



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV PROCESNÍHO INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING

PERSPEKTIVNÍ SMĚRY V METODÁCH VÝROBY VODÍKU

PERSPECTIVE TRENDS IN HYDROGEN PRODUCTION METHODS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jan Leitkep

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Vladimír Brummer, Ph.D.

BRNO 2023

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav procesního inženýrství
Student: **Jan Leitkep**
Studijní program: Strojírenství
Studijní obor: Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Vladimír Brummer, Ph.D.**
Akademický rok: 2022/23

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Perspektivní směry v metodách výroby vodíku

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Celosvětově, ale i na úrovni ČR lze sledovat tendence pro výrobu vodíku z nefosilních zdrojů nebo alespoň přidání zachytu CO₂ pro stávající technologie využívající konverzi fosilních paliv. V současné době se přibližně 96 % vodíku vyrábí spotřebou fosilních paliv za použití např. metod reformování metanového plynu (SMR – 48 % produkovaného vodíku) nebo zplyňování uhlí. Pouze 4 % je vyrobena jinými cestami převážně elektrolýzou. Ceny vyrobeného vodíku z nefosilních zdrojů musí odpovídat cenám vodíku vyrobeného z fosilních paliv, aby byla takováto výroba vodíku konkurenceschopnou pro krátce až středně dlouhodobý výhled. Bakalářská práce bude rešeršně zaměřena s cílem prozkoumat moderní trendy a perspektivní směry ve výrobě vodíku.

Cíle bakalářské práce:

- a) Zdroje a používané technologie k získání vodíku (současnost a výhled do budoucnosti)
- b) Spektrum celosvětové spotřeby vodíku
- c) Důležité vlastnosti vodíků jakožto paliva
- d) Používané technologie k získání vodíku
- e) Nízkouhlíkové technologie výroby vodíku a vize do budoucnosti
- f) Využití vodíku v dopravě nebo přimícháním do sítě zemního plynu, skladování vodíku
- g) Ceny vodíků vyrobeného různými technologiemi a negativní environmentální dopad technologií k získání vodíku – porovnání technologií
- h) Zhodnocení rešeršně získaných poznatků.

Seznam doporučené literatury:

CAPURSO, T., M. STEFANIZZI, M. TORRESI a S.M. CAMPOREALE. Perspective of the role of hydrogen in the 21st century energy transition. Energy Conversion and Management. 2022, 251. ISSN 01968904. Dostupné z: doi:10.1016/j.enconman.2021.114898

WIJAYASEKERA, Sachindra Chamode, Kasun HEWAGE, Osamah SIDDIQUI, Patrick HETTIARATCHI a Rehan SADIQ. Waste-to-hydrogen technologies: A critical review of techno-economic and socio-environmental sustainability. International Journal of Hydrogen Energy. 2022, 47(9), 5842-5870. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2021.11.226

OZTURK, Merve, Ibrahim DINCER, Osamah SIDDIQUI, Patrick HETTIARATCHI a Rehan SADIQ. A comprehensive review on power-to-gas with hydrogen options for cleaner applications: A critical review of techno-economic and socio-environmental sustainability. International Journal of Hydrogen Energy. 2021, 46(62), 31511-31522. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2021.07.066

HOSSEINZADEH, Ahmad, John L. ZHOU, Xiaowei LI, Morteza AFSARI a Ali ALTAE. Techno-economic and environmental impact assessment of hydrogen production processes using bio-waste as renewable energy resource: A critical review of techno-economic and socio-environmental sustainability. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2022, 156(62), 31511-31522. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2021.111991

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2022/23

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Petr Stehlík, CSc., dr. h. c.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jiří Hlinka, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Bakalářská práce je věnována perspektivním metodám výroby vodíku. První kapitoly práce se věnují rešerši zdrojů a metod získávání vodíku a spektru celosvětové spotřeby vodíku v současnosti. V této části bakalářské práce je uvedeno procentuální zastoupení zdrojů vodíku. Jsou zde popsány metody výroby vodíku z těchto zdrojů a jsou uvedeny procesy, při kterých je vodík využíván. Následně jsou shrnuty vlastnosti vodíku jakožto paliva. Další části práce popisují perspektivní metody výroby vodíku, skladování vodíku, perspektivu jeho budoucího využití jako paliva, cenám vodíku vyrobeného různými metodami a posouzením enviromentálního dopadu použití těchto metod pro výrobu vodíku.

ABSTRACT

Bachelor's thesis is focused on perspective methods of hydrogen production. First chapters are focused on research of hydrogen resources, methods of hydrogen production and spectrum of its worldwide utilization in present. In this part of the bachelor's thesis percentage representations of hydrogen resources are stated. Methods of hydrogen production from these resources are described and processes utilizing hydrogen are introduced. Subsequently, the properties of hydrogen fuel are summarized. Following chapters are focused on perspective methods of hydrogen production, hydrogen storage, perspectives of its future usage as a fuel, price of hydrogen produced by these methods and environmental impact of these methods.

KLÍČOVÁ SLOVA

Vodík, metody výroby vodíku, skladování vodíku, využití vodíku

KEYWORDS

Hydrogen, hydrogen production methods, hydrogen storage, hydrogen usage

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

LEITKEP, Jan. *Perspektivní směry v metodách výroby vodíku*. Brno, 2023. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/149818>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav procesního inženýrství. Vedoucí práce Vladimír Brummer.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci „Perspektivní směry v metodách výroby vodíku“ vypracoval samostatně pod vedením Ing. Vladimíra Brummera, Ph.D. a uvedl jsem v seznamu literatury všechny použité literární a odborné zdroje.

V Brně dne xxx

.....
Jan Leitkep

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji Ing. Vladimíru Brummerovi, Ph.D. za trpělivost, ochotu a cenné rady poskytnuté při vypracovávání bakalářské práce. Děkuji také své rodině za veškerou podporu poskytnutou během celého trvání studia.

OBSAH

1	ÚVOD	12
2	ZDROJE A POUŽÍVANÉ TECHNOLOGIE K ZÍSKÁNÍ VODÍKU	13
2.1	SOUČASNĚ POUŽÍVANÉ TECHNOLOGIE K ZÍSKÁNÍ VODÍKU	13
2.1.1	<i>Parní reforming zemního plynu (Steam-methane reforming)</i>	13
2.1.2	<i>Parciální oxidace (Partial oxidation)</i>	14
2.1.3	<i>Elektrolýza vody (Water electrolysis)</i>	14
3	SPEKTRUM CELOSVĚTOVÉ SPOTŘEBY VODÍKU	17
3.1	SOUČASNĚ APLIKACE VODÍKU	18
3.1.1	<i>Výroba amoniaku</i>	18
3.1.2	<i>Zpracování ropy</i>	18
3.1.3	<i>Tepelné zpracování v metalurgickém průmyslu</i>	19
3.1.4	<i>Výroba methanolu</i>	19
3.1.5	<i>Výroba nasycených tuků</i>	19
3.2	EKOLOGIE POUŽÍVANÉHO VODÍKU	19
4	DŮLEŽITÉ VLASTNOSTI VODÍKU JAKOŽTO PALIVA	21
4.1	VODÍK JAKO NOSITEL ENERGIE	21
4.2	HOŘENÍ VODÍKU	21
4.3	JOULEŮV–THOMPSONŮV KOEFICIENT VODÍKU	22
5	PERSPEKTIVNÍ TECHNOLOGIE K ZÍSKÁNÍ VODÍKU	23
5.1	TECHNOLOGIE VÝROBY VODÍKU Z VODY A UHLOVODÍKŮ	23
5.1.1	<i>Vysokoteplotní elektrolýza vody s pevným elektrolytem (Solid oxide electrolysis)</i>	23
5.1.2	<i>Termochemický cyklus (Chemical looping)</i>	24
5.2	TECHNOLOGIE VÝROBY VODÍKU Z ODPADŮ	26
5.2.1	<i>Suché zplynování odpadů (Dry thermal gasification)</i>	26
5.2.2	<i>Zplynování plazmou (Plasma gasification)</i>	28
5.2.3	<i>Hydrotermální zplynování (Hydrothermal gasification)</i>	29
5.2.4	<i>Pyrolýza (Pyrolysis)</i>	31
5.2.5	<i>Parciální oxidace biomasy (Partial oxidation)</i>	34
5.2.6	<i>Biochemické metody výroby vodíku z odpadů</i>	35
6	CENY VODÍKU VYROBENÉHO RŮZNÝMI TECHNOLOGIEMI A NEGATIVNÍ ENVIROMENTÁLNÍ DOPAD TECHNOLOGIÍ K ZÍSKÁNÍ VODÍKU – POROVNÁNÍ TECHNOLOGIÍ	44
6.1	CENY VODÍKU VYROBENÉHO RŮZNÝMI TECHNOLOGIEMI	44
6.1.1	<i>Vysokoteplotní elektrolýza vody s pevným elektrolytem</i>	44
6.1.2	<i>Termochemický cyklus</i>	44
6.1.3	<i>Nadkritické vodní zplynování</i>	44
6.1.4	<i>Suché zplynování odpadů</i>	44
6.1.5	<i>Anaerobní fermentace bez přístupu světla</i>	44
6.1.6	<i>Mikrobiální elektrolýza</i>	45
6.1.7	<i>Pyrolýza</i>	45
6.1.8	<i>Zplynování plazmou</i>	45

6.2	NEGATIVNÍ ENVIROMENTÁLNÍ DOPAD TECHNOLOGIÍ K ZÍSKÁNÍ VODÍKU	46
6.2.1	<i>Vysokoteplotní elektrolýza vody s pevným elektrolytem</i>	46
6.2.2	<i>Termochemický cyklus</i>	46
6.2.3	<i>Nadkritické vodní zplynování</i>	46
6.2.4	<i>Zplynování plazmou</i>	46
6.2.5	<i>Mikrobiální elektrolýza</i>	46
7	VYUŽITÍ VODÍKU V DOPRAVĚ NEBO PŘIMÍCHÁNÍM DO SÍTĚ ZEMNÍHO PLYNU A SKLADOVÁNÍ VODÍKU	48
7.1	VYUŽITÍ VODÍKU V DOPRAVĚ	48
7.1.1	<i>Využití vodíku v osobní dopravě</i>	48
7.1.2	<i>Využití vodíku v hromadné dopravě</i>	49
7.1.3	<i>Využití vodíku v nákladní dopravě</i>	49
7.2	PŘIMÍCHÁNÍ VODÍKU DO SÍTĚ ZEMNÍHO PLYNU	50
7.3	SKLADOVÁNÍ VODÍKU	51
7.3.1	<i>Stlačený vodík</i>	51
7.3.2	<i>Zkapalněný vodík</i>	51
7.3.3	<i>Kapalné organické nosiče</i>	51
7.3.4	<i>Skladování vodíku v pevné fázi</i>	52
8	VÝSLEDKY A DISKUZE	53
9	ZÁVĚR	55
10	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	56
11	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	64
12	SEZNAM OBRÁZKŮ	65
13	SEZNAM TABULEK	66

1 ÚVOD

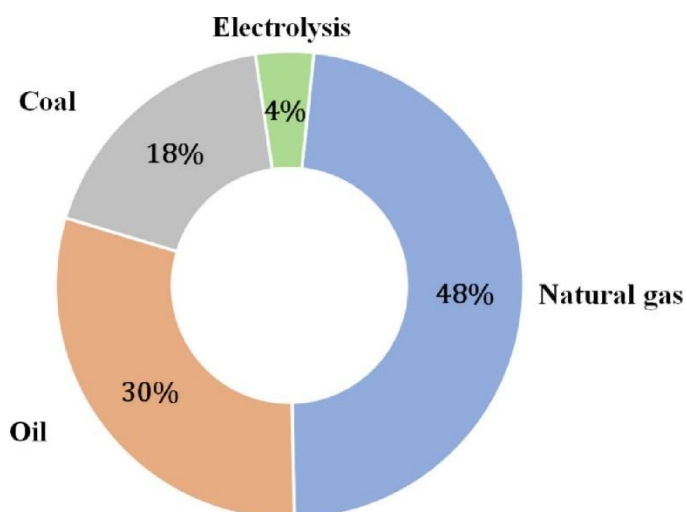
Celosvětově lze pozorovat tendence výroby vodíku z obnovitelných zdrojů. Vodík je v současné době využíván převážně při výrobě amoniaku a rafinaci ropy. V současnosti se přibližně 96 % vodíku získává z fosilních zdrojů zejména parním reformingem zemního plynu (48 % produkovaného vodíku) a parciální oxidací uhlí (18 % produkovaného vodíku). Pouze 4 % vodíku jsou získávány elektrolýzou vody. [1]

V budoucnu se očekává zvýšení poptávky po vodíku. V souvislosti s klimatickou krizí předložily některé státy strategie vedoucí k dekarbonizaci. Evropská unie si dala za cíl dosažení klimatické neutrality k roku 2050. Využití vodíku jakožto paliva má v těchto strategiích významnou roli, jelikož produktem jeho hoření je pouze vodní pára. Do budoucna by měl vodík sloužit jako palivo např. v dopravě či přimícháním do sítě zemního plynu. Jeho cena je však v současné době v porovnání s fosilními palivy vysoká. Z tohoto důvodu převládá snaha o vývoj a výzkum nových metod výroby vodíku, které získávají vodík ze širšího spektra zdrojů než konvenční metody. [1]

Výhodou vodíku je také možnost jeho uskladnění. Produkce elektrické energie z obnovitelných zdrojů dosahuje svého vrcholu v letním období [1]. Poptávka po elektrické energii však vrcholí v zimě. Tato elektrická energie by tedy mohla být využita k produkci vodíku, který by byl následně uskladněn a použit k výrobě elektrické energie (např. za použití palivových článků) v období vrcholící poptávky.

2 ZDROJE A POUŽÍVANÉ TECHNOLOGIE K ZÍSKÁNÍ VODÍKU

Vodík rozhodně není nedostatkovým prvkem. Na naší planetě se však vyskytuje převážně vázán jako součást sloučenin. Vodík může být produkován z velkého množství zdrojů, od fosilních paliv přes vodu až po biomasu. V současné době je 96 % vodíku získáváno z fosilních paliv. Největší množství (48 %) vodíku je produkováno ze zemního plynu parním reformingem zemního plynu. Dalšími používanými fosilními zdroji jsou ropa a uhlí, ze kterých je vodík vyráběn pomocí metody parciální oxidace a zplynování. Na Obr. 1 je graf zdrojů používaných k získávání vodíku. [1]



Obr. 1 Graf zdrojů používaných k získávání vodíku [1]

2.1 Současně používané technologie k získání vodíku

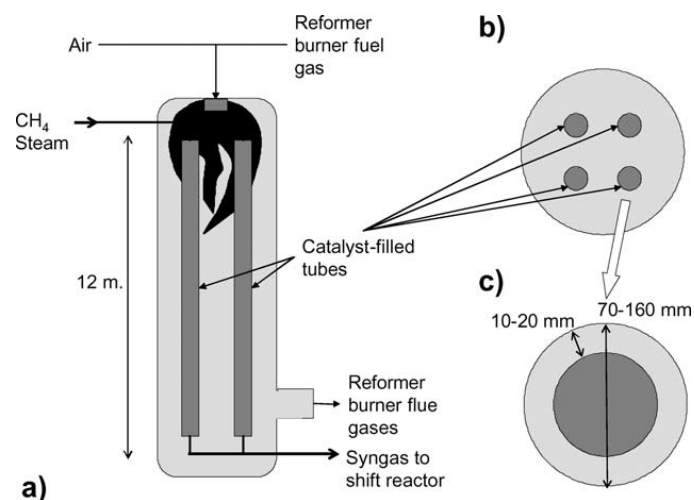
2.1.1 Parní reforming zemního plynu (Steam-methane reforming)

Tento endotermický proces je využíván k produkci 48 % veškerého vodíku [1]. Nejdříve je ze zemního plynu odstraněna kapalná fáze. Proces je katalytický a na použitém katalyzátoru (např. $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) dochází k reakci se sloučeninami obsahujícími síru. Síra je odstraněna pomocí hydrogenace, jejímž produktem je sulfan. K hydrogenaci je použit nečištěný vodík získaný parním reformingem a probíhá za teploty 260-430 °C a tlaku do 5 MPa. Sulfan je následně absorbován v loži z oxidu zinečnatého, kdy dojde k produkci sulfidu zinečnatého, což je pevná odpadní látka, která je následně odstraněna. [2]

Plyn je následně smíchán s vodní párou a teplota směsi je následně zvýšena kompresí. Poté dojde k samotnému parnímu reformingu, který probíhá za teploty přesahující 815 °C, tlaku 2,7 MPa a je popsán rovnicí 1. [2]



Produktem reakce je syngas (směs oxidu uhelnatého a vodíku) s malým množstvím oxidu uhličitého. Reakce je silně endotermická a teplo je dodáváno z povrchu trubíc obsahujících katalyzátor, které tvoří reaktor. Trubice jsou ohřívány hořáky spalujícími zemní plyn. Umístění hořáků je závislé na konstrukci reaktoru. Schéma reaktoru je zobrazeno na Obr. 2. [2]



Obr. 2 Schéma reaktoru parního reformingu zemního plynu [4]

Pro zvýšení výnosu vodíku je následně provedena konverze oxidu uhelnatého (water-gas shift reaction) popsána rovnicí 2. [2]



Konverze oxidu uhelnatého bývá rozdělena na 2 fáze. V první fázi je syngas veden do reaktoru za vysoké teploty (typicky 350 °C). Proces v první fázi je podpořen katalyzátorem na bázi železa. Ve druhé fázi dochází k reakci za teploty 190-210 °C při použití katalyzátorů na bázi mědi. V některých případech může být pro konverzi oxidu uhelnatého použit pouze 1 reaktor pracující za vysoké nebo střední teploty. Toto řešení však negativně ovlivňuje výnosy vodíku. [2]

2.1.2 Parciální oxidace (Partial oxidation)

Parciální oxidace je metoda výroby vodíku z těžkých uhlovodíků. Mezi použitým uhlovodíkem a malým množstvím vzduchu dojde k nedokonalému spalování jehož výsledkem je syngas. Následně je provedena konverze oxidu uhelnatého. Existují 2 primární typy parciální oxidace. [5]

Termická parciální oxidace (Thermal partial oxidation)

K termické parciální oxidaci dochází při teplotách nad 1200 °C a je používána k výrobě vodíku z uhlovodíků s vysokým obsahem síry. [5]

Katalytická parciální oxidace (Catalytic partial oxidation)

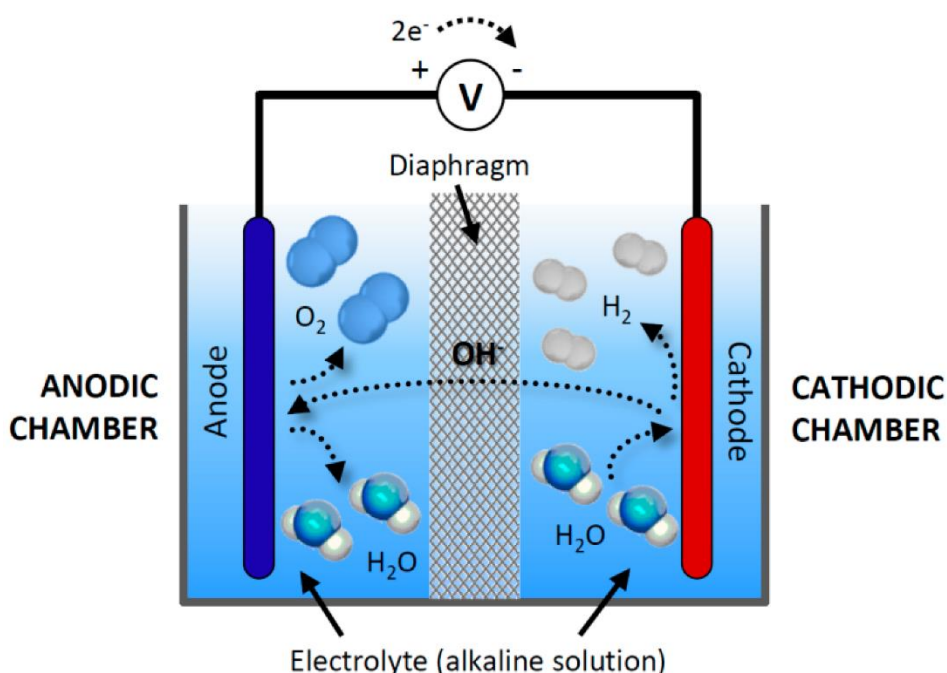
Tato metoda využívá katalyzátorů, díky kterým dochází k nedokonalému spalování uhlovodíků při teplotě 800-900 °C. Katalytickou parciální oxidací lze získávat vodík pouze z uhlovodíků s nízkým obsahem síry, protože sloučeniny síry působí jako katalytické jedy pro používané katalyzátory. [5]

2.1.3 Elektrolýza vody (Water electrolysis)

Při těchto metodách získávání vodíku dochází k rozkladu molekuly vody na vodík a kyslík za působení elektrického proudu. Elektrolýza vody je vnímána jako klíčová technologie ukládání elektrické energie ve formě paliva. V současné době jsou rozšířené 2 metody elektrolytického rozkladu vody. [6]

Alkalická vodní elektrolýza (Alkaline water electrolysis)

