

Česká zemědělská univerzita v Praze
Technická fakulta
Katedra vozidel a podzemní dopravy

Výroba a skladování vodíku

Bakalářská práce

Autor: Václav Rais

Vedoucí práce: Ing. Jan Hromádko, Ph.D.

PRAHA 2013

Prohlášení

Prohlašuji, že tato bakalářská práce na téma Výroba a skladování vodíku je mým původním autorským dílem, které jsem vypracoval samostatně. Veškerou použitou literaturu řádně cituji a je uvedena v příložené bibliografii.

V Praze dne

.....

(podpis)

Abstrakt

Cílem této bakalářské práce je shromáždit informace o možnostech výroby a skladování vodíku. Nejprve je vodík stručně popsán. Další část práce je věnována metodám výroby vodíku. Výroba vodíku je rozdělena do tří skupin, na výrobu termochemickými procesy, elektrolytickými procesy a biochemickými procesy. Následující část práce je zaměřena na metody skladování vodíku. Poté jsou porovnány nejběžnější možnosti výroby vodíku. Práce je shrnuta a ukončena závěrem.

Klíčová slova

vodík, zemní plyn, ropa, uhlí, elektrolýza

Hydrogen production and storage

Summary

The aim of this work is to gather information about the production and storage of hydrogen. First, hydrogen is briefly described. Next chapter is devoted to methods of hydrogen production. Hydrogen production is divided into three categories: thermochemical, electrolytic and biochemical hydrogen production. The following part is dedicated to hydrogen storage technologies. There is also an analysis of common methods of hydrogen production. The last chapter summarizes the thesis.

Key words

hydrogen, natural gas, petroleum, coal, electrolysis

OBSAH

1. ÚVOD	1
2. VODÍK	2
2. 1 Vodík jako chemický prvek.....	2
2. 2 Důležité fyzikálně-chemické vlastnosti vodíku.....	3
2. 3 Jakostní standardy vodíku	4
3. VÝROBA VODÍKU	5
3. 1 Výroba vodíku termochemickými procesy.....	5
3. 1. 1 Parní reformování zemního plynu.....	6
3. 1. 2 Parciální oxidace uhlovodíků	7
3. 1. 3 Zplynování uhlí.....	9
3. 1. 4 Síro-jodový proces	10
3. 1. 5 Parní reformování biomasy.....	11
3. 1. 6 Termický rozklad vody.....	12
3. 1. 7 Ostatní technologie	12
3. 2 Elektrolytická výroba vodíku.....	13
3. 2. 1 Elektrolýza vody	13
3. 2. 2 Parní elektrolýza vody	14
3. 2. 3 Foto-elektrochemická výroba vodíku	15
3. 3 Biochemická výroba vodíku	15
3. 3. 1 Biofotolýza.....	15
3. 3. 2 Tmavá fermentace	17
3. 3. 3 Fotofermentace	17
3. 3. 4 Mikrobiální elektrolytický článek	17
3. 3. 5 Vícestupňový biochemický proces výroby vodíku	18
3. 4 Výroba vodíku s použitím alternativních zdrojů energie	18
3. 5 Výroba vodíku jako odpadního produktu	19
4. SKLADOVÁNÍ VODÍKU	20
4. 1 Bezpečnost.....	20
4. 2 Možnosti skladování vodíku	21
4. 2. 1 Skladování stlačeného vodíku	21
4. 2. 2 Skladování zkapalněného vodíku	22
4. 2. 3 Skladování vodíku v hydridech kovů.....	24
4. 2. 4 Adsorpční skladování ve strukturách uhlíku.....	26
4. 2. 5 Skladování ve skleněných mikrokuličkách.....	27
4. 2. 6 Skladování vodíku v meziproduktech jeho výroby	28
4. 3 Srovnání běžně používaných metod skladování	28
5. ANALÝZA BĚŽNÝCH ZPŮSOBŮ VÝROBY VODÍKU	29
5. 1 Analýza nákladů na obvyklé metody výroby vodíku	29

5. 2	Analýza účinností obvyklých metod výroby vodíku	30
5. 3	Ekologické aspekty běžných metod	30
5. 4	Porovnání výhod a nevýhod běžných metod	31
6.	ZÁVĚR	31
7.	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	33
8.	SEZNAM OBRÁZKŮ	35
9.	SEZNAM TABULEK	35

1. ÚVOD

V dnešní době jsou v obrovské míře využívána a vyčerpávána fosilní paliva, zvyšuje se obsah skleníkových plynů v atmosféře a neustále roste světová populace spolu se zvyšujícími se požadavky na životní úroveň. Pravděpodobný je i budoucí růst poptávky po energii. Předpokladem trvale udržitelného rozvoje je přechod na alternativní paliva, která budou snadno získatelná, použitelná a ekologická.

Tímto palivem by se mohl stát právě vodík, ten je z dlouhodobého hlediska považován za velmi perspektivní energetický nosič. Čemuž svědčí i snaha mnoha výrobců motorových vozidel o intenzivní vývoj v této oblasti.

Výhodou je, že dokáže uvolnit velké množství energie vzhledem k jeho hmotnostní jednotce. Množství energie obsažené v 1 kg vodíku je v poměru s 1 kg benzínu přibližně trojnásobné. [1]

Čistý vodík se na Zemi téměř nevyskytuje, z tohoto důvodu jej musíme vyrábět energeticky nákladnými procesy. Jedná se tedy spíše o akumulátor energie, který lze skladovat, dopravovat a poté využívat. Použitím v palivových článcích nebo spalováním nevznikají, až na oxidy dusíku, žádné škodliviny. Avšak vodík je pouze tak ekologický, jako je surovina, a zdroj energie pro jeho výrobu. Dalším problémem je nesnadné skladování a v případě využití vodíku v dopravě nutnost vybudování sítě plnicích zařízení. [2]

Předpokladem je, že by se vozidla na palivové články mohla stát dominantními v průběhu příštích 20-30 let. Vodík je velmi důležitý i v mnoha jiných odvětvích průmyslu. Využívá se např. na hydrogenaci tuků a olejů, při výrobě metanolu, v hydro-krakování, při svařování, aj. [1], [3]

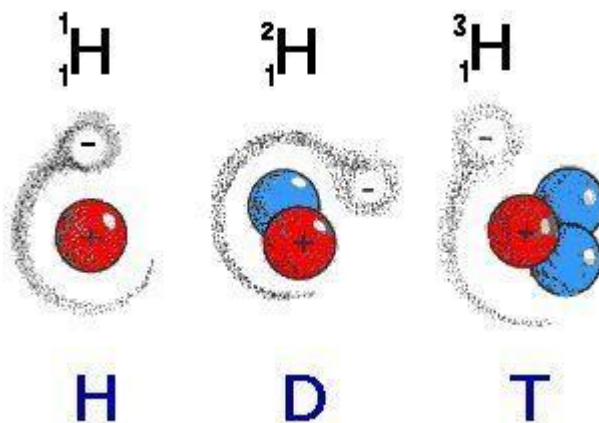
Cílem této bakalářské práce je popsat možnosti výroby a skladování vodíku. Nejprve je stručně popsán vodík jako takový spolu s některými důležitými vlastnostmi. Druhá část je zaměřena na různé možnosti výroby vodíku. Následuje kapitola, která se zabývá problematikou skladování vodíku. Práce pokračuje analýzou běžných způsobů výroby vodíku a končí závěrem s předpokládaným vývojem do budoucna.

2. VODÍK

2. 1 Vodík jako chemický prvek

Vodík je nejjednodušším a nejrozšířenějším prvkem vůbec, tvoří asi 88,6 % všech atomů ve vesmíru. Je obsažen ve hvězdách, kde hraje velmi významnou roli v procesech hvězdné fúze, které uvolňují obrovská množství hmoty a energie. Na naší planetě je po kyslíku a křemíku třetím nejhojněji zastoupeným prvkem, prakticky se nevyskytuje samostatně, ale je vázán ve sloučeninách, a to hlavně ve vodě a uhlovodících. V běžném prostředí se atomy vodíku spojují do vysoce stabilních molekul H_2 . [4]

Vodík objevil v roce 1766 H. Cavendish, když ho izoloval a identifikoval jako samostatný plyn a dokázal, že voda je sloučeninou vodíku a kyslíku. Roku 1783 byl A. L. Lavoisierem pojmenován jako hydrogen (z řeckého hydor geinomai, vodu tvořící). [4]



Obr. 1 Struktura atomu běžného vodíku (H), deuteria (D) a tritia (T) [5]

Vodík může existovat v podobě tří přírodních izotopů. Jako běžný vodík s jedním protonem a elektronem. Dále jako deuterium s protonem, neutronem a elektronem. Obsah atomů deuteria v přírodním vodíku na Zemi je asi 0,0156 %, díky takto malé hodnotě se vlastnosti vodíku v přírodě prakticky nemění. Třetím izotopem je tritium, které má dva neutrony, proton a elektron. Jádro tritia se v důsledku připojení druhého neutronu stává nestabilním, proto je tritium radioaktivní s poločasem rozpadu 12,35 roku. [4]

2. 2 Důležité fyzikálně-chemické vlastnosti vodíku

Vodík je bezbarvý plyn bez chuti i zápachu, za běžných teplot je málo reaktivní s výjimkou fluoru, se kterým spontánně exploduje. Při vyšších teplotách je jeho reakce s mnohými kovy a nekovy silná až explozivní. Při těchto reakcích vznikají odpovídající hydridy. Díky difuzivitě a lehkosti vodíku jej nelze zapálit na otevřeném prostranství, nehrozí tedy nebezpečí při jeho nežádoucím úniku. [1]

V případě práce s vodíkem musíme brát v úvahu jeho v mnoha případech výjimečné fyzikálně-chemické vlastnosti. V tab. 1 jsou uvedeny nejdůležitější vlastnosti a bezpečnostní charakteristiky.

