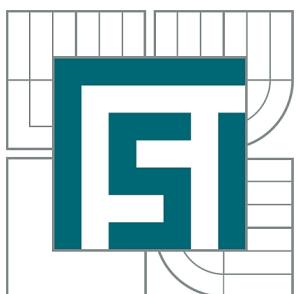




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ENERGETICKÝ ÚSTAV

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
ENERGY INSTITUTE

VODÍK: ZÁSOBÁRNA ENERGIE PRO BUDOUCNOST

HYDROGEN: ENERGY STORAGE FOR THE FUTURE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

RADIM STUDÝNKA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. JIŘÍ MARTINEC, Ph.D.

BRNO 2012

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Energetický ústav

Akademický rok: 2011/12

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Radim Studýnka

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

obor: **Energetika, procesy a ekologie (3904R030)**

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:

Vodík: zásobárna energie pro budoucnost

v anglickém jazyce:

Hydrogen: energy storage for the future

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Požadavky dnešní společnosti na dostatečné zdroje elektrické energie neustále vzrůstají. Využívání fosilních paliv je limitované vyčerpatelnými zdroji a s perspektivou budoucí energetické poptávky je nutné zajistit vhodnou alternativu. K plnému využití vyrobené elektrické energie z jaderných elektráren chybí nezbytný článek sloužící k jejímu optimálnímu uskladnění. Vodík jako produkt štěpení vody může zprostředkovat uložení nadbytečné elektrické energie nebo v případě rozvinuté sítě čerpacích stanic sloužit jako pohonná hmota namísto současně používaných fosilních zdrojů.

Cíle bakalářské práce:

Charakteristika současného stavu využívaných energetických zdrojů.

Popis postavení vodíku v možném budoucím schématu energetických zdrojů.

Výčet energetických zdrojů k výrobě vodíku.

Charakteristika způsobů ukládání vodíku.

Popis důležitých aspektů k širšímu využívání vodíku jako pohonné hmoty.

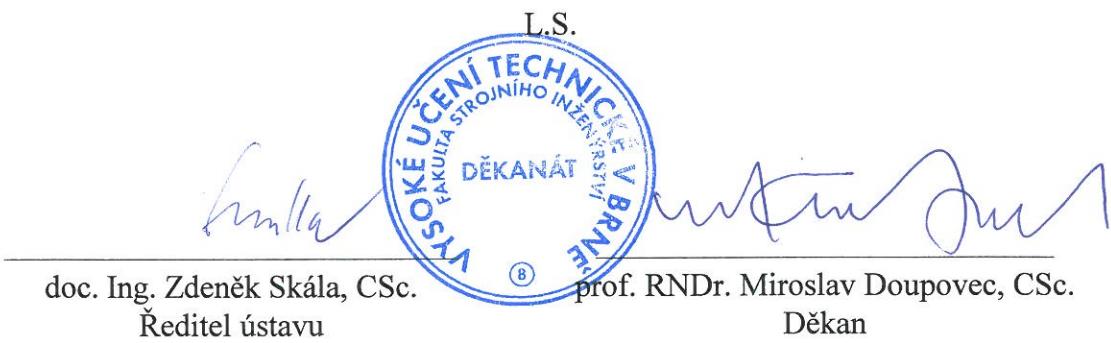
Seznam odborné literatury:

<http://www.sciencedirect.com>
Internet

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Jiří Martinec, Ph.D.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2011/12.

V Brně, dne 22.11.2010



Abstrakt

Cílem této bakalářské práce bylo charakterizovat vodík jako zásobárnu energie, charakterizovat způsoby jeho ukládání, popsat jeho postavení v možném budoucím schématu energetických zdrojů a vyjmenovat energetické zdroje, které lze použít k jeho výrobě. Dalším cílem byla charakteristika současného stavu využívaných energetických zdrojů.

V úvodní části je popsán současný stav energetických zdrojů. Následuje charakteristika vodíku spolu s popisem jeho možného postavení v budoucnosti. Dále jsou popsány výroba, skladování a využití vodíku.

V blízké budoucnosti se dá očekávat, že zpočátku bude vodík vyráběn z fosilních paliv, zejména díky jejich současné dostupnosti, která by později mohla být nahrazena alternativními zdroji. Jedním z těchto zdrojů by mohla být jaderná energie.

U mobilních aplikací je nyní skladování v kapalném a plynném stavu nejrozšířenější metodou, a to především díky poměrně dobře prostudované technologii. Hydrydy kovů a porézní materiály by se také mohly stát častým skladovacím médiem vodíku v případě zvládnutí jejich technologií.

Vodík lze u stacionárních aplikací využít pro kogenerační jednotky, které vyrábí elektřinu a teplo. Lze jej také využít u mobilních aplikací pro pohon dopravních prostředků, které využívají vodíkové motory nebo palivové články.

Abstract

The aim of this work was to characterize the hydrogen as energy reservoir, to characterize the ways of its storage, to describe its position in possible future scheme of energy sources and to name energy sources, which can be used to produce it. Another objective was the characterization of the current state of the used energy sources.

In the opening part is described the current state of energy sources, the characterisation of the hydrogen follows together with description of its possible future status. In the next parts are described production, storage and use of hydrogen.

In the near future can be expected, that the hydrogen will be produced from fossil fuels at the beginning, especially due to their availability, and they could be replaced after some time by alternative sources of energy. One of these sources could be nuclear power.

Storage of hydrogen in the liquid and gaseous state is currently the most widely method especially due to relatively well known technology. Metal hydrides and porous materials could become common storage medium of the hydrogen in the case of mastering their technology.

The hydrogen can be used in stationary applications for cogeneration units, which produce heat and electricity. It can be also used in mobile applications for drive vehicles, which use hydrogen engines or hydrogen fuel cells.

Klíčová slova

Vodík, Energetický zdroj, Energie

Keywords

Hydrogen, Energy source, Energy

STUDÝNKA, R. Vodík: zásobárna energie pro budoucnost. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 47 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jiří Martinec, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval sám bez cizí pomoci. Vycházel jsem přitom ze svých znalostí, odborných konzultací a doporučené literatury, uvedené v seznamu.

V Brně dne 23. května 2012

.....

podpis studenta

Poděkování

Děkuji Ing. Jiřímu Martincovi, Ph.D. za cenné rady a připomínky.

Obsah

1 Energetické zdroje současnosti.....	10
1.1 Ropa	10
1.2 Uhlí	10
1.3 Zemní plyn	11
1.4 Jaderná energie	11
1.5 Obnovitelné zdroje energie	11
2 Vodík jako energetický zdroj budoucnosti.....	12
2.1 Charakteristika vodíku.....	12
2.2 Historie vodíku	12
2.3 Vlastnosti vodíku	12
2.4 Postavení vodíku v budoucnosti	13
2.5 Přeprava vodíku	16
2.6 Bezpečnost	16
3 Výroba vodíku	17
3.1 Výroba z alternativních zdrojů	17
3.2 Výroba z fosilních paliv.....	22
3.3 Ekonomika výroby vodíku.....	23
4 Skladování vodíku	25
4.1. Skladování v plynném skupenství	26
4.2 Skladování v kapalném skupenství.....	28
4.3 Skladování v hydridech kovů	29
4.4 Skladování v porézních materiálech	30
5 Využití vodíku	32
5.1. Palivové články (FC)	32
5.2 Vodíkové spalovací motory (HICE)	34

Úvod

Tato bakalářská práce se zabývá problematikou vodíku jako možného zdroje energie pro budoucí široké využití. V současnosti se nejvíce využívají fosilní paliva jako je ropa, uhlí a zemní plyn, a to v oblasti výroby tepla a elektřiny, a také pro dopravu. Jejich spalování vede předně ke vzniku emisí oxidu uhličitého, který je součástí skleníkových plynů. Z tohoto důvodu se hledají alternativní zdroje, které by také mohly pomoci snížit produkci nežádoucích emisí při udržení současné úrovně ekonomiky.

V současnosti roste poptávka veřejnosti po ekologicky čisté energii a neustále vznášejí požadavky společnosti na dostatečné energetické zdroje. Například využívání fosilních paliv je limitováno vyčerpatebnými zdroji a pro perspektivu budoucí energetické poftávky je nutné zajistit vhodnou alternativu. Naopak k plnému využití vyrobené elektrické energie z jaderných elektráren chybí nezbytný článek sloužící k jejímu optimálnímu uskladnění.

Vodík, jako produkt štěpení vody, může zprostředkovat uložení nadbytečné elektrické energie nebo v případě rozvinuté sítě čerpacích stanic sloužit jako pohonná hmota namísto současně používaných fosilních zdrojů.

Vodík alternativní zdroj představuje především díky jeho chemicko-fyzikálním vlastnostem. Vodík je však sekundární zdroj energie, který se vyskytuje především vázaný ve sloučeninách, a proto jej musíme vyrábět. Vodík lze vyrábět z fosilních paliv a alternativních zdrojů. Pro jeho výrobu z fosilních paliv lze využít parní reforming, parciální oxidaci a zplyňování uhlí. Pro výrobu z možných alternativních zdrojů, kterými jsou např. větrná, sluneční, jaderná energie a biomasa, lze využít např. elektrolýzu, termochemický, foto-elektrochemický a biologický proces.

Vodík z výrobního zařízení je potřeba speciálně skladovat a dodávat na místo spotřeby. Existuje několik metod umožňujících jeho skladování, kterými jsou ukládání v kapalném a plynném skupenství, v hydridech kovů a v porézních strukturách. K jeho dopravě lze využít plynovody, cisterny nebo lodní tankery.

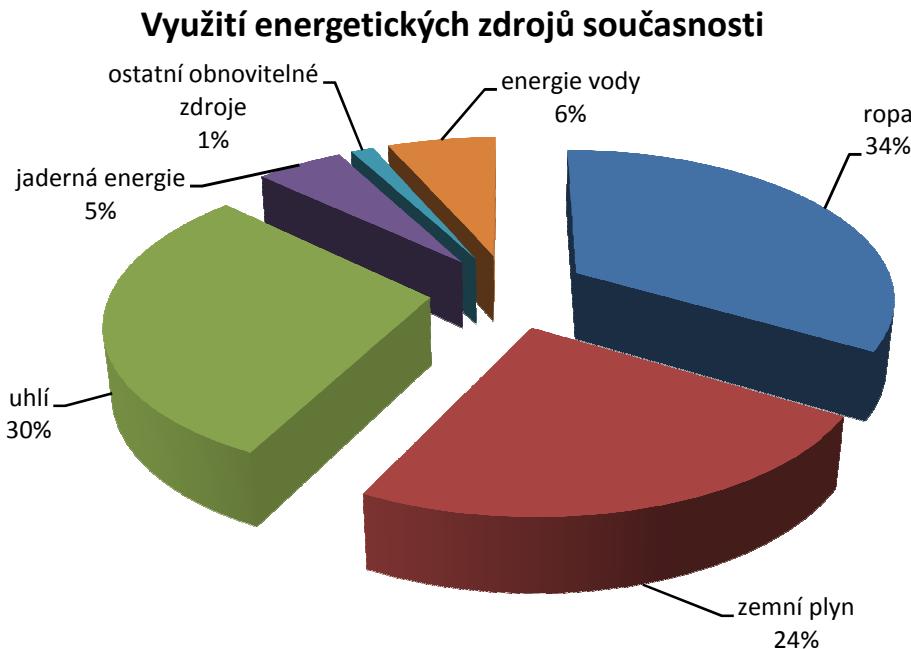
Vodík nalézá další využití u palivových článků, které využívají energii obsaženou ve vodíku, a také u spalovacích motorů.

Vodík je tématem diskuze nejen v oblasti průmyslu. Stal se „vzorem změny“ ekonomiky a společenského chování. Především pokrok vodíku je regionální, protože závisí na infrastruktuře a palivových zdrojích. Hlavní složkou vodíkové ekonomiky je vodík využívaný v dopravě.

V současnosti se již začínají objevovat nové podniky, vznikají nové vodíkové čerpací stanice a vodík začíná sloužit vozidlům s vodíkovým palivovým pohonem [1].

1 Energetické zdroje současnosti

V současnosti nejrozšířenějšími energetickými zdroji jsou fosilní paliva, kterými jsou ropa, uhlí a zemní plyn. Aktuální zásoby fosilních paliv jsou uvedeny v příloze 1. Menší část tvoří jaderná energie spolu s obnovitelnými zdroji energie. Mezi ně se řadí voda, vítr, slunce, biomasa, geotermální energie, energie přílivu nebo vlnobití, skládkový plyn, bioplyn, energie vzduchu a půdy. Spotřeba všech zdrojů roste úměrně se zvyšující se populací. Současné celosvětové využití energetických zdrojů je znázorněno v následujícím grafu (viz Obr. 1).



Obrázek 1: Současné celosvětové využití energetických zdrojů [2]

1.1 Ropa

Jedná se o nejvíce využívaný energetický zdroj současnosti. Největší prokázané zásoby jsou v Saudské Arábii, kde se nachází 36,3 miliard tun ropy. Druhé největší zásoby 30,4 miliard tun ropy se nachází ve Venezuele. Prokázané celosvětové zásoby tvoří 188,8 miliard tun ropy. Světová spotřeba se v roce 2010 pohybovala okolo 4028,1 milionů tun a od roku 2009 se zvýšila o 3,1 %. Průměrná cena ropy za barrel v roce 2010 byla 79,50 \$ [2].

1.2 Uhlí

Největší zásoby uhlí jsou v USA, kde se nachází 237 295 milionů tun prokázaných zásob uhlí. Další velké zásoby má také Rusko, kde se jedná o 157 010 milionů tun, a Čína, kde se nachází 114 500 milionů tun uhlí. Ze států EU má největší zásoby Německo, kde se nachází 40 699 milionů tun. Prokázané světové zásoby uhlí činí 860 938 milionů tun. Spotřeba uhlí v roce 2010 činila 41 354 TW/h a oproti předešlému roku vzrostla o 7,6 % [2].

1.3 Zemní plyn

Zemní plyn se vyskytuje v oblastech s velkými zásobami uhlí a ropy. Podle statistického přehledu BP z června roku 2011 má nejvíce zásob zemního plynu Rusko s 44,8 biliony m³ zemního plynu. Další velké rezervy má především Írán s 29,6 biliony m³ a Katar s 25,3 biliony m³ zemního plynu. USA mají zásoby 7,7 bilionů m³. Největší zásoby zemního plynu z EU má Nizozemsko s 1,2 bilionem m³. Prokázané světové zásoby zemního plynu činí 187,1 bilionů m³. Spotřeba zemního plynu na konci roku 2010 činila 3 169 miliard m³ a oproti předchozímu roku vzrostla o 7,4 % [2].

1.4 Jaderná energie

Uran je poměrně běžně zastoupený prvek v zemské kůře. Je složkou většiny hornin a dokonce i moře. Jeho největší zásoby má Austrálie, kde se nachází 1 673 000 tun uranu. Jedná se především o uran za přijatelnou cenu, která nepřesahuje 80 \$ za kilogram. Známé světové zásoby uranu tvoří 5 404 000 tun a jeho roční spotřeba se pohybuje okolo 68 000 tun při průměrná ceně okolo 130 \$ za kilogram. Světové zásoby se každým rokem zvyšují díky hledání nových nalezišť. Náklady na tuto činnost v roce 2008 představovaly 1,6 miliardy \$ [3].

1.5 Obnovitelné zdroje energie

Spotřeba všech obnovitelných zdrojů energie v roce 2010 činila 10 865 TW/h, z toho 9 020 TW/h připadá na vodní energii. Zbylých 1845 TW/h připadá především na větrnou energii, sluneční energii, geotermální energii a biomasu [2].

Zdroje větrné energie jsou poměrně velké a jsou dobře distribuované. Hlavním faktorem limitujícím vývoj větrné energie je její dostupnost v globálním měřítku. Ze zprávy WWEA (World Wind Energy Association) z roku 2010 vyplývá, že největší instalovaný výkon má Čína s instalovanou kapacitou 44 733 MW, následovaná USA s instalovanou kapacitou 40 180 MW. Ze zemí EU mají největší instalovanou kapacitu Německo s 27 215 MW a Španělsko s 20 676 MW. Celosvětová kapacita činí 199 523 MW [4 – 6].

