



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV AUTOMOBILNÍHO A DOPRAVNÍHO
INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF AUTOMOTIVE ENGINEERING

VODÍK JAKO ALTERNATIVNÍ PALIVO PRO SPALOVACÍ MOTORY

HYDROGEN AS AN ALTERNATIVE FUEL FOR INTERNAL COMBUSTION ENGINES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

JAKUB HURNÍK

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

prof. Ing. **VÁCLAV PÍŠTĚK, DrSc.**

BRNO 2015

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav automobilního a dopravního
inženýrství Akademický rok:
2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Jakub Hurník

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

obor: **Základy strojního inženýrství (2341R006)**

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 jako alternativní palivo pro spalovací motory

v anglickém jazyce:

Hydrogen as an alternative fuel for internal combustion engines

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Analýza předností a nevýhod vodíku jako alternativního paliva pro spalovací motory.

Cíle bakalářské práce:

Popsat základní vlastnosti vodíku jako paliva pro spalovací motory.

Soustředit a kriticky zhodnotit známé aplikace vodíkových motorů v oblasti dopravní techniky. Posoudit perspektivy vodíkového paliva.

Seznam odborné literatury:

STONE, Richard. Introduction to Internal Combustion Engines. 3rd edition. Hampshire: Palgrave, 1999. ISBN 0-333-74013-01999.

HEISLER, Heinz. Advanced Engine Technology. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2002. ISBN 1-56091-734-2.

KÖEHLER, Eduard. Verbrennungsmotoren. Berechnung und Auslegung des Hubkolbenmotors. Braunschweig, Wiesbaden: Vieweg Verlag, 2002. ISBN 3-528-23108-4.

HAFNER, Karl Ernst a MAASS, Harald. Kräfte, Momente und deren Ausgleich in der Verbrennungskraftmaschinen. Wien, New York: Springer Verlag, 1995. ISBN 978-3-7091-7468-5. SKOTSKY, Alexander A. Automotive Engines. Springer Verlag, 2009, ISBN 978-3-642-00163-5. Firemní literatura.

Internet.

Vedoucí bakalářské práce: prof. Ing. Václav Píštěk, DrSc.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2014/2015.

V Brně, dne 13.11.2014

L.S.

prof. Ing. Václav Píštěk, DrSc.
Ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
Děkan fakulty



ABSTRAKT

Cílem této bakalářské práce je shromáždit a kriticky vyhodnotit vlastnosti vodíku jako paliva pro spalovací motory používané v dopravní technice. Práce je uvedena důvody pro zavedení alternativních paliv, dále se věnuje konkrétně vodíku a je završena prognózou budoucí role tohoto chemického prvku v automobilním průmyslu. Potenciál tohoto paliva je zpracován ze všech důležitých hledisek, tedy jeho výroba, skladování, ekologie nebo konstrukce pohonných jednotek poháněných tímto plynem. Rešerše obsahuje dostupná a momentálně vyvíjená technická a technologická řešení v těchto oblastech, jejich vzájemné srovnání a srovnání s dnešními konvenčními technologiemi.

KLÍČOVÁ SLOVA

Vodík, alternativní palivo, vodíkové spalovací motory, výroba vodíku, skladování vodíku

ABSTRACT

The object of this bachelor's thesis is to analyse characteristics of hydrogen and its suitability for internal combustion engines used in transportation technologies. The thesis begins with some significant reasons for implementation of alternative fuels, the main part is focused on hydrogen technologies and it finishes with short prediction of the use of hydrogen in the future. The potential of this fuel is analysed from all important points of view, which means its production, storage, ecology and construction of hydrogen powered engines. The thesis also contains summary of current hydrogen technologies, their comparison, and comparison with current conventional engine technologies.

KEYWORDS

Hydrogen, alternative fuel, hydrogen internal combustion engines, hydrogen production, hydrogen storage



BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

HURNÍK, J. *Vodík jako alternativní palivo pro spalovací motory*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 71 s. Vedoucí bakalářské práce prof. Ing. Václav Píštěk, DrSc.



ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že tato práce je mým původním dílem, zpracoval jsem ji samostatně pod vedením prof. Ing. Václava Píštěka, DrSc. a s použitím literatury uvedené v seznamu.

V Brně dne 29. května 2015

.....

Jakub Hurník



PODĚKOVÁNÍ

Rád bych zde poděkoval prof. Ing. Václavovi Pištěkovi, DrSc. za trpělivé, vstřícné a profesionální vedení mé bakalářské práce, pečlivou formulaci tématu a cílů práce a cenné rady, které pomohly utvořit její finální formu. Rovněž bych chtěl poděkovat svým blízkým za podporu během studia.



OBSAH

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY	1
Úvod	10
1 Fyzikální a chemické vlastnosti vodíku.....	11
1.1 Chemická energie vodíku	12
1.2 Termodynamické hledisko.....	13
1.2.1 Cykly spalovacích motorů	13
1.2.2 Výkon spalovacího motoru.....	14
1.2.3 Celková účinnost spalovacího motoru.....	15
1.2.4 Termická a mechanická účinnost	15
1.2.5 Stupeň plnosti pV diagramu	19
1.2.6 Chemická účinnost	21
1.3 Ekologie	22
1.3.1 Emise oxidu uhličitého	23
1.3.2 Emise oxidů dusíku	24
1.4 Další hlediska.....	25
1.4.1 Bezpečnost.....	25
1.4.2 Vliv na materiály	25
1.5 Tabulka vlastností vodíku.....	27
2 Výroba vodíku	29
2.1 Současný stav výroby vodíku	29
2.2 Elektrolýza	30
2.2.1 Zákony elektrolýzy	30
2.2.2 Výroba vodíku elektrolýzou	31
2.2.3 Vysokoteplotní elektrolýza.....	32
2.2.4 Fotolýza vody	33
2.2.5 Termochemické cykly	33
2.3 Výroba vodíku biochemickými procesy	35
2.3.1 Využití biomasy.....	35
2.3.2 Biofotolýza	35
3 Skladování a přeprava vodíku	37
3.1 Konvenční způsoby skladování vodíku	37
3.1.1 Tlakové lahve	37
3.1.2 Kryogenní nádrže	38
3.1.3 Srovnání konvenčních technologií skladování vodíku.....	40
3.1.4 Přeprava a infrastruktura	40



3.2	Alternativní technologie skladování	41
3.2.1	Hyridy	41
3.2.2	Nanostruktury uhlíku a skleněné mikrokuličky	43
3.2.3	Fisher-Tropschova syntéza	43
3.3	Bezpečnost vodíkových nádrží, jejich skladování a přepravy	44
4	Vodíkové spalovací motory	46
4.1	Odlišnosti proti konvenčním spalovacím motorům	46
4.1.1	Přepřívání, intercooler	46
4.1.2	Chlazení spalovacího prostoru	46
4.1.3	Variabilní kompresní poměr	47
4.1.4	Vstřikování paliva a časování spalovacího procesu	48
4.1.5	Materiály	48
4.1.6	Odvětrávání klikové skříně	48
4.2	Hybridní systémy	49
4.3	Vodíkové spalovací motory a palivové články	49
4.4	Současné užití motorů spalujících vodík	52
4.4.1	BMW Hydrogen 7	52
4.4.2	Mazda RX-8 HRE	53
4.4.3	Aston Martin Rapide S Hybrid	55
4.4.4	HHO generátory	56
	Závěr	57
	Použité informační zdroje	59
	Seznam použitých zkratk a symbolů	69



ÚVOD

Potřeba přemísťovat se z místa na místo je přirozeností člověka odjakživa. S vývojem civilizace se důvody k transportu jak lidí, tak věcí rychle množí. Zvyšování světové populace, růst životní úrovně a fenomén globalizace mají za následek velkou poptávku po dopravní technice. Na to přirozeně reaguje trh produkcí dopravních prostředků všech kategorií. S technickým pokrokem se tato vozidla vyvíjejí a jsou na ně kladeny stále větší nároky, od spolehlivosti, praktičnosti a nízkých provozních nákladů přes design, komfort, bezpečnost a zážitek z jízdy, po ekologický provoz. Ve většině současného světa jsou dopravní prostředky jak osobní, tak veřejné či užitkové masivně rozšířeny, lidé si bez dopravních prostředků a zboží jimi transportovaných nedovedou představit život.

S oním velkým rozšířením souvisí kladení stále větší priority na ekologičnost provozu vozidel. Ve velkých městech se stává situace pevných částic ve vzduchu, způsobujících zdravotní obtíže, kritickou. Rovněž nelze zanedbat vliv spalování fosilních paliv na klima celé planety. Cena ropy roste v souvislosti se ztenčováním jejích zásob na dostupných místech, těžba se stává dražší. V důsledku toho lze v současné době v automobilním a dopravním průmyslu sledovat mnoho tendencí ke zvýšení efektivity chodu motorů a snížení spotřeby paliva – snižování zdvihového objemu motorů, přepřínování turbodmychadly, aplikací hybridních systémů pohonu nebo přechod na jiné typy paliva (zemní plyn, etanol, přímíchávání biosložek do paliv a podobně). Žádné z těchto řešení ale nevyřeší s ním spojené problémy úplně, proto je snaha vyvíjet alternativní pohony, které ke svému chodu žádná fosilní paliva potřebovat nebudou. Jedná se o elektromobily, vozidla na pneumatický pohon nebo vozy spalující vodík.

Vodík je lehký plyn, volný se na Zemi vyskytuje jen velmi zřídka, ale je ho zde dostatek vázaného ve sloučeninách. Mohl by sloužit jako nosič čisté energie – lze ho určitými způsoby téměř bez jakýchkoli škodlivých emisí vyrobit i spálit. Tímto má potenciál v budoucnu nahradit fosilní paliva. Právě onou problematikou použití vodíku v dopravě se zabývá tato práce.

Abychom posoudili vhodnost vodíku pro účel náhrady konvenčních paliv, musíme posoudit jeho vlastnosti komplexně, zda splňuje všechna kritéria kladená na paliva, která jsou vzhledem k vyspělosti dopravní techniky a zažitým nárokům na ni velmi přísná. Tato práce je rozdělena celkem do čtyř kapitol, v nichž budou kriticky zhodnoceny vlastnosti vodíku a představena dostupná technická řešení. Začíná zhodnocením fyzikálních a chemických vlastností vodíku. Navazuje kapitola o výrobě tohoto plynu, která přináší informace o ekologických metodách výroby, třetí kapitola se věnuje způsobům skladování vodíku, následně jsou představeny možnosti získávání energie z vodíku s důrazem na problematiku vodíkových spalovacích motorů. Tyto technologie jsou srovnány z hlediska účinnosti, ekologie a vhodnosti použití, s uvedením praktických příkladů vozidel poháněných vodíkem. Na závěr shrnu a zanalyzuji shromážděná data a na jejich základě vyslovím prognózu do budoucna.

Cílem této práce je poskytnout čtenáři v jednom dokumentu základní dostupné informace týkající se širokého tématu využití vodíku jako paliva, je tedy vhodná pro rychlé zorientování v tomto tématu.



1 FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÉ VLASTNOSTI VODÍKU

Vodík je z hlediska stavby atomu nejjednodušším prvkem. Jedná se o velmi lehký plyn, čirý, bezbarvý, bez chuti a bez zápachu. V chemické tabulce prvků se značí *H* (hydrogenium). Za normálních podmínek tvoří dvouatomové molekuly. Má malou rozpustnost v kapalných rozpouštědlech, ale může se rozpouštět v některých kovech. Je velmi reaktivní, s řadou prvků a sloučenin reaguje bouřlivě a je schopný se přirozeně slučovat s kterýmkoli prvkem z periodické tabulky kromě vzácných plynů. Většinou nereaguje samovolně a potřebuje určitou iniciační energii [1], [2].

Přesto, že je vodík stavbou atomu tak jednoduchý, tvoří tři izotopy – protium, deuterium a radioaktivní tritium. Vyskytuje se ve více než 40 různých formách¹. Jedná se o nejrozšířenější prvek ve vesmíru, také jeho výskyt v zemské kůře je velký, tvoří asi 15,4 % celkového počtu atomů zemské kůry, což odpovídá zhruba 0,9% její hmotnosti. Díky jeho reaktivitě se volný vyskytuje velmi zřídka, tvoří malou složku zemního plynu, objevuje se v ložiscích uhlí a ve vyšších vrstvách atmosféry, jinak je vázán v organických i anorganických sloučeninách. Slučuje se hlavně s prvky s vyšší elektronegativitou, ale tvoří také hydridy². Jedná se o jeden z hlavních biogenních prvků. Společně s uhlíkem tvoří základ uhlovodíků, je také základem všech kyselin a zásad. Rovněž způsobuje zvláštní chování jeho sloučenin, například anomálie vody, které vznikají v důsledku vodíkových můstků a bez nichž by život na Zemi, tak jak ho známe, nemohl vzniknout [1], [3].

Prvním vědcem, který pracoval s vodíkem, byl, v roce 1671, R. Boyle, který tento plyn vyrobil reakcí zředěné kyseliny sírové a železa. Jeho objev se však připisuje až britskému vědci Henrymu Cavendishovi. Ten v roce 1766 izoloval vodík a dokázal, že jeho reakcí s kyslíkem vzniká voda. V dnešní době má tento plyn široké spektrum použití, například v potravinářském a chemickém průmyslu. Dále se využívá jako redukční činidlo v metalurgii, vodíkový plamen se díky jeho vysoké teplotě hodí k řezání a sváření. Kapalným vodíkem ve směsi s kyslíkem slouží jako palivo v kosmickém programu [1], [2].

¹ Vysoký počet forem je způsoben tím, že vodík má tři izotopy, dvouatomová molekula každého izotopu pak má dva spinové izomery (orto a para). Dále existuje atomární forma a různé ionizované částice v plynné fázi. [1]

² Hydridy jsou skupina binárních sloučenin, v nichž vodík sám vystupuje jako prvek s vyšší elektronegativitou [1].



1.1 CHEMICKÁ ENERGIE VODÍKU

V konvenčních spalovacích motorech získáváme energii, která vstupuje do termodynamického cyklu motoru jako teplo přijaté od ohřivače, spalováním směsi paliva se vzduchem. Totéž platí i pro vodíkové spalovací motory. Vodík reaguje s kyslíkem, obsaženým ve vzduchu, při širokém rozsahu koncentrací velmi bouřlivě. Chemickou rovnicí této reakce znázorňuje rovnice (1.1).



Kde reaktanty jsou dva moly vodíku, mol kyslíku, produktem jsou dva moly vody. Vodík je schopný hořet při širokém rozsahu koncentrací ve vzduchu, od 4 do 75 objemových procent. To umožňuje spalovat vodík i v nižších koncentracích, než je stechiometrická. Tato vlastnost je pro palivo důležitá z hlediska regulování okamžitého výkonu motoru. K iniciaci této reakce stačí jen velmi malé množství energie. Minimální iniciační energie této reakce je 0,017mJ, což je řádově méně oproti ostatním konvenčním palivům (pro srovnání směs benzínu se vzduchem potřebuje iniciační energii minimálně 0,24mJ) [4].

Při reakci vodíku s kyslíkem se uvolňuje reakční energie, jedná se tedy o reakci exotermickou. Tato energie se v poměru ke hmotnosti nebo objemu spáleného paliva uvádí jako tzv. spalné teplo nebo výhřevnost. Spalné teplo (anglicky higher heating value, HHV) je množství tepla, které se uvolní dokonalým spálením jednotkového množství paliva a stechiometrického množství kyslíku, přičemž obě složky mají počáteční teplotu 20 ° C a vodní pára ze spalin zkondenzuje. Výhřevnost (anglicky lower heating value, LHV) je definována podobně, s tím rozdílem, že se předpokládá, že vodní pára, obsažená ve spalinách, kondenzovat nebude [5].

Spalné teplo bývá hodnota vyšší. To je způsobeno tím, že téměř všechna paliva obsahují buď volný, nebo vázaný vodík, při dokonalém spálení tedy vzniká vodní pára, která při zkondenzování navíc odevzdá skupenské teplo kondenzace. Čím více vodíku tedy palivo obsahuje, tím větší je rozdíl mezi těmito dvěma hodnotami. U vodíku tento rozdíl činí celých 17% hodnoty výhřevnosti. U spalovacích motorů lze předpokládat, že vodní pára ve spalinách kondenzovat nebude, protože výfukové plyny mají velmi vysokou teplotu, pro posuzování energie vodíku jako paliva pro spalovací motory bude tedy směrodatná hodnota výhřevnosti. To neplatí pro většinu palivových článků, kde voda vzniká v kapalném skupenství [5], [6].

Vodík má oproti konvenčním palivům výrazně vyšší jak spalné teplo, tak výhřevnost, na jednotku hmotnosti. Výhřevnost vodíku činí 121 MJ/kg, u benzínu je to okolo 44,4 MJ/kg, u LPG¹ je to 46,35 MJ/kg. Díky extrémně nízké hustotě, která činí 0,0899 kg/m³, má ale vodík velmi nízkou výhřevnost na metr krychlový paliva (za normálních podmínek v plynném stavu je to 11 MJ/m³), což je výrazně méně než u ostatních plynných paliv (výhřevnost LPG v plynném skupenství je 91 MJ/m³) a o několik řádů méně oproti ostatním palivům, které se v běžných podmínkách vyskytují v kapalném skupenství (např. benzín 34800 MJ/m³ nebo nafta 36160 MJ/m³). To představuje velký problém jednak z hlediska skladování (potřeba stlačování nebo zkapalňování), jednak při jeho použití ve spalovacích motorech, kdy je nutné pro dosažení požadovaných výkonů využít přepřehování a větších zdvihových objemů. Zkapalněný vodík má hustotu 70,78 kg/m³, výhřevnost na metr krychlový pak vzroste na 8564 MJ/m³ [4], [6], [7], [8].

¹ Liquified petroleum gas, zkapalněný ropný plyn

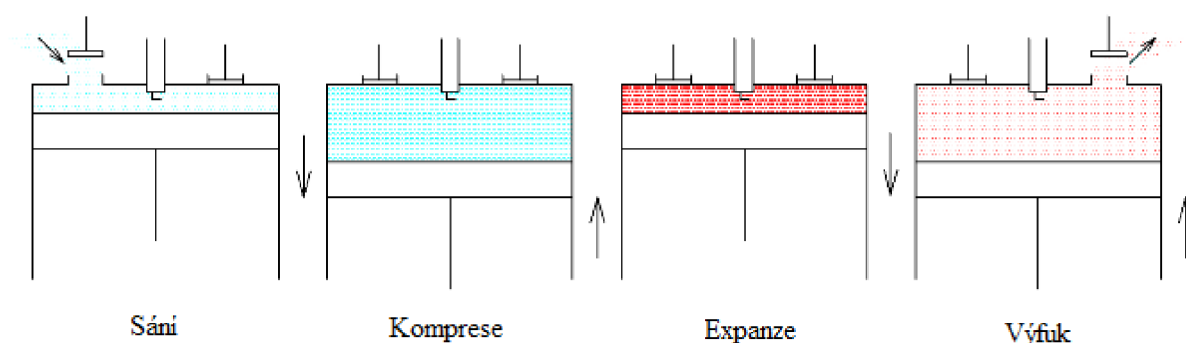


1.2 TERMODYNAMICKÉ HLEDISKO

Paliva se nejčastěji používají jako zdroje energie pro pohon dopravních prostředků. Pro efektivní využití energie vázané v palivech pro tyto účely používáme cyklicky pracující tepelné stroje – spalovací motory.

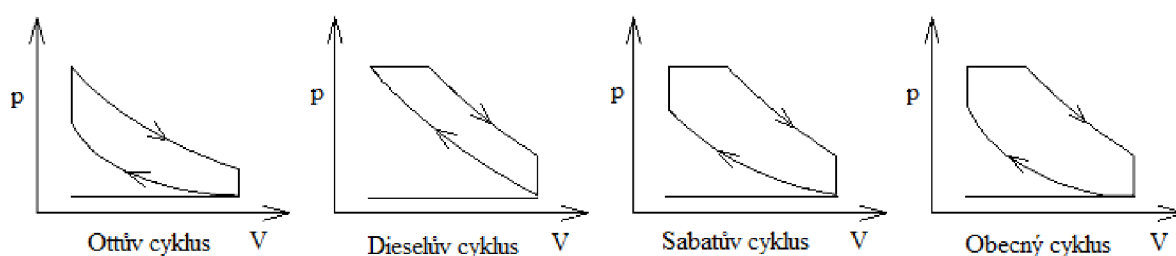
1.2.1 CYKLY SPALOVACÍCH MOTORŮ

Pracovní cyklus moderních motorů - čtyřdobých spalovacích motorů dělíme na čtyři fáze – sání, komprese, expanze, výfuk. Sání začíná, když je píst v horní úvrati, končí v dolní úvrati. Při sání se otevřou sací ventily a dochází k nasátí směsi paliva se vzduchem do pracovní oblasti (válece), na konci této fáze se ventily opět uzavřou. Při kompresi se tato směs stlačí, což vede k nárůstu teploty, na konci této fáze je píst opět v horní úvrati. Následuje expanze (výbuch), kdy se tato stlačená směs zažehne, vzniklý tlak posouvá píst až do dolní úvrati, kde přichází poslední fáze – výfuk, kdy se otevřou výfukové ventily a směs se pohybem pístu vytlačí ven do výfukového potrubí, tato fáze končí opět v horní úvrati, ventily se opět uzavřou. Schéma tohoto cyklu lze vidět na obrázku 1 [9].



Obr. 1 Schéma fází čtyřdobého spalovacího motoru

Pro cykly spalovacích motorů jsou zavedena schémata. Rozlišujeme cyklus Ottův, Dieselův, Sabatův a cyklus obecný. U Ottova cyklu dochází ke spalování paliva i odevzdání tepla chladiči za konstantního objemu. Podle Dieselova schématu se palivo spaluje za konstantního tlaku a teplo se odevzdává chladiči za konstantního objemu, podle Sabatova (smíšeného) cyklu se palivo spaluje jak za konstantního objemu, tak tlaku a teplo se odevzdává opět za konstantního objemu. U cyklu obecného pak dochází ke spalování i odevzdávání tepla chladiči jak za konstantního tlaku, tak i objemu. Na obrázku 2 jsou znázorněny pV diagramy zmínovaných cyklů [9].

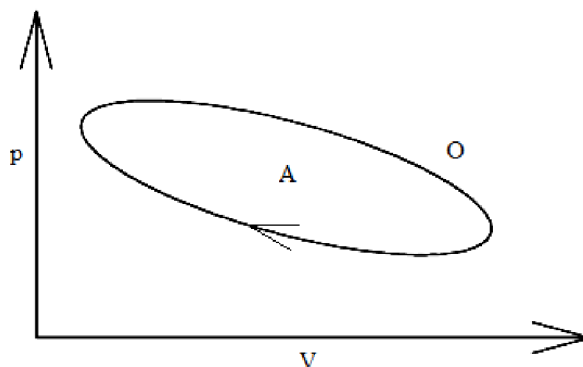


Obr. 2 Schéma termodynamických cyklů čtyřdobých spalovacích motorů



1.2.2 VÝKON SPALOVACÍHO MOTORU

Cyklus každého motoru lze zaznamenat do pV diagramu, kde vytvoří uzavřenou křivku. Plocha ohraničená touto křivkou se pak rovná práci, kterou pracovní látka vykonala během tohoto cyklu, viz rovnice (1.2). Cyklus je schematicky zobrazen na obrázku 3 [9].