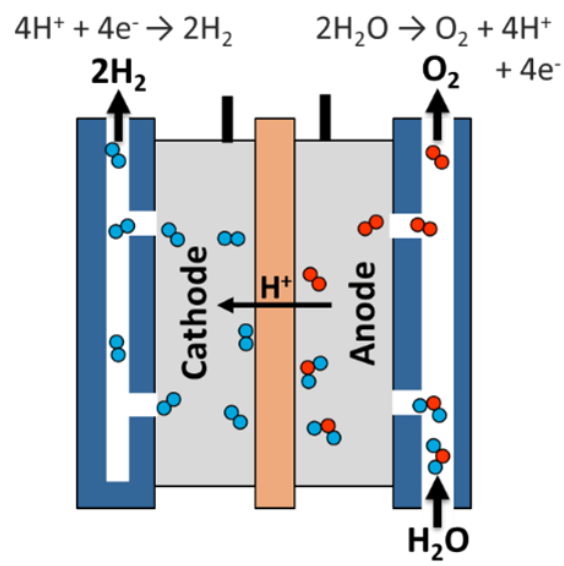
Alkalický elektrolýzer se skládá z katody, anody, zdroje elektrického napětí a elektrolytu. Elektrickou stabilitu a proud elektronů z anody ke katodě zajišťuje stejnosměrný proud dodávaný zdrojem. U katody dojde ke sloučení elektronů s protony (vodíkovým iontem). Elektrické pole v kombinaci s elektrolytem zajistí přesun hydroxidových aniontů (záporně nabitých molekul) k anodě, přes kterou jsou elektrony vedeny ke katodě. Pro zlepšení vodivosti roztoku jsou většinou používány elektrolyty složené z iontů s vysokou mobilitou. Aby se předešlo korozi způsobené kyselými elektrolyty, je většinou používán hydroxid draselný [7]. Jedná se o vyspělou metodu elektrolytického rozkladu vody používanou již od 20. let minulého století pro produkci vodíku ve velkém objemu. Schéma metody alkalické vodní elektrolýzy je zobrazeno na Obr. 3. [6]



Obr. 3 Schéma alkalického vodního elektrolýzeru [8]

PEM elektrolýzer (Polymer electrolyte membrane electrolyser)

PEM elektrolýzer je jednotka rozkládající vodu pomocí elektrochemického procesu za využití kyselého elektrolytu. Při elektrolýze je voda přiváděna k anodě, kde dojde k jejímu rozkladu na kyslík, proton (vodíkový iont) a elektron. Proton projde membránou, která propouští pouze protony, aby nedošlo k mísení plynů. Elektrony opustí anodu přes externí elektrický okruh, který je hnací silou této reakce. Na straně katody dojde ke sloučení protonů a elektronů, čímž vznikne vodík [9]. Metoda produkuje vodík až o 99,999 % čistotě. Tento typ elektrolýzeru je používán především pro aplikace vyžadující pouze nízkou výrobní kapacitu. Schéma PEM elektrolýzeru je zobrazeno na Obr. 4. [6]



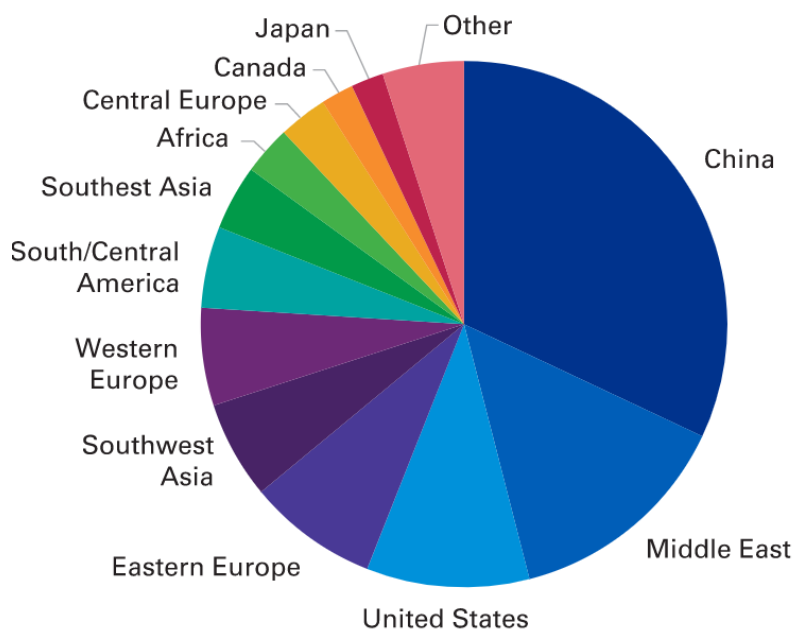
Obr. 4 Schéma PEM elektrolyzéru [10]

3 SPEKTRUM CELOSVĚTOVÉ SPOTŘEBY VODÍKU

V roce 2021 dosáhla celosvětová spotřeba vodíku 94 000 000 t [11]. Toto množství představuje asi 2,5 % světové spotřeby energie [11]. Největšími exportéry vodíku jsou Belgie, Kanada a Nizozemí. Tyto státy v roce 2021 dohromady exportovaly 34 665,5 t vodíku. Nejvyšší import zaznamenaly Spojené státy, Nizozemí a Singapur. Data o kvantitě jsou známa pouze z Nizozemí, které importovalo téměř 15 000 t. [12]

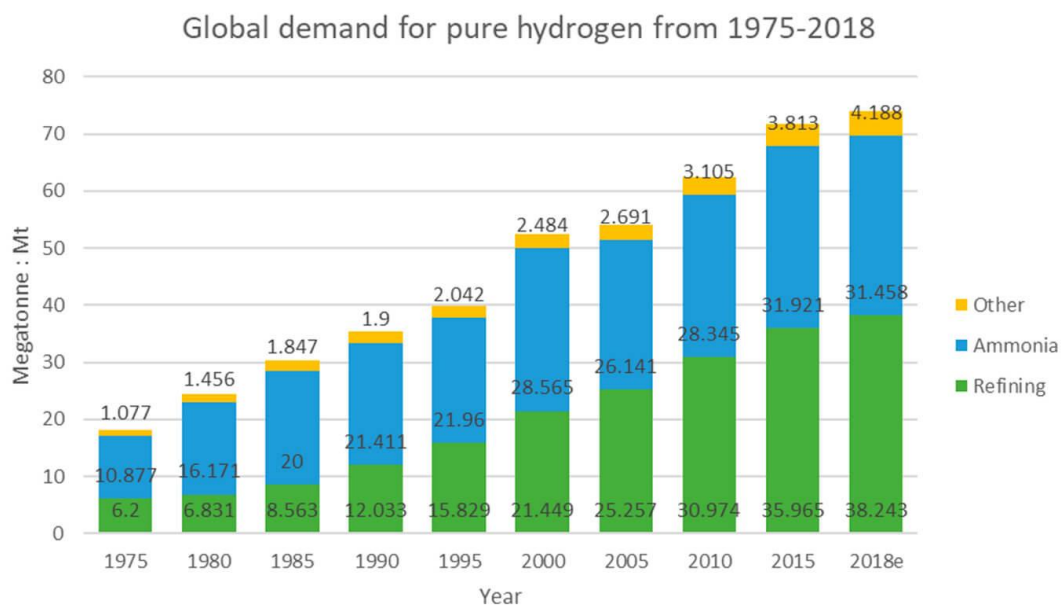
Na Obr. 5 je zobrazen graf spotřeby vodíku dle lokality a na Obr. 6 je zobrazen trend spotřeby vodíku a jeho využití.

Geographic split of hydrogen consumption, 2017.



Source: IHS Markit

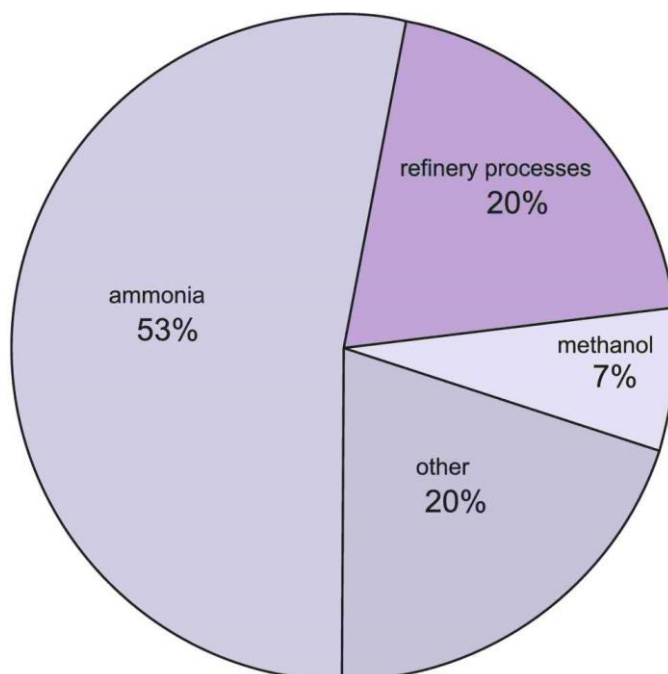
Obr. 5 Graf spotřeby vodíku dle lokality [13]



Obr. 6 Trend spotřeby vodíku a jeho využití [14]

3.1 Současné aplikace vodíku

V současnosti není vodík primárně využíván jakožto palivo. Ve většině aplikací je vodík použit jako reaktant účastnící se chemických reakcí při výrobě jiných produktů. Největší množství vodíku je využito při výrobě amoniaku a ropných produktů. Na Obr. 7 je graf zobrazující využití vodíku v různých aplikacích. [15]



Obr. 7 Graf aplikací vodíku (rok 2016) [16]

3.1.1 Výroba amoniaku

Podstatná část (53 %) vyprodukovaného vodíku je použita k výrobě amoniaku, který je součástí hnojiv. Při tzv. Haber-Boschově procesu jsou dusík a vodík smíchány v poměru 1:3. Za zvýšené teploty (400-500 °C), zvýšeného tlaku (15-25 MPa) a díky přítomnosti kovových katalyzátorů dochází ke vzniku amoniaku. Ten je používán k výrobě dusičnanu amonného, který má mnoho využití. Tím nejdůležitějším je funkce hnojiva. V příštích 30 letech se očekává 40% nárůst v poptávce po amoniaku, což bude mít nezanedbatelný vliv na zvýšení poptávky po vodíku [15]. [17]

3.1.2 Zpracování ropy

Vodík je v ropných rafineriích používán v několika operacích. Široce využívanou metodou je vodíkové odsíření. Jedná se o katalytický proces, jehož úkolem je snížení množství síry v rafinovaných produktech jako benzín, nafta, či letecké palivo na předepsanou mez. [17]

Hydrokrakování je proces, při kterém je díky vhodným podmínkám a přítomnosti vodíku porušena vazba mezi uhlíky a dochází ke štěpení těžších uhlovodíků na menší molekuly. Výhodou tohoto procesu je možnost selektivního štěpení, jehož produktem může být benzín, motorová nafta a letecké palivo. [17]

3.1.3 Tepelné zpracování v metalurgickém průmyslu

Vodík je v metalurgickém průmyslu využíván v ochranných atmosférách, kde udržuje redukční prostředí, které zabráňuje oxidaci materiálů. V případě uhlíkových ocelí napomáhá k jejich oduhličení při tepelném zpracování. Díky své vysoké tepelné vodivosti je v závěru cyklu tepelného zpracování používán k urychlování chladnutí vsázky pece. [18]

V závislosti na typu pece, tvaru výrobku a požadavcích na kvalitu povrchu se jeho obsah v plynné směsi použité při zpracování uhlíkových ocelí pohybuje v rozsahu 3-30 %. V případě nerezové oceli se obsah vodíku v atmosféře pohybuje mezi 40-100 % z důvodu náchylnosti slitinových prvků vůči oxidaci. [18]

3.1.4 Výroba methanolu

Methanol je vyráběn ze směsi oxidu uhelnatého a vodíku. Při této reakci bývá využíváno katalyzátorů ve formě hliníkových pelet potažených oxidy zinku a mědi. Methanol může být také vyroben přímou reakcí mezi vodíkem a oxidem uhličitým. Tato reakce získala v posledních letech velkou pozornost díky možnosti přeměny atmosférického oxidu uhličitého na náhražku fosilního paliva. Největší výzvou zajistit, aby byl tento proces termodynamicky účinný (získaná energie musí být vyšší, než energie spotřebovaná při procesu). Většina výzkumů se zabývá hledáním vhodných katalyzátorů, které zajistí vysokou selektivitu methanolu a zvýší rychlost reakce. [17]

3.1.5 Výroba nasycených tuků

Vodík je používán k převedení rostlinných nenasycených tuků na nasycené např. margarín. Tlak je snížen na vakuum a tuk zahřát na 140-250 °C. Tuk je míchán pro zajištění rovnoměrné teploty. Katalyzátor ve formě niklu smíchaný s menším množstvím tuku je následně přidán do směsi. Následuje smíchání směsi s vodíkem a dochází k hydrogenaci. Hydrogenace je exotermickou reakcí, tudíž dochází k odstranění externího ohřevu. Směs je chlazená na 70-80 °C a 40-60 min míchána. Směs poté opustí zařízení ve formě kaše. Katalyzátory jsou z kaše odstraněny za použití filtrů a hydrogenovaný tuk ztuhne. [17]

3.2 Ekologie používaného vodíku

Vodík je označován přívlastky barev v závislosti na šetrnosti jeho výroby k životnímu prostředí. V případě výroby z obnovitelných zdrojů, v současné době nejčastěji elektrolýzou vody, je vodík nazýván zeleným. Na Obr. 1 je zobrazen graf zdrojů používaných k získávání vodíku. Z něho lze vyčíst, že zelený vodík tvoří pouze 4 % současné produkce. Zbylých 96 % vodíku je získáváno z fosilních zdrojů. Získávání vodíku z fosilních zdrojů má negativní environmentální dopad. Emise skleníkových plynů vyjádřené v ekvivalentu skleníkového efektu oxidu uhličitého jsou pro metody výroby vodíku z fosilních zdrojů zobrazeny v Tab. 1. V budoucnu se očekává nárůst poptávky po vodíku. V Evropské unii se k roku 2050 očekává zvýšení podílu vodíku v energetickém mixu z 2 % na 13-14 % a převládá snaha o to, aby byl co nejvyšší podíl tvořen zeleným vodíkem. [1]

Tab. 1 Emise skleníkových plynů pro metody výroby vodíku z fosilních paliv

Metoda	Emise skleníkových plynů [kg CO ₂ -eq./kg _{vodík}]	Zdroj
Parní reforming zemního plynu	11,22	[19]
Parciální oxidace uhlí	18	[20]

4 DŮLEŽITÉ VLASTNOSTI VODÍKU JAKOŽTO PALIVA

Vodík je na vzduchu velice vznětlivý. Jeho směs se vzduchem je hořlavá v rozmezí 4-75 obj. % vodíku ve vzduchu (4-95 obj. % vodíku v kyslíku). Vznětlivost vodíku se zvyšuje s rostoucí teplotou [21]. V případě vodíku je produktem hoření vodní pára. Chemická reakce hoření vodíku je popsána rovnicí 3. [18]



4.1 Vodík jako nositel energie

Energetická hustota vztažená k hmotnosti je u vodíku velice vysoká. Výhřevnosti vodíku a zemního plynu jsou porovnány v Tab. 2 [21]. Stechiometrická směs (směs kdy dojde ke shoření veškerého paliva a je uvolněno maximální množství energie) vodík-vzduch obsahuje 29,5 obj. % vodíku [22].

Tab. 2 Výhřevnosti vodíku a zemního plynu

Palivo	Výhřevnost [MJ/kg]	Zdroj
Vodík	120	[21]
Zemní plyn	42-55	[23]

4.2 Hoření vodíku

Potenciál exploze hořlavé směsi vodík-vzduch je velice vysoký. Teplota vznícení, což je minimální teplota povrchu jakéhokoli předmětu zajišťující zažehnutí směsi, má hodnotu 572 °C. Vodík hoří téměř neviditelným světle modrým plamenem, který dosahuje adiabatické teploty 2 400 K, což je zhruba o 200 K více než v případě zemního plynu. V porovnání s uhlovodíkovými palivy má vodíkový plamen velmi malé teplo vyzářené radiací. Rychlost šíření plamene je velice vysoká, konkrétně 2,75 m·s⁻¹. Pro porovnání rychlost šíření plamene zemního plynu je 0,4 m·s⁻¹. Vodík je schopen hoření při všech teplotách vyšších než 20 K (bod varu). [22]

Minimální iniciační energie, což je energie jiskry potřebná k zažehnutí nejvznětlivější směsi vodík-vzduch (20 obj. % vodíku ve vzduchu), je 0,02 mJ [24]. To je o mnoho nižší než v případě směsi vzduchu s uhlovodíky, kdy minimální iniciační energie směsi zemní plyn vzduch je (0,31 ± 0,01) mJ v závislosti na přesném složení zemního plynu. Tato vlastnost umožňuje vzplanutí vodíku např. ze slabé jiskry elektrostatického výboje způsobeného tokem stlačeného vodíku či člověkem. Hodnota minimální iniciační energie klesá s růstem teploty, tlaku a koncentrace kyslíku. Důležité vlastnosti pro spalování vodíku jsou shrnuty v Tab. 3. [22]

4.3 Jouleův–Thompsonův koeficient vodíku

V reálném plynu dochází při jeho škrcení ke změně teploty. Jouleův–Thompsonův koeficient μ_{JT} popisuje změnu teploty plynu, kdy se při kladném koeficientu plyn ochlazuje a při záporném koeficientu zahřívá. Každý plyn má tzv. inverzní teplotu, při které se mění znaménko koeficientu μ_{JT} . Inverzní teplota vodíku je 200 K. Při teplotách nad 200 K je Jouleův-Thompsonův koeficient vodíku záporný a vodík se při poklesu tlaku zahřívá. [21]

Tab. 3 Důležité vlastnosti vodíku jakožto paliva [21]

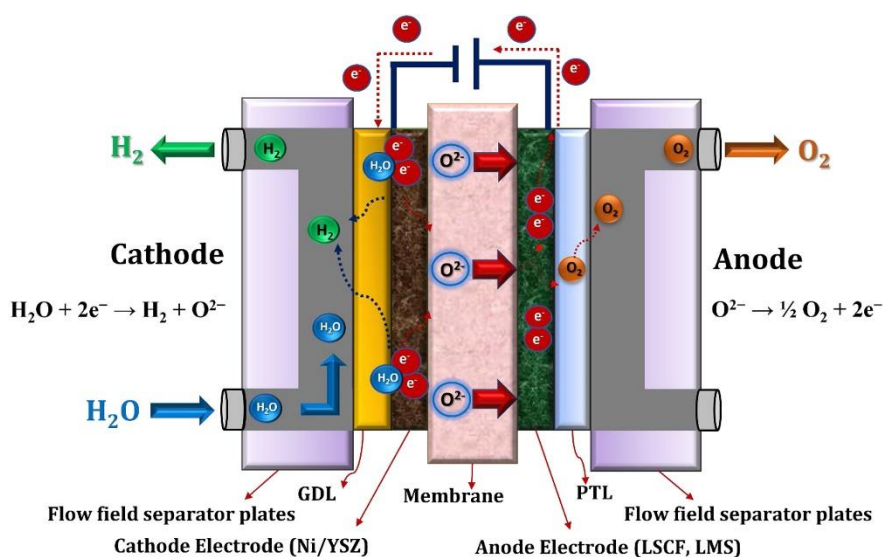
Horní mez hořlavosti ve směsi se vzduchem	75 obj. %
Dolní mez hořlavosti ve směsi se vzduchem	4 obj. %
Horní mez hořlavosti ve směsi s kyslíkem	95 obj. %
Dolní mez hořlavosti ve směsi s kyslíkem	4 obj. %
Spalné teplo	142 MJ·kg ⁻¹
Výhřevnost	120 MJ·kg ⁻¹
Teplota vzplanutí	20 K
Teplota vznícení	845 K
Adiabatická teplota plamene	2400 K
Minimální iniciační energie	0,02 mJ
Rychlost šíření plamene	2,75 m·s ⁻¹

5 PERSPEKTIVNÍ TECHNOLOGIE K ZÍSKÁNÍ VODÍKU

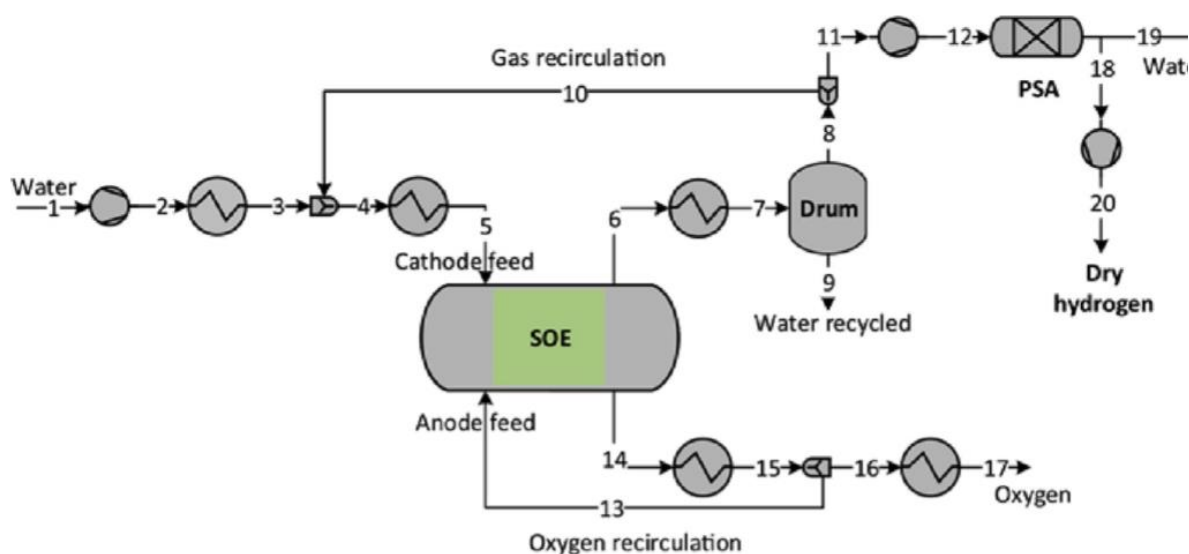
5.1 Technologie výroby vodíku z vody a uhlovodíků

5.1.1 Vysokoteplotní elektrolýza vody s pevným elektrolytem (Solid oxide electrolysis)

Vysokoteplotní elektrolýza vody s pevným elektrolytem je elektrochemická metoda získávání vodíku z demineralizované vody. Článek (SOEC) je rozdělen na anodovou a katodovou část. Tyto části jsou odděleny pevným elektrolytem, kterým je ytriem stabilizované zirkonium. Pevný elektrolyt zajišťuje iontový kontakt a separaci plynů. Demineralizovaná voda vstupuje ve formě přehřáté páry do katodové části článku, kde dochází k elektrolýze vody. Schéma reaktoru je zobrazeno na Obr. 8 a schéma celého procesu na Obr. 9. V Tab. 4 jsou zobrazeny provozní parametry reaktoru. [25]



Obr. 8 Schéma článku SOEC [26]



Obr. 9 Schéma procesu vysokoteplotní elektrolýzy s pevným elektrolytem [25]

Tab. 4 Provozní parametry SOEC [6]

Teplota [°C]	Tlak [MPa]	Externí napětí [V]
500-1 000	<3	0,7-1,5

Energetická účinnost metody vysokoteplotní elektrolýzy vody s pevným elektrolytem dosahuje až 94 %, což je vyšší hodnota než v případě PEM elektrolýzy a alkalické elektrolýzy. Elektrická energie je největším nákladem při elektrolýze a její využití s vyšší účinností poskytuje metodě vysokoteplotní elektrolýzy s pevným elektrolytem konkurenční výhodu. Vysoká energetická účinnost je způsobená vysokou teplotou procesu, která zlepšuje kinetiku a termodynamiku procesu. [25]

Výzkumy metody se převážně zabývají dlouhodobou stabilitou procesu. V současnosti bylo dosaženo stability po dobu 20 000 h. Stanoveným cílem je dosažení stability po dobu 100 000 h. Hlavní překážkou v dosažení dlouhodobé stability procesu je degradace materiálů katody (v současnosti Ni/YSZ) a anody (v současnosti LSCF, LMS). V případě anody se výzkumy zabývají materiály jako LSM-YSZ-Ce_{0,9}Co_{0,1}O_{2-δ} a La_{1,5}Sr_{0,5}NiO_{4+δ}. Při použití těchto materiálů došlo ke zvýšení vodíkových výnosů, jejich dlouhodobá stabilita však nebyla posouzena. Výzkumy materiálů katody se zabývají materiály jako (La_{0,6}Sr_{0,4})_{0,98}Co_{0,02}Fe_{0,8}O_{3-δ}, který za prvních 50 h vykázal degradaci 0,26 %/h a během dalších 450 h degradaci 0,046 %/h [27]. Tyto hodnoty degradace jsou však vysoké i v porovnání s materiály používanými v současnosti. Index TRL (index technologické vyspělosti) je pro metodu stanoven na hodnotě 5 [28]. [26]

V Tab. 5 jsou zobrazeny parametry a výnos vodíku reaktoru HyLink SOEC od firmy Sunfire.

