

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky
a komunikačních technologií

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2019

Robert Vávra



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROENERGETIKY

DEPARTMENT OF ELECTRICAL POWER ENGINEERING

MODEL ENERGETICKÉHO SYSTÉMU S VODÍKOVOU AKUMULACÍ

POWER SYSTEM MODEL WITH THE HYDROGEN STORAGE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Robert Vávra

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Lukáš Radil, Ph.D.

BRNO 2019



Bakalářská práce

bakalářský studijní obor **Silnoproudá elektrotechnika a elektroenergetika**

Ústav elektroenergetiky

Student: Robert Vávra

ID: 186228

Ročník: 3

Akademický rok: 2018/19

NÁZEV TÉMATU:

Model energetického systému s vodíkovou akumulací

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

1. Navrhněte teoretický postup řešení energetického systému s vodíkovou akumulací.
2. V prostředí OpenModelica simulujte jednotlivé dílce systému.
3. Vytvořte kompletní celek systému se zdrojem a vodíkovým hospodářstvím.
4. Vyhodnoťte celkové bilance systému.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

podle pokynů vedoucího práce

Termín zadání: 4.2.2019

Termín odevzdání: 27.5.2019

Vedoucí práce: Ing. Lukáš Radil, Ph.D.

Konzultant:

doc. Ing. Petr Toman, Ph.D.
předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor bakalářské práce nesmí při vytváření bakalářské práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č.40/2009 Sb.

ABSTRAKT

Cílem této bakalářské práce, je vytvoření modelu akumulace vodíku v open source programu Open Modelica. Práce obsahuje celkový návrh jednotlivých dílčích částí systému, zdroje výkonu, elektrolyzéro, nádrže, bloku metanizace a teoretické podklady k jejich vytvoření.

KLÍČOVÁ SLOVA

Vodík; akumulace; elektrolyzér; návrh; uložení; metanizace

ABSTRACT

The objective of this thesis is creation of power system model with hydrogen storage in open source program Open Modelica. Thesis contain's whole design of each part of the system, power source, electrolyser, tank, block of methanation and theoretical basis for they creation.

KEYWORDS

Hydrogen; acumulation; electrolyser; design; storage; methanation

VÁVRA, Robert. *Model energetického systému s vodíkovou akumulací*. Brno, 2019, 71 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektroenergetiky. Vedoucí práce: Ing. Lukáš Radil, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma „Model energetického systému s vodíkovou akumulací“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a/nebo majetkových a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

Brno

.....

podpis autora

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval vedoucímu bakalářské práce panu Ing. Lukáši Radilovi, Ph.D. za odborné vedení, konzultace, trpělivost a podnětné návrhy k práci.

Brno

.....

podpis autora

Obsah

Seznam symbolů, veličin a zkratk	10
Úvod	14
1 Vodík	16
2 Možnosti výroby vodíku	17
3 Elektrolýza vody	18
3.1 Alkalická elektrolýza vody	19
3.2 Vysokoteplotní elektrolýza	19
3.3 Membránová elektrolýza	20
4 Open Modelica	22
5 Návrh elektrolyzéry	23
5.1 Matematický popis elektrolýzy	23
5.2 Volba elektrolytu	25
5.2.1 NaCl	25
5.2.2 NaOH	25
5.2.3 KOH	26
5.3 Výpočet množství vyloučené látky	27
5.4 Návrh bloku rozkladného napětí	28
5.5 Návrh bloku aktivačního napětí	30
5.6 Specifický elektrický odpor elektrolyzéry	31
5.7 Návrh bloku celkové napětí na článku	32
5.8 Zdroj výkonu	34
5.9 Určení objemu plynu	35
5.10 Spotřeba vody	38
5.11 Výkon elektrolyzéry	39
5.12 Zvyšování účinnosti	41
5.12.1 Vzdálenost a materiál elektrod	41
5.12.2 Zvolený elektrolyt	41
5.12.3 Napětí na článku	42
5.12.4 Teplota	42
5.12.5 Tlak	42

6	Skladování vodíku	43
6.1	Skladování plynné formy vodíku	43
6.2	Skladování v kapalně formě	44
6.3	Skladování v pevné formě	46
6.4	Návrh bloku nádrže	46
7	Spotřeba vodíku	50
7.1	Výroba amoniaku	50
7.2	Automobilový průmysl	50
7.3	Palivové články	51
7.3.1	Palivové články s polymerní membránou	51
7.3.2	Palivové články s alkalickým elektrolytem	51
7.3.3	Palivové články s kyselinou fosforečnou	51
7.3.4	Palivové články s tavenými uhlíčitany	52
7.3.5	Palivové články s tuhými oxidy	52
7.4	Metanizace	52
8	Sestava	54
9	Porovnání měřených hodnot palivového článku s modelem	61
10	Závěr	66
	Literatura	67
	Seznam příloh	71

Seznam obrázků

3.1	Alkalická elektrolýza	19
3.2	Vysokoteplotní elektrolýza SOEC – solid oxide electrolyser cell	20
3.3	Membránová elektrolýza	21
4.1	Open Modelica základní prostředí	22
5.1	Výpočtový model elektrolyzéro	23
5.2	Matematický model modelující velikost rozkladného napětí	30
5.3	Blok modelující velikost aktivačního napětí	31
5.4	Bipolární zapojení	32
5.5	Unipolární zapojení	33
5.6	Blok modelující velikost napětí na člancích	34
5.7	Blok modelující průběh výkonu větrné elektrárny	35
5.8	Blok modelující průběh výkonu fotovoltaické elektrárny	35
5.9	Blok modelující množství vyrobeného vodíku	37
5.10	Blok modelující spotřebu vody	39
6.1	Vnitřní uspořádání kompozitové nádrže	44
6.2	Claudův proces	45
6.3	Blok modelující objem nádrže	47
6.4	Blok modelující parametry nádrže	49
7.1	Blok modelující objem produktů a reaktantů metanizace	53
8.1	Celková sestava	54
8.2	Graf denního průběhu rychlosti větru	55
8.3	Průběh výkonu	55
8.4	Zadávací tabulka	56
8.5	Průběh aktivačního napětí	57
8.6	Produkce vodíku a kyslíku	57
8.7	Spotřeba vody	58
8.8	Objem reaktantů a produktů metanizace	58
8.9	Průběh výkonů fotovoltaické elektrárny	59
8.10	Průběh účinnosti elektrolyzéro	60
9.1	Elektrolyzér E207	61
9.2	Zapojení měření	62
9.3	Blok pro simulaci podmínek měření	63
9.4	Graf porovnání objemových průtoků - estimované hodnoty AFC a změřené hodnoty PEM elektrolyzéro	65
9.5	Porovnání účinností - estimované hodnoty AFC a změřené hodnoty PEM elektrolyzéro	65

Seznam tabulek

5.1	Závislost bodu tuhnutí na koncentraci KOH ve vodě [13]	26
6.1	Hustota energie vodíku při rozdílných podmínkách	43
9.1	Data z měření na elektrolyzáru E207	62
9.2	Data ze simulace	64

Seznam symbolů, veličin a zkratk

AFC	palivový článek (elektrolyzér) s alkalickým elektrolytem
PEM	palivový článek (elektrolyzér) s polymerní membránou
SOEC	solid oxide electrolyser cell
CH ₄	metan
Cl	chlór
CO ₂	oxid uhličitý
CO	oxid uhelnatý
H ⁺	kationt vodíku
H ₃ O ⁺	hydroxoniový iont
H ₂	molekula vodíku
H ₂ O	molekula vody
KOH	hydroxid draselný
K ⁺	kationt draslíku
Li	lithium
N	dusík
NaCl	chlorid sodný
Na ⁺	kationt sodíku
NaOH	hydroxid sodný
NH ₃	amoniak
O ₂	molekula kyslíku
O ₂ ⁻	super oxidový aniont
OH ⁻	hydroxylový aniont
a	stechiometrický koeficient známé látky
A	elektrochemický ekvivalent dané látky (kg · C ⁻¹)
A _n	navržená plocha výpusti (m ²)
A _{req}	potřebná plocha výpusti (m ²)
b	stechiometrický koeficient neznámé látky
d	průměr (m)
e ⁻	elektron
E	koeficient svaru
E _{fe}	míra záření (W · m ²)
E _{spotřebovaná}	spotřebovaná energie (J)
E _{získaná}	získaná energie (J)
F	Faradayova konstanta (C · mol ⁻¹)
H _l	spalné teplo pro vodík (MJ · m ⁻³)
I	proud (A)
l	tloušťka (m)

$l_{\text{elektroda}}$	tloušťka elektrody (m)
$l_{\text{elektrolyt}}$	tloušťka elektrolytu (m)
m	hmotnost (kg)
m_{celk}	celková hmotnost vyloučené látky (g)
m_{CH_4}	hmotnost metanu (g)
m_{CO_2}	hmotnost oxidu uhličitého (g)
m_{H}	hmotnost vyloučeného vodíku ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
m_{H_2}	hmotnost vodíku (g)
$m_{\text{H}_2\text{O}}$	hmotnost vody (kg)
$m_{\text{neznámá}}$	hmotnost neznámé látky (g)
m_{O}	hmotnost vyloučeného kyslíku ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
$m_{\text{známá}}$	hmotnost známé látky (g)
M_{m}	molární hmotnost látky ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)
M_{mH}	molární hmotnost vodíku pro dvě molekuly ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
$M_{\text{mneznámá}}$	molární hmotnost neznámé látky ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
M_{mO}	molární hmotnost kyslíku pro dvě molekuly ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
$M_{\text{mznámá}}$	molární hmotnost známé látky ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
n	počet článků
p	aktuální tlak (Pa)
p_0	původní tlak (Pa)
P	příkon soustavy (W)
P_{elm}	výkon elektrolyzéry ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{W}^{-1}$)
P_{elv}	výkon elektrolyzéry ($\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{W}^{-1}$)
P_{t}	tlak na který dimenzujeme nádobu (Pa)
Q	elektrický náboj (C)
$r_{\text{nádrž}}$	poloměr nádrže (m)
$r_{\text{výpust}}$	poloměr výpusti (m)
R	elektrický odpor (Ω)
R_{celk}	celkový odpor (Ω)
$R_{\text{elektroda}}$	odpor elektrody (Ω)
$R_{\text{elektrolyt}}$	odpor elektrolytu (Ω)
s	koefficient přepětí na elektrodách (V)
S	plocha (m^2)
$S_{\text{elektroda}}$	plocha elektrody (m^2)
$S_{\text{elektrolyt}}$	plocha elektrolytu (m^2)
S_{fe}	plocha fotovoltaické elektrárny (m^2)
S_{M}	maximální dovolený tlak na materiál (Pa)
t	čas (s)
t_1	koefficient nadproudu na elektrodách ($\text{A}^{-1} \cdot \text{m}^2$)

t_2	koeficient nadproudu na elektrodách ($A^{-1} \cdot m^2 \cdot ^\circ C$)
t_3	koeficient nadproudu na elektrodách ($A^{-1} \cdot m^2 \cdot ^\circ C$)
t_{hlavy}	minimální tloušťka hemisférické hlavy (m)
$t_{plášť}$	minimální tloušťka pláště (m)
$t_{výpust}$	minimální tloušťka výpusti (m)
T	aktuální teplota (K)
T_0	původní teplota 273,15 K (K)
T_D	celková tloušťka (m)
$T_{plášť}$	celková tloušťka pláště (m)
$T_{výpust}$	celková tloušťka výpusti (m)
U_{AC}	střídavé napětí (V)
U_{akt}	aktivační napětí (V)
U_c	napájecí napětí (V)
U_{clanek}	napětí na článku (V)
U_{DC}	stejnoseměrné napětí (V)
$U_{elektroda}$	napětí na elektrodě (V)
$U_{r_{25}}$	rozkladné napětí při 25 °C (V)
$U_{r_{50}}$	rozkladné napětí při 50 °C (V)
$U_{rozkladné}$	rozkladné napětí (V)
$U_{termoneutralní}$	termoneutralní napětí (V)
V	objem (m^3)
V_{celk}	celkový objem látky (m^3)
V_{celkn}	celkový objem nádrže (m^3)
V_h	objem vodíku (m^3)
V_{koule}	objem koule (m^3)
V_m	molární objem ($m^3 \cdot mol^{-1}$)
V_o	objem kyslíku (m^3)
V_p	objem plynu vyprodukovaného elektrolyzérem (m^3)
V_{valec}	objem válce (m^3)
ΔG	Gibbsova energie (kJ)
ΔH	změna entalpie (kJ)
ΔH_{H_2}	změna entalpie molekuly vodíku (kJ)
ΔH_{H_2O}	změna entalpie molekuly vody (kJ)
ΔH_{O_2}	změna entalpie molekuly kyslíku (kJ)
ΔS	změna entropie ($kJ \cdot K^{-1}$)
ΔS_{H_2}	změna entropie vodíku ($kJ \cdot K^{-1}$)
ΔS_{H_2O}	změna entropie vody ($kJ \cdot K^{-1}$)
ΔS_{O_2}	změna entropie kyslíku ($kJ \cdot K^{-1}$)
$\Delta S_{Produkt}$	změna entropie produktu ($kJ \cdot K^{-1}$)

$\Delta S_{\text{Reaktant}}$	změna entropie reaktantu ($\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$)
η_{fe}	účinnost fotovoltaické elektrárny (%)
ν	počet elektronů potřebných k vyloučení jedné molekuly látky
ν_{H}	počet elektronů potřebných k vyloučení jedné molekuly vodíku
ν_{O}	počet elektronů potřebných k vyloučení jedné molekuly kyslíku
ρ	hustota ($\text{kg} \cdot \text{m}^3$)
$\rho_{\text{elektrolyt}}$	rezistivita elektrolytu ($\Omega \cdot \text{m}$)
ρ_{H}	hustota vodíku ($\text{kg} \cdot \text{m}^3$)
$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$	hustota vody ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)
ρ_{L}	hustota látky ($\text{kg} \cdot \text{m}^3$)
ρ_{material}	rezistivita materiálu ($\Omega \cdot \text{m}$)
ρ_{O}	hustota kyslíku ($\text{kg} \cdot \text{m}^3$)
ρ_{r}	rezistivita ($\Omega \cdot \text{m}$)

Úvod

V současnosti s rostoucím množstvím světové populace se zvyšuje i celková náročnost na zdroje elektrické energie. Fosilní paliva neskýtají již dávno trvalé řešení expanze, kvůli svému omezenému množství, a proto stále více společností se obrací na alternativní zdroje elektrické energie. Ku proti fosilním palivům, mají množství výhod v rámci ekologie a ekonomičnosti. Do této kategorie patří solární, větrná, vodní a mořská energie, ale také zdroje z biomasy či bioodpadu. Všechny tyto zdroje jsou obnovitelnými a mají mnohonásobně nižší dopad na životní prostředí, však mají i nevýhody. Nevýhodami takovýchto zdrojů je vysoká pořizovací cena s ohledem na poměrně malou účinnost, ale také samozřejmě závislost na okolních podmínkách.

Pokud vezmeme v úvahu například fotovoltaické elektrárny tak se množství vyrobené energie mění jak v závislosti na oblačnosti, znečištění atmosféry, tak i ročním období. Což může znamenat až pětinasobný pokles, či nárůst výkonu. Tyto samé výkyvy výkonu můžeme předpokládat jak u větrných elektráren, tak i vodních elektráren. V rámci elektrifikační soustavy musí být vyráběno stejné množství energie jako se spotřebovává jinak by mohlo docházet k nerovnováze v celé síti.

Odchytky frekvence by mohly vést k rozsáhlým výpadkům a škodám jak v soustavě samotné, tak u spotřebitelů. Proto musí být k dispozici záloha jež nám zaručí rychlý náběh, a tak i regulaci v případě nedostatku energie. Pokud naopak dojde k přebytku energie v síti skýtá to větší problém, jelikož dnešní technologie nedokážou velké množství elektrické energie skladovat. Jediné možnosti uložení energie poskytují akumulátory, které však časem degradují, a přečerpávací elektrárny. Což však znamená že přebytečná energie se musí zbytečně spotřebovat anebo se musí snížit výroba v rámci neobnovitelných zdrojů.

Možné řešení akumulace přebytečné energie nám však skýtá vodík, jež může mít široké uplatnění v energetice, tak i dopravě. Jedná se o nejjednodušší prvek z hlediska molekulární stavby vyskytující se ve dvouatomových molekulách H_2 . Tvoří velmi lehký, čirý plyn bez chuti a zápachu, jež se vyznačuje značnou výhřevností $119,55 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, který má však extrémně nízkou hustotu $0,08895 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (při teplotě 20°C), čemuž odpovídá spalné teplo $12,76 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ (výhřevnost je $10,64 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$). Což však lze eliminovat jeho zkapalněním kde se dostáváme k hustotě $71,08 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, a tak i celkovému spalnému teplu $10080 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ (výhřevnost je $8460 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$) (při teplotě -253°C). Čímž dostaneme energeticky výhodné palivo obnovitelného rázu.

Jedinou relativně efektivní možností výroby vodíku z obnovitelných zdrojů je elektrolýza vody. Kde využíváme elektrolyzéry založené buď na elektrolytu, či na protonové polymerické membráně. Tato bakalářská práce se bude zabývat možností vodíkové akumulace v elektrifikační soustavě České Republiky a vytvoření realistického modelu v prostředí programu Open Modelica. Závěrem mé práce by měl být celkový bilanční systém vodíkového hospodářství a další možnosti využití uložené energie.

1 Vodík

Vodík je třetím nejčastěji se vyskytujícím prvkem na Zemi. Zatímco ve vesmíru se může nacházet v elementární podobě (například v obalu hvězd) u nás je převážně zastoupen sloučeninami. Nejvíce je zastoupena voda a organické sloučeniny s uhlíkem, kyslíkem a dusíkem. Vodík byl objeven již roku 1766 Henry Cavendishem, při pozorování rozpouštění neušlechtilých kovů v kyselině, čímž vzniká bezbarvý hořlavý plyn.

Zdali je tvořeno vodíkové jádro jedním protonem bavíme se o protoniu. Vodík se vyskytuje zřídka ještě ve dvou izotopech: deuteriu (jádro má neutron navíc) a tritium (jádro má navíc dva neutrony). Tyto izotopy se v současné době uplatňují v rámci fúzních reakcí jako palivo. Vodík je velice reaktivní, a proto se slučuje do molekul H_2 , kde je již díky velké energii vazeb málo reaktivní a dosti stabilní.

Vodík je důležitou složkou petrochemického, metalurgického (hutnictví), farmaceutického, elektronického i potravinářského průmyslu.

V elektronickém průmyslu se používá při pájení natvrdo (v ochranném plynu se pájí tvrdou pájkou s nižší teplotou tavení než materiál) pro výrobu vakuových trubek, svítidel, spojování keramiky a kovů [2]. Směsí s kyslíkem se využívá při výrobě skleněných trubek. Bezuhlíkového plamene nejde žádným jiným plynem dosáhnout.

V polovodičovém průmyslu se používá jako reakční plyn s kyslíkem pro výrobu vodní páry při vlhké oxidaci, jako atmosféra pro růst epitaxních vrstev (vrstvy krystalické mřížky) na silikonových tabulkách.

Vodík se využívá také jako chladivo v generátorech, motorech a frekvenčních převaděčích. Kde díky větší tepelné vodivosti lépe chladí než kyslík. Všechny organické oleje se hydrogenují (ztužují), čímž se pozastaví tendence oxidovat a žloutnout.

