosti se využívala například nízkoteplotní karbonizace či hydrogenace černého nebo hnědého uhlí. V současnosti se však asi 60 % [2] ropných plynů získává rafinací zemního plynu a asi 40 % [2] při zpracování ropy. Do budoucna se počítá s tím, že podíl celkové produkce LPG získávaný ze zemního plynu poroste, jelikož výroba LPG z ropy je omezena jejími zásobami, které jsou značně menší než zásoby zemního plynu.

Při výrobě LPG ze zemního plynu má značný význam jeho složení, které se většinou liší od naleziště k nalezišti. Zemní plyn kromě metanu obvykle obsahuje vyšší alkany, vodní páru, oxid uhličitý, sulfan, dusík, vodík, hélium a neon [2]. Rafinací se od sebe jednotlivé plyny oddělí. Výroba LPG z ropy probíhá tak, že se smísí a následně stlačí všechny posbírané plyny, které vznikly v průběhu jednotlivých fází zpracování ropy. V absorbéru se pak od sebe jednotlivé složky oddělí. Množství propanu a butanu, které lze během tohoto procesu, získat odpovídá asi 2–3 % [2] hmotnosti zpracovávané ropy. Z toho je butanu asi 2krát více [2] než propanu.

4.2 Historie, rozšíření a současná dostupnost LPG

Myšlenka využít plynné palivo pro pohon motoru se objevila dokonce dříve než použití kapalných paliv, které dnes v automobilové dopravě převládají. Prvním významným a v praxi použitelným motorem byl Lenoirův stroj (1862 [12]), který pracoval na svítiplyn. Vznětový (Dieselův) a zážehový (Ottův) cyklus byly vynalezeny a popsány až později.

První vozidla, zpočátku výhradně nákladní, poháněná LPG byla postavena ve 30. letech 20. století v Německu [13]. U nás bylo LPG testováno za 2. světové války, ale nebyl o něj zájem. Po válce byl u nás provoz na toto palivo dokonce zakázán. To mělo za následek „černé“ neodborné přestavby a provozování automobilů a s tím spojené nebezpečí havárie. Větší zájem o LPG se projevil až v druhé polovině 80. let [1].

V novodobé historii používání LPG v ČR je důležité období let 1994 a 1995 [13], kdy byla (do)vybudována poměrně hustá síť čerpacích stanic a LPG tak mělo dobré předpoklady k většímu rozšíření v dopravě. V současnosti u nás jezdí na LPG kolem 250 000 [13] aut, která mohou tankovat na více než 685 [13] pumpách. Mapa čerpacích stanic, kde je v ČR možné tankovat LPG, je na obrázku 4.1.

V Evropě se na toto palivo jezdí nejvíce v Itálii a v Nizozemí – uvádí se až 30% [13] zastoupení mezi registrovanými motorovými vozidly.



Obr. 4.1 – Mapa LPG čerpacích stanic v ČR [15]

4.3 Fyzikální a chemické vlastnosti LPG

LPG lze popsat jako bezbarvou, silně těkavou kapalinu charakteristického zápachu, který vzniká důsledkem odorizace sirnými látkami [2]. Je to hořlavá a výbušná kapalina s bodem vzplanutí pod 0 °C [2]. Není jedovatá, ale může dráždit oči, dýchací cesty a způsobovat bolesti hlavy. V závislosti na složení může být až 2krát těžší [2] než vzduch, tzn. má „snahu“ hromadit se v prohlubních, kde může vytvářet nebezpečnou výbušnou směs se vzduchem (z tohoto plynu některé zásady ohledně skladování). Zkapalněním LPG se jeho objem zmenší asi 260krát [13], tzn. z 1 m³ plynu získáme kompresí pouze cca 4 litry kapalné fáze o poměrně vysokém energetickém obsahu. Při volné expanzi z tlakové lahve se plyn prudce ochlazuje a vzniká riziko vzniku omrzlin, i proto je třeba při zacházení s PB (např. při tankování) dbát všech bezpečnostních předpisů.

Jak již bylo zmíněno, LPG je směsí plynů. Výsledné vlastnosti, zejména oktanové číslo a tlak par v nádrži, jsou tedy závislé na obsahu jednotlivých složek této směsi. Hlavními složkami LPG jsou propan, n-butan a isobutan. Jejich vybrané vlastnosti jsou v tabulce 4.1.

Další složky zastoupené v poměrně malém množství jsou etan, metan, n-pentan, isopentan, propen, 1-buten, 2-buten, isobuten a butadieny [2].

Tab. 4.1 – Vybrané vlastnosti propanu, n-butanu a isobutanu [13]

Veličina	Jednotky	propan	i-butan	n-butan
Výhřevnost	MJ.m ⁻³	93,15	123,36	123,91
Spalné teplo	MJ.m ⁻³	101,36	133,85	134,41
Výhřevnost	MJ.kg ⁻¹	46,35	45,57	45,74
Spalné teplo	MJ.kg ⁻¹	50,43	49,45	49,62
Hustota	kg.m ⁻³	2,010	2,707	2,709
Teoretická teplota plamene	°C	1950	2040	2040

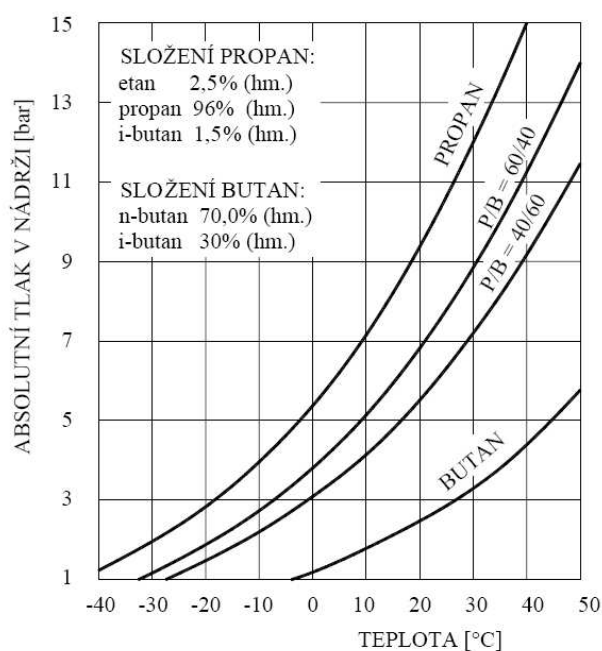
Směsné poměry a tedy i vlastnosti se mohou navzájem lišit nejenom v jednotlivých zemích, ale často se účelně mění i v závislosti na ročním období – viz. tabulka 4.2.

Tab. 4.2 – Složení LPG v různých zemích podle ročního období [1]

Země	Složení plynu (poměr P:B)	
	letní	zimní
Belgie	30:70	50:50
Německo	převaha propanu	převaha propanu
Švédsko, Finsko, Norsko	propan	propan
Holandsko	30:70	70:30
Švýcarsko	propan	propan
Rakousko	20:80	80:20

Dosahuje se tak pro dané teplotní podmínky požadovaného tlaku v nádrži (viz. graf na obrázku 4.2). Tlak par LPG totiž nezáleží na tom, do jaké míry je nádrž naplněna, ale pouze na složení LPG a na teplotě. Teplota varu propanu je -42 °C [2] a při okolní teplotě např. -20 °C vytváří v nádrži přetlak 0,25 MPa [2], zatímco butan má bod varu kolem 0 °C [2] a při teplotě pod bodem mrazu mají jeho páry nižší tlak než tlak atmosférický [2]. Proto LPG v zimních měsících obsahuje obvykle více propanu.

Dostatečný tlak par v nádrži je zárukou bezproblémového nepřetržitého dodávání kapalného LPG z nádrže do regulátoru (výparníku) zejména v těch palivových systémech, které nemají nádrž vybavenou palivovým čerpadlem.



Obr. 4.2 – závislost tlaku v nádrži na složení LPG a na teplotě [2]

LPG musí mít podle normy (ČSN EN 589:2004) oktanové číslo minimálně 89. Oktanové číslo se u tohoto paliva neurčuje experimentálně na zkušebním motoru, ale vypočítá se ze známého chemického složení a ze známých hodnot oktanových čísel jednotlivých složek LPG, viz. tabulka 4.3.

Tab. 4.3 - Hodnoty oktanového čísla OČMM pro jednotlivé složky LPG [2]

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 tabulky plyne, že antidetonační vlastnosti LPG výrazně snižují zejména buteny. Avšak pro běžné složení LPG, tedy 40–60 % hm. propanu, 30–40 % hm. n-butanu a 10–20 % hm. izobutanu [2], je oktanové číslo směsi 93–94 jednotek [2]. S dostatečnou rezervou tak palivo vyhovuje normě a použití antidetonátorů odpadá.

Propan a butan patří (podle ČSN 38 5502 [13]) mezi vysoce výhřevné plyny. Navíc, jak již bylo řečeno, jejich plynná směs stlačením a zkapalněním zmenší svůj objem až 260krát a tím získáme palivo o velkém energetickém obsahu na jednotku objemu. Porovnání výhřevnosti a vybraných veličin LPG a benzinu je v tabulce 4.4.

Tab. 4.4 – Porovnání vybraných veličin LPG a benzinu [1]

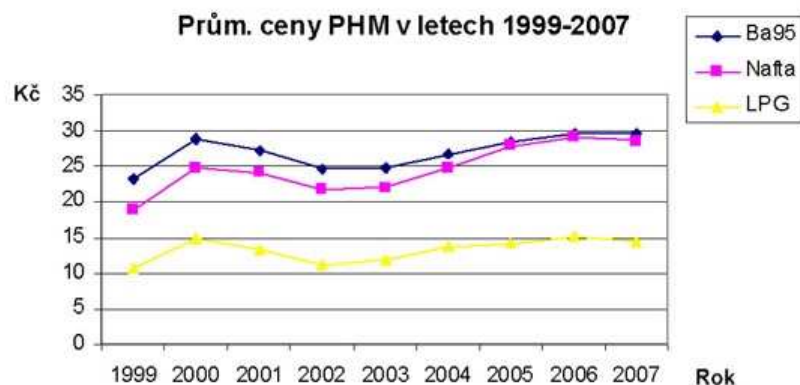
Veličina	Jednotky	LPG (P:B=60:40)	Benzin
Výhřevnost	MJ.kg ⁻¹	46,06	41,3
OČVM/OČMM	-	105/95	96/86
Hustota kapalná fáze	kg.m ⁻³	540	750
Hustota plynná fáze	kg.m ⁻³	2,21	-

Podle tabulky 4.4 je měrná výhřevnost LPG nepatrně vyšší než benzinu. Zajímavější je pro nás ale výhřevnost vztažená na jednotku objemu – 1 litr, za který platíme a pomocí kterého vyjadřujeme spotřebu paliva. Vyšší měrná výhřevnost LPG je kompenzována jeho poměrně nízkou hustotou a objemová výhřevnost LPG je tak ve výsledku nižší (24,87 MJ/l) než objemová výhřevnost benzinu (33,06 MJ/l). Důsledkem je zvýšení spotřeby paliva asi o 15 % [16], snížení výkonu motoru o 10 % [13] a snížení maximální rychlosti vozidla o 3 % [13].

4.4 Ekonomika provozu

Provoz na LPG se ale i tak vyplatí. Důvodem je hlavně cena LPG, která se dlouhodobě pohybuje zhruba na pouhé polovině ceny benzínu a motorové nafty – viz. graf na obrázku 4.3. V současnosti se dá ušetřit u běžného osobního automobilu následovně:

- provoz na benzin, spotřeba 7 l/100km, cena 30,50 Kč/l
projedeme 2,135 Kč/km
- provoz na LPG, spotřeba o 15% vyšší 8,05 l/100km, cena 15,90 Kč/l
projedeme 1,28 Kč/km



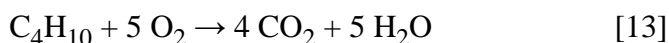
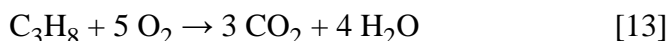
Obr. 4.3 – Vývoj cen benzínu, nafty a LPG v posledních letech [16]

Z ekonomického hlediska může být jedinou nevýhodou jednorázová investice, ať ve formě poněkud vyšší ceny vozidla již vybaveného pohonnou jednotkou na LPG nebo ve formě přestavby (cca 30 tis. [12] u běžného vozidla) benzinového/naftového automobilu.

Návratnost investice záleží zejména na spotřebě a frekvenci užívání vozidla. Vyplatí se tak přestavovat zejména autobusy apod.