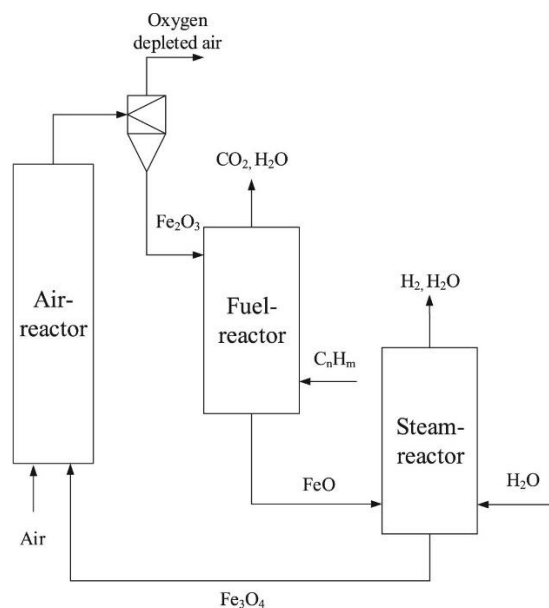
Tab. 5 Provozní parametry reaktoru HyLink SOEC [26]

Tlak [MPa]	Výnos vodíku [kg/h]	Spotřeba elektrické energie [kWh/kg _{vodík}]
4	67,4	40

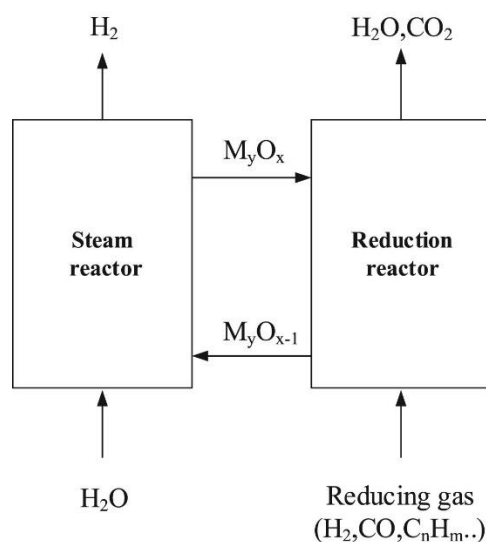
5.1.2 Termochemický cyklus (Chemical looping)

Termochemické cykly jsou procesy určené k získání vodíku z vodní páry za pomoci pevných uhlovodíků, nebo plyných uhlovodíků a syngasu. K tomu proces využívá oxid kovu (nejčastěji Fe₂O₃) [29]. V případě získávání vodíku z pevných uhlovodíků se využívá 3 reaktorů. V redukčním reaktoru (fuel reactor) dochází k redukci oxidu kovu pevným uhlovodíkem. Současně dochází k oxidaci pevného uhlovodíku za vzniku vodní páry a oxidu uhličitého. V oxidačním reaktoru (steam reactor) je oxid kovu oxidován pomocí vodní páry, čímž dojde k získání vodíku. Ve spalovacím reaktoru (air reactor) je oxid kovu oxidován vzduchem a vrací se do redukčního reaktoru. Schéma termochemického cyklu získávajícího vodík z pevných uhlovodíků je zobrazeno na Obr. 10. [30]

Termochemický cyklus může být dále využit pro získávání vodíku z páry pomocí plyných uhlovodíků a syngasu. V tomto případě jsou použity pouze 2 reaktory. V redukčním reaktoru (reduction reactor) je oxid kovu redukován pomocí plyných uhlovodíků a syngasu. V oxidačním reaktoru (steam reactor) poté dojde k jeho oxidaci vodní párou za vzniku vodíku. Schéma procesu termochemického cyklu využívajícího plyné uhlovodíky je zobrazeno na Obr. 11. [31]



Obr. 10 Schéma termochemického cyklu využívajícího pevné uhlovodíky [31]



Obr. 11 Schéma termochemického cyklu využívajícího plynné uhlovodíky [31]

Výhodou metody je možnost využití širokého spektra zdrojů k získání vodíku. Lze využít plynná fosilní paliva, pevná fosilní paliva, biomasu a směsi plynů získané jejich zplyněním [29, 31]. Při procesech termochemického cyklu vzniká velké množství emisí převážně ve formě oxidu uhličitého. Vzniklý oxid uhličitý je však součástí směsi oxid uhličitý-vodní pára. Po kondenzaci vodní páry má oxid uhličitý vysokou čistotu, která usnadňuje jeho zachycení. [29]

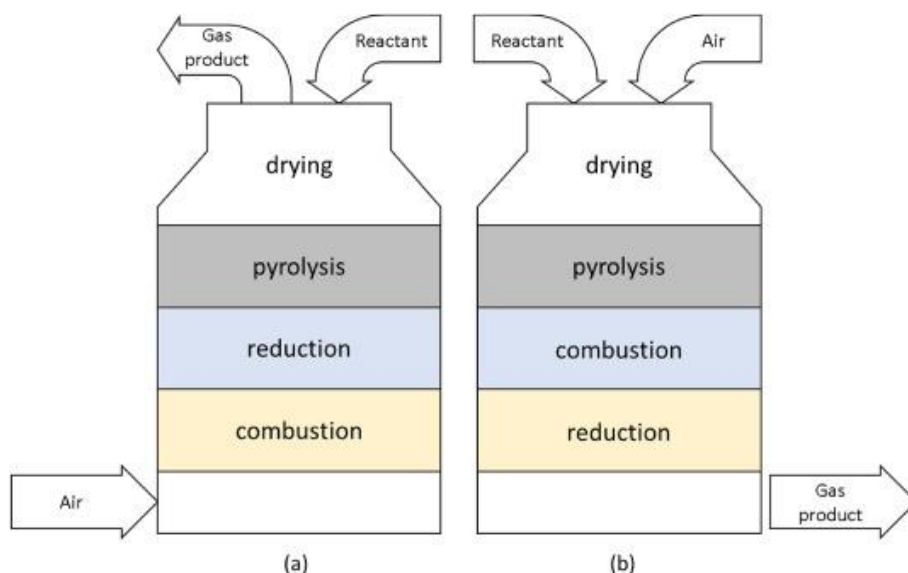
Výzkum metody se zabývá převážně výběrem oxidu kovu, který bude při procesu termochemického cyklu použit. Výnosy vodíku byly zvýšeny použitím $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (60 hm. % Al_2O_3), kdy tento materiál vydržel více než 100 termochemických cyklů. Výzkumy se také zabývají použitím aditiv. Při použití aditiv jako Al, Ce, Mo a CeO_2 došlo také k nárůstu vodíkových výnosů. [31]

5.2 Technologie výroby vodíku z odpadů

Pro výrobu vodíku lze použít široké spektrum odpadů. Z obecného residenčního odpadu se jedná především o zbytky jídla, papír, plasty, tráva a odpadní voda. Největší potenciál mají odpady ze zemědělství (např. hnůj, rostlinné zbytky a pšeničná sláma), potravinářského průmyslu (např. odpadní voda z pivovarů, cukrovarů a mlékáren) a lesnictví (např. piliny, dřevěné pelety, štěpky). [32]

5.2.1 Suché zplynování odpadů (Dry thermal gasification)

Při tomto thermochemickém procesu jsou ze surovin založených na uhlíku (především biomasa obsahující lignocelulózu, papír a organické části běžného odpadu) vyprodukována plynná paliva. Ke zplynování dochází v prostředí s nízkou koncentrací kyslíku při teplotě 500-1 400 °C a tlaku 0,1-3,3 MPa. Metoda využívá odpady v pevném skupenství. Pro tento proces jsou používány 2 druhy zplynovacích reaktorů (reaktory se vzestupným a sestupným prouděním) lišící se směrem proudu zplynovacího činidla a výsledných produktů. Schémata reaktorů jsou zobrazena na Obr. 12 a schéma celého procesu na Obr. 13.[32]

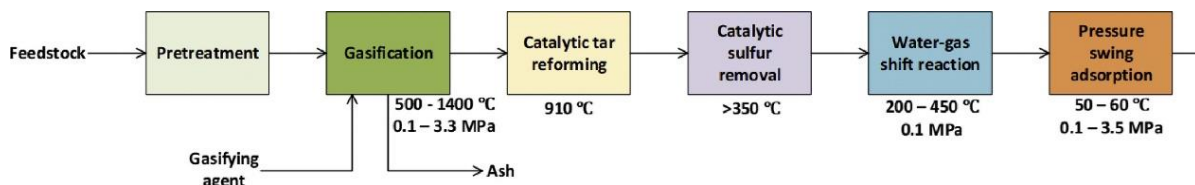
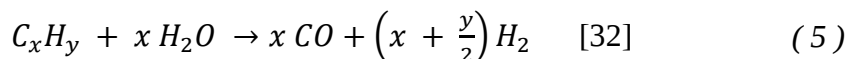


Obr. 12 a) Schéma reaktoru se vzestupným prouděním, b) Schéma reaktoru se sestupným prouděním [29]

Prvním procesem probíhajícím ve zplynovacím reaktoru je sušení, jehož teplota je závislá na typu reaktoru. Přenos tepla mezi horkým plynem vzniklým ve spalovací části a sušícím se odpadem snižuje jeho obsah vody. V reaktoru se sestupným prouděním je teplota sušení nižší z důvodu ochlazení zplynovacím činidlem, ke kterému v reaktoru se vzestupným prouděním nedochází. V další části reaktoru dochází k pyrolýze, při které se rozkládají sloučeniny se slabšími molekulárními vazbami za vzniku dehtu, charu a dalších vedlejších produktů. Pokračující pyrolýzou je asi 30 % charu přeměněno na plyn. V redukční části dochází ke zpracování dehtu a jiných vedlejších produktů. Teplo potřebné pro endotermické reakce je generováno ve spalovací části, kde dochází k oxidaci plynů a jiných látek vzniklých při pyrolýze. V této části dochází k parciální oxidaci a spalování. V Tab. 6 jsou zobrazeny teploty v jednotlivých částech reaktoru. Nejdůležitějšími reakcemi pro získání vodíku z odpadu jsou rozklad odpadní biomasy (rovnice 5) a reakce volného uhlíku s vodní párou (rovnice 4). [29]

Tab. 6 Teploty v jednotlivých částech reaktoru [°C] [29]

Sušení	Pyrolýza	Redukce	Parciální oxidace	Spalování
100-250	200-240	600-950	600-900	800-1 400



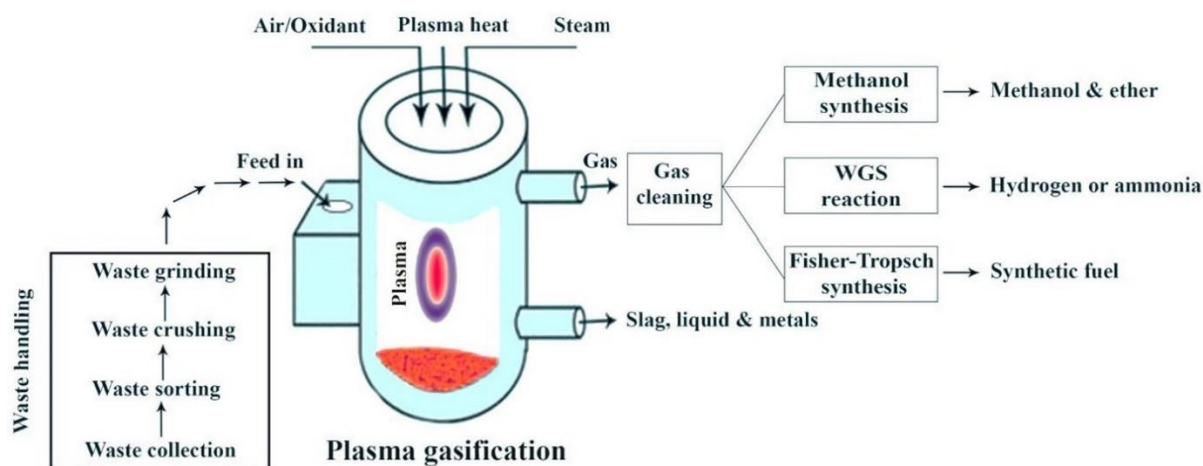
Obr. 13 Schéma procesu zplynování odpadů [32]

Charakteristiky použitého odpadu mají vliv jak na množství získaného vodíku, tak na účinnost celého procesu. Zplynování obecného residenčního odpadu může vést ke zvýšení tvorby dehtu, zvýšení eroze a poškození zařízení. Zvýšená tvorba dehtu má také negativní vliv na použité katalyzátory na bázi niklu (např. Ni/Al₂O₃). Odpady produkující vyšší množství popelu v několika experimentech vykázaly vyšší výnosy vodíku, avšak také zvýšenou produkci dehtu a koksu. Další zásadní charakteristikou použitých surovin je obsah vody, který by neměl překročit 35 %. Při použití odpadů s vyšším obsahem vody dochází z důvodu nadměrné vlhkosti ke snížení teploty procesu, což má za následek nižší výnos vodíku. Biomasa může být před použitím vysušena. To však způsobuje zvýšení nákladů. [32]

Důležitým faktorem je také zplynovací činidlo, které je ve formě kyslíku, vzduchu, vodní páry, nebo směsi vodní pára-kyslík a vodní pára-vzduch. Použití páry (či její koncentrace ve zplynovacím činidle) má pozitivní efekt na množství vodíku v syngasu. Vodní pára je také vhodnějším oxidačním činidlem pro zplynování odpadů o vyšší vlhkosti, stále však platí omezení maximálního obsahu vody v odpadu 35 %. Použití kyslíku, vzduchu nebo jejich směsi podporuje parciální oxidaci, která je exotermická a dodá procesu další teplo potřebné ke zplynování. Index TRL je pro metodu stanoven na hodnotě 9 [20]. [29]

5.2.2 Zplynování plazmou (Plasma gasification)

Zplynování plazmou je termální proces získávání vodíku z odpadů [33]. Metoda využívá elektrický oblouk k ionizaci inertního plynu, jejímž následkem dochází k tvorbě plazmy. Reaktor se skládá z 1 nebo více plazmových hořáků, které za atmosférického tlaku dosahují teploty 1 000-5 000 °C. Reakce produkující syngas jsou v reaktoru aktivovány vstřikem vodní páry. Schéma procesu je zobrazeno na Obr. 14. [34]



Obr. 14 Schéma procesu zplynování plazmou [33]

Metoda dokáže získat syngas ze širokého spektra odpadů (např. biomasa, plasty, odpad ze zdravotnictví atd.). Množství a kvalita syngasu jsou dány především teplotou, retenční dobou a průtoky inertního plynu, vzduchu a vodní páry. Obsah vodíku v syngasu je obvykle 15 hm. % a roste se zvyšujícím se obsahem vlhkosti odpadu a rostoucím obsahem anorganických látek. Velikost částic odpadu může mít také vliv na výnosy vodíku [33]. Vodík se ze syngasu vzniklého při procesu zplynování plazmou získává konverzí oxidu uhelnatého a čištěním. Výnosy vodíku dosažené metodou zplynování plazmou jsou zobrazeny v Tab. 7. [34]

Výhodou metody je možnost zpracování širokého spektra odpadů za vzniku malého množství odpadních látek díky vysokým teplotám [20]. Použití metody v průmyslovém měřítku není prozatím možné [34]. Index TRL je pro metodu zplynování plazmou stanoven na hodnotě 4 [20].

Tab. 7 Výnosy vodíku dosažené metodou zplynování plazmou

Teplota [°C]	Typ odpadu	Vodní pára/odpad [hm. %]	Výnos vodíku [kg _{vodík} /kg _{biomasa}]	Účinnost systému [%]	Zdroj
1 000	Biomasa	6,944	0,068 1	43,5	[35]
1 400–1 450	Odpad z papírenského průmyslu	–	0,036	–	[20]

5.2.3 Hydrotermální zplynování (Hydrothermal gasification)

Hydrotermální zplynování je termochemický proces získávání vodíku z biomasy. Tento proces využívá jako zplynovací médium vodu a je schopen zplynovat odpady s vysokým obsahem vody bez potřeby předchozího sušení. Metoda vykazuje vysokou účinnost konverze vodíku 45-70 % v závislosti na druhu odpadu. Hydrotermální zplynování je rozděleno na 3 typy v závislosti na reakční teplotě a tlaku. Těmito typy jsou reforming kapalné fáze, téměř kritické katalyzované zplynování a nadkritické vodní zplynování. Provozní parametry typů hydrotermálního zplynování jsou zobrazeny v Tab. 8. [29]

Tab. 8 Provozní parametry všech typů hydrotermálního zplynování [29]

Typ hydrotermálního zplynování	Teplota [°C]	Tlak [MPa]
Reforming kapalné fáze	215-265	< 22,1
Téměř kritické katalyzované zplynování	350-400	< 22,1
Nadkritické vodní zplynování	> 500	> 22,1

Reforming kapalné fáze

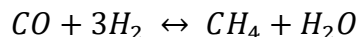
Reforming kapalné fáze probíhá za podkritických podmínek a pro tvorbu vodíku jsou nutné katalyzátory zejména na bázi platiny a niklu. Z důvodu pomalé hydrolýzy je nutná nízká koncentrace odpadu ve vodě, a to méně než 1 hm. %. Při procesu jsou rozloženy pouze látky s krátkými řetězci, zatímco látky s vyšší molekulární hmotností (např. celulóza a lignin) jsou rozkládány a zplynovány velmi pomalu. [29]

Téměř kritické katalyzované zplynování

Téměř kritické katalyzované zplynování probíhá za vyšších podkritických teplot. Metoda je často využívána k produkci metanu, ke které dopomáhají také katalyzátory (např. Raneyův nikl, Raneyův kobalt, Ru/Al₂O₃) nutné pro průběh reakcí [36]. Tyto katalyzátory podporují konverzi směsi oxidu uhelnatého a vodíku na metan. [29]

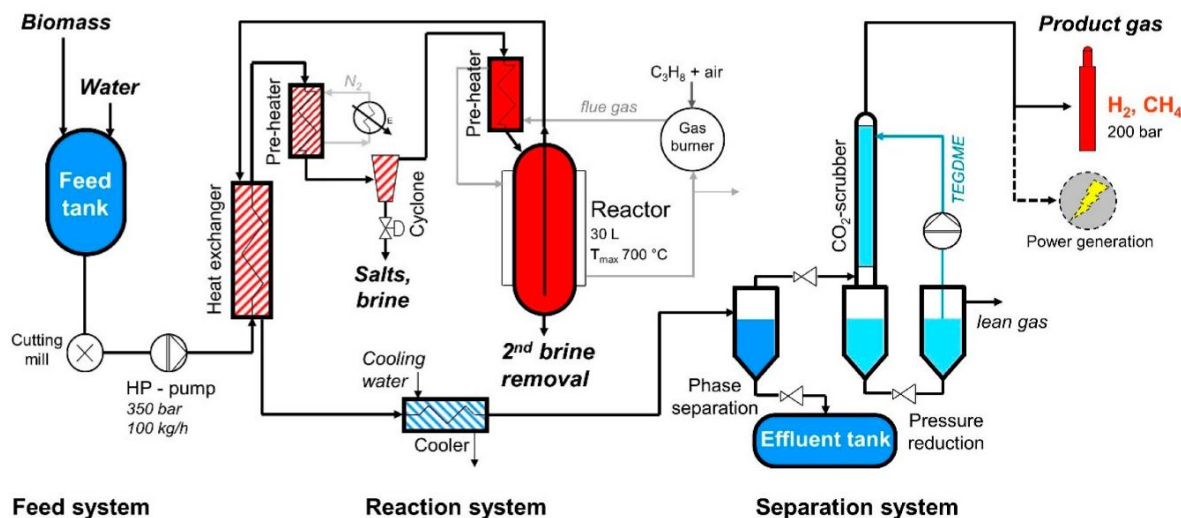
Nadkritické vodní zplynování (Supercritical water gasification)

