



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ÚSTAV PROCESNÍHO A EKOLOGICKÉHO
INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
INSTITUTE OF PROCESS AND ENVIRONMENTAL
ENGINEERING

NÁVRH ENERGETICKÝCH SYSTÉMŮ VYUŽÍVAJÍCÍCH VODÍK JAKO PALIVO

DESIGN OF ENERGY SYSTEMS USING HYDROGEN AS FUEL

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. ADAM SLOVÁČEK

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. LUCIE HOUDKOVÁ, Ph.D.

BRNO 2013

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav procesního a ekologického inženýrství

Akademický rok: 2012/13

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

student(ka): Bc. Adam Slováček

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

obor: **Procesní inženýrství (3909T003)**

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 diplomové práce:

Návrh energetických systémů využívajících vodík jako palivo

v anglickém jazyce:

Design of Energy Systems Using Hydrogen as Fuel

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Diplomová práce bude zaměřena na oblast výroby vodíku z fosilních a obnovitelných zdrojů se zaměřením na porovnání energetické náročnosti a možnosti využití vodíku v různých energetických systémech.

Cíle diplomové práce:

Student se podrobně seznámí s fyzikálně chemickými vlastnostmi vodíku a s bezpečnostními riziky jeho využívání. Student podrobně popíše používané způsoby výroby vodíku z fosilních i obnovitelných zdrojů. Student provede srovnání energetické náročnosti jednotlivých výrob. Student na základě nabytých znalostí navrhne systémy, kde je možné vodík využívat.

Seznam odborné literatury:

Gupta R. M, Hydrogen fuel: production, transport, and storage (2009), CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 609 s, ISBN 978-1-4200-4575-8.

Zumdahl, S. Chemistry. Boston, MA :Houghton Mifflin Co.,2006. 7th ed. ISBN 0-618-52844-X.

Straka F., Bioplyn, GAS, Říčany, 2003. 517 s. ISBN 80-7328-029-9.

Vedoucí diplomové práce: Ing. Lucie Houdková, Ph.D.

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2012/13.

V Brně, dne 7.5.2013



prof. Ing. Petr Stehlík, CSc.
Ředitel ústavu

prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.
Děkan

Abstrakt

Smyslem této práce je shromáždit poznatky v oblasti současného stavu energetické využitelnosti vodíku a budoucích energetických systémů. V přehledu jsou uvedeny možné postupy výroby vodíku, ve kterých dominuje parní reformování zemního plynu. V hlavní části bude parní reforming podroben zjednodušené analýze energetické náročnosti spolu s elektrolýzou vody. Aktuální výsledky budou srovnány s energetickou využitelností vodíku a výsledky budou diskutovány. Další část je věnována energetickému využití vodíku založená na znalosti fyzikálně-chemických vlastností vodíku vstažené k bezpečnosti. Využitelnost bude rozčleněna na generování tepelné energie prostřednictvím hořáků, elektrické energie prostřednictvím palivových článků, mechanické energie prostřednictvím spalovacích motorů a v poslední řadě chemického transportu energie. Na závěr bude vytvoření perspektivních energetických systémů využívající vodík jako palivo, které lze uplatnit ve velkém měřítku.

Abstract

Purpose of this thesis is wisdom accumulation from current area of energetic use of hydrogen and future systems. In overview is presented possible processes where dominate steam methane reforming. In main part of thesis, steam methane reforming will be analyzed and electrolysis also. Actual results will be discussed. Next part is about energetic use of hydrogen based on thermochemical properties and safety. Used of hydrogen will be divided to areas thermal generation as burner's section, electric generation as fuel cell's section, mechanical energy as combustion engine's section and finally chemical transportation of energy. At the end will be made a promising energy systems using hydrogen as fuel which can be applied in a large scale.

Klíčová slova

výroba vodíku, energetické využití vodíku, parní reformování metanu, elektrolýza vody

Keywords

production of hydrogen, energy use of hydrogen, steam reforming of methane, electrolysis of water

Bibliografická citace mé práce

SLOVÁČEK, A. *Návrh energetických systémů využívajících vodík jako palivo*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 63 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Lucie Houdková, Ph.D..

Prohlášení autora o původnosti práce

Já, Adam Slováček prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité prameny a literaturu.

V Brně dne 25. 5. 2013

.....
podpis

Poděkování

Především bych chtěl poděkovat rodině za podporu.

Dále bych poděkoval prof. Ing. Petru Stehlíkovi, CSc. a doc. Ing. Ladislavu Bébarovi, CSc. za umožnění zpracovat toto téma a Ing. Lucii Houdkové, Ph.D. za věcné připomínky k samotné práci.

OBSAH

Seznam symbolů	10
Seznam zkratk	11
Seznam tabulek	12
Seznam diagramů	13
1. Úvod	14
2. Průmyslové procesy pro výrobu vodíku	15
2.1. Současná světová výroba vodíku.....	15
2.2. Přehled hlavních průmyslových procesů pro výrobu vodíku	16
2.2.1. Výroba vodíku z uhlovodíkových surovin	16
2.2.2. Výroba vodíku elektrolýzou elektrolytů	21
2.2.3. Jiné postupy výroby vodíku	22
2.3. Termodynamická analýza a energetická náročnost hlavních postupů výroby vodíku	24
2.3.1. Spalování vodíku.....	25
2.3.2. Termodynamická analýza hlavních reakcí a energetická náročnost výroby vodíku procesem parního reformování uhlovodíků (SMR).....	28
2.3.3. Termodynamická analýza a energetická náročnost výroby vodíku elektrolytickými procesy	36
2.3.4. Srovnání energetické náročnosti výroby vodíku různými postupy.....	37
3. Průmyslové procesy pro energetické využívání vodíku.....	39
3.1. Oblasti průmyslových aplikací vodíku.....	39
3.2. Vlastnosti vodíku a požadavky na konstrukci zařízení používajících vodík	40
3.2.1. Fyzikálně-chemické vlastnosti vodíku	40
3.2.2. Bezpečnostní rizika při práci s vodíkem	41
3.3. Podmínky pro uplatnění vodíku v energetice	43
3.3.1. Formulace podmínek, za kterých je možné považovat vodík za vhodný produkt pro následné energetické využití	44
3.3.2. Zásady pro konstrukci hořáků spalujících vodík nebo plyny bohaté na vodík	44
3.4. Jiné oblasti energetické využitelnosti vodíku	48
3.4.1. Využitelnost vodíku v palivových člancích	48
3.4.2. Využitelnost vodíku jako paliva pro automobily	51
3.4.3. Chemický transport energie systémem ADAM-EVA	53
3.5. Návrh energetických systémů	55
3.5.1. Systém pro regulaci neregulovatelných zdrojů	57
3.5.2. Jaderná energie využívající vodík jako paliva	58
4. Závěry	60
Seznam literatury	62
Přílohy.....	63

Seznam symbolů

Symbol	Význam	Jednotka
AIR	Potřebné množství VV na jednotku paliva	$[m_N^3 \cdot m_N^{-3}]$
α	Přebytek spalovacího vzduchu	[-]
c_p	Měrná tepelná kapacita (při konstantním tlaku)	$[J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}]$
c_v	Měrná tepelná kapacita (při konstantním objemu)	$[J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}]$
ΔG^0	Standardní Gibbsova volné entalpie	$[J \cdot mol^{-1}]$
ΔS^0	Změna standardní entropie	$[J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}]$
e	Elementární náboj	[C]
eV	Elektron volt	[J]
F	Faradayova konstanta	$[C \cdot mol^{-1}]$
ϕ	Stechiometrický koeficient	[-]
ΔH^0	Změna standardní entalpie	$[J \cdot mol^{-1}]$
ΔH_r^0	Standardní reakční entalpie	$[J \cdot mol^{-1}]$
$\Delta H_{sluč}^0$	Standardní slučovací entalpie	$[J \cdot mol^{-1}]$
$\Delta H_{výp}^0$	Výparné teplo	$[J \cdot mol^{-1}]$
HHV	Spalné teplo	$[J \cdot kg^{-1}]$
i	Měrná entalpie směsi	$[J \cdot m_N^{-3}]$
I	Entalpický tok směsi na jednotku paliva	$[J \cdot m_N^{-3}]$
κ	Poissonova konstanta	[-]
K_v	Iontový součin vody	[-]
LHV	Výhřevnost	$[J \cdot kg^{-1}]$
MW	Molekulová hmotnost	$[g \cdot mol^{-1}]$
n	Molární tok	$[mol \cdot hod^{-1}]$
N_a	Avogardova konstanta	$[mol^{-1}]$
η_{el}	Elektrická účinnost	[%]
p	Tlak	[Pa]
p^0	Parciální tlak	[Pa]
pH	potenciál vodíkových iontů	[-]
P_k	Příkon kompresoru	[kWh]
Q	Teplo	[J]
Q_r	Reakční teplo	[J]
Q_z	Teplo ztrátové	[J]
R	Universální plynová konstanta	$[J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}]$
T	Teplota	[°C], [K]
U	Napětí elektrické	[V]
V	Objem	$[m^3]$
\dot{V}	Měrný objem	$[m_N^3 \cdot hod^{-1}]$
VS	Množství VS na jednotku paliva	$[m_N^3 \cdot m_N^{-3}]$
x	Molární/objemový zlomek	$[mol \cdot mol^{-1}]$
z	Potřebný počet elektronů	[-]

Seznam zkratk

Zkratka	Význam
g	Plynný stav
l	Kapalný stav
AFC	Alkalický palivový článek
AIR	Vlhký spalovací vzduch
Ar	Argon
ATR	Autotermní reformování
C	Uhlík
C ₆ H ₁₂ O ₆	Monosacharid
CO	Oxid uhelnatý
CO ₂	Oxid uhličitý
DMFC	Metanolvý palivový článek
H	Vodík
H ₂ O	Voda
H ₂ S	Sulfan (sirovodík)
H ₂ SO ₄	Kyselina sírová
H ₃ O ⁺	Hydroxoniový kationt
HI	Kyselina jodovodíková
CH ₃ COOH	Acetát
CH ₃ CH ₂ COOH	Kyselina propionová
CH ₄	Metan
I	Jód
KB	Konverzní blok
MCFC	Palivový článek s tavenými uhličitany
Mo	Molibden
N	Dusík
NaCl	Chlorid sodný (kuchyňská sůl)
NaOH	Hydroxid sodný
Ni	Nikl
NO _x	Oxidy dusíku
NSCR	Nekatalytická selektivní redukce
NTP	Normální teplota a tlak
PAFC	Palivový článek s kyselinou fosforečnou
PEMFC	Polymerový palivový článek
PO _x	Parciální oxidace
ppm	Miliontina (10 ⁻⁶)
PSA	Tlaková adsorpce
Pt	Platina
RP	Reakční pec
RV	Relativní vlhkost

SCR	Katalytická selektivní redukce
SIP	Rozklad páry železem
SMR	Parní reformování metanu
SOFC	Palivový článek s pevnými oxidy
SO _x	Oxidy síry
SS	Suché spaliny
SV	Suchý vzduch
TiO ₂	Oxid titaničitý
VCE	Vytvoření výbušné atmosféry
V ₂ O ₅	Oxid vanadu
VS	Vlhké spaliny
VV	Vlhký vzduch
ZnO	Oxid zinečnatý
ZnS	Sulfid zinečnatý
ZP	Zemní plyn
ZrO ₂	Oxid zirkoničitý
N (index jednotky)	Normální podmínky 0 °C, 1 atm
in	Vstup
out	Výstup
rev	Reversibilní
tn	Termonukleární
Zkratka	Význam

Seznam tabulek

- Tab. 1 – Průtočné množství vstupní směsi
- Tab. 2 – Průtočné množství směsi po reakci (2)
- Tab. 3 – Výstupní směs po reakci (5)
- Tab. 4 – Složení odplynů
- Tab. 5 – Vyčištěný produkční plyn
- Tab. 6 – Různé typy palivových článků
- Tab. 7 – Výsledky laboratorního systému ADAM
- Tab. 1.2 – Standardní slučovací entalpie některých látek
- Tab. 2.2 – Konstanty pro výpočet Antoineovy rovnice pro H₂O
- Tab. 3.2 – Konstanty pro výpočet tepelné kapacity
- Tab. 1.3 – Složení suchého vzduchu
- Tab. 2.3 – Složení vlhkého vzduchu
- Tab. 3.3 – Složení vlhkých spalin při spalování vodíku
- Tab. 1.4 – Zadání pro termochemickou analýzu procesu SMR
- Tab. 2.4 - Výsledky výpočtu tvorby spalin (odplyn+vzduch) a měrné entalpie vlhkých spalin při teplotě 1000 °C
- Tab. 3.4 – Výsledky výpočtu tvorby spalin (ZP+vzduch) a měrné entalpie spalin při teplotě 1000 °C

Seznam diagramů

- Diagram 1 – Podíl na světové produkci vodíku v roce 2004
- Diagram 2 – Technologické procesy výroby vodíku z uhlovodíkových surovin
- Diagram 3 – Technologické schéma SMR
- Diagram 4 – Bilanční schéma SMR
- Diagram 5 – Entalpie vstupní směsi v závislosti na teplotě
- Diagram 6 – reakční entalpie reakce (2) v závislosti na teplotě
- Diagram 7 – Entalpie výstupní směsi po reakci (2) v závislosti na teplotě
- Diagram 8 – Reakční entalpie reakce (5) v závislosti na teplotě
- Diagram 9 – Teoretická energetická náročnost výroby vodíku
- Diagram 10 – Analyzovaná energetická náročnost výroby vodíku
- Diagram 11 – Aplikovatelné oblasti vodíku
- Diagram 12 – Postup analýzy rizik
- Diagram 13 – Základní rozdělení tvorby směsi
- Diagram 14 – Závislost tvorby NO_x na přebytku a teplotě spalovacího vzduchu
- Diagram 15 – Schéma palivového článku PEMFC
- Diagram 16 – Přehled účinnostních charakteristik PEMFC
- Diagram 17 – Technologické schéma systému ADAM-EVA
- Diagram 18 – Energetický systém pro regulaci a využití vodíku
- Diagram 19 – Energetický systém pro Ni-H₂ fúzi
- Diagram 20 – Systém pro využití vodíku pro katalytickou transformaci

1. Úvod

Vodík je možné vyrobit mnoha způsoby z vody, uhlovodíků a jiných na vodík bohatých látek. Aby vodík mohl být v dlouhodobém horizontu plnohodnotnou alternativou k fosilním palivům, není možné jej z těchto paliv vyrábět a je potřeba najít jiné cesty. Nadějí pro energetický rozvoj vodíku lze spatřit v nových jaderných reaktorech, které umožňují vysokoteplotní chemické cykly a vysokoteplotní elektrolýzu vody. Oba způsoby se jeví jako perspektivní pro hromadnou produkci vodíku.

Je třeba zdůraznit, že vodík není klasické palivo a musí se vyrábět, čili je označován jako nosič chemické energie. Slučováním vodíku a kyslíku vzniká vodní pára, ale vodíkové technologie jsou maximálně tak ekologicky čisté jak čisté jsou primární zdroje energie a suroviny, používané při výrobě vodíku. Z těchto aspektů plyne možné využití vodíkových technologií. Samotný vodík je považován za ekologické palivo a vodní pára je například u palivového článku jedinou emisí, která je při energetickém využití produkována, pokud teda pomineme znečištění způsobené těžbou a výrobou palivových článků.

Na straně využití vodíku jako paliva jsou konvenční způsoby vždy ztrátové a vedou k nízké účinnosti využití. Nicméně s ohledem na nejnovější vývoj technologií se objevují dva procesy, které využívají vodík k vývinu nadměrné energie a je velice pravděpodobné, že v budoucnu budou tvořit nezbytný podíl ve světové produkci energií.

Velmi nízká hmotnost, teplota varu, malá velikost molekuly a široká mez výbušnosti vodíku jsou vlastnosti velmi odlišné od zaužívaných fosilních paliv. Nevýhoda těchto parametrů se projeví v obtížné skladovatelnosti a distribuce tohoto paliva, kde pro stlačení nebo zkapalnění je vždy potřeba vynaložit určitou energii. Přes vyšší výhřevnost vodíku jsou skladovací systémy v porovnání s fosilními palivy rozměrnější, hmotnější a náchylnější na poškození. S tímto předpokladem může být problematické vodík dlouhodobě skladovat ve velkém množství.

2. Průmyslové procesy pro výrobu vodíku

V současnosti je energetický rozvoj závislý především na ropě. Ropa je fosilní palivo, které svého těžebního maxima může dosáhnout kolem roku 2020. Skutečný rok, ale nikdo nemůže vědět, jelikož se stále objevují nová ložiska a nemusí se vycházet z aktuálního modelu. Jednou tato situace však nastane a bude to nevyhnutelné, tudíž je do budoucna zájmem snižovat spotřebu ropy pro energetické využití jiným alternativním zdrojem.

Výrobu vodíku lze rozlišovat podle zdroje vstupní suroviny nebo energetických zdrojů, které jsou potřebné k získání vodíku. Příkladem může být výroba vodíku z vody, buďto elektrolýzou, ke které je potřeba elektrického proudu nebo termickým rozkladem, ke kterému je potřeba vysokých teplot.

2.1. Současná světová výroba vodíku

Vodík je vyráběn zejména následujícími postupy:

- Elektrolýzou vody nebo alkalických roztoků
- Parním štěpením zemního plynu (SMR) nebo vyšších uhlovodíků
- Katalytickým reformováním benzinů
- Zplyňováním uhlí
- Rozkladem vody (v současnosti ve spojení s jadernými vysokoteplotními reaktory)

Vodík však může být vyráběn mnoha způsoby z širokého spektra vstupních zdrojů. Roční světová produkce vodíku je přibližně 55 milionů tun. V globálním měřítku dominuje v současné době výroba z fosilních paliv, kde poptávka po vodíku roste každým rokem.

Celková produkce je zastoupena 78 % z uhlovodíků (48 % zemní plyn a 30 % v rafineriích), 4 % elektrolýzou a dále dominuje výroba z uhlí 18 % (Diagram 1). Vyrobený vodík v rafineriích není určen k exportu a v technologickém procesu je spotřebováván.

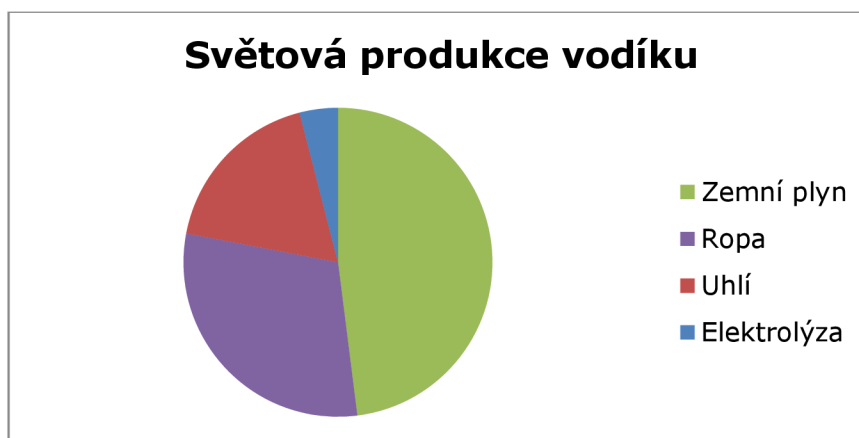


Diagram 1 – Podíl na světové produkci vodíku v roce 2004 [1(str. 35)]

Využívání vyrobeného vodíku z fosilních paliv může pomoci lokálně snížit produkci některých zdraví poškozujících látek, globálně by však vedlo pouze k méně hospodárnému využívání primární energie a s tím souvisejícímu nárůstu produkce oxidu uhličitého a dalších škodlivých látek (NO_x , SO_x). Další možností je výroba vodíku z obnovitelných zdrojů. S jejich využitím se vodík získává z vody, zplyňováním biomasy nebo výrobou s využitím speciálních bakterií.

Hlavní cíl rozvoje vodíkového hospodářství je nalezení alternativy k využívání fosilních paliv, především v dopravním sektoru, kde dominují spalovací motory. Případná masivní výroba vodíku pro tyto účely z fosilních paliv by proto byla z výše uvedených důvodů jen těžko obhajitelná. Je potřeba se zaměřit pouze na ty způsoby výroby vodíku, které neprodukují emise škodlivých látek a nejsou závislé na dodávkách fosilních paliv.

2.2. Přehled hlavních průmyslových procesů pro výrobu vodíku

Mezi hlavními průmyslovými procesy produkce vodíku dominuje výroba z fosilních paliv štěpením lehkých a těžkých uhlovodíků. Pro štěpení lehkých uhlovodíků je využíván proces SMR, který se jeví jako nejlevnější. Pro štěpení těžkých uhlovodíků v rafineriích se využívá parciální oxidace, kde vyprodukovaný vodík je odpadní složkou, která se spaluje přímo v procesu nebo se užívá pro hydrataci uhlovodíků. Dalším zdrojem pro výrobu vodíku je koksárenský plyn, který je produktem vysokoteplotní karbonizace černého uhlí a může obsahovat velké množství vodíku.

Jako další procesy pro výrobu vodíku patří výroba vodíku z obnovitelných zdrojů, mezi kterými dominuje elektrolýza vody a biologická výroba z biomasy. Výroba vodíku z biomasy se jeví jako perspektivní, ale ve větším měřítku jde spíše o nízkokapacitní zdroj. Elektrolýza vody je energeticky náročná, ale ke vzrůstající ceně pohonných hmot stále zajímavější a v kombinaci se sluneční energií se jeví jako skvělý způsob ukládání energie.

2.2.1. Výroba vodíku z uhlovodíkových surovin

S ohledem na technologii lze výrobu vodíku z uhlovodíkových surovin (ZP, ropa, biomasa) výstižně rozlišovat mezi oxidační a neoxidační procesy.

Oxidační procesy pro rozklad uhlovodíkové vazby využívají oxidační činidla zejména O_2 , H_2O a CO_2 . Mezi tyto technologie patří především parní reformování metanu (SMR), parciální oxidace (POx), autotermní reformování (ATR), rozklad vodní páry železem (SIP). Pro parní reformování bez katalyzátoru jsou potřebné teploty okolo $1000\text{ }^\circ\text{C}$. S použitím vhodných katalyzátorů se aktivační energii daří snížit a s tím i tepelné nároky do příznivějšího rozmezí $750\text{--}950\text{ }^\circ\text{C}$. Fotokatalytická konverze spočívá v myšlence vyzařování určitého spektra, které jsou uhlovodíky schopné absorbovat.

Neoxidační procesy pro rozklad uhlovodíkové vazby nevyužívají oxidační činidla a jedná se o přímý rozklad uhlovodíků. Tyto procesy se stále vyvíjejí, protože pro termický rozklad metanu je potřeba vysoké teploty 1230-2730 °C, které je možné lokálně udržet horkou plazmou. Další vlastností plazmy je využít studené plazmy, která vytváří silný elektrický výboj v heliové atmosféře. První experimenty vykazovali 29 % účinnost procesu se spotřebou 4,1 kWh pro výrobu 1 m³ vodíku (331 kJ/mol_(H₂)). Při užití katalyzátoru při teplotě 600 °C s vysokofrekvenční plazmou (9 MHz) se radikálně snížila spotřeba elektrické energie 0,2 eV pro výrobu 1 mol, což by mělo být (3,2 · 10⁻²⁰ J/mol_(H₂)) [1(str. 89)]. Další je černý proces, který je energeticky náročný a primárně slouží k získávání černého uhlíku, který se využívá jako barvivo. Výhodnější zastoupení má pyrolýza nebo katalytický rozklad. Celkový přehled je rozepsán do (Diagram 2).