Tab. 1 Fyzikálně-chemické vlastnosti a bezpečnostní charakteristiky vodíku [3]

Parametr	Hodnota
Chemické označení	H ₂
Molární hmotnost (g·mol ⁻¹)	2,0158
Hustota kapalná fáze při -259,2 °C a 0,1 MPa (kg·m ⁻³)	70,8
Hustota plynná fáze při 20 °C a 0,1 MPa (kg·m ⁻³)	0,0838
Bod varu (°C)	-252,8
Bod tání (°C)	-259,2
Specifický objem při 20 °C a 0,1 MPa (m ³ ·kg ⁻¹)	11,9
Specifický objem při -252,8 °C a 0,1 MPa (m ³ ·kg ⁻¹)	0,014
Spalné teplo (kapalná fáze, MJ·kg ⁻¹)	141,86
Spalné teplo (plynná fáze, MJ·m ⁻³)	12,75
Výhřevnost (kapalná fáze, MJ·kg ⁻¹)	120,05
Výhřevnost (plynná fáze, MJ·m ⁻³)	10,79
Dolní mez výbušnosti se vzduchem (% obj.)	4
Horní mez výbušnosti se vzduchem (% obj.)	75
Dolní mez výbušnosti s kyslíkem (% obj.)	4
Horní mez výbušnosti s kyslíkem (% obj.)	95
Teplota samovznícení (°C)	585
Maximální rychlost hoření se vzduchem (m·s ⁻¹)	3,46
Barva	Bezbarvý
Zápach	Bez zápachu
Označení nebezpečnosti	1 F
Teplotní třída	T 1
Skupina výbušnosti	II C

Jeho směsi s kyslíkem nebo vzduchem vybuchují v rozsáhlém koncentračním rozpětí. V případě vodíku s kyslíkem tvoří výbušnou směs při 4 až 95 % objemu vodíku v kyslíku, spolu se vzduchem je to 4-75 % objemu vodíku ve vzduchu. Toto rozmezí je mnohem rozsáhlejší než např. u metanové směsi (6-13 % metanu ve vzduchu). Pro zapálení vodíkové směsi stačí pouze 0,02 MJ energie, kdežto pro zapálení směsi metanu se vzduchem je potřeba okolo 0,29 MJ. [3]

Při obvyklých teplotách vodík má, oproti ostatním plynům, záporný Joule-Thomsonův koeficient. To znamená, že se při své náhlé expanzi zahřívá, díky tomu hrozí nebezpečí jeho samovznícení. Proto je třeba při práci se stlačeným vodíkem dbát zvýšené opatrnosti. [6]

Z toxikologického hlediska se jedná o fyziologicky netečný plyn. Způsobuje pouze ve vysokých koncentracích zadušení tak, že sníží množství kyslíku ve vdechovaném vzduchu. Jedná se o extrémně hořlavou látku, proto musí být respektovány požadavky uvedené v bezpečnostním listu. [6]

2.3 Jakostní standardy vodíku

Dle normy ČSN 65 4435 se vodík dělí na tři hlavní druhy, rozdělení je provedeno podle čistoty vodíku na vodík 3.0, vodík 4.0 a vodík 5.0. Obsah znečišťujících látek pro jednotlivé druhy vodíku je uveden v tabulce 2. Vodík může být pro speciální účely dodáván i o vyšší čistotě. V průmyslu jsou často používány různé směsi plynů s vodíkem, ty jsou buď přímo plněny do tlakových lahví, anebo se míchají pomocí směšovacích zařízení na místě. Do těchto směsí patří například směs argonu s vodíkem či dusíku s vodíkem, které se využívají při svařování. [3]

Tab. 2 Obsah příměsí pro základní druhy vodíku [6]

Znak jakosti	3.0	4.0	5.0
Min. obsah vodíku (% obj.)	99,9	99,99	99,999
Kyslík max. (ml·m ⁻³)	50	5	2
Dusík max. (ml·m ⁻³)	500	55	3
Voda max. (ml·m ⁻³)	100	20	5
Rosný bod (°C)	-42	-55	-66
C _n H _m max. (ml·m ⁻³)	-	-	0,5

3. VÝROBA VODÍKU



Obr. 2 Procentuální podíl surovin používaných na produkci vodíku [2]

Vodík se v současné době vyrábí převážně z fosilních paliv, a to nejvíce parním reformováním zemního plynu, jedná se totiž o neekonomičtější způsob. Na 1 kWh energie uložené v podobě vyrobeného plynného vodíku touto metodou spotřebujeme 1,43 kWh chemické energie zemního plynu, při použití elektrolýzy spotřebujeme 1,53 kWh elektrické energie. Z tohoto důvodu je vodík z elektrolýzy asi čtyřnásobně dražší než vodík vyrobený chemickou cestou. [3]

Výroba z fosilních paliv neřeší tenčící se zásoby neobnovitelných zdrojů surovin. Do budoucna se jeví jako perspektivní využití obnovitelných zdrojů energie spolu s vodou nebo použití biomasy jako základní suroviny pro výrobu.

Možností výroby vodíku je celá řada. Jeho výrobu lze rozdělit na výrobu z fosilních paliv, výrobu elektrolýzou, výrobu z biomasy a výrobu s použitím alternativních zdrojů energie. [2]

Další možností rozdělení je dle procesů probíhajících při získávání vodíku, a to na výrobu termochemickými procesy, elektrolytickými procesy a biochemickými procesy.

3. 1 Výroba vodíku termochemickými procesy

V těchto procesech se využívá teplo působící na uhlovodíkové suroviny (zemní plyn, uhlí, nafta, biomasa, tuhý městský odpad, aj.), z těchto surovin poté chemickými reakcemi vzniká vodík. Z hlediska porovnání energetických vstupů a výstupů je možné dosáhnout až pětinasobného zisku energie. [1]

3. 1. 1 Parní reformování zemního plynu

V současné době tato technologie představuje nejlevnější a nejrozšířenější způsob produkce vodíku. Pro parní reformování lze použít i jiné uhlovodíky jako např. propan nebo butan. Avšak nejvýhodnější je právě zemní plyn, neboť je jeho hlavní složkou metan, který obsahuje nejvíce vodíku ze všech uhlovodíků. Také provozní náklady a náklady na suroviny jsou u zemního plynu nejnižší. Teplo potřebné pro reformní reakci a následnou konverzi oxidu uhelnatého je získáváno ze spalování části zemního plynu. [3]

Vstupní surovina obsahující sloučeniny síry musí být odsířena, jinak by sloučeniny na katalyzátory působily jako katalytický jed (snižovaly by či zcela ničily schopnost katalyzátoru urychlovat chemickou reakci). [7]

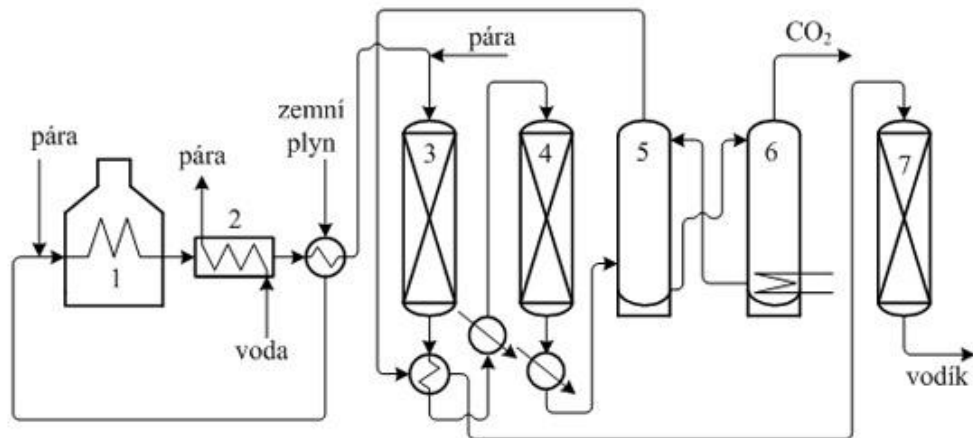
Při parním reformování zemního plynu probíhají dvě základní reakce. Za teploty přes 800 °C převažuje endotermní reakce (3.1). Druhou, exotermní reakcí (3.2), je reakce oxidu uhelnatého s vodní parou při teplotě nad 550°C. [2]



Výroba vodíku probíhá v těchto stupních:

- **Odsíření vstupní suroviny (zemního plynu)** – adsorpcí na ZnO.
- **Reformování metanu** – vodní parou v prostoru trubkového reaktoru na niklovém katalyzátoru při tlaku 2,2-2,9 MPa a teplotě 800-870 °C. Plyn vystupující z reaktoru má složení asi (% objemu) 76,7 % H₂; 12 % CO; 10% CO₂ a 1,3 % CH₄.
- **Konverze CO** – CO reaguje s vodní parou podle rovnice (3.2). Tato reakce probíhá v prvním stupni jako vysokoteplotní konverze CO na katalyzátoru Fe₃O₄/Cr₂O₃ při 370 °C. Druhým stupněm je nízkoteplotní konverze, která reakci (3.2) dokončuje. Nízkoteplotní konverze probíhá při 200-215 °C na CuO/ZnO/Al₂O₃ katalyzátoru. Plyn je po konverzi složen z (% objemu) 77 % H₂; 18 % CO₂; 0,3% CO a 4,7 % CH₄.

- **Vypírání CO₂** – Z plynu je po konverzi vypírán CO₂ horkým roztokem uhličitanu draselného (nebo jinými činidly). Výsledné složení je (% objemu) 98,2 % H₂; 0,01 % CO₂; 0,3% CO a 1,5 % CH₄.
- **Metanizace** – Odstranění zbytků oxidů uhlíku jejich hydrogenací na niklovém katalyzátoru, kde se zbytky převedou na metan. Výsledný produkt má obvykle složení (% objemu) 98,2 % H₂ a 1,8 % CH₄. [3]



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

Obr. 3 Schéma parního reformování zemního plynu [7]

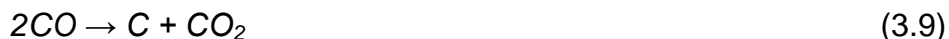
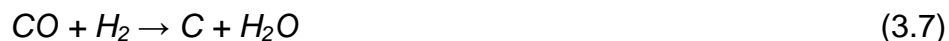
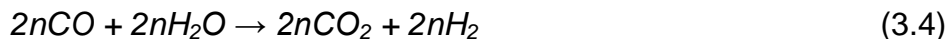
U moderních jednotek pro výrobu vysoce čistého vodíku (nad 99 %) jsou procesy vypírání CO₂ a metanizace nahrazeny adsorpčním čistícím procesem. [3]

3. 1. 2 Parciální oxidace uhlovodíků

Parciální neboli částečná oxidace je druhý nejběžnější způsob výroby vodíku. Jako surovinu lze použít plynné i kapalně frakce z primárního či sekundárního zpracování ropy. Cena vodíku vyrobeného touto metodou je několikanásobně vyšší než cena vodíku vyrobeného parním reformováním. Proto se nejčastěji zplyňují zbytkové ropné frakce, jako jsou zbytky z termického a katalytického štěpení, vakuové zbytky, aj. [3]

Použitá surovina (obecně značená C_nH_m) se zplyňuje vodní parou a kyslíkem při tlaku 3-8 MPa a teplotách 1300-1500 °C. Základní reakce jsou popsány rovnicemi (3.3) a (3.4), avšak důležité jsou i reakce (3.5)-(3.9). Teplo