Obr. 3 Cyklus spalovacího motoru v pV diagramu

$$A = \iint_O dV dp = [J], [10] \quad (1.2)$$

Kde A je obsah ohraničené plochy a zároveň práce cyklu, O je oblast ohraničená uzavřenou orientovanou křivkou, dV je diferenciál objemu a dp je diferenciál tlaku. Cyklus trvá určitý časový interval Δt . Převrácená hodnota této veličiny se nazývá otáčky motoru, značíme je n . Ty se udávají nejčastěji v otáčkách za minutu, viz rovnice (1.3) [9].

$$n = \frac{60}{\Delta t} = [ot \cdot min^{-1}], \quad (1.3)$$

Důležitým parametrem motoru je jeho výkon. Střední indikovaný výkon čtyřdobého motoru P_i , což je výkon pracovní látky ve spalovací komoře, určíme jako součin otáček motoru a práce pracovní látky během vykonání jednoho cyklu. Tuto hodnotu je třeba podělit dvěma, protože jen každá druhá otáčka je pracovní, viz rovnice (1.4) [11], [9].

$$P_i = A \cdot \frac{n}{2 \cdot 60} = [W], [9] \quad (1.4)$$

Střední indikovaný výkon ale není výkon, který lze naměřit na klíce motoru. Proto se zavádí hodnota tzv. efektivního výkonu P_e . Tato hodnota je oproti střednímu indikovanému výkonu nižší o mechanické ztráty. Abychom tyto ztráty kvantifikovali, zavádí se bezrozměrná veličina tzv. mechanické účinnosti η_m , uvádí se v procentech. Pro efektivní výkon pak platí vztah (1.5) [11].

$$P_e = P_i \cdot \eta_m = [W], [11] \quad (1.5)$$



1.2.3 CELKOVÁ ÚČINNOST SPALOVACÍHO MOTORU

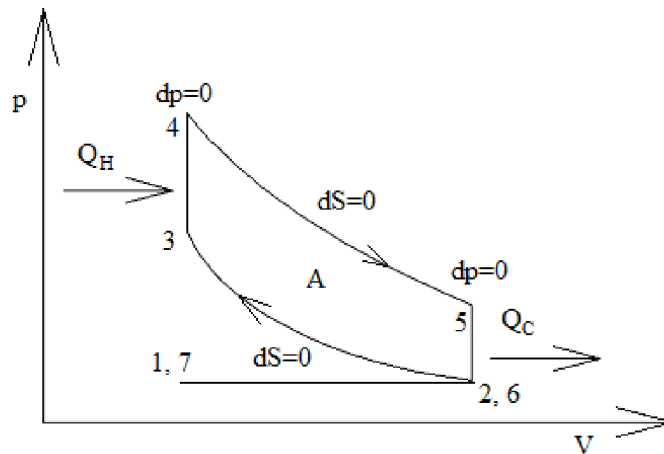
Celková účinnost spalovacího motoru lze vyjádřit jako podíl energie dodané ve formě paliva za čas a výkonu měřeného na klice motoru. Celková účinnost η se skládá ze součinu dílčích účinností – termické η_t , chemické η_{ch} , stupně plnosti diagramu η_p a mechanické účinnosti η_m , přičemž součin prvních tří se nazývá indikovaná účinnost η_i , viz rovnice (1.6) a (1.7) [12].

$$\eta = \eta_t \cdot \eta_{ch} \cdot \eta_p \cdot \eta_m, \quad [12] \quad (1.6)$$

$$\eta_i = \eta_t \cdot \eta_{ch} \cdot \eta_p, \quad [12] \quad (1.7)$$

1.2.4 TERMICKÁ A MECHANICKÁ ÚČINNOST

Termickou účinnost cyklu zjišťujeme z ideálního cyklu daného motoru. Podle Ottova cyklu pracují zážehové motory na plynná nebo lehce odpařitelná paliva, mezi které patří i vodík. Tento cyklus se skládá ze dvou izochor a dvou adiabat. Uvažujme motor pracující na principu ideálního Ottova cyklu, znázorněného na obrázku 4. Odvodíme jeho termickou účinnost, vyjdeme ze vztahu (1.8) [9]:



Obr. 4 Znáznornění energetické bilance čtyřdobého Ottova cyklu v pV diagramu

$$\eta_t = \frac{A}{Q_H} = \frac{Q_H - |Q_C|}{Q_H} = 1 - \frac{|Q_C|}{Q_H}, \quad [9] \quad (1.8)$$

Kde A je práce tepelného cyklu, Q_H je teplo přivedené z ohříváče a Q_C je teplo odevzdané chladiči. Teplo je přivedeno i odvedeno izochoricky, platí tedy vztah (1.9) [9]:

$$Q_H = mc_V(T_4 - T_3), Q_C = mc_V(T_6 - T_5), \quad [9] \quad (1.9)$$

Kde m je hmotnost pracovní látky a c_V je měrná tepelná kapacita pracovní látky za stálého objemu. Po dosazení do rovnice pro termickou účinnost (1.8) získáme rovnici (1.10) [9]:

$$\eta_t = 1 - \frac{|mc_V(T_6 - T_5)|}{mc_V(T_4 - T_3)} = 1 - \frac{mc_V(T_5 - T_6)}{mc_V(T_4 - T_3)} = 1 - \frac{T_5 - T_6}{T_4 - T_3}, \quad [9] \quad (1.10)$$



Nyní vyjdeme z předpokladu, že křivky spojující body 2, 3 a 4, 5 jsou adiabaty, pro něž platí vztah (1.11) [9]:

$$pV^\kappa = \text{konst.}, \quad [9] \quad (1.11)$$

Kde κ je Poissonova konstanta pracovní látky. Po dosazení ze stavové rovnice pro ideální plyn vzniknou vztahy (1.12) a (1.13) [9]:

$$\frac{T_2}{T_3} = \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\kappa-1}, \quad [9] \quad (1.12)$$

$$\frac{T_4}{T_5} = \left(\frac{V_5}{V_4}\right)^{\kappa-1}, \quad [9] \quad (1.13)$$

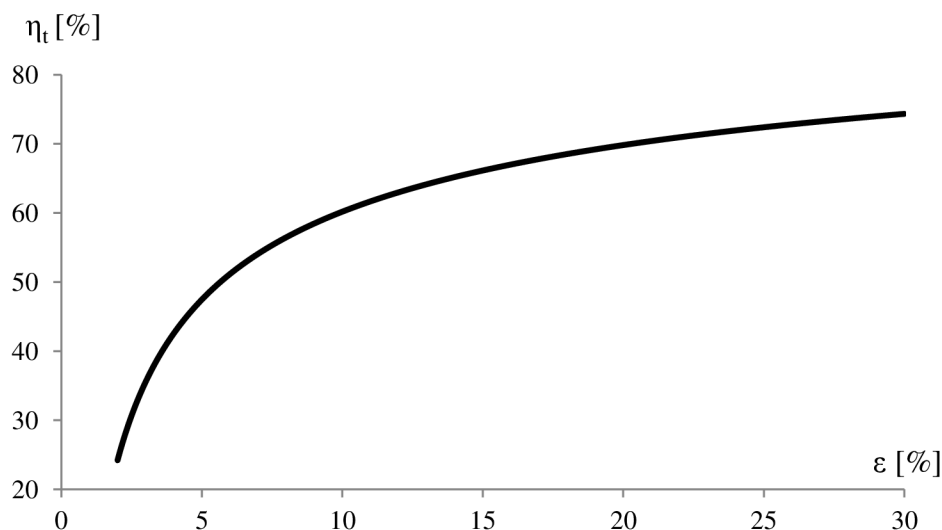
Kde $T_2 = T_6$ a $V_2 = V_6$. Dosazením do vztahu (1.10) a vhodnými úpravami získáme rovnici pro termickou účinnost Ottova cyklu, viz rovnice (1.14). Po dosazení vztahu pro kompresní poměr (1.15), dostaneme konečný vztah pro termickou účinnost (1.16) [9]:

$$\eta_t = 1 - \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\kappa-1}, \quad [9] \quad (1.14)$$

$$\varepsilon = \frac{V_2}{V_3} = \frac{V_K}{V_K + V_Z}, \quad [9] \quad (1.15)$$

$$\eta_t = 1 - \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^{\kappa-1}, \quad [9] \quad (1.16)$$

Kde ε je tzv. kompresní poměr, V_K je kompresní objem a V_Z je objem zdvihový. V případě spalovacích motorů je jedinou myslitelnou pracovní látkou vzduch, což znamená, že $\kappa \approx 1,4$. Účinnost cyklu tedy můžeme zvýšit pouze zvýšením kompresního poměru ε . Závislost termické účinnosti na kompresním poměru je vykreslena na obrázku 5 [9].



Obr. 5 Graf termické účinnosti Ottova cyklu v závislosti na kompresním poměru

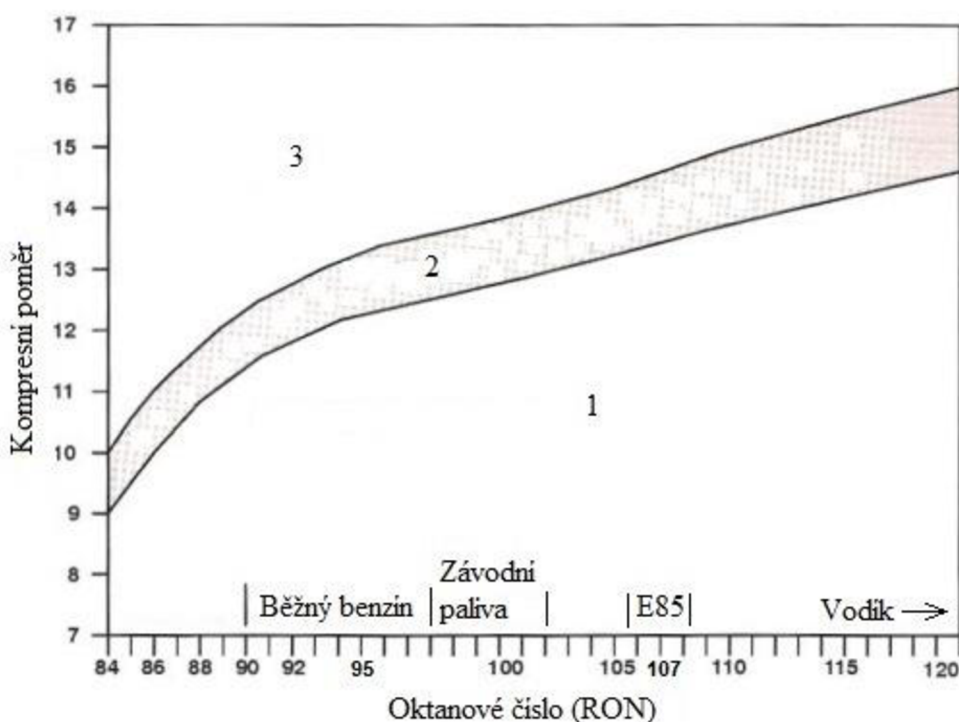


Kompresní poměr je konstrukční charakteristikou motoru a udává poměr největšího a nejmenšího objemu uvnitř válce během otáčky. Samozřejmostí je snaha o co nejvyšší účinnost, tím o co nejvyšší kompresní poměr. Ten je ale limitován vlastnostmi paliva. Kompresí ve válci narůstá teplota, může dojít k samovznícení směsi paliva ještě dříve, než by ji zapálila svíčka. Volba příliš vysokého kompresního poměru by měla za důsledek nekultivovaný chod motoru, jeho vyšší hlučnost, nižší životnost, účinnost i výkon. Pro příklad, běžně se volí kompresní poměry okolo 10 : 1 až 12 : 1 u atmosférických benzínových motorů, u přeplňovaných to bývá méně díky vyšší teplotě nasávaného vzduchu. Nejvyšší kompresní poměry z benzínových motorů (obecně z běžných motorů pracujících na principu Ottova cyklu) mají nové motory Skyactiv G od Mazdy¹ (14 : 1) [13].

Čím je vyšší teplota samovolného vzplanutí paliva, tím vyššího kompresního poměru lze dosáhnout. Zavádí se veličina charakterizující palivo, nejpoužívanější hodnotou je RON² – oktanové číslo. Tato hodnota přímo nesouvisí s chemickým složením paliva. Testuje se na motoru při 600 otáčkách za minutu s variabilním kompresním poměrem a měří se kompresní poměr, kterého můžeme dosáhnout bez jevu předčasného vzněcování směsi, z něj se pak oktanové číslo určuje. Tato charakteristika se udává u prodáváných paliv, je to například číslice v označení „Natural 95“. Nejlepší závodní benzíny mají oktanová čísla okolo 102, autoethanol E85 má dokonce 107. Pro naftu se zavádí tzv. cetanové číslo, nicméně oktanové číslo by u ní činilo 15 až 25. Vodík dosahuje oktanového čísla přes 130. Je tedy teoreticky vhodný pro extrémní kompresní poměry, které souvisí s velmi dobrou termickou účinností. Porovnání dosažitelných kompresních poměrů pro některá paliva můžeme vidět na obrázku 6 [14], [15], [16], [17], [18], [19].

¹ Tento extrémní kompresní poměr je docílen díky snaze snížit teplotu spalovací komory před kompresí, což je dosaženo vylepšením výfukového systému, který lépe odvádí z válce horké spaliny zbylé v kompresním objemu po výfuku [13].

² Research octane number - Oktanové číslo zjištěné výzkumnou metodou

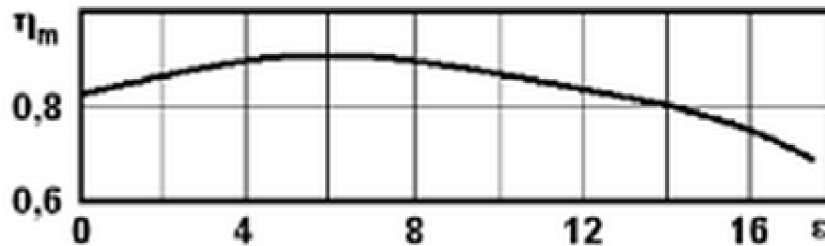


- 1 – Oblast, ve které vysoké oktanové číslo není motorem využito
- 2 – Oblast optimálního využití potenciálu paliva
- 3 – Oblast, v níž může docházet k předčasnému vzněcování paliva

Obr. 6 Graf dosažitelného kompresního poměru v závislosti na oktanovém čísle používaného paliva [20]

V praxi bude, v případě vodíku, obtížné takových hodnot kompresního poměru dosáhnout bez nebezpečí předčasného vzněcování paliva. Vodík má velmi malou hodnotu MIE (minimum ignition energy), tedy minimální iniciační energii potřebnou ke vznícení paliva. Její velikost činí 0,017mJ pro atmosférický tlak a stechiometrickou směs, což je řádově méně než například u benzínu, u nějž je tato hodnota 0,24 mJ. S rostoucím tlakem a teplotou se tyto hodnoty navíc snižují. Během komprese tedy může docházet ke vzněcování paliva od horkých částí spalovací komory, například od svíčky nebo ventilů. Minimální iniciační energie směsi závisí také na poměru paliva a vzduchu. Stechiometrická směs má iniciační energii nejnižší, s odchylováním od těchto koncentrací směrem k chudé i bohaté směsi se tato energie výrazně zvyšuje. V praxi se také pravděpodobnost předčasného vzněcování zvyšuje s otáčkami motoru [4], [21].

Kompresní poměr také souvisí s mechanickou účinností motoru. Čím vyšší je kompresní poměr, tím více klesá mechanická účinnost, související s třením všech pohyblivých částí v motoru, které jsou vyšším kompresním poměrem více namáhány. Zvyšování termické účinnosti tedy s sebou nese i snižování účinnosti mechanické. Konkrétní hranice, dokdy je výhodné zvyšovat kompresní poměr, závisí na konstrukci motoru a použitých materiálech, plný potenciál extrémně vysokého oktanového čísla vodíku zatím ale nebude možné v běžných motorech využít. Přibližný tvar závislosti velikosti mechanické účinnosti na použitém kompresním poměru je znázorněn na obrázku 7 [11], [12], [22].



Obr. 7 Graf dosažitelného kompresního poměru v závislosti na oktanovém čísle používaného paliva [12]

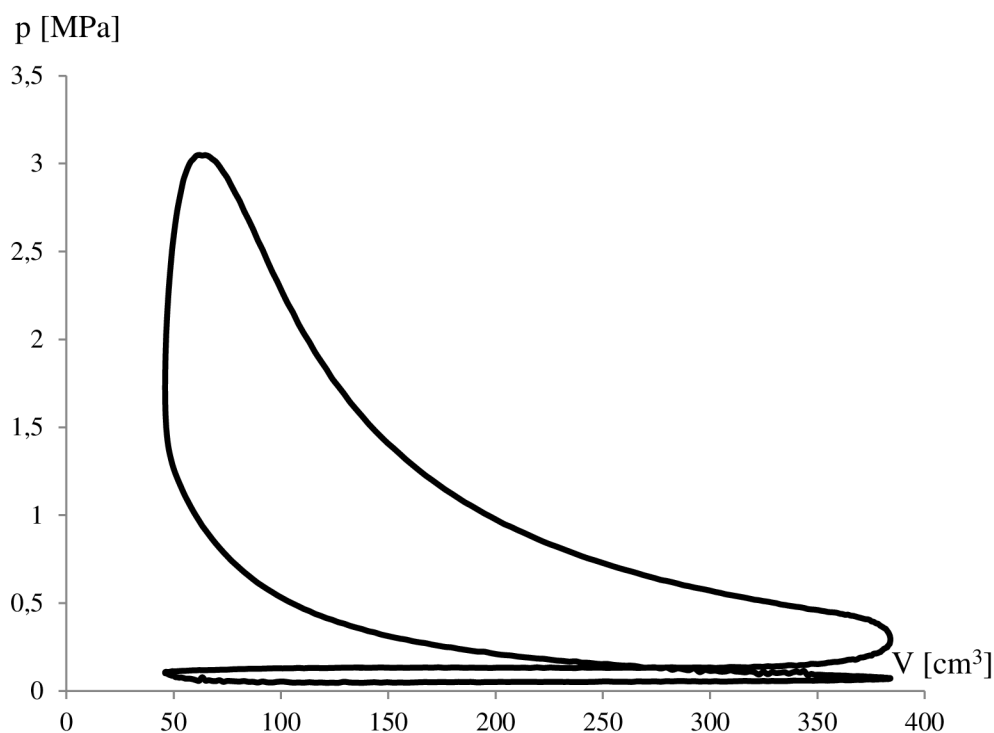
V současné době automobilky spalovací motory čistě na vodíková paliva nevyvíjí, vyrábí se pouze systémy schopné spalovat jak benzín, tak vodík (BMW 750hl, Mazda RX-8 Hydrogen RE). To je zapříčiněno nerozvinutou distribuční sítí vodíkových paliv, pohon pouze na vodík by byl v současné době velmi nepraktický. Aby tyto motory mohly fungovat zároveň na běžný benzín, který může uživatel natankovat v případě, že není v dosahu žádná čerpací stanice, kde lze natankovat vodík, je potřeba použít běžné hodnoty kompresního poměru pro benzínové motory (mezi 10 a 12). Potenciál vysokého oktanového čísla vodíkového paliva v praxi bude tedy reálně využít, až bude vystavěna vyspělá distribuční síť vodíkových čerpacích stanic. Dalším východiskem je použití motoru s variabilním kompresním poměrem [21], [23], [24].

1.2.5 STUPEŇ PLNOSTI PV DIAGRAMU

Porovnáme-li ideální pV diagram Ottova cyklu se skutečnými, experimentálně naměřenými daty z prostoru pístu spalovacího motoru, zjistíme určité odlišnosti. Z rovnic (1.2), (1.4) a (1.5) vyplývá, že výstupní výkon je přímo úměrný obsahu plochy A , která je ohraničená pracovní křivkou v pV diagramu. Plocha A by tedy měla být co největší. Díky ztrátám popsaným níže bude ale plocha skutečného cyklu menší než plocha cyklu ideálního. Vzhled reálného cyklu atmosférického čtyřdobého zážehového motoru přibližuje obrázek 8, který je získán z experimentálně naměřených dat [9].

Odchytky reálného cyklu od ideálního jsou způsobeny těmito fakty:

- Po sobě jdoucí fáze se částečně překrývají, po určitou dobu probíhají současně
- Nelze dosáhnout přesně izochorického spalování. Palivo hoří konečnou rychlostí, nedojde tedy k okamžitému rovnoměrnému ohřátí pracovní látky. Abychom se izochorickému průběhu alespoň přiblížili, je třeba palivo zažehnout těsně před fází expanze, hovoříme o tzv. předstihu.
- Válec není dokonale tepelně izolovaný, nelze tedy dosáhnout adiabatické komprese ani expanze [9], [13].



Obr. 8 pV diagram cyklu čtyřdobého spalovacího motoru Subaru Robin EH 34

Pro kvantifikování těchto ztrát se zavádí tzv. stupeň plnosti diagramu η_p . Tento koeficient má charakter účinnosti. Je definován jako poměr plochy skutečného pV diagramu cyklu a plochy cyklu ideálního, viz rovnice (1.17) [12].

$$\eta_p = \frac{Q_i}{Q_f} = \frac{A_{sk}}{A_{id}}, \quad [12] \quad (1.17)$$

Kde Q_i je teplo spotřebované na indikovanou práci, Q_f je teplo spotřebované na práci teoretického oběhu, A_{sk} je plocha skutečného pV diagramu cyklu a A_{id} je plocha ideálního cyklu v pV diagramu. Hodnota stupně plnosti diagramu bývá v praxi 0,9 až 0,97 [12].

Vodík má díky vysoké difuzivitě schopnost rychle vytvořit ve válci homogenní směs, zároveň má řádově vyšší rychlost šíření plamene oproti ostatním používaným palivům (například benzín má s_L^1 37 až 43 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, vodík má s_L 265 až 325 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$). U vodíkových motorů se tedy bude volit mnohem kratší předstih a pV diagram se bude více blížit ideálnímu – stupeň plnosti diagramu bude tedy vyšší než u motorů využívajících konvenční paliva [4], [12].

¹ s_L – rychlost šíření laminárního plamene



1.2.6 CHEMICKÁ ÚČINNOST

Chemická účinnost η_{ch} udává, kolik tepla je při spálení paliva přivedeno do oběhu. Je rovna poměru tepla přivedeného do oběhu Q_p a tepla Q_{sp} uvolněného spálením paliva, viz rovnice (1.18) [12].

$$\eta_{ch} = \frac{Q_p}{Q_{sp}}, [12] \quad (1.18)$$

Pro zážehové motory přibližně platí vztah (1.19):

$$\eta_{ch} = 1 - \frac{33915 \cdot m_c \cdot (1 - y - 0,301 \cdot x)}{H_u}, [12] \quad (1.19)$$

Kde m_c je hmotnost uhlíku v kilogramu paliva, x , y , jsou procentuální podíly paliva, které se při spalování přemění na CO (oxid uhelnatý), resp. CO_2 (oxid uhličitý) a H_u je výhřevnost daného paliva. Procentuální podíly paliva, které shoří na CO a CO_2 závisí primárně na poměru vzduchu a paliva ve válci a na otáčkách motoru. Reálná chemická účinnost však bude nižší, díky únikům volných uhlovodíků do výfukového potrubí. Dále má na chemickou účinnost vliv řada dalších činitelů, jako jsou velikost přebytku vzduchu, tvar kompresního prostoru, teplota při spalování, stupeň rozprášení paliva atd. [12], [25].

Rovnici (1.19) nemá pro vodíkem poháněný motor smysl použít, chemická účinnost pro vodík podle ní vyjde rovna jedné, protože platí $m_c = 0$. Při reakci vodíku se vzduchem vzniká pouze voda, neexistuje tedy jev nedokonalého spalování. Jediné ztráty vznikají únikem vodíku do výfukového potrubí a klikové skříně. Tyto ztráty jsou ale minimální, vzhledem k velkému rozsahu hořlavosti vodíku, výborné difuzivitě, vysokým teplotám hoření a vysokým rychlostem šíření plamene.



1.3 EKOLOGIE

S přibývající automobilovou dopravou je třeba řešit otázku znečišťování planety, které je vzhledem k hustotě dopravy a osídlení na některých místech značné. V méně vyspělých státech s extrémní hustotou osídlení je znečištění vzduchu velmi závažné. Například v Pekingu je jeden den pobytu ekvivalentem vykouření 21 cigaret. Téma ekologie je tedy hlavní motivací hledání alternativních způsobů pohonu vozidel [26].

Ve vyspělejších státech je již tato situace řešena dávno. V Evropě začala první emisní norma EURO 1 platit roku 1992, inspirací pro ni byla americká emisní norma „US Federal 83“. Přísnost těchto norem se stále stupňuje. Jak lze vidět v tabulce 1, kontrola je velmi komplexní. Nově budou regulovány i emise CO_2 . Limit pro rok 2015 je 130 gramů oxidu uhličitého na jeden ujetý kilometr, do roku 2020 má tento limit klesnout na 95 gramů na kilometr [27], [28].

