VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
ENERGETICKÝ ÚSTAV

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING
ENERGY INSTITUTE

VÝROBA A USKLADNĚNÍ VODÍKU

PRODUCTION AND STORAGE OF HYDROGEN

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR´S THESIS

AUTOR PRÁCE ŠTĚPÁN KRÁTKÝ
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE ING. JIŘÍ HEJČÍK, PH.D.
SUPERVISOR

BRNO 2012

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Energetický ústav
Akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

student(ka): Štěpán Krátký

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

obor: **Strojní inženýrství (2301R016)**

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:

Výroba a uskladnění vodíku

v anglickém jazyce:

Production and storage of hydrogen

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Využitelnost vodíku jako paliva je široká. Od přímého spalování, jehož jediným produktem je voda, až po přímou přeměnu vodíku na elektrickou energii v palivových článcích. Samotná výroba vodíku není přitom vůbec složitá a technicky snadno zvládnutelná, problémem však je jeho bezpečné uchování, které prozatím brání většímu rozšíření vodíku jako „paliva“ pro mobilní aplikace.

Cíle bakalářské práce:

Cílem práce je za pomoci dostupných zdrojů informací zpracovat přehled současných způsobů (technologií) výroby a uchovávání vodíku a to jak pro potřeby mobilních, tak i stacionárních aplikací.

Seznam odborné literatury:

[1] http://www.horizonfuelcell.com
[2] TUČEK, Vít; DVOŘÁKOVÁ, Ludmila; HANZAL, Jiří. Vodík. ČESKÁ ASOCIACE TECHNICKÝCH PLYNŮ : informace, normy, předpisy [online]. červenec 2004, 03/04, [cit. 2011-11-18]. Dostupný z WWW: <www.catp.cz/publikace/vodik.pdf>.

Vedoucí bakalářské práce: Ing. Jiří Hejčík, Ph.D.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2011/2012.

V Brně, dne 18.11.2011

L.S.

doc. Ing. Zdeněk Skála, CSc. Ředitel ústavu	prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c. Děkan fakulty

Abstrakt:

Cílem této bakalářské práce je vytvořit přehled současných způsobů výroby a uchovávání vodíku. První část práce je věnována technologiím výroby vodíku. Výroba vodíku je členěna do tří podskupin, podle toho z čeho vodík získáváme, na výrobu vodíku z: fosilních paliv, z vody a z BIO zdrojů. Druhá část práce je zaměřena na způsoby uchovávání vodíku a zahrnuje ty nejznámější technologie, se kterými je možno se dnes setkat.

Klíčová slova:

vodík, elektrolýza, parní reforming, biomasa, uskladnění, hydridy, obnovitelné zdroje.

Abstract:

The goal of this bachelor's thesis is to make an overview of current technologies used to produce and store hydrogen. First part deals with production technologies. Hydrogen production is divided into three categories: production of hydrogen from fossil fuels, from water and from BIO sources. Second part is dedicated to storage technologies and contains the most known methods of hydrogen storage.

Keywords:

hydrogen, electrolysis, steam reforming, biomass, storage, hydrids, renewable sources.

Bibliografická citace:

KRÁTKÝ, Š. *Výroba a uskladnění vodíku.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2012. 51 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jiří Hejčík, Ph.D.

Prohlášení autora o původnosti práce:

Já, Štěpán Krátký, prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité prameny a literaturu.

v Brně 25.5.2012

.....

podpis

Poděkování:

Na tomto místě bych chtěl poděkovat vedoucímu bakalářské práce, Ing. Jiřímu Hejčíkovi, Ph.D., za ochotu a vstřícný přístup.

OBSAH:

1 Úvod 11
2 Vodík 13
2.1 Izotopy vodíku 13
3 Výroba vodíku 15
3.1 Výroba vodíku z fosilních paliv 17
3.1.1 Parní reforming 17
3.1.2 Parciální oxidace ropných frakcí 20
3.1.3 Ostatní technologie 22
3.2 Výroba vodíku z vody 23
3.2.1 Elektrolýza 23
3.2.2 Vysokoteplotní elektrolýza 25
3.2.3 Termochemické cykly štěpení vody 26
3.2.4 Ostatní technologie 28
3.3 Výroba vodíku z BIO zdrojů 31
3.3.1 Suchá biomasa 31
3.3.2 Biomasa s vysokým obsahem vody 32
4 Bezpečnost 35
5 Uskladnění vodíku 37
5.1 Konvenční metody 37
5.1.1 Skladování vodíku v plynné fázi 37
5.1.2 Skladování vodíku v kapalné fázi 38
5.1.3 Srovnání konvenčních metod 39
5.2 Alternativní metody 41
5.2.1 Hydridy 41
5.2.2 Uhlíkaté struktury 43
5.2.3 Skleněné mikrokuličky 44
5.2.4 Shrnutí alternativních technologií 45
6 Závěr 47
Použité zdroje 49

1 Úvod

Postupem času se využívání alternativních zdrojů energie stává čím dál populárnější, ať už kvůli ochraně životního prostředí, neustálému růstu energetických nároků lidstva nebo kvůli snaze odpoutat se od závislosti dnešní společnosti na fosilních palivech.

V roce 1949 geofyzik Dr. M. King Hubbert poprvé prezentoval svou předpověď týkající se spotřebovávání fosilních paliv na Zemi a takzvaného ropného vrcholu. Do dnešní doby dosáhlo vrcholu těžby mnoho nalezišť a celkově těžba ropy klesá*. Jeho teorie má jak své příznivce, tak kritiky. [2]

Mezi všemi alternativami zdrojů energie září velmi silně vodík jako jeden z velice dobrých kandidátů na krále energetiky. Fosilní paliva jsou narozdíl od vodíku organického původu a dřív nebo později lidstvo vyčerpá nerostné bohatství naší planety, proto se pro nás stávají tzv. obnovitelné zdroje energie stále atraktivnějšími.

Vodní, větrná a sluneční energie jsou dnes již běžně známé alternativní zdroje energie, které jsou obnovitelné a mají minimální dopad na životní prostředí, jejich nevýhodami jsou ale vysoká cena a nízká účinnost, stále se však pracuje na zdokonalování těchto technologií.

Vodík je nejrozšířenějším prvkem ve vesmíru a třetím nejrozšířenějším prvkem na Zemi. Lze jej vyprodukovat například z vody nebo biomasy, dá se tedy vyrobit z obnovitelných zdrojů a jeho spalováním vzniká neškodná voda, je tedy mnohem šetrnější k životnímu prostředí než zmiňované fosilní paliva.

Stejně jako s počátkem průmyslové revoluce bylo vytlačeno dřevo jako palivo fosilními palivy, blížíme se k době, kdy budou fosilní paliva vytlačeny vhodnějším, levnějším, výhodnějším a ekologičtějším zdrojem energie. Ochrana životního prostředí člověka hraje ve všech odvětvích průmyslu čím dál větší roli.

Ve své bakalářské práci se zaměřím na různé způsoby výroby vodíku a ve druhé části se budu věnovat problematice uskladnění vodíku, která brání jeho širšímu využití jako paliva zejména pro mobilní aplikace.

* Americký úřad o ropných zásobách vydal zprávu, podle které jsou „vyčerpávány světové zásoby ropy třikrát rychleji, než jsou objevovány nové.“ [3]

2 Vodík

Vodík je nejjednodušší a nejlehčí známý prvek, je 14,38 krát lehčí než vzduch a vede teplo 7 krát lépe než vzduch. Je to jeden z hlavních biogenních prvků, společně s uhlíkem, dusíkem, kyslíkem, sírou a fosforem tvoří základní stavební jednotky života na Zemi, díky tomu se vodík vyskytuje ve velké míře v ropě a zemním plynu.

Vodík jako prvek je velmi reaktivní a proto se jeho atomy navzájem spojují a vytvářejí molekuly o dvou atomech. Oproti atomovému vodíku je molekulový vodík poměrně stabilní a díky vysoké energii vazeb také málo reaktivní.

Za objevitele „hořlavého vzduchu“ je považován anglický fyzik a chemik Henry Cavendish, který v roce 1766 publikoval článek *On factitious Airs* (O umělých plynech), v němž popsal hustotu zápalného plynu, z něhož spalováním vzniká voda. Vodíku dal později jméno francouzský vědec Antoine Lavoisier, který roku 1789 poprvé provedl rozklad vody elektrolýzou. [4]

2.1 Izotopy vodíku

Atom vodíku v jádře obsahuje pouze jeden proton a jeho elektronový obal tvoří jediný elektron. Přírodní vodík je směsí tří izotopů: lehkého vodíku neboli protia, těžkého vodíku - tzv. deuteria a tritia.

Protium nemá v jádře žádný neutron, je stabilní a zdaleka nejrozšířenější izotop vodíku. Tento izotop je nejjednodušší atom ve vesmíru.

Deuterium, pro které se běžně používá značka D, se v přírodě vyskytuje ve vodě ve formě D_2O*. V porovnání s lehkým vodíkem má vyšší bod tání i varu a jeden neutron navíc. Deuterium je stabilní izotop, který nepodléhá radioaktivní přeměně.

Tritium (značka T) se vyskytuje v horních vrstvách atmosféry, kde vzniká jadernou reakcí**. Je to nestabilní izotop s poločasem rozpadu 12,32 let a dvěma neutrony v jádře. Při rozpadu vyzáří malé množství beta záření a je jedním ze základních meziproduktů jaderné fúze, která probíhá ve hvězdách. [5]

* D_2O, tzv. těžká voda, se používá v jaderných reaktorech ke zpomalování rychlých neutronů, uplatňuje se jako tzv. moderátor.

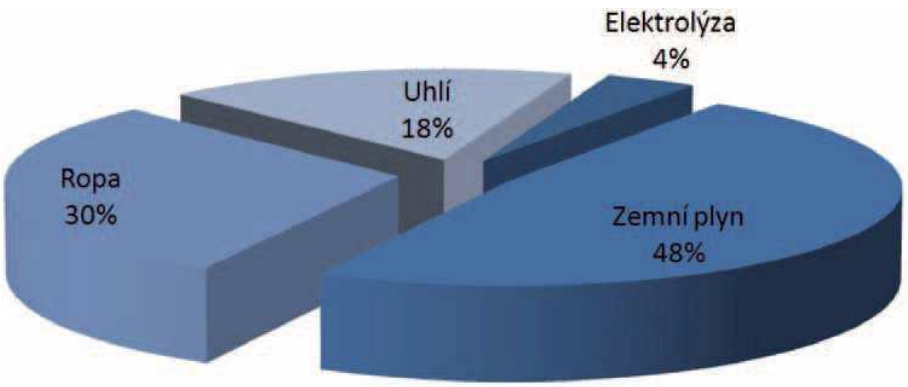
** Tritium je jednou složkou náplně termonukleární bomby. Pokusné jaderné výbuchy v atmosféře, které byly zahájeny v roce 1954, způsobily stonásobné zvýšení obsahu tritia v prostředí. Po zákazu těchto zkoušek se však jeho koncentrace, díky přirozenému rozpadu, vrátila na původní úroveň. [5]

3 Výroba vodíku

Vodík není klasické palivo, ale tzv. energetický vektor neboli nosič energie. Prakticky to znamená, že jej není možné energeticky efektivně a levně těžit. Vodík se totiž na Zemi v elementární formě téměř nevyskytuje, je zde zastoupen ve formě sloučenin. Je tedy třeba jej pracně a s nemalými ztrátami energie vyrábět. [6]

Roční produkce vodíku se nyní pohybuje okolo 55 miliónů tun, přičemž jeho spotřeba ročně roste asi o 6%. [7]

Výhodou vodíku oproti fosilním palivům je jeho šetrnost k životnímu prostředí a možnost výroby z obnovitelných zdrojů. To je ovšem negováno faktem, že drtivá většina produkce vodíku je právě z fosilních paliv, za vzniku skleníkových plynů.



Obr. 1 – Celosvětová produkce vodíku podle vstupních surovin [8]

Výrobu vodíku rozdělím do skupin podle toho, z čeho se vyrábí:

První a zároveň největší skupinou bude výroba z fosilních paliv, kde patří například parní reforming, parciální oxidace ropných frakcí, apod.