4.5 Ekologie

Obrovskou výhodou LPG jsou nízké emise. Dokonalým spálením propanu resp. butanu vznikají „žádoucí“ látky, tj. vodní pára a oxid uhličitý:



Jak již bylo zmíněno, LPG obsahuje kromě propanu a butanu i jiné látky a navíc čistě dokonalého spalování nejde ve spalovacím prostoru dosáhnout. Při použití LPG kromě CO_2 a H_2O vznikají zejména CO , SO_2 , NO_x a uhlovodíky. Množství SO_2 záleží na obsahu síry v LPG, ten je dán příslušnými normami. Při použití LPG místo benzínu se ve spalínách sníží obsah CO o 50 % [17], uhlovodíků o 40 % [17] a oxidů dusíku o 35 % [17].

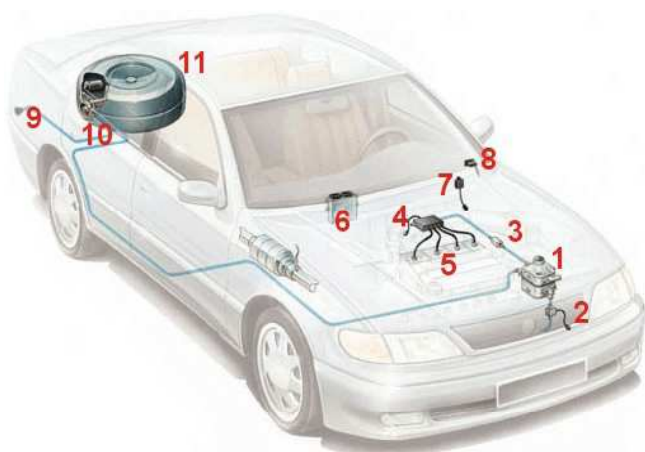
Aby byla u vozidla schválena přestavba a provoz na LPG, musí vozidlo produkovat na LPG méně emisí než na původní palivo. Obecně lze tak tvrdit, že provoz na LPG je ekologičtější. Kromě nižších emisí LPG také pozitivně působí na životnost motoru a motorového oleje. Nenarušuje ochranný olejový film ve válci jako benzin a nevytváří karbonové usazeniny.

4.6 Přestavba a popis pohonu na LPG

Přestavbu na LPG lze realizovat pouze na určitých typech automobilů a je potřeba ji mít schválenou. Z osobních automobilů se většinou přestavují vozy se zážehovým motorem, ale lze přestavovat i vozy s vznětovým motorem.

Existuje několik typů pohonných systémů na LPG [16]:

- karburátorová auta (např. Škoda 120, Škoda Favorit)
- auta se vstřikováním benzinového paliva (např. Škoda Felicia 1,3 MPi)
- auta se vstřikováním plynného paliva – paralelní systém
- auta se vstřikováním plynného paliva – sériový systém
- auta se vstřikováním kapalné fáze LPG



1. reduktor
2. čidlo teploty chladicí kapaliny
3. filtr LPG
4. vstřikovací lišta
5. vstřikovací trysky
6. řídicí jednotka LPG
7. snímač tlaku v sání vozidla
8. přepínač benzin/LPG
9. plnicí hrdlo
10. multiventil
11. nádrž

Obr. 4.4 - Zástavba s el. řízeným vícebodovým sekvenčním vstřikováním plynného LPG [2]

Dále popíšeme obecně jen systém, který využívá plynný propan-butan. LPG se při tankování přivádí pomocí přípojky dálkového plnění do nádrže. Obsah paliva v nádrži může být maximálně 80 % jejího objemu. Nádrž má většinou válcový nebo toroidní tvar a musí splňovat řadu podmínek. Testuje se na přetlak 3 MPa [1] a musí být řádně připevněna ke konstrukci vozidla (v případě havárie musí odolat zrychlení 20 g [1] v podélném a 8 g [1] v příčném směru). K tlakové nádrži je připevněn víceúčelový ventil (multiventil), který plní funkce provozní (uzavírá nádrž při vypnutém zapalování, odebírá pohonné hmoty z nádrže, ukazuje stav paliva v nádrži [16]) a bezpečnostní (plnění nádrže do max. 80 % obsahu, zastavení toku paliva při poruše potrubí, vypuštění plynu při přetlaku nad 27 bar, ruční uzavření přívodu plynu do nádrže a k přípojce dálkového plnění, tepelná pojistka odpustí v případě požáru plyn z nádrže [16]). Z nádrže putuje kapalné palivo vysokotlakým (měděným oplastovaným) potrubím do výparníku (reduktoru), kde se kapalné LPG mění na plyn a kde se reguluje tlak plynu na požadovanou hodnotu. K odpaření LPG se využívá ztrátového tepla z chladicího oběhu motoru. Z reduktoru pokračuje omezované množství (regulace pomocí regulačního šroubu, servomotoru nebo elektrickými vstřikovači) plynné směsi do směšovače, kde se mísí se vzduchem a vzniklá palivová směs, která je nasávána do sacího potrubí a následně přiváděna do spalovacího prostoru. Palivo se volí přepínačem „LPG/benzin“ na palubní desce.

5 Zemní plyn

5.1 Původ, složení, zásoby, těžba a přeprava zemního plynu

Zemní plyn je zdroj sice neobnovitelný stejně jako klasická kapalná paliva dnešní doby, jeho zdroje by však podle odhadů měly vystačit mnohem déle (až 200 let [2]) než zásoby ropy. Nejen díky rozšíření a dostupnosti je se zemním plynem počítáno v relativně velké míře do budoucna. V EU by podle plánu do roku 2020 mělo jezdit 10 % [2] vozidel právě na zemní plyn. To je dokonce větší podíl než celkový podíl všech biopaliv.

Původ zemního plynu není zcela jasný, existuje několik hypotéz jeho vzniku. Podle jedné z nich zemní plyn vzniká postupně při rozpadu organického materiálu. Tuto myšlenku podporuje i skutečnost, že se zemní plyn často vyskytuje s ropou (naftový zemní plyn [28]) nebo s uhlím (karbonský zemní plyn [28]).

Složení zemního plynu záleží na nalezišti, lze však říct, že majoritní podíl tvoří metan a minoritní podíly tvoří oxid uhličitý, dusík a vyšší alkany (zejména etan, propan, butan, pentan). Příklady složení zemního plynu dostupného v ČR je uvedeno v tabulce 5.1.

Tab. 5.1 – Složení vybraných zemních plynů [2]

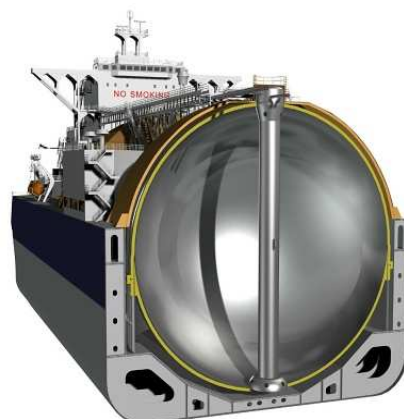
Složky zemního plynu	Chemický vzorec (sumární)	Tranzitní (Rusko)	Norský	Jihomoravský
Metan	CH ₄	98,39	85,80	97,70
Etan	C ₂ H ₆	0,44	8,49	1,20
Propan	C ₃ H ₈	0,16	2,30	0,50
Butan	C ₄ H ₁₀	0,07	0,70	-
Pentan	C ₅ H ₁₂	0,03	0,25	-
Dusík	N ₂	0,84	0,96	0,60
Oxid uhličitý	CO ₂	0,07	1,50	-

Podle složení se odvíjejí některé vlastnosti zemního plynu jako např. spalné teplo, podle kterého se zemní plyn může dělit na [2]:

- zemní plyn H (High) – vysoký energetický obsah (spalné teplo 40–46 MJ/m³)
- zemní plyn L (Low) – nízký energetický obsah (spalné teplo 30–38 MJ/m³)

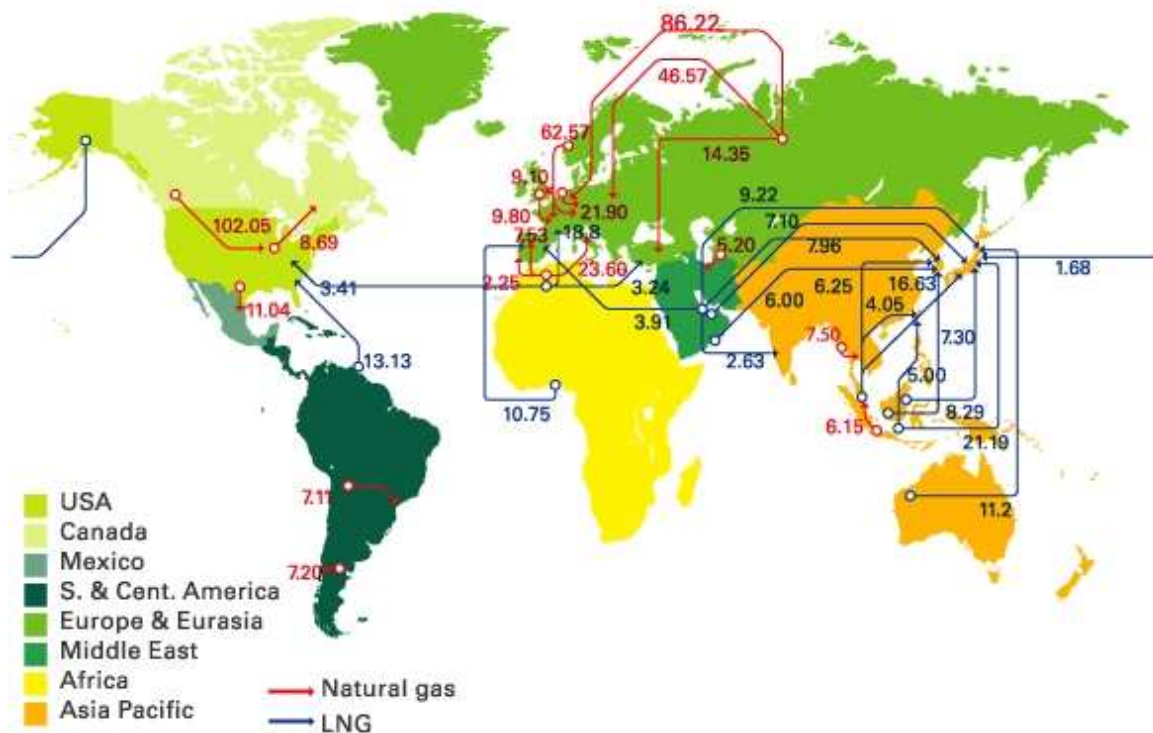
Zásoby zemního plynu lze rozdělit na [2]:

- prokázané – těžitelné při současné technické úrovni
- pravděpodobné – pravděpodobně těžitelné za podobných podmínek jako zásoby prověřené
- potenciální – hydráty metanu či CBM (Coal Bed Methan, metan absorbovaný v uhelných slojích)



Obr. 5.1 - Řez tankerem pro převoz LNG [31]

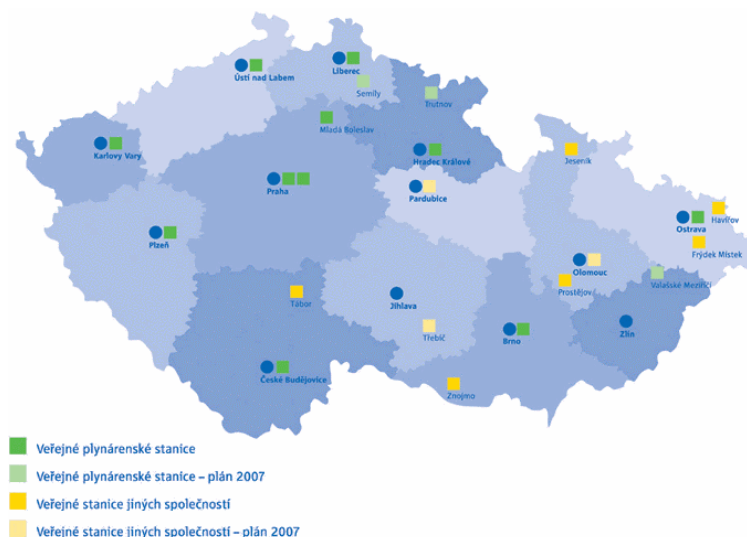
Zemní plyn lze těžit jak na pevnině, tak v šelfových oblastech. Před přepravou se zbavuje sírných látek, vlhkosti, prachu a vyšších uhlovodíků, obsahuje-li jich větší podíl. Zejména obsah vody a sírných látek by mohl způsobit korozi a znemožnit správnou funkci distribučního systému. Po vyčištění může přeprava z místa naleziště probíhat v zásadě dvěma způsoby. Prvním z nich je přeprava potrubím. V Evropě již existuje rozsáhlá síť plynovodů pozemních i podmořských (např. v Severním moři). Z nevýhod tohoto způsobu můžeme jmenovat zejména vysoké náklady na vybudování infrastruktury. Druhým způsobem je přeprava zkapalněného zemního plynu (LNG) tankerem, který je k tomuto účelu uzpůsoben – viz. obrázek 5.1. Zemní plyn kapalný při -162°C [1] a zmenšuje při tom svůj objem cca 600krát [28]. Ochlazování je energeticky náročné a přepravní nádrže musí být dobře tepelně izolovány. Na obrázku 5.2 je znázorněn světový obchod a způsob přepravy zemního plynu.