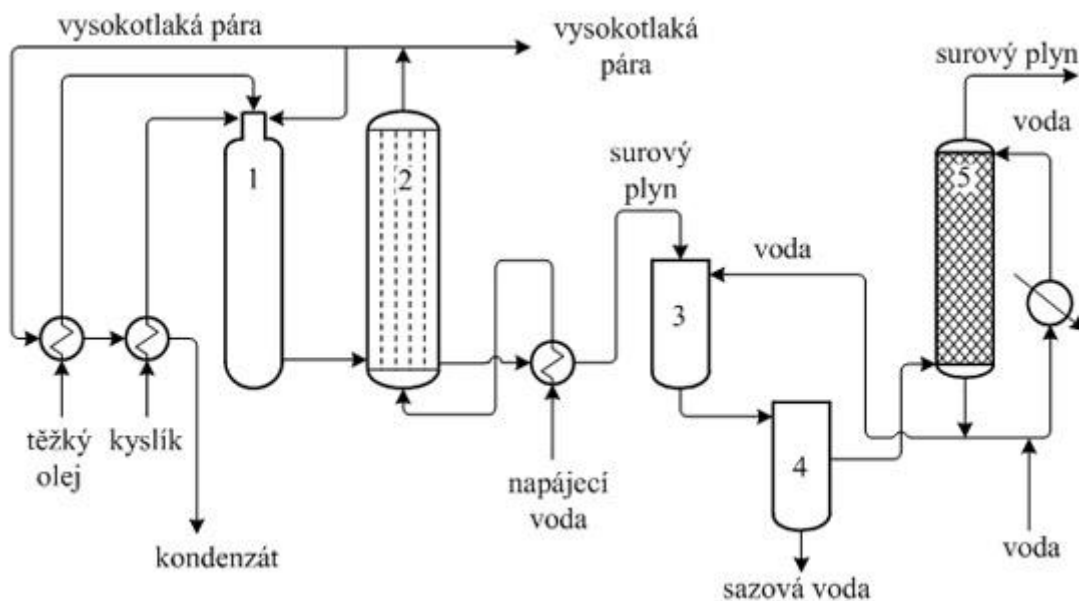
potřebné pro endotermní reakce (3.6) a (3.8) dodávají exotermní reakce, a to především oxidační reakce (3.3) a (3.5). [2]



Výše popsané reakce (3.3-3.9) jsou vratné. Sírné sloučeniny obsažené ve zplyňované surovině jsou převáděny převážně na sulfan, v menší míře na karbonylsulfid. Syntézní plyn poté obsahuje tyto složky spolu s CO, CO₂, H₂O a C. Vedlejším a nežádoucím produktem jsou saze, které velmi komplikují realizaci tohoto procesu jako katalytického. Saze vznikají hlavně z reakcí (3.8) a (3.9). [3]

Sulfan je ze syntézního plynu odstraněn vypíráním. Následuje konverze CO na CO₂, vypírání CO₂ a metanizace. Konverze, vypírání CO₂ a metanizace probíhají stejně jako u parního reformování zemního plynu (viz kapitola 3. 1. 1). Schéma parciální oxidace je uvedeno na obr. 4. [8]

Oxid uhličitý, který vznikne při parním reformování nebo parciální oxidaci, se buď vypustí do atmosféry, nebo se vyčistí a zkapalní. Popřípadě se může uvést do tuhého stavu tzv. suchého ledu. Složení plynů při různých fázích parciální oxidace je popsáno v tabulce 3. [7]



(1 - generátor, 2 - kotel na výrobu páry, 3 - chladič, 4 - separátor, 5 - pračka)

Obr. 4 Schéma parciální oxidace [8]

Tab. 3 Složení plynů získaných při parciální oxidaci mazutu (% objemu) [3]

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

3. 1. 3 Zplynování uhlí

Metoda zplynování uhlí je podobná parciální oxidaci uhlovodíků. Jedná se o zavedenou a používanou technologii, a to hlavně díky tomu, že cena vodíku vyrobeného touto metodou je po metodě parního reformování zemního plynu druhá nejnižší. [3]

Při této výrobě vodíku je uhlí zplyněno pomocí vodní páry s kyslíkem nebo vzduchem. K tomu lze použít čtyři typy generátorů, a to generátor s pevným, pohyblivým, unášeným či fluidním ložem pevné fáze. Pro produkci vodíku je nejvhodnější generátor s unášeným ložem, který má souprůdné uspořádání chodů plynné a pevné fáze. Procesy v generátoru probíhají

v krátkých reakčních časech a při vysokých teplotách asi 1300 °, díky tomu je dosahováno vysoké konverze uhlíku. Avšak pro dosažení takto vysokých teplot musí být spáleno velké množství uhlí, k čemuž je potřeba i velké množství kyslíku. [2]

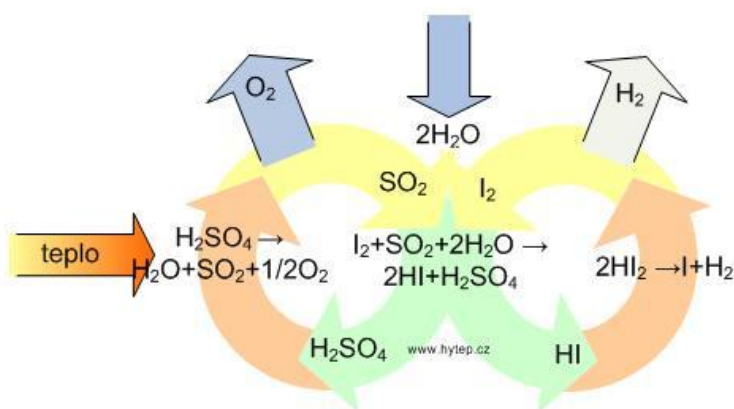
Za generátorem proběhne ochlazení horkého syntézního plynu. Poté dochází k čištění, kdy se filtrací odstraní prachové částice a popel. Následuje vypírání sloučenin chloru, adsorpce sirných sloučenin a přeměna CO pomocí vodní páry. [2]

3. 1. 4 Síro-jodový proces

Síro-jodový proces byl vyvinut v době ropné krize. Jedná se o termochemický cyklický proces, který rozděluje vodu na kyslík a vodík. Do procesu se dodává pouze teplo a voda, jód a oxid siřičitý se recyklují a znovu používají. Při tomto cyklu probíhají tři základní reakce (3.10)-(3.12). Z procesu poté vystupuje vodík a kyslík. [9]



V prvním kroku reaguje exotermicky voda s jódem a oxidem siřičitým za vzniku kyseliny sírové a jodovodíku. Následně probíhá endotermický rozklad kyseliny sírové a endotermický rozklad jodovodíku. Většina vstupujícího tepla slouží k rozkladu kyseliny sírové. Účinnost celého procesu je asi 50 %. [1]



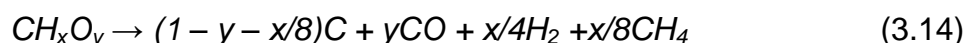
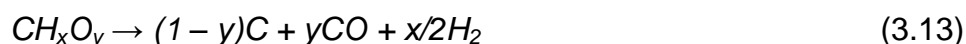
Obr. 5 Schéma S-I cyklu [10]

Jedná se o velmi perspektivní možnost výroby vodíku do budoucna. Jeho výhodou je, že při síro-jodovém procesu nevznikají žádné škodliviny a má vysokou účinnost. Avšak materiály použité pro konstrukci zařízení musí být velmi chemicky odolné z důvodu agresivity použitých látek. Použití S-I cyklu v kombinaci s jadernou energií se do budoucna jeví jako velmi výhodné.

3. 1. 5 Parní reformování biomasy

Základními složkami biomasy jsou celulóza, lignin a hemicelulóza. Pro termochemickou výrobu je vhodné použít biomasu s vyšším obsahem ligninu, a to hlavně proto, že tuto složku nelze konvertovat biochemickými procesy. [3]

Výroba vodíku touto metodou se skládá ze dvou kroků. Prvním je pyrolýza biomasy. Při tomto procesu dochází k vytváření převážně plynných produktů jako např. oxid uhelnatý, metan, vodík dle rovnic (3.13) a (3.14). [11]



Při následující druhé fázi, probíhající při teplotách 600-1000 °C, jsou zbylé organické látky a metan převedeny vodní parou na vodík a oxid uhelnatý při reakcích (3.15), (3.16) a na vodík a oxid uhličitý při reakci (3.17). Pro zvýšení výtěžku vodíku je využito ještě reakce (3.18), kdy dochází k převedení oxidu uhelnatého na vodík a oxid uhličitý. [11]



Vstupní surovinou může být např. pevný komunální odpad, různé rostlinné oleje, odpadní nebo cíleně pěstovaná zemědělská biomasa, odpad z potravinářského průmyslu, aj. [2]

3. 1. 6 Termický rozklad vody

Termická výroba vodíku je principiálně velmi jednoduchým procesem, který je však i velmi energeticky náročný. Podstatou je zahřátí vody na teplotu více než 3000 °C, při níž stoupne kinetická energie molekul vodní páry tak, že dojde k jejich rozštěpení na vodík a kyslík. K dosažení kritické teploty lze použít různých druhů energie od spalování fosilních paliv po jadernou energii. [12]

Kvůli energetické náročnosti a také díky potřebě vysoce teplotně odolných materiálů se jedná o poměrně drahý proces. Nyní jsou ve stádiu zkoušek metody, které využívají jako zdroj tepla energii slunečního záření použitím solárního koncentrátoru. [12]

Tento proces je v raném stádiu vývoje a jeho komerční využití je ještě otázkou výzkumu. Hlavním problémem je nebezpečí výbuchu a nedostatečná účinnost oddělování vodíku a kyslíku při vysokých teplotách. [12]

3. 1. 7 Ostatní technologie

Hybridní termochemické procesy

Jedná se v podstatě o kombinaci termochemického cyklu a elektrolytického štěpení vody, což umožňuje chod nízkoteplotním reakcím a snižuje počet chemických kroků. [10]

Asi nejznámější z těchto cyklů je hybridní cyklus kyseliny sírové, při němž do reakce vstupuje voda spolu s oxidem siřičitým a za pomoci elektrické energie vzniká vodík a kyselina sírová. Kyselina se poté dalšími reakcemi rozpadá na vstupní látky a kyslík. Účinnost tohoto procesu dosahuje 40 % a spotřeba elektrické energie je oproti elektrolýze asi třetinová. [10]

Reformování uhlovodíků plazmou

Při tomto procesu dochází v reaktoru ke štěpení uhlovodíků pomocí plazmy, při čemž nevzniká CO₂. Výsledkem je pouze vodík a uhlík v podobě sazí. [13]

Výroba vodíku z derivátů biomasy

V podstatě se jedná o běžné termochemické procesy, jako je parní reformování či parciální oxidace, při čemž je jako vstupní surovina použit některý z derivátů biomasy (bioplyn, bioethanol, aj.). Ve většině případů je však vhodnější použít tyto deriváty přímo jako palivo. [11]

3. 2 Elektrolytická výroba vodíku

Podstatou této výroby je rozklad vhodného roztoku průchodem stejnosměrného proudu, při čemž dochází k štěpení chemických vazeb mezi atomy molekul.

3. 2. 1 Elektrolýza vody

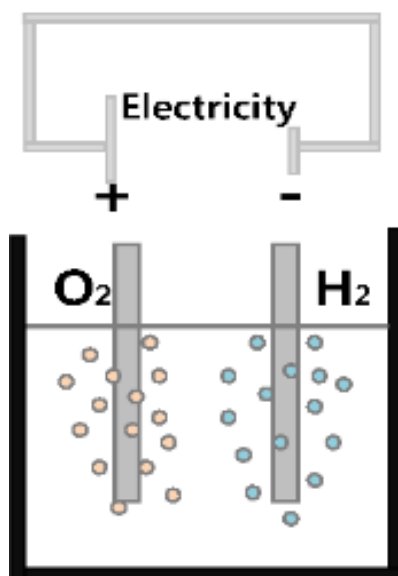
Elektrolýza je prověřená a dobře známá metoda výroby vodíku. Při elektrolýze dochází k rozkladu vody vlivem stejnosměrného proudu, který prochází dvěma elektrodami ponořenými v elektrolytu. Teoretické minimální napětí potřebné pro tento proces je 1,24 V při teplotě 25 °C a tlaku 0,1 MPa. Kvůli nutnosti dodání části tepla formou elektrické energie je skutečné napětí 1,85-2,05 V. [2]

Při rozkladu vody vznikají ionty H^+ a OH^- . Kationty H^+ putují na zápornou elektrodu, katodu, kde dochází k jejich redukci dle reakce (3.19). Anionty OH^- se pohybují ke kladné elektrodě, anodě. Na anodě poté probíhá jejich oxidace podle rovnice (3.20). [3]



Celkovým dějem při elektrolýze je tedy rozklad vody na plynný vodík a plynný kyslík podle (3.21).