Velké využití skýtá také v odvětví zpracování kovů. Hraje významnou roli při ošetřování za tepla železa a oceli v ochranných plynových pecích, což zvyšuje tvárnost, mez pružnosti, mění chemické složení povrchu, magnetické a elektrické vlastnosti. Používá se také k žhání a tvrzení

V chemickém průmyslu se například používá k syntéze metanolu, zkapalnění uhlí (koks) na benzín, topný olej, toluen, benzolen. Při výrobě léčiv, naftalínu, vysoce pevných polyetylenů a polypropylenů [1].

2 Možnosti výroby vodíku

Existuje množství způsobů výroby vodíku, přičemž se u každého setkáváme s jinou účinností celého cyklu i sloučeninami, které se k výrobě používají. Převážná část světové produkce obstarává výroba z fosilních paliv jako například proces parního reformování (reaguje uhlovodíková sloučenina za přítomnosti katalyzátoru s vodní parou při teplotě (500-950) °C a tlaku (0,3-2,5) MPa z čehož získáváme oxid uhelnatý a vodík) [3], parciální oxidace (zpracovávání plynných i kapalných produktů primárního a sekundárního zpracování ropy zplyňováním za pomoci kyslíku a vodní páry při teplotě (1300-1500) °C a tlaku (3-8) MPa, dochází k reakci oxidu uhelnatého s vodní parou za vzniku oxidu uhličitého a vodíku) [4], či výroba zplynováním uhlí (reakce uhlí s kyslíkem a vodní parou za vysokých teplot (600-1200) °C a tlakem 2 MPa, kde vzniká syntézní plyn který po ochlazení provedeme přes vodní páru a dostaneme čistý vodík).

Dalšími možnými způsoby výroby vodíku jsou založeny na organických dějích. Biologická produkce se dá rozdělit na čtyři procesy biofotolýzu vody (využívají řasy které obsahují enzymy, které mohou produkovat vodík), fotorozklad (využití fotosyntetických bakterií, jež spotřebovávají organické odpady), fermentace (přeměna organických látek za přítomnosti enzymů mikroorganismů) a vícestupňový integrovaný systém (dojde k fermentaci sacharidů, nebo odpadů na organické kyseliny a následně k jejich přeměně na vodík) [5].

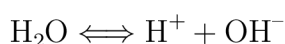
Jelikož se však tato práce bude zabývat akumulací elektrické energie, jediným procesem, který připadá v úvahu je elektrolýza kde se přeměňuje elektrická a tepelná energie na energii chemickou.

3 Elektrolýza vody

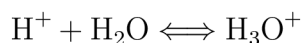
Při elektrolýze vody dochází ke štěpení chemické vazby molekul vody H_2O za pomoci energie na plynou formu vodíku H_2 a kyslíku O_2



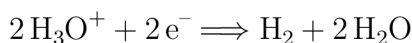
Dochází k disociaci vody, kde se rozpadá kovalentní vazba mezi vodíkem a kyslíkem. Uvolní se atom vodíku, který však odevzdal svůj elektron kyslíku tudíž se z atomu vodíku stává kationt vodíku H^+ . Zbytek molekuly přijal elektron, a proto se z ní stává hydroxylový aniont OH^- .



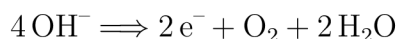
Vodíkové kationty jsou přitahovány k částicím s opačným nábojem, a to tedy k záporným. Kationty mohou být přitahovány k atomům kyslíku molekul vody, čímž dochází pomocí koordinačně-kovalentní vazby ke vzniku hydroxoniových iontů H_3O^+ . Celkový proces obou reakcí se nazývá „Autoionizace vody“.



Nebo se opět spojí s hydroxylovým aniontem a vzniká reverzní disociací opět molekula vody. Celý proces probíhá v takzvaném elektrolyzátoru, jež je tvořen nádobou s elektrolytem a dvěma elektrodami zápornou katodou a kladnou anodou. Na katodě dochází k takzvanému katodickému ději, což znamená, že se záporný náboj shromažďuje na katodě, elektrony na katodě jsou přitahovány ke kladným hydroniovým iontům H_3O^+ . Dojde k odtržení vodíku, přičemž vodík přijímá elektron a stává se z něj neutrální atom. Který reaguje s jinými atomy vodíku a vytváří molekulu H_2 .



Naopak na kladně nabitě anodě probíhá takzvaný anodický děj. Záporně nabitě hydroxylové anionty OH^- jsou přitahovány ke kladně nabitě anodě, kde odevzdají elektron a následně se spojují a vzniká jedna molekula kyslíku O_2 a dvě molekuly vody H_2O .

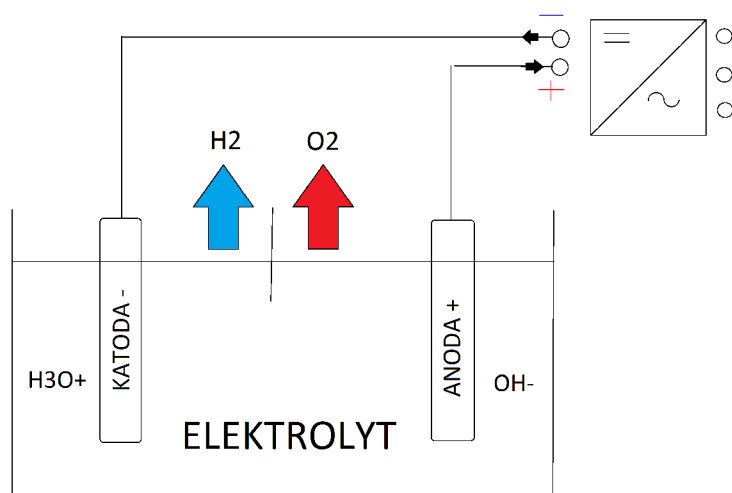


Elektrolýzu na základě použitého média můžeme nadále dělit na tři základní typy: alkalicou elektrolýzu, vysokoteplotní (parní) elektrolýzu a membránovou elektrolýzu [6].

3.1 Alkalická elektrolýza vody

Jako elektrolyt se používá voda s příměsí silné kyseliny, nebo zásady. Většinou se však jedná o zásadu, jelikož kyseliny mají korozivní účinky. Často se používá vysokých koncentrací daných zásad.

Pro proces je nutné mít dostatečně velké elektrody, aby docházelo k dobrému oddělování daných produktů. Za materiál pro elektrody se nejčastěji volí nízkouhlíkové oceli, potažené vrstvou niklu, nebo niklových ocelí. Mezi elektrodami se využívá plynu odolná přepážka, abychom oddělili jednotlivé produkty. Pokud nám nejde právě o směs daných plynů tzv. „Brownův plyn“, který se dá využít například při vytápění [7].



Obr. 3.1: Alkalická elektrolýza [7]

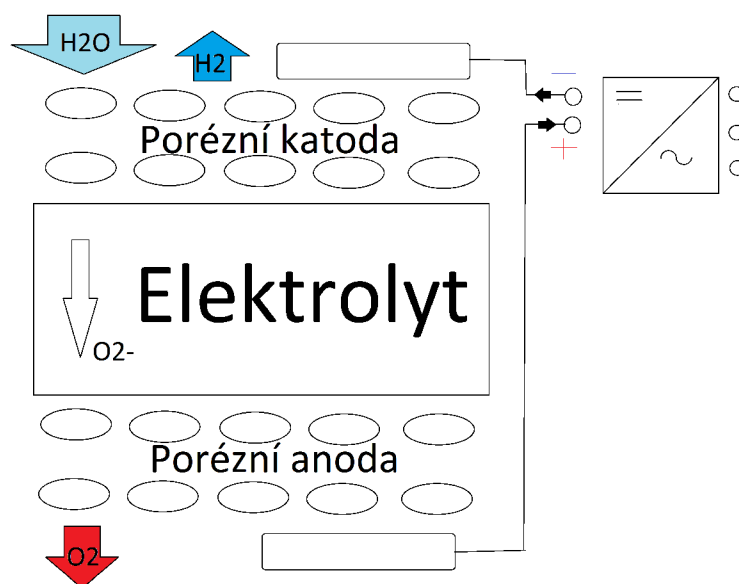
3.2 Vysokoteplotní elektrolýza

U vysokoteplotní elektrolýzy, je část energie dodávané systému v tepelné podobě. Čím vyšší je teplota média, tím nižší jsou nároky na elektrickou energii.

Pára se přivádí na katodu, kde musí být udrženo reduktivní prostředí. To je zajištěno přidáním vodíku do páry procentuálně asi 10 % a je nezbytný pro fungování elektrolýzy [7].

Když na elektrody působí dostatečný elektrický potenciál, dojde k rozštěpení molekul na plynný vodík a kyslíkové ionty na rozhraní katody a elektrolytu. Kyslíkové ionty prochází přes membránu tvořenou pevnými oxidy, oxidují a pak jsou odváděny.

Výstupní směs obsahuje přibližně 90 % vodíku zbytek tvoří pára. Voda se oddělí v kondenzační jednotce a část vodíku se odvádí zpět do systému. Vysokoteplotní elektrolýza se provádí v teplotním rozmezí 600-1000 °C [8].

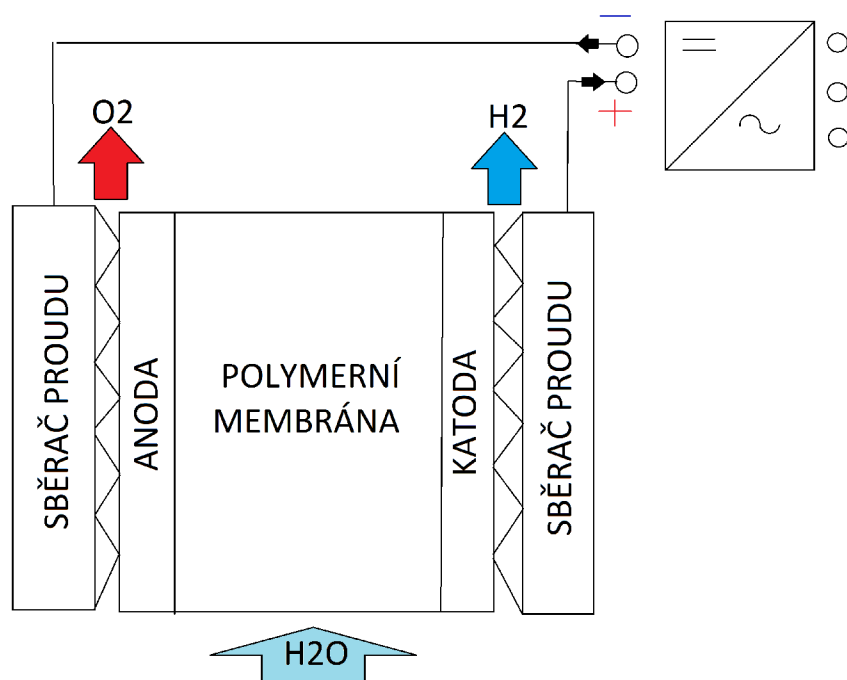


Obr. 3.2: Vysokoteplotní elektrolýza SOEC – solid oxide electrolyser cell

3.3 Membránová elektrolýza

U membránové elektrolýzy se elektrolýzér skládá hlavně z elektrolytu, což je v tomto případě polymerní membrána nejčastěji z „Nafionu“, na který jsou připevněny elektrody. Nafion neboli sulfonovaný tetrafluorethylen na bázi fluoropolymeru, který má iontové vlastnosti. Protože má vynikající tepelnou, mechanickou stabilitu a pórovou strukturu je protonovým vodičem, zatímco anionty či elektrony nevede [10].

Membrána má kyselý charakter díky sulfonovým kyselinám, proto elektrody musí být ze vzácných kovů, nejčastěji z platiny, nebo iridia. Na anodu se přivádí voda, která se rozštěpí na kyslík, elektrony a vodíkové protony. Kyslík a elektrony jsou z anody odváděny za pomoci sběračů proudu a protony prochází přes polymerní membránu na katodu. Na katodě dochází ke sloučení protonů a elektronů, čímž vzniká plynný vodík. Takto vyrobený vodík je vysoké čistoty 99,99 %.



Obr. 3.3: Membránová elektrolýza [7]

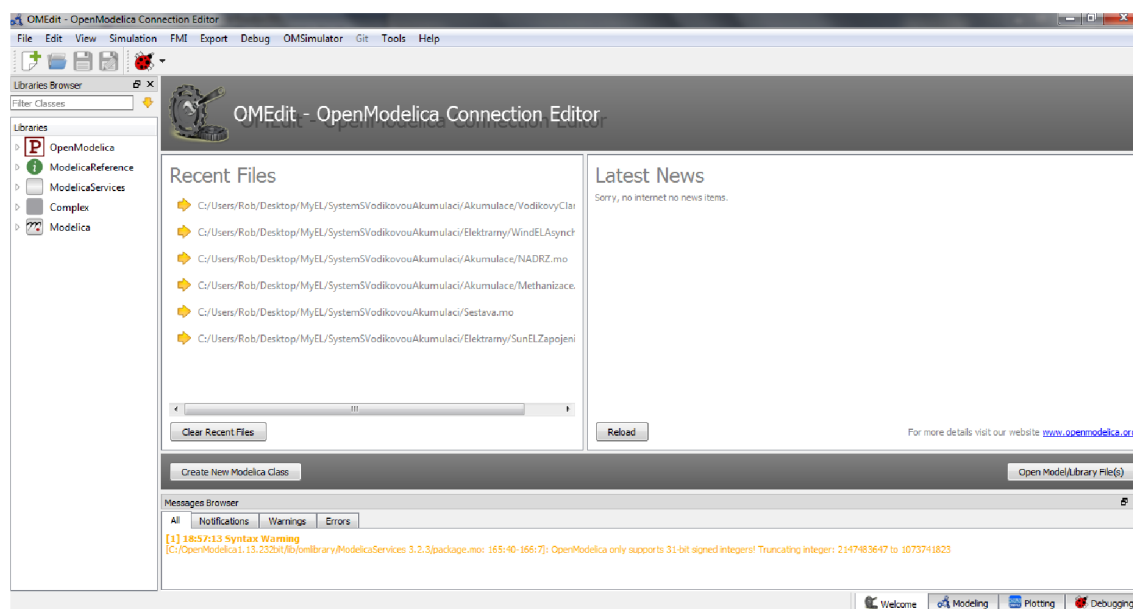
To je hlavním důvodem jejich používání i přes krátkou životnost, malou kapacitu a vysokou cenu použitých komponentů, však v dnešní době je možné vyrobit vodík vysoké čistoty i alkalickou elektrolýzou [9].

Bakalářská práce se bude blíže zabývat alkalickou elektrolýzou, jelikož lze využít v jakýchkoli podmínkách, bez zvláštních úprav. A vhodným návrhem můžeme získat potřebné výkony.

4 Open Modelica

Celý návrh bude proveden v rámci programu Open Modelica. Je to open-source program, jež je zdarma ke stažení na stránkách projektu OpenModelica. Tento program je dostupný pro všechny platformy Windows, Linux i Mac OS. Verze použitá v práci je tzv. „noční sestavení (Nightly Builds)“ 1.14.0.

Tento program slouží jako programovací rozhraní pro běžného uživatele do základního programovacího jazyku C. A umožňuje tak snadné využití bez jeho znalosti. Program disponuje v základu knihovnou Modelica, jejíž součástí jsou jak bloky umožňující základní matematické operace, tak i složitější bloky simulující reálné chování, elektrických, magnetických, mechanických součástí.

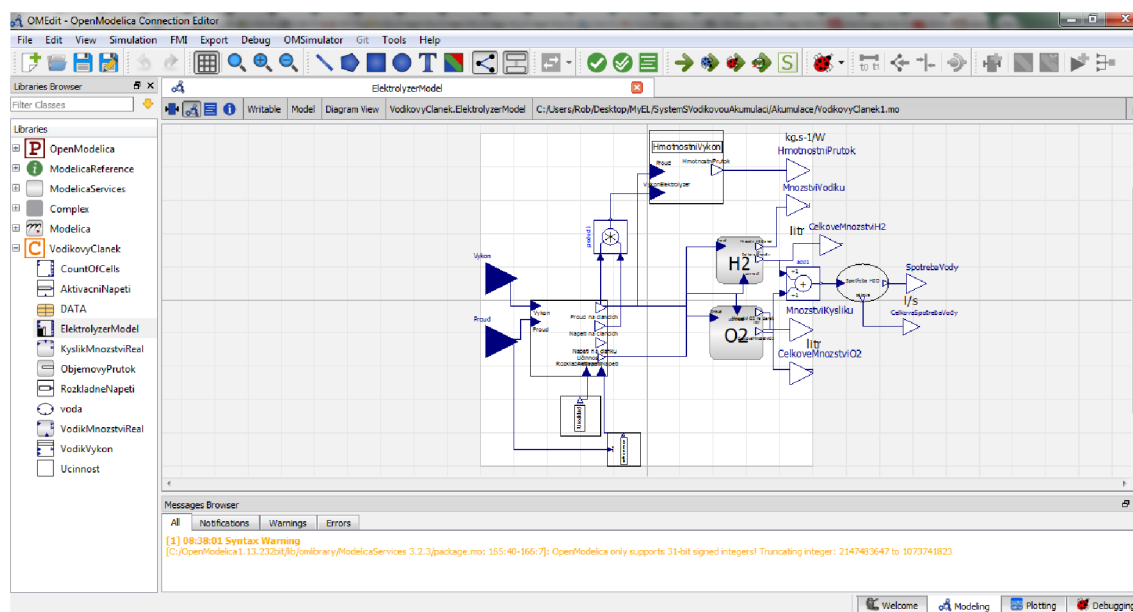


Obr. 4.1: Open Modelica základní prostředí

Jako rozšiřující knihovny si můžete v rámci stahování základního programu stáhnout množství specifických knihoven zaměřujících se na problematiku větrných elektráren, solárních elektráren, vodního hospodářství a mnohého jiného. Kde se však můžeme potkat s nekompatibilitou jednotlivých knihoven mezi sebou, a to hlavně kvůli jednotlivému způsobu vytváření. Jelikož některé knihovny byly přeneseny z programu „Dymola“, který však není stoprocentně kompatibilní a je placený. Tato práce se věnuje převážně vytváření vlastních knihoven. Základním prvkem celé soustavy bude elektrolyzátor, jehož návrh bude popsán dále.

5 Návrh elektrolyzéru

Jak již bylo řečeno v předešlé kapitole 3 (Elektrolýza vody), blíže se tato práce bude věnovat návrhu alkalického elektrolyzéru v prostředí Open Modeliky. Jelikož nám slibuje nejlepší možnost využití právě v rámci naší aplikace s ohledem na celkovou cenu, čistotu produktu a jeho množství



Obr. 5.1: Výpočtový model elektrolyzéru

Celkový návrh bude následně rozebírán v jednotlivých podkapitolách.

5.1 Matematický popis elektrolýzy

Jelikož hlavním ukazatelem účinnosti elektrolyzéru je množství vodíku vyrobeného za určitou dobu, tak pro nás bude důležité zjistit hmotnost vyloučených látek při elektrolýze. Při odvození budeme vycházet z Faradayových zákonů elektrolýzy. První Faradayův zákon určuje právě hmotnost látky vyloučené na elektrodě.

