

KATEDRA ELEKTROENERGETIKY

**ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ
TECHNICKÉ V PRAZE**

FAKULTA ELEKTROTECHNICKÁ



**SOUČASNOST A
BUDOUCNOST VODÍKU
V ELEKTROENERGETICE A
MOBILITĚ**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

KVĚTEN 2021

**JAKUB
LINZMAJER**

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Linzmajer** Jméno: **Jakub** Osobní číslo: **483830**
Fakulta/ústav: **Fakulta elektrotechnická**
Zadávající katedra/ústav: **Katedra elektroenergetiky**
Studijní program: **Elektrotechnika, energetika a management**
Specializace: **Aplikovaná elektrotechnika**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Současnost a budoucnost vodíku v elektroenergetice a mobilitě

Název bakalářské práce anglicky:

The present and future of hydrogen in electricity and mobility

Pokyny pro vypracování:

- Vypracujte rešerši současného stavu a plánované budoucnosti výroby, skladování a použití vodíku elektroenergetice a mobilitě.
- Používané způsoby výroby a skladování ekonomicky a energeticky porovnejte.
- Vypracujte teoretickou studii použití výroby páry a následně elektrické energie s použitím spalování kyslíku s vodíkem při vstříkávání vody pro úpravu parametrů páry.

Seznam doporučené literatury:

- [1] SALABA, Josef a Jiří ŠŤASTNÝ. Hospodaření energiemi v průmyslových závodech. Praha: Ediční středisko Českého vysokého učení technického, 1982.
- [2] Hydrogen Production Technologies, Mehmet Sankir Nurdan Demirci Sankir, ISBN 9781119283645.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

Ing. Jan Rimbala, katedra elektroenergetiky FEL

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

Datum zadání bakalářské práce: **15.01.2021**

Termín odevzdání bakalářské práce: **21.05.2021**

Platnost zadání bakalářské práce: **30.09.2022**

Ing. Jan Rimbala
podpis vedoucí(ho) práce

podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

prof. Mgr. Petr Páta, Ph.D.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Student bere na vědomí, že je povinen vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

_____ Datum převzetí zadání

_____ Podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji rodině za podporu při vypracování této práce a vedoucímu Ing. Janu Rimbalovi za veškeré rady a pomoc. Dále děkuji Mgr. R. Slunečkové a Bc. K. Malé za pomoc v začátcích práce.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval/a samostatně a že jsem uvedl/a veškeré použité informační zdroje v souladu s Metodickým pokynem o dodržování etických principů při přípravě vysokoškolských závěrečných prací.

V Praze dne 19. května 2021

.....

ABSTRAKT

Tato práce přináší krátký přehled o současném stavu a pravděpodobné budoucnosti použití vodíku v elektroenergetice a mobilitě. Dále jsou zde provedeny orientační výpočty ekonomické náročnosti používaných způsobů výroby a skladování vodíku a ceny elektřiny vyrobené spalováním vodíku za současného vstřikování vody.

Klíčová slova: vodík, elektrolýza, parní reforming, stlačení, zkapalnění, energetické a ekonomické zhodnocení, reaktor, fotolýza, biomasa, katalyzátor

ABSTRACT

This thesis gives a brief review of the current state and the near future of the usage of hydrogen in power engineering and mobility. Calculations of the economy of current production and storage technologies are made as well as of the price of electricity produced by combusting hydrogen accompanied by water injection.

Keywords: hydrogen, electrolysis, steam reforming, compression, liquefaction, energetic and economic evaluation, reactor, photolysis, biomass, catalyst

OBSAH

ÚVOD	1
KAPITOLA 1: VÝROBA, SKLADOVÁNÍ A POUŽITÍ VODÍKU	2
1.1 VODÍK	2
1.1.1 Výskyt, historie a zařazení do systému.....	2
1.1.2 Vlastnosti.....	2
1.1.3 Izotopy.....	3
1.1.3.1 Těžký vodík.....	3
1.1.3.2 Supertěžký vodík.....	4
1.2 VÝROBA, SKLADOVÁNÍ A POUŽITÍ VODÍKU	5
1.2.1 Výroba vodíku.....	5
1.2.1.1 parní reforming (citace HPT).....	6
1.2.1.2 rozklad amoniaku (čpavku).....	10
1.2.1.3 elektrolýza vody.....	11
1.2.1.4 elektrochemická výroba z oxidu siřičitého a vody (SDE).....	12
1.2.1.5 mikrobiální výroba.....	12
1.2.1.6 fotokatalýza vody polovodiči.....	13
1.2.1.7 zpracování biomasy.....	14
1.2.2 Skladování vodíku.....	16
1.2.2.1 zkapalněný a stlačený vodík.....	17
1.2.2.2 vodík chemicky vázaný.....	20
1.2.2.3 vodík fyzikálně vázaný.....	21
KAPITOLA 2: ENERGETICKÉ A EKONOMICKÉ POROVNÁNÍ POUŽÍVANÝCH ZPŮSOBŮ VÝROBY A SKLADOVÁNÍ	23
2.1 ZPŮSOBY VÝROBY	23
2.1.1 parní reforming.....	23
2.1.2 elektrolýza.....	23
2.2 ZPŮSOBY SKLADOVÁNÍ	29
2.2.1 stlačený vodík.....	29
2.2.2 zkapalněný vodík.....	32
2.3 CELKOVÉ ZHODNOCENÍ	34
KAPITOLA 3: VÝROBA PÁRY A JEJÍ VYUŽITÍ V ELEKTROENERGETICE	35
3.1 VÝROBA PÁRY	35
3.2 SPALOVÁNÍ KYSLÍKU S VODÍKEM PŘI VSTRÍKOVÁNÍ VODY	35
3.2.1 kotel.....	37
3.2.2 turbína.....	37
3.2.3 kondenzátor.....	38
3.2.4 oběhové čerpadlo.....	38
3.3 TEORETICKÝ VÝPOČET	38
ZÁVĚR	40
CITOVANÁ LITERATURA	41
PŘÍLOHA A: H-S DIAGRAM VODNÍ PÁRY	45

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1-1 Vlivy La_2O_3 na chování katalyzátoru Co/CeO_2 v parním reformingu etanolu. (Převzato z (25).)
Obr. 1-2 Náčrt různých technologií výroby vodíku spolu s odchylem CO_2 : (a) „Fluidized Bed Membrane Reactor (FBMR), (b) Membrane-Assisted Chemical Looping Reforming (MA-CLR) a (c) Chemical Looping Reforming (CLR) (26).
Obr. 1-3 Zjednodušené schéma výrobních systémů vodíku (26).
Obr. 1-4 Konceptuální přehled použití amoniaku pro výrobu vodíku přímo rozváděného do palivových článků (16).
Obr. 1-5 Mikrokanálový reaktor s laserem svařovanými přírodnými a odvodními trubicemi (27).
Obr. 1-6 Schematický obrázek elektrolytického článku pro alkalickou elektrolyzu vody (16).
Obr. 1-7 Schematicky znázorněný typický dvoukomorový MEC reaktor a princip jeho funkce (16).
Obr. 1-8 Způsoby výroby vodíku z biomasy (16).
Obr. 1-9 Schémata různých pyrolytických reaktorů: (a) „bubbling fluid bed“, (b) rotačně kuželový, (c) šnekový, (d) „drop tube“, (e) vakuový a (f) ablační (16).
Obr. 1-10 Navržený cyklus výroby vodíku z řas a schéma integrovaného systému (28).
Obr. 1-11 Schéma vratného pístového kompresoru (37).
Obr. 1-12 Schéma iontového kapalinového pístového kompresoru (38).
Obr. 1-13 Principiální schéma a uspořádání elektrochemického kompresoru (37).
Obr. 1-14 Schéma písto-kovomembránového kompresoru (39).
Obr. 1-15 Zjednodušené schéma dvoustupňového hydridokovového kompresoru (37).
Obr. 2-1 Spektrum dovolených (modře) a aktuálních (zeleně) cen vyráběného vodíku pro různé účely (55).
Obr. 2-2 Vliv komerční versus průmyslové elektřiny na cenu vodíku (57).
Obr. 2-3 Graf 1 – Fixní složka měrných nákladů v závislosti na ročním využití elektrolyzérů (RVE) pro různé diskonty.
Obr. 2-4 Graf 2 – Variabilní složka měrných

SEZNAM TABULEK

Tab. 1-1. Základní fyzikální vlastnosti vodíku (1).
Tab. 1-2. Porovnání nejběžnějších způsobů skladování vodíku. Převzato z (32).
Tab. 1-3. Porovnání nejběžnějších způsobů skladování vodíku z hlediska energetického a ekonomického (33), (34), (35).
Tab. 2-1. Údaje použité ze studie provedené ÚJV Řež, a.s. (64).
Tab. 2-2. Ostatní vstupní údaje.
Tab. 2-3. Dílčí ceny tvořící výslednou cenu za distribuční poplatky v Kč/MWh.
Tab. 2-4. Rekapitulace sníženého množství vyhodnocovaných dat.
Tab. 2-5. Energetické posouzení stlačení vodíku.
Tab. 2-6. Ekonomické posouzení stlačení vodíku.
Tab. 2-7. Vstupní veličiny výpočtu ceny zkapalnění vodíku.
Tab. 2-8. Výsledné ceny zkapalnění vodíku.
Tab. 3-1. Vstupní údaje pro výpočet ceny elektřiny vyrobené spalováním vodíku.
Tab. 3-2. Měrné ceny vodíku.
Tab. 3-3. Výsledky: podíl vstupujícího množství paliva a vody, čistá výstupní elektrická energie, čistá výstupní cena vyrobené kWh.

nákladů v závislosti na ročním využití elektrolyzéru (RVE).....	
Obr. 2-5 Graf 3 – Celkové měrné ceny (CMN) vodíku v závislosti na ročním využití elektrolyzéru (RVE) pro různé diskonty.	
Obr. 2-6 Graf 4 – Výsledné zhodnocení ceny výroby vodíku elektrolýzou.	
Obr. 2-7 p-V diagram vratného pístového kompresoru (68).....	
Obr. 2-8 p-V diagram víceúrovňového vratného pístového kompresoru s mezistupňovým chlazením plynu na vstupní teplotu (66).	
Obr. 2-9 Graf 5 – Ekonomické posouzení stlačení vodíku.	
Obr. 2-10 Graf 6 – Ekonomické posouzení zkapalnění vodíku.	
Obr. 3-1 Schéma parovodního oběhu.	
Obr. 3-2 Schéma parovodního oběhu.	

ÚVOD

Vodík je ve vědecké obci v posledních letech velmi skloňovaným slovem. Na poli výzkumu nových způsobů jeho výroby, zdokonalení stávajících technologií, zvýšení efektivity procesů, usnadnění řízení procesu výroby a hledání optimálních parametrů při výrobě je zaznamenáván velký progres. Vědci přinášejí různé inovativní návrhy celých systémů, do nichž by výroba vodíku byla implementována, a to zpravidla s cílem snížit jeho cenu a zvýšit ekologii jeho výroby. Pozornost se obrací v poslední době k palčivým otázkám jako například biologický odpad či čištění vod. Řešení těchto otázek v sobě nese překvapivý potenciál zdrojové suroviny pro výrobu žádaných produktů – mezi nimi právě například vodíku. Výzkum způsobů výroby vodíku a jejich optimalizace v sobě zahrnuje široké pole materiálového inženýrství, uplatňující se zejména v oblasti katalyzátorů, ale také biologického či ekologického inženýrství, které nachází uplatnění při snaze využít živých organismů v průmyslu vodíku.

Tato práce má za cíl předložit základní přehled o pokrocích ve výzkumu způsobů výroby a skladování vodíku v posledních letech a ukázat možný odhad ceny vyrobeného vodíku v podmínkách České republiky, ceny jeho skladování a ceny elektřiny vyrobené spalováním vodíku při vstřikování vody pro úpravu parametrů výstupní páry. Nejprve jsou v práci podány některé z obecných informací o vodíku – historie jeho výzkumu, jeho výskyt a zařazení do systému prvků, jeho vlastnosti a stručné informace k jeho izotopům. Dále je už text věnován vlastnímu přehledu způsobů výroby a skladování. Použití vodíku je zahrnuto v textu též. Nakonec jsou posouzeny ekonomicky a energeticky používané způsoby výroby a skladování vodíku – parní reforming a elektrolýza, stlačení a zkapalnění vodíku – a v poslední kapitole je představen odhad ceny elektřiny vyrobené spalováním vodíku (s kyslíkem) při vstřikování vody.

KAPITOLA 1: VÝROBA, SKLADOVÁNÍ A POUŽITÍ VODÍKU

1.1 Vodík

1.1.1 Výskyt, historie a zařazení do systému

Vodík je nejlehčím prvkem na světě. V základním stavu je složen pouze z jednoho protonu v jádře a jednoho elektronu v elektronovém obalu. Průměr jeho jádra je tedy výrazně menší než u ostatních prvků – liší se o čtyři až pět řádů. Čistý se na Zemi přirozeně vyskytuje pouze v malém množství ve vzduchu, kde tvoří hlavně nejsvrchnější vrstvy atmosféry. Naproti tomu ve vázané formě je velmi hojný – podílí se na tvorbě mnoha sloučenin (ať už pevných látek, kapalin – včetně vody, nebo plynů), a to nejen anorganických, ale i organických. To z něj činí jeden z nejhojněji zastoupených prvků na Zemi. Ve vesmíru tvoří převážnou část hmoty hvězd na hlavní posloupnosti (1).

Vodík objevil v roce 1766 Cavendish, když detekoval hořlavý plyn vyvíjející se během rozpouštění kovů ve zředěných kyselinách. V roce 1781 také jako první určil, že voda je produktem slučování právě vodíku s kyslíkem. V roce 1783 se Lavoisierovi podařilo připravit čistý vodík rozkladem vody žhnoucím železem a první příprava vodíku rozkladem vody elektrickým proudem proběhla v roce 1789. Vodík jako takový pak mnoho přispěl k zrození představ o stavbě atomu vůbec (1).

Co se týče zařazení do systému prvků, stojí vodík tak trochu mimo ostatní skupiny. Jeho vlastnosti jsou v jistých ohledech společné s vlastnostmi halogenů (prvků sedmé hlavní skupiny) – například nekovové chování, tvorba dvouatomových molekul, schopnost nést záporný náboj, podobnost velikosti ionizačního napětí a také fakt, že práce k rozštěpení molekuly daného prvku klesá v řadě H – Cl – F – Br – I. Oproti tomu jisté znaky, jako třeba schopnost vystupovat ve sloučeninách jako jednomocný, elektropozitivní chování či podobnost optických spekter, má společné s prvky první hlavní skupiny (1). Z těchto důvodů tedy vodík stojí jako samostatná jednočlenná skupina a v periodických tabulkách se řadí zpravidla do sloupce první hlavní skupiny, v některých k sedmé hlavní skupině a v tabulkách obsahujících pouze hlavní skupiny se jeho pozice překlene přes první až sedmý sloupec (2; 1).

1.1.2 Vlastnosti

Z obecných chemických vlastností vodíku stojí za zmínku, že je jednovazný, a že navíc tvoří specifickou vodíkovou vazbu. Jednovaznost je determinována jeho atomovou stavbou a jeho sloučeniny jsou díky jeho elektronegativitě kovalentní polární, navíc jsou zpravidla snadno těkavé (což je dáno jeho malou atomovou hmotností) (3; 1). Vodíková vazba je mezimolekulární vazba, která je výrazně slabší než klasická atomová vazba, avšak silnější než síla van der Waalsova. Na jejím vzniku se podílí z velké části přitažlivá síla mezi odhaleným vodíkovým jádrem a záporným parciálním nábojem elektronového páru jiného prvku (například kyslíku, síry, fluoru...), dále pak kvantově mechanické interakce (3; 2).

Vodík sám o sobě se vyskytuje ve formě dvouatomových molekul a v této formě je poměrně málo reaktivní. Oproti tomu atomární vodík, tedy vodík ve stavu zrodu¹, je reaktivní hodně. Molekulový vodík je při normálních podmínkách bezbarvý plyn bez chuti a zápachu, více než 14krát lehčí než vzduch, který na vzduchu hoří namodralým, velmi horkým plamenem. Při nízkých teplotách a nevelkém tlaku se chová téměř jako ideálnímu plyn. V kapalném stavu je lehký a bezbarvý, avšak uvést ho do takového stavu je velmi náročné (1).

Plynný vodík má největší schopnost efúze a difúze vůbec (4). Ve vodě je prakticky nerozpustný, avšak některými kovy je pohlčován ve značné míře². Jedná se hlavně o přechodné

¹ Vodík ve stavu zrodu se atomárnímu vodíku říká proto, že tak se v přírodě vyskytuje jen jako produkt chemických reakcí, který se hned slučuje za vzniku jiných molekul (1).

² Plynu takto rozpuštěnému v kovu se říká tuhý roztok (1).

prvky IV.B a V.B skupiny, zejména v platině a nejvíce v palladiu (1). Palladium je schopno takovýmto způsobem za obyčejné teploty pohltit až 350krát – 850krát větší objem vodíku, než je velikost vlastního objemu palladia, avšak tím výrazně roste objem celého tuhého roztoku zvyšuje se křehkost a lámavost. Dalším efektem rozpuštěného vodíku v palladiu je vznik diskontinuit při překročení jisté míry obsahu vodíku v kovu a snižování elektrické vodivosti palladia s rostoucím obsahem vodíku. Vodík je v kovu rozpuštěn v atomárním stavu, avšak částečně i ve stavu kovovém³. Rychlost pohlcování je úměrná buď přímo tlaku plynu, nebo jeho odmocnině – zde záleží na způsobu předzpracování kovu (5).

Za normálních podmínek se vodík slučuje jen s některými prvky. S plyny obsahující určitý poměr kyslíku tvoří třaskavou směs. Lze však vytvořit stabilní kyslíkovodíkový plamen, kterého se využívá při autogenním svařování.

Základní fyzikální vlastnosti vodíku shrnuje následující tabulka (1).

hustota při 0 °C, 760 torr (101,325 kPa)	0,089870 kg/m ³ (1)
hustota při 20 °C, 0,1 MPa	0,089880 kg/m ³ (6)
molární objem	22,4271.10 ⁻³ m ³ /mol (1)
teplota varu (při 0,1 MPa)	-252,8 °C (6)
teplota tání	-259,14 °C (7)
kritická teplota	-239,96 °C (6)
kritický tlak	1,315 MPa (6)
kritická hustota	30,12 kg/m ³ (6)
měrná tepelná kapacita c_p (při 20 °C, 0,1 MPa)	14,34 kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹ (6)
měrná tepelná kapacita c_v (při 20 °C, 0,1 MPa)	10,16 kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹ (8)
Poissonova konstanta c_v/c_p (při 0 °C, 0,1 MPa)	1,40 (7)
molární tepelná kapacita C_p	28,84 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ (7)
měrná tepelná kapacita c_p (-252,8 °C, 0,1 MPa)	9,668 kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹ (6)
měrná tepelná kapacita c_p při -259,8 °C	2,638 kJ.kg ⁻¹ .K ⁻¹ (1) ⁴
výparné teplo (při teplotě varu a 0,1 MPa)	446 kJ/kg (6)
výparná entropie	22190,04 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹ (1) ⁵
měrné skupenské teplo tání	58,6 kJ/kg (1) ⁶
entropie tání	4186,8 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹ (1) ⁷
tepelná vodivost vodíku (při 0 °C)	0,1815 W.m ⁻¹ .K ⁻¹ (9)
spalné teplo	143000 kJ/kg (7)
výhřevnost	95500 kJ/kg (7)
slučovací teplo H ₂ z 2 H (při 0 K)	433,669 kJ/mol (1) ⁸
ionizační napětí atomu H	13,595 V (1)

Tab. 1-1. Základní fyzikální vlastnosti vodíku (1).

1.1.3 Izotopy

Jsou známy tři izotopy vodíku, liší se počtem neutronů v jádře. Protium, značí se H, je běžný vodík neobsahující žádný neutron. Deuteriu, značí se D, se říká také těžký vodík a ten má v jádře jeden neutron. Posledním izotopem je tritium, značí se T, kterému se říká supertěžký vodík, a má v jádře dva neutrony (1).

1.1.3.1 Těžký vodík

Těžký vodík je v přírodě běžně zastoupen, a to podílem 0,02% obj. celkového množství obyčejného vodíku⁹. Díky nepatrnosti takového zastoupení nejsou vlastnosti vodíku v přírodě

³ Elektron vodíku se v tomto případě oddělí od jádra a připojí se do tzv. elektronového oblaku (5).

⁴ Přepočteno podle (7).

⁵ Přepočteno podle (81).

⁶ Přepočteno podle (7).

⁷ Přepočteno podle (81).

⁸ Přepočteno podle (7).

⁹ Obyčejným vodíkem je rozuměno vodík smíšený, obsahující různé izotopy (1).

prakticky vůbec ovlivněny. Vlivem větší atomové hmotnosti však rozdílné fyzikální chování jako takový má – například při elektrolýze vody se v elektrolytu hromadí – přednostně se vylučuje protium. Tímto způsobem lze získat v podstatě čistou těžkou vodu, která je v současné době běžně dostupná ke koupi (5) a používá se jako moderátor jaderných reakcí (4). Obecně platí, že chemické chování má shodné s protiem, avšak je specifický jinými rovnovážnými konstantami a rychlostmi reakcí. Deuterium nahrazuje protium tam, kde je protium vázáno iontově; navíc je schopno tvořit molekuly HD. Těžký vodík je pro vyšší organismy smrtelný až ve větších koncentracích, a tak je možno jej používat, s ohledem na chování uvedené výše, ke sledování výměny látek v organismu (5).

1.1.3.2 Supertěžký vodík

Supertěžký vodík je nestálým izotopem vodíku přeměňujícím se rozpadem beta, jehož poločas rozpadu je 12,41 let (1; 5). Byl objeven roku 1934. V minimálním množství se vyskytuje v nejsvrchnějších vrstvách atmosféry, kde je generován vlivem kosmického záření. Ve formě HT se pak dostává stopové množství i na povrch Země. Je obsažen v těžké vodě (5). Uměle se vyrábí v jaderných reaktorech reakcí tepelných neutronů s izotopem lithia ${}^6\text{Li}$ a je obchodně dostupný (4). Používá se jako stopovací prvek při studiu reakčních mechanismů (4) a při výrobě vodíkové pumy. Skladuje se ve formě hydridů lehkých kovů (5).