Obr. 6 Schéma elektrolýzy [14]

Výhodou elektrolýzy je produkce vysoce čistého plynného vodíku, který se ve většině případů nemusí pro další využití čistit. Účinnost procesu elektrolýzy je 80-92 %, kdežto účinnost celkové elektrolytické výroby vodíku je asi 25-35 %, a to hlavně díky účinnosti výroby elektrické energie potřebné pro elektrolýzu. [10]

V zařízení pro elektrolýzu, tzv. elektrolyzéru, jsou mezi elektrodami umístěny membrány, ty zamezují mísení vznikajících plynů, čímž se vytváří třaskavá směs. Nevýhodami této metody výroby vodíku jsou hlavně vysoké náklady na membránu a vysoká cena elektrické energie. [10]

Použití elektrolýzy pro výrobu vodíku je vhodné hlavně na místech, kde je dostatek levné elektřiny a vody. Jako příklad tohoto místa může být Island s přebytkem geotermální energie. Elektrolýza se jeví jako perspektivní, a to zejména s použitím elektrické energie z obnovitelných zdrojů.

3. 2. 2 Parní elektrolýza vody

U parní elektrolýzy, někdy také nazývané vysokoteplotní, je část dodávané energie přivedena formou tepla. Procesy této elektrolýzy probíhají při 900-1000 °C a normálním tlaku, díky čemuž je zrychlena kinetická reakce vody a dochází k redukci energetických ztrát. Tím se navyšuje účinnost elektrolýzy

na 88-95 % a je možné, oproti klasické, zredukovat spotřebu elektrické energie až o 35 %. [1]

Do elektrolyzáru je přiváděna vodní pára a vodík. Vystupuje z něho směs obohacená o vodík, která obsahuje asi 75 %_{hm} vodíku a 25 %_{hm} vodní páry. Vodík se poté odděluje od páry v kondenzační jednotce. [10]

Obdobně jako u běžné elektrolýzy vzniká velmi čistý vodík a díky procesům pouze s H₂O, H₂ a O₂ bez jiných chemických látek odpadají problémy s korozi. Celková účinnost této metody výroby vodíku dosahuje, s přihlédnutím k účinnosti výroby potřebné elektrické energie, až 45 %. [10]

3. 2. 3 Foto-elektrochemická výroba vodíku

Foto-elektrochemická technologie výroby vodíku vznikla na začátku minulého století. Je zde využito fotočlátku k jednofázovému procesu rozkladu molekul vody působením světla, to je jediným energetickým vstupem. V podstatě se jedná o kombinaci foto-voltaického článku s elektrolyzárem v jednom zařízení. [1]

V tomto zařízení se využívá zapojení dvou nebo tří foto-voltaických článků řazených za sebou, to umožňuje využití širšího spektra světla a zvyšuje účinnost. Nepříznivými faktory této technologie jsou hlavně korozní účinky elektrolytu a potřeba vysokého napětí k rozdělení molekul vody. Účinnosti těchto zařízení dosahují až 25 %. [1]

3. 3 Biochemická výroba vodíku

Biochemická výroba probíhá reakcemi, které jsou katalyzovány vhodnými mikroorganismy ve vodnatém prostředí při nízkých teplotách a tlacích. [11]

3. 3. 1 Biofotolýza

Při biofotolýze dochází k rozkladu vody působením vhodných mikroorganismů. Existují dvě metody: přímá biofotolýza a nepřímá biofotolýza.

Přímá biofotolýza

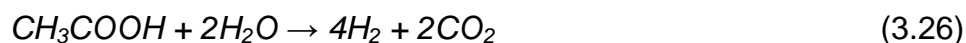
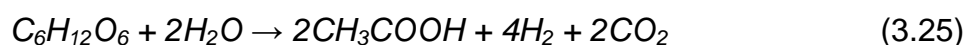
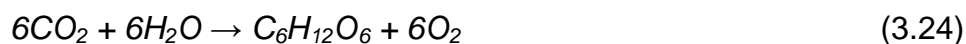
Metoda přímé biofotolýzy používá fotosyntetický systém mikrořas k přeměně solární energie na energii chemickou, ta se poté využívá ke štěpení molekul vody na vodík a kyslík. V uzavřeném fotobioreaktoru se voda nejdříve rozloží na vodíkové ionty a kyslík dle reakce (3.22). Následně jsou ionty redukovány na vodík enzymaticky katalyzovanou reakcí (3.23). [3], [15]



Nevýhodou je nutnost udržování obsahu kyslíku ve fotobioreaktoru pod 0,1 %, jinak brání produkci vodíku. Účinnost přímé biofotolýzy se pohybuje v rozmezí 5-15 %. [15]

Nepřímá biofotolýza

Proces výroby vodíku touto metodou se skládá ze čtyř kroků, a to z produkce biomasy fotosyntézou (3.24). Následuje anaerobní fermentace (3.25), ta vede ke vzniku vodíku, oxidu uhličitého a organických kyselin. Dalším krokem je fotofermentace (3.26), při níž dochází k přeměně vzniklých organických kyselin na vodík a oxid uhličitý. Posledním krokem je separace vyprodukovaného vodíku a oxidu uhličitého. [15]



Výhodou nepřímé metody oproti přímé je to, že není třeba udržovat nízký obsah kyslíku. Tento proces výroby vodíku je do budoucna velmi nadějnou metodou.

3. 3. 2 Tmavá fermentace

Tmavá fermentace je přirozený děj, který probíhá v nepřítomnosti světla a za anaerobních podmínek při teplotě 30-80 °C. Surovinou pro výrobu vodíku je biomasa, ta slouží jako primární zdroj vodíku a energie. [15]

Při tomto procesu využívají různé druhy bakterií protony, které redukují na vodík. Produktem reakce fermentace (3.25) je tedy vodík, oxid uhličitý a acetát. Pro zvýšení konkurenceschopnosti této technologie je vhodné využít i odpadní acetát, z něj lze získat další vodík pomocí fotofermentace (viz kapitola 3. 3. 3). Množství získané energie může být často ještě navýšeno spálením nerozložených zbytků biomasy. [11]

3. 3. 3 Fotofermentace

V případě fotofermentace jsou organické látky bakteriemi konvertovány na vodík a oxid uhličitý za využití solární energie. Proces probíhá podle reakce (3.26) v anaerobních podmínkách. Vhodnými mikroorganismy jsou např. purpurové bezsilné bakterie, které využívají jednoduché organické kyseliny a redukují je na vodík. [15]

Tento proces v současné době dosahuje pouze nízké účinnosti. Je vhodné ho použít zejména v kombinaci s jinými metodami, kde slouží k zpracování nevyužitých odpadních látek.

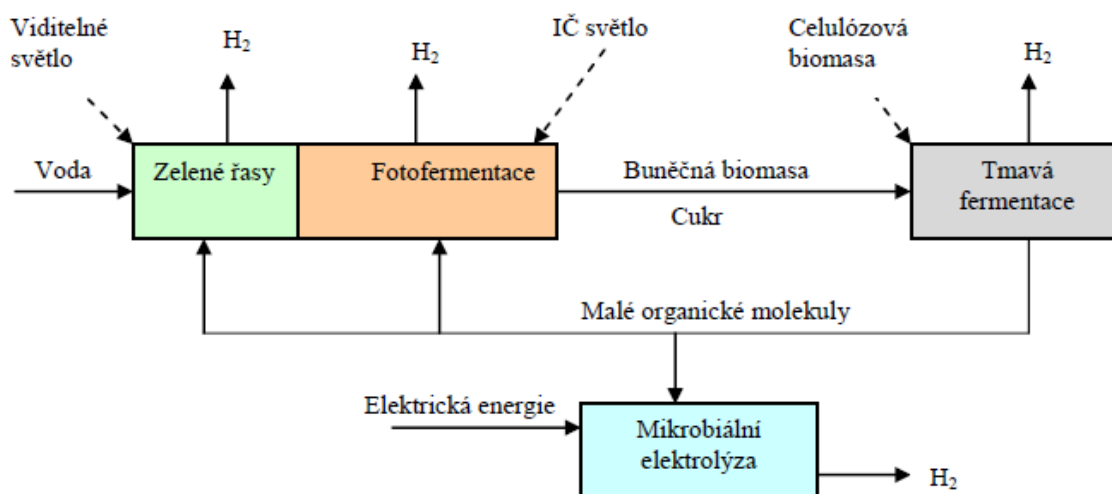
3. 3. 4 Mikrobiální elektrolytický článek

Tyto články jsou také někdy nazývané jako bioelektrochemicky podporované mikrobiální reaktory. Článek pracuje na podobném principu jako elektrolýza vody, avšak rozkládá biologický materiál. Je složen ze dvou elektrod umístěných v anaerobním prostředí, na elektrody je přiváděno nízké napětí. Potřebné napětí je pouze asi 0,2 V, zbytek elektrické energie produkují bakterie. Na katodě se poté slučují protony a neutrony a vzniká čistý vodík. Tento proces umožňuje získání velmi čistého vodíku ze širokého spektra vstupního biologického materiálu. [15]

3. 3. 5 Vícestupňový biochemický proces výroby vodíku

Vícestupňový proces je založen na využití kombinace výše uvedených biotechnologických možností výroby vodíku. Je při něm snaha o maximální využití vstupních surovin při dosažení dobré účinnosti.