Hmotnost m vyloučené látky je přímo úměrná náboji Q , který prošel elektrolytem za určitou dobu:

$$m = A \cdot Q = A \cdot I \cdot t \quad (5.1)$$

kde

m – hmotnost (kg)

Q – náboj procházející elektrolytem (C)

I – proud procházející elektrolytem (A)

t – čas (s)

A – elektrochemický ekvivalent dané látky ($\text{kg} \cdot \text{C}^{-1}$)

Druhý Faradayův řeší elektrochemický ekvivalent dané látky (A) který vypočteme, pokud molární hmotnost látky podělíme Faradayovou konstantou a počtem elektronů nutných k vyloučení jedné molekuly. Přičemž látková množství různých látek vyloučených stejným nábojem jsou chemicky ekvivalentní (mohou se navzájem nahradit v chemické sloučenině, nebo se můžou beze zbytku sloučit).

$$A = \frac{M_m}{F \cdot \nu} \quad (5.2)$$

kde

M_m – molární hmotnost látky (hmotnost jednoho molu látky) ($\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)

F – Faradayova konstanta (celkový náboj jednoho molu látky úplně disociované nebo ionizované na částice s elementárním nábojem

$$F = 96485,33289 + 0,00059 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

ν – počet elektronů potřebných k vyloučení jedné molekuly látky

Jestliže dosadíme vyjádření Druhého Faradayova zákona do rovnice pro hmotnost vyloučené látky, dostaneme následující vztah [11].

$$m = \frac{M_m \cdot Q}{F \cdot \nu}$$

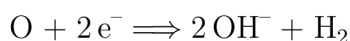
5.2 Volba elektrolytu

Protože k dalším výpočtům musíme již uvažovat jaké médium zvolíme v rámci vyloučených látek potřebujeme vybrat elektrolyt. Jelikož čistá destilovaná voda je nevodivá přidávají se do ní příměsi, které nám zajistí vodivost, čímž vzniká elektrolyt. Každá substance může mít jiný vliv na chování elektrolýzy, a tudíž každá není vhodná právě pro naši aplikaci.

5.2.1 NaCl

Nejznámějším a nejpoužívanějším elektrolytem je roztok NaCl (Chlorid Sodný) neboli kuchyňské soli. Je to nejlevnější a nejlépe dosažitelný elektrolyt. Ale není příliš vhodný kvůli samotnému elektrolyzátoru, kde způsobuje korozi a zanášení systému.

Na katodě zde při elektrolýze dochází k rozložení molekul vody na vodík a hydroxylové ionty.



Však problémem je reakce na anodě, kde vzniká chlór, což je žlutozelený, velmi jedovatý plyn.



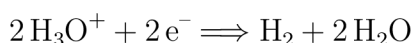
Takto vyrobený chlór by se mohl využít k desinfekci pitné vody nebo v papírenském či textilním průmyslu k bělení. Však pokud by to nebylo záměrem, tak je tento elektrolyt nevhodný [12].

5.2.2 NaOH

Hydroxid sodný je silnou zásadou, vyskytující se v čisté formě jako bílá krystalická látka. V rámci nákladů je poměrně levný a dostupný. Při použití jeho roztoku se nevytváří žádné nežádoucí příměsi ani vedlejší produkty pouze vodík a kyslík.

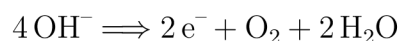


Na katodě jsou elektrony přitahovány ke kladným hydroniovým iontům H_3O^+ . Dojde k odtržení vodíku, přičemž vodík přijímá elektron a stává se z něj neutrální atom. Který reaguje s jinými atomy vodíku a vytváří molekulu H_2 .



Naopak na kladně nabitě anodě záporně nabitě hydroxylové anionty OH^- jsou přitahovány ke kladně nabitě anodě, kde odevzdají elektron a následně se spojují a

vzniká jedna molekula kyslíku O_2 a dvě molekuly vody H_2O .



Hydroxid je silnou zásadou proto je důležité zacházet s ním opatrně, jinak může dojít k poleptání pokožky [12].

5.2.3 KOH

Hydroxid draselný má stejné vlastnosti jako hydroxid sodný. Opět patří mezi silné hydroxidy a vyskytuje se v krystalické formě. Jeho roztok je velice silným a čistým elektrolytem, který nevytváří žádné usazeniny, ani vedlejší produkty.



V rámci elektrod dochází ke stejným reakcím jako u hydroxidu sodného, a navíc má hydroxid draselný specifickou vlastnost. Tou vlastností je snižování teploty tuhnutí u vody při určitých koncentracích. Dané koncentrace můžete najít v Tab. 5.1.

Tab. 5.1: Závislost bodu tuhnutí na koncentraci KOH ve vodě [13]

% KOH ve vodě	Bod tuhnutí (°C)
0	0.0
5	-3.9
10	-7.9
15	-15
20	-23.9
25	-36.7
30	-60

Mohli bychom najít ještě velké množství jiných sloučenin, které by se hodily jako elektrolyt, však budeme počítat pouze s použitím těchto tří, které se vyskytují nejčastěji. V rámci vlastností, které tyto tři elektrolyty nabízejí pro naši aplikaci nejlépe vychází hydroxid draselný, jež nám slibuje produkci vodíku bez zbytečných vedlejších produktů, a navíc i schopnost snížení bodu tuhnutí, což nám slibuje využití i za nejhorších atmosférických podmínek [12].

5.3 Výpočet množství vyloučené látky

Jelikož již víme že elektrolytem bude rozpuštěný hydroxid draselný ve vodě, tak můžeme počítat s tím, že zde bude probíhat elektrolýza s výslednými produkty ve formě dvouatomových molekul vodíku H_2 a kyslíku O_2 . Základní důležitou veličinou, ze které budeme vycházet pro nás bude hmotnost vyloučené látky. Pro celkovou hmotnost tedy platí že:

$$m_{celk} = m_H + m_O \quad (5.5)$$

Jelikož je pro nás důležité zjistit celkový výkon elektrolyzéru, tak musíme danou hmotnost počítat nejen pro vodík samotný. Pokud dosadíme známé hodnoty do rovnice hmotnosti vyloučené látky, tak získáme dvě rovnice. Jednu platící pro vodík:

$$m_H = \frac{M_{m_H} \cdot Q}{F \cdot \nu_H} \quad (5.6)$$

Kde uvažujeme:

M_{m_H} – molární hmotnost vodíku pro dvě molekuly $M_{m_H} = 2 \cdot 1,008 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

F – Faradayovu konstantu $F = 96485,33 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

ν_H – počet elektronů potřebných k vyloučení jedné molekuly látky v našem případě $\nu_H = 2 \cdot 1$

A jednu platící pro kyslík:

$$m_O = \frac{M_{m_O} \cdot Q}{F \cdot \nu_O} \quad (5.7)$$

Kde uvažujeme:

M_{m_O} – molární hmotnost kyslíku pro dvě molekuly $M_{m_O} = 2 \cdot 15,999 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

F – Faradayovu konstantu $F = 96485,33 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

ν_O – počet elektronů potřebných k vyloučení jedné molekuly kyslíku $\nu_O = 2 \cdot 2$

Po úpravě získáme rovnici:

$$m_{celk} = \frac{M_{m_H} \cdot Q}{F \cdot \nu_H} + \frac{M_{m_O} \cdot Q}{F \cdot \nu_O} \quad (5.8)$$
$$m_{celk} = \frac{2,016 \cdot Q}{96485,33 \cdot 2} + \frac{31,99 \cdot Q}{96485,33 \cdot 4}$$

Jedinou neznámou pro nás bude elektrický náboj Q (udává nám velikost proudu, který projde za čas), který budeme určovat až za předpokladu, že již budeme vědět všechny proměnné v rámci návrhu. Množství vodíku, které chceme vyrábět, materiál elektrod, množství daných elektrod, případná teplota systému [12]. Základním předpokladem pro průběh elektrolýzy je pouze, že napětí přivedené na elektrody musí přesáhnout hodnotu takzvaného rozkladného napětí pro vodu, jež je určeno Gibbsovou entalpií rozkladu vody, kterou můžeme určit z rovnice:

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S \quad (5.9)$$

5.4 Návrh bloku rozkladného napětí

Rozkladné napětí je takové napětí, při němž se začíná molekula vody rozkládat. Je hlavní součástí celkového napětí na článku. Jak jsem již psal budeme vycházet z rovnice pro Gibbsovou energii, která nám udává kolik energie je potřeba dodat elektrickým proudem. Změnu entalpie ΔH , tedy celou energii, kterou musíme dodat, vyjádříme ze základní chemické rovnice pro elektrolýzu:

$$\Delta H = (\Delta H_{\text{H}_2} + \Delta H_{\text{O}_2}) - \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} \quad (5.10)$$

$$\Delta H = \left[\left(1 \text{ mol H}_2 \cdot \frac{0 \text{ kJ}}{\text{mol}} \right) + \left(\frac{1}{2} \text{ mol O}_2 \cdot \frac{0 \text{ kJ}}{\text{mol}} \right) \right] - \left(1 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{-285,838}{\text{mol}} \right)$$

$$\Delta H = -285,83 \text{ kJ}$$

Stejně tak určíme i entropii ΔS :

$$\Delta S = \Delta S_{\text{Produkt}} + \Delta S_{\text{Reaktant}} \quad (5.11)$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{H}_2\text{O}} + (\Delta S_{\text{O}_2} + \Delta S_{\text{H}_2})$$

$$\Delta S = 1 \text{ mol H}_2\text{O} \cdot \frac{70,05}{\text{mol} \cdot \text{K}^{-1}} - \left(1 \text{ mol H}_2 \cdot \frac{130,59}{\text{mol} \cdot \text{K}^{-1}} + 1 \text{ mol O}_2 \cdot \frac{205,4}{\text{mol} \cdot \text{K}^{-1}} \right)$$

$$\Delta S = 70,05 - (130,59 + 102,57)$$

$$\Delta S = -163,11 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -0,163 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$$

Jak je zřejmé, tak se Gibbsonova energie bude měnit s teplotou dané soustavy, jelikož část energie byla již dodána ve formě tepla. Tudíž čím vyšší teplota, tím nižší bude hodnota rozkladného napětí. V rámci výpočtů budeme uvažovat teplotu, při které bude pracovat elektrolyzér a to 25 °C a hodnotu 50 °C jako ukázkou závislosti [14].

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$\Delta G = -285,84 - (298,15 \cdot (-0.163))$$

$$\Delta G = -237,207 \text{ kJ}$$

Když již známe Gibbsonovu energii tak si můžeme vypočítat rozkladné napětí při této teplotě [15]:

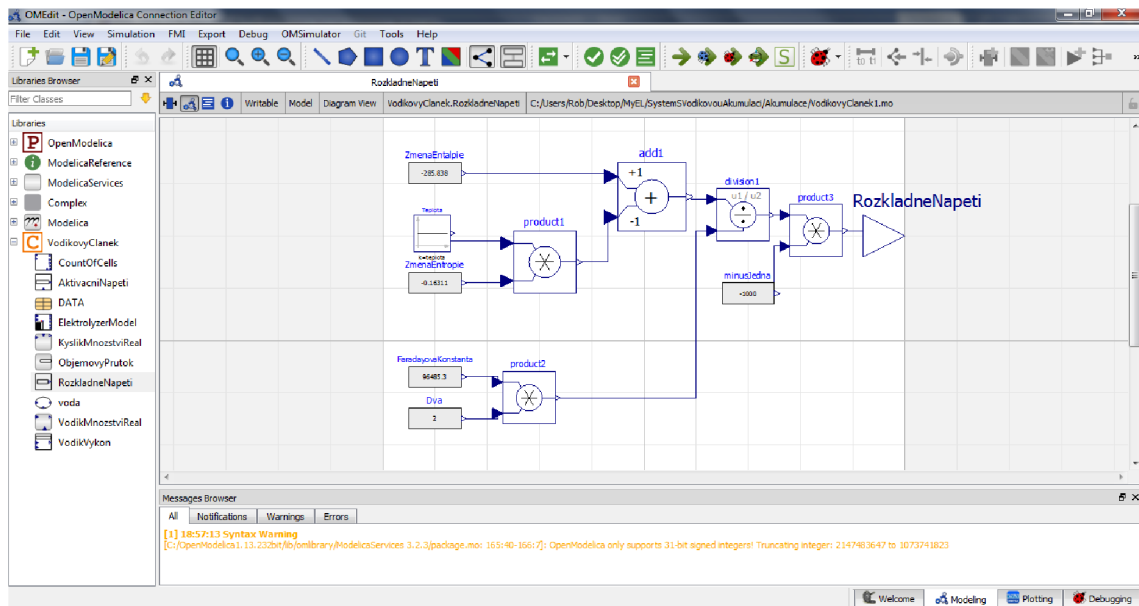
$$U_{\text{rozkladné}} = \frac{\Delta G}{2 \cdot F} \quad (5.12)$$

$$U_{r_{25}} = \frac{-(-237,207)}{2 \cdot 96485,33} = 1,229 \text{ V}$$

$$\Delta G = -285,838 - (323,15 \cdot (-0.163))$$

$$\Delta G = -233,13 \text{ kJ}$$

$$U_{r_{50}} = \frac{-(-233,129)}{2 \cdot 96485,33} = 1,208 \text{ V}$$



Obr. 5.2: Matematický model modelující velikost rozkladného napětí

5.5 Návrh bloku aktivačního napětí

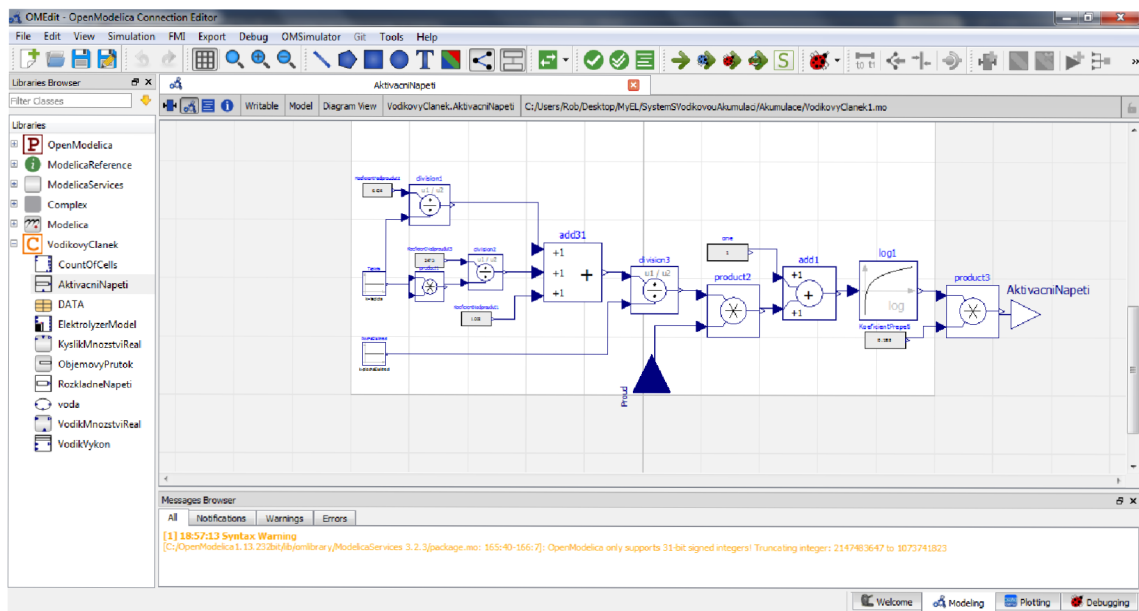
Aktivační napětí je další součástí celkového napětí na článku. Reprezentuje ztráty způsobené samotným průběhem chemické reakce. Jelikož než zvládne částice na elektrodě zreagovat, tak je již jiná částice přitažena. Však díky stejnému náboji se odpuzují, vzniká tzv. dvojrůstka a musí být dodána další energie, aby byla překonána. Tuto energii můžeme vyjádřit ze vzorce [16]:

$$U_{akt} = s \cdot \log \left[\frac{t_1 + \frac{t_2}{T} + \frac{t_3}{T^2}}{S_{elektroda}} \cdot I + 1 \right] \quad (5.13)$$

V našem případě budeme uvažovat proud 10 A. S je součinitel přepětí na elektrodách $s = 0,185$. A t_1, t_2, t_3 jsou součinitele nadproudů $t_1 = 1,002$, $t_2 = 8,424$, $t_3 = 247,3$.

$$U_{akt} = 0,185 \cdot \log \left[\frac{1,002 + \frac{8,424}{298,15} + \frac{247,3}{298,15^2}}{0,25} \cdot 10 + 1 \right]$$

$$U_{akt} = 0,301 \text{ V}$$



Obr. 5.3: Blok modelující velikost aktivačního napětí

5.6 Specifický elektrický odpor elektrolýzéro

Poslední částí celkového napětí na elektrickém článku tvoří samostatný elektrický odpor uspořádání elektrolýzéro. V rámci odporu zde počítáme s rozměry elektrod, elektrolýtu, a tudíž i článku samotného. Odpor elektrod se určí ze vztahu:

$$R_{\text{elektroda}} = \rho_{\text{material}} \cdot \frac{l_{\text{elektroda}}}{S_{\text{elektroda}}} \quad (5.14)$$

ρ_{material} – rezistivita materiálu ($\Omega \cdot \text{m}$)

$l_{\text{elektroda}}$ – tloušťka elektrody (m)

$S_{\text{elektroda}}$ – plocha elektrody (m^2)

Obdobně určíme odpor elektrolýtu:

$$R_{\text{elektrolýt}} = \rho_{\text{elektrolýt}} \cdot \frac{l_{\text{elektrolýt}}}{S_{\text{elektrolýt}}} \quad (5.15)$$

$\rho_{\text{elektrolýt}}$ – rezistivita elektrolýtu ($\Omega \cdot \text{m}$)

$l_{\text{elektrolýt}}$ – tloušťka elektrolýtu (m)

$S_{\text{elektrolýt}}$ – plocha elektrolýtu (m^2)

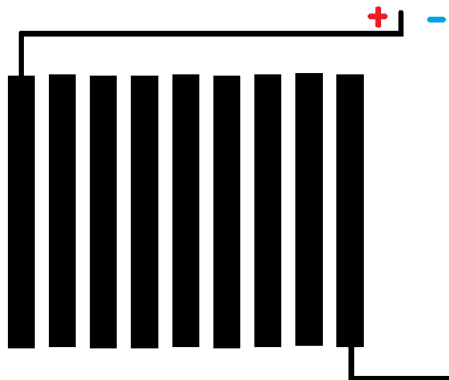
Celý článek následně vzniká kombinací jednotlivých prvků, tudíž pro celý článek můžeme psát rovnici, kde n je počet článků [12]:

$$R_{celk} = n \cdot \left[\rho_{material} \cdot \frac{l_{elektroda}}{S_{elektroda}} \right] + (n - 1) \cdot \left[\rho_{elektrolyt} \cdot \frac{l_{elektrolyt}}{S_{elektrolyt}} \right]$$

V našem případě se jedná v rámci elektrolytu o roztok hydroxidu draselného, jak již bylo zmíněno v kapitole 5.2, s rezistivitou $\rho_{elektrolyt} = 239 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$ a elektrodách z korozi vzdorné oceli s rezistivitou $\rho_{material} = 689,7 \cdot 10^{-9} \Omega \cdot m$.

5.7 Návrh bloku celkové napětí na článku

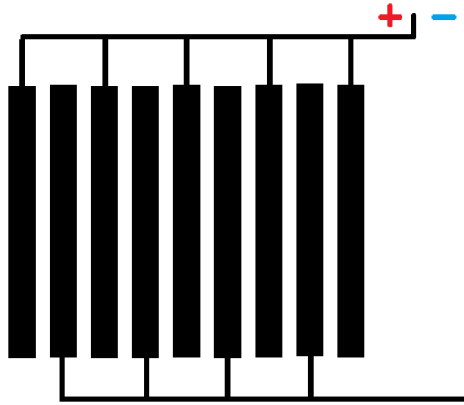
Pro určení celkové napětí na článku musíme také počítat se zapojením, jednotlivých elektrod. Rozeznáváme dva základní typy uspořádání, a to unipolární a bipolární. Při bipolárním zapojení jsou na zdroj napojeny pouze krajní elektrody a v rámci středních elektrod je vždy jedna polovina anodou a druhá katodou. Celkové napětí se určí ze vzorce:



Obr. 5.4: Bipolární zapojení

$$U_{elektroda} = (n - 1) \cdot U_c \tag{5.16}$$

Unipolární zapojení ku proti bipolárnímu disponuje stejným napětím mezi dvěma elektrodami o velikosti napájecího napětí.