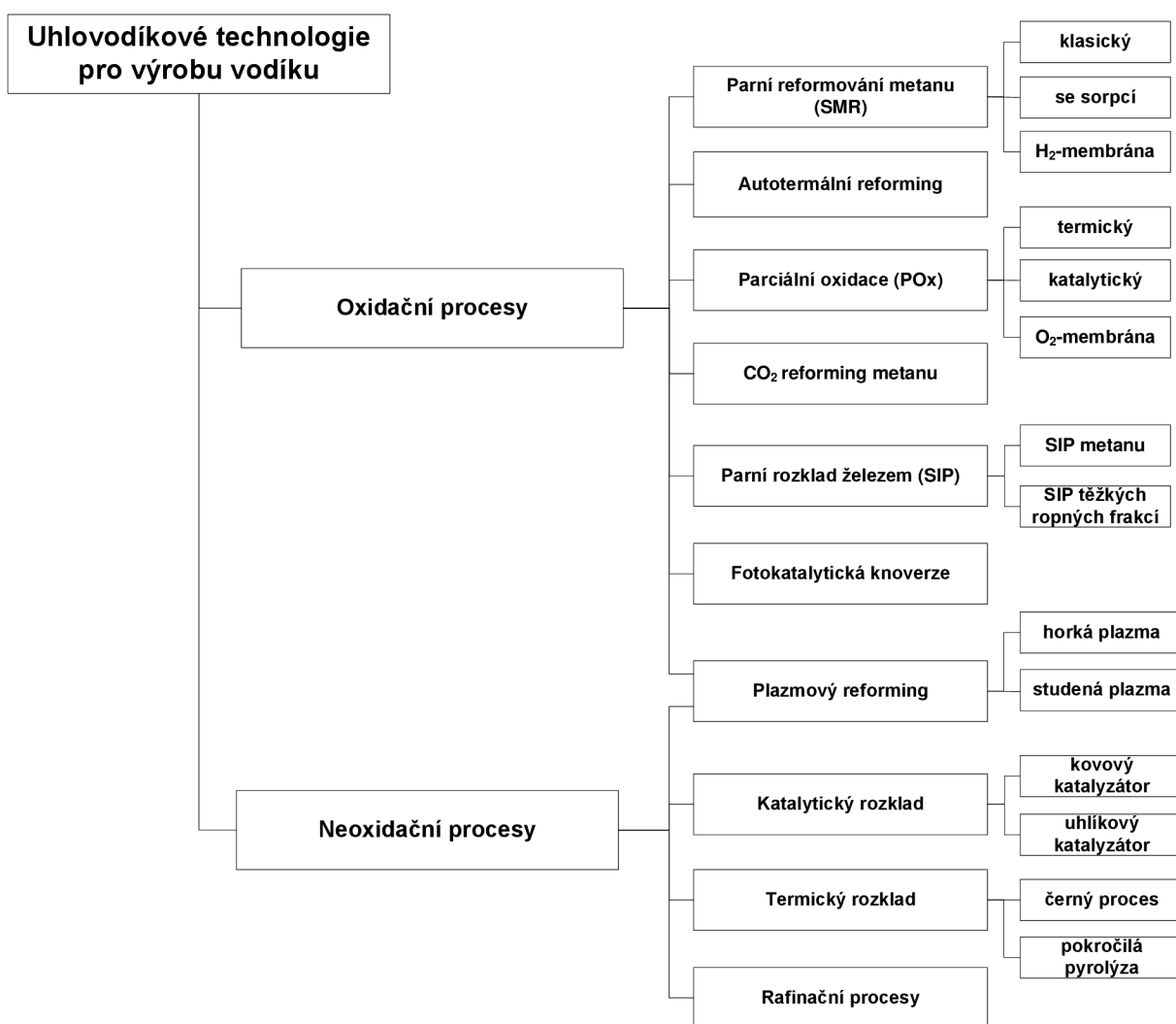


Diagram 2 – Technologické procesy výroby vodíku z uhlovodíkových surovin [1(str. 37)]

2.2.1.1. Parní reformování uhlovodíků

Proces parního reformování zemního plynu (SMR) nebo jiných uhlovodíkových surovin je využíván k získání vodíku nebo syntézního plynu, kde stručné schéma technologie je uvedeno (Diagram 3).

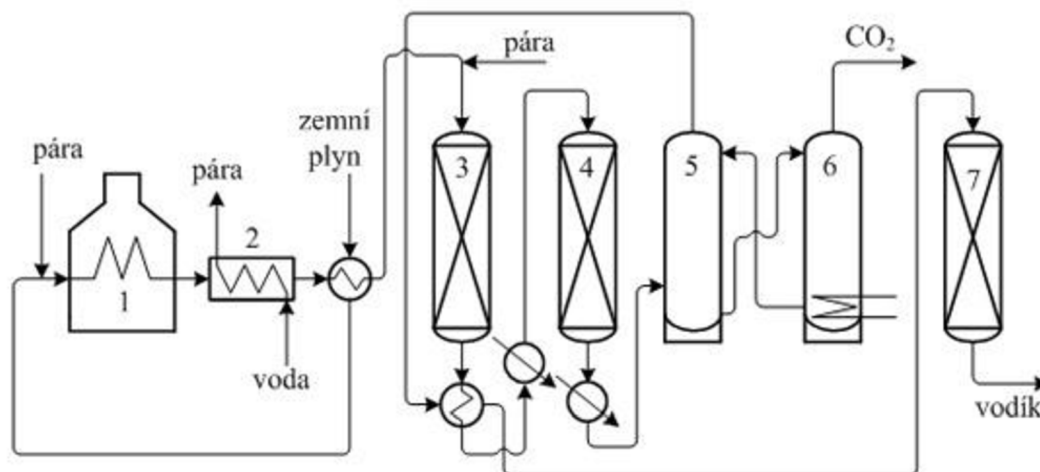


Diagram 3 - Technologické schéma SMR [2]

(1 – reformní pec, 2 - kotelná jednotka na výrobu páry, 3 - vysokoteplotní konvertor CO, 4 - nízkoteplotní konvertor CO, 5 - absorber CO₂, 6 - desorbér CO₂, 7 - metanizér)

Zemní plyn je bohatý na metan (CH₄), který může zaujímat 98,3 % obj.. Obsahuje stopové množství sirných látek (70 ppm obj.), které se odstraňují tzv. odsiřováním, aby nedocházelo k tzv. otravě katalyzátoru. Na odsiřovacím katalytickém loži dochází při teplotách 290-370 °C v kontaktu s proudem vodíkového plynu ke tvorbě sirovodíku (H₂S) a následně ke kontaktu s oxidem zinečnatým (ZnO) při teplotách 340-390 °C [1].



S ohledem na kvalitu zemního plynu se mohou ve větším množství (10 % obj.) vyskytovat víceuhlíkové plyny (etan, propan, butan). Jsou reaktivnější a je potřeba je tzv. pre-reformingem zredukovat na metan v adiabatickém reaktoru při teplotách 300-525 °C.

Připravená surovina s co největším obsahem metanu je směřována s přehřátou vodní parou (min. 2,6 MPa) [1]. Takto vytvořená směs o teplotě 450-650 °C je vedena do reformního reaktoru s katalyzátorem a při teplotách 850-900 °C (s ohledem na provozní vlastnosti a chemickou rovnováhu) dochází k reakci (3), která je součtem reakcí (2) a (5).



Hlavní reakce (2) je silně endotermní a spojena se změnou objemu (ze 2 mol vznikají 4). Tlak v reaktoru se udržuje v rozmezí (2,6-5 MPa). Stechiometrický poměr $H_2O:CH_4$ (1:1) je z důvodu potenciálního vzniku karbonizace oxidu uhličitého (4) na katalytickém loži zvýšen na 2,5 až 3 [1].



Směs po reakci (3) s přibližným obsahem nezreagovaného metanu 4 % opouští reformní pec (800-900 °C) a přechází do druhé fáze SMR, tzv. konverzního bloku. Zde je směs rapidně ochlazená na 350 °C (energie je využita pro ohřev vody) a dochází ke konverzi vodní páry s oxidem uhelnatým (5) [1]. Reakce je exotermická.



K dosažení maximálního stupně konverze je reakce uskutečněna ve dvou fázích. V prvním reaktoru se specifickým katalyzátorem při teplotách 340-360 °C a následně ve druhém reaktoru s jiným katalyzátorem při teplotách 200-300 °C. Touto dvoufázovou konverzí lze dosáhnout 92% účinnosti se zbytkovým obsahem CO 0,1 % obj.[1].

Ve finální fázi je separován CO_2 vícestupňovou absorpcí a odstraněna voda (kondenzací). Pokud je požadováno, tak se směs dočišťuje na maximální čistotu vodíku. Zbytkový obsah CO a CO_2 je metanizací zpětně převeden na metan. Odpadní plyn obsahuje spalitelné složky metan a vodík. Tento odplyn se spaluje v reformní peci.

Instalační kapacity pro výrobu vodíku se pohybují v rozmezí 1-100 t/hod H_2 .

Hlavní nevýhodou SMR je produkce vysokého množství oxidu uhličitého - na 1 kg vodíku se vyprodukuje cca 7 kg CO_2 .

2.2.1.2. Výroba vodíku fermentačními procesy z biologicky rozložitelných materiálů

Pro biologicky rozložitelné materiály se užívá termín rostlinná nebo živočišná biomasa. Živočišná biomasa vzniká transformací rostlinné biomasy pomocí bakterií v živých organismech. Rostlinná biomasa vzniká ze složek slunečního záření, vody a oxidu uhličitého. Proces přetváření sluneční energie, vody a oxidu uhličitého se nazývá fotosyntéza (6), která probíhá u rostlin. Produktem fotosyntézy jsou uhlovodíky a kyslík. Takto uloženou energii lze z energetického hlediska buďto spalovat nebo dále zpracovávat termickými nebo fermentačními procesy.



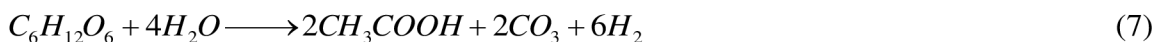
Biologická výroba vodíku je spojena s přirozeným dějem rozkladu biomasy mikroorganismy, které za pomoci enzymů rozkládají složitější chemické vazby uhlovodíků na jednodušší. Podle typu biomasy se hmotnostní obsah vodíku může pohybovat v rozmezí 6-6,5 % [2].

Suchá biomasa (s malým obsahem vlhkosti) je vhodná surovina pro konverzi pomocí klasických termochemických procesů. Biomasa s vysokým obsahem vody je pro termické zpracování ekonomicky nezajímavá.

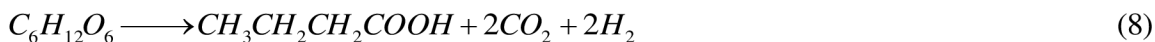
Pro tento případ vlhké biomasy jsou vyvinuty procesy fermentace. Obecně fermentaci (kvašením) rozumíme přeměnu látky, za účasti enzymů mikroorganismů (působících jako katalyzátory), při které probíhají v důsledku metabolické aktivity těchto mikroorganismů chemické přeměny organických látek (obvykle sacharidů) a vznikají látky energeticky chudší.

Tmavá fermentace v nepřítomnosti světla je přirozený děj, ke kterému dochází za anoxických nebo anaerobních podmínek. Organické látky jsou v tomto případě využívány jako primární zdroj energie. Vodík je produkován za relativně nízkých teplot 30-80 °C. Různé druhy bakterií využívají v nepřítomnosti kyslíku redukci protonů na vodík k uložení elektronů z oxidace organických látek. Pro plné využití chemické energie substrátu jsou potřeba dva kroky. V první fázi je z organického substrátu produkován vodík pomocí vodíkové fermentace. V druhé fázi je pak z efluentu obsahujícího acétát získáván bioplyn nebo pomocí fotofermentace vodík [2].

Teoretický výtěžek z 1 molu glukózy je popsán následující rovnicí (7), která ukazuje, že maximální množství vodíku jsou 4 moly a současně dojde k uvolnění energie za vzniku dvou molů acétátu [2].



V praxi však nelze docílit maximálního výtěžku s ohledem na další možnou reakci (8) a účinnost se pohybuje v rozmezí 60-80 %



Dalším krokem pro zvýšení výtěžnosti vodíku z biomasy je využití fotofermentace, která přetváří acétát na vodík za pomoci světelného záření (9).



Účinnost procesu fotofermentace je velmi nízká a je potřeba tento proces zlepšit. Vhodné je využít biologicky nerozložitelné zbytky biomasy ke spalování. Tím se dosáhne dalšího zvětšení množství získané energie.

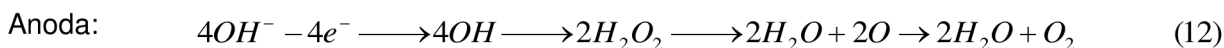
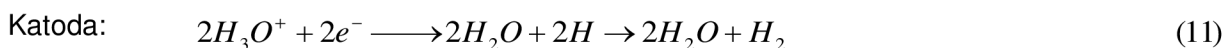
Celkový soubor anaerobních procesů lze členit na 4 fáze:

- Hydrolýza – rozklad celulózy, bílkovin, polysacharidů a tuků na monosacharidy, aminokyseliny, mastné kyseliny a vodu.
- Acidogeneze – rozklad produktů hydrolýzy na kyseliny, alkoholy, CO₂, H₂
- Acetogeneze – probíhá oxidace produktů acidogeneze na H₂, CO₂ a kyselinu octovou
- Metanogeneze – v této fázi vzniká metan rozkladem kyseliny octové a rovněž syntézou H₂ a CO₂

2.2.2. Výroba vodíku elektrolýzou elektrolytů

Elektrolýza je fyzikálně-chemický jev, způsobený průchodem stejnosměrného elektrického proudu kapalinou, při kterém dochází k chemickým změnám na elektrodách. Elektricky vodivá kapalina obsahuje směs kladných a záporných iontů, vzniklých v kapalině disociací (10). Průchodem elektrického proudu dochází k pohybu kladných iontů k záporné elektrodě (11) a záporných iontů ke kladné elektrodě (12). Na elektrodách pak může docházet k chemickým reakcím. Pro separaci jednotlivých složek plynů se používá iontová membrána, nazývaná diafragma. Účinnost elektrolýzy se pohybuje v rozmezí 58-87 % [1 (str. 165)]

Popis rozkladu vody elektrolýzou:



Ionty H^+ a OH^- jsou přitahovány na elektrody. Kladně nabitý iont vodíku okamžitě hydratuje a putuje k záporné elektrodě, kde získává elektron a utváří atom vodíku, který reaguje s dalším atomem vodíku a utváří molekulu vodíku (11). Záporně nabitý iont putuje ke kladné elektrodě, kde odevzdává elektron a reaguje za vzniku peroxidu vodíku, který je rozložen na vodu a atomu kyslíku, kde kyslík se sloučí s dalším kyslíkem a vytváří molekulu kyslíku (12).

Elektrolyt je roztok umožňující tok proudu pomocí iontů. Elektrolyty se dají rozdělit na silné a slabé podle koncentrace iontů. Mezi nejpoužívanější elektrolyty patří KOH a NaOH.

Vodivost vody - koncentrace iontů a vyjádření hodnoty pH:

Iontový součin vody při teplotě 25 °C a tlaku 1 atm je přibližně 10^{-14} (13).

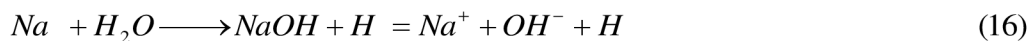
$$K_v = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \quad (13)$$

Ve vodě je při teplotě 25 °C koncentrace kladných a záporných iontů stejná a takový roztok je chápán jako neutrální (14).

$$[H^+] \rightarrow [H_3O^+] = 10^{-7} \longrightarrow c_{H_3O^+} = 1 \cdot 10^{-7} \left[\frac{\text{mol}}{\text{litr}} \right] \quad (14)$$

$$pH = -\log c_{H_3O^+} = 7$$

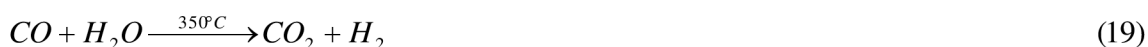
Pro představu je při teplotě 25 °C přibližně 54,78 mol_(H₂O)/litr, kde koncentrace iontů ve vodě je velice nízká (14). K dosažení vyšší koncentrace iontů a současně zvýšení efektivity elektrolýzy je snahou zvýšit vodivost vody. Ke zvýšení koncentrace iontů za NTP je potřeba do roztoku vody přidat elektrolyt, například NaCl, který je rozpustný ve vodě a při toku elektronů (15) reaguje s vodou (16).



2.2.3. Jiné postupy výroby vodíku

Výroba vodíku z uhlí [1(str. 108)]

Do procesu vstupuje uhlí, kyslík a vodní pára. Ve zplyňovací jednotce se vytváří syntézní plyn CO a H₂. Na krátkou dobu se při vysokých teplotách vytváří oxid uhelnatý (17) a následně je chlazen nástřikem vodní parou (18). Tento syntézní plyn je přiváděn do konverzního bloku, ve kterém probíhá tvorba CO₂ a H₂ (19).



Kritickým místem technologie je obsah popelovin v uhlí, který přesahuje 10%. Popeloviny se taví při teplotách nad 1090 °C. Touto teplotou je celý proces tvorby syntézního plynu limitován. Proces zplyňování probíhá při tlacích 0,1 – 10 MPa v závislosti na požadavcích konverzního bloku.

Výroba vodíku s využitím jaderné energie

S vývojem reaktorů třetí a čtvrté generace, ve kterých je počítána produkce elektrické energie v rozmezí 45-50 % se zvýšila teplota reaktoru a nároky na chlazení. Zvýšení teploty chladicího média na teplotu 950 °C umožňuje využití odpadního tepla jako primární zdroj energie pro různé druhy vysokoteplotních procesů [1].

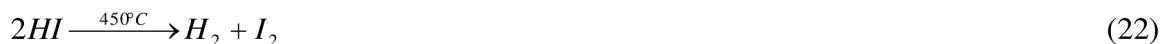
a.) Vysokoteplotní elektrolýza vody [1(str. 128)]

Cílem tohoto procesu je dosáhnout snížení spotřeby elektrické energie, která je závislá na změně Gibbsovi energie ΔG . Gibbsova energie je závislá na teplotě a s narůstající teplotou se hodnota snižuje. Snížení spotřeby elektrické energie se projeví ve zvýšení dodávky tepelné energie. Při teplotě 1000 °C v porovnání se 100 °C je spotřeba elektrické energie snížena přibližně o 25 %.

b.) S-I cyklus [1(str. 137)]

Vstupní surovinou je pouze voda, která se za pomoci termochemických reakcí rozkládá na vodík a kyslík.

Tento proces je kombinací dvou endotermických cyklů. V první fázi je voda přiváděna do kontaktu s jodem a oxidem siřičitým (20), kde vzniká kyselina sírová a jodovodíková. V prvním cyklu je z kyseliny sírové produkován kyslík a oxid siřičitý (21). V druhém cyklu je



z kyseliny jodovodíkové produkovan vodík a jod (22). Vodík a kyslík jsou produkty. Oxid siřičitý a jod se recykluje a zpětně využívá k reakci s vodou. Proces probíhá v agresivním prostředí a je potřeba použít odolné materiály.

Termický rozklad vody

Tento proces vyžaduje vysokých teplot a je podstatně problematické jej uskutečnit. Byl proveden výzkum, ve kterém se zkoumalo teplotní rozmezí 1500-9000 K. Bylo zjištěno, že pyrolýza vody má významný vliv při teplotách nad 3000 K, kde vznikají produkty OH, H₂, O₂, H, O. Při teplotě 4500K jsou všechny vazby rozloženy na elementární vodík a kyslík [4]. Možným řešením je použití koncentrovaného slunečního paprsku, který vytváří teplotu až 2000 °C. Dalším možným řešením je za pomoci horké plazmy.

Rozklad pomocí plazmy

Plazma je tok iontů způsobených například elektrickým výbojem a lze ji členit na teplou a studenou. Teplá plazma má vysoký tok proudu a přesahuje teploty 5000 °C vhodné pro termický rozklad. Studená plazma má minimální tok proudu. Na vhodném katalyzátoru dochází k ionizaci a za pomoci elektrického výboje k rozbití vazeb. Účinnost procesu se různí, avšak existují argumenty Ph. M. Kanareva, který se zabýval rozkladem vody a při určitém režimu plazmové elektrolýzy může docházet k fúzním reakcím a exotermické transmutaci prvků na elektrodách a vytváření dodatečné energie [5].

Rozklad pomocí světelného záření

Tento proces je způsoben světelným zářením, které dopadá na specifický katalyzátor, na kterém dochází k rozkladu uhlovodíku nebo vody za vzniku vodíku. Výhodou tohoto principu spočívají v novelizaci katalyzátoru. Při použití některých typů katalyzátoru dosahuje účinnost rozkladu vody až 100 % [6].

Polarizační proces

Stanley A. Meyer vynalezl metodu rozkladu vody pomocí elektronického obvodu, který rozkládá vodu bez použití elektrolytu. Vytváří oscilaci mezi cívkou a elektrodami, ve kterých slouží voda jako dielektrikum. Demonstrační jednotka poháněná alternátorem vytváří vysoké napětí, které při rezonanci dosahuje svého maxima a je hnací silou procesu. Proces využívá tok proudu produkovaný vodními ionty a při vybíjení el. náboje umožňuje vrácení elektronů zpět do vody, kde se formuje vodík a kyslík. Produkce kyslíko-vodíkové směsi roste exponenciálně se zvyšujícím se napětím. Zdroj energie pochází pravděpodobně ze samovolné formace iontů, které se tímto procesem stimulují [3].

2.3. Termodynamická analýza a energetická náročnost hlavních postupů výroby vodíku

V této části je snahou zjistit jaká je energetická náročnost výroby vodíku vybranými postupy a stanovení hranice vycházející z využitelnosti vodíku, která určuje výhodnost procesu k produkci vodíku. Pro analýzu je vybráno parní reformování zemního plynu, na který je potřeba energie ve formě tepla a elektrolýza vody, ke které je potřeba elektrické energie. Výsledky pak budou porovnány a diskutovány.

Pro přehlednost výpočtové části této práce je uvedeno několik vztahů, které pro svůj výpočet využívají tabelované koeficienty a mají větší rozsah.