1.2 Výroba, skladování a použití vodíku

Vodík je důležitý v mnoha ohledech. Používá se nejen pro laboratorní účely, ale i pro účely chemického či petrochemického průmyslu – syntézu nejrůznějších chemických látek jako je amoniak, chlorovodík, metanol či kyanovodík, úpravu ropných produktů, hydrogenaci uhlí nebo olejů (1). Diskutované téma současnosti však je využití vodíku k výrobě elektřiny či pohonu vozidel, a to jak automobilů, tak i například prostředků městské hromadné dopravy (10; 11; 12; 13; 14; 15). Diskuse probíhá primárně nad formou, ve které by byl vodík využíván – zda v čisté formě molekul H_2 , nebo ve vázané formě, například metanu. Rozhodnutí závisí v zásadě na technologii potřebné k využití vodíku; na tom, která se prokáže jako nejlepší ekonomicky, energeticky a ekologicky (16).

Masivní zájem o technologie výroby, využití a s tím spojeného skladování vodíku, který je v posledních letech zaznamenáván, je vyvolán hlavně globálními změnami klimatických podmínek a z toho vyplývající snahou o omezení emisí oxidu uhličitého do ovzduší (17; 18; 19). Druhým, neméně závažným důvodem, je rapidní růst spotřeby energie v kombinaci s vyčerpateľností doposud v elektroenergetice i mobilitě dominujících fosilních paliv. Tyto spotřební nároky bude nutno uspokojit, avšak v nepříliš dalekém časovém horizontu to již prostřednictvím fosilních paliv nebude možné (20). Proto se hledají ekologicky přijatelné¹⁰ a životní prostředí nepoškozující alternativy fosilních paliv ať už coby pohonných hmot, tak i coby vstupních surovin elektráren.

K využití vodíku v elektroenergetice a mobilitě je možné přistupovat dvěma různými způsoby. Prvním je využití přímo jeho spalování k pohonu plynové turbíny či spalovacího motoru, druhým pak jeho elektrochemické využití k výrobě elektřiny například v palivových článcích (12; 13; 14; 15). Takový zdroj elektřiny by mohl sloužit jako napájecí zdroj elektromotorů například v elektromobilech, ve velkoobjemových provedeních by mohl přispívat v regulaci v elektrické síti. Výhodou vodíku jakožto paliva je v tom, že nepočítaje příměsi, spalování probíhá za vzniku čisté vody, což je z hlediska ekologie velké plus (21; 22; 23).

Směry rozvoje technologií výroby a skladování vodíku jsou tedy určené konkrétním žádaným použitím, technologie výroby dále ovlivňuje energetická, logistická či ekonomická náročnost navazujících způsobů skladování. V obou těchto kategoriích – výrobě i skladování – je však veden intenzivní výzkum, jak je patrné z množství vědeckých výzkumných prací publikovaných v poslední dekádě.

1.2.1 Výroba vodíku

Starší literatura (1; 3) uvádí možné způsoby výroby vodíku: konverzi oxidu uhelnatého z vodního plynu, metanové štěpení ze zemních plynů či koksárenského plynu, frakční kondenzaci z koksárenského nebo vodního plynu nebo katalytické krakování metanu. Dále uvádí elektrolýzu vody či rozklad vodní páry nad rozžhaveným železem. Jako možný způsob výroby pro malé podniky uvádí také katalytické štěpení metanolu vodní parou či tepelný rozklad amoniaku, byť se metanol i amoniak prvotně vyrábí z vodíku. Dále uvádí vodík jako vedlejší produkt při elektrolýze roztoků chloridů alkalických kovů, při výrobě acetylenu v elektrickém oblouku, částečně také při rozkladu vodní páry fosforem a při termickém rozkladu uhlovodíků. Jako možné zdroje vodíku zmiňuje z přírodních hlavně celulózu, z fosilních pak uhlí, při jehož koksování je ve svítíplynu a koksárenském plynu 50 % obj. elementárního vodíku (1). Některé z těchto technologií se používají dodnes, ale co více, většina těchto způsobů zisku vodíku přispívá svou principiální podstatou k vývoji technologií budoucnosti.

Zdroje pro výrobu vodíku, které lze uvažovat, je možné rozdělit na dvě základní skupiny: obnovitelné a neobnovitelné (16). Podle nedávného průzkumu (24) tvoří neobnovitelné zdroje,

¹⁰ Evropská unie klade nároky na snížení emisí oxidu uhličitého, další její snahou je například omezení používání těžkých kovů. Tento trend se však neomezuje pouze na Evropu, ale začíná být čím dál rozšířenější i ve světě.

hlavně metan a uhlí, 95% podíl v celkové produkci vodíku. Tyto zdroje nejsou co do ohleduplnosti k životnímu prostředí příliš spásné, jelikož vedlejším produktem je právě oxid uhličitý. Na druhou stranu je pravdou, že technologie zpracování takových zdrojů zaznamenávají neustálý rozvoj a zdokonalování i v současné době navzdory tomu, že je zřejmé, že trvání užívání těchto technologií je v delším časovém horizontu neudržitelné. Je to právě z důvodu omezení emisí oxidu uhličitého na co nejmenší míru, aby do té doby, než se plně rozvinou náhradní způsoby výroby vodíku, bylo životní prostředí poškozováno co nejméně, a také aby se zvýšila výtěžnost a snížila cena vyrobeného vodíku. Navíc nové poznatky v těchto již fungujících technologiích mohou být využity pro rozvoj technologií zpracování některých obnovitelných zdrojů, jako je třeba biomasa (16). Dalším důvodem investic do tohoto vývoje je zvýšení čistoty vodíku a případně možnost jímání oxidu uhličitého, čímž by došlo k využití odpadní látky jako nové suroviny.

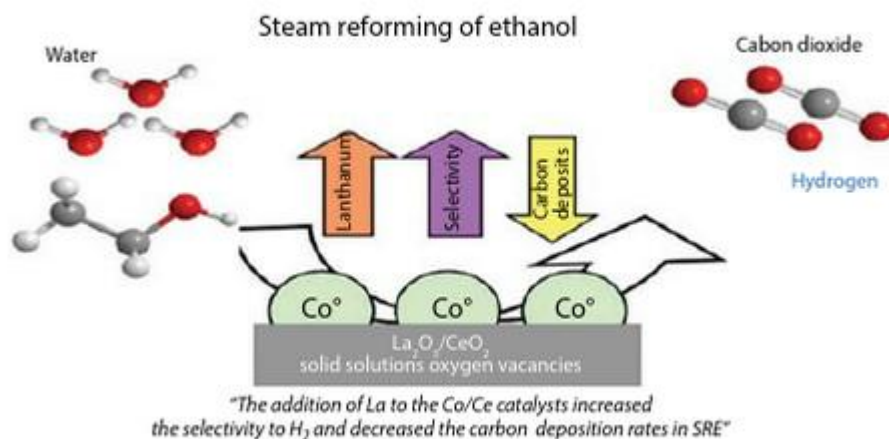
Z obnovitelných zdrojů lze jmenovat vodu, která by mohla být zpracovávána elektrolýzou či fotolýzou, nebo odpadní vodu obsahující různé organické látky, která by mohla být zpracovávána biologicky za přispění desulfurikačních bakterií, čímž by navíc docházelo k jejímu čištění. Dále jmenujme biomasu, která je nyní odpadem potravinářského či dřevozpracujícího průmyslu, nebo amoniak (16). Všechny tyto způsoby nějakým způsobem fungují v laboratorních podmínkách, nicméně aby mohly být aplikovány v průmyslovém měřítku, musí projít ještě výzkumem vedoucím k optimalizaci a zlevnění výrobního procesu.

V procesu výroby vodíku hraje roli mnoho parametrů – fyzikální veličiny jako teplota nebo tlak, fyzikálně-chemické (zpravidla elektrochemické) vlastnosti použitých materiálů, které jsou závislé nejen na jejich druhu, ale také na velikosti částic, struktuře a podobně, a čistota či vůbec složení vstupního materiálu, ze kterého je vodík získáván. Soustava těchto parametrů tak vytváří takřka spojitý prostor možných průběhů kýženého procesu. Smyslem výzkumu je najít oblast v tomto prostoru, ve které proces probíhá pro výrobu vodíku nejvýhodnějším způsobem, a zároveň které lze dosáhnout technologiemi, které jsou k dispozici, případně naopak vyvinout technologie umožňující vytvoření prostředků k dosažení žádaných parametrů. K těmto studiím je v současné době s výhodou využíváno matematických modelů (16), které ovšem vyplývají ze známých vztahů zjištěných mnohdy experimentálně. Své místo tedy nachází jak teoretický přístup k výzkumu, tak ten experimentální. Je zřejmé, že matematický model nepostihne veškeré vlivy, nedokáže nasimulovat reálnou skutečnost, avšak podává základní představu o vlivech nejvýznamnějších faktorů, provedením separátních simulací navrhuje potenciálně přínosné kombinace různých částí výrobního systému. Z toho vyplývá, že výsledky simulací pomocí těchto modelů je nutné vždy ověřit experimentem (16).

1.2.1.1 parní reforming (citace HPT)¹¹

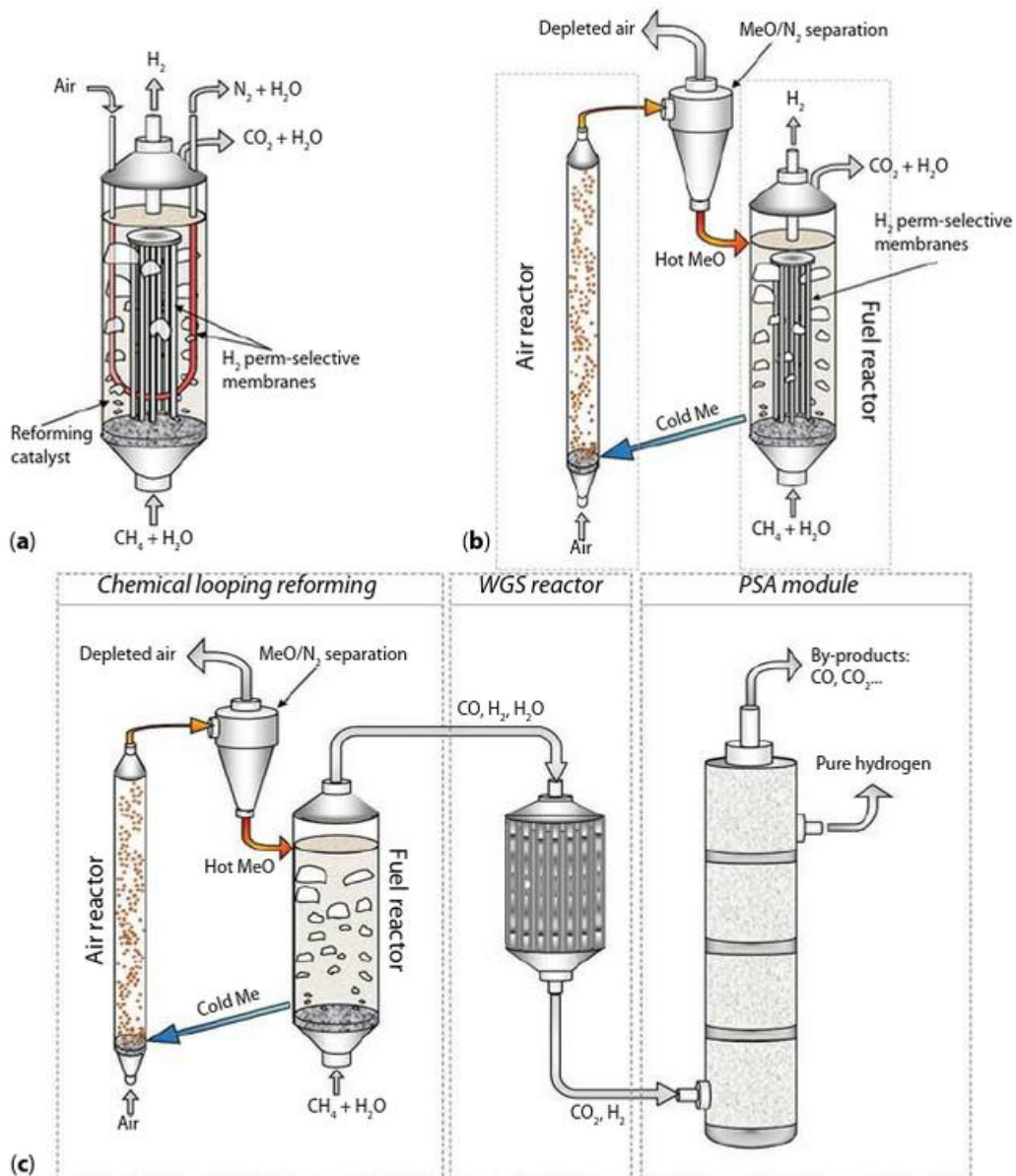
Parní reforming je endotermní katalytický způsob výroby vodíku, kdy je přes katalytický systém tvořený substrátem a aktivním kovem přeháněna směs vodní páry a jiné látky – například metanolu, etanolu nebo glycerolu. Klíčovou roli hraje složení a geometrická konstrukce katalyzátoru spolu s typem paliva. V oblasti katalyzátorů jsou zkoumány vhodné aktivní kovy, které budou mít požadované vlastnosti, ale zároveň budou dobře dostupné a dostatečně levné, a k nim vhodné substráty zajišťující pro ně podpůrné služby. Další roli hraje uspořádání reaktoru a prostředí, ve kterém katalýza probíhá. Princip parního reformingu je možno sledovat na obrázku níže.

¹¹ V této kapitole čerpáno zejména z (16).

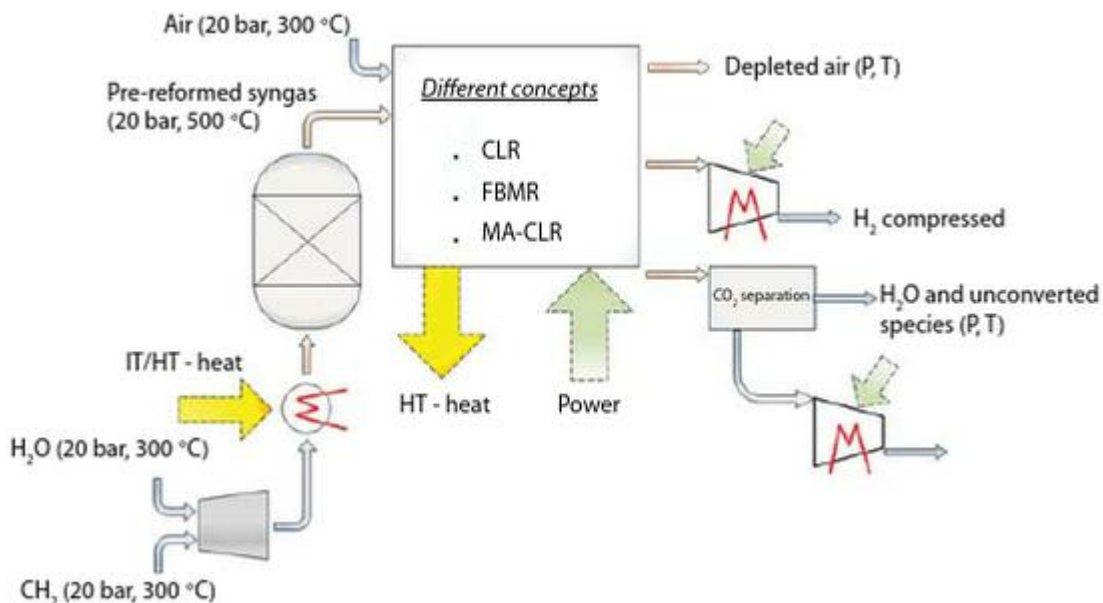


Obr. 1-1 Vlivy La_2O_3 na chování katalyzátoru Co/CeO_2 v parním reformingu etanolu. (Převzato z (25).)

Parní reforming se odehrává v reaktorech. Jedná se hlavně o konvenční reaktory s válcovou symetrií, které jsou levné a se kterými se jednoduše pracuje, mezi nimiž má přední postavení typ „packed bed reactor“. Uvnitř dutiny jsou nosné pláty, na nichž jsou deponovány mikrostruktury supportu s aktivním kovem. Hlavními parametry, kterých se konstrukce reaktoru dotýká a které ovlivňují způsob průběhu procesu, je teplotní a tlakové rozložení v objemu reaktoru. Tento typ reaktoru může mít více variant, například „fluidized packed bed reactor“, ve kterých jsou implementovány další prvky zvyšující výtěžnost, čistotu či ekonomičnost provozu. Novou technologií jsou membránové reaktory či reaktory s implementovaným prvkem membrány v některé ze svých částí. Funkce membrány je odebrání vodíku jakožto produktu, čímž je zvýšena rychlost procesu a také čistota výsledného produktu. Stále se však bojuje s vysokou cenou této technologie a některými technickými problémy – hlavně těsněním. Použití membránových prvků s sebou také nese obtížnější řízení reformingu (například teplotou). Další novou technologií je tzv. „chemical looping reforming“ (CLR), jehož produktem je ultračistý vodík. Jedná se o zavedení zvláštního okruhu, kde koluje pevná látka přenášející kyslík a teplo ze vzduchového oběhu do palivového. I do tohoto způsobu lze implementovat membrány. Přínosy membrán jsou vyšší čistota a rychlejší výroba vodíku, nevýhodou však je relativně nízký výstupní tlak, související s energetickou náročností pro skladování, které by bylo nutné v podobě stlačeného plynu. Přesto se ve výsledku membránové systémy vyplatí z důvodu implicitně obsažené technologie odchytné oxidu uhličitého, která u ostatních systémů způsobí v celkovém porovnání jednoznačně vyšší cenu z důvodu její implementace jiným způsobem. Základní koncepty různých reaktorů a celkové pojetí takové výroby vodíku je na následujících obrázcích.



Obr. 1-2 Náčrt různých technologií výroby vodíku spolu s odchytem CO₂: (a) „Fluidized Bed Membrane Reactor (FBMR), (b) Membrane-Assisted Chemical Looping Reforming (MA-CLR) a (c) Chemical Looping Reforming (CLR) (26).



Obr. 1-3 Zjednodušené schéma výrobních systémů vodíku (26).

Koncept aktivních kovů může být různý. Dobré chování zpravidla vykazují vzácné kovy, mezi nimi hlavně platina či paladium, avšak ty je snaha nahradit levnějšími materiály. Proto se používají ostatní přechodné kovy jako měď, nikl či kobalt, často obohacené o menší množství jiných prvků (mangan, hořčík, bariem, draslík, vápník, železo) k snazšímu nastartování procesu, nebo jejich kombinace. Další možností je pak struktura jádro-obal, kdy každou část tvoří jiný kov. Důležité je, aby aktivní kov měl co největší povrch, tedy v důsledku aby jeho částice byly co nejlépe rozprostřeny na substrátu. Substráty, které se osvědčily, jsou zpravidla oxidické – oxidy přechodných kovů jako ZnO, CeO₂, ZrO₂, In₂O₃ a další. Používá se většinou kombinace více oxidů tak, aby bylo dosaženo nejlepších vlastností. Také se zkoumá použití pervskitových materiálů. Problémy, se kterými se katalyzátory potýkají, je jejich deaktivace spékáním či usazováním či růstem uhlíkatých vrstev či spíše struktur. Proti tomu se zakročuje přidáváním například vápníku do substrátu či vhodným nastavením reakční teploty. Struktura katalytických systémů může být bodová (0D), lineární (1D), plošná (2D) či prostorová (3D), pochopitelně s maximalizovanou aktivní plochou.

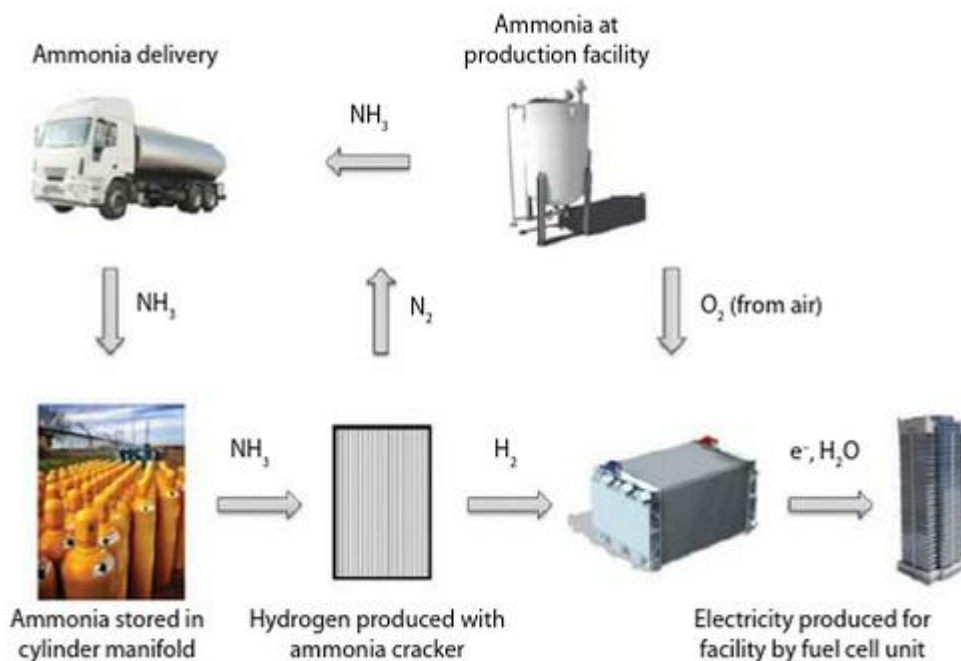
Jako palivo pro parní reforming může být metan, etanol či bioetanol¹², glycerol (zajímavý zvláště s rozvojem biodieselu, kde je glycerol hlavním meziproduktem), koksárenský a vodní či zemní plyn, který má ovšem vysokou účinnost pouze pro velkoobjemovou výrobu, případně další uhlovodíky. Nyní se parním reformingem zemního, koksárenského či vodního plynu vyrábí více než 80 % světové produkce vodíku, účinnost tohoto procesu je kolem 80 %.

Zkoumáno je také použití alternativ páry: kapalné vody, oxidu uhličitého, či kyslíku. Také místo dodávané tepelné energie je zkoumáno použití energie z elektrického výboje, doutnavého výboje, mikrovlnného záření či záření o rádiových frekvencích. Předmětem výzkumu je též ionizace paliva (například etanolu) na plazmat.

¹² Jsou vyvíjeny i další způsoby výroby vodíku z bioetanolu. Fermentací, kdy je etanol vyroben bakteriemi a jinými je vyroben vodík procesem fermentace, která probíhá ve dvou fázích: světlostní a temnostní (79), a fotokatalýzou, kdy probíhá oxidace etanolu vodou za vzniku vody a oxidu uhličitého za přítomnosti katalyzátoru – zpravidla TiO₂ (80).