Na Zemi ročně dopadá sluneční záření, které představuje $5,457 \times 10^{18}$ MJ. Státem, který nejvíce využívá sluneční energie pomocí fotovoltaických elektráren je Německo, kde je instalována kapacita 17 320 MW. Další velké instalované fotovoltaické kapacity jsou ve Španělsku (3892 MW) a Japonsku (3 617 MW). V roce 2010 mělo celkem 7 států světa instalovanou fotovoltaickou kapacitu větší než 1 GW. Mezi ně patřila i Česká republika s 1953 MW. Celosvětová instalovaná kapacita činí 39 777,8 MW [6 – 8].

Geotermální energie představuje oproti sluneční a větrné energii stabilní zdroj energie. Jedním z jeho důležitých vlastností vysoký faktor zatížení, což znamená, že každý MW geotermální kapacity produkuje podstatně více elektřiny v průběhu roku, než MW větrné nebo solární kapacity. Celosvětová instalovaná kapacita této energie činí 10 906 MW [6, 9].

Celá řada zdrojů biomasy může být převedena na energii. Tyto zdroje se dají rozdělit do čtyř kategorií, a to na energetické plodiny, zemědělské odpady, lesnické odpady a na průmyslový a komunální odpad. Ze 150 miliard tun rostlinné biomasy lze například získat $1,08 \times 10^{10}$ GJ energie [10].

2 Vodík jako energetický zdroj budoucnosti

2.1 Charakteristika vodíku

Vodík má unikátní vlastnosti, které ho předurčují k širokému průmyslovému využití, ale zároveň kvůli nim vzniká spousta problémů. Jedná se o nejrozšířenější prvek ve vesmíru, který představuje 89 % všech atomů. V naší sluneční soustavě tvoří asi 75 % hmoty a jsou jím tvořeny především Slunce a velké plynné planety Jupiter, Saturn, Uran a Neptun. Na Zemi představuje vodík 15,4% atomů a je tak třetím nejrozšířenějším prvkem. Vodík představuje 0,88 % hmotnosti Země a jeho obsah v povrchových horninách je pouze 0,15 %. Volný se běžně nevyskytuje a vyskytuje se většinou vázaný ve sloučeninách, nejčastěji ve vodě [11 – 13].

2.2 Historie vodíku

Znalosti o vodíku souvisí s přeměnou alchymie na moderní chemii v 16. a 17. století. R. Boyle pozoroval již v roce 1671 vznik hořlavého plynu, který vzniká při reakci kyseliny sírové se železem. V roce 1766 H. Cavendish jako první identifikoval plynný vodík a současně dokázal, že je voda sloučeninou vodíku s kyslíkem. A. L. Lavoisiera chybně pokládal kyslík za nezbytnou součást kyselin. V letech 1810 až 1815 však H. Davy objevil, že nezbytnou součástí kyselin je vodík, čímž tento omyl napravil. Tento omyl dal kyslíku jméno, které znamená kyselinu tvořící. S vodíkem souvisela také celá řada významných mezníků ve vývoji, jako vznik elektrolytické disociační teorie v 80. letech 19. století, zavedení pojmu pH v roce 1909, zjištění významu vazby mezi vodíkovými můstky v roce 1920, formulace Brönstedovy teorie kyselin a zásad v roce 1923 a objev protonové jaderné magnetické rezonance v roce 1946 [12].

2.3 Vlastnosti vodíku

Atom vodíku ^1H je tvořený jedním protonem a jedním elektronem a je nejjednodušším atomem periodického systému. Je prvkem s-bloku, kde jsou s heliem jedinými nekovovými prvky. Vodík má i dva další izotopy, kterými jsou deuterium ^2H a tritium ^3H . Tyto izotopy se vyskytují v přírodě velmi zřídka. Všechny izotopy vodíku tvoří za běžných podmínek stabilní dvouatomové molekuly. Celkem je známo přes čtyřicet forem tohoto prvku. V následující tabulce 1 jsou uvedeny některé chemicko-fyzikální vlastnosti vodíku [12].

Tab. 1: Chemicko-fyzikální vlastnosti vodíku [14]

	Hustota [kg/m ³]	Měrný objem [l/kg]	Výhřevnost [MJ/kg]	Hustota Energie [MJ/l]
Vodík 1 bar	0,084	11939	119	0,01
Vodík 250 bar	17	58,8	119	2,024
Vodík 350 bar	22,2	45,2	119	2,64
Vodík 700 bar	39	25,9	119	4,6
Vodík kapalný (-253°C)	71,08	14,1	119	8,46

Vodík má přibližně tříkrát vyšší výhřevnost, než konvenční paliva. Nafta má výhřevnost 42,61 MJ/kg a benzín má výhřevnost 43,59 MJ/kg [15].

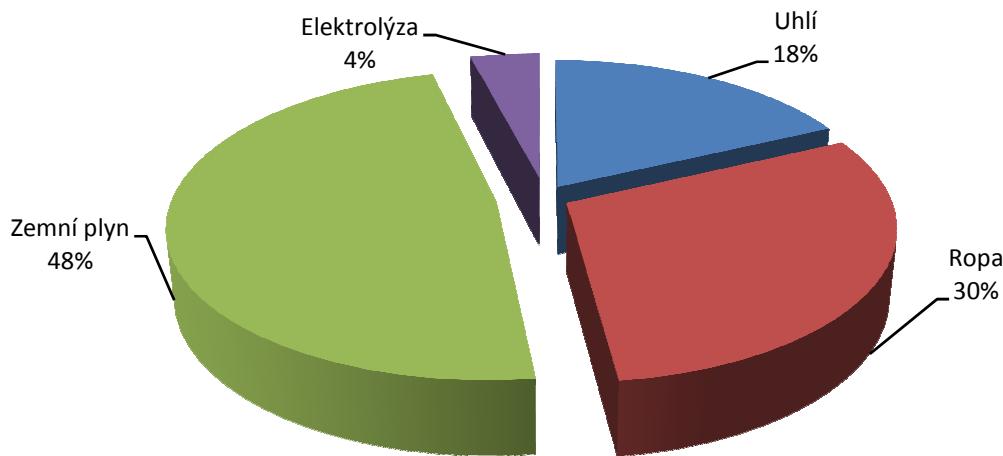
2.4 Postavení vodíku v budoucnosti

Současný energetický a dopravní systém je založen na fosilních palivech a oba produkují velké množství CO₂, který je skleníkovým plynem. Z tohoto důvodu se šíří názor, že se rostoucí počet vznikajících skleníkových plynů musí řídit, aby se zabránilo narušení klimatického systému vlivem člověka. Bezpečnost zásobování a klimatické změny představují problematiku týkající se budoucnosti energetiky. Kvůli této problematice se hledá cesta, jak dosáhnout omezení emisí při poskytování energie potřebné pro udržení ekonomiky. Tato problematika spolu se znečištěním vzduchu a rostoucí cenou energetických služeb má velký vliv na světovou politiku. Dopravní sektor závisí především na ropa, která tvoří 18 % z využití primární energie a 17 % světových emisí CO₂, které vznikají při spalování. Většina emisí pochází ze silniční dopravy a očekává se nárůst jejich produkce díky nárůstu poptávky po dopravě v důsledku zvyšující se světové populace a rozvíjející se ekonomiky. V dnešní době představuje ropa 34% využití energetických zdrojů a více než 95 % poptávky po energetických zdrojích pro dopravu. To vše vede k hledání alternativních paliv [16, 17].

Vodík představuje jedno z těchto alternativních paliv. V Evropské Unii, Spojených státech a Japonsku vznikají programy pro rozvoj vodíkových technologií, zejména pro dopravu [18].

Vodík je sekundárním zdrojem energie, protože se musí vyrábět. Pro jeho výrobu je potřeba využít primárních zdrojů energie. Jelikož tyto zdroje v současnosti představují zejména fosilní paliva, která jsou dostupná, celkem levná a mají rozvinutou infrastrukturu, tak bude nejspíše výroba vodíku v blízké budoucnosti závislá zejména na nich. Současné technologie na výrobu vodíku představují elektrolýza vody, reforming zemního plynu, parciální oxidace ropných frakcí a zplyňování uhlí. V následujícím grafu (viz Obr. 2) je znázorněno současné využití těchto zdrojů pro výrobu vodíku [18, 19].

Výroba vodíku v současnosti



Obrázek 2: Zdroje využívané v současnosti pro výrobu vodíku [20]

Výrobu vodíku z fosilních paliv bude potřeba s postupem času snižovat. Pokud by tomu tak nebylo, jejich využívání by se mohlo zvýšit. To by vedlo ke zvyšování CO₂, NO_x, SO_x a poškození životního prostředí. Technologie pro výrobu vodíku, které neprodukují CO₂ a mohly by jej tak postupně snižovat, jsou následující [18,19]:

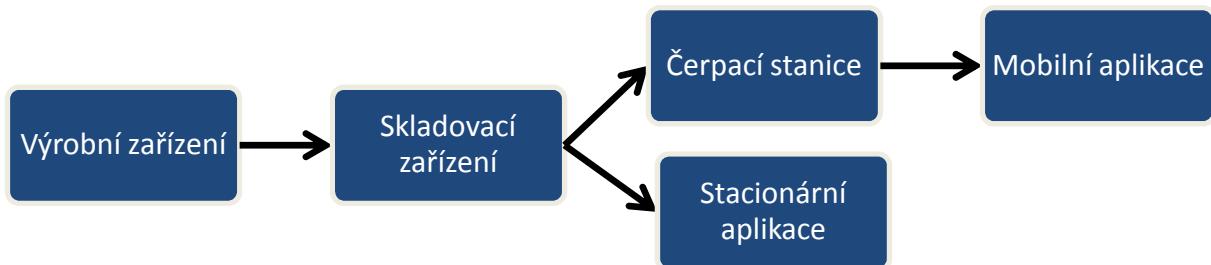
- Výroba z uhlí se zachycováním a skladováním CO₂.
- Výroba ze zemního plynu se zachycováním a skladováním CO₂.
- Metody využívající obnovitelné a jaderné zdroje pro výrobu elektřiny.
- Kogenerace v jaderných reaktorech.
- Zplyňování biomasy.

2.4.1 Infrastruktura

Budoucnost vodíkové infrastruktury závisí především na regionálních podmínkách, jako je dostupnost paliva, hustota obyvatelstva, zeměpisný faktor a politická podpora. Infrastruktura bude pro každý stát specifická. K rozvoji infrastruktury bude zapotřebí vyřešit problémy týkající se palivových článků a skladování vodíku. V dopravním sektoru by cena vozidel využívajících vodíkový pohon měla odpovídat ceně vozidel využívajících konvenčních paliv. Vodík se začne nejspíše využívat hlavně v hustě zalidněných městských oblastech s příznivou politickou podporou. Později by se pak mohl rozšířit na venkov. Uvedení vodíkových vozidel do provozu se předpokládá především u autobusů a dalších vozidel, která pracují na velkém území, jezdí pravidelně krátké trasy a vrací se do vozoven. Tato vozidla totiž nepotřebují ke svému provozu rozsáhlou síť čerpacích stanic, protože se kvůli doplnování pohonných hmot vrací právě do vozoven [16].

Existují dva způsoby možné výroby a distribuce vodíku. Jedná se o centralizovaný a decentralizovaný systém.

V případě centralizovaného systému (viz Obr. 3) se vodík vyrábí v zařízení na výrobu vodíku, poté je stlačen nebo zkapalněn a dopraven k uživateli. V plynném skupenství se dopravuje plynovody nebo ve vysokotlakých láhvích. V kapalném skupenství se dopravuje v kryogenních nádobách. Vodík se dá efektivně přepravovat na vzdálenost do 200 km v plynném skupenství a pro větší vzdálenosti se přepravuje v kapalném skupenství.



Obrázek 3: Centralizovaný systém infrastruktury

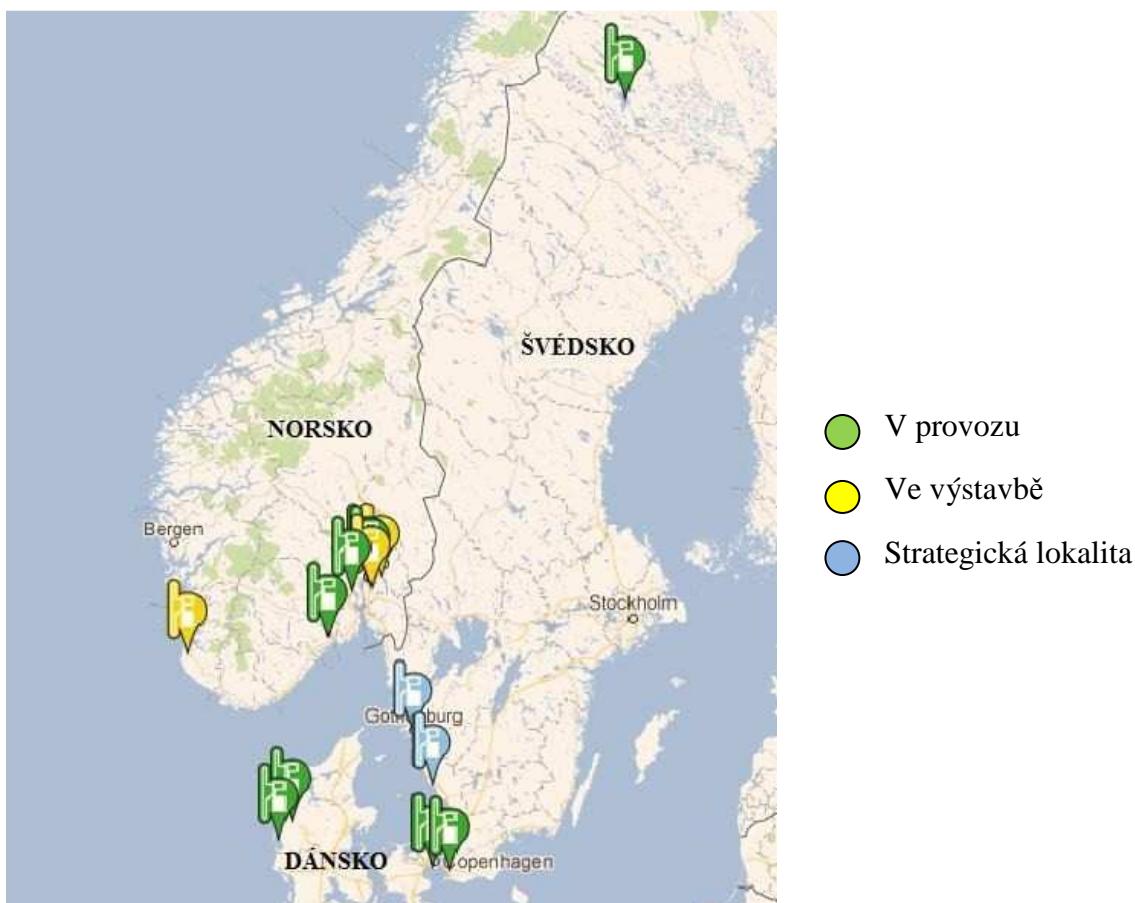
V případě decentralizovaného systému se vodík vyrábí přímo na čerpací stanici nebo v domácnosti, kde se také skladuje. K jeho výrobě se používá parní reforming zemního plynu [21].

2.4.2 Programy na rozvoj vodíkových technologií

Jedním příkladem programů podporujících rozvoj vodíkové infrastruktury je program Velké Británie „UKH2Mobility“ z 18. 1. 2012. Jedná se o vládní program, který by mohl pomoci realizovat dopravu využívající vodíkový pohon. Především by se mohlo jednat o automobily s palivovými články, které neprodukují žádné emise CO, CO₂, nespálené uhlovodíky nebo mikročástice. Cílem tohoto programu je do konce roku posoudit připravenost Velké Británie na uvedení vodíkových vozidel na trh, případně jejich vývoj a uvedení podpořit. K posouzení byla vytvořena skupina zahrnující tři vládní orgány a několik vybraných průmyslových podniků. Vláda Velké Británie se rozhodla pro tento program uvolnit 400 milionů £ [22].