Nejhojněji je vodík na Zemi zastoupen ve vodě, a proto bude druhá skupina pokrývat technologie výroby vodíku z vody, mezi které patří elektrolýza, termické štěpení vody a S-I cyklus.

Třetí skupina zahrnuje způsoby výroby vodíku z BIO zdrojů, kde se řadí například pyrolýza biomasy, tmavá fermentace, atd.

Každý způsob výroby bude obsahovat zhodnocení dané technologie z několika hledisek: účinnosti, energetických nákladů, dopadu na životní prostředí a potenciálu pro další využití v budoucnosti.

3.1 Výroba vodíku z fosilních paliv

Fosilní paliva jsou díky rozšířenosti a své ceně hlavním zdrojem vodíku, zaujímají 96% veškeré produkce vodíku.

3.1.1 Parní reforming

V současnosti nejlevnější a nejpoužívanější způsob výroby vodíku. Surovinou pro výrobu vodíku parním reformování je nejčastěji zemní plyn, alternativou je propan. V případě, že surovina obsahuje sloučeniny síry, musí se odsiřovat, protože sirné sloučeniny působí na katalyzátory parního reformování jako katalytický jed.* [9]

Obr. 2 – Jednotka na výrobu vodíku parním reformingem v Pavlodaru (Kazachstán)

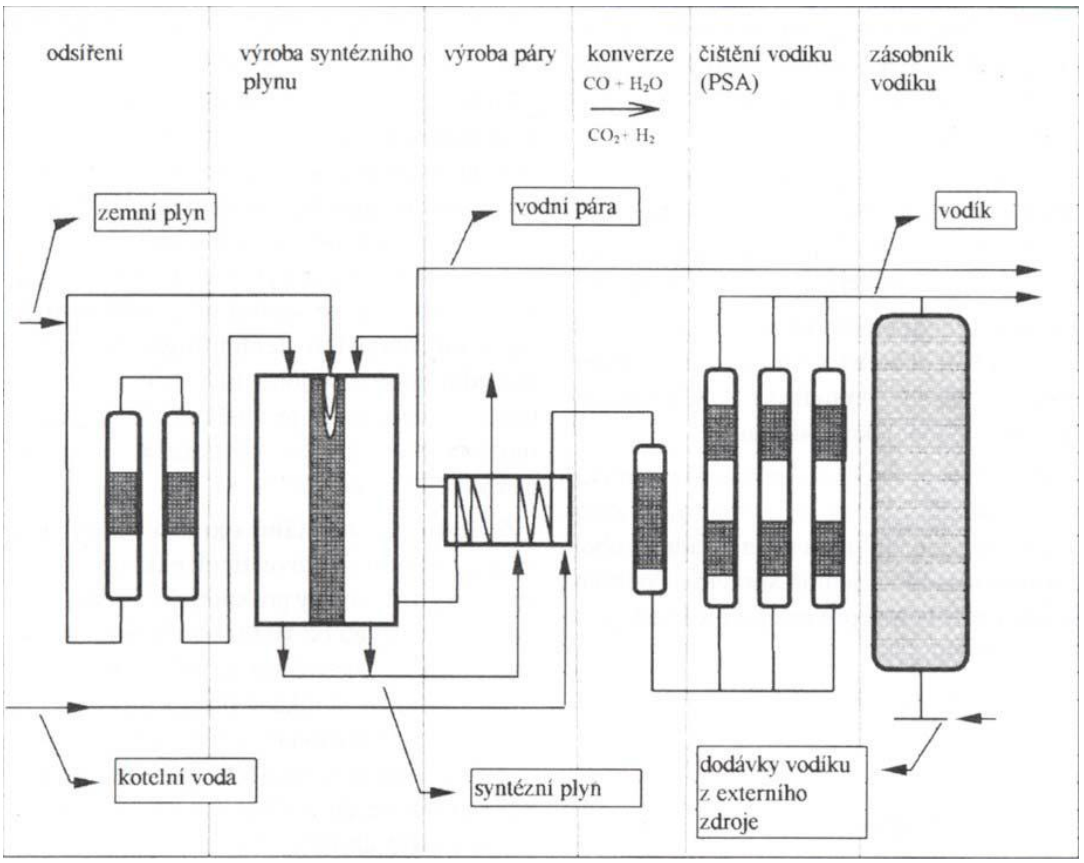
Parní reforming může probíhat při teplotách 1200 – 1400°C. Teplotně méně náročný katalytický rozklad se provádí v peci při teplotě 750 - 800 °C a tlaku 3 - 5 MPa v trubkách naplněných katalyzátorem na bázi oxidu nikelnatého. Surovina (metan) reaguje s vodní párou za vzniku oxidu uhelnatého, oxidu uhličitého a vodíku. [9]

$$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3\,H_2$$

$$CH_4 + 2\,H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4\,H_2$$

* Katalytický jed je chemická látka, která snižuje nebo zcela ničí schopnost katalyzátoru urychlovat chemickou reakci.

Reforming se provádí v přebytku vodní páry cca 3 : 1, aby nedocházelo k usazování uhlíku na katalyzátoru, a aby se posouvala rovnováha těchto vratných endotermních reakcí směrem k reakčním produktům.



Obr. 3 - Schéma parního reformování zemního plynu [1]

Reakční produkty o teplotě cca 750 °C se vedou přes kotel na výrobu páry a výměník, kde se ochladí na cca 360 °C, do konvertorů, kde se CO reakcí s další vodní párou přemění na CO2 za vzniku dalšího vodíku. Poté následuje jeho čištění a přenos do zásobníku. [9]

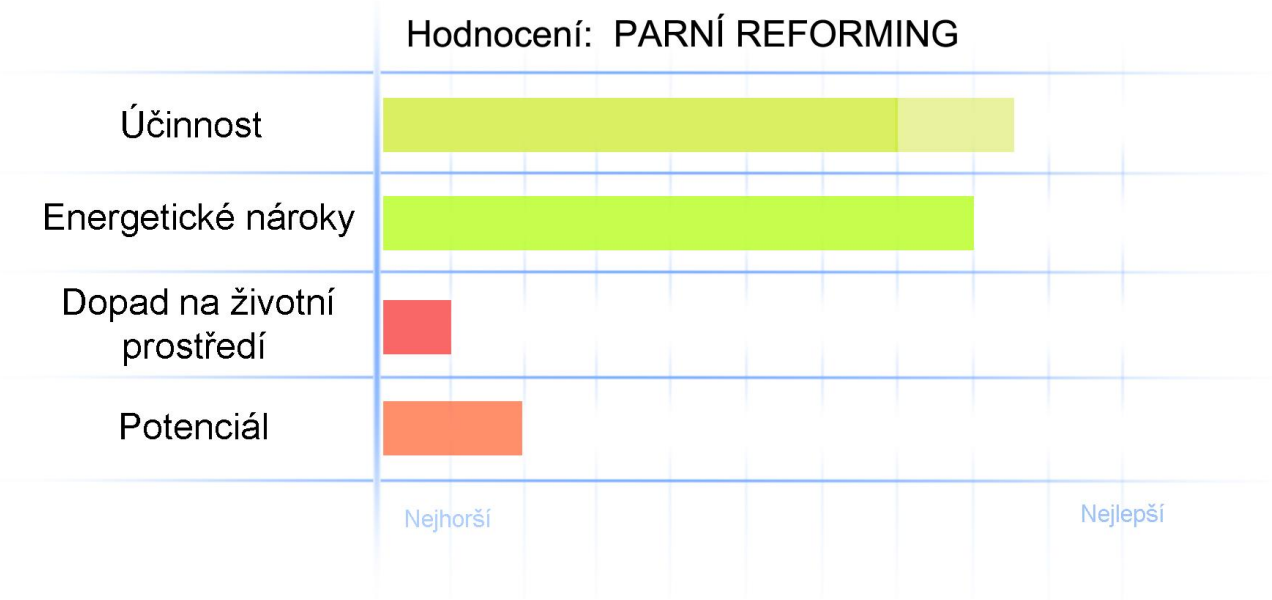
$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

Účinnost parního reformingu se pohybuje v rozmezí 70-85% (závisí na čistotě vyprodukovaného vodíku a poměru páry a uhlíku ve směsi), což je oproti většině ostatních způsobů výroby vodíku hodně, proto parní reforming ve výrobě vodíku dominuje.

I přes vysoké investiční náklady jsou dalším důvodem rozšířenosti reformingu poměrně nízké energetické nároky, na výrobu $1m^3$ vodíku je potřeba zhruba 1,5 kWh. [10]

Co se týče dopadu na životní prostředí, je steamreforming velice nešetrný. Na jeden kilogram vyprodukovaného vodíku připadá 7,05kg CO_2.*

I přes své nízké energetické nároky a vysokou účinnost se lidé snaží o nalezení vhodnějšího způsobu výroby vodíku. A to díky ztenčujícím se zásobám dostupných fosilních paliv a velkému znečišťování prostředí. Proto má parní reforming nízký potenciál využití v budoucnosti.



Obr. 4 – Hodnocení výroby vodíku steamreformingem

* Oxid uhličitý získaný parním reformingem nebo parciální oxidací se buď vypouští do atmosféry, nebo se po důkladném vyčistění zkapalňuje a někdy i převádí do tuhého stavu (suchý led) a používá se ke chlazení např. v potravinářském průmyslu. [9]

3.1.2 Parciální oxidace ropných frakcí

Parciální oxidace je dalším velice rozšířeným způsobem výroby syntézních plynů a vodíku. Jako surovinu lze použít jak plynné, tak kapalné frakce z různých procesů zpracování ropy, nejčastěji se ale zplyňují těžké ropné frakce (vakuové zbytky, zbytky z termického a katalytického štěpení), které se obtížně prodávají.

Surovina (obecně C_nH_m) se zplyňuje kyslíkem a vodní parou při teplotách 1 300 - 1 500 °C a tlacích 3 - 8 MPa. Katalytické procesy používají katalyzátory na bázi Ni, Co/Mg + SiO_2, reakční teplota je potom 700 - 1000°C. [11]

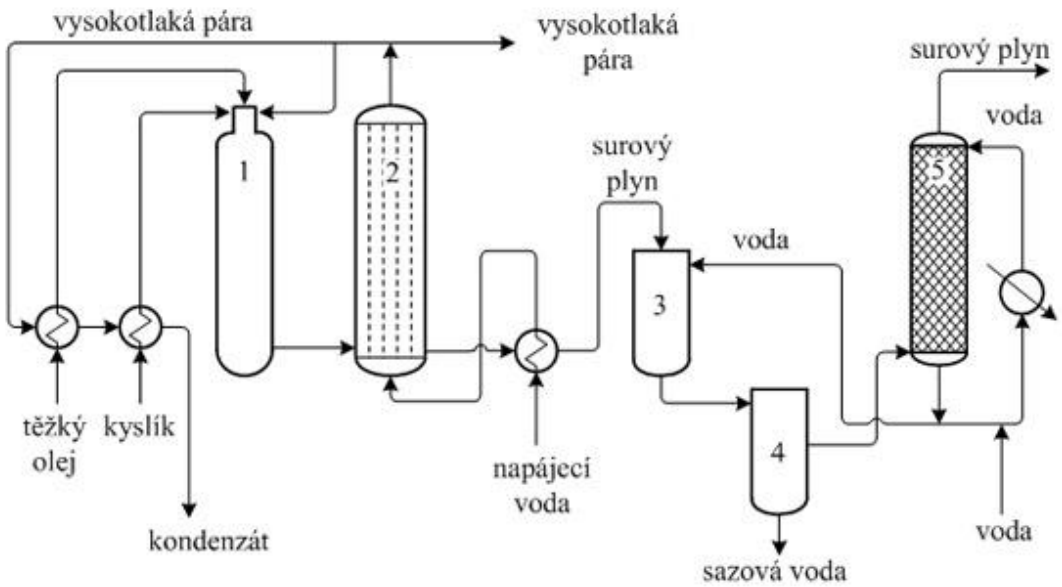
$$2\,C_nH_m + n\,O_2 \rightleftharpoons 2n\,CO + m\,H_2$$

$$C_nH_m + n\,O_2 \rightleftharpoons n\,CO_2 + m/2\,H_2$$

$$C_nH_m + n\,H_2O \rightleftharpoons n\,CO + n + m/2\,H_2$$

Zplyňování kyslíkem je vysoce exotermní, proto se někdy část kyslíku nahrazuje vodní párou. Zplyňování vodní parou jednak vede ke vzniku většího množství vodíku než při zplyňování kyslíkem, jednak se touto endotermní reakcí snižuje teplota reakčních produktů na požadovanou úroveň cca 1350 °C. Další důležitá reakce je reakce oxidu uhelnatého s vodní párou, která se podílí na vytvoření rovnováhy mezi jednotlivými reakčními produkty. [11]