Původně se tento proces skládal pouze ze dvou kroků, a to z tmavé fermentace a fotofermentace. Jsou však navrženy i mnohastupňové postupy, jako je např. vícestupňový systém na obr. 7. Při použití vícestupňových procesů vznikají problémy s vlastním provedením, nesnadnou kontrolou procesů a s provozem a údržbou zařízení. [15]



Obr. 7 Vícestupňový integrovaný systém výroby vodíku [15]

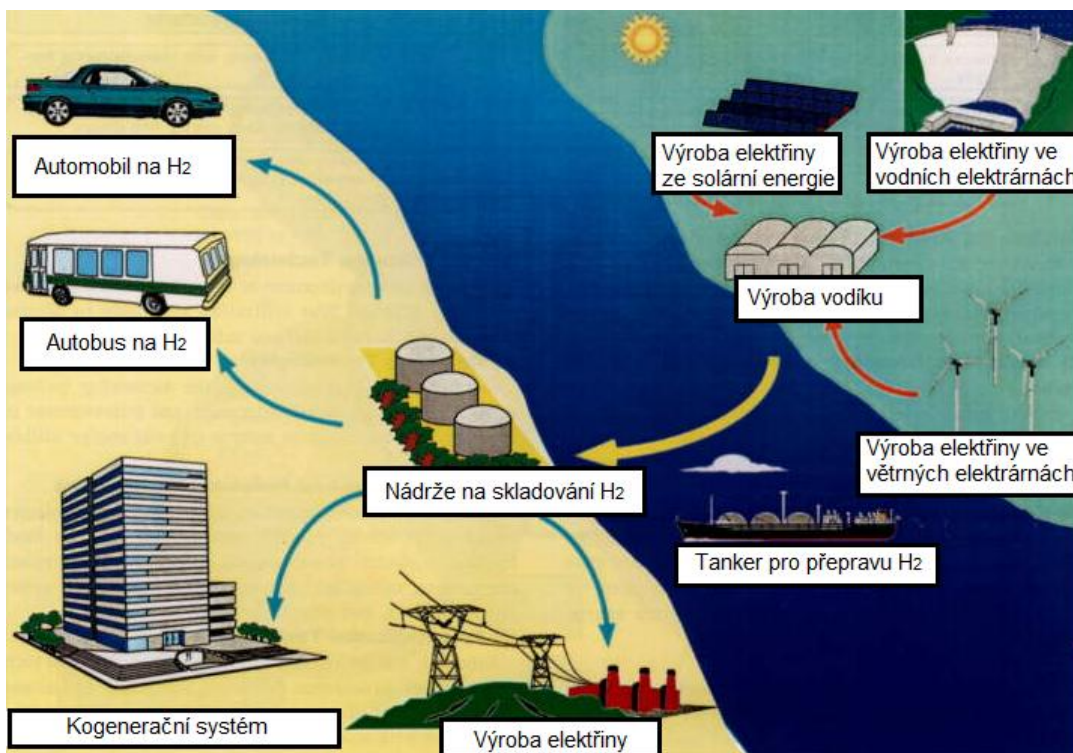
3. 4 Výroba vodíku s použitím alternativních zdrojů energie

Ve své podstatě se jedná o výše uvedené metody s tím, že technologie byla buďto přímo pro alternativní zdroje navržena nebo alternativní zdroje používá pro výrobu vodíku nepřímo tak, že využívá teplo nebo elektřinu vyrobenou z těchto zdrojů.

Mezi přímé metody lze zařadit foto-elektrochemickou výrobu (kapitola 3. 2. 3), biofotolýzu (kapitola 3. 3. 1), tmavou fermentaci (kapitola 3. 3. 2) a fotofermentaci (kapitola 3. 3. 3).

Nepřímé metody zahrnují všechny ostatní, které pro průběh reakcí potřebují dodávat tepelnou nebo elektrickou energii s tím, že tyto energie pochází z obnovitelných zdrojů (solární, větrné, geotermální, vodní energie), popřípadě z jaderné energie. Velmi perspektivní se jeví využití elektrické energie z alternativních zdrojů pro elektrolýzu nebo použití jaderné tepelné energie pro termochemické cykly jako je např. S-I cyklus.

Na obr. 8 je zobrazen možný integrovaný systém využívající vodík z obnovitelných zdrojů jako základní energetický nosič.

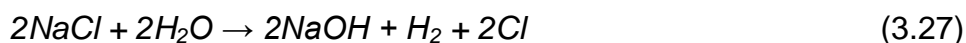


Obr. 8 Schéma integrovaného vodíkového systému [17]

3. 5 Výroba vodíku jako odpadního produktu

Vodík může vznikat i jako odpadní produkt chemické výroby. V tomto případě je vhodné ho využít, díky čemuž dojde k ekonomickému zhodnocení odpadní látky. Jedná se o levnou možnost získávání vodíku, avšak takto ho nevzniká dostatečné množství pro širší využití, lze jej využívat spíše jen doplňkově. [12]

Jako vedlejší produkt chemické reakce vzniká vodík např. při výrobě hydroxidu sodného elektrolýzou chloridu sodného, podle reakce (3.27). [12]



Vodík se také může získávat z plynů, které vznikají při některých rafinérských procesech, jako je např. katalytické krakování benzínu. Zde je vodík značně zředěn plynnými uhlovodíky, musí být tedy dále separován. [16]

4. SKLADOVÁNÍ VODÍKU

4. 1 Bezpečnost

Při manipulaci s vodíkem je třeba dbát zvýšené opatrnosti vzhledem k jeho nebezpečným vlastnostem, které jsou uvedeny v kapitole 2. 2. Základním bezpečnostním pravidlem je zabránit vzniku směsi vodíku a kyslíku, směsi stačí prakticky jakýkoliv zdroj (elektrický výboj, žhavý předmět, cigareta, aj.) k inicializaci výbuchu. Všude, kde je vodík uskladněn nebo kde se s ním pracuje, je třeba dodržovat stanovené bezpečnostní, technické a protipožární předpisy. Požadavky na bezpečné nakládání s vodíkem jsou uvedeny v bezpečnostním listu. [6]

Vedení vodíku od lahve nebo zásobníku ke spotřebičům musí být těsné, aby nemohlo dojít k úniku. V případě netěsností je nutné okamžitě zastavit výstup ze zásobníku, vypnout elektrospotřebiče, odstranit zdroje otevřeného ohně a zajistit větrání. Při opětovném plnění potrubí je třeba ho propláchnout čistým vodíkem, u složitějších rozvodů dusíkem. Je třeba zamezit mechanickému poškození zásobníku a vedení, a také zajistit zákaz přístupu a manipulace nepovolaným osobám. [6]

V místnostech s uskladněným vodíkem je třeba zajistit stálé větrání tak, aby se vzduch v místnosti vyměnil alespoň třikrát za hodinu. Díky lehkosti vodíku se při úniku koncentruje ve stropních prostorech, což může být příčinou výbuchu. Aby se tomuto předešlo, je nutné, aby byl objekt, ve kterém se s vodíkem pracuje, vybaven stropním větráním. Podmínky při skladování tlakových lahví s vodíkem by měly zamezit tomu, aby teplota plynu v lahvi překročila 50 °C. [3]

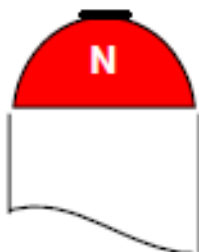
4. 2 Možnosti skladování vodíku

Vodík má ze všech prvků nejnižší hustotu a po heliu druhý nejnižší bod varu, díky tomu se značně komplikuje jeho skladování. Problematické skladování patří mezi hlavní důvody bránící rozšíření vodíkových technologií. Prakticky se vodík skladuje pouze v podobě stlačeného nebo zkapalněného plynu. Metoda skladování v hydridech kovů je perspektivní, avšak finančně náročná. Další metody jsou ve stádiu vývoje.

4. 2. 1 Skladování stlačeného vodíku

V praxi je plyný H_2 přepravován a skladován v podobě tlakových lahví, svazků tlakových lahví anebo pomocí bateriových vozů, ze kterých se plyn poté přetlačuje do zásobníků. V mobilních aplikacích se obvykle využívají tlakové nádoby z kompozitních materiálů. Uvažuje se i o dlouhodobém uchovávání vodíku ve vytěžených dolech a podzemních zásobnících po zemním plynu, odkud by se vodík plynovodem dopravoval do míst spotřeby. [3], [6], [18]

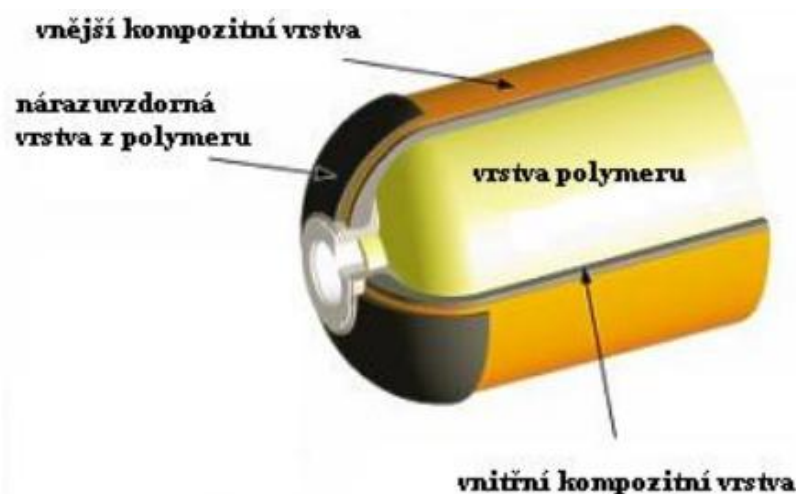
Tlakové lahve se vyrábí z legované chrommolybdenové oceli. Nejčastěji se používají lahve s objemem 50 litrů a hmotností 61 kg. Jsou plněny tlakem 20 MPa, při čemž pojmu 8,9 m³ vodíku, to odpovídá 0,75 kg vodíku. Poměr hmotnosti obalu a náplně je tedy asi 80:1. Kromě 50 l lahví jsou také 10 l a 2l, ty se používají hlavně pro čistší druhy vodíku. Tlakové láhve plněné vodíkem mají mít dle normy ČSN EN 1089-3 červeně značené hrdlo láhve, barva pláště je volitelná, většinou je použita také červená. Barevné označení je uvedeno na obr. 9. [6]



Obr. 9 Barevné značení tlakových lahví [6]

Při vyšší spotřebě vodíku je výhodnější dodávat vodík v bateriových vozech, kdy je poté vodík přetlačen z vozu do tlakového velkokapacitního zásobníku trvale umístěného u spotřebitele. Tyto vozy jsou vybaveny větším množstvím tlakových lahví s objemem 50 l nebo devíti velkými tlakovými nádobami. Objem nádob vozu je asi 20 m³, do tohoto objemu se vejde zhruba 4000 m³ (tj. 335 kg) vodíku při tlaku 20 MPa. V tlakových velkokapacitních zásobnících je po přetlačení vodík skladován pod tlakem 5 MPa. [6]

Pro mobilní aplikace se obvykle používají kompozitní tlakové nádoby, ty mají oproti ocelovým nižší hmotnost a dosahuje se u nich vyšších provozních tlaků. Tyto nádoby se vyrábějí o objemech 10-300 l, jejich typický provozní tlak je 35 MPa, nejnověji vyvinuté aplikace dosahují tlaku až 70 MPa. Vnitřní povrch nádoby je tvořen obvykle tenkou vrstvou kovu či speciálního polymeru, tato vrstva zabraňuje úniku plynu strukturou kompozitu. Na obr. 10 je znázorněna kompozitní tlaková láhev v řezu, v mnoha případech mají tyto láhve mírně zdeformovaný tvar kvůli lepšímu využití prostoru ve vozidle. [18]



Obr. 10 Řez kompozitní tlakovou lahví [18]

4. 2. 2 Skladování zkapalněného vodíku

Skaldování vodíku v kapalně formě je energeticky náročnější metodou oproti uchování vodíku v plynné formě. Energie potřebná ke zkapalnění vodíku odpovídá přibližně 30 % energie jeho výhřevnosti. Vodík je možné zkapalnit jeho ochlazením na kondenzační teplotu -252,8 °C. Oproti výrobě

kapalných vzdušných plynů jsou výroba a zkapalnění vodíku dvěma oddělenými energeticky náročnými procesy. [3], [18]