Další je program Federální dopravní správy (FTA) v USA. Jedná se o „National Fuel Cell Bus Program“, který představuje další z programů na rozvoj vodíkových technologií. Tento program by mohl pomoci s rychlejším zavedením autobusů s palivovými články do provozu. Podle FTA by každý autobus poháněný palivovými články, který by byl uveden do provozu, ročně snížil produkci CO a CO₂ až o 100 tun. Při svém provozu by se tak ročně ušetřilo přibližně 34 000 litrů paliva odpovídající 37 000 \$ na vozidlo [23].

Z pohledu rozvoje vodíkové infrastruktury v Evropě je zajímavý i projekt, na kterém se podílí Norsko, Švédsko a Dánsko. Jedná se o „Partnerství skandinávských vodíkových dálnic“, které zastřešuje jednotlivé vodíkové platformy zmíněných států. Jeho cílem je vybudování sítě čerpacích stanic a komerční využití vodíku. Zaměřuje se především na vybudování 15 vodíkových čerpacích stanic (viz Obr. 4), 30 satelitních vodíkových čerpacích stanic a dosažení velkého počtu vozidel, které by je využívaly (100 autobusů, 500 automobilů a 500 specializovaných vozidel). To vše do roku 2015 [24].



Obrázek 4: Vodíkové čerpací stanice ve Skandinávii [25]

2.5 Přeprava vodíku

Přeprava vodíku je stejně jako přeprava ostatních hořlavých plynů dobré známá a zvládnutá. Pro přepravu vodíku lze využít dálkové plynovody, speciální nákladní cisterny nebo lodní tankery. Vodík se v dálkových plynovodech dopravuje hlavně v plynném skupenství. Menší množství vodíku lze přepravovat v cisternách na stlačený nebo kapalný vzduch. Pro přepravu většího množství se hodí především vodík v kapalném skupenství. Tím se ušetří potřebný prostor [11].

2.6 Bezpečnost

Bezpečnost používání vodíkových technologií ovlivňuje několik rizikových faktorů:

- Vznícení vodíku.
- Tlak vodíku.
- Teplota vodíku.
- Vodíkové křehnutí.

V případě plynného vodíku může jeho rychlý únik ze zařízení vyvolat samovznícení, jako důsledek rychlé expanze. K samovznícení může dojít okamžitě, po krátkém zpoždění nebo v určité vzdálenosti od zdroje úniku. V případě samovznícení po krátkém zpoždění vzniká plamen, v případě samovznícení v určité vzdálenosti od zdroje úniku může dojít k rychlému vyhoření vodíku nebo dokonce výbuchu.

V případě úniku kapalného vodíku ze zařízení dochází k jeho výtoku na zem. Vodík se okamžitě začíná vypařovat a může dojít k jeho vzplanutí. Pokud by se vodíkové výparы před vzplanutím rozšířily, mohlo by dojít k explozi. Kvůli požáru by zařízení nemohlo snižovat tlak, který by vlivem rostoucí teploty narůstal, a hrozila by tak jeho exploze.

Riziko spojené s teplotou vodíku představuje nebezpečí při použití kapalného vodíku, který má nízkou teplotu. Při přímém kontaktu s kryogenním vodíkem nebo kontaktu jinými materiály, které jsou těmto nízkým teplotám vystaveny, může dojít k poranění člověka vlivem chladu (omrzliny, popáleniny).

Vodíkové křehnutí představuje nebezpečí u materiálů (především kovů) vystavených vodíku, kdy dochází k takzvanému vodíkovému křehnutí. Materiál tak ztrácí původní vlastnosti, což může v některých případech vést k selhání nádoby [26,27].

Při navrhování vodíkových systémů je potřeba brát tyto faktory v potaz. Pro kontrolu tlaku v nádobách lze instalovat například pojistné zařízení, které přebytečný tlak upustí. Rizika spojená se vzplanutím vodíku lze kontrolovat vhodným návrhem vodíkových systémů, zaměřených na omezení úniků vodíku. Pro případ aplikace takových systémů v budovách je potřeba zajistit ventilované prostředí a odstranit zdroje, které by mohly vyvolat zažehnutí výbušných směsí [26].

U hydridů kovů a porézních materiálů je vodík vázán v jejich struktuře a při porušení pláště u těchto materiálů tak nehrozí rychlý únik vodíku do okolního prostředí [28].

3 Výroba vodíku

Výrobu vodíku lze rozdělit podle výchozích zdrojů na dvě skupiny, a to na výrobu z alternativních zdrojů a výrobu z fosilních paliv.

3.1 Výroba z alternativních zdrojů

Alternativní zdroje pro výrobu vodíku jsou především biomasa, větrná, sluneční a jaderná energie. Vodík z nich lze vyrábět pomocí elektrolýzy, termochemického postupu, fotochemického postupu a biologického postupu. Odpadní produkt je kyslík a v případě fotobiologického postupu jsou to kyslík a oxid uhličitý [11].

3.1.1 Elektrolýza vody

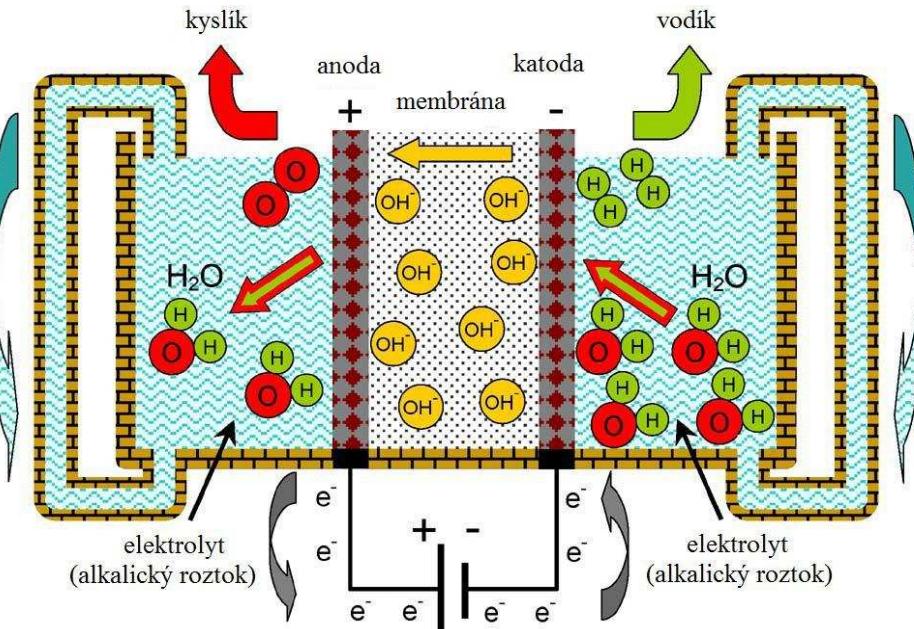
Výroba vodíku pomocí elektrolýzy vody probíhá ve vodním elektrolyzéru. Je to elektrochemické zařízení, které převádí elektrickou a tepelnou energii na chemickou energii uloženou v palivu. Elektrolýza vody spočívá v oběhu stejnosměrného elektrického proudu vodou a rozštěpení vody na vodík a kyslík. Elektrický proud prochází mezi dvěma oddělenými elektrodami ponořenými v elektrolytu. Elektrony jsou zachyceny nebo uvolněny na povrchu elektrod. Redukční reakce probíhá na katodě a elektrony proudící na katodu ji polarizují negativně. Oxidační reakce probíhá na anodě a elektrony opouštějící anodu ji polarizují záporně. Vodík je generován na katodě a kyslík je generován na anodě. Při procesu je také potřeba umístit do elektrolyzéru membránu nebo separátor, které díky velkému elektrickému odporu brání zkratování elektrod, a dále především slouží k tomu, aby nedocházelo k chemické reakci mezi kyslíkem a vodíkem vzniklými na elektrodách [29].

Tato metoda je vhodná pro výrobu vodíku pomocí elektřiny pocházející především z fotovoltaických, větrných a jaderných elektráren.

3.1.1.1 Alkalická elektrolýza

Alkalická elektrolýza vody je bezpečná a spolehlivá. Životnost elektrolyzérů může dosahovat až 15 let a představují nejrozvinutější technologii elektrolýzy na celosvětové komerční úrovni. Investiční náklady se pohybují okolo 1000 – 5000 \$/kW v závislosti na výrobní kapacitě. Někteří výrobci vyrábí jednotky s velmi vysokými produkčními kapacitami 500 – 760 Nm³/h, které odpovídají spotřebě elektrické energie okolo 2150 – 3534 kW. Účinnost alkalických elektrolyzérů se pohybuje v rozmezí 47 – 82 % a úroveň čistoty produkovaného vodíku může dosahovat až 99,9 % [29].

Elektrolyzér (viz Obr. 5) se skládá ze dvou elektrod oddělených plynотěsnou membránou, elektrolytu a zdroje elektrické energie. Proces elektrolýzy probíhá při teplotě 0 – 100 °C a tlaku 25 – 30 bar. Elektrodami jsou anoda a katoda, které jsou do elektrolytu ponořené. Nejpoužívanějším materiélem na výrobu elektrod je nikl, především díky jeho dostupnosti. Elektrolyt obvykle tvoří voda a H₂SO₄, voda a vysoko koncentrovaný roztok KOH (25-30 hm. % roztoku) nebo méně používané směsi vody a roztoku NaOH, případně NaCl. Stejnosměrný elektrický proud je přiváděn od záporného pólu ke katodě, kde vodíkové ionty pohltí elektrony a voda se pak štěpí na plynný vodík a hydroxid. V rámci zachování elektrického náboje dochází k přesunu hydroxidových aniontů k anodě. Hydroxidové anionty odevzdají anodě elektrony, které se pak vrací ke kladnému pólu zdroje stejnosměrného proudu. Na anodě tak vzniká plynný kyslík. Díky plynотěsné membráně lze z elektrolyzéra odvádět plynný kyslík a vodík [11, 29, 30].



Obrázek 5: Schéma alkalického elektrolyzéru [29]

V posledních letech bylo dosaženo v oblasti alkalické elektrolýzy značného pokroku. Jedná se především o snížení provozních nákladů spojených se spotřebou elektrické energie, kterého se dosáhne zvýšením účinnosti a snížením investičních nákladů. Pro velké jednotky platí to, že jsou investiční náklady úměrné povrchové ploše elektrolyzéru.

Moderní neboli pokročilé alkalické elektrolyzéry mají řadu vylepšení jako:

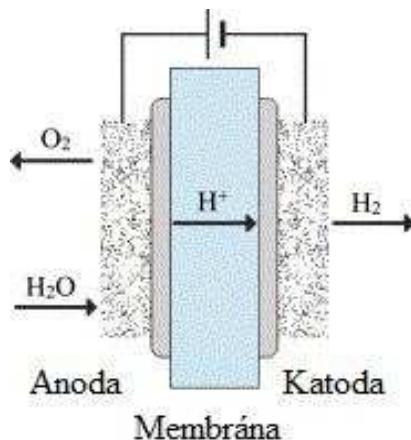
- Zmenšení prostoru mezi elektrodami za účelem snížení ohmových ztrát a umožnění práce s vyššími hustotami elektrického proudu. V současnosti jsou vzdálenosti mezi elektrodami nižší než 1mm.
- Vyvinutí nových materiálů, které nahrazují azbestové membrány. V tomto směru se rozšířily především anorganické membrány s iontovou výměnou, jako jsou například membrány založené na polykyselině antimonu impregnované polymery, porézním kompozitu složeného z polysulfonové matrice a ZrO₂ a separátory založené na polyfenyl sulfidu.
- Vyvinutí vysokoteplotních alkalických elektrolyzérů, které pracují při teplotách do 150 °C. Tyto teploty zvyšují vodivost elektrolytu a zvyšují kinetiku elektrochemických reakcí probíhajících na povrchu elektrod.
- Vyvinutí pokročilých elektrokatalytických materiálů ke snížení přepětí elektrod. Z tohoto hlediska je nejnáročnější katoda, kde probíhá oxidační reakce. Pro katodu se proto zvažuje použití oxidu kobaltnatého[29].

3.1.1.2 Membránová elektrolýza

Tato metoda není moc rozšířená zejména kvůli omezené produkční kapacitě, krátké životnosti a vysokým investičním nákladům. Elektrolyzér (viz Obr. 6) se skládá především z elektrolytu ve formě polymerní membrány, ke které jsou připevněny vrstvy katody a anody. Membrána je plynотěsná, velmi tenká (méně než 0,2 mm) a má mřížkovou strukturu. Má silně kyselý charakter díky přítomnosti sulfonových kyselin, které jsou zodpovědné za schopnost protonové vodivosti. Nejčastěji používaná membrána je z Nafionu. Elektrody jsou obvykle tvořeny vzácnými kovy, jako je iridium nebo platina. Elektrický kontakt a mechanickou podporu tvoří porézní vodivá vrstva. Samotná elektrolýza probíhá při teplotě nižší než 80 °C a tlaku do 85 bar. Na anodu se přivádí voda, která se rozštěpí na kyslík, vodíkové protony a

elektrony. Kyslík je z anody odváděn v plynné formě. Protony vodíku procházejí přes protonově vodivou membránu na katodu a elektrony jsou na katodu přiváděny pomocí vnějšího okruhu. Na katodě dochází ke sloučení protonů a elektronů a vzniká tak plynný vodík. Produkovaný vodík má vyšší čistotu, než je u alkalické elektrolýzy, a to 99,99 % a v některých případech až 99,999 % [29, 31].

Efektivita membránové elektrolýzy se obvykle pohybuje kolem 48 – 65 %. Maximální propustnost membrány je $30 \text{ Nm}^3/\text{h}$ při spotřebě 174 kW elektrické energie. Elektrolyzéry mají několik nedostatků, které je potřeba odstranit. Je to především krátká životnost, malá kapacita a vysoká cena použitých materiálů a membrány [29].

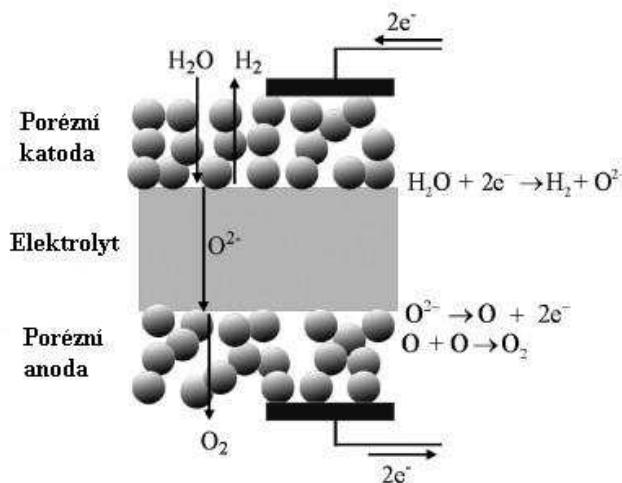


Obrázek 6: Schéma membránového elektrolyzéru [31]

3.1.1.3 Vysokoteplotní elektrolýza

Tento proces (viz Obr. 7) probíhá za vysokých teplot v rozmezí 873 – 1273 K. Pára se přivádí na porézní katodu. Když na elektrody působí elektrický potenciál potřebný k rozštěpení vody, dojde k rozštěpení jejich molekul na plynný vodík a kyslíkové ionty na rozhraní katody a elektrolytu. Vodík tak může být odebírány z katody. Kyslíkové ionty prochází skrz elektrolyt tvořený pevnými oxidy na anodu, kde oxidují a vzniká tak plynný kyslík [32].

Při současném ekonomickém modelu představují investiční náklady na elektrolyzéry s pevnými oxidy 1000 \$/kW. Účinnost tohoto procesu se pohybuje až kolem 45 %.



Obrázek 7: Schéma vysokoteplotního elektrolyzéru [32]

3.1.2 Foto-elektrochemický proces

Foto-elektrochemický proces rozkladu vody funguje na základě přeměny světelné energie na elektrickou energii v článku zahrnujícím dvě elektrody, které jsou ponořeny do elektrolytu tvořeným vodou. Alespoň jedna elektroda je vyrobena z polovodiče. Tato elektroda je vystavena světelnému záření, které je schopna absorbovat. Vzniká tak elektřina, která se využije pro elektrolýzu vody.