Splnit tyto limity bude pro výrobce automobilů poháněných konvenčními spalovacími motory velmi obtížné a zřejmě to bude plněno na úkor jízdních vlastností, spolehlivosti, ceny a pohodlí. Pak by se vozidla poháněná alternativními systémy pohonů mohla stát konkurenceschopná.

Tab. 1 Vývoj emisních norem EURO pro benzínové i naftové motory [29]

Rok	Norma	CO^1 [g·km ⁻¹]	NO_x^2 [g·km ⁻¹]	$HC + NO_x^3$ [g·km ⁻¹]	HC^4 [g·km ⁻¹]	$PČ^5$ [g·km ⁻¹]
1992	I	3,16 / 3,16	- / -	1,13 / 1,13	-	0,18
1996	II	2,20 / 1,00	- / -	0,50 / 0,70 ⁶	-	0,08 ⁷
2000	III	2,30 / 0,64	0,15 / 0,50	- / 0,56	0,20	0,05
2005	IV	1,00 / 0,50	0,08 / 0,25	- / 0,30	0,10	0,025
2009	V	1,00 / 0,50	0,06 / 0,18	- / 0,23	0,10	0,005
2014	VI	1,00 / 0,50	0,06 / 0,08	- / 0,17	0,10	0,005

Benzínové motory

Naftové motory

¹ Emise oxidu uhelnatého na ujetý kilometr

² Emise oxidů dusíku na ujetý kilometr

³ Suma emisí uhlovodíků a oxidů dusíku na ujetý kilometr

⁴ Emise uhlovodíků na ujetý kilometr

⁵ Emise pevných částic na ujetý kilometr

⁶ 0,90 g/km pro motory s přímým vstřikováním

⁷ 0,1 g/km pro motory s přímým vstřikováním



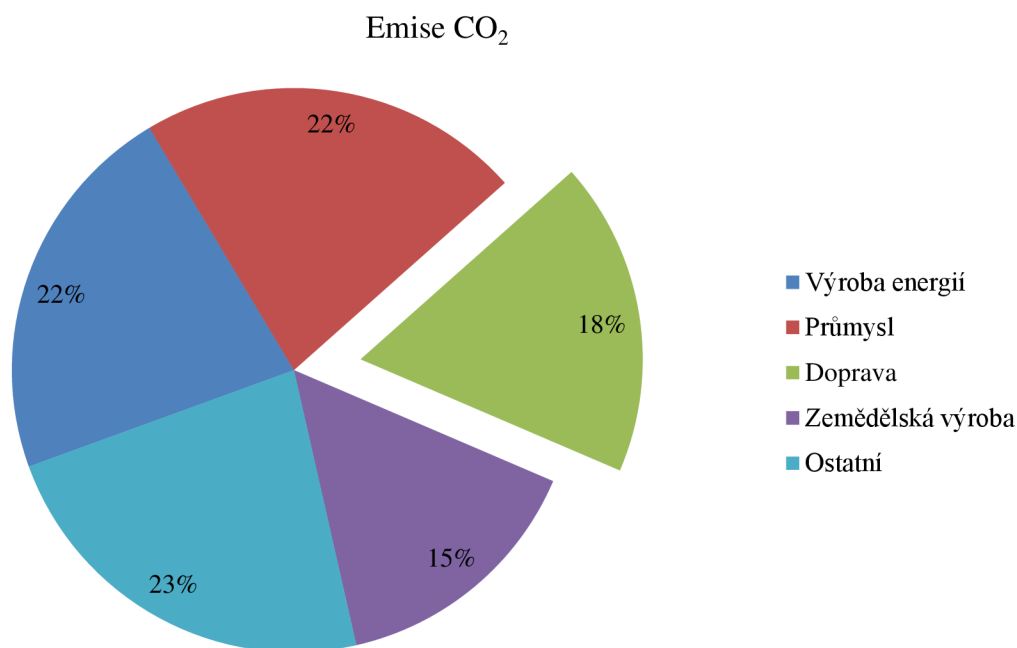
1.3.1 EMISE OXIDU UHLIČITÉHO

Emise oxidu uhličitého způsobují tzv. skleníkový efekt, což je jev nadměrného ohřevu atmosféry slunečními paprsky v důsledku snížené propustnosti tepelného záření vyzařovaného zemským povrchem.

Pro kvantifikaci emisí oxidu uhličitého se zavádí veličina q_{CO_2} , která udává hmotnost emisí tohoto plynu na kilowatthodinu získané energie. Vodík má tuto charakteristiku rovnou nule. Pro srovnání, benzín vyprodukuje $0,27 \text{ kg}_{CO_2} \cdot \text{kWh}^{-1}$, nafta a LPG $0,24 \text{ kg}_{CO_2} \cdot \text{kWh}^{-1}$, autoethanol E85 je s touto hodnotou podstatně níže, je rovna $0,03 \text{ kg}_{CO_2} \cdot \text{kWh}^{-1}$. Kromě toho, při spalování vodíku se celkově neuvolňují žádné emise obsahující uhlík, tedy ani oxid uhelnatý, žádné uhlovodíky ani pevné částice [30], [31].

Vodík je energetickým vektorem, je to pouze nosič čisté energie. Volný vodík se na Zemi téměř nevyskytuje a je potřeba ho vyrábět. Hodnota emisí oxidu uhličitého na kilowatthodinu získané energie je tedy zavádějící. Do této hodnoty je třeba započítat ještě hodnoty emisí vyprodukovaných při výrobě vodíku, a to jak při výrobě z fosilních paliv, kde jsou emise uhlíku přímo odpadním produktem, tak při výrobě elektrolýzou z vody, kde je k výrobě potřeba energie z elektrické sítě, při jejíž výrobě ke tvorbě oxidů uhlíku částečně dochází [8].

Emise oxidu uhličitého jsou ale zřejmě neprávem nejdiskutovanějším tématem, přestože se rozhodně jedná o téma podstatné. Doprava se podílí na vyprodukovaných emisích skleníkových plynů v rámci Evropské unie zhruba osmnácti procenty. Více připadá na průmysl a výrobu energií (každá položka činí 22 %). Nezanedbatelnou položkou je pak i zemědělská výroba, kde dochází k produkci emisí metanu, který produkuje skot a který má až $25 \times$ silnější skleníkový efekt než oxid uhličitý. Procentuální podíl jednotlivých odvětví na produkci skleníkových plynů ukazuje obrázek 9 [32].



Obr. 9 Procentuální podíly jednotlivých odvětví emisí oxidu uhličitého v rámci evropské unie [32]



1.3.2 EMISE OXIDŮ DUSÍKU

Dalším problémem jsou emise dusíku. Ty vznikají za vysokých teplot oxidací dusíku obsaženého v atmosféře a v palivu. Tento problém se více či méně týká všech spalovacích motorů, kde z principu musí docházet ke spalování paliva za vysokých teplot. Doprava je i přes použití ušlechtilých paliv, katalyzátorů a dalších metod snižování emisí oxidu dusíku daleko největším producentem těchto plynů. V globálním měřítku tvoří až 55 % emisí dusíku vyprodukovaných člověkem¹ [33].

Emise oxidů dusíku jsou toxické plyny. Při vdechování způsobují zdravotní potíže, ve vysokých koncentracích mohou způsobit i smrt. Jejich vyšší koncentrace v atmosféře má velké dopady hlavně na životní prostředí. Společně s oxidy síry způsobují kyselé deště, které ničí vegetaci, také okyselují vodní zdroje, což má za následek úhyn živočichů žijících v tomto prostředí a způsobují eutrofizaci² vody, tento jev způsobuje znehodnocení čistých vodních pramenů pro účel čerpání pitné vody. Oxidy dusíku taktéž přispívají ke vzniku přízemního ozonu, tzv. fotochemického smogu, který ničí vegetaci. Oxid dusnatý je také jedním ze skleníkových plynů [33].

Kontrola emisí dusíku je součástí emisních norem EURO. Aktuální norma EURO VI stanovuje hodnotu 0,06 gramů na kilometr pro benzínové motory a 0,08 gramů na kilometr pro naftové motory. Většina nových dieselových aut, především těch větších, aby této hodnoty dosáhla, bude muset být vybavena technologií SCR³, kterou do nedávné doby používaly téměř výhradně jen kamiony. Aby uživatelé vozidel tuto technologii opravdu využívali, jsou dokonce řídicí jednotky ze zákona naprogramovány tak, aby po dosažení minimální hladiny roztoku řidiče varovaly a nedovolily žádný další opětovný start vozidla, přesto, že by byl technicky možný, což může způsobit velké komplikace [27], [36].

Oxidy dusíku vzniklé při spalování se dělí podle původu vzniku do třech skupin:

- Palivové – vznikají v důsledku oxidace dusíku vázaného v palivu
- Termické – vznikají přímou oxidací vzdušného dusíku za působení vysoké teploty
- Promptní – vznikají přes meziprodukty na okraji plamene za přítomnosti uhlovodíků

Čistý vodík při spalování žádné palivové ani promptní oxidy dusíku neprodukuje, protože neobsahuje dusík ani uhlík. Termické oxidy ve vodíkových spalovacích motorech samozřejmě vznikají. Vznik oxidů dusíku ve spalovacích motorech můžeme pouze omezit, nelze se jich zbavit úplně. Množství těchto oxidů můžeme snížit přímo ve spalovací komoře snížením teploty plamene, snížením koncentrace kyslíku v plamenu a zkrácením doby pobytu látek ve spalovací komoře. V praxi se tyto tři způsoby kombinují. Pro způsob redukce emisí snížením teploty plamene a snížením koncentrace kyslíku v plamenu je vodík velmi vhodný, protože hoří při širokém rozsahu koncentrací reaktantů. Dále je možné tyto emise omezit instalací katalyzátoru do výfukového potrubí, případně technologií SCR. Z hlediska emisí dusíku je výhodné použití palivových článků, kde pracovní látka přímo nehoří, nedosahuje tedy takových teplot, při nichž by emise oxidů dusíku vznikaly [4], [8], [33], [35], [37].

¹ Údaj pochází z roku 2003

² Eutrofizace - obohacování vod o ionty dusíku a fosforu [34].

³ Selective catalytic reduction – selektivní katalytická redukce. Redukce oxidů dusíku se dosahuje vstříkáváním aditiva na bázi močoviny (AdBlue) do výfukového potrubí, kde funguje jako katalyzátor. Oxidy dusíku se díky nim redukuje na vodu a dusík [35].



1.4 DALŠÍ HLEDISKA

Nároky na paliva v dnešní době dalece přesahují pouze nároky na vysokou účinnost, výkon a ekologii motorů poháněných těmito palivy. V popředí je také složitost jejich technických a materiálových řešení, které jsou spojeny s pořizovací cenou, nebo hledisko bezpečnosti provozu.

1.4.1 BEZPEČNOST

Vodík je velmi reaktivní plyn. V praxi je nebezpečná zejména jeho reakce s kyslíkem, který je obsažen ve vzduchu. V rozmezí koncentrace 4 až 75 objemových procent ve vzduchu vodík hoří, v rozmezí koncentrace 18,3 až 59,0 objemových procent je směs explozivní. Adiabatická teplota vodíkového plamene ve vzduchu je 2210 °C, rychlost plamene je 265 až 325 centimetrů za sekundu, rychlost výbuchu závisí na koncentraci vodíku ve směsi se vzduchem, nicméně řádově se pohybuje v jednotkách kilometrů za sekundu. Minimální energie, potřebná k zažehnutí směsi vodíku se vzduchem je malá, činí 0,017mJ. V praxi je tedy velmi důležité zabránit smíšení skladovaného vodíku se vzduchem [4], [38], [39], [40].

I přes tyto vlastnosti a fakty, že je vodík bez barvy, bez zápachu a bez chuti, tedy lidskými smysly nedetekovatelný a tato nevýhoda se nedá vyřešit užitím odorantů, kvůli případům použití tohoto plynu pro pohon palivových článků, které by odorant kontaminoval, není o nic nebezpečnější než ostatní plynná paliva, naopak má vůči nim určité výhody. Pokud je nechtěně uvolněn, díky jeho extrémně nízké hustotě stoupá vzhůru¹. Rovněž má díky vysoké difuzivitě tendence se rychle rozptýlit do prostoru, jeho koncentrace rychle klesá pod dolní hodnotu hořlavosti. Pokud dojde k úniku v uzavřené místnosti, hromadí se tento plyn u stropu. Je tedy vhodné místnosti, kde skladujeme vodík, dobře odvětrávat a vybavit je detekčními senzory umístěnými na stropě [4], [7], [39].

V případě, že dojde k nehodě, kdy vodík začne unikat a vzplane, výhodou je, že jeho plamen, i přes vysokou teplotu, odevzdává do okolí jen velmi málo tepla zařením. Je zde mnohem menší riziko sekundárních požárů a k plamenům se lze přiblížit blíže než u požárů jiných paliv, což je výhodou pro záchranáře [39].

Velmi nebezpečnou vlastností je, že vodík má na rozdíl od ostatních plynů při obvyklých teplotách záporný Joule-Thomsonův koeficient. Záporné znaménko tohoto koeficientu znamená, že se vodík zahřívá při uvolnění tlaku. Je proto nebezpečí, že při náhlé expanzi stlačeného vodíku může dojít k jeho samovolnému vznícení. Proto je potřeba při manipulaci se stlačeným vodíkem pracovat s největší opatrností [41].

1.4.2 VLIV NA MATERIÁLY

Vzhledem k jednoduchosti a velmi malé velikosti molekuly vodíku se tento prvek dokáže šířit nejen plynným nebo kapalným prostředím, ale i pevnými látkami, včetně ocelí [42], [43].

Za běžných teplot se difundující vodík hromadí v oceli na místech, které se označují jako „vodíkové pasti“. Bývají to dislokace, vrstevné poruchy, hranice zrn, vměstky, dutiny nebo trhliny. Nahromaděný vodík vytvoří v materiálu velké vnitřní tlaky, to pak způsobí celkovou nebo lokální ztrátu plastických vlastností materiálu, vznik puchýřů nebo trhlin. Tento jev nazýváme vznikem vodíkové křehkosti materiálu [42], [43].

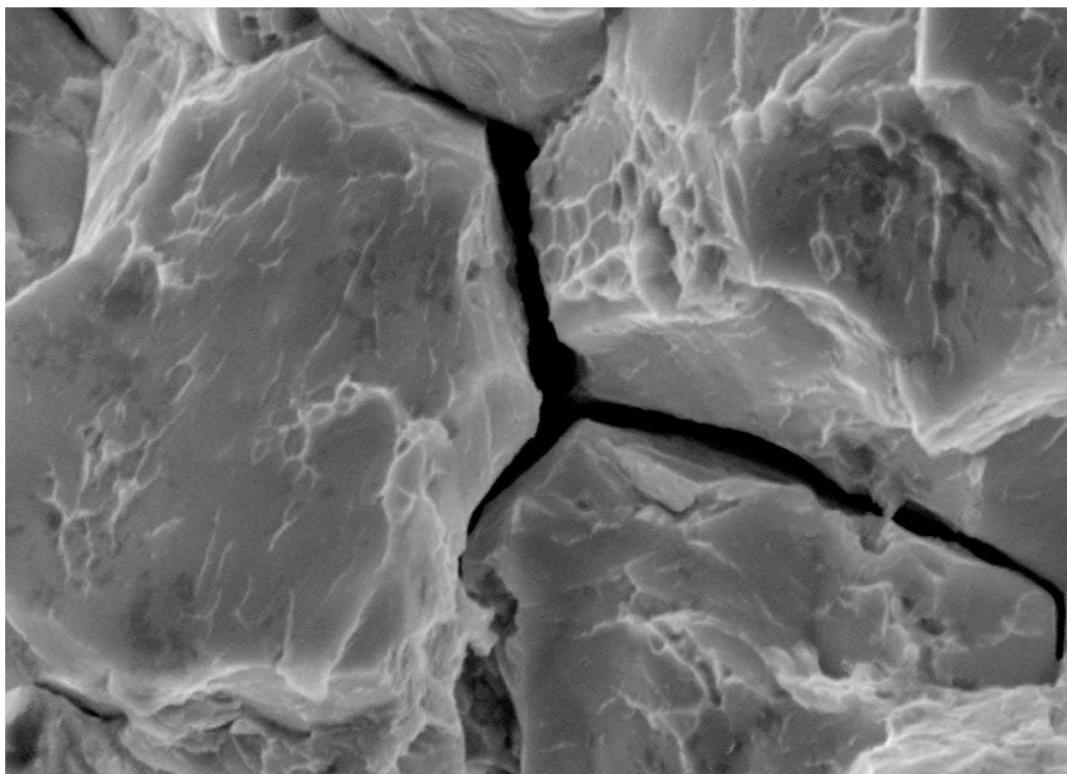
¹ Rychlost stoupání dosahuje až 20m/s [39].



Při vysokých teplotách (nad 200 ° C) dochází na povrchu oceli k termické disociaci molekul vodíku na vodík atomární, který vstupuje do materiálu. Konstrukční oceli obsahují kvůli zlepšení svých fyzikálních vlastností uhlík. Vodík s ním reaguje za vzniku metanu. Molekula metanu je podstatně větší než molekula vodíku, zůstane tedy uvězněna v materiálu, nemá v něm schopnost difuze. To má za následek nejen oduhlíčení povrchových vrstev oceli, ale i vytvoření pnutí v materiálu. Uvězněný metan je pod obrovským tlakem, hromadí se hlavně na hranicích zrn, kde je koncentrace uhlíku největší, což může vést k iniciaci trhlin v materiálu a vzniku puchýřů. Tento jev nazýváme vodíková koroze. Detailní pohled na hranice zrn materiálu poškozeného vodíkovou korozí lze vidět na obrázku 10 [42], [43].

Vzniku vodíkové křehkosti nebo koroze můžeme zamezit (nebo alespoň ji zpomalit) použitím vhodného materiálu. Kovové materiály vybíráme takové, aby v nich měl vodík co nejnižší rychlost difuze, omezenou schopnost zachytávat se ve „vodíkových pastech“ a byl v nich co nejnižší obsah látek, které snižují rychlost rekombinace atomů vodíku (sulfidy, sloučeniny arsenu a fosforu). Rychlost difuze omezíme legováním niklem a dosažením austenitické struktury oceli, případně lze zabránit vstupu vodíku do materiálu vhodným povlakováním [42], [43].

Velmi nevhodné je také použití materiálů, s nimiž vodík tvoří hydridy, přestože se jedná o ušlechtilé materiály jinak stabilní (titan, tantal) [42], [43].



Obr. 10 Trhliny po hranicích zrn u vodíkovou korozí poškozeného materiálu (snímek pořízený elektronovým mikroskopem) [44]



1.5 TABULKA VLASTNOSTÍ VODÍKU

Důležité charakteristiky vodíku jsou tabulce 2 přehledně srovnány s vybranými konvenčními palivy – benzínem, motorovou naftou, autoethanolem E85 a LPG. Je nutné brát v úvahu, že složení těchto paliv se liší podle určení paliva, v závislosti na ročním období a také se může lišit u jednotlivých distributorů. Hodnoty v tabulce jsou tedy spíše orientační.

Tab. 1 Vlastnosti vodíku v porovnání s vybranými konvenčními palivy [4], [6], [7], [14], [16], [17], [19], [30], [31], [38], [45], [46], [47], [48], [49], [50], [51], [52], [53], [54], [55]

	Vodík	Benzín	Diesel	E85	LPG	
ρ_g^1	0,0899	-	-	-	1,96	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
ρ_l^2	70,78	720 - 775	833 - 837	789	580	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
H_s^3	141,79	46,40	44,80	-	50,35	$\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$
H_{sVI}^4	10035	34800	37400	-	29200	$\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$
H_{sVg}^5	13	-	-	-	99	$\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$
H_U^6	121,0	44,4	43,3	31,4	46,35	$\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$
H_{UVI}^7	8564	33300	36160	24775	26883	$\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$
H_{UVg}^8	11	-	-	-	91	$\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$
$q_{CO_2}^9$	0,00	0,27	0,24	0,03	0,24	$\text{kg}_{CO_2}\cdot\text{kWh}^{-1}$
t_{ig}^{10}	585	260(až 471)	254 - 285	366	467	$^{\circ}\text{C}$
RON ¹¹	130	95 (až 102)	15 - 25	107	93	-
t_t^{12}	-259	-60	-18 - (-30)	-114	-190	$^{\circ}\text{C}$
t_{ad}^{13}	2210	2197	2330	-	1970	$^{\circ}\text{C}$

¹ ρ_g – hustota plynné fáze za normálních fyzikálních podmínek

² ρ_l – hustota kapalně fáze za normálních fyzikálních podmínek

³ H_s – spalné teplo na kilogram paliva

⁴ H_{sVI} – spalné teplo na metr krychlový kapalně fáze paliva

⁵ H_{sVg} – spalné teplo na metr krychlový plynně fáze paliva

⁶ H_U – výhřevnost na kilogram paliva

⁷ H_{UVI} – výhřevnost na metr krychlový kapalně fáze paliva

⁸ H_{UVg} – výhřevnost na metr krychlový plynně fáze paliva

⁹ q_{CO_2} – hmotnost emisí oxidu uhličitého na kilowatthodinu vyprodukovaného tepla

¹⁰ t_{ig} – teplota samovolného vznícení

¹¹ RON – research octane number – Oktanové číslo paliva zjištěné výzkumnou metodou

¹² t_t – teplota tání (tuhnutí)

¹³ t_{ad} – teplota plamene adiabatického hoření paliva ve vzduchu



	Vodík	Benzín	Diesel	E85	LPG	
s_L^1	265 - 325	37 - 43	-	-	43 - 52	$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$
MIE ²	0,017	0,24	-	-	0,26	mJ
AFR ³	2,9	6,8	6,8	11,1	6,4	hm. %
	29,53	1,76	-	-	4,2	obj. %
LFL ⁴	4,0	1,0	0,6	-	2,1	obj. %
UFL ⁵	75,0	7,6	7,5	-	10,4	obj. %
D ⁶	0,61	0,05	-	-	0,1	$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$

¹ s_L – rychlost šíření laminárního plamene ve stechiometrické směsi se vzduchem

² MIE – minimal ignition energy – minimální energie potřebná k zapálení stechiometrické směsi se vzduchem

³ AFR – air-fuel ratio – procentuální podíl paliva ve stechiometrické směsi se vzduchem

⁴ LFL – lower flamability limit – horní limit koncentrace paliva v hořlavé směsi se vzduchem

⁵ UFL – upper flamability limit – spodní limit koncentrace paliva v hořlavé směsi se vzduchem

⁶ D – difuzní koeficient par paliva ve vzduchu



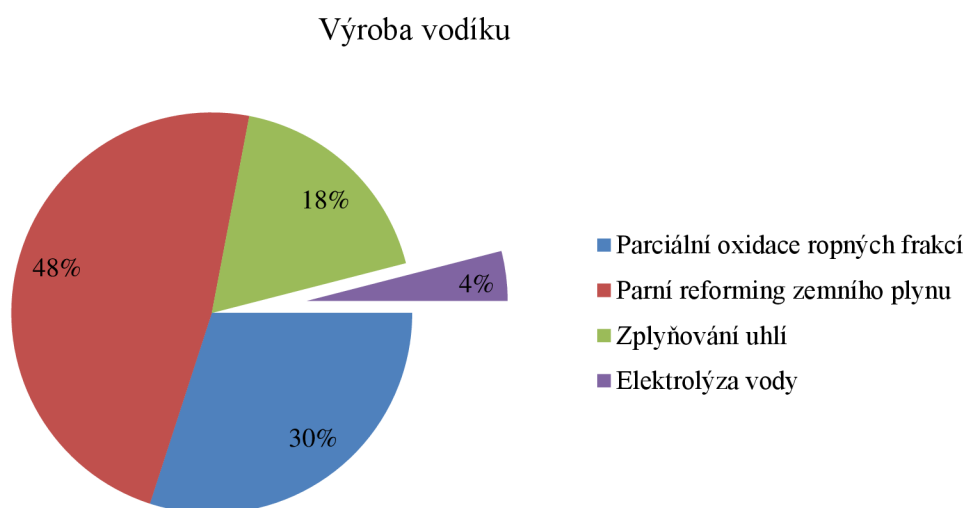
2 VÝROBA VODÍKU

Vzhledem k masivnímu využívání dopravních prostředků po celém světě je třeba zajistit dostatečné množství paliva. Palivo, respektive jeho zdroje, by měly být v nejlepším případě dobře dostupné a globálně rozšířené, aby nebylo nutné ho dopravovat na velké vzdálenosti. Zároveň tyto zdroje musí mít dostatečnou kapacitu, měly by být nejlépe nevyčerpatelné. Toto vodík vzhledem ke svému charakteru energetického vektoru splňuje. Voda, případně biomasa v nejrůznějších formách (dokonce i taková, které je potřeba se zbavovat, jako je komunální odpad nebo odpad z potravinářského průmyslu) nebo jiné potenciální zdroje vodíku jsou dostupné téměř kdekoli ve více než dostatečném množství [8], [56].