Výpočet reakční entalpie s využitím Kirchhoffova zákona (23), kde slučovací entalpie jsou brány z tabulky (Tab. 1.2, příloha č. 2) a převedeny dle vztahu $1 \text{ kcal} = 4,1868 \text{ kJ}$

$$\Delta H_r^0 = \sum (\Delta H_{sluč,i}^0 \cdot \varphi_i)_{produkty} - \sum (\Delta H_{sluč,i}^0 \cdot \varphi_i)_{suroviny} \quad (23)$$

Výpočet koncentrace vody ve vzduchu s využitím Antionetovi rovnice (24), kde koeficienty jsou brány z tabulky (Tab. 2.2, příloha č. 2) Výsledek rovnice vyjadřuje tlak vodních par ve vzduchu při maximálním nasycení (relativní vlhkosti 100 %):

$$\log p^0 [\text{kPa}] = A - \frac{B}{C + T [^\circ\text{C}]} \quad (24)$$

Rovnice pro výpočet měrné tepelné kapacity (25) za pomoci koeficientů v tabulce (Tab. 3.2, příloha č. 2):

$$c_p = A + BT + CT^2 + DT^3 + \dots + \frac{E}{T^2} \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right] \quad (25)$$

Rovnice pro výpočet měrné entalpie (26):

$$\Delta H^0 = \int_{T_1}^{T_2} (C_p) \cdot dT \quad (26)$$

Rovnice pro výpočet měrné entalpie směsi (27):

$$i = \sum (\Delta H_i^0 \cdot x_i) \quad (27)$$

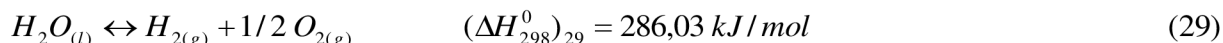
Rovnice pro výpočet příkonu kompresoru (28):

$$P_k = \frac{\kappa}{\kappa - 1} \cdot p_1 \cdot V_1 \cdot \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa - 1}{\kappa}} - 1 \right] \cdot \frac{1}{\eta} \quad \left\{ \kappa = \frac{c_p}{c_v}, c_v = c_p - R, \frac{pV}{T} = \text{konst.} \right\} \quad (28)$$

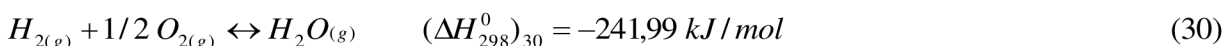
2.3.1. Analýza spalování vodíku

V této části je popsána bilance teoretické výroby vodíku z vody a jeho energetická využitelnost. Dále rozvedeny základní předpoklady pro reálné spalování a úvaha o maximální energetické využitelnosti vodíku v praxi a stanovení mezní hranice energetické náročnosti.

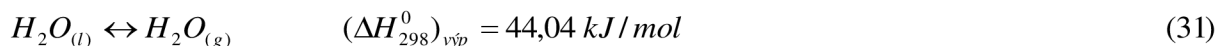
Pro rozložení vody na vodík a kyslík (29) při teplotě 25°C je potřeba dodat energii $(\Delta H_{298}^0)_{29}$ vypočtenou z rovnice (23):



Při sloučení vodíku a kyslíku (30) se uvolní energie $(\Delta H_{298}^0)_{30}$ a vzniká vodní pára:



Rozdíl těchto dvou hodnot (29) a (30) dostáváme výparné teplo vody (31):



Převod jednotek (32) výparného tepla vody (31):

$$(\Delta H_{298}^0)_{\text{výp}} = \frac{44,04 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \cdot 1000 \frac{\text{g}}{\text{kg}}}{18,0152 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 2444,6 \text{ kJ/kg} \quad (32)$$

Správnost převodu (32) můžeme porovnat s hodnotou v programu Steam Tables, která činí 2442,5 kJ/kg, (relativní odchylka 0,086 %).

Spalné teplo (33) a výhřevnost (34):

Spalné teplo (HHV) je tepelná energie, která se uvolní při spalování (33):

$$-(\Delta H_{298}^0)_{29} = -286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \rightarrow HHV_{H_2} = -(\Delta H_{298}^0)_{29} = 286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (33)$$

Výhřevnost (LHV) je tepelná energie uvolněná, která zahrnuje výparné teplo vody (31):

$$(\Delta H_{298}^0)_{30} = -242 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \rightarrow LHV_{H_2} = -(\Delta H_{298}^0)_{30} = 242 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \quad (34)$$

Nyní přepočteme hodnoty (33,34) na (35,36) a porovnáme s literaturou [1(str. 540)], (37,38), kde jsou brány maximální naměřené hodnoty.

$$HHV_{H_2} = \frac{286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{0,022414 \frac{\text{m}_N^3}{\text{mol}}} = 12759 \frac{\text{kJ}}{\text{m}_N^3} \quad (35)$$

$$LHV_{H_2} = \frac{242 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{0,022414 \frac{\text{m}_N^3}{\text{mol}}} = 10796 \frac{\text{kJ}}{\text{m}_N^3} \quad (36)$$

$$HHV_{H_2} = 141,86 \frac{MJ}{kg} \cdot (2 \cdot 1,00794 \frac{kg}{kmol}) \cdot \frac{1000 \frac{kJ}{MJ}}{22,414 \frac{m_N^3}{kmol}} = 12758 \frac{kJ}{m_N^3} \quad (37)$$

$$LHV_{H_2} = 119,93 \frac{MJ}{kg} \cdot (2 \cdot 1,00794 \frac{kg}{kmol}) \cdot \frac{1000 \frac{kJ}{MJ}}{22,414 \frac{m_N^3}{kmol}} = 10786 \frac{kJ}{m_N^3} \quad (38)$$

Hodnoty celkem odpovídají, ale smyslem je poukázat, že při zaokrouhlování se může docílit relativní odchylky a při měření taktéž.

Pro reálné spalování vodíku se musí brát v úvahu:

- Vstupní parametry spalovací směsi
- Výstupní parametry spalin
- Tepelné ztráty do okolí (1-2 %)

Stanovení komínových ztrát:

Komínová ztráta je entalpický tok spalin složený z produktů spalování a inertních složek.

Složení suchého vzduchu (bez obsahu H₂O) odpovídá mezinárodní atmosféře a obsahuje majoritní složky dusík, kyslík, argon a oxid uhličitý vypsáné do tabulky (Tab. 1.3, příloha č. 3).

Jelikož vzduch obsahuje určitou vlhkost je potřeba stanovit objemovou koncentraci vodních par pro vzduch o zvolené teplotě 20 °C, tlaku 100 kPa o relativní vlhkosti 60 %.

Z rovnice (24) vyjádříme tlak nasycených par pro teplotu 20 °C.

$$p^0 = e^{(2,302585 \frac{A-B}{C+T})} = e^{(2,302585 \frac{7,1962 + \frac{1730,63}{233,426 + 20}}{20})} = 2,33 kPa \quad (39)$$

Nyní z výsledku rovnice (39) vyjádříme objemový zlomek z celkového tlaku 100 kPa a relativní vlhkosti 60 % a zjistíme objemovou koncentraci vodních par v suchém vzduchu (40) a současně koncentraci suchého vzduchu (41) ve vlhkém vzduchu.

$$x_{H_2O} = \frac{2,33 kPa}{100 kPa} \cdot 0,6 = 0,01398 \quad (40)$$

$$x_{SV} = 1 - x_{H_2O} = 1 - 0,01398 = 0,986 \quad (41)$$

Z vypočtených koncentrací (40),(41) a (Tab. 1.3, příloha č. 3) lze vytvořit tabulku vlhkého spalovacího vzduchu (Tab. 2.3, příloha č. 3).

Teoretické množství spalovacího vzduchu vychází ze stechiometrie spalovacích rovnic a koncentrace kyslíku ve spalovacím vzduchu. Tvorbu oxidů dusíku zanedbáme, protože není významná z hlediska objemového množství při bilancování objemu vzniklých spalin.

Pro reálné spalování je potřeba uvažovat s nad-stechiometrickým poměrem spalovacího kyslíku, který pro spalování většiny plynů postačuje přebytek 3 % [10] a proto byl stanoven na hodnotu ($\alpha = 1,03$).

FSI - ÚPEI Návrh energetického systému využívajících vodík jako palivo

Vzhledem k tomu, že se spaluje čistý vodík (30) je situace jednoduchá. Pro 1 m_N^3 (H_2) je potřeba 0,5 m_N^3 (O_2). Z koncentrace kyslíku ve vlhkém spal. vzduchu (Tab. 2.3, příloha č. 3) a přebytku vzduchu α lze zjistit požadované množství spalovacího vzduchu, které činí (42).

$$AIR = \frac{0,5 \frac{m_{N,O_2}^3}{m_{N,H_2}^3}}{c_{O_2,VAir}} \cdot \alpha = \frac{0,5 \frac{m_{N,O_2}^3}{m_{N,H_2}^3}}{0,20657} \cdot 1,03 = 2,4931 \frac{m_{N,AIR}^3}{m_{N,H_2}^3} \quad (42)$$

Při spalování 1 m_N^3 (H_2) ve spalínách zaniká 0,5 m_N^3 (O_2) a vzniká 1 m_N^3 (H_2O). Takto lze vypočítat množství vlhkých spalín (43)

$$VS = AIR - 0,5 \frac{m_{N,O_2}^3}{m_{N,H_2}^3} + 1 \frac{m_{N,H_2O}^3}{m_{N,H_2}^3} = 2,9931 \frac{m_{N,VS}^3}{m_{N,H_2}^3} \quad (43)$$

Nyní lze určit entalpii vlhkých spalín (44) pro nejnižší možnou teplotu pro odvod komínem 100 °C z rovnice (27) a složení vlhkých spalín (Tab. 3.3, příloha č. 3), které se určí z (Tab. 2.3, příloha č. 3) a produktech spalování.

$$i_{vs,100^\circ C} = \sum (\Delta H_i^0 \cdot x_i) = 136,2 \text{ kJ} / m_{N,VS}^3 \quad (44)$$

Výpočet entalpického toku vlhkých spalín (45) pro teplotu 100°C z výsledků rovnic (43) a (44):

$$I_{vs} = VS \cdot i_{vs} = 2,9931 \frac{m_{N,VS}^3}{m_{N,uel}^3} \cdot 136,2 \text{ kJ} / m_{N,VS}^3 = 407,7 \frac{\text{kJ}}{m_{N,H_2}^3} \rightarrow \frac{I_{vs}}{LHV_{H_2}} \cdot 100\% = 3,77\% \quad (45)$$

Pokud se má dosáhnout pozitivního efektu ze spalování vodíku v energetických zařízeních, kde nebude docházet ke kondenzaci vzniklé vodní páry, představuje teoretickou horní hranici energetické náročnosti výroby 1 m_N^3 vodíku hodnota výhřevnosti vodíku, která činí cca 10,79 MJ/ m_N^3 .

Toto konstatování je však pro praxi nutno opravit o účinnost využití tepla vzniklého spalováním vodíku, které v praxi nebude vyšší než 94 % (4 % komínové ztráty a 2 % tepelné ztráty). Teplota spalín při teplotě 100 °C je nízká a v případě výskytu sirmých látek by při kondenzaci vodní páry mohlo docházet ke tvorbě kyseliny sírové.

Reálná horní hranice energetické náročnosti výroby vodíku pro energetická zařízení spalující vodík a produkující spaliny obsahující nezkondenzovanou vodní páru je cca **10,14 MJ/ m_N^3 (H_2)**.

Pokud by energetické zařízení spalující vodík využívalo teplo vzniklé spalováním vodíku tak, že by bylo dosaženo zkondenzování veškeré vzniklé vodní páry (uzavřený cyklus), což je pouze teoretický případ, představovala by teoretickou horní hranici energetické náročnosti výroby 1 m_N^3 vodíku hodnota spalného tepla vodíku, která činí cca 12,76 MJ/ m_N^3 .

Toto konstatování by však pro praxi bylo nutno opravit o předpokládanou účinnost využití tepla vzniklého spalováním vodíku (ohřev spalovacího vzduchu, neideální spalování směsí, minimální teplotní přiblížení, izolace,...), které by odhadem nepřestoupilo cca 96-97 %.

Reálná horní hranice energetické náročnosti výroby vodíku pro energetická zařízení spalující vodík a dosahující kondenzaci veškeré vzniklé vodní páry je cca 12,31 MJ/m³(H₂).

2.3.2. Termodynamická analýza hlavních reakcí a energetická náročnost výroby vodíku procesem parního reformování uhlovodíků (SMR)

SMR je rozsáhlý technologický proces a pro potřebu odhadu energetické náročnosti výroby vodíku je co nejvíce zjednodušen a nebude zde zahrnuto (reálné chování plynů, kogenerační jednotka a síť výměny tepla, příkon čerpadla, odsíření a metanizace). Modelová situace se bude opírat o poznatky ze semestrální práce a bude zde převzato zadání z roku 2011 (Tab. 1.4, příloha č. 4), které se stane základem k výpočtu. S ohledem na rozsah budou uvedeny pouze klíčové zařízení a hlavní výpočty, které se budou vztahovat ke stanovení energetické náročnosti výroby vodíku. Pro opakující se a zdlouhavé výpočty bude použit interní program ÚPEI.

Podle schématu (Diagram 4) bude ZP stlačen v kompresoru – 1 a směřován s vodní parou na koncovou teplotu 450 °C před vstupem do reakční pece – 2, kde bude probíhat ohřev na 800 °C a pouze první reakce (2) při střední teplotě 625 °C což je zjednodušující předpoklad, protože ve skutečnosti budou probíhat obě dvě reakce současně. Po reakci je směs chlazená – 3 na teplotu 300 °C, při které proběhne reakce (5) v konverzním bloku – 4. Dále v jednotce PSA – 5 proběhne odstranění CO₂ a H₂O, kde čistý vodík bude brán jako produkt a odplyn bude směřován se ZP jako palivo pro ohřev reakční pece – 2. Nejsou zde zahrnuty tepelné toky z výměny tepla a výroba elektrické energie. Předpokládá se, že kogenerací a tepelnou výměnou lze docílit soběstačného provozu pro technologické procesy, které nejsou zahrnuty.

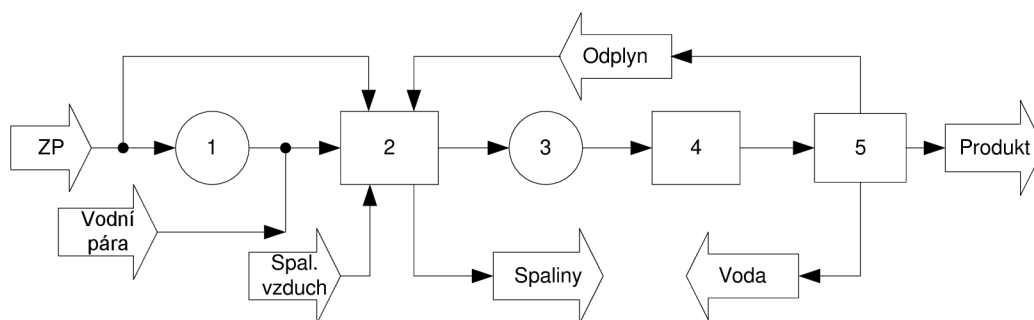
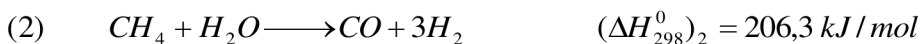


Diagram 4 – Bilanční schéma SMR
(1 – Kompresor, 2 – Reakční pec (RP), 3 – Chladič, 4 – Konverzní blok (KB),
5 – Absorpční jednotka (PSA))

Parní reformování zemního plynu lze vyjádřit hlavními rovnicemi pro reakci (2) a reakci (5) a celkovou rovnicí (3), která je součtem rovnic (2+5), kde entalpie jsou vypočteny z rovnice (23).



FSI - ÚPEI Návrh energetického systému využívajících vodík jako palivo

Na 1 mol zreagovaného metanu při 100 % stupni konverze připadají 4 mol vodíku. Čili teoretická hodnota energetické náročnosti při teplotě 25 °C je (46):

$$1 \text{ mol}(H_2) \rightarrow \frac{(\Delta H_{298}^0)_3}{4} = \frac{165,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{4} = 41,27 \text{ kJ/mol} \quad (46)$$

V praxi však tento předpoklad nebude zdaleka splněn. Je zde uvažováno se 100 % stupněm konverze a není zde započtena energetická hodnota metanu (47) [1], kterou tímto procesem ztrácíme. Po tomto kroku (48) se energetická náročnost posouvá na výhřevnost vodíku.

$$LHV_{CH_4} = 50 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} \rightarrow LHV_{CH_4} \cdot MW_{CH_4} = 50 \frac{\text{kJ}}{\text{g}} \cdot 16,0426 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 802,13 \text{ kJ/mol} \quad (47)$$

$$1 \text{ mol}(H_2) \rightarrow \frac{(\Delta H_{298}^0)_3 + LHV_{CH_4}}{4} = \frac{165,1 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}} + 802,13 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{4} = 241,8 \text{ kJ/mol} \quad (48)$$

Navíc to zhorší další skutečnosti, kde reálná spotřeba CH₄ při procesu SMR bude podstatně vyšší, a to jednak z důvodu, že nelze dosáhnout teoretického výtěžku vodíku 4 mol. Rovněž bude nutné uvažovat spotřebu zemního plynu jako paliva pro primární reformer, event. spotřebu dalších energií pro realizaci vlastního průmyslového procesu.

Případová studie vychází ze zadaných podmínek (Tab. 1.4, příloha č. 4) a je potřeba stanovit příkon kompresoru, teplo potřebné na ohřev pece a určit celkovou spotřebu zemního plynu.

Energetické nároky na kompresi ZP (49) s uvážením zjednodušujícího předpokladu, ve kterém je vstupní směs brána jako 100 % metan a předpokládá se ideální chování plynu se zvolenou účinností soustrojí 75 % je vypočten dle vzorce (28).

$$P_k = \frac{1,2975 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}}{0,2975 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}} \cdot 0,8 \text{ MPa} \cdot 1027,4 \frac{\text{m}^3}{\text{hod}} \cdot \left[\left(\frac{5 \text{ Mpa}}{0,8 \text{ Mpa}} \right)^{\frac{0,2975 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}}{1,2975 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}}} - 1 \right] \cdot \frac{1}{0,75} \quad (49)$$

$$P_k = 665,5 \frac{\text{kWh}}{\text{hod}} = 2395,68 \text{ MJ/hod}$$

Za předpokladu kompletního odsíření se ZP směšuje s vodní parou (Tab. 1) tak, aby byl zaručen zadaný poměr CH₄:H₂O s výslednou teplotou 450 °C.

složka	Průtok		koncentrace
	[kmol/h]	[m ³ /h]	(% obj.)
CH ₄	312,7	7008,6	31,05
H ₂ O	687,9	15418,9	68,31
CO ₂	2,23	50	0,22
N ₂	3,82	85,7	0,38
celkem	1007	22563	100

Tab. 1 – Průtočné množství vstupní směsi

Stanovení entalpie vstupní směsi do reakční pece (Tab. 1) pro teplotu 450 °C podle vzorce (27) je vyobrazeno do (Diagram 5) s vygenerovanou rovnicí přímky pomocí spojnice trendů.

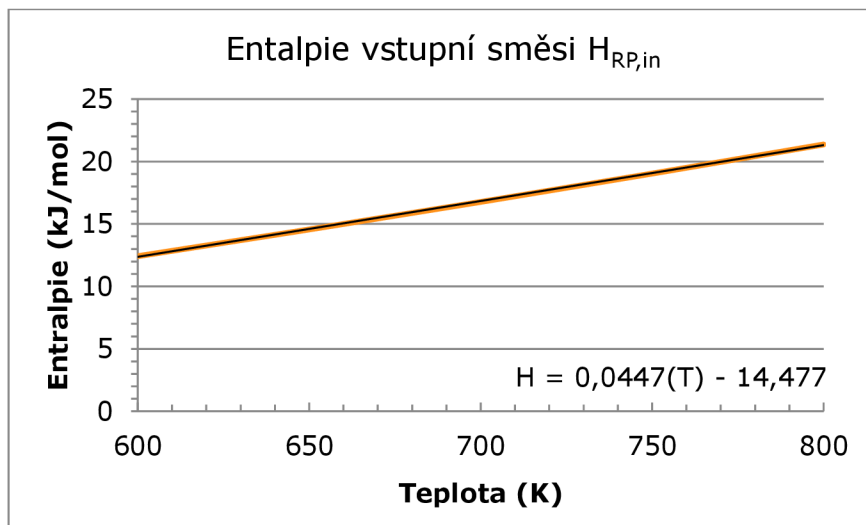


Diagram 5 – Entalpie vstupní směsi v závislosti na teplotě

Výpočet vstupního tepla (50) do reakční pece vypočtené na základě rovnice (Diagram 5) a (Tab. 1):

$$Q_{RP,in} = H_{RP,in,723}^0 \cdot n_{in} = 17848 \frac{kJ}{kmol} \cdot 1007 \frac{kmol}{hod} = 1797294 kJ/hod \quad (50)$$

V reakční peci bude probíhat ohřev reakční směsi na teplotu 800 °C (52) a reakce (2) bude probíhat v rozmezí 450 °C až 800 °C, při střední teplotě 625 °C

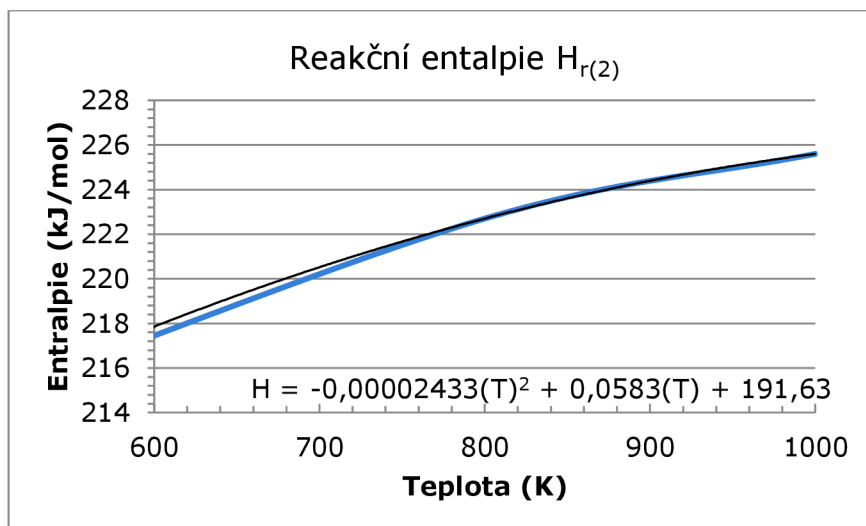


Diagram 6 – reakční entalpie reakce (2) v závislosti na teplotě

Výpočet reakčního tepla (51) je vypočteno na základě (Diagram 6) a (Tab. 2.4, příloha č. 4) a zadaného stupně konverze (Tab. 1.4, příloha č. 4)

$$Q_{r(2)} = \Delta H_{r(2),898}^0 \cdot n_{CH_4,in} \cdot x_{r(2)} = 224366 \frac{kJ}{kmol} \cdot 312,7 \frac{kmol}{hod} \cdot 0,62 = 43498 kJ / hod \quad (51)$$

Výstupní směs z reakční pece (Tab. 2) stanovena z (Tab. 1) a reakce (2):

složka	Průtok		koncentrace
	[kmol/h]	[m ³ /h]	(% obj.)
CH ₄	118,8	2662,8	8,52
H ₂ O	494	11072,5	35,43
CO	193,9	4346,1	13,91
H ₂	581,6	13036	41,71
CO ₂	2,23	50	0,16
N ₂	3,82	85,7	0,27
celkem	1392	31204	100

Tab. 2 – Průtočné množství směsi po reakci (2)

Entalpie směsi po reakci (2) pro teplotu 800°C je stanovena (Diagram 7):