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$



Obr. 5 - Schéma parciální oxidace těžkých ropných olejů (1 - generátor, 2 - kotel na výrobu páry, 3 - chladič, 4 - separátor, 5 - pračka) [11]

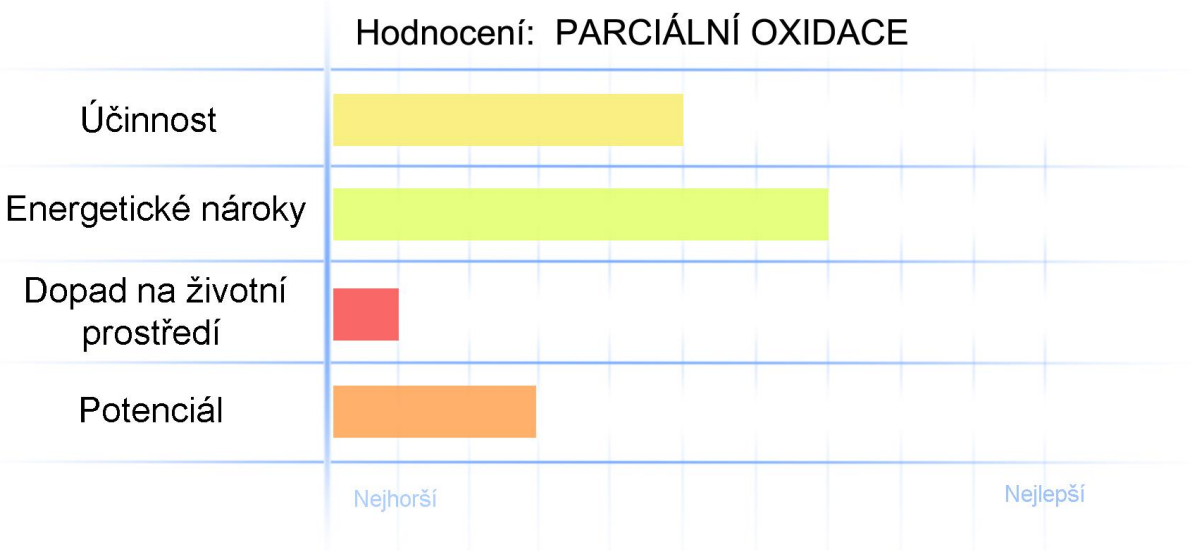
Při parciální oxidaci těžkých ropných zbytků se předehřátý těžký olej rozprašuje v hořácích do proudu předehřáté směsi kyslíku a vodní páry. Zplyňovací generátor je vertikální prázdná ocelová nádoba se žáruvzdornou vyzdívkou. Horký plyn z generátoru se vede do kotle na výrobu vodní páry, kde se ochladí na teplotu cca 260 °C a současně se zde vyrobí vysokotlaká pára o tlaku až 12 MPa. Část vyrobené páry se používá v procesu parciální oxidace (cca 20 %), zbytek je k dispozici pro jiné využiti. Generátorový plyn se poté v chladiči ochladí nástřikem vody, přitom dojde k odstranění větší časti sazí, jejichž zbytek se odstraňuje ve vodní pračce. Z vyrobeného surového generátorového plynu se vypere kyanovodík a sulfan, pak se oxid uhelnatý zkonvertuje na oxid uhličitý, ten se z plynu vypere např. etanolaminem a zbytky CO a CO_2 se poté metanizují stejným způsobem jako při výrobě vodíku parním reformováním. [11]

Účinnost parciální oxidace ropných frakcí je obecně nižší než při parním reformování, obvykle se pohybuje okolo 50%.

Stejně jako u parního reformingu jsou u parciální oxidace obrovské investiční nároky na vybudování systému pro výrobu vodíku parciální oxidací, ty ale nejsou uvažovány do energetické náročnosti, kterou posuzuji vzhledem k nárokům pro vytvoření 1m^3 vodíku. Parciální oxidace vyžaduje vyšší tlaky a teploty než parní reformování, proto jsou energetické nároky o něco vyšší.

Vzhledem k životnímu prostředí není parciální oxidace o moc lepší než steamreforming. Vzniká opět velké množství skleníkových plynů.

Díky tomu, že se při parciální oxidaci využívají těžké ropné frakce, které moc dalšího využití nemají a špatně se prodávají, má parciální oxidace, kvůli ztenčujícím se zásobám fosilních paliv, vyšší potenciál než parní reforming.



Obr. 6 – Hodnocení výroby vodíku parciální oxidací ropných frakcí

3.1.3 Ostatní technologie

V předchozích kapitolách byly popsány nejrozšířenější způsoby výroby vodíku z fosilních paliv. Tyto technologie se postupem času stále zdokonalují, zvyšují se jejich účinnosti a snižují se energetické nároky.

Nevýhodou všech výrob vodíku z fosilních paliv je vznik velkých množství skleníkových plynů. Aby se nemusely tyto plyny vypouštět do atmosféry je třeba je někde permanentně uchovat. K tomuto účelu slouží prázdné ropné nádrže nebo podzemní vodní rezervoáry. Studie z roku 1996 ukázala, že kapacita pro uložení skleníkových plynů v Evropě činí 806 miliard tun CO_2.* [12]

Stručný přehled ostatních technologií výroby vodíku z fosilních paliv:

Zplyňování uhlí

Nejstarší metoda výroby vodíku. Uhlí je ohřáno na teplotu 900°C, kdy se přemění na koksárenský plyn. Tento plyn obsahuje jako spalitelné složky vodík, metan, oxid uhelnatý a malé množství nenasycených uhlovodíků. Obsah vodíku je až 60%. Plyn se poté smíchá s párou a přidá se katalyzátor obvykle na bázi niklu. [12]

Reformování benzinů

Procesy používané ke zvyšování oktanového čísla benzinů, při nichž se nízkooktanové benziny přeměňují na vysokooktanové cyklizací a dehydrogenací v přítomnosti katalyzátorů (Pt, Rh, apod.). Probíhá aromatizace benzinů a tím se zvyšuje oktanové číslo. Vodík je přitom odpadním produktem.

Plasma reforming

Existuje několik odnoží této technologie, nejznámější je takzvaný Kvaerner-process vytvořený norskou firmou stejného jména. Díky nejnovějším technologiím je tento způsob výroby ekologicky čistý. Uhlovodíky jsou v reaktoru za vysokých teplot (1600-2000°C) rozděleny na jejich komponenty uhlík a vodík v plasmovém hořáku. Největší výhodou oproti ostatním reformovacím metodám je transformace veškerého uhlíku na saze bez vzniku škodlivého CO_2. Produkty plasma reformingu jsou zhruba ze 48% čistý vodík, 40% tvoří uhlík ve formě sazí a 10% zaujímá přehřátá pára. Nevýhodou jsou vyšší energetické nároky, na $1m^3$ je potřeba 2 - 2,5 kWh energie. [13]

* Většina tohoto prostoru se nachází na Norském šelfu, kde je místo na 476 miliard tun CO_2 v podzemních vodních rezervoárech. Všechen tento prostor by vystačil k ukládání emisí ze všech elektráren v Západní Evropě na spoustu století. [12]

3.2 Výroba vodíku z vody

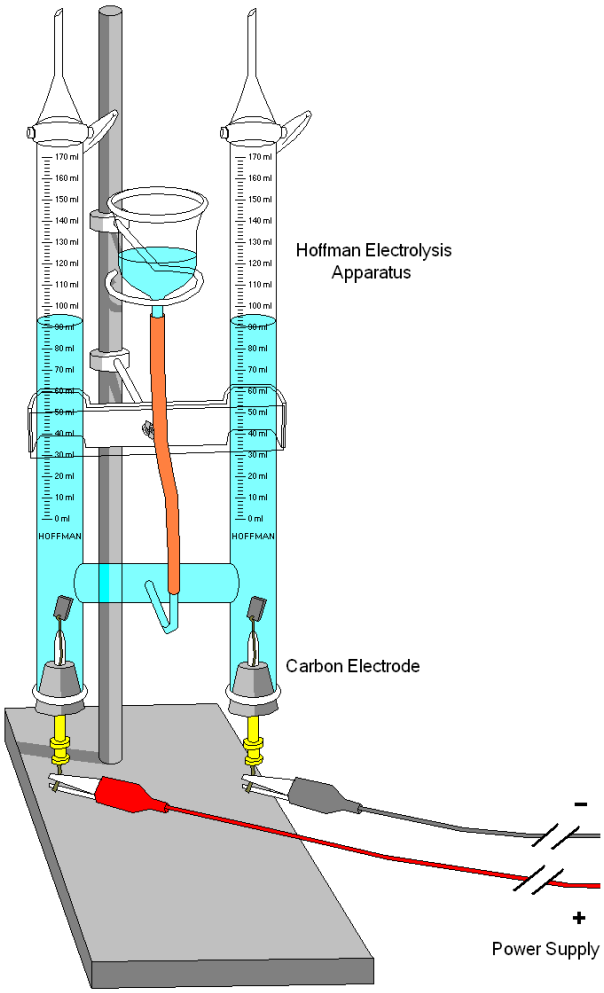
Více než 70% zemského povrchu zaujímá voda. Vzhledem k hmotnosti je voda složena z 11,2% z vodíku. Jak už bylo zmíněno dříve, při spalování vodíku se vodík váže zpět na kyslík a vytváří vodu. Považujeme proto vodík za obnovitelný zdroj energie.

3.2.1 Elektrolýza

Vodní elektrolýza znamená dělení vody na vodík a kyslík. Vlivem průchodu stejnosměrného proudu vodným roztokem se štěpí chemická vazba mezi vodíkem a kyslíkem, na anodě se vylučuje O_2 a na katodě H_2.

$$2\ H_2O \rightarrow 2\ H_2 + O_2$$

Vodík vznikající na katodě je jímán a následně skladován. Proces může probíhat za pokojových teplot a pro jeho chod je nutná pouze elektrická energie. Touto metodou výroby vodíku se dosahuje velmi čistého vodíkového plynu, který už není třeba dále dočišťovat. [14]



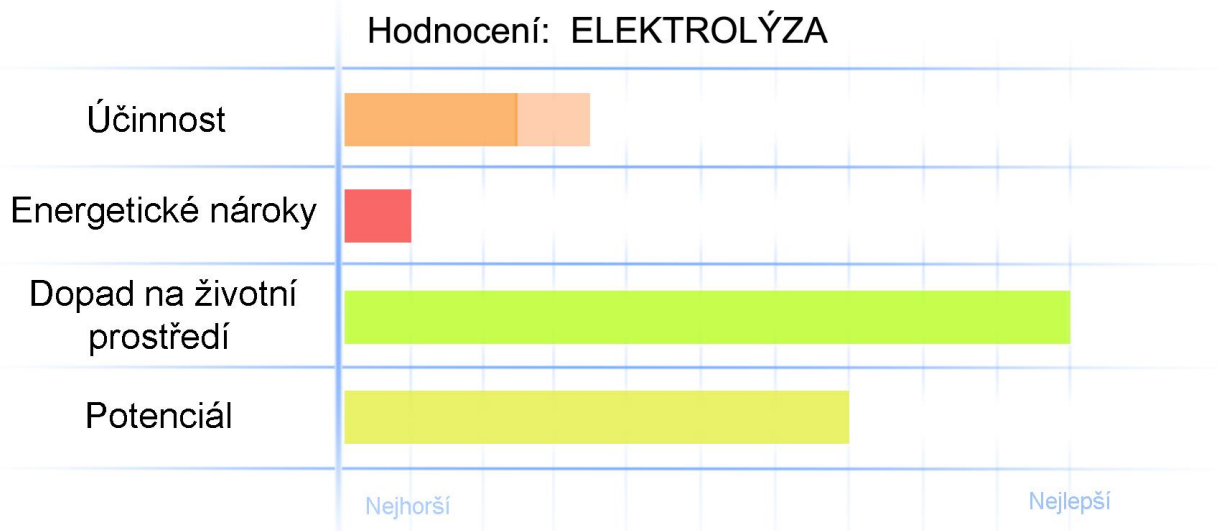
Obr. 7 – Schéma elektrolýzy vody za pomoci Hoffmanova přístroje

Účinnost samotného procesu se pohybuje v rozmezí 80 - 92%, lze ji zvýšit přídavkem elektrolytu, který zvýší vodivost vody. Účinnost elektrolytické výroby je ovlivněna zejména účinností výroby elektrické energie, která je pro současné zdroje 30 - 40%. Celková účinnost elektrolýzy se pak pohybuje v rozmezí 25 - 35%. [14,15]

Ve srovnání s ostatními metodami je elektrolýza velice energeticky náročná. Spotřeba energie na výrobu 1 m^3 vodíku je v dnešní době přibližně 5,2 kWh, což vzhledem k hustotě vodíku dělá 57 kWh na výrobu jednoho kilogramu tohoto plynu.* [14]

Elektrolýza je jedna z ekologicky nejčistějších výrob vodíku.