Obr. 5.5: Unipolární zapojení

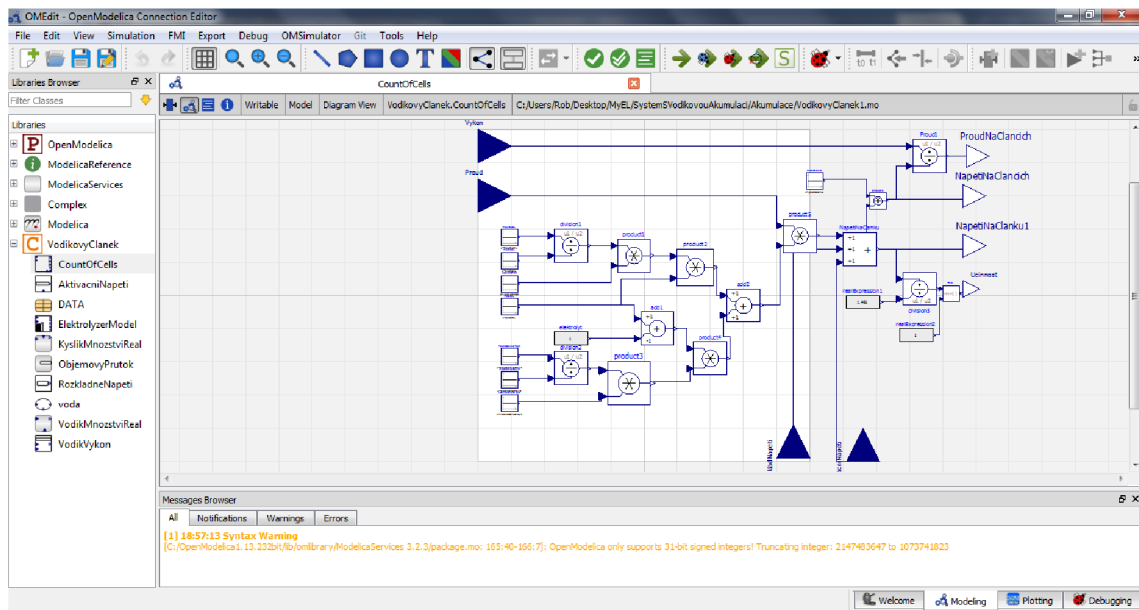
$$U_{elektroda} = U_c \quad (5.17)$$

Však hlavním rozdílem je velikost proudu. Při stejném napájecím napětí je u unipolárního zapojení mezi dvěma elektrodami větší proud. Pro větší výkony se používají kombinovaná zapojení [12].

V rámci našeho návrhu budeme pro zjednodušení uvažovat unipolární zapojení. Jelikož již známe všechny součásti napětí na článku, můžeme je určit z rovnice:

$$U_{clanek} = U_{akt} + U_{rozkladné} + R_{celk} \cdot I \quad (5.18)$$

Poslední co musíme v rámci napětí na článcích zohlednit je počet článků a jejich zapojení, pro zjednodušení budeme počítat pouze se sériovým zapojením článků tudíž celkové napětí je součtem napětí článků [16].



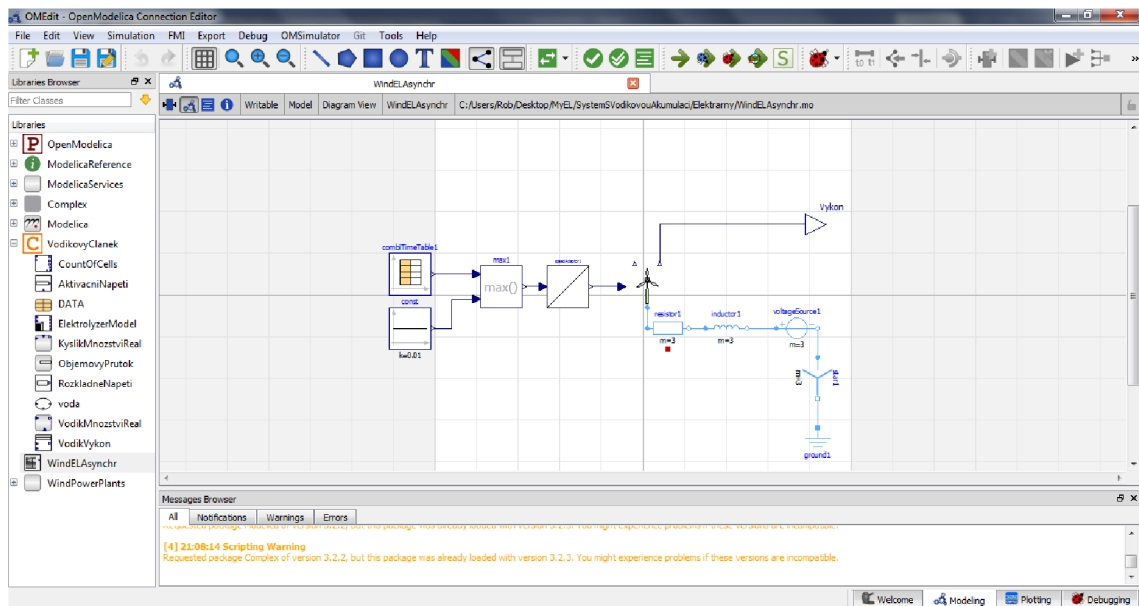
Obr. 5.6: Blok modelující velikost napětí na článcích

5.8 Zdroj výkonu

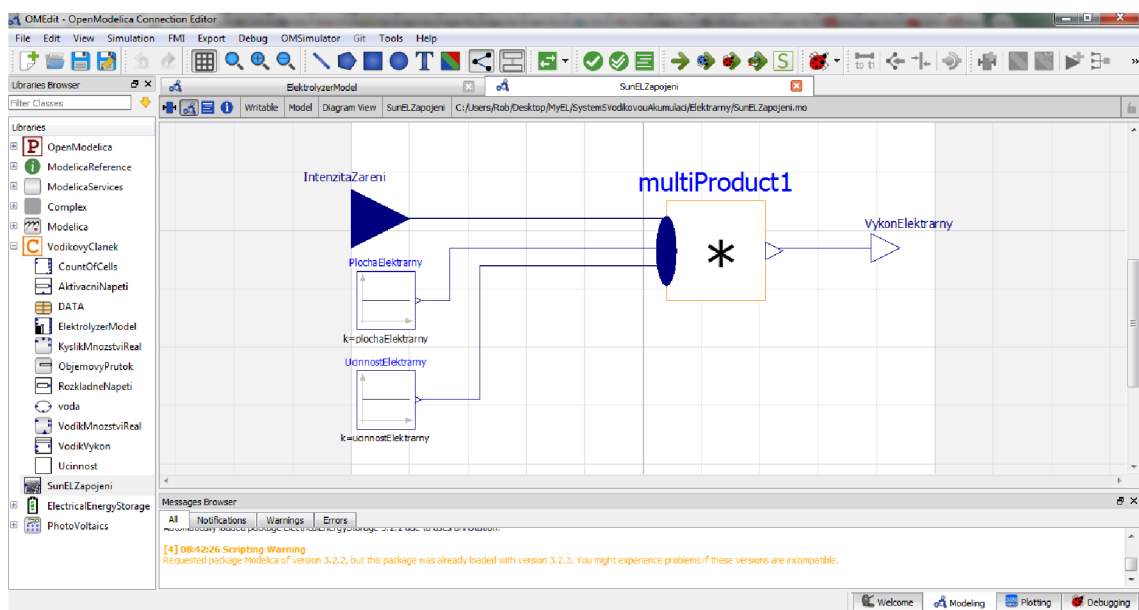
Po určení napětí na jednotlivých článcích s ohledem na materiál elektrod a elektrolyt. Může být určen celkový náboj z výkonu, který bude dodáván do sestavy.

Jelikož má vodíková akumulace sloužit převážně ke skladování přebytků energie z obnovitelných zdrojů, tak jako zdroj výkonu budeme využívat větrné a fotovoltaické elektrárny.

V rámci Open Modeliky můžeme nalézt pro tvorbu větrných elektráren i fotovoltaických a jejich simulaci samostatné knihovny WindPowerPlants a PhotoVoltaics. Jednotlivé knihovny obsahují jak komponenty, tak samostatné modely. Však jelikož se hlavně hodlám zabývat akumulací energie a zdroj pro výrobu je relativní, proto jsem model větrné elektrárny převzal a model fotovoltaické elektrárny, kvůli problémům s kompatibilitou jsem vytvořil pouze ve zjednodušené podobě, která počítá pouze s účinností elektrárny, mírou osvětlení a danou plochou.



Obr. 5.7: Blok modelující průběh výkonu větrné elektrárny



Obr. 5.8: Blok modelující průběh výkonu fotovoltaické elektrárny

5.9 Určení objemu plynu

Jelikož již známe všechny hlavní parametry, tak můžeme zjistit proud soustavy, a tak i celkový náboj pro výpočet hmotnosti. Však množství plynu se v rámci hmotnosti určuje těžko, je potřeba danou hodnotu přepočítat na objem plynu, který se určuje mnohem lépe.

Pokud jsou podmínky stejné (stejná teplota i tlak), tak můžeme brát že molární objem V_m pro vodík i kyslík je totožný. Pro objem nám platí vztah:

$$V = n \cdot V_m \quad (5.19)$$

Což znamená, že celkový objem dané látky je dán látkovým množstvím n , tedy počtem molů dané látky, které můžeme vyjádřit poměrem celkové ku molární hmotnosti, a právě molárním objemem.

$$V = \left(\frac{m}{M_m} \right) \cdot V_m \quad (5.20)$$

Celkový objem soustavy budeme muset opět určit jako součet objemu vodíku a kyslíku.

$$V_{celk} = V_H + V_O \quad (5.21)$$

Po dosazení všech známých, dostaneme vztah:

$$V_{celk} = \left(\frac{m_H}{M_{m_H}} \right) \cdot V_m + \left(\frac{m_O}{M_{m_O}} \right) \cdot V_m$$

$$V_{celk} = \left(\frac{M_{m_H} \cdot Q}{F \cdot v_H} \right) \cdot V_m + \left(\frac{M_{m_O} \cdot Q}{F \cdot v_O} \right) \cdot V_m$$

Po zjednodušení dostáváme vztah vyjadřující náš celkový objem v litrech.

$$V_{celk} = \frac{Q}{F \cdot v_H} \cdot V_m + \frac{Q}{F \cdot v_O} \cdot V_m$$

$$V_{celk} = \frac{Q \cdot V_m}{F} \cdot \left(\frac{1}{v_H} + \frac{1}{v_O} \right)$$

Takto vyjádřené rovnice však platí při základních podmínkách, které se nemění, jelikož vodík a kyslík jsou plyny bude mít na ně mít vliv i okolní teplota, při které se bude měnit jejich hustota, a proto ji musíme začlenit do vzorců. Ze základního vztahu pro objem platí:

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (5.22)$$

Hustota se bude měnit dle hodnot tlaku p a teploty T , podle:

$$R = \rho \frac{l}{A} = \frac{\rho_L}{\frac{1}{T_0} \cdot T} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (5.23)$$

Kde:

ρ_L – hustota dané látky (pro nás počítáme s hodnotami při 0 °C a 100 MPa)

pro vodík: $\rho_H = 0,08895 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

pro kyslík: $\rho_O = 1,409 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

T_0 – původní teplota uvažujeme $T_0 = 273,15 \text{ K}$

T – aktuální teplota (K)

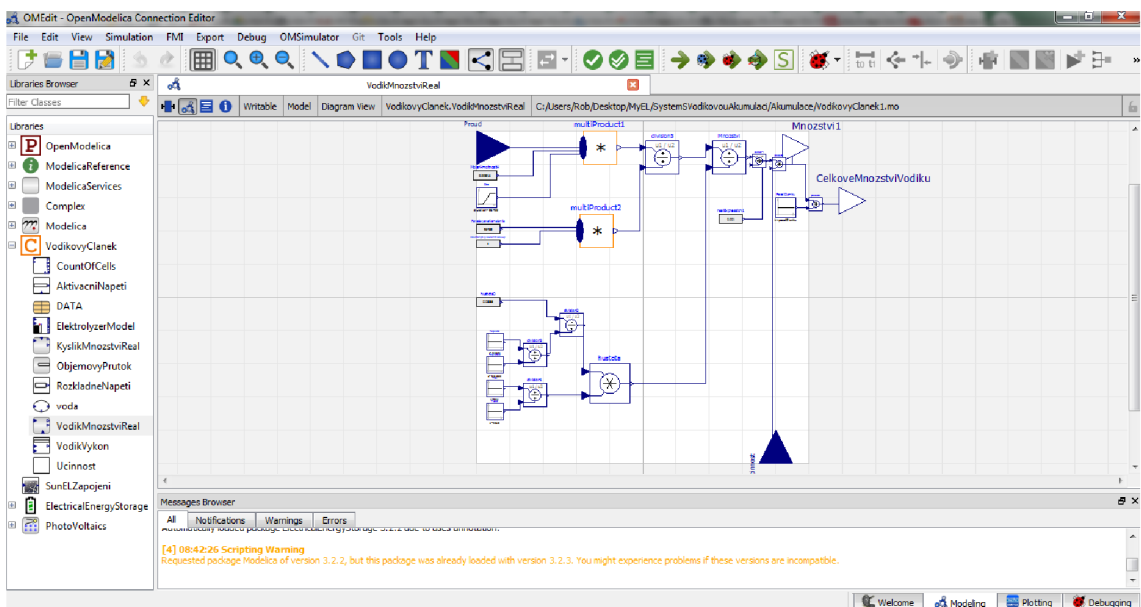
p_0 – původní tlak (Pa)

p – aktuální tlak (Pa)

Po dosazení získáme vztah [12]:

$$V_{celk} = \frac{m_H}{\frac{\rho_H}{\frac{1}{T_0} \cdot T} \cdot \frac{p}{p_0}} + \frac{m_O}{\frac{\rho_O}{\frac{1}{T_0} \cdot T} \cdot \frac{p}{p_0}}$$

Takto tedy určíme objem vyloučených látek pro náš model v rámci Open Modeliky. Jelikož je struktura samotných bloků stejná, v rámci grafiky je uveden pouze Blok vyrobeného množství vodíku viz obrázek 5.9.



Obr. 5.9: Blok modelující množství vyrobeného vodíku

5.10 Spotřeba vody

Již známe celkový objem vyloučených látek, však abychom zohlednili celou bilanci systému potřebujeme zjistit i celkovou spotřebu vody. Jelikož víme, že se při elektrolýze vylučuje vodík s kyslíkem v poměru dva ku jedné.

$$\frac{V_h}{V_o} = \frac{2}{1} \quad (5.24)$$

Tudíž pro hmotnost vyloučeného kyslíku platí:

$$m_o = \frac{\rho_o \cdot V_p}{3} \quad (5.25)$$

A pro hmotnost vodíku:

$$m_h = \frac{2 \cdot \rho_H \cdot V_p}{3} \quad (5.26)$$

Celková hmotnost vody bude tedy [12]:

$$m_{H_2O} = \frac{\rho_o \cdot V_p}{3} + \frac{2 \cdot \rho_H \cdot V_p}{3}$$

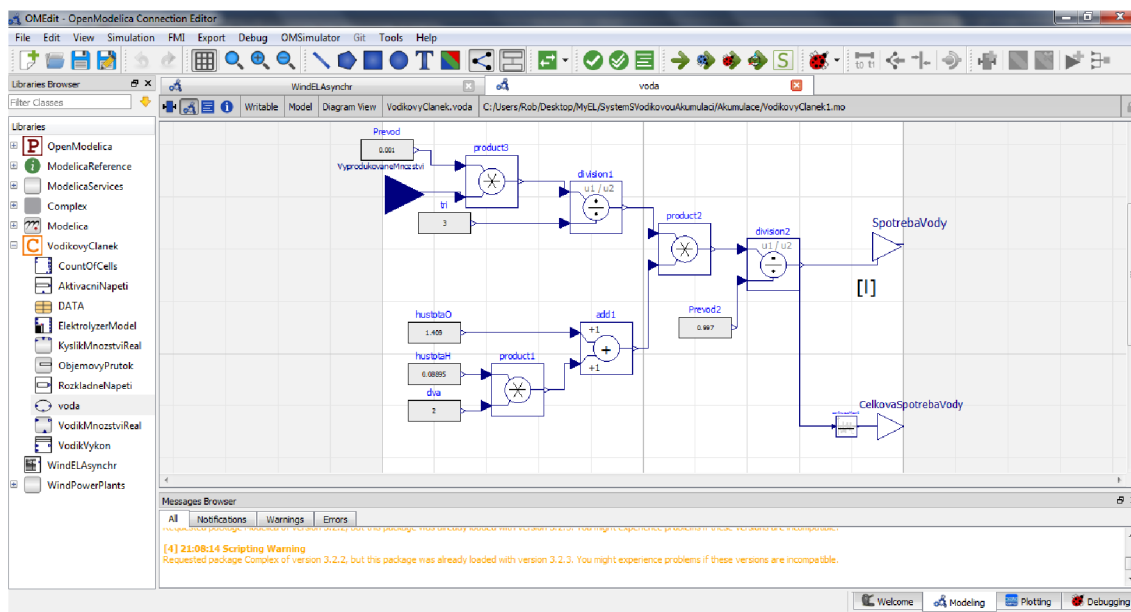
Kde:

V_p – objem vyprodukovaného plynu elektrolýzou (m³)

ρ_H – hustota vodíku: $\rho_H = 0,08895 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

ρ_o – hustota kyslíku: $\rho_o = 1,409 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Následně když podělíme celkovou hmotnost hustotou vody $\rho_{H_2O} = 997 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ dostaneme spotřebu vody v m³.



Obr. 5.10: Blok modelující spotřebu vody

5.11 Výkon elektrolyzéru

Posledním nutným článkem je ukazatel celkového výkonu soustavy. Výkon se u elektrolyzéru je definován specificky, a to množství vyprodukované za čas při určitém elektrickém příkonu.

$$P_{elv} = \frac{V_{celk}}{U \cdot I} (\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{W}^{-1}) \quad (5.27)$$

Jelikož se však objem daného plynu mění v závislosti na daných podmínkách mění je snazší počítat s hmotností plynu, která se s teplotou a tlakem nemění.

$$P_{elm} = \frac{m_{celk}}{U \cdot I} (\text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{W}^{-1}) \quad (5.28)$$

Důležitým aspektem celé sestavy je účinnost, která musí počítat vedle elektrické části, také s částí tepelnou. Jelikož energie potřebná pro rozklad molekuly je 285,8 kJ. Rozkladné napětí, která je pro rozklad vody potřebné, bylo vypočteno v rámci kapitoly 5.4 (Návrh bloku rozkladného napětí), které se při 25 °C rovná $U_{rozkladné} = 1,229 \text{ V}$. Toto napětí však dodává pouze 237,2 kJ a zbytek je dodán ve formě tepla. Abychom dodali celou energii v elektrické formě je potřeba hodnota:

$$U_{termoneutrální} = \frac{\Delta H}{2 \cdot F} = \frac{285800}{2 \cdot 96485,33} = 1,481 \text{ V} \quad (5.29)$$

Toto napětí je termoneutrální, což znamená, že při této hodnotě napětí se dosahuje dodání celé energie ve formě elektrické, neprodukuje se žádné odpadní teplo a hodnota Faradayovi účinnosti by byla 100 %. Však provozní napětí článku se pohybuje okolo (1,6-2) V a proto Faradayovu účinnost můžeme vypočítat ze vztahu:

$$\eta_f = \frac{U_{termoneutrální}}{U_{clanek}} (\%) \quad (5.30)$$

Tato účinnost ukazuje poměr skutečného vyrobeného množství vodíku vůči teoretické hodnotě.