Nejdůležitějším typem hydrotermálního zplynování je nadkritické vodní zplynování probíhající při nadkritické teplotě a tlaku. Za těchto extrémních podmínek má voda nízkou dielektrickou konstantu (malé množství vodíkových vazeb a jejich oslabení), díky čemuž voda v nadkritickém stavu postrádá povrchové napětí a nedochází ke změnám skupenství, což z ní dělá skvělé rozpouštědlo organických látek [37]. To snižuje fyzikální bariéry mezi reaktanty a poskytuje homogenní prostředí pro rychlejší průběh reakcí zplynovacího procesu [37]. Voda v tomto procesu však neplní pouze funkci rozpouštědla, ale účastní se také chemických reakcí. Vodík je produkován převážně konverzí oxidu uhelnatého s malým přispěním rozkladu biomasy a pyrolýzy. Snížení výnosu vodíku naopak zapříčiňuje metanizace (rovnice 6). Schéma procesu je zobrazeno na Obr. 15, [29]



[29]

(6)



Obr. 15 Schéma procesu nadkritického vodního zplynování [38]

Výzkumy se zabývají především hledáním aditiv a katalyzátorů, které pomohou zvýšit výnosy vodíku. Při použití aditiv ve formě alkalických solí (např. Na_2CO_3 , $KHCO_3$, K_2CO_3) je nutná vyšší teplota v reaktoru, vniklá směs plynů má však vyšší koncentraci volného vodíku. Zvláštní pozornost se ubírá směrem reverzní metanizace, kdy jsou využity katalyzátory na bázi niklu, ruthenia či rhodia k získání vodíku, který by bez jejich přítomnosti při metanizaci vytvořil metan a vodní páru. Díky vyšší koncentraci volného vodíku dochází k hydrogenaci vedlejších produktů zplynování, což snižuje množství tvořeného dehtu. Katalyzátory také podporují štěpení komplexních látek na látky s kratšími řetězci, což zlepšuje jejich rozklad a zvyšuje výnos vodíku. Slibným katalyzátorem je $NiMgAl$, u kterého nedochází k deaktivaci dehtem a napomáhá k dosažení více než 9násobného nárůstu ve výnosu vodíku v porovnání s katalyzátory na bázi ušlechtilých kovů. [39]

Pro plynulost procesu a rychlost jeho průběhu je důležité, aby byla použita biomasa co nejvíce homogenní a neobsahovala velké částice. Odpad je nutné rozemlít, k čemuž většinou dochází ve 2 krocích, a výsledný produkt obsahuje pevné části o velikosti menší než 1 mm. Do rozemletého odpadu mohou být následně přidány alkalické soli (Na_2CO_3 , $KHCO_3$, K_2CO_3), které by se měly ve směsi nacházet v koncentraci 50-3000 mg/l. V reaktoru by se dále mělo předcházet sedimentaci pevných látek mícháním či předchozím zahuštěním směsi tixotropními látkami. Zahušťování směsi je většinou využíváno při zplynování v laboratorním měřítku. [38]

Největší výzvy, pro uvedení metody do běžné praxe jsou nedostatečná mechanická odolnost materiálů, koroze a eroze. Pro výrobu reaktoru v současnosti existuje pouze několik niklových slitin. Reaktory využívané v laboratorním měřítku jsou vyrobené ze slitiny 602 nebo ze slitiny 625. Při provozních podmínkách nadkritického vodního zplynování tvoří homogenní fázi pouze voda a organické a plynné látky. Minerály obsažené ve zpracovávaném odpadu tvoří soli a usazují se na stěnách reaktoru a mohou poškozovat jeho stěnu. Viditelnou korozi v reaktoru způsobuje přítomnost draslíku. Rozpustnost uhličitanu draselného v nadkritické vodě je velice nízká a dochází k jeho akumulaci. K erozi dochází při snižování provozního tlaku, kdy odpadní směs dosahuje vysoké rychlosti. V případě, že během procesu není využito alkalických solí je

eroze zanedbatelná. V případě zplynování odpadních vod dochází k vysoké erozi materiálu reaktoru, protože až polovina pevné složky odpadní vody je anorganická (písek, soli). [38]

Tento typ zplynování je rychlejší než suché zplynování biomasy a rozkládá i látky o vyšší molekulární hmotnosti. Spotřeba energie tohoto procesu je však vyšší z důvodu extrémnějších podmínek, kterých je nutné dosáhnout a obecně je na ni v současnosti nahlíženo jako na příliš drahou metodu s vyšší mírou rizika způsobenou vysokou teplotou a tlakem. [39]

5.2.4 Pyrolýza (Pyrolysis)

Pyrolýza je termochemický endotermický proces pro získávání vodíku z odpadních látek, především biomasy. Za absence kyslíku vznikají z reaktantů obsažených v odpadu kapalné oleje, char a směs plynů skládající se zejména z oxidu uhličitého a oxidu uhelnatého. Poměr mezi jednotlivými produkty získanými pyrolýzou je závislý zejména na retenční době, dále také na provozní teplotě a tlaku. Dle retenční doby se pyrolýza dělí na 4 základní typy: pomalou, středně rychlou, rychlou a flash pyrolýzu. Pro zvýšení čistoty získaných produktů a ovlivnění jejich výsledného poměru je možné kombinovat různé druhy biologického odpadu, či kombinovat biologický a průmyslový odpad při procesu tzv. kopyrolýzy [40]. Před použitím kopyrolýzy je však nutné stanovení tzv. efektivního vodíkového indexu (EHI) [40]. [29]

$$EHI = \frac{H-2O-3N-2S}{C} \quad [40] \quad (7)$$

, kde C, O, H, N a S jsou počty molekul uhlíku, kyslíku, vodíku, dusíku a síry. Pokud je EHI menší než 0,3, kombinace odpadů by neměla být použita. [40]

Pomalá pyrolýza je využívána k výrobě biocharu. Oleje a plyny vznikají v menším množství. Středně rychlá pyrolýza je využívána převážně k získávání olejů s nízkou viskozitou. [40]

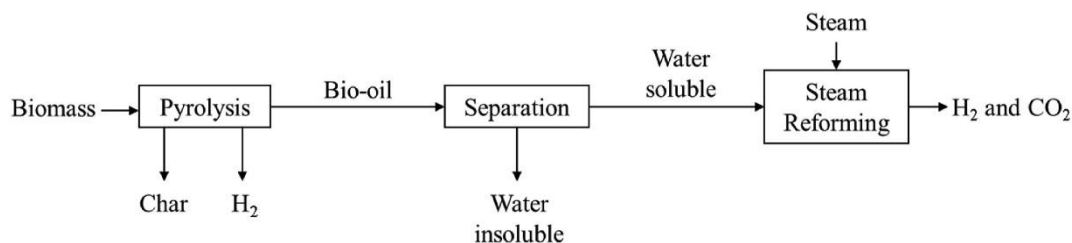
Při použití rychlé pyrolýzy plynná složka může, nebo nemusí být utvořena. Vodík může být získán přímo z rychlé pyrolýzy při použití vysoké teploty a určité retenční doby lišící se v závislosti na složení použitého odpadu. Provozní parametry různých typů pyrolýzy jsou zobrazeny v Tab. 9. V Tab. 10 je zobrazen výnos vodíku z biomasy získaný pomocí pyrolýzy v kombinaci se sekundární dekompozicí. Schéma procesu získávání vodíku pomocí rychlé pyrolýzy je zobrazeno na Obr. 16. [40]

Tab. 9 Provozní parametry různých typů pyrolýzy [40]

Typ pyrolýzy	Teplota [°C]	Tlak [MPa]	Retenční doba
Pomalá pyrolýza	300-700	0,1-0,5	> 5 min
Středně rychlá pyrolýza	< 500	0,1-0,5	2-4 s
Rychlá pyrolýza	450-800	0,1-0,5	0,5-5 s
Flash pyrolýza	800-1 200	0,1-0,5	< 2 s

Tab. 10 Výnos vodíku získaný pyrolýzou v kombinaci se sekundární dekompozicí [41]

Typ odpadu	Teplota [°C]	Retenční doba [min]	Výnos vodíku [$\text{g}_{\text{vodík}}/\text{kg}_{\text{biomasa}}$]
Biomasa	650	18	65,68



Obr. 16 Schéma rychlé pyrolýzy [29]

Vodík může být z plynu následně získán parním reformingem a následnou konverzí oxidu uhelnatého. K získání vodíku z kapalných olejů může být použita metoda katalytického parního reformingu, čemuž předchází oddělení složek nerozpustných ve vodě. Katalytický parní reforming olejů získaných pyrolýzou odpadní biomasy má při použití katalyzátorů na bázi niklu (např. $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) výnosnost vodíku až 90 %. Největší vliv na výnos vodíku z těchto olejů má teplota katalytického lože a anorganické látky v látkách rozpuštěných v oleji, kdy jejich přítomnost zlepšuje reaktivitu charu a zvyšuje výnos vodíku. V současné době nejsou k dispozici data o výnosu vodíku z olejů získaných středně rychlou pyrolýzou a rychlá pyrolýza je preferovanou metodou k získání vodíku. [40]

Katalyzátory jsou důležitým prvkem procesu používaným k dezoxidaci vzniklých par a syntéze aromatických uhlovodíků (benzen, toluen, xylenfenol). Nejčastěji jsou využívány katalyzátory ve formě alkalických kovů (Na_2ZrO_3), zeolitů (Cu/zeolit , Ni/zeolit), železa (Fe_2O_3 , MgFe_2O_4) a křemičitého písku [42–44]. Katalytická pyrolýza je lepší volbou, než konvenční pyrolýza z důvodu snížení teploty procesu (snížení nákladů) a snížení množství nečistot v získaném oleji. Existují 2 způsoby použití katalyzátorů v procesu pyrolýzy. [40]

Metoda in-situ je univerzální a může být použita u konvenčních zařízení pro pyrolýzu. Katalyzátory jsou vmíchány do biomasy. Zvyšují tvorbu kapalných a plyných produktů a redukuje tvorbu dehtu. Neefektivní interakce biomasy a katalyzátorů způsobená rozdílnou aktivační teplotou vede ke špatné dezoxidaci. Navíc může dojít k deaktivaci katalyzátorů z důvodu tvorby koksu. [40]

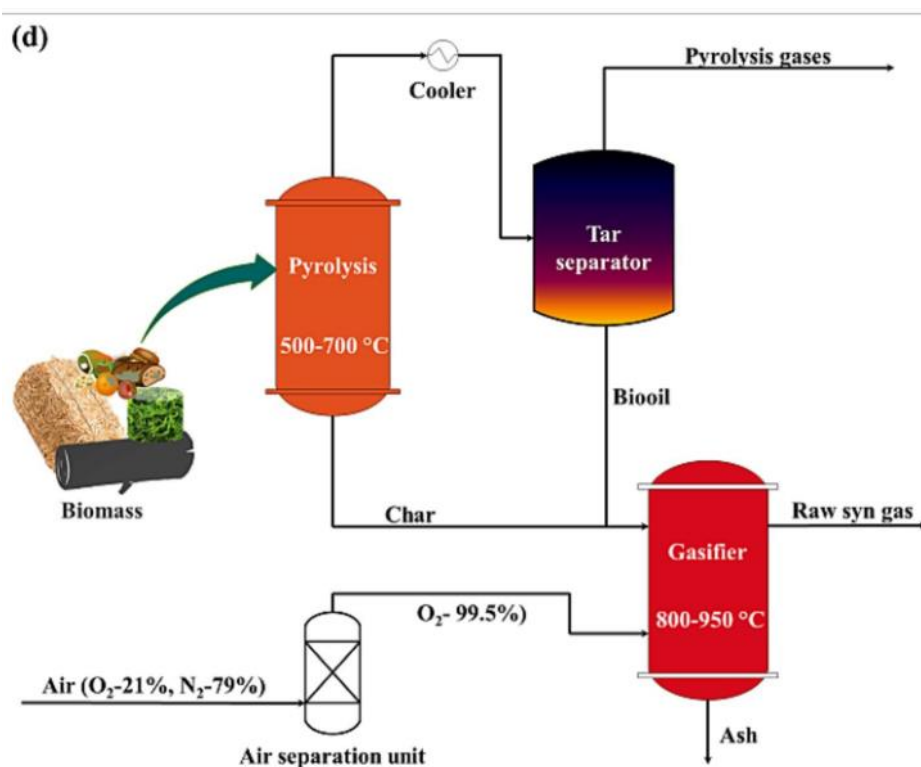
Metoda ex-situ vyžaduje rozdělení reaktoru na 2 části, kdy biomasa je umístěná v první části. Zformované páry jsou vedeny tlakovým spádem do druhé části reaktoru, kde dojde ke kontaktu s katalyzátory a zkapalnění. [40]

Flash pyrolýza je intenzifikovanou formou rychlé pyrolýzy, která se vyznačuje zkrácením retenční doby a prudkým zahřátím ($> 1\,000\text{ °C/s}$) na vyšší teplotu. Velikost pevných částic ve zpracovávaném odpadu by měla být menší než 0,1 mm. Výnos plyných produktů se od rychlé pyrolýzy zásadně neliší. Na rozdíl od rychlé pyrolýzy však tento proces eliminuje tvorbu biocharu. U konvenčních metod byla pozorována souvislost mezi tvorbou biocharu a oleje, kdy s klesajícím výnosem biocharu roste výnos oleje. Metoda flash pyrolýzy tento vztah potvrzuje. Dosahuje nejvyššího poměru mezi zpracovávanou biomasou a produkovaným olejem a byla označena za metodu, která může potencionálně nahradit fosilní paliva bio olejem. Bio olej získaný touto metodou má však vysokou kyselost, viskozitu, je vysoce reaktivní a má vysoký obsah vody. K tomuto využití metody je tedy nutný další výzkum. [40]

Integrace pyrolýzy a zplynování

Dílčí procesy, které jsou nutné při použití metod zplynování a pyrolýzy se často překrývají. Zdá se být tedy nepraktické pokoušet se o provoz a optimalizaci jediného reaktoru, když na sebe některé chemické procesy v něm probíhající mají negativní efekt. Oddělením pyrolýzy, která probíhá i při procesu suchého zplynování, a vlastního zplynování je možné dosáhnout vysoké energetické účinnosti a vysoké čistoty získaných plynů za zanedbatelné tvorby dehtu. Schéma jednotky určené pro integrovaný proces pyrolýzy a zplynování je zobrazeno na Obr. 17. [40]

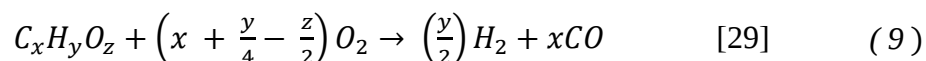
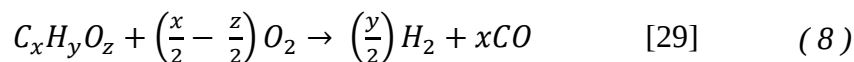
Ke zvýšení efektivity celého procesu může dojít také provedením pyrolýzy a zplynování v odlišných lokacích. Při použití menších lokálních zařízení pro provedení pyrolýzy a následným převezením získaných bio olejů ke zplynění do velkého zařízení dojde ke zvýšení efektivity celého procesu z důvodu energetické hustoty bio olejů, která je 10krát větší než energetická hustota biomasy. [40]



Obr. 17 Schéma zařízení pro integraci pyrolýzy a zplynování [40]

5.2.5 Parciální oxidace biomasy (Partial oxidation)

Parciální oxidace biomasy je endotermická reakce sloužící k získání vodíku z biologického odpadu. Teplo nutné pro průběh parciální oxidace (rovnice 8) je do systému dodáno oxidační reakcí (rovnice 9), která v procesu probíhá simultánně. [29]



Parciální oxidace je rychlejší metodou k získávání vodíku než parní reforming směsí plynů získaných suchým zplynováním a pyrolýzou. Proces má však nevýhodu v nižším výnosu vodíku a produkci koksu a sazí. Proces parního reformingu má výrazně vyšší energetickou účinnost díky vyšším výnosům vodíku. Pokud se však vezme v úvahu energie potřebná ke generaci páry, je energetická účinnost metod srovnatelná. [29]

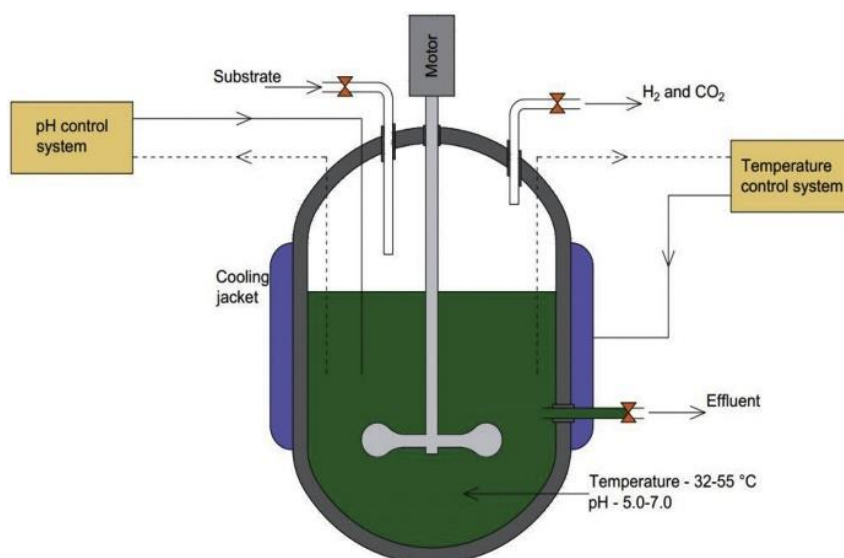
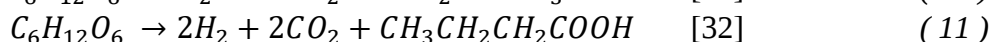
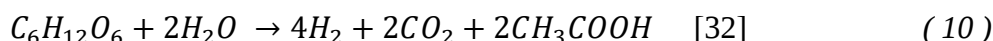
Katalytická parciální oxidace využívá katalyzátorů na bázi ušlechtilých kovů a niklu (Ni/Al₂O₃) k získání vodíku z odpadní biomasy a bio olejů. Z rovnice 8 vyplývá, že parciální oxidace nemůže proběhnout bez účasti kyslíku. Ten může za přítomnosti katalyzátorů dopomoci k oxidaci vznikajícího koksu, čímž se sníží jeho tvorba během procesu. Parciální oxidace může být použita v kombinaci s pyrolýzou, kdy může být vzniklý bio olej parciálně oxidován, čímž je dosaženo zvýšené energetické účinnosti procesu díky zvýšenému výnosu vodíku. [29, 45]

5.2.6 Biochemické metody výroby vodíku z odpadů

Biochemické metody výroby vodíku využívají mikroorganismy, které se živí látkami obsaženými především v biomase a následně uvolňují vodík. Výhodou těchto metod je nízká spotřeba energie a provoz za okolní teploty a tlaku. Většina biochemických metod je však v ranném stádiu výzkumu. [32]

Anaerobní fermentace bez přístupu světla (Dark fermentation)

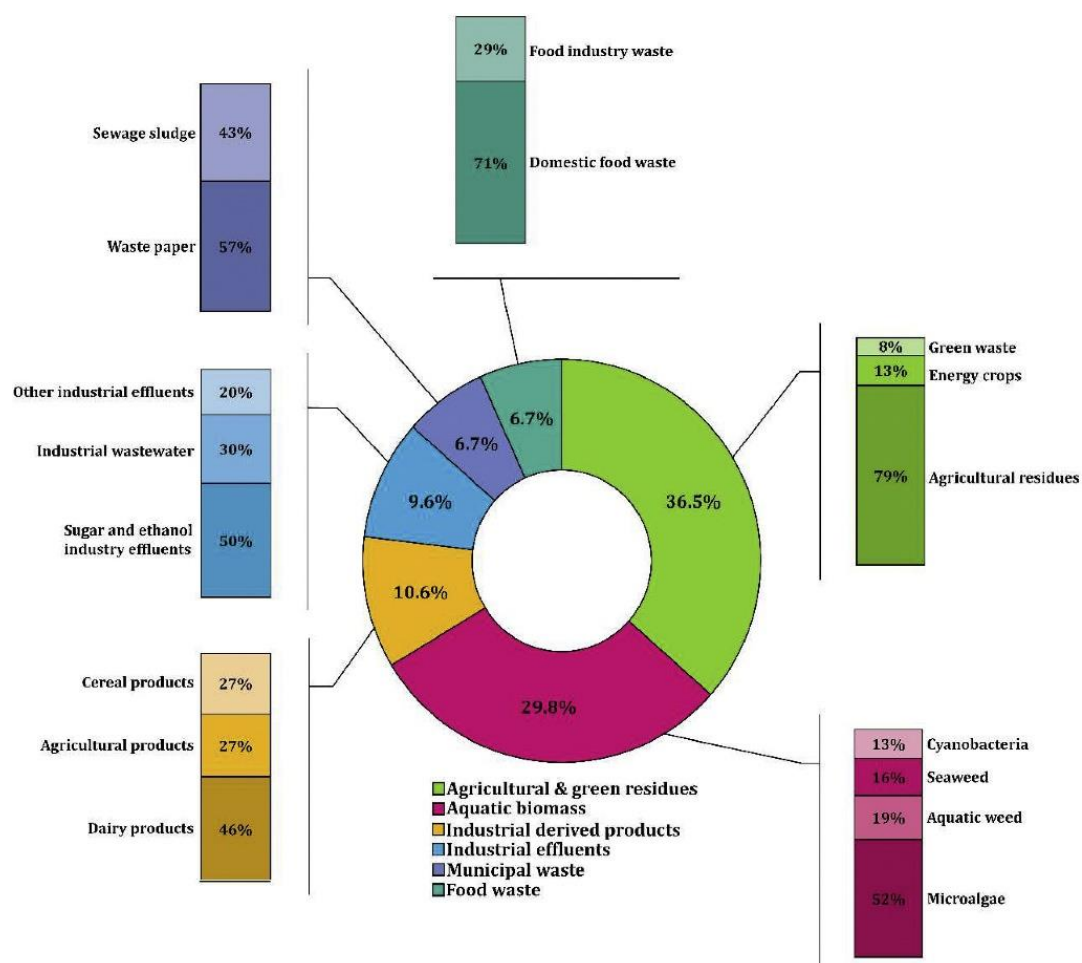
Anaerobní fermentace bez přístupu světla je biochemická metoda získávání vodíku z biomasy. Metoda využívá obligátní anaerobní bakterie. Tyto mikroorganismy metabolizují polymery s dlouhými řetězci, převážně uhlovodíky, proteiny a lipidy a produkují vodík. Vodík je při této metodě produkován dvěma metabolickými drahami: acetátovou dráhou (rovnice 10) a butyrátovou dráhou (rovnice 11). Schéma reaktoru je zobrazeno na Obr. 18. V závislosti na typu reaktoru je provoz kontinuální (kontinuální přívod a odvod zpracovávaného bioodpadu), či vsádkový (zpracovávána vždy 1 dávka). [32]