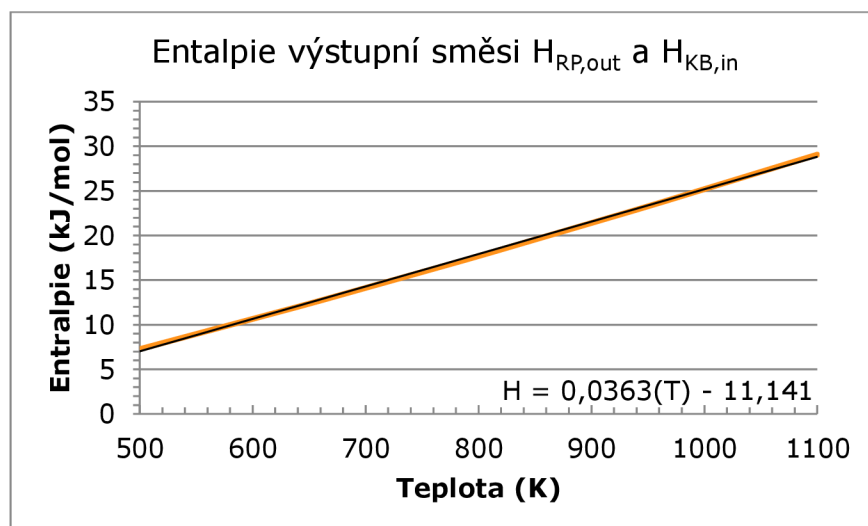


Diagram 7 – Entalpie výstupní směsi po reakci (2) v závislosti na teplotě

Výstupní teplo z reakční pece (52) je vypočteno na základě (Diagram 7) a (Tab. 2):

$$Q_{RP,out} = H_{RP,out,1073}^0 \cdot n_{out} = 27809 \frac{kJ}{kmol} \cdot 1392 \frac{kmol}{hod} = 38710128 kJ / hod \quad (52)$$

Směs je ochlazena na reakční teplotu reakce (5) 300 °C:

Vstupní teplo do konverzního bloku (53) při teplotě 300°C je vypočteno z (Diagram 7) a (Tab. 2)

$$Q_{KB,in} = H_{KB,in,573}^0 \cdot n_{in} = 9664 \frac{kJ}{kmol} \cdot 1392 \frac{kmol}{hod} = 13452288 kJ / hod \quad (53)$$

Výstupní směs z konverzního bloku (Tab. 3) stanoveno z (Tab. 2) a rovnice (5):

složka	Průtok		koncentrace (% obj.)
	[kmol/h]	[m ³ /h]	
CH ₄	118,8	2662,8	8,54
H ₂ O	306,0	6859,0	21,98
CO	5,8	130,7	0,42
H ₂	769,6	17250,6	55,28
CO ₂	188	4214,6	13,51
N ₂	3,82	85,7	0,27
celkem	1392	31204	100

Tab. 3 – Výstupní směs po reakci (5)

Průběh reakční entalpie reakce (5) vyobrazena do (Diagram 8) a stanoveno z rovnice (5):

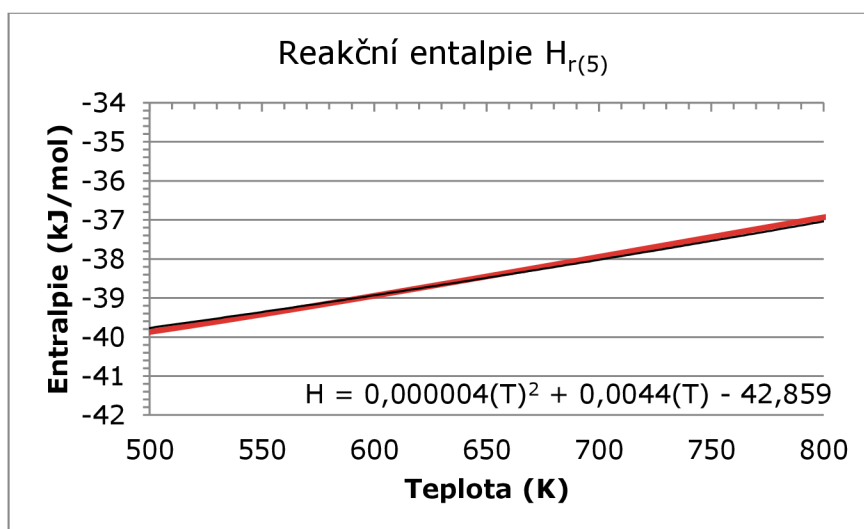


Diagram 8 – Reakční entalpie reakce (5) v závislosti na teplotě

Výpočet reakčního tepla (54) reakce (5) při teplotě 300 °C na základě (Diagram 8), (Tab. 3) a zadaného stupně konverze (Tab. 1.4, příloha č. 4):

$$Q_{r(5)} = \Delta H_{r(5),573}^0 \cdot n_{CO,in} \cdot x_{r(5)} = -38366 \frac{\text{kJ}}{\text{kmol}} \cdot 193,9 \frac{\text{kmol}}{\text{hod}} \cdot 0,97 = -7384703 \text{ kJ/hod} \quad (54)$$

Toto reakční teplo (54) může být, ale nebude zahrnuto pro stanovení energetické náročnosti, jelikož se z důvodu zjednodušení neřeší síť výměny tepla.

Po absorpci v jednotce PSA s předpokládanou čistotou vodíku 99 % se vytváří odplyn a po odstranění 99,9 % vodní páry se odplyn (Tab. 4) spaluje v primární peci

složka	Průtok		koncentrace (% obj.)
	[kmol/h]	[m ³ /h]	
CH ₄	117,3	2630,1	36,60
H ₂ O	0,3	6,8	0,09
CO	5,76	129,1	1,80
H ₂	7,70	172,5	2,40
CO ₂	185,7	4162,2	57,93
N ₂	3,8	84,6	1,18
celkem	320,6	7185,2	100

Tab. 4 – Složení odplynu

Výhřevnost odplynu (55) [Interní program ÚPEI] vypočteno na základě spalovacích rovnic a objemových zlomků (Tab. 4):

$$LHV_{odplyn} = LHV_{CO} \cdot x_{CO} + LHV_{H_2} \cdot x_{H_2} + LHV_{CH_4} \cdot x_{CH_4} = 13581 \frac{kJ}{m^3_{odplyn}} \quad (55)$$

Množství tepla dodané odplynem (56) vypočteno z rovnice (55) a (Tab. 4):

$$Q_{odplyn} = LHV_{odplyn} \cdot \dot{V}_{odplyn} = 13581 \frac{kJ}{m^3_{odplyn}} \cdot 7185,2 \frac{m^3_{odplyn}}{hod} = 97582201,2 \text{ kJ / hod} \quad (56)$$

Předpokládané komínové ztráty odplynu pro teplotu výstupních spalin 1000 °C s přebytkem spalovacího vzduchu $\alpha=1,03$ a relativní vlhkosti spalovacího vzduchu 60 % při teplotě 20 °C a tlaku 100 kPa, lze stanovit podobně jako v kapitole (2.3.1) a z důvodu opakování je dále použit [interní program ÚPEI], kde dílčí výsledky jsou uvedeny v tabulce (Tab. 2.4, příloha č. 4).

Výpočet tepla odváděného komínem (58) vypočteno z (57) a (Tab. 4):

$$I_{vs} = VS \cdot i_{vs} = 4,704 \frac{m^3_{vs}}{m^3_{odplyn}} \cdot 1615,3 \frac{kJ}{m^3_{vs}} = 7598,371 \frac{kJ}{m^3_{odplyn}} \quad (57)$$

$$Q_{vs} = I_{vs} \cdot \dot{V}_{odplyn} = 7598,371 \frac{kJ}{m^3_{odplyn}} \cdot 7185,2 \frac{m^3_{odplyn}}{hod} = 54595815,31 \text{ kJ / hod} \quad (58)$$

Teplu absorbované v reakční peci (59) stanoveno z (56) a (58):

$$Q_{RP,abs} = Q_{odplyn} - Q_{vs} = 97582201,2 \frac{kJ}{hod} - 54595815,31 \frac{kJ}{hod} = 42,986 \text{ GJ / hod} \quad (59)$$

Teplu potřebné v reakční peci (60), vypočteno z (50), (51), (52), se zjednodušujícím zahrnutím příkonu kompresoru (49), tepelnou ztrátou z dodávky tepla 2 % a zanedbání zisku tepla z reakce (5):

$$Q_{RP} = Q_{r(2)} + Q_{RP,out} - Q_{RP,in} + P_k + Q_Z \quad (60)$$

$$Q_{RP} = (43,498 \frac{GJ}{hod} + 38,71 \frac{GJ}{hod} - 17,973 \frac{GJ}{hod} + 2,395 \frac{GJ}{hod}) \cdot 1,02 = 67,963 \text{ GJ / hod}$$

Do reakční pece je potřeba dodat teplo (61) dosažené spalováním ZP (62):

$$Q_{dodat} = Q_{RP} - Q_{RP,abs} = 67,963 \frac{GJ}{hod} - 42,986 \frac{GJ}{hod} = 24,977 \text{ GJ / hod} \quad (61)$$

$$Q_{dodat} = Q_{ZP} - Q_{vs} \quad (62)$$

Výhřevnost zemního plynu (63) stanoveno z (47) a (Tab. 1.4, příloha č. 4)

$$LHV_{ZP} = LHV_{CH_4} \cdot x_{CH_4} = 35102 \frac{kJ}{m_N^3} \quad (63)$$

Předpokládané komínové ztráty ZP pro teplotu výstupních spalin 1000 °C s přebytkem spalovacího vzduchu $\alpha=1,03$ a relativní vlhkosti spalovacího vzduchu 60 % při teplotě 20 °C a tlaku 100 kPa. Je použit [interní program UPEI], kde dílčí výsledky jsou uvedeny v tabulce (Tab. 3.4, příloha č. 5) s výsledkem (64).

$$I_{vs} = VS \cdot i_{vs} = 10,707 \frac{m_N^3 \cdot VS}{m_N^3 \cdot ZP} \cdot 1530,7 \frac{kJ}{m_N^3 \cdot VS} = 16389,2 \frac{kJ}{m_N^3 \cdot ZP} \quad (64)$$

Potřebné množství ZP pro ohřevnou pec (65) vypočteno z (62), (63) a (64):

$$\dot{V}_{ZP} = \frac{Q_{dodat}}{(LHV_{ZP} - I_{vs})} = \frac{24,977 \frac{GJ}{hod}}{(0,035102 \frac{GJ}{m_N^3 \cdot ZP} - 0,0163892 \frac{GJ}{m_N^3 \cdot ZP})} = 1334,755 \text{ m}_N^3 \text{ / hod} \quad (65)$$

Nyní spotřebu ZP vyjádříme na molární spotřebu metanu (66):

$$n_{CH_4} = \frac{V_{ZP} \cdot x_{CH_4}}{22,414 \frac{m_N^3}{kmol}} = \frac{1334,755 \text{ m}_N^3 \cdot 0,981}{22,414 \frac{m_N^3}{kmol}} = 58,4 \text{ kmol} \quad (66)$$

Složení vyčištěného plynu (Tab. 5) s předpokladem stejnoměrného rozložení ostatních složek vycházející ze zadání (Tab. 1.4, příloha č. 4) a odstranění 99,9 % vody vycházející z (Tab. 4):

složka	Průtok		koncentrace (% obj.)
	[kmol/h]	[m ³ /h]	
CH ₄	1,5	33,1	0,192
H ₂ O	3,8	85,3	0,495
CO	0,1	1,6	0,009
H ₂	761,9	17078,1	99,0
CO ₂	2,3	52,4	0,304
N ₂	0,048	1,1	0,006
celkem	769,6	17250,6	100

Tab. 5 – Vyčištěný produkční plyn

Za předpokladu, že vytvořené teplo (54) je potřebné pro ohřev + (systém výměny tepla a generování elektrické energie) s ohledem na příkon kompresoru je na výrobu 761,9 kmol_(H₂) spotřebováno 371,1 kmol_(CH₄).

Energetická náročnost výroby vodíku SMR stanovíme následovně (67) a převedeme (68):

$$1 \text{ mol}(H_2) \rightarrow \frac{LHV_{CH_4} \cdot n_{CH_4}}{n_{H_2}} = \frac{802,13 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}_{CH_4}} \cdot 371,1 \text{ mol}_{CH_4}}{761,9 \text{ mol}_{H_2}} = 390,7 \text{ kJ} / \text{mol}_{H_2} \quad (67)$$

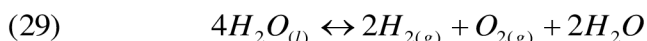
$$1 \text{ m}_N^3(H_2) = \frac{390,7 \frac{\text{MJ}}{\text{kmol}_{H_2}}}{22,414 \frac{\text{m}_N^3}{\text{kmol}_{H_2}}} = 17,431 \frac{\text{MJ}}{\text{m}_N^3} \quad (68)$$

V této bilanci bylo snahou se přiblížit ke skutečné energetické náročnosti výroby vodíku procesem SMR na základě modelové situace vytvořené během studijního programu doplněné o energetickou spotřebu metanu, který se během výroby vodíku spotřebovává. Došlo se k hodnotě **17,43 MJ/m_N³**, která by se dala ještě upřesnit o využití spalin v kogenerační jednotce a tepla vytvořeného reakcí (5) a chlazením proudů. Je potřeba zahrnout proces odsiření, metanizace a příkon čerpadla, eventuálně další procesy. Na druhé straně je výroba páry pro generování elektrické energie, kde část páry musí být odváděna zpět do procesu pro dodržení správného poměru.

2.3.3. Termodynamická analýza a energetická náročnost výroby vodíku elektrolytickými procesy

V této části je popsána elektrolyza termochemickou a elektrochemickou cestou, pro kterou je zvolena elektrolyza vody.

Elektrolýzou vody dochází k rozkladu na vodík a kyslík. Pro dosažení co největší elektrické vodivosti se do vody přidává přísada elektrolytu. Rozklad vody se uskutečňuje podle stechiometrické rovnice (29).



Pomocí cyklu Born-Haber [3] lze popsat analýzu reakčních energií elektrolyzy. Na rozložení 4 mol vody (10) je potřeba dodat 984 kJ/mol_(H₂), přičemž je potřeba ionizovat dva atomy vodíku 2621 kJ/mol_(H₂), které okamžitě hydratují -2158 kJ/mol_(H₂) (10) a spolu s affinitou hydroxidového elektronu -428 kJ/mol_(H₂) (12) uvolňuje energii. Tvorbou kyslíku z peroxidu vodíku (12) se uvolňuje -49 kJ/mol_(H₂) a následnou fúzí se uvolní -248 kJ/mol_(H₂). Fúzí vodíku (11) se uvolní -436 kJ/mol_(H₂). Celkovým součtem jednotlivých kroků bychom měli dostat hodnotu 286 kJ/mol_(H₂).

Na vyloučení 1 mol_(H₂) je nutno dodat 2 Faradayovi náboje (70). Faradayova konstanta (69) je součin elementárního náboje (e) a Avogardovi konstanty (N_a):

$$F = e \cdot N_a = 96484,56 \left[\frac{C}{mol} \cdot \frac{A \cdot s}{mol} \right] \quad (69)$$

$$1 \text{ mol}(H_2) \rightarrow z \cdot F = 2 \cdot 96484,56 \frac{A \cdot s}{mol} = 192969,12 \frac{A \cdot s}{mol} \quad (70)$$

Reverzibilní napětí (71) - při tomto napětí je výtěžek elektrolyzy nulový:

$$U_{rev} = \frac{(\Delta G_{298}^0)_{29}}{n \cdot F} = \frac{237056,6 \frac{J}{mol}}{192969,12 \frac{A \cdot s}{mol}} = 1,23 \text{ V} \quad (71)$$

Termonukleární napětí (72) – při tomto napětí je elektrolyza v autotermním režimu

$$U_m = \frac{(\Delta H_{298}^0)_{29}}{n \cdot F} = \frac{286030 \frac{J}{mol}}{192969,12 \frac{A \cdot s}{mol}} = 1,48 \text{ V} \quad (72)$$

Změna reakční entropie (73):

$$(\Delta G_{298}^0)_{29} = (\Delta H_{298}^0)_{29} - T \cdot (\Delta S_{298}^0)_{29} \quad T \cdot (\Delta S_{298}^0)_{29} = 48973 \frac{J}{mol} \quad (73)$$

Při konstantní teplotě 25 °C je nutno dodat 286030 J/mol a to minimálně 237057 J/mol ve formě elektrické energie a 48973 J/mol ve formě tepelné energie (zahrnuje saturaci a výparné teplo vody). Při napětí v rozmezí 1,23-1,48 V je elektrolyza v autotermním režimu, tzn. přijímá energii z okolí. Při napětím vyšším než 1,48 V energii odevzdává do okolí.

Proudová spotřeba pro výrobu 1 m_N³ vodíku a současně 0,5 m_N³ kyslíku činí (74):

$$1m_N^3(H_2) = \frac{192969,12 \frac{A \cdot s}{mol}}{0,022414 \frac{m_N^3}{mol}} = 8609312,037 \frac{A \cdot s}{m_N^3} \quad (74)$$

Napětí na elektrodách se v praxi pohybuje v rozmezí 1,9-2,3 V [1] a to z důvodu procesních ztrát. Pro stanovení energetické náročnosti (75) se předpokládá, že elektrolyza bude probíhat při konstantním napětí 2 V (účinnost 74 %).

$$1m_N^3(H_2) = 8609312 \frac{A \cdot s}{m_N^3} \cdot 2 V = 17218624 \frac{J}{m_N^3} \quad (75)$$

Pokud se vezme v úvahu, že vložená energie je čistě elektrická **17,2 MJ/m_N³(H₂)**. Musí se zohlednit i účinnost generování elektrické energie, která je například pro jadernou elektrárnu maximálně 50 %. S tímto předpokladem bude energetická náročnost výroby vodíku elektrolyzou činit cca **34,4 MJ/m_N³(H₂)**.

2.3.4. Srovnání energetické náročnosti výroby vodíku různými postupy

V literatuře lze nalézt teoretické hodnoty vycházející z reakčních entalpií při 100 % stupni konverze (Diagram 9), kde při analýze se zjistilo (2.3.2.), že zde nejsou zahrnuty vstupní energetické hodnoty surovin. Takže takové účinnosti prakticky nelze docílit, neboť zde hraje mnoho faktorů ovlivňujících celkový proces (entalpie vstupní suroviny, tepelné ztráty, čistota suroviny, komínové ztráty, technologické požadavky a různé omezující podmínky).

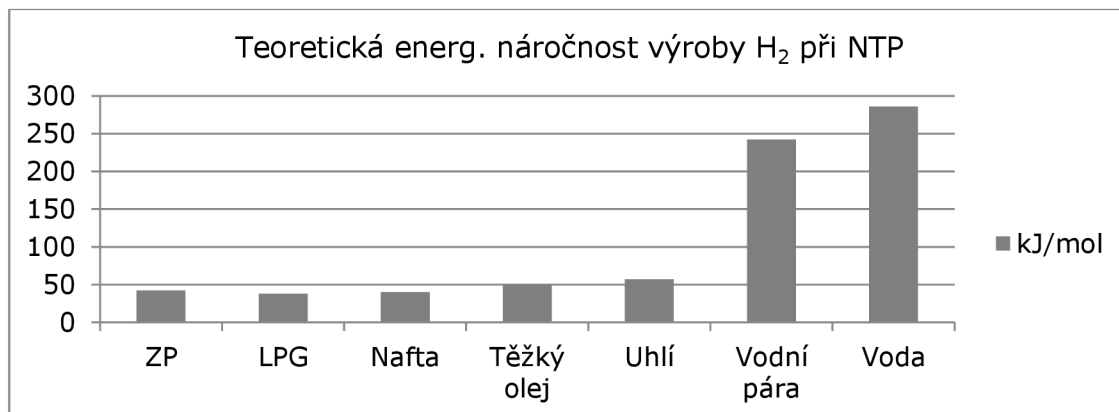


Diagram 9 – Teoretická energetická náročnost výroby vodíku [1(str. 36)]

V předešlých kapitolách byla provedena analýza energetického zisku spalováním vodíku. Jeho výroby elektrolyzou vody a parním reformováním zemního plynu, které vedly k praktické náročnosti vyšší, než jeho následné energetické využití (Diagram 10).

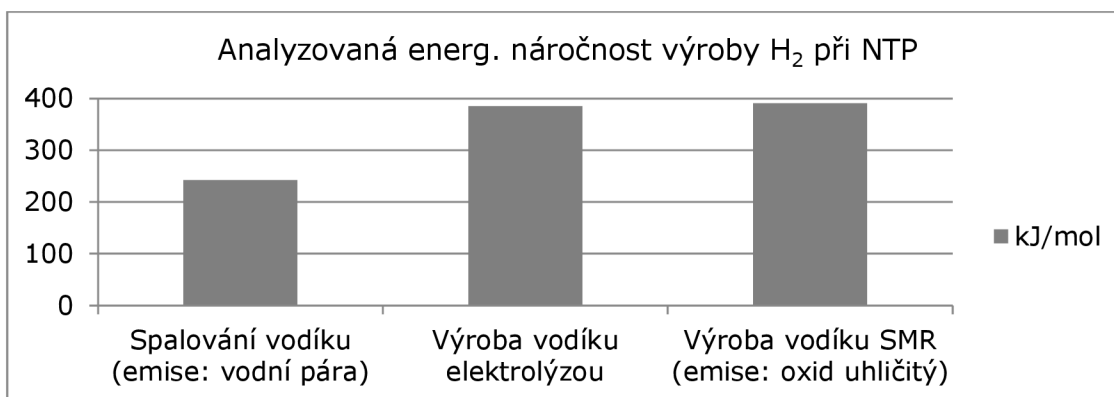


Diagram 10 – Analyzovaná energetická náročnost výroby vodíku

Elektrolýza vody při napětí 2 V na výrobu 1 m_N³ vodíku spotřebuje 17,2 MJ ve formě elektrické energie což je cca 1,6x více než při jeho spalování. Nejmodernější generování elektrické energie u turbín v jaderných reaktorech, dosahují účinnosti maximálně 50 %, navyšuje energetickou náročnost výroby vodíku na minimálně dvojnásobné množství **34,4 MJ/m_N³** ze strany primárního zdroje energie. Jednalo by se pouze o maření primárních zdrojů energií s využitím nepřesahující 30 %. Takto získaný vodík by pro následné energetické využití neměl opodstatnění.

Při procesu SMR je na výrobu 1 m_N³ vodíku použita tepelná energie stanovená na **17,3 MJ/m_N³** dosažená primární surovinou metanu. Oproti literárnímu údaji je markantní rozdíl, který je vysvětlen v kapitole (2.3.2), kde vstupní surovina má vstupní energetickou hodnotu a nebyla započtena např. oproti vodě, která nemá žádnou. Tato hodnota je cca 1,6x vyšší než potenciální zisk při spalování vodíku. Takto vyráběný vodík by pro energetické využití byl opět mařením primárního zdroje energie. Spalování přímo metanu bude vždy výhodnější, než vodík z metanu získávat pro následné spalování.

Z výše uvedených informací lze konstatovat, že výroba vodíku s použitím primární energie z fosilních paliv, dosahuje energetického výtěžku získané z výhřevnosti vodíku cca 30-60 %. Nicméně při použití odpadního tepla z jaderných reaktorů, na ohřev reformní pece při procesu SMR, by se energetický výtěžek z výhřevnosti vodíku vůči primární surovině mohl podstatně zlepšit.

Výroba vodíku z fosilních paliv nebo z energie vytvořené spalováním fosilních paliv se jeví jako energeticky nevýhodná. Proto je potřeba přistoupit k levným nebo jinak nevyužitelným zdrojům, kde do budoucna se počítá s uplatněním termochemického cyklu využívající odpadní teplo jaderných reaktorů s účinností cca 40 % stanovené na základě výhřevnosti vodíku [1 (str. 141)].