2.1 SOUČASNÝ STAV VÝROBY VODÍKU

Denně je na světě vyprodukováno 127 tisíc tun vodíku. Používá se při syntéze amoniaku, při katalytické hydrogenaci nenasycených rostlinných olejů na tuhé jedlé tuky, při výrobě některých organických sloučenin (například metanolu), při výrobě chlorovodíku nebo hydridů kovů. V metalurgii se používá k vytvoření redukčního prostředí pro redukci oxidů na kovy. Díky jeho velké teplotě hoření v kyslíku se využívá k řezání a sváření. Jeho vysoké měrné energie na jednotku hmotnosti je využito v kosmickém programu, kde směs kapalného vodíku s kyslíkem funguje jako raketové palivo [1], [8].

V současné době je levnější výroba vodíku z fosilních paliv. Jeho průmyslová výroba se v dnešní době realizuje hlavně parním reformingem zemního plynu, vzniká při parciální oxidaci ropných frakcí a zplyňování uhlí. Pouze 4 % celosvětové produkce připadá na elektrolýzu vody. Elektrolýza je z vyjmenovaných způsobů výroby nejdražší díky její energetické náročnosti, využívá se ale díky vysoké chemické čistotě vyprodukovaného vodíku (v průmyslovém měřítku lze dosáhnout čistoty i více než 99,95 %) Procentuální podíl vodíku vyrobeného jednotlivými technologiemi lze vidět na obrázku 11 [1], [8].



Obr. 11 Procentuální podíl vyrobeného vodíku jednotlivými technologiemi ¹ [8]

¹ Údaje pochází z roku 2008



Energie vodíku je tak čistá, jak čistá je jeho výroba. Při výrobě vodíku z fosilních paliv dochází k uvolňování emisí oxidů uhlíku. Druhým důvodem, proč tyto metody nemají potenciál do budoucna, je vyčerpání zásob fosilních paliv. Abychom dosáhli udržitelnosti a ekologické nezávadnosti výroby, je třeba využívat vodík jako energetický vektor – vyrábět ho rozkladem vody na vodík a kyslík. Ze v současné době používaných metod je tedy z dlouhodobého hlediska použitelná pouze elektrolýza, kromě ní lze využít termochemických cyklů. Další perspektivní možností je aplikace biotechnologických metod výroby vodíku, při nichž je využívána nízkopotenciální světelná nebo tepelná energie a vstupní surovinou je biomasa [1], [8], [56], [57].

2.2 ELEKTROLÝZA

Jedná se o perspektivní způsob výroby vodíku, kdy je voda štěpena na kyslík a vodík pomocí elektrické, případně kombinací elektrické a tepelné energie. Elektrolýza je proces, při kterém dochází k rozkladu elektrolytu (roztoku či taveniny) působením stejnosměrného elektrického proudu, viz rovnice (2.1). Proud zaváděný do roztoku pomocí dvojice elektrod, iniciuje na elektrodách redoxní reakce [1], [58].



Voda je polární rozpouštědlo, má schopnost odloučit částice vázané polárními vazbami v molekulách, jejich části se pak rozptýlí po roztoku jako kladné a záporné ionty. Elektrolytem tedy může být sůl rozpuštěná ve vodě, například *NaCl* (chlorid sodný), roztok hydroxidu ve vodě (např. *NaOH* – hydroxid sodný) nebo roztok kyseliny (např. *H₂SO₄* – kyselina sírová). Volné kladné a záporné ionty budou vlivem působícího napětí putovat roztokem vždy k elektrodě s opačným nábojem. Na anodě, elektrodě připojené ke kladnému pólu zdroje, dochází k oxidaci, neboli zvýšení oxidačního stavu v důsledku odtrhnutí elektronů. Na katodě, elektrodě připojené k zápornému pólu zdroje, dochází k redukci, neboli snížení oxidačního stavu v důsledku přijetí elektronů. Pro výrobu vodíku se nejčastěji používá roztok kyseliny sírové ve vodě, je ale možné s dobrými výsledky použít i jiné elektrolyty [1], [58], [59].

2.2.1 ZÁKONY ELEKTROLÝZY

Elektrolýza se řídí podle fyzikálních zákonů, které formuloval v první polovině 19. století britský fyzik a chemik Michael Faraday [60].

První Faradayův zákon určuje hmotnost látky vyloučené na elektrodě nebo v roztoku, viz rovnice (2.2): Hmotnost vyloučené látky je přímo úměrná náboji, který prošel elektrolytem, kde konstanta úměrnosti je pro danou látku charakteristická a nazývá se elektrochemický ekvivalent látky [60].

$$m = A \cdot Q = A \cdot I \cdot t, [60] \quad (2.2)$$

Kde *m* je hmotnost vyloučené látky, *A* je elektrochemický ekvivalent látky, *Q* je náboj, který projde elektrolytem, *I* je proud procházející elektrolytem a *t* je doba průběhu elektrolýzy [60].



Druhý Faradayův zákon stanovuje výpočet elektrochemického ekvivalentu látky, definuje ho vztah (2.3). Elektrochemický ekvivalent látky vypočteme, jestliže její molární hmotnost dělíme Faradayovou konstantou a počtem elektronů nutných k vyloučení jedné molekuly [60].

$$A = \frac{M_m}{F \cdot z}, [60] \quad (2.3)$$

Kde M_m je molární hmotnost dané látky, z je počet elektronů nutných k vyloučení jedné molekuly látky a F je Faradayova konstanta, pro kterou platí vztah (2.4) [60].

$$F = N_A \cdot e, [60] \quad (2.4)$$

Kde N_A je Avogadrova konstanta a e je elementární náboj [60].

Oba zákony lze vyjádřit i jediným vztahem (2.5) [58]:

$$m = M_m \cdot I \cdot t \cdot z \cdot F, [58] \quad (2.5)$$

Kde m je hmotnost vyloučené látky, M_m je molární hmotnost dané látky, I je proud procházející elektrolytem, t je doba průběhu elektrolýzy, z je počet elektronů potřebných k vyloučení jedné molekuly látky a F je Faradayova konstanta [58].

2.2.2 VÝROBA VODÍKU ELEKTROLÝZOU

Jednou z nejčastějších metod výroby vodíku elektrolýzou je elektrolýza roztoku kyseliny sírové ve vodě. Pro tento případ se používají platinové elektrody z důvodu jejich stability (nereagují s kyselinou sírovou). Kyselina sírová v roztoku s vodou disociuje na kladné a záporné ionty, viz chemická rovnice (2.6) [59].



Ionty SO_4^{2-} jsou elektrickými silami taženy k anodě, kde ztrácí elektrony, jak ukazuje rovnice (2.7). Stávají se z nich neutrální částice. Okamžitě ale dochází k jejich reakci s vodou za opětovného vzniku kyseliny sírové a molekul kyslíku, podle rovnice (2.8). Plynný kyslík ze systému odchází, kyselina sírová zůstává v roztoku [59].



Ionty H^+ jsou elektrickými silami taženy ke katodě, kde elektrony přijímají, stávají se z nich neutrální částice, viz rovnice (2.9). Plynný vodík pak odchází ze systému [61].





Celkově vzato, do systému je potřeba doplňovat jen vodu a odebíráme z něj plynný vodík a kyslík, podle rovnice (2.10).



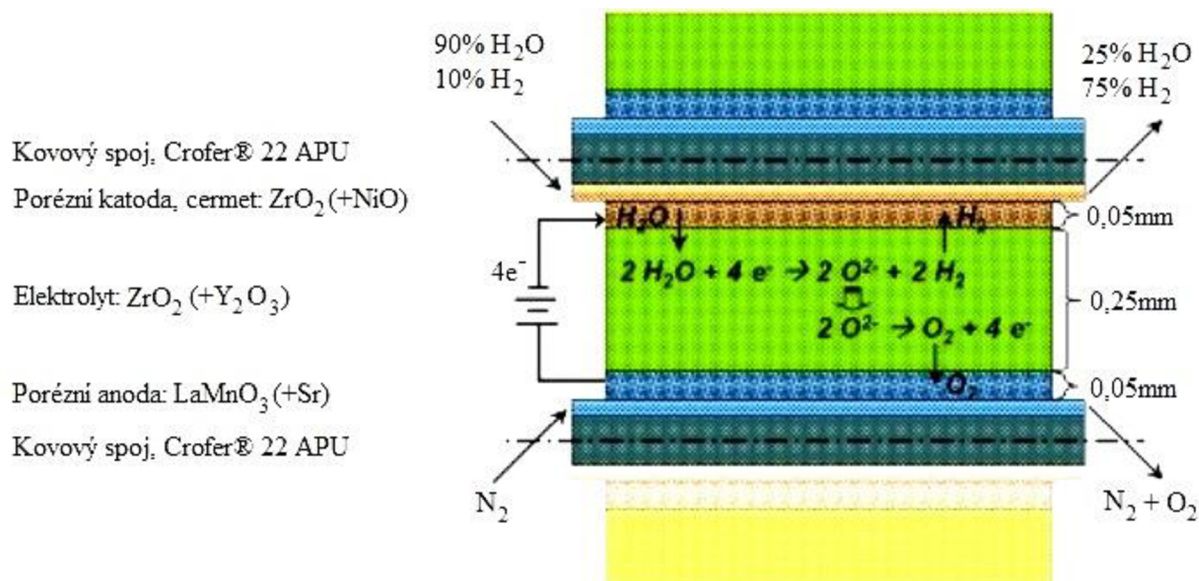
Teoretické minimální napětí k iniciaci elektrolýzy je 1,24 V při tlaku 0,1 MPa a 25 ° C, reálné potřebné napětí je ale vyšší, pohybuje se v rozmezí 1,85 - 2,05 V. Účinnost výroby vodíku tímto způsobem je relativně vysoká, činí 80 – 92 %. Při vyčíslování celkové účinnosti musíme brát v úvahu i účinnost výroby elektrické energie, která v současné době činí 25 – 35 % [61], [66].

2.2.3 VYSOKOTEPLTNÍ ELEKTROLÝZA

Z hlediska celkové účinnosti je při některých aplikacích výhodnější použít tzv. vysokoteplotní elektrolýzu. Při vysokoteplotní elektrolýze je část energie potřebné ke štěpení vody dodáváno ve formě tepla, část energie tvoří energie elektrická. Elektrické energie je spotřebováno podstatně méně než za normálních podmínek díky snadnějšímu překonání aktivační bariéry na povrchu elektrody. To má za následek zvýšení celkové účinnosti i přesto, že celkové množství spotřebované energie je na jednotku hmotnosti produktu díky ohřevu vstupní látky vyšší oproti k elektrolýze za normálních teplot. Tato aplikace je vhodná pro přidružení k výrobě elektrické energie z energie tepelné nebo jaderné [61], [63].

Tento způsob je zatím ve stádiu vývoje, jsou představovány různé koncepce těchto elektrolýzérů. Pro příklad je uvedeno schéma vysokoteplotního elektrolýzéra vyvinutého ÚJV Řež, a.s., představeného na odborném semináři Hydrogen Day, pořádaném 7. 11. 2013 Českou vodíkovou technologickou platformou. Tento elektrolýzér pracuje při teplotách okolo 850 ° C, kdy je pro výrobu jednoho kilogramu vodíku třeba pouze 225 MJ elektrické energie. Pro srovnání při teplotě 100 ° C je pro elektrolýzu stejného množství vodíku třeba 350 MJ [63].

Experimentální elektrolýzér tvoří jedna cela o aktivním povrchu 10 cm². Jeho složení a princip fungování názorně ukazuje obrázek 12. Elektrolýzér pracuje při teplotě 850 ° C a atmosférickém tlaku. Vstupními látkami hnanými na katodu jsou vodní pára a malé množství vodíku, z elektrolýzéra pak vystupuje směs obsahující velké relativní množství vodíku a malé procento vodní páry, která je od produktu oddělena v kondenzátoru. Na anodu je hnan dusík a vystupuje směs dusíku a kyslíku [61], [63].



Obr. 12 Schéma vysokoteplotního elektrolyzéry vyvinutého institucí ÚVJ Řež [63]

2.2.4 FOTOLÝZA VODY

Fotolýza vody znamená štěpení vody na vodík a kyslík pomocí světelné energie.

Fotovoltaické systémy jsou komerčně dostupné, lze je navázat na elektrolyzéry. Výhodou těchto systémů je určitá flexibilita, protože výstupem může být zároveň elektrická energie nebo vodík. Alternativou k tomuto systému jsou tzv. přímé fotoelektrochemické články (PEC¹), které kombinují funkci fotovoltaického článku a elektrolyzéry. Tyto systémy slibují velký potenciál pro snížení cen vodíku vyrobeného elektrolýzou, jsou ale zatím ve fázi vývoje [64].

Úsilí výzkumu prováděného po celém světě se soustřeďuje hlavně na materiály, po nichž je požadována vysoká životnost a efektivita využití dodané energie. Dále se testují různé koncepce, buď se využívá miniaturních tenkovrstvých kombinovaných zařízení nalepených na skle ponořených do vody, nebo je princip založen na použití fotosenzitivních práškových katalyzátorů tvořících ve vodě suspenzi. Nejeftektivnější vyvinuté PEC články dosahují konverzní účinnosti 16%. Pro srovnání, účinnost fotovoltaických panelů je 14 – 20 % [64], [65].

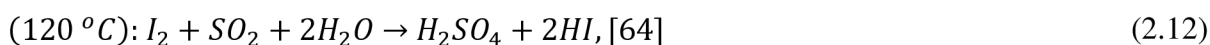
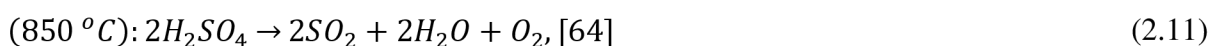
2.2.5 TERMOCHEMICKÉ CYKLY

Termochemické cykly pro výrobu vodíku jsou známy již od osmdesátých let minulého století. Hodně pozornosti jim bylo věnováno v osmdesátých letech. Velký zájem o tyto technologie výroby vodíku odstartovala globální ropná krize na začátku osmdesátých let, kdy ropa podražila a v souvislosti s tím vznikla motivace najít alternativní palivo, aby se západní svět oprostil od důsledků nestabilní situace na blízkém východě. V nedávné době opět narostl zájem o jejich vývoj [64], [66].

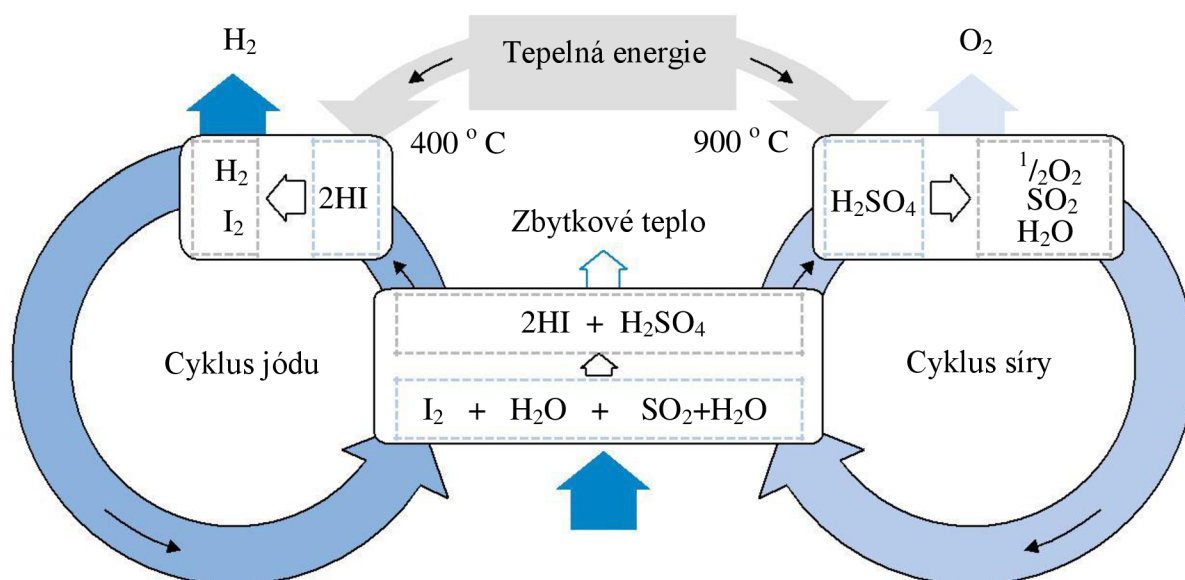
Termochemický cyklus štěpení vody je přeměna vody na vodík a kyslík řadou teplem iniciovaných chemických reakcí. Tyto cykly byly vyvinuté za účelem nahrazení způsobu

¹ PEC – photoelectrochemical cells, fotoelektrochemické články

výroby vodíku termickým rozkladem vody, který je příliš náročný na materiály reaktoru a zdroj tepla, protože probíhá při 3000 ° C. Vhodným zdrojem tepla pro průběh reakcí je jaderná energie nebo energie solární. Přestože jsou tyto způsoby zřejmě technicky proveditelné a vykazovaly by vysokou účinnost, nebyly zatím využity komerčně. Nejslibnějším kandidátem pro masové využití je SI cyklus. Tento cyklus má se sebou ale pořád spojeny určité problémy, které je potřeba vyřešit. Jedná se o vhodný způsob, jak zachytit čistý vodík, který je hlavním produktem, dále jak zamezit nechtěným vedlejším reakcím. Dalším problémem jsou samotné použité látky – jsou toxické a velmi reaktivní, bude tedy nutné použití ušlechtilých materiálů, pravděpodobně drahých kovů, jako je platina. SI cyklus je cyklus uzavřený, není tedy nutné doplňovat reaktanty kromě samotné vody. Funkce tohoto způsobu výroby vodíku je znázorněna obrázkem 13 a následujícími chemickými rovnicemi, tedy (2.11), (2.12) a (2.13) [64].



Celkově tedy platí rovnice (2.14):



Obr. 13 Schéma SI cyklu [64]



2.3 VÝROBA VODÍKU BIOCHEMICKÝMI PROCESY

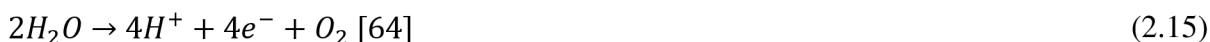
Vodík lze vyrábět i pomocí různých biochemických procesů, nejvíce způsobů využívá jako vstupní látku biomasu¹. Výhodou těchto technologií je, že jako vstupní surovinu lze využít odpadní biomasu a nejsou energeticky ani materiálově náročné (procesy probíhají ve vodném prostředí za atmosférického tlaku). Biologické procesy pracují s různými druhy anaerobních bakterií nebo řas, jejichž vedlejším produktem metabolismu je vodík [67].

2.3.1 VYUŽITÍ BIOMASY

Otázkou je, do jaké míry je využití biomasy výhodné. Problémem masového využití je zvyšující se poptávka po těchto surovinách, kterou nestačí pokrývat odpadní hmoty, to má za následek zvyšování cen biomasy a s tím spojené využívání zemědělské půdy pro pěstování těchto komodit, v důsledku toho podraží i potraviny. Objevují se různá řešení této situace, například produkce biomasy na místech nepoužitelných pro pěstování potravin, připravuje se použití mořských řas. Z biomasy se v současné době hojně vyrábí jiné produkty, například hodnotná paliva jako je bioplyn, bionafta a ethanol. Dále lze z biomasy vyrábět různá přírodní maziva, nebo ji lze přímo spalovat [68], [69], [70].

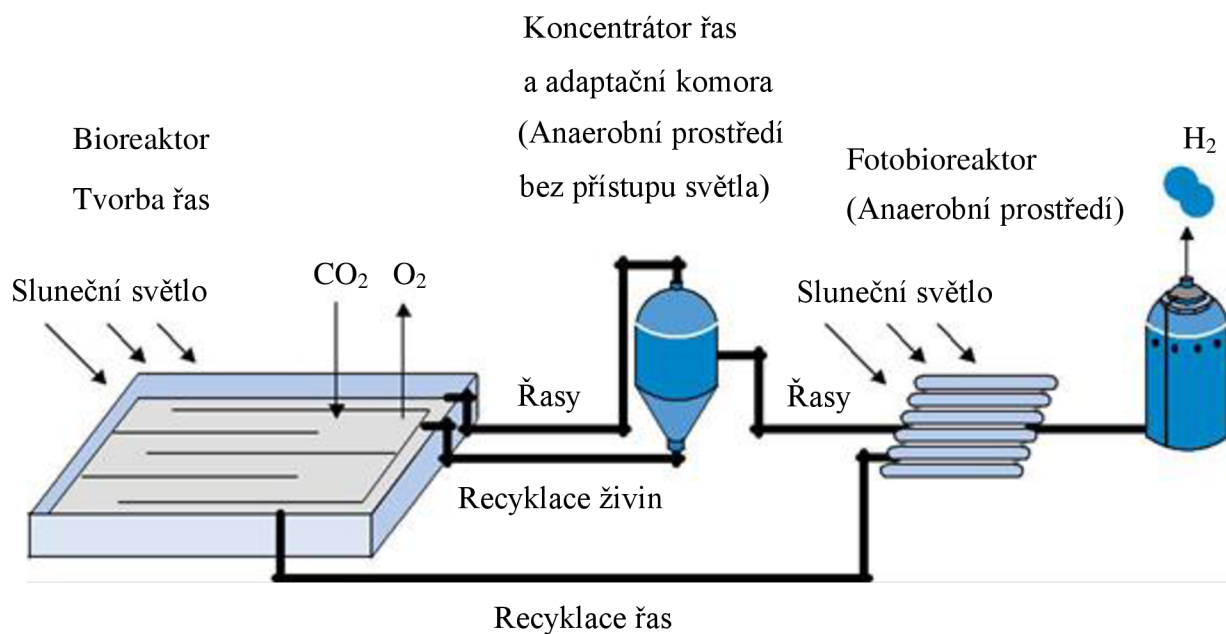
2.3.2 BIOFOTOLÝZA

Jedná se o způsob štěpení vody pomocí řas a sinic a energie slunečního záření. Biofotolýza vody je založena na dvou chemických reakcích: fotosyntéze, což je složitá reakce, její z tohoto pohledu důležitou část zachycuje rovnice (2.15), a tvorbě vodíku katalyzované hydrogenázou², probíhající například v zelených řasách a sinicích, tento děj znázorňuje chemická rovnice (2.16). Tento způsob je zatím ve vývoji, nabízí ale velký potenciál do budoucna pro masovou výrobu vodíku ve velkých bioreaktorech. Nevýhodou tohoto způsobu je zatím malá účinnost procesu, pohybující se okolo 5 %. Další prostor pro vývoj je v genetickém vývoji použitých řas. Ty jsou velmi citlivé na kyslík, hladina kyslíku v celém reaktoru se musí udržovat na velmi nízké hodnotě. Schéma bioreaktoru lze vidět na obrázku 14 [64], [67].



¹ Biomasa je definována jako hmota organického původu. V souvislosti s energetikou jde nejčastěji o dřevo a dřevní odpad, slámu a jiné zemědělské zbytky včetně exkrementů užitkových zvířat [68].