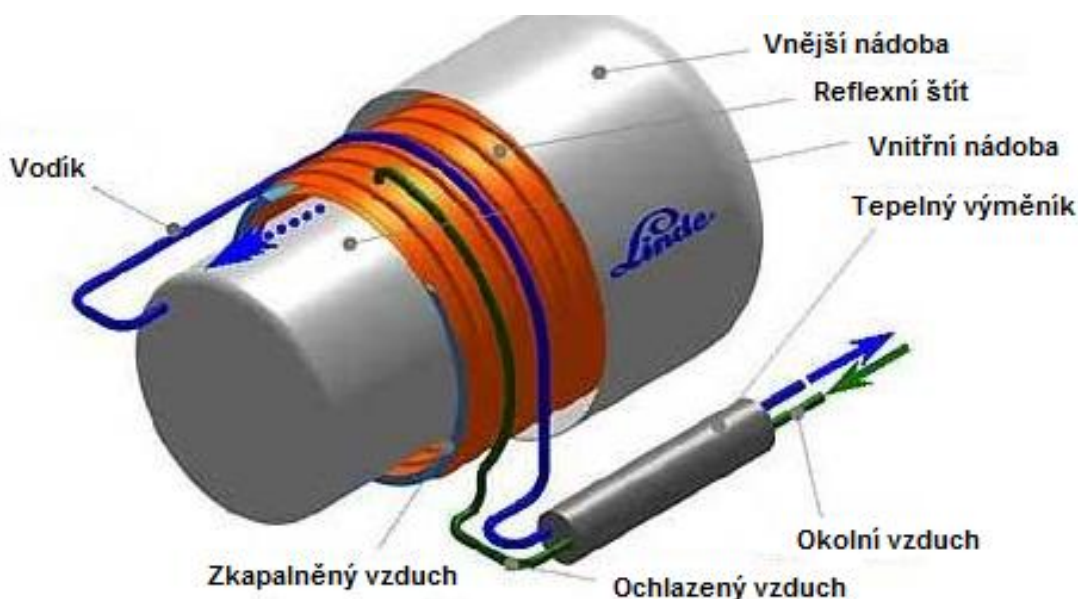
Zkapalnění vodíku je prováděno nejčastěji pomocí tzv. Claudova procesu, ten probíhá ve čtyřech základních krocích:

- **Stlačení vodíku a odvedení vzniklého tepla.**
- **Předchlazení** – provádí se pomocí kapalného dusíku.
- **Expanze v turbíně** – expanzí vzniká ochlazení plynu.
- **Expanze na Joule-Thomsonově ventilu** - expanzí dochází k dalšímu ochlazení a následnému zkapalnění. [6]

Pro přepravu kapalného vodíku slouží autocisterny, které mají objem 5000-50000 litrů, což znamená, že mají zhruba desetinásobnou transportní kapacitu oproti bateriovým vozům na stlačený vodík. Z těchto vozů je vodík přečerpáván do kryogenního zásobníku o standardní skladovací kapacitě 5000 až 47000 m³ (tj. 420-3940 kg) vodíku. Nestandardní zásobníky mohou být značně větší. [6]

Kapalný vodík je skladován při teplotě -252,8 °C v kryogenních zásobnících. S takto velmi nízkou teplotou souvisejí i zvýšené nároky na konstrukci a materiály zásobníku. Jedná se o vícevrstvou nádobu s velmi dobrými izolačními vlastnostmi, vodík je v ní skladován při přetlaku maximálně 0,5 MPa. V nádobě dochází k postupnému odpařování vodíku vlivem přestupu tepla z okolí, tím se zvyšuje tlak uvnitř nádoby. Zásobník musí být tedy vybaven přetlakovým mechanismem, který přebytečný tlak odpustí. Díky tomu vznikají ztráty, u běžných zásobníků jsou tyto ztráty až 3 % z obsahu nádoby za den, a proto je u některých systémů odpouštěný plyn zachytáván a stlačován do přídatných tlakových lahví. [18]

Kryogenní nádrže mohou být navrženy pro různá využití od malých rozměrů (pro automobily, aj.) až do objemů okolo 5000 m³. Jejich izolace je řešena vakuovým meziprostorem nebo jinou speciální izolací, využívají se i reflexní vrstvy apod. Na obr. 11 je znázorněna kryogenní nádoba od firmy Linde. [3], [18]



Obr. 11 Kryogenní nádoba [18]

V současné době je manipulace se zkapalněným vodíkem velmi dobře zvládnutá, a to hlavně díky vesmírným programům a raketové technice. Hlavním problémem této technologie jsou vysoké ceny kryogenních nádob a velká energetická náročnost zkapalňování vodíku.

4. 2. 3 Skladování vodíku v hydridech kovů

V tomto případě je vodík skladován v podobě sloučenin s některými kovy, tyto sloučeniny se nazývají hydridy. Jedná se o relativně bezpečnou metodu, kdy je vodík absorbován do kovu, a poté je z něj v případě potřeby zpětně získán. [3]

Slučování vodíku s kovy je exotermní reakcí, dochází při něm k uvolňování tepla. U některých slitin je uvolněné teplo značné, může dosahovat až 30 % spalného tepla absorbovaného vodíku. V případě potřeby zpětného získání vodíku je nutné teplo opět dodat. Pro praktické použití jsou tedy vhodné spíše ty hydridy, které mají nízkou slučovací teplotu a velkou objemovou kapacitu pro pojmání vodíku. [3]

Hydridy jsou obvykle vyráběny syntézami plynného vodíku s kovy při vysokých teplotách a tlacích. V dnešní době jsou předmětem zájmu hlavně hydridy lehkých kovů jako třeba hořčíku, hliníku, vápníku, aj. [19]

Moderní hydridové zásobníky dosahují poměru hmotnosti nádrže k náplni až 10:1, to je pro osobní automobily na H₂ dostatečné množství k dosažení dobré dojezdové vzdálenosti a tím zvýšení jejich konkurenceschopnosti. Avšak problémem je cena, například u hydridu NaBH₄ obsahujícího asi 10 % vodíku vychází cena jednoho ujetého kilometru na 8 USD (při spotřebě 1 kg H₂ na 100 km) tj. přibližně osminásobek ceny ujetého kilometru u běžného automobilu na naftu nebo benzín. Dalším problémem hydridů je jejich reverzibilita, tedy možnost po vyčerpání vodíku přijmout jiný. U většiny současných zásobníků je třeba produkt vzniklý rozkladem hydridu odstranit a vyměnit jej za nový. Látky schopné přijímat vodík opakovaně jsou známé a dostupné, ale obvykle se vyznačují nižšími obsahy vodíku, které mohou pojmout. [19]

Alternativní hydridové systémy mohou být navrženy tak, že nevyužívají tepelného rozkladu, ale reakcí hydridů s vodou, při nichž dochází k uvolňování vodíku. Další možnosti jsou suspenze hydridů ve vodě nebo v oleji, u kterých se vývin vodíku zajišťuje přidáním katalyzátoru nebo u olejových suspenzí přidáním vody. [19]

Rozdělení hydridů a jejich vlastnosti

- a) Metalhydridy** – sloučeniny vodíku s kovy, jejich příklad je uveden v tabulce 4.
- b) Alanáty** – patří mezi reverzibilní komplexní hydridy, jsou to sloučeniny na bázi hliníku, jejich příklad je v tabulce 4. Alanáty mají velmi dobrou hmotnostní i objemovou kapacitu, avšak jsou nákladné a mají poměrně vysokou teplotu desorpce.

Tab. 4 Vlastnosti metalhydridů a alanátů [20]

	Hydrid	Teplota desorpce při 0,15 MPa [°C]	Teoretický reverzibilní hmotnostní kapacita [% _{hm}]	Objemová kapacita [gH ₂ /l]
Metalhydridy	FeTiH ₂	7	1,3	115
	MgH ₂	296	5	110
Alanáty	NaAlH ₄	100	5,6	95
	LiAlH ₄	190	7,9	94

c) **Borohydridy** – patří mezi komplexní hydridy, jsou to sloučeniny vodíku s borem a jinými kovy popř. prvky alkalických zemin. Jejich příklad s vybranými vlastnostmi je uveden v tab. 5. V běžných podmínkách se v případě NaBH_4 jedná o kapalnou sloučeninu, ze které se vodík uvolňuje reakcí s vodou. [20]

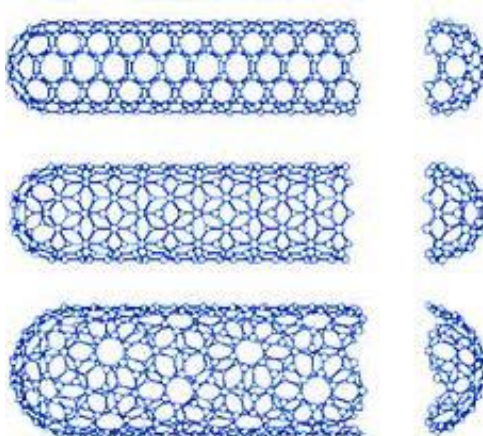
Tab. 5 Vlastnosti borohydridů [20]

Hydrid	Teoretický reverzibilní hmotnostní kapacita [% _{hm}]	Dosažená reverzibilní hmotnostní kapacita [% _{hm}]	Objemová hustota [gH ₂ /l]
NaBH_4	10,9	10,6	1070
LiBH_4	18,2	13,8	660

Uchovávání vodíku v hydridech kovů je do budoucna velmi perspektivní, tímto způsobem lze skladovat značná množství vodíku, avšak prozatím se jedná o nákladnou metodu.

4. 2. 4 Adsorpční skladování ve strukturách uhlíku

Tato technologie je založená na tom, že různé formy uhlíku adsorbují vodík. Tento proces probíhá obzvláště při nízké teplotě a vysokém tlaku. Speciální uhlíkové struktury dokážou pohltit okolo 7 %_{hm} vodíku při tlaku 0,4 MPa a teplotě -100 °C. [3]



Obr. 12 Uhlíkové nanotrubičky [20]

V nedávné době byl v sazích objeven malý podíl zvláštních trubkových formací uhlíku tzv. nanotrubic (obr. 12). Ty jsou tvořeny jednou popř. více

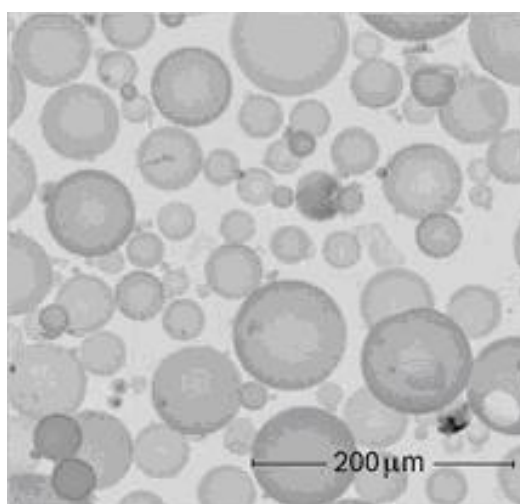
vrstvami grafitu zformovanými do trubice konečné délky. Bylo provedeno množství studií s velmi odlišnými závěry, extrapolací pokusů lze říci, že dosahují adsorpční kapacity okolo 5-10 %_{hm}. [3], [20]

Mnohem nadějnější způsob uchování vodíku je zkoumán na Northeastern University v Bostonu, kde byla připravena grafitová vlákna, která jsou schopna při běžné teplotě a tlaku asi 12 MPa pojmout přes 40 %_{hm} vodíku. V tomto případě není zcela jasné, jak dochází k tak vysoké adsorpci. Pravděpodobně se jedná o zcela nový mechanismus, kdy mezi grafitovými destičkami kondenzuje více vrstev molekul vodíku, přičemž dochází ke zvětšování vzdálenost mezi destičkami. [3]

Toto skladování má možnost stát se v budoucnu nenákladnou metodou, neboť je jeho základní surovinou uhlík. Při adsorpci vodíku je možné pojmout vysoká množství plynu, avšak tato metoda je v raném stádiu vývoje, a proto je její komerční použití otázkou dalšího výzkumu.