3. Průmyslové procesy pro energetické využívání vodíku

V této části jsou popsány možnosti využití vodíku, který je nositelem chemické energie. Tuto chemickou energii lze úspěšně přeměnit na energii tepelnou a elektrickou. Procesy využívající vodík musí být maximálně bezpečné, kde předpoklady vychází ze znalosti fyzikálně-chemických vlastností vodíku. Aby se mohlo přejít na vodíkové hospodářství, musí jeho výroba splňovat určitý strategicky-ekonomický předpoklad s ohledem na ekologii.

3.1. Oblasti průmyslových aplikací vodíku

Vodík je důležitou složkou petrochemického, metalurgického, farmaceutického, elektronického a potravinářského průmyslu. Největší část světové spotřeby vodíku připadá na výrobu amoniaku (62,4%), metanolu (8,7%), elektroniky (8,1%), potravin (3,4%) a v metalurgii (3,6%).

V oblasti současných průmyslových aplikací pro energetické využití, vzhledem k současné energetické náročnosti výroby vodíku, lze vodík uplatnit především jako regulátor neregulovatelných zdrojů elektrické energie (např. solární, větrná). Vodík je zde vyráběn z nadbytku elektrické energie (kterou nelze využít jinak) elektrolýzou vody a slouží jako chemické uskladnění energie (obdobu přečerpávacích nádrží), která může být podle potřeby zpětně přeměněna v palivovém článku na energii elektrickou. Dále lze energii obsaženou ve vodíku uplatnit jako palivo pro pohon motorů v dopravním průmyslu nebo jako zdroj tepla, které vzniká během spalování vodíku.

Na následujícím diagramu (Diagram 11) jsou pro úplnost detailně rozepsány veškeré oblasti využití vodíku a jejich aplikace. Mezi zájmovou skupinu patří energetické využití (spalování a výroba elektrické energie). Mimo jiné lze vodík využít jako teplosměnné medium nebo k výrobě jiných látek, mezi které patří amoniak nebo peroxid vodíku.

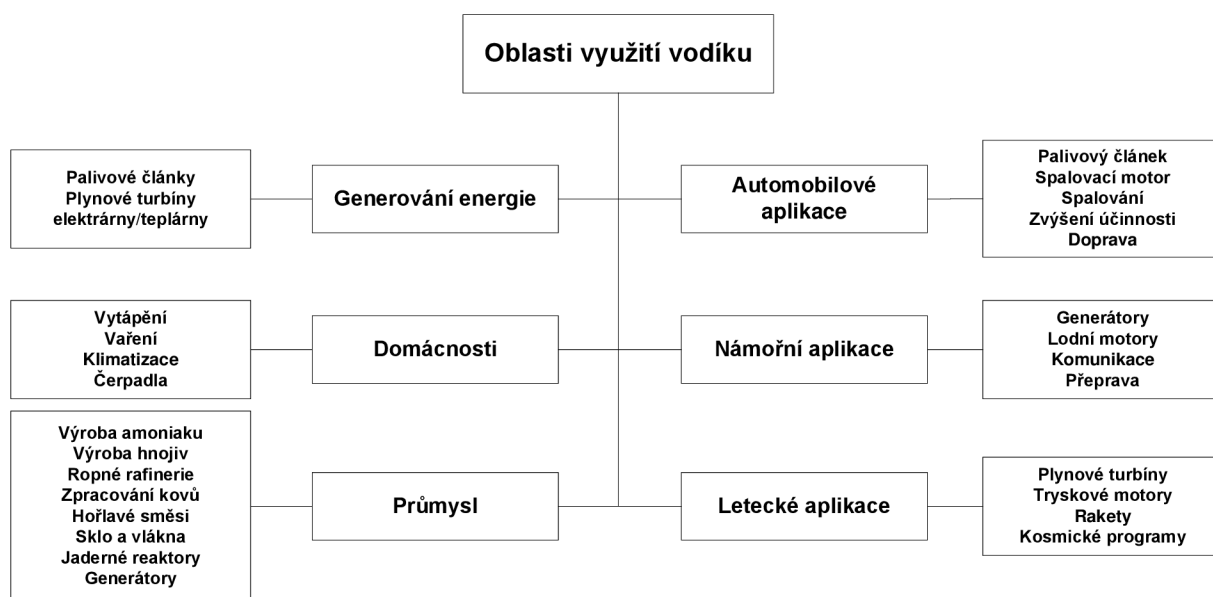


Diagram 11 - Aplikovatelné oblasti vodíku [1(str. 6)]

3.2. Vlastnosti vodíku a požadavky na konstrukci zařízení používajících vodík

Zařízení využívající vodík se můžou dostávat do kontaktu se širší problematikou. Zahrnuje především korozi způsobenou různými faktory (chemická, vodíková, elektrochemická,...). Dále je nutné analyzovat lokální teplotní maxima a tlakové maxima pro dimenzaci konstruovaného prvku. Nejčastější konstrukční materiály používané ve vodíkových technologiích jsou nerezová ocel, titan, měď, Teflon a Kel-F.

3.2.1. Fyzikálně-chemické vlastnosti vodíku

Atomární vodík je nejlehčí prvek složený z protonu a elektronu. Na Zemi se běžně nevyskytuje, protože utváří stabilnější formu v podobě molekuly vodíku, ale i ta reaguje téměř se všemi prvky a převážně se vyskytuje ve formě uhlovodíků nebo plně oxidované formě jako voda. Molekulární formu lze popsat jako plyn bez barvy a zápachu. Je 14x lehčí než vzduch a velice rychle se šíří do prostoru. Bod tání je -259°C a bod varu -253°C . Za normálních podmínek má hustotu $0,09\text{ kg/m}^3$. Tuhý vodík má nejlepší elektrickou vodivost a plyný vodík má nejvyšší tepelnou kapacitu ($14,4\text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$) a nízkou rozpustnost. Pro energetické využití má vodík vysoké spalné teplo $141,6\text{ MJ/kg}$ [1].

Vodík se dále rozlišuje na para-vodík a ortho-vodík. Přestože mají stejné vlastnosti je ortho-vodík více energeticky mocnější a postupem času přechází na nižší energetickou hladinu para-vodíku s běžnou koncentrací 75 %. Tímto přechodem se uvolňuje teplo 703 kJ/kg a proces přechodu bez použití katalyzátoru může trvat i několik dní [1].

Vodík má 3 izotopy. Atomární vodík nazývaný protium (proton a elektron), deuterium (má navíc 1 neutron) a tritium (má navíc 2 neutrony). Vodík dokáže procházet všemi materiály a zejména u kovových materiálů se koncentruje. Za určitých okolností může způsobit křehnutí v kovových materiálech [1].

Fyzikální vlastnosti H_2 [1(str. 6)]:

Ionizační energie	13,56 eV
Molekulární hmotnost	2,01594 g/mol
Hustota plynu při 0°C a 1 atm	$0,08987\text{ kg/m}^3$
Hustota kapalné fáze při -253°C	708 kg/m^3
Hustota tuhé fáze při -259°C	858 kg/m^3
Teplota tavení	-259°C
Teplota varu při 1 atm.	-253°C
Kritická teplota	-240°C
Kritický tlak	12,8 atm
Kritická hustota	$31,2\text{ kg/m}^3$
Teplo tuhnutí při -259°C	58 kJ/kg
Výparné teplo při -253°C	447 kJ/kg
Tepelná vodivost při 25°C	$0,019\text{ kJ}/(\text{m}\cdot\text{s}\cdot^{\circ}\text{C})$
Viskozita při 25°C	0,00892 centipoise
Tepelná kapacita, plyný H_2 při 25°C	$14,3\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C})$
Tepelná kapacita, kapalný H_2 při -256°C	$8,1\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C})$
Tepelná kapacita, pevný H_2 při $-259,8^{\circ}\text{C}$	$2,63\text{ kJ}/(\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C})$

Výčet chemických vlastností vztahených k bezpečnostnímu hledisku při 298 K, 1 atm [1]:

- Difuzivita – vodík je nejjednodušší molekula, která ve vzduchu difunduje rychlostí $2 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, dif. koeficient $0,61 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ a prochází všemi materiály.
- Vztlak – vodík vyrchá ve vzduchu poměrně rychle vlivem nízké hustoty rychlostí až $9 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.
- Barva, zápach, chuť, toxicita – vodík je netoxický, bez barvy, chuti a zápachu. Člověk není schopen zaznamenat jeho přítomnost a i plamen je při světle velmi špatně viditelný.
- Hořlavost – vodík má velkou mez hořlavosti se vzduchem 4-75 % a s kyslíkem 4-95 %, kde toto rozmezí se při zvyšování teploty rozšiřuje.
- Velikost nástřiku – vodík je schopný šířit plamen v prostorech o tloušťce 0,64 mm. V extrémních případech je bezpečná velikost snížena až na 0,076 mm. S tím jsou spojené vyšší nároky na těsnost systému a obtížnost při hašení.
- Samovznícení – k samovznícení dochází při teplotě $585 \text{ }^\circ\text{C}$, ale potřebná energie ke vzplanutí je velmi nízká 0,02 mJ. Jakýkoli výboj/jiskra může být iniciačním zdrojem.
- Výbušnost – vodík je výbušný při koncentracích 18-59 % se vzduchem a 15-90 % s kyslíkem. Energie výbuchu 1 g vodíku odpovídá 24 g TNT. Deflagrační koeficient $55 \text{ MPa}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ a rychlost šíření výbuchu $1,5\text{-}2 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$.
- Rychlost hoření – vodík má vysokou rychlost hoření $2,65\text{-}3,25 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ (laminární ve vzduchu), (metan $0,38 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, benzín $0,42 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)
- Teplota plamene – ve vzduchu při stechiometrickém poměru spalování je teplota plamene $2207 \text{ }^\circ\text{C}$ (metan $1917 \text{ }^\circ\text{C}$, benzín $2307 \text{ }^\circ\text{C}$). Tepelná radiace plamene do okolí je v rozmezí 17-25 % (metan 23-33 %, benzín 30-42 %)
- Škrčení – vodík má při NTP záporný Joule-Thomsonův koeficient a při teplotách vyšší než 200 K se během škrčení zahřívá.

3.2.2. Bezpečnostní rizika při práci s vodíkem

„Riziko je definováno jako relace mezi očekávanou ztrátou (poškození zdraví, ztrátou života, ztrátou majetku, atd.) a neurčitostí uvažované ztráty (zpravidla vyjádřeno pravděpodobností nebo frekvencí výskytu). Jedná se tedy o určení frekvence výskytu havárie a její následků“ [7].

Pro řešení rizik při práci s vodíkem se používá mnoho různých metodik řešení, které musí zahrnovat zákon č. 59/2006 Sb., o prevenci závažných havárií způsobených vybranými chemickými látkami a chemickými přípravky, vyhlášku č. 256/2006 Sb., o podrobnostech systému prevence závažných havárií a nařízení vlády č. 406/2004 Sb., o bližších požadavcích na zajištění bezpečnosti a ochrany zdraví při práci v prostředí s nebezpečím výbuchu a metodické pokyny Ministerstva životního prostředí ČR [7].

Nejčastější příčiny vzniku havárie [1]:

- Mechanické poškození nebo vada materiálu
- Vliv koroze nebo vodíkové křehnutí
- Vyšší tlaky než dovolené (zkrácení životnosti zařízení)
- Zvýšená křehkost materiálu při nízkých teplotách
- Změna skupenství v tlakových zařízeních (BLEVE)
- Vliv okolních zařízení, prostředí a mimořádných situací
- Lidský faktor

Vodíkové křehnutí je jev, ke kterému dochází při difúzi molekul vodíku v kovových materiálech. Při rychlejší změně teploty než 20 °C/hod dochází ke kritické změně kovové mřížky v materiálu, která vede k vytvoření tzv. vodíkové pasti. Tato past nastává v dutinkách, ve kterých jsou shromážděny molekuly vodíku a vlivem roztažnosti tato kapsa mění objem a nestačí uvolnit vodík a vytváří tak lokální napětí, které může vést k iniciaci trhliny.

Možný postup řešení analýzy rizik může vypadat následovně podle schématu (Diagram 12), ve kterém se používají všechny dostupné metodiky pro analýzu rizika a jejich následků.

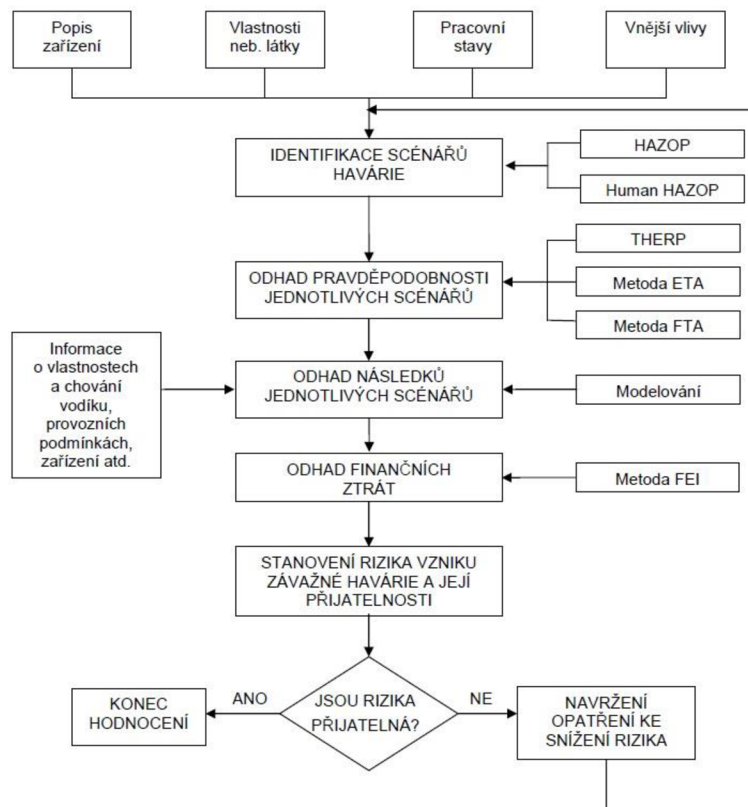


Diagram 12 – Postup analýzy rizik [7]

Nejčastější havárie spojené s únikem vodíku lze rozdělit do tří hlavních kategorií:

Drobný únik vodíku ze zařízení

Drobný únik vodíku představuje nejčastější příčinu havárie. Může být způsoben netěsností ventilů a spojů. Při drobném úniku dochází většinou k nehodě typu Jet-Flame, tedy k iniciaci hoření plamene. Tento plamen je při běžných světelných podmínkách téměř neviditelný a může být problém takový únik odhalit. Největší riziko tohoto typu však představuje vytvoření nebezpečné atmosféry v uzavřených prostorech a poškození okolních zařízení nebo zranění obsluhy nedetekovaným plamenem. K těmto nehodám dochází nejčastěji při skladování vodíku v tlakových zásobnících apod [7].

Masivní únik vodíku ze zařízení

Jedná se především o nehody způsobené chybnou manipulací nebo materiálovými vadami, které vedou k porušení materiálu (vodíkové křehnutí, únavová koroze apod.) Tyto úniky obvykle končí nehodou typu VCE (Vapour cloud explosion). Prevenci lze spatřovat zejména ve správné volbě materiálu a pravidelných kontrolách zařízení. V případě vhodného systému monitorování může obsluhující personál zmírnit rozvoj scénáře (masivního úniku) [7].

Vytvoření výbušné atmosféry

Tento případ nastane, když se do směsi s velkým obsahem vodíku dostane kyslík. K tomuto typu nehody často dochází ve ventilačních systémech jaderných elektráren s varnými reaktory. Vodík se zde uvolňuje v důsledku radiolýzy vody a přechází z kondenzující páry do ventilačního systému elektrárny. K této nehodě také dochází při elektrolýze roztoku NaCl, kdy na anodě vzniká chlór a na katodě sodík. V případě článků s diafragmou sodík ihned reaguje s vodou, přičemž vzniká H_2 . Při nedokonalém oddělení anodového a katodového prostoru se může vytvořit výbušná směs H_2 a Cl_2 . Další možností vzniku této nehody je přísátí atmosféry do systému, ve kterém se nachází vodík. Vzplanutí směsi vyvolá jakákoli jiskra s minimální iniciační energií, která může vzniknout při mechanickém ořezu ventilů, elektrostatickém výboji na filtrech systému ventilace, jiskra z elektrických zařízení apod. Tato událost vede nejčastěji k nehodě typu VCE [7].

Hlavním prvkem snižování rizika je předcházení vzniku havárie. Obecnou snahou při vodíkových procesech je minimalizovat lidskou aktivitu. Pokud stav havárie nastane náhle, je potřeba rychlých opatření pro detekci vzniklé havárie a minimalizaci následků. Posledním opatřením po vzniku havárie je nutnost zabránit rozšíření havárie do okolí. Tento stručně vyložený systém je detailně zpracován v tzv. havarijním plánování.

Ve výrobních procesech, ve kterých se pracuje s vodíkem, bylo analyzováno 144 nehod, kde 53 % bylo způsobeno únikem vodíku. Z toho 58 % skončilo explozí a 37 % požárem. Zbytek 5 % se jednalo o kombinaci výbuchu a požáru nebo pouze únik vodíku [1(str. 543)].

3.3. Podmínky pro uplatnění vodíku v energetice

„Základním dokumentem v rámci EU, týkajícího se také využívání vodíkových technologií, je Sdělení Komise ze dne 3. března 2010 s názvem „Evropa 2020: Strategie pro inteligentní a udržitelný růst podporující začlenění (KOM(2010) 2020)“. V rámci tohoto strategického dokumentu je vysloven požadavek na udržitelnou, konkurenceschopnou a ekologicky šetrnou ekonomiku, málo náročnou na zdroje. Komise EU dále stanovila konkrétnější cíle pro rozvoj dopravy a ekonomiky: Snižit o 20 % emise uhlíku (resp. o 30 %, pokud budou podmínky příznivé), zvýšit o 20 % podíl obnovitelných zdrojů energie a zvýšit o 20 % energetickou účinnost“ [8].

„Pro podpoření výše uvedené vize a cílů byl stanoveno sedm tzv. iniciativ, z nichž využití vodíku se týká Iniciativa Green vehicles (COM (2010) 186). Je zaměřena na podporu vývoje a uvedení na trh ekologicky příznivých vozidel. Tato iniciativa má umožnit snížení environmentálních dopadů z oblasti dopravy a zajistí vyšší konkurenceschopnost automobilového průmyslu EU“ [8].

3.3.1. Formulace podmínek, za kterých je možné považovat vodík za vhodný produkt pro následné energetické využití

Vodík musí být vhodnou alternativou pro fosilní paliva. V tomto ohledu má vodík energetickou hustotu 2,5-3x vyšší než běžně používané fosilní paliva. Vlivem jeho nízké hustoty je energie převedená na plynné skupenství 3x nižší v porovnání s plyným metanem, což lze označit za hlavní nevýhodu.

Měl by být vyráběn jednoduchým procesem. Především technologie výroby by měla používat takové materiály, které jsou dostupné, a s co nejdelší dobou životnosti. Samotný proces by měl být co nejúčinnější s nízkými nároky na údržbu.

Jednoduchá infrastruktura, snadné skladování a distribuce. Toto jsou klíčové prvky, které činí vodík dostupný všude tam, kde je jej zapotřebí. Vlivem energetického využití je potřeba vytvořit čerpací stanice s minimálním objemem při skladování. Toho lze dosáhnout zkapalňováním vodíku, kde energetická náročnost pro zkapalnění je přibližně 40 % z výhřevnosti [8]. Nejvhodnější by bylo vyrábět vodík přímo na čerpacích stanicích, což by výrazně zjednodušilo nároky na distribuci, vysoké kapacity skladování a frekvenci doplňování.

Měl by být ekologický a bezpečný. V tomto ohledu je jeho využití ekologické a jediným produktem spalování je vodní pára, která má jako každé vysokoteplotní médium potenciál tvořit termický NO_x . Oproti spalování klasických paliv nevznikají žádné emise uhlíku a popelovin. Ze strany bezpečnosti lze vodík na větraných místech považovat za bezpečný, protože vlivem jeho difusivity a malé hustoty má velký rozptyl a stoupá rychle do atmosféry.

Vodík musí být vyráběn z obnovitelných zdrojů. Jako obnovitelné zdroje se myslí biomasa, větrné, solární, geotermální a vodní elektrárny. Případně nových zdrojů energie založené na kvantové teorii nulového bodu. Podle Planckovi kalkulace je energetická hustota nulového bodu 10^{74}GeV^4 [9], což se dá pochopit tak, že každý elektron má potenciál uvolnit energii 65,5 MJ.

Výroba vodíku je v současnosti používaných procesech pro energetické využití ekonomicky nevýhodná. Navíc to stěžuje další vynaložená energetická náročnost při skladování vodíku. Zvyšováním účinnosti využití vodíku nebo vytvoření nového účinného procesu může výrazně přispět k jeho masivnímu rozšíření.

3.3.2. Zásady pro konstrukci hořáků spalujících vodík nebo plyny bohaté na vodík

Hoření (oxidace) je termochemický proces, při kterém je uvolněna tepelná energie. Charakter hoření lze regulovat zejména množstvím okysličovadla a příměsí nespalitelných složek. Tím lze regulovat rychlost hoření, teplotu plamene a tvorbu emisí. Hořáky lze rozlišovat podle účelu použití, ohřevné, svařovací, řezací. Každý hořák má specifický design a je navrhován tak, aby byl účelný, bezpečný a spolehlivý. Důležitým faktorem je regulace průtoku a návrh průtočných průřezů. Při nízké rychlosti proudění může docházet ke zpětnému zápalu (flash-back) a při vysokých rychlostech k trhání plamene. Snahou je navrhnout hořák o vysokém výkonu s nízkou

emisivitou a požadovaným tvarem plamene. Největšího výkonu je dosaženo při stechiometrickém poměru spalování, ale při reálném spalování musí být vždy nadstechiometrické. Součástí hořáku pro energetické využití jsou distribuční prvky přívodu paliva a okysličovadla s podporou ventilátoru, samotné tělo hořáku (vodící tvarovka, víříč, vstříkovač), zapalování a topeniště.

Docílení homogenizace

Přívod spalovacího vzduchu do prostoru topeniště se dělí na dva základní způsoby. Na hořáky s volným nasáváním z okolí (difusivní spalování) a na hořáky s nuceným přívodem pomocí ventilátorů (kinetické spalování). Tvorbu směsi lze členit na předmísenou nebo nepředmísenou (Diagram 13). Předmísená je zpravidla vytvářena před distribučním difusorem a nepředmísená je směřována přímo v topeništi. S ohledem na design hořáku se může jednat o vícemístný přívod spalovacího vzduchu nebo vícemístný přívod paliva. K docílení homogenizace (tvorby hořlavé směsi) se využívají podpůrné konstrukční prvky. Nejčastěji se jedná o víříče spalovacího vzduchu, které souží k promíchání směsi a stabilizaci plamene (pro kapalná paliva se navíc užívají atomizéry).