Pro vypočtení celkové účinnosti elektrolyzéro počítáme s celkovou energií, která byla získána ve formě vodíku ku energii, která byla využita k jeho vyrobení.

$$\eta = \frac{E_{získaná}}{E_{spotřebovaná}} (\%) \quad (5.31)$$

$$E_{získaná} = V_h \cdot H_l \quad (5.32)$$

Kde:

V_h – objem vyprodukovaného vodíku elektrolyzérem (m^3)

H_l – spalné teplo pro vodík při naší teplotě 25°C a atmosferickém tlaku

$$H_l = 11,7 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3} \text{ [31]}$$

$$U_{spotřebovaná} = P \cdot t \quad (5.33)$$

Kde:

P – příkon soustavy (W)

t – čas (s)

5.12 Zvyšování účinnosti

Existuje množství faktorů, které mohou ovlivnit účinnost samotné elektrolýzy, mezi které patří například vzdálenost elektrod a materiál elektrod, provozní teplota, nebo napětí.

5.12.1 Vzdálenost a materiál elektrod

Vzdálenost elektrod a jejich materiál ovlivňují elektrický odpor celého zapojení. Pokud uvážíme samotný materiál elektrod, tak každý materiál má jinou vodivost, a tudíž i jiný odpor. S odporem celé soustavy souvisí i s jejich vzdáleností, čím blíže jsou elektrody u sebe, tím se elektrický odpor sníží, však pokud jsou elektrody u sebe příliš blízko tak dochází ke zhoršení proudění elektrolytu, a tudíž i k zhoršenému odvodu plynů, a proto se tvoří bublinky takzvaná suchá místa, zmenšuje se aktivní plocha elektrod, což způsobuje zvýšení odporu.

Potřebujeme tedy určit optimální vzdálenost. Na vyjádření odporu můžeme využít vzorce [30]:

$$R = \rho_r \cdot \frac{l}{S}$$

Kde:

- R – elektrický odpor (Ω)
- ρ_r – rezistivita ($\Omega \cdot \text{m}$)
- l – tloušťka elektrody (elektrolytu) (m)
- S – plocha elektrody (elektrolytu) (m^2)

Čím menší bude elektrický odpor, tím nižší bude napětí, které bude potřeba na rozklad vody. Běžně se vzdálenost mezi elektrodami pohybuje mezi (0,8-3) mm.

5.12.2 Zvolený elektrolyt

Samozřejmě velký vliv na celkový odpor má též použitý elektrolyt. Rozhodujícím parametrem je vodivost elektrolytu, která se mění nejen s koncentrací aditiva, ale i teplotou. Jelikož destilovaná voda sama o sobě není vodivá a pro zlepšení vodivosti se jako aditivum využívá buď kyselin, nebo zásad. Však můžeme pouze volit koncentrace, které neohroží funkčnost elektrod. Funkčnost elektrolyzátoru mohou také ohrozit nečistoty v elektrolytu. Které mohou způsobit nežádoucí vedlejší reakce na článku. V rámci naší aplikace se nejčastěji využívá (25-30) % roztok KOH [30].

5.12.3 Napětí na článku

Elektrická účinnost soustavy závisí také na napětí, které je na elektrodách. Nejvyšší účinnosti bychom dosahovali přibližně při hodnotě 1,481 V jak již bylo popsáno v kapitole 5.11 (Výkon elektrolyzéry) , kdy poměr mezi termoneutrálním a skutečným pracovním napětím je největší. Což znamená, že čím nižší je napětí na dvou sousedících elektrodách, tak tím je větší účinnost. Samozřejmě musíme počítat s překonáním dielektrické dvojvrstvy, a proto celkové napětí na článku se pohybuje až okolo 2 V na článek. Pokud chceme snížit spotřebu elektrické energie, tak je možnost využití pulzujícího napětí, jelikož i po odpojení zdroje pokračuje určitou dobu disociace [30].

5.12.4 Teplota

Teplota je také důležitým faktorem, jež ovlivňuje elektrickou účinnost. Jak již bylo zmíněno v kapitole 5.4 (Návrh bloku rozkladného napětí) , se zvyšující se teplotou se snižuje potřebná elektrická energie pro rozklad molekul vody, jelikož již byla dodána ve formě tepla a samozřejmě se zvyšující se teplotou se zvyšuje i vodivost elektrolytu.

5.12.5 Tlak

Při vyšším tlaku je spotřeba elektrické energie také nižší, jelikož vlivem tlaku se bublinky plynu smršťují, a tudíž celkové ztráty suchými místy se zmenšují. Odvádění bublinek plynu z elektrod se dá také ovlivnit například prouděním elektrolytu [30].

6 Skladování vodíku

Další důležitou součástí celé sestavy, musí být možnost uskladnění vyrobeného vodíku. Jelikož vodík má malou hustotu, pouze $0,089 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ a tudíž velice nízké měrné teplo $12,76 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ při pokojové teplotě a normálním tlaku. Proto se musí vodík uchovávat pod vyšším tlakem popřípadě zkapalněný, kde se dostáváme k vyšší hustotě energie, viz Tab 6.1 .

Tab. 6.1: Hustota energie vodíku při rozdílných podmínkách [18]

Palivo (20 °C) druh, skupenství	Hustota ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	Měrný objem ($\text{l} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Výhřevnost ($\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)	Hustota energie ($\text{MJ} \cdot \text{l}^{-1}$)
Vodík 1 bar	0,084	11939	119	0,01
Vodík 250 bar	17	58,8	119	2,024
Vodík 350 bar	22,2	45,2	119	2,64
Vodík 700 bar	39	25,9	119	4,6
Vodík kapalný (-253 °C)	71,08	14,1	119	8,46
Propan kapalný	498	2	46,3	23,08
Benzín kapalný	700	1,43	44,5	31,15

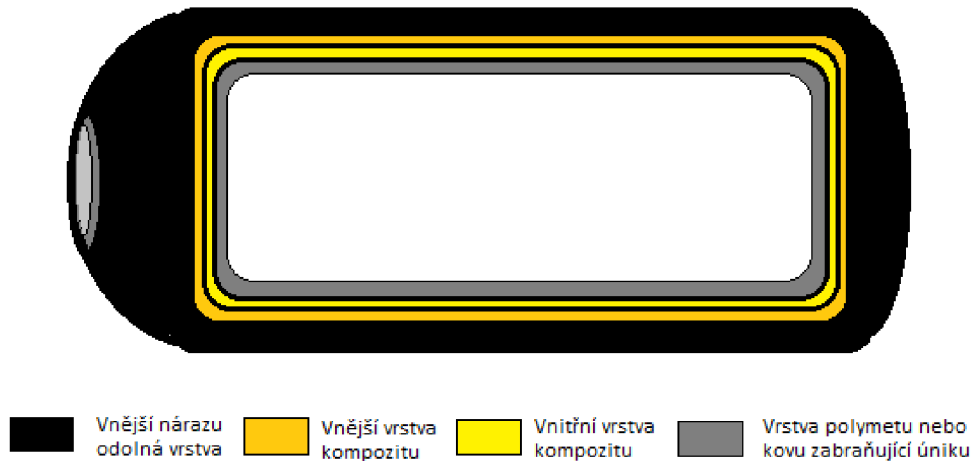
Mezi konvenční způsoby skladování tudíž patří právě skladování plynné formy, popřípadě kapalné formy, ale existují i způsoby skladování v pevné formě chemických sloučenin.

6.1 Skladování plynné formy vodíku

Pro skladování plynné formy vodíku se nejčastěji využívá tlakových nádob, tyto nádoby jsou bezešvé z nízkouhlíkové, nebo legované oceli (zlepšené vlastnosti přidáním jiných kovů). Tyto nádoby se vyrábí v objemech od několika litrů až po 50 l.

V mobilních aplikacích se setkáváme s kompozitními tlakovými nádobami (kompozity jsou materiály ze dvou nebo více složek, které se významně liší a dávají materiálu unikátní vlastnosti, díky kombinacím kompozit může být upraven přímo pro danou aplikaci). Vnitřní povrch tvoří buď tenká vrstva kovu, nebo speciálního polymeru, který zabraňuje úniku plynu přes kompozit, z něž je nádrž sestavena.

Takováto nádrž nabízí nižší hmotnost a objemy od desítek litrů až po 300 l. Typickým provozním tlakem je přibližně 350 barů (35 MPa), ale v rámci nových aplikací je možnost skladování až při tlaku 700 barů (70 MPa). Pro stlačování vodíku se používá nejčastěji pístových kompresorů, stlačení plynu na potřebný tlak dosahuje až 30 % celkové energie co je v palivu uložena [5].



Obr. 6.1: Vnitřní uspořádání kompozitové nádrže [5]

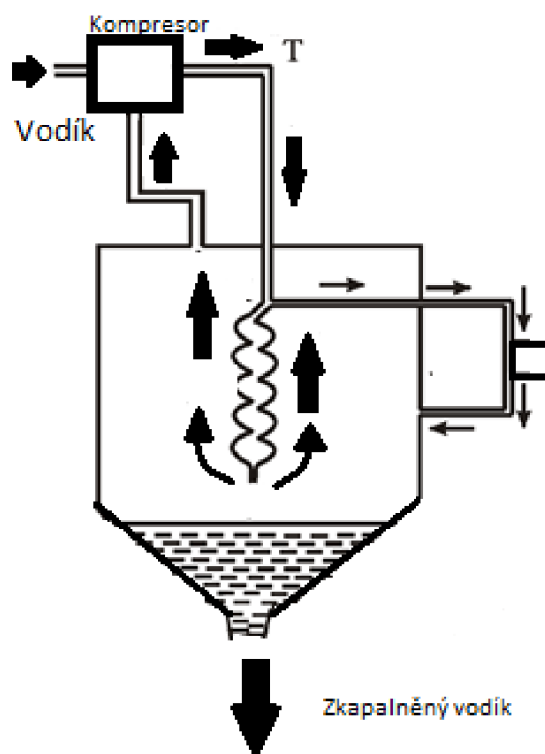
Aktuálním tématem je možnost skladování vodíku v podzemních zásobnících. Podzemními zásobníky mohou být buď vytvořeny člověkem anebo přírodní. Mezi ty přírodní můžeme zařadit skladování plynu ve vytěžených nalezištích zemního plynu, popřípadě v solných jeskyních. Těchto způsobů skladování se již v Česku komerčně využívá, jediným problémem je znečištění jinými přítomnými plyny. Toto znečištění se s počtem cyklů snižuje. Mezi uměle vytvořené můžeme počítat jak vytvořené podzemní skladovací prostory, tak podvodní nádrže.

6.2 Skladování v kapalně formě

Fosilní paliva je možné běžně skladovat v kapalném stavu při pokojové teplotě, však u vodíku je tomu jinak. Vodík zkapalní až při teplotě -253 °C . Zkapalníme-li vodík, dostaneme kapalinu s hustotou $71,08\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ s celkovou výhřevností $8,46\text{ MJ}\cdot\text{l}^{-1}$. V porovnání se skladováním pod vysokým tlakem je energie nutná pro zkapalnění vyšší, může tvořit až 40 % celkové energie uložené v palivu, ale skýtá výhody nutnosti

menší skladovací nádoby a možnosti čerpání jako kapalina například pro spalovací motory a nebo jako plyn pro palivové články [5].

Pro zkapalnění vodíku se využívá nejčastěji Claudova procesu. Plynný vodík se stlačí a odvede se kompresní teplo, následně je systém předchlazen tekutým dusíkem. Vodík expanduje na expanzní turbíně a následně se ochlazuje na Joule-Thomsonově ventilu, kde odebíráme zkapalněný vodík [19].



Obr. 6.2: Claudův proces [19]

Energetická náročnost zkapalnění se skýtá v přeměně ortoformy vodíku (oba dva atomy vodíku mají totožný spin - vnitřní moment hybnosti částice) na paraformu (atomy mají asymetrické spiny). Paraforma je stabilnější při nižší teplotě a má nižší entalpický obsah (při přechodu na paraformu se uvolňuje teplo, což zvyšuje energetickou náročnost). Čistota plynů také ovlivňuje zkapalňování. Všechny ostatní plyny se musí odstranit, především se jedná o oxid uhličitý, oxid uhelnatý a methan. Nebezpečná je obzvláště koncentrace kyslíku, kde by hrozilo riziko exploze při vyšší koncentraci než $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ [21].

Pro skladování je tedy nutná kryogenická nádoba, používají se vícevrstvé nádoby s dobrými izolačními vlastnostmi a maximálním přetlakem 5 barů. Při skladování vodíku dochází vlivem přestupu tepla z okolí k postupnému odpařování vodíku, a tudíž ke zvyšování tlaku uvnitř, proto musejí být tyto nádoby vybaveny přetlakovým mechanismem, aby nedošlo k destrukci nádrže. Odpařený vodík musí být odpuštěn, což skýtá ztráty až 3 % celkového obsahu za den.

6.3 Skladování v pevné formě

Skladování v plynné a kapalně podobě jsou konvenčním způsobem skladování vodíku, ale existují i jiné možnosti uskladnění vodíku. Patří mezi ně skladování v rámci chemických látek, a to konkrétně v podobě hydridů kovů, které jsou z hlediska skladování bezpečnější a manipulaci mohou provádět i osoby bez odborného vzdělání.

Některé kovy a slitiny mají schopnost při daných tlacích a teplotách vodík vázat. Takovéto akumulární systémy jsou založeny na principu absorpce a desorpce. Při absorpci vodíku do materiálu se jedná o exotermní reakci, tedy teplo se uvolňuje. Desorpce je následně docílena dodáním tepla do sestavy. Metalhydridy se dělí podle teploty desorpce na nízkoteplotní a vysokoteplotní.

Pro správnou funkci hydridů je třeba dbát na nízkou rozkladnou teplotu a přijatelný rozkladný tlak, aby se mohlo využít například odpadního tepla k uvolnění vodíku. Daný hydrid by měl mít co největší schopnost absorpce na svůj objem. A pokud možno být co nejlevnější a snadno dostupná.

Nádrže se v těchto případech skládají z tlakové nádoby, nejčastěji vyrobené z oceli nebo hliníku a výměníku tepla. Nádrže pracují pod nízkým tlakem a jsou vhodné pro mobilní využití díky své bezpečnosti a spolehlivosti. Takovéto skladování je schopné absorbovat velké množství vodíku na objem, ale tento způsob uchovávání má množství nevýhod. Nádrže jsou těžší, vodík má nízký tlak, vyšší pořizovací cena samotných hydridů a doba absorpce je poměrně dlouhá, popřípadě některé nádrže vzhledem k exotermnímu charakteru reakce musí být chlazeny [20].

6.4 Návrh bloku nádrže

V rámci naší aplikace budeme řešit konkrétně skladování vodíku v plynné formě. U návrhu nádrže se budeme zabývat základním tvarem tlakové nádoby s válcovým pláštěm a hemisférickou hlavou.

Jelikož známe tvar nádoby, tak si můžeme určit celkový objem nádrže. Celkový objem nádrže se v případě návrhu bude skládat z objemu válce a objemu koule o poloměru jež si zvolíme.

Pro objem válce platí vztah:

$$V_{valce} = \pi \cdot r^2 \cdot h \quad (6.1)$$

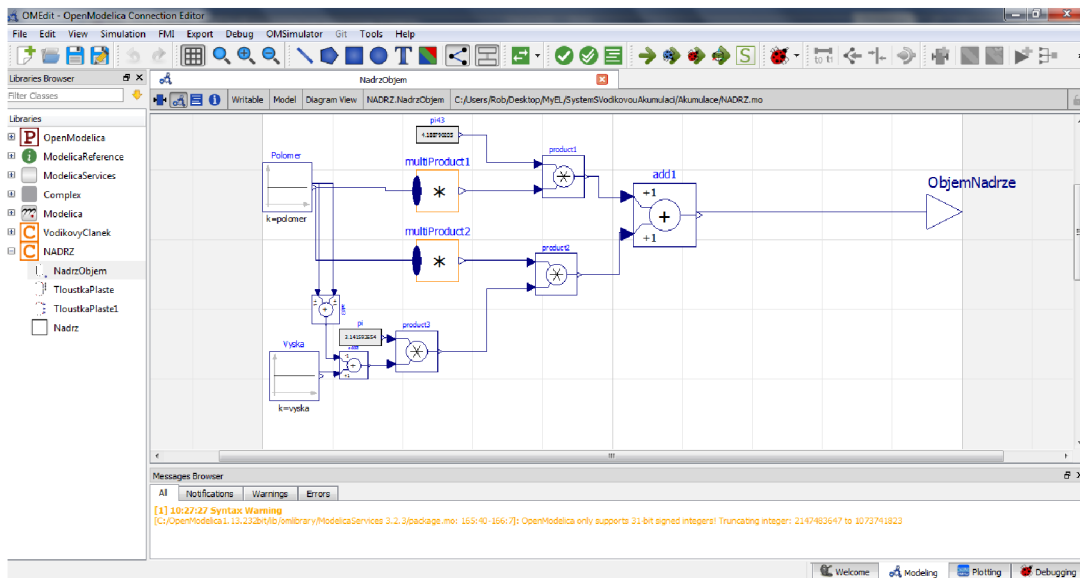
- r – poloměr (m)
- h – výška válce (m)

Druhou částí celkového objemu nádrže je objem koule, který se dá určit z rovnice:

$$V_{koule} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \quad (6.2)$$

Celkový objem nádrže bude tedy:

$$V_{celkn} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 + \pi \cdot r^2 \cdot h$$



Obr. 6.3: Blok modelující objem nádrže

V rámci návrhu celé soustavy byl usnadněn návrh nádrže pro všechny uživatele knihoven, aby nedošlo k nesrovnalostem v rámci velikosti nádrže zadávaná výška nádrže v rámci celkové sestavy je konečná a blok objemu nádrže přepočítává celkovou výšku na výšku válce.

Již víme, jaká bude kapacita celkové nádrže, při atmosférickém tlaku. Však vodíkové aplikace pracují většinou s velkými tlaky prozatím až do hodnot 700 barů (70 MPa) a proto musíme nádrž vhodně dimenzovat. Jako materiál bude použita ocel s maximální dovolenou hodnotou tlaku 1000 barů (100 Mpa).

Celou nádobu si pro celkový návrh musíme rozdělit na tři části plášt, hemisférickou hlavu a výpust, jelikož každá část počítá s jiným vzorcem pro minimální tloušťku stěny. Pro návrh minimální tloušťky pláště platí vzorec [22]:

$$t_{plášť} = \frac{P_t \cdot r_{nádrž}}{S_M \cdot E - 0,6 \cdot P_t} \quad (6.3)$$

Kde:

S_M – maximální dovolený tlak na materiál (1000 barů = 100 MPa pro ocel) (Pa)

P_t – tlak na něž sestavu dimenzujeme (Pa)

E – koeficient svaru (pro naši nádobu $E = 1$).