1.2.1.2 rozklad amoniaku (čpavku)¹³

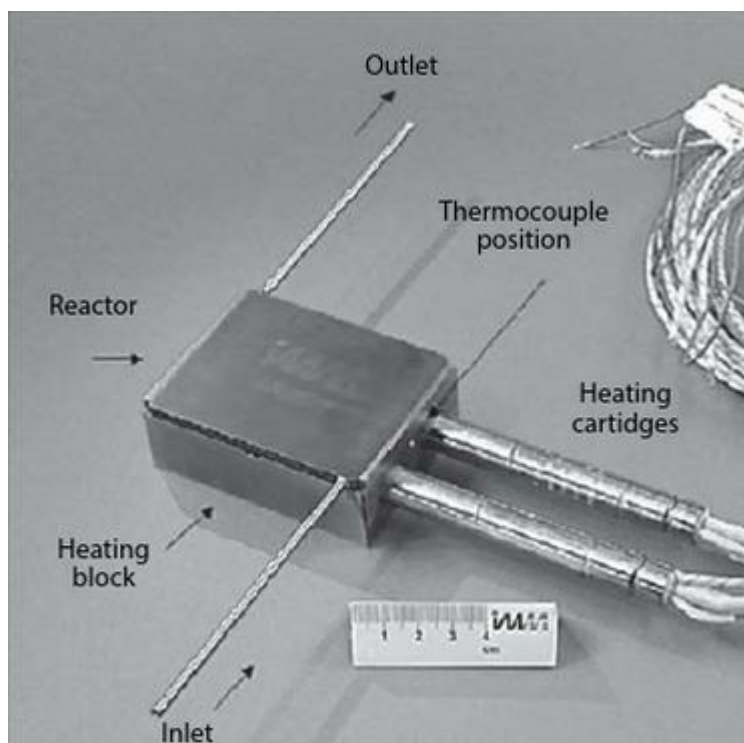
Základní myšlenkou výroby vodíku z amoniaku je jeho decentralizované použití k výrobě vodíku – například v pohonech automobilů. Důvodem je dobrá skladovatelnost, vysoký podíl vodíku, jednoduchý rozklad bez vzniku oxidů uhlíku, dostupnost a cena amoniaku, nízká nákladnost celkového životního cyklu výroby vodíku tímto způsobem pro menší a střední objemy (oproti elektrolýze či reformingu), bezpečnost transportu a fakt, že je již vytvořena infrastruktura pro výrobu a transport na místo spotřeby. Nabízí se tedy možnost využít amoniak k výrobě vodíku přímo do palivových článků. Znázornění celé myšlenky lze vidět na obrázku níže.



Obr. 1-4 Konceptuální přehled použití amoniaku pro výrobu vodíku přímo rozváděného do palivových článků (16).

Proces rozkladu amoniaku probíhá ve třech fázích: (I) adsorpce amoniaku na katalyzátor, (II) rozdělení vazby dusík-vodík, (III) rekombinační desorpce dusíku. Předmětem vývoje jsou vhodné koncepty reaktorů na konverzi amoniaku. Je zkoumáno několik možností: mikroreaktory, monolitické reaktory, membránové reaktory, elektrochemické reaktory (elektrolyzéry) a mikrokanálkové reaktory. Obrázky zkoušeného mikrokanálkového reaktoru jsou níže. Mikrokanálkový reaktor vykazoval stabilitu, dostatečnou odolnost, avšak nedostatečnou účinnost (25 % místo 45 %) a pro některé aplikace by mohl být problém i velký obsah zbytkového amoniaku. Účinnost se patrně bude dát zvýšit vyvinutím a implementací integrovaného vyhřívání.

¹³ V této kapitole čerpáno zejména z (16).



Obr. 1-5 Mikrokanálový reaktor s laserem svařovanými přívodními a odvodními trubicemi (27).

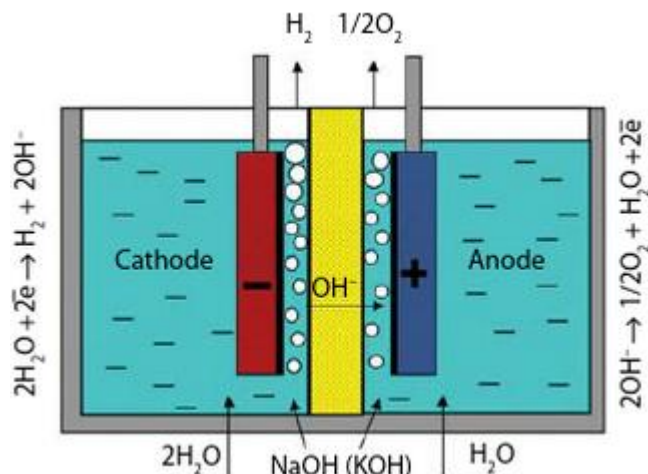
1.2.1.3 elektrolýza vody¹⁴

V elektrolýze vody je klíčovým hráčem přiložené napětí. Na něm závisí rychlost elektrolýzy, ale také to, zda bude elektrolýza probíhat endotermně, za konstantní teploty, nebo exotermně. Exotermní reakce by byla z důvodu chlazení technickým problémem. Zvýšením tlaku, při kterém elektrolýza probíhá, se docílí zvýšení účinnosti. Účinnost elektrolýzy při zahrnutí účinnosti elektrárny do zhodnocení se pohybuje kolem 40 %.

Rozlišují se 3 typy elektrolýzy vody: nízkoteplotní (alkalickou) pro teploty do 150 °C, středoteplotní pro teploty mezi 200 a 600 °C a vysokoteplotní (acidickou) pro teploty nad 600 °C. Alkalická je nejběžněji používaná, na elektrodách jsou menší potenciály vzhledem ke standardní vodíkové elektrodě než u acidické a je méně agresivní vůči kovům. Acidická elektrolýza vody se rozvinula až v 60. letech 20. století, kdy byly vynalezeny pevné polymerní elektrolyty jako tzv. „proton-exchange membranes“. Středoteplotní elektrolýza vody ještě není v průmyslu, jelikož je stále hledán materiál s dobrou iontovou vodivostí zprostředkující přenos iontů.

Alkalická elektrolýza probíhá zpravidla v koncentrovaných roztocích hydroxidů sodného či draselného při teplotě mezi 60 a 80 °C. Pracovní tlak je kvůli konstrukci aparatury omezen do 10 bar. Voda je během procesu průběžně doplňována, aby se zachovala konstantní koncentrace roztoku. Výsledný jímaný vodík je však nutno čistit, jelikož obsahuje také vypařenou vodu. Elektrolyzátor je z poniklované ocele, elektrody jsou od sebe vzdáleny jen málo, a tak je odděluje separátor. Vzdálenost separátoru od elektrod je pouze několik milimetrů. Uspořádání může být monopolární (dnes už nevyužívané), kdy v každém článku jsou 2 elektrody a článek funguje jako separátní jednotka, nebo bipolární, kdy jedna strana elektrody má v jednom článku funkci katody a druhá strana téže elektrody má v sousedním článku funkci anody – celkově se jedná vlastně o sériové spojení mnoha elementárních článků. Schematický obrázek monopolárního elektrolytického článku pro alkalickou elektrolýzu vody následuje níže.

¹⁴ V této kapitole čerpáno zejména z (16).



Obr. 1-6 Schematický obrázek elektrolytického článku pro alkalickou elektrolyzu vody (16).

Vysokoteplotní elektrolyza může mít uspořádání planární nebo cylindrické. Elektrolyzátor se skládá z pevnolátkového elektrolytu, elektrod a mezičlánkových spojek – tzv. „interconnectors“. Mezi elektrolytem a elektrodami zpravidla nebývá žádný prostor. Tento způsob elektrolyzy se však potýká s řadou problémů: vysoké nároky na chemickou odolnost povrchu elektrod, vzájemná interdifúze elektrod a elektrolytu, rychlá degradace celé soustavy opětovným zahříváním, nízká ovladatelnost a další. Lze ale pozorovat postupné zdokonalování.

1.2.1.4 elektrochemická výroba z oxidu siřičitého a vody (SDE)¹⁵

Dalším uvažovaným způsobem výroby vodíku je rozklad vody za využití oxidu siřičitého. Ve hře jsou dvě možnosti cyklů: hybridní sírový cyklus (HyS) a cyklus síra-jód. Základní princip je následující: kyselina sírová se rozloží na vodu, kyslík a oxid siřičitý, separuje se kyslík a následně se provede konverze oxidu siřičitého a vody na vodík a kyselinu sírovou. Tento způsob vlastně vyšel z vývoje vysokoteplotní (acidické) elektrolyzy vody, kde byl problém s korozí elektrod vlivem napětí. V tomto způsobu výroby vodíku je potřebné napětí o řád menší, takže elektrochemická koroze je výrazně snížena. Rozklad kyseliny sírové se provádí při vysokých teplotách (1000 – 1100 °C), a tak je uvažováno využití tepla kohrátí na tuto teplotu z vysokoteplotních slunečních elektráren či jaderných elektráren 4. generace. Membrány pro oddělení prostředí katody a anody jsou zatím nejlepší z Nafionu¹⁶. Tato technologie ještě prochází vývojem, hlavně v oblasti obnovy katalyzátoru.

1.2.1.5 mikrobiální výroba¹⁷

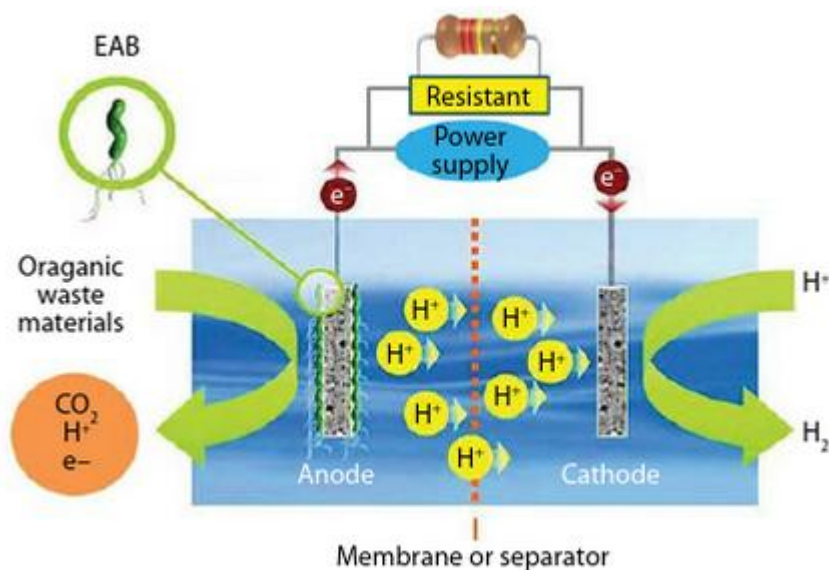
Mikrobiální výrobou vodíku se rozumí výroba vodíku za pomoci mikroskopických živých organismů. Způsobů jejich využití je zkoumáno několik: biofotolýza, světlostní a temnostní fermentace bakteriemi, využití desulfurikačních bakterií pro obnovu odpadních vod s vysokým obsahem těžkých kovů (těžké kovy vyvázané ve formě sulfidů) a mikrobiální elektrolyza. Poslední ze způsobů se zdá nejslibnější pro průmyslové využití.

Mikrobiální elektrolyza (MEC) využívá elektrochemicky aktivní bakterie (EAB) k rozkladu organických sloučenin na vodík či obohacená chemická paliva. Zařízení pro MEC se skládá z anodové komory a katodové komory, které od sebe odděluje separátor (například ve formě membrány). EAB žijí na anodě, kde oxidují organické látky rozpuštěné ve vodě, uvolněné elektrony se váží na anodu a vodíkové ionty putují ke katodě. Membrána zabraňuje přestupu substrátu, plynů a mikroorganismů mezi komorami. Princip MEC viz následující obrázek:

¹⁵ V této kapitole čerpáno zejména z (16).

¹⁶ Nafion je obchodní název polymeru na bázi teflonu (82).

¹⁷ V této kapitole čerpáno zejména z (16).



Obr. 1-7 Schematicky znázorněný typický dvoukomorový MEC reaktor a princip jeho funkce (16).

Prakticky optimální napájecí napětí je 0,7 V. Průběh celého procesu je ovlivněn mnoha faktory – metabolismem využitých mikroorganismů, mechanismu transportu elektronů na anodu, materiálem elektrod, typem membrány, geometrií soustavy, substrátem, teplotou, pH, salinitou atd. V současnosti se zkoumá využití odpadní vody různých zpracoven a výroben jako substrátu pro tuto technologii, také je zkoumáno využití systému k výrobě jiných látek – metanu, peroxidu vodíku, etanolu, kyseliny mravenčí a podobně. Aktuálním trendem je kombinovat fermentaci s MEC.

1.2.1.6 fotokatalýza vody polovodiči¹⁸

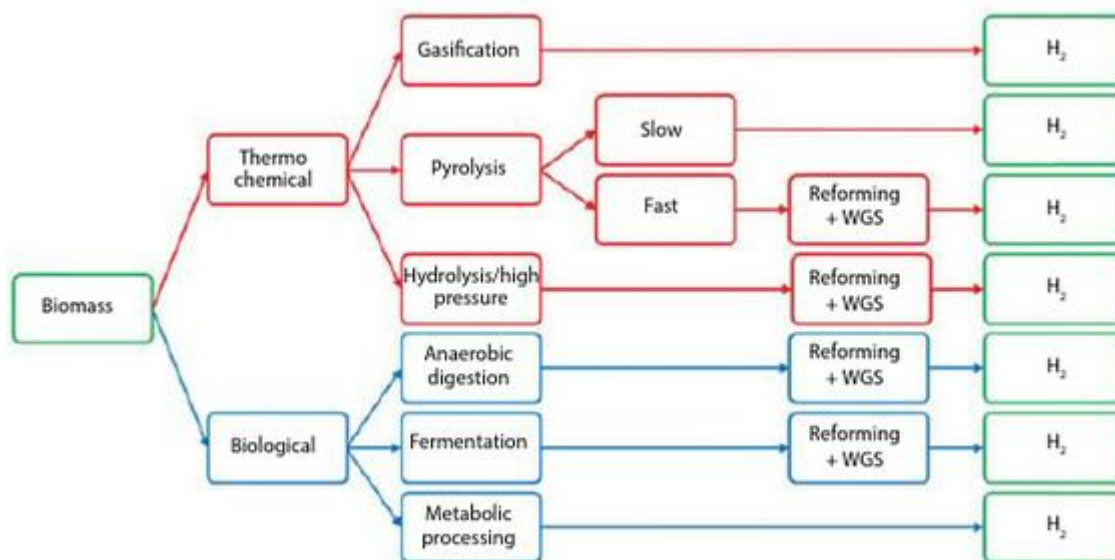
Na způsob výroby vodíku rozkladem vody světlem za přítomnosti polovodičového katalyzátoru se přišlo v roce 1979, kdy byla pozorována fotokatalýza vody na práškovém oxidu titaničitém TiO_2 . Princip tkví v tom, že polovodič na svém povrchu pohltí světelné záření za současné excitace valenčních elektronů do vodivostního pásu, a tedy vzniku páru elektron-díra, který následně v objemu materiálu polovodiče rekombinuje. Protože polovodiče vhodné pro tuto aplikaci mají zpravidla šířku zakázaného pásu odpovídající energii fotonů ultrafialové oblasti spektra, přidávají se ještě činidla (alkoholy, sulfidové a síranové ionty, trietylamin), která způsobí, že lze využít i fotony o větších vlnových délkách.

Byly zkoumány různé struktury i různé materiály polovodičů. Ze struktur byly zkoumány lineární (1D), plošné (2D) a prostorové (3D), vždy velikosti nanometrů. Nejlépe vycházely 3D struktury a struktury typu jádro-plášť. Co do materiálů byly zkoumány oxidy a sulfidy přechodných kovů, karbon-nitridy a konjugované polymery. Oxidické polovodiče (zejména TiO_2) prokazovaly stabilitu v čase, sulfidické polovodiče (zejména CdS) skvělou spektrální odezvu z důvodu menší šířky zakázaného pásu, avšak fotokorozi při dlouhodobějším provozu. Zkoumány tak byly i bimetalické a multimetalické sulfidy, které se zdají být slibné pro budoucnost. Karbon-nitrid vykázal stabilitu v kyselém i zásaditém prostředí a dobré výsledky co do tvorby vodíku, další zlepšení zaznamenal při kompozitním uspořádání. Zkoumány jsou dále způsoby zlepšení průběhu fotokatalýzy: vnější elektrické obvody k zabránění rekombinace, mezoporézní struktura karbon-nitridu, jeho dopace vzácnými kovy v malé míře, kompozitní uspořádání více struktur. Přesto tento způsob výroby vodíku není ještě připraven pro průmyslovou aplikaci.

¹⁸ V této kapitole čerpáno zejména z (16).

1.2.1.7 zpracování biomasy¹⁹

Biomasa je důležitým materiálem, který může stát jak na straně produktů (ve formě odpadních látek), tak na straně reaktantů. Proto je dobré se zaměřit na procesy jejího zpracování, což se v posledních dvou desetiletích děje. Jedním z využití, vedle výroby klasických biopaliv do spalovacích motorů, je i výroba vodíku z biooleje, který je z biomasy vyráběn. Zpracování biomasy může probíhat následujícími způsoby: zplyňování (gasifikace), pyrolýza (vysokoteplotní či katalytická), biologické procesy a parní reforming, který je v dnešní době stále nejslibnější cestou. Všechny možnosti jsou znázorněny v diagramu níže.



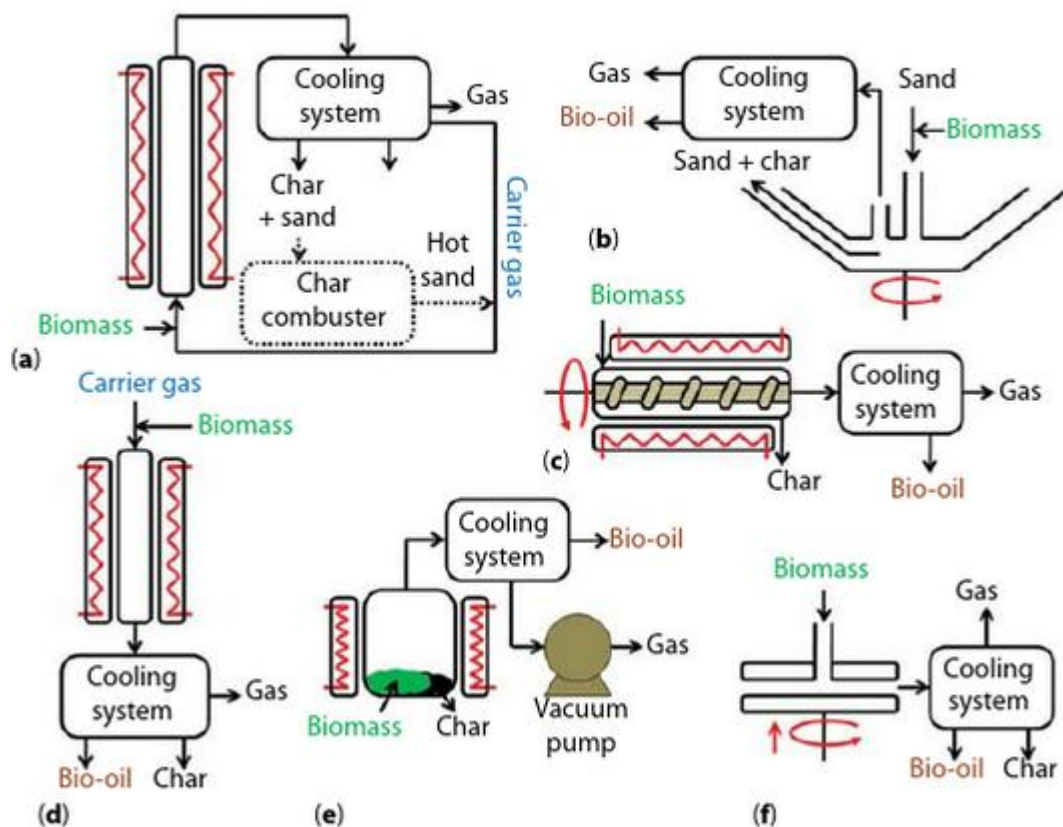
Obr. 1-8 Způsoby výroby vodíku z biomasy (16).

Nespornou ekologickou výhodou zpracování biomasy je fakt, že emise oxidu uhličitého při zpracování biomasy je maximálně roven oxidu uhličitému z atmosféry odchyceného během růstu té biomasy. Rozlišuje se několik kategorií biomasy: (a) čisté dřevo, (b) energetické plodiny (bylinné, dřevinné), (c) zbytky ze zemědělství, (d) zbytky z potravinářství a (e) zbytky z průmyslu. Největší energetický výtěžek dává dřevo a zbytky ze zemědělství. Nevýhodou biomasy je decentralizovanost jejích zdrojů a poměrně nízký energetický obsah v objemu biomasy, avšak tato nevýhoda se potlačuje zkapalňováním biomasy například rychlou pyrolýzou.

Pyrolýza znamená tepelný rozklad látky v neoxidační atmosféře. V praxi se jedná zpravidla o štěpení polymerů, čímž vznikají plynné produkty, které jsou následně zkondenzovány. Pyrolýza je rozlišována rychlá, kde je velmi rychlý nárůst teploty a velmi krátký čas – tzv. residence time – řádově do deseti sekund, a pomalá, kde je naopak pomalý nárůst teploty a residence time v řádu hodin až dnů. Kapalným produktem pyrolýzy se nazývá bioolej, který má své výhody jako vyšší obsah energie v objemu, jednoduchou skladovatelnost a dopravu či využitelnost v širším spektru aplikací; i své nevýhody jako je vysoká viskozita, kyselost, vysoký obsah kyslíku, teplotní nestabilita, korozivita, stárnutí a podobně. Pro zlepšení účinnosti pyrolýzy se používá tzv. pretreatment - fyzikální, tepelné, chemické či biologické úpravy či jejich kombinace.

Reaktory jsou opět vyvíjeny více směry. Rozvíjí se tzv. „drop tube reactors“, „fluidized bed reactors“, „bubbling fluid bed reactors“, ablační, šroubové či šnekové reaktory, vakuové, rotačné kuželové a další. Schémata vybraných typů lze vidět na následujícím obrázku.

¹⁹ V této kapitole čerpáno zejména z (16).