Samotný proces probíhá tak, že světlo vyvolá ionizaci polovodičového materiálu fotoanody. Dochází tak ke vzniku nosičů elektrického náboje, kterými jsou volné elektrony a elektronové díry. Elektronové díry vyvolají oxidaci vody a voda se poté rozštěpí na fotoanodě na plynné vodíkové a kyslíkové ionty. Na anodě vzniká plynný kyslík a vodíkové ionty migrují skrz vodný elektrolyt na katodu. Volné elektrony jsou odvedeny vnějším okruhem na katodu, kde vyvolávají redukční reakci vodíkových iontů a vzniká tak plynný vodík [33].

3.1.3 Termochemický proces

Termochemický proces využívá k rozkladu vody na vodík a kyslík chemické reakce, které jsou vyvolány teplem. Samotný proces se skládá z několika cyklů a díky tomu se vodík a kyslík získávají při nižších teplotách (obvykle méně než 1000°C), než by tomu bylo při přímém termochemickém rozkladu. Zdrojem tepla může být teplo odváděné z jaderných reaktorů nebo sluneční záření. [34].

3.1.3.1 Jaderné reaktory

Termochemický proces u jaderných reaktorů využívá termochemických reakcí mezi vodou, sírou a jódem. Při teplotách okolo 900°C se celková účinnost výroby vodíku u S-I cyklu, který takové reakce využívá, pohybuje okolo 50 %. Pro oddělení produktů S-I cyklu, a pro snížení teploty lze využít anorganickou oddělovací membránu. Pro tuto metodu lze využít reaktory, které pracují při různých teplotách. Jako nejvhodnější se jeví reaktory IV. generace, kde se očekává jejich práce za vyšších teplot, a tudíž i vyšší účinnosti [34].

3.1.3.2 Sluneční záření

U termochemického procesu výroby vodíku z vody pomocí sluneční energie se využívá redukční reakce zinku. Termochemický cyklus probíhá ve dvou fázích. První je endotermické rozštěpení tuhého ZnO na plynný Zn a O₂ při teplotě 2300 K, kde se využívá tepla pocházejícího z koncentrovaného slunečního záření. Druhou fází je hydrolyza kapalného Zn probíhající při 700 °C, a následný vznik H₂ a ZnO [34].

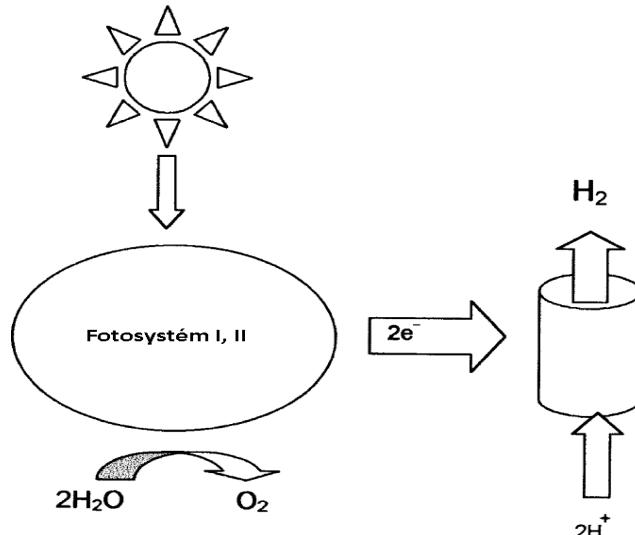
3.1.4 Biologický proces

Procesy biologické výroby vodíku využívají organické odpadní biomasy a produkují z ní vodík. Všechny tyto procesy výroby vodíku jsou závislé na přítomnosti enzymu, který vodík produkuje. Tyto enzymy katalyzují asi tu nejjednodušší reakci: 2H⁺+2e⁻↔H₂ [35, 36].

Biologickou výrobu vodíku můžeme rozdělit na 4 procesy: biofotolýza vody využívající řas a sinic, fotorozklad organických sloučenin fotosyntetickými bakteriemi, fermentační produkce vodíku z organických sloučenin a hybridní systém využívající fermentačních a fotosyntetických bakterií [37].

3.1.4.1 Biofotolýza vody využívající řas a sinic

Tato metoda využívá stejné procesy, jako jsou v rostlinách a fotosyntéze řas. Fotosyntéza zahrnuje absorpci světla dvěma odlišnými fotosyntetickými systémy pracujících v sérii (viz Obr. 8): systém rozkládající vodu a vyvíjející kyslík; druhý systém, který vytváří reduktant potřebný k redukci CO_2 . V těchto procesech se použijí dva fotony (jeden na každý fotosystém) pro každý elektron odstraněný z vody a použijí se k redukci CO_2 nebo vytvoření H_2 . V zelených rostlinách probíhá pouze redukce CO_2 , protože neobsahují enzymy, které katalyzují vytváření vodíku. Eukaryotické (např. zelené řasy) a prokaryotické mikrořasy (např. sinice nebo modrozelené řasy) obsahují enzymy, které můžou za určitých podmínek produkovat vodík [37].



Obrázek 8: Schéma biofotolýzy [35]

3.1.4.2 Fotorozklad organických sloučenin fotosyntetickými bakteriemi

Fototrofní bakterie jsou v současnosti asi nejperspektivnější pro biologickou výrobu vodíku. To je zapříčiněno několika faktory: jejich schopností konzumovat organické substráty pocházející z odpadů a potenciál pro využití čištění odpadních vod; široké spektrum světla, které lze použít a vysoké potenciální finanční výnosy [37].

3.1.4.3 Fermentační produkce vodíku z organických sloučenin

Fermentační produkci vodíku se věnuje méně pozornosti, než produkci fotosyntetickými mikroorganismy. Fermentační produkce má několik výhod pro průmyslovou produkci vodíku. Mezi ně patří mimo jiné velmi vysoká míra produkce vodíku fermentačních bakterií, jejich produkce vodíku průběžně během dne i noci z organických substrátů a mohou mít dobré tempo růstu pro dodávání mikroorganismů do produkčního systému [37].

3.1.4.4 Hybridní systém využívající fermentačních a fotosyntetických bakterií

Hybridní systém zahrnující nefotosyntetické a fotosyntetické bakterie může vylepšit produkci vodíku. Tyto bakterie mohou rozložit celou řadu uhlohydrátů a produkují při tom vodík, aniž by k tomu potřebovaly světlo. Výsledné organické kyseliny by mohly být zdrojem pro fotosyntetické bakterie produkující vodík. Anaerobní bakterie rozkládají uhlohydráty kvůli získání energie a elektronu. Protože bylo možné dosáhnout pouze reakce s volnou zápornou energií, nemohly by být organické kyseliny, které byly utvořeny anaerobním

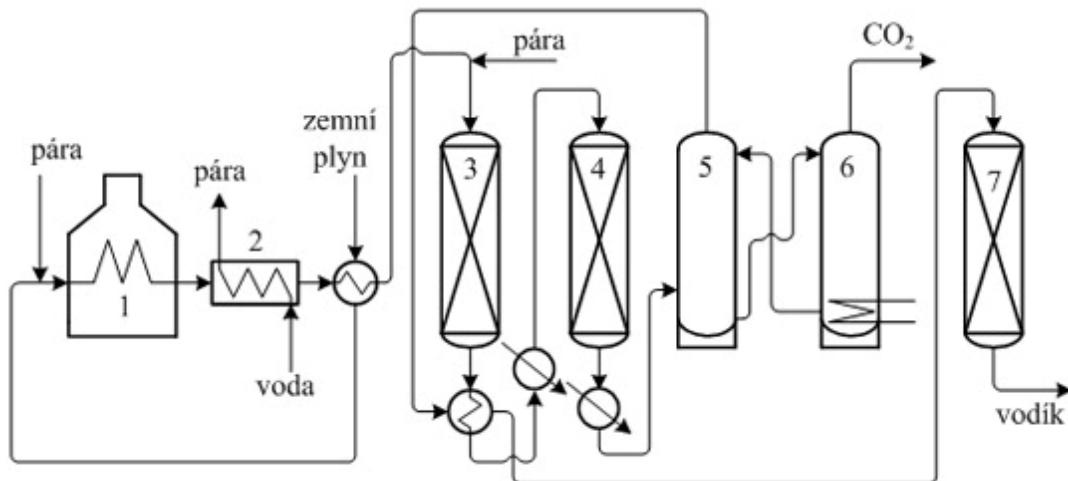
trávením, dále rozkládány na vodík. Fotosyntetické bakterie by mohly využít světelné energie k překonání kladné energie reakce a využít organických kyselin k produkci vodíku. Kombinace obou druhů bakterií sníží nejen nároky na světelnou energii, ale také zvýší produkci vodíku [37].

3.2 Výroba z fosilních paliv

Výchozími surovinami pro výrobu vodíku z fosilních paliv jsou ropa, uhlí, zemní plyn a metan. Vodík lze z fosilních paliv vyrábět pomocí parního reformingu zemního plynu, parciální oxidace a zplyňování uhlí. Odpadními produkty jsou oxid uhelnatý, který se může dále spalovat a energeticky využívat. Konečným produktem je oxid uhličitý [11, 20].

3.2.1 Parní reforming

Jedná se o v současnosti nejrozšířenější způsob výroby vodíku, který je založen na reakci uhlovodíků s vodní párou. Nejčastěji využívá jako základní surovinu zemní plyn, který tvoří především metan. Proces parního reformingu (viz Obr. 9) lze rozdělit na dvě fáze. V první fázi se v trubkách naplněných katalyzátorem vhání metan do vodní páry, která s metanem reaguje za vzniku oxidu uhelnatého, vodíku a menšího podílu oxidu uhličitého. Tato reakce probíhá při teplotě 500 – 950 °C a tlaku 0,3 – 2,5 MPa. Katalyzátor bývá nejčastěji na bázi oxidu sříčitého. Další fází, kterou se zvýší produkce vodíku, je konverze oxidu uhelnatého s další vodní parou. Reakce probíhá v konvertoru při nižších teplotách za vzniku oxidu uhličitého a plynného vodíku. Teplo potřebné pro reformní reakci a konverzi se získává spalováním zemního plynu [20, 38, 39].



Obrázek 9: Schéma parního reformingu zemního plynu [39]

1 - pec, 2 - kotel na výrobu páry, 3 - vysokoteplotní konvertor CO,
4 - nízkoteplotní konvertor CO, 5 - absorbér CO₂, 6 - desorbér CO₂, 7 - metanizér

3.2.2 Parciální oxidace

Parciální oxidace je po parním reformingu druhým nejrozšířenějším způsobem výroby vodíku. Základní surovinou jsou uhlovodíky, nejčastěji jsou to ropné frakce z různých procesů zpracování ropy. Proces parciální oxidace probíhá tak, že se nejdříve zplyňuje surovina kyslíkem a vodní parou při teplotě 1300 – 1500 °C a tlaku 3 – 8 MPa. Tento plyn se vede z generátoru do kotle na výrobu vodní páry. Probíhá také reakce mezi oxidem uhelnatým a vodní parou za vzniku oxidu uhličitého a vodíku. Na parciální oxidaci se využije pouze 20 % páry z kotle a zbytek se využije na jiné účely. Zplyňování vodní parou snižuje teplotu produktů reakce na požadovanou teplotu a zvyšuje také míru produkce vodíku. Produkty parciální oxidace jsou oxid uhelnatý, oxid uhličitý, voda, vodík a metan [40].

3.2.3 Zplyňování uhlí

Tento proces převádí uhlíkové materiály (uhlí) na oxid uhelnatý a vodík při použití surovin za vysokých teplot a kontrolovaného množství kyslíku. Výslednou směsí plynů je syntetický plyn tvořený CO, CO₂, H₂ a jinými plyny pocházejícími z nečistot obsažených v surovině. Tento plyn putuje do konvektoru prvního stupně, poté do parogenerátoru a poté do konvertoru druhého stupně. Oxid uhelnatý reaguje s vodní parou a vzniká vodík. Vodík se odděluje od ostatních plynů v membránovém separátoru s 80% účinností. Zbylé CO, CO₂ a H₂ se následně spalují ve spalovací komoře. Tím se vytváří tepelná energie, která se využívá při procesu. Jako surovinu pro tuto metodu výroby vodíku lze využít i biomasu[41,42].

3.3 Ekonomika výroby vodíku

3.3.1 Větrná energie

Bartels a kol. [7] ve své studii uvádí, že by se cena za denní výrobu 1000 kg vodíku pomocí elektrolýzy mohla v případě větrné energie pohybovat v rozmezí 2,27 – 5,55 \$/kg. Tyto ceny platí při současné produkci elektřiny během špičky. S rostoucí rychlosťí větru klesá cena za kilogram vyrobeného vodíku. Při využití větrné energie u decentralizovaného systému, kdy je vodík produkován větrnými farmami přímo pro čerpací stanici s denní poptávkou 1500 kg, se cena za kilogram vodíku pohybuje okolo 2,33 – 4,03 \$/kg.

3.3.2 Sluneční energie

Pro výrobu vodíku ze sluneční energie lze využít elektrolýzu vody využívající elektřinu dodávanou z fotovoltaických a tepelných solárních elektráren nebo termochemického rozkladu vody využívajícího tepelnou energii z tepelných solárních elektráren. V případě fotovoltaických elektráren o velikosti do 10 MW by se cena výroby vodíku mohla pohybovat v rozmezí 0,98 – 6,02 \$/kg v závislosti na ceně elektřiny.

U solárních elektráren s parabolickými zrcadly do velikosti 10 MW lze denně pomocí elektrolýzy vyrábět 1 356 kg vodíku při 10,49 \$/kg. U elektráren věžového typu o velikosti do 200 MW odpovídá cena 6,46 \$/kg denní produkci 62 950 kg vodíku pomocí elektrolýzy. V případě využití termochemického rozkladu vody u elektrárny věžového typu by se cena mohla pohybovat okolo 2,80 \$/kg [7].

3.3.3 Jaderná energie

Mezi metody, které lze použít pro výrobu vodíku z tohoto energetického zdroje, patří elektrolýza vody a termochemický rozklad vody.

V případě elektrolýzy by malé zařízení o elektrické kapacitě 30 MW mohlo denně produkovat 14 500 kg vodíku. Takové zařízení by mohlo být umístěno vedle stávající jaderné elektrárny. V případě rozšíření takového zařízení na elektrickou kapacitu 300 MW by bylo možné denně produkovat až 8000 t vodíku. Při provozu zařízení, které denně produkuje 1000 kg při základním zatížení, by se cena za kilogram vodíku při 4,83 ¢/kWh za elektřinu pohybovala okolo 4,36 \$/kg. V případě zařízení, které využívá 40% kapacity a elektřinu mimo špičku, by se cena za kilogram vodíku pohybovala okolo 7,36 \$/kg. Tyto ceny by byly nižší u vysokoteplotní elektrolýzy, která má vyšší účinnost.

U zařízení využívající termochemický rozklad vody by se například denně využilo 2400 MW tepelné energie z reaktoru pro výrobu 800 000 kg vodíku. U takového zařízení by se cena mohla pohybovat v rozmezí 2,45 – 2,63 \$/kg [7].

3.3.4 Biomasa

Využití biologických procesů pro výrobu vodíku je stále ve stádiu výzkumu. Plocha potřebná pro výrobu vodíku by u této metody byla až stokrát větší než je tomu u fotovoltaických elektráren. V nejvhodnějších oblastech dopadá na povrch Země energie odpovídající $6,6 \text{ GJ/m}^2$. Při $2,12 \text{ $/kg}$ vodíku by takový systém produkoval méně než $1 \text{ $/m}^2$.

V případě zplyňování biomasy se cena mohla pohybovat v rozmezí 1,44 – 2,83 \$/kg. Cena vodíku ze zařízení s jeho denní produkcí 139 700 kg by odpovídala 1,99 \$/kg. Tato cena by odpovídala použití suché biomasy o ceně 46\$/t [7].