Obr. 18 Schéma reaktoru pro anaerobní fermentaci bez přístupu světla [32]

Biomasa použitá při anaerobní fermentaci bez přístupu světla by měla obsahovat vysoký podíl glukózy, která má až 20násobný potenciál syntézy vodíku v porovnání s proteiny a lipidy. Eliminace proteinů a lipidů z biomasy však není žádoucí, jelikož mikroorganismům poskytují dusík, který napomáhá k růstu kolonií bakterií produkujících vodík. [32]

Nejčastěji používaným bioodpadem je v případě této metody zemědělská biomasa. Pro anaerobní fermentaci bez přístupu světla nejsou vhodné bioodpady obsahující vysoké množství bakterií mléčného kvašení, které potlačují růst kolonií bakterií produkujících vodík [32]. Procentuální zastoupení používaných druhů bioodpadů je znázorněno v grafu na Obr. 19. [46]



Obr. 19 Graf zastoupení bioodpadů pro anaerobní fermentaci bez přístupu světla [46]

Bioodpad je před fermentací předpřipraven. K přípravě biomasy se využívá termických, termochemických, nebo chemických metod, ultrazvuku či ultrafialového záření. Příprava odpadu je využita k potlačení bakterií využívajících vodík a podpoře bakterií vodík uvolňujících. Vliv přípravy na výnos vodíku z odpadního jídla je znázorněn v Tab. 12. [32]

Anaerobní fermentace bez přístupu světla probíhá za teploty 32-37 °C a pH 5-7. Při zvýšení teploty na 55-70 °C dochází ke zvýšení výnosu vodíku. Se zvýšením teploty fermentace však dochází ke znatelnému zvýšení nákladů. Retenční doba jedné vsádky je v desítkách hodin. Při procesu je získaná směs vodíku a oxidu uhličitého odváděna, protože zvýšení tlaku v reaktoru by mělo za následek vyšší tvorbu vedlejších produktů. V Tab. 11 je znázorněna výnosnost anaerobní fermentace bez přístupu světla při zpracování odpadního jídla. [32]

Výhodou metody je nízká technologická náročnost (zejm. jednoduchá konstrukce reaktoru), nízké náklady a metoda je v porovnání s dalšími biochemickými metodami získávání vodíku v nejpokročilejším stádiu výzkumu s indexem TRL na hodnotě 7. Výzvou tohoto procesu je optimalizace přípravy biomasy, kofermentace různých druhů bioodpadů a přidávání aditiv (např. nanočástice NiO a CoO) pro zvýšení výnosů vodíku. [47]

Tab. 11 Výnos vodíku při zpracování odpadního jídla za použití anaerobní fermentace bez použití světla [48]

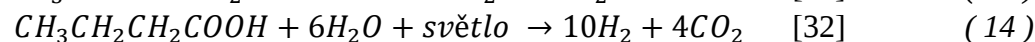
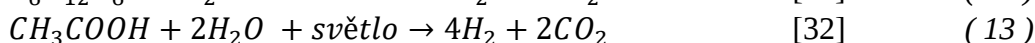
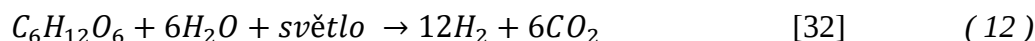
Typ odpadu	Typ reaktoru	Teplota [°C]	pH	Retenční doba [h]	Výnos vodíku [mg _{vodík} /l _{reaktor} /d]
Gastronomický odpad	Vsádkový	35	5,5	48	11,9
Zelenina	Kontinuální	55	6	96	89,9
Ovoce, zelenina, ryby	Kontinuální	34	5,5	12	53,9
Gastronomický odpad	Vsádkový	35	5,5	27	30,8

Tab. 12 Vliv přípravy na výnos vodíku při použití metody anaerobní fermentace bez přístupu světla [48]

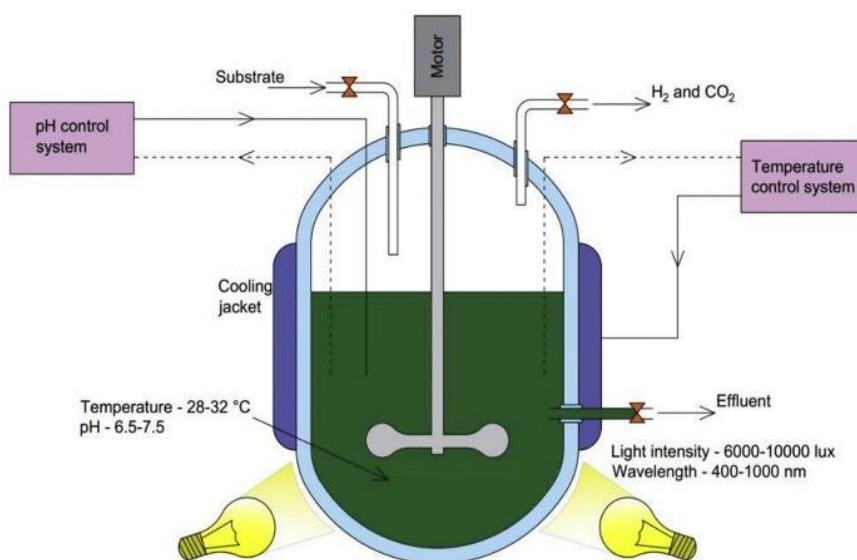
Typ předpřípravy	Podmínky přípravy biomasy	Podmínky v reaktoru	Zvýšení výnosu vodíku [%]
Chemická	pH 4 za použití HCl po dobu 12 h	35 °C, pH 6	-50
Chemická	pH 2 za použití HCl po dobu 12 h	35 °C, pH 6	192
Chemická	pH 11 za použití NaOH po dobu 12 h	37 °C, pH 5,5	9
Hydrotermická	140 °C po dobu 20 min	35 °C, pH nekontrolováno	24
Termická	100 °C po dobu 30 min	37 °C, pH nekontrolováno	155
Ultrazvuková	Energetický příkon 79 kJ/g	37 °C, pH 5,5	130
Ultrazvuková	Energetický příkon 1685,7 kJ/g po dobu 15 min	37 °C, pH 5,5	75
Ultrazvuková a termická	Energetický příkon 79 kJ/g a 70 °C po dobu 30 min	37 °C, pH 5,5	85

Foto fermentace (Photo–Fermentation)

Foto fermentace je biochemická metoda získávání vodíku z bioodpadů. Fotosyntetické mikroorganismy metabolizují organické sloučeniny založené na uhlíku za pomoci energie světelného záření. Výnosy vodíku silně závisí na organických sloučeninách obsažených v biomase. Nejčastěji se jedná o glukózu (rovnice 12), acetát (rovnice 13) a bursát (rovnice 14), přičemž glukóza má potenciál k získání nejvyššího výnosu vodíku. [32]



Z důvodu počasí a denního cyklu je v reaktoru použit světelný zdroj. Jako vhodné se jeví rtuťovo-wolframové lampy. Vlastnosti světelného záření mají silný vliv na výnosy vodíku. Pro udržení co nejvyššího množství bakterií v reaktoru je snaha o vytvoření biofilmu a stěnách reaktoru. Reaktor má z tohoto důvodu drsný povrch a vysoký poměr mezi plochou a objemem. Schéma reaktoru určeného pro foto fermentaci je zobrazeno na Obr. 20. Klíčové provozní parametry foto fermentace jsou zobrazeny v Tab. 13. [47]



Obr. 20 Schéma reaktoru pro foto fermentaci [32]

Tab. 13 Klíčové provozní parametry foto fermentace [32, 47]

Intenzita světla [lx]	Vlnová délka světla [nm]	pH	Teplota [°C]	Retenční doba [h]
6000–10000	400–1000	7–9	28–32	> 24

Odpadní vody z pivovarů, cukrovarů, mlékáren a dalších potravinářských provozů jsou nejčastěji využívány k produkci vodíku metodou foto fermentace. V případě pevné biomasy byla použita bagasa z cukrové třtiny a zeleninový odpad. Limitem metody je však prostupnost světla biomasou, která je v případě pevné biomasy nejhorší. Příklady dosažených výnosů vodíku získaného metodou foto fermentace jsou zobrazeny v Tab. 14. [32]

Tab. 14 Výnosy vodíku získané z odpadní vody metodou foto fermentace [47]

Zdroj odpadní vody	Typ přípravy	Intenzita světla [lx]	Teplota [°C]	pH	Výnos vodíku [mg _{vodík} /l _{reaktor} /d]
Pivovar	Sterilizováno: 120 °C, 20 min	9000	28±2	7,0–7,2	4,0
Mlékárna	Sterilizováno: 120 °C, 20 min	9000	28±2	7,0–7,2	5,1
Výroba olivového oleje	–	2500	30±2	7,0	0,9
Výroba tofu	–	8000	30	7,9	1,3

Výnosy vodíku jsou také silně ovlivněny poměrem mezi uhlíkem a dusíkem (C/N). Pokud poměr C/N přesáhne hodnotu 2/3 dochází ke snížení výnosu vodíku z důvodu akumulace amonného kationu [47]. Vliv na výsledný výnos vodíku má také přítomnost železa a molybdenu. Tyto prvky jsou obsaženy v enzymu nitrogenázy a jejich absence výnos negativně ovlivňuje [32].

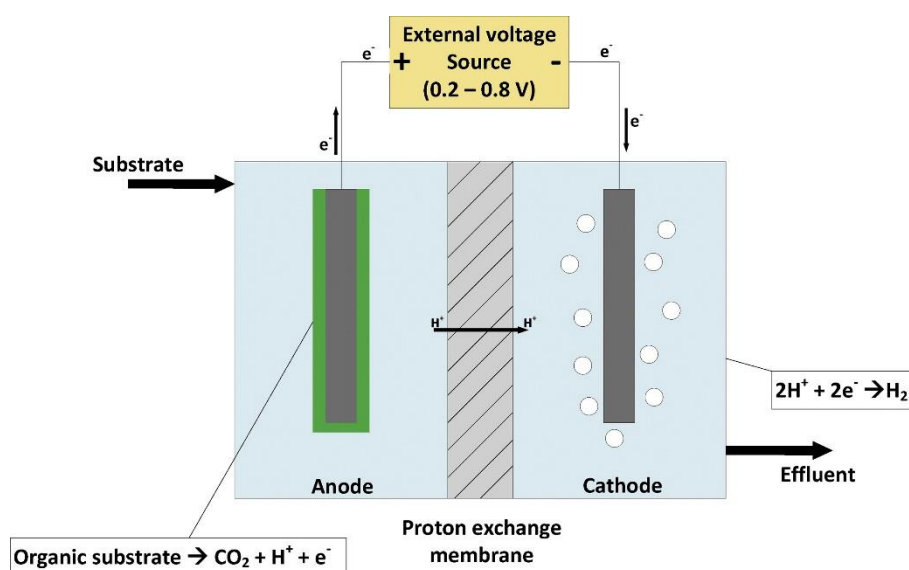
Zejména železo je do biomasy externě dodáváno (zhruba 2,4 mg/l_{reaktor}) a bylo zjištěno, že železo ve formě nanočástic zvýšilo výnos vodíku o 20 % v porovnání s jinými formami železa. Dalšími zkoumanými aditivami jsou nanočástice oxidu titanatého, oxidu zinečnatého a karbidu křemíku. Tyto fotokatalytické látky napomáhají přenášet elektrony do mikroorganismů a tím podporují produkci vodíku. Oxid titaničitý je dalším zkoumaným aditivem. Při jeho přidání do biomasy ve formě žíhaných nanočástic (60 mg/l_{reaktor}) došlo k nárůstu výnosů vodíku o 54 %. [49]

Pozornost je také upřena na samotné bakterie, u kterých by díky genetickému inženýrství mohlo dojít ke snížení pigmentace (lepší průchodnost světla biofilmem), zvýšení množství enzymu nitrogenázy, potlačení hydrogenace a zlepšení tolerance bakterií vůči amoniaku a amonnému kationu. [49]

Mezi největší výzvy metody patří vysoké náklady na výrobu komplexních reaktorů, senzitivita mikroorganismů na teplotu a intenzitu světla a kontaminace bakteriemi, které potlačují získávání vodíku. Potenciál procesu je převážně ve zvyšování efektivity metody při použití slunečního světla a integrace procesu s anaerobní fermentací bez přístupu světla pro zvýšení celkového výnosu vodíku z biomasy. Index TRL je u metody foto fermentace stanoven na hodnotě 4 [20]. [47]

Mikrobiální elektrolyza (Microbial electrolysis)

Mikrobiální elektrolyza je biochemický proces využívající exoelektrogenní mikroorganismy k získávání vodíku z bioodpadů. Proces probíhá v zařízení MEC (Microbial Electrolysis Cell). V zařízení se nacházejí 2 elektrody umístěné v 1 nebo 2 komorách. V případě konstrukce se 2 komorami jsou komory oddělené membránou. Na anodě se nachází biofilm tvořený exoelektrogenními mikroorganismy. Odpad je oxidován a dochází k vyloučení oxidu uhličitého, kationu vodíku a elektronů. Elektrony jsou vedeny ke katodě přes elektrický obvod a kationy vodíku se ke katodě dostanou přes membránu oddělující komory (v případě 2 komorového řešení) a sloučením s elektrony vytvoří molekulu vodíku. Pro zlepšení procesu tvorby vodíku je na katodě implementován katalyzátor (nejčastěji Pt). Na Obr. 21 je zobrazeno schéma zařízení MEC (řešení se 2 komorami) a v Tab. 15 jsou zobrazeny provozní parametry zařízení MEC. [32]



Obr. 21 Schéma zařízení MEC (řešení se 2 komorami) [32]

Tab. 15 Provozní parametry mikrobiální elektrolyzy [32, 47]

pH	Teplota [°C]	Elektrické napětí [V]
neutrální/mírně kyselé	8–50	0,2–0,8

Organické sloučeniny vhodné pro mikrobiální elektrolyzu jsou zejména kyselina octová, kyselina máselná, kyselina mléčná a glukóza. Proces je vhodný pro získávání vodíku z odpadních vod (např. cukrovarnictví, splaškové odpadní vody, zvířecí chovy) díky možnosti kontinuálního provozu. Získané výnosy vodíku z různých zdrojů jsou zobrazeny v Tab. 16. [50]

Tab. 16 Výnosy vodíku získané mikrobiální elektrolýzou [50]

Zpracovávané látky	pH	Teplota [°C]	Elektrické napětí [V]	Retenční doba [h]	Výnos vodíku [mg _{vodík} /l _{reaktor} /d]
Odpadní voda (cukrovarnictví)	6,5±2	30±2	0,6	168	21,6±0,45
glycerol	7,0	30	0,9	50	179,8±36
Octan sodný	7,0	30±2	0,7	180	27,0
Glukóza	4,5	25	0,9	50	170,8±27

Zvýšené výnosy vodíku byly pozorovány za sníženého tlaku (vytvoření podtlaku) během procesu, díky potlačení nežádoucích mikroorganismů. Ke zvýšení výnosů vodíku také dochází při nanesení povlaků na katodu. Povlaky ve formě nanočástic (zejm. NiMoO₄ nebo rGO) vykazují pozitivní vliv na výnosy vodíku. [32]

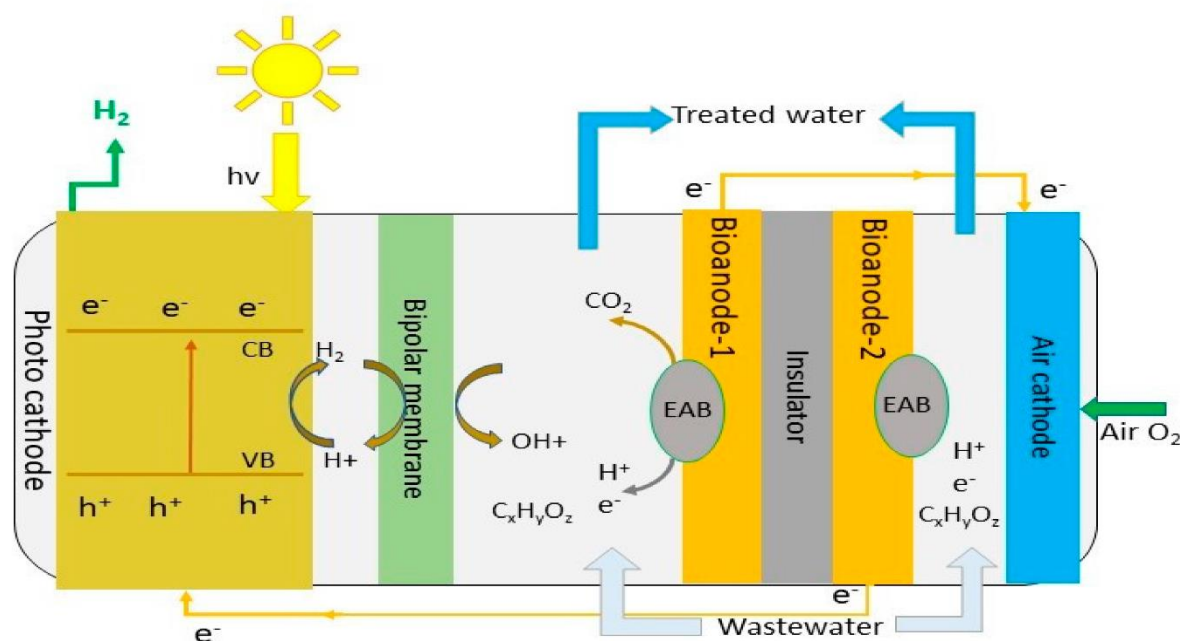
Moderní trend lze spatřit ve výzkumu bio katod. Na katodě z grafitové plsti či nerezové oceli je vytvořen biofilm tvořený mikroorganismy, které obsahují enzym hydrogenace. Biofilm eliminuje potřebu drahých katalyzátorů (nejčastěji Pt) a povlaků katody tvořených nanočásticemi. [50]

Výhodou metody jsou v porovnání s anaerobní fermentací bez přístupu světla a foto fermentací vyšší výnosy vodíku až o desítky procent. V porovnání s elektrolýzou vody jsou nároky mikrobiální elektrolýzy na elektrické napětí zhruba čtvrtinové [32].

Technické výzvy pro nasazení metody v průmyslovém měřítku jsou zejména vysoké náklady na konstrukci MEC zařízení a nestabilita způsobená blokadou membrány oddělující komory v případě 2 komorového řešení. Řešení s 1 komorou čelí problému, kdy na katodě dochází k tvorbě metanu místo vodíku [32]. 2 komorové řešení tento problém téměř eliminuje použitím katalyzátorů, v případě 1 komorového řešení však není použití katalyzátorů dostačující [32]. Index TRL metody mikrobiální elektrolýzy je velice nízký a je v rozmezí hodnot 2-4 [20]. [47]

Mikrobiální foto elektrochemické články (Microbial Photo Electrochemical Cells)

Jedná se o biochemickou metodu získávání vodíku za použití mikrobiálních a fotochemických procesů. Organické látky obsažené v odpadní vodě, která je při tomto procesu nejčastěji využívána, jsou metabolizovány mikroorganismy na anodě. Dochází k produkci protonů, které se dostanou ke katodě skrz membránu a sloučením s elektrony vytvoří molekulu vodíku. Metoda se podobá mikrobiální elektrolýze (řešení se 2 komorami) s tím rozdílem, že katoda je ve formě polovodiče, který absorbuje záření a generuje fotoelektronový potenciál (zhruba -0,6 V) [51]. Při použití slunečního svitu toto řešení eliminuje potřebu externího zdroje elektrické energie. Schéma mikrobiálního foto elektrochemického článku (MPEC) je zobrazeno na Obr. 22, klíčové parametry ovlivňující výnosy vodíku jsou v Tab. 17 a dosažené výnosy vodíku jsou zobrazeny v Tab. 18. [47]



Obr. 22 Schéma MPEC [47]

Tab. 17 Klíčové parametry MPEC [47]

Parametr	Popis
Bio anoda	Vodivý materiál s velkým povrchem. Typicky grafitová plst' či uhlíkový kartáč.
Zpracovávané odpady	Různé druhy odpadních vod.
Fotokatoda	Fotokatoda může být ve formě fotoaktivních materiálů, či fotoaktivních katalyzátorů na vodivém supportu.
Světelná intenzita	Intenzita světla závisí na konfiguraci reaktoru. Vlnová délka by měla překonat zakázané pásmo materiálu fotokatody.
Katalyzátory	CuO ₂ /NiOx, TiO ₂ , b-Si/Pt, b-Si/MoSx
pH	pH se v čase mění. Udržení stabilního pH může pomoci ke konzistentní produkci vodíku.