² Enzym produkující vodík



Obr. 14 Schéma bioreaktoru pro biofotolýzu vody [64]



3 SKLADOVÁNÍ A PŘEPRAVA VODÍKU

Hlavním problémem použití vodíku v dopravní technice je jeho skladování. Za normálních podmínek se vodík vyskytuje jako plyn o extrémně nízké hustotě, má vysokou difuzivitu a je vysoce hořlavý. Je ho tedy nutné uchovávat v bezpečných tlakových nádobách, případně v kryogenních nádržích v kapalně fázi. Nároky na tyto nádoby jsou obrovské, musí být odolné vůči velkým tlakům, pod nimiž je vodík uchováván, případně musejí mít výborné izolační vlastnosti v případě skladování vodíku v kapalně fázi. Je nutné, aby jejich materiály byly odolné vůči poškození vodíkem, a musí být nárazuvzdorné pro případ nehody. Po nádobách určených pro aplikaci ve vozidlech je navíc podmínkou nízká váha. Nádrže s vodíkem jsou obvykle značeny červenou barvou a samozřejmě výstražným symbolem „F+“ [41], [71], [72].

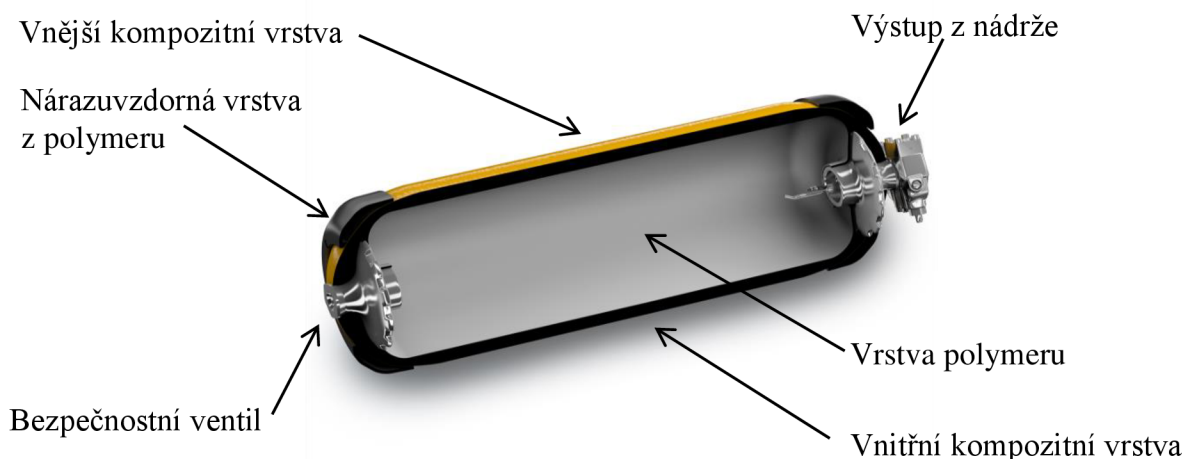
3.1 KONVENČNÍ ZPŮSOBY SKLADOVÁNÍ VODÍKU

Hustota vodíku za normální teploty a tlaku je $0,0899 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, jeho výhřevnost činí $11 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$. To je oproti ostatním palivům o tři řády nižší hodnota. Aby bylo dosaženo použitelných hodnot měrné energie skladovaného vodíku (vztažené na jednotku objemu), je nutné vodík uchovávat buď pod obrovským tlakem, nebo v kapalném skupenství [6], [7], [72].

3.1.1 TLAKOVÉ LAHVE

Pro statické aplikace se obvykle používá ocelových bezešvých lahví nebo jejich svazků z nízkouhlíkaté nebo legované chrommolybdenové oceli (tyto materiály jsou odolné vůči poškození vodíkem). Pro běžné aplikace se vyrábějí v objemech od několika litrů až do 50 litrů. Používané tlaky jsou 10, 30, 200, 250, 350, 450, 700 a 900 bar. Na skladování vodíku pro masové aplikace se běžně používají velkokapacitní standardizované tlakové zásobníky o pracovním tlaku 50 bar. Vyrábějí se o vnitřních objemech 25, 50 a 95 m^3 [41], [72], [73].

V mobilních aplikacích se obvykle používá kompozitních tlakových nádob, díky jejich nižší hmotnosti. Vyrábějí se v objemech od desítek litrů až do přibližně 300 litrů. Typickým provozním tlakem je 350 bar, v nejnovějších aplikacích až 700 bar (současný technologický limit je 1000 bar). V mnoha případech je válcový tvar mírně deformován v závislosti na potřebách zástavby do úložného prostoru vozidla. Vnitřní povrch kompozitních lahví tvoří obvykle tenká vrstva kovu případně speciálního polymeru, která zabraňuje úniku plynu přes strukturu kompozitu. Schéma jejich konstrukce přibližuje obrázek 15 [72].



Obr. 15 Tlaková nádoba pro uskladnění plynného vodíku pod vysokým tlakem [72], [74]



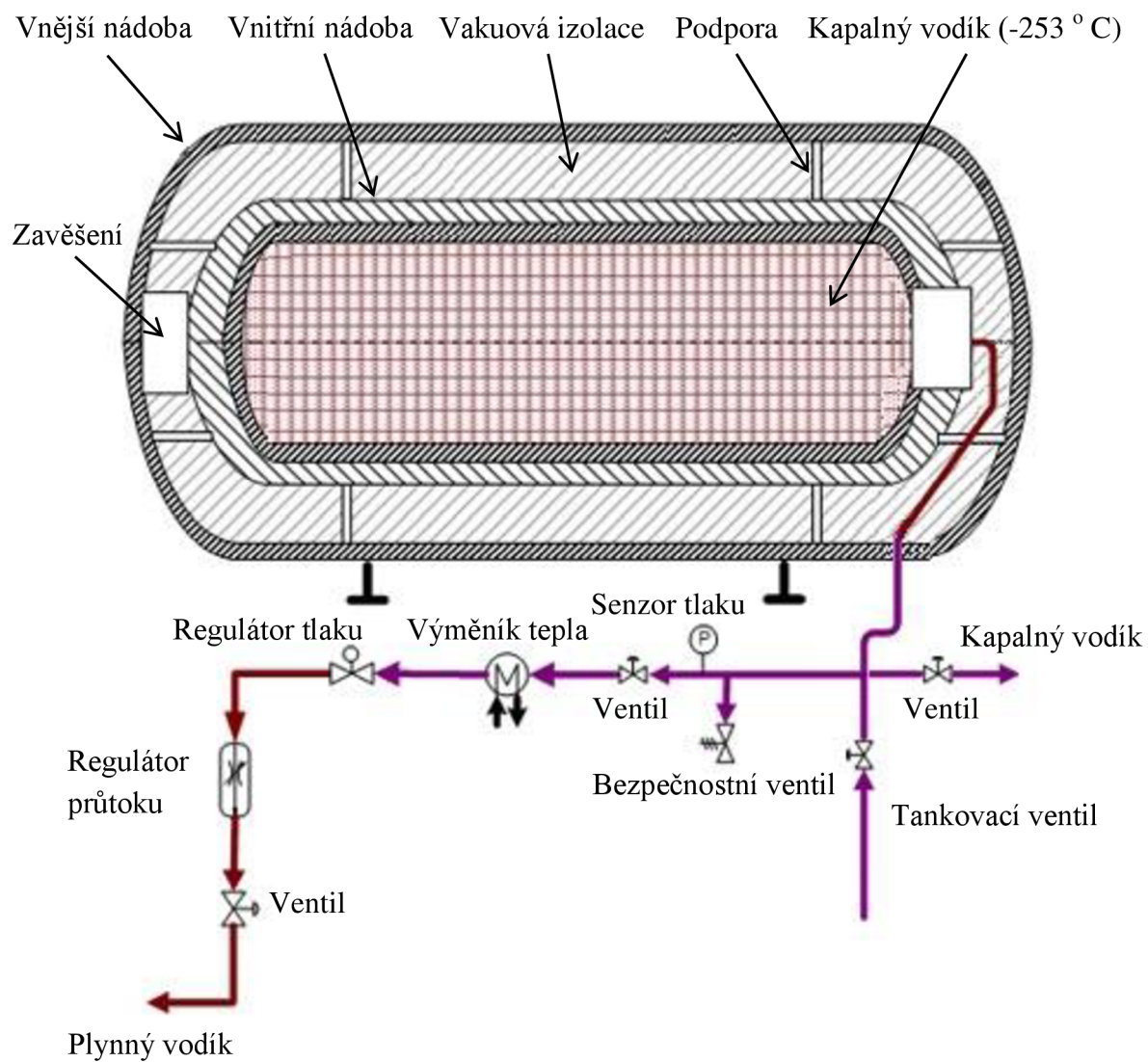
Dalším problémem je velká energetická náročnost stlačování vodíku pro skladování ve vysokotlakých nádržích. Pro stlačování vodíku se používají zejména pístové kompresory. Energie potřebná na stlačení vodíku na 350 bar dosahuje přibližně 30 % chemické energie vázané v palivu [72].

3.1.2 KRYOGENNÍ NÁDRŽE

Zkapalníme-li vodík, vzniklá tekutina bude mít hustotu $70,78 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, čemuž odpovídá hodnota výhřevnosti $8564 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$, což je více než při stlačení vodíku na 700 bar. Je to ale stále relativně málo, pro srovnání, výhřevnost benzínu činí $33300 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$. Velkým problémem je velmi nízká teplota kapalnění vodíku, která činí $-253 \text{ }^\circ\text{C}$. To vede k velkým technologickým a energetickým nárokům na systém, pomocí kterého vodík zkapalňujeme a také na použité materiály jak tohoto systému, tak kryogenních nádob pro skladování zkapalněného plynu. Energie potřebná ke zkapalnění dosahuje přibližně 40 % chemické energie vázané v palivu [4], [6], [41], [46], [72].

Pro zkapalňování vodíku se využívá nejčastěji Claudova procesu. Nejdříve plynný vodík stlačíme a odvedeme kompresní teplo, pak systém předchladíme kapalným dusíkem (zkapalňování dusíku je technicky méně náročné než vodíku), následně proběhne expanze na expanzní turbíně a nakonec expanze na Joule-Thomsonově ventilu, odkud odebíráme zkapalněný vodík a plníme jím kryogenní nádrže. Vodík lze ze zásobníku čerpat jako kapalinu (vhodné pro spalovací motory) nebo jako plyn (vhodné pro palivové články) [41].

Pro uskladnění se používají vícevrstvé nádoby s velmi dobrými izolačními vlastnostmi (využívá se vakuové izolace) s maximálním přetlakem 5 barů. Tyto nádrže musejí být vybaveny bezpečnostním mechanismem, kterým je regulován vnitřní přetlak. Při skladování vodíku v kryogenních nádobách dochází vlivem přestupu tepla z okolí k postupnému odpařování a tedy zvyšování tlaku uvnitř této nádoby. Aby nedošlo k destrukci nádrže, musí být přebytečný tlak regulován odpouštěním odpařeného vodíku. Pro běžně používané nádrže dosahují ztráty až 3 % z obsahu na den. V některých aplikacích je takto unikající vodík jímán a stlačován do přídavných tlakových lahví. Schéma kryogenní nádrže lze vidět na obrázku 16 [72], [75].



Obr. 16 Schéma kryogenní komory pro uskladnění vodíku v kapalné fázi [75], [76]



3.1.3 SROVNÁNÍ KONVENČNÍCH TECHNOLOGIÍ SKLADOVÁNÍ VODÍKU

V následující tabulce (tab. 3) jsou přehledně nastíněny hmotnostní a objemové parametry pro plnou nádrž, která je schopna pojmout 6 kg vodíku, což je hmotnost zajišťující osobnímu vozu střední třídy poháněnému palivovými články dojezd přibližně 500 km. Jedná se o ekvivalent benzinové nádrže o objemu 45 litrů [72].

Tab. 3 Hmotnosti a objemy nádrží na vodík ve srovnání se standardní nádrží benzinovou [72]

Typ nádrže	Materiál nádrže	Tlak v nádrži [bar]	Hmotnost nádrže [kg]	Objem nádrže [l]
Benzinová nádrž	Ocel	1	55	45
Tlaková nádoba	Ocel	350	360	290
Tlaková nádoba	Kompozit	350	120	290
Tlaková nádoba	Kompozit	450	130	230
Tlaková nádoba	Kompozit	700	140	200
Kryogenní nádoba		5	100	180

Jak z tabulky lze vidět, primárním problémem nádrží je jejich velký objem. Tento problém je o to větší díky tomu, že nádrže musejí mít nekompaktní rozměry (ideální je koule, použitelným tvarem je také válec s vypouklými podstavami). U kryogenních nádrží je to nutné kvůli minimalizaci povrchu, jímž vstupuje do nádrže teplo z okolního prostředí a v případě tlakových lahví je tento tvar nutný kvůli minimalizaci vnitřního pnutí v materiálu. V druhé řadě je nevýhodou vyšší hmotnost nádrží, která zhoršuje dynamické vlastnosti vozu [72].

3.1.4 PŘEPRAVA A INFRASTRUKTURA

Vodík je dodáván podle potřeb spotřebitelů nejčastěji v tlakových lahvích nebo svazcích tlakových lahví. Tlakové lahve mají obvykle hmotnost 61 kg, vnitřní objem 50 litrů a bývají plněny na tlak 200 bar. Při tomto tlaku je láhev schopná pojmout necelých 9 m³ vodíku. Svazek obsahuje 12 kusů takových lahví. V případě přepravy velkých množství například pro čerpací stanice je vodík přepravován pomocí bateriových vozů nebo autocisteren s kapalným vodíkem. Pro kontinuální dodávání velkých množství vodíku lze použít potrubní vedení [41], [77].

Bateriové vozy jsou vybaveny buď větším množstvím tlakových lahví o standardní velikosti 50 litrů nebo devíti kusy pevně upevněných dlouhých ležatých tlakových nádob. Vodní objem obou typů bateriových vozů činí cca 20 m³ a při plnicím tlaku 200 bar přepraví cca 4000 m³ vodíku. Nové technologie umožňují použít i plnicí tlak 500 bar, jediný vůz pak přepraví 13000 m³ vodíku. Zároveň probíhá vývoj materiálů těchto zásobníků, ocel je nahrazována lehčími kompozitními materiály. Autocisterna s kapalným vodíkem má přepravní kapacitu 5 000 až 47 000 litrů, což zhruba odpovídá desetinásobku transportní kapacity konvenčních 200 barových bateriových vozů [41], [78].



Ve srovnání s cenou samotné přepravy konvenčních pohonných hmot je přeprava vodíku mnohem nákladnější díky jeho malé měrné energii na jednotku objemu a nutností použít speciální nádoby. Technologie přepravy, kdy lze dosáhnout největších objemů přepravovaného vodíku na jeden vůz, je přeprava vodíku v kapalném stavu. Kapacita spalné energie 12 000 litrové cisterny s kapalným vodíkem je zhruba 120 GJ, pro srovnání kapacita benzínové cisterny o stejném objemu je 420 GJ spalného tepla. Navíc musíme v případě přepravy vodíku v kapalném stavu počítat se ztrátami v důsledku ohřevu přepravované kapaliny [6], [41], [72], [78].

V Evropě v současné době díky zvyšujícímu se počtu vozidel poháněných palivovými články vznikají vodíkové komerční čerpací stanice hlavně v Německu, zejména ve Stuttgartu, Berlíně a Hamburku, kde již řídká síť těchto stanic existuje. Další stanice budou rozmístěny po dopravních spojeních tak, aby každý bod v Německu byl dosažitelný vozem poháněným palivovými články. Na těchto stanicích lze čerpat vodík vyrobený pouze ekologickým způsobem bez emisí. Dodavatelem technologií je hlavně německá firma Linde, o finanční podporu se stará německé ministerstvo dopravy. Projekty výstavby infrastruktury vodíkových čerpacích stanic vznikají také i jinde na území Evropské unie, dále v Japonsku, Kanadě a Spojených státech [79].

3.2 ALTERNATIVNÍ TECHNOLOGIE SKLADOVÁNÍ

Kromě konvenčních technologií skladování jsou potenciálně možné ještě další způsoby, které v současné době prochází vývojem, například skladování vodíku v metalhydridech, komplexních hydridech, v nanostrukturách uhlíku, skleněných mikrokuličkách a jako součást chemických látek. Skladování vodíku v hydridech se postupně prosazuje v mnoha aplikacích, velký potenciál má také vázání energie vodíku v uhlovodících [72], [80].

3.2.1 HYDRIDY

Nádrž skladující vodík vázaný v hydridech se skládá z tlakové nádoby, vyrobené ze slitiny hliníku nebo oceli, v níž je prášek schopný vázat vodík a dále výměníku tepla. Nádrže pracují pod nízkým tlakem. Jsou bezpečné, spolehlivé a vhodné pro mobilní použití kvůli vysoké měrné energii obsahu vztažené na jednotku objemu [81].

Systémy skladování vodíku v hydridech jsou založeny na principu absorpce a desorpce. Při absorpci vodíku do materiálu se uvolňuje teplo, jedná se tedy o exotermní reakci. Opačného děje neboli desorpce, je dosaženo dodáním tepla. Sledovanými parametry u těchto systémů jsou především teplota, při které dochází k desorpci vodíku z materiálu, hmotnostní nebo objemová kapacita absorbátoru (případně celého systému) a v neposlední řadě cena a složitost systému. Využitelné hydridy dělíme na metalhydridy, alanáty a borohydridy [80].

Metalhydridy dělíme na nízkoteplotní a vysokoteplotní podle teploty desorpce. Objemová kapacita systémů s metalhydridy je ve srovnání s konvenčním způsobem skladování velmi vysoká, jak je vidět z tabulky 4. U sloučenin s lehkými kovy, jako je například magnesium, vychází celková hmotnost systému pouze o 30 % vyšší oproti systému skladující kapalný vodík [80].

Alanáty se řadí mezi reverzibilní komplexní hydridy, jsou to sloučeniny na bázi hliníku. V tabulce 4 jsou uvedeny nejčastěji studované alanáty včetně sledovaných hmotnostních a objemových veličin. Výhodou alanátů je jejich vysoké hmotnostní procento absorbovaného vodíku [80], [82].



Borohydridy jsou komplexní sloučeniny vodíku, ve kterých se společně s borem vyskytují kovy, případně prvky alkalických zemin. Pro možnost skladování vodíku se zkoumají zejména $NaBH_4$ (tetrahydridoboritan sodný) a $LiBH_4$ (tetrahydridoboritan litný). Tyto komplexní sloučeniny excelují vysokým hmotnostním procentem absorbovaného vodíku, jejich nevýhodou je ale velmi vysoká teplota desorpce. V tabulce 4 je jako zástupce borohydridů uveden Tetrahydridoboritan sodný. Borohydrid $NaBH_4$ je v běžných podmínkách kapalný, šlo by využít i jeho reakce s vodou, během které se v něm vázaný vodík uvolňuje [80], [82], [83].

Tab. 4 Vlastnosti hydridů důležité pro posouzení vhodnosti pro skladování vodíku [82], [83],[84]

Chemický vzorec	Teplota desorpce ¹ [° C]	Teoretický podíl H ₂ [hm. %]	Objemová hustota H ₂ [g·l ⁻¹]
Metalhydridy			
FeTi-H ₂	7	1,3	115
LaNi ₅ -H _{6,7}	21	1,1	117
Mg ₂ Ni-H ₄	267	2,6	100
Mg-H ₂	296	5,0	110
Alanáty			
Na(AlH ₄)	>100	5,5	95
Li(AlH ₄)	>190	7,9	94
Borohydridy			
NaBH ₄	534	10,9	113
Konvenční způsob skladování - kapalný vodík			
LH ²	-	-	71

Jak lze vidět z tabulky 4 a jak bylo řečeno, výhodou skladování vodíku v hydridech je jejich schopnost absorbovat velké množství vodíku na jednotku objemu. Tento příznivý parametr je ale vykoupěn mnoha nevýhodami. Nádrže s vodíkem vázaným v hydridech jsou oproti konvenčním nádržím s kapalným nebo stlačeným vodíkem těžší. Výraznější nevýhodou je nízký tlak produkovaného vodíku, často vyšší cena hydridů, v některých případech vysoká energetická náročnost desorpce vodíku a delší doba „tankování“, absorpce probíhá relativně pomalu. Absorpce je navíc dějem exotermním, některé nádrže může být tedy potřeba během jejich plnění chladit [80], [81], [82], [83].

¹ Tato hodnota platí pro tlak prostředí 1,5 bar

² LH - vodík v kapalné fázi



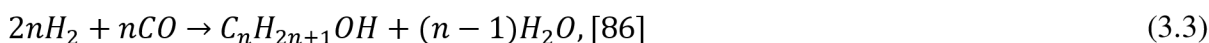
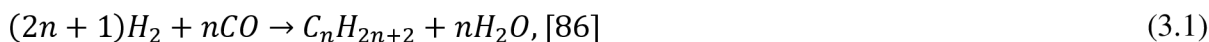
3.2.2 NANOSTRUKTURY UHLÍKU A SKLENĚNÉ MIKROKULIČKY

Mezi uhlíkaté nanostruktury řadíme vysokoporézní grafit a uhlíkové nanotrubic. V poslední době se pozornost zaměřuje především na studium nanotubic s jednoduchou stěnou. Problematikou se zabývá mnoho výzkumných týmů po celém světě, podle většiny studií ale nedosahují uhlíkové nanotrubic pro vodík vyšší hmotnostní kapacitu než 7 %, navíc za velmi krajních podmínek (80 K, 7 MPa) [80].

Skleněné mikrokuličky jsou duté kuličky z křemitého skla nebo polyamidu. Typické rozměry jsou 25 - 200 μm při tloušťce stěny 0,5 - 20 μm . Mohou být plněny plyným vodíkem až do přetlaku 100 MPa. Plnění probíhá mechanismem difuze molekul vodíku skrze stěnu při zvýšené teplotě a vysokém tlaku. Uvolňování je dosaženo opětovným zvýšením teploty. Dosažitelný obsah vodíku je 20 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Výhodou těchto kuliček je vyšší bezpečnost zejména při tankování. Skleněné mikrokuličky naplněné vodíkem je možné čerpat do nádrže podobně jako tekutinu. Prázdné mikrokuličky mohou být poté opět odčerpány a znovu plněny. Skladování vodíku ve skleněných mikrokuličkách je ve stádiu výzkumu a v současnosti není známa žádná komerční realizace [80].

3.2.3 FISHER-TROPSCHOVA SYNTÉZA

Jedná se o technologii výroby organických látek na bázi syntézního plynu – směsi vodíku a oxidu uhelnatého, navržená v roce 1920 německými chemiky Fischerem a Tropsem. Používaly ji za druhé světové války Japonsko i Německo, protože oběma mocnostem chyběly vlastní přirozená naleziště ropy a proto musely vyrábět náhražky z uhlí. Je základem jedné z variant výroby kapalných paliv z alternativních zdrojů. Potřebný syntézní plyn může pocházet ze zpracování uhlí, zemního plynu nebo z obnovitelných zdrojů. Produkty katalytické reakce jsou alkany, alkeny a alkoholy, vznikající podle reakcí, které zachycují rovnice (3.1), (3.2), (3.3) [85].



Podle konstrukce reaktoru, použitého katalyzátoru, reaktantů a reakčních podmínek (reakce probíhá za zvýšené teploty, 200 - 350 $^{\circ}\text{C}$) se mění složení reakčních produktů. Používají se katalyzátory na bázi kobaltu a železa, v trubkových, fluidních nebo suspenzních reaktorech. Pro výrobu motorových paliv mají produkty nevyhovující vlastnosti – u benzínových frakcí je to malé oktanové číslo, u frakce odpovídající motorové naftě špatné nízkoteplotní vlastnosti. Proto musí být podrobeny dalšímu zpracování, zpravidla izomerací [85], [86].

S inovativním reaktorem pracujícím na tomto principu přišla drážďanská firma Sunfire GmbH. Firma detaily procesu tají. Vodík tento reaktor získává pomocí elektrolýzy vody, oxid uhelnatý dostává přeměnou oxidu uhličitého ze vzduchu a energii čerpá z obnovitelných zdrojů (fotovoltaika, větrné elektrárny), syntézou se pak získává palivo požadovaného složení. Prototyp dokáže vyprodukovat barel syntetického benzínu nebo nafty denně. Současná efektivita procesu prý dosahuje až 50 %. Předmětem dalšího vývoje bude zvyšování efektivity tohoto procesu [86], [87].