3.3.5 Zemní plyn

Pomocí parního reformingu lze vyprodukrovat vodík o ceně 2,48 \$/kg. Toho lze dosáhnout u zařízení se 70% nebo vyšší účinností, které jsou schopny denně vyprodukrovat 236 239 kg vodíku [7].

3.3.6 Uhlí

Vodík lze pomocí zplyňování uhlí vyrábět při ceně 1,15 – 1,56 \$/kg. Při tomto procesu vzniká CO₂, které lze odloučit a uskladnit. Uvedená nižší cena odpovídá denní produkci 770 700 kg vodíku při vypouštění CO₂. Při odlučování a skladování vodíku je cena vyšší [7].

Tab. 3: Ekonomika výroby vodíku

Energetický zdroj	Způsob výroby	Cena [\$/kg]	Produkce H ₂ [kg/den]
Větrná energie	Elektrolýza - Centralizovaný systém	2,27 – 5,55	1000
	Elektrolýza - Decentralizovaný systém	2,33 – 4,03	1500
Sluneční energie	Elektrolýza - Fotovoltaické elektrárny	0,98 – 6,02	–
	Elektrolýza - Solární elektrárny s parabolickými zrcadly	10,49	1 356
	Elektrolýza - Solární elektrárny věžového typu	6,46	62 950
	Termochemický rozklad vody – Solár. el. věžového typu	2,80	–
Jaderná energie	Elektrolýza využívající základní zatřízení elektrárny	4,36	1000
	Elektrolýza využívající elektřinu mimo špičku	7,36	1000
	Termochemický rozklad	2,45 – 2,63	800 000
Biomasa	Biologické procesy	–	–
	Zplyňování	1,99 (při 46\$/t biomasy)	139 700
Zemní plyn	Parní reforming	2,48	236 239
Uhlí	Zplyňování se zachycováním CO ₂	1,56	770 700
	Zplyňování bez zachycování CO ₂	1,15	770 700

4 Skladování vodíku

Vodík vyrobený nejrůznějšími procesy se musí skladovat a doprovádat ke spotřebiteli. Tato problematika je v podstatě vyřešena díky znalosti skladování a přepravy zemního plynu a ostatních hořlavých plynů [11].

Vodík je velmi lehký plyn s malou hustotou a malými molekulami, které mohou pronikat skrz některé materiály jako je plast, některé druhy kovů a podobně. Vodík je oproti zemnímu plynu velice lehký a pro jeho uskladnění je zapotřebí pro stejnou výhřevnost mnohem většího zásobníku. Kvůli zmenšení zásobníků se vodík stlačuje na vysoký tlak a ukládá do bateriových zásobníků, nebo se pro větší skladovací množství zkapalňuje. Při tomto procesu se spotřebuje energie, která je stejná jako 20 – 40 % energie uložené ve vodíku. Při normálním tlaku kondenzuje při teplotě -253°C a kapalný vodík se označuje LH₂ (liquid hydrogen). Další z metod uskladnění je například uskladnění ve formě hydridů kovů [11, 43].

4.1. Skladování v plynném skupenství

4.1.1 Zásobníky z nízkouhlíkové oceli

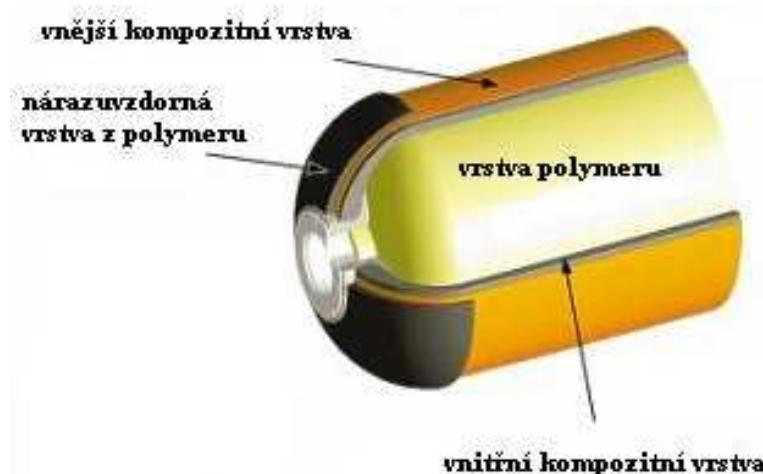
Jedním z typů skladování v tomto skupenství je skladování vodíku o tlaku 200 bar v zásobnících z nízkouhlíkové oceli, které jsou vyrobeny bez použití svaru. Většinou se používá bateriové uspořádání nádob (viz Obr. 10), které je tvořeno svazky tlakových láhví o standardním objemu 50 l, nebo devíti dlouhými pevně upevněnými nádobami. Pro větší objemy se používají vysokotlaké válcové nádoby, které se umisťují ve vertikální nebo horizontální poloze. Tyto vysokotlaké nádoby se využívají především pro statické použití uskladnění vodíku a vyrábějí se o vodních objemech 25, 50 a 90 l. Energetická náročnost tohoto typu skladování není tak vysoká jako u skladování v kapalném stavu, ale náklady týkající se komprese vodíku na požadovaný tlak a výroby nádob jsou celkem vysoké. Přesto tento způsob patří v současnosti k nejrozšířenějším [43 – 45].



Obrázek 10: Skladování vodíku v plynném skupenství - bateriové uspořádání [43]

4.1.2 Nádoby z kompozitních materiálů

Dalším způsobem, který se využívá především pro mobilní použití, je uskladnění vodíku v tlakových nádobách vyrobených z kompozitních materiálů. Kompozitní tlakové nádoby (viz Obr. 11) mívají většinou objemy od několika desítek litrů do 100 litrů. Vodík se do těchto nádob většinou stlačuje pomocí pístových kompresorů na tlak 350 bar a v případě novějších nádob na tlak 450 – 700 bar. Úniku plynu přes kompozitní materiál brání kovová nebo speciální polymerní vrstva, která tvoří vnitřní povrch tlakových nádob [44].



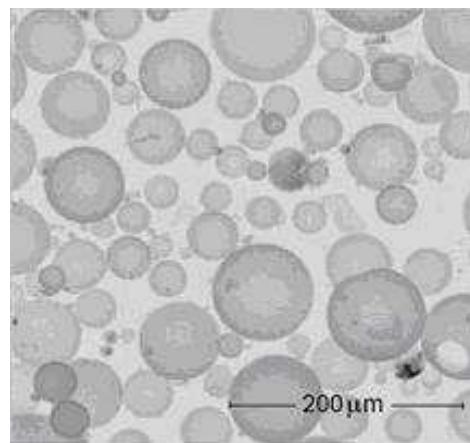
Obrázek 11: Kompozitní tlaková nádoba [44]

4.1.3 Podzemní úložiště

Vodík v plynném skupenství se také může skladovat v podzemních úložištích, jako jsou vytěžené solné doły, případně vytěžené jeskyně zemního plynu. Vodík se stlačuje na tlak kolem 11 MPa. Vyšší tlaky se raději nepoužívají kvůli možnosti překročení kapilárních sil, které udržují vodu v mikropórech. Jejich překročení by mohlo vést k úniku vodíku. Tento způsob se hodí především pro skladování velkých množství vodíku [11, 43].

4.1.4 Skleněné mikrokuličky

Pro bezpečné skladování vodíku lze využít malých dutých skleněných mikrokuliček (viz Obr. 12) vyrobených například z křemitého skla, MgAlSi skla nebo polyamidu. Tyto mikrokuličky se ohřejí a tím se zvýší propustnost jejich stěn. Jejich plnění probíhá pomocí plynného vodíku o vysokém tlaku (do 100 MPa) při vysoké teplotě (200 °C). Poté jsou mikrokuličky ochlazeny na pokojovou teplotu a vodík je tak v nich uvězněn. Vodík se z nich uvolňuje jejich ohrevem. Hmotnostní kapacita se pohybuje kolem 15 hm. % při 700 barech a objemová kapacita se pohybuje kolem 20 gH₂/kg. Zatím jsou ve stádiu výzkumu, ale mají potenciál pro to stát se dobíjecím médiem pro skladování vodíku. Mikrokuličky by bylo možné čerpat do nádrže. Prázdné mikrokuličky by se mohly odčerpat a znova naplnit vodíkem [46 – 48].



Obrázek 12: Struktura skleněných mikrokuliček [48]

4.2 Skladování v kapalném skupenství

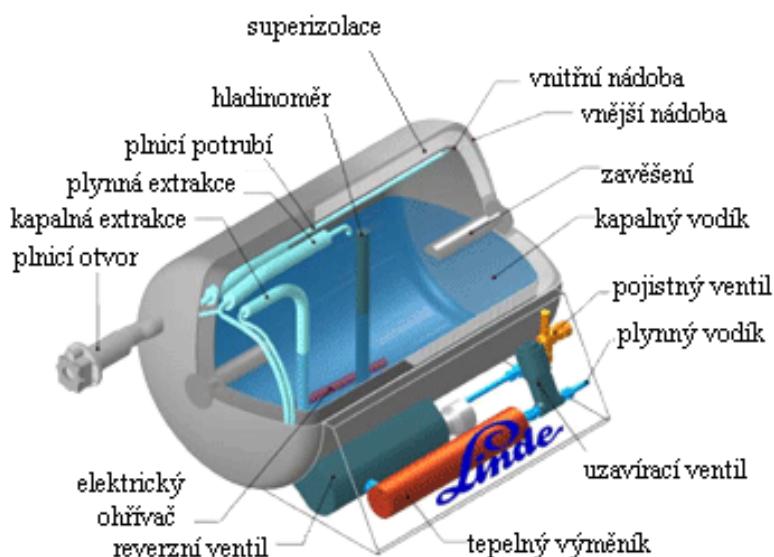
Nejperspektivnější metody pro skladování vodíku v kapalném stavu jsou především skladování ve formě kryogenního vodíku, ve formě roztoku borohydridu NaBH_4 a ve formě organické kapaliny.

4.2.1 Kryogenní vodík

Kryogenní vodík, často označovaný jako kapalný vodík (LH_2), má hustotu $70,8 \text{ kg/m}^3$ při bodu varu -253°C . Kritický tlak je 13 bar a kritická teplota je -240°C . Vodík v kapalném skupenství má oproti plynnému skupenství větší hustotu energie obsažené v palivu, a proto se jeví jako výhodnější médium pro jeho skladování [49,46].

Přestože je tato technologie celkem efektivní, má i své nevýhody. Mezi ně patří energie, která je potřebná ke zkapalnění vodíku, potřeba přísné kontroly teploty z důvodu možného vzniku přetlaku v nádobě a potřeba využití kryogenních nádob. Vlivem vypařování dochází k úniku vodíku z nádob. To platí zejména pro menší nádoby, jelikož mají větší poměr obsahu povrchu k objemu než je tomu u větších nádob. Vodík, který průběžně uniká, se může katalyticky spalovat v bezpečnostním přetlakovém systému nádoby, nebo se může ukládat do hydridů kovů [46].

Kryogenní nádoby (viz Obr. 13) jsou kovové dvoustěnné nádoby s izolací vloženou mezi těmito stěnami. Při navrhování nádob se musí brát ohled na potřebu snížení tepelných ztrát, efektu tepelné radiace, tepelné konvekce a tepelné vodivosti. Vnitřní nádoba obsahující kryogenní vodík je z vícevrstvého materiálu s rozpěrkami mezi jednotlivými vrstvami sloužícími jako tepelné bariéry. Vnitřní nádoba je instalována uvnitř vnější nádoby pomocí speciálně navrženého vnitřního příslušenství. V prostoru mezi nádobami je vakuum („vakuová superizolace“), které brání únikům tepla tepelnou konvekcí [46].



Obrázek 13: Kryogenní nádoba pro skladování kapalného vodíku [50]

Kryogenní skladování s nízkým provozním tlakem má oproti vysokotlakým skladovacím systémům velký potenciál, který spočívá ve snížení hmotnosti použitím nových kompozitních materiálů. S takovými systémy lze dosáhnout podobného množství uskladněné energie, jako tomu je v případě konvenčních palivových nádrží. Na takové systémy budou

kladeny požadavky týkající se především vlivu na životní prostředí, bezpečnost, a také na efektivnost nákladů spojených se sériovou výrobou a na samotný proces zkapalňování.

Přestože je kladen důraz na ochranu těchto skladovacích nádob před nežádoucím vstupem tepla, tak se vodík vlivem tepla z nádoby vypařuje. Tomuto jevu se nedá zcela zabránit, ale lze jej minimalizovat. Pokud je takový systém použit pro automobil, který se poměrně krátkou dobu (3 dny) nepoužívá, tlak v nádobě stoupá vlivem vnikání tepla. Kritická hodnota tlaku vede k vypařování a následným ztrátám vodíku. Tento problém může zmírnit instalace chladicího systému. Kritická doba, než dojde k vypaření vodíku, se tak může prodloužit přibližně na více než 12 dní [46].

4.2.2 Roztok NaBH₄

Roztok NaBH₄ lze také využít pro nepřímé skladování vodíku v kapalné formě. Tento roztok reaguje s vodou za vzniku plynného vodíku a NaBO₂. Jeho hlavní výhodou je možnost bezpečné a kontrolovatelné výroby vodíku na palubě automobilu. Hlavní nevýhodou však je potřeba obnovy NaBO₂ na NaBH₄. Existuje několik společností, které tuto technologii podporují, přestože se cena použití toho roztoku v automobilech jeví jako příliš vysoká. Aby tomu tak nebylo, musí se cena NaBH₄ snížit ze současných 50 \$/kg na 1 \$/kg. To je ale nepravidelné kvůli nepříznivé termodynamice [49].

4.2.3 Organické kapaliny

Některé organické kapaliny lze také využít pro nepřímé skladování vodíku. Celý koncept sestává hlavně ze tří kroků. Nejdříve je kapalina dehydrogenována a tím se získá vodík. Produkt dehydrogenace se následně transportuje do zařízení pro jeho zpracování a současně se doplňuje nádrž nově vzniklou kapalinou bohatou na vodík. Kapalinu ochuzenou o vodík je potřeba znova hydrogenovat, převést zpět na výchozí sloučeninu a vrátit ji do čerpací stanice [49].

4.3 Skladování v hydridech kovů

Hydridy kovů jsou založeny na kovových sloučeninách, které absorbuje vodík. Skrze chemickou reakci se pod tlakem vodíku tvoří pevné kovové sloučeniny vodíku a uvolňuje se teplo. Naproti tomu se vodík z těchto sloučenin uvolňuje, pokud se jim dodává teplo a snižuje se tlak. Vodíkové molekuly jsou nejdříve absorbovány na povrchu a následně odděleny jako jednotlivé pevně vázané vodíkové atomy. Kov se legují z důvodu optimalizace hmotnosti systému a teploty, při které lze vodík znova získat. V případě potřeby se vodík z hydridů uvolní při určité teplotě a tlaku. Tento cyklus lze mnohokrát opakovat bez toho, aby došlo ke snížení skladovací kapacity. Skladování vodíku v hydridech kovů se jeví jako výhodná, bezpečná metoda s velkou kapacitou uskladnění [46].

Hydridy kovů lze rozdělit do několika skupin:

Intersticiální hydridy kovů

- skladovací kapacita vodíku 1,8 hm. % při 60 – 70 °C,
- v případě krystalických sloučenin Zr, Ti, Ni až 3 hm. %, ale s horší obnovou vodíku.

Aktivované prášky bohaté na hořčík

- skladovací kapacita v laboratorních podmínkách do 5 – 6 hm. % při teplotě 260 – 280 °C.

Komplexní hydridy lehkých kovů

- skladovací kapacita 5 – 8 hm. % s malou rychlostí obnovy vodíku,
- jako nejslibnější se jeví katalyzované hydridové komplexy, kde se jako katalyzátor používá Ti nebo Zr,
- alanáty jsou sloučeniny na bázi hliníku, které mají skladovací kapacitu nejméně 5 hm. % při 180 °C; jeví se také slibně, ale zatím je zde velký prostor pro zlepšování; mezi nejvíce studované patří NaAlH₄ [46].