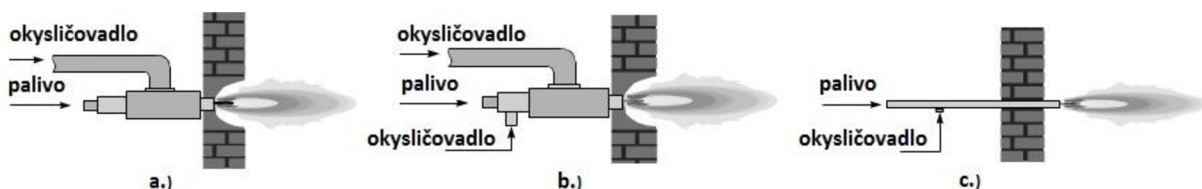


Diagram 13 - Základní rozdělení tvorby směsi [10]

a.) nepředmísená směs, b.) částečně předmísená směs, c.) plně předmísená směs

Spalování

Zapálení prostřednictvím jiskry nebo plamene se provádí při chudé směsi, u které nehrozí výbuch. Regulace rychlosti průtoku musí být prováděna s ohledem na dynamiku. V tomto případě se rozlišuje laminární a turbulentní proudění spalování. Při laminární rychlosti spalování lze dosáhnout hladkého plamene. U turbulentní rychlosti je plamen o něco kratší a má tendenci odtrhávat se od hlavního proudu. Rychlost proudění předmísených směsí musí být vždy vyšší než rychlost hoření (příkladem použití může být venturiho trubice).

Přenos tepla při spalování

Obecně lze rozlišit 3 typy přenosu tepla. Přenos tepla prouděním (konvekcí), vedením tepla (kondukcí) a tepelným vyzařováním (radiací). Při spalování vodíku je radiací uvolněno přibližně 17-25 % z reakčního tepla a zbytek je uchován v produktech spalování, které přenáší teplo konvekcí do svého okolí a kondukcí při přestupu tepla pevnou stěnou.

„Příčinou přenosu tepla radiací je vyzáření energie ve formě elektromagnetických vln (podle teorie elektromagnetických vln) nebo proudu fotonů (podle teorie kvantové mechaniky) v oblasti infračervených vlnových délek (0,7-100 μm). Na rozdíl od kondukcí či konvekce k tomu není třeba hmotného prostředí“ [11].

Spalování vodíku

Vodík je palivo jako každé jiné. Pokud se spalují fosilní paliva, spaluje se především vodík a uhlík. Vlivem složitějších chemických vazeb ve fosilních palivech se vodík uvolňuje různou rychlostí, která se projeví při rychlosti hoření. Při spalování čistého vodíku nebrání v reakci žádný uhlík a tím pádem lze dosáhnout vysokých rychlostí hoření. Ve vzduchu v závislosti na teplotě je rychlost hoření 1,8-3,2 m/s což je přibližně 5x více než při spalování metanu. Výhodou spalování čistého vodíku je především bezpečnost, kde nehrozí zpětný zápal.

Spalování kyslíko-vodíkové směsi 30 % obj.(O₂) a 60 % obj.(H₂)

Spalování této směsi je velice rizikové a bude použito především u jednotek s malým výkonem, kde vodík a kyslík bude vytvářen bez separace a skladování. Předpokladem pro spalování této výbušné směsi (koncentrace H₂ 15-90 % s kyslíkem) je snížení koncentrace vodíku spalovacím vzduchem, který obsahuje dusík nebo jinou nespalitelnou složkou na koncentraci pod mez výbušnosti 4-13 % obj. vodíku, aby ji bylo možné bezpečně zapálit. Obecně platí, že rychlost proudění palivové směsi musí být vyšší než rychlost hoření a to z důvodu zpětného zápalu. Zpětnému zápalu lze zabránit dvěma způsoby. Buď za použití dostatečně malého vstřikovacího otvoru paliva, bezpečnostních jednocestných ventilů nebo porézní přepážkou. U bezpečnostního ventilu nesmí při kontaktu dojít k iniciační jiskře a je potřeba speciální konstrukce. Proti zpětnému zápalu je těsnicí mezera v závislosti na provozních podmínkách (teplo, tlak, složení směsi) v rozmezí 0,6-0,078 mm, kde teplota před ventilem nesmí být vyšší než teplota samovznícení. Tento předpoklad platí i pro porézní přepážku o patřičné tloušťce, kde bezpečná velikost kanálku s ohledem na výsledek experimentálních studií by měl být ideálně pod 0,078 mm [1(str. 545)].

Spalování plynů bohatých na vodík

Příměsí jiných paliv ovlivňuje charakter spalování, množství spalovacího vzduchu a tvorbu emisí. Rychlost hoření vodíku může pozitivně snížit jak nehořlavá, tak i hořlavá složka. Pro stechiometrické spalování 1 m_N³ vodíku je potřeba 0,5 m_N³ kyslíku. Pro spálení 1 m_N³ metanu je potřeba 2 m_N³ kyslíku. Výhřevnost pro 1 m_N³ vodíku vlivem jeho nízké hustoty je přibližně 3x nižší než spalování 1 m_N³ metanu. Osvědčená směs nazývaná Hythane je složena z 20 % obj. vodíku a 80 % obj. ZP. Spalování této směsi je bezproblémové i při studených zápalech pod 0 °C. Studie prokázaly, že se celkové emise snížily o 20 % v porovnání se spalováním pouze ZP [1(str. 16)].

Mechanismy tvorby NO_x [11]

- Termický – Termický oxid dusnatý vzniká oxidací atmosférického dusíku při relativně vysokých teplotách (>1100 °C) v oblastech plamene chudých na palivo (v případě spalování čistého vodíku zaujímá absolutní podíl)
- Promptní - Promptní oxid dusnatý vzniká reakcí atmosférického dusíku s uhlovodíkovými radikály v oblastech plamene bohatých na palivo
- Palivový - Palivový oxid dusnatý vzniká oxidací sloučenin přítomných v palivu, které obsahují chemicky vázaný dusík.

Tvorbu NO_x primárně ovlivňují faktory [11]

- teplota plamene a teplota uvnitř spalovací komory
- koncentrace kyslíku v prostoru spalovací komory
- doba prodlení hořící směsi v pásmu vysokých teplot

„Nejdůležitějšími faktory při spalování plyných paliv se jeví teplota plamene a parciální tlak kyslíku v oblastech vysokých teplot. Při teplotách vyšších než $1100\text{ }^\circ\text{C}$ dochází k exponenciálnímu nárůstu vzniku NO_x . Z tohoto důvodu spočívá většina primárních redukčních metod ve snaze snížit teplotní špičky plamene a snížit pravděpodobnost styku kyslíku s dusíkem v oblastech teplotních špiček“ [11].

Mezi základní způsoby, které vedou k potlačení tvorby oxidů dusíku, patří [11]:

- vícestupňové spalování - stupňovitý přívod paliva, stupňovitý přívod spalovacího vzduchu, kombinace stupňovitého přívodu paliva a stupňovitého přívodu spalovacího vzduchu, „*reburning*“
- chlazení plamene - vnitřní a vnější recirkulace spalin, nástřik vody či vodní páry, optimální přebytek vzduchu
- bezplamenné spalování – vysoce přehřátý spalovací vzduch nad $1000\text{ }^\circ\text{C}$ se přivádí do speciální aerodynamické spalovací komory, ve které se recirkulací spalin udržuje nízký parciální tlak kyslíku.

Přebytek spalovacího vzduchu a jeho přehřev hraje významnou roli k dosažení vysokých teplot při spalování. Následující (Diagram 14) zobrazuje tyto relace vztažené ke tvorbě NO_x .

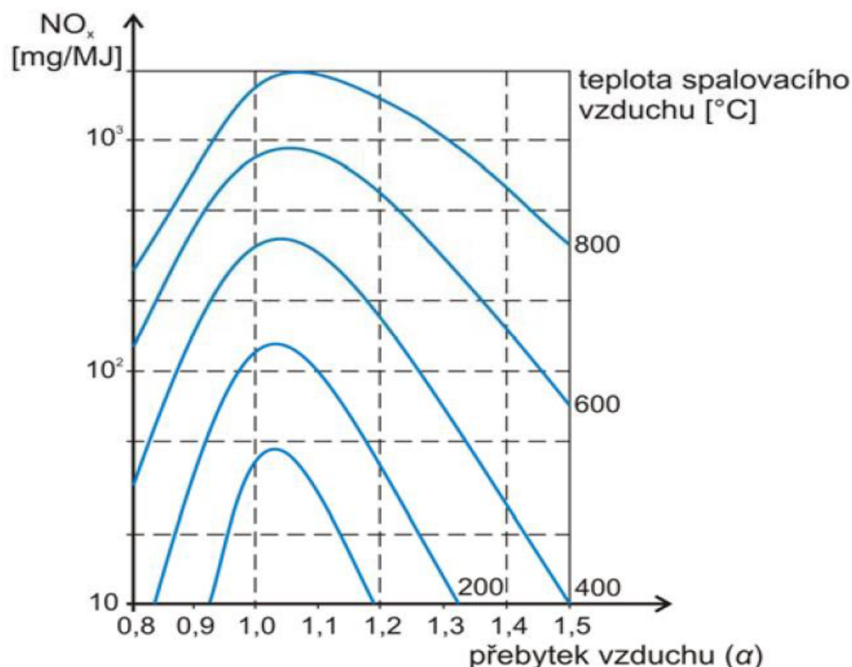


Diagram 14 – Závislost tvorby NO_x na přebytku a teplotě spalovacího vzduchu [11]

Pokud při spalovacím procesu nelze dodržet únosnou koncentraci NO_x je potřeba přistoupit na čištění spalin. Obecně se používají metody SCR a NSCR.

- SCR: „Selektivní katalytická redukce spočívá v nástřiku amoniaku do proudu spalin za přítomnosti katalyzátoru na bázi TiO_2 nebo V_2O_5 při teplotách 300-400 °C. Oxidy dusíku se za těchto podmínek redukuje na dusík, který se běžně vyskytuje v atmosféře“ [11].
- NSCR: „Nekatalytická selektivní redukce probíhá za přídavku amoniaku nebo močoviny do prostoru spalovací komory v rozsahu teplot 760-1100 °C bez přítomnosti katalyzátoru, což představuje výhodou proti SCR. Potencionálním problémem této technologie je nedodržení teploty nástřiku, neboť platí, že při teplotách nástřiku vyšších než 1100 °C amoniak i močovina mají tendenci samovolně oxidovat na oxidy dusíku“ [11].

Hořáky navržené pro nízké emise NO_x dosahují výsledků pod 30 ppm obj., kde u běžných hořáků tyto koncentrace mohou přesahovat 200 ppm obj.[10].

3.4. Jiné oblasti energetické využitelnosti vodíku

Vodík lze využít ke tvorbě tepelné, elektrické a mechanické energie. Nové poznatky v oblasti energetického využití směřují k použití tzv. „Blacklight“ procesu. O jeho propagaci se zasloužil Dr. Rendell L. Mills, který vyzkoumal katalytický proces pro snižování energetické hladiny elektronu atomu vodíku. Tímto procesem lze teoreticky dosáhnout energetického výtěžku z molekuly vodíku 48,6 eV [12] ($4,68 \text{ MJ/mol}_{(\text{H}_2)}$), což je cca 16x více než při oxidaci.

Velmi diskutovanou problematikou je i využití vodíku ve fúzním reaktoru. Pokroku v této technologii zaznamenal Andrea Rossi, který vynalezl fúzní reaktor umožňující jadernou reakci při nízkých teplotách. Vodík je zde při tlacích 20 bar pulzně vstřikován do katalyzátoru obsahující velké množství niklových nanočástic. Při dosažení aktivační energie vzniká exotermická reakce mezi niklem a vodíkem spojená s transmutací prvků [13].

Obě technologie jsou ve vývoji a následující kapitoly jsou zaměřeny na ověřené způsoby energetického využití.

3.4.1. Využitelnost vodíku v palivových článcích

Palivové články slouží k získání elektrické energie z chemické reakce slučováním prvků. Může se jednat například o metan nebo vodík. Pro případ vodíku s kyslíkem vzniká pouze voda (29), za pomoci katalyzátoru. Katalyzátor slouží ke tvorbě vodíkových iontů, které putují skrze membránu. Vodík je na katalyzátoru rozložen na proton a elektron, kde proton putuje skrze membránu a elektron putuje skrze elektrický obvod, ze kterého je získávána elektrická energie $(\Delta G_{298}^0)_{29}$.

Maximální teoretická účinnost generování elektrické energie (76):

$$\eta_{el} = \frac{(\Delta G_{298}^0)_{29}}{(\Delta H_{298}^0)_{29}} = \frac{237 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}} = 83\% \quad (76)$$

Přehled typů palivových článků a jejich použití (Tab. 6):

	AFC	DMFC	MCFC	PAFC	PEMFC	SOFC
Použitý elektrolyt	KOH	Polymerová membrána	Směs kapalných uhličitánů v LiAlO_2	Kyselina fosforečná	Polymerová membrána	Keramická membrána
Teplota článku	60 – 90 °C	60 - 130 °C	650 °C	200 °C	80 °C	1000 °C
Účinnost	45-60%	40%	45 - 60%	35 - 40%	40 - 60%	50 - 65%
Výkon	< 20 kW	< 10 kW (Mobilní)	> 1 MW (Elektrárna)	> 50 kW (Elektrárna)	< 250 kW (Doprava)	> 200 kW (Elektrárna)

Tab. 6 – Různé typy palivových článků [1(str. 19)]

Jako nevhodnějším palivovým článkem pro využití vodíku v dopravním sektoru se jeví PEMFC, kde největším problémem, který brání masivnímu nasazení je dostupnost použitého katalyzátoru, který obsahuje platinu. Obecně je potřeba snižovat obsah platiny v katalyzátoru, zvyšovat životnost a zlepšovat účinnost. Alkalický palivový článek je vhodný pro střední aplikace, avšak je velmi náchylný na čistotu vstupní suroviny a obsah CO_2 , který znehodnocuje elektrolyt. DMFC je článek podobný PEMFC s rozdílem, že může být použit metanol jako alternativní palivo. PAFC je možné využít pro autobusovou dopravu, který díky inovacím má nízký obsah platiny. Zájmem výzkumu je prosadit SOFC do autobusové dopravy, která je aktuálně využívána pro stacionární generování elektřiny a tepla ze zemního plynu. SOFC se jeví jako nejvýhodnější článek, avšak chybí studie obhajující použití čistého vodíku jako paliva.

Popis palivového článku **PEMFC** (Diagram 15) [14]:

- Polymerová membrána, poly(perfluorosulfonic)acid $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{OCF}_2\text{SO}_3$
- Momentální rozsah účinností se pohybuje v rozmezí 40 – 60 %, kde se do budoucna počítá s celkovým zvýšením účinnosti na 80 % (s využitím odpadního tepla).
- Množství platiny použité v katalyzátoru $1,5 - 4,5 \text{ mg(Pt)/cm}^2$
- Maximální přenosový výkon $0,65 \text{ W/cm}^2$ při účinnosti 40 % (Diagram 16)
- Očekávaná životnost palivových článků 5 000 hod
- Nosič elektrického náboje: vodík
- Maximální teoretické napětí 1,23 V
- Náchylnost na čistotu vstupních surovin (nesmí obsahovat CO, který způsobuje tzv. otravu katalyzátoru)

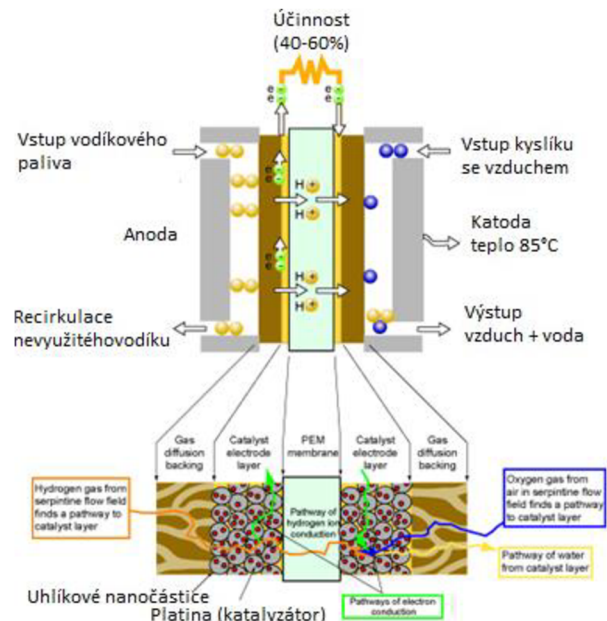


Diagram 15 - Schéma palivového článku PEMFC [1(str. 18)]

Ztrátu napětí v palivovém článku ovlivňují tři faktory [14]:

- Aktivační polarizace – vliv přepětí na elektrodách v závislosti na struktuře katalytické vrstvy.
- Ohmická polarizace – vliv odporu prostředí během toku elektronů a iontů.
- Koncentrační polarizace – tyto ztráty závisí na struktuře katalyzátoru, na trajektorii toku hmoty a také na systému odvádění zkondenzované vody.

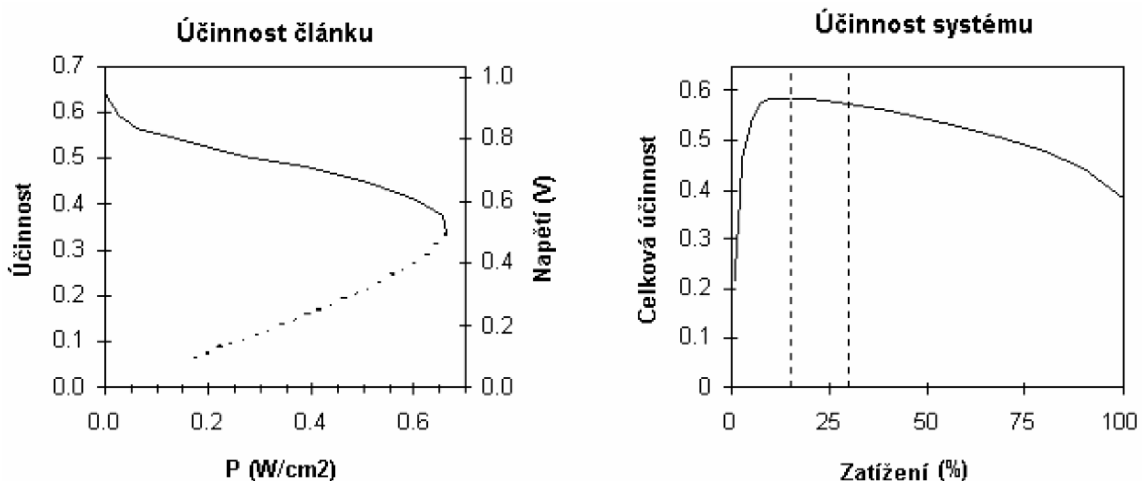


Diagram 16 - Přehled účinnostních charakteristik PEMFC [14]

„Palivové články s polymerní elektrolytickou membránou se vyznačují vysokou proudovou hustotou, což umožňuje konstrukci s nízkou hmotností i rozměry. Pevná elektrolytická membrána zjednodušuje těsnění v chemickém procesu, snižuje korozi a zvyšuje životnost článku. PEMFC pracují při nízkých teplotách, což dovozuje rychlejší najíždění a okamžitou

odezvu na změnu požadovaného výkonu. Z těchto důvodů se PEMFC hodí především pro pohon vozidel, ale jsou vyvíjeny i jako malé stacionární jednotky“ [14].

Popis palivového článku **SOFC** [13]:

- Keramická membrána na bázi ZrO_2
- Elektrody na bázi Ni
- Nosič elektrického náboje: kyslík
- Degradace napětí článku cca 2 % na 1000 hod
- Primární palivo CH_4

Vysokoteplotní palivové články s pevným elektrolytem se vyznačují provozní teplotou běžně přesahující 800 °C. Vysoká provozní teplota umožňuje využití spalín z palivového článku pro kogeneraci [14]. Spalováním metanu pro následné získání elektrické energie je palivový článek ideálním řešením.

Charakterem všech komponentů článku SOFC je jejich flexibilita a lze je geometricky uspořádat nejčastěji do deskového nebo válcovitého tvaru. Vysoká tepelná odolnost palivového článku s pevným elektrolytem umožňuje vnitřní reformování paliva, zvyšuje podstatně rychlost elektrochemické reakce oproti ostatním typům palivových článků a přes termodynamické ztráty umožňuje dosažení vysoké účinnosti [14].

„V důsledku vysokých provozních teplot současných článků SOFC je použití materiálů jednotlivých komponent omezeno chemickou stabilitou v oxidačním a redukčním prostředí, chemickou stabilitou spojovacích materiálů, vodivostí a termomechanickou kompatibilitou. Tato omezení vedla k vývoji článků s pokročilými materiály pracujícími při střední teplotě 650 °C“ [14].

3.4.2. Využitelnost vodíku jako paliva pro automobily

Vodíkové automobily budou tvořit specifický podíl na trhu. V současnosti existují již vyvinuté automobily jak na palivový článek, tak na přímé spalování. Problémem masivního rozšíření brání nedostatečná kapacita výroby vodíku pro energetické využití a neexistující infrastruktura čerpacích stanic.

Spalovací motory [1(str. 12-16)]:

Spalovací motory rozlišujeme na vznětové a zážehové. U zážehového motoru je palivo zapalováno pomocí jiskry, která je vytvořena zapalovací svíčkou. U vznětového motoru je palivová směs zapalována dosažením podmínek samovznícení. Vzhledem k vysoké teplotě vznětlivosti vodíku, lze předpokládat zapalování pomocí svíčky, která je přítomna u zážehového motoru.

S ohledem na nízkou energii zápalu, širokou mez vznětlivosti a malou zapalovací vzdáleností je předčasný zápal největší problém motorů spalující vodík. Vstřikování lze rozdělit na přímé a nepřímé. U nepřímého vstřikování je vytvářena palivová směs, která je následně nasáta do spalovací komory. Zde nelze vyloučit samovznícení palivové směsi o rozpálené stěny spalovacího prostoru během sání a tím způsobit předčasný zápal (klepání motoru). U přímého vstřikování se palivová směs vytváří přímo vstříknutím paliva do spalovací komory. S ohledem

na vlastnosti vodíku se jeví jako nejlepší varianta přímé vstřikování a to z důvodu vyloučení rizika předčasného samovznícení do sacího potrubí. Dalším aspektem je možnost zapalování chudých směsí a snížení spotřeby paliva při nízkých výkonech. Na druhou stranu, při vysokých výkonech je značně zvýšena tvorba emisí oxidů dusíku NO_x , což je z ekologického hlediska nežádoucí.

Motory spalující vodík mají při novém návrhu podstatně větší objemy, které umožňují účinnost až 45 %. Především díky vysoké reaktivitě vodíku (rychlost hoření). V porovnání s konvenčními motory, kde účinnost je průměrně 25 %, lze při retrofitu předpokládat zvýšení účinnosti (změna časování zážehu, reaktivita). Vysokého výkonu je podstatně problematické dosáhnout s ohledem ke tvorbě emisí a to z důvodu energetické hustoty plynného vodíku a kompresního poměru vodík/vzduch 1:34. Při tomto poměru vodík ve spalovací komoře zaujímá 29 % obj. a vzduch 71 % obj.. U přímého vstřikování lze dosáhnout lepšího výsledku, kde vzduch ve spalovací komoře tvoří 100 % obj.. Problematiku vyššího výkonu by měl vyřešit systém přeplňování motoru. Vodíkové motory by měly být ekologické a jsou navrhovány, aby emise NO_x byly nízké. Motory jsou navrženy, aby přebytek vzduchu byl dvojnásobný stechiometrickému poměru. Při poměrech 1:130 – 1:180 je rychlost hoření snížena z důvodu velkého množství nespalitelných molekul, které brání v reakci a je třeba použít systém zapalování dvojicí svíček. Tento způsob snižuje výkon vlivem vysokého přebytku vzduchu a zároveň snižuje emise NO_x . Při zvyšování výkonu se přebytek vzduchu snižuje a emise NO_x rostou exponenciálně.