3.3 BEZPEČNOST VODÍKOVÝCH NÁDRŽÍ, JEJICH SKLADOVÁNÍ A PŘEPRAVY

Nádrže s vodíkem jsou obvykle značeny červenou barvou a nálepkou s označením plynu a symbolem „F+: extrémně hořlavý“. Vzhledem k nebezpečnosti tohoto plynu, přeprava i skladování musejí splňovat přísné bezpečnostní normy. Požadavky na skladování plynů včetně vodíku jsou stanoveny normou ČSN 07 8304. Přeprava vodíku v lahvích musí být prováděna podle platných ustanovení ADR¹ [41].

Pro nádrže na plyny používané ve vozidlech platí taktéž velmi přísné normy. Bezpečnost plynových nádrží, jak na vodík v kapalném nebo plynném skupenství, tak LPG nebo CNG², je díky nim dokonce na vyšší úrovni než bezpečnost nádrží na benzín nebo naftu. Nádrže na plynná paliva jsou podstatně mechanicky odolnější než na paliva kapalná. Při běžné nehodě tedy nedojde k úniku paliva trhlinou v nádrži. Mechanickou odolnost nádrže na plyn demonstruje obrázek 17. Ústí lahve je opatřeno ventilem, který se v případě nehody zavře, čas reakce je v řádech milisekund [89].



Obr. 17 Demonstrace mechanické odolnosti vodíkové nádrže pro stlačený vodík [89]

¹ ADR - Evropská dohoda o mezinárodní silniční přepravě nebezpečných věcí [88]

² CNG – Compressed natural gas – stlačený zemní plyn



Nádrže s plynnými palivy včetně vodíku jsou bezpečnější i v případě mechanického poškození nádrže a následného vznícení unikajícího paliva. University of Miami, USA provedla experiment, který obnášel zažehnutí nádrží s palivem u dvou shodných vozů, rozdíl byl pouze v typu nádrže, jeden byl vybaven tlakovou nádrží s vodíkem, druhý standartní benzínovou nádrží. Navíc tlaková láhev obsahovala vodík o celkové spalné energii 185 MJ, v nádrži benzínové byl jímán pouze benzín o objemu necelých dva a půl litru, což je ekvivalent zhruba 74 MJ spalné energie. Průběh experimentu je znázorněn na obrázcích 18 a 19 [89].



Obr. 18, vlevo situace těsně po zažehnutí nádrže, vpravo po 1 minutě od zahájení experimentu (vlevo vůz vybavený vodíkovou nádrží, vpravo nádrží benzínovou) [89]



Obr. 19, dvě minuty a dvacet vteřin po zahájení experimentu, vůz s benzínovou nádrží [89]



4 VODÍKOVÉ SPALOVACÍ MOTORY

První spalovací motor na vodík byl zkonstruovaný již v roce 1807 švýcarským inženýrem Francoisem Isaacem de Rivazem, jednalo se o první motor s vnitřním spalováním vůbec, byl ale velmi nepraktický. O obnovení zájmu o motory poháněné vodíkem se postaraly až ropné krize, v současné době stále probíhá jejich vývoj. Dají se rozdělit do dvou hlavních skupin, na motory s vnitřním spalováním vodíku a palivové články pohánějící elektromotory. Dále lze vodík využít v kombinaci s jiným palivem, například s benzinem (HHO a H₂GO systémy) [90], [91], [92].

4.1 ODLIŠNOSTI PROTI KONVENČNÍM SPALOVACÍM MOTORŮM

Vodík lze jako palivo pro spalovací motory používat v konvenčních zážehových motorech s několika úpravami, které vychází z fyzikálních a chemických vlastností tohoto chemického prvku.

4.1.1 PŘEPLŇOVÁNÍ, INTERCOOLER¹

Stechiometrická směs vodíku se vzduchem obsahuje okolo 30 % objemu vodíku, to je způsobeno jeho nízkou hustotou. Menší obsah vzduchu ve spalovací komoře je částečně kompenzován vyšší energií stechiometrické směsi na kilogram vzduchu. Pro vodík činí tato hodnota 3,37 MJ, pro srovnání u benzínu je velikost této veličiny 2,83 MJ. Vzhledem k potřebě dosáhnout co nejnižších hodnot oxidů dusíku a zamezit předčasnému vznícování je však nutné spalovat vodík v nižších koncentracích, než je stechiometrická. Reálně se tedy oproti benzinovým motorům o stejném zdvihovém objemu dosahuje nižších výkonů. Proto pro dosažení požadovaného výkonu vzniká nutnost přeplňování a použití vyšších zdvihových objemů ve srovnání s konvenčními motory. Přeplňování je zatím ve fázi vývoje. Tímto způsobem se daří navýšit výkon motoru při zachování emisí oxidů dusíku až o 35 % oproti motoru atmosféricky plněnému. Při dalším navyšování plnicího tlaku za účelem většího zvýšení výkonu je zde problém jak s předčasným vznícováním, tak nárůstem emisí oxidů dusíku. Při přeplňování je díky minimalizaci teploty nasávaného vzduchu nutné použít výkonnější intercooler, než se používá u benzinových motorů [4], [7], [8], [21].

4.1.2 CHLAZENÍ SPALOVACÍHO PROSTORU

I přes vysokou teplotu vzplanutí vodíku a s tím spojený velký potenciál pro použití v motorech s vysokým kompresním poměrem je vodík díky své malé minimální iniciační energii náchylný k předčasnému vznícování a zpětným zášlehům do sacího potrubí. Vzhledem k řádově nižší minimální iniciační energii směsi vodíku se vzduchem oproti konvenčním palivům je třeba důsledně omezit množství tepla ve spalovací komoře po výfuku, zvláště vysokopotenciálního, abychom omezili riziko předčasného vzplanutí. V praxi to znamená kromě nutnosti použití chudé směsi, která má vyšší minimální iniciační energii, nutnost identifikace prvků s vysokou teplotou ve spalovacím prostoru a je-li to možné jejich ochlazení nebo odstranění. Mohou to být svíčky, prosakující horký motorový olej nebo zbytky spálené směsi z minulého pracovního cyklu [4], [21].

Tyto problémy se řeší proměnným časováním ventilů pro lepší odvod horké pracovní látky ve fázi výfuku, chlazením svíček, chlazením nasávaného vzduchu a celkově lepším chlazením motoru spojeným se snížením teploty chladicího média. Výhodné je použít vstřikování kapalného vodíku, kdy je vstřikován vodík o velmi nízké teplotě, který spalovací prostor

¹ Mezichladič plnicího vzduchu

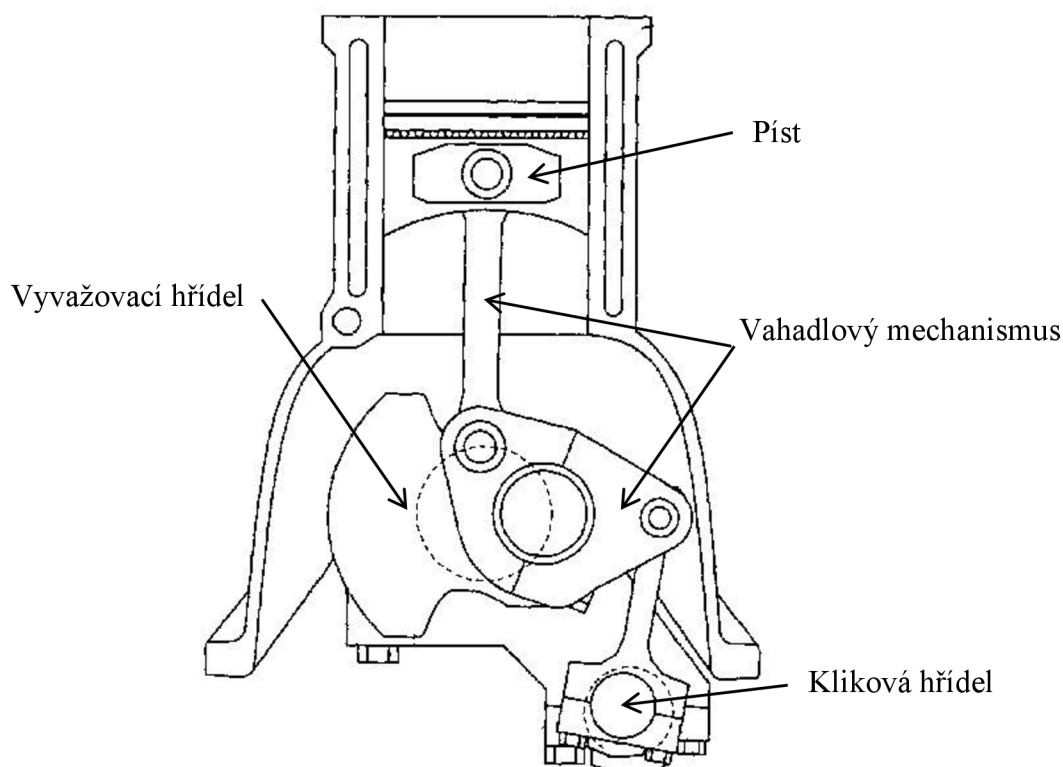


chladí. Vhodné je také použití Wankelova motoru, kde nedochází ke vstřikování paliva přímo do spalovací komory, kde by se mohla vyskytovat horká místa, která způsobují předčasné vznícení. [21]

4.1.3 VARIABILNÍ KOMPRESNÍ POMĚR

Problémem je také empiricky zjištěné zvyšování pravděpodobnosti předčasného vznícení směsi na otáčkách motoru. Řešením by mohl být patent společnosti Audi, který využívá důmyslný systém vahadel znázorněný na obrázku 20. Tento systém by mohl při zvýšení otáček upravovat kompresní poměr. Zároveň by v budoucnu umožnil využívat potenciál vysokého oktanového čísla vodíku při zachování možnosti ve stejném motoru spalovat i benzín, který má oktanové číslo nižší [21], [93].

Tento patent značky Audi, který umožňuje měnit kompresní poměr vychýlením vyvažovacího hřídele, byl primárně vyvinut kvůli jeho hladkosti chodu. Základem nové konstrukce je vahadlový mechanismus, který přenáší síly mezi klikovou hřídelí a ojnicí. Hladkost chodu je zapříčiněna důmyslným rozložením hmotnosti, které je schopno kompenzovat setrvačné síly druhého řádu vznikající při vratném pohybu pístů ve válci. Navíc, vychýlením vyvažovacího hřídele (například pomocí vačky nebo jeho posuvem) z jeho původní polohy dojde ke změně poloh pístu a tím ke změně kompresního poměru. Schéma tohoto systému lze vidět na obrázku 20 [21], [93].



Obr. 20 Schéma systému s variabilním kompresním poměrem [94]



4.1.4 VSTŘIKOVÁNÍ PALIVA A ČASOVÁNÍ SPALOVACÍHO PROCESU

Pro vstřikování plynného vodíku se používají vstřiky podobné systémům poháněným CNG, s malými odlišnostmi v použitých materiálech a těsněních. Pro vstřikování kapalného vodíku je systém složitější, palivo musí být vedeno hadičkami izolovanými vakuem a je potřeba čerpadla a vstřiku, které snášejí extrémně nízké teploty kapalného vodíku. Jiné je i časování vstřikování, aby se předešlo předčasnému vznícování, kdy je potřeba snížit čas pobytu směsi paliva a vzduchu v pracovní komoře na minimum. Je nutné také upravit časování svíček, vzhledem k vysoké rychlosti plamene vodíku je třeba také podstatně zkrátit předstih [4], [21], [95].

Mnoho výhod nabízí přímé vstřikování vodíku do spalovací komory. Jedná se hlavně o zvýšení poměru výkonu na zdvihový objem motoru, který je pak srovnatelný s ekvivalentním benzínovým motorem nebo dokonce vyšší, výkon může narůst až na 115 % výkonu motoru benzínového. Vyšší je také účinnost takového motoru. Vodík se do válce vstříkává až po uzavření sacího ventilu během komprese, další výhodou je tedy menší riziko předčasného vznícování kvůli minimalizaci času interakce směsi s horkým prostředím spalovací komory a možnost použití vyšších kompresních poměrů. Z principu nemůže dojít ani ke zpětnému zášlehu do sacího potrubí. Problémem této technologie je vysoká produkce oxidů dusíku v důsledku nedostatečné homogenizace směsi před zážehem a s tím spojené lokální přehřátí plamene. Čas potřebný k homogenizaci směsi ve válci je zhruba 10 ms, při $5000 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$ je časový úsek mezi vstřikem a zážehem pouze okolo 4 ms [21].

V současné době se daří tyto problémy řešit, příkladem je motor vyvinutý Argone National Laboratory, USA s maximální účinností přes 45 %, emisemi oxidů dusíku okolo 0,01 g na kilometr¹ a kompresním poměrem 12,9 : 1. Experiment zatím probíhal na jednoválcovém motoru o zdvihovém objemu 0,66 l, plánuje se ale vyrobit prototyp automobilu poháněný třilitrovým šestiválcovým motorem v kombinaci s pětistupňovou automatickou převodovkou [96].

4.1.5 MATERIÁLY

Kromě zmíněných odolných materiálů vstřiků vůči nízkým teplotám, případně vodíkové křehkosti, je nutné použití jiných materiálů ventilů. Vodík jako palivo má prakticky nulové mazací schopnosti, ventily a jejich lůžka tedy musí být z materiálů odolnějších proti otěru a vyšším teplotám souvisejícím s nárůstem tření. Používají se vysoce legované žáruvzdorné oceli [95].

4.1.6 ODVĚTRÁVÁNÍ KLIKOVÉ SKŘÍNĚ

Zvláštní pozornost je třeba také věnovat odvětrávání klikové skříně. Měření ukázalo, že obsah vodíku ve špatně odvětrané klikové skříně může dosahovat až 5 objemových procent. Tato hodnota leží dokonce nad dolním limitem hořlavosti, bylo by tedy možné vzplanutí těchto plynů, kromě toho vodík může interagovat s materiály skříně a způsobit vodíkovou křehkost nebo vodíkovou korozi. To může vést až ke změně mechanických vlastností do takové míry, že dojde k lomu. Kromě vodíku se v klikové skříně vyskytují i vodní páry, které mohou kondenzovat a způsobovat korozi [4], [43], [97], [98].

V motorech poháněných konvenčními palivy se používá tzv. PCV systém (positive crankshaft ventilation – přetlaková ventilace klikové skříně), který směs plynů z klikové skříně vrací zpět

¹ Pro srovnání norma EURO 6 stanovuje pro benzínové motory limit 0,06 g na kilometr [29]



do sání motoru. Systém se skládá ze dvou ventilů, jeden kontroluje průtok vzduchu do klikové skříně a druhý kontroluje průtok plynů do sání. Další částí systému je extraktor, který se stará o to, aby do sání nebyl vtahován olej z klikové skříně. Tento systém se volí z důvodu, že se v klikové skříně konvenčních motorů shromažďují uhlovodíky, které by se neměly dostat do atmosféry, proto procházejí spalovacím systémem ještě jednou, kde dojde k jejich dokonalému spálení. U vodíkových motorů takové řešení není nutné vzhledem ke složení spalin tohoto paliva. Odvětrávání klikové skříně vodíkového spalovacího motoru je tedy možné řešit jednodušeji, výstup může vést přímo do atmosféry [40], [98].

4.2 HYBRIDNÍ SYSTÉMY

Hybridní systémy ve smyslu kombinace spalovacího a elektrického motoru pohonu nabízejí potenciál ke zvýšení efektivity a redukci emisí. Používají se různá uspořádání, kdy spalovací motor a elektromotor pracují sériově nebo paralelně, další a pro většinu účelů ideální systém je uspořádání, kdy spalovací motor pouze roztáčí alternátor, který vyrábí elektrickou energii. Ta pak dobíjí akumulátory, případně pohání elektromotory, které se starají o pohon vozidla. Při této aplikaci je možno spalovací motor optimalizovat na konkrétní otáčky, ve kterých bude stále pracovat. Optimalizace motorů spalujících vodík se týká zejména minimalizace emisí oxidů dusíku a zvyšování termické účinnosti zvýšením kompresního poměru. Kromě konvenčních pístových motorů lze pro roztáčení alternátoru samozřejmě použít i Wankelův motor. Použití této koncepce zvažuje Mazda [21], [99], [100].

Atraktivní možností je také zapojení palivových článků do takového systému. Palivový článek má nejvyšší efektivitu při nízké trvalé zátěži. V případě potřeby vyššího výkonu může velmi rychle pokrýt tento požadavek spalovací motor. O okamžitou reakci, než začne pracovat spalovací motor, se stará akumulátor nebo superkapacitor, stále dobíjený palivovým článkem nebo motorem. Toto uspořádání se již testovalo v National Argonne Laboratory, USA se slibnými výsledky [99].

4.3 VODÍKOVÉ SPALOVACÍ MOTORY A PALIVOVÉ ČLÁNKY

Palivový článek je zařízení, které při elektrochemické reakci přeměňuje chemickou energii kontinuálně přiváděného paliva s oxidačním činidlem na energii elektrickou. Mají vysokou účinnost, ta je dána zejména tím, že přeměna energie je přímá, nikoliv přes mezistupně (tepelnou a mechanickou), jako je tomu u spalovacích motorů. Palivové články dosahují účinností až 60 % při nízkém zatížení. Při zvyšujícím se zatížení účinnost klesá. Další obrovskou výhodou palivových článků je čistota spalin. Během elektrochemické reakce totiž nedochází k takovým teplotám, aby docházelo ke vzniku oxidů dusíku [99], [101].

Palivový článek se skládá ze dvou elektrod, které jsou odděleny membránou nebo elektrolytem. K anodě je přiváděno palivo, které je zde oxidováno. Ke katodě je přiváděno oxidační činidlo, které se zde redukuje. Elektrody jsou většinou zhotoveny z různých kovů, nebo může jít o uhlíkové nanotrubičky. Pro dosažení vyšší účinnosti bývají potaženy katalyzátorem (např. platinou nebo palladiem). Dnes se standardně používají elektrody s množstvím katalyzátoru $5 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$. Jako elektrolyt mohou sloužit různé kyseliny (převážně H_3PO_4 – kyselina trihydrogen fosforečná) nebo zásady (nejčastěji KOH – hydroxid draselný), ale také keramiky nebo membrány. Napětí palivových článků bývá 0,5 - 0,95 V. Aby se dosáhlo vyššího napětí, zařazuje se více palivových článků do série [102].

Existuje několik typů článků, dělíme je především podle chemického složení elektrolytu, provozních teplot a možného paliva. Palivem pro nízkoteplotní články mohou být vodík nebo



methanol, kyslík získávají ze vzduchu. Vysokoteplotní články mohou spalovat i některá konvenční uhlovodíková paliva. V mobilních aplikacích se zpravidla využívají nízkoteplotní články [101].

Díky vysoké účinnosti palivových článků při nízkých zatíženích se hodí zvláště pro v průměru málo zatížené pohony. Hlavně jsou to tedy osobní vozy. Pro efektivnější využití této výhody palivových článků, odbourání nevýhody nemožnosti okamžité regulace výkonu a dostatečnou výkonovou rezervu potřebnou v některých okamžicích je zapotřebí vozidlo vybavit akumulátorem nebo superkondenzátorem [99].

Výkon článku je dán při proudové hustotě pro rozumnou účinnost (pod $0,7 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$) povrchem jeho elektrod a počtem článků v sérii. Běžná jsou napětí kolem 200 V a proudy menší než 1 kA. Objem a váha článků s příslušenstvím (měnič frekvence, příprava paliva a vzduchu, přeplňování, atp.) je větší než odpovídající objem spalovacího motoru, ale instalace do vozidla je jednodušší, neboť sloupec článků lze přizpůsobit tvarově prostoru, který je k dispozici [99].

Vzhledem k výše popsaným výhodám vodíkových palivových článků (nulové emise, velmi vysoká účinnost a kompaktnost systému), články téměř vytlačily vodíkové spalovací motory ze všech aplikací v dopravě a to nejen v oblasti osobních vozů, ale i v aplikacích pro palivové články zdánlivě nevhodných, jako jsou pohony tahačů, tramvají nebo autobusů. Stalo se tak i přes jejich vyšší cenu, která je způsobena použitím drahých kovů jako katalyzátorů na elektrodách. Dalším velmi perspektivním systémem pohonu je použití methanolu jako paliva pro palivové články, tento způsob má výhodu díky jednoduššímu uskladnění tohoto paliva [99], [101], [102], [103], [104], [105], [106], [107].

O vyspělosti pohonu využívající k získávání energie palivové články svědčí technické údaje nově představených vozů, například Toyoty Mirai (obrázek 21), prvního sériového osobního vozu poháněného palivovými články napájecími elektromotor. Disponuje maximálním výkonem 113 kW, maximálním točivým momentem 335 N·m, dojezdem až 650 kilometrů (pouze na vodík) a samozřejmě nulovými emisemi. Pro skladování vodíku používá dvě tlakové nádrže o celkovém objemu 122,4 l pracujícími pod tlakem 700 bar. Celková maximální hmotnost vodíku, co nádrže dokáží pojmout, je přibližně 5 kg. Natankování plné nádrže trvá přibližně 3 minuty. Cena takového vozu se pohybuje okolo 2,2 milionu korun [103], [108], [109].



Obr. 21 Toyota Mirai [110]



4.4 SOUČASNÉ UŽITÍ MOTORŮ SPALUJÍCÍCH VODÍK

Vývoj motorů poháněných vodíkem se jednoznačně ubírá cestou palivových článků. Ty svými výhodami a vlastnostmi zastíňují spalovací motory poháněné vodíkem, mají oproti nim i obrovský vývojový náskok díky velkým investicím automobilek, jako je například Toyota nebo Hyundai. Výzkum spalovacích motorů poháněných vodíkem avšak stále probíhá. Vývojem vodíkových spalovacích motorů se z velkých automobilek zabývají hlavně BMW a Mazda [100], [104], [111].

4.4.1 BMW HYDROGEN 7

Jedná se o luxusní vůz značky BMW z omezené série vyráběný v letech 2005 - 2007, poháněný spalovacím motorem, schopným spalovat vodík i benzín. O pohon se stará dvanáctiválcový atmosférický plněný motor o zdvihovém objemu 6,0 litru převzatý z vozu BMW 760i. Při spalování vodíku disponuje výkonem 260 koňských sil, což stačí na akceleraci z nuly na $100 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ za 9,5 sekund. Maximální hodnota točivého momentu činí 390 Nm při $4\,300 \text{ ot}\cdot\text{min}^{-1}$. Maximální rychlost byla elektronicky limitována na $230 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$. Tyto technická data sice nejsou špatná, ale oproti sériové benzínové verzi, ze které tento vůz vychází, jsou podstatně horší¹. Schéma uspořádání funkčních prvků pohonu tohoto vozu lze vidět na obrázku 22[113].

O skladování dostatečného množství vodíku se stará nádrž na kapalný vodík, skladující palivo při teplotě $-250 \text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku 3 - 5 barů. Tato nádrž pojme až 8 kilogramů kapalného vodíku. Kromě této nádrže je vůz navíc vybaven konvenční benzínovou nádrží o objemu 74 litrů. Dojezd čistě na vodík dosahuje přibližně 200 kilometrů, dojezd na benzín pak 500 kilometrů. Díky přidaným komponentám pro jízdu na vodík tento vůz ztěžkl zhruba o 250 kilogramů [113], [114].

Motor je vybaven vstříky vodíku v sacím potrubí motoru, benzín je vstříkován přímo do válců. Kvůli minimalizaci vznikajících oxidů dusíku je spalována chudá směs, dále je použit třicestný katalyzátor. Motor disponuje systémem proměnného časování ventilů VALVETRONIC [113].