4.4 Skladování v porézních materiálech

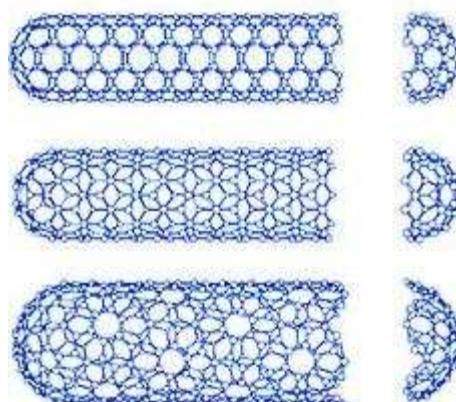
Skladování v porézních materiálech má ve srovnání se skladováním v kapalném nebo plynném skupenství řadu výhod, jako jsou například nižší skladovací tlaky a zvýšená bezpečnost.

4.4.1 Uhlíkaté struktury

V roce 1997 vyšla první publikace zabývající se skladováním vodíku v uhlíkových materiálech obsahujících jednostěnné uhlíkové nanotrubice, které mají za pokojové teploty a okolního tlaku velké skladovací kapacity. Díky tomu se začalo za tímto účelem studovat aktivní uhlí. Tyto studie však ukázaly, že s vodíkovými molekulami silně reaguje pouze malá část jeho povrchu. Vodík se na pevných površích může v závislosti na teplotě a tlaku ukládat jako důsledek fyzisorpce (Van der Waalsovy síly) nebo chemisorpce. Efektivnějšími se jeví materiály s velkým povrchem, jako jsou například již zmíněné uhlíkové nanotrubice a uhlíková nanovlákna [46 – 48].

Uhlíkové nanotrubice

Technologie uhlíkových nanotubic se zdá být z hlediska hledání velkokapacitního média pro skladování vodíku celkem zajímavá. Nanotubice se mohou vyskytovat ve formě jednostěnných nebo vícestěnných trubic zakončených polovinou fullerenu (viz Obr. 14) a můžou být původní, nebo legované alkalickými kovy. Tato technologie zatím není plně prostudována. Teoretická skladovací kapacita vodíku v těchto materiálech je 0,4 – 7 hm. %. Velikost nanotubic se pohybuje v rozmezí 0,7 – 3 nm [46 – 48].



Obrázek 14: Uhlíkové nanotrubice [48]

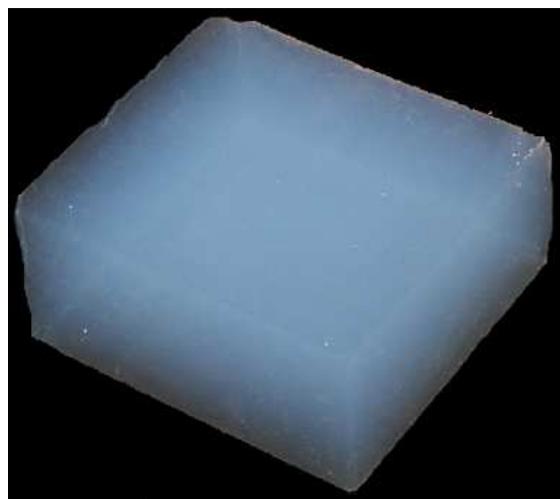
Uhlíková nanovlákna

Další variantou skladování vodíku jsou nanostruktury ve formě uhlíkových nanovláken. Tato nanovlákna se vyrábí rozkladem uhlovodíků nebo oxidu uhelnatého prostřednictvím kovového katalyzátoru. Vlákna pak tvoří grafitové listy uspořádané v určeném směru. Podle některých studií se skladovací kapacita může pohybovat kolem 10 hm. % [47].

4.4.2 Další porézní materiály

Aerogel

Aerogel (viz Obr. 15) je jedním z porézních materiálů, které nejsou uhlíkové. Aerogely jsou uměle vytvořené vysoce porézní materiály s malou hustotou. Mají velký povrch $400 - 1100 \text{ m}^2/\text{kg}$ a jsou poměrně stabilní. Jejich hmotnost se pohybuje v rozmezí $3 - 500 \text{ kg/m}^3$. Mohly by se průmyslově vyrábět, ale pouze v případě snadného řízení jejich vlastností a sorpce. Sorpce vodíku probíhá u těchto materiálů pomocí fyzisorpce a acidobazické reakce [46].



Obrázek 15: Vzorek čistého aerogelu [51]

Zeolit

Dalším porézním materiélem vhodným pro skladování vodíku je zeolit. Jedná se o krystalické nanoporézní materiály s maximální kapacitou 2,5 hm. %. Tyto materiály jsou chemicky a tepelně odolné, neškodí životnímu prostředí a jsou bezpečné. Jejich současný výzkum se zaměřuje na optimalizaci jejich struktury a na zlepšení adsorpce vodíku pomocí chemické úpravy jejich povrchů [46].

5 Využití vodíku

Vodík se dá využít hlavně dvěma způsoby. Jedním z nich je využití vodíku jako paliva pro spalovací motory. Dalším způsobem je jeho využití v palivových článcích, které využívají energii uloženou ve vodíku.

5.1. Palivové články (FC)

Palivové články jsou zařízení využívající elektrochemickou reakci pro přímou přeměnu energie ve vodíku na elektřinu bez toho, aby docházelo k jeho spalování. Reakce probíhá mezi vodíkem a kyslíkem za přítomnosti elektrolytu. Při reakci se spotřebuje také kyslík, a proto musí být doplnován. Účinnost palivových článků se v laboratorních podmínkách pohybuje okolo 60 % a v reálných podmínkách se pohybuje v rozmezí přibližně 40 – 80 %. Takto vysoká účinnost je dána přímou přeměnou energie. Palivové články lze rozdělit do několika skupin podle elektrolytu, který využívají [52, 47].

Typy palivových článků využívajících vodík:

- Alkalické palivové články (AFC).
- Palivové články s kyselinou fosforečnou (PAFC).
- Palivové články s pevnými oxidy (SOFC) .
- Palivové články s polymerní membránou (PEMFC).

Jako vhodné palivové články pro mobilní aplikace, kde slouží k pohonu elektromotoru, se jeví palivové články s polymerním elektrolytem. Ostatní články se hodí především pro stacionární použití, kdy se využívají pro kogeneraci elektrické energie a tepla [53].

5.1.1 Alkalické palivové články

Alkalické palivové články byly vyvinuty pro vesmírný program Spojených států. Alkalický palivový článek převádí pomocí elektrochemické reakce kontrolované množstvím plynného vodíku a plynného kyslíku na elektřinu. Vodík je obvykle stlačený a kyslík se odebírá ze vzduchu. Článek se skládá ze dvou elektrod, mezi kterými je cirkulující kapalný alkalický elektrolyt. Ten může být tvořený 85 hmotnostními % KOH pro vyšší teploty v rozmezí 100 – 250 °C, nebo 35 – 50 hm. % pro nižší teploty do 120 °C. Jako katalyzátor lze použít celou řadu kovů, jako je nikl, korund a vzácné kovy. Elektrolyt má sice nízkou odolnost vůči CO₂, ale tyto palivové články mohou pracovat i se vzduchem, který prochází přes filtr. Účinnost těchto palivových článků se pohybuje okolo 60%. Jsou náročné na čistotu vodíku a kyslíku, a proto se požívají tam, kde není cena výroby vodíku příliš důležitá (armáda, vesmírný program) [52 – 54].

5.1.2 Palivové články s kyselinou fosforečnou

Tyto palivové články byly jako první komericializovány. Elektrolytem u tohoto článku je stoprocentní kyselina fosforečná, která se vyznačuje velice dobrou tepelnou, chemickou a elektrochemickou stabilitou. Elektrolyt má díky tomu dobrou odolnost vůči CO₂. Jako katalyzátor se používá platina. Pracovní teploty se pohybují v rozmezí 100 – 250 °C u starších a 23 – 70 °C u novějších palivových článků. Jejich účinnost se pohybuje v rozmezí 37 – 42 %. Přestože jich v současnosti pracuje celkem velký počet, tak je pro ně trh velice omezený. To je dáno především jejich velkou hmotností a vysokou cenou, která se pohybuje okolo 4000 – 4500 \$/kW[53,55].

5.1.3 Palivové články s pevnými oxidy

Jejich elektrolyt je tvořený pevnými oxidy kovů, jako je například oxid zirkoničitý ZrO_2 s příměsí oxidu yttritého Y_2O_3 , nebo keramickými materiály YSZ. Anoda je obvykle tvořena $Co-ZrO_2$ nebo $Ni-ZrO_2$. Katoda je tvořena $LaMnO_3$ obohaceným stronciem. Pracovní teploty se pohybují v rozmezí 800 – 1000 °C. Účinnost těchto článků se pohybuje okolo 49 %. Kvůli vysokým pracovním teplotám nejsou příliš vhodné jako zdroj pohonných jednotek pro automobily, to je také z důvodu dlouhé najízděcí a vypínací doby. Ale pro automobily jsou vhodné jako pomocný energetický zdroj. Jejich další využití může být jako kogenerační jednotka s kombinovanou výrobou elektřiny a tepla pro budovy. Celková účinnost se díky kogeneraci zvýší až nad 80%. Napětí samotného článku se pohybuje kolem 1V, proto se sériově spojují do baterie, která se nazývá anglickým slovem stack [11, 52, 53, 56, 57].

5.1.4 Palivové články s polymerní membránou

Elektrolytem těchto palivových článků je polymerní iontová (protonová) membrána, která je citlivá na vlhkost. Elektrody jsou tvořeny uhlíkovými materiály s platinovým katalyzátorem. Katalyzátor anody má malou odolnost vůči oxidu uhelnatému a síře, které působí jako katalytický jed. Hustota výkonu v praxi dosahuje 2 – 3 kW/m². Vyvinutím nových membrán a nových katalyzátorů by se hustota výkonu mohla zvýšit na 4 – 6 kW/m². Vyšší hustota výkonu snižuje cenu palivového článku, ale zároveň snižuje jeho účinnost a zvyšuje ztráty energie. Pracovní teplota se pohybuje kolem 80 °C. Účinnost se pohybuje v rozmezí 35 – 40 %. Tyto články mohou pracovat i se vzduchem, protože nevyžadují čistý kyslík. PEMFC jsou navrhovány pro využití v mobilních aplikacích o výkonech 70 – 120 kW. Dále je zde možnost jejich využití ve stacionárních aplikacích, jako nepřerušitelné zdroje energie [11, 53].

Tab.4 : Palivové články

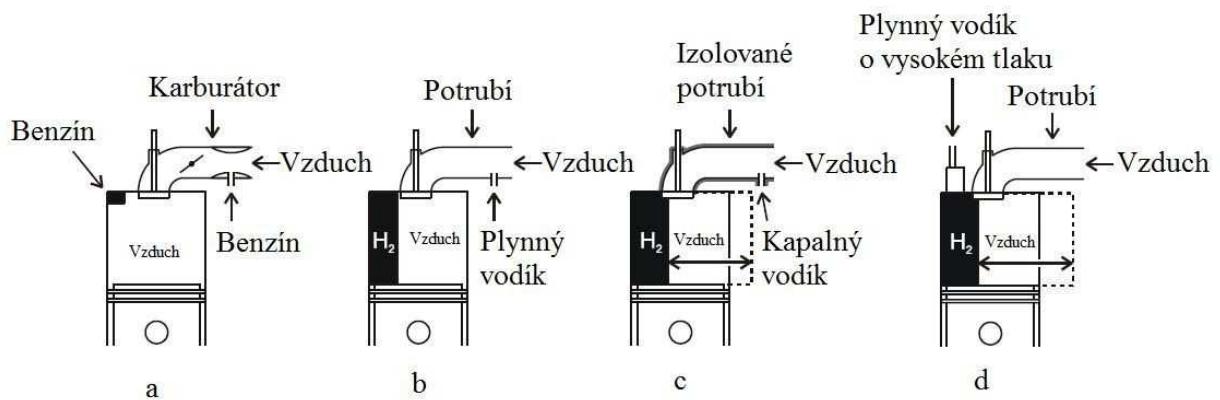
<i>Typ</i>	<i>Provozní teploty [°C]</i>	<i>Účinnost [%]</i>	<i>Použití</i>
AFC	100 – 250	60	stacionární
PAFC	100 – 250 (23 – 75)	37 – 40	stacionární
SOFC	600 – 1000	48	stacionární, mobilní
PEMFC	80	35 – 40	stacionární, mobilní

5.2 Vodíkové spalovací motory (HICE)

Vodík lze využít také jako palivo spalovacích motorů u dopravních prostředků. Vodík má nižší zápalnou teplotu než benzín, ale má vysokou teplotu samovznícení. Proto HICE pracují na podobném principu jako benzínové zážehové motory (viz Obr. 16). HICE využívají spalování směsi vzduchu s vodíkem. Nízká mez zápalnosti této směsi umožňuje její stabilní spalování. Výbušná směs vodíku se vzduchem může být tvořena 4 – 75 % vodíku. Při procesu spalování jako jediné vznikají emise NO_x . Tyto emise vznikají rozštěpením N_2 vlivem tepla, které vzniká při spalování vodíku, a následné oxidaci dusíku [47, 58, 59].

Typy HICE:

- Přeplňované.
- S kapalným vodíkem.
- S přímým vstřikováním.



Obrázek 16: Schémata vodíkových motorů a benzínového motoru [60]

- a – zážehový benzínový motor, b - přeplňovaný HICE, c – HICE s kapalným vodíkem,
d – HICE s přímým vstřikováním*

5.2.1 Přeplňované HICE

Pro tyto HICE bylo vyvinuto vstřikování vodíku do sacího kanálku. Spolu s ním se používají turbodmychadla a mezichladiče, které jsou známé z konvenčních spalovacích motorů na fosilní paliva. Vlivem zvýšení teploty při stlačování dochází ke zvyšování teplot při spalování. To vede k větší produkci emisí NO_x , kterou lze snížit použitím směsi chudých na vodík. Účinnost takového motoru se pohybuje kolem 39% [59].

5.2.2 HICE s kapalným vodíkem

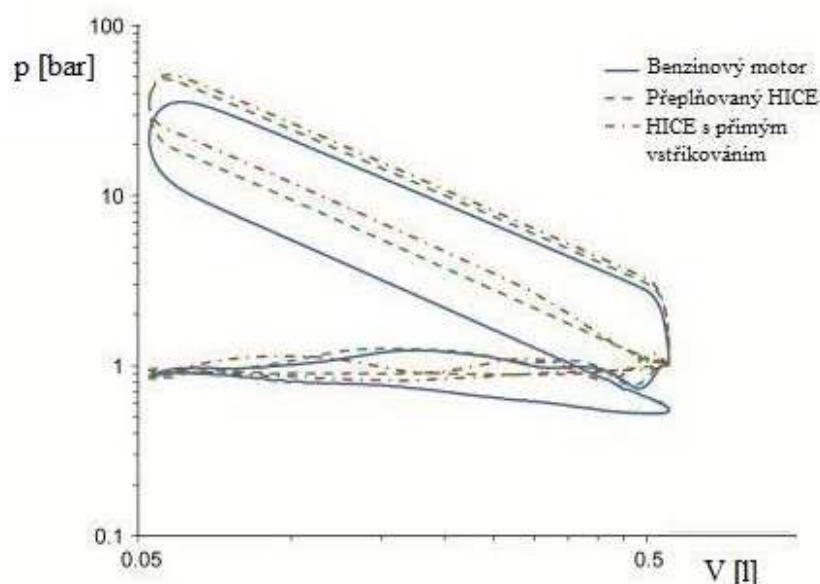
U HICE, pracujících se systémem využívající kapalný vodík, je potřeba palivové potrubí s vakuovým pláštěm, tepelný výměník, kryogenní čerpadla a vstřikování. Hlavní výhodou tohoto motoru je nižší produkce NO_x , než je tomu u přeplňovaných HICE. Díky nízké teplotě kryogenního vodíku se totiž snižují i teploty při spalování směsi [59].