Vodík je velice malý a nelze zde vyloučit únik paliva do klikové skříně, kde se nachází olejová lázeň. Zde je velice důležité zvážit otázku bezpečnosti klikové skříně, aby nedošlo k zápalu paliva a vznícení oleje.

Pokud zvážíme všechny metody retrofitu komerčních automobilů, tak problémy se budou vyskytovat u systému nepřímého vstřikování, kde hrozí riziko předčasného a nežádoucího vznícení. Pro případ vznětového motoru má vodík dvojnásobnou teplotu samovznícení než používaná nafta a je potřeba vyvinout vstřikování vybavené zapalovací svíčkou nebo vytvořit směs s obsahem nafty splňující podmínku samovznícení a tím zapálení vodíku. Nezbytnou součástí je seřízení časovače zapalování na optimální chod motoru. Velká reaktivita zabezpečuje mnohem rychlejší spalování a nemělo by při vysokých otáčkách motoru docházet k dohořívání palivové směsi při výfuku.

Elektromotory s palivovým článkem:

Předností tohoto systému je možnost generovat elektrickou energii. Obecně je známo, že elektromotory mají dobré provozní a akustické vlastnosti bez tvorby emisí. Lze také uplatnit prvky, které mohou generovat elektrickou energii při brzdění nebo při pérování tlumičem nápravy. Jako nevýhodu lze označit nízkou životnost a dostupnost palivového článku PEMFC, jejichž problematika je popsána v předchozí kapitole. Je také potřeba zvážit jak vodík bude vyráběn a dodáván, protože existují i akumulátorové elektromobily, které jsou konstrukčně jednodušší a ekonomičtější. Nevýhodou elektrických akumulátorů je v jejich kapacitě a delší době nabíjení.

Akumulátorové automobily budou spíše uplatněny u osobní dopravy a to z důvodu dlouhého nabíjení a nízké přepravní kapacity. Předpokladem pro užití vodíkového automobilu je urazit dlouhou vzdálenost s vysokou kapacitou přepravy v co nejkratším čase. Tady se otevírá prostor pro autobusovou a nákladní přepravu (just-in-time). Jak již bylo naznačeno u palivového článku, tak z ekonomických důvodů se bude jednat převážně o spalovací motory nebo do budoucna vyřešení problematiky s dostupností katalyzátoru, například výzkumem s užitím palivového článku SOFC na vodíkové palivo.

Skladování:

Další nezbytnou problematikou týkající se vodíkové dopravy je skladování vodíku přímo v automobilu a taktéž v čerpacích stanicích. Největší problémem je difuzivita, která má za následek ztráty paliva do atmosféry a s tím spojené vodíkové křehnutí kovových materiálů. Nízká hustota energie vodíku komplikuje jeho využití. Současným průmyslovým standardem ve vysokotlakém skladování vodíku je 350, 450 a 700 bar. I při vysokých tlacích je objemová kapacita celého systému nižší než $37 \text{ kg H}_2/\text{m}^3$, hmotnostní kapacita pak dosahuje 4-5 % hm. Zvyšováním skladovacího tlaku lze zvýšit objemovou kapacitu systému. S rostoucím tlakem se zvětšuje tloušťka nádoby a hmotnostní kapacita se tudíž téměř nemění. Vlivem kompresibilního faktoru vodíku, může hmotnostní kapacita s rostoucím tlakem dokonce klesat [8].

Vodík lze také zkapalnit chlazením při atmosférickém tlaku. Tento způsob zkapalnění je energeticky náročný a je potřeba aktivního chlazení s přetlakovým mechanismem. Lze jej využít při procesech, kde energetická hustota má větší prioritu než cena, protože proces zkapalnění spotřebuje ekvivalentní energii cca 40 % z výhřevnosti. Příkladem využití jsou raketové motory, které mají díky nízké teplotě vodíku samochladicí účinek [8].

Mezi alternativní typy skladování patří systémy na bázi hydridů (Alnáty a Borohydridy), na které se vodík váže. Vodík je exotermicky absorbován do kovového materiálu a pro uvolnění je potřeba dodat energii. Dále je ve vývoji ukládání vodíku do uhlíkových nanotrubic, kde hmotnostní kapacity jsou 0,4-7 % hm. V poslední řadě je možné vodík ukládat do mikro-kuliček (25-250 μm) z křemičitého skla, které se při teplotě 200 °C plní, až do přetlaku 100 MPa na 15 % hm. vodíku [8].

3.4.3. Chemický transport energie systémem ADAM-EVA

Systém Adam-Eva je chemický transport energie, ve kterém probíhají dvě základní reakce. Reformování metanu vodní parou (2) a metanizace syntézního plynu (2). Primárně za účelem získání tepla získaného při formaci metanu.

Systém Eva (Diagram 16) je v podstatě parní reformování metanu pro tvorbu syntézního plynu obsahující velké množství vodíku a oxidu uhelnatého, ve které dominuje reakce (2) a dále může probíhat i reakce (5). Pro dosažení reakční teploty je použito odpadní teplo chladiva jaderného reaktoru. Jako chladivo je použito hélium, které dosahuje teploty až 950 °C při tlaku 40 bar a stává se tak ideálním zdrojem energie pro endotermní reakci (2) [15]. Po reakci je nutno odstranit vodní páru pomocí kondenzace.

Systém Adam (Diagram 17) využívá syntézního plynu, který v reaktorech primárně exotermicky přetváří na metan (2), ale mohou vznikat i jiné možné reakce. Takto uvolněné teplo z prvního reaktoru postačuje k produkci přehřáté páry o teplotě 535 °C a tlaku 110 bar, které vyžaduje teplotu reaktoru okolo 700 °C, při tlaku 27 bar. Ve druhém a třetím reaktoru probíhá stejná reakce za jiných podmínek k dosažení maximální výtěžnosti [15].

Vytvořená pára může být použita ke generování elektrické energie, předehřevu vstupní suroviny nebo k ohřevu jiných systémů.

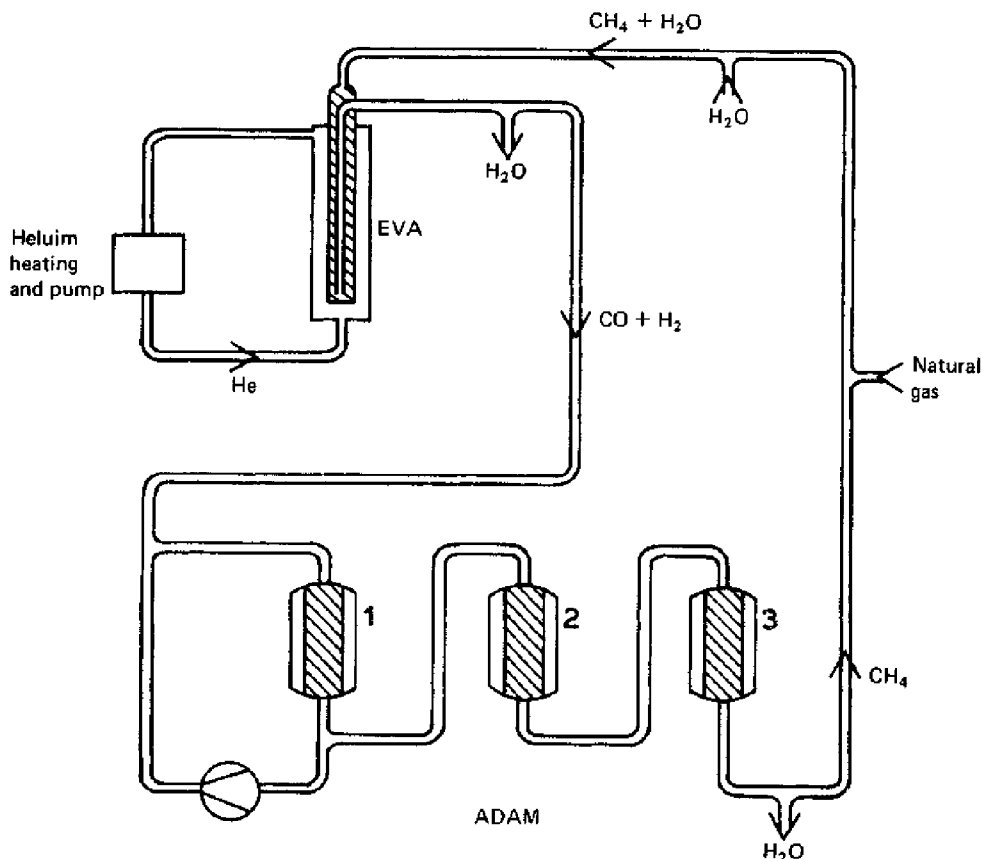


Diagram 17 – Technologické schéma systému ADAM-EVA [15]

Tento systém (Diagram 17) byl vyvíjen a testován v Německu. Teplota, která vzniká v reaktoru 1, dosahuje teploty okolo 800 °C. Tato teplota s ohledem na limitní vlastnosti katalyzátoru musí být snížena na 600 °C, což je dosaženo recirkulací. Při testování však byla zaznamenána vysoká degradace katalyzátoru, která vedla ke snížení výtěžku a účinnosti procesu. Předpokládalo se, že degradace katalyzátoru je pravděpodobně způsobena při rozkladu oxidu uhličitého, jehož úbytek byl zaznamenán během experimentální studie [15].

Výsledky experimentální studie systému ADAM (Tab. 7) v laboratorních podmínkách se vstupním složením předpokládané tvorby syntézního plynu pro metanizaci v jednotlivých reaktorech (Diagram 17):

	Syntézní plyn	Vstup 1	Výstup 1	Výstup 2	Výstup 3	Produkt
Teplota (°C)	15	290	600	438	303	17
	mol %					
H ₂ O	0	18,3	31	39,9	43,4	0,1
CH ₄	11,9	27,4	38,1	44,7	47,2	83,4
CO	8,8	4,1	1	0	0	0
CO ₂	10,3	7,3	5	2,4	1,4	2,4
H ₂	65	38	19,1	6,7	1,6	2,8
N ₂	4	4,9	5,8	6,3	6,4	11,3

Tab. 7 – Výsledky laboratorního systému ADAM [15]

Z experimentálních dat (Tab. 7) lze vypočítat vliv recirkulace v první reakční komoře, která předehřívá syntézní plyn, a mění jeho koncentraci. Dále kompletní konverzi oxidu uhelnatého již ve druhé reakční komoře. Dále lze také vypočítat snižování oxidu uhličitého. Hlavní problém, který nastal po 550 hodinách procesu, bylo snížení aktivity katalyzátoru v prvním reaktoru o 50 %. Z toho lze usoudit, že všechny tři reaktory mají z dlouhodobého hlediska provozu své opodstatnění. Systému ADAM-EVA využívá odpadního tepla jaderných reaktorů systémem EVA, kde toto teplo je prostřednictvím chemické energie distribuováno na velké vzdálenosti do systému ADAM. Možnou nevýhodou bude samovolný únik vodíku skrz plášť distribučního potrubí a také bude potřeba obhájit tento proces, který představuje konkurenci oproti např. S-I cyklu. Výhodou však může být přenos tepelné energie a případná možnost využití energetického obsahu metanu.

3.5. Návrh energetických systémů

Tato kapitola, nesoucí název této práce, je zaměřena spíše filosoficky, protože s vodíkovou energetikou to není definitivní, že by měla nahradit veškeré aplikace. Vodík je vnímán jako palivo budoucnosti a po delší studii komerčně používaných technologií lze dojít k závěru, že vyrábět vodík je výhodné pouze tam, kde současné energie nelze využít lépe. Především pro dopravní sektor je potřeba počítat s vodíkovým palivem pro současné motory spalující fosilní paliva.

„Věřím, že voda bude jednou užívána jako palivo, že vodík a kyslík, které ji tvoří, budou využívány buď samostatně nebo odděleně a že voda bude tvořit nevyčerpatelný zdroj tepla a světla.“

Jules VERNE, Tajupný ostrov

Pokud se podíváme na vodu jako skladbu dvou hydroxidů, kde každý má vazbovou energii 463 kJ/mol, lze konstatovat, že pro rozbití vazeb a získání jednotlivých atomů je potřeba 926 kJ/mol_(H₂O). Při fúzi atomů vodíku je uvolněno -436 kJ/mol_(H₂O). Při fúzi atomů kyslíku je uvolněno -248,5 kJ/mol_(H₂O). Pokud hodnoty sečteme, dostáváme 242,5 kJ/mol_(H₂O). Připočteme-li výparné teplo vody (za předpokladu, že je tento krok oprávněný, experiment udaný ve zdroji [16] se to snaží zpochybnit), dostáváme podobné hodnoty jako v předešlých analýzách 286,5 kJ/mol_(H₂O). Za těchto podmínek lze pouze zvyšovat účinnost známých procesů.

Pokud budeme věřit jako Jules Verne, je potřeba se obrátit na nové poznatky a klást si otázky. Voda za normálního tlaku vře při 100 °C díky tzv. vodíkovým můstkům, které vytvářejí shluky molekul a tvoří vodní cluster (při zmrazení krystal), který se vyvíjí pod aplikací různých frekvencí. Pokud bychom izolovali jednu molekulu vody, tak by vřela přibližně při -75 °C [17] (za takového stavu by na planetě Zemi nebyla kapalná voda). Během změny skupenství na plynné zanikají vodíkové můstky. Tyto můstky jsou vytvářeny vlivem dipólu, který je způsoben vazbovým úhlem molekuly vody. Voda má vazbový úhel cca 104,5° za normálního stavu a 109° při zamrznutí, bohužel se nepodařilo najít vazbový úhel páry. Dá se věřit, že vlivem kinetické energie jsou tyto vazby překonány, avšak během varu je teplota konstantní a mohlo by se předpokládat, že tepelná energie se mění na jiný druh energie, který molekula absorbuje. Voda se v malém měřítku samovolně rozkládá na ionty i přesto, že je tento proces endotermický. Voda má dále vlastnosti rozpouštědla a rozkládá soli (např. NaCl). Pokud proud vody vystavíme statické elektřině, tak se proud zakříví vlivem působení dipólu, který je přitahován k opačnému náboji. Tímto zjištěním by mohla voda představovat potenciál k výrobě elektrické energie. Díky dipólu lze vodu polarizovat vystavením vysokého napětí. Je možné takto polarizovanou vodu vystavit frekvenci, při které je nucena měnit formaci, kde při této změně jí bude zabráněno v rekombinaci zpět na vodu během samovolné rozkladu vody? Hodnota pH zobrazuje aktuální počet disociovaných molekul, ale spíše důležitější je znát četnost. Pokud bychom zabránili molekule vody v její rekombinaci a vlivem polarizace bychom odváděli ionty, mohla by být voda zdrojem elektronů? Tyto elektrony by poté mohly být vráceny zpět vlivem změny polarity, která by vedla k formaci vodíku a kyslíku? Je možné vlivem vysokého napětí změnit vazbový úhel vody?

V patentové databázi lze najít spoustu technologií, ve kterých se zmiňuje o procesech, které umožňují stimulovat a rozkládat vodu vysokým napětím pomocí frekvenčních a rezonančních obvodů. Např. rozkládat vodu na vodík a kyslík rezonančním obvodem [18] (spojitost s [3]), který využívá přímo elektrony obsažené ve vodě a touto novelou lze zvyšovat účinnost i efektivitu oproti běžné elektrolýze, při které jsou značné tepelné ztráty. Dále používá elektrody z nerezové oceli, která ve své struktuře obsahuje Nikl, který má katalytické vlastnosti. Proces při správném režimu neprodukuje teplo a je možné věřit, že dokonce teplo absorbuje z okolí (viz 2.3.3.). Podle relativně nového patentu [19], se tvrdí, že lze dosáhnout změny vazbového úhlu molekuly vody, která je za normálních podmínek v plynném stavu a lze ji exotermicky přeměnit zpět na běžnou vodu. Je popisováno úspěšné testování na hořáku a spalovacím motoru. Není však uvedeno, s jakou energetickou náročností lze tento typ paliva vytvářet a kolik energie se při spalování uvolní (muselo by se experimentálně určit). Nicméně takto vytvářené palivo by mohlo naznačovat jistou výhodu zejména při transportu a pro dopravní sektor, kde by nehrozil únik vodíku a vodíkové křehnutí a odpadla by potřeba iontové membrány a dodávky spalovací vzduch. Nicméně takovéto palivo není nikde klasifikováno, pouze se lze dočíst studie poukazující na tyto skutečnosti, že lze takové palivo vytvořit při vysokém stupni polarizace [20].

3.5.1. Energetický systém pro regulaci neregulovatelných zdrojů

Využitím nadbytku energie, která nelze využít jinak, lze použít k výrobě vodíku. Zde mohou nastat dvě základní situace. Proces, který má kontinuální provoz (např. jaderná elektrárna) a proces, jehož výkon je závislý na vnějším prostředí (např. solární a větrná).

Pro využití odpadního tepla u nových jaderných reaktorů, kde teplota chladiva přesahuje 800 °C, jsou navrženy především dvě varianty. Termochemický rozklad vody a chemický transport energie. Termochemické cykly vytváří čistý vodík, který je možno skladovat. U systému ADAM-EVA je plánováno využití tepla v kogenerační jednotce. Pointou je tuto energii dodávat do průmyslových oblastí s celoroční spotřebou tepla pro výrobní procesy. Zdá se, že chemický transport je v podstatě založen na myšlence využívat syntézního plynu k transportu v potrubí, kde oproti přepravě není potřeba vodík čistit a stlačovat.

Pro regulaci elektrické energie v jaderné elektrárně připadá v úvahu vysokoteplotní elektrolyza, která bude při nadbytku odebírat elektrický proud a současně teplo ke snížení elektrického příkonu. Vytvořený vodík je možné skladovat a v případě potřeby přeměnit zpět na elektrickou energii v palivovém článku. Problematika se bude vztahovat především k vyřešení s dostupností materiálů, umožňující ekonomický provoz systému v podmínkách termochemické koroze. Dále použití vhodné vysokoteplotní membrány (inspirací by mohly být keramické materiály využívané v palivových článcích SOFC) a vytvoření vhodného skladovacího systému s požadovanou kapacitou. S těmito předpoklady by bylo možné takový systém úspěšně implementovat.

Pro regulaci solárních a větrných elektráren je absence tepla potřebného pro vysokoteplotní elektrolyzu. Avšak tento problém, by za určitých okolností mohl být řešitelný. V současnosti vlivem nízké účinnosti elektrolyzy je teplo uvolněno do procesu. Pokud by navíc svítilo slunce, tak koncentrací slunečního paprsku prostřednictvím čočky, lze dosahovat teplot okolo 2000 °C. To by mohlo postačovat pro výrobu páry, ale muselo by se experimentálně určit energetický potenciál takového zdroje. Pokud by tento systém nebyl ekonomicky výhodný, muselo by se přistoupit na klasickou elektrolyzu. Největší potenciál pro solární energii nabízí topologické pozice v písečných pouštích.

Regulovat lze i mobilní systémy. Např. v automobilu je během chodu motoru generována elektrická energie alternátorem. Ten zásobuje baterii a zapalovací svíčky. Pokud bude baterie nabitá, je elektrická energie z velké části nevyužita. Z této situace vyplývá, že přebytečnou energii lze využít spolu se spaliny např. pro vysokoteplotní elektrolyzu. Spaliny by bylo možné využít i jinak, např. je známo, že palivo při změnách výkonu motoru není spalováno ideálně a dohořívá mimo spalovací komoru. Tento proces by se mohl využít např. pro reformování CH a CO radikálů s vodní parou.

Z výše uvedených informací lze sestavit (Diagram 18), který zobrazuje uzavřený cyklus pro využití nadbytečné produkce z jaderné, solární a větrné energie k rozkladu vody, která vede k výrobě vodíku a následného využití pro energetické účely. Popis je z části rekapitulace, kde ze strany jaderné energie je čistě tepelná energie možné využít k S-I cyklu nebo spolu s elektrickou energií, generované z mechanické energie parní turbíny k vysokoteplotní elektrolyze vody. Ze strany větrné energie je generovaný elektrický výkon závislý na větru a tento systém je použitelný pro elektrolyzu vody. Pomocí solární energie závislá na intenzitě slunečního záření lze, buďto ze solárního panelu generovat elektrickou energii pro elektrolyzu nebo přímo využít katalytický rozklad vody. Rozkladem vody je generován vodík a kyslík, kde po separaci lze vodík buďto skladovat nebo přímo používat. Vodík s kyslíkem nebo vyčištěným spalovacím vzduchem obsahující kyslík může být spalován přímo nebo využit v palivovém článku. Čistý vodík lze

použit pro jaderné reakce, které vedou k vyššímu energetickému výtěžku než při oxidaci a jsou popsány v následující kapitole (3.5.2.).

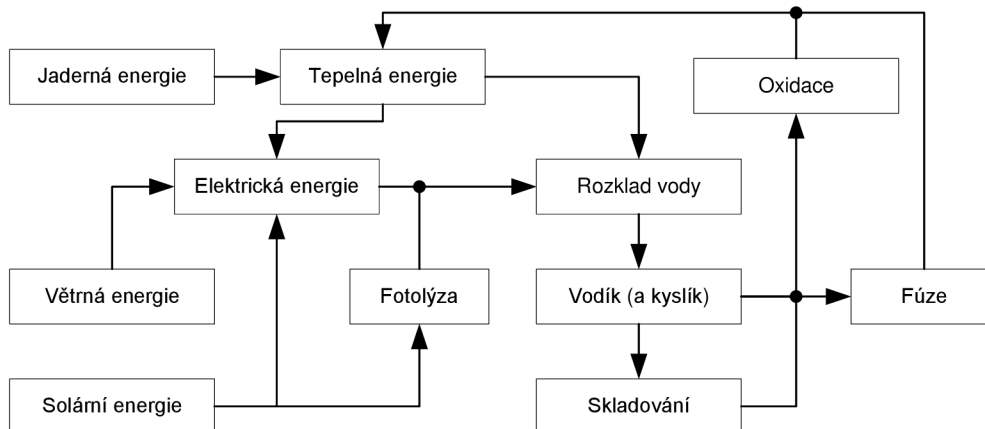


Diagram 18 – Energetický systém pro regulaci a využití vodíku

3.5.2. Jaderná energie využívající vodík jako paliva

Klasický jaderný reaktor na obohacený uran je založen na principu exotermického rozpadu těžších jader na lehčí. Vědci se však snaží vytvořit termonukleární fúzi, která probíhá ve Slunci. Při této fúzi je palivem vodík, ve formě deuteria (získávaného z vody) a tritia (získávaného z rozpadu lithia) a vytváří těžší prvek Helium. Veškeré doposud publikované teorie spočívají ve fúzi izotopů vodíku a tritia, kde tato reakce uvolňuje 17,6 MeV. Pro tyto účely byl sestrojen Tokamak, který vlivem elektromagnetického pole udržuje plazmu o potřebné teplotě cca 10^8 °C od stěny reaktoru [21]. Myšlenka tokamaku je stará více než 50 let a ve většině případů je v současnosti energie potřebná k udržení plazmy vyšší než energetický zisk. Pro stabilitu plazmy jsou studovány i permanentní magnety, kde tento systém podle patentu [22] vede k možnému využití ke generování energie s velmi nízkou vstupní energií.