Tab. 18 Výnosy vodíku mikrobiálních foto elektrochemických článků [47]

Zdroj odpadní vody	Katalyzátor	Světelný zdroj/Elektrický příkon	Doba provozu [h]	Maximální výnos vodíku [mg _{vodík} /l _{reaktor} /d]
Pivovarnictví	b-Si/MoSx-1	Slunce (0,654–9,88 mW/cm ²)	90	27,9
Pivovarnictví	b-Si/MoSx-2	Slunce (0,654–9,88 mW/cm ²)	90	33,3
Pivovarnictví	b-Si/Pt-1	Slunce (0,654–9,88 mW/cm ²)	90	37,8
Pivovarnictví	b-Si/Pt-2	Slunce (0,654–9,88 mW/cm ²)	90	38,7
Syntetická odpadní voda	TiO ₂	30W rtuťová výbojka	200	1,6
Syntetická odpadní voda	CuO ₂ /NiOx	Viditelné světlo/externí napětí 0-0,4 V	2–6	6,3

I přes nízké vodíkové výnosy v porovnání s dalšími metodami má použití mikrobiálních foto elektrochemických článků potenciál do budoucna. Během procesu je z odpadní vody odstraněna většina organických znečišťujících látek a některé anorganické znečišťující látky (NO₃⁻-N, fosfáty, solné ionty) [51]. Díky tomu může být metoda využita při čištění odpadních vod a zároveň z nich získávat vodík. Stabilita a dlouhá životnost použitých katalyzátorů jsou další silné stránky této metody. [47]

Experimenty využívající tuto metodu zatím probíhají pouze v laboratorním měřítku (index TRL na hodnotě 1–3) a spolehlivost procesu je předmětem dlouhodobého výzkumu [47]. Při zvětšení zařízení MPEC dojde ke zvětšení vzdálenosti elektrod (zvýšení elektrického odporu) a vzniku vyšších gradientů pH, které mohou snížit efektivitu procesu. Pozornost se také ubírá směrem využití mikroorganismů, kdy je experimentováno s kombinacemi biokatoda-fotoanoda. Tato kombinace je efektivní pro denitrifikaci, její vodíkové výnosy však nejsou známy. [51]

6 CENY VODÍKU VYROBENÉHO RŮZNÝMI TECHNOLOGIEMI A NEGATIVNÍ ENVIROMENTÁLNÍ DOPAD TECHNOLOGIÍ K ZÍSKÁNÍ VODÍKU – POROVNÁNÍ TECHNOLOGIÍ

6.1 Ceny vodíku vyrobeného různými technologiemi

6.1.1 Vysokoteplotní elektrolýza vody s pevným elektrolytem

Náklady na získání vodíku vysokoteplotní elektrolýzou vody s pevným elektrolytem jsou silně závislé na ceně elektrické energie, kdy s klesající cenou klesají náklady na produkci vodíku. Při použití elektrické energie z jaderné elektrárny jsou náklady přibližně 6 USD/kg. V případě použití elektrické energie z obnovitelných zdrojů mohou náklady překročit hranici 9 USD/kg. Optimálním řešením se zdá být integrace zařízení získávajících elektrickou energii z obnovitelných zdrojů do procesu vysokoteplotní elektrolýzy vody s pevným elektrolytem. [52]

6.1.2 Termochemický cyklus

V případě vodíku získaného pomocí metody termochemického cyklu tvoří 60 % nákladů cena použité biomasy nebo bioplynu. Náklady na získání vodíku jsou 5-6,73 USD/kg. Po odečtení ceny bioplynu z horní hranice nákladů je získána cena 2,7 USD/kg. Metoda má tedy vysoký potenciál v případě, že bude k dispozici levná biomasa nebo bioplyn. [53]

6.1.3 Nadkritické vodní zplynování

Při simulaci zařízení zpracovávajícího 56 000 t sójové slámy ročně metodou nadkritického vodního zplynování bylo dosaženo závěru, že náklady na získání vodíku by byly zhruba 0,3 USD/kg. V tomto případě by cena biomasy a katalyzátorů na bázi niklu tvořila 56,6 % celkových nákladů. [54]

6.1.4 Suché zplynování odpadů

Ekonomické zhodnocení procesu suchého zplynování odpadů vykázalo průměrné náklady na získání vodíku 1,7-2,2 USD/kg. Výnos vodíku může dosáhnout až 190 g/kg_{odpad}. Hlavní překážkou v komercializaci procesu zplynování je cena biomasy. Finanční analýzy ukazují, že cena biomasy by musela klesnout pod 60 USD/t aby bylo možné pokrýt náklady procesu. Při nulové ceně biomasy by byla možná produkce vodíku s náklady 0,5 USD/kg, což ukazuje na vysoký potenciál metody v případě, kdy je k dispozici biomasa za nízkou cenu. [20]

6.1.5 Anaerobní fermentace bez přístupu světla

Anaerobní fermentace bez přístupu světla vykázala při simulaci náklady na získání vodíku 2,3 USD/kg. Vodík byl metodou získáván ze zemědělského odpadu a odpadní vody v laboratorním měřítku a pomocí softwaru byla provedena simulace procesu v průmyslovém měřítku. Anaerobní fermentace bez přístupu světla v kombinaci s foto fermentací se podle simulací nejeví ekonomicky zajímavou, protože náklady na foto fermentaci jsou příliš vysoké v porovnání s nízkým dodatečným výnosem vodíku. [20]

6.1.6 Mikrobiální elektrolýza

Mikrobiální elektrolýza je zajímavá díky nízké spotřebě elektrické energie a postradatelnosti přípravy a čištění biomasy. Zápory metody jsou vysoká cena katalyzátorů, vysoká citlivost katalyzátorů na deaktivaci oxidem uhelnatým a nízké produkci vodíku. I když hospodárnost procesu není příznivá, výzkumy v laboratorním měřítku naznačují, že vývoj metody směrem k vyššímu TRL by mohl přinést vyšší výkonost v průmyslovém měřítku. [20]

6.1.7 Pyrolýza

Pyrolýza je relativně jednoduchým procesem. To v kombinaci s vysokým vývojovým stupněm metody (index TRL na hodnotě 7) snižuje náklady při výstavbě zařízení. Metoda rychlé pyrolýzy byla použita při modelování získávání vodíku z kukuřičného odpadu. Výsledkem byly náklady na získání vodíku 2,1-3,1 USD/kg. Simulace také vykazovala velkou závislost mezi náklady na získání vodíku a cenou zpracovávané biomasy. [20]

6.1.8 Zplynování plazmou

Zplynování plazmou má největší ekonomickou výhodu v kompletní konverzi látek založených na uhlíku bez jakýchkoli organických zbytků. Aplikace plazmy je nejvíce dominantní v katalytických procesech díky konverzi všech látek schopných deaktivovat katalyzátory, čímž se eliminuje nutnost přípravy biomasy. Kvůli vysokým nákladům způsobeným vysokou spotřebou elektrické energie je však metoda využívána ke zplynování speciálních typů odpadů (např. desky plošných spojů, odpady ze zdravotnictví a metalurgické odpady). [20]

Ceny vodíku získaného různými metodami jsou shrnuty v Tab. 19.

Tab. 19 Ceny vodíku vyrobeného různými metodami

Metoda	Náklady na výrobu vodíku [USD/kg]	Obchodní měřítko	Zdroj
Zplynování plazmou	2,4	Laboratorní měřítko	[20]
Suché zplynování odpadů	1,7–2,2	Průmyslové měřítko	[20]
Parní reforming zemního plynu	0,8	Průmyslové měřítko	[20]
Anaerobní fermentace bez přístupu světla	2,3	Simulace	[20]
Foto fermentace	3,5	Laboratorní měřítko	[20]
Pyrolýza	2,1–3,1	Střední měřítko	[20]
Mikrobiální elektrolýza	1,1–4,5	Laboratorní měřítko	[20]
Termochemický cyklus	5–6,73	Simulace	[53]
Vysokoteplotní elektrolýza vody s pevným elektrolytem	6–9	Simulace	[52]
Nadkritické vodní zplynování	0,3	Simulace	[54]
Elektrolýza vody	3,5–10	Laboratorní měřítko	[20]

6.2 Negativní enviromentální dopad technologií k získání vodíku

6.2.1 Vysokoteplotní elektrolýza vody s pevným elektrolytem

Enviromentální dopad vysokoteplotní elektrolýzy vody s pevným elektrolytem by mohl být snížen o 10–20 % díky očekávanému vývoji metody. Důležitou výzvou je degradace součástí zařízení, která se týká nejen samotného článku, ale také dalších komponentů. V současnosti se výzkum, mající za cíl snížení enviromentálního dopadu, zabývá zejména optimalizací parametrů jako jsou degradace, životnost a účinnost. To vede ke snižování nároků na množství použitých materiálů a snížení spotřeby elektrické energie. [55]

6.2.2 Termochemický cyklus

V případě termochemického cyklu dochází během životního cyklu zařízení k uvolnění emisí skleníkových plynů ekvivalentních 9,54 kg CO₂/kg_{vodík}. Při posouzení enviromentálního dopadu během životního cyklu bylo zjištěno, že 63,42 % těchto emisí pochází ze samotného procesu termochemického cyklu. Dále bylo zjištěno, že zvýšením teploty v palivovém reaktoru ze 700 °C na 900 °C dojde ke zvýšení emisí. K jejich snížení naopak dojde při zvýšení tlaku v palivovém reaktoru ze 3 MPa na 5 MPa. [30]

6.2.3 Nadkritické vodní zplynování

Enviromentální dopad nadkritického vodního zplynování závisí na mnoha faktorech. Nejdůležitějším faktorem jsou provozní podmínky jako teplota, tlak, metody ohřevu a koncentrace pevné složky biomasy ve vodě. Obecně vzato, se zvyšujícím se tlakem rostou také emise skleníkových plynů. Závislost množství emisí skleníkových plynů na koncentraci pevné složky biomasy ve vodě a teplotě se mění v závislosti na konkrétním zařízení. [56]

6.2.4 Suché zplynování biomasy

Suché zplynování biomasy je proces využívaný v průmyslovém měřítku. Jeho součástí je většinou systém pro zachyt a uskladnění oxidu uhličitého a jeho emise bývají většinou záporné. Proces tedy do ovzduší uvolňuje čistší vzduch, než který z okolí odebírá ke svému chodu. [57]

6.2.5 Zplynování plazmou

Zplynování plazmou může díky schopnosti zplynování širokého spektra odpadů konkurovat spalování, které je v současnosti nejrozšířenějším způsobem získávání energie z odpadů. V porovnání se spalováním vykazuje zplynování plazmou nižší emise skleníkových plynů, nižší znečištění vody a ovzduší a současně vyšší energetický výnos. [20]

6.2.6 Mikrobiální elektrolýza

Emise procesu mikrobiální elektrolýzy dosáhly v pilotním projektu srovnatelných výsledků jako zplynování uhlí a asi o 80 % vyšší hodnoty než parní reforming zemního plynu. Při výpočtu emisí skleníkových plynů během životního cyklu zařízení bylo počítáno s elektrickou energií z tepelné elektrárny. Při použití elektrické energie z obnovitelných zdrojů by byl však očekáván jejich razantní pokles a výsledky naznačují, že další vývoj metody by měl přispět k jejímu budoucímu využití v průmyslovém měřítku. [58]

V Tab. 20 jsou shrnuty dostupné emise skleníkových plynů různých metod získávání vodíku vyjádřené v ekvivalentu skleníkového efektu oxidu uhličitého.

Tab. 20 Emise skleníkových plynů uvolněných při výrobě vodíku různými metodami

Metoda	Emise skleníkových plynů [kg CO ₂ -eq./kg _{vodík}]	Zdroj
Mikrobiální elektrolyza	18,8	[20]
Zplynování uhlí	18	[20]
Zplynování plazmou	1,53 – 13,07	[59]
Anaerobní fermentace bez přístupu světla	15,12	[20]
Suché zplynování odpadů	5,4	[60]
Termochemický cyklus	9,54	[30]
Vysokoteplotní elektrolyza vody s pevným elektrolytem	4,99 – 6,26	[55]
Nadkritické vodní zplynování	0,7 – 19,69	[56]
Suché zplynování biomasy	-0,1 – (-21,8)	[57]
Parní reforming zemního plynu	11,22	[19]

7 VYUŽITÍ VODÍKU V DOPRAVĚ NEBO PŘIMÍCHÁNÍM DO SÍTĚ ZEMNÍHO PLYNU A SKLADOVÁNÍ VODÍKU

7.1 Využití vodíku v dopravě

Vodík může být k pohonu využit 2 způsoby: vnitřním spalováním nebo použitím palivových článků. V případě vnitřního spalování je vodík přímo spalován nejčastěji v pístovém motoru. Při použití palivových článků je generována elektrická energie, která je využita k pohonu pomocí elektrického motoru.

Palivový článek se skládá ze 3 částí: anoda, katoda a protonově vodivá membrána. Membrána se nachází mezi elektrodami. Vodík je přiváděn na stranu anody a díky platinovému katalyzátoru se rozkládá na protony a elektrony. Protony proniknou skrze membránu ke katodě, čímž vzniká elektrické napětí. Elektrony jsou nuceny projít skrze vnější okruh v podobě elektrického proudu. Elektrický proud je využit k nabíjení trakční baterie a následnému pohonu vozidla. Ke straně katody je přiváděn vzduch. Elektrony a protony na straně katody vytvoří molekulu vodíku, která v reakci s kyslíkem vytvoří vodní páru, která je následně odváděna. [61]

V případě vnitřního spalování je vodík spálen nejčastěji v pístovém motoru za použití přímého či nepřímého vstřikování. Nepřímé vstřikování má řadu nevýhod vycházejících z chemických a fyzikálních vlastností vodíku, zejména se jedná o předzápal, zpětné spalování a malá vzdálenost hašení. Při použití přímého vstřikování jsou využívány vznětové motory spalující pouze vodík nebo motory schopné spalovat vodík i naftu. V porovnání s nepřímým spalováním jsou motory schopné generovat vyšší výkon díky eliminaci zpětného zápalu (vodík je do válce vstříknut během komprese, kdy jsou všechny ventily uzavřeny) a potlačení předzápalu (kratší vystavení horkým povrchům). Jelikož ke vstřiku dochází při kompresi, musí být vodík pod vyšším tlakem (více než 10 MPa). Díky tomu je možné do válce vstříknout větší množství paliva. [62]

7.1.1 Využití vodíku v osobní dopravě

V rámci osobní dopravy je v současné době k dostání pouze malé množství automobilů, z nichž jsou všechny poháněny palivovými články. Náklady na jejich pořízení jsou však zhruba 2násobné v porovnání s elektrickými vozy stejné kategorie. Největší výzvou je pravděpodobně chybějící infrastruktura, kdy se k 8. květnu 2023 nachází v Evropě pouze 163 vodíkových stanic dostupných veřejnosti [63]. [1]

Z pohledu šetrnosti k životnímu prostředí však vycházejí vodíkové vozy lépe, než elektromobily využívající Li-ion baterie. Vodíkové vozy vyprodukují během životního cyklu 4,5krát méně uhlíkových emisí. V porovnání s plug-in hybridními automobily jsou však uhlíkové emise během životního cyklu vozu s vodíkovým pohonem stále vyšší [62]. [1]

Do budoucna bude rychlost rozvoje infrastruktury a dostupnost vodíkových vozů pravděpodobně silně závislá na dotačních programech, které již řadu let podporují elektromobilitu.

7.1.2 Využití vodíku v hromadné dopravě

Vlaky a autobusy poháněné palivovými články jsou již v malém měřítku využívány. Vlaky firmy Alstom jsou k přepravě využívány v Německu a Itálii [1]. V případě autobusů je po světě do hromadné zapojeno více než 2900 vodíkových autobusů [64].

Pozemní hromadná doprava by mohla být prvním odvětvím dopravy, ve kterém se využití vodíkových vozidel normalizuje. Pohonné hmoty jsou do vlaků a autobusů doplňovány v jejich depu, kde je koncentrována většina vozového parku. Pro zajištění infrastruktury pro osobní dopravu využívající vodík jako palivo je zapotřebí výstavba relativně husté sítě vodíkových stanic. V případě hromadné dopravy je však zapotřebí pouze 1 vodíková stanice v depu společnosti, ve které doplní vodík všechna vozidla.

V leteckém sektoru by mohl být pohon na čistý vodík využit ke krátkým letům. Firma Airbus představila 3 koncepty letadel využívající hybridní systém modifikované plynové turbíny a palivových článků. Tato letadla by mohla vzlétnout již v roce 2035. Dlouhé lety vyžadují paliva s vyšší energetickou hustotou převážně z důvodu aerodynamiky. Výzkumy se zaměřují na vývoj syntetických paliv na bázi vodíku (převážně e-kerosin). Technologie pro využití vodíku v leteckém průmyslu jsou však v ranném stádiu výzkumu. Největší překážkou je aerodynamika, která trpí v důsledku velkoobjemových nádrží nutných z důvodu nízké energetické hustoty vodíku vztažené k objemu. Dalšími překážkami jsou chybějící infrastruktura a delší čas doplňování paliva v porovnání s konvenčními fosilními palivy. [1]

7.1.3 Využití vodíku v nákladní dopravě

U nákladních automobilů přepravujících těžký náklad na dlouhé vzdálenosti má použití vodíku jakožto paliva výhodu v porovnání s elektrickými nákladními automobily. Největší výhodou je krátký čas doplnění paliva v porovnání s dobíjením Li-ion baterií [1]. Flotila nákladních automobilů Hyundai XCIENT, které pro svůj pohon využívají palivové články, ve Švýcarsku během 1 roku urazila více než 1 000 000 km. Podle výpočtů došlo na této vzdálenosti ke snížení emisí o 630 t oxidu uhličitého v porovnání s nákladními automobily využívajícími konvenční vznětové motory. Výzkum se také ubírá směrem vývoje vznětových motorů schopných spalovat jak vodík, tak naftu. Další strategií je využití palivových článků k napájení elektronických zařízení (klimatizace, vytápění, osvětlení a další) v nákladních automobilech pro eliminaci volnoběhu. Ochota k adopci vodíkových technologií je mezi dopravci velice nízká. V budoucnu se však očekává nárůst poptávky po čistě vodíkových nákladních automobilech z důvodu zavádění zákazů vjezdů naftových vozidel do měst. [62]

V lodní dopravě by mohl pohon palivovými články snížit emise až 5násobně [1]. Většina lodí je konstruována pro specifické aplikace a plavidla jsou vyráběna v malých počtech. To by se mohlo zdát jako pozitivum ve vztahu k adoptování nové technologie, zatím je však opak pravdou. Výzkumy se podobně jako u letadlové dopravy zaměřují na vývoj syntetických paliv, v tomto případě ekologického amoniaku [1]. Využití palivových článků by zdá být reálné u tažných a jiných plavidel operujících pouze v rámci přístavů. [62]

7.2 Přimíchání vodíku do sítě zemního plynu

Z důvodu křehnutí vysokopevnostní oceli při kontaktu s vodíkem je důležité, aby byl vodík do sítě dodán způsobem, který potlačí zvyšování koncentrace vodíku u stěny potrubí. Ke smíchání plynů je nejčastěji použito spojení ve tvaru T, kdy je plyn do hlavního horizontálního potrubí přiváděn shora. Kvůli nízké hustotě vodíku (9krát nižší v porovnání se zemním plynem) dochází ke zvýšení koncentrace vodíku v horní části potrubí. Ve vzdálenosti 8 průměrů od spoje obou potrubí je koncentrace vodíku stále 40 obj. %. Optimálním spojením se jeví spojení ve tvaru T, kdy je vodík do horizontálního potrubí přiváděn zespoda. Toto řešení využívá nízké hustoty vodíku, kdy má vodík tendenci stoupat vzhůru a dojde tak k optimálnímu promíchání obou plynů. Doporučené je také použití pasivního průtokového směšovače. Výzkumy se také zabývají použitím trysek a mikrokanálů, které by měly dopomoci k promíchání plynů a zabránění koncentrace vodíku u stěn potrubí. Ztráty vodíku v potrubí jsou ekonomicky zanedbatelné. K přetěsnění potrubí nebo sledování množství vodíku v okolí bude muset dojít v uzavřených prostorech [65]. [66]

Výhřevnost vodíku je 120 MJ/kg [1]. V porovnání s výhřevností zemního plynu (43-55 MJ/kg) je tedy téměř 2,5krát vyšší [23]. Hustota vodíku je však 9krát nižší než v případě zemního plynu a přimícháním vodíku sítě se energetická hustota směsi snižuje. Pro zachování energetického toku v síti je v potrubí možné zvýšit tlak nebo průtok. Zvýšení tlaku v potrubí by mohlo vést ke zvýšenému křehnutí oceli v místě přívodu vodíku a zvýšení průtoku s sebou nese riziko zvýšených vibrací, které mohou vést k selhání potrubí. [66]

Snížení energetické hustoty směsi v důsledku přimíchání vodíku může vést k vyšším odběrům ze strany odběratelů. To v kombinaci s nižším množstvím energie uložené v potrubí snižuje flexibilitu celého systému, což povede k nutnosti přizpůsobování dodávek zemního plynu a vodíku v závislosti na odběrech v reálném čase. [67]