Vzhledem k čistotě procesu, produkci velice čistého vodíkového plynu a jeho obnovitelnosti má elektrolýza vysoký potenciál do budoucna, kde jedinou nevýhodou je velmi vysoká spotřeba elektrické energie.



Obr. 8 – Hodnocení výroby vodíku elektrolýzou

* Elektrolýza se využívá v oblastech s levnou a „zelenou“ energií, kde se proces používá v případě nadbytku elektřiny. Navíc elektrolýzou produkujeme i kyslík, který lze také využít.

3.2.2 Vysokoteplotní elektrolýza

Někdy též nazývaná parní elektrolýza je velice podobná klasické elektrolýze s tím rozdílem, že část dodávané energie tvoří elektrická energie a část je přivedena ve formě tepla, čímž je zvýšena celková účinnost procesu.

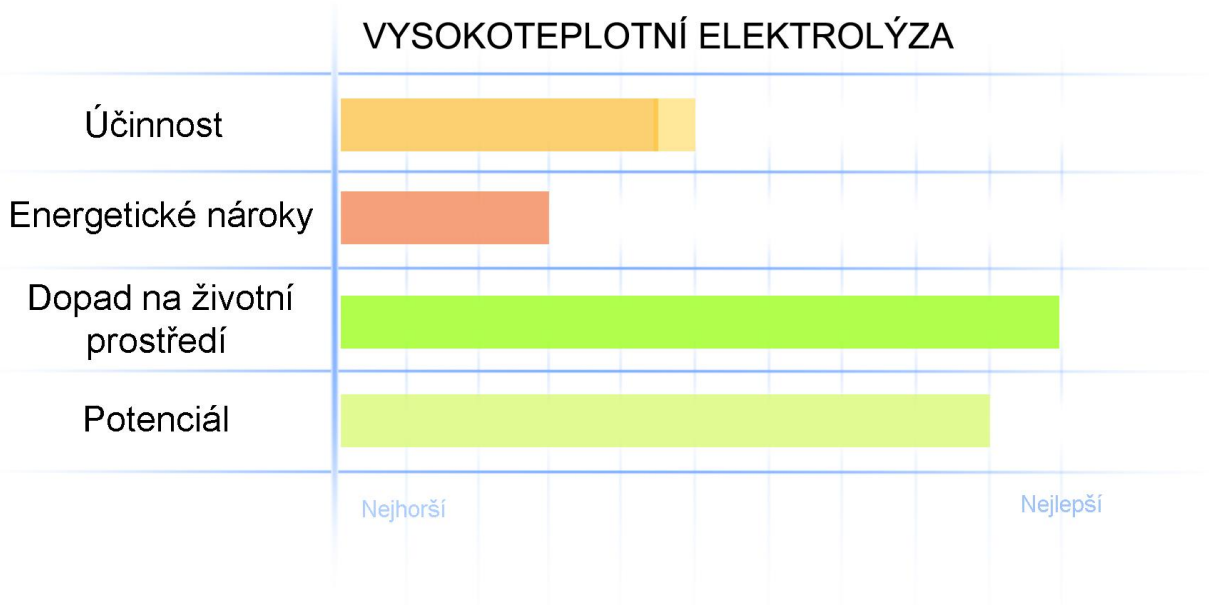
Do elektrolyzéru vstupuje pára a vodík. Vystupuje z něj obohacená směs obsahující 75%$_{hm}$ vodíku a 25%$_{hm}$ páry. Vodík je pak z páry oddělen v kondenzační jednotce. Reakce probíhající ve vysokoteplotním elektrolyzéru je reverzní k reakci probíhající v palivových článcích s pevnými oxidy. [15,16]

Provozní podmínky procesu vyžadují teploty v rozmezí 600 – 1000°C. Výhodou je zvýšení účinnosti díky snížené spotřebě elektrické energie a snadnějšímu překonání aktivační bariéry na povrchu elektrody. Celková účinnost vysokoteplotní elektrolýzy může dosahovat 45-50%. [16]

Energetické nároky jsou tedy menší než u běžné elektrolýzy, při růstu teploty vstupní páry klesá spotřeba elektrické energie.

Stejně jako u běžné elektrolýzy se jedná o velice čistou metodu.

Neustále probíhá zdokonalování této metody. Díky svému velkému potenciálu je vysokoteplotní elektrolýza slibným kandidátem na výrobu vodíku ve velkém měřítku. V praxi se používá výhradně energie z jaderných elektráren. [15]



Obr. 9 – Hodnocení výroby vodíku vysokoteplotní elektrolýzou

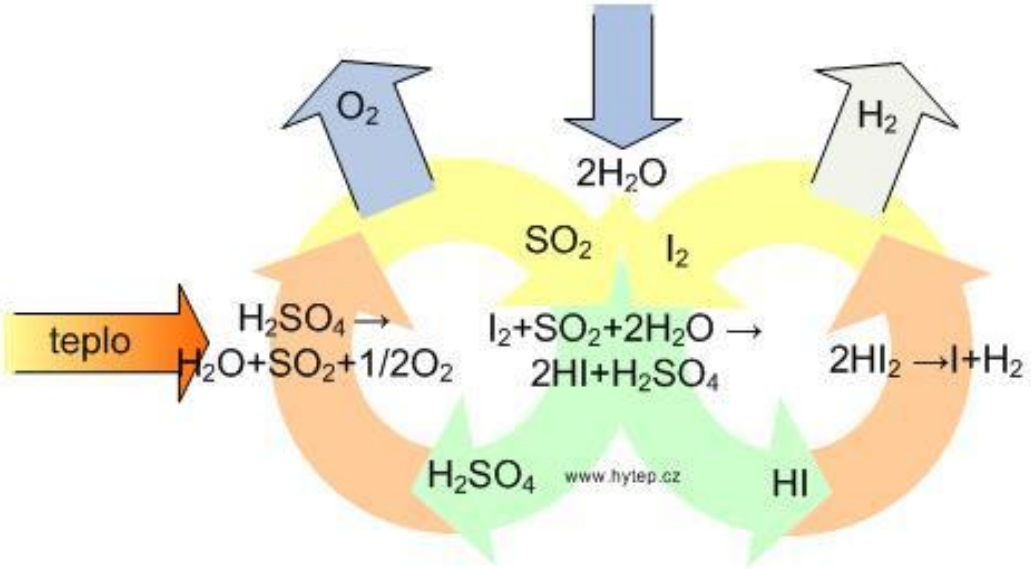
3.2.3 Termochemické cykly štěpení vody

Termochemické cykly jsou známy již více než 35 let; intenzivně byly studovány na přelomu 70. a 80. let 20. století.* Při termochemickém štěpení vody je voda rozdělena na kyslík a vodík pomocí série chemických reakcí, které jsou iniciované teplem nebo v případě hybridních cyklů teplem a elektrickou energií. Jsou to cykly uzavřené, tj. použité chemické látky jsou v průběhu reakcí recyklovány a znovu vstupují do procesu. Doplňovanou vstupní surovinou je pouze voda a výsledným produktem vodík a kyslík. [8]

S-I cyklus

Nejznámější a nejperspektivnější je siřičito-jódový termochemický cyklus, který byl vyvinut v General Atomics (San Diego, USA) v polovině 70. let 20. století.

Vstupní surovinou je pouze voda a vysokopotenciální teplo; výstupními surovinami jsou kyslík s vodíkem a nízkopotenciální teplo. Všechny vstupní suroviny jsou tekuté. Jód a oxid siřičitý se recyklují a opět používají. [8]



Obr. 10 – Znázornění siřičito-jódového termochemického cyklu [8]

* Období ropné krize, kdy probíhalo usilovné hledání ekonomické výroby alternativních paliv.

Během procesu probíhají následující termochemické reakce:

$I_2 + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2HI + H_2SO_4$ (120°C)
$H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + H_2O + ½O_2$ (800 – 1000°C)
$2HI \rightarrow I_2 + H_2$ (300 – 450°C)

V prvním kroku, který je znám jako Bunsenova reakce, reaguje vstupující voda s jódem a oxidem siřičitým za vzniku kyseliny sírové a jodovodíkové. Jedná se o exotermickou reakci.

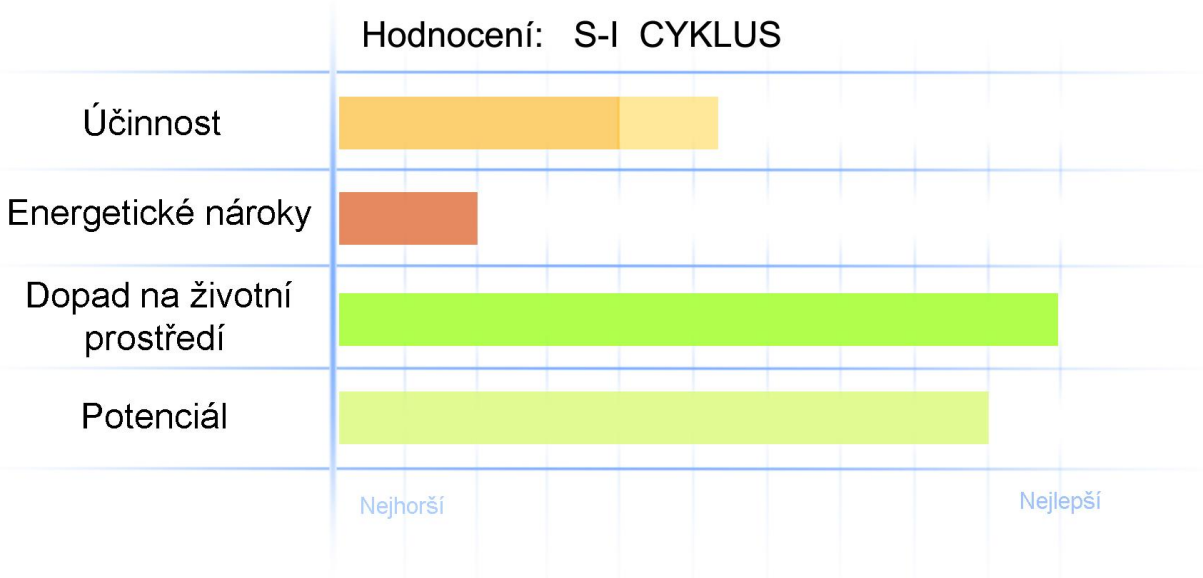
Nejvíce tepla vyžaduje endotermický rozklad kyseliny sírové. Rozklad kyseliny jodovodíkové a současná produkce vodíku vyžaduje teploty nižší. [8]

Účinnost takto komplexního cyklu není jednoduché stanovit, ale obecně se pohybuje v rozmezí 40 – 52% (50% při 950°C). S rostoucí teplotou roste také účinnost cyklu. Oproti elektrolýze nedochází ke ztrátám při výrobě elektrické energie. [8]

Nevýhoda tohoto cyklu je požadavek vysokých vstupních teplot a agresivita kyseliny sírové a jodovodíkové, což vede k vysokým nárokům na chemickou odolnost použitých materiálů.