V současnosti je také vyvíjen jaderný reaktor pod názvem „Energy catalyzer“ (zkráceně E-cat), který využívá palivo ve formě niklových nanočástic a vodíku. Toto palivo za určitých podmínek (teploty a tlaku) umožňuje exotermickou fúzi niklu s vodíkem, která nejčastěji vede ke vzniku izotopů mědi, při kterém se průměrně uvolní 10 MeV energie. Během fúze nebyla zaznamenána nijak významná radiace a není proto potřeba speciálního opláštění. Reakce se uskutečňuje při poměrně nízkých teplotách 150-500 °C a nízkém tlaku 2-20 bar [13]. Reakce je omezena na teplotu tání Ni 1455 °C, tzn. roztavením Ni se reakce zastaví a díky tomuto aspektu se reaktor stává bezpečný. Problémem je však udržet stabilitu reakce při vysokých výkonech. Dosažené výtěžky vůči vložené energii jsou momentálně v rozmezí 200-600 %, ke kterým není započtena energetická hodnota vstupních surovin, ale je pravděpodobné, že se do budoucna výtěžky ještě zvýší s příchodem optimalizací a inovací, které se spíše budou opírat o minimalizaci energie potřebné k aktivaci a maximalizaci fúzní reakce, tak aby uvnitř reaktoru neprobíhalo tání Ni. Možné uspořádání systému je vyobrazeno v (Diagram 19), kde reaktory mohou být uspořádány sériově, k dosažení vysokých teplot v systému nebo paralelně k dosažení vysokých výkonů, kde seskládáním jednotek lze dosáhnout požadovaného výkonu.

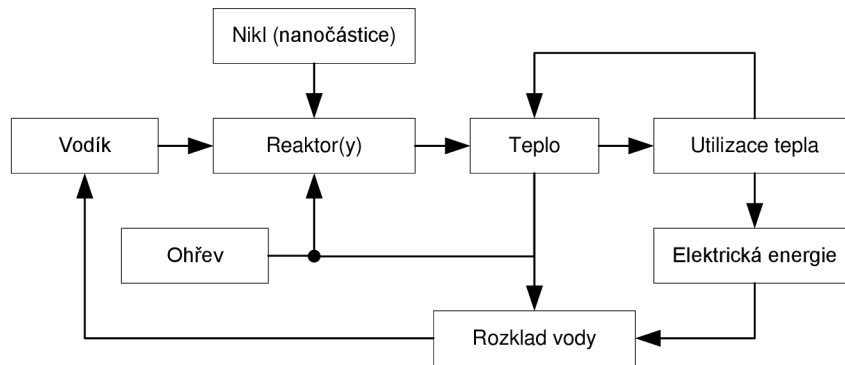


Diagram 19 – Energetický systém pro Ni-H₂ fúzi

Mezi jadernou energii se dá zařadit proces pro snižování energetické hladiny vodíku pod názvem „Blacklight proces“. Tímto katalytickým procesem je dosaženo rozložení molekuly vodíku na atomy a následné zpomalování elektronů, které při přechodu do nižších energetických hladin vyzařují energii. Takto ochuzený vodík je nazýván „Hydrino“ a po odstranění z procesu je jeho energetická hladina automaticky obnovována absorbováním tepla z okolního prostředí. Z toho vyplívá možné využití jako chladiwa [12]. V roce 2011-2012 proběhlo rozsáhlé testování na různých univerzitách, kde například při použití anody Mo (Molybden), vodní páry, inertní atmosféry Ar v laboratorních podmínkách, byl po 38 dnech provozu naměřen výtěžek vůči vložené energii 144028 %, což je obrovské číslo. V současnosti jsou vyvíjeny komerční jednotky o výkonu 1 kWh s povrchovou hustotou energie 3,3 W/cm³ [23]. Tento systém technologie lze rozepsat podle možného postupu (diagram 20), kde bude reakce využita ke generování tepelné nebo elektrické energie v palivovém článku. Voda se rozloží elektrolýzou na vodík a kyslík (nebo také katalyticky na ionty). V palivovém článku podobném AFC (s rozdílem, že elektrony putují přes elektrolyt) jsou elektrony využity k získu elektrické energie při katalytické transformaci, která vede k formaci Hydrina, a také by mohlo docházet k následné formaci ochuzené vody. Proces vytváří dostatečné množství energie k provozu vlastního procesu vyplývající z účinnosti a navíc generuje energii pro volné využití.

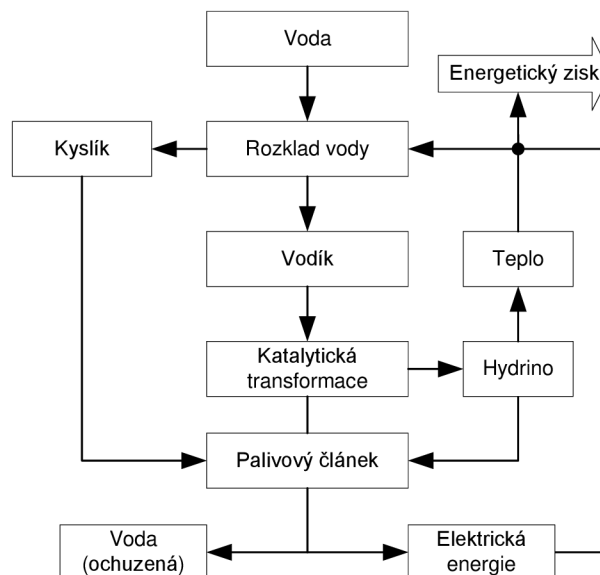


Diagram 20 – Systém pro využití vodíku pro katalytickou transformaci

4. Závěry

V současnosti se pro výrobu vodíku používají především fosilní paliva jako je ropa, uhlí a zemní plyn. Takto vyráběný vodík se musí dočišťovat. Proces produkuje emise. Pokud se pomine energetické využití pro reformní procesy, tak je jeho výroba zaměřena pouze na neenergetické využití v různých oblastech průmyslu, kde největší podíl tvoří výroba hnojiv. Velmi malá část připadá na obnovitelné zdroje jako je výroba vodíku z vody nebo biomasy bohaté na sacharidy. Výroba vodíku z biomasy se může zdát perspektivní, nicméně do budoucna se bude jednat pouze o minoritní zdroj. K výrobě vodíku z vody je v současnosti použita elektrická energie vytvářena ze spalování fosilních paliv a takto vyráběný vodík, by byl pouze mařením primárního zdroje energie. Proces elektrolyzy vody se používá především pro výrobu vysoce čistého vodíku. Mezi alternativní způsoby výroby vodíku lze úspěšně předpokládat, že v blízké budoucnosti najde uplatnění fotolýza vody a možná i elektrolyza na principu rezonančního obvodu (přínejmenším tento proces nevyžaduje elektrolyt a zdánlivě se jeví jako vysoce účinný) nebo plazmová elektrolyza, kde při určitém režimu byly naměřeny experimentální data ruským profesorem Kanarevem poukazující na vysokou účinnost.

Pro analýzu energetické náročnosti výroby vodíku byl zvolen nejrozšířenější proces parního reformování zemního plynu a méně používaná elektrolyza vody. Obě metody vyšly jako neperspektivní s energetickou náročností vyšší než potenciální zisk při dokonalém spalování vodíku. U parního reformování se jedná o termický proces, ale je potřeba fosilního zdroje metanu, který je výhodnější přímo spalovat (výhoda při skladování a distribuci v porovnání s vodíkem). Nicméně v současnosti je parní reformování ekonomicky výhodnější (lze jej zkombinovat s jadernou elektrárnou) v porovnání s elektrolyzou vody, ke které je potřeba čisté elektrické energie, která je dominantně vyráběna z fosilních zdrojů a její účinnost nepřímo ovlivňuje účinnost generování elektrické energie. S tímto zjištěním lze parní reformování pro energetickou výrobu vodíku vyloučit a elektrolyzu vody pro energetické využití vodíku lze uplatnit pouze u levných zdrojů elektrické energie.

Vodík je ekologický pokud se na jeho výrobu použije ekologický zdroj energie. V tomto případě se jedná především o solární, vodní, geotermální a větrnou energii. Ve velkém měřítku se do budoucna počítá s využitím jaderných reaktorů chlazených heliem, které mají dostatečný potenciál pro vysokoteplotní procesy. Mezi ně patří především S-I cyklus, který využívá agresivních látek k výrobě vodíku z vody. Dále vysokoteplotní elektrolyza vodní páry nebo uzavřený cyklus Adam-Eva, ve kterém se z metanu vytváří syntézní plyn, který při metanizaci uvolňuje tepelnou energii. Obecně lze jadernou energii brát za ekologický zdroj pouze v případě, že se pomine produkovaný jaderný odpad a havárie spojené s únikem radiace. Přes tyto skutečnosti se jedná o nejsilnější zdroj energie, který je v současnosti užíván. Dodávky elektrické energie jsou stále a poptávka proměnlivá. Tady se nabízí využití přebytečné elektřiny k výrobě vodíku elektrolyzou vody a vytvořit tím regulační prvek.

Vodík lze v energetice využít stejně jako fosilní paliva, ale i mnohem lépe. Difusivní spalování lze označit za bezproblémové. U kinetického spalování se dá předpokládat, že při regulaci výkonu může nastávat problém se stabilitou plamene. Termický NO_x je jedinou škodlivou emisí, která je při spalování vodíku se vzduchem produkována. Ve spalovacích motorech lze počítat pouze s přímým vstřikováním, kde největší problematikou jsou nízké skladovací kapacity a úniky vodíku ze skladovacích zařízení. Využitelnost vodíku v palivových článcích PEMFC není doposud ekonomicky výhodná a je potřeba se zaměřit na použití palivového článku SOFC, u kterého se nepodařilo najít studii popisující oxidaci čistého vodíku.

Mezi budoucí energetické využití vodíku jsou vyvíjeny dva nové procesy. První je založen na snižování energetické hladiny elektronu vodíku, kde množství uvolněné energie spadá do rozsahu mezi oxidací a jadernou fúzí. Druhý vyvíjený je nový proces jaderné katalytické fúze, který při fúzi niklu s vodíkem uvolňuje velké množství tepla a produkuje dva stabilní prvky mědi a další minoritně zastoupené izotopy. Oba procesy lze vyhodnotit jako bezpečné a jeví se jako nejlepší zdroj energie současnosti, které využívají vodík jako paliva.

Na vodíkovou energetiku bude možné přejít, pokud se vytvoří dostatečné výrobní kapacity a distribuční síť. Vyřešením levné výroby vodíku nebo levného a účinného procesu energetického využití je klíčovým prvkem masivního nasazení. Dalším významným prvkem bude zvyšování skladovacích kapacit a vyřešení problematiky samovolného úniku vodíku.

Seznam literatury

- [1] *Hydrogen fuel: production, transport, and storage* [online]. Editor Ram B Gupta. Boca Raton: CRC Press, 2009, 611 s. [cit. 2013-04-04]. ISBN 978-1-4200-4575-8. Dostupné z: www.hoahocngaynay.com/vi/kho-tu-lieu/doc_download/95-hydrogen-fuel-production-transport-and-storage.html
- [2] Balko, M. Možnosti výroby vodíku z obnovitelných zdrojů, bakalářská závěrečná práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 33 s. vedoucí Ing. Lucie Houdková, Ph.D.
- [3] *International Independent Test-Evaluation Report: EXPLANATION OF MEYER FUEL CELL*. DUBLIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY: 14 Upper Mount Street, Dublin 2, 1993 [cit. 2013-04-4]. Dostupné z: <http://www.docstoc.com/docs/77316657/WFC-Report-Stan-Meyer>
- [4] Boudesocque, M. *Hydrogen production by thermal water splitting using a thermal plasma* [online]. CEA Rhône Valley Research Center, BP 17 171, 30207 Bagnols sur Cèze, France, 2006 [cit. 2013-04-13]. Dostupné z: <http://www.cder.dz/A2H2/Medias/Download/Proc%20PDF/PARALLEL%20SESSIONS/%5BS04%5D%20Production%20-%20Thermochemical%20Cycles/13-06-06/352.pdf>
- [5] KANAREV, Ph. M. *The Foundations of Physchemistry of Micro World* [online]. 2009. 10th Edition. Dostupné z: <http://www.guns.connect.fi/innoplaza/energy/story/Kanarev/index.html#onlinebooks>
- [6] Directory:MIT:Daniel Nocera:Catalytic Electrolysis: Electrolysis Breakthrough for Solar Storage. *PESWiki.com -- Pure Energy Systems Wiki: Finding and facilitating breakthrough clean energy technologies*. [online]. 2008 [cit. 2013-04-12]. Dostupné z: http://peswiki.com/index.php/Directory:MIT:Daniel_Nocera:Catalytic_Electrolysis
- [7] Kotek L., Analýza rizik vodíkové technologie, 2009, disertační práce – zkrácená verze, VUT Brno, Fakulta strojního inženýrství, Brno, ISBN 978-80-214-3846-0, ISSN 1213-4198
- [8] BOUZEK, Karel, Luděk JANÍK, Aleš DOUCEK a Petr DLOUHÝ. *Implementační akční plán rozvoje vodíkového hospodářství v ČR: Zpracováno expertní skupinou HYTEP* [online]. 2012 [cit. 2013-04-13]. Dostupné z: http://www.hytep.cz/cz/data/docs/Hytep_IAP_2012.pdf
- [9] *Journal of Theoretical Physics. Calculating Vacuum Energy as a Possible Explanation of the Dark Energy* [online]. 2011, č. 25, 343–352 [cit. 2013-04-11]. Dostupné z: <http://www.ejtp.com/articles/ejtpv8i25p343.pdf>
- [10] *Industrial burners handbook* [online]. Boca Raton: CRC Press, 2004, 790 s [cit. 2013-04-24]. ISBN 08-493-1386-4. Dostupné z: <http://www.doc88.com/p-011708502479.html>
- [11] BĚLOHRADSKÝ, P. *Metody pro určování charakteristických parametrů procesů spalování na bázi experimentů a modelování*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 143 s. Vedoucí disertační práce prof. Ing. Petr Stehlík, CSc.
- [12] L. MILLS, Randell, William R. GOOD, Jonathan PHILLIPS a Arthur I. POPOV. *LOWER-ENERGY HYDROGEN METHODS AND STRUCTURES* [patent]. Užiténý vzor, US6024935A. Uděleno 15. říjen 2000.
- [13] *METHOD AND APPARATUS FOR CARRYING OUT NCKEL AND HYDROGEN EXOTHERMAL REACTION* [patent]. Rossi, US 2011/0005506 A1. Uděleno 13.1.2011

- [14] *Palivové články [online]. 2002[cit. 2012-05-08]. Ústav Jaderného Výzkumu Řez, a.s.: Divize jaderné bezpečnosti a energetiky. Dostupné z: www.cez.cz/edee/content/file/vzdelavani/palivove-clanky.pdf*
- [15] *SENIOR REPORTERS, G a R REPORTERS. Catalysis. a review of the recent literature published up to end-1983. London: Royal Society of Chemistry, 1985. ISBN 978-1-84755-319-5. Dostupné z: <http://www.rsc.org/ebooks/archive/free/CL9780851865843/CL9780851865843-00001.pdf>*
- [16] *Method and apparatus for splitting water molecules [patent]. Puharich, US 4,394,230. Uděleno 19.7.1983.*
- [17] *GRILL, J. Izolační a dielektrické vlastnosti vody: diplomová práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 61 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jiří Špinka.*
- [18] *Method for the production of a fuel gas [patent]. Meyer, US 4,936,961. Uděleno 26.6.1990.*
- [19] *STEHL, William a Tyson LARSON. Method and apparatus of modifying bond angles of molecules [patent]. US 20090092540 A1. Uděleno 9. duben 2009.*
- [20] *SANTILLI, Ruggero Maria. THE NEW FUELS WITH MAGNECULAR STRUCTURE. In: Advanced Scientific Inquiries: INSTITUTE FOR BASIC RESEARCH (IBR) [online]. International Academic Press, 2005 [cit. 2013-05-15]. Dostupné z: www.i-b-r.org/docs/Fuels-Magnetic-Structure.pdf*
- [21] *Understanding and controlling plasma rotation in tokamaks/ by Maarten De Bock.– Eindhoven : Technische Universiteit Eindhoven, 2007.– Proefschrift. ISBN-10: 90-386-2172-8 ISBN-13: 978-90-386-2172-2*
- [22] *A. LAPOINT, David. Power generation device [patent]. Užiténý vzor, US 20080246361 A1. Uděleno 9. říjen 2008.*
- [23] *Evaluation of Electrical Power Generation by BlackLight Power's Catalyst Induced Hydrogen Transition (CIHT) Cells. In: [online]. 2012 [cit. 2013-05-15]. Dostupné z: <http://www.blacklightpower.com/wp-content/uploads/pdf/ENSERReport.pdf>*
- [24] *PERRY, Robert H, Cecil Hamilton CHILTON a John Howard PERRY. Chemical engineers' handbook. 5th ed. New York: McGraw-Hill, 1973, 1 v. ISBN 00-704-9478-9.*

Přílohy

- Příloha č. 1 – DVD obsahující text práce
- Příloha č. 2 – Tabulky 1.2, 2.2, 3.2
- Příloha č. 3 – Tabulky 1.3, 2.3, 3.3
- Příloha č. 4 – Tabulky 1.4, 2.4
- Příloha č. 5 – Tabulka 3.4

Příloha č. 2

Složky v plynu	stav	Standardní slučovací entalpie [kcal/mol]			
		298 K	500 K	800 K	1000 K
H ₂	g	0	0	0	0
O ₂	g	0	0	0	0
H ₂ O	l	-68,3174	-	-	-
H ₂ O	g	-57,7979	-58,273	-58,882	-59,214
CO	g	-26,4157	-26,295	-26,511	-26,768
CO ₂	g	-94,0518	-94,091	-94,215	-94,318
CH ₄	g	-17,889	-19,302	-20,823	-21,43
NO	g	21,6	21,62	21,625	21,633

Tab. 1.2 – Standardní slučovací entalpie některých látek [24]

Konstanty Antoineovy rovnice pro H ₂ O		
Rozsah platnosti	1-100 °C	100-265 °C
A	7,19621	7,14258
B	1730,63	1715,7
C	233,426	234,268

Tab. 2.2 – Konstanty pro výpočet Antoineovy rovnice pro H₂O [24]

Složky v plynu	DATA MW	c _p – data [J/mol·K] (platnost 0-1000 °C)				
		DATA A	DATA B	DATA C	DATA D	DATA E
H ₂	2,01594	30,52363	-4,23773E-03	5,11273E-06	-1,02727E-09	-82741
CH ₄	16,04303	1,22785	1,11581E-01	-4,61491E-05	7,13065E-09	671468
N ₂	28,0134	23,63908	1,25461E-02	-4,13646E-06	4,8023E-10	172470
CO ₂	44,00995	31,95636	3,57079E-02	-1,52924E-05	2,31229E-09	-375874
CO	28,01054	23,20395	1,44740E-02	-5,40155E-06	7,1621E-10	172241
H ₂ O	18,01534	25,36597	1,93288E-02	-3,79818E-06	1,7507E-10	253811
Ar	39,948	20,80839				
O ₂	31,99879	24,33747	1,66139 E-02	-7,44740 E-06	1,2461 E-09	67779

Tab. 3.2 – Konstanty pro výpočet tepelné kapacity [24]

Příloha č. 3

Složení suchého vzduchu		
Složka	% obj.	MW [kg/kmol]
N ₂	78,08	28,013
O ₂	20,95	31,9988
Ar	0,94	39,95
CO ₂	0,03	44,01
H ₂ O	0	18,016
celkem	100	28,965

Tab. 1.3 – Složení suchého vzduchu [interní podklad ÚPEI]

Složení vlhkého vzduchu při 20°C, 100 kPa, 60% RV)	
složka	koncentrace [% obj.]
N ₂	76,989
O ₂	20,657
Ar	0,927
CO ₂	0,030
H ₂ O	1,398
celkem	100

Tab. 2.3 – Složení vlhkého vzduchu [interní podklad ÚPEI]

Složení vlhkých spalin (VS)	
α	1,03
složka	složení VS (% obj.)
N ₂	64,55
O ₂	0,504
Ar	0,78
CO ₂	0,02
H ₂ O	34,15
celkem	100

Tab. 3.3 – Složení vlhkých spalin při spalování vodíku [interní podklad ÚPEI]

Příloha č. 4

Přiváděné množství zemního plynu		7144 m _N ³ /h	složka	koncentrace v suchém zemním plynu	
Vstup (ZP)	teplota	37 °C		jednotka	hodnota
	tlak	0,8 MPa	CH ₄	% obj.	98,1
Tlak ZP po kompresi		5 MPa	N ₂	% obj.	1,2
Poměr H ₂ O/CH ₄		2,2	CO ₂	% obj.	0,7
Teplota reakční na vstupu do primárního reformeru		450 °C	H ₂ S	ppm obj.	70
Teplota na výstupu z primárního reformeru		800 °C			
Dosažený stupeň konverze metanu v reformeru		62 %			
Stupeň konverze CO v konverzním bloku		97 %			
Způsob dělení produkčního plynu		system PSA			
Dosažená koncentrace H ₂ za PSA		99 % obj			

Tab. 1.4. – Zadání pro termochemickou analýzu procesu SMR [interní podklad ÚPEI]

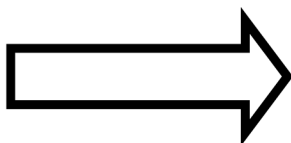
složení spalin při zadaném přebytku α		
α	1,0300	
složka	složení VS (% obj.)	složení SS (% obj.)
N ₂	61,70	73,96
O ₂	0,480	0,58
Ar	0,74	0,89
CO ₂	20,50	24,58
H ₂ O	16,58	0,00
SO ₂	0,00	0,00
HCl	0,00	0,00
celkem	100,00	100,00
spotřeba vzduchu (m _N ³ _{(VS) / m_N³_(odplyn))}		3,725
tvorba vlhkých spalin (m _N ³ _{(VS) / m_N³_(odplyn))}		4,704
tvorba suchých spalin (m _N ³ _{(VS) / m_N³_(odplyn))}		3,924

měrná entalpie plynu	kJ/kmol _(VS)	36204,5
	kJ/m ³ _(VS)	1615,3
	kJ/kg _(VS)	1217,3
Teplota spalin	°C	1000

Tab. 2.4. - Výsledky výpočtu tvorby spalin (odplyn+vzduch) a měrné entalpie vlhkých spalin při teplotě 1000 °C [interní podklad ÚPEI]

Příloha č. 5

složení spalin při zadaném přebytku α		
α	1,0300	
složka	složení VS (% obj.)	složení SS (% obj.)
N ₂	70,46	86,87
O ₂	0,550	0,68
Ar	0,85	1,04
CO ₂	9,25	11,41
H ₂ O	18,89	0,00
SO ₂	0,00	0,00
HCl	0,00	0,00
celkem	100,00	100,00
spotřeba vzduchu ($m_{N(VS)}^3/m_{N(ZP)}^3$)		9,707
tvorba vlhkých spalin ($m_{N(VS)}^3/m_{N(ZP)}^3$)		10,707
tvorba suchých spalin ($m_{N(VS)}^3/m_{N(ZP)}^3$)		8,684



měrná entalpie plynu	$\text{kJ/kmol}_{(VS)}$	34309,1
	$\text{kJ/m}_{N(VS)}^3$	1530,7
	$\text{kJ/kg}_{(VS)}$	1237,3
Teplota spalin	$^{\circ}\text{C}$	1000

Tab. 3.4. - Výsledky výpočtu tvorby spalin (ZP+vzduch) a měrné entalpie spalin při teplotě 1000 °C [interní podklad ÚPEI]