4. 2. 5 Skladování ve skleněných mikrokuličkách

Jedná se o duté kuličky (obr. 13) o průměru 25-200 μm s tloušťkou stěny 0,5-20 μm. Lze v nich uchovat plynný vodík s přetlakem až 100 MPa. Plnění kuliček probíhá difúzí molekul vodíku skrze stěnu při vysokém tlaku a teplotě okolo 200 °C. Zpětné uvolnění vodíku je poté dosaženo opětovným zvýšením teploty. [20]



Obr. 13 Skleněné mikrokuličky [20]

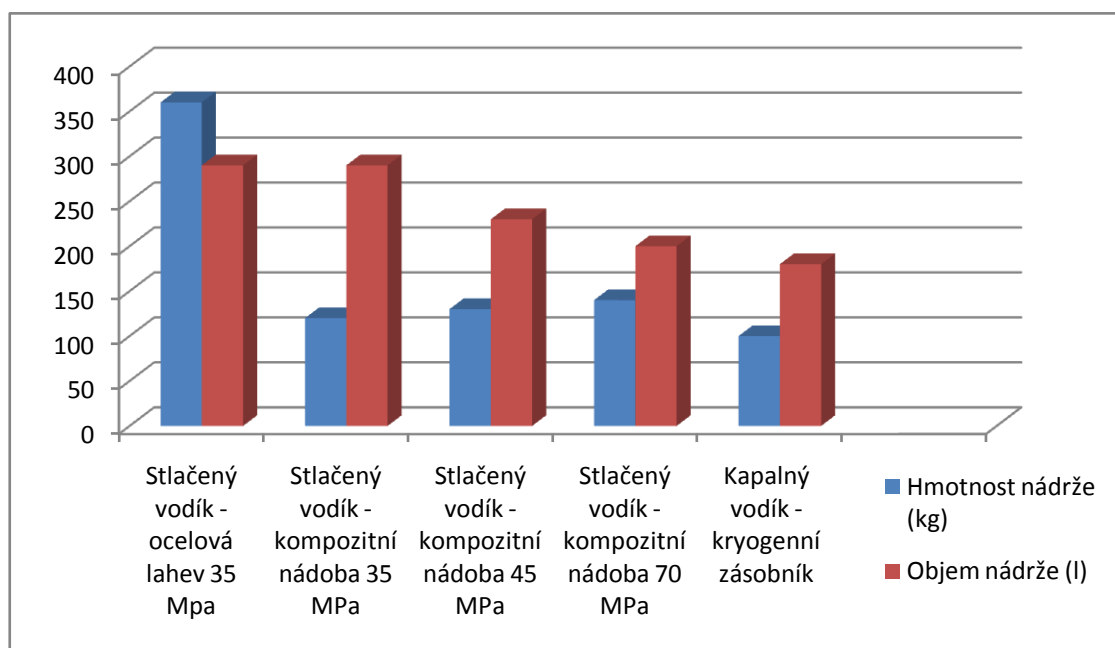
Výhodou je dosažení vysoké hmotnostní kapacity až 15 %_{hm}. Díky malým rozměrům kuliček je lze čerpat podobně jako tekutiny. Vyprázdněné kuličky poté lze zpět odčerpat a znovu naplnit. Tato technologie je ve stádiu výzkumu a vývoje, prozatím nebyla komerčně realizována. [20]

4. 2. 6 Skladování vodíku v meziproduktech jeho výroby

Základní myšlenkou je získání vhodného meziprojektu při výrobě vodíku, který bude možné dobře přepravovat a skladovat konvenčními nenákladnými metodami. Další důležitou vlastností je, aby z něj byl vodík snadno uvolnitelný. Těmito meziprodukty jsou sloučeniny bohaté na vodík, které je možné zkapalňovat při běžných teplotách, popřípadě jsou kapalné za běžných teplot. Jako vhodný je považován např. methanol, ze kterého se dá vodík poměrně lehce získat použitím např. Cu-Si katalyzátoru. [1]

4. 3 Srovnání běžně používaných metod skladování

Na následujícím grafu (obr. 14) je uvedeno srovnání zásobníků používaných u běžných metod pro skladování vodíku. Jsou zde zobrazeny hmotnosti a objemy nádrží, které obsahují 6 kg H₂. Toto množství vodíku je schopno zajistit osobnímu automobilu střední třídy dojezd zhruba 500 km. [18]



Obr. 14 Graf – srovnání konvenčních vodíkových zásobníků [18]

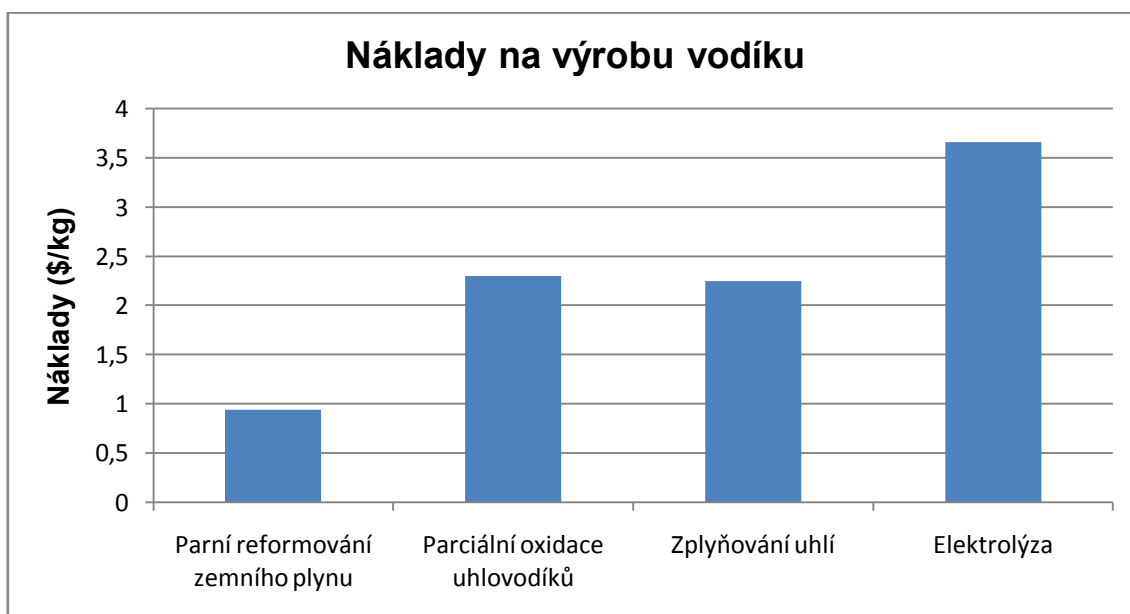
Ekvivalentem zásobníku s 6 kg vodíku je 45 l benzinová nádrž vážící 55 kg. Z toho plyne, že při využití vodíku jako paliva v dopravě bude mít nádrž vozidla čtyřikrát až šestkrát větší objem a dvakrát až sedmkrát vyšší hmotnost než benzinová nebo naftová nádrž. [18]

5. ANALÝZA BĚŽNÝCH ZPŮSOBŮ VÝROBY VODÍKU

Do nejběžnějších způsobů výroby vodíku lze zařadit parní reformování zemního plynu, parciální oxidaci uhlovodíků, zplyňování uhlí a velmi dobře známou, avšak ne moc využívanou elektrolýzu. V této části práce bude provedeno srovnání různých aspektů těchto metod.

5.1 Analýza nákladů na obvyklé metody výroby vodíku

V následujícím grafu (obr. 15) jsou uvedeny průměrné náklady na výrobu jednoho kg vodíku. Nejsou v nich zohledněny ceny uskladnění, distribuce, atd.



Obr. 15 Graf – náklady na výrobu vodíku [21]

Jak již bylo řečeno dříve, výroba parním reformováním je nejlevnější a také nejpoužívanější. Náklady na tuto metodu jsou např. oproti parciální oxidaci třetinové. To hlavně díky tomu, že relativně levný zemní plyn je primární surovinou vodíku i tepelné energie.

5. 2 Analýza účinností obvyklých metod výroby vodíku

Účinnost výroby H₂ se skládá z účinnosti přímých procesů, při kterých vodík vzniká a z účinnosti výroby energie, která je těmto procesům dodávána. Například účinnost procesu elektrolýzy se pohybuje okolo 90 %, avšak při elektrolýze je třeba dodávat elektrický proud, u něhož je běžná účinnost výroby asi 30 %. Z čehož vychází celková účinnost výroby vodíku elektrolýzou 27 %. V následující tabulce jsou uvedeny účinnosti obvyklých metod produkce vodíku.

Tab. 6 Účinnosti běžných metod výroby vodíku [1], [22]

Metoda	Účinnost (%)
Parní reformování zemního plynu	70-80
Parciální oxidace uhlovodíků	55-70
Zplyňování uhlí	60
Elektrolýza	25-45

U elektrolýzy je uvedeno rozpětí běžné účinnosti. V případě využití elektrické energie pocházející pouze z moderních vodních elektráren, které mají účinnost okolo 90 %, lze dosáhnout u výroby vodíku elektrolýzou až 80 % účinnosti.

5. 3 Ekologické aspekty běžných metod

Různé metody výroby vodíku je důležité hodnotit také z hlediska zátěže životního prostředí, a to dle emisí skleníkových plynů, druhu primární suroviny a podle původu energie použité pro výrobu. Lze říci, že těmto požadavkům nevyhovuje parní reformování, parciální oxidace ani zplyňování uhlí. U všech vznikají značná množství CO₂ a surovinou pro výrobu jsou neobnovitelné zdroje. V případě elektrolýzy velmi záleží na původu elektrické energie. Je možné říci, že se ekologická zátěž elektrolýzy snižuje spolu s rostoucím podílem elektrické energie z obnovitelných zdrojů, kdy v ideálním případě 100 % využití energie z obnovitelných zdrojů, které neprodukují skleníkové plyny, můžeme dosáhnout nulových emisí oxidu uhličitého.