Pro minimální tloušťku hemisférické hlavy je vzorec:

$$t_{hlavy} = \frac{P_t \cdot r_{nádrž}}{2 \cdot S_M \cdot E - 0,2 \cdot P_t} \quad (6.4)$$

Poslední tloušťku, kterou je třeba určit je tloušťka výpusti kde je vzorec téměř stejný jako u pláště jen místo poloměru nádoby bereme poloměr výpusti:

$$t_{výpust} = \frac{P_t \cdot r_{výpust}}{S_M \cdot E - 0,6 \cdot P_t} \quad (6.5)$$

Máme již vypočtenou minimální tloušťku stěn jednotlivých částí nádrže, pro náš návrh je potřeba zvolit přídatnou tloušťku nádrže. Pro tloušťku pláště se běžně volí hodnota tak pětiny hodnoty. Pro hlavu by přídatná hodnota měla být alespoň dvojnásobná a pro výpust dokonce desetinásobná.

Správnost návrhu je následně potřebné ověřit, ještě v rámci výztuh výpusti, kde plocha musí být větší než požadovaná, která se vypočítá za pomoci vzorce kde d je průměr výpusti:

$$A_{req} = d \cdot t_{plášť} \quad (6.6)$$

Danou plochu vypočítáme podle nejslabšího místa podle vzorce [22]:

$$A_n = 2 \cdot [2,5 \cdot (T_D) \cdot (T_{výpust} - t_{výpust})] \quad (6.7)$$

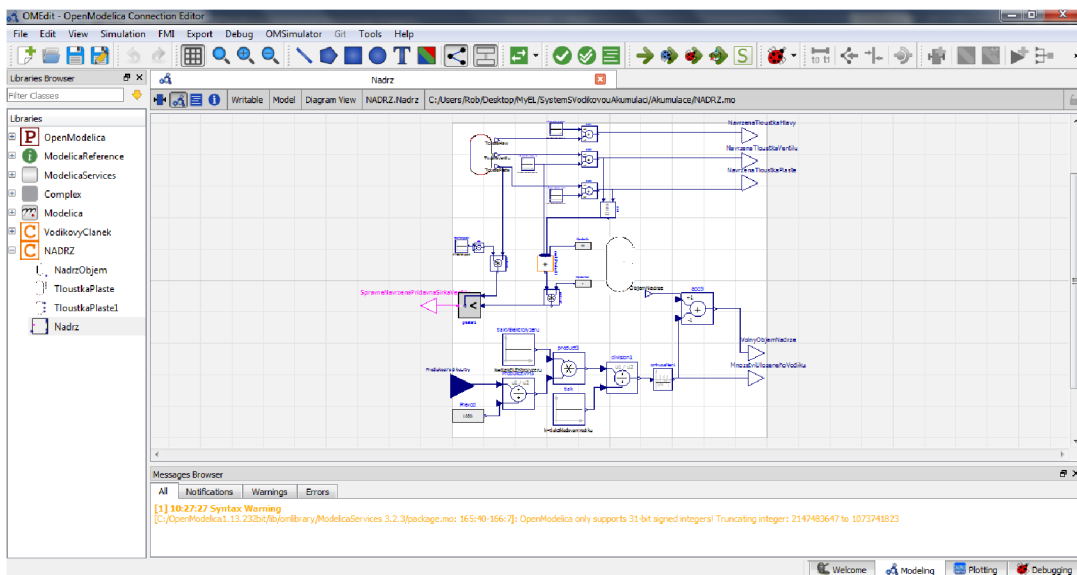
Kde:

T_D – je buď celková tloušťka pláště $T_{plášť}$ anebo celková tloušťka výpusti $T_{výpust}$ podle toho, která hodnota je nižší a tudíž se jedná o slabší místo (m)

A_n – plocha výpusti (m²)

Změna průměru výpusti je zároveň neekonomičtější možností úpravy nádrže.

V rámci modelu nádrže je zabudován ukazatel správnosti návrhu nádrže, který pokud je výpust správně dimenzována ukazuje hodnotu 1, pokud však je návrh špatný ukazuje hodnotu 0 a musí být změněna přídavná tloušťka výpusti.



Obr. 6.4: Blok modelující parametry nádrže

7 Spotřeba vodíku

Poslední částí v rámci celkové sestavy je následná spotřeba vodíku.

7.1 Výroba amoniaku

Největší využití v rámci chemického průmyslu má však v rámci výroby amoniaku. Amoniak se vyrábí tzv. „Haberovým procesem“ což je přímá syntéza dusíku a vodíku. Vodík a dusík se smísí a směs se vypírá, čímž se zbaví nečistot. Následně se stlačí na (10-100) MPa a směs je přiváděna na konvertor, což je kruhová nádoba s rozžhavenými železnými rošty, železo slouží jako katalyzátor syntézy. Dochází k chemické reakci [23]:



Reakce neproběhne úplně a konvertor opouští směs vodíku, dusíku a amoniaku. Směs se ochlazuje, dokud amoniak nezkapalní, zbylý vodík a dusík se odvádí zpět k další reakci a kapalný amoniak se přečerpává do skladovacích nádrží.

Amoniak má svá využití převážně v rámci hnojiv, ve formě solí nebo roztoků. Ve formě „čpavkové vody“ se využívá v čistících prostředcích. Z amoniaku je také možno vyrobit většinu syntetických a anorganických dusíkatých sloučenin.

7.2 Automobilový průmysl

Stále větší uplatnění se pro vodík skýtá v rámci automobilového průmyslu, jako „palivo budoucnosti“. Existuje množství způsobů, jak lze vodík využít. Přímé spalování v upravených motorech s přímým vstřikováním chudé směsi vodíku přímo do sání motoru. Nevýhodou chudých směsí je jejich nízká hustota energie a objemová výhřevnost, proto tyto motory vyžadují přeplňování.

Více než přímé spalování vodíku v motoru se v rámci mobilních aplikací využívá palivových článků, které dosahují velkých účinností s nulovými emisemi, což skýtá ideální zdroj energie pro elektromobily.

Alternativou k přímému využití vodíku je jeho využití pro výrobu syntetických paliv tzv. e-diesel. Jež se vyrábí pouze z vody a oxidu dusného Fisher-Tropschovou syntézou kde heterogenně katalyzovanou reakcí dochází k výrobě uhlíkových produktů s dlouhými řetězci. Jako katalyzátor se nejčastěji využívá kobaltu, nebo železa [24].

7.3 Palivové články

Pro přímé využití vodíku, jak již bylo nastíněno v kapitole 7.2 (Automobilový průmysl) se využívá palivových článků. Chemická energie je zde přímo přeměňována na elektrickou. K anodě je přiváděn vodík, jakožto palivo a na katodu okysličovadlo v podobě kyslíku, které se katalyticky slučují. Oxidační činidlo se redukuje na anionty O_2^- , které reagují s ionty H^+ a jako odpadní produkt vzniká voda. Celkový proces je inverzní postup elektrolýzy. Články jsou nezávislé a reakce může probíhat, dokud není zastaven přívod paliva a okysličovadla.

Elektrická účinnost palivových článků dosahuje až 60 %, ale velkou nevýhodou je vysoká citlivost na znečišťující látky. A jejich cena také není zanedbatelná. Palivové články můžeme rozdělit na pět hlavních skupin podle elektrolytu, jež je v aplikaci využit [26].

7.3.1 Palivové články s polymerní membránou

Jako elektrolytu se v této aplikaci využívá polymerní membrány, běžně z „Nafionu“, která je propustná pro protony. Jako katalyzátor se nejčastěji využívá platina, nebo její slitiny. Palivem je vodík a okysličovadlem kyslík nebo vodík.

7.3.2 Palivové články s alkalickým elektrolytem

Patří k prvním palivovým článkům, jako elektrolyt využívají vodný roztok alkalických hydroxidů (NaOH, KOH) zafixovány do matrice, nejčastěji azbestové. Problémem u těchto článků může být zanešení matrice uhličitánem draselným. Jako katalyzátor se může využít nejen platina ale i ušlechtilé kovy, nebo nikl a stříbro.

7.3.3 Palivové články s kyselinou fosforečnou

Elektrolytem je 100 % kyselina fosforečná fixovaná v matrici z karbidu křemíku, polytetrafluoretylenu nebo azbestu. Jako katalyzátor je používána platina, která však důsledkem kyseliny fosforečné časem koroduje. Tyto články pracují při vysoké teplotě (150-220) °C, což eliminuje otravu oxidem uhelnatým [25].

7.3.4 Palivové články s tavenými uhličitany

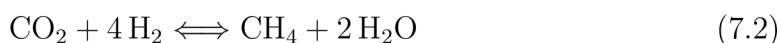
Jako elektrolyt se využívá tavenina směsi alkalických uhličitánů (Li, Na, K) fixované v matici z lithium aluminatu. Článek pracuje při teplotě (600-700) °C a není potřeba používat katalyzátory a čistota paliva nemusí být příliš dobrá.

7.3.5 Palivové články s tuhými oxidy

Jako elektrolyt slouží keramické membrány z oxidu zirkonitého stabilizované oxidem yttritým. Článek pracuje při (800-1000) °C, tyto články skýtají možnost využití v rámci kogeneračních jednotek a elektráren.

7.4 Metanizace

Metanizace je exotermická katalytická reakce probíhající při teplotách mezi (200-550) °C v závislosti na katalyzátoru [27].



Celková reakce probíhá ve dvou fázích v první fázi se oxid uhličitý a vodík přeměňují na oxid uhelnatý a vodu.



A následně je se tvoří methan z oxidu uhelnatého a vodíku.



Jde o obrácený proces parního reformingu (štěpení methanu vodní parou). Běžně se metanizace využívá ke zvyšování výhřevnosti svítiplynu, odstraňování oxidu uhelnatého ze syntézního plynu a hlavně k výrobě zemního plynu. V rámci naší aplikace jsem zvolil právě metanizaci, pro spotřebu vyprodukovaného metanu, jelikož jak již bylo zmíněno v kapitole Skladování vodíku, je skladování vodíku náročným procesem a jelikož se jedná o nejmenší prvek, vždy bude docházet k úniku. Právě tento problém metanizace řeší, jelikož vodí se přemění na metan, jež se mnohem lépe skladuje.

Celkový návrh bloku metanizace je založen na základní rovnici metanizace 7.2. a celkovému objemu vodíku, jež do systému posíláme. Celkový proces metanizace probíhá při tlaku (20-30) barů, a proto je nejprve nutné převést objem na správný tlak a za pomoci hustoty při dané teplotě zjistit hmotnost reaktantu. Následně vycházíme z rovnice pro výpočet hmotnosti reaktantů, nebo produktů [28].

$$m_{neznámá} = \frac{b}{a} \cdot \frac{M_{m_{neznámá}}}{M_{m_{známá}}} \cdot m_{známá} \quad (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (7.5)$$

Kde:

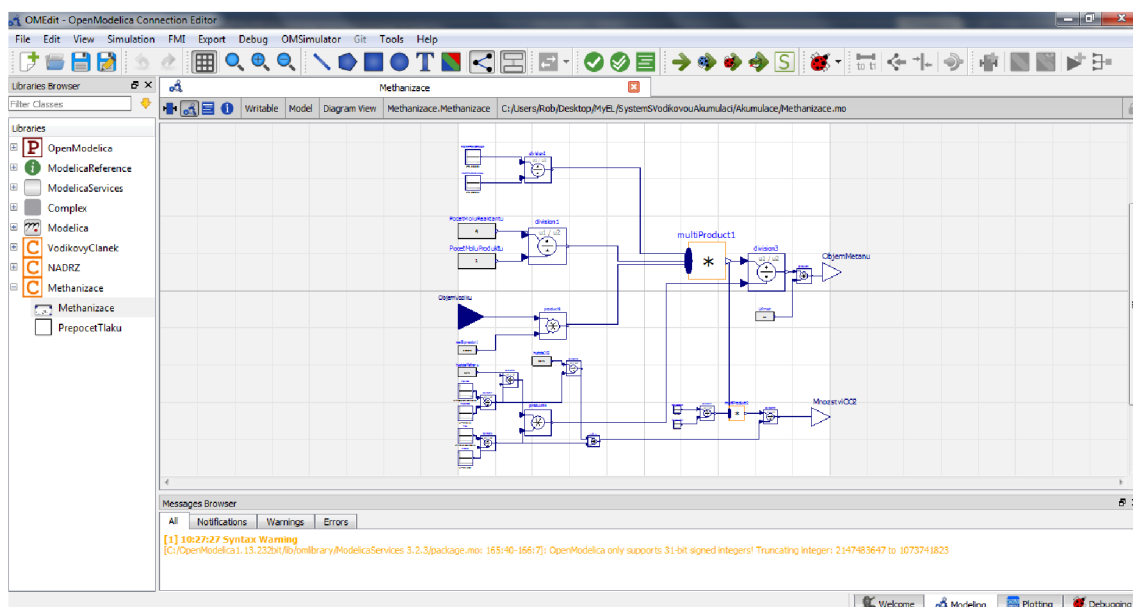
- b – stechiometrický koeficient neznámé látky
- a – stechiometrický koeficient známé látky
- $M_{m_{neznámá}}$ – molární hmotnost neznámé látky ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
- $M_{m_{známá}}$ – molární hmotnost známé látky ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Pro naši rovnici na výpočet množství metanu má své znění toto:

$$m_{\text{CH}_4} = \frac{4}{1} \cdot \frac{12 + 4 \cdot 1,008}{2 \cdot 1,008} \cdot m_{\text{H}_2}$$

Důležité pro nás bude ještě zjistit jaké množství CO_2 se při metanizaci spotřebuje což zjistíme opět z rovnice hmotnosti reaktantu.

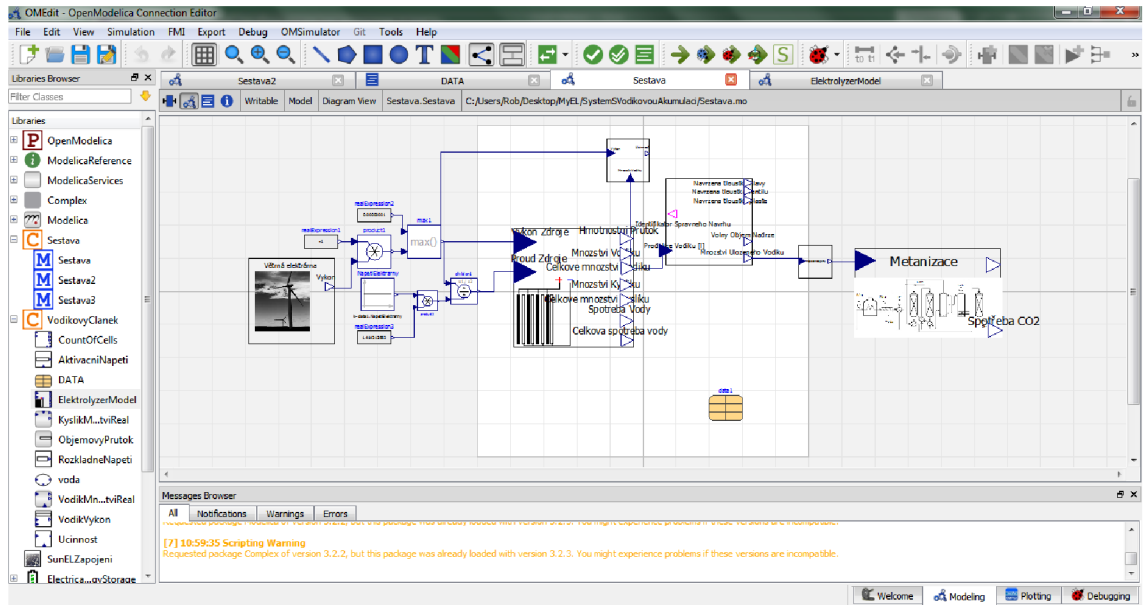
$$m_{\text{CO}_2} = \frac{1}{1} \cdot \frac{12 + 2 \cdot 16}{12 + 4 \cdot 1,008} \cdot m_{\text{CH}_4}$$



Obr. 7.1: Blok modelující objem produktů a reaktantů metanizace

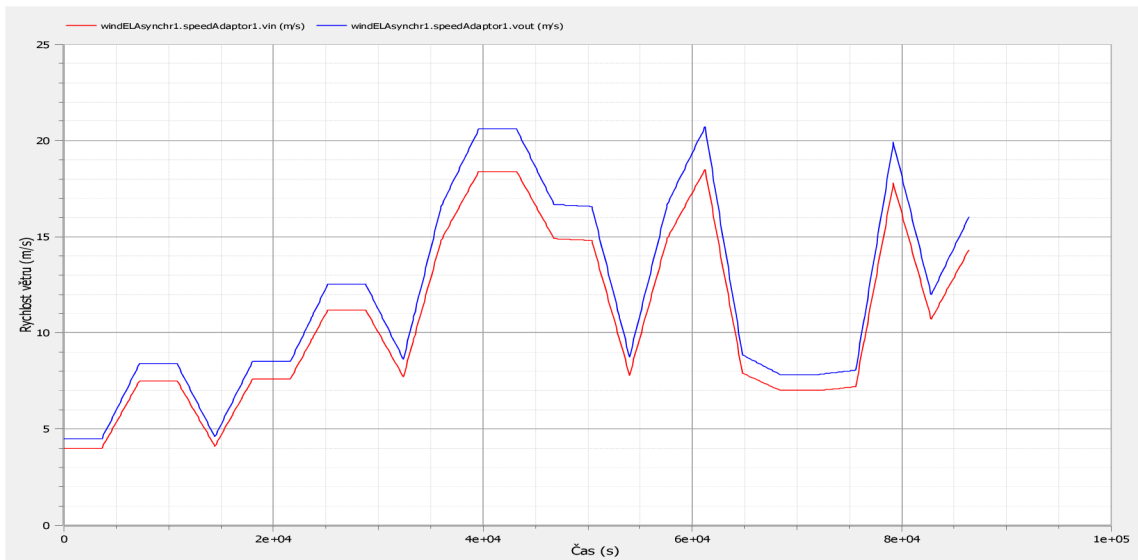
8 Sestava

V rámci předešlých kapitol, byly již navrženy všechny jednotlivé bloky celkového modelu vodíkového hospodářství. Celá sestava je adaptivním modelem, který počítá s reálnými parametry všech komponentů.



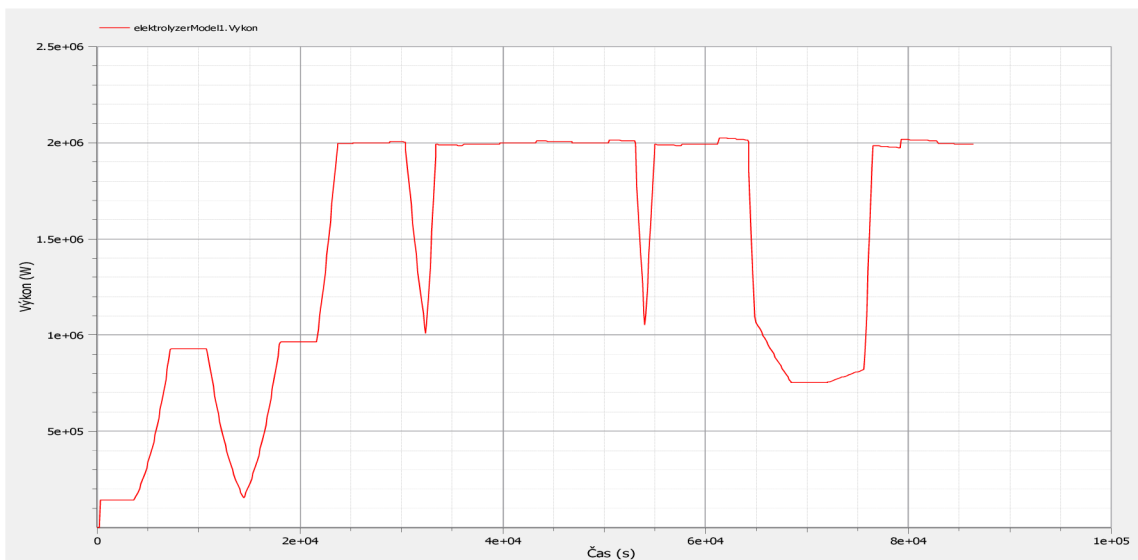
Obr. 8.1: Celková sestava

Zdroj výkonu, jenž byl již letmo popsán v rámci podkapitoly Zdroj výkonu je v rámci sestavy větrnou elektrárnou s průměrem turbíny 90 m a maximální hodnotou výkonu 2 MW, údaje o rychlosti proudění jsou brány reálné pro jednotlivé hodiny v rámci dne 11. 5. 2019 pro Brno Tuřany. Rychlost proudění je zaznamenána na Obr. 8.2 Grafu denního průběhu rychlosti větru společně s rychlostí za adaptérem rychlosti.