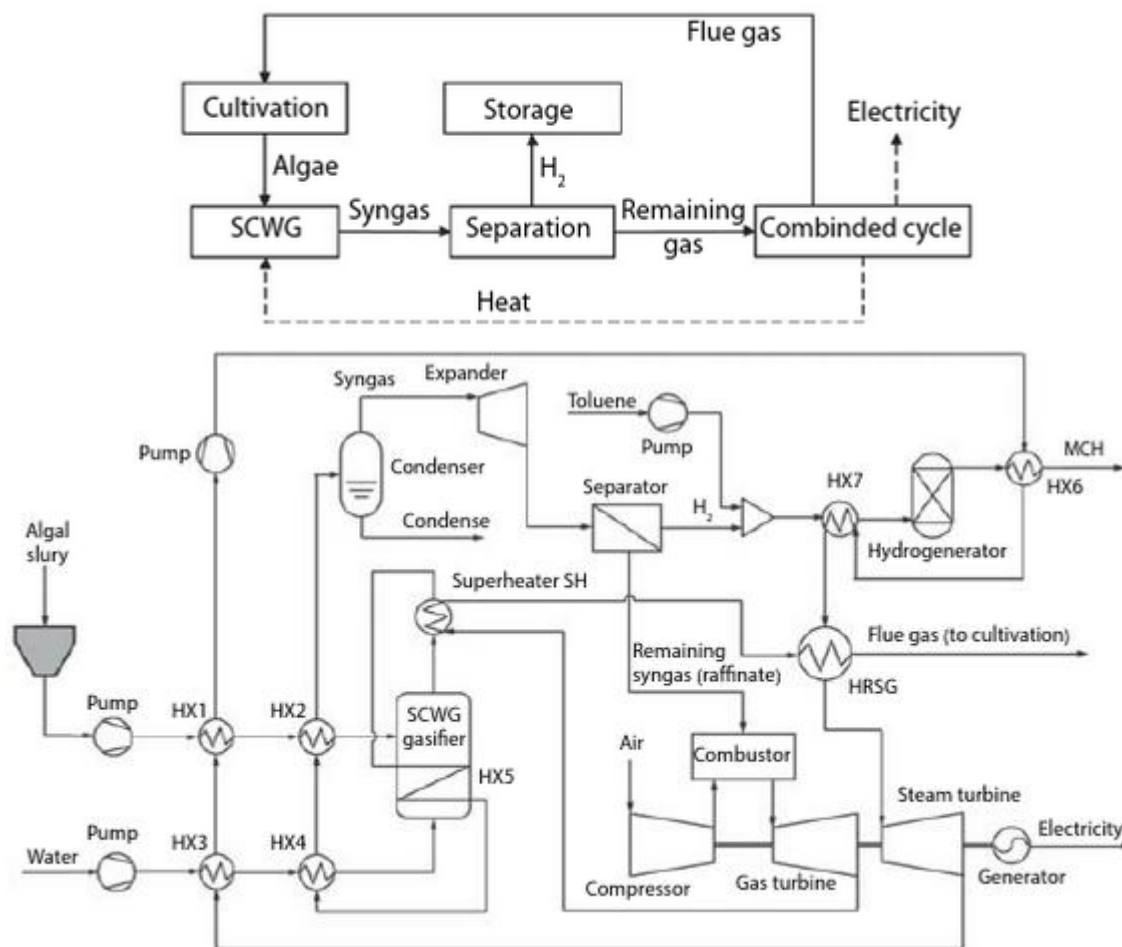


Obr. 1-9 Schémata různých pyrolytických reaktorů: (a) „bubbling fluid bed“, (b) rotačně kuželový, (c) šnekový, (d) „drop tube“, (e) vakuový a (f) ablační (16).

Pro reforming biooleje se nově zkoumají supporty z přírodních minerálů – olivínu, sepiolitu, některých hlín či perovskitů. Také se objevila nová technologie – parní reforming s podpořenou sorpcí, která je zkoumána jak samostatně, tak v kombinaci s CLR. Nevýhody celého procesu pyrolýzy a následného reformingu biooleje je deaktivace katalyzátorů při reformingu a nedostatečná čistota vyrobeného vodíku. Zatím je však tato technologie stále ve vývoji.

Další možnou cestou zpracování biomasy je zplynění. Jeho hlavním nepřítelem je tvorba dehtu, který je třeba odstraňovat buď hned při jeho tvorbě pomocí vhodných katalyzátorů, nebo až posléze čištěním plynu. Zde jsou účinně používány elektrostatické odlučovače, avšak jejich provoz je vcelku drahý. S dehtem se následně zachází tak, že je krakován, přičemž dochází znovu k produkci vodíku. Zplyňovače jsou například „fixed bed“, „bubbling fluidized bed“, „circulating fluidized bed“ a „entrained flow“ a liší se počtem gasifikačních zón. Bylo zjištěno, že přítomnost a přidávání aktivního uhlí do procesu jednoznačně podporuje tvorbu vodíku a váže nečistoty, dále vyvázání chlorovodíku bylo dosaženo přidávkem dolomitu. Vodík vyrobený tímto způsobem je vhodný pro výrobu metanu či elektřiny v tzv. „solide oxide fuel cells“.

Novou uvažovanou alternativou zmíněných druhů biomasy jsou řasy. Řasy lze konvertovat na bioplyn, bionaftu či právě biovodík. Jsou nekompetitivní s ostatními plodinami. Co do obsahu energie jsou srovnatelné s nejméně kvalitním uhlím. Ačkoliv je jejich sušení energeticky náročné, energetická účinnost konvenčního tepelného zplynění řas dosahuje skoro 60 %. Dalším způsobem zplynění je tzv. „supercritical water gasification“ (SCWG), kdy je využito nadkritických parametrů vody (a voda se chová jako nepolární rozpouštědlo) a výsledkem je velmi čistý „syngas“. Představa funkčnosti takového systému je formou integrovaných systémů, kde se řasy budou dodávat ve formě kejdy, takže odpadne nutnost sušení. Účinnost takových systémů by měla dosáhnout až 60 %. Schéma takového systému je načrtnuto na Obr. 1-10.



Obr. 1-10 Navržený cyklus výroby vodíku z řas a schéma integrovaného systému (28).

1.2.2 Skladování vodíku²⁰

V oblasti skladování vodíku je veden výzkum v poměrně dost širokém záběru. Vyhledávají se teoreticky slibné způsoby skladování na základě obsahu vodíku uskladnitelného daným způsobem v určitém objemu. Tyto způsoby jsou dále zkoumány z hlediska kinetiky a termodynamiky procesů s nimi souvisejícími. Další oblastí, ve které je veden výzkum, jsou materiály a jejich vlastnosti, které jsou s daným způsobem skladování vodíku spojeny; jsou hledány způsoby zdokonalení výchozích vlastností, nahrazení dražších a nedostupnějších materiálů levnějšími, dostupnějšími. S použitými materiály pak souvisí vnější faktory, které je nutno zajistit, jako adekvátní teplota, tlak, elektrické pole.

Způsoby skladování vodíku lze v principu rozdělit na dvě skupiny: vodík ve formě molekul uzavřených v objemu a vodík vázaný. První skupina je na své způsoby nepočtená – zahrnuje pouze stlačení a zkapalnění; zato je dnes nejvíce využívána. Oproti tomu druhá skupina zahrnuje mnohem širší pole způsobů, avšak většina z nich je ještě v plenkách nebo výzkum ani nezačal. Přesto jsou některé způsoby, které již prošly docela dlouhým vývojem. Tuto druhou skupinu lze také rozdělit na dvě další. Jedná se o způsob vázání vodíku. Rozlišuje se vodík vázaný v molekulách chemicky – chemisorpci – a vodík vázaný na sloučeniny fyzikálně – fyzisorpci. Jako příklady chemisorpce lze uvést třeba hydridy kovů či komplexní hydridy, z fyzisorpce je možno zmínit porézní uhlíkaté materiály.

²⁰ V této kapitole čerpáno zejména z (37).

Při zhodnocení současného stavu skladování a výroby vodíku se dochází k tomu, že se stále potýkáme s technologickými problémy, jako je efektivita, ekologie a ekonomika výroby (29). Je snaha rozvíjet membránové palivové články s protonovou výměnou (PEMFC) v ohledu spolehlivosti, účinnosti a ceny (30) a zefektivnit skladování (31). Pro představu je přiložena krátká tabulka porovnání nejběžnějších způsobů skladování vodíku udávající objemovou kapacitu a technologické nevýhody pro daný způsob.

způsob skladování	objemová kapacita vodíku [kg/m ³]	technologické nevýhody
stlačený vodík (800 bar)	40	bezpečnost, cena, pokles tlaku během užívání, křehkost
zkapalněný vodík (21 K)	71	bezpečnost, cena, tepelné ztráty
v pevném stavu	80–160	-

Tab. 1-2. Porovnání nejběžnějších způsobů skladování vodíku. Převzato z (32).

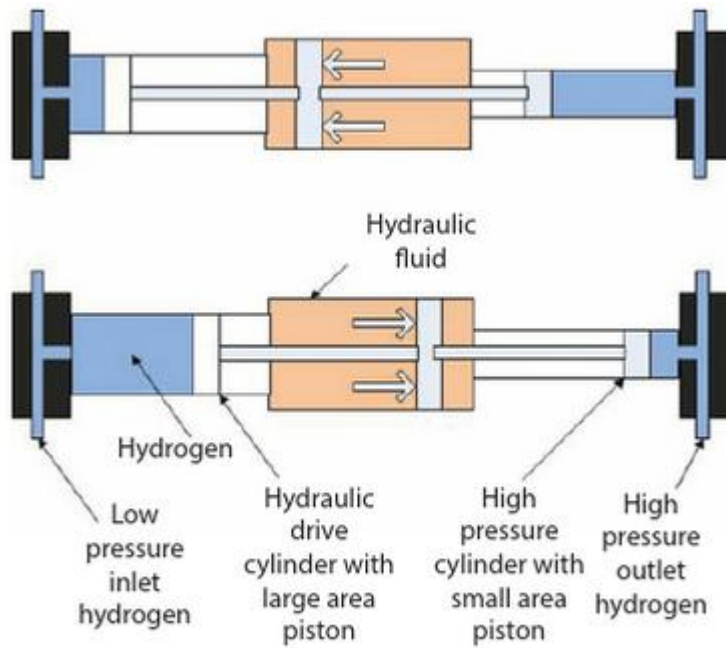
způsob skladování	energetická náročnost [MJ/kg]	ekonomická náročnost [\$/kg]
stlačený vodík (800 bar)	23	0,780
zkapalněný vodík (21 K)	40-54	1,342 – 1,830
v pevném stavu	-	-

Tab. 1-3. Porovnání nejběžnějších způsobů skladování vodíku z hlediska energetického a ekonomického (33), (34), (35).

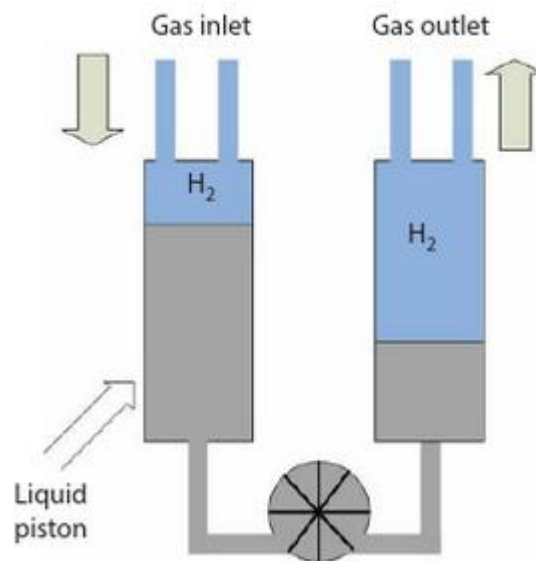
1.2.2.1 zkapalněný a stlačený vodík

Jak je vidět z Tabulky 2, zkapalněný vodík má téměř dvakrát větší hustotu než vodík stlačený, avšak pro efektivní skladování to je stále příliš málo. Navíc jeho hlavní nevýhodou jsou ztráty vlivem jeho odpařování a unikání, takže pro dlouhodobé skladování tato varianta není úplně vhodná. Mnohem více pozornosti je věnováno stlačenému vodíku, zejména způsobům jeho stlačení. Stlačený vodík je používán jen pro maloobjemové skladování, protože celkově je to energeticky náročný, tím pádem drahý způsob skladování.

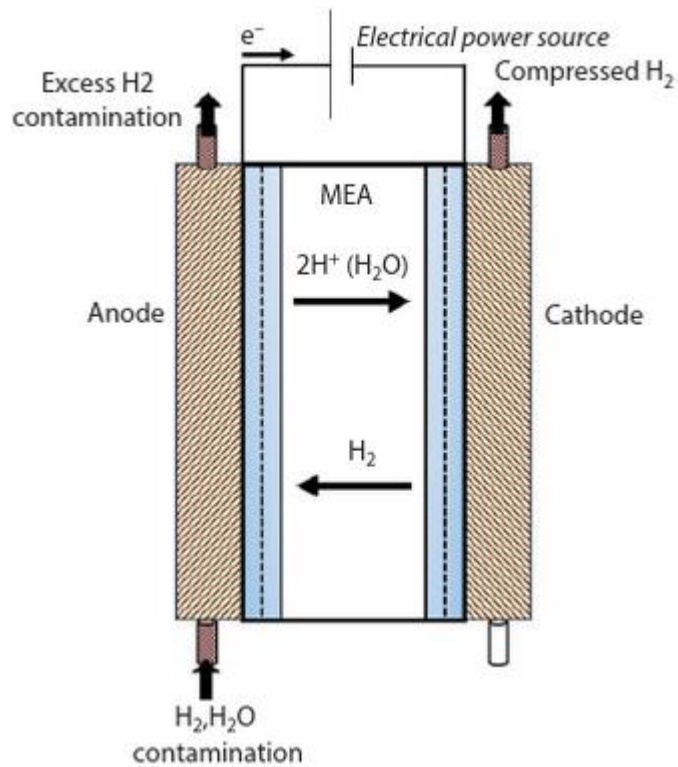
Bylo zkoumáno několik druhů kompresorů založených na různých principech. Pro představu jsou uvedena jejich principiální schémata ve formě obrázků. Prvním je vratný pístový kompresor, uvedený na Obr. 1-11, jehož nevýhodami jsou následující: vlhkost v kapalině způsobuje korozi, nutnost chlazení hydrauliky systému a požadavek, aby místo provozu bylo bez vibrací. O něco lepší kompresor je na Obr. 1-12 – tzv. „ionic liquid piston compressor“, česky iontový kapalinový pístový kompresor, který nevyžaduje chlazení hydrauliky, ale zato se musí hlídat, aby nebyla překročena maximální dovolená teplota. Vlivem menších mechanických ztrát má vyšší účinnost i životnost. Dalším typem kompresoru je elektrochemický kompresor na principu elektrochemického článku, účinnější na malé objemy, který dokáže z normálního tlaku stlačit vodík až na 16 MPa (36). Jeho principiální schéma a uspořádání je na Obr 1-13. Schéma písto-kovomembránového kompresoru je vyobrazeno na Obr. 1-14, stlačení vodíku zajišťuje kovová membrána oddělující plyn a kapalinu. Píst se pohybuje ve válci tam a zpět. Hydridokovový kompresor využívá rozpouštění různého množství vodíku v objemu kovu při různých tlacích a teplotách. Zpravidla je víceúrovňový. Zjednodušené schéma principu jeho funkce lze vidět na Obr. 1-15.



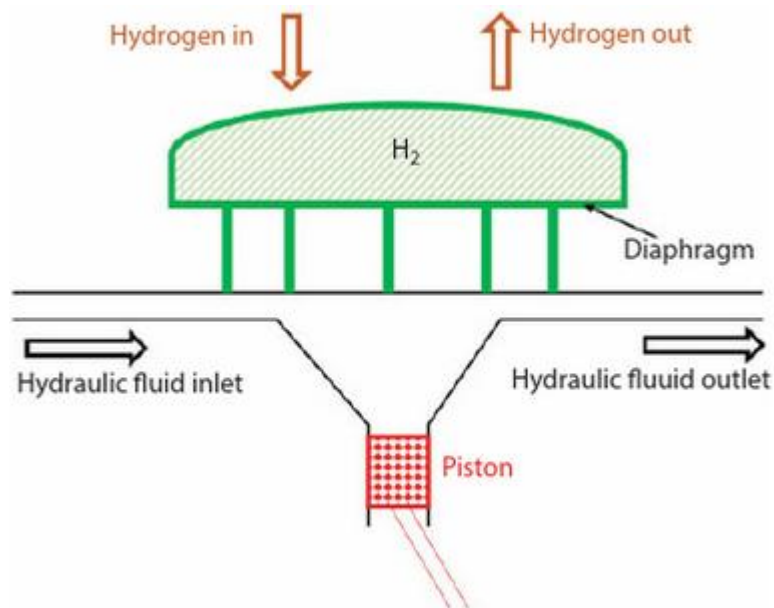
Obr. 1-11 Schéma vratného pístového kompresoru (37).



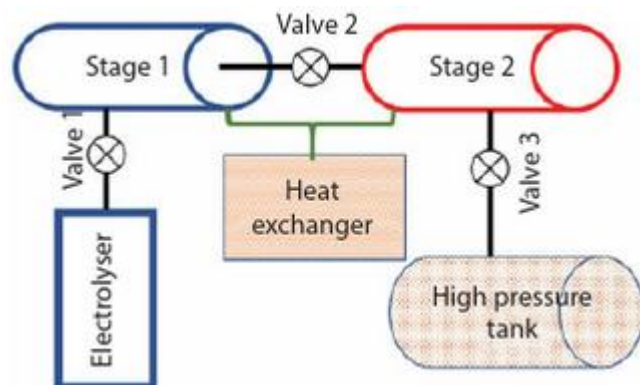
Obr. 1-12 Schéma iontového kapalinového pístového kompresoru (38).



Obr. 1-13 Principiální schéma a uspořádání elektrochemického kompresoru (37).



Obr. 1-14 Schéma pístu-kovomembránového kompresoru (39).



Obr. 1-15 Zjednodušené schéma dvoustupňového hydridokovového kompresoru (37).

1.2.2.2 vodík chemicky vázaný

V současné době se největší pozornosti v ohledu skladování vodíku způsobem chemického vázání ve sloučenině těší tři skupiny: dusíkaté sloučeniny, hydridy hořčíku a hydridy přechodných kovů. Důležitými vlastnostmi nosičů vodíku, které jsou žádoucí, je kinetika adsorpce a desorpce vodíku, recyklovatelnost, nízká cena a nízká hmotnost (37). Myšlenka skladování vodíku ve formě nitridů se objevila v roce 2002 (40), ale již v 80. letech 20. století se začal rozvíjet způsob skladování vodíku ve formě amoniaku (41). Skladování vodíku ve formě hydridů bylo teoreticky známo jako možné již dříve, ale prakticky o něm bylo uvažováno až v posledním tisíciletí.

Hlavní výhodou skladování vodíku ve formě dusíkatých sloučenin je, že skladování nevyžaduje žádné speciální tlaky, a tak je způsob ekonomický a bezpečný (37). Slibné se zdají být zvláště systémy kov-dusík-vodík: amidy ($M(NH_2)_x$) a imidy ($M(NH)_x$) – například amid sodný je již hotov k implementaci do praktických aplikací (37). Probíhají studia výroby, struktury, sorpčních mechanismů a termodynamiky amidů a imidů zejména lithia, sodíku, hořčíku, vápníku a dalších. Při dekompozici se pak přidává hydrid kovu (například NaH) za účelem potlačení tvorby amoniaku a podpoření tvorby vodíku. Obdobně jsou zkoumány také imidy dvou kovů ($M-M'-N-H$), z nichž zvláštní pozornost v poslední době upoutaly Li-Na-N-H a Li-Mg-N-H.

Použití amoniaku v praxi brání málo účinná výroba a dekompozice, byť je již dobře funkční technologická infrastruktura, která by mohla být s výhodou využita a nemusela by být budována jako u jiných technologií (41). Při výrobě je používáno katalyzátorů kvůli vysoké aktivační energii, dále je zkoumán elektrochemický způsob syntézy amoniaku. Skladování však probíhá celkem pohodlně v kapalně formě při tlaku 8 bar (42). Dekompozice je dalším předmětem výzkumu, jelikož pro omezení teploty jsou hledány nevhodnější katalyzátory. Dnes se zkoumají zvláště uhlíkové nanotrubičky s nanosenými nanočásticemi kovů (zejména ruthenia). V praxi jsou užívány katalyzátory nikl na hliníku (37), dále katalyzátory na bázi železa či kobaltu (43; 44). Amoniak se může používat v PEMFC, avšak ne dlouhodobě (45), dále v alkalických palivových článcích (46; 47) a pevnoxidových palivových článcích (SOFC, solid-oxide fuel cells) (48). Výhled do budoucna je slibný, je třeba zejména zdokonalit palivové články a více prozkoumat pevnolátkové způsoby skladování – například borohydridy a halidy – a vypracovat způsob, jak odstranit uhlíkaté nečistoty (37).

Materiály na bázi hořčíku se začaly zkoumat s ohledem na hojnost hořčíku v zemské kůře a jeho relativně nízkou cenu – 2–3 USD/kg. Problémem k řešení je špatná kinetika²¹ a termodynamika. Tento problém, jak se zdá, by mohl odstranit, nebo alespoň zmírnit, rozvoj nanomateriálů. K tvorbě vhodných nanostruktur na bázi hořčíku, který je následně hydrogenován za vzniku hydridů, je vyvíjen plasmový reaktor (HPMR – hydrogen plasma metal

²¹ Kinetikou je rozuměna rychlost adsorpce a desorpce vodíku (37).

reactor), který s sebou přináší množství výhod, například možnost tenké povrchové vrstvy oxidu MgO, díky níž není třeba pracovat v ochranné atmosféře při hydrogenaci. Zkoumají se také slitiny s hořčíkem a jádro-plášťové struktury, které lze pomocí HPMR vytvořit a které zlepšují kinetiku. Tento rodící se způsob skladování se zdá být slibný, zvláště pro skladování větších objemů; pro tzv. „onboard“ aplikace je to stále výzva (37).

Nově také upoutaly pozornost amorfní a ikosahedrální kvazikrystalní slitiny, například Ti-Zr-Ni či Ti-Zr-Ni-T (kde T znamená přechodný kov). Zkoumány jsou v oblasti obsahu vodíku, který mohou navázat, experimentuje se s různým složením a dopací jinými prvky. Tato oblast možností uložení vodíku je málo prozkoumaná a čeká ji ještě obrovský výzkum. Řeší se také nevratnost procesu hydrogenace – a to ať už plynné, tak elektrochemické (37).