Obr. 5.2 - Obchod a způsob přepravy zemního plynu v miliardách m^3 za rok [40]

5.2 Rozšíření zemního plynu v dopravě

Historie využití zemního plynu v dopravě je poměrně bohatá. Poprvé ho bylo použito v Ottově motoru v roce 1872 [25], byl však vytlačen kapalnými palivy. Při jejich nedostatku zejména během světových válek se k pohonu používal svítiplyn, který byl postupem času nahrazován zemním plynem. U nás byla první přestavba vozidla na stlačený zemní plyn (CNG) uskutečněna v roce 1981 [25] a podle tehdejšího plánu mělo být do roku 1995 [25] k dispozici několik desítek čerpacích stanic a na zemní plyn mělo jezdit několik tisíc vozidel. Ve skutečnosti však tento plán nebyl naplněn ještě dodnes, kdy na zemní plyn jezdí zhruba pouhá tisícovka vozidel (750 osobních automobilů, 231 autobusů a 28 ostatních vozidel – vysokozdvíhné vozíky, rolby, vozidla pro svoz odpadu apod. [30]). Rovněž počet plnicích stanic – 18 [30] – se do budoucna jeví jako nedostatečný (viz. obrázek 5.3) a je potřeba ho rozšiřovat. Do roku 2020 má fungovat celkově 100 [30] plnicích stanic. Zkapalněný zemní plyn (LNG) u nás nemá příliš perspektivu, jak bude uvedeno dále.



Obr. 5.3 - Mapa plyníčních stanic CNG [25]

Ve světě na CNG jezdí celkem přes 5 milionů aut, nejvíce je jich v Argentině a v Brazílii. Plyníčních stanic je k dispozici necelých 10 tisíc, nejvíce jich má Čína a Argentina. Z evropských zemí vévodí využívání zemního plynu Itálie. Rozšíření CNG je shrnuto v tabulce 5.2.

Tab. 5.2 – Zemní plyn ve světě (výběr) [25]

Země	Počet vozidel	Počet CNG stanic
Argentina	1 459 236	1 130
Brazílie	1 117 885	650
Pákistán	1 000 000	476
Itálie	402 300	543
...
Celkem	5 299 984	9 904

5.3 Fyzikální a chemické vlastnosti zemního plynu

Zemní plyn je hořlavý, bezbarvý plyn. Není jedovatý a má zanedbatelné toxické účinky [2]. Vybrané vlastnosti zemního plynu distribuovaného v ČR (o složení 97,99 % CH₄, 1,07 % vyšší uhlovodíky, 0,11 % CO₂, 0,83 % N₂, 0,20 % celková síra [2]) jsou uvedené v tabulce 5.3.

Tab. 5.3 – Vybrané vlastnosti zemního plynu [2]

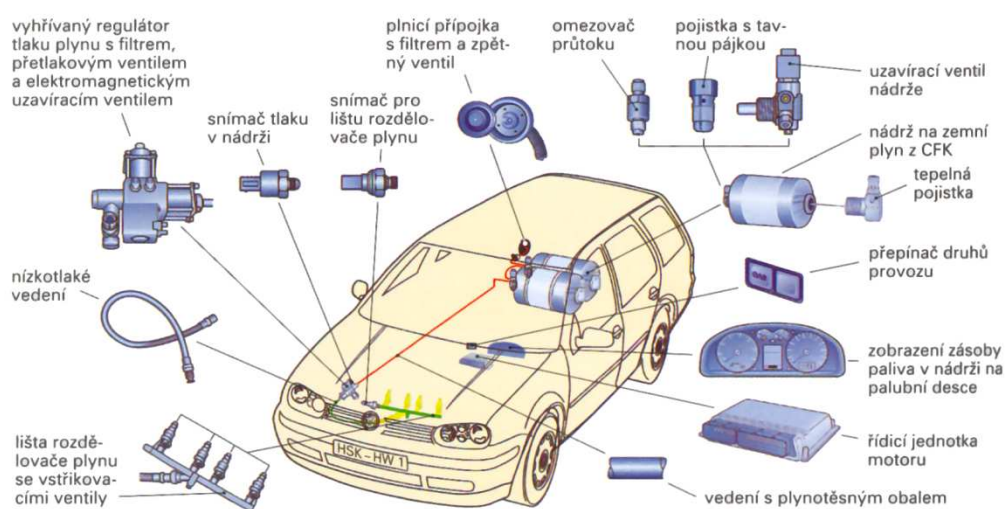
Veličina	Jednotky	Hodnota
Oktanové číslo	-	130
Výhřevnost	MJ.m ⁻³	34,091
Spalné teplo	MJ.m ⁻³	37,852
Hustota	kg.m ⁻³	0,694
Bod vzplanutí	°C	152
Teplota vznícení	°C	537–580
Stech. objem vzduchu ke spalování	m ³	9,51

Zemní plyn má vysoké oktanové číslo – vyšší než benzin, a proto je vhodným palivem pro běžné benzinové motory. Výhřevností patří mezi velmi výhřevné plyny [27].

Zemní plyn má nižší hustotu než vzduch, což ho zvyhodňuje např. oproti LPG – v případě úniku nedochází k jeho nahromadění.

5.4 CNG

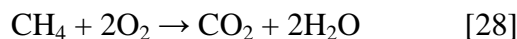
CNG (Compressed Natural Gas) je zemní plyn stlačený až na tlak 200 bar [1]. Je dostupný na plnicích stanicích dvou typů. Oba bývají s výhodou vystavěny v blízkosti plynovodů a jsou na ně napojené. Odpadá tak rozvoz paliva cisternami. Prvním typem stanice je stanice pro rychlé plnění. Takováto stanice je vybavena systémem tlakových lahví, ve kterých je plyn uchovávan v „zásobě“ pod tlakem 20–30MPa [2]. Doba plnění u tohoto typu stanice je srovnatelná s časem, který zabere tankování benzínu či nafty. Druhým typem stanice je stanice pro pomalé plnění. Stanice nedisponuje tlakovými lahvemi a zemní plyn je do nádrže vozidla přiváděn přímo z plynovodu pomocí malého kompresoru. Tento typ plnění může trvat 5–8 hodin [2]. CNG se přivádí plnicím ventilem a vysokotlakým potrubím do palivové nádrže – tlakové nádoby nejčastěji o objemu 70–100 litrů [2]. Ta bývá vyrobena nejčastěji z oceli (1 dm³ přidá na hmotnosti automobilu 1 kg [1]) nebo z kompozitního materiálu, který je sice až 3krát [2] lehčí ale zároveň 2,5krát [1] dražší. Tlaková nádrž se při přestavbě osobního automobilu umísťuje nejčastěji v zavazadlovém prostoru. Jde-li o automobil vyráběný přímo pro pohon na CNG, bývají tlakové lahve připevněny pod vozidlem. U nízkopodlažních autobusů mohou být nádrže umístěny na střeše. Tlaková nádoba je vybavena multiventilem, který má obdobné bezpečnostní a provozní funkce jako multiventil v zástavbě LPG. Zemní plyn se přivádí z nádrže vysokotlakým potrubím do regulátoru tlaku. Plyn v regulátoru expanduje na tlak požadované nižší hodnoty, čímž se ochlazuje. K jeho ohřevu je využito ztrátové teplo z chladicího okruhu motoru. U vozidel s centrálním směřováním plynu se plyn dále přivádí do směšovače, kde se vytváří palivová směs se vzduchem. Množství plynu přiváděného do směšovače se reguluje krokovým motorkem. U vozidel s přímým vstřikováním plynu se plyn z regulátoru přivádí palivovou lištou k elektronickým vstřikovačům, kterými se vstřikuje do sacího potrubí jednotlivých válců. Schéma zástavby automobilu na CNG je na obrázku 5.4.



Obr. 5.4 – Schéma vozu na CNG [29]

5.5 Ekologie, výhody a nevýhody

Zemní plyn je nejekologičtější neobnovitelné palivo. Je to dáno tím, že se skládá převážně z metanu, jehož molekula obsahuje pouze jeden atom uhlíku a čtyři atomy vodíku. Všechny ostatní uhlovodíky mají poměr C:H vyšší – méně příznivý, tzn. při jejich spalování je oxidováno větší množství uhlíku a vzniká tak větší množství oxidů uhlíku. Spalování čistého metanu (a tedy zhruba i zemního plynu) lze popsat rovnicí:



Nahradíme-li benzin zemním plynem, klesnou emise oxidů dusíku o 20 % [25], oxidu uhličitého o 25 % [25], oxidu uhelnatého o 75 % [25] a reaktivních uhlovodíků o 80 % [25]. Navíc se prakticky eliminuje vznik tuhých částic.

Vedle nízkých emisí k přednostem CNG patří 2krát až 3krát [1] levnější provoz. Z provozních výhod zmiňme fakt, že zemní plyn je dobře mísitelný se vzduchem. Snadněji lze dosáhnout rovnoměrnosti směsi a rovnoměrného plnění válců. Dále je možné snadno vytvářet směs s velkým přebytkem vzduchu a tím šetřit jak palivo, tak životní prostředí. Při použití zemního plynu také nedochází ke vzniku karbonových úsad, čímž se prodlužuje životnost nejen motorového oleje, ale i samotného motoru. Nízký bod varu usnadňuje startování i za nízkých teplot a vysoké oktánové číslo umožňuje práci i s chudou směsí či vyšší kompresní poměr. Jedná-li se o představované vozidlo resp. disponuje-li vozidlo jak původní benzinovou, tak CNG nádrží, lze za výhodu považovat i zvýšený dojezd vozidla.

Ekonomickou nevýhodou je investice do přestavby či vyšší cena sériově vyráběného CNG vozidla vůči vozidlu benzinovému či naftovému o srovnatelných parametrech. Při přestavbě stávajícího vozidla se musí počítat se ztrátou části zavazadlového prostoru a se zvýšením celkové hmotnosti automobilu. Vozidlo vybavené pouze CNG pohonem disponuje také nižším dojezdem. Nepříznivým a poměrně důležitým faktorem je také řídká síť plnicích stanic. Při provozu na zemní plyn musíme také počítat se snížením výkonu motoru o 5–10 % [25], klesá také maximální rychlost vozidla.

Pro lepší ilustraci výhod a nevýhod používání CNG oproti benzinu a naftě jsou v tabulce 5.4 uvedeny vybrané parametry automobilu, který se vyrábí ve verzi pro pohon na benzin, naftu, ale i na CNG.

Tab. 5.4 – Srovnání modelů vozu Opel Zafira [25]

	Jednotky	Zafira 1.6 CNG	Zafira 1.6 16 V ECOTEC	Zafira 2.0 DTI 16 V ECOTEC
Palivo	-	CNG	benzin	nafta
Cena	Euro	21.270	18.640	19.850
Výkon	kW	72	75	75
Maximální rychlost	km.h ⁻¹	170	176	175
Celkový dojezd	km	500	734	878
Spotřeba na 100 km	m ³ resp. l	8.0 m ³	7.9 l	6.6 l
Palivové náklady na 100 km	Euro	3,50	7,90	5,22

5.6 LNG

LNG (Liquefied Natural Gas) znamená zkapalněný zemní plyn. Zkapalňování je sice energeticky náročné, ale ochlazením na -162°C [1] zmenší zemní plyn svůj objem cca 600krát [1]. V kapalné formě tak lze přepravit např. tankerem relativně velké množství zemního plynu. Přepravní nádrže musí být dostatečně tepelně izolovány, aby docházelo k co nejmenšímu odparu. Odpařený LNG se většinou přímo používá k pohonu tankeru. Cesta tankeru končí v pobřežním terminálu, ve kterém je LNG přečerpán na pevninu, kde se buď nechává odpařovat a distribuuje se dále plynovody nebo je pomocí cisteren (vlak, nákladní doprava) převážen na místo spotřeby. Nejbližší terminály pro dovoz LNG do ČR jsou značně vzdálené a nachází se ve Wilhelmshavenu (Německo), v Gdaňsku (Polsko) a v Terstu (Itálie) [2]. Rozvoz LNG na velké vzdálenosti je ekonomicky nevýhodný, proto je využití LNG v dopravě vhodné zejména v lokalitách blízko terminálů. Alternativní možností, jak lze získat zkapalněný zemní plyn v ČR a v zemích s podobnou absencí blízkého LNG terminálu, je vybudování zkapalňovací stanice. Takováto investice by se ale vyplatila až při dostatečném počtu vozidel, které by ji využily. Z těchto důvodů je v našich podmínkách výhodnější užívat CNG.