Obr. 8.2: Graf denního průběhu rychlosti větru

V závislosti na dané rychlosti větru a převodu adaptoru rychlosti větru má výkon přicházející do soustavy následující průběh:



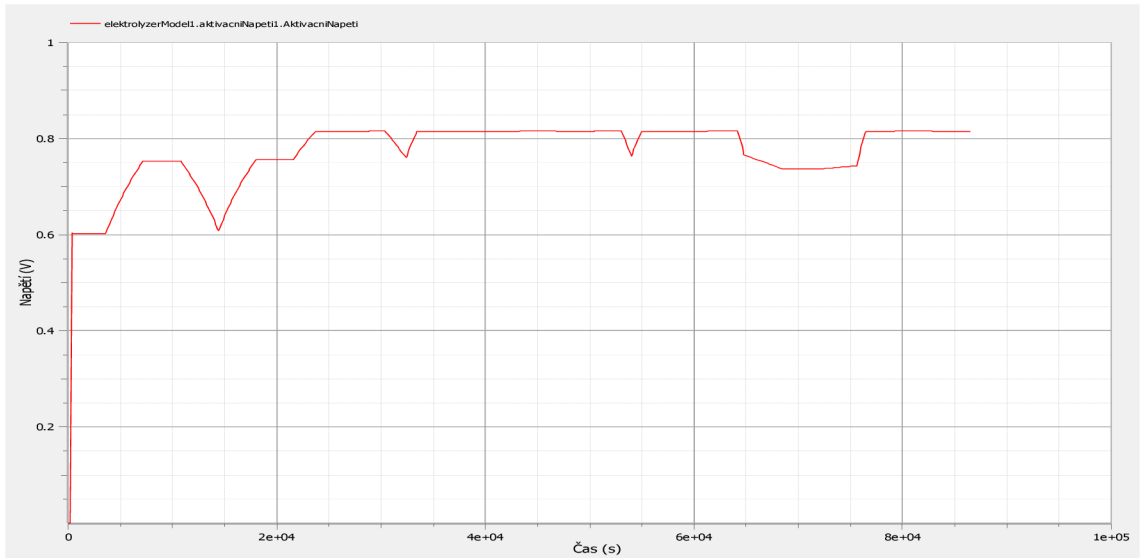
Obr. 8.3: Průběh výkonu

Celá soustava je navržena jako NN síť s napětím $U_{AC} = 230 \text{ V}$ a frekvencí 50 Hz. Napětí je následně usměrněno na stejnosměrné o velikosti $U_{DC} = \sqrt{2} \cdot U_{AC} = 325 \text{ V}$. Hodnota výstupního napětí z elektrárny může být změněna v rámci bloku „data1“, v němž je možnost nastavit jednotlivé parametry celé soustavy.

Mimo napětí elektrárny lze nastavit jednotlivé parametry vodíkového článku, čímž je možno simulovat jakoukoli sériovou kombinaci článků a samozřejmě i různé články samotné. Jednotlivé parametry, jež je možno nastavit jsou vidět na obr. 8.4.

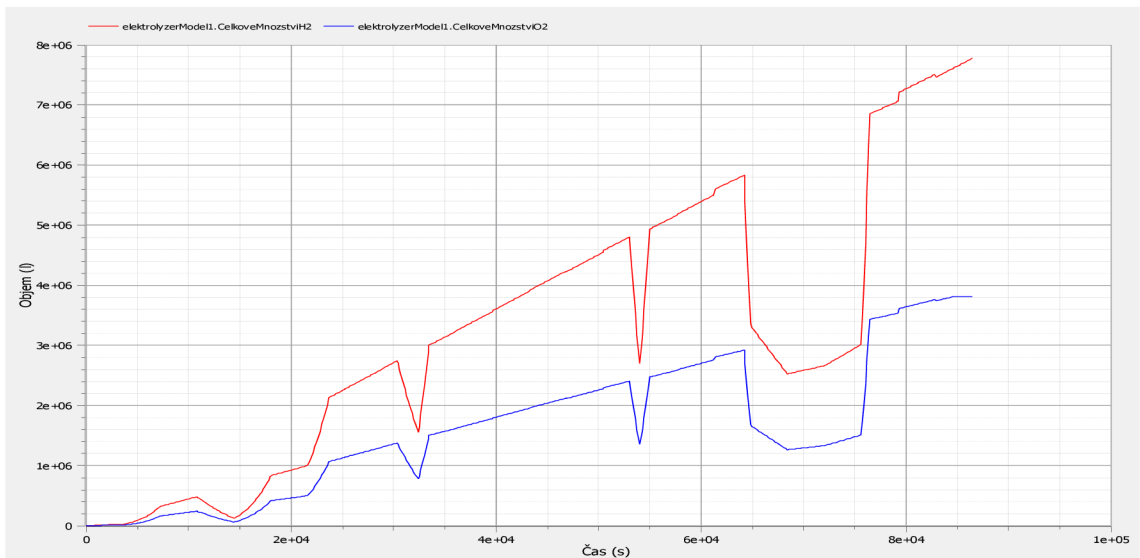
Obr. 8.4: Zadávací tabulka

Jak bylo uvedeno v rámci kapitoly 5.6 (Odpor elektrolyzéry), v našem případě se jedná o články celkově s deseti elektrodami z korozivzdorné oceli a jako elektrolyt je použit roztok hydroxidu draselného, kde dle koncentrace ve vodě můžeme upravovat rezistivitu elektrolytu, teplotu a tlak, což má celkový dopad na napětí na daném článku, a tak i na celkové produkci vodíku. Však hlavní složka, která ovlivňuje celkové napětí je aktivační napětí, jehož průběh můžete vidět na Obr.8.5., které se mění v závislost na výkonu elektrárny a blíže je popsáno v kapitole 5.5 (Návrh bloku aktivačního napětí).



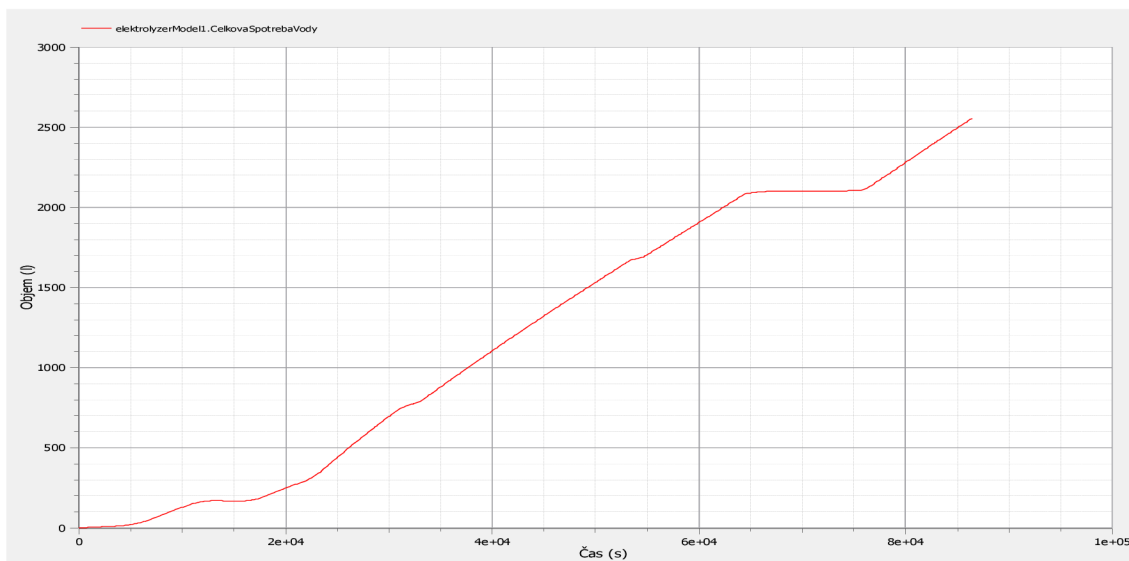
Obr. 8.5: Průběh aktivačního napětí

Pro naše články v závislosti na výkonu a napětí, a tudíž celkovému náboji, který je přes elektrolyt přenesen. Můžeme vidět produkci vodíku a kyslíku v čase při tlaku 1 bar (0,1 MPa) na obr.8.6.



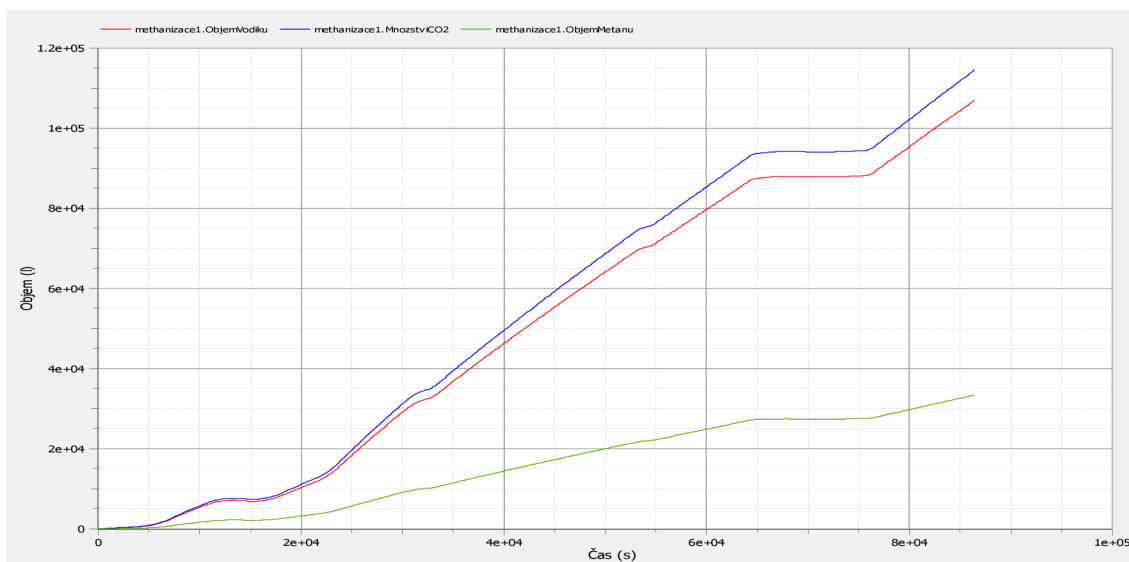
Obr. 8.6: Produkce vodíku a kyslíku

Celkové množství vody, které je při tom spotřebováno můžeme vidět na obrázku 8.7.



Obr. 8.7: Spotřeba vody

Pro uložení byla navržena nádrž dle kapitoly 6.4 (Návrh bloku nádrže). Nádrž je vysoká 10 m a její poloměr je 2,5 m a celkový využitelný objem je 163,6 m³, což při skladovacím tlaku 350 barů (35 MPa) a nynější produkci skýtá uložení na dobu patnácti dní. Však celkové parametry nádrže jsou opět nastavitelné v rámci bloku „data1“, kde je možnost optimalizace nádrže pro jednotlivé typy akumulace.



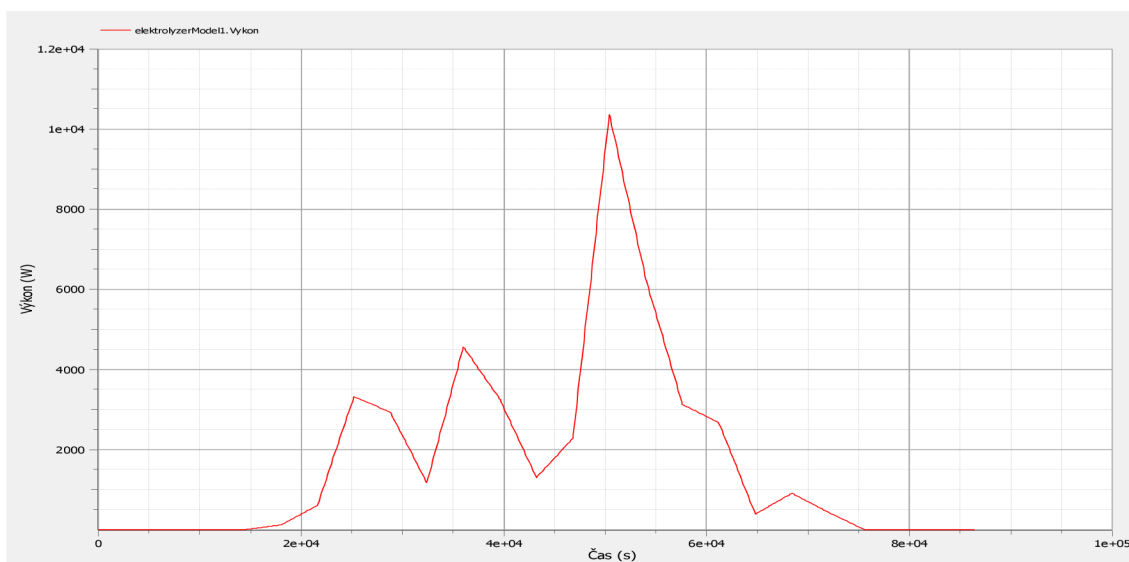
Obr. 8.8: Objem reaktantů a produktů metanizace

V rámci spotřeby uloženého vodíku sestava počítá s blokem metanizace, jež uložený vodík transformuje na metan jež je mnohonásobně lépe skladovatelný a nedochází k únikům. Celý proces probíhá v rámci sestavy při teplotě 550 °C a tlaku 30 barů (3 MPa), ale hodnoty jsou opět nastavitelné. Celková spotřeba reaktantů ku proti vyrobenému množství methanu v litrech je patrná z Obr.8.8.

Posledním prvkem, který může být začleněn do soustavy je druhý zdroj výkonu pro celou sestavu je model fotovoltaické elektrárny, jež je založen na základním vzorci pro výkon fotovoltaické elektrárny počítající s celkovou plochou elektrárny S_{fe} , účinností η_{fe} a míře záření E_{fe} .

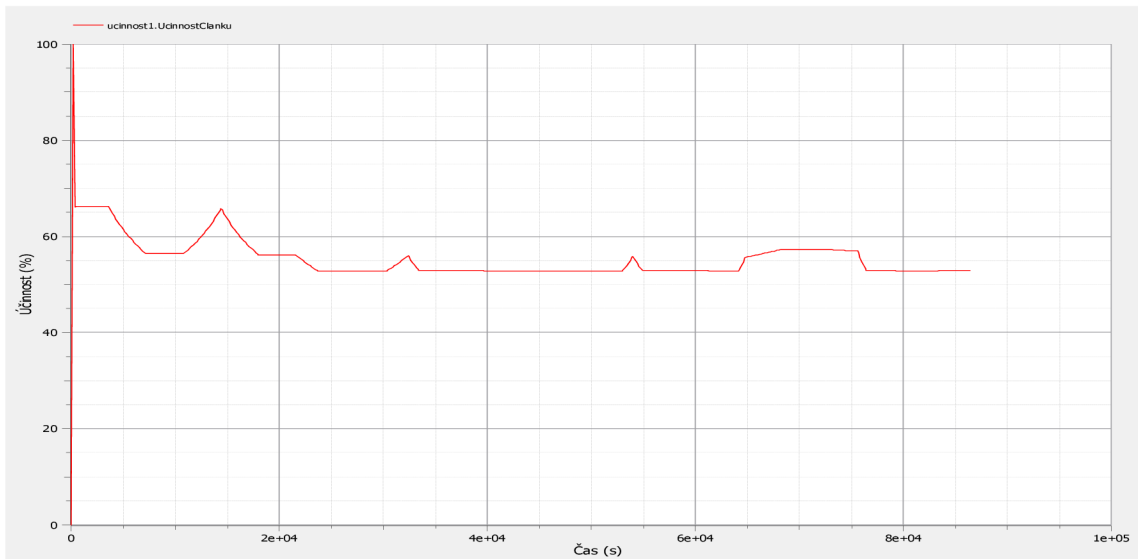
$$P = S_{fe} \cdot \eta_{fe} \cdot E_{fe} \quad (8.1)$$

Konkrétně se jedná o menší elektrárnu s plochou 100 m² a celkovou účinností 15 %. Data o záření byla brána pro stejný den jako u větrné elektrárny a to konkrétně 11. 5. 2019 celkový průběh výkonu během dne je vidět na Obr.8.9.



Obr. 8.9: Průběh výkonů fotovoltaické elektrárny

Průběh účinnosti elektrolyzáru v rámci aplikace vodíkového hospodářství je zaznamenán na Obr.8.10. kde se celková účinnost pohybovala okolo 53 %, což se přibližně shoduje s teoretickou účinností AFC elektrolyzáru.



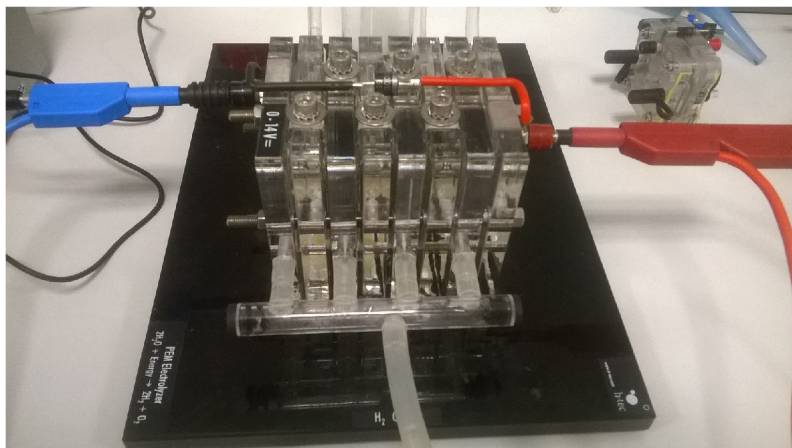
Obr. 8.10: Průběh účinnosti elektrolyzáru

Všechny jednotlivé simulace v rámci sestavy jsou prováděny během časového úseku jednoho dne tedy 86400 s, je tomu tak pro výpočetní možnosti mého počítače a celkovou rychlost simulace.

9 Porovnání měřených hodnot palivového článku s modelem

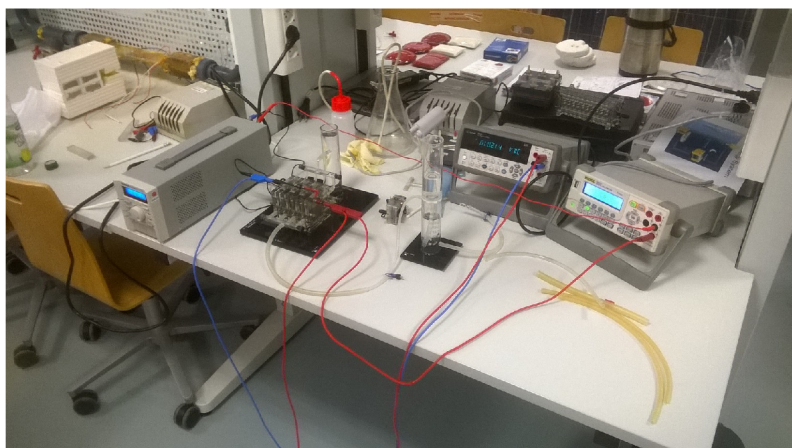
Celkový model sestavy, jež jsem vytvořil počítá s elektrolyzérem na principu alkalického elektrolytu, jež bohužel nebyl pro měření a ověření výsledků k dispozici. Však fakulta disponuje alternativou, a to elektrolyzérem na principu polymerní membrány. Díky rozdílnosti jednotlivých konceptů, však celkový model není možné upravit zcela přesně dle jednotlivých potřebných parametrů. A proto jsem zvolil porovnání v rámci stejných výkonů pro jednotlivé koncepce.