5. 4 Porovnání výhod a nevýhod běžných metod

Tab. 7 Srovnání běžných metod výroby vodíku

	výhody	nevýhody
Parní reformování zemního plynu	<ul style="list-style-type: none"> -Nejúčinnější metoda. -Nejnižší náklady na výrobu vodíku. -Funkční technologie. -Není třeba dodávat větší množství energie. 	<ul style="list-style-type: none"> -Závislé na fosilních palivech. -Vznik CO₂. -Nutnost odsiřování vstupní suroviny.
Parciální oxidace uhlovodíků	<ul style="list-style-type: none"> -Široká spektrum vstupních surovin. -Lze zplyňovat ropné zbytky. -Zavedená technologie. -Není nutné odsiřovat vstupní surovinu. 	<ul style="list-style-type: none"> -Závislé na fosilních palivech. -Vznik CO₂. -Nákladnější metoda.
Zplynování uhlí	<ul style="list-style-type: none"> -Zavedená technologie. -Nízké náklady na výrobu vodíku. 	<ul style="list-style-type: none"> -Závislé na fosilních palivech. -Vznik CO₂. -Potřeba spálení většího množství uhlí s kyslíkem.
Elektrolýza	<ul style="list-style-type: none"> -Surovinou je pouze voda a elektřina. -Prověřená metoda. -Produkce čistého vodíku. -Možnost využití obnovitelných zdrojů energie. -Nezávislá na fosilních palivech. 	<ul style="list-style-type: none"> -Potřeba elektrické energie, která může být drahá, znečišťující a neúčinně vyrobená. -Vysoké náklady na výrobu vodíku. -Drahá membrána elektrolyzéru.

6. ZÁVĚR

Vodík je a bude nezbytnou surovinou pro různá odvětví průmyslu, přičemž se pravděpodobně bude postupem času stále více využívat v dopravě a energetice. Jedná se o velmi dobrý nosič energie, který může pracovat v palivových článcích s výbornou účinností. Vodík je také schopen zajistit pozvolný přestup ze spalovacích motorů na pohon elektromotorem s palivovým článkem, je možné ho použít jako palivo pro oba typy pohonů. V případě, že je

vodík takto využít, nevznikají žádné, popřípadě minimální, škodlivé emise. Vedlejším produktem je pouze voda.

V tomto ohledu se vodík může jevit jako velmi šetrný k životnímu prostředí. Pravda je však taková, že vodík je pouze tak šetrný, jako je šetrná jeho výroba. V podstatě při využití vodíku získaného nešetrnou cestou můžeme vyprodukovat ještě více škodlivin, než vyprodukujeme konvenčním spalováním např. uhlí nebo nafty. V dnešní době pochází asi 96 % vodíku z fosilních paliv. Do budoucna je tedy nutné získávat vodík z obnovitelných zdrojů, tedy biomasy nebo vody s použitím obnovitelné energie, popřípadě jaderné energie. V tomto ohledu se jako velmi perspektivní jeví využívat elektřinu z alternativních zdrojů pro elektrolýzu, velmi zajímavé jsou i uzavřené termochemické cykly štěpení vody, jimž je třeba dodávat tepelnou energii, ta může pocházet z jaderné energie nebo solárního koncentrátoru. Je třeba také zmínit velký potenciál biochemických metod, ty jsou však v dnešní době převážně ve stádiu vývoje.

Dalším problémem je skladování vodíku, kdy se komerčně používá pouze skladování stlačeného nebo kapalného plynu, tyto metody jsou ověřené, avšak postačí spíše pro stacionární aplikace. V případě mobilních aplikací jsou velkými problémy hmotnosti a rozměry těchto nádrží. Problémem skladování se zabývá mnoho výzkumů, přičemž některé výsledky vypadají velmi slibně. Převážná většina těchto nových metod je však v raném stádiu vývoje a jejich komerční využití je ještě otázkou dalšího výzkumu. Bude také velmi záležet na nákladech na tyto metody, a zda bude možné jejich využití ve větším měřítku.

V dnešní době se vodík jako palivo využívá spíše pro demonstrační účely. Avšak při zvyšujících se nárocích na nižší ekologické dopady paliva a neustálém růstu cen ropy je pravděpodobné, že v budoucnosti cena ropy přesáhne hranici, kdy bude vhodnější přejít na alternativu. Tou by se v případě odstranění zásadních nedostatků mohl stát právě vodík.

7. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] HAVRLAND, Bohumil a Jaime Osvaldo MUÑOZ JANS. *Aplikované zemědělské inženýrství I: perspektivní technologie výroby vodíku*. 1. vyd. Praha: Česká zemědělská univerzita, Institut tropů a subtropů, 2004, 74 s. ISBN 80-213-1181-9.
- [2] HROMÁDKO, Jan. *Speciální spalovací motory a alternativní pohony: komplexní přehled problematiky pro všechny typy technických automobilních škol*. 1. vyd. Praha: Grada, 2012, 158 s. ISBN 978-80-247-4455-1.
- [3] ŠEBOR, Gustav, Milan POSPÍŠIL a Jan ŽÁKOVEC. *Technickoekonomická analýza vhodných alternativních paliv v dopravě - 1. část: výzkumná zpráva vypracovaná pro Ministerstvo dopravy ČR*. VŠCHT Praha, červen 2006. [online]. [cit. 2013-02-25]. Dostupné z: http://www.mdcr.cz/cs/Strategie/Zivotni_prostredi/
- [4] GREENWOOD, N a Alan EARNSHAW. *Chemie prvků*. 1. vyd. Praha: Informatorium, 1993, s. 1-793. ISBN 80-854-2738-9.
- [5] E-chembook. *Vodík a alkalické kovy* [online]. 2013 [cit. 2013-03-06]. Dostupné z: <http://www.e-chembook.eu/cz/anorganicka-chemie/vodik-a-alkalicke-kovy>
- [6] TUČEK, Vít, Ludmila DVOŘÁKOVÁ a Jiří HANZAL. ČATP. *Vodík: informace, normy, předpisy*. Praha, červenec 2004. [online]. [cit. 2013-03-06]. Dostupné z: http://www.catp.cz/publikace2.php?download=catp_03-04-cz.pdf
- [7] Petroleum.cz. *Výroba vodíku parním reformováním* [online]. 2007 [cit. 2013-03-06]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/zpracovani/zpracovani-ropy-43.aspx>
- [8] Petroleum.cz. *Výroba vodíku parciální oxidací* [online]. 2007 [cit. 2013-03-07]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/zpracovani/zpracovani-ropy-44.aspx>
- [9] DOUCEK, Aleš, Daniel TENKRÁT a Petr DLOUHÝ. *Vodíkové hospodářství a možnosti využití vodíku k regulaci obnovitelných zdrojů energie*. VŠCHT Praha, 2011. [online]. [cit. 2013-03-08] Dostupné z: <http://www.paliva.vscht.cz/download.php?id=36>

- [10] Česká vodíková technologická platforma. *Výroba vodíku* [online]. 2007 [cit. 2013-03-08]. Dostupné z: <http://www.hytep.cz/cz/vodik/informace-o-vodiku/vyroba-vodiku/491-vyroba-vodiku>
- [11] Česká vodíková technologická platforma. *Výroba vodíku z biomasy* [online]. 2008 [cit. 2013-03-08]. Dostupné z: <http://www.hytep.cz/cz/vodik/informace-o-vodiku/vyroba-vodiku/492-vyroba-vodiku-z-biomasy>
- [12] Hönig, V. *Paliva a maziva - vodík*. [přednáška] Praha: ČZU, 7. 3. 2012.
- [13] Fuelcellworks. *Hydrogen Breakthrough for Norwegian company* [online]. 2009 [cit. 2013-03-09]. Dostupné z: <http://fuelcellworks.com/news/2009/10/12/hydrogen-breakthrough-for-norwegian-company/>
- [14] Aqua Reactor. *Electrolysis of water* [online]. 2008 [cit. 2013-03-09]. Dostupné z: <http://www.aquareactor.com/electrosys.html>
- [15] BIČÁKOVÁ, Olga. *Možnosti výroby vodíku biologickými procesy*. VŠCHT Praha, 2010. [online]. [cit. 2013-03-10] Dostupné z: <http://www.paliva.vscht.cz/download.php?id=29>
- [16] Petroleum.cz. *Získávání vodíku z rafinérských plynů* [online]. 2007 [cit. 2013-03-13]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/zpracovani/zpracovani-ropy-45.aspx>
- [17] Asyncbrain. *H2 - fuel of the future* [online]. 2002 [cit. 2013-03-14]. Dostupné z: <http://asyncbrain.baf.cz/sanatorium/1/h2fuel/>
- [18] Česká vodíková technologická platforma. *Skladování vodíku I* [online]. 2007 [cit. 2013-03-16]. Dostupné z: <http://www.hytep.cz/cz/vodik/informace-o-vodiku/transport-a-skladovani-vodiku/495-skladovani-vodiku-i>
- [19] Česká vodíková technologická platforma. *Zamyšlení nad budoucím rozvojem automobilů poháněných vodíkem* [online]. 2009 [cit. 2013-03-16]. Dostupné z: <http://www.hytep.cz/cz/clanky/kategorie-clanku/clanky/439-zamysleni-nad-budoucim-rozvojem-automobilu-pohanenych-vodikem>
- [20] Česká vodíková technologická platforma. *Skladování vodíku II* [online]. 2007 [cit. 2013-03-16]. Dostupné z: <http://www.hytep.cz/cz/vodik/informace-o-vodiku/transport-a-skladovani-vodiku/494-skladovani-vodiku-ii>
- [21] BASYE, Leon a Shiva SWAMINATHAN. *Hydrogen production costs – a survey*. Bethesda, 1997. [online]. [cit. 2013-03-18]. Dostupné z: <http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/674693-UIUZUy/webviewable/>

- [22] Netl. *Technologies for Hydrogen Production* [online]. 2010 [cit. 2013-03-18]. Dostupné z: http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/gasification/gasifipedia/6-apps/6-4-1-1_technologies.html

8. SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Struktura atomu běžného vodíku (H), deuteria (D) a tritia (T) [5]	2
Obr. 2 Procentuální podíl surovin používaných na produkci vodíku [2]	5
Obr. 3 Schéma parního reformování zemního plynu [7]	7
Obr. 4 Schéma parciální oxidace [8]	9
Obr. 5 Schéma S-I cyklu [10]	10
Obr. 6 Schéma elektrolýzy [14]	14
Obr. 7 Vícestupňový integrovaný systém výroby vodíku [15]	18
Obr. 8 Schéma integrovaného vodíkového systému [17]	19
Obr. 9 Barevné značení tlakových lahví [6]	21
Obr. 10 Řez kompozitní tlakovou lahví [18]	22
Obr. 11 Kryogenní nádoba [18]	24
Obr. 12 Uhlíkové nanotrubičky [20]	26
Obr. 13 Skleněné mikrokuličky [20]	27
Obr. 14 Graf – srovnání konvenčních vodíkových zásobníků [18]	28
Obr. 15 Graf – náklady na výrobu vodíku [21]	29

9. SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Fyzikálně-chemické vlastnosti a bezpečnostní charakteristiky vodíku [3]	3
Tab. 2 Obsah příměsí pro základní druhy vodíku [6]	4
Tab. 3 Složení plynů získaných při parciální oxidaci mazutu (% objemu) [3]	9
Tab. 4 Vlastnosti metalhydridů a alanátů [20]	25
Tab. 5 Vlastnosti borohydridů [20]	26
Tab. 6 Účinnost běžných metod výroby vodíku [1], [22]	30
Tab. 7 Srovnání běžných metod výroby vodíku	31