5.7 Fyzikální a chemické vlastnosti LNG

LNG je namodralá, nekorozivní, netoxická kapalina bez zápachu [2] o hustotě $0,4$ až $0,42 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ [2] a výhřevnosti $22,2 \text{ MJ}\cdot\text{l}^{-1}$ [2] resp. $54,8 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ [2].

5.8 Porovnání LNG a CNG pro použití v dopravě

Výhodou LNG je, že plnicí stanice není závislá na přítomnosti plynovodu. LNG má dále vyšší energetický obsah ($1,5$ resp. $1,7$ litru LNG odpovídá 1 litru benzínu resp. nafty [2]) než CNG, takže LNG automobil má při stejném objemu nádrže větší dojezd.

Nevýhody LNG plynou zejména z nízkoteplotních technologií. Nádrž ve vozidle bývá konstruována na tlak $0,8$ – $1,6 \text{ MPa}$ [2] a je obvykle dvouplášťová. Mezivrstvou tvoří tzv. superizolace [2]. I přes to dochází při delší výluce provozu k odparu a odpuštění paliva.

Zástavby vozidel na zkapalněný a stlačený plyn se od sebe prakticky liší pouze v již zmíněné konstrukci nádrže a v odpařovači. Výhody (např. nižší emise) a nevýhody (např. nižší výkon) LNG oproti benzínu zůstávají stejné jako při použití CNG místo benzínu.

6 Bioplyn

6.1 Složení, výroba a zdroje bioplynu

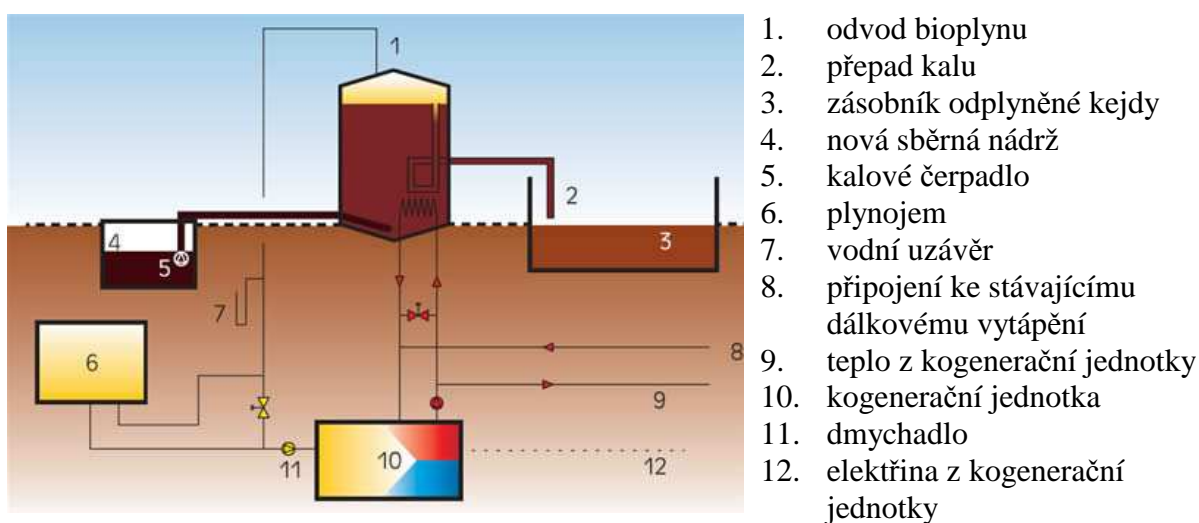
Bioplyn vzniká rozkladem organických látek, tento proces je označován jako anaerobní metanová fermentace [2], anaerobní digesce [2] nebo jedním slovem biometanizace [2]. Rozklad probíhá působením mikroorganismů. Jde většinou o anaerobní bakterie, pro které je i malé množství kyslíku toxické. Chemických přeměn probíhajících při rozkladu je značné množství a nemělo by význam je zde uvádět.

Chemické složení bioplynu značně záleží na podmínkách rozkladu a také na původu biomasy. Obecně lze říci, že v bioplynu tvoří majoritní podíl metan (CH_4) a oxid uhličitý (CO_2). Ostatní látky jsou považovány za minoritní, přestože jejich podíl může být v některých případech značný. Ve stopových množstvích může být v bioplynu až 500 [2] látek. Obecné složení bioplynu je uvedeno v tabulce 6.1.

Tab. 6.1 – Složení bioplynu [24]

Složka	Obsah [%]
Metan	40–75
Oxid uhličitý	25–55
Vodní pára	0–10
Dusík	0–5
Kyslík	0–2
Vodík	0–1
Čpavek	0–1
Sulfan	0–1

Bioplyn lze získávat např. z tekutého hnoje (kejdy), organické části komunálního odpadu nebo z čistírenských kalů, a to dvěma způsoby. Jednou méně využívanou možností je produkce bioplynu ve skládce odpadů [2]. Tohoto způsobu se ale příliš nevyužívá, protože v podstatě chybí možnost proces nějak ovlivňovat a řídit. Takto vzniklý bioplyn nazývaný v tomto případě jako skládkový plyn má velmi proměnlivé složení nejen v závislosti na původu odpadu, ale značně se mění i v závislosti na čase. Navíc obsah metanu může být velmi nízký (i pouhé 1 % [2]) a může obsahovat i 10 % kyslíku. Výhodnějším způsobem jak získávat bioplyn je anaerobní fermentace v reaktoru [2], kde je možné vytvářet příznivé podmínky, jako je zejména vhodná teplota a míchání substrátu. Pevné zbytky po fermentaci je možné použít jako hnojivo. Schéma fermentoru je na obrázku 6.1.



Obr. 6.1 – Schéma bioplynové stanice [26]

Surový bioplyn se čistí (odstranění H_2O , CO_2 , H_2S , O_2 , N_2 a vyšších uhlovodíků [2]) a to v závislosti na jeho dalším předpokládaném využití. V současnosti se většinou vzniklý bioplyn využívá přímo v místě jeho výroby. Je zde palivem kogeneračních jednotek, tj. jednotek, ve kterých probíhá kombinovaná výroba elektrické energie a tepla, které v tomto případě bývá využito pro ohřev či udržování dostatečné teploty substrátu ve fermentoru. Bioplynové stanice mohou tak být byť třeba jen částečně energeticky soběstačné.

6.2 Použití bioplynu v dopravě, vlastnosti

Bioplyn lze pro pohon motorových vozidel použít obdobně jako zemní plyn (viz. předchozí kapitola), a sice pod podmínkou, že bude řádně zbaven nečistot a bude odpovídat požadavkům zemního plynu (srovnatelná výhřevnost, obsah metanu nad 95 % [1]). Takto upravený bioplyn bude mít srovnatelné vlastnosti a vliv na tepelné oběhy jako zemní plyn. Fyzikální a chemické vlastnosti nevyčištěného, neupraveného bioplynu různého původu jsou uvedeny v tabulce 6.2.

Tab. 6.2 – Vybrané fyzikální a chemické vlastnosti bioplynu [2]

Veličina	Jednotky	Druh bioplynu		
		Skládkový plyn	Bioplyn z ČOV	Bioplyn (60 % CH ₄ , 38 % CO ₂ , 2 % ostatní)
Hustota	kg.m ⁻³	1,18	1,12	1,21
Spalné teplo	MJ.m ⁻³	24,7	26,6	neuveďeno
Výhřevnost ¹⁾	MJ.m ⁻³	22,2	23,9	21,5
Teoretická spotřeba pro spal. se vzduchem	m ³ / m ³	5,9	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

Z evropských zemí je nejvíce bioplyn využíván pro pohon dopravních vozidel ve Švédsku (kde jezdí na bioplyn 130 autobusů MHD [25]), Švýcarsku (520 aut [25], k dispozici mají 27 stanic [25]) a ve Francii. Na obrázku 6.2 je ukázka bioplynové stanice ve Švédsku.



Obr. 6.2 - „Biogas“ stanice ve Švédsku [25]

V tuzemsku můžeme hovořit prozatím pouze o využití bioplynu v dopravě jako o potenciální možnosti do budoucna, neboť většina vyprodukovaného bioplynu u nás je využívána a spotřebována přímo v bioplynových stanicích či čistírnách odpadních vod.

6.3 Výhody a nevýhody při použití bioplynu

Výhody bioplynu jsou obdobné jako při použití zemního plynu. Z výhod jmenujme aspoň nízké emise a 30% [1] úsporu nákladů oproti benzínu. Nevýhodou je především omezená produkce a nedostupnost.

7 Vodík

7.1 Fyzikální a chemické vlastnosti vodíku

Vodík je nejlehčí, nejjednodušší a nejrozšířenější prvek ve vesmíru. Za normálních podmínek je to bezbarvý plyn bez chuti a zápachu. Tvoří sloučeniny se všemi prvky kromě inertních plynů. Společně s uhlíkem, kyslíkem a dusíkem patří mezi biogenní prvky, které jsou základem všech živých organismů. Čistý vodík se na Zemi vyskytuje jen vzácně, většinou je vázán ve sloučeninách. Ve formě uhlovodíků je obsažen např. v ropě či zemním plynu. Vybrané fyzikálně chemické vlastnosti vodíku jsou uvedeny v tabulce 7.1.

Tab. 7.1 - Vybrané fyzikálně chemické vlastnosti vodíku [2]

Veličina	Jednotky	Hodnota
Chemické označení	-	H ₂
Molární hmotnost	g.mol ⁻¹	2,0158
Hustota kapalné fáze (-259,2 °C a 0,1 MPa)	kg.m ⁻³	70,8
Hustota plynné fáze (20 °C a 0,1 MPa)	kg.m ⁻³	0,0838
Bod varu	°C	-252,8
Bod tání	°C	-259,2
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
Meze výbušnosti se vzduchem	% obj.	4–75
Meze výbušnosti s kyslíkem	% obj.	4–95
Teplota samovznícení	°C	585

Vodík je 14,38krát [35] lehčí než vzduch. Zkapalňuje při teplotě hluboko pod bodem mrazu, při -252,8°C [2]. S kyslíkem i se vzduchem tvoří výbušnou směs v širokém rozmezí koncentrací. Nebezpečí manipulace s vodíkem ještě umocňuje záporný Joule-Thomsonův koeficient při běžných teplotách – expanzí vodíku (např. únik z tlakové lahve) dojde k jeho zahřátí, což může vést k jeho vznícení.

Vzhledem k velmi nízké výhřevnosti resp. spalnému teplu (za normálních podmínek – v plynné fázi) ho není příliš výhodné použít jako palivo pro spalovací motory. Bylo sice uskutečněno několik pilotních projektů, ale ty se musí potýkat s problémy souvisejícími právě s nízkým energetickým obsahem vodíku. Dojezd takového vozidla je nedostačující a spotřeba paliva vysoká. Naopak se do budoucna jeví velice perspektivní využití vodíku pro výrobu elektřiny v palivových článcích. V tomto případě nemluvíme o vodíku jako o palivu, ale jako o nosiči nebo médiu energie.

7.2 Výroba a zdroje vodíku

Výroba a zdroje vodíku je neustále předmětem výzkumu, a to i přestože je známa celá řada způsobů jeho výroby. Důvodem je především snaha energeticky a ekonomicky zefektivnit současné technologie výroby vodíku.

Elektrolýza vody je založena na disociaci vody stejnosměrným proudem. Voda se štěpí na ionty H^+ a OH^- . Kationty H^+ putují ke katodě, kde přijímají elektrony a následně vytváří molekulu vodíku:



Anionty OH^- putují k anodě, kde vzniká voda a kyslík a uvolňují se elektrony podle rovnice:



Elektrolýzu vody můžeme popsat souhrnnou rovnicí:



Za zvláštní varianty elektrolýzy lze považovat termochemickou a termickou elektrolýzu. Příklad termochemické elektrolýzy popisují následující dvě rovnice:



Termická elektrolýza (termolýza) je běžná elektrolýza probíhající při vysokých teplotách, při kterých je voda v plynném skupenství. Lze ji tedy popsat stejnými rovnicemi jako obyčejnou elektrolýzu. Vyšší teplota umožňuje vyšší účinnost elektrolýzy.