Co se týče vlastní tvorby a rozkladu hydridů, je znám převážně způsob chemický, který však je zatím nepřijatelný vzhledem k neekonomičnosti rozkladu hydridu, a termochemický, který se z pevnolátkových způsobů ukládání vodíku používá dnes. Pro použití v mobilitě či elektroenergetice však ani ten není dostatečně dobrý, jelikož se obtížně řídí a vodík se zpět uvolňuje relativně pomalu. Objevuje se však ještě třetí způsob – elektrochemický. Byla pozorována kumulace vodíku během elektrolýzy na katodě při dobíjení nikl-kadmiových bateriích. Z takových baterií, které prošly alespoň určitým počtem dobíjecích cyklů, bylo zjištěno, že jde uvolnit velké množství vodíku při tzv. thermal runaway – nekontrolovatelném vzrůstu teploty. Tento proces se zdá, že by přesto byl říditelný. Obsah akumulovaného vodíku navíc trojnásobně převyšuje obsah vodíku v hydridech (49). Proces thermal runaway by snad bylo možné využít pro desorpci z jakéhokoliv hydridu kovu. Vzhledem k tomu, že termodynamické a kinetické parametry takového procesu převyšují nároky stanovené U. S. Department of Energy, určené pro aplikace v mobilitě, jeví se tento princip jako velmi slibný základ pro technologii skladování a použití vodíku na něm postavenou (37).

1.2.2.3 vodík fyzikálně vázaný

Ukazuje se, že vodík se dobře váže v porézních materiálech s póry o průměru řádově nanometrů. Zvláště dobré výsledky vykazují uhlíkové materiály – aktivní uhlík, grafén a další uhlíkové nanostruktury nebo i organokovové sloučeniny (MOF). K vytvoření takových systémů se zvažuje využití i různých organických zbytků jako skořápky oříškových plodů či jiného ovoce (kokos, kávový bob, pomeranč), semena či jádra nebo dokonce některé části peří. Pochopitelně by bylo nutné tyto suroviny zpracovat – povětšinou karbonizací a pyrolýzou. Pro dosažení potřebných vlastností materiálu k dosažení upokojivých parametrů procesu navázání vodíku na materiál však je třeba vést výzkum ještě dále.

Jak již bylo zmíněno, vhodnou strukturou pro fyzisorpci vodíku je grafén či nanovláknko. Jeho výhodou je již dobře zvládnutá technologie výroby. Výzkum je veden v oblasti zdokonalení jeho vlastností, zaměřuje se hlavně na jeho dopací prvky alkalickými a alkalických zemin. Podobně bude, jak se zdá, možné využívat i materiály obsahující vedle něj další lehké prvky – polymery či kompozity s polymerní maticí. Překvapivým objevem byla vysoká schopnost vázat vodík u nedopalků cigaret. Pokud by se podařilo vyvinout technologii aplikovatelnou do průmyslu, bylo by to velmi elegantní a efektivní řešení využití cigaretového odpadu, který je po celém světě dosti rozšířen. V experimentálních výzkumech různých materiálů je však v současnosti pozorována velká nekonzistence, je tedy nutno vést výzkum dál a aplikací se svět nedočká, dokud nebude proniknuto hlouběji do procesu adsorpce a desorpce vodíku v materiálech a nebudou dosahovány replikovatelných experimentálních výsledků.

Závěrem lze říci, že výroba vodíku pro elektroenergetiku a mobilitu je ve vývoji, na průmyslové a komerční úrovni ještě nedosahuje. Přesto je možno sledovat některé pionýrské projekty. Například již v roce 2014 již byla zaznamenána snaha o komercializaci vozidel na palivové články od firmy Toyota (37). V procesu je v dnešní době také technologie výroby vodíku parním reformingem ropy pod zemí, kde za použití membrán je na povrch dostáván pouze vodík o čistotě až 99,9999 %; CO₂ zůstává pod zemí. Tuto technologii zkouší v praxi firma Proton

Technologies. Cena vodíku vyrobeného touto technologií je odhadována na částku okolo 0,1 \$/kg (50). Zajímavý článek zmiňující projekty jak z oblasti mobility, tak z oblasti energetiky, je také na serveru AutoRoad.cz (51).

KAPITOLA 2: ENERGETICKÉ A EKONOMICKÉ POROVNÁNÍ POUŽÍVANÝCH ZPŮSOBŮ VÝROBY A SKLADOVÁNÍ

Jak již vyplývá z předchozí kapitoly, k výrobě vodíku se v dnešní době používá parní reforming a elektrolýza, ke skladování stlačený či zkapalněný vodík uzavřený v tlakových lahvích či kryogenních tancích. Ostatní metody zůstávají zatím jen metodami budoucnosti. V této kapitole je proto provedeno porovnání pouze používaných způsobů výroby a skladování, přičemž parním reformingem se práce nebude zabývat moc do hloubky. Důvody pro to jsou následující: (a) vyrobený vodík touto metodou není tzv. zelený, (b) při výrobě vzniká oxid uhličitý a (c) pro uplatnění v energetice by se vyplatilo reformovaný materiál spálit rovnou.

2.1 Způsoby výroby

2.1.1 parní reforming

Pro reforming může být použito množství různých vstupních surovin, s čímž je spojeno množství různých souvisejících úpravných procesů, které je třeba do zhodnocení započítat. Z nich je možno jmenovat třeba gasifikaci uhlí či biomasy. Pod parní reforming jsou pro účely této kapitoly zahrnuty také odvozené technologie, jako například autotermální reforming. Při hodnocení výsledné ceny reformingu hodně záleží také na aktuální ceně paliva a možná ještě více na objemu výroby, ze kterého je cena vodíku počítána. Výsledky je tím pádem nutno chápat v kontextu těchto skutečností a tento kontext mít na paměti při dalším nakládání se zde předkládanou cenou vodíku. Cena vodíku vyrobeného technologií reformingu se pohybuje, dle literatury (52), mezi 1,5 \$/kg a 2,2 \$/kg. Podle (53) může cena vodíku pro menší objem výroby dosáhnout až 3,5 \$/kg a pro decentralizovanou výrobu až 6 \$/kg. Při zahrnutí odchytu oxidu uhličitého se podle (54) se cena vodíku vyšplhá až na 3 – 5 \$/kg.

2.1.2 elektrolýza

Pro ekonomické porovnání způsobů výroby vodíku se používá cena vztažená na jeden kilogram vyrobeného vodíku. Ke zjištění této ceny je tedy třeba znát cenu energie a cenu materiálu spotřebovaných na výrobu jednoho kilogramu vodíku. V ceně vodíku by se však ještě měla promítnout cena investice s ohledem na životnost použitého zařízení. Vzhledem k této skutečnosti se jeví jako nejjednodušší zjistit průměrnou roční výrobu vodíku, tj. hmotnost za rok vyrobeného vodíku daným způsobem, a z této informace pak, pomocí anuity a

$$a = \frac{d \cdot (1 + d)^T}{(1 + d)^T - 1}, \quad (2-1)$$

kde d je diskont a T je doba životnosti v letech, a znalosti ceny a životnosti zařízení, vypočítat fixní složku měrných nákladů (FSMN):

$$FSMN \left[\frac{K\check{c}}{kg H_2} \right] = \frac{\text{pořizovací cena zařízení [K\check{c}]} \cdot \text{anuita [-]}}{\text{výr. kapacita elyzéru} \left[kg \frac{H_2}{rok} \right] \cdot \text{počet hod. v roce [h/rok]}}. \quad (2-2)$$

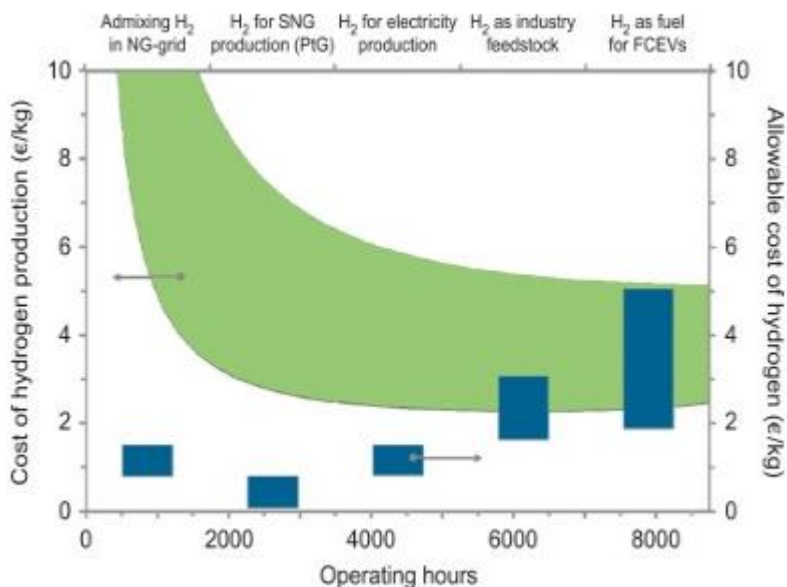
Variabilní složku měrných nákladů (VSMN) lze spočítat jednoduše z měrné spotřeby vody a elektřiny a jejich ceny za jednotku.

$$VSMN \left[\frac{K\check{c}}{kg H_2} \right] = MS_{voda} \left[\frac{kg}{kg H_2} \right] \cdot C_{voda} \left[\frac{K\check{c}}{kg} \right] + C_{el.} \left[\frac{K\check{c}}{MWh} \right] \cdot MS_{el.} \left[\frac{MWh}{kg H_2} \right], \quad (2-3)$$

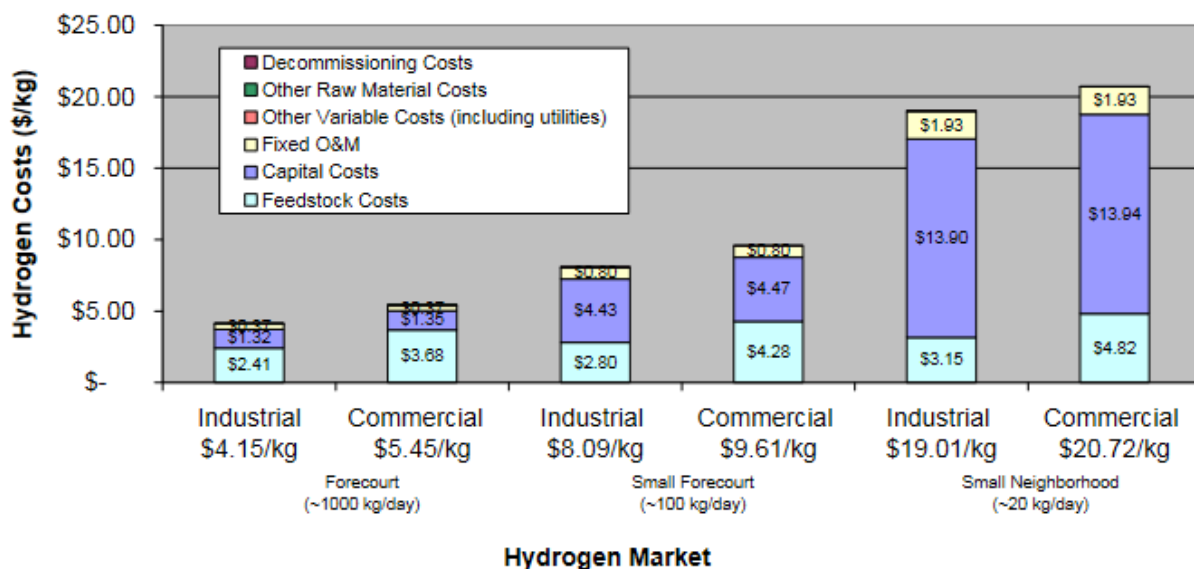
kde MS je měrná spotřeba a C je cena. Celková cena kilogramu vodíku (celková měrná cena vodíku) pak je

$$\text{cena}_{celková} = VSMN + FSMN. \quad (2-4)$$

Při hledání potřebných podkladů k provedení takového výpočtu bylo nalezeno vícero dat, často nedostatečných pro vypracování zhodnocení, respektive spíše shrnujících. V závislosti na životnosti elektrolyzátoru se cena vodíku může pohybovat, podle (55), mezi 2 – 6 €/kg pro delší životnosti a pro kratší až do 10 €/kg (viz Obr. 2-1). Jiná studie (56), která zahrnuje do výpočtu také výsledné stlačení ke skladování či přepravě a deionizer pro úpravu vody, uvádí spotřebu vody 26,7 kg/kg H₂, emise skleníkových plynů 0,97 kg CO₂/kg H₂, účinnosti mezi 57 a 75 %, proudovou hustotu mezi 100 a 300 mA/cm² a výslednou cenu vodíku v rozptylu 3,74 až 5,86 \$/kg pro případ čerpání elektrické energie z větrné elektrárny, jejíž cenu uvádí na 65 \$/GJ. Uváděná spotřeba vody však zřejmě nezahrnuje pouze spotřebu vody na proces elektrolýzy, která ze stechiometrických poměrů vychází na 9 kg H₂O/kg H₂. Další studie (57) srovnává cenu vodíku pro tři velikosti objemu výroby, a to pro cenu průmyslové a komerční elektřiny (viz Obr. 2-2). Tyto objemy výroby reflektují významnost produkce pro okolí: objemy velikosti stanic, malých stanic a výroby pro blízké sousedství, tj. víceméně domácí výroba. S těmito objemy výroby korespondují elektrolyzátorů různých produkčních výkonů od stovky kg H₂/den až do několika tisíc kg H₂/den, vyráběných společností Nel (58). Studie (59) udává cenový rozptyl vodíku vyrobeného elektrolýzou 1,6 – 5 €/kg. Studie ceny vodíku je také na stránkách U. S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency & Renewable Energy, Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office.



Obr. 2-1 Spektrum dovolených (modře) a aktuálních (zeleně) cen vyráběného vodíku pro různé účely (55).



Obr. 2-2 Vliv komerční versus průmyslové elektřiny na cenu vodíku (57).

Pro provedení zhodnocení byla nakonec použita data z provedeného Technicko-ekonomického posouzení implementace vodíkového pohonu v Ústeckém kraji akciovou společností ÚJV Řež, a.s. z dubna 2020. Použité údaje jsou shrnuty v Tab. 2-1. Další potřebné údaje jako je měrná spotřeba vody, její cena a (čistá) cena elektřiny jsou shrnuty v Tab. 2-2. Spotřeba vody byla uvažována 9 kg/kg H₂, jak vyplývá ze stechiometrických poměrů. Cena destilované vody byla stanovena na 2 Kč/kg, na základě (60; 61). Diskont byl zvolen parametricky od 2 do 10 %. S cenou elektřiny to je složitější. Byly uvažovány dva zdroje elektřiny – rozvodná síť a fotovoltaická elektrárna (FVE).

Je známo, že cena elektřiny na denním trhu (DT) kolísá jak v průběhu dne, tak v průběhu roku. Proto byla provedena malá teoretická studie, jak by byla ovlivňována cena vodíku, pokud by byla odebírána elektřina pouze tehdy, když bude její cena nižší než určitá stanovená hodnota. Těchto hodnot bylo stanoveno vícero a bylo sledováno, kde je cenové optimum. Časové období, za jaké byly ceny uvažovány, je rok 2020. Ceny byly zjištěny od OTE (62) pro každou hodinu roku. K této ceně však ještě musí být připočteny různé další distribuční poplatky dané Energetickým regulačním úřadem (ERÚ). Tyto poplatky jsou závislé na (ne)kontinuitě odběru elektřiny. Souhrn těchto poplatků je uveden v Tab. 2-3. Pro konkrétní hodnoty ročního využití elektrolyzérů – tedy různou (ne)kontinuitu odběru elektrické energie – byly poplatky stanoveny za pomoci interpolace. Elektrolyzér je konstruován na kontinuální provoz, ale přesto data hodinového využití elektrolyzérů v roce ukazují, že elektrolyzér nebude pracovat v separátních hodinách, kdy by docházelo k častému zapínání a vypínání, ale vždy v delších časových úsecích. Z toho byl vyvozen zjednodušující předpoklad, že životnost elektrolyzérů se tím nezmění. Při menším ročním využití elektrolyzérů bude sice cena elektrolyzérů rozložena do více let, a cena rozpočítávaná na množství za rok vyrobeného vodíku bude menší, což zohledňuje anuita, ale množství za rok vyrobeného vodíku bude také menší. Dá se předpokládat, že vliv anuity bude menší než vliv množství za rok vyrobeného vodíku. S rostoucím ročním využitím elektrolyzérů tedy bude fixní složka měrných nákladů klesat. Variabilní náklady závisí na uvažované ceně vody, čisté ceně elektřiny a výši distribučních poplatků, které jsou závislé na ročním využití elektrolyzérů. Výsledky FSMN jsou zobrazeny v Grafu 1, výsledky VSMN v Grafu 2.

Při uvažování FVE jako zdroje elektrické energie, bude pro jednoduchost předpokládána taková FVE, která je schopna dodat elektrickou energii dostatečnou pro alespoň 8hodinový provoz při uvedené výrobní kapacitě každý den. Cena elektrické energie byla uvažována výkupní cena 916 Kč/MWh, podle odhadu práce (63).

pořizovací cena elektrolyzéro	15 000 000 Kč
životnost elektrolyzéro	80 000 hodin
výrobní kapacita elektrolyzéro	50 kg H ₂ /den
měrná spotřeba elektrické energie	55 kWh/kg H₂

Tab. 2-1. Údaje použité ze studie provedené ÚJV Řež, a.s. (64).

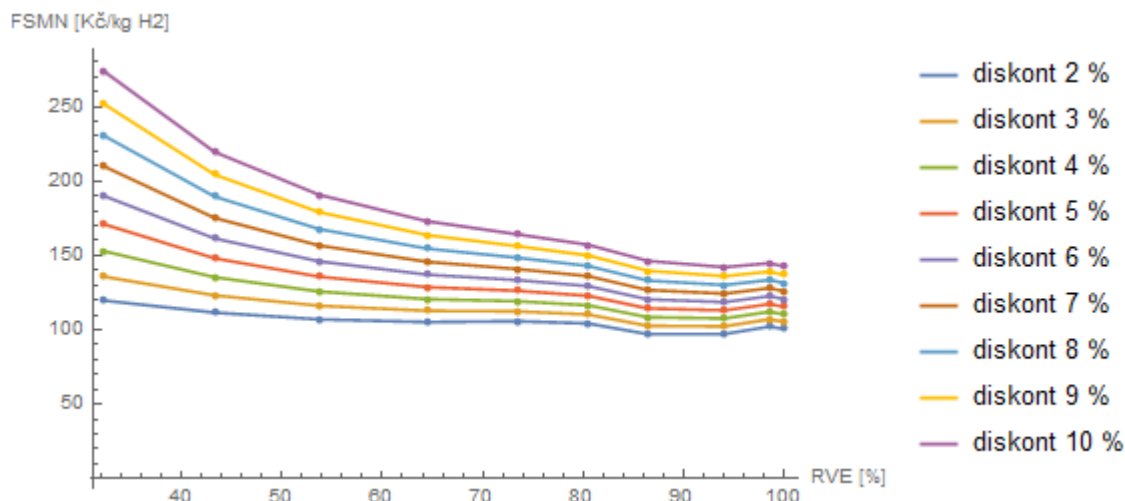
měrná spotřeba vody	9 kg/kg H ₂	
cena destilované vody	2 Kč/kg	
cena elektřiny ze sítě – teoretická studie:	průměrná cena	roční využití elektrolyzéro
limit 700 Kč/MWh	460 Kč/MWh	32,25 %
limit 800 Kč/MWh	533 Kč/MWh	43,26 %
limit 900 Kč/MWh	594 Kč/MWh	53,70 %
limit 1000 Kč/MWh	654 Kč/MWh	64,48 %
limit 1100 Kč/MWh	702 Kč/MWh	73,42 %
limit 1200 Kč/MWh	741 Kč/MWh	80,48 %
limit 1300 Kč/MWh	776 Kč/MWh	86,44 %
limit 1500 Kč/MWh	825 Kč/MWh	94,07 %
limit 2000 Kč/MWh	864 Kč/MWh	98,53 %
limit 3000 Kč/MWh	886 Kč/MWh	99,98 %
cena elektřiny ze sítě – podle indexu DT		
base load	887 Kč/MWh	100,00 %
peak load	989 Kč/MWh	50,00 %
off-peak load	784 Kč/MWh	50,00 %
cena elektřiny z FVE (D)	916 Kč/MWh	33,33 %

Tab. 2-2. Ostatní vstupní údaje.

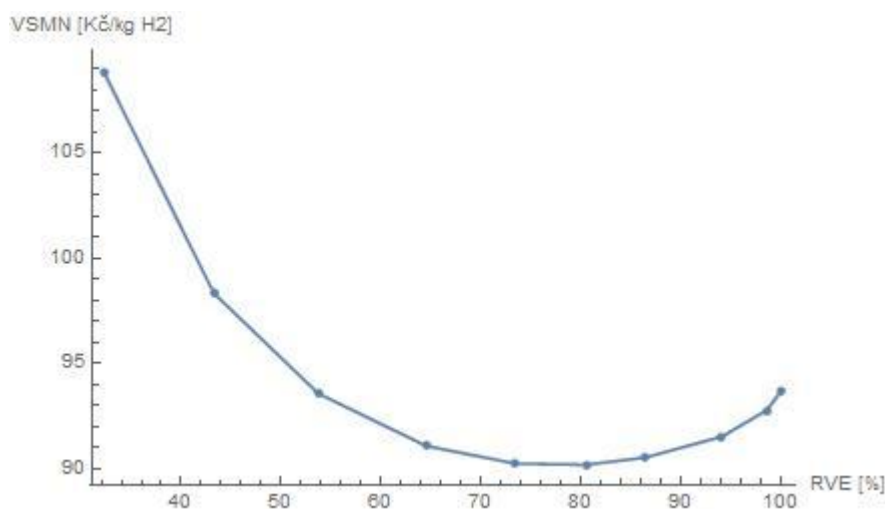
využití sítě	RK	PS	OTE	OZE var	OZE fix	OZE opt	SyS	distribuční složka ceny elektřiny
10 %	2449,8	59,54	1	495	909,9	495,0	93,3	3098,7
20 %	1224,9	59,54	1	495	454,9	454,9	93,3	1833,7
30 %	816,6	59,54	1	495	303,3	303,3	93,3	1273,7
40 %	612,5	59,54	1	495	227,5	227,5	93,3	993,8
50 %	490,0	59,54	1	495	182,0	182,0	93,3	825,8
60 %	408,3	59,54	1	495	151,6	151,6	93,3	713,8
70 %	350,0	59,54	1	495	130,0	130,0	93,3	633,8
80 %	306,2	59,54	1	495	113,7	113,7	93,3	573,8
90 %	272,2	59,54	1	495	101,1	101,1	93,3	527,1
100 %	245,0	59,54	1	495	91,0	91,0	93,3	489,8

Tab. 2-3. Dílčí ceny tvořící výslednou cenu za distribuční poplatky v Kč/MWh.²²

²² Význam zkratk v tabulce, za co jsou poplatky: RK = rezervovanou kapacitu, PS = použití sítí provozovatele distribuční soustavy, OTE = činnost operátora trhu energiemi, OZE var = podpora obnovitelných zdrojů (proměnné náklady), OZE fix = podpora obnovitelných zdrojů (fixní náklady), OZE opt = podpora obnovitelných zdrojů (výsledná částka), SyS = systémové služby.