¹ Výkonové parametry vozu BMW 760i – maximální výkon 444 koňských sil, maximální točivý moment 600 N·m [112]



Obr. 22 BMW Hydrogen 7 [115]

4.4.2 MAZDA RX-8 HRE

Jedná se o vozidlo vybavené dvourotorovým atmosféricky plněným Wankelovým motorem a systémem spalování vodíku i benzínu. Tento vůz (obrázek 23) se nedal zakoupit, v letech 2006 - 2008 byl veřejnosti dostupný pouze k pronájmu. Pohonná jednotka převzatá ze sériového vozu RX-8 disponovala výkonem 108 koňských sil a 140 N·m při 5000 ot·min⁻¹. To stačí ke zrychlení z klidu na 100 km·h⁻¹ za 10 sekund, maximální rychlost činí 170 km·h⁻¹. Motor byl laděn tak, že při vstřikování benzínu se tento výkon nezměnil. O převod výkonu na hnanou nápravu se stará pětistupňová manuální převodovka. Tyto hodnoty jsou podstatně nižší než jejich ekvivalenty u benzínové verze, která dosahuje výkonu 206 koní a 222 N·m, to je způsobeno i spalováním chudé směsi vodíku kvůli důrazu na co nejnižší emise oxidů dusíku [24], [116], [117].

Vodík je tankován do tlakové nádrže o objemu 110 litrů pracující pod tlakem 350 bar. Nádrž je schopná pojmout 2,4 kilogramů vodíku, což stačí na dojezd zhruba 100 kilometrů. Kromě vodíkové nádrže je k dispozici standardní benzínová nádrž o objemu 61 litrů. Ta zajišťuje dojezd dalších 550 kilometrů [24], [117], [118].

Motor využíval kvůli maximální homogenizaci směsi kombinace vstřikování vodíku do sacího potrubí a vstřikování přímého. Při přepnutí na benzínové palivo se benzín vstřikuje stejným systémem jak je tomu u sériového benzínového motoru. Aby bylo dosaženo co



nejnižších emisí oxidů dusíku, používá se kromě spalování chudé směsi také systém recirkulace spalin EGR¹ [24].

Kromě vozu RX-8 HRE vyrobila Mazda ještě typ Premacy Hydrogen RE hybrid (obrázek 23). Tento vůz používal stejnou techniku, jen ji doplnil o hybridní systém, který výrazně vylepšil parametry tohoto pohonu. Výkon se zvedl o celých 40 % a klesla spotřeba, což se projevilo ve zdvojnásobení dojezdu (na hodnotu 200km) při použití stejné vodíkové nádrže [24].



Obr. 23 Vlevo Mazda Premacy Hydrogen RE, vpravo Mazda RX-8 HRE [120]

¹ EGR – Exhaust gas recirculation, systém recirkulace spalin [119]



4.4.3 ASTON MARTIN RAPIDE S HYBRID

Tento závodní vůz vznikl ze spolupráce rakouské společnosti Alset a automobilky Aston Martin. Jako základ posloužil sériový čtyřdveřový sedan Aston Martin Rapide S. Pohonnou jednotkou je šestilitrový dvanáctiválec s dvěma turbodmychadly a jak vodíkovým, tak benzínovým palivovým systémem, které lze využívat i zároveň, vůz je pak poháněn směsí těchto paliv. Při použití pouze vodíku jako paliva je tento motor schopný vyvinout maximální výkon 560 koní, což ho jednoznačně řadí na příčku nejvýkonnějšího vozu poháněného vodíkem na světě. Maximální rychlost činí přes 300 kilometrů za hodinu a zrychlení z klidu na $100 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$ trvá pouhých 4,9 sekund i přes to, že se hmotnost vozu montáží vodíkového systému pohonu zvedla přibližně o 100 kg [95], [121].

O zásobování motoru palivem se starají celkem 4 kompozitní tlakové lahve s vodíkem o provozním tlaku 350 bar schopné pojmout 3,2 kg tohoto plynu. Takové množství by mělo stačit na jedno kolo na Nürburgringu. Tyto nádrže jsou přizpůsobené bezpečnostním požadavkům pro závodní vozy, což znamená především zvýšenou mechanickou odolnost, o kterou se starají hliníkové výztuže o síle 15mm pokrývající celý povrch lahví. Kromě vodíkové nádrže je vůz vybaven 100 l benzínovou nádrží, opět se specifikacemi typickými pro závodní vozy [95], [121].

Oproti motoru, používaném v sériové verzi vozu Aston Martin Rapide S, se tato závodní verze liší použitím dvou turbodmychadel, které vylepšují výkonové parametry a řeší problém malé výhřevnosti na jednotku objemu vodíku při normálním tlaku. Kvůli tomu je použit velký intercooler, kvůli němuž musela být upravena přední maska, jak lze vidět na obrázku 24. Díky použití turbodmychadel bylo nutné snížit kompresní poměr z původních 11,5 : 1 na 9,5 : 1, toho bylo docíleno změněním geometrie pístu. Dále bylo potřeba vyměnit těsnění pod hlavami válců v souvislosti s turbodmychadly. Kvůli použití vodíku bylo nutné změnit některé materiály za odolnější, například materiály ventilů. Motor je vybaven patentem firmy Alset, kombinací vstřikování vodíku do sacího potrubí a přímého vstřikování benzínu. Samozřejmostí byla také úprava softwaru řídicí jednotky [95].



Obr. 24 Aston Martin Rapide S Hybrid [95]



4.4.4 HHO¹ GENERÁTORY

V poslední době se rozmáhá používání tzv. HHO generátorů v osobních vozidlech. Jsou běžně dostupné, levné a lze je nechat namontovat prakticky do každého vozu vybaveného spalovacím vznětovým motorem, kde mají urychlovat hoření nafty a čistit motor od uhlovodíků. Jedná se o systém výroby vodíku elektrolyzérem, jemuž energii dodává alternátor a následně vpouštění těchto produktů do sání motoru. Přestože jsou v různých aplikacích hlášeny pozitivní výsledky, tento systém nemá příliš šanci fungovat. Za vše hovoří samotná spotřeba vody elektrolyzérem, která je zhruba 0,4 l vody na 1000 km [122].

Tento systém má smysl tehdy, pokud je použit výkonnější elektrolyzér a jeho produkty jsou jímány do oddělených tlakových nádrží. V případě potřeby vyššího výkonu se pak tyto plyny vpouští do sání motoru. Jedná se tedy o jakýsi ekvivalent akumulátoru v hybridních pohonech. Zvýšení účinnosti motoru takovým systémem už je jasně prokazatelné [122], [123].

Na tomto principu funguje tzv. H₂GO systém společnosti Ronn Motor. Důkazem zvýšené účinnosti motoru osazeného tímto systémem je jejich prototyp s názvem Scorpion. Jedná se o sportovní vůz s 3,5 litrovým šestiválcovým zážehovým přeplňovaným motorem společnosti Acura uloženým uprostřed. Tento motor existuje ve dvou variantách, které se liší výkonem, jedna disponuje 450 a druhá 650 koňskými silami. I přes takové výkony má motor kombinovanou spotřebu pouze okolo 6 litrů benzínu na 100 kilometrů. S tím souvisí i velký pokles emisí oxidu uhličitého. Celé auto je navíc velmi lehké, váží okolo jedné tuny [122], [123].



Obr. 25 Koncept Ronn Motor Scorpion [124]

¹ HHO – Brownův plyn, jedná se o stechiometrickou směs vodíku a kyslíku



ZÁVĚR

Vodík může být používán jako nevyčerpatelné dokonale ekologické palivo. Je i přes některé své nevýhody velmi schopným a zřejmě nejpravděpodobnějším kandidátem na palivo pro masové využití v dopravě pro budoucnost. To dokazují mnohé koncepty vozů, zejména vozů poháněných palivovými články s dostatečným výkonem i dojezdem. Tyto vozy jsou těmito parametry schopné překonat i některé vozy poháněné konvenčními palivy. Konkrétní důkaz vspělosti a konkurenceschopnosti technologií vodíkových pohonů je například průkopnická Toyota Mirai, která se dostala do sériové výroby a je běžně ke koupi na světovém trhu za přibližně 2,2 milionu korun.

Vodík, jakožto energetický vektor, s sebou oproti konvenčním palivům nese daleko vyšší energetické nároky. Ty vyplývají ze samotné podstaty energetického vektoru, který neslouží jako zdroj energie, ale pouze jako prostředek k jejímu uschování a opětovnému využití. Během každé fáze cyklu tohoto vektoru (výroba, uskladnění, využití) dochází k velkým ztrátám energie. Pokračující vývoj se snaží tyto ztráty minimalizovat a tím i snížit ceny a spotřebu vodíku. Tento fakt mimo jiné činí toto palivo prozatím podstatně dražším, než jsou konvenční uhlovodíková paliva. Další faktor negativně ovlivňující ceny vodíku je důraz na ekologický původ energie, pomocí níž se vyrábí.

Při použití vodíku jako paliva je nutné překonávat určité komplikace spojené s jeho fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Největším problémem je nízká měrná energie vodíku vztahovaná na jednotku objemu. To primárně způsobuje problémy s jeho skladováním. Existuje několik základních způsobů jak vodík skladovat, všechny stále prochází vývojem, žádný z nich ale není schopný dosáhnout takových parametrů poměru objemu a váhy nádrže k velikosti skladované energie jako je tomu u nádrží pro uhlovodíková paliva. Daří se ale tuto nevýhodu minimalizovat na přijatelnou mez. Řešením problémů se skladováním by také mohla být Fischer-Tropschova syntéza, pomocí které lze s dobrou účinností vyrobený vodík přeměnit na téměř libovolná uhlovodíková paliva při využití oxidu uhličitého získaného z atmosféry.

Z hlediska termodynamiky je vodík téměř ideálním palivem pro spalovací motory, zvláště pokud je vstřikován přímo, nejlépe v kapalném stavu. Takové motory mohou teoreticky dosahovat obrovských účinností a výkonů. Vodík vykazuje vlastnosti, které konvenční paliva zdaleka nedosahují. Prakticky je zde potřeba opět řešit problémy, zvláště s tendencí vodíku předčasně vzplanout od horkých částí spalovacího prostoru a brát ohled na vznikající oxidy dusíku. Díky tomu je nutné ve vodíkových spalovacích motorech spalovat chudé směsi, což souvisí se sníženým výkonem oproti ekvivalentním benzínovým motorům. Optimalizace těchto motorů, aby se staly konkurenceschopnými, je stále předmětem výzkumu.

Hlavní a rozhodující motivací použití vodíku jako paliva je hledisko ekologie. Z tohoto pohledu je vhodnější aplikace palivových článků než použití spalovacích motorů díky emisím oxidů dusíku. Dalším důvodem je jejich celkově vyšší účinnost oproti spalovacím motorům. Tyto výhody převažují nad jejich nevýhodami, jako jsou vysoká cena článků nebo vyšší hmotnost. Vývoj vozů poháněných palivovými články dominuje, zabývají se jím přední světové automobilky. Výzkum vodíkových spalovacích motorů probíhá spíše okrajově. Nárůst zájmu o ně by se mohl zvýšit v období přechodu mezi stávajícími palivy a vodíkem. Jejich klíčovou výhodou by v tomto čase mohla být možnost využití duálního palivového systému, kombinujícího provoz na vodík a uhlovodíková paliva.



Nutným předpokladem pro větší rozšíření vozů poháněných vodíkem je rozvinutá distribuční síť tohoto paliva. Ta se v některých vyspělejších zemích začíná rozvíjet, případně již řídka existuje například v Německu, Japonsku nebo Spojených státech. Nevyhne se však v začátcích bez větších investic ze strany státu. K masovému rozšíření mezi širokou veřejnost pak dojde až v okamžiku, kdy bude cenově výhodnější vlastnit auto poháněné vodíkem než uhlovodíkovými palivy. Tomuto částečně pomáhá stát zvyšováním daní na pohonné hmoty a zaváděním emisních norem a daní na vozy, které je nesplňují.

Tento okamžik zvratu bude potom zřejmě dále oddalován společnostmi těžícími ropu, stejným způsobem, jak bylo vidět při nedávné události, kdy organizace zemí vyvážejících ropu (OPEC) vyhlásila válku zemím, které nejsou členem tohoto kartelu tím, že zvýšila těžbu ropy, což způsobilo snížení její ceny na světovém trhu. K rozšíření vodíkových motorů čeká tedy svět ještě dlouhá cesta.



POUŽITÉ INFORMAČNÍ ZDROJE

- [1] GREENWOOD, N, František JURŠÍK a Alan EARNSHAW. *Chemie prvků*. 1. vyd. Praha: Informatorium, 1993, 793 s. ISBN 8085427389.
- [2] Vodík. In: *ucebnicechemie.wz.cz* [online]. [cit. 2015-04-25]. Dostupné z: <http://ucebnicechemie.wz.cz/index.php?prvek=vodik>
- [3] STRAKA, Jan. Vodík. In: *www.tabulka.cz* [online]. [cit. 2015-04-25]. Dostupné z: <http://www.tabulka.cz/prvky/ukaz.asp?id=1>
- [4] RIGAS, Fotis a Paul AMYOTTE. *Hydrogen safety*. Boca Raton: CRC Press, 2013, xix, 274 p., [8] p. of plates. ISBN 978-143-9862-315.
- [5] ŠTĚTINA, J. Výhřevnost paliv. In: *Studyenergyweb.fme.vutbr.cz* [online]. [cit. 2015-04-27]. Dostupné z: <http://studyenergyweb.fme.vutbr.cz/elearning/file.php/90/6/TT-JS2013-14L-17a-Vyhrevnost.pdf>
- [6] Fuels - Higher Calorific Values. In: *Www.engineeringtoolbox.com* [online]. [cit. 2015-04-27]. Dostupné z: http://www.engineeringtoolbox.com/fuels-higher-calorific-values-d_169.html
- [7] VOHLÍDAL, Jiří. *Chemické tabulky ; pro střední průmyslové školy chemické a s chemickým zaměřením*. 3. oprav. vyd. Praha: SNTL, 1988, 333 s.
- [8] Úvod do vodíkového hospodářství. In: *Www.pro-energy.cz* [online]. [cit. 2015-05-01]. Dostupné z: <http://www.pro-energy.cz/clanky11/4.pdf>
- [9] ŠTĚTINA, J. Spalovací motory. In: *Studyenergyweb.fme.vutbr.cz* [online]. [cit. 2015-04-27]. Dostupné z: <http://studyenergyweb.fme.vutbr.cz/elearning/file.php/90/5/TT-JS2013-14L-13-Motory.pdf>
- [10] REKTORYS, Karel. *Přehled užití matematiky*. 3., nezměn. vyd. Praha: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1973, 1136 s. Česká matice technická (SNTL).
- [11] Měření výkonu motorů. In: *Web.spssbrno.cz* [online]. [cit. 2015-04-27]. Dostupné z: http://web.spssbrno.cz/web/DUMy/STT,%20KOM/VY_32_INOVACE_24-16.pdf
- [12] HRMÁDKO, Jan. *Spalovací motory: komplexní přehled problematiky pro všechny typy technických automobilních škol*. 1. vyd. Praha: Grada, 2011, 296 s. ISBN 978-80-247-3475-0.
- [13] SKYACTIV TECHNOLOGY. In: *Www.mazda.com* [online]. [cit. 2015-04-29]. Dostupné z: <http://www.mazda.com/en/innovation/technology/skyactiv/skyactiv-g/>
- [14] LIŠKA, Antonín. Fakta a mýty o E85, fyzikální vlastnosti, srovnání. In: *www.elantronic.cz* [online]. [cit. 2015-04-27]. Dostupné z: <http://www.elantronic.cz/include/pdf/10duvoduproE85.pdf>



- [15] SAFETY DATA SHEET. In: *Www.poas.com* [online]. [cit. 2015-04-29]. Dostupné z: http://www.poas.com.tr/PO_pdf/urunguvenlikformlari/MSDS-UnleadedGasoline95OctanePremium.pdf
- [16] Fuel. In: *Www.fltechnical.net* [online]. [cit. 2015-04-29]. Dostupné z: <http://www.fltechnical.net/articles/19>
- [17] Octane rating. In: *Wikipedia* [online]. [cit. 2015-04-29]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Octane_rating
- [18] Hydrogen Internal Combustion Engine. In: *Www.ika.rwth-aachen.de* [online]. [cit. 2015-04-15]. Dostupné z: http://www.ika.rwth-aachen.de/r2h/index.php/Hydrogen_Internal_Combustion_Engine
- [19] FCC Octane MON Versus RON. In: *Www.refiningonline.com* [online]. [cit. 2015-04-15]. Dostupné z: http://www.refiningonline.com/engelhardkb/crep/tcr4_29.htm
- [20] Polaris 440 IQ Owner's Manual [obrázek upraven]. In: *Www.manualslib.com* [online]. [cit. 2015-04-15]. Dostupné z: <http://www.manualslib.com/manual/131365/Polaris-440-Iq.html?page=3#manual>
- [21] WHITE, C. M., R. R. STEEPER a A. E. LUTZ. The hydrogen-fueled internal combustion engine: a technical review. In: *Www.unh.edu* [online]. [cit. 2015-05-08]. Dostupné z: <https://www.unh.edu/mechanical-engineering/sites/unh.edu/mechanical-engineering/files/images/white-H2-engine-review.pdf>
- [22] Mechanical Efficiency. In: *Enginemechanics.tpub.com* [online]. [cit. 2015-05-08]. Dostupné z: http://enginemechanics.tpub.com/14075/css/14075_142.htm
- [23] BMW's Hydrogen 7: Not as Green as it Seems. In: *Www.spiegel.de* [online]. [cit. 2015-05-08]. Dostupné z: <http://www.spiegel.de/international/spiegel/bmw-s-hydrogen-7-not-as-green-as-it-seems-a-448648.html>
- [24] Hydrogen Vehicle. In: *Www2.mazda.com* [online]. [cit. 2015-05-08]. Dostupné z: <http://www2.mazda.com/en/technology/env/hre/>
- [25] Pístové spalovací motory. In: *EAMOS* [online]. [cit. 2015-05-08]. Dostupné z: http://eamos.pf.jcu.cz/amos/kat_fyz/modules/low/kurz_text.php?identifik=kat_fyz_7356_t&id_kurz=&id_kap=9&id_teach=&kod_kurzu=kat_fyz_7356&id_kap=9&id_set_test=&search=&kat=&startpos=4
- [26] Survey: Breathing bad air in Beijing like smoking 21 cigarettes. In: *Ajw.asahi.com* [online]. [cit. 2015-05-08]. Dostupné z: <http://ajw.asahi.com/article/asia/china/AJ201302030021>
- [27] DUSIL, Tomáš. Emisní norma Euro 6: Co přinese řidičům? In: *Www.auto.cz* [online]. [cit. 2015-05-08]. Dostupné z: <http://www.auto.cz/emisni-norma-euro-6-co-prinese-ridicum-83503>



- [28] Nová auta plní limity pro emise CO₂ s dvouletým předstihem.
In: *Www1.cenia.cz* [online]. [cit. 2015-05-01]. Dostupné z:
<http://www1.cenia.cz/www/node/554>
- [29] SMĚRNICE EHS/ES. In: *Www.lokalizacevozidel.estranky.cz* [online]. [cit. 2015-05-01]. Dostupné z: <http://www.lokalizacevozidel.estranky.cz/clanky/smernice-ehs-es.html>
- [30] Combustion Fuels - Carbon Dioxide Emission.
In: *Www.engineeringtoolbox.com* [online]. [cit. 2015-04-27]. Dostupné z:
http://www.engineeringtoolbox.com/co2-emission-fuels-d_1085.html
- [31] Racing Fuel Characteristics. In: *Iqlearningsystems.com* [online]. [cit. 2015-04-27]. Dostupné z:
<http://iqlearningsystems.com/ethanol/downloads/Racing%20Fuel%20Characteristics.pdf>
- [32] KERLES, Marek. „Emisní“ krávy potřebují dietu. Vědci zjišťují, jak omezit jejich plynatost. In: *LIDOVKY.cz* [online]. [cit. 2015-05-01]. Dostupné z:
http://byznys.lidovky.cz/kravy-potrebuji-dietu-kvuli-klimatu-dvn-/firmy-trhy.aspx?c=A140830_175057_firmy-trhy_sk
- [33] Oxidy dusíku (NO_x/NO₂). In: *Www.irz.cz* [online]. [cit. 2015-05-08]. Dostupné z:
http://www.irz.cz/repository/latky/oxidy_dusiku.pdf
- [34] Význam slova 'Eutrofizace vod'. In: *Www.priroda.cz* [online]. [cit. 2015-05-08]. Dostupné z: <http://www.priroda.cz/slovník.php?detail=353>
- [35] SAJDL, Jan. SCR (Selective Catalytic Reduction). In: *Www.autolexicon.net* [online]. [cit. 2015-05-08]. Dostupné z: <http://www.autolexicon.net/cs/articles/scr-selective-catalytic-reduction/>
- [36] VACULÍK, Martin. Předběhněte Brusel: Co všechno zakáže Euro 6?
In: *Www.auto.cz* [online]. [cit. 2015-05-18]. Dostupné z:
<http://www.auto.cz/predbehnete-brusel-co-vsechno-zakaze-euro-6-85225>
- [37] SNIŽOVÁNÍ EMISÍ NO_x. In: *Www.cez.cz* [online]. [cit. 2015-05-18]. Dostupné z:
http://www.cez.cz/edee/content/file/static/encyklopedie/encyklopedie-energetiky/02/snizovem_5.html
- [38] Flame Temperatures some Common Gases. In: *www.engineeringtoolbox.com* [online]. [cit. 2015-04-27]. Dostupné z: http://www.engineeringtoolbox.com/flame-temperatures-gases-d_422.html
- [39] HYDROGEN SAFETY. In: *Www.arhab.org* [online]. [cit. 2015-05-18]. Dostupné z:
http://www.arhab.org/pdfs/h2_safety_fsheets.pdf
- [40] Detonation Characteristics of Hydrogen- Oxygen Mixtures.
In: *Deepblue.lib.umich.edu* [online]. [cit. 2015-05-18]. Dostupné z:
http://deepblue.lib.umich.edu/bitstream/handle/2027.42/37308/690060118_ft.pdf?sequence=1



- [41] TUČEK, Vít, Ludmila DVOŘÁKOVÁ a Jiří HANZAL. Vodík. In: *Www.catp.cz* [online]. [cit. 2015-05-24]. Dostupné z: <http://www.catp.cz/publikace/vodik.pdf>
- [42] Hydrogen Embrittlement. In: *Www.nace.org* [online]. [cit. 2015-05-18]. Dostupné z: <https://www.nace.org/Corrosion-Central/Corrosion-101/Hydrogen-Embrittlement/>
- [43] Poškození vodíkem. In: *Old.vscht.cz* [online]. [cit. 2015-05-18]. Dostupné z: http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/korozni_inzenyrstvi_se/koroze/d_vodik.htm#2
- [44] HYDROGEN EMBRITTLEMENT High Strength Steels Achilles Heel – Part 2. In: *Metassoc.com* [online]. [cit. 2015-05-18]. Dostupné z: <http://metassoc.com/site/2013/06/hydrogen-embrittlement-high-strength-steels-achilles-heel-part-2/>
- [45] WVU's AFVTP - Propane Review. In: *worldpowersystems.com* [online]. [cit. 2015-04-25]. Dostupné z: <http://worldpowersystems.com/projects/wps.com.21Oct1996/LPG/WVU-review.html>
- [46] UNLEADED GASOLINE 95. In: *www.opet.com.tr* [online]. [cit. 2015-04-25]. Dostupné z: <http://www.opet.com.tr/en/Icerik.aspx?cat=106&id=150>
- [47] Reference Diesel Fuel. In: *www.dieselnet.com* [online]. [cit. 2015-04-27]. Dostupné z: https://www.dieselnet.com/standards/eu/fuel_reference.php
- [48] Propane. In: *www.engineeringtoolbox.com* [online]. [cit. 2015-04-27]. Dostupné z: http://www.engineeringtoolbox.com/propane-d_1423.html
- [49] DIESEL FUEL No. 2. In: *Www.inchem.org* [online]. [cit. 2015-04-27]. Dostupné z: <http://www.inchem.org/documents/icsc/icsc/eics1561.htm>
- [50] SLUKA, J. Rate Of Propane Diffusion In Air. In: *Www.inpharmix.com* [online]. [cit. 2015-04-27]. Dostupné z: http://www.inpharmix.com/jps/Propane_dif_polycarb.html
- [51] Squibb, Cody William, Diesel combustion and fuel spray analysis using an optical engine with pressure diagnostics, infrared thermography, and high-speed photography 2009, 105 s, ISBN 9781109237177. 19
- [52] Minimum Ignition Energy (MIE). In: *Explosionsolutions.co.uk* [online]. [cit. 2015-04-27]. Dostupné z: <http://explosionsolutions.co.uk/110411020.pdf> 20
- [53] Stoichiometric Combustion Ratios. In: *Wiki.gekgasifier.com* [online]. [cit. 2015-04-27]. Dostupné z: <http://wiki.gekgasifier.com/w/page/6123822/Stoichiometric%20Combustion%20Ratios%2021>
- [54] Flammability limit. In: *Wikipedia* [online]. [cit. 2015-04-27]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Flammability_limit