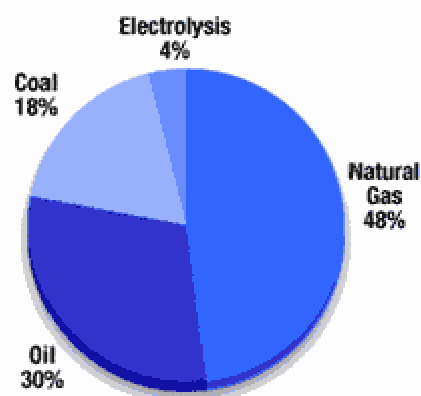
Při parním reformování zemního plynu dochází k reakci metanu s vodní parou a kromě vodíku vzniká oxid uhličitý nebo oxid uhelnatý v závislosti na teplotě, při které reakce probíhá. Vzhledem k příznivému poměru C:H v molekule metanu, což je hlavní složka zemního plynu, a vzhledem k nízké ceně a poměrně velkým zásobám zemního plynu je tento způsob výroby vodíku v současnosti zřejmě nejvýhodnější.

Při parciální oxidaci zemního plynu dochází k reakci metanu s kyslíkem za vzniku vodíku a oxidu uhelnatého. Na cenu takto vyrobeného vodíku má negativní vliv nutnost použití čistého kyslíku jako oxidovadla.

Parciální oxidace ropných frakcí se vzhledem k ceně ropy aplikuje pouze na zbytkové ropné frakce. Dochází při ní nejprve k výrobě syntézního plynu a poté k oddělení a k následnému využití jednotlivých složek synplynu. Cena takto vyráběného vodíku je vyšší než cena vodíku získaného parním reformováním zemního plynu nebo vodíku vyrobeného zplyňováním uhlí.

Zplyňování uhlí je obdoba parciální oxidace ropných frakcí, rovněž se při něm nejdříve získává syntézní plyn. Tento způsob výroby vodíku je ekonomicky náročnější než parní reformování zemního plynu. Vzhledem k velkým světovým zásobám uhlí je to způsob, se kterým lze počítat do budoucna.

Výroba vodíku z biomasy se jeví jako potenciálně nejvýhodnější způsob výroby vodíku. Pomineme-li zplyňování biomasy a využití složek vzniklého synplynu, můžeme z biomasy získat vodík i přímou či nepřímou biochemickou konverzí. Přímá konverze se nazývá biofotolýzou. Je to v podstatě štěpení vody na kyslík a vodík za pomoci světelného záření a působení enzymů (hydrogenáza [2]), které jsou produktem mikroorganismů. Nepřímá konverze

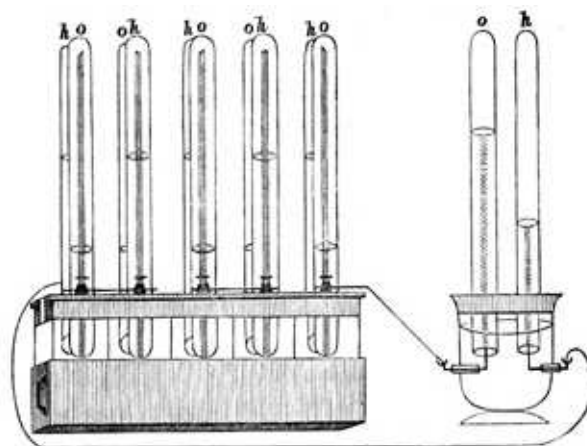


Obr. 7.1 - Zastoupení způsobů výroby vodíku [36]

zahrnuje celou řadu procesů [2]: fotosyntézu (vznik cukrů), anaerobní fermentaci (aktivace enzymu hydrogenázy, vznik organických kyselin, H_2 , CO_2), fotofermentaci (konverze organických kyselin na H_2 a CO_2) a oddělení vodíku a oxidu uhličitého. Přímá i nepřímá konverze biomasy je považována za velmi perspektivní způsob výroby vodíku a je předmětem výzkumu. Zastoupení stávajících způsobů výroby vodíku ve světě je znázorněno v grafu na obrázku 7.1.

7.3 Palivový článek

Palivový článek je zařízení, které přeměňuje chemickou energii kontinuálně přiváděného paliva na energii elektrickou. Palivem nemusí být výhradně vodík. Existují články, ve kterých se jako nosič energie používá např. metanol. V případě použití vodíku a kyslíku jako reakčních plynů probíhají v palivových článcích na příslušných elektrodách reakce opačné reakcím probíhajícím při elektrolýze vody (viz. výroba vodíku). Existuje několik typů vodíkových článků, které se liší zejména typem elektrolytu. Ten pak určuje, který iont (H^+ , OH^- , O^{2-} , CO_3^{2-}) může elektrolytem procházet a na které elektrodě bude vznikat voda.



Obr. 7.2 - Groveova kresba „plynové baterie“ [37]

První zařízení využívající proces obrácené elektrolýzy sestrojil už v roce 1839 sir William Grove [1]. Toto zařízení, tehdy nazývané „plynová baterie“ [37], je znázorněno na obrázku 7.2. Palivovým článkem bylo nazváno až později. Praktické využití našel palivový článek až téměř o 150 let později, kdy se články začaly uplatňovat ve vesmírném programu NASA.

7.4 Účinnost palivového článku a tepelného stroje

U tepelných strojů vyjadřujeme kromě termické účinnosti i poměrnou Carnotovu účinnost. Ta nám vyjadřuje, do jaké míry se daný cyklus svojí termickou účinností blíží cyklu Carnotovu, tj. cyklu ideálnímu, jehož účinnost nejde při daných teplotách studeného a horkého „zásobníku“ překročit. Termickou účinností Carnotova cyklu je tak zcela vymezena maximální účinnost spalovacích motorů, platí pro ni:

$$\eta_{iC} = \frac{T_H - T_C}{T_H} = 1 - \frac{T_C}{T_H} \quad (1)$$

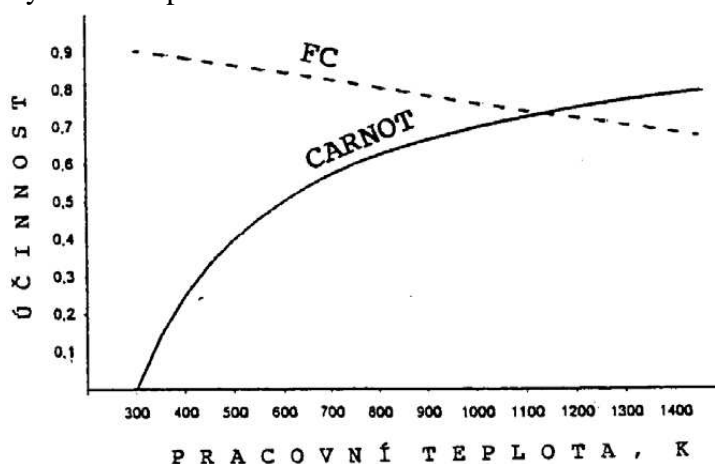
Stanovíme-li teplotu okolí na např. $27^\circ C$ ($T_C = 300 K$), můžeme lehce určit závislost termické účinnosti Carnotova oběhu/ideálního spalovacího motoru na maximální teplotě cyklu $\eta_{iC} = f(T_H)$.

Teoretickou účinnost, které lze dosáhnout u palivového článku, lze vyjádřit pomocí Gibbsovy energie a entalpie reakce. Při $25^\circ C$ probíhá oxidace vodíku kyslíkem se změnou Gibbsovy energie $\Delta G = 237 kJ/mol$ [2] a se změnou entalpie $\Delta I = -286 kJ/mol$ [2]. Teoretickou účinnost tohoto procesu můžeme vyjádřit rovnicí:

$$\eta_{FC} = \frac{\Delta G}{\Delta I} = \frac{237}{286} = 0,83 \quad [2] \quad (2)$$

Tímto je dána maximální teoretická účinnost palivového článku, která činí 83 % [2]. Maximální napětí, kterého lze mezi elektrodami dosáhnout, je 1,23 V [2].

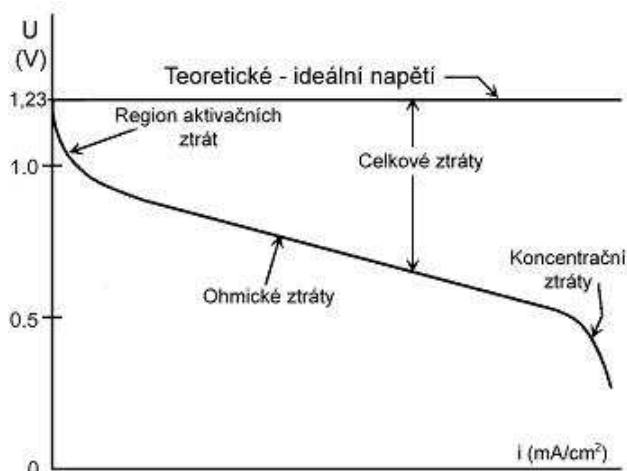
Účinnost ideálního palivového článku a Carnotova cyklu v závislosti na pracovní teplotě je znázorněna v grafu na obrázku 7.3. Porovnáním průběhů účinností můžeme říct, že aby tepelný stroj dosáhl či dokonce překonal účinnost palivového článku, musel by pracovat za dosti vysokých teplot. Vysoká účinnost palivového článku bez nutnosti vysoké pracovní teploty je významnou předností.



Obr. 7.3 - Závislost účinnosti ideálních palivových článků a Carnotova cyklu na teplotě [2]

Tak jako se reálné tepelné stroje svojí účinností pouze blíží účinnosti Carnotova cyklu, tak se i účinnost reálného palivového článku pouze blíží teoretické hodnotě 83 %. Při zatěžování reálného článku dochází k nárůstu proudové hustoty a zároveň k výkonovým ztrátám. Ty jsou způsobeny třemi hlavními mechanismy [39]:

- Aktivační ztráty – ztráty spojené s nedostatečnou rychlostí elektrochemických reakcí probíhajících na elektrodách, když je odebrán elektrický proud ze článku
- Impedanční ztráty – odporové a kapacitní ztráty spojené s tokem elektronů a iontů elektrodami a elektrolytem
- Koncentrační ztráty – ztráty spojené s neschopností přenášet a udržovat adekvátní koncentraci reaktantů do reakcí v důsledku ucpávání (nedokonalého přenosu hmoty)



Zmíněné energetické ztráty jsou znázorněny v grafu na obrázku 7.4.

K dalším energetickým ztrátám může u palivových článků docházet v důsledku přítomnosti nečistot v palivu nebo zvyšováním odporu toku paliva při spojování článků do palivových baterií

Obr. 7.4 - Ztráty v reálném palivovém článku [34]

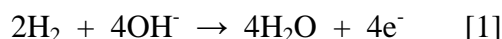
7.5 Alkalické palivové články

Tento typ článků označovaný zkratkou AFC (Alkaline Fuel Cell) využívá zásaditého elektrolytu, nejčastěji vodného roztoku KOH v koncentracích 30–85 % obj. [2]. Porézní elektrody mohou být vyrobeny např. z kovových prášků (Ni) nebo z uhlíkatých částic. Za účelem zlepšení vodivosti do nich často bývá zalisována kovová síťka. Aby elektrolyt zcela nesmáčel elektrodu a neprostupoval jí dále, je nutná přítomnost hydrofobního pojiva, v případě elektrod vyrobených z uhlíkatých částic se používá polytetrafluorethylen (PTFE [2]). V porézní elektrodě tak vzniká rozhraní elektrolyt – plyn, na kterém za působení vhodného katalyzátoru (Ni, Ag, oxidy kovů, spinely, vzácné kovy atd. [2]) probíhá žádaná elektrochemická reakce.

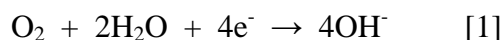
Vznik elektrického proudu v AFC je znázorněn na obrázku 7.5 a můžeme ho popsat následovně. Elektrolyt KOH se štěpí (disociuje) na draselný kationt K^+ a hydroxidový aniont OH^- :



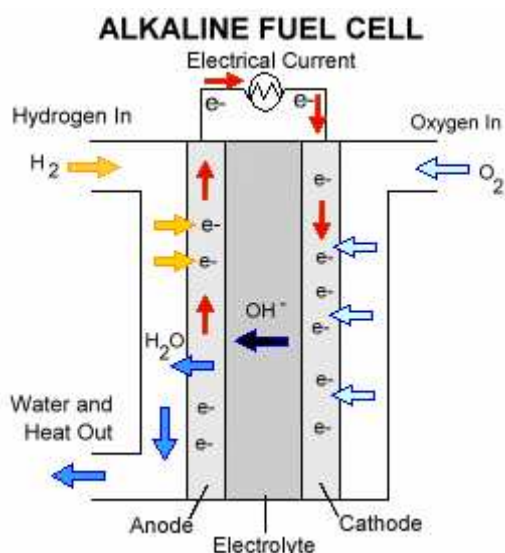
Vzniklé anionty OH^- reagují na anodě s vodíkem za vzniku vody a současného uvolnění elektronů:



Vzniklá voda je z anody z části odváděna a z části proniká elektrolytem ke katodě, kde se účastní další reakce. Uvolněné elektrony prochází vnějším elektrickým obvodem, kde konají práci, a vrací se do palivového článku na katodu, kde reagují s kyslíkem a vodou za vzniku hydroxidových aniontů:



Hydroxidové anionty následně procházejí elektrolytem k anodě a celý proces se opakuje.