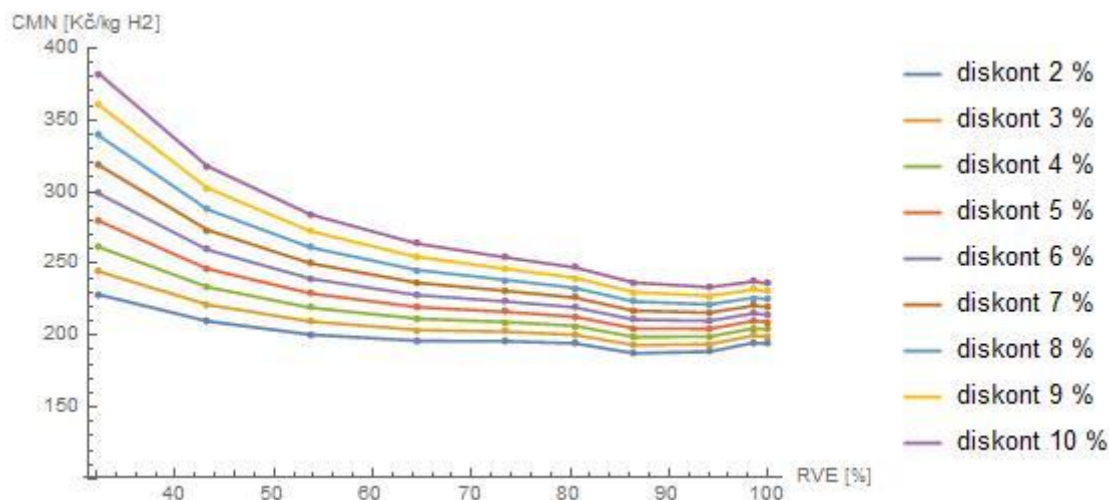


Obr. 2-3 Graf 1 – Fixní složka měrných nákladů v závislosti na ročním využití elektrolyzéru (RVE) pro různé diskonty.



Obr. 2-4 Graf 2 – Variabilní složka měrných nákladů v závislosti na ročním využití elektrolyzéru (RVE).

Grafy ukazují, že variabilní složka měrných nákladů s rostoucím ročním využitím klesá, nabývá minima pro RVE okolo 80 % a následně opět roste. Fixní složka klesá téměř pořád, až na poslední dvě hodnoty, které jsou vyšší než hodnota jim předcházející (pro RVE okolo 94 %). Jen pro diskonty 2 % a 3 % je minimum ještě dříve – okolo 86 %. Tento jev lze vysvětlit tím, že množství vyrobeného vodíku za rok se oproti průměrné ceně moc nezvyšuje. Celkové měrné ceny vodíku v závislosti na ročním využití elektrolyzéru (RVE) jsou pro různé diskonty zobrazeny v Grafu 3.



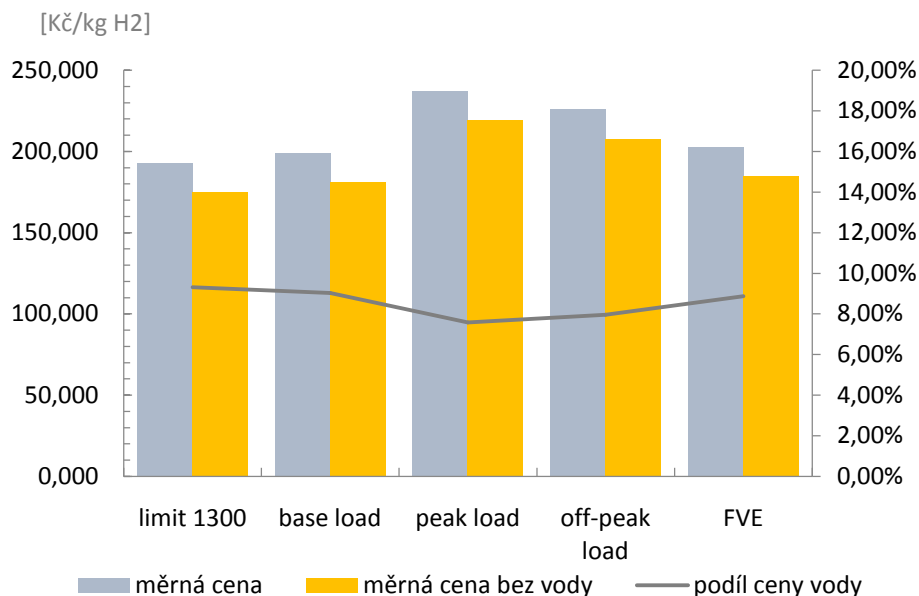
Obr. 2-5 Graf 3 – Celkové měrné ceny (CMN) vodíku v závislosti na ročním využití elektrolyzáru (RVE) pro různé diskonty.

Graf 3 ukazuje, že minimum závislosti je pro všechny diskonty v jednom bodě – při hodnotě RVE = 86,44 %. Diskont zohledňuje rizikovost investice. Podle (65) je odůvodněné počítat pro tuto investici diskont 3 %; jiné diskonty tedy dále nebudou uvažovány. Výstupem této malé teoretické studie je nejnižší cena pro diskont 3 %: 193 Kč/kg H₂ při RVE 86,44 %, což odpovídá cenovému limitu 1300 Kč/MWh.

Výsledné zhodnocení ceny výroby vodíku elektrolýzou spočívá v porovnání výstupní měrné ceny vodíku z výše uvedené malé teoretické studie s měrnými cenami vodíku získanými použitím průměrné ceny elektřiny v indexu base load, peak load a off-peak load a použitím ceny elektřiny z FVE. Pro tyto parametry je ještě spočtena cena bez zahrnutí ceny vody a procentuální podíl ceny vody v celkové ceně vodíku. Důvodem uvažování ceny vodíku bez započtení ceny vody je eventualita destilovanou vodu vyrábět za použití odpadního tepla, kterého je všude dostatek – při takových podmínkách je možno cenu této výroby zanedbat. Tato data jsou shrnuta v Tab. 2-4 a znázorněna v Grafu 4.

elektřina	RVE [%]	měrná cena [Kč/kg H ₂]	měrná cena bez vody [Kč/kg H ₂]	podíl ceny vody v celku [%]
ze sítě:				
limit 1300 Kč/MWh	86,44	193	175	9,32
base load	100,00	199	181	9,04
peak load	50,00	237	219	7,59
off-peak load	50,00	226	207	7,97
z FVE	33,33	203	185	8,87

Tab. 2-4. Rekapitulace sníženého množství vyhodnocovaných dat.



Obr. 2-6 Graf 4 – Výsledné zhodnocení ceny výroby vodíku elektrolýzou.

Z Tab. 2-4 je vidět, že nejlevněji bude vodík vyroben, když bude odebírána elektřina ze sítě, a to jen tehdy, když její cena na denním trhu bude menší než 1300 Kč/MWh. Překvapivě druhý nejlevnější vodík je vyroben při nepřetržitém odběru elektřiny ze sítě. Třetí v pořadí je konečně cena při odběru z FVE. Cena při odběru jen v indexu off-peak load – tedy od osmé večerní do osmé ranní je až na čtvrtém místě a na pátém je umístěn vodík vyrobený při odběru v peak load ze sítě. Bylo očekáváno, že výroba vodíku při odběru elektrické energie z FVE vyjde nejlevněji. Toto očekávání tedy nebylo naplněno. Při pohledu na cenu elektřiny je však jasné, že variabilní složka měrných nákladů vychází u odběru elektřiny z FVE zdaleka nejlevněji. Tento fakt tedy nutně musela převážit fixní složka měrných nákladů, která je zřejmě tak vysoká kvůli nízkému ročnímu využití elektrolýzérů. Kdyby fotovoltaika pracovala 24 hodin denně, cena vyrobeného vodíku by činila pouhých 173 Kč/kg H₂ při započtení nenulové ceny vody.

2.2 Způsoby skladování

Pro zhodnocení skladování nebude již prováděna studie jako u elektrolýzy, v tomto ohledu budou použity jen ceny elektřiny (v Tab. 2-2) pro položky z Tab. 2-4. Ačkoli elektrolýza může probíhat při různých výstupních tlacích, zde bude uvažováno, že je nutno vodík stlačit z tlaku 1 bar a stejně že zkvalitnění probíhá při tlaku 1 bar.

2.2.1 stlačený vodík

Reálné kompresory nestlačují plyn ani izotermicky, ani adiabaticky, ale polytropicky. Pro polytropický děj platí:

$$pV^n = konst., \quad (2-5)$$

kde p je tlak plynu, V je objem plynu a n je polytropický koeficient. Při dosazení $n = 1$, děj bude izotermický. Při dosazení $n = \kappa$, děj bude adiabatický. Izotermický děj je teoreticky energeticky nejméně náročný, jenže technicky nedosažitelný, jelikož by bylo nutné v kompresoru instalovat nekonečný počet chladicích mezistupňů. Adiabatický děj je z výše zmíněných dějů energeticky nejnáročnější, zato při uvažování ideálního chování komponent kompresoru technicky nejjednodušší a dá se říci jediný dosažitelný. Vlivem neidealit spojení jednotlivých částí kompresoru však děj probíhá polytropicky. Toto ve zhodnocení bude zanedbáno. Dosažení menší energetické náročnosti je ale žádoucí, a proto bývá proces stlačení rozdělen na více

stupňů s konečným počtem chladicích mezistupňů, které již instalovat možno je. V praxi se používá kompresor dvou a více stupňový (66; 67), podle (68) maximálně čtyřstupňový.

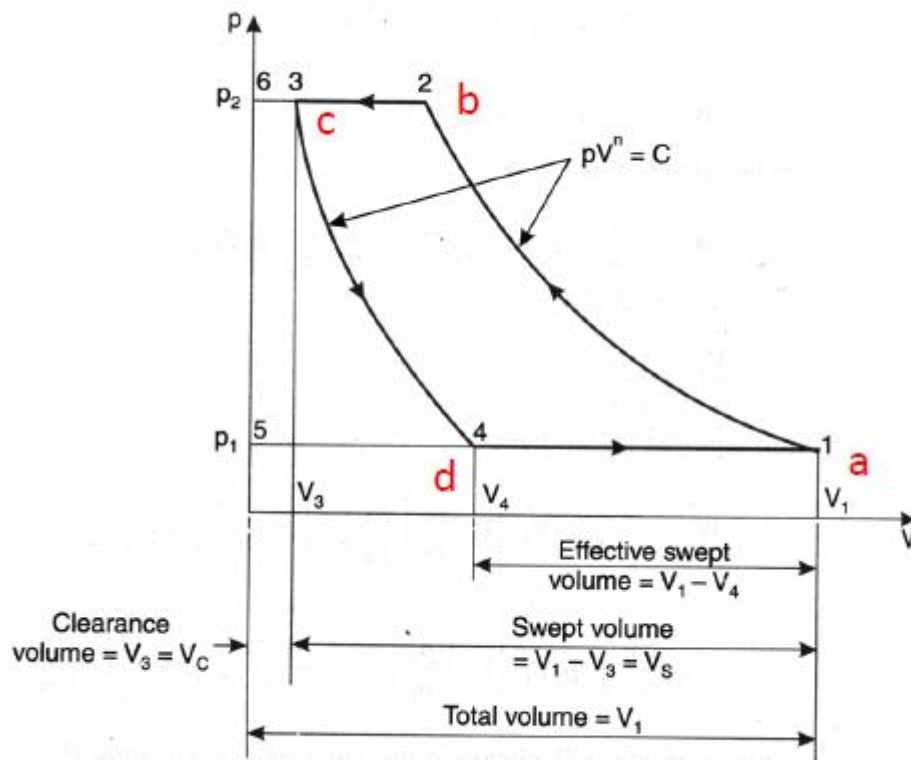
V p-V diagramu lze proces práce vratného pístového kompresoru zobrazit podle Obr. 2-3. Z bodu a do bodu b probíhá polytropická (ve zhodnocení v této práci bude uvažována adiabatická) komprese, z bodu b do bodu c se stlačený plyn přesouvá z pístové komory do dalších částí kompresoru, nicméně v pístu část plynu zůstane; tato část pak adiabaticky, resp. polytropicky, expanduje podle křivky z bodu c do bodu d. Z bodu d do bodu a nakonec probíhá natahování nového plynu při počátečním tlaku a proces se opakuje (68). Pro práci W_{ind} potřebnou pro jeden cyklus pak lze psát

$$W_{ind} = \frac{\kappa}{\kappa - 1} mR(T_2 - T_1), \quad (2-6)$$

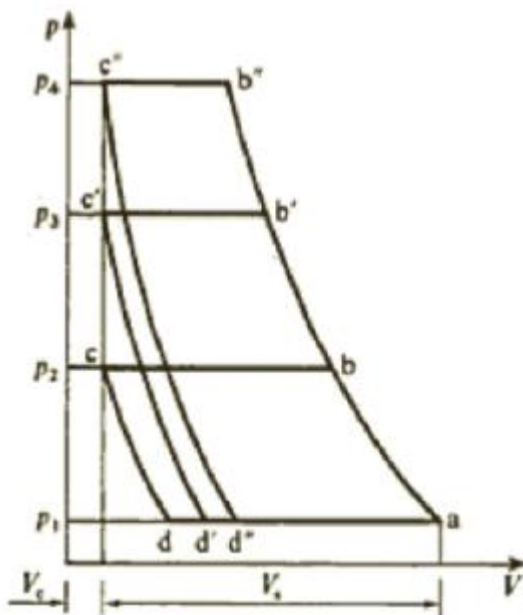
kde κ je Poissonova konstanta, m je hmotnost stlačeného přesunutého vzduchu, je R je univerzální plynová konstanta (66) a $R = 0,287 \text{ kJ/kgK}$. (68) T_1 a T_2 jsou teploty plynu na vstupu a výstupu z kompresoru (66). Pro vícestupňovou kompresi s mezistupňovým chlazením plynu na vstupní teplotu, jejíž p-V diagram je zobrazen na Obr. 2-4, a konstantním poměrem výstupních a vstupních tlaků jednotlivých stupňů lze odvodit vztah pro celkovou práci ke kompresi:

$$W_{total} = \frac{z\kappa}{\kappa - 1} mRT_1 \left(\left(\frac{p_{z+1}}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{z\kappa}} - 1 \right), \quad (2-7)$$

kde z je počet stupňů, κ je Poissonova konstanta, m je hmotnost stlačeného přesunutého vzduchu, je R je univerzální plynová konstanta (66) a $R = 0,287 \text{ kJ/kgK}$ (68), T_1 je teplota plynu na vstupu z kompresoru, p_{z+1} je koncový tlak a p_1 je počáteční tlak (66).



Obr. 2-7 p-V diagram vratného pístového kompresoru (68).



Obr. 2-8 p-V diagram víceetapňového vratného pístového kompresoru s mezistupňovým chlazením plynu na vstupní teplotu (66).

Energetickou náročnost tedy lze pomocí vztahu (3.2.1.3) určit při známosti počátečního a koncového tlaku a počáteční teploty, adiabatického koeficientu uvažovaného plynu, tedy vodíku, a počtu stupňů kompresoru. Hmotnost bude uvažovaná jednotková, jelikož energetická náročnost je stejně posuzována vzhledem k jednotce hmotnosti. Cenu takového způsobu stlačení pak lze jednoduše spočítat za pomoci zjištění ceny dostupné elektrické energie. Účinnost přenosu elektrické energie v kompresoru na mechanickou bude zanedbána.

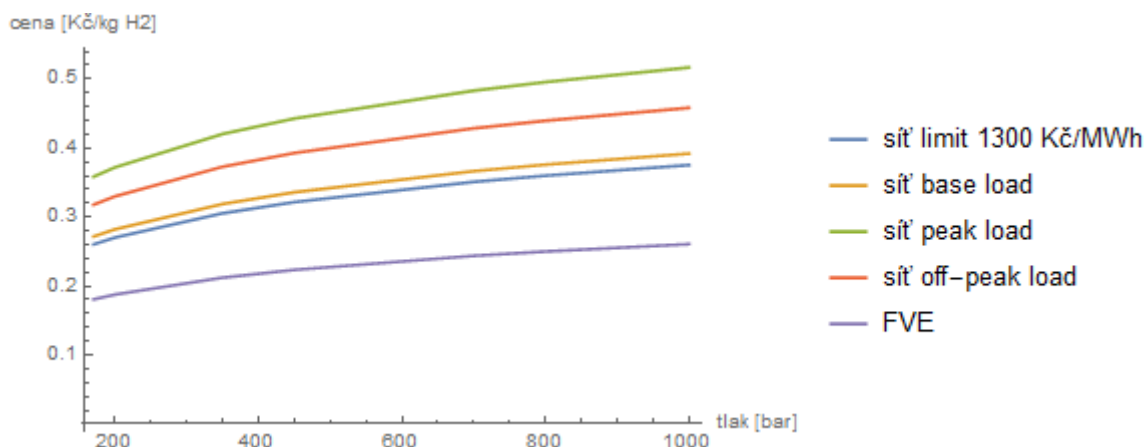
Posouzení ceny stlačení 1 kg vodíku bylo provedeno pro různé výstupní tlaky, jak je uvedeno v Tab. 2-5 a 2-6. Tyto tlaky byly zvoleny na základě následujících skutečností: při tlaku 200 bar je vodík skladován v tlakových lahvích, stlačený vodík na tlak 350 bar je používán jako palivo autobusů MHD, na tlak 700 bar pro osobní vozidla (64) a podle článku z roku 2007 se „v nejnovějších aplikacích [používá vodík stlačený na tlak] 450 až 700 bar, technologický limit je pak 1000 bar“ (69). Pro všechny tlaky byl uvažován čtyřstapňový kompresor, na základě (68). Vstupní teplota plynu byla uvažována 25 °C, vstupní tlak 1 bar. Adekvátně tomu Poissonova konstanta vodíku 1,41. Výsledek energetického posouzení je v Tab. 2-5, výsledky ekonomického posouzení v Tab. 2-6, které jsou vizualizovány v Grafu 5.

počáteční teplota T_1 [K]	398						
počáteční tlak p_1 [bar]	1						
Poissonova konstanta vodíku κ [-]	1,41						
počet stupňů z [-]	4	4	4	4	4	4	4
koncový tlak p_2 [bar]	170	200	350	450	700	800	1000
energetická náročnost [kJ/kg H ₂]	711,2	738,3	834,2	878,5	958,5	983,2	1024,9

Tab. 2-5. Energetické posouzení stlačení vodíku.

koncový tlak [bar]	cena pro elektřinu ze sítě [Kč/kg H ₂]				cena pro elektřinu z FVE [Kč/kg H ₂]
	limit 1300	base load	peak load	off-peak load	
170	0,260	0,272	0,358	0,318	0,181
200	0,270	0,282	0,372	0,330	0,188
350	0,306	0,319	0,421	0,373	0,212
450	0,322	0,336	0,443	0,393	0,224
700	0,351	0,367	0,483	0,429	0,244
800	0,360	0,376	0,496	0,440	0,250
1000	0,375	0,392	0,517	0,458	0,261

Tab. 2-6. Ekonomické posouzení stlačení vodíku.



Obr. 2-9 Graf 5 – Ekonomické posouzení stlačení vodíku.

Jelikož nebyly uvažovány žádné fixní náklady, výsledná cena stlačení kilogramu vodíku byla přímo úměrná ceně energie. Nejlevnější tedy (konečně) vychází varianta stlačovat vodík při odběru elektřiny z FVE. Nejdražší je pochopitelně čerpání elektřiny ze sítě pouze v době indexu peak load. Při stlačování se vyplatí více odebírat elektřinu ze sítě jen při ceně elektřiny na denním trhu menší než 1300 Kč/MWh než stále. Cena stlačení vodíku se pohybuje od necelých 0,2 do 0,5 Kč/kg.

2.2.2 zkapalněný vodík

Při zhodnocení ceny a energetické náročnosti zkapalnění vodíku lze vycházet z toho, že vodík je třeba ochladit a následně změnit jeho skupenství. Energie potřebná na ochlazení určitého množství látky se řídí kalorimetrickou rovnicí

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T, \quad (2-8)$$

kde Q je tepelná energie působící změnu teploty, m je hmotnost látky, jejíž teplota se mění, c je měrná tepelná kapacita látky a ΔT je změna teploty. Energie potřebná na změnu skupenství dána vzorcem

$$Q = m \cdot l_v, \quad (2-9)$$

kde Q je tepelná energie působící změnu skupenství, m je hmotnost látky a l_v je měrné skupenské teplo varu či jinak výparné teplo. Celkové teplo, které je potřeba ke zkapalnění dodat, tedy teplo výstupní, bude podle rovnic 3.2.2.1 a 3.2.2.2

$$Q_2 = m \cdot (c \cdot \Delta T + l_v). \quad (2-10)$$

Pro výpočet ceny procesu bude vše vztaženo na 1 kg vodíku.

Pro zkvalitňování vodíku se využívá různých variant tepelných čerpadel. Tepelné čerpadlo ohřívá teplejší látku a ochlazuje studenější – tento proces vede ke snižování entropie, proto neprobíhá samovolně. K tomu, aby probíhal, je tedy potřeba nějakou energii, zpravidla elektrickou, ještě dodat. Charakteristickou vlastností tepelného čerpadla je topný či chladicí faktor K – podle toho, jestli výstupním teplem je myšleno teplo pro chlazení, nebo ohřívání; anglicky Coefficient of performance (COP). Je to bezrozměrné číslo, které udává poměr mezi energií výstupní a prací dodanou elektrickým zdrojem

$$K = \frac{Q_2}{W}, \quad (2-11)$$

kde Q_2 je výstupní tepelná energie a W je dodaná elektrická energie (70). Topný faktor je vždy o 1 větší než chladicí faktor. Celková energetická náročnost tedy po úpravě rovnice 3.2.2.4 a dosažení rovnice 3.2.2.3 bude

$$\frac{W}{m} = \frac{c \cdot \Delta T + l_v}{K}, \quad (2-12)$$

Háček by mohl být ještě v tom, že měrná tepelná kapacita není konstantní, ale závislá na teplotě. Tato závislost se výrazněji projevuje až při vyšším rozdílu teplot a pro takový případ se běžně uvažuje průměrná hodnota měrné tepelné kapacity c z hodnot pro počáteční a koncovou teplotu, podle vzorce

$$c = \frac{c_1 + c_2}{2}, \quad (2-13)$$

kde c_1 je měrná tepelná kapacita pro počáteční teplotu a c_2 je měrná tepelná kapacita pro teplotu koncovou. Pro výpočet ceny zkvalitnění jednoho kilogramu vodíku už stačí jen zjistit cenu jednotky elektrické energie, kterou se celková energetická náročnost vynásobí.