- [55] Fuels and Chemicals - Autoignition Temperatures.
In: *Www.engineeringtoolbox.com* [online]. [cit. 2015-05-18]. Dostupné z: http://www.engineeringtoolbox.com/fuels-ignition-temperatures-d_171.html
- [56] JANÍK, Luděk. Jak se vyrábí palivo budoucnosti. Vodík pro auta i elektroniku.
In: *Technet.idnes.cz* [online]. [cit. 2015-05-18]. Dostupné z: http://technet.idnes.cz/jak-se-vyrabi-palivo-budoucnosti-vodik-pro-auta-i-elektroniku-p6d-/tec_technika.aspx?c=A080127_234744_tec_technika_vse
- [57] DOUCEK, Aleš. Výroba vodíku z biomasy. In: *Www.hytep.cz* [online]. [cit. 2015-05-21]. Dostupné z: <http://www.hytep.cz/cz/clanky/kategorie-clanku/clanky/434-vyroba-vodik-u-z-biomasy>
- [58] Elektrolýza. In: *Www.e-chembook.eu* [online]. [cit. 2015-05-21]. Dostupné z: <http://www.e-chembook.eu/cs/elektrolyza>
- [59] POKORNÝ, Jan. Elektrolýza vody. In: *Pokusy.upol.cz* [online]. [cit. 2015-05-21]. Dostupné z: <http://pokusy.upol.cz/skolni-pokusy/elektrina-a-magnetismus/vedeni-proudu-v-kapalinach/elektrolyza-vody-68/>
- [60] REICHL, J. Faradayovy zákony elektrolýzy. In: *Fyzika.jreichl.com* [online]. [cit. 2015-05-21]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/279-faradayovy-zakony-elektrolyzy>
- [61] Výroba vodíku. In: *TriHyBus* [online]. [cit. 2015-05-21]. Dostupné z: <http://www.h2bus.cz/vyroba-vodik-u>
- [62] HRMÁDKO, 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.
- [63] Vysokoteplotní elektrolýza vody v ÚJV Řež [obrázek upraven].
In: *www.proelektrotechniky.cz* [online]. [cit. 2015-05-21]. Dostupné z: <http://www.proelektrotechniky.cz/obnovitelne-zdroje/30.php>
- [64] HYDROGEN PRODUCTION AND STORAGE [obrázek upraven].
In: *Www.iea.org* [online]. [cit. 2015-05-21]. Dostupné z: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/hydrogen.pdf>
- [65] Fotovoltaika princip. In: *Www.ceska-solarni.cz* [online]. [cit. 2015-05-23]. Dostupné z: http://www.ceska-solarni.cz/fotovoltaika_princip.php
- [66] BIČÍK, Marek. První ropný šok přišel před třiceti lety. In: *Ekonomika.idnes.cz* [online]. [cit. 2015-05-23]. Dostupné z: http://ekonomika.idnes.cz/prvni-ropny-sok-prisel-pred-triceti-lety-fp7-/ekonomika.aspx?c=A031020_230146_ekonomika_pol
- [67] BIČÁKOVÁ, Olga. MOŽNOSTI VÝROBY VODÍKU BIOLOGICKÝMI PROCESY.
In: *Paliva.vscht.cz* [online]. [cit. 2015-05-23]. Dostupné z: paliva.vscht.cz/download.php?id=29



- [68] Výroba energie z biomasy. In: *Www.alternativni-zdroje.cz* [online]. [cit. 2015-05-23]. Dostupné z: <http://www.alternativni-zdroje.cz/vyroba-energie-biomasa.htm>
- [69] KUBÁTOVÁ, Zuzana. Po "solárnkách" může zdražit elektřinu biomasa. In: *Archiv.ihned.cz* [online]. [cit. 2015-05-24]. Dostupné z: <http://archiv.ihned.cz/c1-45257330-po-solarkach-muze-zdrazit-elektrinu-biomasa>
- [70] VAN BUUREN, Martin. Vodní řasy pro energetiku – zkušenosti z Nizozemska. In: *Biom.cz* [online]. [cit. 2015-05-24]. Dostupné z: <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/vodni-rasy-pro-energetiku-zkusenosti-z-nizozemska>
- [71] Industrial Gas Cylinder Colours. In: *Www.boconline.co.uk* [online]. [cit. 2015-05-24]. Dostupné z: <http://www.boconline.co.uk/en/sheq/gas-safety/identifying-gas-cylinders/industrial-gas-cylinder-colours/industrial-cylinder-colours.html>
- [72] DLOUHÝ, Petr a Luděk JANÍK. Skladování vodíku I. In: *Www.hytep.cz* [online]. [cit. 2015-05-24]. Dostupné z: <http://www.hytep.cz/cz/clanky/kategorie-clanku/clanky/412-skladovani-vodiku-i>
- [73] Hydrogen Storage. In: *Pureenergycentre.com* [online]. [cit. 2015-05-24]. Dostupné z: <http://pureenergycentre.com/hydrogen-storage/>
- [74] Hydrogen tank [obrázek upraven]. In: *Galleryhip.com* [online]. [cit. 2015-05-24]. Dostupné z: <http://galleryhip.com/hydrogen-tank.html>
- [75] Hydrogen Storage Systems Modeling and Analysis [obrázek upraven]. In: *Www.transportation.anl.gov* [online]. [cit. 2015-05-24]. Dostupné z: http://www.transportation.anl.gov/fuel_cells/hydrogen_storage_modelinganalysis.html
- [76] JOHNATHAN E, Bachman. Hydrogen Storage. In: *Wiki.uiowa.edu* [online]. [cit. 2015-05-25]. Dostupné z: <https://wiki.uiowa.edu/display/greenergy/Hydrogen+Storage>
- [77] Distribution and Storage. In: *Www.linde-gas.com* [online]. [cit. 2015-05-25]. Dostupné z: http://www.linde-gas.com/en/innovations/hydrogen_energy/distribution_and_storage/index.html
- [78] Linde raises the bar for hydrogen transport efficiency. In: *Www.the-linde-group.com* [online]. [cit. 2015-05-25]. Dostupné z: http://www.the-linde-group.com/en/news_and_media/press_releases/news_20130925.html
- [79] H2 Infrastructure: Hydrogen-powered mobility. In: *Www.the-linde-group.com* [online]. [cit. 2015-05-25]. Dostupné z: http://www.the-linde-group.com/en/clean_technology/clean_technology_portfolio/hydrogen_as_fuel/building_hydrogen_refueling_infrastructure/index.html
- [80] DLOUHÝ, Petr a Luděk JANÍK. Skladování vodíku II. In: *Www.hytep.cz* [online]. [cit. 2015-05-25]. Dostupné z: <http://www.hytep.cz/cz/vodik/informace-o-vodiku/transport-a-skladovani-vodiku/494-skladovani-vodiku-ii>



- [81] METAL HYBRIDE HYDROGEN STORAGE VESSELS. In: *Www.pragma-industries.com* [online]. [cit. 2015-05-25]. Dostupné z: <http://www.pragma-industries.com/products/hydrogen-storage/>
- [82] Strategická výzkumná agenda rozvoje vodíkového hospodářství v ČR. In: *Www.czechinvest.org* [online]. [cit. 2015-05-25]. Dostupné z: <http://www.czechinvest.org/data/files/strategicka-vyzkumna-agenda-3880-cz.pdf>
- [83] MARTELLI, Pascal. Stability and Decomposition of NaBH₄. In: *Www.researchgate.net* [online]. [cit. 2015-05-25]. Dostupné z: http://www.researchgate.net/profile/Andreas_Borgschulte/publication/224863627_Stability_and_Decomposition_of_NaBH4/links/02bfe50c8689fa5ed2000000.pdf
- [84] Sodium borohydride. In: *Www.chemicalbook.com* [online]. [cit. 2015-05-25]. Dostupné z: http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB5322426.htm
- [85] Fischer-Tropschova syntéza. In: *Www.petroleum.cz* [online]. [cit. 2015-05-22]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/slovník.aspx?pid=86>
- [86] STÖCKL, Pavel. O VÝROBU BENZINU Z VODY A VZDUCHU USILUJE NĚMECKÁ FIRMA. In: *National Geographic* [online]. [cit. 2015-05-22]. Dostupné z: <http://www.national-geographic.cz/clanky/o-vyrobu-benzinu-z-vody-a-vzduchu-usiluje-nemecka-firma-20141124.html#.VWZbhvmSzqV>
- [87] SUNFIRE NOW PRODUCES SYNTHETIC FUEL FROM AIR, WATER AND GREEN ELECTRICAL ENERGY. In: *Www.sunfire.de* [online]. [cit. 2015-05-08]. Dostupné z: <http://www.sunfire.de/wp-content/uploads/sunfire-INTERNATIONAL-PM-2015-alternative-fuel.pdf>
- [88] Evropská dohoda o mezinárodní silniční přepravě nebezpečných věcí. In: *Wikipedia* [online]. [cit. 2015-05-08]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Evropsk%C3%A1_dohoda_o_mezin%C3%A1rodn%C3%AD_silni%C4%8Dn%C3%AD_p%C5%99prav%C4%9B_nebezpe%C4%8Dn%C3%BDch_v%C4%9Bc%C3%AD
- [89] Hydrogen Safety [obrázek upraven]. In: *Cleancaroptions.com* [online]. [cit. 2015-05-21]. Dostupné z: http://cleancaroptions.com/html/hydrogen_safety.html
- [90] VOKÁČ, Luděk a . První vodíkové auto je starší než všechna na benzin, je mu 205 let. In: *Auto.idnes.cz* [online]. [cit. 2015-05-13]. Dostupné z: http://auto.idnes.cz/prvni-vodikove-auto-je-starsi-nez-vsechna-na-benzin-je-mu-205-let-p7j-/automoto.aspx?c=A120221_011818_automoto_vok
- [91] BLANCO, Sebastian a . Ronn Motor Company goes to China to show off H₂GO hydrogen injection system. In: *Www.autoblog.com* [online]. [cit. 2015-05-13]. Dostupné z: <http://www.autoblog.com/2009/05/01/ronn-motor-company-goes-to-china-to-show-off-h2go-hydrogen-injec/>
- [92] Jak pracuje HHO. In: *Www.magicacustic.cz* [online]. [cit. 2015-05-22]. Dostupné z: <http://www.magicacustic.cz/wordpress/prestavby-lpg-cng-e85/setrete-palivo-s-prestavbou-hho/jak-pracuje-hho/>



- [93] VOKÁČ, Luděk. Motorářská kouzla: čtyřválec Audi se má vyrovnat osmiválcům. In: *Auto.idnes.cz* [online]. [cit. 2015-05-24]. Dostupné z: http://auto.idnes.cz/motorarska-kouzla-ctyrvalec-audi-se-ma-vyrovnat-osmivalcum-pla-automoto.aspx?c=A140819_011837_automoto_vok
- [94] Variable Compression Engine [obrázek upraven]. In: *Www.zigcdn.com* [online]. [cit. 2015-05-24]. Dostupné z: <http://www.zigcdn.com/media/zigtech/2013/Jul/variable-compression-engine.jpg>
- [95] Aston Martin Rapide S Hybrid. In: *Www.racecar-engineering.com* [online]. [cit. 2015-05-09]. Dostupné z: <http://www.racecar-engineering.com/articles/features/aston-martin-rapide-s-hybrid/>
- [96] Optimized direct-injection hydrogen engine estimated to exceed 2016 CAFE fuel economy targets at Tier 2 Bin 2 emission levels. In: *Www.greencarcongress.com* [online]. [cit. 2015-05-09]. Dostupné z: <http://www.greencarcongress.com/2011/11/wallner-20111114.html>
- [97] Crankcase ventilation system for a hydrogen fueled engine. In: *Www.google.com/patents* [online]. [cit. 2015-05-18]. Dostupné z: <http://www.google.com/patents/US6606982>
- [98] SHERIF, S, D GOSWAMI, Elias K STEFANAKOS a Aldo STEINFELD. *Handbook of Hydrogen Energy*. xviii, 1040 pages. ISBN 978-142-0054-477.
- [99] MACEK, Jan. Vodíkové spalovací motory. In: *Www.hytep.cz* [online]. [cit. 2015-05-09]. Dostupné z: <http://www.hytep.cz/cz/clanky/kategorie-clanku/clanky/435-vodikove-spalovaci-motory>
- [100] ZART, Nicolas. Mazda Bets Hydrogen for its Extended Range Rotary Engine. In: *Www.torquenews.com* [online]. [cit. 2015-05-09]. Dostupné z: <http://www.torquenews.com/1079/mazda-bets-hydrogen-its-extended-range-rotary-engine>
- [101] Palivové články. In: *Www.h2bus.cz* [online]. [cit. 2015-05-09]. Dostupné z: <http://www.h2bus.cz/palivove-clanky>
- [102] Palivový článek. In: *Wikipedia* [online]. [cit. 2015-05-09]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Palivov%C3%BD_%C4%8D1%C3%A1nek
- [103] Powering the future. In: *Toyota-global* [online]. [cit. 2015-05-10]. Dostupné z: http://www.toyota-global.com/innovation/environmental_technology/fuelcell_vehicle/
- [104] RYBÁŘ, Václav. Toyota se dělí o svoje palivové články. In: *Ifaster.cz* [online]. [cit. 2015-05-11]. Dostupné z: <http://ifaster.cz/toyota-se-deli-o-svoje-palivove-clanky/>
- [105] GROHMANN, Jan. FC Deco Deck – futuristický tahač z Japonska. In: *Www.hybrid.cz* [online]. [cit. 2015-05-12]. Dostupné z: <http://www.hybrid.cz/fc-deco-deco-futuristicky-tahac-z-japonska>



- [106] HORČÍK, Jan. Čína má první tramvaj na vodík, pochází z Plzně.
In: *Www.hybrid.cz* [online]. [cit. 2015-05-12]. Dostupné z: <http://www.hybrid.cz/cina-ma-prvni-tramvaj-na-vodik-pochazi-z-plzne>
- [107] KUNZ, Daniel. Světoví státníci se v Davosu vozili vodíkovými autobusy.
In: *Www.hybrid.cz* [online]. [cit. 2015-05-12]. Dostupné z: <http://www.hybrid.cz/svetovi-statnici-se-v-davosu-vozili-vodikovymi-autobusy>
- [108] echnology File - Fuel Cell Vehicle. In: *Toyota-global* [online]. [cit. 2015-05-20]. Dostupné z: http://www.toyota-global.com/innovation/environmental_technology/technology_file/fuel_cell_hybrid.html#h304
- [109] DVOŘÁK, František. Toyota veze do Evropy auto na vodík, stát má 2,2 milionu korun.
In: *Auto.idnes.cz* [online]. [cit. 2015-05-20]. Dostupné z: http://auto.idnes.cz/toyota-mirai-c9x-/ak_aktual.aspx?c=A141118_230048_ak_aktual_fdv
- [110] Toyota Mirai Hydrogen Fuel Cell Car. In: *Images.thecarconnection.com* [online]. [cit. 2015-05-20]. Dostupné z: http://images.thecarconnection.com/lrg/2016-toyota-mirai-hydrogen-fuel-cell-car-newport-beach-ca-nov-2014_100490081_1.jpg
- [111] High-Pressure Direct-Injection Hydrogen Engine Achieves Efficiency of 42%; On Par with Turbodiesels. In: *Www.greencarcongress.com* [online]. [cit. 2015-05-20]. Dostupné z: <http://www.greencarcongress.com/2009/03/high-pressure-d.html>
- [112] Technical characteristics: BMW - 7er (E65) - 760 i (444 Hp). In: *Www.auto-data.net* [online]. [cit. 2015-05-17]. Dostupné z: http://www.auto-data.net/en/?f=showCar&car_id=9725
- [113] BMW Announces Market Introduction of the BMW Hydrogen 7.
In: *Www.greencarcongress.com* [online]. [cit. 2015-05-24]. Dostupné z: http://www.greencarcongress.com/2006/09/bmw_announces_m.html
- [114] BMW Hydrogen 7. In: *Wikipedia* [online]. [cit. 2015-05-21]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/BMW_Hydrogen_7
- [115] BMW Hydrogen 7. In: *Wallpapers111.com* [online]. [cit. 2015-05-17]. Dostupné z: <http://wallpapers111.com/wp-content/uploads/2015/02/BMW-Hydrogen-7-Images-1.jpg>
- [116] We drive Mazda's Norwegian hydrogen-powered RX-8.
In: *Www.roadandtrack.com* [online]. [cit. 2015-05-16]. Dostupné z: <http://www.roadandtrack.com/new-cars/car-technology/news/a16605/we-drive-mazdas-norwegian-hydrogen-powered-rx-8/>
- [117] Mazda RX-8 Hydrogen RE. In: *Wikipedia* [online]. [cit. 2015-05-17]. Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/Mazda_RX-8_Hydrogen_RE
- [118] Mazda RX-8 RE. In: *Www.hydrogencarsnow.com* [online]. [cit. 2015-05-17]. Dostupné z: <http://www.hydrogencarsnow.com/mazda-rx8-renesis-re-hydrogen.htm>



- [119] EGR. In: *Wikipedia* [online]. [cit. 2015-05-17]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/EGR>
- [120] Uncertain Future Reports Suggest Mazda Will Launch New Rotary Engine By 2017. In: *image.motortrend.com* [online]. [cit. 2015-05-17]. Dostupné z: <http://image.motortrend.com/f/wot/uncertain-future-reports-suggest-mazda-will-launch-new-rotary-engine-by-2017-105151/60517713/mazda-premacy-hydrogen-re-hybrid-and-rx-8-hydrogen-re.jpg>
- [121] ASTON MARTIN TO RACE WORLD-FIRST HYBRID HYDROGEN RAPIDE S. In: *www.astonmartin.com* [online]. [cit. 2015-05-19]. Dostupné z: <https://www.astonmartin.com/en/live/news/2013/04/12/aston-martin-to-race-world-first-hybrid-hydrogen-rapide-s>
- [122] VACULÍK, Martin. HHO aneb vodík v autě: Zázrak, nebo dokonalé placebo? In: *svetmotoru.auto.cz* [online]. [cit. 2015-05-19]. Dostupné z: <http://svetmotoru.auto.cz/clanek/technika/3732/hho-aneb-vodik-v-aute-zazrak-nebo-dokonale-placebo.html>
- [123] WOOD, Brad. Driven: Ronn Motor Company Scorpion, the world's first 'green' supercar. In: *www.autoblog.com* [online]. [cit. 2015-05-18]. Dostupné z: <http://www.autoblog.com/2009/03/16/driven-ronn-motor-company-scorpion-the-worlds-first-green-s/>
- [124] Ronn Motors Scorpion [obrázek upraven]. In: *www.supercarfrance.com* [online]. [cit. 2015-05-20]. Dostupné z: http://www.supercarfrance.com/topmarquesmonaco09/Part-2/25-Ronn_Motors_Scorpion.JPG



SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

A	[J]	práce cyklu spalovacího motoru
A	[kg·C ⁻¹]	elektrochemický ekvivalent látky
ADR		Evropská dohoda o mezinárodní silniční přepravě nebezpečných věcí
AFR	[%]	procentuální podíl paliva ve stechiometrické směsi se vzduchem
A _{id}	[J]	práce ideálního cyklu
A _{sk}	[J]	skutečná práce cyklu
CNG		stlačený zemní plyn
c _v	[J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]	měrná tepelná kapacita pracovní látky za stálého objemu
D	[cm ² ·s ⁻¹]	difuzní koeficient par ve vzduchu
e	[C]	elementární náboj
EGR		system recirkulace spalin
F	[C·mol ⁻¹]	Faradayova konstanta
HC		uhlovodíky
HHO		Brownův plyn
H _s	[J·kg ⁻¹]	spalné teplo na kilogram paliva
H _{sVg}	[J·m ⁻³]	spalné teplo na metr krychlový plynné fáze paliva
H _{sVI}	[J·m ⁻³]	spalné teplo na metr krychlový kapalně fáze paliva
H _u	[J·kg ⁻¹]	výhřevnost na kilogram paliva
H _{UVg}	[J·m ⁻³]	výhřevnost na metr krychlový plynné fáze paliva
H _{UVI}	[J·m ⁻³]	výhřevnost na metr krychlový kapalně fáze paliva
I	[A]	elektrický proud procházející roztokem
LFL	[%]	horní limit koncentrace paliva v hořlavé směsi se vzduchem
LH		kapalný vodík
LPG		zkapalněný ropný plyn
m	[kg]	hmotnost vyloučené látky při elektrolýze
m _c	[g·kg ⁻¹]	hmotnost uhlíku v kilogramu paliva
MIE	[J]	minimální iniciační energie
M _m	[kg]	molární hmotnost látky
n	[min ⁻¹]	otáčky spalovacího motoru
N _A	[mol ⁻¹]	Avogadrova konstanta
NO _x		oxidy dusíku
OPEC		organizace zemí vyvážejících ropu



p	[Pa]	tlak uvnitř spalovací komory
PCV		přetlaková ventilace klikové skříně
PČ		pevné částice
P_e	[W]	efektivní výkon spalovacího motoru
PEC		fotoelektrochemické články
P_i	[W]	střední indikovaný výkon čtyřdobého spalovacího motoru
Q	[C]	elektrický náboj prošlý roztokem
Q_C	[J]	teplo odevzdané chladiči během jednoho cyklu
q_{CO_2}	[g·kWh ⁻¹]	hmotnost emisí oxidu uhličitého na kilowatthodinu tepla
Q_f	[J]	teplo spotřebovaná na práci teoretického cyklu
Q_H	[J]	teplo přijaté od ohřivače během jednoho cyklu
Q_i	[J]	teplo spotřebované na indikovanou práci cyklu
Q_p	[J]	teplo skutečně přivedené do oběhu spalovacího motoru
Q_{sp}	[J]	teplo uvolněné spálením paliva
RON	[-]	oktanové číslo paliva zjištěné výzkumnou metodou
SCR		selektivní katalytická redukce
s_L	[cm·s ⁻¹]	rychlost šíření laminárního plamene
T	[K]	termodynamická teplota
t	[s]	doba průběhu elektrolýzy
t_{ad}	[° C]	teplota plamene adiabatického hoření paliva ve vzduchu
t_{ig}	[° C]	teplota samovolného vznícení
t_t	[° C]	teplota tání (tuhnutí)
UFL	[%]	spodní limit koncentrace paliva v hořlavé směsi se vzduchem
V	[m ³]	objem pracovní látky ve spalovací komoře
V_K	[m ³]	kompresní objem motoru
V_Z	[m ³]	zdvihový objem motoru
x	[%]	procentuální podíl paliva, které se při spalování přemění na CO
y	[%]	procentuální podíl paliva, které se při spalování přemění na CO ₂
z	[%]	počet elektronů nutných k vyloučení jedné molekuly látky
Δt	[s]	čas jedné otáčky spalovacího motoru
ε	[-]	kompresní poměr motoru
η	[%]	celková účinnost spalovacího motoru
η_{ch}	[%]	chemická účinnost spalovacího motoru



η_i	[%]	indikovaná účinnost spalovacího motoru
η_m	[%]	mechanická účinnost spalovacího motoru
η_p	[%]	stupeň plnosti diagramu
η_t	[%]	mechanická účinnost spalovacího motoru
κ	[-]	Poissonova konstanta pro pracovní látku motoru
ρ_g	[kg·m ⁻³]	hustota plynné fáze za normálních fyzikálních podmínek