Stejně jako u elektrolýzy se ani zde teoreticky neprodukuje žádný odpad. Ve skutečnosti dochází k určitým ztrátám a je nezbytné tyto ztráty kompenzovat doplňováním chemických látek.

Vedle vysokoteplotní elektrolýzy patří také termochemické cykly do skupiny vhodných kandidátů na výrobu vodíku ve větším měřítku. Největším problémem bude kontrola podmínek reakcí v průmyslovém měřítku (v laboratorních podmínkách byla tato otázka již zvládnuta). [8]



Obr. 11 – Hodnocení výroby vodíku S-I cyklem

3.2.4 Ostatní technologie

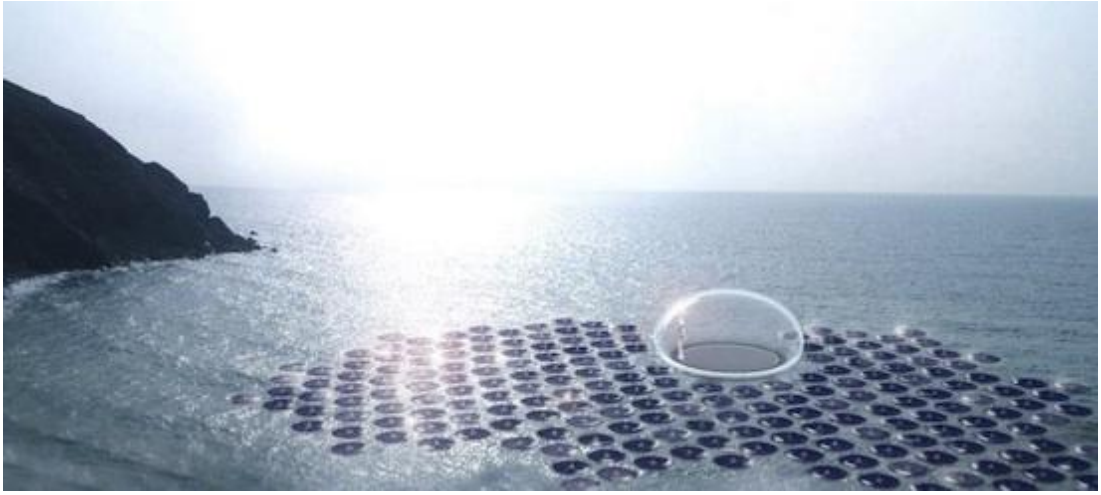
V předchozích kapitolách byly zmíněny nejznámější technologie výroby vodíku z vody. V této kapitole budou stručně představeny ostatní metody výroby vodíku:

Westinghouse proces

Jedná se o hybridní termochemický cyklus kyseliny sírové, který byl vyvinut stejnojmennou společností v roce 1975. Vstupní suroviny jsou voda a oxid siřičitý a za přispění elektrické energie vzniká vodík a kyselina sírová, která se dalšími reakcemi rozpadá na vstupní suroviny a kyslík. Je to nejjednodušší ze skupiny sírových procesů. Účinnost tohoto procesu je okolo 40%. Výhodou cyklu je 3-4x nižší spotřeba elektrické energie než při elektrolytickém štěpení vody. Nevýhodou jsou velké korozní problémy působené kyselinou sírovou. [8]

Solární vodíková elektrárna

Studio SolarLab se dlouhodobě zabývá výzkumem v oblasti solární energie. Jejich vodíková elektrárna pracuje na relativně jednoduchém principu. Kus od mořského pobřeží se na vodu položí množství nafukovacích „dlaždic“ se solárními panely. Celkový výkon solární elektrárny je pak zvýšen chladící schopností mořské vody, údajně až na 30%. Takto vyrobená elektrická energie je poté využívána k energeticky náročné elektrolýze vody. Vyrobený vodík je pak bezpečně skladován do velkých nádrží na dně moře, což zároveň slouží jako ochrana před výbuchem. Z těchto nádrží povedou trubky na pobřeží (podobně jako např. plynovod), kam bude pak možné vodík bezpečně a relativně levně dodávat. [18]



Obr. 12 – Koncept solární vodíkové elektrárny [18]

Pee power

Gerardine Botte, profesorka chemického inženýrství z Ohio University přišla s nápadem výroby vodíku z moči. Moč obsahuje dvě sloučeniny, které mohou být zdrojem vodíku, jsou jimi amoniak a močovina. Systém pracuje na podobném principu jako elektrolýza vody s tím rozdílem, že vodík v těchto sloučeninách není tak těsně vázán jako ve vodě, což znamená, že stačí méně energie na jejich rozštěpení. Tato technologie má velký potenciál v místech, kde se shromažďuje velké množství lidí, například letiště, stadiony apod. Další možnosti uplatnění jsou spojené se znečišťováním, které způsobuje dobytek na farmách. Podle profesorky by moč vyprodukovaná jedním tisícem krav mohla vygenerovat 40-50 kW energie s tím, že bychom se v procesu zbavili škodlivého amoniaku. [19]

3.3 Výroba vodíku z BIO zdrojů

Biomasa patří k nejperspektivnějším obnovitelným zdrojům, protože její energetické využití, k němuž patří i produkce vodíku, má mnohostranný význam. V současné době je podíl biomasy na současné světové energetické spotřebě okolo 12%, ale v mnoha rozvojových zemích je její podíl 40 – 50%.

Nevýhodou energetického využití biomasy je zatím nedostatečná konkurenceschopnost k fosilním palivům. Vodík obsažený v biomase (6 – 6,5%$_{hm}$) je v porovnání s obsahem vodíku v zemním plynu (cca 25%) nízký, je však srovnatelný s obsahem vodíku v uhlí (okolo 5%). [20]

3.3.1 „Suchá“ biomasa

Jako suchá biomasa se označuje například dřevní a suchý rostlinný odpad. Suchá biomasa se zpracovává procesy, jako jsou spalování nebo zplyňování.

Termochemické procesy

Příkladem termochemického procesu je parní reformování biomasy, které sestává ze dvou základních kroků. Prvním z nich je pyrolýza, při které vznikají z biomasy převážně plynné produkty (metan, vodík, oxid uhelnatý). Poté následuje druhá fáze, ve které jsou zbylé organické pevné látky a metan převedeny pomocí vodní páry na oxid uhelnatý a vodík při 600-1000°C v kombinaci s dalším zvýšením výtěžku vodíku pomocí převedení oxidu uhelnatého na oxid uhličitý a vodík. [21]

Substráty zpracovatelné touto metodou tvoří široké spektrum od pevného komunálního odpadu, přes odpady z potravinářského průmyslu, cíleně pěstovanou nebo odpadní zemědělskou biomasu až po uhlí. Existuje spousta variací této metody lišící se vstupními materiály, procesními teplotami, typy katalyzátorů apod.

3.3.2 Biomasa s vysokým obsahem vody

Ačkoli „suchá“ biomasa je vhodným materiálem pro konverzi pomocí klasických termochemických procesů, biomasa s vysokým obsahem vody je tímto způsobem z ekonomického hlediska nevyužitelná.

U biomasy s vysokým obsahem vody se využívá biotechnologických procesů, kdy reakce jsou katalyzovány mikroorganismy ve vodném prostředí za nízkých teplot a tlaků. Biologické procesy obvykle pracují s různými druhy anaerobních bakterií (vyskytují se v prostředí, kde není přítomen vzdušný kyslík) nebo řas. Působení mikroorganismů se od sebe liší typem substrátu a procesními podmínkami.

Přehled nejznámějších technologií výrob vodíku biotechnologickými procesy:

Přímá biofotolýza

Proces je v podstatě štěpením vody na kyslík a vodík za působení slunečního záření a enzymů, které jsou produktem mikroorganismů. Výroba vodíku přímou biofotolýzou využívá fotosyntetického systému mikrořas k přeměně solární energie na energii chemickou, potřebnou ke štěpení molekul vody za vzniku vodíku. Pro proces je nutné anaerobní prostředí s obsahem kyslíku do 0,1%, neboť enzymy produkované mikroorganismy jsou na přítomnost kyslíku velmi citlivé. Přímá biofotolýza nepracuje s biomasou, vstupní látkou je pouze voda, která je levná a snadno dostupná. Nevýhodou je nízká účinnost okolo 5%, která byla i přes pokročilý výzkum zvýšena v laboratorních podmínkách na maximálně 15%. [20]

Existuje i tzv. nepřímá biofotolýza, jedná se o složitější proces skládající se z několika kroků: produkce biomasy fotosyntézou, koncentrace biomasy, anaerobní tmavé fermentace (viz. níže) a konverze acetátu (sůl kyseliny octové). Nepřímá biofotolýza využívá cyanobakterií (sinic).

Fermentace

Fermentace (kvašení) je přeměna látky za účasti enzymů mikroorganismů, kde probíhají v důsledku jejich metabolické aktivity chemické přeměny organických látek, obvykle sacharidů a vznikají látky energeticky chudší (etanol a oxid uhličitý). Nejvhodnější surovinou jsou např. brambory nebo cukrová třtina. [22]

Existují dva hlavní druhy fermentací. První je vodíková fermentace, někdy též označovaná jako tmavá fermentace, a fotofermentace.

Tmavá fermentace

Tento proces probíhá v nepřítomnosti světla a je to přirozený děj, ke kterému dochází za anoxických nebo anaerobních podmínek. Organické látky jsou v tomto případě využívány jako primární zdroj vodíku a také jako zdroj energie. Různé druhy bakterií využívají v nepřítomnosti kyslíku redukci protonů na vodík k uložení elektronů z oxidace organických látek. Teoretický výtěžek z 1 mol glukózy je popsán následující rovnicí, která ukazuje, že maximální množství vodíku jsou 4 moly a současně dojde k uvolnění 206 kJ energie a vzniku dvou molů acetátu, kde je k potenciálnímu dalšímu využití fixováno dalších 4 mol H2: [21]

$$C_6H_{12}O_6 + 4H_2O \rightarrow 2CH_3COO^- + 2CO_3^{2-} + 6H^+ + 4H_2$$
$$\Delta H_r^0 = -206\frac{kJ}{mol}$$

Fotofermentace

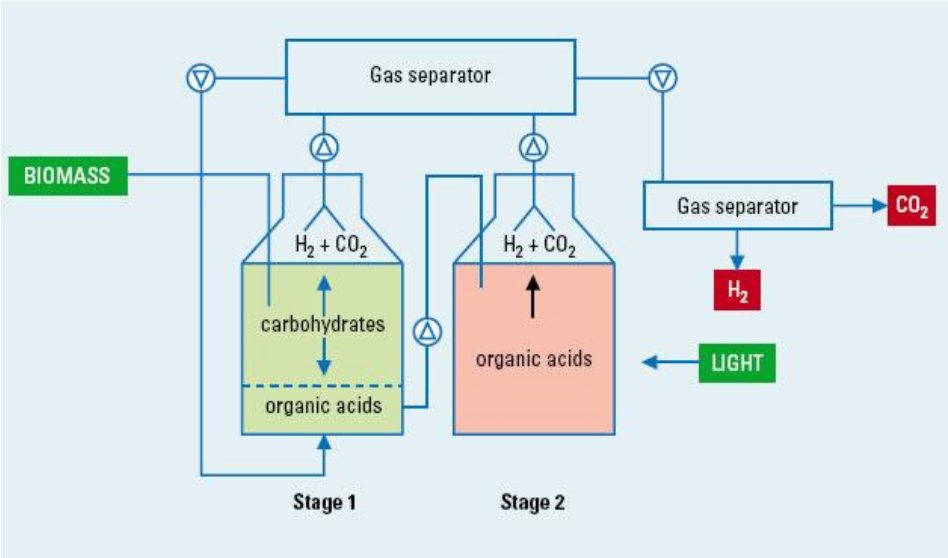
Podobně jako u tmavé fermentace jsou i u fotofermentace bakteriemi přeměňovány organické látky na vodík a CO_2, ale v tomto případě za využití světla. Jednou ze skupin mikroorganismů schopných fotofermentace jsou purpurové bakterie, které za anaerobních podmínek využívají jednoduchých organických kyselin. Proces fotofermentace popisuje následující rovnice: [20]

$$CH_3COOH + 2H_2O \xrightarrow{SolarPower} 4H_2 + 2CO_2$$

Výhoda bakterií spočívá v přizpůsobivých metabolických schopnostech. Mohou tak být použity v široké škále podmínek.