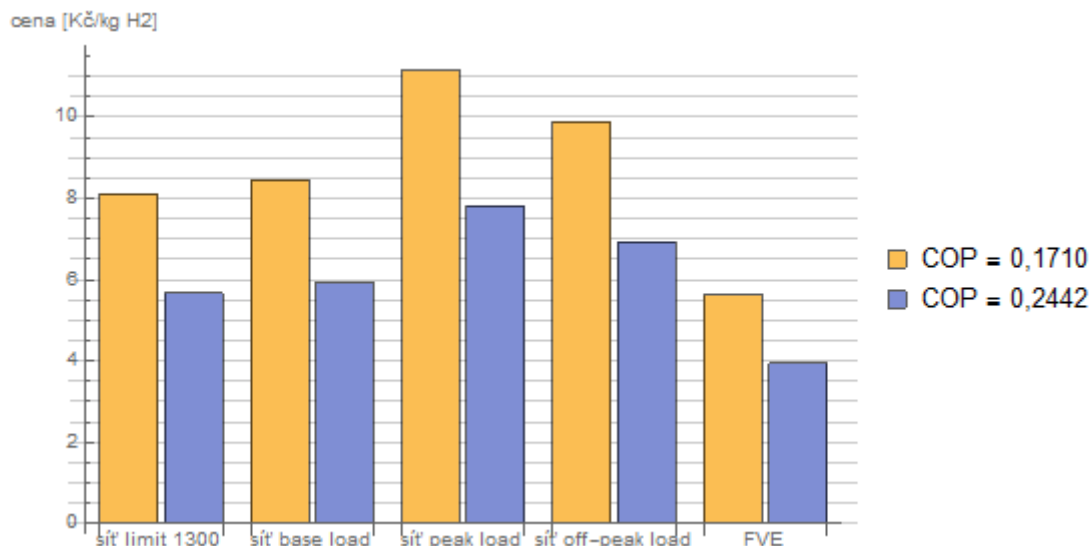
Souhrn uvažovaných vstupních veličin je uveden v Tab. 2-7. Cena elektřiny byla uvažována jako při stlačení. Výsledné ceny pro dané parametry jsou v Tab. 2-8.

měrná tepelná kapacita pro počáteční teplotu [kJ/(kgK)] (podle (6), přibližně)	14,34	
měrná tepelná kapacita pro koncovou teplotu [kJ/(kgK)] (podle (6), přibližně)	9,66	
průměrná měrná tepelná kapacita [kJ/(kgK)]	12,00	
počáteční teplota [°C]	25	
koncová teplota [°C]	-253	
teplotní rozdíl [K]	278	
výparné teplo [kJ/kg] (podle (6))	446	
chladicí faktor procesu podle (71)	0,1710	
chladicí faktor procesu podle (72)	0,2442	
energetická náročnost [kJ/kg H₂]	pro K = 0,1710	pro K = 0,2442
	22.117,0	15.487,3
cena elektřiny ze sítě [Kč/MWh]		
limit 1300	1318	
base load	1377	
peak load	1815	
off-peak load	1610	
cena elektřiny z FV elektrárny [Kč/MWh]	916	

Tab. 2-7. Vstupní veličiny výpočtu ceny zkvalitnění vodíku.

chladič faktor		0,1710	0,2442
cena pro elektřinu ze sítě [Kč/kg H ₂]	limit 1300	8,100	5,672
	base load	8,459	5,923
	peak load	11,149	7,807
	off-peak load	9,890	6,925
cena pro elektřinu z FV elektrárny [Kč/kg H ₂]		5,628	3,941

Tab. 2-8. Výsledné ceny zkapalnění vodíku.



Obr. 2-10 Graf 6 – Ekonomické posouzení zkapalnění vodíku.

Nejlevnější při tomto způsobu skladování vodíku je odebírat elektřinu ke zkapalnění z FVE a druhý nejlevnější způsob je odebírat elektřinu ze sítě jen tehdy, je-li cena elektřiny na denním trhu menší než 1300 Kč/MWh. Celkové cenové rozpětí zkapalnění vodíku při uvažovaných zdrojích elektřiny je od 4 do 11 Kč/kg H₂.

2.3 Celkové zhodnocení

Při uvažování kurzu dolaru 1 \$ = 22 Kč se bude cena kilogramu vodíku pohybovat mezi 66 a 110 Kč. Naproti tomu cena kilogramu vodíku vyrobeného elektrolýzou vyšla na 175 – 205 Kč. Cena stlačení vodíku je v porovnání s těmito cenami zanedbatelná, jelikož nedosahuje ani celé 1 Kč/kg. Cena zkapalnění vodíku se pohybuje mezi 4 až 8 Kč/kg, což už činí kolem 6 – 7 % z měrné ceny výroby vodíku parním reformingem a 2 – 4 % měrné ceny výroby elektrolýzou. Parní reforming je tedy 2 – 3krát levnější než elektrolýza.

Závěrem lze shrnout, že způsob výroby parním reformingem není zelený, a tak dále nebude uvažován. Výslednou cenu vodíku lze tedy stanovit následovně. Protože ceny procesů při kontinuálním odběru elektřiny ze sítě a odběru elektřiny pouze tehdy, když je cena na denním trhu pouze pod 1300 Kč/MWh, se mnoho neliší, lze uvažovat jedinou (odhadnutou) hodnotu ceny procesu při využití elektřiny ze sítě, která nabývá pro elektrolýzu hodnoty 195 Kč/kg H₂, pro stlačení 0,27 – 0,38 Kč/kg H₂ (v závislosti na koncovém tlaku) a pro zkapalnění 6 – 8 Kč/kg H₂. Výsledná cena vodíku při využití elektřiny ze sítě se tedy pohybuje mezi 195 a 205 Kč/kg. Výsledná cena vodíku při užití elektřiny z FVE se bude pohybovat mezi 203 a 208 Kč/kg. Pro jednoduchost a další výpočty lze uvažovat cenu vodíku při odběru elektřiny ze sítě v hodnotě **200 Kč/kg**, při odběru elektřiny z FVE v hodnotě **205 Kč/kg**.

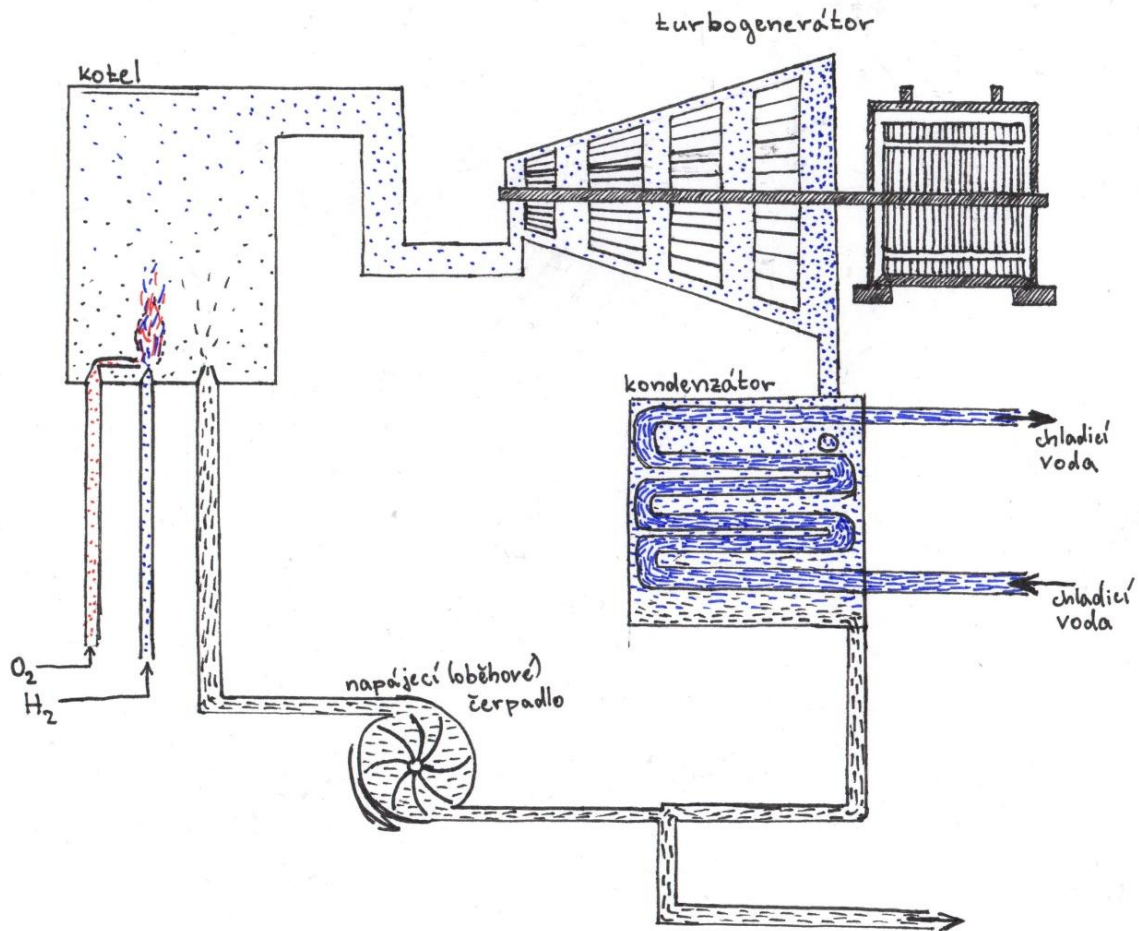
KAPITOLA 3: VÝROBA PÁRY A JEJÍ VYUŽITÍ V ELEKTROENERGETICE

3.1 Výroba páry

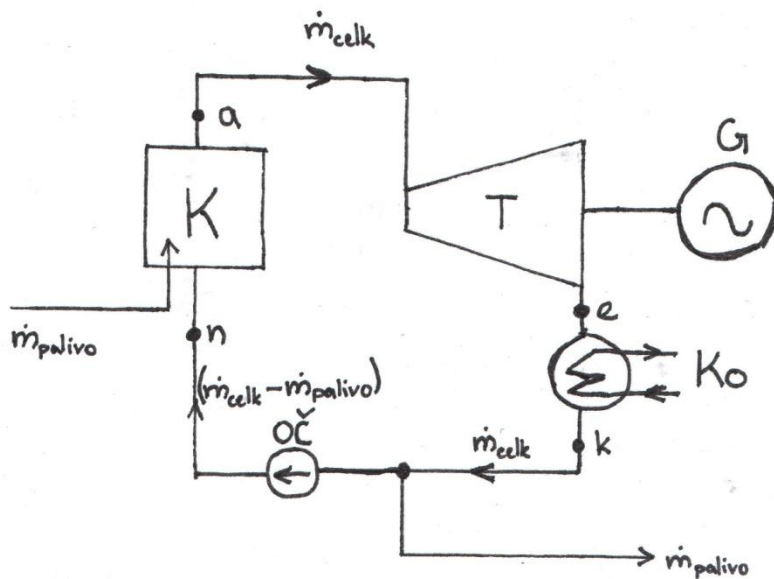
Pára se v elektroenergetice používá k pohonu turbín v tepelných elektrárnách. Tyto turbíny jsou součástí turbogenerátorů, které vyrábí elektřinu. V turbínách dochází k předávání energie páry rotační mechanické soustavě, čímž parametry páry jako je teplota, měrná entalpie a tlak klesají. K tomu, aby proces byl technologicky zvládnutelný a co nejvýtečnější, je třeba, aby pára měla určité parametry. Tomu je přizpůsoben celý systém okolo. V elektroenergetice se běžně pára vyrábí z vody obíhající v uzavřeném systému. Do něj se dodává tepelná energie – v uhelných elektrárnách v kotli, který slouží jako tepelný výměník, spalováním paliva, v jaderných elektrárnách je přímo tepelný výměník, ve kterém se teplo předává mezi chladivem a vodou využitou v turbíně; chladivo absorbuje tepelnou energii uvolněnou při jaderném štěpení.

3.2 Spalování kyslíku s vodíkem při vstřikování vody

Tato část práce se krátce zabývá alternativní variantou výroby páry přímo spalováním vodíku. Takto vzniklá pára však bude mít velmi vysoké parametry (teplotu, tlak, entalpii), a tak se nabízí přidávat do procesu spalování vodu, která pojme část uvolněného spalného tepla. Celý proces lze zjednodušeně ilustrovat pomocí Obr. 3-1. Pomocí jednotlivých bodů (a , e , k a n) v Obr. 3-2 pak lze psát bilanční rovnice pro prvky systému (K – kotel, T – turbína, Ko – kondenzátor, $OČ$ – oběhové čerpadlo (a G – generátor)), ze kterých pak lze zjistit poměr, v jakém musí být hmotnostní toky vstupujícího paliva a vody. V bilančních rovnicích se zpravidla vyskytuje hmotnost m či hmotnostní tok \dot{m} a měrná entalpie h . Měrná entalpie páry se určuje z h - s diagramu pomocí znalosti teploty T a tlaku p , měrná entalpie vody výpočtem při znalosti měrné tepelné kapacity vody při konstantním tlaku c_p a teploty vody jejich vynásobením. Tyto parametry budou v daných bodech příslušně oindexovány. Cílem této kapitoly je nalézt podíl hmotnostního množství vstupujícího paliva a vody v kotli vůči hmotnostnímu množství celkové páry pokračující do turbíny, dále zjistit čistou elektrickou energii vyrobenou z 1 kg vodíku, tj. po odečtení energie vlastní spotřeby, a následně její cenu.



Obr. 3-1 Schéma parovodního oběhu.



Obr. 3-2 Schéma parovodního oběhu.

3.2.1 kotel

V kotli probíhá spalování kyslíku s vodíkem za vzniku páry, jejíž množství je navyšováno přidáváním další vody do procesu, která vznikající páře odebírá teplo, čímž se sama také mění na páru se stejnými parametry. Teplo, které se při spalování vodíku uvolňuje, se nazývá spalné teplo, které zde bude označeno H . Spalování je uvažováno adiabatické stechiometrické. Stechiometrické znamená, že když se 1 mol vodíku slučuje s $\frac{1}{2}$ mol kyslíku za vzniku 1 mol vodní páry a uvolnění spalného tepla v kJ/mol H_2 , pak ekvivalentem bude slučování 1 kg vodíku s 8 kg kyslíku za vzniku 9 kg vodní páry a uvolnění spalného tepla v kJ/kg H_2 . Adiabatické znamená, že pro čisté spalování vodíku platí rovnice:

$$m_{H_2} \cdot H(T_1) = \int_{T_1}^{T_{ad}} m_{H_2O(g)} \cdot (c_p(T))_{H_2O(g)} \cdot dT, \quad (3-1)$$

kde m_{H_2} [kg] je množství spalovaného vodíku, $H(T_1)$ je spalné teplo závislé na počáteční teplotě reaktantů, T_1 je počáteční teplota reaktantů, T_{ad} je adiabatická teplota produktů, $m_{H_2O(g)}$ je hmotnostní množství vyrobené páry a $(c_p(T))_{H_2O(g)}$ je teplotní závislost měrné tepelné kapacity při konstantním tlaku pro vodní páru (73). Přitom zřejmě platí

$$m_{H_2O(g)} = m_{palivo} = 9 \cdot m_{H_2}. \quad (3-2)$$

Při čistém spálení 1 kg vodíku s kyslíkem při počáteční teplotě reaktantů $T_1 = 25^\circ\text{C}$ bude mít výstupní pára teplotu $T_{ad} = 4167^\circ\text{C}$. Z Obr. 3-2 je zřejmé, že na výstupu kotle má pára stejné parametry jako na vstupu turbíny, kde jsou požadovány parametry páry T_a , p_a a h_a . Na vstupu kotle je voda s parametry T_n , c_{p_n} a h_n a vodík s kyslíkem, které spalováním dodávají teplo a jejichž výstupními parametry jsou T_a , p_a a h_a . Na to, aby výstupní teplota páry T_a při spálení 1 kg vodíku a počáteční teplotě reaktantů $T_n = 25^\circ\text{C}$ byla 500°C , je potřeba pouze 7.923,84 kJ energie, což je 5,541 % spalného tepla vodíku. Spalné teplo H se tedy využije dílem na ohřev vody, skupenskou přeměnu a ohřev vzniklé páry $(m_{celk} - m_{palivo}) \cdot (h_a - h_n)$ a dílem na ohřev páry vzniklé spalováním vodíku s kyslíkem $m_{palivo} \cdot h_a$:

$$m_{H_2} \cdot H(T_1) = (m_{celk} - m_{palivo}) \cdot (h_a - h_n) + m_{palivo} \cdot h_a, \quad (3-3)$$

pro spalné teplo uvolněné za jednotku času pak lze psát

$$\dot{m}_{H_2} \cdot H(T_1) + (\dot{m}_{celk} - \dot{m}_{palivo}) \cdot h_n = (\dot{m}_{celk} - \dot{m}_{palivo}) \cdot h_a + \dot{m}_{palivo} \cdot h_a, \quad (3-4)$$

kde na levé straně rovnice jsou vstupy kotle a na pravé jsou výstupy. Výstupní entalpie páry z kotle je $m_{celk} \cdot h_a$. S ohledem na výše zmíněné lze tedy určit hmotnostní poměr vstupu paliva (a tedy i vstupní vody) ku celkovému množství páry pracující v turbíně:

$$\frac{\int_{T_n}^{T_a} (c_p(T))_{H_2O(g)} \cdot dT}{\int_{T_1}^{T_{ad}} (c_p(T))_{H_2O(g)} \cdot dT} = \frac{m_{palivo}}{m_{celk}} = \frac{\dot{m}_{palivo}}{\dot{m}_{celk}}. \quad (3-5)$$

3.2.2 turbína

Pára vystupující z kotle vstupuje do turbíny. Vstupní parametry turbíny se nazývají admisní a značí se indexem a . Výstupní parametry se nazývají emisní a značí se indexem e . V turbíně dochází k adiabatické expanzi a platí bilanční rovnice

$$\dot{m}_{celk} \cdot h_a = P_m + \dot{m}_{celk} \cdot h_e, \quad (3-6)$$

kde P_m je mechanický výkon turbíny přenášený (zmenšený účinnostmi přenosu – izoentropickou a mechanickou účinností) na generátor. Při znalosti celkové účinnosti turbogenerátoru η_{TURG} lze jednoduše zjistit výstupní elektrický výkon elektrárny P

$$P = \eta_{TURG} \cdot P_m. \quad (3-7)$$

3.2.3 kondenzátor

V kondenzátoru proudí voda, která ochlazuje páru výstupních parametrů turbíny a způsobuje její kondenzaci a následně další ochlazování zkondenzované vody na teplotu $T_k \doteq T_n$. Platí tedy, že $p_e = p_k$. V této studii bude výkon potřebný na pohon chladicí vody kondenzátorem zanedbán. Pro kondenzátor platí bilanční rovnice

$$\dot{m}_{celk} \cdot h_e = \dot{m}_{celk} \cdot h_k + \dot{Q}, \quad (3-8)$$

kde \dot{Q} je tok tepla odevzdaného chladicí vodě. Energie potřebná pro pohon chladicí vody, která je závislá na technických parametrech provedení chladicího okruhu, pro jednoduchost nebude uvažována.

3.2.4 oběhové čerpadlo

Z důvodu dodávání hmoty (vedle tepla) do parovodního oběhu, je nutno, aby ekvivalentní hmota byla někde odebírána; děje se tak před oběhovým čerpadlem. Parametry vody se přitom nemění. Oběhovým čerpadlem tak proudí jen hmotnostní tok rovný dodávanému palivu ($H_2 + \frac{1}{2} O_2$). Čerpadlo dodává proudící vodě mechanický výkon $P_{mec\ hO\check{c}}$, protože $p_n (= p_a) > p_k$, musí vodu do kotle takřka vytlačit

$$P_{mec\ hO\check{c}} = \frac{\Delta p}{\rho} \cdot \dot{m}_{palivo}, \quad (3-9)$$

kde $\Delta p = p_n - p_k$ je rozdíl tlaků ze stran čerpadla a ρ je hustota vody při teplotě $T_n \doteq T_k$. Pro příkon čerpadla $P_{přO\check{c}}$ pak platí

$$P_{přO\check{c}} = \frac{P_{mec\ hO\check{c}}}{\eta_{O\check{c}}}, \quad (3-10)$$

kde $\eta_{O\check{c}}$ je účinnost oběhového čerpadla.

Čistý výstupní výkon $P_{výsl.}$ tedy je

$$P_{výsl.} = P - P_{přO\check{c}}. \quad (3-11)$$

Obdobný vzorec platí pro energii. Přepočten na 1 kg vodíku již je nasnadě. Při vynásobení výsledku cenou vodíku je získána cena elektrické kWh vyrobené z vodíku za předpokladu, že cenu dodávaného kyslíku uvažujeme jako obsaženou v ceně vodíku. Tento předpoklad je možné přijmout například tehdy, když je uvažován vodík vyrobený elektrolýzou, kdy je možné jímat vedle vodíku i kyslík.