5.2.3 HICE s přímým vstřikováním

U těchto HICE dochází k přímému vstřikování paliva do válce uzavřeného po nasávání směsi. Pro vstřikování je důležité jeho časování, aby se zabránilo předčasnemu vznícení paliva. Pro vstřikování je vyžadován velice malý čas potřebný k mísení vodíku se vzduchem, který se pohybuje v rozmezí 20 – 4 ms při 1000 – 5000 otáčkách. Tyto motory mají srovnatelné nebo vyšší účinnosti jako obdobné benzínové motory. Vznik NO_x souvisí se vstřikováním. Se zpožděním vstřikování roste i produkce NO_x .

5.2.4 Termodynamické cykly HICE

Všechny HICE pracují na podobném principu jako zážehový benzínový motor. Z tohoto důvodu všechny HICE pracují podle Ottova cyklu. V následujícím p-V diagramu (viz Obr. 17) je srovnán Ottův cyklus benzínového motoru s přeplňovaným HICE a HICE s přímým vstřikováním, při středním tlaku 6 bar a 2000 ot./min.



Obrázek 17: Srovnání Ottova benzínového motoru s HICE [58]

Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo charakterizovat vodík jako zásobárnu energie pro budoucnost. V současnosti nejvyužívanější energetické zdroje jsou fosilní paliva. Z nich se nejvíce využívá ropa (34 %), a to zejména pro dopravní sektor. Při spalování fosilních paliv vznikají emise, které obsahují pro člověka škodlivé látky a skleníkové plyny, které ovlivňují ekosystém Země. Spotřeba všech energetických zdrojů průběžně roste a při využívání fosilních paliv se spotřebou roste i produkce emisí. Fosilní zdroje nejsou nevyčerpatelné. Stále se však nachází jejich nová naleziště. To je dánou především díky rozvoji technologií umožňujících jejich těžbu. Využívání takových zdrojů potom vede ke zvyšování jejich ceny. Z důvodu rostoucích emisí začíná převládat názor, že by se jejich produkce měla řídit, aby nedocházelo ke zvyšování emisí spolu s rostoucí spotřebou energetických zdrojů.

To vše vede k hledání alternativních zdrojů, mezi které patří i vodík. Ten se na Zemi běžně volně nevyskytuje a vyskytuje se většinou vázaný ve sloučeninách. Jeho nevýhodou je to, že se musí vyrábět a je tak sekundárním zdrojem energie. Vodík je tedy ekologický do té míry, do jaké míry jsou ekologické zdroje, ze kterých se vyrábí.

V případě vodíkové infrastruktury se dá očekávat její rozvoj většinou ve velkých městech, odkud by se mohla rozšířit na venkov. Pro výrobu a distribuci vodíku by se mohl využít centralizovaný systém. V případě tohoto systému se vodík vyrábí ve větším zařízení, odkud je distribuován k uživatelům. Pro jeho přepravu lze využít plynovody, speciální cisterny nebo tankery.

Vodík lze vyrábět pomocí elektrolýzy, foto-elektronického procesu, termochemického procesu, biologických procesů, parního reformingu, parciální oxidace a zplyňování. Cena za kilogram vodíku klesá s jeho zvyšující se produkcí.

V současnosti nejrozšířenější metodou výroby vodíku (48 %) je parní reforming zemního plynu. Dá se očekávat, že se v blízké budoucnosti bude vodík vyrábět z fosilních paliv, zejména kvůli jejich dostupnosti. Parním reformingem zemního plynu lze denně vyrábět 236 239 kg vodíku za cenu 2,48 \$/kg. Zplyňováním uhlí lze denně vyrábět 770 700 kg vodíku přibližně za cenu 1,15 \$/kg, pokud se vznikající CO₂ vypouští do atmosféry. V případě ukládání CO₂ do úložišť by cena vodíku mohla být až 1,56 \$/kg.

Metody vhodné pro výrobu vodíku z alternativních zdrojů, které neprodukují CO₂, jsou termochemický proces a elektrolýza. Termochemický proces rozkladu vody pomocí tepelné energie pocházející z jaderného reaktoru by mohl být jednou z hlavních metod výroby vodíku, která by nahradila výrobu z fosilních paliv. Pro denní výrobu 800 000 kg vodíku při využití 2400 MW tepelné energie by se cena u takového zařízení mohla pohybovat v rozmezí 2,45 – 2,63 \$/kg. Další z takových metod by mohl být proces termochemického rozkladu vody pomocí tepelné energie pocházející ze solárních elektráren věžového typu. Při velikosti takové elektrárny do 200 MW a denní produkci 62 950 kg vodíku by se cena pohybovala okolo 2,80 \$/kg.

Při využití elektřiny z fotovoltaických elektráren pro elektrolýzu vody, by se cena vodíku při velikosti elektrárny do 10MW mohla v blízké budoucnosti pohybovat kolem 6 \$/kg pro současné ceny za elektřinu dodávanou z fotovoltaických elektráren. Při dosažení ceny 0,30 \$/W elektřiny ve špičce, které by se mohlo dousáhnout zvýšením účinnosti pomocí nových technologií použitých pro fotovoltaiku, by se cena vodíku mohla pohybovat okolo 1 \$/kg.

Cena za denní výrobu 1000 kg vodíku pomocí elektrolýzy by se mohla v případě větrné energie pohybovat v rozmezí 2,27 – 5,55 \$/kg. Tyto ceny platí při současné produkci elektřiny během špičky. S rostoucí rychlostí větru klesá cena za kilogram vyrobeného vodíku.

Při využití větrné energie u decentralizovaného systému, kdy je vodík produkován větrnými farmami přímo pro čerpací stanici s denní poptávkou 1500 kg, se cena za kilogram

vodíku pohybuje okolo 2,33 – 4,03 \$/kg.

Vyrobený vodík je potřeba nějakým způsobem uskladnit. Vodík lze uskladnit v plynném a kapalném skupenství, v hydridech kovů nebo v porézních materiálech. V plynném stavu lze vodík skladovat v nádobách z kompozitních materiálů, v podzemních úložištích nebo ve skleněných mikrokuličkách. Jak nádoby z kompozitních materiálů, tak skladování ve skleněných mikrokuličkách jsou vhodné pro mobilní aplikace. Výhodou kompozitních nádob je jejich robustní a pevná kostrukce. Nevýhodou je fakt, že obsahují stlačený vodík a v případě proražení nádrže může dojít k samovznícení vlivem rychlého úniku vodíku. Skleněné mikrokuličky pracují za běžných teplot, což je jejich výhodou. Nevýhodou je především nutnost dodávat teplo potřebné k uvolnění vodíku. V kapalném stavu lze vodík skladovat v kryogenních nádobách, ve formě roztoku NaBH₄ nebo organických kapalin. Kryogenní skladování s nízkým provozním tlakem má oproti vysokotlakým skladovacím systémům výhodu snížení hmotnosti použitím nových kompozitních materiálů. S takovými systémy lze dosáhnout podobného množství uskladněné energie, jako tomu je v případě konvenčních palivových nádrží.

Hydrydy kovů a porézní materiály mají velký potenciál stát se médiem pro uskladnění vodíku. To je dáno především poměrně velkou skladovací kapacitou a jejich bezpečností. Při proražení pláště nádrže nedochází k rychlému úniku vodíku do okolí a nehrozí tak jeho vznícení. Skladovací kapacity se u hydridů kovů pohybují v rozmezí 3 – 8 hm. % a v případě porézních materiálů je to 0,4 – 10 hm. %. Pro využití těchto technologií uskladnění vodíku bude zapotřebí jejich lepší prostudování.

Uskladněný vodík lze využít jak pro mobilní, tak pro stacionární aplikace. Pro stacionární aplikace lze využít palivové články, které lze využít u kogeneračních jednotek vyrábějících elektřinu a teplo. Využití těchto jednotek může být například v málo osídlených oblastech, kde dosud nebyla zavedena elektrifikace, nebo u velkých budov jako zdroj elektřiny a energie pro vytápění.

Pro mobilní aplikace, kdy se vodík využívá pro pohon dopravních prostředků, lze využít palivové články nebo vodíkové spalovací motory. Výhodou palivových článků je fakt, že neprodukují žádné emise a díky přímé přeměně energie uložené ve vodíku na elektřinu mají vysoké účinnosti. Vyrobenu elektřinou je pak poháněn elektromotor. Vodíkové motory mají podobnou účinnost jako konvenční benzínové spalovací motory. Hlavní nevýhodou vodíkových motorů je vznik emisí NO_x při procesu spalování. Velká pozornost je proto v současnosti věnována především palivovým článkům.

Seznam použitých zdrojů

1. CLARK, W. W., RIFKIN, J., O'CONNOR, T., SWISHER, J., LIPMAN, T. a RAMBACH, G. Hydrogen energy stations: along the roadside to the hydrogen economy. *Utilities Policy* [online]. 2005, roč. 13, č. 1, s. 41-50 [cit. 2012-05-02]. ISSN 09571787. DOI: 10.1016/j.jup.2004.07.005. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0957178704000748>
2. BP Statistical Review of World Energy June 2011. *BP* [online]. 2011 [cit. 2012-05-01]. Dostupné z: http://www.bp.com/assets/bp_internet/globalbp/globalbp_uk_english/reports_and_publications/statistical_energy_review_2011/STAGING/local_assets/pdf/statistical_review_of_world_energy_full_report_2011.pdf
3. Supply of Uranium. *World Nuclear Association* [online]. září 2011 [cit. 2012-05-01]. Dostupné z: <http://www.world-nuclear.org/info/inf75.htm>
4. GLOBAL WIND ENERGY OUTLOOK 2006. *GWEC* [online]. 2006 [cit. 2012-05-01]. Dostupné z: http://www.gwec.net/uploads/media/GWEC_A4_0609_English.pdf
5. World Wind Energy Report 2010. *WWEA* [online]. 2010 [cit. 2012-05-02]. Dostupné z: http://www.wwindea.org/home/images/stories/pdfs/worldwindenergyreport2010_s.pdf
6. BP. *Statistical review of world energy full report 2011* [dokument ve formátu xls]. 2011 [cit. 2012-05-02]. Dostupné z: http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/globalbp/globalbp_uk_english/reports_and_publications/statistical_energy_review_2011/STAGING/local_assets/spreadsheets/statistical_review_of_world_energy_full_report_2011.xls
7. BARTELS, J. R., PATE, M. B., OLSON, N. K. An economic survey of hydrogen production from conventional and alternative energy sources. *International journal of hydrogen energy* [online]. Srpen 2010, roč. 35, č. 16 [cit. 2012-05-02]. ISSN 0360-3199. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319910007317>
8. Solar capacity. *BP* [online]. [cit. 2012-05-02]. Dostupné z: <http://www.bp.com/sectiongenericarticle800.do?categoryId=9037190&contentId=7068638>
9. Geothermal energy. *BP* [online]. 2011 [cit. 2012-05-02]. Dostupné z: <http://www.bp.com/sectiongenericarticle800.do?categoryId=9037189&contentId=7068634>
10. NI, M., LEUNG, D. Y. C., LEUNG, M. K. H., SUMATHY, K. An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel processing technology* [online]. květen 2006, roč. 87, č. 5 [cit. 2012-05-02]. ISSN 0378-3820. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382005001980>
11. QUASCHNING, V. *Obnovitelné zdroje energií*. 1. vyd. Praha: Grada, 2010, 296 s. Stavitel. ISBN 978-80-247-3250-3.
12. TOUŽÍN, J. *Stručný přehled chemie prvků*. 1. vyd. Brno: Masarykova univerzita, 2003, 225 s. ISBN 80-210-2635-9.
13. TARASOV, B. P., LOTOTSKII, M. V. Hydrogen energetics: Past, present, prospects. *Russian Journal of General Chemistry* [online]. 2007, roč. 77, č. 4, s. 660-675 [cit. 2012-05-02]. ISSN 1070-3632. DOI: 10.1134/S1070363207040299. Dostupné z: <http://www.springerlink.com/index/10.1134/S1070363207040299>
14. DLOUHÝ, P., JANÍK, L. Vodíkové hospodářství - Úvod. *Česká vodíková technologická platforma* [online]. 25. leden 2007 [cit. 2012-04-02]. Dostupné z: <http://www.hytep.cz/?loc=article&id=3>
15. NOVÁK, J. Výhřevnosti paliv. *TZB-info* [online]. [cit. 2012-05-02]. Dostupné z: <http://vytapeni.tzb-info.cz/tabulky-a-vypocty/11-vyhrevnosti-paliv>

16. BALL, M., WIETSCHEL, M. The future of hydrogen - opportunities and challenges. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2009, roč. 34, č. 2, s. 615-627 [cit. 2012-05-02]. ISSN 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.11.014. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319908015061>
17. GÜL, T. KYPREOS, S., TURTON H., BARRETO L. An energy-economic scenario analysis of alternative fuels for personal transport using the Global Multi-regional MARKAL model (GMM). *Energy* [online]. 2009, roč. 34, č. 10, s. 1423-1437 [cit. 2012-05-02]. ISSN 03605442. DOI: 10.1016/j.energy.2009.04.010. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544209001078>
18. DIFIGLIO, C., GIELEN, D. Hydrogen and transportation: alternative scenarios. *Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change* [online]. 2007-4-16, roč. 12, č. 3, s. 387-405 [cit. 2012-05-03]. ISSN 1381-2386. DOI: 10.1007/s11027-006-9074-1. Dostupné z: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/s11027-006-9074-1>
19. MIDILLI, A., DINCER, I. Hydrogen as a renewable and sustainable solution in reducing global fossil fuel consumption. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2008, roč. 33, č. 16, s. 4209-4222 [cit. 2012-05-03]. ISSN 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.05.024. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319908005302>
20. SOMOLOVÁ, M., DLOUHÝ, P. Výroba vodíku. *Česká vodíková technologická platforma* [online]. 9. květen 2007 [cit. 2012-04-02]. Dostupné z: <http://hytep.cz/?loc=article&id=6>
21. MARKERT, F., NIELSEN, S., PAULSEN J., ANDERSEN, V. Safety aspects of future infrastructure scenarios with hydrogen refuelling stations. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2007, roč. 32, č. 13, s. 2227-2234 [cit. 2012-05-03]. ISSN 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2007.04.011. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319907002157>
22. UKHFCA welcomes announcement of UKH2Mobility programme. *UKHFCA* [online]. 18. ledna 2012 [cit. 2012-05-05]. Dostupné z: <http://www.ukhfca.co.uk/2012/01/18/ukhfca-welcomes-announcement-of-ukh2mobility-programme/>
23. U.S. Transportation Secretary LaHood Announces \$13.1 Million To Advance the Adoption of Clean, Green Energy for Transit. U.S. DEPARTMENT OF TRANSPORTATION [online]. 4. únor 2012 [cit. 2012-05-17]. Dostupné z: http://www.fta.dot.gov/newsroom/12286_14487.html
24. *The Scandinavian Hydrogen Highway Partnership* [online]. [cit. 2012-05-20]. Dostupné z: <http://www.scandinavianhydrogen.org/>
25. H2 Stations. *Scandinavian Hydrogen Highway Partnership* [online]. [cit. 2012-05-21]. Dostupné z: <http://www.scandinavianhydrogen.org/>
26. LUIS APREA, J. New standard on safety for hydrogen systems in spanish: Keys for understanding and use. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2008, roč. 33, č. 13, s. 3526-3530 [cit. 2012-05-08]. ISSN 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.02.066. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319908002577>
27. PASMAN, H. J., ROGERS, W. J. Safety challenges in view of the upcoming hydrogen economy: An overview. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* [online]. 2010, roč. 23, č. 6, s. 697-704 [cit. 2012-05-08]. ISSN 09504230. DOI: 10.1016/j.jlp.2010.06.002. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950423010000641>
28. DLOUHÝ, P. JANÍK, L. Bezpečnost. *Česká vodíková technologická platforma* [online]. 2006 [cit. 2012-05-08]. Dostupné z: <http://hytep.cz/?loc=article&id=10>