Pro zvýšení ekonomické konkurenceschopnosti procesů se oba typy fermentací kombinují, kde odpadní acetát tmavé fermentace je využíván v procesu fotofermentace. Vzniká tak bioprodukce vodíku pomocí dvoustupňové fermentace.

V první fázi dvoustupňové fermentace je z organického substrátu produkován vodík pomocí vodíkové fermentace. V druhé fázi je pak z efluentu obsahujícího acetát získáván buďto bioplyn nebo pomocí fotofermentace vodík Dále je vhodné využít nerozložitelné zbytky biomasy, které je obvykle možno spalovat. Tím se dosáhne větší dalšího zvětšení množství získané energie. [21]



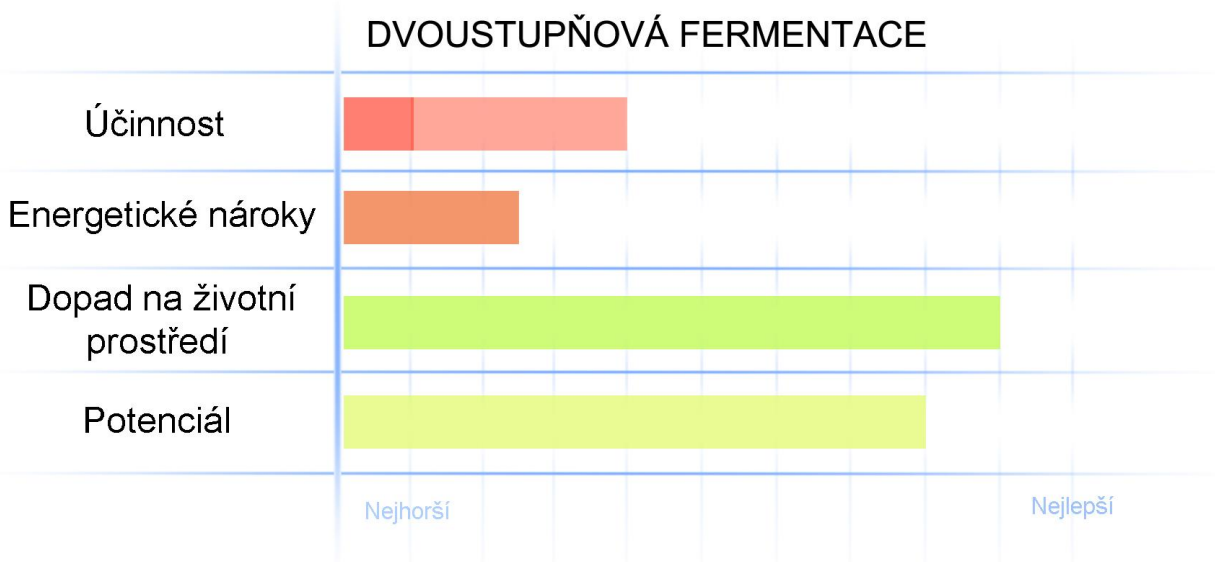
Obr. 13 – Schéma bioprodukce vodíku pomocí dvoustupňové fermentace

Účinnost procesu ovlivňuje řada faktorů, od vstupních materiálu po technologické provedení procesu. Samostatně dosahují fermentace velice nízkých účinností kolem 10%, jejich kombinací je ale možné dosáhnout i více než 40%. [23]

Energetické nároky procesu se odvíjí hlavně od tepla potřebného k ohřevu vstupního substrátu a dosahují poměrně vysokých hodnot.

Při provozu dvoustupňové fermentace dochází ke znečištění ovzduší malými emisemi NO_x a CO. Díky nízké koncentraci by se neměl jejich vliv na ovzduší negativně projevit.

Potenciál této technologie je vysoký, stále probíhají zdokonalování procesu a genetické modifikace mikroorganismů pro zvýšení efektivity procesů. Největší výhodou je zbavování se nepotřebného odpadu. Produkce odpadních látek se stále zvyšuje a je všeobecnou snahou jejich minimalizace.



Obr. 14 – Hodnocení výroby vodíku dvoustupňovou fermentací

4 Bezpečnost

Při práci s vodíkem je třeba dbát na bezpečnost, neboť se jedná o velice nebezpečný prvek. Díky tomu, že je to bezbarvý plyn bez zápachu, je k němu třeba přistupovat velmi opatrně.

Vodík tvoří výbušnou směs s kyslíkem a se vzduchem v širokém koncentračním rozmezí (4 až 95% objemu vodíku v kyslíku, 4 až 77% objemu vodíku ve vzduchu). Na vzduchu je lehce zápalný. Výbušné jsou rovněž směsi vodíku s fluorem a chlorem (stačí iniciace světlem). Základním bezpečnostním pravidlem při manipulaci s vodíkem je zabránit vzniku směsi vodíku a vzduchu. V těchto podmínkách jakýkoliv zdroj (otevřený plamen, jiskra, cigareta, elektrostatický výboj, žhavý předmět) bude iniciovat výbuch této směsi.* [1]

Vodík má, na rozdíl od ostatních plynů, vlastnost, že se zahřívá při uvolnění tlaku. Hrozí proto nebezpečí, že při náhlé expanzi stlačeného vodíku může dojít k jeho samovolnému vznícení.

Ve skladech a místech skladování vodíku je třeba zajistit stále větrání. Díky jeho velice nízké hustotě (14,4 krát lehčí než vzduch) se při únicích může zvyšovat jeho koncentrace ve stropních prostorách.

U tlakových lahví se stlačeným plynem se tlak v lahvi zvyšuje s rostoucí teplotou. Podmínky při skladování a používání lahví s vodíkem by měly zaručit, aby teplota plynu v tlakové lahvi nepřekročila 50°C, jinak hrozí mechanické poškození odběrového systému vodíku (ventil, regulátor, rozvody).

Z toxikologického hlediska je vodík fyziologicky netečný plyn, který může jen ve vysokých koncentracích způsobit zadušení tím, že se sníží obsah kyslíku ve vdechovaném vzduchu. [1]

* Jako odstrašující příklad slouží katastrofa z roku 1937, kdy došlo k požáru německé vzducholodě LZ 129 Hindenburg, která byla naplněna 200 000 m^3 vodíku. Ačkoliv nelze prokázat přesnou příčinu nehody, za nejpravděpodobnější se považuje teorie, že požár způsobila jiskra, která vznikla z nashromážděné statické elektřiny. Z 97 lidí na palubě 36 přišlo o život.

5 Uskladnění vodíku

Tato kapitola je věnována problematice uskladnění vodíku, která je hlavním omezením jeho rozšíření. Vodík má ze všech paliv nejmenší hustotu a nejnižší bod varu, což značně jeho skladování komplikuje. Hlavní metody uskladňování vodíku budou rozděleny do skupin na již známé a používané konvenční metody a moderní alternativní metody uskladnění.

5.1 Konvenční metody

Mezi konvenční metody patří skladování čistého vodíku ve speciálních nádobách a nádržích. A to buď v plynném skupenství stlačením vodíku do tlakových nádob, a nebo v kapalné fázi v tepelně izolovaných zásobnících.

5.1.1 Skladování vodíku v plynné fázi

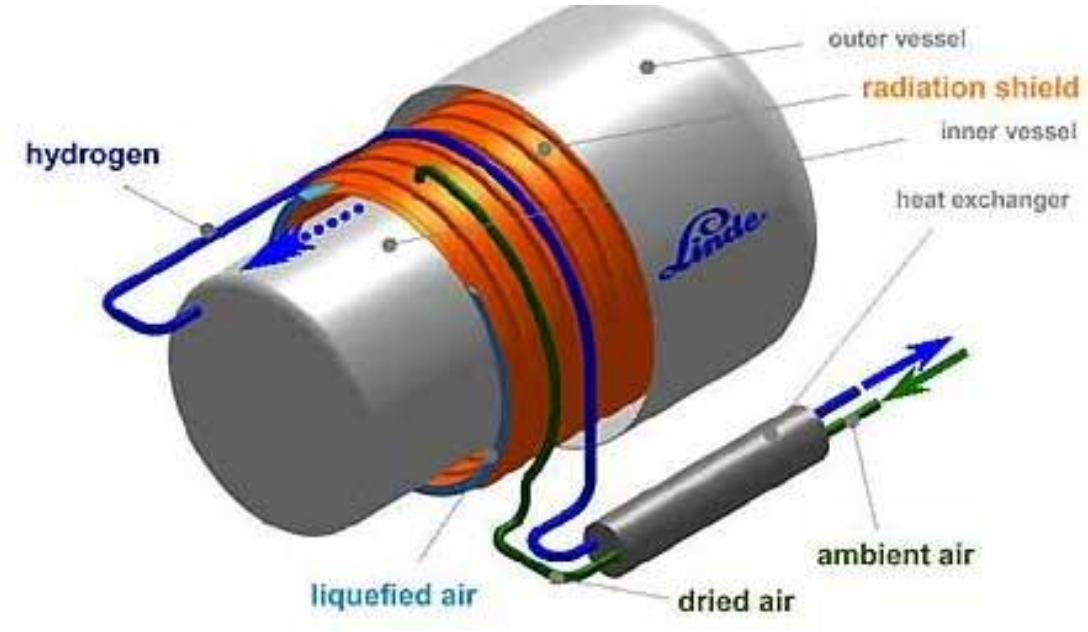
Pro stacionární aplikace se obvykle používají ocelové bezešvé lahve z nízkouhlíkaté nebo legované oceli. Vyrábějí se v objemech od několika litrů až do přibližně 50 l pro běžné aplikace. V mobilních aplikacích se obvykle používá kompozitních tlakových nádob. Vyrábějí se v objemech od desítek litrů až přibližně do 300 l. Typickým provozním tlakem je 350 bar, v nejnovějších aplikacích potom 450 až 700 bar (současný technologický limit je 1000 bar). V mnoha aplikacích je válcový tvar mírně deformován v závislosti na potřebách zástavby do úložného prostoru vozidla. Pokud chceme skladovat vodík ve vysokotlakých nádržích, musíme jej nejprve stlačit na požadovaný tlak. Pro stlačování vodíku se používá zejména pístových kompresorů. Energie potřebná na stlačení vodíku na 350 bar dosahuje přibližně 30% energie v palivu. [24]

Tuto metodu využívají a zkoumají například automobilové závody Honda nebo Nissan.

Obr. 15 – Řez nádobou pro uchování vodíku [24]

5.1.2 Skladování vodíku v kapalné fázi

Běžně využívaná fosilní paliva je možné skladovat v kapalném stavu za běžných teplot a při relativně nízkých tlacích, oproti tomu kapalný vodík je skladován při teplotě přibližně 20 K (-253 °C). S tím souvisejí zvýšené nároky na použité materiály a vysoké energetické nároky na zkapalnění.