3.3 Teoretický výpočet

Jak již bylo naznačeno, v této části bude počítána přibližná cena elektřiny vyrobená spalováním vodíku s kyslíkem za souběžného vstřikování vody k úpravě parametrů páry, a to pomocí vzoreček uvedených v kapitole 3.2. Potřebné vstupní údaje pro prvky parního oběhu jsou shrnuté v Tab. 3-1. Celková účinnost turbogenerátoru je definována součinem účinností jeho částí, tedy účinnosti izoentropické, mechanické a účinnosti generátoru. Ceny vodíku jsou uvedeny v Tab. 3-2. Výsledky jsou uvedeny v Tab. 3-3.

turbína (74)	
admisní tlak p_a	12 MPa
admisní teplota T_a	500 °C
admisní měrná entalpie h_a	3360 kJ/kg
emisní tlak p_e	4 kPa
emisní měrná entalpie h_e	1950 kJ/kg
izoentropická účinnost turbíny	0,85
mechanická účinnost turbíny	0,99
účinnost generátoru	0,97
celková účinnost trubogenerátoru $\eta_{\eta_{TURG}}$	0,82
kondenzátor (74)	
výstupní teplota kondenzátoru T_k	30 °C
měrná tepelná kapacita vody při 30 °C	4,176 kJ/kgK (75)
měrná entalpie h_k	125 kJ/kg
oběhové (napájecí) čerpadlo	
rozdíl tlaků Δp	11996 kPa
hustota vody při T_k	995,6 kg/m ³ (75)
účinnost $\eta_{OČ}$	0,74 (76)
kotel	
spalné teplo vodíku $H(T_k)$	143000 kJ/kg (7)
teplotní závislost molární tepelné kapacity páry	$31,63 + 5,083 \cdot 10^{-3} \cdot T + 4,597 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$ [J/molK] (77)
molární hmotnost páry	18 g/mol
teplotní závislost měrné tepelné kapacity páry $(c_p(T))_{H_2O(g)}$	$1,757 + 0,2824 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,2554 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$ [kJ/kgK]

Tab. 3-1. Vstupní údaje pro výpočet ceny elektřiny vyrobené spalováním vodíku.

cena vodíku při využití elektřiny ze sítě	200 Kč/kg
cena vodíku při využití elektřiny z FVE	205 Kč/kg

Tab. 3-2. Měrné ceny vodíku.

podíl vstupujícího paliva do kotle	5,541 %
podíl vstupující vody do kotle	94,459 %
čistá měrná výstupní elektrická práce	52,125 kWh/kg H₂
čistá výstupní cena vyrobené kWh pro:	
cenu vodíku při odebírání elektřiny ze sítě	3,837 Kč/kWh
cenu vodíku při odebírání elektřiny z FVE	3,923 Kč/kWh

Tab. 3-3. Výsledky: podíl vstupujícího množství paliva a vody, čistá výstupní elektrická energie, čistá výstupní cena vyrobené kWh.

Z výsledků je zřetelně vidět, že cena elektřiny z vodíkové elektrárny je obrovská – v porovnání například s elektřinou z FVE víc jak 4krát vyšší. To však na základě zde uvedeného, relativně jednoduchého výpočtu. To, jak by se v ceně elektřiny projevily náklady na stavbu elektrárny, do úvahy zahrnuto nebylo, avšak je opodstatněné očekávat, že by se cena jen zvýšila, jelikož je celková cena tvořena fixní a variabilní složkou, přičemž variabilní byla odhadnuta a fixní nemůže být záporná. Využití vodíku jakožto paliva pro náležitě upravené tepelné elektrárny je tedy záležitostí vzdálenější budoucnosti, kdy se podaří dosáhnout výrazně, alespoň čtyřnásobně, nižší ceny vodíku.

ZÁVĚR

V práci byly představeny současné a zkoumané způsoby výroby vodíku. Současný stav je takový, že se vodík vyrábí převážně parním reformingem uhlovodíků a menším dílem elektrolýzou. Ostatní způsoby nejsou dostatečně levné, některé nejsou dokonce ani zvládnuté technologicky natolik, aby se mohly zapojit do průmyslové výroby. Budoucnost výroby vodíku však přináší naději na mnoho nových, inovativních a ekologičtějších způsobů. Důraz je ve výzkumu kladen také na udržitelnost technologií v dlouhodobějším časovém horizontu, a tak se vyvíjí technologie, kde není potřeba mnoho těžkých či vzácných kovů, kterých by, vedle efektu nižší ekologičnosti či vyšší ceny a váhy, nemusel být dostatek či by se ze země těžko dobývaly. Dalším rysem nových technologií je uspořádávání komplexnějších systémů a propojování různých průmyslových odvětví či průmyslových odvětví se zemědělskými – v případě například biomasy. K udržitelnosti neodmyslitelně patří také co nejnižší emise skleníkových plynů, které je snaha ve všech způsobech omezit na minimum, ideálně rozvíjet takové způsoby, které by skleníkové plyny neemitovaly do ovzduší vůbec.

Dále byly v práci představeny způsoby skladování vodíku a s tím související použití. Tato otázka je poněkud komplikovanější, a to hlavně z důvodu malé velikosti vodíkových molekul, které je tudíž těžké někde udržet pohromadě. S tím souvisí i omezenější možnosti použití. V současnosti se skladuje vodík pro menší objemy v tlakových lahvích a pro větší objemy v kryogenních kontejnerech v kapalném stavu. Řeší se otázka skladování vodíku ve formě sloučenin, která právě úzce souvisí se způsobem cílového použití vodíku, nebo ve formě navázaných molekul vodíku na jiný materiál na základě nějakého fyzikálního principu.

Praktická část této práce porovnává cenu výroby vodíku parním reformingem a elektrolýzou a cenu jeho stlačení a zkapalnění. Parní reforming vychází stále 2 až 3krát levněji než elektrolýza, podle uvažovaných vstupních parametrů. Cena stlačení je oproti ceně výroby naprosto zanedbatelná, cena zkapalnění se pohybuje řádově do desíti procent ceny výroby. Další částí praktické části bylo orientační vypočtení ceny elektřiny vyrobené spalováním vodíku s použitím ceny vodíku získané v první části praktické části. Pro cenu vodíku vyrobeného elektrolýzou byla cena stanovena na necelé 4 Kč/kWh, což je oproti ceně na spotovém trhu s elektřinou téměř čtyřnásobek. Takové použití vodíku tedy zatím není ekonomicky výhodné.

CITOVANÁ LITERATURA

- [1] 1. **Remy, Dr. Heinrich.** *Anorganická chemie I. díl.* 2. vydání. Praha : SNTL, 1972.
- [2] 2. **Klikorka, DrSc., Prof. Dr. Ing. Jiří, Hájek, DrSc., Prof. Ing. Bohumil a Votinský, CSc., Doc. Ing. Jiří.** *Obecná a anorganická chemie.* 2. vydání. Praha : SNTL, 1989.
- [3] 3. **Jursík, CSc., Prof. Ing. František.** *Anorganická chemie nekovů.* Praha : Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2001. ISBN 80-7080-417-3.
- [4] 4. **Cotton, F. Albert a Wilkinson, F.R.S., Geoffrey.** *Anorganická chemie, Souborné zpracování pro pokročilé.* 1. vydání. Praha : Academia, 1973.
- [5] 5. **Remy, Dr. Heinrich.** *Anorganická chemie II. díl.* 2. vydání. Praha : SNTL, 1971.
- [6] 6. **Kotek, Ing. Luboš.** Specifika analýzy rizik vodíku. *Automa.* 11 2006.
- [7] 7. **Mikulčák, Jiří za kolektiv.** *Matematické, fyzikální a chemické tabulky pro střední školy.* 4. vydání. místo neznámé : Prometheus, 1988. ISBN 978-80-7196-345-5.
- [8] 8. **Engineering ToolBox.** *Specific Heat and Individual Gas Constants of Gases.* [Online] 2003. [Citace: 24. březen 2021.] https://www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-capacity-gases-d_159.html.
- [9] 9. **VŠCHT.** *Vodík: vlastnosti, výroba a využití.* [Online] [Citace: 24. březen 2021.] <https://web.vscht.cz/~nadhernl/projektIV/vodik.html>.
- [10] 10. **Conte, M., a další.** Hydrogen economy for a sustainable development: State-of-the-art and technological perspectives. *Journal of Power Sources.* 2001, 100.
- [11] 11. **Steinberg, M. a Cheng, H.C.** Modern and prospective technologies for hydrogen production from fossil fuels. *International Journal of Hydrogen Energy.* 1989, 14.
- [12] 12. **Ahmed, M.A.** Hydrogen fueled internal combustion engine: A review. *Internal Journal of Innovative Technology and Research.* 2016, 4.
- [13] 13. **Jhang, S.-R., a další.** Reducing pollutant emissions from a heavy-duty diesel engine by using hydrogen additions. *Fuel.* 2016, 172.
- [14] 14. **Ahmed, A., a další.** Hydrogen fuel and transport system: A sustainable and environmental future. *International Journal of Hydrogen Energy.* 2016, 41.
- [15] 15. **Töpler, J.** Hydrogen as energy-storage-medium and fuel: A strong partner of renewable energies. *Renewable Energy and Environmental Sustainability.* 2016, 1.
- [16] 16. **Sankir, Mehmet and Sankir, Nurdan Demirci.** *Hydrogen Production Technologies.* Beverly : John Wiley & Sons, Incorporated, 2017. ISBN 078-1-119-28364-5.
- [17] 17. **Amponsah, N.Y., a další.** Greenhouse gas emissions from renewable energy sources: A review of lifecycle considerations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2016, 39.
- [18] 18. **Organization, World Meteorological.** *WMO Greenhouse Gas Bulletin.* 2014, 10.
- [19] 19. **Azman, N.F., a další.** Utilization of palm kernel cake as a renewable feedstock for fermentative hydrogen production. *Renewable Energy.* 2016, 93.
- [20] 20. **Balat, M. a Balat, M.** Political, economic and environmental impacts of biomass-based hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy.* 2009, 34.
- [21] 21. **Ramos, C., a další.** Effect of initial total solids concentration and initial pH on the biohydrogen production from criteria food waste. *International Journal of Hydrogen Energy.* 2012, 37.
- [22] 22. **Kumar, G. a Lin, C.Y.** Bioconversion of de-oiled Jatropha waste to hydrogen and ethane: Influence of substrate concentration, temperature and pH. *International Journal of Hydrogen Energy.* 2013, 38.
- [23] 23. **Hernandez-Mendoza, C. a Buitron, G.** Suppression of methanogenic activity in anaerobic granular biomass for hydrogen production. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology.* 2013, 89.
- [24] 24. **Mališ, J., a další.** Nafion 117 Stability under Condition of PEM Water Electrolysis at Elevated Temperature And Pressure. *International Journal of Hydrogen Energy.* 2016, Sv. 41, stránky 2177-2188.
- [25] 25. **da Silva, A.L.M., a další.** Cobalt particle size effects on catalytic performance for ethanol steam reforming - Smaller is better. *Journal of Catalysis.* 2014, 318.
- [26] 26. **Medrano, J.A., a další.** Thermodynamic analysis of a membrane-assisted chemical looping reforming reactor concept for combined H₂ production and CO₂ capture. *International Journal of Hydrogen Energy.* 2014, 39.
- [27] 27. **Chiuta, S., a další.** Experimental performance evaluation of an ammonia-fueled microchannel reformer for hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy.* 2014, 39.
- [28] 28. **Aziz, M.** Integrated hydrogen production and power generation from microalgae. *International Journal of Hydrogen Energy.* 2016, 41.

- [29] 29. **Ewan, B.C.R. a Allen, R.W.K.** A figure of merit assessment of the routes to hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2005, 30.
- [30] 30. **United States Department of Energy. Office of Science.** Basic research needs for the hydrogen economy. Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Hydrogen Production, Storage and Use. *Basic Research Needs for the Hydrogen Economy*. 2003.
- [31] 31. **Sandrock, G.** Panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. *Journal of Alloys and Compounds*. 1999, 293.
- [32] 32. **Sandí, G.** Hydrogen storage and its limitations. *The Electrochemical Society Interface*. Podzim, 2004, 13.
- [33] 33. **Makridis, Sofoklis S.** *Methane and Hydrogen for Energy Storage*. místo neznámé : IET Digital Library, 2016.
- [34] 34. **Elgowainy, A., a další.** *Encyclopedia of Sustainable Technologies: Life-Cycle Analysis of Fuels and Vehicle Technologies*. místo neznámé : Elsevier, 2017. ISBN 9780128047927.
- [35] 35. GlobalPetrolPrices.com. *Electricity prices*. [Online] 2021. [Citace: 25. březen 2021.] https://www.globalpetrolprices.com/electricity_prices/.
- [36] 36. **Barbir, F.** PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources. *Solar energy*. 2005, 78.
- [37] 37. **Sankir, Mehmet a Sankir, Nurdan Demirci.** *Hydrogen Storage Technologies*. místo neznámé : John Wiley & Sons, Incorporated, 2018. ISBN 9781119460626.
- [38] 38. **BASF.** *Ionic liquids as engineering fluids*. [http://www.intermediates.basf.com/chemicals/web/en/function/conversions:/publish/content/news-and-publications/brochures/download/BASF_Ionic_Liquids_Engineering_Fluids.pdf] 2017.
- [39] 39. *How diaphragm reciprocating compressor works*. [http://www.sundyne.com/Products/Compressors/Legacy-Brands/PPI-Pressure-Products-Industries/How_Diaphragm-Reciprocating-Compressors-Work] 2017.
- [40] 40. **Jain, I.P., Lal, C. a Jain, A.** Hydrogen storage in Mg: A most promising material. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010, 35.
- [41] 41. **Green, L.** An ammonia energy vector for the hydrogen economy. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1982, 7.
- [42] 42. **Satyapal, S., a další.** The U.S. Department of Energy's National Hydrogen Storage Project: Progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements. *Catalysis Today*. 2007, 120.
- [43] 43. **Schüth, F., a další.** Ammonia as a possible element in an energy infrastructure: Catalysis for ammonia decomposition. *Environmental Science*. 2012, 5.
- [44] 44. **Bell, T.E. a Torrente-Murciano, L.** H₂ production via ammonia decomposition using non-noble metal catalysts: A review. *Topics in Catalysis*. 2016, 59.
- [45] 45. **Halseid, R., Vie, P.J.S. a Tunold, R.** Effect of ammonia on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2006, 154.
- [46] 46. **Metkemeijer, R. a Achard, P.** Comparison of ammonia and methanol applied indirectly in a hydrogen fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1994, 19.
- [47] 47. —. Ammonia as a feedstock for a hydrogen fuel cell; reformer and fuel cell behavior. *Journal of Power Sources*. 1994, 49.
- [48] 48. **Afif, A., a další.** Ammonia-fed fuel cells: A comprehensive review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. 2016, 60.
- [49] 49. **Broom, D.P.** *Hydrogen Storage Materials: The Characterisation of Their Storage Properties*. místo neznámé : Springer, 2011.
- [50] 50. **CGTN.** *Researchers claim they've developed cheap and clean hydrogen fuel*. [Online] 19. leden 2020. [Citace: 24. březen 2021.] <https://america.cgtn.com/2020/01/19/researches-claim-theyve-developed-cheap-and-clean-hydrogen-fuel>.
- [51] 51. **AutoRoad.cz.** *Elektrina slepou uličkou a vodík řešením? Jeden stát Evropy je lídrem a Německo to není*. [Online] 22. září 2020. [Citace: 25. březen 2021.] <https://www.msn.com/cs-cz/auto>.
- [52] 52. **Kayfeci, M., Keçebaş, A. a Bayat, M.** Hydrogen Production. [autor knihy] F. Calise, a další. *Solar Hydrogen Production: Processes, Systems and Technologies*. místo neznámé : Elsevier Inc., Academic Press, 2019.
- [53] 53. **Dagdougui, H., a další.** *Hydrogen Infrastructure for Energy Applications: Production, Storage, Distribution and Safety*. místo neznámé : Academic Press, Elsevier Inc., 2018. ISBN 978-0-12-812036-1.
- [54] 54. **Fino, D.** Hydrogen production in conventional, bio-based and nuclear power plants. [autor knihy] A. Basile a A. Iulianelli. *Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution*. místo neznámé : Woodhead Publishing, Elsevier Ltd., 2014.

- [55] 55. **Ball, M. a Weeda, M.** The hydrogen economy - Vision or reality? [autor knihy] M. Ball, A. Basile a T. N. Veziroğlu. *Compendium of Hydrogen Energy, Volume 4: Hydrogen Use, Safety and the Hydrogen Economy*. místo neznámé : Woodhead Publishing, Elsevier Ltd., 2016.
- [56] 56. **Demirel, Y.** Volume 1: Energy Fundamentals. [autor knihy] I. Dincer. *Comprehensive Energy Systems*. místo neznámé : Elsevier, Elsevier Inc., 2018.
- [57] 57. **Ivy, Johanna.** Energy.gov; Summary of Electrolytic Hydrogen Production: Milestone Completion Report. *Office of Energy Efficiency & Renewable Energy: Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office*. [Online] 7.. March 2014. [Citace: 3.. duben 2021.] <https://www.energy.gov/sites/prod/files/2014/03/f9/36734.pdf>.
- [58] 58. **Nel.** nelhydrogen.com. *Atmospheric Alkaline Electrolyser*. [Online] [Citace: 6. duben 2021.] <https://nelhydrogen.com/product/atmospheric-alkaline-electrolyser-a-series/>.
- [59] 59. **Keçebaş, A., Kayfeci, M. a Bayat, M.** Electrochemical hydrogen generation. [autor knihy] F. Calise, a další. *Solar Hydrogen Production: Process, Systems and Technologies*. místo neznámé : Academic Press, Elsevier Inc., 2019.
- [60] 60. **EnviChem s.r.o.** EnviChem. [Online] [Citace: 1. duben 2021.] <http://eshop.envichem.cz/destilovana-voda-volne-stacena/>.
- [61] 61. **Delta Karol Chmiel.** vodadestilovana.cz. [Online] [Citace: 1. duben 2021.] <https://vodadestilovana.cz/>.
- [62] 62. **OTE, a.s.** Statistika: Krátkodobé trhy. *OTE Spojujeme trhy a příležitosti*. [Online] 2018. [Citace: 23. duben 2020.] <https://www.ote-cr.cz/cs/statistika/rocní-zpráva?date=2020-01-01>.
- [63] 63. **Bím, Jiří.** Agrofotovoltaika, studie proveditelnosti: Využití FVE systémů v zemědělské krajině pro udržení vodyv krajině. *Diplomová práce. České vysoké učení technické. Fakulta elektrotechnické. Ing. Jiří Beranovský, Ph.D., MBA.* [Online] Praha, 2020. [Citace: 19. duben 2020.] <https://dspace.cvut.cz/handle/10467/3196/browse?type=subject&value=fotovoltaika>.
- [64] 64. **ÚJV Řež, a.s.** Technicko-ekonomické posouzení implementace vodíkového pohonu v Ústeckém kraji. [Online] duben 2020. https://www.kr-ustecky.cz/assets/File.ashx?id_org=450018&id_dokumenty=1748691.
- [65] 65. **Evropská unie.** *Nakupujte zeleně! Příručka o zadávání zelených veřejných zakázek*. místo neznámé : Úřad pro publikace Evropské unie, 2016. doi: 10.2779/837689.
- [66] 66. **Sies, M. M.** *Thermodynamics II: Chapter 3 - Compressors*. [Online] [Citace: 22. duben 2021.] <http://www.fkm.utm.my/~mohsin/sme2423/03.compressors/03.compressors.pdf>.
- [67] 67. **Lugo-Méndez, H., a další.** Interstage Pressures of a Multistage Compressorwith Intercooling. *Entropy*. 23, 2001, 351.
- [68] 68. **Sarkar, S.** *Lecture on Compressor*. [Online] [Citace: 22. duben 2021.] https://www.iitism.ac.in/~shibayan/MMC%2016101%20Fluid%20Machines/MMC%2016101_compressor_01.pdf.
- [69] 69. **Dlouhý, P. a Janík, L.** hytep.cz. *Transport a skladování vodíku*. [Online] Česká vodíková technologická platforma, 17. květen 2007. [Citace: 6. duben 2021.] <https://www.hytep.cz/cs/vodik/informace-o-vodiku/transport-a-skladovani-vodiku/618-skladovani-vodiku-i>.
- [70] 70. publi.cz. *Tepelné čerpadlo*. [Online] [Citace: 17. duben 2021.] <https://publi.cz/books/93/02.html>.
- [71] 71. **Asadnia, M. a Mehrpooya, M.** A novel hydrogen liquefaction process configuration with combined mixed refrigerant systems. *International Journal of Hydrogen Production*. 2017.
- [72] 72. **Meherpooya, M., Sadaghiani, M. S. a Hedayat, N.** A novel integrated hydrogen and natural gas liquefaction process using two multistage mixed refrigerant refrigeration systems. *International Journal of Energy Research*. 2020, 44.
- [73] 73. **ÚFCH VŠCHT.** Výpočet adiabatické teploty při spalování vodíku. *old.vscht.cz*. [Online] [Citace: 1. květen 2021.] <https://old.vscht.cz/fch/prikladnik/prikladnik/p.3.6.1.html#avpr>.
- [74] 74. **Kočárník, P.** Strojní struktury elektráren. *Kondenzátor a regenerace [studijní materiál]*. [Online] 2019. [Citace: 3. květen 2021.] https://moodle.fel.cvut.cz/pluginfile.php/226306/mod_resource/content/1/SSE20%20Kondenz%3%A1tor%20a%20regenerace.pdf.
- [75] 75. **Laboutka, K. a Suchánek, T.** Tabulky a výpočty. *Tepelné vlastnosti vody při tlaku nasycení*. [Online] [Citace: 3. květen 2021.] <https://www.tzb-info.cz/tabulky-a-vypocty/7-tepelne-vlastnosti-vody-pri-tlaku-nasyceni>. ISSN 1801-4399.
- [76] 76. **FEL ČVUT, Katedra elektroenergetiky.** Podklady na cvičení z Elektroenergetiky 2. CV7 - *Vlastní spotřeba*. [Online] [Citace: 3. květen 2021.] https://www.powerwiki.czwww.powerwiki.cz/attach/EN1Podklady/cv07_Vlastni_spotreba.pdf.
- [77] 77. **ÚFCH VŠCHT.** Výpočet Q, W, ΔU za konstantního tlaku ze závislosti tepelné kapacity na teplotě. [Online] [Citace: 3. květen 2021.] <https://old.vscht.cz/fch/prikladnik/prikladnik/p.3.1.1.html>.
- [78] 78. **ERÚ.** *Energetický regulační věstník*. [Online] 28. listopad 2019. [Citace: 4. květen 2021.] <https://www.tzb-info.cz/docu/predpisy/download/CR5-2019.pdf>.

- [79] 79. **Cheng, J., a další.** Hydrogen production by mixed bacteria through dark and photo fermentation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2011, 36.
- [80] 80. **Connelly, K.A. a Indriss, H.** The photoreaction of TiO₂ and Au/TiO₂ single crystal and powder surfaces with organic adsorbates. Emphasis on hydrogen production from renewables. *Green Chemistry*. 2012, 14.
- [81] 81. **Aldebaran.** *Clausius, Rudolf Julius Emanuel*. [Online] [Citace: 24. březen 2021.] <https://www.aldebaran.cz/famous/people/Clausius.php>.
- [82] 82. **Yusoff, Norazriena.** Graphene-Polymer Modified Electrochemical Sensors. [autor knihy] A. Pandikumar a P. Rameshkumar. *Graphene-Based Electrochemical Sensors for Biomolecules*. místo neznámé : Elsevier, 2019.

PŘÍLOHA A: H-S DIAGRAM VODNÍ PÁRY