Obr. 7.5 - Schéma funkce AFC [32]

AFC jsou nejdéle užívané palivové články vůbec, což je důsledek zejména toho, že byly užívány a vyvíjeny pro vesmírné programy (např. Apollo, Space shuttle [2]) společnosti NASA.

Mezi jejich hlavní nevýhody patří zejména nutnost použití vysoce čistého vodíku a kyslíku. AFC jsou totiž citlivé především na obsah CO_2 , který v elektrolytu může vytvářet uhličitán draselný K_2CO_3 [1]. Ten jednak brání správné funkci elektrolytu nebo se usazuje v pórech elektrod a ucpává je. Tím se snižuje účinnost a životnost palivového článku.

V závislosti na koncentraci elektrolytu (KOH) se pohybuje i provozní teplota alkalického článku:

- 35–45 % hm. KOH...80–90 °C [2]
- 85 % hm. KOH...260 °C [2]

Optimální teplotu je třeba udržovat. Chlazení může z části zajišťovat i cirkulující elektrolyt. Cirkulace navíc snižuje nežádoucí propustnost elektrolytu reakčními plyny.

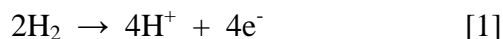
Mezi výhody AFC patří zejména až 60% [32] účinnost a vysoký výkon umožněný rychlým průběhem reakcí v alkalickém elektrolytu.

7.6 Články s polymerním elektrolytem

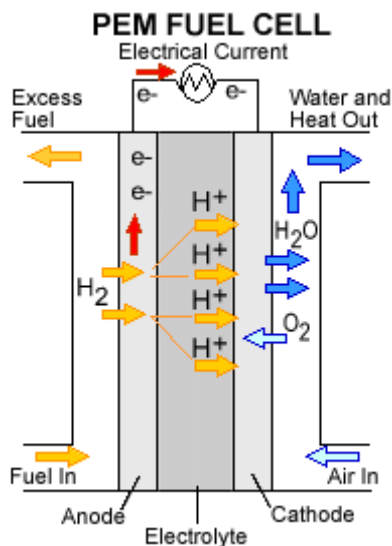
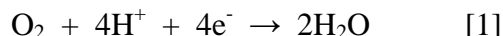
Tyto články jsou označovány zkratkou PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell). Elektrolytem je tzv. iontoměničová membrána. Je to tenká vrstva připomínající igelitovou fólii, která v článku slouží jako výborný vodič kationtů vodíku H^+ a zároveň zcela zabráňuje průchodu reakčních plynů. Známostou látkou pro výrobu membrán je např. Nafion [2], což je polymer s boční vazbou obsahující iontoměničovou skupinu $-SO_3H$ [2]. Nafion má vysokou vodivost kationtů H^+ , avšak je stabilní pouze do teploty $100\text{ }^\circ\text{C}$, čímž se omezuje rychlost, se kterou probíhají reakce na elektrodách. Z tohoto důvodu se s částečným úspěchem hledají vyhovující materiály membrány. Např. firma Dow [2] vyvinula materiál se stejnou vodivostí H^+ jako má Nafion, avšak schopnou pracovat za teploty až $165\text{ }^\circ\text{C}$.

Elektrochemické reakce probíhají v pórovitých elektrodách, ve kterých se jako katalyzátor užívá platina. Vzhledem k její ceně bylo třeba její obsah v elektrodách snižovat. Toho se dá docílit vhodnou technologií výroby palivového článku. Polymerní membrána je mezi pórovité elektrody zalisována pod tlakem a za vysoké teploty, čímž dojde k dokonalému přilnutí jednotlivých vrstev a tím ke snížení potřebného množství drahého katalyzátoru.

Vznik elektrického proudu v PEMFC je znázorněn na obrázku 7.6 a můžeme ho popsat následovně. Na anodě dochází k rozkladu molekul vodíku na kationty vodíku a elektrony:



Kationty vodíku procházejí iontoměničovou membránou a elektrony vnějším obvodem, kde konají práci. Následně jsou přiváděny zpět na katodu, kde reagují s kationty vodíku a s kyslíkem za vzniku vody:



Obr. 7.6 - Schéma funkce PEMFC [32]

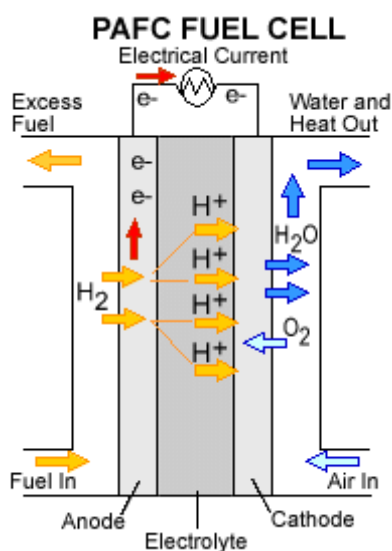
PEMFC se rovněž uplatnil v kosmonautice. Byl vyvinut pro vesmírný program Gemini [2]. Kromě využití při letech do vesmíru ho lze využít např. v záložních zdrojích nebo ve zdrojích různých přenosných zařízení. Tento druh článků je považován za velmi perspektivní pro využití v dopravních prostředcích.

Při nesprávných podmínkách může docházet k rychlému odpaření vody na anodě a k její dehydrataci, což má za následek zhoršení vodivosti a tím nižší výkon článku. Tomuto se dá předcházet např. vlhčením přiváděného vodíku. Nevýhodou je i drahý katalyzátor ve formě platiny. Ta je navíc značně citlivá na CO, který na ni působí jako katalytický jed. Použitý vodík je proto potřeba zbavit oxidu uhelnatého. Nevýhodou může být i to, že vzniklá voda nemá vhodnou teplotu pro další využití k výrobě elektřiny.

Mezi výhody PEMFC patří relativně vysoká účinnost (53–58 % [32]). Pevný elektrolyt ve formě membrány je také méně náročný na „údržbu“ – např. není třeba kontrolovat správnou koncentraci elektrolytu.

PEMFC článek pracuje za poměrně nízkých teplot ($50\text{--}100\text{ }^\circ\text{C}$ [32]), což umožňuje rychlé „nastartování“ těchto článků a je to také výhodou pro potenciální využití tohoto typu v dopravě.

7.7 Články s kyselinou fosforečnou



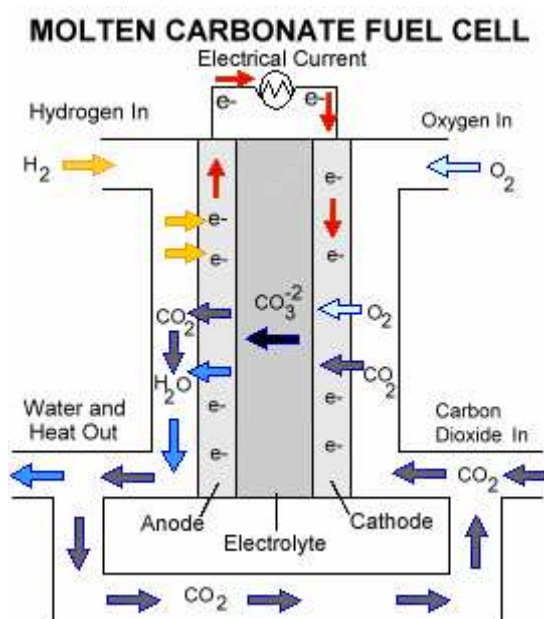
Obr. 7.7 - Schéma funkce PAFC [32]

Tyto články jsou označovány zkratkou PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell). Elektrolytem je koncentrovaná (100 % hm.) kyselina fosforečná, která je uložena v tenké matici karbidu křemíku SiC. Na rozdíl od ostatních anorganických kyselin je kyselina fosforečná teplotně stálá a vyhovuje tak provozním teplotám, které se pohybují v rozmezí 160–220 °C [2]. S rostoucí teplotou kyseliny roste i její vodivost kationtů H⁺. Použití kyseliny jako elektrolytu si vyžádalo užití korozivzdorných materiálů pro konstrukci palivového článku. Nejčastěji se používá uhlík. Elektrody se vyráběly z platinové černi, kvůli vysoké ceně bylo ale potřeba její obsah snížit. Toho se dosahuje vázáním platiny na saze. Díky vyšší provozní teplotě se rapidně snižuje i „jedovatost“ CO vůči platině, vodík tak může obsahovat až 2 % obj. [2] CO. Rovněž obsah CO₂ v reakčních plynech není vůči článku PAFC škodlivý, protože je z kyselého elektrolytu vypuzován a nemůže s ním reagovat tak, jak reaguje se zásaditým elektrolytem (např. KOH v případě AFC).

Vznik elektrického proudu v PAFC je znázorněn na obrázku 7.7. Elektrochemické reakce, které v něm probíhají, jsou totožné jako v případě PEMFC článků.

Mezi nevýhody PAFC patří zřejmě nejnížší účinnost ze všech typů palivových článků, a to 32–38 % [32], dále přítomnost drahé platiny a nízký poměr výkon/hmotnost. Z výhod jmenujme již zmíněnou odolnost vůči nečistotám (CO, CO₂) v reakčních plynech a poměrně vysokou teplotu vznikající vody, kterou lze tím pádem výhodně využít k další výrobě elektřiny.

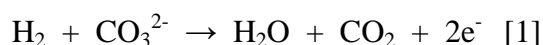
7.8 Články s roztaveným karbonátovým elektrolytem



Obr. 7.8 - Schéma funkce MCFC [32]

Tyto články jsou označovány zkratkou MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell). Elektrolytem je roztavená směs alkalických uhličitánů uložená v keramické matici. Obvykle jsou to z 62 % hm. [2] LiCO₃ a z 38 % hm. [2] K₂CO₃. Články pracují za vysokých teplot, mezi 600 a 700 °C [2]. Tím je podporována vysoká rychlost elektrochemických reakcí i bez přítomnosti drahé platiny. Anoda bývá vyrobena z porézního niklu Ni (s příměsí chromu Cr) a katoda ze sintrovaného oxidu nikelnatého NiO (s příměsí Li).

Vznik elektřiny v MCFC článku je znázorněn na obrázku 7.8 a můžeme ho popsat následovně. Na anodě dochází k reakci vodíku a uhličitánových aniontů přiváděných z elektrolytu za vzniku vody, oxidu uhličitého a uvolnění elektronů:



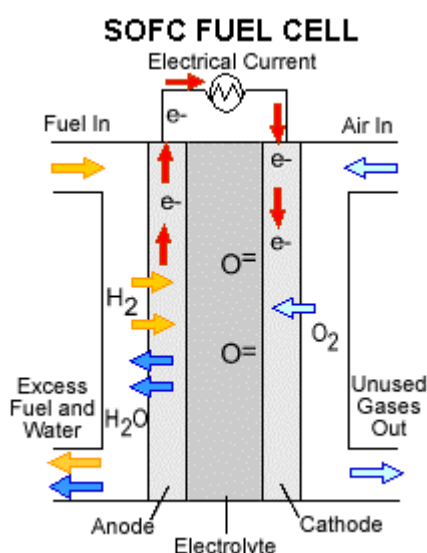
Obsahuje-li vodík oxid uhelnatý, ten rovněž reaguje s uhličitanovým aniontem a to za vzniku oxidu uhličitého a uvolnění elektronů. Jeho obsah ve vodíku není tedy na škodu. Oxid uhličitý vzniklý na anodě se jímá a znovu se přivádí na katodu, kam rovněž proudí elektrony vnějším obvodem. Na katodě reaguje přiváděný kyslík, oxid uhličitý a elektrony podle rovnice:



Vznikající uhličitanový aniont prostupuje elektrolytem k anodě, kde se opět účastní reakce, a celý cyklus se opakuje.