Koncentrace vodíku v síti je v současnosti z bezpečnostních důvodů legislativně omezena. Povolené koncentrace se razantně liší od 0,5 obj. % ve Švédsku až po 12 obj. % v Nizozemí. Z hlediska využití plynu koncovými zákazníky je koncentrace omezena 20 obj. % vodíku v zemním plynu. Do této hranice nejsou nutné modifikace na zařízeních, které plyn využívají (bojlery, plynové kotle, vařiče). Plynové spalovací turbíny v plynových elektrárnách jsou omezeny 5 obj. % vodíku v zemním plynu [67]. Při úpravě turbín je možné spalování zemního plynu obsahujícího až 10 obj. % vodíku [67]. [66]

Hranice 10 obj. % vodíku je také důležitá pro zásobníky zemního plynu. Pro skladování zemního plynu jsou v Evropě a Severní Americe nejčastěji používané ložiskové zásobníky. Chemické a biologické reakce v těchto zásobnících jsou problematické, jelikož konzumace vodíku mikroorganismy může vést k tvorbě sirovodíku, vytvoření biofilmu na stěnách zásobníku a při nejhorším k ucpání pórů, ve kterých je plyn v těchto zásobnících uložen. [67]

Jedněmi z nejdůležitějších součástí sítě zemního plynu jsou kompresory. Pístové kompresory jsou využívány pro průtoky do 1 750 m³/h. Pro vyšší průtoky jsou využívány odstředivé kompresory. Pístové kompresory jsou pro vodík běžně využívány. Použití odstředivých kompresorů je méně časté z důvodu vysokých otáček nutných při práci s vodíkem, jelikož se zvyšující se koncentrací vodíku dochází k větším poklesům tlaku na dané vzdálenosti potrubí a je tedy nutné stlačení na vyšší tlak. [67]

Výzkum je také nutný v oblasti dlouhodobé spolehlivosti měřících přístrojů. V případě nutnosti přizpůsobování dodávek zemního plynu do sítě kvůli vyšším odběrům způsobených nižší energetickou hustotou směsi, je jejich přesnost klíčová. Měřící zařízení jsou typicky konstruována pro práci s plynem o rychlosti zvuku 300-475 m/s. Rychlost zvuku ve vodíku je

však 1 304 m/s. Snížení přesnosti měření je také možné působením vodíku na ocelové součásti měřících zařízení. [67]

7.3 Skladování vodíku

7.3.1 Stlačený vodík

Jedná se o běžně využívaný typ skladování vodíku. Metoda poskytuje rychlé tempo plnění a uvolňování vodíku, kdy při uvolňování není zapotřebí žádného zdroje energie. Vodík je skladován ve válcových nádobách. Nádoby musí být vyrobené z materiálů odolných vůči difuzi vodíku, aby nedošlo k jejich křehnutí a případné explozi. Pro skladování vodíku jsou využívány 4 typy nádob. [68]

1. typ je tím nejlevnějším. Kovové nádoby (nerezová ocel, hliníkové slitiny) v relativně velké tloušťce stěny schopné skladovat vodík pod tlakem 3 MPa. Kvůli velké tloušťce stěny je hmotnost nádoby vysoká a při jejím naplnění tvoří vodík pouze cca 1 % její hmotnosti. [68]

2. typ jsou kovové válce pokryté vláknitým kompozitem. Kompozit tvoří asi 5 % pevnosti nádoby. Tento typ je o 30-40 % lehčí, ale zhruba o 50 % dražší. [68]

3. typem jsou nádoby z hliníkových slitin potažené uhlíkovým vláknem. Nádoby umožňují skladování vodíku pod tlakem až 4,5 MPa. Problémem je v tomto případě tepelná vodivost, která zpomaluje ochlazování vodíku při kompresi. [68]

4. typ je téměř totožný ze 3. typem. Je však vyroben z polyethylenu o vysoké hustotě a je schopný skladování vodíku pod tlakem 7 MPa. Vývoj se v tomto případě zabývá vytvořením podpůrné konstrukce uvnitř nádoby pro zvýšení tlaku uskladněného vodíku. [68]

7.3.2 Zkapalněný vodík

Pro zkapalnění vodíku je nutné jeho ochlazení na teplotu -253 °C. Jeho hustota se při zkapalnění zvýší na 73 kg/m³. Nádoby jsou většinou vyrobeny z nerezové oceli nebo hliníkové slitiny. Díky nižšímu tlaku mají nádoby tenčí stěny, což snižuje náklady. Nákladným procesem je však samotné zkapalnění, které je energeticky náročné. Dalším problémem je odpařování, kdy se denně odpaří 1,5-3 % vodíku. Pro snížení odpařování může být zvolena velkoobjemová nádoba s tvarem umožňujícím hladinu o malé ploše. V současnosti není možné využití kapalného vodíku ve středně velkých a malých vozidlech a jeho využití je omezeno pouze na raketoplány. [68]

7.3.3 Kapalné organické nosiče

Vodík je vázán v organické sloučenině. V reaktoru je organická sloučenina dehydrogenována a uvolňuje molekulu vodíku, která je následně využita v dané aplikaci. Dehydrogenovaný produkt je poté znovu hydrogenován a dopraven do reaktoru. Za pokojové teploty je možné z organické molekuly získat 1,7-7,3 hm. % vodíku. Na počátku byly využívány sloučeniny jako dekalín, methylcyklohexan a cyklohexan. V současné době se výzkum zabývá využitím amoniaku, který má vysoký obsah vodíku a existující infrastrukturu pro jeho výrobu a distribuci. Pro jeho dehydrogenaci je však zapotřebí vysoká teplota a vysoký tlak. [68]

7.3.4 Skladování vodíku v pevné fázi

Hydráty klatrátu

V klatrátových molekulách jsou hostitelské molekuly tvořeny vodou a hostující molekuly plyny či jinými kapalinami. Vodík, jako plyn s nízkou molekulární hmotností, za vhodných podmínek utvoří hydrát. Vzniklé hydráty ve skutečnosti nepatří do třídy chemických sloučenin, jelikož nejsou vázány na mřížku. Jejich tvorba ani rozpad nezahrnují chemické reakce, ale pouze fázové přechody prvního řádu. Jejich mechanismus na molekulární úrovni není zatím zcela objasněn. [68]

Hydridy kovů

V hydridech kovů může být hostitelský kov ve formě prvku či slitiny. Tyto látky jsou schopné absorbovat vysoké množství vodíku a do budoucna by mohly poskytnout jeho bezpečné uskladnění. V současnosti je pozornost upřena na hořčík díky jeho nízké ceně, vysoké kapacitě k absorpci vodíku a dobré desorpci. Elektrochemickou metodou vytvořený γ -MgH₂ absorboval 29,6 hm. % vodíku a k jeho uvolnění došlo při 200 °C. Vytvořená kombinace β -/ γ -MgH₂ absorbovala 6,6 hm. % vodíku a k desorpci došlo při 260 °C. V porovnání s běžným MgH₂ došlo ke snížení aktivační energie desorpce o 46 %. [68]

Komplexní hydridy kovů

Komplexní hydridy kovů jsou formovány jako výsledek kovalentní vazby mezi atomy vodíku a koordinačních komplexů jako $[\text{AlH}_4]^{-1}$ nebo $[\text{AlH}_6]^{-3}$ a kationu jako Mg, Zn a Li stabilizujícího anion. Kovalentní vazba se nachází mezi atomy hliníku a vodíku a iontová vazba k danému kationu. Pro ukládání vodíku jsou používány alanáty s lehkými kationy. Prototypem je alanát sodný obsahující 7,4 hm. % vodíku. Jejich potenciál je v nízké ceně a vysoké energetické hustotě. Praktickou aplikaci však omezuje pomalá kinetika, špatná reverzibilita a vysoká stabilita. [68]

Mikroporézní materiály

Jedná se o materiály se stabilní porézní strukturou s póry o velikosti 0,2-2 nm. Zejména se jedná o aktivní uhlí, karbonové nanotrubičky, silikáty a zeolity. U těchto materiálů dochází k překrytí pole přitažlivosti mezi stěnou póru a molekulami vodíku. Karbonové materiály jako karbonové nanotrubičky a grafen vykazují nejlepší vlastnosti pro absorpci vodíku, U grafenu je však problémem jeho opětovné použití. Karbonové nanotrubičky vykazují dobré opětovné použití. Jejich maximální dosažená absorpce vodíku však činí pouze 0,55 hm. %. Kapacita pro absorpci tedy zůstává velice nízká a je zapotřebí výrazných vylepšení. [68]

Nanokrystalické metastabilní slitiny

Nanokrystalické metastabilní slitiny si získaly pozornost díky své nízké ceně a vysoké absorpci vodíku. Slitina Mg₂Ni absorbovala při teplotě 220 °C 2,82 hm. % vodíku. Nejvyšší absorpce byla zaznamenána u amorfních Mg-Ce-Ni slitin, z nichž byly některé schopné absorbovat vodík již při teplotě 120 °C. [68]

8 VÝSLEDKY A DISKUZE

V předložené bakalářské práci byl vykonán rešeršní přehled v oblasti moderních trendů výroby a využití vodíku. V této kapitole jsou diskutovány a zhodnoceny zjištěné a nashromážděné informace z předchozích kapitol práce.

Vysokoteplotní elektrolyza vody by v budoucnosti, zejména díky své energetické účinnosti (až 94 %) [25], mohla navyšovat podíl svého využití vzhledem k současně používaným metodám elektrolyzy vody (alkalická elektrolyza, PEM elektrolyza). K tomu je zapotřebí nalezení optimální kombinace materiálů elektrod a stabilizace metody pro výdrž po stanovenou hranici 100 000 h [26]. Cena vodíku vyrobeného touto metodou se podle simulací již v současném stádiu vývoje (index TRL na hodnotě 5) překrývá s cenou vodíku vyrobeného konvenčními metodami elektrolyzy vody [28, 52].

Metoda suchého zplynování biomasy již může být využívána v průmyslovém měřítku (vysoký dosažený index TRL na hodnotě 9) [20]. Cena vodíku vyrobeného touto metodou je v porovnání s parním reformingem zemního plynu stále asi 2násobná [20]. Emise skleníkových plynů této metody jsou však zhruba poloviční [60]. Sílící tlaky na snižování emisí skleníkových plynů a uhlíkové stopy by však mohly hrát důležitou roli pro širší prosazení této technologie. Zejména v Evropské unii by mohlo dojít ke značnému zvýšení ceny vodíku z fosilních zdrojů z důvodu postupného růstu ceny emisních povolenek. Technickou nevýhodou metody je omezení obsahu vody v biomase, které může dosáhnout maximálně 35 %, což omezuje zdroje použitelné biomasy pro tuto metodu zpracování [32].

Biomasa s vyšším obsahem vody by mohla být využita k výrobě vodíku pomocí nadkritického vodního zplynování. Nadkritické vodní zplynování je však prozatím drahou metodou, i když podle simulace by mělo být možno vyrábět vodík za méně než poloviční cenu v porovnání s parním reformingem zemního plynu [54]. Zajímavé by také bylo porovnání energetické náročnosti rozemletí biomasy, které je nutné při použití nadkritického vodního zplynování, a sušení biomasy, pokud by biomasa s obsahem vody nad 35 % měla být zpracována suchým zplynováním.

Využití pyrolýzy biomasy by mohlo být do budoucna výhodné v kombinaci se zplynováním. Menší zařízení by byla umístěna v místě produkce biomasy a získané oleje s vysokou energetickou hustotou svázeny do velkého zařízení ke zplynění např. parciální oxidací. [40]

Výhodou metody zplynování plazmou je široké spektrum odpadů, ze kterých může být vodík touto metodou získáván [34]. Díky tomu může v budoucnu konkurovat spalování, které je nejčastěji využívanou metodou získávání energie z odpadů [20]. Kvůli vysokým nákladům způsobeným vysokou teplotou bude metoda využívána spíše ke zplynování speciálních odpadů, jelikož pro získávání vodíku z biomasy existují efektivnější metody.

Biochemické metody výroby vodíku z odpadů jsou atraktivní zejména díky průběhům procesů za okolní teploty a tlaku [32]. Rozšíření jejich využití v praxi ve větším měřítku se však zdá být velkou neznámou. Nejvíce vyspělou metodou je anaerobní fermentace bez přístupu světla s indexem TRL na hodnotě 7 [47]. Ceny vodíku získaného těmito metodami jsou nižší než v případě metod elektrolyzy vody. Jejich emise skleníkových plynů jsou však i v porovnání s parním reformingem zemního plynu vysoké [20].

Metoda mikrobiálních foto elektrochemických článků odstraňuje z odpadní vody většinu organických znečišťujících látek a některé anorganické znečišťující látky [51]. Výzkum metody mikrobiálních foto elektrochemických článků by se měl do budoucna zabývat náklady na získání vodíku touto metodou. Tyto náklady by se poté daly porovnat s náklady na čištění

odpadních vod. Popřípadě by poté mohl vzniknout systém čištění odpadních vod s integrovaným článkem MPEC.

Vodík jakožto palivo v dopravě (zejména veřejné a nákladní) má vysokou podporu, jeho využití je však v současnosti minimální. Velký potenciál má v pozemní nákladní dopravě, kde se pohon Li-ionovými bateriemi zdá být nepraktickým zejména kvůli dlouhému nabíjení baterií. Výhodná je také možnost využití vznětových motorů schopných spalovat vodík i naftu [62]. Toto řešení by mohlo pomoci překlenout dobu mezi současným využíváním fosilních paliv a budoucími bezemisními řešeními. Zajímavým zjištěním je také fakt, že osobní automobily poháněné palivovými články mají během svého životního cyklu více než 4krát nižší uhlíkové emise v porovnání s elektromobily využívajícími Li-ion baterie [1]. Překážkou ve využívání vodíku v dopravě je však vysoká cena automobilů na vodíkový pohon a nedostatek infrastruktury. V případě hromadné dopravy je výhodou využití 1 vodíkové stanice velkým množstvím vozidel, kdy vodíková stanice může získávat vodík např. elektrolýzou vody za použití solárních panelů.

Přimíchání vodíku do sítě zemního plynu sice snižuje emise skleníkových plynů vzniklé při spalování výsledné směsi, nese s sebou ale řadu nevýhod. Snížení energetické hustoty výsledné směsi (maximálně 20 obj. % vodíku v zemním plynu) může vést k vyšším odběrům plynu ze sítě. To bude v budoucnu znamenat nutnost přesnějšího vyrovnávání dodávek plynu do sítě v závislosti na odběrech. To je problematické, jelikož přesnost měřících přístrojů v síti může být narušena přítomností vodíku, který může poškodit ocelové součástky měřících přístrojů. Ztráty vodíku v potrubí jsou ekonomicky zanedbatelné. K přetěsnění potrubí nebo sledování množství vodíku v okolí bude muset dojít v uzavřených prostorech [65]. [66]

Jednou z klíčových výhod vodíku je možnost jeho uskladnění. Produkce elektrické energie z obnovitelných zdrojů vrcholí v létě, poptávka po elektrické energii však vrcholí v zimě. Konvenční metody uskladnění vodíku nejsou příliš vhodné kvůli jeho odpařování a difuzi. Nové metody uskladnění jako kapalné organické nosiče a skladování vodíku v pevné fázi mají do budoucna velký potenciál. Kapalné organické nosiče jsou schopné v sobě uskladnit vodík, kdy vodík může tvořit až 7,3 hm. % nosiče. Hydridy kovů (metoda skladování vodíku v pevné fázi) jsou schopny absorbovat až 29,6 hm. % (podíl vodíku na hmotnosti látky po absorpci) vodíku. Uvolňování vodíku uskladněného těmito metodami s sebou však přináší dodatečné náklady, jelikož je při absorpci i desorpci nutné zvýšení teploty až na 260 °C. [68]

9 ZÁVĚR

Cílem bakalářské práce byla řešerše perspektivních metod výroby vodíku, jeho využití v dopravě nebo přimícháním zemního plynu a jeho skladování. V této kapitole jsou shrnuty nejdůležitější poznatky získané při řešerši.

V oblasti perspektivních metod výroby vodíku bylo popsáno několik metod v různém stupni technologické vyspělosti. Vysokoteplotní elektrolýza vody disponuje vysokou energetickou účinností 94 % a v budoucnu se dá očekávat zvyšování podílu jejího využití [25]. Perspektivní metody zplynování jsou schopny získávat vodík ze širokého spektra odpadů. Metodu suchého zplynování biomasy je již možné využít v průmyslovém měřítku [20]. Do budoucna se dá očekávat, že náklady na získání vodíku touto metodou budou v porovnání s konvenčními metodami výroby vodíku klesat. Zplynování plazmou má vyšší energetickou výnosnost než spalování, které je v současnosti nejpoužívanější metodou získávání energie z odpadů [20]. Do budoucna by metoda měla sloužit zejména k získávání vodíku ze speciálních druhů odpadů (např. desky s tištěnými spoji, odpad ze zdravotnictví) [20]. Biochemické metody výroby vodíku mají výhodu v získávání vodíku za okolní teploty a tlaku, což velkou měrou snižuje provozní náklady [32]. Jejich emise skleníkových plynů jsou však v porovnání s konvenčními metodami výroby vodíku vyšší až o 80 % [20]. Je zde však velký prostor pro eliminaci nedostatků těchto metod, jelikož se nachází v ranném stádiu vývoje. Nejpokročilejší biochemickou metodou je anaerobní fermentace bez přístupu světla, která disponuje TRL indexem na hodnotě 7 [47].

Využití vodíku jako paliva v dopravě získalo velkou podporu. K využití vodíkového pohonu již dochází v hromadné dopravě. Pozemní nákladní doprava je dalším odvětvím, u kterého se očekává adopce vodíkových pohonů. To je zapříčiněno zejména možností použití jak palivových článků, tak spalovacích motorů, které mohou být schopné spalování vodíku i nafty [62]. Automobily s vodíkovým pohonem navíc během svého životního cyklu vyprodukují 4krát méně uhlíkových emisí, než elektromobily poháněné Li-ion bateriemi [1].

Přimíchání vodíku do sítě zemního plynu je omezeno koncentrací vodíku v zemním plynu 20 obj. % [66]. Jeho unikání z potrubí z ekonomického hlediska nepředstavuje problém a je zanedbatelné. Opatření ve formě přetěsnění potrubí či měření koncentrace vodíku v ovzduší jsou však nutná v uzavřených prostorech [65].

Nové metody uskladnění vodíku mají do budoucna velkou perspektivu. Nosiče vodíku ve formě hydridů kovů dokáží po absorpci uskladnit množství vodíku odpovídající 29,6 hm. % nosiče. Jejich budoucí použití je také závislé na nákladech spojených s desorpcí, jelikož k uvolnění vodíku z nosičů dochází za zvýšené teploty (až 260 °C). [68]

10 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] CAPURSO, T., M. STEFANIZZI, M. TORRESI a S.M. CAMPOREALE. Perspective of the role of hydrogen in the 21st century energy transition. *Energy Conversion and Management* [online]. 2022, **251**, 114898 [vid. 2023-01-05]. ISSN 01968904. Dostupné z: doi:10.1016/j.enconman.2021.114898
- [2] MOLBURG, John C a Richard D DOCTOR. *Hydrogen from Steam-Methane Reforming with CO₂ Capture* [online]. nedatováno [vid. 2023-03-18]. Dostupné z: https://www.industrialcostanalysis.com/Economic_model_for_the_Onondaga_plant.pdf
- [3] KEVIN BAKEY. The Production of Hydrogen Gas: Steam Methane Reforming. 03/23/2015 [online]. 4. leden 2023 [vid. 2023-01-04]. Dostupné z: <https://bpb-us-e1.wpmucdn.com/sites.psu.edu/dist/e/26382/files/2015/04/Process-Description.pdf>
- [4] FERREIRA-APARICIO, Paloma, M. J. BENITO a J. L. SANZ. *New trends in reforming technologies: From hydrogen industrial plants to multifuel microreformers* [online]. 2005 [vid. 2023-03-18]. ISSN 01614940. Dostupné z: doi:10.1080/01614940500364958
- [5] *Partial Oxidation* [online]. 5. leden 2023 [vid. 2023-01-05]. Dostupné z: <https://globalsyngas.org/syngas-technology/syngas-production/partial-oxidation/>
- [6] OZTURK, Merve a Ibrahim DINCER. A comprehensive review on power-to-gas with hydrogen options for cleaner applications. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2021, **46**(62), 31511–31522 [vid. 2023-01-06]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2021.07.066
- [7] ZENG, Kai a Dongke ZHANG. *Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications* [online]. červen 2010. ISSN 03601285. Dostupné z: doi:10.1016/j.pecs.2009.11.002
- [8] RODRÍGUEZ, Jesús a Ernesto AMORES. CFD Modeling and Experimental Validation of an Alkaline Water Electrolysis Cell for Hydrogen Production. *Processes* [online]. 2020, **8**(12), 1634 [vid. 2023-05-20]. ISSN 2227-9717. Dostupné z: doi:10.3390/pr8121634
- [9] SHIVA KUMAR, S. a V. HIMABINDU. *Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review* [online]. B.m.: KeAi Communications Co. 1. prosinec 2019 [vid. 2023-01-05]. ISSN 25892991. Dostupné z: doi:10.1016/j.mset.2019.03.002
- [10] *Hydrogen Production: Electrolysis* [online]. [vid. 2023-05-20]. Dostupné z: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-electrolysis>
- [11] *Global Hydrogen Review 2022* [online]. 6. leden 2023 [vid. 2023-01-06]. Dostupné z: <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2022/executive-summary>