Konkrétně se jedná o Elektrolyzér E207 H₂/O₂ 230 z FUELCELL Store. Celkově má daný elektrolyzér sedm článků, každý obsahuje membránu z „Nafionu“ a elektrody o rozměrech 40 × 40 mm. Médiem je v tomto případě destilovaná voda s doporučenou vodivostí nižší než 2 μS · cm⁻¹. Pracovní napětí článku (0-14) VDC a proud (0-4,4) A. Při doporučeném výkonu 56 W má být produkce vodíku 230 cm³ · min⁻¹ a produkce kyslíku 115 cm³ · min⁻¹[29].



Obr. 9.1: Elektrolyzér E207

Při daném měření bylo použito zapojení patrné z obrázku 9.2. Kde jsem při daném napětí od (10,4-14) V s krokem 0,2 V měřil proud na článku společně s rychlostí produkce vodíku, což nám umožní zjistit hmotnostní průtok článku viz kapitola 5.11 Výkon elektrolyzéra.

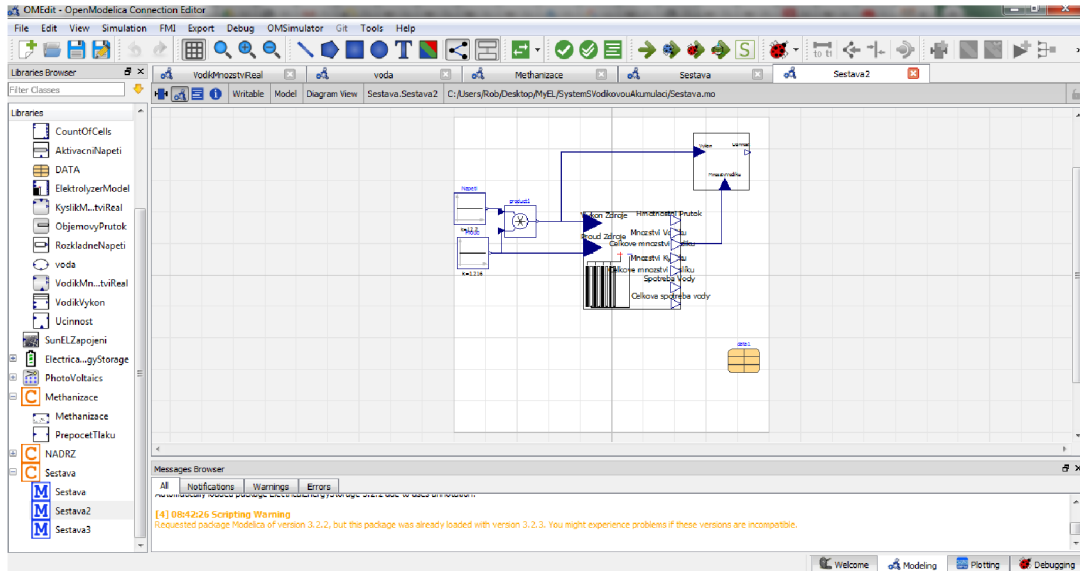


Obr. 9.2: Zapojení měření

Tab. 9.1: Data z měření na elektrolyzáru E207

U (V)	I (A)	P (W)	V (dm ³)	t (s)	Q (l · s ⁻¹)
10,4	0,069	0,72	0,01	179	0,000056
10,6	0,166	1,76	0,01	79	0,000127
10,8	0,266	2,87	0,01	42	0,000238
11,0	0,404	4,44	0,01	27	0,00037
11,2	0,548	6,14	0,01	20	0,0005
11,4	0,694	7,91	0,01	15	0,00067
11,6	0,842	9,77	0,01	13	0,00077
11,8	0,982	11,59	0,01	11,5	0,00087
12,0	1,114	13,37	0,01	10	0,001
12,2	1,216	14,84	0,01	8,9	0,00112
12,4	1,294	16,05	0,01	7,8	0,00128
12,6	1,366	17,21	0,01	7,6	0,00132
12,8	1,431	18,32	0,01	7,36	0,00136
13,0	1,491	19,38	0,01	7,25	0,00138
13,2	1,542	20,35	0,01	7	0,00143
13,4	1,594	21,36	0,01	6,8	0,00147
13,6	1,643	22,34	0,01	6,4	0,00156
13,8	1,7	23,46	0,01	6,2	0,00161
14,0	1,78	24,92	0,01	6,04	0,00166

Pro porovnání byl použit adaptovaný model elektrolyzáru se sedmi články zapojených v sérii, s rozměry elektrod 40×40 mm a mezerou 0,178 mm, což je tloušťka membrány z „Nafionu“. Rezistivita elektrolytu a elektrod zůstala neměnná, tudíž se pořád jedná o roztok KOH a elektrody z korozivzdorné oceli viz. 5.6 (Specifický elektrický odpor elektrolyzáru).

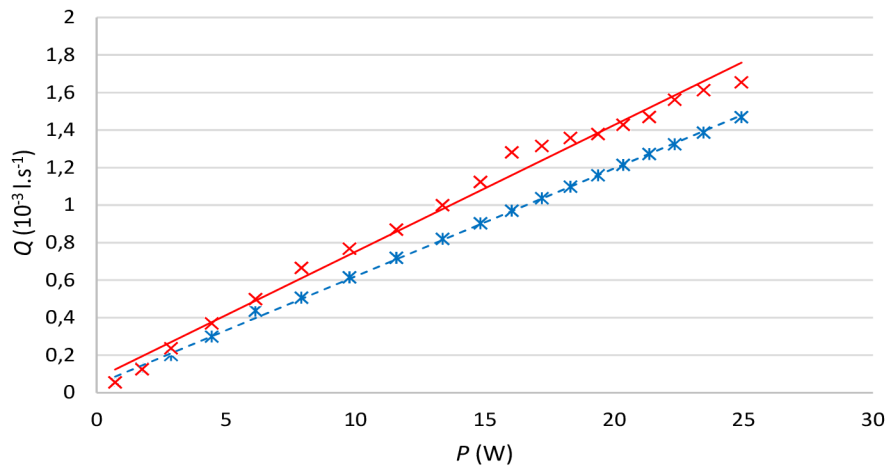


Obr. 9.3: Blok pro simulaci podmínek měření

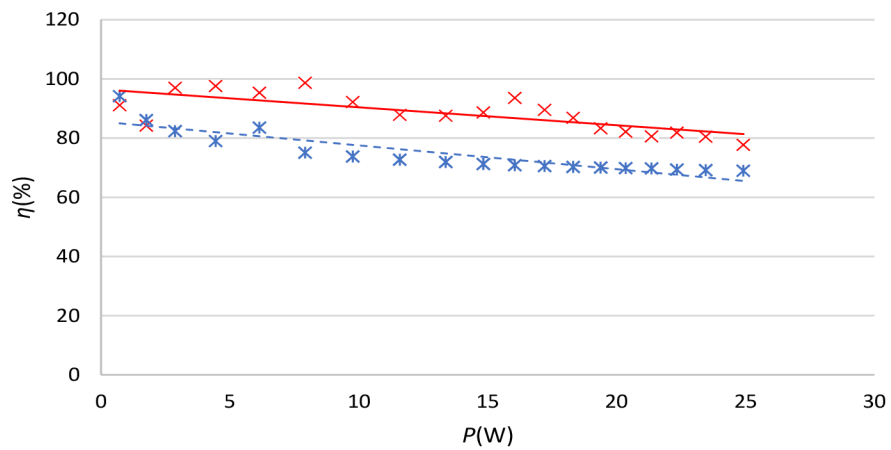
Tab. 9.2: Data ze simulace

U (V)	I (A)	P (W)	V (dm ³)	t (s)	Q (l · s ⁻¹)
10,4	0,069	0,72	0,01	173,2	0,0000577
10,6	0,166	1,76	0,01	77,25	0,0001295
10,8	0,266	2,87	0,01	49,51	0,000202
11,0	0,404	4,44	0,01	33,33	0,0003
11,2	0,548	6,14	0,01	22,83	0,00044
11,4	0,694	7,91	0,01	19,71	0,0005
11,6	0,842	9,77	0,01	16,24	0,00062
11,8	0,982	11,59	0,01	13,89	0,00072
12,0	1,114	13,37	0,01	12,18	0,00082
12,2	1,216	14,84	0,01	11,07	0,0009
12,4	1,294	16,05	0,01	10,3	0,00097
12,6	1,366	17,21	0,01	9,64	0,00104
12,8	1,431	18,32	0,01	9,1	0,0011
13,0	1,491	19,38	0,01	8,62	0,00116
13,2	1,542	20,35	0,01	8,23	0,00122
13,4	1,594	21,36	0,01	7,86	0,00127
13,6	1,643	22,34	0,01	7,55	0,00132
13,8	1,7	23,46	0,01	7,21	0,00139
14,0	1,78	24,92	0,01	6,81	0,00147

Z Obr.9.4. je velice dobře patrné, že celkový výkon PEM elektrolyzéro je vyšší. K čemuž dochází kvůli kompresi vodíku, což nám zaručuje vyšší účinnost. Průměrně se účinnost PEM elektrolyzéro pohybovala okolo 88%. [30]. U alkalického elektrolyzéro jsme se dostali v rámci účinnosti v průměru na 75% což je patrné z porovnání účinností jednotlivých elektrolyzéro na Obr. 9.5.



Obr. 9.4: Graf porovnání objemových průtoků - estimované hodnoty -- AFC a změřené hodnoty — PEM elektrolyzéro



Obr. 9.5: Porovnání účinností - estimované hodnoty -- AFC a změřené hodnoty — PEM elektrolyzéro

10 Závěr

Cílem práce byl návrh energetického systému s vodíkovou akumulací, v rámci open source programu Open Modelika. Celý návrh systému byl proveden ve třech celcích. První celek se zabývá návrhem elektrolyzéro. Celý model elektrolyzéro je vytvořen tak, aby bylo možné měnit parametry jednotlivých článků, počínaje velikostí elektrod, přes jednotlivé materiály až po celkové sériové zapojení a na něm závislé napětí na člancích. Výstupem elektrolyzéro je jeho celková produkce (vodíku a kyslíku) v závislosti na spotřebě vody, zahrnující celkovou účinnost parametrizovanou na variabilní okolní podmínky.

Druhý celek je zaměřen na uskladnění vodíku pro další použití. Rozebírá jednotlivé možnosti a technologie skladování. Stěžejní je pro tento celek návrh skladovací nádrže na plynný vodík. Kde model slouží jako nástroj k návrhu optimální nádrže pro jednotlivé aplikace.

Třetí celek se zabývá následným zpracováním produktu v rámci metanizace. Celkovou bilancí spotřebovaných reaktantů a výsledného produktu.

Pro sestavu byly vytvořeny dva modely zdrojů výkonu obnovitelného charakteru, které reprezentují větrnou a fotovoltaickou elektrárnu. Výkony se reálně mění dle nastavených klimatických podmínek.

Práce je navíc doplněna praktickým měřením na membránovém elektrolyzéro pro srovnání výkonů s modelem.

Celková bilance systému je zhodnocena v rámci kapitoly 8 (Sestava), kde se účinnost elektrolyzéro se pohybovala s ohledem na celkový výkon soustavy okolo 53 %. Za celkový simulační čas jednoho dne bylo vyrobeno simulovaným článkem $7,72 \cdot 10^6$ l vodíku na což bylo spotřebováno 2554 l vody, to odpovídá v následném produktu 33372 l metanu. Z průběhů simulací a měření je patrné, že pokud zvýšíme příkon celé soustavy tak se zvýší i výkon elektrolyzéro, však na úkor účinnosti.

Stále větší nároky na čistější zdroje elektrické energie, které jsou však nestálé, skýtají otázku jak zajistit stabilitu sítě. Skladování vodíku je jedinou možností. Díky procesu metanizace jsme již schopni přeměnit vodík ve stálou rezervu energie, obnovitelného rázu. Čímž zatím nedisponuje žádná jiná technologie. Vodíkové technologie tak mají velký potenciál, který však díky nákladnosti není prozatím zcela využit.

Literatura

- [1] Vodík a jeho využití. EnviWeb [online]. Česká Republika: EnviWeb, 2013, 3.7.2013 [cit. 2019-05-16]. Dostupné z: <http://www.enviweb.cz/95892>
- [2] KONVIČNÁ, Ing. Iveta. Pájení na tvrdo. 5.2.2019. Česká Republika: Metodický portál RVP, 2019. ISSN 1802-4785.
- [3] SOMOLOVÁ, Markéta a Petr DLOUHÝ. Výroba vodíku. In: Hytep: Česká vodíková technologická platforma [online]. Česká Republika: ČESKÁ VODÍKOVÁ TECHNOLOGICKÁ PLATFORMA, 2007, 9.5.2007 [cit. 2019-05-16]. Dostupné z: <https://www.hytep.cz/cs/vodik/informace-o-vodiku/vyroba-vodiku/664-vyroba-vodiku>
- [4] MAXA, Ing. Daniel , Ph.D. Výroba vodíku parciální oxidací. In: Petroleum.cz [online]. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, c2007-2019 [cit. 2019-05-16]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/zpracovani/zpracovani-ropy-44.aspx>
- [5] HURNÍK, J. Vodík jako alternativní palivo pro spalovací motory. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 71 s. Vedoucí bakalářské práce prof. Ing. Václav Píštěk, DrSc.
- [6] CHAPLIN, Martin. Electrolysis of Water. In: Water structure and science [online]. Anglie: Water structure and science, 2019, 1.4.2019 [cit. 2019-05-16]. Dostupné z: <http://www1.lsbu.ac.uk/water/electrolysis.html>
- [7] ČOČEK, B. Výroba a uskladnění vodíku. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 44 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jiří Hejčík, Ph.D.
- [8] TKÁČ, MARTIN a KARIN STEHLÍK. CENTRÁLNÍ VÝROBA VODÍKU. Chemické listy [online]. 2017, 15.2.2017, 111(101-176), 8 [cit. 2019-05-16]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2017_02_121-128.pdf
- [9] NOVÁK, Luboš. Elektromembránové procesy. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2014, 308 stran : ilustrace. ISBN 978-80-7080-865-8.
- [10] Nafion. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2019-05-16]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Nafion>

- [11] REICHL, Jaroslav a Martin VŠETIČKA. Faradayovy zákony elektrolýzy. In: Encyklopedie fyziky [online]. Česká Republika: Creative Commons Attribution-Noncommercial-No Derivative Works 3.0., c2006-2019 [cit. 2019-05-16]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/279-faradayovy-zakony-elektrolyzy>
- [12] GAŠPEREC, MICHAL. KONSTRUKCE HHO GENERÁTORU. Brno, 2012. Diplomová práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ, FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ ÚSTAV MECHANIKY TĚLES, MECHATRONIKY A BIOMECHANIKY. Vedoucí práce ING. JIŘÍ KREJSA, PH.D.
- [13] KOH Freezing Temps. In: FuelSaver-Mpg Inc. [online]. USA: FuelSaver-MPG, c2019 [cit. 2019-05-16]. Dostupné z: <https://www.fuelsaver-mpg.com/koh-freezing-temps>
- [14] Thermodynamics : Gibbs Free Energy. In: Chemistry Texas A&M University [online]. Texas: Texas A&M University, c2016 [cit. 2019-05-16]. Dostupné z: <http://www.chem.tamu.edu/class/fyp/stone/tutorialnotefiles/thermo/gibbs.htm>
- [15] PELÁN, O. Výroba vodíku elektrolýzou a možnosti zvyšování účinnosti. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 38 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Ján Poláčik.
- [16] TIJANIA, Alhassan Salami, Nur Afiqah Binti YUSUP a A. H. Abdol RAHIM. Mathematical modelling and simulation analysis of advanced alkaline electrolyzer system for hydrogen production. ScienceDirect [online]. c2014, 2014(798 – 806), 9 [cit. 2019-05-16]. Dostupné z: <https://core.ac.uk/download/pdf/82473167.pdf>
- [17] PELÁN, O. Výroba vodíku elektrolýzou a možnosti zvyšování účinnosti. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 38 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Ján Poláčik.
- [18] DLOUHÝ, Petr a Luděk JANÍK. VODÍKOVÉ HOSPODÁŘSTVÍ. In: Hytep: česká vodíková technologická platforma [online]. Česká Republika: ČESKÁ VODÍKOVÁ TECHNOLOGICKÁ PLATFORMA, 2007, 25.1.2007 [cit. 2019-05-16]. Dostupné z: <https://www.hytep.cz/cs/vodik/informace-o-vodiku/vodikove-hospodarstvi/654-vodikove-hospodarstvi>
- [19] CLAUDE'S Process. In: Chemistry Desk [online]. -: Blogger, 2011, 18.6.2011 [cit. 2019-05-16]. Dostupné z: <http://chemistry-desk.blogspot.com/2011/06/claudes-process.html>

- [20] ROUŠAR, J. Vodíkový spalovací motor na základě zážehového spalovacího motoru. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2015. 65 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Pavel Novotný, Ph.D.
- [21] Liquid hydrogen. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2019-05-16]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Liquid_hydrogen
- [22] DORF, Richard C. The engineering handbook. 2nd ed. Boca Raton [Fla.]: CRC Press, c2005. ISBN 978-0849315862.
- [23] Výroba amoniaku. In: Chemie informace od A po Z [online]. Česká Republika: -, 2015, 25.9.2015 [cit. 2019-05-16]. Dostupné z: <http://chemie.g6.cz/?p=91>
- [24] TYAGUNOVA, V. Vodíková paliva. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 53 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Jaroslav Jícha, CSc.
- [25] Palivový článek. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2019-05-16]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Palivov>
- [26] BU-210: How does the Fuel Cell Work?. In: Battery University [online]. Kanada: Battery University, 2017, 17.1.2017 [cit. 2019-05-16]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/index.php/learn/article/fuel_cell_technology
- [27] SCHAAF, Tanja, Jochen GRÜNIG, Markus Roman SCHUSTER, Tobias ROTHENFLUH a Andreas ORTH. Methanation of CO₂ - storage of renewable energy in a gas distribution system. Energy, Sustainability and Society [online]. 2014, 4(1), 14 [cit. 2019-05-16]. DOI: 10.1186/s13705-014-0029-1. ISSN 2192-0567. Dostupné z: <http://www.energysustainsoc.com/content/4/1/2>
- [28] Výpočet hmotnosti chemických látek z chemických rovnic. 5.2.2019. Česká Republika: Metodický portál RVP, 2019. ISSN 1802-4785.
- [29] Operating instructions.USA,-. Dostupné také z: <https://www.fuelcellstore.com/manuals/e206-e207-electrolyser-65-230-operating-manual.pdf>
- [30] Polymer electrolyte membrane electrolysis. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2019-05-21]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Polymer_electrolyte_membrane_electrolysis

- [31] Heat of combustion. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001- [cit. 2019-05-27]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Heat_of_combustion

Seznam příloh