Obr. 16 – Kryogenní nádoba firmy Linde

Pro uskladnění se používají vícevrstvé nádoby s velmi dobrými izolačními vlastnostmi s maximálním přetlakem 5 barů. Tyto nádoby musejí být vybaveny přetlakovým mechanismem, kterým je regulován maximální přípustný přetlak. Při skladování vodíku v kryogenních nádržích dochází vlivem přestupu tepla z okolí k postupnému odpařování a tedy zvyšování tlaku uvnitř této nádoby. Aby nedošlo k destrukci nádrže musí být přebytečný tlak regulován odpouštěním odpařeného vodíku. Pro běžně používané nádrže dosahují ztráty až 3% z obsahu za den (podle kvality nádrže). V některých aplikacích je takto unikající vodík jímán a stlačován do přídavných tlakových lahví. Zkapalňování je technologicky a energeticky náročný proces. Energie potřebná ke zkapalnění dosahuje přibližně 40% energie v palivu. [24]

5.1.3 Srovnání konvenčních metod

Následující tabulka srovnává hmotnostní a objemové parametry pro plnou nádrž osobního automobilu střední třídy s dojezdem přibližně 500km. To odpovídá 6 kg H_2 a 45 l benzínu.

Typ nádrže	Hmotnost nádrže [kg]	Objem nádrže [l]
Nádrž s benzínem	55	45
Kryogenní nádrž	100	180
Ocelová lahev 350 bar	360	290
Lahev z kompozitu 350 bar	120	290
Lahev z kompozitu 450 bar	130	230
Lahev z kompozitu 700 bar	140	200

Obr. 17 – Srovnání konvenčních metod uskladnění vodíku [24]

Vozidlo s dojezdem 500 km bude mít tedy přibližně čtyřikrát až šestkrát objemnější nádrž oproti vozidlu spalující benzín a dvakrát až třikrát vyšší hmotnost nádrže (v případě ocelových lahví až sedmkrát).

5.2 Alternativní metody

Alternativní metody většinou využívají skladování vodíku uvnitř struktur nebo na povrchu určitých materiálů, nebo ve formě sloučenin, které podstupují chemické reakce pro uvolnění vodíku. Všechny systémy v této kategorii jsou převážně ve výzkumné a vývojové fázi. Díky tomu mají dosažené parametry jednotlivých metod velký rozptyl v závislosti na řešiteli a jsou obtížně dostupné.

5.2.1 Hydridy [25, 26, 27]

Jedním z nejperspektivnějších způsobů uchování vodíku je v jeho sloučeninách s některými kovy. Tyto sloučeniny se nazývají hydridy a jsou schopny v sobě absorbovat značná množství vodíku. Zejména hydridy na bázi lehkých kovů (Mg, Ca, Li, Na, Al) jsou v centru pozornosti výzkumných pracovišť.

Tyto hydridy se obvykle vyrábějí syntézami kovů s plynným vodíkem za vysokých teplot a tlaků. Absorpce vodíku do materiálů na bázi kovů je exotermní reakce, je tedy při ní vyvíjeno teplo. Opačný děj – desorpce, tedy uvolňování vodíku z materiálu, je naopak reakce endotermní (je třeba dodat hydridu teplo, aby uvolnil vodík).

Za normální teploty jsou hydridy stabilní, nerozkládají se a jsou tedy relativně bezpečnými zásobníky vodíku. K jejich rozkladu dochází až za vyšších teplot, přičemž se uvolňuje vodík, který je přiváděn k palivovému článku.

Sledovanými parametry u těchto systémů jsou především teplota, při které dochází k desorpci vodíku z materiálu, hmotnostní kapacita absorbátoru (případně celého systému), objemová kapacita absorbátoru a v neposlední řadě cena a složitost systému.

Jedním z požadavků je, aby rozklad probíhal za teplot jen mírně zvýšených (150 - 200°C), aby samotný ohřev hydridu nespotřebovával nadměrné množství energie. Právě hledáním hydridů s nízkými teplotami rozkladu a s vysokými obsahy vodíku se v současnosti zabývá řada výzkumných a vývojových pracovišť.

Již jsou navrženy účinné systémy schopné absorbovat vysoká množství vodíku, která se blíží a u některých dokonce převyšují $10\%_{hm}$. U různých typů hydridů se dosahuje různých množství vodíku, které je materiál schopen absorbovat. Některé hydridy jsou lehce zpracovatelné kapaliny při pokojové teplotě a atmosférickém tlaku, jiné jsou pevné látky. Tyto materiály mají dobrou objemovou energetickou hustotu, ale vzhledem k jejich hmotnosti není energetická hustota ideální. Ale například u sloučenin s lehkými kovy, jako je například hořčík, vychází celková hmotnost systému pouze o 30% vyšší oproti systému skladující kapalný vodík. Tyto příznivé parametry kompenzuje potřeba vysoké desorpční teploty, nízký tlak produkovaného vodíku a v neposlední řadě vysoká cena hydridu.

Další důležitou vlastností je reverzibilita, neboli schopnost materiálu, po vyčerpání uskladněného vodíku, opět absorbovat vodík nový. To souvisí s „dobíjením“ hydridů a jejich opětovnému využívání podobně jako u baterií.

Rozdělení hydridů pro uskladnění vodíku a tabulky jejich vlastností: [26]

a) Metalhydridy

- jednoduché sloučeniny vodíku s lehkými kovy
- příklady využívaných sloučenin:
- MgH_2, Mg_2NiH_4 (vysokoteplotní Metalhydridy)
- $FeTiH_2$, $LaNi_5H_7$ (nízkoteplotní Metalhydridy)

Materiál	Teplota desorpce [°C]	Teoretická reverzibilní hmotnostní kapacita [$\%_{hm}$]	Objemová hustota [gH_2/l]
MgH_2	296	5	115
$FeTiH_2$	7	1,3	110

b) Alanáty

- řadí se mezi reverzibilní komplexní hydridy
- jsou to sloučeniny hliníku:
- $NaAlH_4$, $Zr(AlH_4)_2$, $LiAlH_4$, $Mg(AlH_4)_2$

Materiál	Teplota desorpce [°C]	Teoretická reverzibilní hmotnostní kapacita [$\%_{hm}$]	Objemová hustota [gH_2/l]
$NaAlH_4$	100	5,6	95
$LiAlH_4$	190	7,9	94

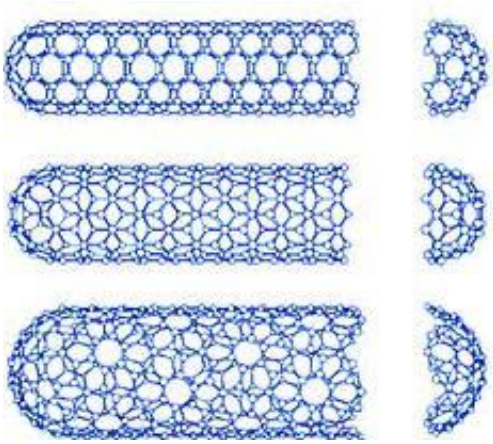
c) Borohydridy

- komplexní sloučeniny vodíku, ve kterých se společně s borem vyskytují kovy, případně prvky alkalických zemin.
- borohydrid $NaBH_4$ je v běžných podmínkách kapalný, vodík se uvolňuje při reakci s vodou (hydrolýzou)
- příklady zkoumaných borohydridů: $NaBH_4$, $LiBH_4$, $Al(BH_4)_3$

Materiál	$\%_{hm}$ (teoretická)	$\%_{hm}$ (dosažená)	Hustota [g/cm^3]
$NaBH_4$	10,9	10,6	1,07
$LiBH_4$	18,2	13,8	0,66

5.2.2 Uhlíkaté struktury

Mezi uhlíkaté struktury řadíme vysokoporézní grafit a uhlíkaté nanotrubice. Tyto systémy pracují na principu adsorpce na rozdíl od absorpce v případě hydridů. V poslední době se pozornost zaměřuje na studium nanotrubic s jednoduchou stěnou, které disponují velkým potenciálem pro skladování vodíku. Hodnoty hmotnostní kapacity adsorbovaného vodíku v nanostrukturách uhlíku se dle jednotlivých studií pohybují v rozmezí 0,4 – 7%$_{hm}$. Nanotrubice jsou tvořeny jednou případně několika vrstvami stočenými do trubice konečné délky. Průměr trubic se pohybuje od 0,7 – 3 nm. [26]

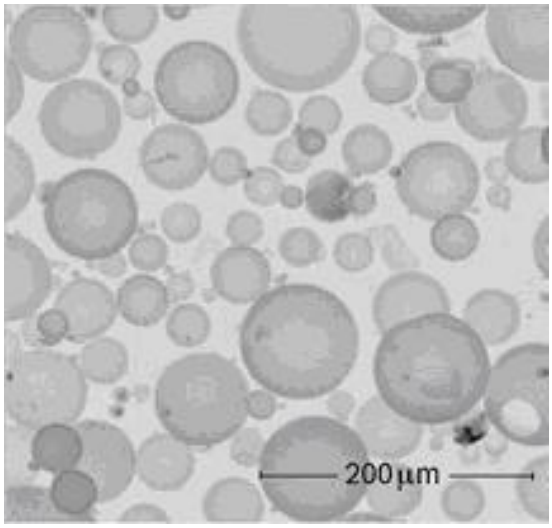


Obr. 18 – Struktury uhlíkatých nanotrubic [26]

Jednotlivé závěry experimentů s uhlíkatými nanostrukturami jsou natolik odlišné, že je velmi obtížné objektivně posoudit publikované údaje. Dle většiny studií však nedosahují uhlíkaté struktury očekávaných výsledků. Hmotnostní kapacita vodíku zatím nepřesahuje 6%$_{hm}$, navíc za velmi krajních podmínek (80 K, 7 MPa). Největším problémem je složitá reprodukce těchto systémů. [28]

5.2.3 Skleněné mikrokuličky

Jedná se o duté kuličky z křemitého skla, MgAlSi skla, polyamidu, atd. Typické rozměry jsou 25 – 200 µm při tloušťce stěny 0,5 – 20 µm. Mohou být plněny plynným vodíkem až do přetlaku 100 MPa. Plnění probíhá mechanismem difúze molekul vodíku skrze stěnu při zvýšené teplotě (200°C) a vysokém tlaku. Uvolňování vodíku je dosaženo opětovným zvýšením teploty. Hmotnostní kapacita se pohybuje do 15%$_{hm}$ při 700 barech, objemová kapacita do 20 gH_2/l. [26]



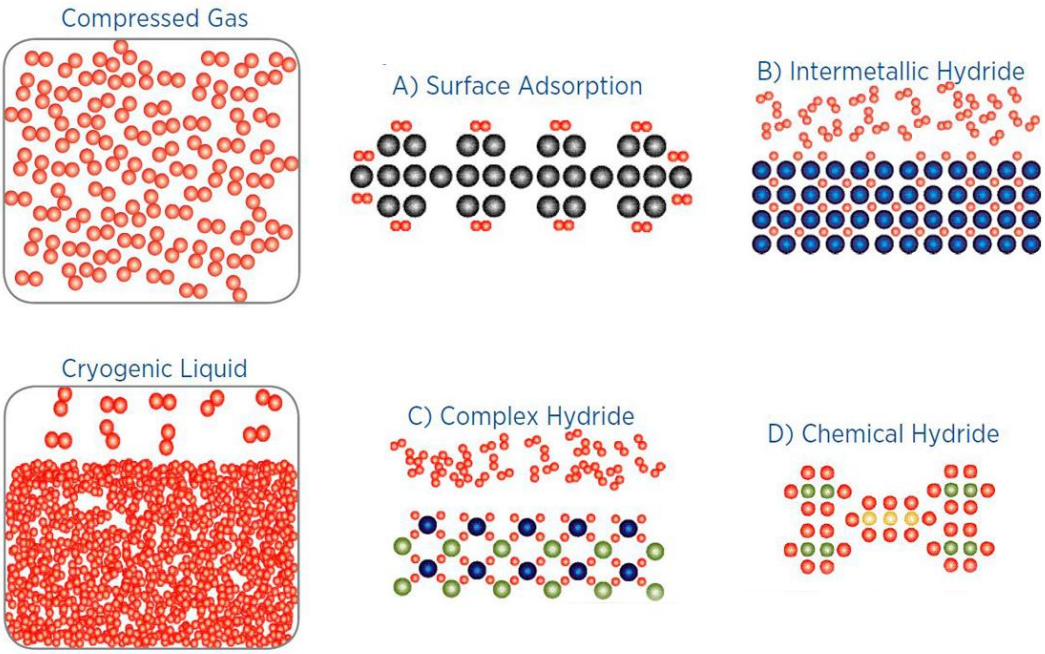
Obr. 19 – Soubor mikrokuliček plněných vodíkem [26]

Skleněné mikrokuličky naplněné vodíkem je možné čerpat do nádrže podobně jako tekutinu. Prázdné mikrokuličky mohou být poté opět odčerpány a znovu plněny. Skladování vodíku ve skleněných mikrokuličkách je ve stádiu výzkumu a vývoje a v současnosti není známa žádná komerční realizace.