- [12] *World Integrated Trade Solution* [online]. 8. leden 2023 [vid. 2023-01-08]. Dostupné z: <https://wits.worldbank.org/trade/comtrade/en/country/ALL/year/2021/tradeflow/Exports/partner/WLD/product/280410>
- [13] *Geographic hydrogen hotspots* [online]. [vid. 2023-05-20]. Dostupné z: <https://kpmg.com/xx/en/home/insights/2021/01/geographic-hydrogen-hotspots.html>
- [14] DILPREET SINGH. *The Hydrogen Transition is Here – A Simplified Glance at Major Factors and Concerns* [online]. [vid. 2023-05-20]. Dostupné z: <https://csegreceiver.com/articles/view/the-hydrogen-transition-is-here-a-simplified-glance-at-major-factors>
- [15] *Hydrogen In Industrial Applications* [online]. 6. leden 2023 [vid. 2023-01-06]. Dostupné z: <https://www.fchea.org/hydrogen-in-industrial-applications>
- [16] *Hydrogen* [online]. [vid. 2023-05-20]. Dostupné z: <https://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/hydrogen.html>
- [17] *Uses of Hydrogen in Industry* [online]. 6. leden 2023 [vid. 2023-01-06]. Dostupné z: <https://www.thechemicalengineer.com/features/uses-of-hydrogen-in-industry/>
- [18] TUČEK, Vít, Ludmila DVOŘÁKOVÁ a Jiří HANZAL. *Vodík: Česká asociace technických plynů. 2004* [online]. 8. leden 2023 [vid. 2023-01-08]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/2266532-Ceska-asociace-technickych-plynu-rada-informace-normy-predpisy-vodik-1-uvod-2-fyzikalne-chemicke-vlastnosti.html>
- [19] CHO, Hannah Hyunah, Vladimir STREZOV a Tim J. EVANS. Environmental impact assessment of hydrogen production via steam methane reforming based on emissions data. *Energy Reports* [online]. 2022, **8**, 13585–13595 [vid. 2023-05-10]. ISSN 23524847. Dostupné z: doi:10.1016/j.egyr.2022.10.053
- [20] HOSSEINZADEH, Ahmad, John L. ZHOU, Xiaowei LI, Morteza AFSARI a Ali ALTAEE. Techno-economic and environmental impact assessment of hydrogen production processes using bio-waste as renewable energy resource. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2022, **156**, 111991 [vid. 2023-03-16]. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2021.111991
- [21] KOTEK, Luboš. *Specifika analýzy rizik vodíku. 2006* [online]. 8. leden 2023 [vid. 2023-01-08]. Dostupné z: https://automa.cz/cz/casopis-clanky/specifika-analyzy-rizik-vodiku-2006_11_31466_639/
- [22] *Hydrogen fundamentals* [online]. 8. leden 2023 [vid. 2023-01-08]. Dostupné z: <http://www.hysafe.org/download/997>
- [23] *Heat Values of Various Fuels* [online]. [vid. 2023-05-21]. Dostupné z: <https://world-nuclear.org/information-library/facts-and-figures/heat-values-of-various-fuels.aspx>

- [24] CIRRONE, D., D. MAKAROV, C. PROUST a V. MOLKOV. Minimum ignition energy of hydrogen-air mixtures at ambient and cryogenic temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2023, **48**(43), 16530–16544 [vid. 2023-05-21]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2023.01.115
- [25] WANG, Ligang, Ming CHEN, Rainer KÜNGAS, Tzu En LIN, Stefan DIETHELM, François MARÉCHAL a Jan VAN HERLE. Power-to-fuels via solid-oxide electrolyzer: Operating window and techno-economics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2019, **110**, 174–187 [vid. 2023-01-13]. ISSN 18790690. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2019.04.071
- [26] SHIVA KUMAR, S. a Hankwon LIM. An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. *Energy Reports* [online]. 2022, **8**, 13793–13813 [vid. 2023-05-21]. ISSN 23524847. Dostupné z: doi:10.1016/j.egyr.2022.10.127
- [27] BISWAS, Saheli, Gurpreet KAUR, Gary PAUL a Sarbjit GIDDEY. A critical review on cathode materials for steam electrolysis in solid oxide electrolysis. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2023, **48**(34), 12541–12570 [vid. 2023-05-22]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2022.11.307
- [28] PINSKY, Roxanne, Piyush SABHARWALL, Jeremy HARTVIGSEN a James O'BRIEN. Comparative review of hydrogen production technologies for nuclear hybrid energy systems. *Progress in Nuclear Energy* [online]. 2020, **123**, 103317 [vid. 2023-05-22]. ISSN 01491970. Dostupné z: doi:10.1016/j.pnucene.2020.103317
- [29] AZIZ, Muhammad, Arif DARMAWAN a Firman Bagja JUANGSA. *Hydrogen production from biomasses and wastes: A technological review* [online]. B.m.: Elsevier Ltd. 1. říjen 2021 [vid. 2023-02-28]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2021.07.189
- [30] LI, Guang, Fan LIU, Tao LIU, Zhongliang YU, Zheyu LIU a Yitian FANG. Life cycle assessment of coal direct chemical looping hydrogen generation with Fe₂O₃ oxygen carrier. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2019, **239**, 118118 [vid. 2023-05-16]. ISSN 09596526. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2019.118118
- [31] LUO, Ming, Yang YI, Shuzhong WANG, Zhuliang WANG, Min DU, Jianfeng PAN a Qian WANG. Review of hydrogen production using chemical-looping technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2018, **81**, 3186–3214 [vid. 2023-03-04]. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2017.07.007
- [32] WIJAYASEKERA, Sachindra Chamode, Kasun HEWAGE, Osamah SIDDIQUI, Patrick HETTIARATCHI a Rehan SADIQ. Waste-to-hydrogen technologies: A critical review of techno-economic and socio-environmental sustainability. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2022, **47**(9), 5842–5870 [vid. 2023-03-02]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2021.11.226

- [33] MURUGESAN, Pramila, Vijayakumar RAJA, Sayantani DUTTA, J.A. MOSES a C. ANANDHARAMAKRISHNAN. Food waste valorisation via gasification – A review on emerging concepts, prospects and challenges. *Science of The Total Environment* [online]. 2022, **851**, 157955 [vid. 2023-05-19]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2022.157955
- [34] LUI, Jade, Wei Hsin CHEN, Daniel C.W. TSANG a Siming YOU. *A critical review on the principles, applications, and challenges of waste-to-hydrogen technologies* [online]. B.m.: Elsevier Ltd. 1. prosinec 2020 [vid. 2023-02-28]. ISSN 18790690. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2020.110365
- [35] MARTINS, António Henriques, Abel ROUBOA a Eliseu MONTEIRO. On the green hydrogen production through gasification processes: A techno-economic approach. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2023, **383**, 135476 [vid. 2023-05-19]. ISSN 09596526. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2022.135476
- [36] AZADI, P., K. M. SYED a R. FARNOOD. Catalytic gasification of biomass model compound in near-critical water. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2009, **358**(1), 65–72 [vid. 2023-05-19]. ISSN 0926860X. Dostupné z: doi:10.1016/j.apcata.2009.01.041
- [37] WANG, Qing, Xu ZHANG, Da CUI, Jingru BAI, Zhichao WANG, Faxing XU a Zhenye WANG. Advances in supercritical water gasification of lignocellulosic biomass for hydrogen production. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [online]. 2023, **170**, 105934 [vid. 2023-02-28]. ISSN 01652370. Dostupné z: doi:10.1016/j.jaap.2023.105934
- [38] BOUKIS, Nikolaos a I. Katharina STOLL. Gasification of Biomass in Supercritical Water, Challenges for the Process Design—Lessons Learned from the Operation Experience of the First Dedicated Pilot Plant. *Processes* [online]. 2021, **9**(3), 455 [vid. 2023-05-22]. ISSN 2227-9717. Dostupné z: doi:10.3390/pr9030455
- [39] RODRIGUEZ CORREA, Catalina a Andrea KRUSE. *Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production – Review* [online]. B.m.: Elsevier B.V. 1. března 2018 [vid. 2023-02-28]. ISSN 08968446. Dostupné z: doi:10.1016/j.supflu.2017.09.019
- [40] VUPPALADADIYAM, Arun Krishna, Sai Sree Varsha VUPPALADADIYAM, Abhishek AWASTHI, Abhishek SAHOO, Shazia REHMAN, Kamal Kishore PANT, S. MURUGAVELH, Qing HUANG, Edward ANTHONY, Paul FENNEL, Sankar BHATTACHARYA a Shao Yuan LEU. *Biomass pyrolysis: A review on recent advancements and green hydrogen production* [online]. B.m.: Elsevier Ltd. 1. listopad 2022 [vid. 2023-03-02]. ISSN 18732976. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2022.128087

- [41] ZHAO, Baofeng, Xiaodong ZHANG, Li SUN, Guangfan MENG, Lei CHEN a Yi XIAOLU. Hydrogen production from biomass combining pyrolysis and the secondary decomposition. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2010, **35**(7), 2606–2611 [vid. 2023-05-23]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2009.04.011
- [42] GUO, Feiqiang, Shuang LIANG, Xingmin ZHAO, Xiaopeng JIA, Kuangye PENG, Xiaochen JIANG a Lin QIAN. Catalytic reforming of biomass pyrolysis tar using the low-cost steel slag as catalyst. *Energy* [online]. 2019, **189** [vid. 2023-03-02]. ISSN 03605442. Dostupné z: doi:10.1016/j.energy.2019.116161
- [43] MEMON, Muhammad Zaki, Guozhao JI, Jinhui LI a Ming ZHAO. Na₂ZrO₃ as an Effective Bifunctional Catalyst–Sorbent during Cellulose Pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2017, **56**(12), 3223–3230 [vid. 2023-03-02]. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/acs.iecr.7b00309
- [44] KUMAR, Ravinder, Vladimir STREZOV, Emma LOVELL, Tao KAN, Haftom WELDEKIDAN, Jing HE, Sayka JAHAN, Behnam DASTJERDI a Jason SCOTT. Enhanced bio-oil deoxygenation activity by Cu/zeolite and Ni/zeolite catalysts in combined in-situ and ex-situ biomass pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [online]. 2019, **140**, 148–160 [vid. 2023-03-02]. ISSN 01652370. Dostupné z: doi:10.1016/j.jaap.2019.03.008
- [45] RENNARD, David, Rick FRENCH, Stefan CZERNIK, Tyler JOSEPHSON a Lanny SCHMIDT. Production of synthesis gas by partial oxidation and steam reforming of biomass pyrolysis oils. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2010, **35**(9), 4048–4059 [vid. 2023-03-03]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2010.01.143
- [46] LOPEZ-HIDALGO, Angel Mario, Adam SMOLIŃSKI a Arturo SANCHEZ. A meta-analysis of research trends on hydrogen production via dark fermentation. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2022, **47**(27), 13300–13339 [vid. 2023-04-27]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2022.02.106
- [47] ISLAM, A K M Khabirul, Patrick S. M. DUNLOP, Neil J. HEWITT, Rose LENIHAN a Caterina BRANDONI. Bio-Hydrogen Production from Wastewater: A Comparative Study of Low Energy Intensive Production Processes. *Clean Technologies* [online]. 2021, **3**(1), 156–182 [vid. 2023-04-27]. ISSN 2571-8797. Dostupné z: doi:10.3390/cleantechnol3010010
- [48] VILLANUEVA-GALINDO, Edith, Miguel VITAL-JÁCOME a Iván MORENO-ANDRADE. Dark fermentation for H₂ production from food waste and novel strategies for its enhancement. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2023, **48**(27), 9957–9970 [vid. 2023-04-27]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2022.11.339

- [49] CHENG, Dongle, Huu Hao NGO, Wenshan GUO, Soon Woong CHANG, Dinh Duc NGUYEN, Xuan Thanh BUI, Wei WEI, Bingjie NI, Sunita VARJANI a Ngoc Bich HOANG. Enhanced photo-fermentative biohydrogen production from biowastes: An overview. *Bioresource Technology* [online]. 2022, **357**, 127341 [vid. 2023-04-30]. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2022.127341
- [50] GAUTAM, Rahul, Jagdeep K. NAYAK, Neil V. RESS, Robert STEINBERGER-WILCKENS a Uttam Kumar GHOSH. Bio-hydrogen production through microbial electrolysis cell: Structural components and influencing factors. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2023, **455**, 140535 [vid. 2023-05-01]. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2022.140535
- [51] YI, Genping, Bo WANG, Yufa FENG, Difan FANG, Liming YANG, Wenzong LIU, Yifeng ZHANG, Penghui SHAO, Spyros G. PAVLOSTATHIS, Shenglian LUO, Xubiao LUO a Aijie WANG. The ins and outs of photo-assisted microbial electrochemical systems for synchronous wastewater treatment and bioenergy recovery. *Resources, Conservation and Recycling* [online]. 2022, **181**, 106230 [vid. 2023-05-04]. ISSN 09213449. Dostupné z: doi:10.1016/j.resconrec.2022.106230
- [52] BUI, Tuananh, Dongkeun LEE, Kook Young AHN a Young Sang KIM. Techno-economic analysis of high-power solid oxide electrolysis cell system. *Energy Conversion and Management* [online]. 2023, **278**, 116704 [vid. 2023-05-14]. ISSN 01968904. Dostupné z: doi:10.1016/j.enconman.2023.116704
- [53] BOCK, Sebastian, Bernd STOPPACHER, Karin MALLI, Michael LAMMER a Viktor HACKER. Techno-economic analysis of fixed-bed chemical looping for decentralized, fuel-cell-grade hydrogen production coupled with a 3 MWth biogas digester. *Energy Conversion and Management* [online]. 2021, **250**, 114801 [vid. 2023-05-10]. ISSN 01968904. Dostupné z: doi:10.1016/j.enconman.2021.114801
- [54] OKOLIE, Jude A., Sonil NANDA, Ajay K. DALAI a Janusz A. KOZINSKI. Techno-economic evaluation and sensitivity analysis of a conceptual design for supercritical water gasification of soybean straw to produce hydrogen. *Bioresource Technology* [online]. 2021, **331**, 125005 [vid. 2023-05-10]. ISSN 09608524. Dostupné z: doi:10.1016/j.biortech.2021.125005
- [55] HÄFELE, S., M. HAUCK a J. DAILLY. Life cycle assessment of the manufacture and operation of solid oxide electrolyser components and stacks. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2016, **41**(31), 13786–13796 [vid. 2023-05-16]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2016.05.069
- [56] CHEN, Jingwei, Jiamin LIANG, Zhengyong XU a Jiaqiang E. Assessment of supercritical water gasification process for combustible gas production from thermodynamic, environmental and techno-economic perspectives: A review. *Energy Conversion and Management* [online]. 2020, **226**, 113497. ISSN 01968904. Dostupné z: doi:10.1016/j.enconman.2020.113497

- [57] SALKUYEH, Yaser Khojasteh, Bradley A. SAVILLE a Heather L. MACLEAN. Techno-economic analysis and life cycle assessment of hydrogen production from different biomass gasification processes. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2018, **43**(20), 9514–9528 [vid. 2023-05-17]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2018.04.024
- [58] CHEN, Jingwei, Wenwen XU, Xiaomin WU, Jiaqiang E, Na LU, Taosheng WANG a Hongyan ZUO. System development and environmental performance analysis of a pilot scale microbial electrolysis cell for hydrogen production using urban wastewater. *Energy Conversion and Management* [online]. 2019, **193**, 52–63 [vid. 2023-05-17]. ISSN 01968904. Dostupné z: doi:10.1016/j.enconman.2019.04.060
- [59] KUO, Po-Chih, Biju ILLATHUKANDY, Wei WU a Jo-Shu CHANG. Energy, exergy, and environmental analyses of renewable hydrogen production through plasma gasification of microalgal biomass. *Energy* [online]. 2021, **223**, 120025. ISSN 03605442. Dostupné z: doi:10.1016/j.energy.2021.120025
- [60] LI, Guoxuan, Peizhe CUI, Yinglong WANG, Zhiqiang LIU, Zhaoyou ZHU a Sheng YANG. Life cycle energy consumption and GHG emissions of biomass-to-hydrogen process in comparison with coal-to-hydrogen process. *Energy* [online]. 2020, **191**, 116588 [vid. 2023-05-10]. ISSN 03605442. Dostupné z: doi:10.1016/j.energy.2019.116588
- [61] *Palivový článek* [online]. 11. srpen 2019 [vid. 2023-05-07]. Dostupné z: <https://www.devinn.cz/blog/palivovy-clanek>
- [62] HWANG, Joonsik, Krisha MAHARJAN a HeeJin CHO. A review of hydrogen utilization in power generation and transportation sectors: Achievements and future challenges. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2023 [vid. 2023-05-07]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2023.04.024
- [63] *Hydrogen Stations in Germany & Europe* [online]. [vid. 2023-05-08]. Dostupné z: <https://h2.live/en/>
- [64] *Buses & Trucks - Hydrogen Fuel Cell Partnership* [online]. [vid. 2023-05-09]. Dostupné z: https://h2fcp.org/buses_trucks
- [65] MELAINA, M. W., O. ANTONIA a M. PENEV. Blending Hydrogen into Natural Gas Pipeline Networks: A Review of Key Issues. *NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY* [online]. 2013 [vid. 2023-05-25]. Dostupné z: <https://www.nrel.gov/docs/fy13osti/51995.pdf>
- [66] EAMES, I., M. AUSTIN a A. WOJCIK. Injection of gaseous hydrogen into a natural gas pipeline. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2022, **47**(61), 25745–25754 [vid. 2023-05-09]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2022.05.300

- [67] ERDENER, Burcin Cakir, Brian SERGI, Omar J. GUERRA, Aurelio LAZARO CHUECA, Kwabena PAMBOUR, Carlo BRANCUCCI a Bri-Mathias HODGE. A review of technical and regulatory limits for hydrogen blending in natural gas pipelines. *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2023, **48**(14), 5595–5617 [vid. 2023-05-09]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2022.10.254
- [68] TANG, Dan, Guang-Lei TAN, Guo-Wei LI, Jin-Guang LIANG, Shah Masood AHMAD, Ayesha BAHADUR, Muhammad HUMAYUN, Habib ULLAH, Abbas KHAN a M. BOUOUDINA. State-of-the-art hydrogen generation techniques and storage methods: A critical review. *Journal of Energy Storage* [online]. 2023, **64**, 107196 [vid. 2023-05-10]. ISSN 2352152X. Dostupné z: doi:10.1016/j.est.2023.107196

11 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Symbol	Význam	Jednotka
SOEC	Solid oxide electrolysis cell	[-]
TRL	Technology readiness level	[-]
MEC	Mikrobiální elektrochemický článek	[-]
MPEC	Mikrobiální foto elektrochemický článek	[-]
USD	Americký dolar	[-]
Syngas	Směs plynů obsahující vodík a oxid uhelnatý	[-]

12 SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1 Graf zdrojů používaných k získávání vodíku [1]
- Obr. 2 Schéma reaktoru parního reformingu zemního plynu [4]
- Obr. 3 Schéma alkalického vodního elektrolyzéru [8]
- Obr. 4 Schéma PEM elektrolyzéru [10]
- Obr. 5 Graf spotřeby vodíku dle lokality [13]
- Obr. 6 Trend spotřeby vodíku a jeho využití [14]
- Obr. 7 Graf aplikací vodíku (rok 2016) [16]
- Obr. 8 Schéma článku SOEC [26]
- Obr. 9 Schéma procesu vysokoteplotní elektrolýzy s pevným elektrolytem [25]
- Obr. 10 Schéma termochemického cyklu využívajícího pevné uhlovodíky [31]
- Obr. 11 Schéma termochemického cyklu využívajícího plynné uhlovodíky [31]
- Obr. 12 a) Schéma reaktoru se vzestupným prouděním, b) Schéma reaktoru se sestupným prouděním [29]
- Obr. 13 Schéma procesu zplynování odpadů [32]
- Obr. 14 Schéma procesu zplynování plazmou [33]
- Obr. 15 Schéma procesu nadkritického vodního zplynování [38]
- Obr. 16 Schéma rychlé pyrolýzy [29]
- Obr. 17 Schéma zařízení pro integraci pyrolýzy a zplynování [40]
- Obr. 18 Schéma reaktoru pro anaerobní fermentaci bez přístupu světla [32]
- Obr. 19 Graf zastoupení bioodpadů pro anaerobní fermentaci bez přístupu světla [46]
- Obr. 20 Schéma reaktoru pro foto fermentaci [32]
- Obr. 21 Schéma zařízení MEC (řešení se 2 komorami) [32]
- Obr. 22 Schéma MPEC [47]

13 SEZNAM TABULEK

- Tab. 1 Emise skleníkových plynů pro metody výroby vodíku z fosilních paliv
- Tab. 2 Výhřevnosti vodíku a zemního plynu
- Tab. 3 Důležité vlastnosti vodíku jakožto paliva [21]
- Tab. 4 Provozní parametry SOEC [6]
- Tab. 5 Provozní parametry reaktoru HyLink SOEC [26]
- Tab. 6 Teploty v jednotlivých částech reaktoru [°C] [29]
- Tab. 7 Výnosy vodíku dosažené metodou zplynování plazmou
- Tab. 8 Provozní parametry všech typů hydrotermálního zplynování [29]
- Tab. 9 Provozní parametry různých typů pyrolýzy [40]
- Tab. 10 Výnos vodíku získaný pyrolýzou v kombinaci se sekundární dekompozicí [41]
- Tab. 11 Výnos vodíku při zpracování odpadního jídla za použití anaerobní fermentace bez použití světla [48]
- Tab. 12 Vliv přípravy na výnos vodíku při použití metody anaerobní fermentace bez přístupu světla [48]
- Tab. 13 Klíčové provozní parametry foto fermentace [32, 47]
- Tab. 14 Výnosy vodíku získané z odpadní vody metodou foto fermentace [47]
- Tab. 15 Provozní parametry mikrobiální elektrolýzy [32, 47]
- Tab. 16 Výnosy vodíku získané mikrobiální elektrolýzou [50]
- Tab. 17 Klíčové parametry MPEC [47]
- Tab. 18 Výnosy vodíku mikrobiálních foto elektrochemických článků [47]
- Tab. 19 Ceny vodíku vyrobeného různými metodami
- Tab. 20 Emise skleníkových plynů uvolněných při výrobě vodíku různými metodami