Mezi přednosti MCFC článku patří zejména necitlivost na obsah CO a CO₂ v reakčních plynech, které tak nemusí být nákladně zbavovány těchto „nečistot“. Výhodou je bezesporu i absence drahých platinových katalyzátorů, dále poměrně vysoká účinnost 45 až 47 % [32]. Vysoká pracovní teplota umožňuje ještě další zvýšení účinnosti využitím ohřáté vody k další výrobě elektrické energie. Vysoká pracovní teplota na druhou stranu urychluje korozi a neumožňuje rychlý „start“ palivového článku.

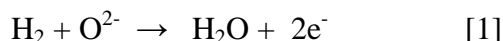
7.9 Palivové články s tuhým oxidem



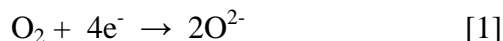
Obr. 7.9 - Schéma funkce SOFC [32]

Tento typ článků je označován zkratkou SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). Elektrolytem je vrstva tuhého oxidu zirkoničitého ZrO₂ stabilizovaného oxidem ytřítým Y₂O₃. Články pracují za velmi vysokých teplot, 650–1000 °C [32]. Elektrolyt disponuje poměrně nízkou vodivostí aniontů kyslíku O²⁻, což se kompenzuje malou tloušťkou vrstvy elektrolytu (<50 μm [2]). Obě elektrody jsou vysoce porézní, anoda bývá vyrobena z niklu a katoda z LaMnO₃.

Vznik elektřiny v SOFC článku je znázorněn na obrázku 7.9 a můžeme ho popsat následovně. Na anodu prostupuje z elektrolytu aniont kyslíku O²⁻, který reaguje s vodíkem za vzniku vody a současného uvolnění elektronů:



Elektrony procházejí vnějším obvodem a následně reagují na katodě s kyslíkem za vzniku aniontu kyslíku:



Vzniklé anionty procházejí elektrolytem k anodě, kde se opět účastní reakcí, a cyklus se opakuje.

Na anodě může kromě vodíku reagovat rovněž CO (za vzniku CO₂ a uvolnění elektronů) nebo CH₄ (za vzniku H₂O, CO₂ a uvolnění elektronů). Články tak nejsou příliš náročné na čistotu vodíku. Výhodou je opět absence platiny. Účinnost tohoto článku je poměrně nízká, 35–43 % [32]. Lze ji však opět zvýšit využitím „odpadního“ tepla k výrobě elektřiny. Z nevýhod bývá kromě koroze za vysoké teploty a pomalého startu zmiňována také křehkost elektrolytu.

Tab. 7.2 - Porovnání jednotlivých typů palivových článků [32]

Typ článku	Běžný elektrolyt	Pracovní teplota	El. účinnost	Výkon
-	-	°C	%	kW
AFC	KOH (30–80 % hm.)	90–100	60	10–100
PEMFC	Iontoměničový polymer	50–100	53–58	1–250
PAFC	H ₃ PO ₄ (100 % hm.)	150–200	32–38	50–1000
MCFC	Li ₂ O ₃ + K ₂ CO ₃ (62 + 38 % hm.)	600–700	45–47	1–1000
SOFC	ZrO ₂	650–1000	35–43	5–3000

7.10 Porovnání vodíku s konvenčními palivy

Nespornou výhodou použití vodíku v palivových článcích jsou nízké, takřka nulové emise. Při provozu vzniká prakticky jediná sloučenina, jediný „polutant“, a tím je voda. Rovněž účinnost, s jakou je využitý energetický obsah paliva, hovoří ve prospěch palivových článků ve srovnání se spalovacími motory.

Komplexnější přehled o výhodnosti či nevýhodnosti použití vodíku ve srovnání s konvenčními palivy získáme, vezmeme-li do úvahy celý životní cyklus paliv, tzn. energetické nároky a účinnost, s jakou je palivo těženo, vyráběno, dopravováno a následně využito k pohonu vozidla. O účinnosti všech procesů, které předcházejí natankování paliva do nádrže, se mluví jako o WtT (Well to Tank) [34] účinnosti. Účinnost, se kterou je palivo využito ve vozidle, se označuje jako TtW (Tank to Wheel) [34]. Celková účinnost paliva je pak označována jako WtW (Well to Wheel) [34]. Porovnání všech těchto aspektů uvádí tabulka 7.3.

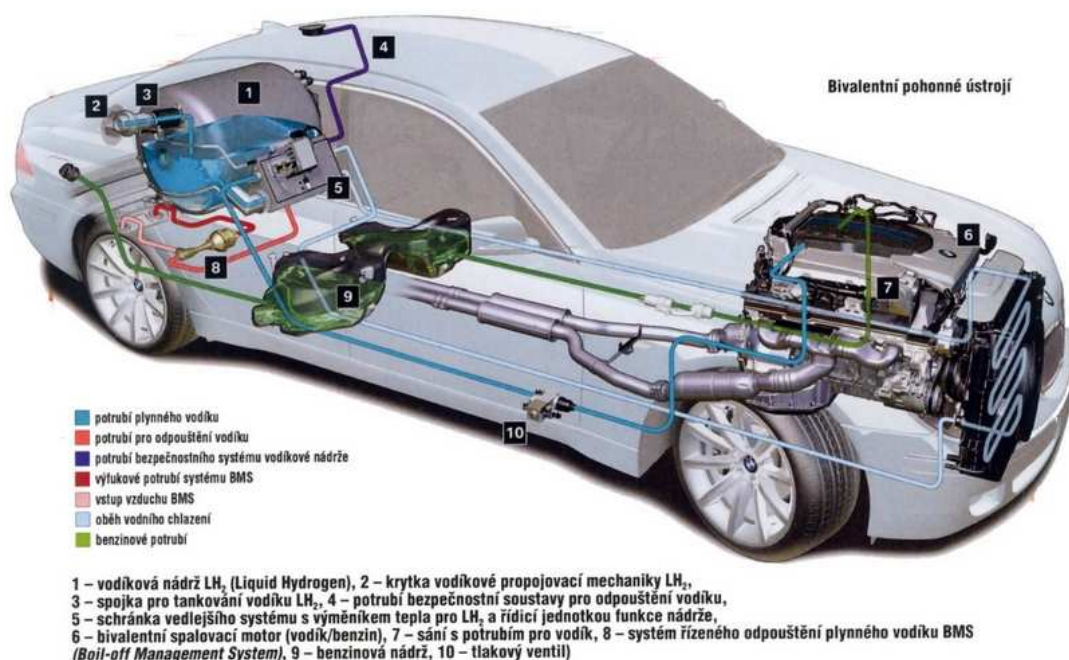
Tab. 7.3 – Porovnání vodíku a fosilních paliv z hlediska účinnosti v dopravě [34]

Palivo	Způsob výroby	Koncept	Účinnost procesu [%]												
			Těžba a výroba	Logistika	Komprese	WtT	Přeměna energie	Měnič nebo převodovka	Motor	TtW	WtW				
Vodík	Elektrolýza	Palivové články	25 – 30	95	70	17 – 20	40 – 50	90	92	33 – 41	6 – 8				
	Parní reformování zp		72			43					14 – 18				
	Termochemická elektrolýza		55 – 60			30 – 33					10 – 14				
	Elektrolýza	Spalovací motor	25 – 30			17 – 20	-			-	-	-	-	3 – 5	
	Parní reformování zp		72			43								20 – 25	9 – 11
	Termochemická elektrolýza		55 – 60			30 – 33								6 – 8	
Fosilní paliva	-	Spalovací motor	88	98	-	84	-	-	22 – 28	20 – 25	18 – 21				

Jak je patrné z tabulky, využití energie (TtW) vodíku v palivových článkách je výhodnější než přímé spalování vodíku či dokonce spalování fosilních paliv. Současné technologie výroby vodíku jsou však z hlediska energetické účinnosti (WtT) značně pozadu za účinností výroby fosilních paliv. Proto je celková energetická účinnost (WtW) při použití palivových článků nižší než účinnost při použití konvenčních paliv.

Zefektivnění výroby vodíku je klíčové pro celkovou výhodnost použití palivových článků v dopravě. Novým energeticky nenáročným technologiím výroby je právě věnována velká pozornost.

Pro úplnost kapitoly o vodíku zbývá uvést ještě konkrétní automobil, který využívá vodík jako palivo resp. jako nosič energie. Na obrázku 7.10 je uveden příklad vozidla BMW, které je vybaveno spalovacím motorem s možností spalování vodíku. Na obrázku 7.11 je příklad vozidla Honda, které využívá k pohonu palivové články.



Obr. 7.10 - Vnitřní uspořádání BMW Hydrogen 7 [29]



Obr. 7.11 - Automobil Honda, pohled na umístění svazku palivových článků (PEM) a zásobníky na stlačený vodík [2]

8 Souhrnné porovnání paliv z hlediska výhřevnosti

Vlastnosti jednotlivých paliv byly zmíněny v příslušných kapitolách. Nyní můžeme shrnout a porovnat ty vlastnosti, které mají zásadní vliv na účinnost tepelných oběhů. Porovnání je uvedené v tabulce 8.1.

Tab. 8.1 – Srovnání vybraných vlastností alternativních a konvenčních paliv

	Jednotky	Bionafta (100% ME8O)	Etanol	Metanol	LPG (P:B = 60: 40)	Zemní plyn	Vodík	Benzin	Motorová nafta
Výhřevnost	MJ.kg ⁻¹	37,3	26,4	19,8	46,06	49,12	120,05	41,3	42,7
Hustota	kg.m ⁻³	880	800	790	540	0,694	0,0838	750	840
Výhřevnost	MJ.m ⁻³	32 824	21 120	15 642	24 872	34,08	10,06	30 975	35 868
OČ VM/MM	-	-	109/92	110/92	105/95	130	-	96/86	-
Cetanové č.	-	54	11	5	-	-	-	8	51

Nyní se pokusme pomocí údajů v tabulce porovnat výhřevnosti paliv. Pro lepší představu jsou v tabulce dopočítány i výhřevnosti kapalných paliv vztažené na m³. Podle tabulky disponují nejvyšší výhřevností vztaženou na jednotku hmotnosti plynná paliva - vodík a zemní plyn. Vzhledem k nízké hustotě obou plynů (zejména vodíku), je nutné jejich stlačení nebo zkapalnění k dosažení dostatečného energetického obsahu v jednotce objemu. Měrná výhřevnost LPG je vyšší než výhřevnost benzínu, což je ale kompenzováno jeho nižší hustotou. Tak je ve výsledku objemová výhřevnost LPG nižší než benzínu. Alkoholy mají nejen nižší měrnou výhřevnost než benzin, ale i vyšší hustotu a tím pádem musí mít i nižší objemovou výhřevnost. Z kapalných alternativních paliv má nejvyšší objemovou výhřevnost bionafta.

Závěr – alternativní paliva a budoucnost

Důležitou otázkou je, jakým způsobem se bude vyvíjet zastoupení jednotlivých paliv v dopravě. Postupné zvětšování podílů alternativních paliv tak, jak je naplánovala EU, uvádí tabulka 9.1.

Tab. 9.1 Zvětšování podílu alternativních paliv v zemích EU do roku 2020 [2]

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 automobilového benzínu a motorové nafty spotřebovaných pro dopravní účely

Skutečný vývoj ale záleží na mnoha aspektech. Vedle vhodných fyzikálně-chemických vlastností by mělo alternativní palivo splňovat celou řadu požadavků. Surovina, ze které se palivo získává, musí být dostupná, pokud možno obnovitelná a ne příliš nákladná. Samotná výroba paliva nesmí být příliš technologicky a energeticky náročná. Získané palivo musí být cenově konkurenceschopné a ekologicky co nejméně závadné. Co se tepelných oběhů týká, palivo by mělo mít dostatečnou výhřevnost. Dalším kritériem je použitelnost paliva v již běžně rozšířených automobilech se zážehovým či vznětovým motorem, a to s minimem případných nutných konstrukčních úprav. Pokud použití paliva

vyžaduje speciální konstrukci celého pohonného systému, je žádoucí, aby takto vybavený automobil byl cenově dostupný a aby existoval dostatečný výběr takto upravených vozidel. Zavedení zcela nového paliva dále vyžaduje vybudování infrastruktury pro distribuci – palivo musí být v dostatečné míře dostupné. Palivo by dále mělo být dobře skladovatelné, odolné vůči degradaci a manipulace s ním co nejbezpečnější.