5.2.4 Shrnutí alternativních technologií

V předchozích kapitolách byly zmíněny hlavní alternativní technologie uskladnění vodíku. Celkově je spousta jiných metod ve vývoji, experimentuje se se všemi sloučeninami nesoucí vodík od uhlovodíků až po amoniak a stále se zdokonalují již známe metody.

Následující obrázek znázorňuje principy, jak fungují jednotlivé konvenční a alternativní metody.



Obr. 20 – Princip funkcí různých metod uskladnění vodíku [29]

Obrázky v prvním sloupci znázorňují stlačený a zkapalněný vodík. Obrázek A znázorňuje princip uchovávání vodíku na povrchu pevných látek adsorpcí, kdy je vodík vázán ve vodíkových molekulách H_2 nebo může být vázán pouze po atomech H. Obrázek B představuje absorpci vodíkových atomů, které jsou vtaženy do mřížek materiálů (tato metoda umožňuje uchování většího množství vodíku v menších objemech za nízkých tlaků a téměř pokojových teplot. Obrázky C a D znázorňují složité hydridy, kde je vodík pevně vázán v jejich molekulových strukturách v podobě chemických sloučenin obsahujících vodík. Hustota se zvyšuje od A po D. [29]

6 Závěr

Vodík se může spoustě lidem jevit jako „zelené“ palivo budoucnosti. Pravda je však taková, že vodík je jen natolik ekologický čistý, jako je čistý způsob jeho výroby. Vzhledem k tomu, že 96% vyprodukovaného vodíku je vyrobeno z fosilních paliv, se jej nedá označit za příliš ekologicky čisté palivo. Pořád je zde ale fakt, že spalováním vodíku vzniká pouze neškodná voda. Navíc existují a stále se vyvíjejí metody, jak vodík získat čistěji a jednodušeji. Zásoby ropy se neustále zužují a s tím roste i její cena. V budoucnu může nastat situace, kdy začne být výhodnější využívání jiných paliv, než těch vyrobených z ropy. Jedním z horkých kandidátů je právě vodík. Jako energetický nosič má široké využití v mnoha směrech. Vodík se ale jen velmi obtížně prosazuje ve světě, kde stále vládne ropa.

Co se týká výroby vodíku, mezi jeden z nejperspektivnějších způsobů patří zpracování biomasy. Nicméně zpracování biomasy je ekonomicky výhodné jen v místech, kde je přebytek biologicky rozložitelného odpadu, který obvykle jen zatěžuje životní prostředí na skládkách. V dnešní době se ale biomasa zpracovává spíše na bioplyn obsahující metan. Dalším typem výroby s nemalým potenciálem je například i známá elektrolýza. Vodík jako energetický nosič může sloužit k akumulaci přebytečné energie například v elektrárnách mimo špičku, kdy je přebytečná energie využita pro výrobu vodíku.

A právě v tomto místě přichází na řadu uskladnění vodíku. Pro stacionární aplikace stačí klasické uchovávání stlačeného vodíku v tlakových lahvích a nádržích. Komplikace nastává, když chceme vodík využít pro mobilní aplikace. Narážíme na těžce překonatelný problém při požadavku na uložení co největšího množství vodíku v co nejmenším prostoru při co nejnižší váze. Některé alternativní metody však v tomto ohledu vypadají velice slibně. Například firma Horizon přišla na trh s vodíkovými zásobníky, které pracují na principu hydridů, k zásobníku je možné připojit palivový článek, který produkuje elektrickou energii, kterou lze poté využít jako zdroj pro mobilní zařízení (notebook, mobilní telefon). Zařízení je malé a lehké a zásobník lze po využití veškerého vodíku opět naplnit. Nevýhodou těchto technologií je ale stále jejich cena a dostupnost.

Ve výzkumu výroby a uskladnění vodíku stále leží velké naděje a očekávání. Z vodíku se pořád může stát opravdové „zelené“ palivo budoucnosti. Nyní ale k masovějšímu zavedení vodíkových technologií (obzvláště do mobilních aplikací) v nejbližších letech brání vysoké ceny energií nutných pro výrobu, skladování a distribuci vodíku.

Použité zdroje

[1] TUČEK, Vít; DVOŘÁKOVÁ, Ludmila; HANZAL, Jiří. *Vodík*. ČESKÁ ASOCIACE TECHNICKÝCH PLYNŮ:informace, normy, předpisy [online]. Červenec 2004, 03/04, [cit. 2011-11-18].

[2] HUBBERT, M. *Global oil crysis* [online]. Hubbert peak. [cit. 2012-03-15]. Dostupné z: <http://hubbertpeak.com/hubbert/>

[3] JANÍK, L. *Vodík: palivo budoucnosti, které nahradí benzín i naftu* [online]. Zveřejněno dne: 5.11.2007, [cit. 2012-03-15]. Dostupné z: <http://technet.idnes.cz/vodik-palivo-budoucnosti-ktere-nahradi-benzin-i-naftu-pf4-/tec_technika.aspx?c=A071028_001202_software_jza>

[4] KOŠŤÁL, J. *Významné osobnosti vědy a techniky* [online]. Odborný časopis Elektro. Zveřejněno: červen 2011, [cit. 2012-03-15]. Dostupné z: <http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=43702>

[5] MAREČEK, A., HONZA, J., *Chemie pro čtyřletá gymnázia 1. díl*. Nakladatelství Olomouc, 2005. 240 s. ISBN 80-7182-055-5, [cit. 2012-02-02].

[6] *TriHyBus*: *Technologie* [online]. TriHyBus: Vodíkový autobus s palivovými články. Zveřejněno dne: 25. 1. 2007. [cit. 2012-03-15]. Dostupné z: <http://www.h2bus.cz/technologie>

[7] BIČÁKOVÁ, O. *Možnosti výroby vodíku biologickými procesy* [online]. [cit. 2012-03-15]. Paliva 2, 2010, s. 103-112. Dostupné z: <http://paliva.vscht.cz/cz/archiv-clanku/detail/9>

[8] SOMOLOVÁ, M., DLOUHÝ, P. *Výroba vodíku* [online]. Česká vodíková technologická platforma. Zveřejněno dne: 9.5.2007, [cit. 2012-03-15]. Dostupné z: <http://www.hytep.cz/?loc=article&id=6>

[9] *Výroba vodíku parním reformováním.* Petroleum.cz, [online], [cit. 2012-03-15]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/zpracovani/zpracovani-ropy-43.aspx>

[10] BALKO, M. *Možnosti výroby vodíku z obnovitelných zdrojů.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2011. 33 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Lucie Houdková, Ph.D.

[11] *Výroba vodíku parciální oxidací.* Petroleum.cz, [online], [cit. 2012-03-15]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/zpracovani/zpracovani-ropy-44.aspx>

[12] *Hydrogen technologies.* Bellona, [online], [cit. 2012-03-15]. Dostupné z: <http://www.interstatetraveler.us/Reference-Bibliography/Bellona-HydrogenReport.html>

[13] *Hydrogen breakthrough for Norwegian company.* Fuelcellsworks.com [online], [cit. 2012-04-12]. Dostupné z: <http://fuelcellsworks.com/news/2009/10/12/hydrogen-breakthrough-for-norwegian-company/>

[14] DOUCEK, A., JANÍK, L., TENKRÁT, D., DLOUHÝ, P. *Využití vodíku k regulaci obnovitelných zdrojů energie* [online]. [cit. 2012-04-12]. Chemagazín, 2010, č.3, roč. 20. Dostupné z:< http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin_2010/file/CHXX3_cl1.pdf>

[15] *Jak se vyrábí palivo budoucnosti. Vodík pro auta i elektroniku* [online]. Zveřejněno dne: 28. 1. 2008. [cit. 13. ledna. 2011]. Dostupné z <http://technet.idnes.cz/jak-se-vyrabi-palivo-budoucnosti-vodik-pro-auta-i-elektroniku-p6d/tec_technika.aspx?c=A080127_234744_tec_technika_vse>

[16] DOUCEK, A., JANÍK, L. *Úvod do vodíkového hospodářství* [online]. Ústav jaderného výzkumu Řež. [cit. 2012-04-12]. Dostupné z: <http://www.pro-energy.cz/clanky11/4.pdf>

[18] HORČÍK, J. *Výroba vodíku s pomocí solárních elektráren* [online]. Ekologické bydlení. Zveřejněno dne: 3.12.2009, [cit. 2012-04-12]. Dostupné z: <http://www.ekobydleni.eu/energie/vyroba-vodiku-s-pomoci-solarnich-elektraren>

[19] DeWEERDT, S. *Pee power could fuel hydrogen cars* [online]. Conservation Magazine. Zveřejněno dne: 9.3.2011, [cit. 2012-04-28]. Dostupné z: <http://www.guardian.co.uk/environment/2011/mar/09/pee-power-fuel-hydrogen-urine>

[20] BIČÁKOVÁ, O. *Možnosti výroby vodíku biologickými procesy* [online]. [cit. 2012-04-28]. Paliva 2, 2010, s. 103-112. Dostupné z: <http://paliva.vscht.cz/data/clanky/29_moznosti_vyroby_vodiku_biologickymi_procesy.pdf>

[21] DOUCEK, A., *Výroba vodíku z biomasy* [online]. Česká vodíková technologická platforma. Zveřejněno dne: 4.2.2008, [cit. 2012-04-28]. Dostupné z: <http://hytep.cz/?loc=article&id=17>

[22] BRANDEJSKÁ, E.; PROKEŠ, O.; TENKRÁT, D. *Získávání vodíku z obnovitelných zdrojů* [online]. Energie z biomasy, Brno 2006, [cit. 2012-04-28]. Dostupné z: <http://oei.fme.vutbr.cz/konfer/biomasa_v/papers/08-Brandejska.pdf>

[23] HUIBO, S.; CHENG, J. *Combination of dark- and photo-fermentation* [online]. ScienceDirect. Zveřejněno dne: 25.9.2009, [cit. 2012-05-10]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319909013731>

[24] DLOUHÝ, P.; JANÍK, L. *Skladování vodíku I* [online]. Česká vodíková technologická platforma. Zveřejněno dne: 17.5.2007, [cit. 2012-05-10]. Dostupné z: <http://hytep.cz/?loc=article&id=8#>

[25] VOJTĚCH, D. *Zamyšlení nad budoucím rozvojem automobilů poháněných vodíkem* [online]. Česká vodíková technologická platforma. Zveřejněno dne: 10.3.2009, [cit. 2012-05-10]. Dostupné z: <http://hytep.cz/?loc=article&id=27>

[26] DLOUHÝ, P.; JANÍK, L. *Skladování vodíku II* [online]. Česká vodíková technologická platforma. Zveřejněno dne: 29.5.2007, [cit. 2012-05-10]. Dostupné z: <http://hytep.cz/?loc=article&id=9>

[27] *Hydrogen Storage. Metal hydrides* [online]. [cit. 2012-05-10]. Dostupné z:<http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/metal_hydrides.html>

[28] *Hydrogen Storage. Carbon-based materials* [online]. [cit. 2012-05-10]. Dostupné z: <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/carbon_materials.html>

[29] *Fuel cell technologies program* [online]. Zveřejněno: Leden 2011, [cit. 2012-05-10]. Dostupné z: <http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/fct_h2_storage.pdf>