29. URSSUA, A., GANDIA, L. M., SANCHIS, P. Hydrogen Production From Water Electrolysis: Current Status and Future Trends. *Proceedings of the IEEE* [online]. 2012, roč. 100, č. 2, s. 410-426 [cit. 2012-03-22]. ISSN 0018-9219. DOI: 10.1109/JPROC.2011.2156750. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/lpdocs/epic03/wrapper.htm?arnumber=5898382>
30. ZENG, K., ZHANG, D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Progress in Energy and Combustion Science* [online]. 2010, roč. 36, č. 3, s. 307-326 [cit. 2012-03-29]. ISSN 03601285. DOI: 10.1016/j.pecs.2009.11.002. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360128509000598>
31. MARSHALL, A., BØRRESEN, B., HAGEN, G., TSYPKIN, M., TUNOLD R. Hydrogen production by advanced proton exchange membrane (PEM) water electrolyzers-Reduced energy consumption by improved electrocatalysis. *Energy* [online]. 2007, roč. 32, č. 4, s. 431-436 [cit. 2012-03-29]. ISSN 03605442. DOI: 10.1016/j.energy.2006.07.014. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S036054420600199X>
32. NI, M., LEUNG M., LEUNG D. Parametric study of solid oxide steam electrolyzer for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2007, roč. 32, č. 13, s. 2305-2313 [cit. 2012-03-29]. ISSN 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2007.03.001. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319907001358>
33. BAK, T., NOWOTNY, J., REKAS, M., SORRELL, C.C. Photo-electrochemical hydrogen generation from water using solar energy. Materials-related aspects. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2002, roč. 27, č. 10, s. 991-1022 [cit. 2012-03-27]. ISSN 03603199. DOI: 10.1016/S0360-3199(02)00022-8. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319902000228>
34. ROSEN, M. A. Advances in hydrogen production by thermochemical water decomposition: A review. *Energy* [online]. 2010, roč. 35, č. 2, s. 1068-1076 [cit. 2012-03-30]. ISSN 03605442. DOI: 10.1016/j.energy.2009.06.018. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544209002345>
35. HALLENBECK, P. Biological hydrogen production; fundamentals and limiting processes. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2002, roč. 27, 11-12, s. 1185-1193 [cit. 2012-04-01]. ISSN 03603199. DOI: 10.1016/S0360-3199(02)00131-3. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319902001313>
36. CHENG, J., SU, H., ZHOU, J., SONG, W.a CEN K.. Hydrogen production by mixed bacteria through dark and photo fermentation. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2011, roč. 36, č. 1, s. 450-457 [cit. 2012-04-01]. ISSN 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.10.007. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319910020549>
37. DAS, D. Hydrogen production by biological processes: a survey of literature. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2001, roč. 26, č. 1, s. 13-28 [cit. 2012-04-01]. ISSN 03603199. DOI: 10.1016/S0360-3199(00)00058-6. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319900000586>
38. LEE, J. K., PARK, D. Hydrogen production from fluidized bed steam reforming of hydrocarbons. *Korean Journal of Chemical Engineering* [online]. Guangzhou Shi: Guangdong ren min chu ban she, 1998, roč. 15, č. 6, s. 658-662 [cit. 2012-04-02]. ISSN 0256-1115. DOI: 10.1007/BF02698994. Dostupné z: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/BF02698994>
39. Výroba vodíku parním reformováním. *Petroleum.cz* [online]. [cit. 2012-04-02]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/zpracovani/zpracovani-ropy-43.aspx>

40. Výroba vodíku parciální oxidací. *Petroleum.cz* [online]. [cit. 2012-04-02]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/zpracovani/zpracovani-ropy-44.aspx>
41. SMITKOVA, M., JANÍČEK, F. a RICCARDI, J.. Life cycle analysis of processes for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2011, roč. 36, č. 13, s. 7844-7851 [cit. 2012-04-02]. ISSN 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.01.177. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319911003107>
42. GNANAPRAGASAM, N. V., REDDY, B. V., ROSEN, M. A. Hydrogen production from coal gasification for effective downstream CO₂ capture. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2010, roč. 35, č. 10, s. 4933-4943 [cit. 2012-05-21]. ISSN 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.07.114. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S036031990901252X>
43. KOTEK, L. Skladování vodíku - přehled metod. *H2WEB* [online]. 8. březen 2006 [cit. 2012-05-04]. Dostupné z: <http://vodik.czweb.org/view.php?cisloclanku=2006030801>
44. DLOUHÝ, P., JANÍK, L. Skladování vodíku I. Česká vodíková technologická platforma [online]. 17. květen 2007 [cit. 2012-04-05]. Dostupné z: <http://hytep.cz/?loc=article&id=8>
45. TUČEK, V., DVORÁKOVÁ, L., HANZAL, J. Vodík. Česká asociace technických plynů [online]. 2004 [cit. 2012-04-05]. Dostupné z: <http://www.catp.cz/publikace/vodik.pdf>
46. TZIMAS, E., FILOU, C., PETEVES, S. D., VEYRET, J.-B. HYDROGEN STORAGE: STATE-OF-THE-ART AND FUTURE. *Joint research centre* [online]. 2003 [cit. 2012-04-11]. Dostupné z: <http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/111111111/6013/1/EUR%2020995%20EN.pdf>
47. DEMIRBAS, A. *Biohydrogen: for future engine fuel demands* [online]. Dordrecht: Springer, 2009, xii, 275 p. [cit. 2012-04-15]. ISBN 978-184-8825-109. Dostupné z: <http://www.springerlink.com/content/978-1-84882-510-9/fulltext/#section=115003&page=3&locus=22>
48. DLOUHÝ, P., JANÍK, L. Skladování vodíku II. Česká vodíková technologická platforma [online]. 29. květen 2007 [cit. 2012-04-15]. Dostupné z: <http://hytep.cz/?loc=article&id=9>
49. RIIS, T., SANDROCK, G., ULLEBERG, Ø., VIE, P. J. S. Hydrogen Storage – Gaps and Priorities. *IEHIA* [online]. 2005 [cit. 2012-04-12]. Dostupné z: http://ieahia.org/pdfs/HIA_Storage_G&P_Final_with_Rev.pdf
50. Liquid Hydrogen Fuel. *Hydrogen Fuel Cars Now* [online]. [cit. 2012-05-21]. Dostupné z: <http://www.hydrogencarsnow.com/liquid-hydrogen.htm>
51. Aerogel. *RT isolazioni* [online]. [cit. 2012-05-21]. Dostupné z: <http://www.rtisolazioni.com/characteristics.php>
52. DLOUHÝ, P., JANÍK, L. Palivové články. Česká vodíková technologická platforma [online]. 17. duben 2007 [cit. 2012-04-27]. Dostupné z: <http://hytep.cz/?loc=article&id=5>
53. Fuel Cells. INTRNATIONAL ENERGY AGENCY. *IEA* [online]. 2007 [cit. 2012-04-28]. Dostupné z: <http://www.iea.org/techno/essentials6.pdf>
54. DE GEETER, E., MANGAN, M., SPAEPEN, S., STINISSEN, W., VENNEKENS, G. Alkaline fuel cells for road traction. *Journal of Power Sources* [online]. 1999, roč. 80, 1-2, s. 207-212 [cit. 2012-04-28]. ISSN 03787753. DOI: 10.1016/S0378-7753(99)00072-5. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775399000725>

55. SAMMES, N., BOVE, R., STAHL, K. Phosphoric acid fuel cells: Fundamentals and applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* [online]. 2004, roč. 8, č. 5, s. 372-378 [cit. 2012-04-28]. ISSN 13590286. DOI: 10.1016/j.coSSMS.2005.01.001. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359028605000033>
56. BECKER, W.L., BRAUN, R.J., PENEV, M., MELAINA, M. Design and technoeconomic performance analysis of a 1MW solid oxide fuel cell polygeneration system for combined production of heat, hydrogen, and power. *Journal of Power Sources* [online]. 2012, roč. 200, s. 34-44 [cit. 2012-05-08]. ISSN 03787753. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.10.040. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775311020325>
57. KELLOGG, I. D., KOYLU, U. O., PETROVSKY, V., DOGAN, F. Effectiveness of anode in a solid oxide fuel cell with hydrogen/oxygen mixed gases. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2009, roč. 34, č. 12, s. 5138-5143 [cit. 2012-05-08]. ISSN 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.02.086. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319909003565>
58. VERHELST, S., WALLNER, T. Hydrogen-fueled internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science* [online]. 2009, roč. 35, č. 6, s. 490-527 [cit. 2012-05-17]. ISSN 03601285. DOI: 10.1016/j.pecs.2009.08.001. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360128509000422>
59. WHITE, C., STEEPER, R., LUTZ, A. The hydrogen-fueled internal combustion engine: a technical review. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2006, roč. 31, č. 10, s. 1292-1305 [cit. 2012-05-19]. ISSN 03603199. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2005.12.001. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319905003721>
60. U.S. Department of Energy. *Hydrogen Use In Internal Combustion Engine* [dokument ve formátu pdf]. 2001 [cit. 2012-05-02]. Dostupné z: http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/tech_validation/pdfs/fcm03r0.pdf

Seznam použitých zkratek

USA	United States of America – Spojené státy americké
EU	Evropská Unie
WWEA	World Wind Energy Association
FTA	Federal transit administration - Federální dopravní správa
LH ₂	Liquid hydrogen – kapalný vodík
FC	Fuel cells – palivové články
AFC	Alkaline fuel cells – alkalické palivové články
PAFC	Phosphor acid fuel cells – palivové články s kyselinou fosforečnou
SOFC	Solid oxide fuel cells – palivové články s pevnými oxidy
PEMFC	Proton exchange membrane fuel cell – palivové články s polymerní membránou
HICE	Hydrogen internal combustion engine – vodíkové spalovací motory

Seznam příloh
Příloha 1 Zásoby fosilních paliv na konci roku 2010

Příloha 1 Zásoby fosilních paliv na konci roku 2010

Tab. 5a: Zásoby fosilních paliv na konci roku 2010 [2]

	Zemní plyn		Uhlí		Ropa	
	$\times 10^{12} \text{ m}^3$	celkový podíl	$\times 10^6 \text{ t}$	celkový podíl	$\times 10^9 \text{ t}$	Celkový Podíl
USA	7,7	4,1 %	237295	27,6 %	3,7	2,2 %
Kanada	1,7	0,9 %	6582	0,8 %	5,0	2,3 %
Mexiko	0,5	0,3 %	1211	0,1 %	1,6	0,8 %
Severní Amerika	9,9	5,3 %	245088	28,5 %	10,3	5,4 %
Argentina	0,3	0,2 %	—	—	0,3	0,2 %
Bolívie	0,3	0,2 %	—	—	—	—
Brazílie	0,4	0,2 %	4559	0,5 %	2,0	1,0 %
Ekvádor	—	—	—	—	0,9	0,4 %
Kolumbie	0,1	0,1 %	6746	0,8 %	0,3	0,1 %
Peru	0,4	0,2 %	—	—	0,2	0,1 %
Trinidad & Tobago	0,4	0,2 %	—	—	0,1	0,1 %
Venezuela	5,5	2,9 %	479	0,1 %	30,4	15,3 %
Ostatní státy Jižní a Střední Ameriky	0,1	—	724	0,1 %	0,2	0,1 %
Jižní a Střední Amerika	7,4	4,0 %	12508	1,5 %	34,3	17,3 %
Ázerbajdžán	1,3	0,7 %	—	—	1,0	0,5 %
Bulharsko	—	—	2366	0,3 %	—	—
Česká Republika	—	—	1100	0,1 %	—	—
Dánsko	0,1	—	—	—	0,1	0,1 %
Maďarsko	—	—	1660	0,2 %	—	—
Německo	0,1	—	40699	4,7 %	—	—
Itálie	0,1	—	—	—	0,1	0,1 %
Kazachstán	1,8	1,0 %	33600	3,9 %	5,5	2,9 %
Nizozemsko	1,2	0,6 %	—	—	—	—
Norsko	2,0	1,1 %	—	—	0,8	0,5 %
Polsko	0,1	0,1 %	5709	0,7 %	—	—
Rumunsko	0,6	0,3 %	291	—	0,1	—
Rusko	44,8	23,9 %	157010	18,2 %	10,6	5,6 %
Řecko	—	—	3020	0,4 %	—	—
Španělsko	—	—	530	0,1 %	—	—
Turecko	—	—	2343	0,3 %	—	—
Turkmenistán	8,0	4,3 %	—	—	0,1	—
Ukrajina	0,9	0,5 %	33873	3,9 %	—	—
Uzbekistán	1,6	0,8 %	—	—	0,1	—
Velká Británie	0,3	0,1 %	228	—	0,4	0,2 %
Ostatní státy Evropy a Euroasie	0,3	0,2 %	22175	2,6 %	0,3	0,2 %
Evropa a Euroasie	63,1	33,7 %	304604	35,4 %	19,0	10,1 %

Tab. 5b: Zásoby fosilních paliv na konci roku 2010 [2]

	Zemní plyn		Uhlí		Ropa	
	x10 ¹² m3	celkový podíl	x10 ⁶ t	celkový podíl	x10 ⁹ t	celkový podíl
Bahrajn	0,2	0,1%	–	–	–	–
Írán	29,6	15,8%	–	–	18,8	9,9%
Irák	3,2	1,7%	–	–	15,5	8,3%
Kuvajt	1,8	1,0%	–	–	14,0	7,3%
Katar	25,3	13,5%	–	–	2,7	1,9%
Saudská Arábie	8,0	4,3%	–	–	36,3	19,1%
Sýrie	0,3	0,1%	–	–	0,3	0,2%
Spojené Arabské Emiráty	6,0	3,2%	–	–	13,0	7,1%
Jemen	0,5	0,3%	–	–	0,3	0,2%
Ostatní státy Blízkého Východu	0,2	0,1%	–	–	–	–
Blízký Východ	75,8	40,5%	1203,0	0,1%	101,8	54,4%
Alžírsko	4,5	2,4%	–	–	1,5	0,9%
Angola	–	–	–	–	1,8	1,0%
Čad	–	–	–	–	0,2	0,1%
Egypt	2,2	1,2%	–	–	0,6	0,3%
Jihoafrická republika	–	–	30156	3,5%	6,0	3,4%
Líbye	1,5	0,8%	–	–	5,0	2,7%
Nigérie	5,3	2,8%	–	–	–	–
Súdán	–	–	–	–	0,9	0,5%
Zimbabwe	–	–	502	0,1%	–	–
Ostatní státy Afriky	1,2	0,6%	1034	0,1%	0,7	0,4%
Afrika	14,7	7,9%	31692	3,7%	17,4	9,5%
Austrálie	2,9	1,6%	76400	8,9%	0,4	0,3%
Bangladéš	0,4	0,2%	–	–	–	–
Brunej	0,3	0,2%	–	–	0,1	0,1%
Čína	2,8	1,5%	114500	13,3%	2,0	1,1%
Indie	1,5	0,8%	60600	7,0%	1,2	0,7%
Indonésie	3,1	1,6%	5529	0,6%	0,6	0,3%
Japonsko	–	–	350	–	–	–
Nový Zéland	–	–	571	0,1%	–	–
Malajsie	2,4	1,3%	–	–	0,8	0,4%
Myanmar	0,3	0,2%	–	–	–	–
Pákistán	0,8	0,4%	2070	0,2%	–	–
Papua - Nová Guinea	0,4	0,2%	–	–	–	–
Severní Korea	–	–	600	0,1%	–	–
Thajsko	0,3	0,2%	1239	0,1%	0,1	–
Vietnam	0,6	0,3%	150	–	0,6	0,3%
Ostatní státy Pacifické Asie	0,4	0,2%	3707	0,4%	0,2	0,1%

Tab. 5c: Zásoby fosilních paliv na konci roku 2010 [2]

		<i>Zemní plyn</i>		<i>Uhlí</i>		<i>Ropa</i>	
		$\times 10^{12} \text{ m}^3$	celkový podíl	$\times 10^6 \text{ t}$	celkový podíl	$\times 10^9 \text{ t}$	celkový podíl
Pacifická Asie		16,2	8,7%	265843	30,9%	6,0	3,3%
Světové zásoby		187,1	100,0%	860938,0	1,0	188,8	100,0%
ze kterého:	OECD	17,1	9,1%	378529	44,0%	12,4	6,6%
	Mimo OECD	170,0	90,9%	482409	56,0%	146,0	77,2%