Co se biopaliv týká, lze očekávat pouze omezené rozšiřování a to především v blízké budoucnosti v rámci směsných paliv. Vyšší procentuelní zastoupení biopaliv by si totiž žádalo využití již značné části orné půdy. Navíc s jejich rozšiřováním se objevují nové problémy. Při shromažďování údajů o biopalivech jsem narazil na značné množství článků, které shrnovali jejich negativa a značně brojili proti jejich užívání. Nejsilnějším zmiňovaným argumentem byl fakt, že ačkoli v chudých zemích umírají lidé hladem, ve vyspělých zemích je využívána orná půda pro výrobu pohonných látek. Dále byl zmiňován např. negativní dopad na cenu potravin, v důsledku toho, že zemědělci mají větší motivaci pěstovat rostliny určené k výrobě biopaliv než rostliny určené k výrobě potravin. I z těchto důvodů je pravděpodobné, že bude pozornost věnována jiným výhodnějším palivům.

LPG je v současnosti poměrně rozšířeným palivem. Do budoucna s ním však nelze příliš počítat, neboť hlavní surovinou jeho výroby je ropa. Jakmile jí bude nedostatek, lze očekávat i konec užívání LPG.

Zemní plyn je považován za palivo výhodné po mnoha stránkách. Jeho zdroje jsou sice neobnovitelné, ale naprosto dostatečné na dlouhou dobu, během které je možné vytvořit podmínky pro rozšíření jiného obnovitelného paliva budoucnosti, za které je dnes považován vodík. Navíc již existuje infrastruktura plynovodů. Zbývá pouze vybudovat dostatečný počet plnicích stanic a vytvořit dostatečnou nabídku vozů. Lze očekávat, že nejdříve dojde k užívání zemního plynu v městské autobusové dopravě a teprve druhotně s rostoucím počtem plnicích stanic k jeho rozšíření mezi osobními automobily.

Vodík se jako palivo pro spalovací motory nezdá příliš perspektivní. Má velmi nízkou výhřevnost. To lze mírně kompenzovat stlačením nebo zkapalněním. Zkapalnění je nevýhodné kvůli příliš nízké teplotě varu, což vede k odparu vodíku a jeho odfuku z nádrže. Jinou výhodnější variantou se zdá být využití vodíku jako nosiče energie, kdy v palivových článcích vzniká elektrická energie. Tuto koncepci pohonu lze považovat za nejperspektivnější. Zbývá však ještě vyřešit některé otázky jako je např. co možná nejméně energeticky a ekologicky náročná technologie výroby vodíku.

Seznam použitých zdrojů

- [1] VLK, F. *Alternativní pohony motorových vozidel*. 1. vydání. Brno: Prof. Ing. František Vlk, DrSc., nakladatelství a vydavatelství, 2004. 234s. ISBN 80-239-1602-5.
- [2] ŠEBOR G.; POSPÍŠIL M.; ŽÁKOVEC J. *Technicko – ekonomická analýza vhodných alternativních paliv v dopravě* [online]. 6/2006, [citováno 2008-2-15]. Dostupné z WWW: <http://www.mdcr.cz/NR/rdonlyres/F2EF24EF-5E59-42C7-B6C7-A5508CE8F820/0/Technickoekonomicka_analyza_vhodnych_alternativnich_paliv_v_dopravecas_t_1.pdf>
- [3] PAVELEK M. a kolektiv. *Termomechanika*. 3. vydání. Brno: Akademické nakladatelství CERM, s.r.o., 2003. 284s. ISBN 80-214-2409-5
- [4] *Bionafta* [online]. 2008 [citováno 2008-2-15]. Dostupné z WWW: <max.af.czu.cz/~miki/biodiesel.htm>
- [5] *Biodiesel* [online]. 2008 [citováno 2008-2-15]. Dostupné z WWW: <<http://www.biodiesel.cz>>
- [6] KOCIÁN P. *Brukev řepka olejka* [online]. 2007 [citováno 2008-2-15]. Dostupné z WWW: <<http://www.kvetenacr.cz/detail.asp?IDdetail=172>>
- [7] *Brukev řepka olejka* [online]. 2008 [citováno 2008-2-15]. Dostupné z WWW: <<http://botanika.wendys.cz/kytky/K741.php>>
- [8] HOLAS J. *Současný stav výroby a užití bionafty v České republice* [online]. 1996 [citováno 2008-2-15]. Dostupné z WWW: <max.af.czu.cz/~miki/biodiesel.htm>
- [9] MARTINEC J. *Na skok do budoucnosti* [online]. 11/2007 [citováno 2008-2-15]. Dostupné z WWW: <<http://www.autopress.cz/archiv-clanku/na-skok-do-budoucnosti>>
- [10] *Cetanové číslo* [online]. 22. 12. 2007 [citováno 2008-4-15]. Dostupné z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Cetanov%C3%A9_%C4%8D%C3%ADslo>
- [11] *Oktanové číslo* [online]. 10. 4. 2008 [citováno 2008-4-15]. Dostupné z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Oktanov%C3%A9_%C4%8D%C3%ADslo>
- [12] *Informace o LPG – proč auto na plyn?* [online]. 2006 [citováno 2008-2-15]. Dostupné z WWW: <<http://auto-plyn-lpg.cz/sekce/informace-o-lpg>>
- [13] PROKEŠ O.; ČAPLA L. *Zkapalněné uhlovodíkové plyny* [online]. 12. 8. 2006 [citováno 2008-3-15]. Dostupné z WWW: <http://www.calpg.cz/vismo/dokumenty2.asp?id_org=600161&id=1002&p1=1002>
- [14] *Zpráva o síti čerpacích stanic pohonných hmot za 1. pololetí 2007* [online]. 15. 11. 2007 [citováno 2008-3-15]. Dostupné z WWW: <<http://www.mpo.cz/dokument36704.html>>
- [15] *Mapa LPG* [online]. 2008 [citováno 2008-3-15]. Dostupné z WWW: <<http://lpg.cernosice.cz/index.php?page=okresy.php>>

- [16] *Informace ze světa LPG* [online]. 2008 [citováno 2008-3-15]. Dostupné z WWW: <<http://www.lpg.cz/main/>>
- [17] GRABIANOWSKI E. *How Liquefied Petroleum Gas Works* [online]. 2008 [citováno 2008-3-15]. Dostupné z WWW: <<http://auto.howstuffworks.com/lpg.htm>>
- [18] KUNTEOVÁ E. *Bioetanol* [online]. 4/1998 [citováno 2008-3-22]. Dostupné z WWW: <http://stary.biom.cz/sborniky/sb98PrPetr/sb98PrPetr_kunt.html>
- [19] KÁRA, J. *Využití bioalkoholu*. [online]. 18. 12. 2001 [citováno 2008-05-14]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/index.shtml?x=60268>>. ISSN: 1801-2655.
- [20] *Bioethanol* [online]. 28. 4. 2008 [citováno 2008-4-30]. Dostupné z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Bioethanol>>
- [21] *Nejžádanější alternativním palivem je etanol* [online]. 14. 12. 2007 [citováno 2008-3-22]. Dostupné z WWW: <<http://www.stavime-bydlime.cz/article.php?ID=22845>>
- [22] BERANOVSKÝ J.; KAŠPAROVÁ M.; MACHOLDA F.; SRDEČNÝ K.; TRUXA J. *Energie biomasy* [online]. 2007 [citováno 2008-3-24]. Dostupné z WWW: <<http://www.energetika.cz/index.php?id=171>>
- [23] LAURIN J. *Uplatnění motorových paliv v dopravě v ČR* [online]. 6. 9. 2006 [citováno 2008-3-24]. Dostupné z WWW: <http://www.enviweb.cz/?env=_archiv_gacgd&search=EE%D8O>
- [24] *Bioplyn* [online]. 8. 4. 2008 [citováno 2008-4-12]. Dostupné z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Bioplyn>>
- [25] *Zemní plyn v dopravě* [online]. 2008 [citováno 2008-4-12]. Dostupné z WWW: <http://www.cng.cz/cs/zemni_plyn/>
- [26] *Energie biomasy* [online]. 2007 [citováno 2008-4-12]. Dostupné z WWW: <<http://www.ekowatt.cz/index.php?id=121>>
- [27] *Zemní plyn* [online]. 2008 [citováno 2008-4-12]. Dostupné z WWW: <http://www.rwe.cz/cs/zemni_plyn/>
- [28] *Co je zemní plyn* [online]. 2007 [citováno 2008-4-12]. Dostupné z WWW: <<http://www.zemniplyn.cz/plyn/>>
- [29] ŠTĚTINA J. *Alternativní pohony motorových vozidel* [prezentace]
- [30] HOLAS P. *Na stlačený zemní plyn u nás jezdí téměř tisícovka vozidel* [online]. 22. 2. 2008 [citováno 2008-4-12]. Dostupné z WWW: <<http://ekonomika.ihned.cz/c1-23025700-na-stlaceny-zemni-plyn-u-nas-jezdi-temer-tisicovka-vozidel>>
- [31] *LNG (Liquefied Natural Gas)* [online]. 4. 10. 2007 [citováno 2008-4-22]. Dostupné z WWW: <<http://www.autolexicon.net/cz/article/lng-liquefied-natural-gas>>

- [32] *Types of Fuel Cells* [online]. 3. 8. 2007 [citováno 2008-4-29]. Dostupné z WWW: <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcells/fc_types.html>
- [33] *Types of fuel cells* [online]. 30. 10. 2007 [citováno 2008-4-29]. Dostupné z WWW: <http://www.risoe.dk/Risoe_dk/Home/About_risoe/research_departments/ABF/Fuel_cells/types.aspx>
- [34] DLOUHÝ P.; JANÍK L. *Účinnost, Účinnost II* [online]. 20. 7. 2007 [citováno 2008-4-29]. Dostupné z WWW: <<http://www.hytep.cz/?loc=article&id=11>>
- [35] *Vodík* [online]. 13. 4. 2008 [citováno 2008-4-29]. Dostupné z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Vod%C3%ADk>>
- [36] JANÍK L.; DLOUHÝ P. *Jak se vyrábí palivo budoucnosti. Vodík pro auta i elektroniku* [online]. 28. 1. 2008 [citováno 2008-4-29]. Dostupné z WWW: <http://technet.idnes.cz/jak-se-vyrabi-palivo-budoucnosti-vodik-pro-auta-i-elektroniku-p6d-/tec_technika.asp?c=A080127_234744_tec_technika_vse>
- [37] *Fuel Cells* [online]. 2007 [citováno 2008-4-29]. Dostupné z WWW: <<http://www.rise.org.au/info/Tech/fuelcells/>>
- [38] *Fuel cells and hydrogen – energy for the future* [online]. 2006 [citováno 2008-4-29]. Dostupné z WWW: <<http://www.fuelcell.no/>>
- [39] PILLAY P. *Fuel cells* [online]. 2008 [citováno 2008-4-29]. Dostupné z WWW: <<http://people.clarkson.edu/~pillayp/fuel-cells.html>>
- [40] SINGH J. *America is addicted to natural gas* [online]. 4. 6. 2006 [citováno 2008-4-29]. Dostupné z WWW: <<http://blog.foreignpolicy.com/node/268>>

Seznam použitých zkratk a symbolů

Zkratka/symbol	Jednotka	Význam/veličina
CČ	[-]	cetanové číslo
OČ	[-]	oktanové číslo
OČMM	[-]	oktanové číslo stanovené motorovou metodou
OČVM	[-]	oktanové číslo stanovené výzkumnou metodou
T _C	[K]	teplota studeného zásobníku
T _H	[K]	teplota horkého zásobníku
ΔG	[J.mol ⁻¹]	změna Gibbsovy energie
ΔI	[J.mol ⁻¹]	změna entalpie
η _{FC}	[-]	účinnost palivového článku
η _{tc}	[-]	termická účinnost Carnotova cyklu
AFC		Alkaline Fuel Cell, alkalické palivové články
CBM		Coal Bed Methan, metan obsažený v uhelných slojích
CNG		Compressed Natural Gas, stlačený zemní plyn
DME		DiMetylEter
ETBE		Etyl-Terc-ButylEter
FAME		Fat Acid Methylester, metylestery mastných kyselin
LNG		Liquefied Natural Gas, zkapalněný zemní plyn
LPG		Liquefied Petroleum Gas, zkapalněný ropný plyn
MCFC		Molten Carbone Fuel Cell, palivové články s roztaveným karbonátovým elektrolytem
MEŘO		MetylEster Řepky Olejné
MTBE		Metyl-Terc-ButylEter
PAFC		Phosphoric Acid Fuel Cell, palivové články s kyselinou Fosforečnou
PB		Propan-Butan
PEMFC		Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell, palivové články s polymerním elektrolytem
PTFE		PolyTetraFluorEtylen
SOFC		Solid Oxide Fuel Cell, palivové články s tuhým oxidem
TtW		Tank to Wheel, z nádrže ke kolům
WtT		Well to Tank, od zdroje k nádrži
WtW		Well To Wheel, od zdroje ke kolům
ZP		zemní plyn